

70/73

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK KARIŞTIRMANIN ZnO TOZ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Metalurji Mühendisi Tuba KARAHA

F.B.E Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

İSTANBUL, 2001

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC) : R 370
73

Kayıt No .1370
Geldiği Yer .Fen Bilimleri Enst.
Tarih .12.03.2002
Fiyat 1.560.000 TL.
Fatura No x
Ayniyat No 1/1
Ek x

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



VII-78

ULTRASONİK KARIŞTIRMANIN ZnO TOZ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Metalurji Mühendisi Tuba KARAHAN

**F.B.E Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

İSTANBUL, 2001

Doc. Dr. Cemalettin Yaman

Prof. Dr. Selahattin GÖKMEZ
M. Arman

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ.....	ii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 GİRİŞ	1
1.1 Çinkonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
1.2 ZnO Tozu ve Üretim Yöntemleri	3
1.3 Çinko Okzalit Dihidrat Üretimi.....	9
2 ZnO ÜRETİM YÖNTEMLERİ	11
2.1 Fransız Prosesi.....	11
2.1.1 Fransız Prosesi Çinko Oksidinin Özellikleri.....	12
2.1.2 Fransız Prosesi Çinko Oksidinin Üretimi.....	13
2.2 Amerikan Prosesi	14
2.2.1 Amerikan Prosesi Çinko Oksidinin Özellikleri.....	15
2.2.2 Amerikan Prosesi Çinko Oksidinin Üretimi	15
2.2.2.1 Izgara Tipi Fırınlr	16
2.2.2.2 Döner Kavurma (Waelz) Fırınları	18
2.3 Islak Proses.....	20
2.4 Çinko Oksit Analiz Sonuçları	22
3 ZnO KULLANIM ALANLARI.....	24
3.1 Lastik Endüstrisinde ZnO.....	24
3.2 Boya Endüstrisinde ZnO	26
3.3 Seramik Endüstrisinde ZnO	27
3.4 Cam Endüstrisinde ZnO	28
3.5 Sır ve Emayelerde ZnO	29
3.6 Tekstil Endüstrisinde ZnO	29
3.7 Yer Döşemelerinde ZnO	30
3.8 Yağlayıcılarda ZnO	30
3.9 Kimyasal Dumanlarda ZnO	30
4 ÇİNKO OKSİDİN ARITILMASI VE ÇEVREYE ETKİSİ	32
5 ZnO'İN SAĞLIK AÇISINDAN GETİRDİĞİ PROBLEMLER VE ALINMASI GEREKEN ÖNLEMLER.....	34

6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1	Malzeme ve Yöntem	35
6.2	Çinko Okzalat Dihidratlara Uygulanan Testler.....	37
6.2.1	Çinko Okzalat Dihidratların X-Işını Kırınım Analizleri	37
6.2.2	Çinko Okzalat Dihidratların Morfolojileri	37
6.2.3	Çinko Okzalat Dihidratların Özgöl Yüzey Alanlarının Ölçümleri	37
6.2.4	Çinko Okzalat Dihidratların Termal Bozunmaları.....	38
6.2.5	Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının FTIR Analizleri	38
6.3	Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının Kalsinasyonu ve Uygulanan Testler	38
6.3.1	Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının X-Işını Kırınım Analizleri	38
6.3.2	Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının Morfolojileri	39
6.3.3	Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının Özgöl Yüzey Alanları.....	39
6.3.4	Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının Termal Bozunmaları	39
6.3.5	Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının FTIR Analizleri	40
7	DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	41
7.1	Çinko Okzalat Dihidratların X-Işını Kırınım Analiz Sonuçları	41
7.2	Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının Morfolojileri.....	49
7.3	Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının Özgöl Yüzey Alanları	52
7.4	Çinko Okzalat Dihidratların Termal Bozunmaları.....	52
7.5	Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının FTIR Spektrumları	56
7.6	Çinko Oksit Tozlarının X-Işını Kırınımı Analiz Sonuçları.....	59
7.7	Çinko Oksit Tozlarının Morfolojileri.....	65
7.8	Çinko Oksit Tozlarının Özgöl Yüzey Alanları	69
7.9	Çinko Oksit Tozlarının Termal Bozunmaları.....	69
7.10	Çinko Oksit Tozlarının FTIR Spektrumları	72
8	GENEL SONUÇLAR	75
	KAYNAKLAR	76
	ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Çinko oksidin endüstriyel üretim şeması	8
Şekil 2.1	Fransız prosesi tekniği	11
Şekil 2.2	Fransız prosesi Shin Chuan tesisi	11
Şekil 2.3	Islak proses tekniği	20
Şekil 6.1	Çinko okzalatt dihidrat çöktürmede kullanılan düzenekler	36
Şekil 7.1	Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın X-ışını kırınım diyagramı	42
Şekil 7.2	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın X-ışını kırınım diyagramı	45
Şekil 7.3	Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın SEM fotoğrafı	50
Şekil 7.4	Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı	50
Şekil 7.5	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın SEM fotoğrafı	51
Şekil 7.6	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı	51
Şekil 7.7	Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalatt dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA eğrileri	54
Şekil 7.8	Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalatt dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA eğrileri	54
Şekil 7.9	Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalatt dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait TGA eğrileri	55
Şekil 7.10	Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalatt dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait TGA eğrileri	55
Şekil 7.11	Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalatt dihidratlardan alınmış FTIR spektrumları	57
Şekil 7.12	Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalatt dihidratlardan alınmış FTIR spektrumları	58
Şekil 7.13	Mekanik yöntemle üretilen çinko oksidin X-ışını kırınım diyagramı	60
Şekil 7.14	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko oksidin X-ışını kırınım diyagramı	62
Şekil 7.15	Mekanik yöntemle üretilen çinko okside ait SEM fotoğrafı	66

Şekil 7.16	Mekanik yöntemle üretilen çinko okside ait farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı	66
Şekil 7.17	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okside ait SEM fotoğrafı.....	67
Şekil 7.18	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okside ait farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı	67
Şekil 7.19	Mekanik yöntemle üretilen çinko oksidin poroziteli yapısını gösteren SEM fotoğrafı	68
Şekil 7.20	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko oksidin poroziteli yapısını gösteren SEM fotoğrafı	68
Şekil 7.21	Mekanik yöntemle elde edilen çinko oksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA-TG eğrileri	70
Şekil 7.22	Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko oksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA-TG eğrileri	71
Şekil 7.23	Mekanik yöntemle üretilen çinko oksitten alınmış FTIR spektrumları.....	73
Şekil 7.24	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko oksitten alınmış FTIR spektrumları	74

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Aktif ZnO ile Fransız prosesi ZnO'in karşılaştırılması	21
Çizelge 2.2	Fransız prosesi analiz sonuçları.....	22
Çizelge 2.3	Amerikan prosesi analiz sonuçları.....	22
Çizelge 2.4	Islak proses analiz sonuçları	23
Çizelge 7.1a	Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın pik bulma verileri	43
Çizelge 7.1b	Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın pik bulma verileri	44
Çizelge 7.2a	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın pik bulma verileri	46
Çizelge 7.2b	Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın pik bulma verileri	47
Çizelge 7.3	($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bileşiğine ait ASTM kartı.....	48
Çizelge 7.4	Mekanik yöntemle üretilen çinko oksidin pik bulma verileri	61
Çizelge 7.5a	ZnO bileşiminin X-ışını kırınım ASTM kartı	63
Çizelge 7.5b	ZnO bileşiminin X-ışını kırınım ASTM kartı	64

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince beni öncelikle yönlendiren, mevcut bütün imkanları ve bilgiyi yararlanmama sunan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya–Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na, tezin hazırlanışı aşamasında değerli vaktini ayırarak benden yardımını hiçbir zaman esirgemeyen çok sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e, incelemiş olduğum konunun ayrıntılarına girmemde büyük katkıları olan ÇNAEM-Nükleer Yakıt Teknolojisi Bölümü'nden Dr. Ahmet YAYLI'ya, eğitimim sırasında bana emeği geçmiş olan bütün değerli hocalarıma, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanlarına, her zaman ve her konuda yanımda olan dostlarıma, arkadaşlarıma, bugünlere gelebilmemde bana her türlü desteği ve olanağı sağlayan aileme içtenlikle teşekkürü bir borç biliyorum.

ÖZET

Çinko (Zn), boya endüstrisinden eczacılığa, lastik üretiminden malzemelerin koruyucu kaplamalarına kadar, oldukça geniş kullanım alanına sahip bir malzemedir. Genel olarak, çinko buharının yanmasıyla elde edilen çinko oksit (ZnO), çinko bileşiklerinin en önemlilerindendir. Çinko oksit en çok lastik endüstrisinde, onu takiben de önem sırasına göre boya, seramik, elektronik endüstrileri, tekstil, ilaç, yer döşemeleri, koruyucu ve dekoratif kaplamalarda kullanılır. Metal oksitleri içinde, kullanım alanı bol olmasına rağmen, çevreye ve insan sağlığına negatif etkisi çok az olan ZnO, Fransız Prosesi, Amerikan Prosesi ve Islak proses olarak bilinen 3 ana tip prosesle üretilir.

Ultrasonik dalgalar güneşin yüzeyindeki sıcaklıklar kadar yüksek sıcaklıklar ve okyanusun en dibindeki basınç kadar yüksek basınçlar üretebilir. Bazı durumlarda, ultrason aynı zamanda yüksek enerjili kimyasal reaksiyonlara da sebep olabilir. Bu olaylar akustik kavitasyon; kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve içe doğru patlayarak bozunuma uğraması, sayesinde oluşur.

Bu araştırmada 0,5 molar çinko nitrat çözeltisi içine 0,5 molar okzalik asit çözeltisi katılıp karıştırılarak çinko okzalit dihidrat çöktürülmüştür. Daha sonra çinko okzalit dihidrat 400°C'de kalsine edilerek ZnO elde edilmiştir. Bu işlemde ultrasonik karıştırma ve mekanik karıştırma ayrı ayrı kullanılarak elde edilen çinko okzalit dihidratların ve kalsinasyon sonucu elde edilen ZnO tozlarının özellikleri (termal bozunma, X-ışını kırınimleri, FTIR analizleri, morfolojileri) karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Oluşan farklılıkların nedenleri üretim koşullarına bağlı olarak irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrasonik karıştırma, çinko okzalit dihidrat, çinko oksit

ABSTRACT

Zinc (Zn), has a wide range of application, it is used in paint industry, pharmaceuticals, producing rubber and protective coatings. Generally, the most important compound of zinc, zinc oxide is produced by burning zinc vapour. The rubber industry is the chief consumer of zinc oxide, followed by the paint, ceramic, electronic, textile industries, pharmaceuticals, floor coverings, protective and decorative coatings. Despite its wide market, ZnO is the one of the least harmful compounds on human health and environment, among all metal oxides. ZnO can be produced by using three main processes which are; French Process, American Process and Wet Process.

Ultrasound can produce temperatures as high as those on the surface of the Sun and pressures as great as those at the bottom of the ocean. In some cases, ultrasound can also cause high-energy chemistry. It does so through the process of acoustic cavitation: the formation, growth and implosive collapse of bubbles in a liquid.

In this study, 0,5 molar zinc nitrate solution is mixed with 0,5 molar oxalic acid solution and zinc oxalate hydrate is precipitated. Then zinc oxalate hydrate is calcinated and ZnO is produced. Characterisation of zinc oxalate produced by both ultrasonic and mechanic stirring operations and then calcinated zinc oxide were made by using thermal decomposition, X-ray diffraction, FTIR analysis and morphology to asses and analyse the differences caused by different mixing operations.

Keywords: Ultrasonic stirring, zinc oxalate hydrate, zinc oxide

1. GİRİŞ

Çinko metal olarak tanınmadan yıllar önce MÖ. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından bir alaşım elementi olarak pirincin yapımında kullanılıyordu. Bilinen en eski çinko kalıntısı, Transilvanya'da Doraseh şehrinde prehistorik Dacian yerleşme merkezinde bulunmuş olan dini bir heykeldir. Bundan alınan parçanın analizinde %87.5 Zn, %11.5 Pb, %1 Fe bulunmuştur. Hindistan'da ise MS. 1000-1300 yıllarından beri çinkonun kullanıldığı bilinmektedir ve muhtemelen 14. Yüzyılda ticari amaçla izabe edilmiştir. 14. yüzyılda Çin'de özel bir yöntemle çinko metali üretilmiştir ve elde edilen ürüne de 'Hint Kalayı' ismi verilmiştir (U.S. Mineral Resources,1973).

Ayrıca çinko eldesinin referansları milattan önce 4. yy da gümüş ergitmesinin yan ürünü olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu prosese Yunanistan'da, Laurion madenlerinden başka bir yerde rastlanmamıştır. Laurion'da çinko oksidin çinko merhemi üretmek gibi tıbbi amaçlarla bacanın duvarlarından büyük bir dikkatle toplandığı açıklanmaktadır. Buna benzer şekilde diğer maden ocaklarında çinko elde edildiği düşünülmektedir. Fakat herhangi bir kayda rastlanmamıştır. Eski zamanlarda çinkonun bundan başka elde etme yolu olmadığı kabul edilirse, çinkonun nadir bir metal olduğu açıktır. Ve sementasyon prosesinin bulunmasından önce pirinç eldesinin tek yolunun direkt çinko oksit ve ardından pirince ulaşmak olması çinkoyu eski zamanda çok pahalı bir metal yapmıştır. Bu aynı zamanlardan günümüze çok az miktarda antika çinko kalmasının ve "yalancı gümüş" ten başka bir ad almamasının sebebini açıklamaktadır.

Milattan önceki ilk binyıl içerisinde kurşun-gümüş madenlerindeki demirci ustaları fırın duvarlarından toplanan beyaz metal (yalancı gümüş) damlları bakıra katılarak, "oreikhalkos" veya "dağın bakırı" olarak adlandırılan, madenlerde çok nadir bulunan altın renkli doğal olarak karışmış bakır-çinko alaşımının elde edilebildiğini fark etmişlerdir (Craddock, 1990).

Çinko metalinin fiziksel özelliklerinden ilk bahseden Paracelsus (1490-1541) olmuştur. 17. ve 18. yüzyıllarda Asya'dan çok fazla miktarlarda çinko ithal edilmiş ve Avrupa pazarlarında çeşitli isimler altında satılmıştır. Aşağı yukarı 1730 yılında izabe teknolojisi Çin'den İngiltere'ye getirilmiş ve 1739 yılında bir distilasyon yöntemi için patent bulunmuş, daha sonra da Bristol'de 200 ton/yıl çinko kapasiteli bir izabehane kurulmuştur.

ABD'de ilk kez çinko üretimi 1835 yılında Washington D.C. de Arsenal'de yapılmıştır. Çinko endüstrisi ise 1860 yılında La Salle ve South Bethlehem'de üretim tesislerinin kurulmasıyla başlamıştır (U.S.Mineral Resources,1973).

1.1 Çinkonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko mavi beyaz renkte bir metal olup kimyasal aktivitesi nedeniyle doğada serbest olarak bulunmaz. Nemli havada etkilenip, parlaklığını kaybeden çinkonun üzerinde donuk çinko karbonattan ibaret ince bir tabaka oluşur. Havada mavimsi beyaz alevle yanar ve yoğun çinko oksit bulutları meydana gelir. Ticari kalitede çinko hemen hemen tüm asitlerde çözünür, özellikle sonunda hidroklorik asit ve sonra nitrik asitle sonuçlanan , sülfürik asitle reaksiyonu çok şiddetli olur. Çözülme reaksiyonu kurşun, demir vs.nin olması durumunda daha da hızlanır.

Element sembolü	Zn
Atom numarası	30
Atom ağırlığı	65.38 (65.37)
Özgül ağırlığı (20°C de)	7.13 gr.
Ergime noktası	419.5°C (787.1°F)
Kaynama noktası	906°C (1665°F)
Elektrik direnci	6.0 $\mu\Omega$
Termal iletkenlik	0.268 cgs

Ticari kalitede çinko, oda sıcaklığında kırılındır. 100°C-150°C arasında ısıtılırsa dövülebilir ve dövülerek uzatılabilir. Böylelikle tabaka ve tel haline sokulabilir. Isı 200°C nin üzerine çıkarılırsa, yine kolaylıkla kırılır ve dağılır. Ergimiş çinko soğuduğu zaman heksagonal sistemde kristaller meydana gelir (Leighon,1942).

Çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan dördüncü metaldir. Kimyasal olarak aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride ara maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılır. Kuvvetli bir elektro pozitif özelliği olmasından dolayı diğer metallerin özellikle demir çelik ürünlerinin korozyona karşı korunmasında (çinko ile kaplanmasında) kullanılmaktadır.

Çinkonun birçok kullanım alanına temel oluşturan göze çarpan en önemli özelliği, yukarıda da bahsedildiği gibi kuvvetli elektro pozitif karakteridir. Çok kullanılan metallerden sadece alüminyum ve magnezyum çinkodan daha elektropozitifdir. Bu özelliği en önemli kullanılma alanlarından biri olan, galvanizlemeye de temel oluşturur. Bu özellikten, elektrolitik prosesle çinko üretimi esnasında yararlanılır (EMF serisinde daha düşük elektrod potansiyellerine sahip bakır ve kadmiyumun giderilmesi). 225°C'ye kadar kuru havaya karşı saf çinko çok

dirençlidir, ama 225°C'den sonra hızla etkilenmeye başlar . Nemli havada, oda sıcaklığında bile korozyon oluşabilir, hele karbondioksit ve sülfür dioksit reaksiyonu çok hızlandırabilir . Çinkonun amfoter olmasından dolayı, örneğin çinko oksit asitlerde Zn^{++} iyonuna dönüşerek kolayca çözünürler ve bazik çözeltilerde de zinkatları oluştururlar.

Birçok çinko tozu; karbonatlar, okzalatlara, sülfidler, fosfatlar ve silikatlar genelde beyaz renklidir, suda ya çok az ya da hiç çözünemezler. Yeni hazırlanmamışsa çinko oksit zararsızdır (Mathewson, 1960).

1.2 ZnO Tozu ve Üretim Yöntemleri

Miktar ve toplam değer yönünden çinko oksit, çinko bileşikleri arasında en önemlisidir ve çinko içerikli kimyasal maddelerin başlangıcı olarak kabul edilebilir. İkinci derecede önemli çinko bileşikleri: çinko klorür, kurşunlu çinko oksit, çinko sülfat ve litopondür.

Beyaz toz halinde bulunan çinko oksit kokusuzdur ve acımsı bir tada sahiptir. Yanıcı olmamakla beraber alkol ve suda çözünmez (www.pcc-chemical.com). Formül ağırlığı 81.38 ' dir ve hekzagonal sistemde kristalleşir. Ticari çinko oksidin rengi beyazdır fakat yabancı maddeler bu beyazlığın derecesine etki eder. Laboratuvarlardaki ısıtma işlemleri ve diğer yöntemlerle sarı, yeşil, kahverengi, kırmızı ve diğer koyu renkleri verebilir. Kırmızı renkli oksit, diğerleri arasında en fazla çalışmayı gerektirir, çünkü kristal yapıda %0.02 – 0.03 çinko atomu fazladır. Mineral zinkat (ZnO), genellikle koyu kırmızı renkte, nadiren de portakal sarısı rengine olabilir. Bu rengin nedeninin ise demir, mangan gibi yabancı maddelerin varlığından kaynaklandığı kabul edilir.

İnce partikül boyutu sayesinde yüksek gizleme gücüne sahiptir ve boya pigmenti olarak tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden biri budur (Mathewson, 1960).

366 nm. altına kadar ultraviyole ışığı tamamen absorbe eder, bu özelliğinden ve opaklığından dolayı boya, yüz pudrası, güneş kremlerinde ve boya endüstrisinde kullanılır (Kirk, Othmer, 1984).

Yoğunluğu standartlarda, 26°C'de 5.68 olarak ölçülmüştür. Özgül ağırlık değerleri bu mineralde 5.43-5.70 arası değişir. Çinko oksit yüksek refrakterlik özelliğine sahip olduğundan, 1975 ± 25°C'de erir. Çinko oksit ısıtıldığı zaman düşük basınç ve indirgenme avantajları varlığında (oksijenden daha zor buharlaştığı için) çinko miktarı artar. Son ürün, başlangıç maddesine göre çok değişik özellikler gösterir. Çinko oksit lüminesans, ışığa duyarlı ve elektriksel özelliklere de sahiptir (Mathewson, 1960).

Amfoter bir madde olan çinko oksit, asitlerle reaksiyona girerek çinko tuzlarını, güçlü alkalilerle reaksiyona girerek zinkatları oluşturur. Lastiğin vulkanizasyonunda çinko oksidin kimyasal rolü karışıktır, muhtemelen hızlandırıcı olarak serbest oksit oluşumunu gerektirir. Oksitlerin organik asitlerle ve hızlandırıcılarla etkileşimi sonucu çinko sabunları oluşur. Bazı esnek maddelerde hızlandırıcı olarak tek başına kullanılabilir. Örnek olarak, polimer molekülleri içinde klor ve sülfür içeren neopren ve thiokolleri verebiliriz. Çinko oksit, karbondioksit ile nemli havada reaksiyona girerek, oksi-karbonları oluşturur. Asidik gazlardan hidrojen sülfür, sülfür dioksit ve klor, çinko oksit ile reaksiyona girer ve karbon monoksit ya da hidrojen tarafından metale indirgenir. Yüksek sıcaklıklarda çinko oksit, silikathı camlardaki sodyum oksitle yer değiştirir. Bu oksidin önemli bir biyokimyasal özelliği de küfü ve pası önleyici olmasıdır (Kirk, Othmer, 1984).

Çinko metali 419°C'de ergiyip, 907°C gibi nisbeten düşük sıcaklıklarda kaynarken, çinko oksit daha yüksek sıcaklıklarda bile katı halini muhafaza etmekte, 1400°C'de yaklaşık 0,13kPa (1 mm civa gaz) basıncına sahiptir (Craddock, 1990).

Çinko oksit en çok lastik endüstrisinde , onu takiben de önem sırasına göre boya ve seramik endüstrileri, kozmetik, eczacılık, tekstil ve yer döşemelerinde kullanılır (Mathewson, 1960).

Doğal veya yapay bütün kauçuklar ortalama % 5-5,5 çinko oksit içerirler. Doğal kauçuklardaki miktar sentetiktekinden daha çoktur. Otomobil ve ağır taşıtların lastiklerinde ZnO kullanılmaktadır. Çünkü lastik bileşimine ZnO eklenerek sertlik, dayanıklılık artırılır, ısı artışı azaltılır. ZnO'nin diğer bir adı da "çinko beyazı" olup pigment olarak kullanılır(Türkiye kurşun - çinko envanteri,MTA, 1993).

Yüzyıllar boyu, pirinç üreticileri metalik formda olmadan çinkonun varlığının faydalarından yararlandılar ama onların asıl istediği çinko oksit bileşimini elde etmekte. Çinko oksit üretiminin, metalik çinko üretmekten daha kolay olmasının yanı sıra, ihtiyaç duyulan yakıt miktarı da kayda değer ölçüde azdır. Çinko oksit üretimini zorunlu kılan ekonomik sebepler 1800'lü yılların öncesinden günümüze kadar devam etmiştir.

Bu sebepler iki önemli başlık altında açıklanabilir;

- 1) Çinko oksidin doğrudan beyaz pigment-olarak, kimyasal amaçlar için, eczacılık, merhem, losyon ve kozmetik sanayiinde kullanılması
- 2) Oksit üretiminin, düşük alaşımlı malzemedeki çinko konsantrasyonunu arttırması ve segregasyon ile metal eldesinde bir adım ileriye gidilebilmesidir (Craddock, 1990).

Çeşitli kimyasal metodlar uygulayarak çinko okside fotoelektriksel özelliğin kazandırılmasıyla, bu bileşik sayesinde çinkonun kullanım alanları kimyasal proseslerin

dışına çıkabilmiş ve televizyon tüplerinden, florasan yapımına kadar genişlemiş, hatta sensör teknolojisinin kilit maddelerinden biri konumuna gelmiştir.

Çinko oksit üretimi için , çinko metalinden ısı etkisiyle önce çinko buharı üretilir. Bundan sonra kondensasyon veya oksidasyona tabi tutulur. Eğer çinko buharı önce yoğunlaştırulup sonra buharlaştırma ve oksidasyona tabi tutuluyorsa, ürün Fransız Prosesine göre elde edilmiş olur. Eğer çinko buharı kondense edilmeden derhal okside ediliyorsa, bu yolla elde edilen oksit Amerikan Prosesiyle elde edilmiş olur.

Çinko oksit ticari olarak 3 şekilde üretilir; ikisi fırın prosesleri ile elde edilir ve üçüncüsü kimyasal proseslerle elde edilir. Çinko oksit üretiminde indirekt metotta başlangıç malzemesi olarak çinko metali kullanılır ve ürünler “Fransız prosesi” çinko oksidi olarak bilinir. Direkt metotta ise çinko cevheri çinko kaynağı olarak kullanılır ve ürünler “Amerikan prosesi” çinko oksidi olarak bilinirler.

En eski tip ticari çinko oksit, indirekt tip olan, “Fransız prosesi” oksididir, retort içinde çinko metalini ısıtarak elde edilmiş çinko buharının yakılmasıyla elde edilir. Fransız prosesi çinko oksidi kimyasal olarak çok saftır, mükemmel bir beyazlığa sahiptir. Fransız Prosesi oksidinin saflık derecesi doğrudan kullanılan metal cinsine bağlıdır. Kullanılan metal ne kadar saf olursa, oksitteki empirüteler de o kadar beyaz ve parlak olacaktır. Elde edilen oksit ışık mikroskobunda incelendiğinde, partiküllerin çok küçük boyutlu ve küresel olduğu gözlenmiştir .

