E.B.DAĞCI YILMAZ, 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KALSİT, TALK VE POMZANIN KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE YÜZEY MODİFİKASYONU

ECE BURÇİN DAĞCI YILMAZ

Kasım 2019

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KALSİT, TALK VE POMZANIN KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE YÜZEY MODİFİKASYONU

ECE BURÇİN DAĞCI YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI

Dr. Hasan Serkan GÖKÇEN

Kasım 2019

Ece Burçin DAĞCI YILMAZ tarafından **Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI** danışmanlığında hazırlanan "**KALSİT, TALK ve POMZANIN KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE YÜZEY MODİFİKASYONU**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)

Üye : Prof. Dr. Hüseyin VAPUR (Çukurova Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)

Üye : Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Diler KATIRCIOĞLU BAYEL (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)

Üye : Arş. Gör. Dr. Hasan Serkan GÖKÇEN (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından …./…./20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun …./…./20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ece Burçin DAĞCI YILMAZ

ÖZET

KALSİT, TALK VE POMZANIN KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE YÜZEY MODİFİKASYONU

DAĞCI YILMAZ, Ece Burçin
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI
İkinci Danışman : Arş. Gör. Dr. Hasan Serkan GÖKÇEN

Kasım 2019, 73 sayfa

Bu tez kapsamında; laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmende (tek bir ünitede) hem öğütme, hem kaplama işlemi kalsit, talk ve pomza mineralleri için gerçekleştirilmiştir. Talk ve pomzanın yüzey kaplama özellikleri belirlenerek kalsite alternatif olabilecek kaplama ürünleri elde edilmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş (kaplı) kalsit, talk ve pomza ürünlerinin özellikleri çeşitli test ve analizler ile (tane boyutu, aktive oranı, FTIR, SEM) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kalsit için öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %99 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 3,67 µm, d_{97} boyutu 11,99 µm olan bir ürün elde edilmiştir. Pomza için öğütme+kaplama testlerinde aktive oranı 375 kJ/kg enerji seviyesinde %99 oranına, d_{50} boyutu 3,91 µm'ye d_{97} boyutu 11,26 µm'ye ulaşmıştır. Talk için öğütme+kaplama testlerinde aktive oranı 750 kJ/kg enerji seviyesinde aktive oranı %98 oranına, d_{50} boyutu 8,11 µm'e d_{97} boyutu 35,07 µm'ye ulaşmıştır. FTIR ölçümleri ile SA ve TEA'nın öğütülmüş+kaplanmış tane yüzeylerine adsorbe olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri ise öğütülmüş+kaplanmış tanelerin yüzey pürüzlülüğü ve aglomerasyonunun SA ve/veya TEA kullanılarak kontrol edildiğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Kalsit, talk, pomza, karıştırmalı bilyalı değirmen, mikronize öğütme, yüzey modifikasyonu

SUMMARY

SURFACE MODIFICATION of CALCITE, TALC AND PUMICE in A STIRRED BALL MILL

DAĞCI YILMAZ, Ece Burçin

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor : Associate Professor Serkan ÇAYIRLI

Co-Advisor : Research Assistant Doctor Hasan Serkan GÖKÇEN

November 2019, 73 pages

Within the study, both grinding and coating (grinding+surface modification) will be carried out for calcite, talc and pumice minerals using laboratory scale stirred ball mill (single unit). Surface coating properties of talc and pumice were determined and alternative coating products were obtained instead of calcite. The properties of surface modified (coated) calcite, talc and pumice products were determined by various tests and analyzes (grain size, activated ratio, FTIR, SEM). According to the obtained results, in the grinding + coating tests for calcite, activation rates of approximately 99% were achieved at 750 kJ / kg energy level. At this energy level and activation ratio, a product with a d_{50} size of 3.67 μm and a d_{97} size of 11.99 μm was obtained. In the grinding + coating tests for pumice, the activated ratio reached 99% at 375 kJ / kg energy level, d_{50} value reached 3.91 μm and d_{97} value reached 11.26 μm. In the grinding + coating tests for talc, the activated ratio reached 98%, the d_{50} value reached 8.11 μm and the d_{97} value reached 35.07 μm. FTIR measurements showed that SA and TEA were adsorbed on ground + coated particle surfaces. SEM images denoted that surface roughness and agglomeration of ground + coated particles were controlled using SA and/or TEA.