“Amerikan Prosesi” çinko oksidi, veya direkt tip, genellikle sinterlenmiş kalsine olan, çinkolu malzemelerin karbonlu yakıtlarla indirgenmesi sonucu, çinko buharının oluşması, ve akabinde bu buharın oksitlenmesiyle oluşur. Bu reaksiyonların gerçekleştiği fırınların birçok çeşidi vardır. Amerikan prosesi ile çok farklı özellikte çinko oksitler elde edilebildiğinden pazarın büyük bir kısmını ele geçirmiştir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi, Amerikan prosesi ile elde edilen çinko oksidin kimyasal özellikleri ve fiziksel karakteristikleri geniş bir aralıkta değişir. İğnemi tip Amerikan prosesi oksidi boya pigmenti olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. İğnemi oksit boyaya katıldığında dayanıklılık ve aynı zamanda boya sistemi için süspansiyonun mükemmel özelliklerini sağlar. Nodüler (veya küresel) oksit genelde lastik bileşeni olarak kullanılır.

İşleme giren malzemelerin farklılığı ve proseslerin birbirinden farklı olması elde edilen çinko oksitlerinde özelliklerin birbirlerinden farklı olmasına sebep olur. Yine de Amerikan prosesi çinko oksidi % 98–99.5 çinko oksit içerirken, muhakkak Fransız prosesi oksidine göre daha fazla empürite içerir ve dolayısıyla parlaklığı daha az olabilir. Hem partikül boyutu hem de

şekli çok geniş bir aralıkta değişir. Elbette, son analiz hammaddenin saflığına, redükleyicilere ve proses prosedürüne bağlıdır.

Amerikan prosesi çinko oksidinin özelliklerinin iyileştirilmesi için, ısıtılma işlemi tabii tutulur veya kalsine edilir. Isıtılma işlemiyle yapıda karbonlu malzemeler kaybolacağından, oksidin parlaklığı artar. Asidik elementlerin ve uçucu metalik bileşiklerin bir kısmı da bu şekilde giderilir. Isıtılma işlemi partikül boyutunu artırırken, bulk ve görünür yoğunluğunu azaltır.

Kurşunsuz – çinko oksit kullanım alanları genel olarak;

- 1) Dış cephe boya bileşimlerinde pigment oksitleri
- 2) Bileşen amacıyla kullanılan lastik oksitleri
- 3) Sırların yapımında kullanılan seramik oksitleri

Çinko oksitler, organik asitlerle yüzeyi işlemeye tabii tutularak, lastik endüstrisinde kullanılabilir hale sokulmaktadır (Mathewson, 1960).

Primer çinko oksit, çinko buharı konsantrasyonunun ve hava akımının kontrol edildiği yakma ocaklarında, oksitleyici çinko buharıyla işlenir ve böylece arzu edilen şekil ve büyüklüğe getirilmiş olur. Sıcak gazlar, belli bir kısım oksit ya da duman, borulu soğutuculardan geçirilir ve daha sonra çinko oksit toplama kabına ayrılır. Çinko oksidin saflığı, çinko buharının saflığına bağlıdır. İlaçla ilgili alanlarda, fotoiletkenlik ve diğer alanlarda çinko oksit büyük saflık gerektirir ve bu alanlarda çinko üretiminin % 58'lik kısmını Amerikan prosesi oluşturur. Ham filiz ve karbon içeriğini azaltıcılarıdaki bazı yabancı maddeler, ürün oksitten ayrılamazlar. Yine de kullanım alanları bazı safsızlıkların en alt seviyede olduğunu gösteriyor. Örneğin konsantrasyonların aşırı olması halinde, lastikteki kadmiyum, platin, demir, sülfür, bakır ve mangan zararlı olabilir. Bazı hurda çinko maddeleri hem Fransız hem de Amerikan prosesiyle oluşur, diğer proseslerde ise sekonder çinko oksit üretimi için çinko hırdası, çinko içeren tortular ve metal cıruftan yararlanılır (Kirk, Othmer, 1984).

ZnO üretiminde en ekonomik yol cevher kullanımıdır. Saf çinko, karbonat kapsayan ve içinde rengi bozucu kadmiyum ve antimon bulunmayan çinko cevherlerinden (Franklinit) faydalanılarak, çinko oksit çok ekonomik bir şekilde elde edilebilir. Cevher, ufalanarak antrasit kömürüyle karıştırılır ve açık yanma hazneli fırında yakılır. Böylece serbest kalan çinko buharlaşarak ilderdeki hücreye geçer ve hava ile temas ederek beyaz bulutlar halinde çinko oksit oluşur. İlk hücrede daha çok kurşun mürekkepleri ve küller çökler. En son hücrede ise en iyi cins oksit meydana gelir. Hücrelerin altından , çökelen boya tozu alınır (Hidayet, 1983).

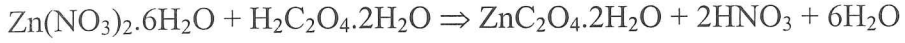
Üçüncü en önemli çinko oksit üretme tekniği “ıslak” veya “kimyasal proses”dir. Bu proses sonucu üretilen oksitler “ikincil çinko oksit” olarak adlandırılır ve son yıllarda kullanımı daha

da yaygınlaşmıştır. Bu çinko tozunun iştirak ettiği kimyasal reaksiyonlardan elde edilen bir yan ürün olabileceği gibi, pirinç ergime dumanı veya galvanizleme işlemleri esnasında oluşan curuflardaki saf olmayan çinko oksitin ıslak prosesi sonucu oluşan ürünler de olabilir. Islak prosesi sonucu elde edilen solüsyon, çinko çöktürülmeden önce temizlenir. Çinko içeren çökeltinin su ve karbondioksitten arındırılması için kalsine edilir. Daha sonra istenilen partikül boyutuna getirilmesi için kuru olarak öğütülür. Bu işlemler sonucu elde edilen yüksek saflığa sahip çinko oksitler, Amerikan prosesi çinko oksidine göre daha açık renklidir. Partiküller şekil olarak nodüler (küresel) bir yapıya sahiptirler ve partikül boyutu Amerikan veya Fransız prosesi çinko oksitlere göre biraz daha iridir. Bu son iki özellik (rengi ve partikül boyutu) çökeltinin kalsine edilmesi sonucu etkilenirler. Islak prosesi çinko oksidi öncelikle çinko tuzlarının üretiminde veya lastik üretiminde kullanılırken, kurşunsuz çinko oksit olarak satılır (Mathewson, 1960).

Tozların üretim koşullarının toz özelliklerine etki ettiği bilinmektedir. Bu çalışmada çinko nitrat çözeltisine okzalik asit ilavesiyle çinko okzalat dihidrat çöktürülmesi esnasında ultrasonik karıştırma kullanılarak, çinko bileşiklerinde içinde kullanım alanı en geniş olan çinko oksit tozunun özelliklerinin iyileştirilmesi (serbest akıcılık, kolay preslenebilirlik, sinterleme kolaylığı vs.) ile çinko oksidin kullanıldığı endüstri kollarında teknolojik ve ekonomik yarar sağlanması amaçlanmıştır.

1.3 Çinko Okzalal Dihidrat Üretimi

Çinko oksidin elde edilebilmesi için çinko okzalal dihidratın uygun termodinamik koşullarda kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerekir. Çinko okzalal dihidrat ise çinko nitrat çözeltisine okzalik asit veya amonyum okzalal ilave edilerek aşağıdaki reaksiyon uyarınca çöktürülmektedir.



Bu çalışmada çinko okzalal dihidrat eldesi için hem mekanik hem de ultrasonik karıştırma kullanılmıştır. Her iki yöntemde de, asit ilave hızı, çöktürmeden sonra dinlendirme süresi gibi etkenler son ürüne etki edecektir.

Çinko nitrat çözeltisine okzalik asit ilave edilerek çinko okzalal dihidrat çöktürülüp, süzildükten sonra kalsine edilerek çinko oksit tozları elde edilecektir.

0,5 molar okzalik asit çözeltisi 0,5 molar çinko nitrat çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltiler molariteleri ayarlı olarak büretten belli bir ilave hızı ile çöktürme kabına damlatılmıştır. Çöktürme işleminden sonra elde edilen çinko okzalal dihidrat havada 24 saat 70°C’de kurutulmuş ve elde edilen çinko okzalal dihidrat tozları 1 saat boyunca 400°C’de kalsine edilmiştir.

Bilindiği gibi ultrasonik karıştırmayla reaksiyonların oluşumları ve elde edilen ürünlerin özellikleri değişmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar da son senelerde hız kazanmıştır. Değişik ultrasonik karıştırma frekansları kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. Ancak sonokimyada çalışma frekansları genel olarak 25-60 kHz aralığıdır (Mason,1990, Doinikov ve Zavtrak, 1996).

Literatürde değişik uygulamalarda ultrasonla çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki ultrason en fazla kristalizasyon aşamasında etkili olmaktadır. Çekirdeklenme hızındaki artış muhtemelen kristalizasyon merkezlerinin ortamda dispersiyonuyla olmaktadır. Co ve Ni okzalatin çöktürülmeleri esnasında 25 kHz lik sonikasyon uygulamasıyla; parçacık boyutu küçülmüş, özgül yüzey alanı artmış, bulk yoğunluğu artmış ve porozite azalmıştır. Silika jel çöktürülmesi esnasında uygulanan 90 kHz lik ultrason yüzey alanında % 18 lik bir düşüşe ve por hacmindeyse % 30 artışa neden olmuştur (Mason,1990).

Ultrasonik alan şiddetinin artmasıyla çekirdeklenme hızı artmakta ve parçacık boyutu azalmaktadır. SEM çalışmalarında parçacık boyutunun küçülmesi gözlemlenmesine rağmen morfolojide büyük değişiklik gözlemlenmemiştir (Lindley vd., 1989).

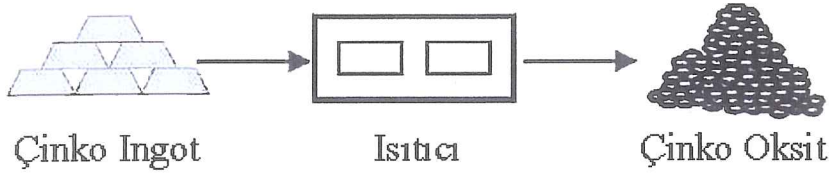
Ultrason uygulamasının çözündürme proseslerini çekirdeklenme ve çökeltilerin büyümesini etkilediği belirtilmektedir (Brochette vd., 1997, Lauterborn ve Ohl, 1997). 20 kHz'deki sonikasyon 10µm'lik aglomasyonlar yapmış iken yüksek frekansların bunu yapmadığı görülmüştür (Enomoto vd., 1996). Sulu ortamda ultrasonik etkiyle OH radikalleri oluşmaktadır. Sentez de ise aglomere etki daha fazla olmaktadır. Ses dalgaları sıvılardaki kimyasal reaksiyonları etkilemektedir (Francony ve Petrier, 1996).

Sıvı ortamlarda ultrasonik dalgalar kavitasyon habbecikleri oluştururlar ve bunlar hızlı bir şekilde sönmeye uğrarlar. Bu habbeciklerin içlerinde çok yüksek sıcaklıklar ve basınçlar oluşabilmektedir (Hoffmann vd., 1996). Sulu sistemlerde 313 atmosfer basınç ve 3360 K sıcaklık değerleri rapor edilmiştir. Organik ve polimerik sıvılardaysa kavitasyonla sıcaklığın 5000 K olduğu da belirtilmektedir (Shirgoankar ve Pandit, 1996). Bu koşulların sıvı reaksiyon ortamında kimyasal reaksiyonlar üzerinde dolaylı veya dolaysız açık etkileri vardır. Çöktürme işlemi esnasında ultrasonik uygulamayla bazı seramik ve metalsel tozların üretimine ait değişik literatür çalışmaları yapılmışken (Mason, 1990, Doinikov ve Zavtrak, 1996) çinko okzalit dihidrat çöktürülmesi esnasında ultrasonik karıştırma kullanılarak bunun çinko oksit toz özelliklerine etkilerinin incelenmesine ait çalışmaya rastlanmamıştır.

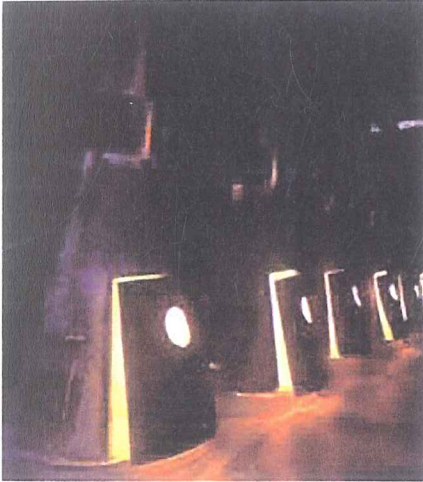
2. ZnO ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1 Fransız Prosesi

İndirekt proses Avrupa'da 19.yy da ticari olarak gelişme imkanı bulmuştur. Le Clair 1847'de yatay bir potadan çıkan buharları yakmış, odalar içerisinde çinko oksit buharını toplamış ve ürünün boyalarda kullanılmasını teşvik etmiştir (Mathewson, 1960).



Şekil 2.1 Fransız prosesi tekniği (www.pcc.chemical.com)



Şekil 2.2 Fransız prosesi Shin Chuan tesisi (www.pcc.chemical.com)

Bu teknikte çinko metali veya çinko minerali Taipei yakınlarındaki Shin Chuan tesisinde direkt ısıtılarak muamele edilmektedir (www.pcc.chemical.com).

Yanma ile oluşan çinko metal buharı çeşitli yollarla üretilir, bunlardan biri yatık potalarda gerçekleştirilir. Yanma hücresindeki tüm buhar yakılana kadar, oksidin saflığı çinko beslemesine bağlıdır. En yüksek saflıktaki oksit, yüksek saflık derecesine sahip çinko gerektirir ve daha az saf olan ürünler olan çinko ve hatta hurda çinkodan yapılır.

Diğer bir metod ise yanmadan önce, ısısı 2000°C' dan yüksek olan elektrik ark buharlaştırıcısıyla gerçekleştirilir. Bu prosesin bir özelliği de $\leq 0,15$ nm olan çok düzgün oksit partikülleri sağlamak amacıyla hızlı bir şekilde gaz akımının kesilmesidir. Ürün, oldukça reaktiftir ve de lastiğe olgunlaşma hızı kazandırır. Ocağı içerde olan döner kavurma fırınları yaygın olarak Kanada ve Avrupa 'da , sınırlı olarak da Amerika 'da kullanılır.

Yanma, kavurma fırınlarında gerçekleşir, çinkonun erimesi ve buharlaşması için ısı yeterlidir. Düşük sıcaklıklardan dolayı, partiküller diğer proseslerden elde edilen ürünlere göre daha iridir. Dördüncü aşamada, dik arıtma sütunlarında saflaştırılan çinko metali yakılır.

Saflaştırma bir destilasyon işlemidir ve saf olmayan çinko tamamen saf oksit yapımında kullanılır. Partikül boyutları mümkün oldukça iridir (Kirk, Othmer, 1984).

2.1.1 Fransız Prosesi Çinko Oksidinin Özellikleri

Fransız proses çinko oksitlerin göze çarpan özelliği kimyasal saflıklarıdır. Üretiminde yüksek saflıkta metalik çinko buharları kullanılmaktadır ve ürün, direkt proses oksitlerde olduğu gibi yanma ürünleri tarafından kirletilmemiştir.

İlaçlarda kullanılabilecek kalite olan (U.S.P.) çinko oksit iyi bilinmektedir. İlaçlarda, kozmetik ve losyonlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Tutya losyonu, çinko oksidin bir yağ ile karışımıdır ve eski insanlar tarafından cilt tedavisi için kullanılan bu losyon orijinal olarak tutya cevherinden hazırlanır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar bu losyonun etkinliğinin, hafifletilmiş ışık altında bile, çinko oksit tarafından hidrojen peroksidin fotojenik sentezlenmesinden meydana geldiğini göstermiştir.

Fransız proses oksitlerin kimyasal performans karakteristikleri Amerikan proses oksitlerden farklıdır. Bu büyük bir miktarda kristal kafes yapısındaki farklılıklardan, bozukluklardan kaynaklanmaktadır. İndirekt proses oksitlerde tespit edilebilir miktarlarda metalik çinkoya rastlanmaktadır. Kimyasal analiz ile tespit edilemezse dahi üretim esnasında metalik çinkonun bulunduğunu gösterecek olgular bulunmaktadır. Bunun yanında sülfür-oksijen bileşikleri tarafından kirlenmemiş olması Amerikan proses çinko oksitlere karşı birçok yönden üstünlük sağlamaktadır. Kimyasal saflığa göre ikinci derecede önemli olan bir diğer özellik de, Amerikan proses oksitlerin %83½'lik parlaklığına karşın, Fransız proses oksitlerinin, %86'lık renk ve parlaklığa sahip olmasıdır. Tane boyutu ve şeklini kontrol etme düzenekleri her iki tip oksit için aynı olsa da kural olarak indirekt oksitler daha küçük partikül boyutuna sahiptir.

2.1.2 Fransız Prosesi Çinko Oksidinin Üretimi

Le Clair'dan yana temel metalurjik proses değişmemiştir. İşleme, yüzey işleme ve paketleme amerikan oksitler ile aynıdır. Her durumda yüklenen çinko eritilir, buharlaştırılır, okside edilir, soğutulur ve toplanır. Üretimde;

- a) Yatay potalar
- b) Elektrik ark buharlaştırıcılar
- c) Dikey rafinasyon kolonları
- d) Döner yakıcılar kullanılır.

a) Yatay potalar : Yatay potalarda kullanılmak üzere özel yüksek tenörlü metal önce eriticide eritilir daha sonra ergimiş çinko potalara dökülür. Burada oksidin kalitesini kullanılan metalin saflığı belirler. Saflığı yüksek oksitler isteniyorsa özel yüksek tenörlü metal kullanılır. Oksit buharı soğutma ve filtre sistemi içine çekilir, toplanır, yüzey işlemlerinden geçirilir ve paketlenir.

Yanma bölmelerinin her biri bir yatay potaya bağlıdır ve üst taraflarında soğutma ve filtre sistemine giden çıkış manifoldları bulunmaktadır. Küçük yanma bölmelerinin kesin bir avantajı vardır; oksit buharı bu çıkış manifolduna geldiğinde yanma bölmesinin sıcaklığı dağıldığından, tane büyümesi engellenir. Bu sayede olağanüstü muntazamlıkta partikül boyutu ve yüzey aktifliği elde edilir.

b) Elektrik ark buharlaştırıcılar : İlk patent 6 Haziran 1925 tarihlidir. Bu proseste çinko elektrik ark fırını içerisinde akkor haline getirilir ve ani bir hava üfleme ile çinko buharı daha oluşur oluşmaz yakılır. Kullanılan metalin tenörü, ürünün saflığını belirler. Bu şekilde elde edilen oksitler aşırı derecede ince tanelidir. Partiküller (0.2 mikron boyutunda) optimum renk için çok küçüktür ve kullanılan ürünler sadece hafif bir şekilde renklenmektedir. Örneğin, neredeyse şeffaf lastik parçalar elde etmek mümkündür ve sırlarda kullanıldığı zaman orjinal rengi değiştirmezler. Yüksek spesifik yüzeyden dolayı çok reaktif bir üründür ve kimyasal endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir.

c) Dikey rafinasyon kolonları : Fransız proses çinko oksit ile ilgili bir gelişme saf çinko buharı elde etmek için dikey rafinasyon kolonlarının kullanılmasıdır. Bu prosesle olağanüstü kalitede Fransız proses çinko oksit elde etmek mümkündür. Metaller rafinasyon kolonunda kullanılarak saf çinko buharları elde edilir. Bu kolonlar çinkoyu kaynatma ve aynı zamanda

istenildiği kadar saflaştırma yeteneğine sahiptirler. Bu metot ile tıbbi çinko oksidin rijit saflık gereksinimleri bile karşılanabilmektedir.

İstenen partikül boyutu ve şekli çinko buharının yandığı koşullar kontrol edilerek sağlanabilmektedir. Amerikan proses oksitlerde olduğu gibi yüzey işleme ve peletleme yapmak burada da mümkündür.

d)Döner yakıcılar : Özellikle Kanada ve Avrupa'nın yanı sıra Amerika'da da küçük bir kesimin kullandığı basit bir metoddur. Döner fırın kullanarak aynı anda eritme, buharlaştırma ve oksitleme işlemi yapılabilir. Döner tambur beyaz sıcaklığa kadar gaz veya yağ yakıcı ile ısıtılır ve çinko kütüklerinin beslenmesi işlemi başlar. Çinko erir ve akkor haline gelir ve buharlar yakıcının etrafına üflenen fazla hava ile yakılır. Yanan çinko buharları eritme ve buharlaştırma için daha fazla ısı sağlar ve böylece hiç yakıt gerekmeden yanma çinko kütüklerinin beslenmesi ile devam eder. Çinko oksit buharı, küçük bir yanma odasından geçtikten sonra, olağan yöntemlerle soğutulur ve toplanır. Fakat, olması gereken Fransız tipi oksidi üretilmemiştir. Çünkü ya çok az yada hiç denecek kadar az partikül boyutu kontrolü vardır. Çinko buharları yüksek sıcaklıkta oksitlenmiş ve buhar büyük partikül boyutlarına erişilinceye kadar soğutulmamıştır.

Fransız proses oksitleri paketlenmeden önce, Amerikan proses oksitler ile aynı yüzey işlemlerinden geçirilebilirler, ve kullanılan ekipman da aynıdır. Yüksek saflıklarından dolayı rafinasyon ve yıkama işlemleri gerekli değildir. Fransız proses oksitlerin yüzey işlemine tabi tutulması sık karşılaşılan bir olaydır.

2.2 Amerikan Prosesi

Amerikan prosesi metalurjik açıdan ve mühendislik yönünden göreceli olarak daha basittir. Başlangıç malzemesi olarak oksitlenmiş çinkolu malzeme kullanılır. Bu malzemeye yeterli miktarda kok veya antrasit kömür gibi katı yakıt eklenir. Amaç:(1) karışımı indirgeme sıcaklığına yükseltmek ve bu sıcaklıkta tutacak ısıyı sağlamak; (2) buhar evrede çinko oksidi metalik çinkoya indirmek için gerekli karbonmonoksiti sağlamak ve oksitlenene kadar , yakıt yatağının üstünde buhar evrede tutmaktır. Malzeme fırında delikli dökme demir ızgaralar üzerine yerleştirilir ve çinko içeride indirgenip buharlaşana kadar hava üfleyerek yakılır. Fırında oluşan çinko buharı ve indirgen gazlar tamamen hava ile oksitlenir ve katı çinko oksit taneciklerinin bulunduğu sıcak gazlar uzun metal boruda soğutulur ve filtreden geçirilerek çinko oksit elde edilir.

2.2.1 Amerikan Prosesi Çinko Oksidinin Özellikleri

Amerikan proses çinko oksitler kurşunsuz veya kurşunlu olarak üretilir. Kurşunlu tipte değişik miktarlarda bazik kurşun sülfat çinko oksit ile karıştırılır. Kurşun içeriği dışında, kurşunlu çinko oksitlerin kimyasal özellikleri kurşunsuz çinko oksitlerinkiler ile aynıdır. Her iki tipinde fiziksel özellikleri aynıdır. Her iki tip için üretim ekipmanları da aynıdır.

Kurşunsuz çinko oksitin değişik tipleri mevcuttur. 0,15 – 0,9 mikronluk partiküller, nodüler veya yuvarlak (ışık metal mikroskobunda incelendiğinde yuvarlak, elektron mikroskobunda incelendiğinde ise iğnemsî olarak görülürler.) bir şekle sahiptirler. Ayrıca iğnemsî yapıya sahip oksitler de mevcuttur.

2.2.2 Amerikan Proses Çinko Oksidinin Üretimi

Bütün amerikan proses çinko oksitleri, %60'tan daha fazla çinko içeren yüksek tenörlü çinko sülfat veya sferit'ten yapılmaktadır. Üretimde ilk önemli olan çinkolu kısmın ve yakıt kısmının hazırlanmasıdır. İlk kısım kimyasal saflığından ötürü büyük miktarda çinko kalsinesi ve sinterden oluşur. Kurşunsuz oksitler için, küçük miktarlarda kadmiyum, kurşun ve sülfüre birincil cevherlerde müsaade edilebilir, çünkü bu empüriteler, şarjdan önce kalsinelerin sinterlenmesi veya filtrelenmesi ile, ham çinko oksit paketlenmeden önce, özel bir tavlama prosesine tabi tutularak alınabilir. Cevherdeki bakır özellikle istenmez çünkü ne sinterleme ile ne de rafinasyon ile oksitten ayrılamaz. Eğer ürünün kaliteli, istenen bir renge sahip olması isteniyorsa bakır, kadmiyum ve diğer metalik empüritelerin az olması gerekir.

Yakıt seçimi; maliyet, bulunabilirlik ve fırınların özel gereksinimlerine göre yapılır. Koklaştırma için genellikle düşük küllü antrasit kömürü tercih edilir. Izgara proseslerinde buharlaşabilen hidrokarbonların hiçbir değeri yoktur ve onları yakmak için daha fazla havaya ihtiyaç duyulur. Yüksek kül içeriği daha fazla kömür cürufunun üretilmesini ve kömür cürufuna geçen %8 ila 15'lik çinkodan dolayı daha az geri kazanımlara yol açar. Döner fırınlar, daha yüksek yatak sıcaklıklarından ötürü, daha yüksek geri kazanım miktarlarına sahiptirler fakat diğer taraftan, daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla metalik empüriteler, özellikle bakır, ürüne daha çok taşınır.

Briketleme yapıldığında ince bir kömür ve organik bağlayıcı kullanılır. Şarj briketlenmeden kullanıldığı zaman yataktaki poroziteyi sağlamak için çeşitli büyüklüklerde kömür veya kok kullanılır. Taşınmayı ve yatak üzerinde ayarlamayı kolaylaştıracak kadar su ile nemlendirilir,

ve ızgara üzerinde hava üfleme başlanmadan önce bir saat için kabarmaya bırakılır. Bu süre içinde şarj rijit ve gözenekli bir yatak oluşturur. Bu yataktan hava kolayca ve düzgün bir şekilde, kalsine ve kömür tozlarını, çinko içeren gaz akımına karıştırmadan yataktan geçebilir. Bu rengi kalitelileştirir ve çözünemeyenlerin ürün içerisinde azalmasını sağlar (Mathewson, 1960).

2.2.2.1 Izgara Tipi Fırınlr

1850'den hemen sonraki yıllarda , New Jersey Zinc Co. firmasından Samuel Wetherill, Newark - New Jersey'de ZnO üretimi için direkt bir proses geliştirmiştir. Bu Amerikan Prosesi olarak adlandırılan ilk ticari prosestir (Craddock, 1990).

Bu proses sabit bir ızgaradan ibarettir denilebilir. Bu ızgaranın üzerine ilk olarak bir kömür yatağı yayılmıştır. İşlem esnasında bu yatak, bir önceki şarjdan arta kalan ısının etkisiyle tutuşacaktır. Yanma bir kere başladıktan sonra Zn cevheri ve kömür karışımından oluşan ikinci bir tabaka, tutuşmuş olan kömür üzerine yayılır ve hem ihtiyaç duyulan ısının açığa çıkması hem de Zn'nin indirgenmesi için gerekli olan CO'nin oluşması için yanma haznesi altından hava üflenir. Bu aşamadan sonra işlem birbirinden çok farklı olmayan iki ayrı doğrultuda gerçekleşebilir.

Doğu Wetherill Fırınları; ortak arka ve yan duvarlara sahip dört ya da daha fazla fırının bir blok halinde inşa edilmesi ile oluşur. Bu dört fırının hepsi aynı anda çalışır ancak herbiri, yükleme, yakma ve boşaltma döngüsünün farklı bir noktasındadır. Her fırından çıkan buhar ayrı yanma haznelere girer, bu, döngünün farklı noktalarında değişen buhar ihtiyacına uygun yanma havası temininin kontrol altına alınabilmesini sağlar. Her hazneden uçan oksit, ortak bir kanala girer, buradan da paketleme bölümüne gider. Bu yöntemle daha üniform bir halde paketlenmiş ürün elde edilir.

Batı Wetherill Fırınları; ortak fırınlara sahip dört ya da daha fazla ateş tuğlası fırınının doldurulması prensibine göre çalışır. Bir önceki devrede ısınmış olan kömür, öncelikle ızgaranın üzerine yayılır ve ateşlemeden sonra nemli ve iyi karışmış demir çinkolu madde ve kömür eklenir. Eğer mevcutsa karbonmonoksit ile, çinko ve kurşun üretimi için indirgenmiş şartlarda yatak hazırlanır. Metal buharları, yanan havanın pigmente okside olduğu ocak üzeri hücrelere çekilir. Sıcak pigment ve gaz akıntısı birlikte soğutma borusuna ve buradan da tüm bloğa girerler ve bu yolla da ürün düzgün karışım oluşturmuş olur. Ham madde %15-75 (ağ)

Çinko içerir, (fakat genellikle % 60 (ağ) zerinde) ve kömür de ona bağlı olarak ayarlanır. İyi sonuçlar için antrasit ve kok kullanılır. Kalsiyum, demir ve silis miktarları, curuf ve çinko atığı oluşumunu etkilediğinden en aza indirgenmelidir.

Doğu ve Batı Wetherill fırınları arasındaki en önemli fark , Batı Wetherill fırınlarında 12 veya daha fazla fırından oluşan bloktan çıkan tüm buharın hepsinin ortak bir bacayla blok sonundaki ortak yanma haznesinde yakılmasıdır. Bu da gelişmiş kontrol ve düzenli ürün eldesini sağlar. Oksidasyondan önce buharların karıştırılması ürüne üniform bir görünüm kazandırır ve buharların seyrelmesi temin edilmiş olur.

Hareketli Izgara Tipi Fırınlar; Wetherill fırınlarının yükleme ve boşaltmasının oldukça zor olması, bu esnada oldukça yüksek ısılara maruz kalınması, ve buna ek olarak çevrim esnasında buhar oluşum hızındaki değişimlerin kontrolünün gerekliliği, 1919'da sürekli bir sistem olan hareketli ızgara tipi fırınların geliştirilmesini doğurmuştur. Bu fırınlarda dökme demirden yapılmış ve uçlarından zincirle birbirlerine tutturulmuş yaklaşık 3,7 m uzunluğundaki çubuklar biraraya getirilerek oluşturulmuş ızgaralar kullanılır. Hareketli ızgara fırınları az bir çalışma gerektirir, ünite başına ızgara alanı maliyetini arttırır ve Wetherill fırınlarına göre daha düzenli ürün elde edilir.

Kullanılan cevherden Zn ekstrakte edildikten sonra, arta kalanların ızgara üzerinde birikmesi önemli bir problemdir ve bunu engellemek için briketli yükleme yöntemi geliştirilmiştir. Sıkıştırılmış kömür tozlarından oluşan briketler iki tip bileşime sahip olabilirler. Bunlardan birincisi, cevher ve indirgeme için kullanılan yakıttan oluşan briketlerdir. İkinci tip briket ise yalnızca yakıt içerir. Genellikle tercih edilen kömür ufak parçacıklı antrasittir. Böylelikle buhar akımı kurumla kirletilmemiş olur. Bu sayede kek oluşumu da engellenmiş olur.

Briket presi direkt olarak fırının üzerine yerleştirilir. Briketlerin fırındaki atık ısı ile kurutulması amacıyla bu uygulanır. Hareketli ızgara fırın tünelinin içine doğru ilerletilir. İlk olarak ızgara üzerinde 15-16,5 cm derinliğinde yakıt briketlerinden oluşan bir yatak oluşturulur. Daha sonra bu yatak kısa ve çok sıcak bir bölümde önceden tutuşturulmuş yakıt briketleriyle temas ettirilerek sıcaklığı 1000-1950°C civarına yükseltilir. Böylelikle yakıt yatağı yanmaya başlar. Izgara daha sonra cevher besleme düzeneğinin altına doğru ilerletilir, burada yakıt briketlerinin üzerine yaklaşık 15-16 cm'lik bir cevher yatağı kaplanır.

Böylelikle yüklenmiş olan ızgara indirgenme bölgesine doğru ilerler, burada yukarı doğru olan akım yakıt briketlerini yakmaya başlar. Fazla C ile ilk oluşan CO₂'nin, CO'e indirgenmesi, ZnO'nun serbest kalması için gereken indirgenme atmosferini sağlar. Izgaralardan hava akışı on ayrı rüzgar kutusu ile ayarlanabilir. Bu, şarj ilerlerken akımda

için boşaltma ucuna doğru her üç 15 cm'lik tuğla yerine 23 cm'lik tuğlalar konur. Şarjdaki çinkonun tahliye edilebilmesi için fırına kurulma aşamasında hafif bir eğim verilir.

En tipik şarjın içeriği %65-75'i çinko içeren malzeme, geri kalanı da kok ya da antrasit olmalıdır. Bu şekilde beslemeye %25 karbon verilmiş olacaktır. Bunlara ek olarak eğer yatak biraz sabitleştirilmek istenirse az bir miktar kum da eklenebilir.

Çinkonun indirgenmesi için gereken ek ısı gaz yakıtla sağlanır. Akım ve sistem için gerekli havayı dikkatlice kontrol edebilmek, fırında doğru indirgenme ortamını elde edebilmek için önemlidir. Karşıt akımlı daha genel olmakla beraber, gaz yakıt ve çinkolu şarjın hem eş yönlü akımlı hem de karşıt yönlü akımlı geçişleri kullanılmıştır. Fırın operasyonunda en önemli hususlardan biri sıcaklık kontrolüdür, çünkü bu işlemin başarısı bir yanda şarjdaki katı, değer taşıyan kısmın, diğer yanda şarjdaki yakıtın, indirgenme atmosferiyle iyice temas ettirilmesine bağlıdır. Çok düşük sıcaklık, fırının kapasite ve verimini düşürür, yüksek sıcaklık ise, beslemenin olduğu gibi eriyerek birleşmesine sebep olur. Bu da erimiş yakıt ile indirgenme gazının, erimiş kütlenin içinden atılması problemini doğurur.

Sıcaklık kontrolü aşağıdaki faktörlerin bir ya da birkaçının değiştirilmesiyle sağlanabilir.

- a. Yakıt - Gaz tüketimi,
- b. Katı - Yakıt tüketimi,
- c. Dışarıdan içeriye hava akımı,
- d. Fırın dönme hızı,
- e. Endotermik ya da ekzotermik olarak ayrışabilen maddeler içeren beslemenin veya suyun oranı ,
- f. Küçük fırınlarda fırın eğimi.

Bütün sıcaklık koşullarının yanı sıra, maksimum sıcaklık bölgesi, yukarıdaki miktarların birkaçının birbirleri ile olan oranı dikkatlice ayarlanabilirse değiştirilebilir.

Fırında oluşan katı atık maddeler, bir söndürme tankına dökülür, böylelikle depolanmaları mümkün olur. Çinko buharı ve yanma gazlarından oluşan karışım, Waelz fırınından daha büyük çaplı bir hazneye geçer, burada hızdaki azalmadan ve gazların yönünün değişmesinden dolayı karışımındaki tozlar çöker. Buradan sonra buhar gazları, hassasiyetle ayarlanmış hava beslemesiyle, yanma haznesine girer ve çinko buharı yanar, şartlar istenen partikül büyüklüğü ve partikül şeklinde ürün elde edebilecek şekilde dikkatlice kontrol edilir.

Çinkonun döner bir fırında uçuculaştırılması ile kazanılması ilk olarak 1910 yılında British Columbia firmasından Edward DEDOLPH'un geliştirdiği bir metoddur. Daha sonra bu tekniğin patentini Almanya-Frankfurt'ta yerleşik Metallgesellschaft firması almıştır. Muhtemelen beslemenin aşırı ısıtılması yüzünden ne DEDOLPH ne de Metallgesellschaft,

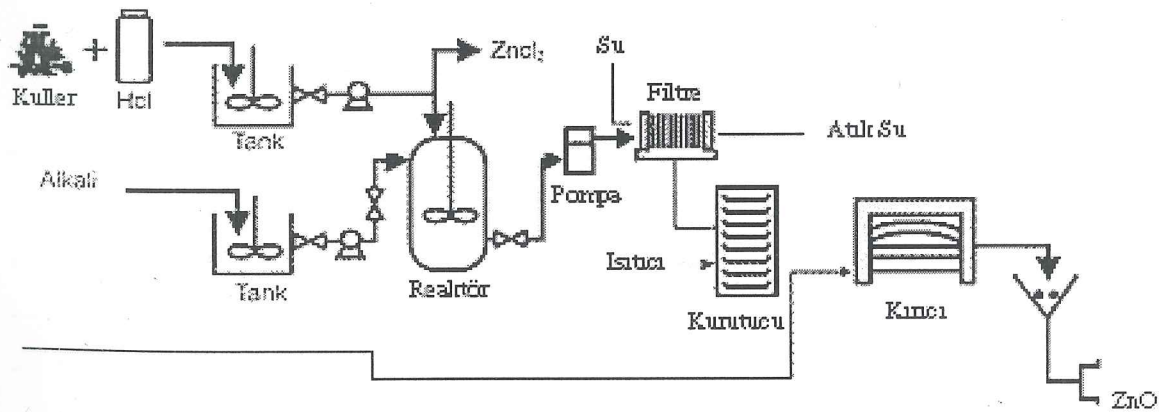
1.Dünya Savaşından önce bu prosesi daha büyük miktarlarda üretim yapabilecek bir hale getirememiştir. Savaştan sonra Metallgesellschaft ve Krupp Grusonwerk firmaları prosesi geliştirebilmek için güç birliği yapmış ve prosese 1923'de ticari fizibilite kazandırmıştır (Kirk, Othmer, 1984).

2.3 Islak Proses

Bu proses ham malzemelerin rafine edilmesinde kullanılır. Islak proses, kimyasal proses olarak da adlandırılır. Öncelikle çinko buharı, asit ile reaksiyona girerek çinko klorür ve çinko sülfat oluşturulur. Daha sonra bu ürünler alkalilerle reaksiyona sokularak, çinko karbonat oluşturulur. Çinko karbonat ısıtılmasıyla da karbon oksitler ve nem uzaklaştırılır .

Hammaddelerin arındırılması için kullanılan bir teknik olan ıslak proses, kimyasal reaksiyonlardaki yoğunluk, sıcaklık ve hız gibi değişimlere bağlı olarak, malzemenin miktarını ve tane boyutunu kontrol eder. Islak proses sonucu elde edilen malzeme ile Fransız Prosesi sonucu elde edilen malzeme arasında farklılıklar bulunur. Bu teknikle üretilen malzemeler aktiftirler, ayrıca lastik, seramik, metalle yüzey kaplama ve elektronik endüstrisi uygulamalarına daha uygun olacak şekilde şeffafdırlar.

Pan Continental'in Shin Chuan City'deki çinko oksit üretim tesisi, Fransız Prosesi tekniğini kullanarak standart çinko oksit üretmektedir. Tachia tesisinde ise 1981'den beri aktif ve şeffaf tipte ürünler kendi geliştirdikleri Islak proses ile üretilir.



Şekil 2.3 Islak proses tekniği (www.pcc.chemical.com)

Her ne kadar inorganik çinko oksit, organik lastik polimerinde kolayca yayılmasa da, ıslak prosesle üretilen aktif çinko oksit lastik endüstrisinde en çok hızlandırıcı olarak

kullanılmaktadır. Çinko oksit üreticileri için en önemli nokta lastik içinde dağılımın artmasını sağlayabilmektir.

Bunu sağlayabilmek için ıslak proses bir seçenektir. Bu prosesde, daha ince ve şekilli çinko oksit partikülleri elde edilerek yüzey alanı arttırılır. Daha geniş yüzey alanı, lastik içinde dağılımı biraz daha kolaylaştırır.

Fransız tipi ZnO'le karşılaştırıldığında, aktif ZnO'in ;

- Özgül ağırlık ve görünür yoğunluğu daha azdır.
- Yüzey alanı daha geniştir.
- Zararlı empürite miktarı daha azdır.

Çizelge 2.1 Aktif ZnO ile Fransız prosesi ZnO'in karşılaştırılması

Özellikler	Aktif ZnO	Fransız Prosesi ZnO
Özgül ağırlık	4,8	5,47
Görünür yoğunluk	0,54	0,6
Yüzey alanı (m ² /g)	30 – 50	3 – 5
Kurşun (Pb) %	0,0010	≈ 0,05
PH	8,5 – 10	7

Aktif ZnO'in avantajları şöyle sıralanabilir;

- Kurşun içermediğinden siyahlaşmaya sebep olmaz, vulkanize edilmiş (kükürtle sertleştirilmiş) lastiklerin rengi daha berraktır.
- Saf lastiğin karışımında, yarı şeffaflık mükemmeldir.
- Mikropartikül olduğundan yayılımı çok iyidir.
- Vulkanizasyon süresi daha kısadır.
- Genellikle, lastik üretiminde aktif çinko oksit kullanımı Fransız prosesi çinko oksidin miktarının yaklaşık % 60–80'i kadardır. Böylelikle aktif çinko oksit vulkanizasyon maliyetinin daha da düşmesine sebep olmaktadır.

2.4 Çinko Oksit Analiz Sonuçları

Çizelge 2.2 Fransız prosesi analiz sonuçları (www.pcc-chemical.com)

*Görüntü	Saf Beyaz Toz
* ZnO içeriği	% 99,7 min
* Kurşun	% 0,005 max
* Bakır	% 0,001 max
* Mangan	% 0,0001 max
* pH değeri	6,8 - 7,2
* Nem miktarı	% 0,3
* Asitte çözünmeyen madde	% 0,01
* Sudaki çözünürlük	% 0,1 max
* Elekten (325 mesh) geçen toz miktarı	% 99,9

Çizelge 2.3 Amerikan prosesi analiz sonuçları (www.pcc-chemical.com)

*Görüntü	Beyaz Toz
* ZnO içeriği	% 99,5
* Kurşun	% 0,1
* Bakır	% 0,005
* Mangan	% 0,0005
* pH değeri	6,8 - 7,2
* Nem miktarı	% 0,3
* Asitte çözünmeyen madde	% 0,01
*Sudaki çözünürlük	% 0,1
* Elekten (325 mesh) geçen toz miktarı	% 99,8

Çizelge 2.4 Islak proses analiz sonuçları (www.pcc-chemical.com)

*Görüntü	Beyaz Toz
* ZnO ayarı	% 93 – 96
* Kurşun	%0,001max
* Demir	% 0,02 max
* Bakır	% 0,0005 max
* Mangan	% 0,0005 max
* Sülfat	% 0,4
* Yüzey alanı	30 – 50 m ² / g

3. ZnO KULLANIM ALANLARI

3.1 Lastik Endüstrisinde ZnO

1839'da, Charles Goodyear, vulkanizasyonu bulana kadar, lastik sadece su geçirmez kıyafetlerin yapımında kullanılırdı. İlk vulkanize edilmiş bileşikler çinko oksit içermemesine rağmen, vulkanizasyon reaksiyonlarının birçok inorganik malzeme ile gerçekleşebileceği anlaşılmıştır. Lastikte bir birleştirme elemanı olarak çinko oksidin kullanılması 1849'da Amerika'da Henry G. Tyer ve John Helm tarafından (Patent 6.066, No: 141) başlatılmıştır. Vulkanizasyonun malzemenin özelliklerine getirdiği değişikliklerle yeni bir endüstri doğmuş oldu.

Lastikte, sülfür reaksiyonunu hızlandıran maddeye hızlandırıcı denir. Herhangi bir organik hızlandırıcı bulunmayan ortamlarda, çinko oksit inorganik hızlandırıcı olarak kullanılır. Çinko oksit, kurşun oksit ve magnezyum oksitten daha az tesirli olmasından dolayı, organik hızlandırıcıların bulunmasından önce, hızlandırıcı etkisinden çok, rengi ve sağlamlastırıcı etkisinden dolayı kullanılıyordu. Karbon siyahı kullanılmadan önce üretilen ilk lastikler, çinko oksit ile sertlik kazandırılıyorlardı. Çinko oksit, lastik bileşimlerinin yalnız gerilim kuvvetini, aşınma direncini arttırmakla kalmaz, opaklığı dolayısıyla da ultraviyole ışınlardan koruması ve yüksek sıcaklık iletkenliği nedeniyle de tercih edilir. Bu özelliklerinden dolayı da lastik endüstrisinde birleştirici madde olarak kullanılmaktadır.

Çinko oksit en çok kullanılan hızlandırıcıdır. Diğer bütün endüstrilerde kullanılan çinko oksitten daha fazlasının, lastik endüstrisinde kullanılmasının nedeni de budur. Organik hızlandırıcının, aktivatör olarak kullanılabilmesi için çinko oksit, organik asit lastik-çözücüsü haline getirilmelidir. Organik asitteki çinko tuzu hızlandırıcı ile reaksiyona girerek, aktivatörü tuz veya kompleksi şekline getirebilir, orjinal asidi kapalı bir devreyle tekrar oluşturabilir veya hızlandırıcı ile bir çift tuz yapabilir.

Thiokol ve neopren gibi bazı sentetik elastomerlerin vulkanizasyonunda, reaksiyon sonucu asitler açığa çıkar. Çinko oksit bu gibi bileşimlerde asit katılabilme özelliğine sahip olması nedeniyle kullanılır ve böylece vulkanize olmuş maddenin özellikleri geliştirilebilir.

Beyaz rengi ve zehirsiz oluşu ZnO'nin iyi özelliklerindendir ve işlem süresinde ve son ürün aşamasında avantaj sağlar. Bu özellikler ZnO'nin lastik bileşeni olarak çok istenmesinin sebepleridir.

Genel olarak, aktivasyon için kullanılan ZnO miktarı % 3-5 kadardır, aktivatörün cinsine göre, optimum konsantrasyon maksimum %10-15 olabilir. Bazı formülasyonlarda, şeffaf ürünlerde ZnO ilavesi lastiğin %1-2'si kadardır.

Lastikte kullanılan ZnO'daki empürite oranı, proses şekli ve hammaddeye bağlı olarak değişir. Empirüteler; sülfür, kurşun, kadmiyum, bakır, mangan, asitde-çözünmeyen ve suda-çözünen kısımlardır. Bu empirüteler lastiğin tipine ve kullanım alanlarına etki eder. Organik hızlandırıcılar, daha çok, sülfür ve kurşun gibi belli empiritelere karşı duyarlıdır. Lastik bileşimine çinko oksit ilavesi arttıkça, doğal olarak aktivatöre göre empirite konsantrasyonu da artmaktadır. Genellikle, çinko oksit takviye amacıyla kullanıldığında, çinko oksit aktivatörü aktive edeceği miktardan daha fazla dozda kullanılacak olursa aktivatörler empirütelerden etkilenirler.

Modern çok hızlı karışırtmalarda, pigmentlerin çabuk ve tamamen dispersiyonu istenir. Çinko oksitin karışma oranı birçok faktöre bağlıdır; sıcaklık, yığının plastisitesi, lastiğin cinsi, çinko oksitin partikül boyutu ve şekli ve partiküllerin yüzeylerinin durumudur.

Lastik bileşeni olarak küresel veya nodüler partikül şekline sahip çinko oksit istenirken, bazı boya tiplerinde iğnemsî veya üç boyutlu tipler tercih edilir.

Çinko oksitin lastik ve boya teknolojisinde yoğun olarak kullanımından dolayı, partikül boyutunun tayini üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ortalama partikül çapı, çinko oksitin tipine göre, 0.1 ile 0.3 mikron arasında değişmektedir. Lateks (kauçuk köpüğü) yapımında, çok küçük taneli çinko oksit kullanımı dispersiyonlardan çökelmeyi minimize eder. Yukarıda belirtildiği gibi, çok küçük taneli çinko oksitler (maksimum gizleme gücünü veren oranın daha da altındaki ortalama partikül büyüklüğüne sahip olan) şeffaf lastik eşyalarda yarar sağlar.

Lastik tarafından iyice ıslatılan çinko oksitler kuru stok meydana getirmeden geniş hacimli lastiklere ilave edilebilirler (lastikte hacimce %10-20 çinko oksit). Bu yüzden, antiseptik özelliğinden dolayı cerrahi alanda da çinko oksitten yararlanılabilir. Vulkanize edildiğinde yüksek oranda çinko oksit içeren stoklar düşük ısı oluşması sonucu çabuk esneklik kazandıklarından oldukça fazla kullanım alanı bulur. Bu tip kullanımda nodüler taneli çinko oksit tercih edilir.

3.2 Boya Endüstrisinde ZnO

18. yy'ın sonuna doğru koruyucu ve dekoratif kaplamalarda ilk olarak çinko oksit kullanılmıştır. Beyaz gizleme gücü, geçen zamana karşı dirençli olması ve ek olarak zehirsiz olması çinko oksitin ilk olarak koruyucu kaplama alanında kullanılmasının sebepleridir. Pigmentasyonda organik birleştiricilerle çinko oksidin kullanılmasıyla, mimari sır yapısının sert, dayanıklı olduğu, renk ve parlaklığını önceki kaplamalara nazaran daha iyi muhafaza ettiği görülmüştür.

Günümüzde koruyucu kaplama alanında çinko oksidin en geniş kullanım alanı ahşap yüzeylerin dışıdır. Evlerin dış cephe boyalarının bileşiminde çinko oksit kullanılmasının bazı sebepleri vardır. Beyaz gizleme gücüne ek olarak çinko oksit kimyasal olarak reaktiftir. İlk olarak, çinko oksit organik asitlerle reaksiyona girerek sabun oluşturur; sabun oluşumu diğer pigmentlerin de yağ ile karışımını kolaylaştırır ve aynı zamanda son ürün olan boyada tiksotropik yoğunluğunu azaltır. Boya uygulandığında ve hava koşullarına maruz kaldığında, organik birleştiricilerin oksidasyonu ile sonuçlanan, çinko oksidin asitlerle reaksiyonu devam eder.

Çinko oksit, ultraviyole ışığa karşı beyaz pigmentler arasında en opak davranandır. Hava ile temasa geçen kurutucu yağların ömrü ultraviyole ışınlarla maruz kalmasına bağlı olarak azalır. Buna ek olarak, çeşitli renklerde yapılan pasteller ve hafif boyalardaki değişik renkte pigmentler, formülasyonlarında yeterli ölçüde çinko oksit yoksa sürelerinden daha önce solarlar.