Keywords: Calcite, talc, pumice, stirred ball mill, micronized grinding, surface modification

ÖN SÖZ

Bu tez kapsamında Niğde bölgesine ait kalsit, Nevşehir bölgesin ait pomza ve ithal talkın strearik asit ile yüzey modifikasyonu araştırılmıştır. Laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmen kullanılarak tek bir ünite de hem öğütme hem kaplama işlemi gerçekleştirilmiş olup farklı mineralojik, kimyasal, yapısal-şekil özelliklerine sahip minerallerin kaplanabilirliği ve ürün özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma, FEB 2019/02/BAGEP numaralı proje ile Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiş olup, proje birimi çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında her daim yanımda olan, sabırla yol gösteren, karşılaştığım her problemde benden daha çok çaba harcayan, kendisine ve ailesine çok kıymet verdiğim danışman hocam Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI ya; hiçbir zaman esirgemediği güler yüzü, engin bilgileri, hayat tecrübesi ve çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemediğinden dolayı sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezin gelişmesinde ve sonuçlanmasında önemli katkı sağlayan ikinci danışman hocam Dr. Hasan Serkan GÖKÇEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda kullandığım malzemelerin temininde sağlamış olduğu imkânlardan dolayı Nidaş Madencilik A.Ş. Miner Madencilik-Nakliyat Ticaret Ltd. Şti. ve Mikron's A.Ş. yetkililerine teşekkür ederim.

Tezin yazımın da değerli katkılarından dolayı Mikron's Şirketi Proje ve Yatırımlar Müdürü Mustafa ELER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca altyapı ve imkânlarından faydalandığım Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük özveri gösteren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve eşime sonsuz sevgi ve minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
SUMMARY v
ÖN SÖZ vi
TEŞEKKÜR vii
ÇİZELGE DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ xiii
SİMGE VE KISALTMALAR xiv
BÖLÜM I GİRİŞ 1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi 3
BÖLÜM II KALSİT 4
2.1. Kalsit Üretim Yöntemi ve Teknolojisi 4
2.1.1 Mikronize kalsit üretimi 5
2.1.1.1 Konvasiyonel bilyalı değirmenler ile mikronize kalsit üretimi 5
2.1.1.2 Karıştırmalı bilyalı değirmenler ile mikronize kalsit üretimi 7
BÖLÜM III TALK 11
3.1 Talk Üretim Yöntemi ve Teknolojisi 11
3.1.1 Mikronize talk üretimi 12
BÖLÜM IV POMZA 14
4.1 Pomza Üretim Yöntemi ve Teknolojisi 14
4.1.1 Mikronize pomza üretimi 15
BÖLÜM V STRESS YOĞUNLUĞU ANALİZİ 16
BÖLÜM VI YÜZEY MODİFİKASYONU 20
6.1 Yüzey Modifikasyonu Sistemleri 20
BÖLÜM VII ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 24
BÖLÜM VIII MATERYAL VE METOT 27
8.1 Materyal 27
8.2 Metot 31
8.2.1 Karıştırmalı bilyalı değirmen 31
8.2.2 Yığın yoğunluğu analizi 34
8.2.3 Hesaplamalar 34
8.2.4 Stres yoğunluğu analizi 35