Diğer çok önemli bir sebep de, çinko oksidin zehirli olmamasına rağmen, küf ve pas oluşumunu engelliyor olmasıdır. Bu sağladığı etkiyi ne herhangi başka pigment, ne de fenol ve civa bileşimlerinin etkisi sağlayabilir. Küflenmenin çok olduğu yerlerde, kurşunlu çinko oksit kullanılmalıdır. Çünkü bu oksit sporlara karşı çok dayanıklıdır. Kurşun pigmenti tek başına küfü önleyemez, fakat bunun çinko oksitte kullanılması, çinko oksidin tek başına kullanılmasından çok daha etkilidir. Eğer boya kükürtlü dumanlara maruz kalacaksa; kurşunsuz çinko oksit kullanılmalıdır. Bu boyalar da " dumana dayanıklı" ve " duman geçirmez " olarak adlandırılır.

Çinko oksitten metal koruyucu kaplamalarda da yararlanılmaktadır. Çinko tozuyla ve oksidiyle pigmentasyon yapılmış boya, galvanize edilmiş yüzeylerde kullanılan en başarılı kaplamadır. Aynı zamanda çinko oksit kırmızı kurşunla veya çinko sarısıyla birleşerek, demirli yüzeyler için astar olarak kullanılır. Bu tür astar boyalarında çinko oksit sert ve yapışkan bir katman oluşturarak, aşınma ve tebeşirleşmeye karşı dayanıklılık sağlar. Çinko

oksit aynı zamanda, boya havaya maruz kaldığında beyazlaşmasını kontrol eder. Dış cephe boyalarında geniş kullanımın yanı sıra, çinko oksit mimari ve endüstriyel uygulamalarda beyaz parlak sıklarda kullanılır.

Koruyucu kaplamalarda çinko oksidin 2 tipi kullanılır. Fransız prosesi ile elde edilen ve Amerikan prosesi ile elde edilendir.

Fransız prosesinde başlangıç malzemesi metalik çinko olduğundan daha uzun süreli kullanımlara uygundur. Bu prosesle elde edilen oksitler oldukça ince tanelidir ve dolayısıyla daha reaktiflerdir ve nerdeyse kimyasal olarak tamamen saftırlar. Fransız prosesi oksitleri daha çok sır yapımında kullanılırken, dış cephe boyalarında pek kullanılmazlar.

Amerikan prosesi çinko oksidi çinko cevherinden elde eder ve kurşunlu-kurşunsuz olarak sınıflandırılır. Kurşunsuz oksitler en az %98 çinko oksit içerir, kurşunlu olan tipleri ise bir miktar kurşun sülfat içerirler. Kurşunlu çinko oksitler değişik bileşimlerde, %5-20-25-30 (kurşun sülfat), bulunurlar. Kurşunsuz çinko oksitler de değişik partikül şekil ve boyutlarında üretilebilirler. Yine de Fransız prosesinde elde edilen kadar ince taneli değildir. Partiküllerin değişik boyutları ve şekilleri, ev boyalarının cinsini de etkiler. Genellikle iğnemsı yapıdaki çinko oksitler, nodüler olanlara nazaran daha çok organik birleştiriciye ihtiyaç duyarlar .

3.3 Seramik Endüstrisinde ZnO

En önemli kullanım alanları olan lastik ve boya üretiminden sonra, çinko oksitin tekstildekine göre daha fazla olan kullanım alanı seramik endüstrisidir. Çinko oksit; cam, sır, emaye ve son zamanlarda ileri teknoloji seramiklerinin yapımında oldukça çok kullanılır. Bu endüstride kullanılma sebepleri;

- 1) Çinko oksit beyaz olduğundan tek başına seramik malzemeye renk veremez ama şeffaf camlara parlaklık ve berraklık katar. Aynı zamanda renkli camlarda da, özellikle zor elde edilen renklerde de, parlaklık sağlar. Sadece camların değil, sır ve emayelerin de parlaklığını artırır.
- 2) Çinko oksit 1975°C ergidiğinden bir refrakter malzemesidir, ve seramik ürünlerde kullanılır, flaks gibi davranır, ürünün yumuşama sıcaklığını düşürür, viskozitesini azaltır.
- 3) Genleşme katsayısını düşürdüğünden, elastikiyeti artırır ve bu da ürünün termal ve mekanik şoklara karşı direncini daha da artırır.

4) Manyetik olmayan çinko oksit, ferritlerde standart seramik prosedürlerine göre biraraya getirilirse, ürünlerin manyetik ve elektriksel karakteristiklerinin çok geliştiği gözlenmekte, hızla elektrik ve elektronik endüstrilerinde kullanılmaya başlanmıştır (Mathewson, 1960).

Elektronik devrelerde karşılaşılan aşırı voltaja karşı koruma sağlaması amacıyla lineer olmayan akım-voltaj karakterine sahip yarı iletken bir seramik olan ZnO malzemelerin rezistör olarak kullanılması yönünde ilk çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. 1961 yılında ZnO / Bi₂O₃ seramikleri üzerine Rusya'da başarılı sonuçlar alınmakla beraber bu malzemeler endüstride kullanılabilecek boyutlara indirilememiştir (Kravchenko, 1993).

1967 yılında Japonya'da ZnO seramikleri üzerine ilk projeler başlatılmış ve hızlı bir gelişimle bu malzemenin endüstride kullanılabilecek prototipi 1968 yılında Matsuoka tarafından ve onun Matsushita Elektrik araştırma grubu tarafından geliştirilmiştir. Bunu takip eden yıl, ZNR ticari ismi altında geliştirilmiştir. İlk on yılda bu icattan sonra, birçok katkılar elektrik özelliklerini keşfetmek için düzenlenmiştir ve gelişen durumlar incelenmiştir. Daha sonraki 10 yılda, mikroyapısı ve tane sınırlarının fiziksel özellikleri teşhis edilmiş; elektrik cihazları, elektronik parçaları-transistörler ve voltaj dalgalarına karşı IC_s 'ler gibi- koruma özelliğinin olduğu bulunmuştur (Eda, 1989).

ZnO malzemesinin diğer yarı iletkenler arasından seçilmesinin nedeni, sinterlenmesinin kolay oluşu ve elektriksel direncinin kontrol edilebilir olmasıdır. Araştırmalar ilerledikçe bu malzemenin ohmik olmayan elektriksel özellikleri, geniş eşik voltaj aralığı ve uzun dönem güvenli olarak çalışabilirliği gibi özelliklerin saptanması bu malzemenin gelişerek günümüze kadar gelmesini ve üzerinde birçok araştırmanın yapılmasını sağlamıştır (Matsuoka, 1971).

ZnO varistör malzemelerinin öncelikli işlevi elektronik devrelerde oluşan aşırı voltaj geçişlerini engelleyerek voltajı sınırlamak ve devreyi hasardan korumaktır. Bunu ise sahip oldukları lineer olmayan akım-voltaj özellikleri ile sağlamaktadır. ZnO varistörlerinin elektriksel davranışları hem malzemenin hem de ZnO tane sınırında oluşan fazların türü ve yapısına bağlıdır. Bu malzemeler, çok geniş voltaj ve akım aralıklarında alternatif ve doğru akım alanlarında kullanılabilirler (Gupta, 1990).

3.4 Cam Endüstrisinde ZnO

Cam bileşenine çok az miktarlarda çinko oksit ilave edildiğinde parlaklığında ve rengin saflığında bir artış olur. Kimyasal direnç ve saydamlığının daha iyi olması istendiğinde, opalliğin artması gerektiğinde, buzlu ve opal camlarda bileşen olarak kullanılır.

Birçok cam eşyada %10 ve daha fazla miktarlarda çinko oksit kullanılır. Bu ürünler kimyasal etki ve termal şoklara karşı çok iyi direnç gösterdiklerinden termometre, fırın cihazları, ısıtıcıların üst kısımları vb. laboratuvar eşyalarında kullanılır. Çinko oksit aynı zamanda optik karakteristikleri, dayanıklılığı ve kararlılığı da artırır. Sık sık gözlük ve farların camlarında da kullanılır.

3.5 Sır Ve Emayelerde ZnO

Sır ve emaye bileşimlerinde, çinko oksidin kullanımı, cam endüstrisinde sağladığı yararlar yüzündendir. Erime kabiliyeti sağlar. Genleşmeyi kontrol ederek termal ve mekanik şoka karşı elastikiyeti ve direnci sağlar. İnce sırn çatlamasını ve üretim esnasındaki çatlamaları önler. Zirkonyum oksit, teneke ve antimon gibi opak olan maddelerin opaklığını artırır.

Sır ve emayelerin üretiminde ilk aşama bileşenlerin tamamını veya bir kısmını eriterek cam hamurunu oluşturmaktadır. Hammaddeye çinko oksit ilavesi yapılmasının sebebi; ergime sıcaklığını düşürmesi, ergime kabiliyetini artırması ve aynı zamanda ürünün suda çözünürlüğünü azaltıp dayanıklılığını artırır.

Bütün bu farklı seramik ürünlerinde kullanılan çinko oksit miktarlarını genellemek güçtür. Ancak %10' un altında veya üstündeki bir ölçü, istenilen ürün özelliklerini sağlayabilir. Yine de bazı özel kullanım alanlarında gerekli özellikleri elde etmek için bu ölçüyü arttırmak lazımdır. Hidroflorik aside dirençli camlarda, optik ve ayarlı camlarda daha fazla çinko oksit kullanılır.

3.6 Tekstil Endüstrisinde ZnO

Çinko oksitin tekstilde kullanılmasının en önemli sebebi; doğal veya sentetik fiberle yarışacak kadar mükemmel olan doğal beyazlığıdır. Sık sık çinko oksit, sülfata, kloride ve zinkata kullanım öncesi veya kullanım esnasında dönüştürülebilirler. Tekstil teknolojisinde çinko oksidin tipik kullanım alanları ve özellikleri;

- 1) Beyazlığı
- 2) Çinko oksit yüzeyi aktive edici bileşenlerle birleştiğinde asetat veya formata dönüşür, dokumaların rengini sabitler.
- 3) Genellikle klorid gibi, çinko oksidin türevleri, bir çok kumaşta mantar ve bakterilerin sebep olduğu çürüme ve küfe karşı mukavemet sağlar.

- 4) Çinko oksit sık sık ağırlaştırıcı veya dolgu malzemesi olarak kullanılırlar. Bu da su geçirmezlik, düşük higroskopiklik ve kumaşta yumuşaklık sağlar.
- 5) Çinko oksit ve türevleri sık sık ateşe dayanıklı kumaş yapımında kullanılır. Arasıra, çinko borat da almayı geciktirici özelliklerinden dolayı kullanılır.
- 6) Rayon (suni ipek) üretiminde, diğer tekstil ürünlerinin lif çöktürme banyosunda çinko oksit türevlerinin solüsyonları kullanılır; örneğin çinko klorürün %10-50'lik sulu çözeltisi 90°ye ısıtılıp akrilik fiberlerinden "orlon" yapımında kullanılır.

3.7 Yer Döşemelerinde ZnO

Yer döşemelerinde oldukça yüksek miktarlarda çinko oksit kullanılır. Daha önceki uygulama alanlarında da bahsedildiği gibi, beyaz renginden ve boya pigmenti olarak kullanılmasından dolayı, döşemelik muşamba ve yer döşemesi endüstrisinde de tercih edilir. Daha ince taneli ve daha reaktif çinko oksitler, daha akıcı ve düzleme yeteneğine sahip olduklarından tercih edilirler. Bu aynı zamanda tokluk ve dayanıklılık sağlar.

3.8 Yağlayıcılarda ZnO

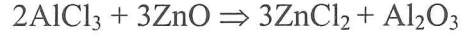
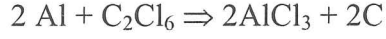
Çinko oksit yağlayıcılarda ve gres yağında kullanılır. Çinko oksit tek başına veya çinko sabunları veya tuzları şeklinde, dolgu malzemesi, pigment, veya kimyasal ilave malzemesi olarak kullanılır.

Çinko oksit, yağlayıcı greslerde metalik oksitlere ilave için daha çok tercih edilir. Çinko oksit sadece dolgu maddesi olarak değil, rengin kalitesini arttırmak amacıyla pigment olarak da kullanılır. Zamanla yumuşak aşındırıcı olarak da kullanılabilir. Çinko oksit içeren gres yağları çalışan yüzeylerde koruma sağladığı gibi, sürtünmeyi azalttığından enerji maliyetlerini de azaltır. Aynı zamanda aside dayanıklıdır ve gresin oksitlenmesini engeller.

3.9 Kimyasal Dumanlarda ZnO

Çinko oksidin değişik kullanım alanlarından biri de, 1. ve 2. Dünya Savaş'larında askeri amaçla (görüntüleme ve sinyal gönderme) kullanılmıştır. 1. Dünya Savaşı'nda 1 oran çinko tozu ve 2 oran karbon tetra klorid, çinko oksit ve diatomite ilave edildi. Tutuştuğunda, şiddetli bir reaksiyon oluşur, ve yoğun beyaz bir duman oluşturan uçucu, higroskopik çinko klorür dumanının oluşup yoğunlaşmasını sağlar. 2. Dünya Savaşı esnasında, birçok gelişmeler

olmuş, alüminyum tozu, çinko oksit ve klorlayıcı bir bileşen (heksakloreten) içeren “HC duman karışımı” geliştirilmiştir. Yine dumanın en önemli bileşimi çinko klorürdür. Ana kimyasal reaksiyonlar şöyledir;



Çinko oksit dumanın oldukça beyaz olmasını sağladığı gibi, ateş alma oranını azaltır. Sağlamlığını muhafaza etmesi için, nem oranının %0,6’nın altında olması gerekmektedir (Mathewson, 1960).

4. ÇİNKO OKSİDİN ARITILMASI VE ÇEVREYE ETKİSİ

Pekçok sayıda arıtma yöntemlerine ek olarak kalburdan geçirme ve öğütmeyi de sayabiliriz. Çeşitli kimyasal maddeler birleşme ve dağılma kolaylığını arttırmak amacıyla lastik ve boya içine atılır. Genel olarak bunlar propiyonik ve sitrik asit gibi yağlı asitler ve yağlardır. Fosforik asidin eklenmesiyle kimyasal reaksiyon yavaşlar ve trialkil fosfat tozlanmaya karşı koymaya çalışır. Amerikan prosesinde; oksisülfürün birleşimlerinde çinko oksit ekşilik ihtiva eder, bu da amonyak veya amonyum tuzları ile yıkanarak ortadan kaldırılabilir.

Gelişmiş Amerikan Prosesinde oksitlerin yıkanmasına gerek olmamasına rağmen üretim gerçekleşir. Tekrar yakılmadığı takdirde çinko oksit iri ve tozlu olabilir ve zayıf bir akıma sahiptir. Bu özelliklerle, çoğunlukla bu oksidi lastik ve seramik endüstrisinde kullananlar karşılaşabilirler. Bu bakımdan, bazı kademelerde döner kasnaklarda tanecik haline getirilir ve kangallardan da geçirilerek yoğunlaştırılır.

Çinko oksidin çevresel etkilerine en çok katkıda bulunan mekanizmalar, çözülme, absorpsiyon, çökme olup, bunların tümü özellikle ortam pH'ı ve sıcaklığında aralarında olduğu diğer faktörler tarafından etkilenir.

a. Su:

Çinko oksidin çözünürlüğü $\text{pH}=7$ ' de ve 29°C ' de yaklaşık $5-15 \text{ mg / lt}$ ' dir. Amfoter bir madde olan çinko oksit, 7 dışındaki pH değerlerinde, özellikle de 7 ' nin altındaki değerlerde daha çözücüdür.

b. $\text{pH} > 7$:

Bu pH değerlerinde çinko oksit ve çinko hidroksit eriyerek zinkatları oluştururlar. Bu bileşimlerinde amfoter olmasından dolayı, bileşimlerde mevcut olan çinko iyonu çözünürlüğe ve pH ' a bağlıdır. Su içinde, çinko iyonu nötral ya da iyonik bileşiklerle reaksiyona girerek inorganik tuzları, kararlı organik kompleksleri, inorganik veya organik kolloidleri oluştururlar. Sudaki mevcut iyonların miktarı, pH'a, çözünürlüğe, sıcaklığa, sudaki çinko miktarına, diğer metal iyonlarının varlığına, organik ve inorganik bileşiklere bağlıdır.

c. Toprak :

Çinko oksidin topraktaki hareketi pH ' a bağlıdır. $\text{pH}=7$ 'de oksit çözüldüğünde, toprakta, çinko oksitteki çinko iyonu varlığı artar. Eğer pH, 7'nin altına inerse, çinko oksidin çözünürlük artışına göre, çinko iyonu süzüntü miktarı da artar. Çinko oksidin topraktaki adsorpsiyonu, pH'ın 5 olduğu yerlerde minimumdur.

d. Hava:

Çinko oksit, havada tek olarak varolabilir, ilk olarak imalinde ve prosesinde oluşan tozlardan meydana çıkar. Bir kısım çinko oksit de, suyun getirmiş olduğu ya da radyoaktif çökelekten oluşan tortu, emisyon kaynağına en yakın zaman içinde oluşur.

5. ZnO'İN SAĞLIK AÇISINDAN GETİRDİĞİ PROBLEMLER VE ALINMASI GEREKEN ÖNLEMLER

Çinko oksit teneffüs edildiğinde ya da deri aracılığıyla vücuda girdiğinde sağlığı etkileyebilir. Özellikle ağızda bıraktığı metalik tat, baş ağrısı, öksürük, nefes darlığı, mide bulantısı ve göğüste ağrı metal dumanından kaynaklanan zehirlenmenin belirtileridir. Bunların devam etmesi durumunda da akciğer fonksiyonlarını engelleyebilir ve ülsera yol açabilir.

Metal ve metal bileşikleri iş yerlerinde özellikle ısı işlemlerde kullanılır. Bunlar genellikle lehim, kaynak, kaplama, kesim ve metalleme gibi işlemleri içerir. Yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan metal dumanları, sağlığı tehdit eder ve bu yüzden çeşitli önlemler gerektirir.

Kısa süreli belirtilerde çinko oksit kaslarda ağrıya, üşümeye, ateşe ve göğüste sıkışmaya neden olur. Uzun süreli belirtilerde ise akciğer ve mide fonksiyonlarını tehdit eder. Deride kaşıntıya yol açar. Hiçbir özel testin olmadığı bu kimyasal için medikal işlemler gerekir.

Önlem için çinko oksit tarafından kirlenmiş olan iş elbiseleri anında temiz alanlarda değiştirilmelidir. Hiçbir şekilde kirlenmiş elbiseler eve götürülmemelidir. Çinko oksit ile temas eden deri, kimyasaldan arındırılması için su ve sabunla yıkanmalıdır. İş yeri temizliğinde tozu önlemek amacıyla ıslak temizlik veya vakum tercih edilmelidir. Vakum için özel filtre kullanılmalıdır. Çalışma esnasında koruyucu elbise, eldiven ve başlık giyilmeli, toz önleyici gözlük takılmalıdır. Çinko oksitle derinin temasından kaçınılmalıdır (www.pcc-chemical.com).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu araştırmada çinko nitrat çözeltisine okzalik asit çözeltisi ilave edilerek, mekanik ve ultrasonik olarak karıştırılmış, elde edilen çökelti kalsine edilerek ZnO eldesi hedeflenmiştir.

6.1 Malzeme ve Yöntem

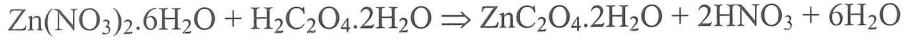
Bu çalışmada kullanılan ticari çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %99 safiyette) Çekoslavak Lachema firmasından alındı. Lachema firmasınca verilen çinko nitratın içerdiği safsızlıklar; Cl (maksimum %0,005), SO_4 (maksimum %0,005), Fe (maksimum %0,005), Pb (maksimum %0,005) olarak verilmiştir.

Yine bu araştırmada kullanılan okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %99 safiyette) Alman Merck firmasından alındı. Merck firmasınca verilen okzalik asitin içerdiği safsızlıklar ise; Cl (%0,0025), SO_4 (%0,02), N (%0,005), Pb (%0,002), Fe (%0,001), kızdırmayla kalan kül (%0,05) olarak verilmiştir.

14,875 g çinko nitratın $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100cc damıtık suda ve 6,35 g okzalik asidin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 cc sudaki çözeltilerinden oda sıcaklığında 0,5 molar olarak 2 adet hazırlandı. Hazırlanan 0,5 molarlık çinko nitrat çözeltilerinden biri mekanik diğeri ise ultrasonik karıştırma düzeneğine yerleştirildi. Her iki çözeltiye de 0,5 molarlık okzalik asit çözeltisi, çinko nitrat içine daldırılan cam boru vasıtasıyla 3 cc/dakika'lık bir debiyle ilave edildi. Bütün çöktürme işlemleri oda sıcaklığında yapıldı. (Sonokimyasal uygulamalarda cihazın üzerinde belirtilen güç yerine birim alan veya hacme düşen güçlerden bahsedilir. Gerçekte ise kullanılan ultrasonik banyolarda, ultrason uygulaması ile zamana bağlı olarak banyo sıcaklığının değişimi ölçülür. Bu ölçümler yardımıyla kullanılan ultrasonik düzeneğin gücü hesaplanır (Peters, 1999).

Deneysel çalışmada, ultrasonik karıştırma cihazına 1000 cc su dolduruldu. Zamana bağlı olarak, ultrasonik karıştırma ile banyodaki sıcaklık değişimleri HACH marka termometre yardımıyla ölçüldü ve kaydedildi. Bu hacimdeki suda meydana gelen sıcaklık artışının zamanla değişiminden ultrasonik banyodaki güç $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ formülünün de yardımıyla 35 kHz de $0,095 \text{ W/cm}^2$ olarak hesaplandı. Burada m: madde miktarı, c: ısı kapasitesi, ΔT : sıcaklık farkıdır.)

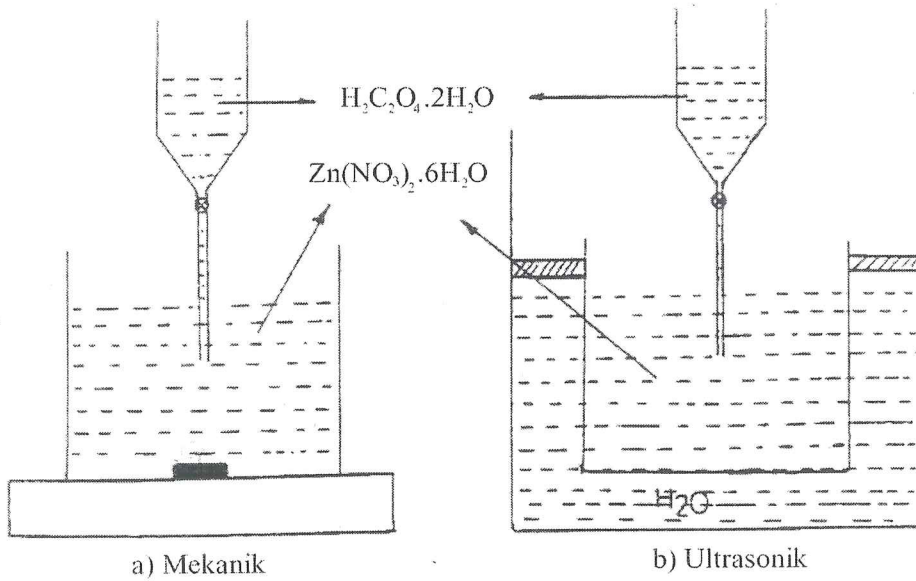
Çinko okzalat dihidratın çökmesi;



reaksiyonu uyarınca gerçekleşmektedir.

Mekanik karıştırma 250 devir/dak hıza sahip “Termal Laboratuvar Aletleri” marka magnetik karıştırıcı ile sağlandı. Ultrasonik karışırmalar için 35 kHz frekanslık DAWE Instruments marka ultrasonik cihaz kullanıldı.

Çöktürme işlemi esnasında çöktürme kabında pH ölçümleri yapıldı. Çöktürmenin başlangıç safhasında pH değeri 1 iken okzalik asit çözeltisinin ilavesi ile pH değerinin düştüğü gözlemlendi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra ise pH değerinin 0’a çok yakın bir değer olduğu görüldü. Oda sıcaklığında yapılan çöktürme işlemlerinden sonra çökeltilerin bulunduğu çözeltiler 6 saat süreyle çöktürme kabında dinlendirildi. Bu süre bitiminde çökme işlemi tamamlandıktan sonra, Schleicher & Schuell marka beyaz bant süzgeç kağıdı ve süzme trombu kullanılarak süzme işlemi yapıldı. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan çökelti süzme trombundan alındı. Çökelti Carbolite marka etüvde hava ortamında 70°C’de 24 saat süreyle kurutuldu.



Şekil 6.1 Çinko okzalat dihidrat çöktürmede kullanılan düzenekler (Yaylı, 2000)

6.2 Çinko Okzalate Dihidratlara Uygulanan Testler

6.2.1 Çinko Okzalate Dihidratların X-Işını Kırınım Analizleri

Mekanik karıştırma sonucu elde edilen ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalate dihidratların toz halindeki numunelerinden, Philips 1820 marka cihaz yardımıyla $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54056$) monokromatik X-ışını kullanılarak X-ışını kırınımı analizleri elde edildi. Cihazdaki pik bulma programından elde edilen X-ışını kırınımı verileri ASTM kartları ile kıyaslanarak çinko okzalatlardan, monoklinik yapıdaki $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko okzalate dihidrat oldukları belirlendi (Şekil 7.1, 7.2).

6.2.2 Çinko Okzalate Dihidratların Morfolojileri

Mekanik karıştırma sonucu elde edilen ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalate dihidratların morfolojik incelemeleri JEOL JSM-5410 LV marka tarama elektron mikroskopunda düşük vakumda yapıldı. Farklı büyütmelerde her ikisi için de görüntüler elde edilerek birbirleri ile kıyaslandı.

Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalate dihidrat tozlarının mekanik karıştırma ile elde edilen çinko okzalate dihidrat tozlarına göre daha belirgin bir tane oluşumu gösterdiği ve tane boyutunun da daha iri olduğu görüldü (Şekil 7.3, 7.4, 7.5, 7.6).

6.2.3 Çinko Okzalate Dihidratların Özgöl Yüzey Alanlarının Ölçümleri

Mekanik karıştırma sonucu elde edilen ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalate dihidratların özgöl yüzey alanları BET yöntemine göre (Brunauer, 1938), Micromeritics marka cihazda yapıldı. Çinko okzalate dihidrat tozlarının özgöl yüzey alanı ölçümlerinden önce, numunelerde 100°C de 1 saat süreyle gaz giderme işlemi yapıldı. Numunelerde ölçümler üçer defa tekrarlanarak ortalama değerler hesaplandı.

Her iki yöntem arasında çok büyük bir fark bulunmamasına rağmen, ultrasonik yöntem sonucu elde edilen çinko okzalate dihidratların daha iri taneli fakat gözenekli olması sebebiyle daha yüksek bir özgöl yüzey alanına sahip olduğu görüldü.

6.2.4 Çinko Okzalate Dihidratların Termal Bozunmaları

Mekanik karıştırma sonucu elde edilen ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalate dihidrat numunelerinin, hava atmosferinde 5°C/dak ısıtma hızında termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleri yardımıyla SETARAM marka termal analiz cihazında 600°C'e kadar ısıtılarak termal bozunmaları incelendi. Artan sıcaklıkla beraber ağırlık kaybı eşzamanlı olarak kaydedildi. Böylece kaç farklı reaksiyon oluştuğu, meydana gelen reaksiyonların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlendi.

Her iki yöntemle elde edilen tozların termal bozunmalarının birbirlerine çok benzer olduğu görüldü. X-ışınları kırınımı analizleri ile uyumlu olarak termal analiz sonuçları, çinko okzalatlarda, $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ bileşimine sahip çinko okzalate dihidrat olduklarını gösterdi (Şekil 7.7, 7.8, 7.9, 7.10).

6.2.5 Çinko Okzalate Dihidrat Tozlarının FTIR Analizleri

TGA, DTA ve X-ışınları analizlerini desteklemek amacıyla onlara paralel olarak çinko okzalate dihidrat numunelerinin FTIR spektrumları MATTSON 1000 marka FTIR spektrometresinde çekildi.

Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalate dihidrat numunelerinin FTIR spektrumlarının benzerlik gösterdikleri ve her ikisinin de okzalate grubunun karakteristik C-O grubu pikine sahip oldukları görüldü (Şekil 7.11, 7.12).

6.3 Çinko Okzalate Dihidrat Tozlarının Kalsinasyonu ve Uygulanan Testler

Mekanik karıştırma ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalate dihidratlar 400°C'de 1 saat süreyle laboratuvar tipi küçük muffle fırında kalsine edildi.

6.3.1 Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının X-ışını Kırınım Analizleri

400°C'deki kalsinasyon sonucu elde edilen çinko oksit tozlarının X-ışını kırınımı incelemeleri RIGAKU d-max modeli X-ışını difraktometresinde yapıldı.

Elde edilen sonuçlar ASTM çinko oksit kartındaki verilerle karşılaştırılarak, kalsinasyon sonucu elde ettiğimiz tozun, heksagonal yapıda ZnO bileşimine sahip çinko oksit tozu olduğu belirlendi (Şekil 7.13, 7.14).

6.3.2 Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının Morfolojileri

Mekanik karıştırma ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalit dihidratların 400°C'deki 1 saat kalsinasyonu sonunda elde edilen çinko oksit tozlarının morfolojik incelemeleri JEOL JSM-5410 LV marka tarama elektron mikroskopunda düşük vakumda yapıldı.

Ultrasonik yöntemle elde edilmiş çinko oksit tozlarında da, çinko okzalit dihidrat tozlarındaki gibi daha belirgin ve mekanik yöntemle elde edilen tozlara göre daha iri bir tane boyutu gözlemlendi. Ultrasonik yöntemle elde edilen tozda biraz daha fazla olmakla birlikte her iki yöntemle elde edilen tozda da gözenekli bir yapı görüldü (Şekil 7.15, 7.16, 7.17, 7.18, 7.19, 7.20).

6.3.3 Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının Özgül Yüzey Alanları

Mekanik karıştırma ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalit dihidratların 400°C'deki 1 saat kalsinasyonu sonunda elde edilen çinko oksit tozlarının özgül yüzey alanı ölçümleri BET yöntemine göre (Brunauer, 1938), Micromeritics marka cihazda yapıldı. Çinko oksit tozlarının özgül yüzey alanı ölçümlerinden önce, numunelerde 100°C de 1 saat süreyle gaz giderme işlemi yapıldı. Numunelerde ölçümler üçer defa tekrarlanarak ortalama değerler hesaplandı.

Her iki yöntem arasında yine çok büyük bir fark bulunmamasına rağmen, ultrasonik yöntem sonucu elde edilen çinko oksitlerin daha iri taneli fakat gözenekli olması sebebiyle daha yüksek bir özgül yüzey alanına sahip olduğu görüldü.

6.3.4 Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının Termal Bozunmaları

Mekanik karıştırma sonucu elde edilen ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalit dihidrat tozlarının kalsinasyon sonucu çinko oksit tozlarına dönüştüğünden emin olmak için termal bozunmaları hava atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızında termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleriyle SETARAM marka termal analiz cihazında 800°C'e kadar yapıldı.

Elde edilen verilerde endotermik veya ekzotermik bir reaksiyon gözlenmediğinden ZnO'e dönüşümün tamamlandığı sonucuna varıldı (Şekil 7.21, 7.22).

6.3.5 Kalsine Edilmiş Çinko Oksit Tozlarının FTIR Analizleri

TGA, DTA ve X-ışınları analizlerini desteklemek amacıyla onlara paralel olarak kalsinasyon sonucu elde edilen çinko oksit numunelerinin FTIR spektrumları MATTSON 1000 marka FTIR spektrometresinde çekildi.

Çinko okzalat dihidrat numunesinden alınan FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında, çinko oksitten alınan FTIR spektrumları organik bozunmanın meydana geldiğini gösterdi (Şekil 7.23, 7.24).

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

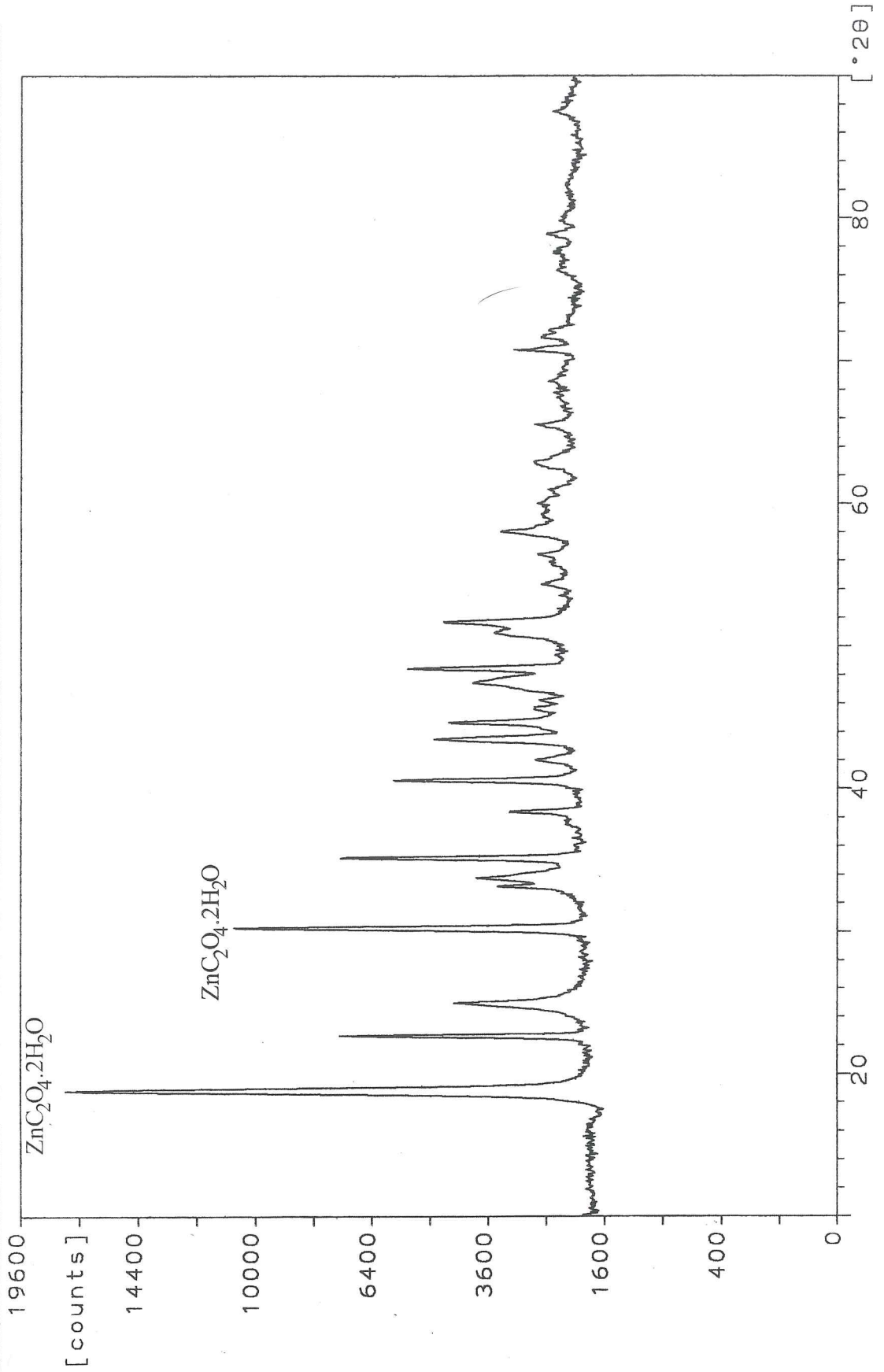
7.1 Çinko Okzalat Dihidratların X-Işını Kırınım Analiz Sonuçları

Mekanik ve ultrasonik karıştırma sonucu çöktürülen çinko okzalat dihidrat tozlarının X-ışını deneylerinden elde edilen pik verileri, çinko okzalat dihidratın ASTM kartındaki değerlerle karşılaştırıldı. Yapılan inceleme sonucunda her iki yöntem sonucu çöktürülen çinko okzalatların, termal analiz neticeleriyle uyumlu olarak, monoklinik yapıdaki çinko okzalat dihidrat ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formül yapısında olduğu belirlendi. Literatürdeki X-ışını kırınım datalarıyla da uyumlu olduğu gözlemlendi. Bazı kırınım piklerinin açılarında iki yöntem arasında küçük farklılıklar olduğu görüldü. Bunun da okzalatların üretim koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mekanik ve ultrasonik karıştırma sonucu çöktürülen çinko okzalat dihidrat tozlarının X-ışını deneylerinden elde edilen pikler, Şekil 7.1 ve 7.2’de, pikleri tayin edebilmek için gerekli olan veriler Çizelge 7.1a, 7.1b, 7.2a, 7.2b’de, çinko okzalat dihidrat ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bileşiğine ait ASTM kartı da Çizelge 7.3’de verilmiştir.

Sample identification: 96470076

12-Mar-2001 15:56



Şekil 7.1 Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın X-ışını kırınım diyagramı

Çizelge 7.1a Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalit dihidratın pik bulma verileri

File: 96470076.DI

26-Feb-2001 17:14

Philips Analytical X-Ray B.V.

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: 96470076

Data measured at: 26-Feb-2001 16:48:00

Diffraction type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 50

Generator current [mA]: 20

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/12°

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.025

End angle [°2θ]: 89.965

Step size [°2θ]: 0.070

Maximum intensity: 15800.49

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.60

Number of peaks: 35

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
16.230	5.4568	5.4703	0.840	96	1739	0.6	1.33
18.765	4.7249	4.7367	0.280	15800	1781	100.0	22.47
22.610	3.9294	3.9391	0.210	5417	1884	34.3	8.43
24.930	3.5687	3.5776	0.350	2381	1945	15.1	7.77
30.225	2.9545	2.9618	0.210	9216	1910	58.3	10.00
33.145	2.7006	2.7073	0.210	1521	1936	9.6	1.89
33.715	2.6562	2.6628	0.210	1858	1936	11.8	1.47
35.115	2.5535	2.5598	0.210	5550	1954	35.1	7.94
38.360	2.3446	2.3504	0.210	1211	1971	7.7	2.06
40.520	2.2244	2.2300	0.210	3956	1980	25.0	5.44
41.980	2.1504	2.1557	0.280	718	1989	4.5	1.31
43.420	2.0824	2.0875	0.280	2830	1998	17.9	5.75
44.580	2.0308	2.0359	0.210	2500	1998	15.8	2.98
45.600	1.9877	1.9927	0.280	702	2007	4.4	1.31
46.195	1.9635	1.9684	0.210	620	2007	3.9	0.73
47.420	1.9156	1.9204	0.420	1918	2016	12.1	5.05
48.400	1.8791	1.8838	0.280	3411	2025	21.6	9.33
50.835	1.7946	1.7991	0.350	1340	2034	8.5	2.36
51.670	1.7676	1.7720	0.280	2550	2043	16.1	5.37
54.355	1.6864	1.6906	0.280	520	2061	3.3	0.81
56.390	1.6303	1.6344	0.210	586	2070	3.7	0.63
58.025	1.5882	1.5922	0.280	1289	2079	8.2	1.98
60.115	1.5379	1.5417	0.420	493	2088	3.1	1.39
60.990	1.5179	1.5217	0.280	388	2098	2.5	0.75

Çizelge 7.1b Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalit dihidratın pik bulma verileri

File: 96470076.DI

26-Feb-2001 17:14

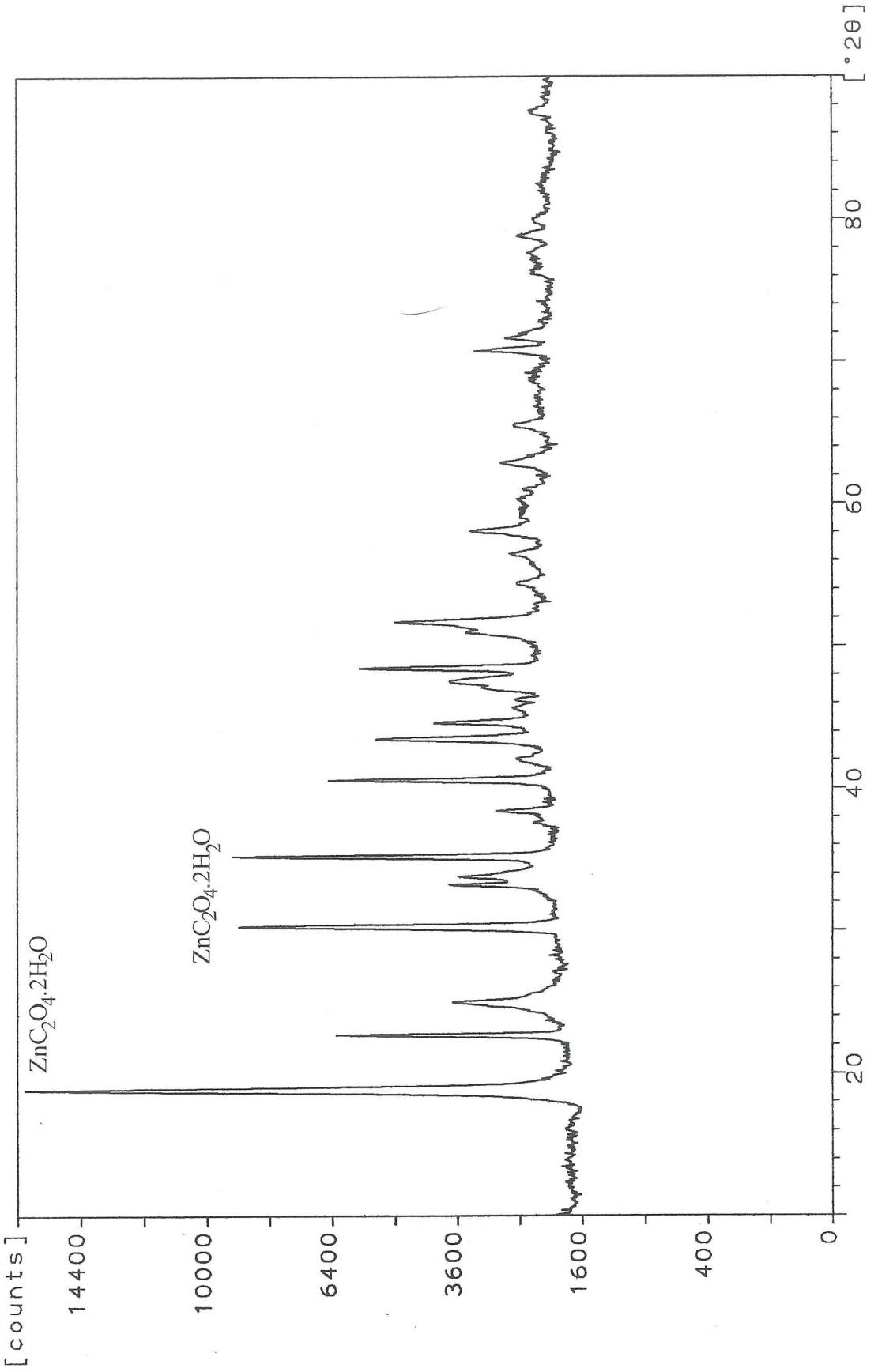
Philips Analytical X-Ray B.V.

PC-APD, Diffraction software

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
62.915	1.4760	1.4797	0.280	615	2107	3.9	0.86
65.475	1.4244	1.4279	0.280	462	2134	2.9	1.36
68.520	1.3683	1.3717	0.420	250	2172	1.6	1.58
70.725	1.3309	1.3343	0.210	1005	2116	6.4	1.05
71.640	1.3162	1.3194	0.280	506	2098	3.2	1.31
72.105	1.3088	1.3121	0.210	388	2088	2.5	0.92
76.285	1.2472	1.2503	0.560	282	2025	1.8	0.81
77.675	1.2283	1.2313	0.560	296	2043	1.9	1.16
78.895	1.2123	1.2153	0.280	449	2061	2.8	1.07
79.855	1.2002	1.2031	0.560	174	2079	1.1	0.97
87.450	1.1144	1.1172	0.210	296	2052	1.9	0.81

Sample identification: 95440019

12-Mar-2001 15:57



Şekil 7.2 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın X-ışını kırınım diyagramı

Çizelge 7.2a Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidratın pik bulma verileri

File: 95440019.DI

26-Feb-2001 16:44

Philips Analytical X-Ray B.V.

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: 95440019

Data measured at: 26-Feb-2001 16:18:00

Diffraction type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 50

Generator current [mA]: 20

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/12°

Receiving slit: 0.2

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 10.025

End angle [°2θ]: 89.965

Step size [°2θ]: 0.070

Maximum intensity: 14810.89

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.60

Number of peaks: 36

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
16.420	5.3941	5.4075	0.840	71	1681	0.5	0.79
18.765	4.7249	4.7367	0.280	14811	1739	100.0	23.28
22.625	3.9268	3.9366	0.280	4449	1840	30.0	16.07
24.945	3.5666	3.5755	0.350	1747	1945	11.8	5.34
30.215	2.9554	2.9628	0.210	7310	1918	49.4	8.41
33.155	2.6998	2.7065	0.210	1849	1927	12.5	2.36
33.735	2.6547	2.6613	0.210	1656	1936	11.2	1.42
35.135	2.5520	2.5584	0.210	7362	1936	49.7	9.32
37.480	2.3976	2.4035	0.210	256	1954	1.7	0.91
38.350	2.3452	2.3510	0.280	930	1954	6.3	3.02
40.535	2.2237	2.2292	0.210	4556	1962	30.8	5.97
42.020	2.1484	2.1538	0.490	586	1971	4.0	2.84
43.440	2.0814	2.0866	0.280	3364	1971	22.7	8.43
44.575	2.0310	2.0361	0.210	2098	1980	14.2	2.62
45.595	1.9879	1.9929	0.210	581	1989	3.9	0.81
46.220	1.9625	1.9674	0.140	581	1989	3.9	2.14
46.970	1.9329	1.9377	0.210	1069	1989	7.2	0.75
47.510	1.9122	1.9169	0.420	1764	1989	11.9	5.72
48.410	1.8787	1.8834	0.210	3721	1998	25.1	4.85
50.905	1.7923	1.7968	0.280	1414	2007	9.5	1.43
51.680	1.7673	1.7717	0.280	2862	2007	19.3	5.07
54.385	1.6856	1.6898	0.350	520	2025	3.5	1.68
56.385	1.6304	1.6345	0.280	600	2034	4.1	0.96
58.040	1.5878	1.5918	0.280	1325	2043	8.9	2.38

Çizelge 7.2b Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın pik bulma verileri

File: 95440019.DI

26-Feb-2001 16:44

Philips Analytical X-Ray B.V.

PC-APD, Diffraction software

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
60.255	1.5347	1.5385	0.420	458	2052	3.1	0.90
60.975	1.5182	1.5220	0.210	400	2052	2.7	0.94
62.835	1.4777	1.4814	0.280	751	2061	5.1	1.30
65.470	1.4245	1.4280	0.420	480	2116	3.2	2.55
68.575	1.3673	1.3707	0.700	135	2162	0.9	0.88
70.780	1.3300	1.3334	0.350	924	2107	6.2	4.62
71.635	1.3163	1.3195	0.210	645	2088	4.4	0.85
76.265	1.2475	1.2506	0.420	253	2043	1.7	0.67
77.745	1.2274	1.2304	0.560	253	2052	1.7	0.93
78.835	1.2131	1.2161	0.350	480	2061	3.2	1.62
79.965	1.1988	1.2018	0.420	213	2070	1.4	1.85
87.525	1.1137	1.1164	0.420	279	2052	1.9	0.94

Çizelge 7.3 ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bileşiğine ait ASTM kartı

25-1029					Wavelength= 1.54056				
α- $\text{C}_2\text{O}_4/\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					d Å	Int	h	k	l
Zinc Oxalate Hydrate					4.77000	100	2	0	2
					3.93000	20	0	0	2
					3.60000	35	1	1	2
					3.11000	1	3	1	1
					2.95300	60	4	0	2
					2.74100	1	3	1	3
					2.70200	5	0	2	0
					2.65900	35	1	1	3
					2.63600	8	1	1	2
					2.55600	25	0	2	1
					2.41200	1	2	0	4
					2.38300	3	4	0	4
					2.35000	6	2	2	2
					2.25300	2	3	1	4
					2.22600	30	0	2	2
					2.14700	9	5	1	3
					2.09100	13	2	2	3
					2.07500	11	2	2	1
					2.04600	5	1	1	4
					2.03500	18	1	1	3
					2.01300	3	3	1	4
					1.99200	11	4	2	2
					1.96300	3	0	0	4
					1.93700	4	4	2	3
					1.92500	19	4	2	1
					1.89900	15	6	0	2
					1.88000	25	0	2	3
					1.84700	5	3	1	5
					1.81800	2	3	1	2
					1.79900	13	2	2	4
					1.78700	9	4	2	4
					1.76800	20	1	3	0
					1.68500	6	1	3	1
					1.65000	7	4	0	6
					1.63900	2	1	1	4
					1.63000	5	3	3	2
					1.61800	13	4	0	2
					1.57400	11	4	2	1
					1.55300	14	6	2	2
					1.52500	6	2	0	6
					1.50900	2	2	0	4
					1.48300	7	6	2	5
					1.47500	3	8	0	4
					1.46500	6	6	2	1
Rad.: Fe Kα 1.9360 Filter: MonoCl d-sp:									
Cut off: Int: Diffract. I/cor.:									
Ref: Deyrieux et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 25 (1973)									
Sys: Monoclinic S.G.: C2/c (15)									
a: 11.804 b: 5.403 c: 9.921 A: 2.1847 C: 1.8362									
β: 127.7 γ: Z: 4 mp:									
Ref: Ibid., Bull. Soc. Chim. Fr.									
Dx: 2.513 Dm: SS/FOM: 3.5(-29(.023, 45)									
CAS #: 4255-07-6. Also used CoK α=1.7902. C.D. Cell:									
a=9.921, b=5.403, c=9.723, β=106.14, a/b=1.8362.									
α=1.7995, S.G.: I2/a(15). PSC: mC52. To replace 14-740.									
Mwt: 189.43. Volume[CD]: 500.63.									

©1996 ICPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

25-1029					Wavelength= 1.54056				
α- $\text{C}_2\text{O}_4/\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxalate Hydrate					18.586*	100	2	0	2
					22.606*	20	0	0	2
					24.710*	35	1	1	2
					28.680*	1	3	1	1
					30.241*	60	4	0	2
					32.642*	1	3	1	3
					33.127*	5	0	2	0
					33.679*	35	1	1	3
					33.981*	8	1	1	2
					35.079*	25	0	2	1
					37.248*	1	2	0	4
					37.718*	3	4	0	4
					38.268*	6	2	2	2
					39.984*	2	3	1	4
					40.490*	30	0	2	2
					42.049*	9	5	1	3
					43.231*	13	2	2	3
					43.582*	11	2	2	1
					44.232*	5	1	1	4
					44.484*	18	1	1	3
					44.996*	3	5	1	4
					45.497*	11	4	2	2
					46.208*	3	0	0	4
					46.863*	4	4	2	3
					47.175*	19	4	2	1
					47.860*	15	6	0	2
					48.375*	25	0	2	3
					49.296*	5	3	1	5
					50.136*	2	3	1	2
					50.703*	15	2	2	4
					51.068*	9	4	2	4
					51.657*	20	1	3	0
					54.405*	6	1	3	1
					55.658*	7	4	0	6
					56.065*	2	1	1	4
					56.402*	5	3	3	2
					56.858*	13	4	0	2
					58.599*	11	4	2	1
					59.471*	14	6	2	2
					60.676*	6	2	0	6
					61.389*	2	2	0	4
					62.585*	7	6	2	5
					62.963*	3	8	0	4
					63.443*	6	6	2	1
Rad.: Fe Kα 1.9360 Filter: MonoCl d-sp:									
Cut off: Int: Diffract. I/cor.:									
Ref: Deyrieux et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 25 (1973)									
Sys: Monoclinic S.G.: C2/c (15)									
a: 11.804 b: 5.403 c: 9.921 A: 2.1847 C: 1.8362									
β: 127.7 γ: Z: 4 mp:									
Ref: Ibid., Bull. Soc. Chim. Fr.									
Dx: 2.513 Dm: SS/FOM: 3.5(-29(.023, 45)									
CAS #: 4255-07-6. Also used CoK α=1.7902. C.D. Cell:									
a=9.921, b=5.403, c=9.723, β=106.14, a/b=1.8362.									
α=1.7995, S.G.: I2/a(15). PSC: mC52. To replace 14-740.									
Mwt: 189.43. Volume[CD]: 500.63.									

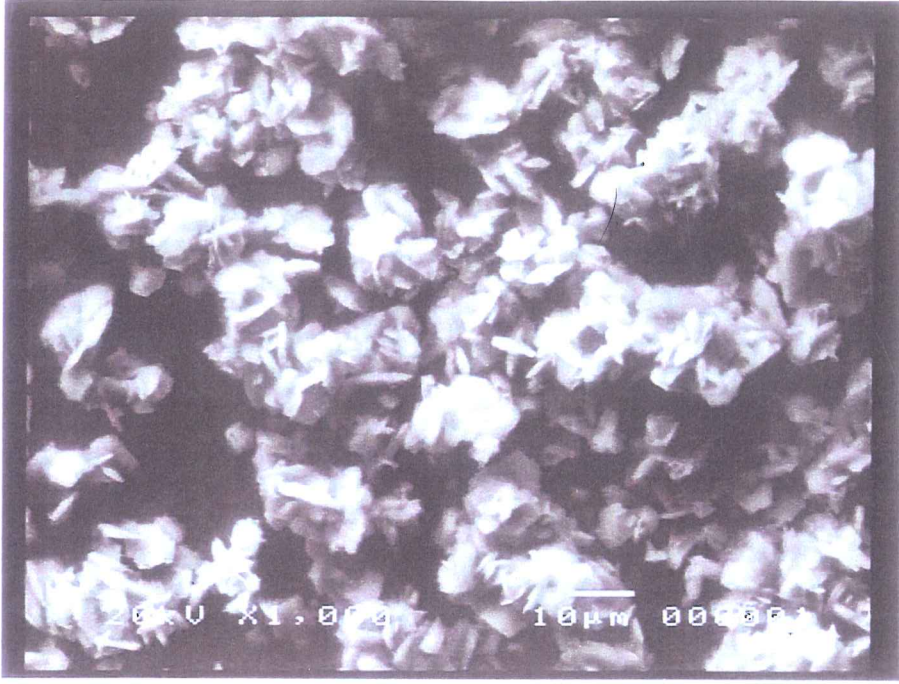
©1996 ICPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

7.2 Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının Morfolojileri

Mekanik ve ultrasonik karıştırma sonucu öktürölen çinko okzalat dihidrat tozlarının SEM fotoğrafları Şekil 7.3, 7.4, 7.5 ve 7.6’da görölmektedir. İki yöntem arasında tozların morfoloji ve boyutlarında farklılıklar olduğı gözlemlendi. Bu da ultrasonik yöntemin tozların morfolojisi ve boyutları üzerine etki ettiğini göstermektedir.

Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidrat tozlarının SEM fotoğraflarından, tanelerin plakamsı şekilli ve birbirine yapışık toz tanecik kümeleri şeklinde toplanmış halde olduğı göröldü. Bu kümelenme ZnO özellikleri (presleme, akıcılık, toz yoğunluğu, sinterleme vs.) üzerine etki edecektir.

Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidrat tozlarının SEM fotoğraflarında ise, tane oluşumunun daha belirgin, şeklinin piramidimsi ve yapının kısmen gözenekli olduğı göröldü.



Şekil 7.3 Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın SEM fotoğrafı



Şekil 7.4 Mekanik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı



Şekil 7.5 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın SEM fotoğrafı



Şekil 7.6 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidratın farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı

Mekanik karıştırma sonucu ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalatt dihidratların BET yöntemine göre ölçülen özgül yüzey alanları; ultrasonik karıştırma sonucunda 0,8 m²/g, mekanik karıştırma sonucunda ise 0,7 m²/g bulundu. Aralarında çok büyük bir fark olmamasına karşın ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen tozların diğer yöntemle elde edilen tozlara göre daha yüksek bir özgül yüzey alanına sahip olduğu görüldü. SEM fotoğraflarından elde edilen sonuçlara göre daha iri taneli olmasına rağmen daha yüksek yüzey alanına sahip olan, ultrasonik karıştırma ile elde edilmiş tozun daha gözenekli olduğu görülmektedir.

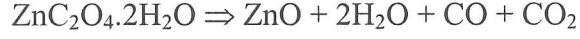
7.4 Çinko Okzalatt Dihidratların Termal Bozunmaları

Mekanik karıştırma sonucu ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalatt dihidratların hava atmosferinde elde edilen diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri Şekil 7.7 ve 7.8’de, termal bozunmalarına ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri ise Şekil 7.9 ve 7.10’da verildi. Ultrasonik ve mekanik karıştırmayla elde edilen çinko okzalatt dihidratların bozunma eğrilerinin benzerlik gösterdiği görüldü. Bu da okzalattların aynı bozunma reaksiyon kademelerine sahip olduklarını göstermektedir. Yapılan stokiyometrik ve termogravimetrik hesaplamalar bileşiğin ZnC₂O₄.2H₂O formülünde olduğunu gösterdi. Bulunan bu sonuç X-ışını kırınımı bulgularıyla da uyum içerisinde. Termal analiz incelemelerinden bozunma reaksiyonlarının aşağıdaki kademelerden oluştuğu anlaşılmaktadır.

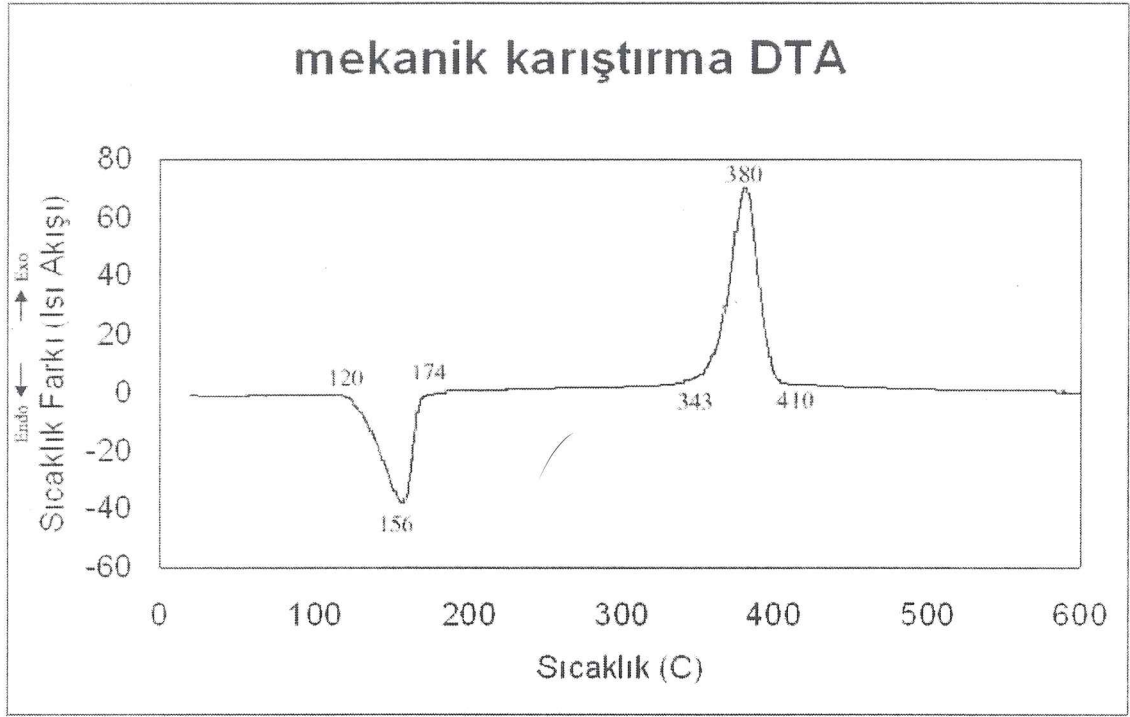


Çinko okzalatt dihidratların bozunma kademeleri aynı olmalarına rağmen dönüşüm sıcaklıklarında farklılıklar olduğu gözlemlendi. Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidrat numunesinin TG eğrilerinde görülen bozunmasında 110-172°C aralığında, mekanik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidrat numunesinin TG eğrilerinde görülen bozunmasında ise 120-166°C aralığında oluşan endotermik reaksiyon sonucu 2 mol kristale bağlı suyun kaybolduğu gözlemlendi. Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okzalatt dihidrat numunesinin

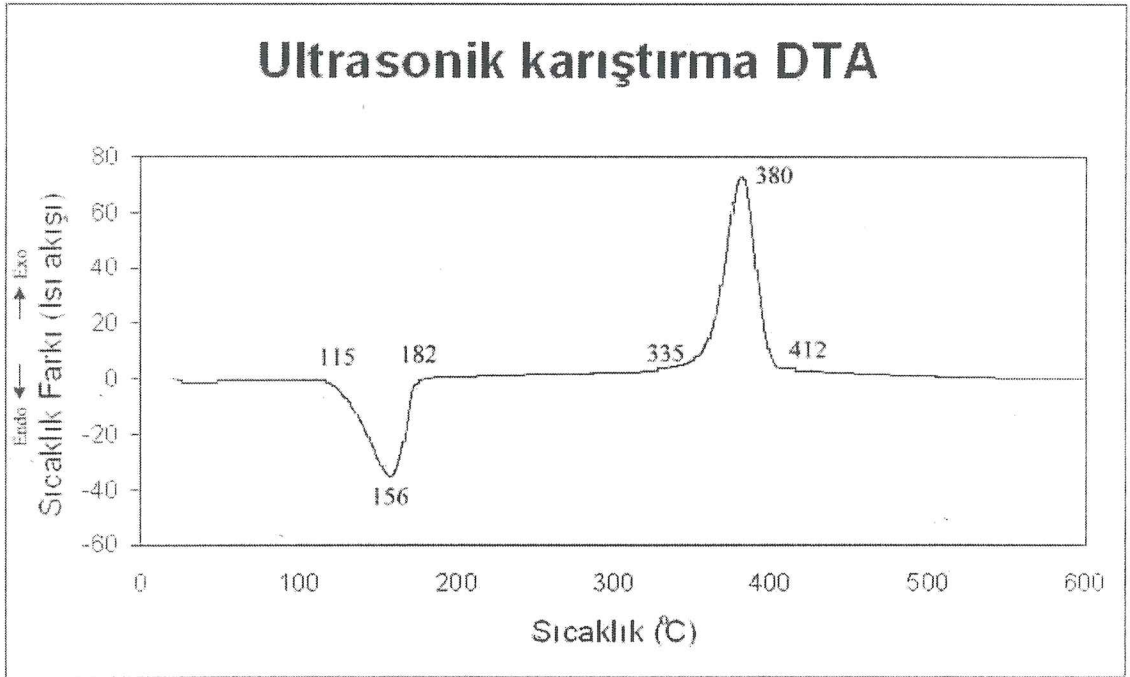
yapısındaki suyu kaybettikten sonra 335-400°C aralığında, mekanik yöntemle üretilen çinko okzalat dihidrat numunesinin de yine yapıdaki suyunu kaybettikten sonra 350-400°C aralığında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu karbonil gruplarından kurtulduğu gözlemlendi. Her iki yöntemde de 400°C civarında numunenin tamamen ZnO'e dönüştüğü görüldü. Toplam bozunma reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



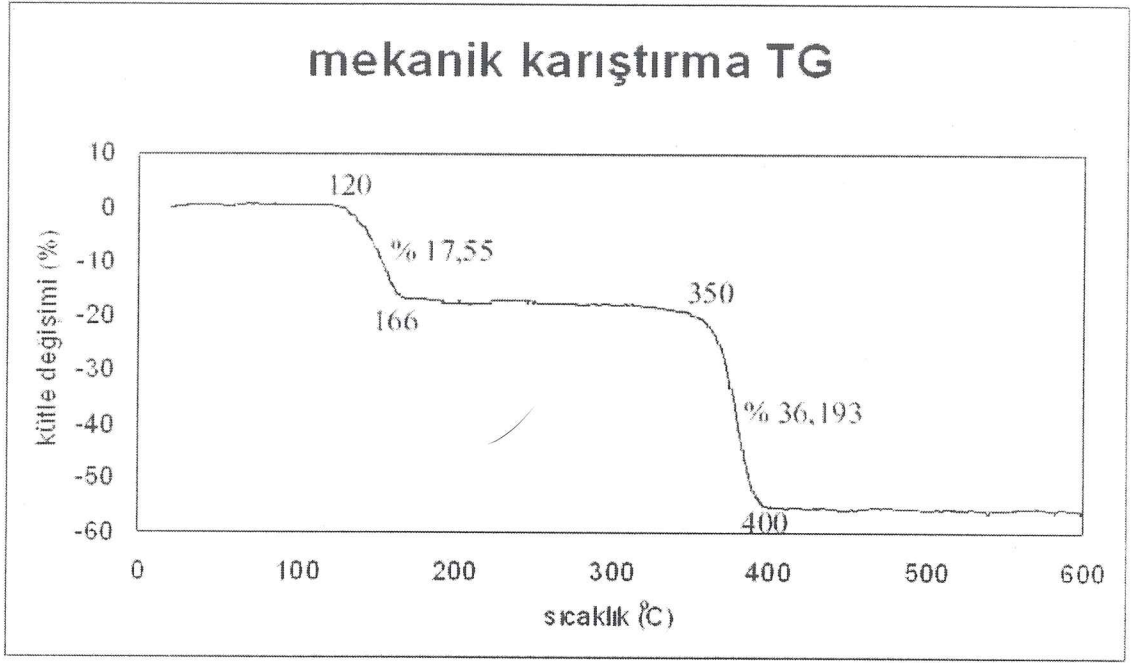
DTA eğrilerinden ultrasonik yöntemle çöktürülen çinko okzalat dihidratların bozunma reaksiyonlarının , mekanik yöntemle çöktürülen çinko okzalat dihidratlara nazaran 3-10°C kadar daha erken başlayıp bittiği görüldü. Bu da okzalat tozlarının fiziksel özelliklerinden (tane boyutu, morfoloji vs.) kaynaklanmaktadır. Ultrasonik yöntemle elde edilen tozların daha iri olmasına rağmen daha gözenekli oluşu reaksiyonların daha erken başlamasına etken olabilir.



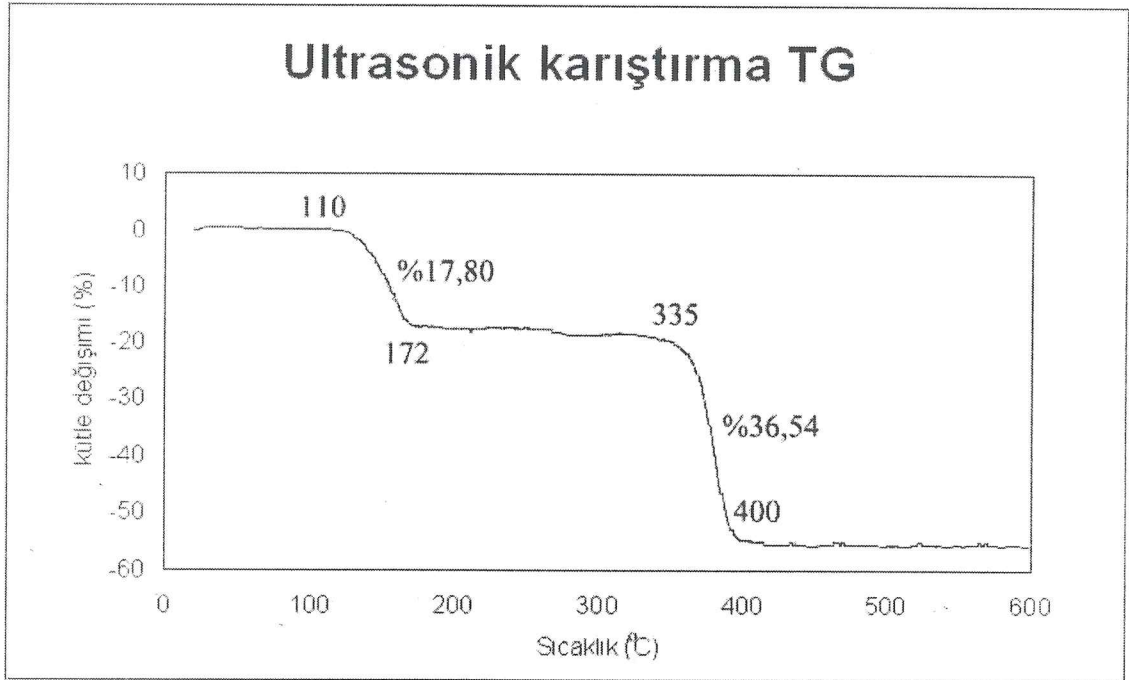
Şekil 7.7 Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA eğrileri



Şekil 7.8 Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA eğrileri



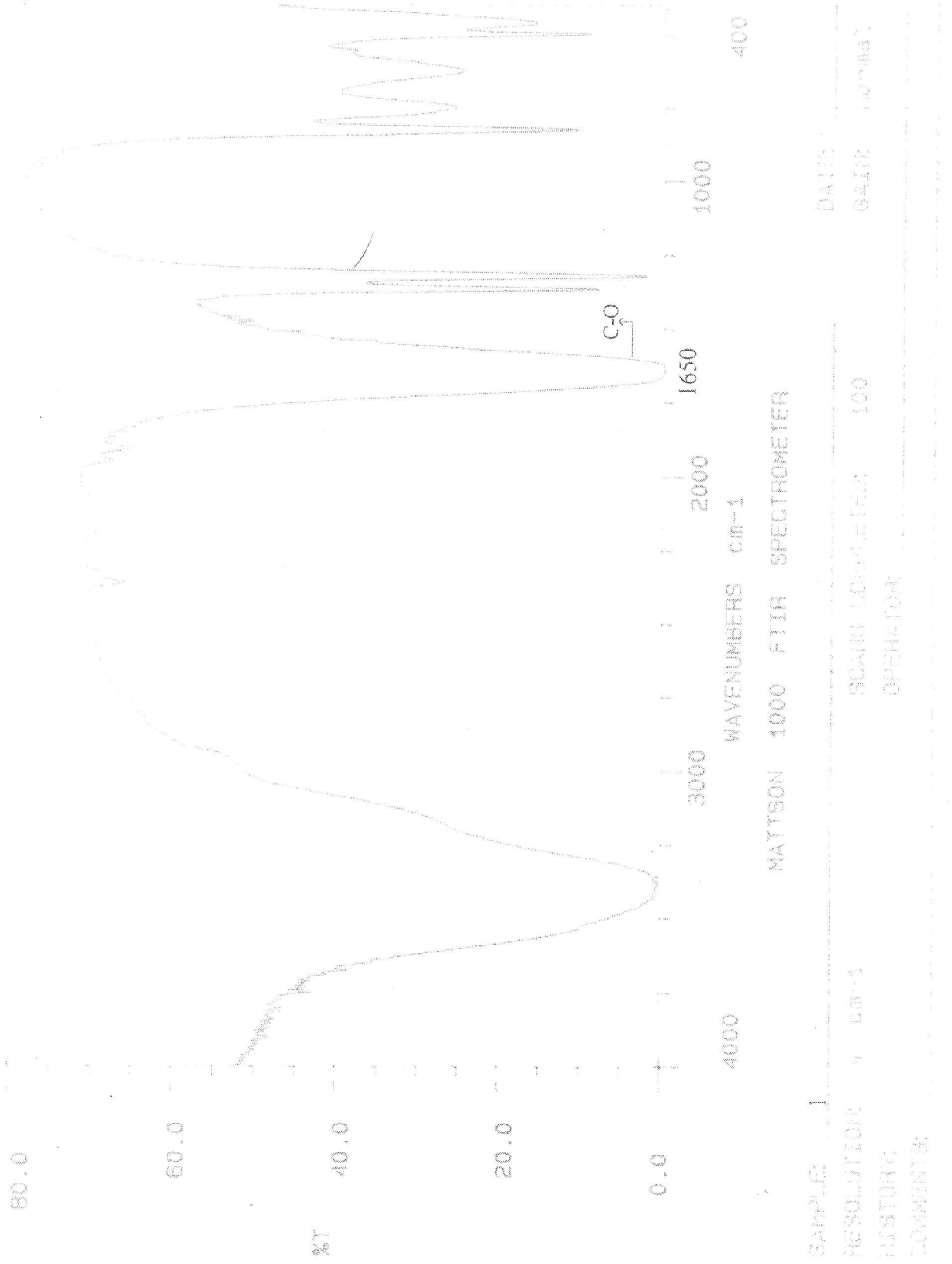
Şekil 7.9 Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait TGA eğrileri



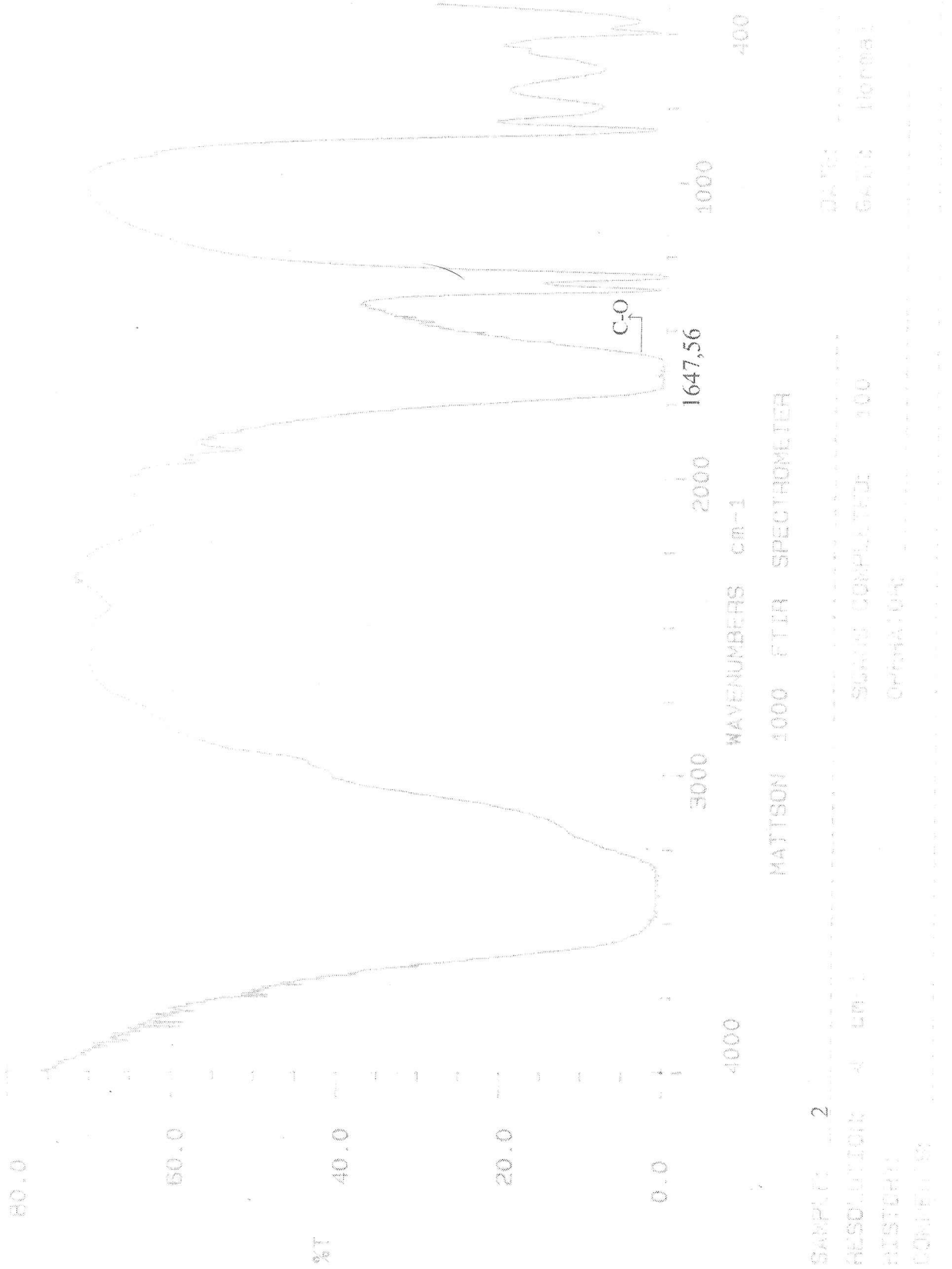
Şekil 7.10 Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidratların hava atmosferinde bozunmalarına ait TGA eğrileri

7.5 Çinko Okzalat Dihidrat Tozlarının FTIR Spektrumları

DTA, TGA ve X-ışınları analizlerini desteklemek amacıyla onlara paralel olarak çinko okzalat dihidrat numunelerinin FTIR spektrumları çekilerek incelendi. Ultrasonik ve mekanik karıştırma sonucu elde edilen çinko okzalat dihidrat numunelerinin FTIR spektrumlarının birbirlerine benzerlik gösterdikleri görüldü. Şekil 7.11, 7.12’de 1640cm^{-1} okzalat grubunun karakteristik C-O grubu piki görüldü. Bu pik her iki şekilde elde edilen okzalat tozlarının FTIR spektrumlarında da görüldüğünden, yapının çinko okzalat dihidrata dönüştüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 7.11 Mekanik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidratlardan alınmış FTIR spektrumları



Şekil 7.12 Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalrat dihidratlardan alınmış FTIR spektrumları

7.6 Çinko Oksit Tozlarının X-Işını Kırınımı Analiz Sonuçları

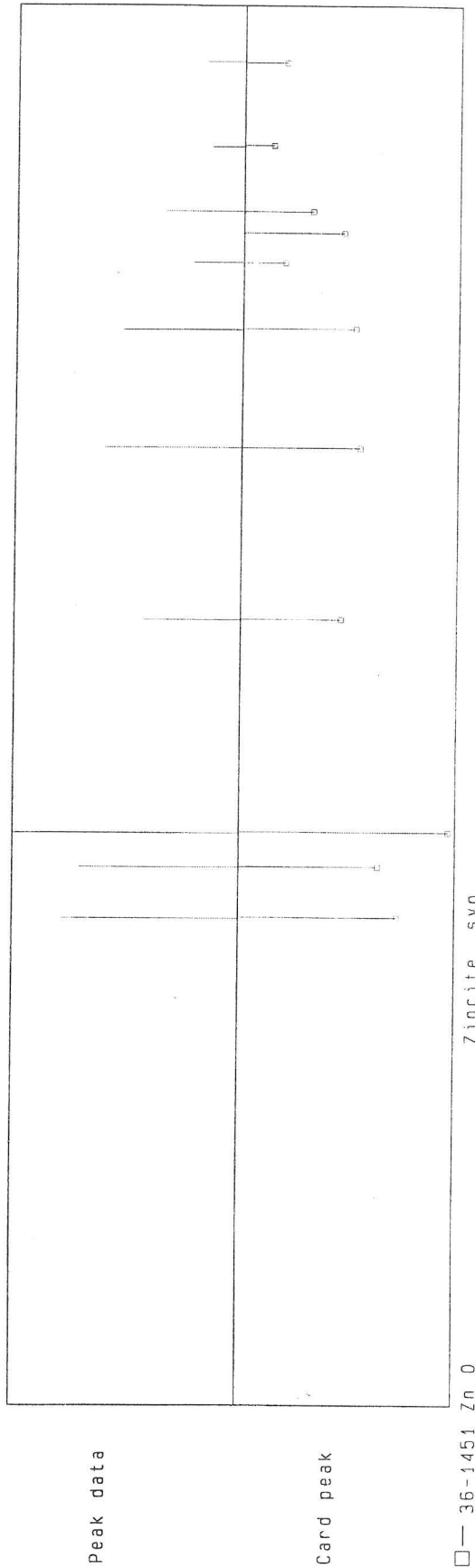
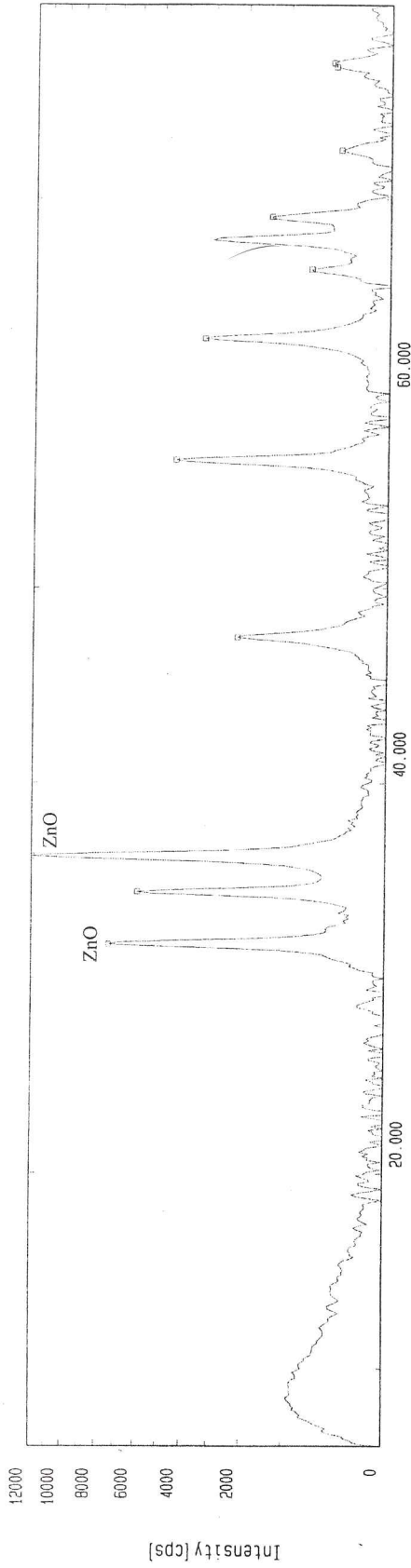
Her iki yöntemle de üretilen çinko okzalat dihidrat tozlarının 400°C'de 1 saat kalsinasyonu sonucu üretilen çinko oksit tozlarının X-ışını analizleri sonunda elde edilen pikler Şekil 7.13 ve 7.14'de, pikleri tayin edebilmek için gerekli olan veriler Çizelge 7.4'de, çinko oksit (ZnO) bileşiğine ait ASTM kartı da Çizelge 7.5a, 7.5b'de verildi.

Yapılan incelemeler sonunda elde edilen bileşiğin heksagonal yapıdaki ZnO bileşimine sahip çinko oksit olduğu belirlendi. Deneyler sonucu elde edilen değerlerin literatürdeki değerlerle uyumluluk gösterdiği görüldü.

Qualitative analysis (2nd Search-match)

Data : 23-May-01 09:10

Operator : dmax



Şekil 7.13 Mekanik yöntemle üretilen çinko oksidin X-ışını kırınım diyagramı

Çizelge 7.4 Mekanik yöntemle üretilen çinko oksidin pik bulma verileri

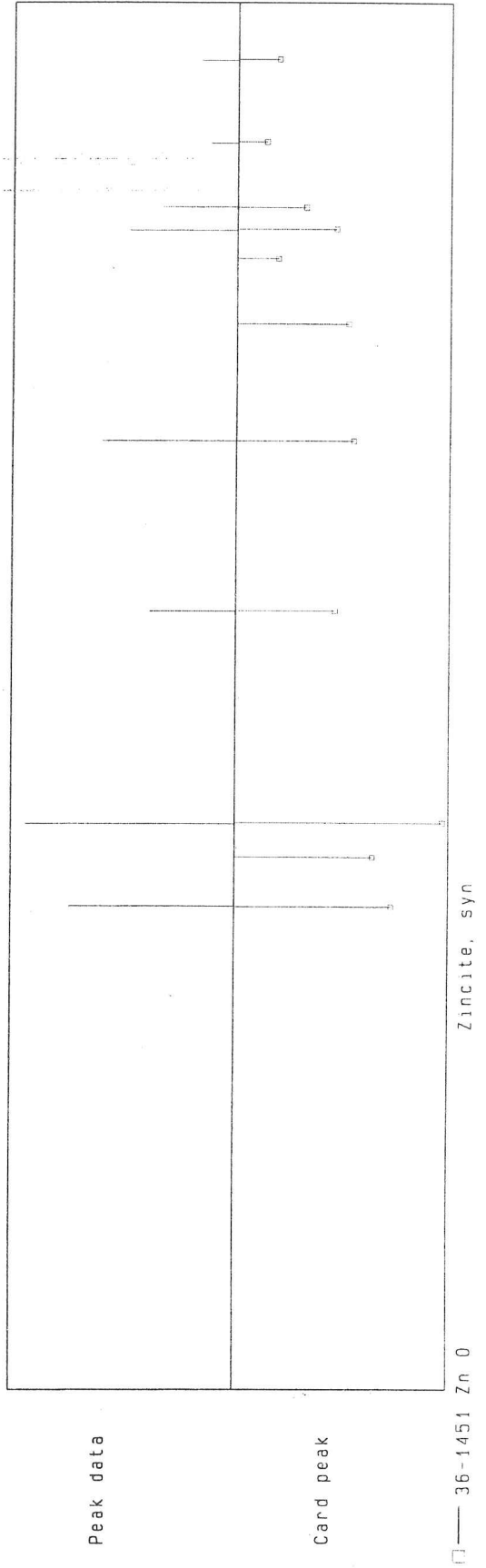
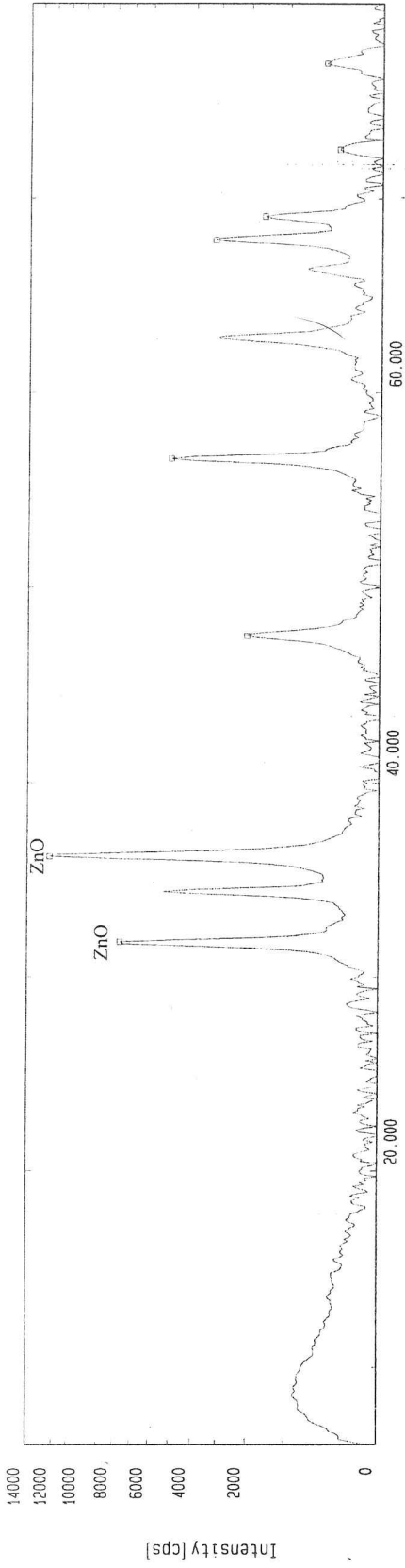
Peak search

Date : 23-May-01 09:10		Operator : dmax			
Peak No.	2Theta	FWHM	d-value	Intensity	I/I ₀
1	31.700	0.353	2.8203	7370	61
2	34.400	0.353	2.6049	5928	49
3	36.200	0.353	2.4794	11990	100
4	47.500	0.353	1.9126	2185	18
5	56.600	0.353	1.6248	4389	37
6	62.800	0.353	1.4784	3316	28
7	66.400	0.235	1.4067	610	5
8	69.100	0.471	1.3582	1392	12
9	72.500	0.235	1.3027	246	2
10	76.800	0.235	1.2401	307	3
11	77.000	0.235	1.2374	336	3

Qualitative analysis (2nd Search-match)

Data : 23-May-01 09:36

Operator : dmax



Şekil 7.14 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko oksidin X-ışını kırınım diyagramı

Çizelge 7.5a ZnO bileşiminin X-ışını kırınımı ASTM kartı

13-1451		Wavelength- 1.54056				
ZnO		d Å	Int	h	k	l
Zinc Oxide		2.81430	57	1	0	0
		2.60332	44	0	0	2
		2.47592	100	1	0	1
Zincite, syn		1.91114	23	1	0	2
Rad.: CuKα 1.5405 Filter: Graph Mono Cd-sp: Diffractometer		1.62472	32	1	1	0
Cut-off: 17.7 Int: Diffract. I/Corr:		1.47712	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		1.40715	4	2	0	0
		1.37818	23	1	1	2
		1.35825	11	2	0	1
		1.30174	2	0	0	4
		1.23801	4	2	0	2
Syst: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)		1.18162	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b:		1.09312	7	2	0	3
c: 5.20661(15) Å:		1.06384	3	2	1	0
C: 1.6021		1.04226	6	2	1	1
Z: 2 mp:		1.01595	4	1	1	4
Ref: Ibid.		.984641	2	2	1	2
		.976632	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm:		.955607	1	2	0	4
SS/POM: 27-131(.0071, 29)		.938120	3	3	0	0
2θ: 2.013 2θ: 2.029 Sign: + 2V:		.906943	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 504		.882558	4	3	0	2
		.867681	1	0	0	6
		.837033	3	2	0	5
		.829282	1	1	0	6
		.823695	2	2	1	4
		.812469	3	2	2	0

Color: Colorless

Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 °C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\alpha(I_{\text{obs}}) \sim \pm 1$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radezewski, Schlicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white, PSC: hP4. To replace 3-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.

Çizelge 7.5b ZnO bileşiminin X-ışını kırınımı ASTM kartı

36-1451		Wavelength= 1.54056				
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.769*	57	1	0	0
		34.421*	44	0	0	2
		36.252*	100	1	0	1
Zincite, syn		47.538*	23	1	0	2
		56.602*	32	1	1	0
		62.862*	29	1	0	3
Rad.: CuK α 1.5405 Filter: Graph Mono Cd-sp: Diffractometer		66.378*	4	2	0	0
Cut-off: 17.7 Int: Diffract. I/Corr:		67.961*	23	1	1	2
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		69.098*	11	2	0	1
Sys: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)		72.560*	2	0	0	4
		76.953*	4	2	0	2
		81.368*	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b:	c: 5.20661(15)A:	89.605*	7	2	0	3
	C: 1.6021	92.781*	3	2	1	0
	Z: 2 mp:	95.301*	6	2	1	1
Ref: Ibid.		98.609*	4	1	1	4
		102.942	2	2	1	2
		104.130	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm:		107.426	1	2	0	4
SS/FOM: 27-131(.0071, 29)		110.388	3	3	0	0
a ₀ : 2.013 a ₀ : 2.029 Sign: + 2V:		116.274	8	2	1	3
		121.567	4	3	0	2
		125.183	1	0	0	6
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 304		133.925	3	2	0	5
Color: Colorless		136.513	1	1	0	6
		138.505	2	2	1	4
		142.910	3	2	2	0

Color: Colorless

Peak height intensity: The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\sigma(I_{obs}) = \pm 1$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radezewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. PSC: hP4. To replace 5-664 (5) Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.

©1996 ICDD-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

7.7 Çinko Oksit Tozlarının Morfolojileri

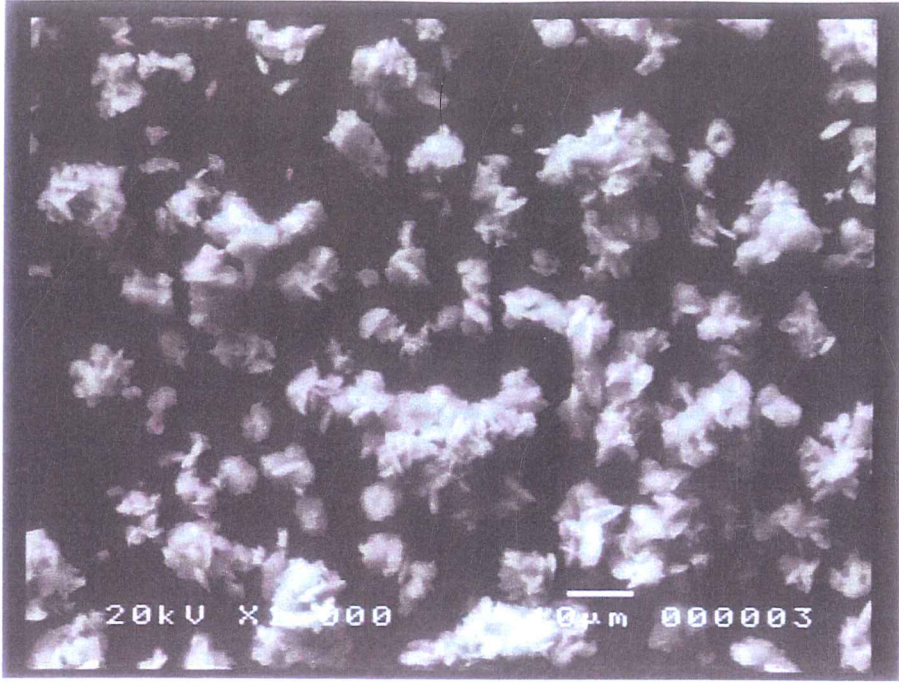
Elde edilen çinko oksit tozlarından alınan Şekil 7.15, 7.16, 7.17 ve 7.18'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında her ikisinde de tane boyutunun bir miktar azaldığı fakat tane şekillerinde okzalatlara nazaran çok büyük bir fark olmadığı gözlemlendi.

Mekanik yöntem sonucu elde edilen çinko oksit tozlarında, çinko okzalit dihidrat tozlarında olduğu gibi, tanelerin yine plakamsı şekilli ve birbirine yapışık toz tanecik kümeleri şeklinde toplanmış halde ve Şekil 7.19'da yapısının gözenekli olduğu görüldü.

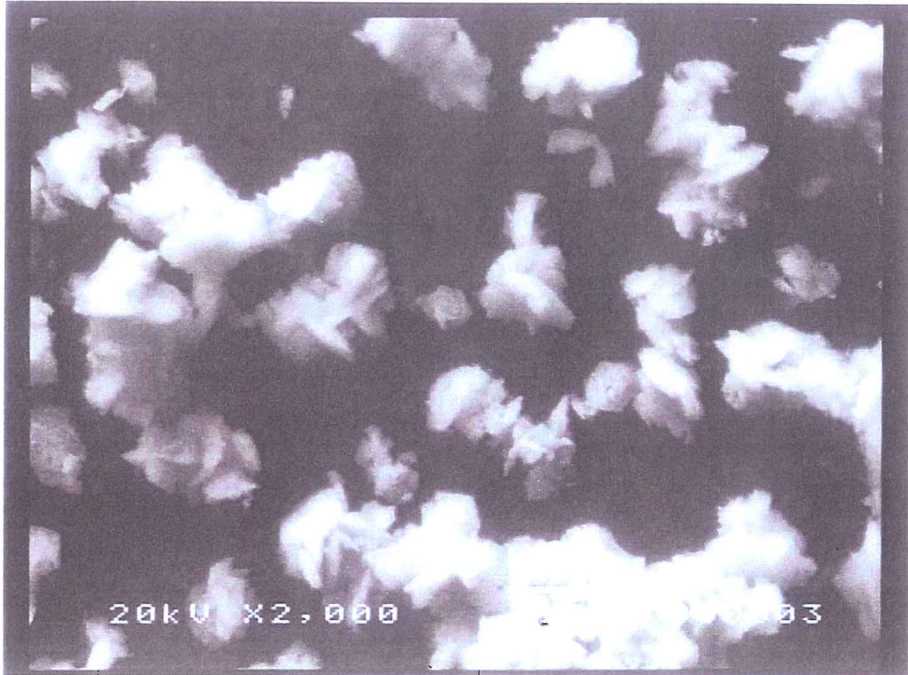
Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko oksit tozlarında da, çinko okzalit dihidrat tozlarındaki gibi tane oluşumunun belirgin, şeklinin piramidimsi ve Şekil 7.20'de yapının halen gözenekli olduğu görüldü. Bu yöntemle elde edilen çinko oksitlerde aglomerasyon görülmesine rağmen tozların birbirine tutunmadan birarada oldukları gözlemlendi.

Tek eksenli preste yapılan presleme deneylerinde aynı basınçta ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalit dihidrat ve çinko oksit tozlarının (herhangi bir katkı malzemesi ilave edilmeksizin) mekanik yöntemle elde edilen tozlara nazaran daha kolay preslenebildikleri ve presleme sonrası yapısal bütünlüklerinin korudukları görüldü.

Toz metalurjisinde de tozların akıcı, kolay preslenebilir ve yüksek ham yoğunluklu olmaları istendiğinden ultrasonik yöntemle elde edilen tozların toz metalurjisi üretim kademesinde istenen özellikleri kısmen sağladığı görüldü. Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko oksit tozlarının daha akıcı ve daha gözenekli olması hem büyük çapta klasik üretim teknikleri (lastik endüstrisi, boya endüstrisi) hem de ileri teknoloji seramiklerinde (varistörler vs.) teknolojik ve ekonomik olarak yarar sağlamaktadır. Sinterleme davranışlarını iyi yönde etkiler.



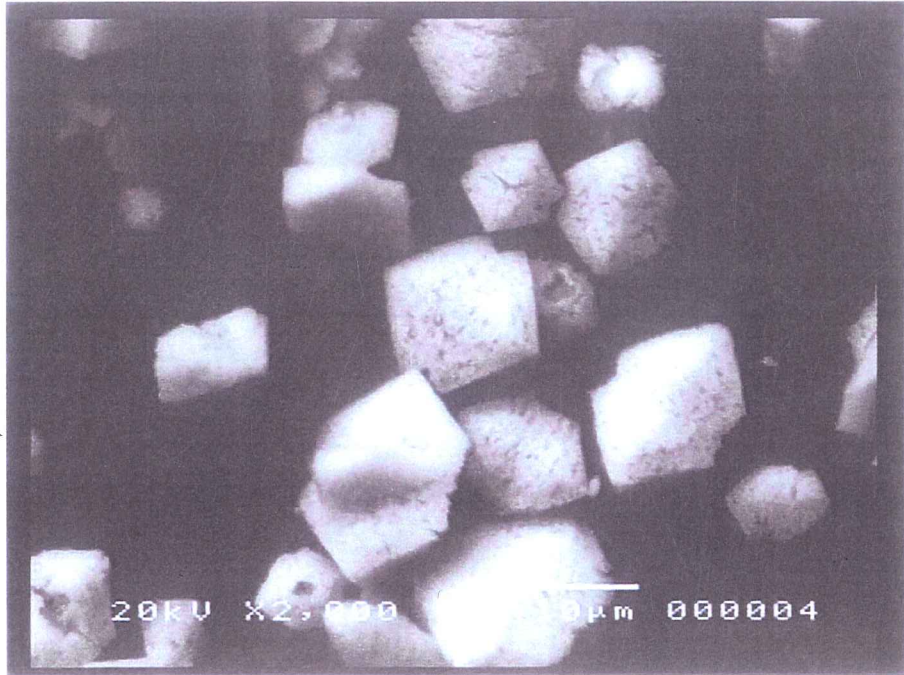
Şekil 7.15 Mekanik yöntemle üretilen çinko okside ait SEM fotoğrafı



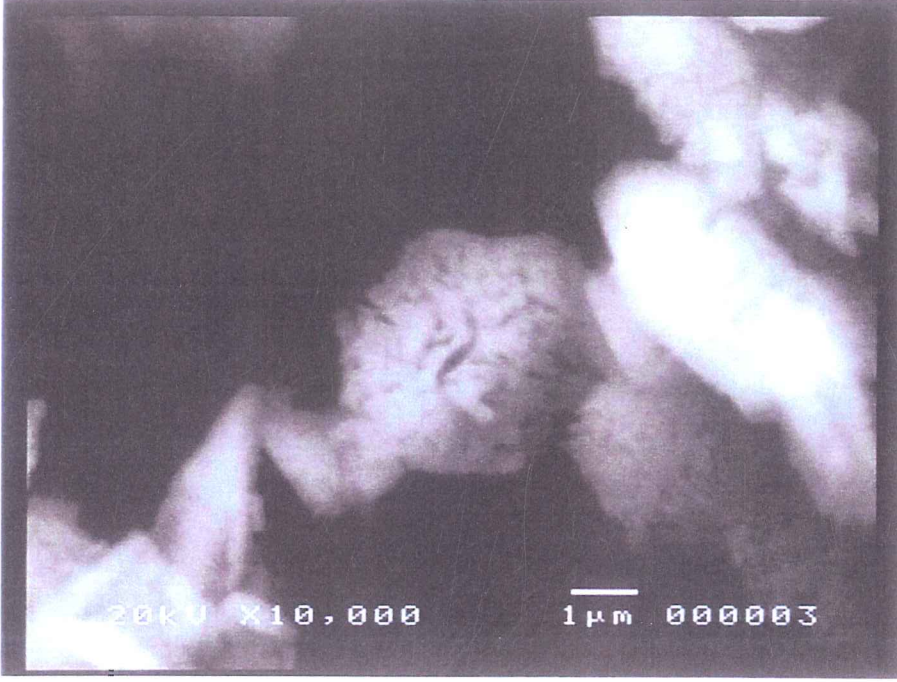
Şekil 7.16 Mekanik yöntemle üretilen çinko okside ait farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı



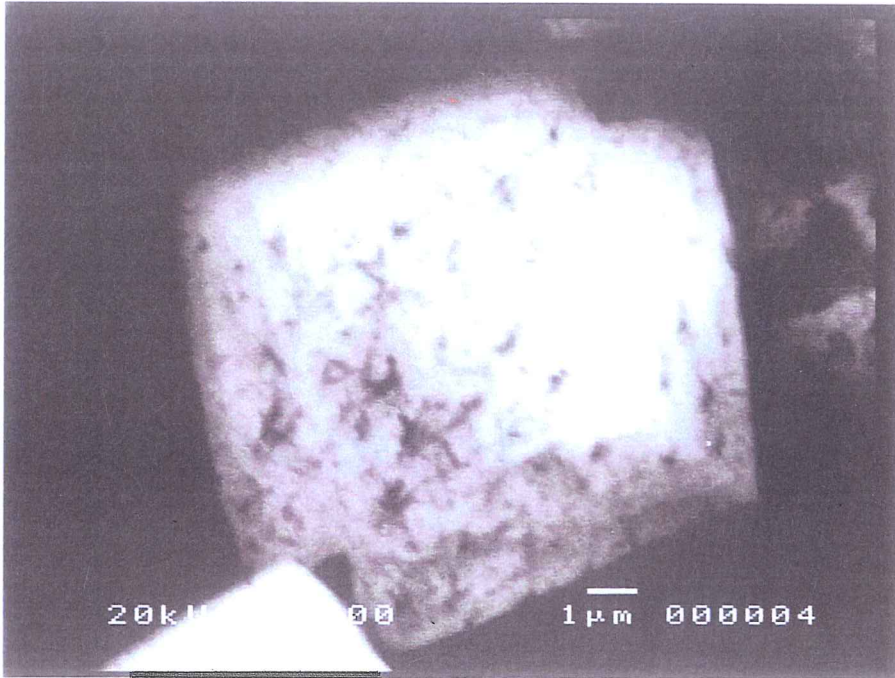
Şekil 7.17 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okside ait SEM fotoğrafı



Şekil 7.18 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko okside ait farklı büyütmedeki SEM fotoğrafı



Şekil 7.19 Mekanik yöntemle üretilen çinko oksidin poroziteli yapısını gösteren SEM fotoğrafı



Şekil 7.20 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko oksidin poroziteli yapısını gösteren SEM fotoğrafı

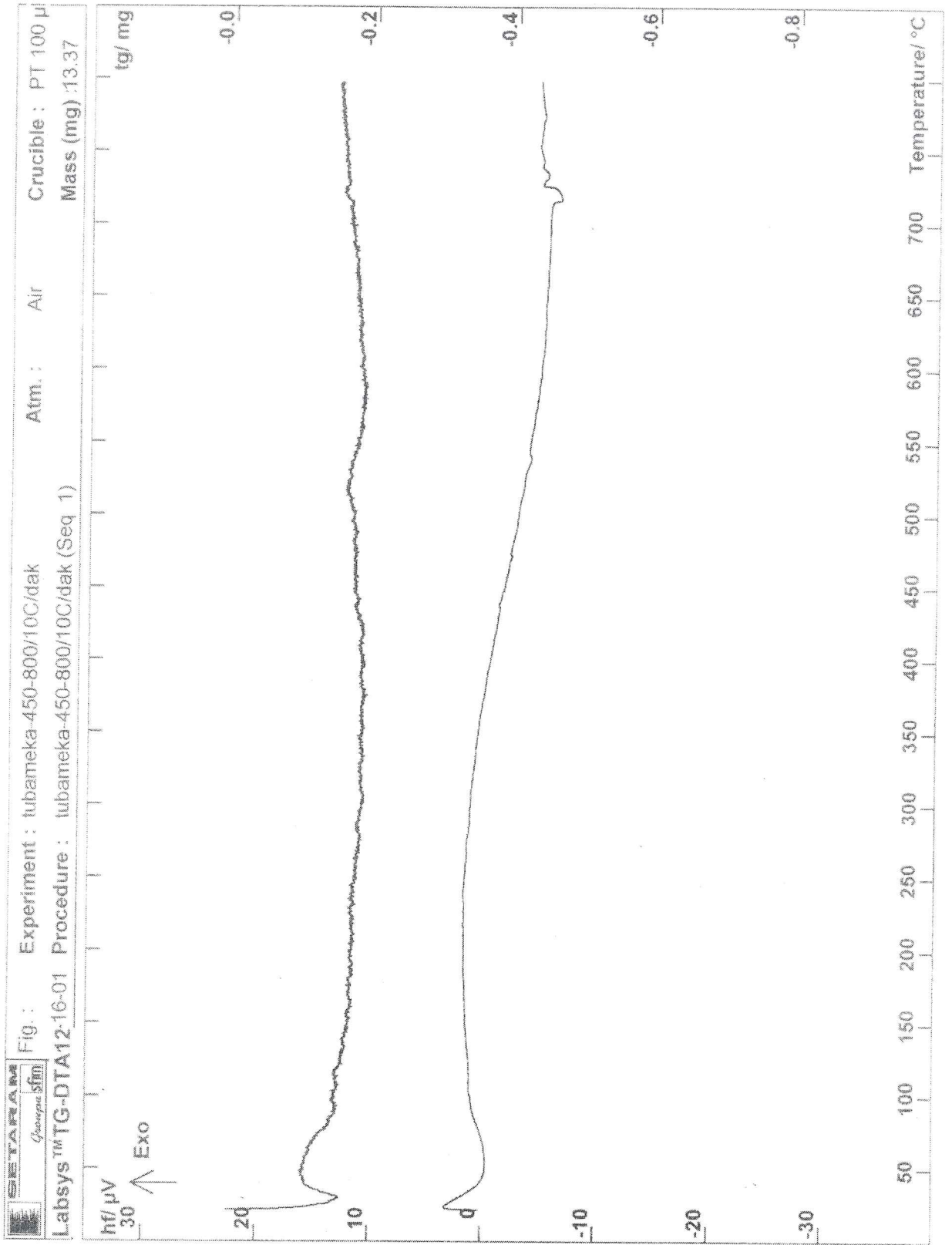
7.8 Çinko Oksit Tozlarının Özgöl Yüzey Alanları

Mekanik karıştırma sonucu ve ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko oksitlerin BET yöntemine göre ölçülen özgöl yüzey alanları; ultrasonik karıştırma sonucunda 22,6 m²/g, mekanik karıştırma sonucunda ise 21,7 m²/g bulundu. Aralarında çok büyük bir fark olmamasına karşın ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko oksit tozlarının da diğer yöntemle elde edilen tozlara göre daha yüksek bir özgöl yüzey alanına sahip olduğu görüldü.

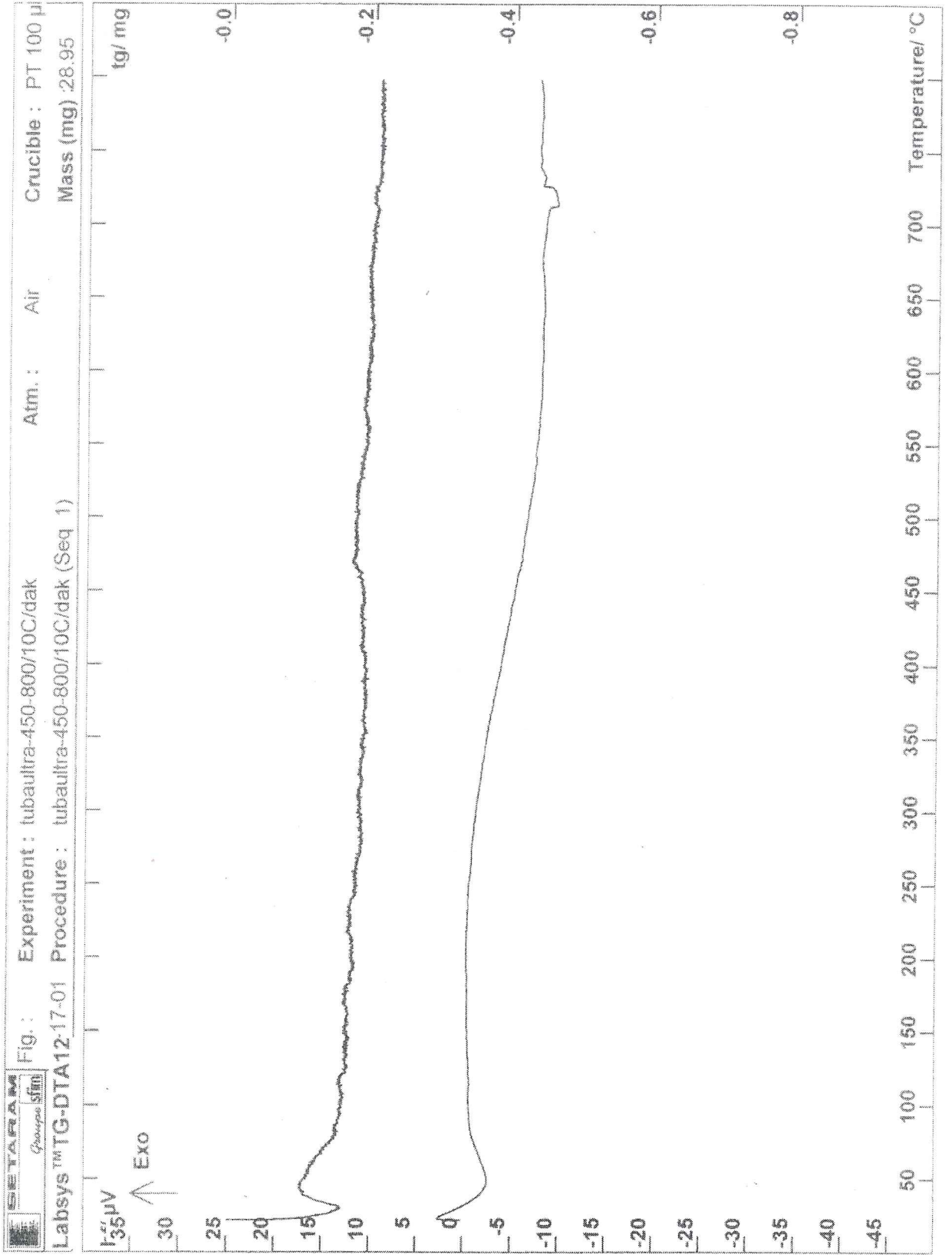
Ticari çinko oksitlerin özgöl yüzey alanlarının 2-6 m²/g civarında olduğu ve SEM fotoğrafları da dikkate alındığında, ultrasonik yöntemle elde edilen çinko oksit tozunun boyut olarak en büyük olmasına rağmen daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu, yüzey alanının artmasıyla akıcılığının ve yoğunluğunun da arttığı anlaşıldı.

7.9 Çinko Oksit Tozlarının Termal Bozunmaları

Kalsinasyon sonucu elde edilen çinko oksit tozlarının 800°C'e kadar yapılan termal analizleri sonucu elde edilen DTA ve TGA verilerinde herhangi bir endotermik veya ekzotermik pik oluşmadığı görüldü. Bu da çinko okzalat dihidrat numunesinin tamamen oksitlenerek çinko oksite dönüştüğünü göstermektedir. Kalsine edilmiş çinko oksitlere ait DTA ve TGA verileri Şekil 7.21 ve 7.22'de görülmektedir.



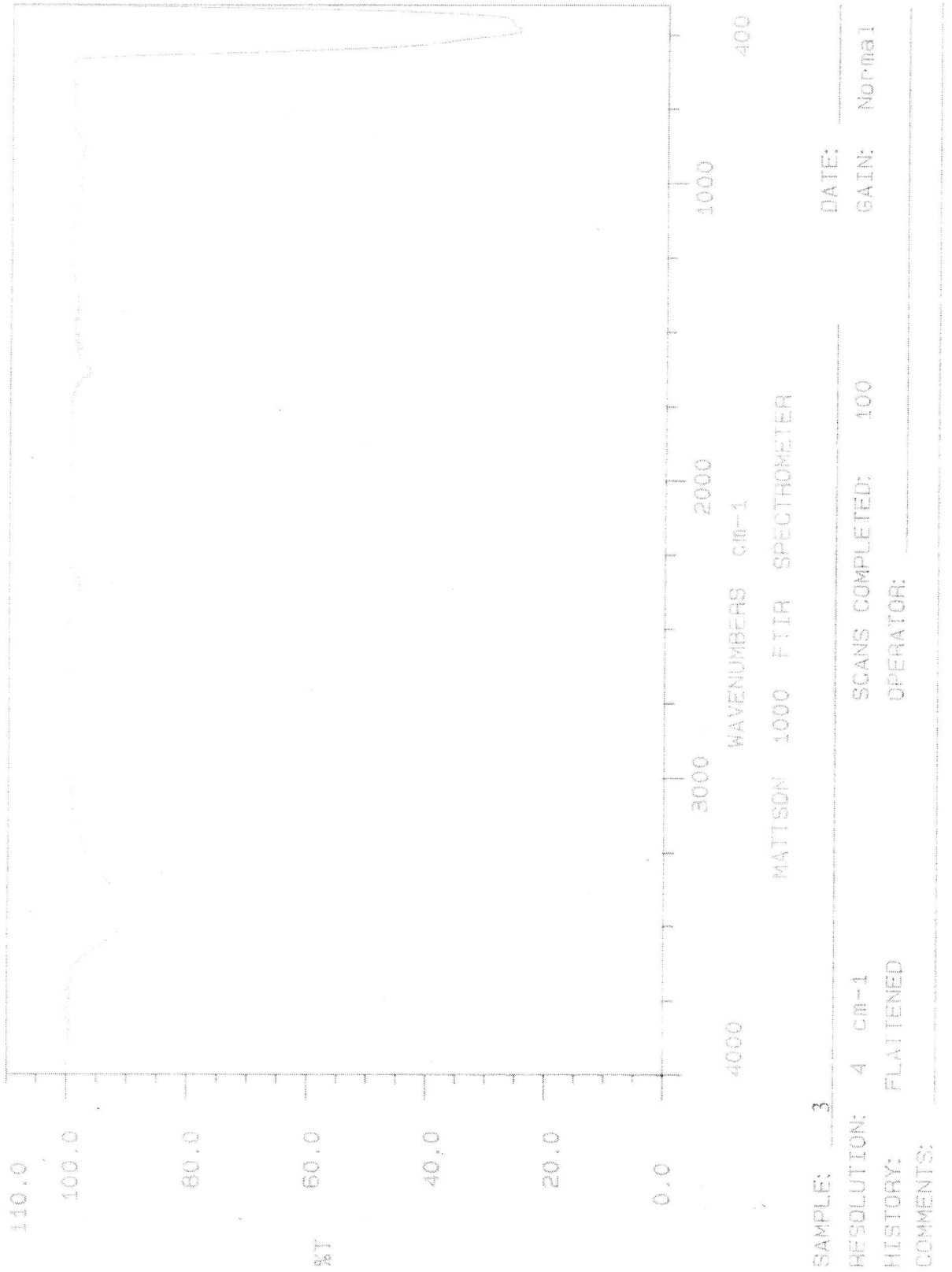
Şekil 7.21 Mekanik yöntemle elde edilen çinko oksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA-TGA eğrileri



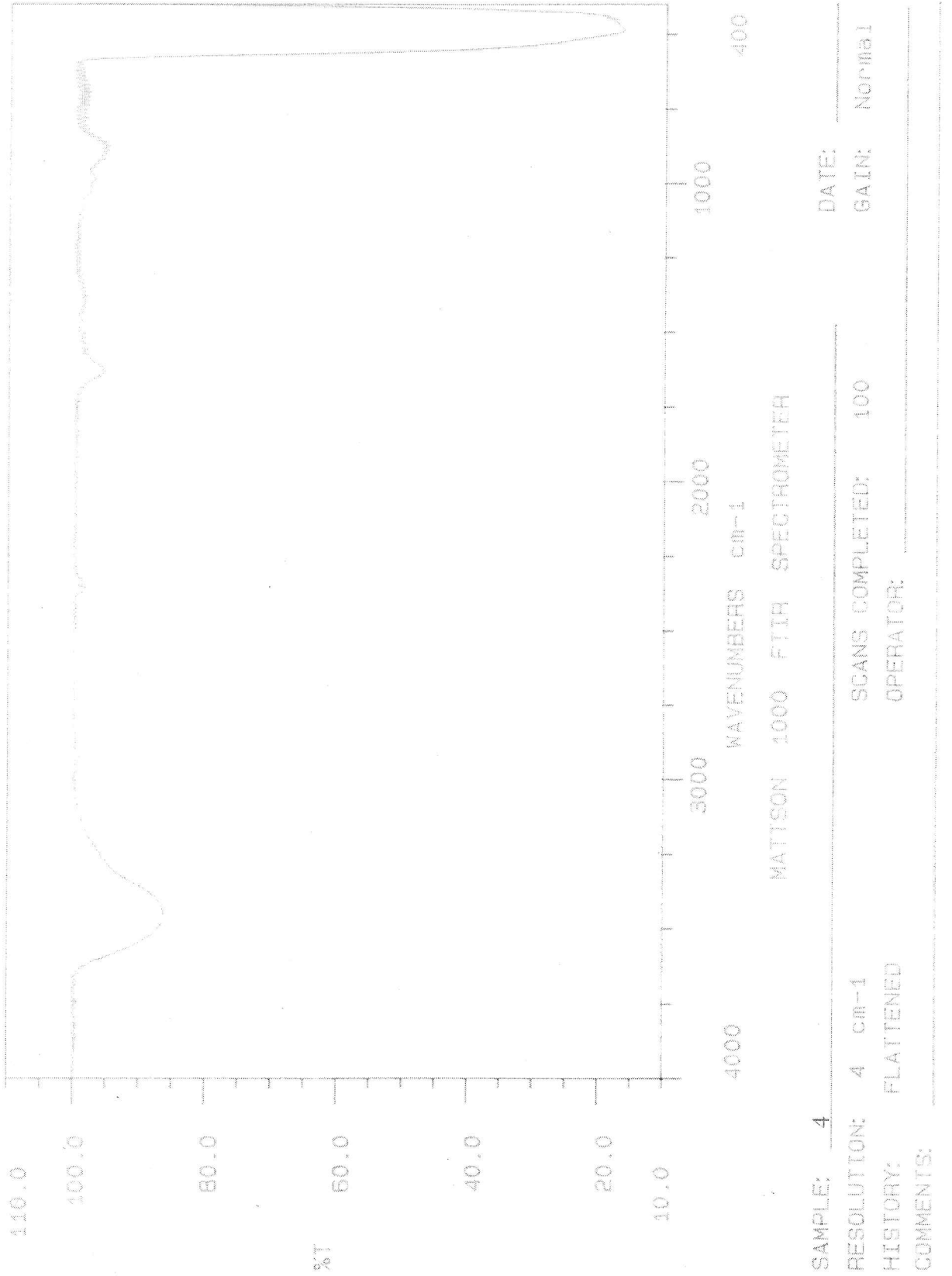
Şekil 7.22 Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko oksitlerin hava atmosferinde bozunmalarına ait DTA-TGA eğrileri

7.10 Çinko Oksit Tozlarının FTIR Spektrumları

DTA-TGA ve X-ışınları analizlerini desteklemek amacıyla onlara paralel olarak kalsinasyon sonucu oluşan çinko oksit numunelerinden çekilen FTIR spektrumları organik yapının tamamen bozulduğunu ortaya çıkardı. Bu da çinko okzalat dihidratın tamamının çinko oksite dönüştüğünü göstermiş oldu. Organik yapının tamamen bozulduğunu gösteren FTIR spektrumları Şekil 7.23, 7.24’de verildi.



Şekil 7.23 Mekanik yöntemle üretilen çinko oksitten alınmış FTIR spektrumları



Şekil 7.24 Ultrasonik yöntemle üretilen çinko oksitten alınmış FTIR spektrumları

8. GENEL SONUÇLAR

0,5 molar çinko nitrat çözeltisi içine 0,5 molar okzalik asit çözeltisi katılmış, karıştırılmış, çöktürülmüş ve daha sonra çökeltilerin kurutulması ile elde edilen çinko okzalat dihidrat 400°C'de kalsine edilerek çinko oksit elde edilmiştir. Bu araştırmada çinko oksit eldesi için karıştırma işlemi ultrasonik (35 kHz) ve mekanik (250 devir/dak) karıştırma yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

Elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- 1) Ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko oksit numunesinin ortalama tane boyutu, mekanik karıştırma sonucu elde edilen çinko oksit numunesine göre daha büyüktür.
- 2) Ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko oksit numunesinin özgül yüzey alanının yapılan testler sonucu, mekanik karıştırma sonucu elde edilene nazaran daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durumun ultrasonik yöntemle elde edilen tozun daha gözenekli olması sonucunda olduğu tespit edilmiştir.
- 3) Ultrasonik karıştırma sonucu elde edilen çinko oksit tozunun mekanik karıştırma sonucu elde edilene göre tanelerinin daha belirgin, gözenekli, şekilli olması ve tanelerin birbirine yapışık toz tanecik kümeleri şeklinde olmaması, bu tozların akıcılık özelliklerinin daha iyi olduğu sonucunu doğurmuştur.
- 4) Ultrasonik yöntemle elde edilen çinko okzalat dihidratın daha iri taneli olmasına rağmen daha gözenekli olması dolayısıyla ultrasonik yöntemle elde edilen tozda bozunma reaksiyonları tüm kademelerde mekanik yöntemle elde edilen toza göre 3-10°C kadar daha erken başladığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Brochette, S., Descotes, G., Bouchu, A., Queneau, Y., Monnier, N. ve Petrier, C., (1997), "Effect of Ultrasound on KSF/O Mediated Glycosylations, J. of Molecular Catalysis A: Chemical 123:123-130
- Brunauer, S., Emmet, P. H. ve Teller, E., (1938), J. Amer. Ceram. Soc. 60:309
- Craddock, P. T., (1990), "2000 Years of Zinc and Brass", British Museum, Occasional Paper No:50, 73-75, 207-213
- Doinikov, A. A. ve Zavtrak, S. T., "Interaction Force Between a Bubble and a Solid Particle in a Sound Field", Ultrasonics, 34:807-815
- Eda, K., (1989), "Zinc Oxide Varistors", IEEE Electrical Insulation Magazine, 5, [6], 28-41
- Enomoto, N., Koyano, T. ve Nakagawa, Z., (1996), "Effect of Ultrasound on Synthesis of Spherical Silica", Ultrasonics Chemistry, 3:105-109
- Francony, A. ve Petrier, C., (1996), "Sonochemical Degradation in CCl_4 Aqueous Solution at Two Frequencies: 20 kHz and 500 kHz", Ultrasonics Sonochemistry, 3:577-582
- Gupta, K. T., (1990), "Aplication of Zinc Oxide Varistors", J. Am. Ceram.Soc., 73, [7], 1817-1840
- Hidayet, E., (1983), "İmalat Ansiklopedisi", 59-60
- Hoffmann, M. R., Inez, H. ve Höchemer, R., (1996), "Application of Ultrasonic Irridation for the Degradation of Chemical Contaninants in Water", Ultrasonics Sonochemistry, 3:163-172
- Kirk, C. ve Othmer, F., (1984), "Encyclopedia of Chemical Technology", 2.Baskı, 854-858
- Kravchenko, V. B., (1993), "ZnO – Based Electronic Ceramics, International Work shop on Ceramic Science and Technology, Ankara, July 1993, 21-22
- Lauterborn, W. ve Ohl, C. D., (1997), "Cavitation Bubble Dynamics", Ultrasonics Sonochemistry, 4:65-75
- Leighon, R. B., (1942), "Chemistry of Engineering Materials"
- Lindley, J., Lorimer, J. P., Maan, R., Mason, T. J. ve Roberts, C. W., (1989), "The effect of Ultrasound on the Synthesis of Zeolite NaA", Ultrasonics Int. 89 Conference Proceedings, 264-269
- Mason, T. J., (1990), "Sonochemistry:The Uses of Ultrasound in Chemistry", Thomas Graham House, The Science Park, Cambridge CB4 4WF
- Mathewson, C. H., (1960), "Zinc, The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds", American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publishing Corporation, New York, 344-385, 637-656, 685-687
- Matsuoka, M., (1971), "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, 10, [6], 736-746
- Peters, D., (1999), Özel Görüşme, Dietmar.pieters@chemie.uni-rostock.de
- Shirgoankar, I. Z. ve Pandit, A. B., "Sonochemical Effects in Supplemantary Role", Ultrasonics Sonochemistry, 3:135-139

Türkiye Kurşun-Çinko Envanteri, (1993) Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, No:199, Ankara

U.S. Mineral Resources, (1973), "Geological Survey Professional"

www.pcc-chemical.com

Yaylı, A., (2000), "Ultrasonik Yöntemle Çöktürülen Toryum Okzalattan Üretilen Toryum Dioksidin Özellikleri", İstanbul Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programı, Doktora Tezi

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.09.1976	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1987-1994	Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi
Lisans	1995-1999	Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Müh. Anabilim Dalı, Üretim Programı

Çalıştığı kurum

1999-Devam ediyor YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi
Metalurji Mühendisliği Bölümü
Araştırma Görevlisi