8.2.5 Aktive oranı 35
8.2.6 Boyut dağılımının belirlenmesi 36
8.2.7 SEM analizi 38
8.2.8 FTIR analizi 38
BÖLÜM IX BULGULAR ve TARTIŞMA 39
9.1 Stres Yoğunluğunun Kalsitin Aktive Oranına Etkisi 39
9.2 Stres Yoğunluğunun Kalsitin Tane Boyutuna Etkisi 42
9.3 Öğütülmüş ve Kaplanmış Kalsitin FTIR Analizi 45
9.4 Öğütülmüş ve Kaplanmış Kalsitin SEM Analizi 47
9.5 Stres Yoğunluğunun Pomzanın Aktive Oranına Etkisi 48
9.6 Stres Yoğunluğunun Pomzanın Tane Boyutuna Etkisi 51
9.7 Öğütülmüş ve Kaplanmış Pomzanın FTIR Analizi 53
9.8 Öğütülmüş ve Kaplanmış Pomzanın SEM Analizi 55
9.9 Stres Yoğunluğunun Talkın Aktive Oranına Etkisi 56
9.10 Stres Yoğunluğunun Talkın Tane Boyutuna Etkisi 59
9.11 Öğütülmüş ve Kaplanmış Talkın FTIR Analizi 60
9.12 Öğütülmüş ve Kaplanmış Talkın SEM Analizi 62
BÖLÜM X SONUÇ VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 66
ÖZ GEÇMİŞ 73

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1 Pomzanın genel kimyasal içeriği 14
Çizelge 8.1. Kalsit, pomza ve talk numunesinin kimyasal analiz sonuçları 28
Çizelge 8.2. Karıştırmalı bilyalı değirmenin teknik özellikleri 33
Çizelge 9.1. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları 40
Çizelge 9.2. Farklı öğütme yardımcısı miktarında yapılan deneylerin çalışma şartları . 42
Çizelge 9.3. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları 49
Çizelge 9.4. Farklı öğütme yardımcısı miktarında yapılan deneylerin çalışma şartları . 50
Çizelge 9.5. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları 57
Çizelge 9.6. Farklı öğütme yardımcısı miktarında yapılan deneylerin çalışma şartları . 58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bilyalı değirmen 6
Şekil 2.2. Siklonlu iki ürünlü proses (a), Siklonlu tek ürünlü proses (b) ve Siklonsuz proses (c) 7
Şekil 2.3. Düşey ve yatay karıştırmalı bilyalı değirmen 9
Şekil 2.4. Alpine-ATR değirmen 10
Şekil 3.1. Mikronize talk üretimi akım şeması 13
Şekil 5.1. Stres yoğunluğu- ortalama tane boyu (X_{50}) arasındaki ilişki 18
Şekil 5.2. Farklı özgül enerji tüketiminde stres yoğunluğu –X_{50} arasındaki ilişki 19
Şekil 6.1 Mikronize kalsit kaplamasında kullanılan Raymond Değirmen 22
Şekil 6.2. Kaplama amaçlı kullanılan pimli değirmen 22
Şekil 8.1. Kalsit, pomza ve talk numunelerinin besleme tane dağılımları 27
Şekil 8.2. Kalsit besleme numunesinin kırınım deseni(mineralojik)analizi 29
Şekil 8.3. Pomza besleme numunesinin kırınım deseni(mineralojik)analizi 29
Şekil 8.4.Talk besleme numunesinin kırınım deseni(mineralojik) analizi 29
Şekil 8.5. Öğütme+kaplama deneylerinin genel bir akım şeması 31
Şekil 9.1. Strearik asit miktarı aktive oranı ilişkisi 40
Şekil 9.2. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi 41
Şekil 9.3. Öğütme yardımcısı kullanımının etkisi 42
Şekil 9.4. Stres yoğunluğu d_{50} boyutu ilişkisi 44
Şekil 9.5. Öğütme yardımcısının kullanımın etkisi 45
Şekil 9.6. Kalsitin SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi 46
Şekil 9.7. Kalsitin SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi 47
Şekil 9.8. Strearik asit miktarı aktive oranı ilişkisi 49
Şekil 9.9. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi 50
Şekil 9.10. Öğütme yardımcısı kullanımının etkisi 51
Şekil 9.11. Stres yoğunluğu d_{50} boyut ilişkisi 52
Şekil 9.12. Öğütme yardımcısı kullanımının d_{50} boyutu üzerine etkisi 53
Şekil 9.13. Pomzanın SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi 54
Şekil 9.14. Pomzanın SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi 54
Şekil 9.15. Streaik asit miktarı aktive oranı ilişkisi 56
Şekil 9.16. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi 57
Şekil 9.17. Öğütme yardımcısı kullanımının etkisi 58

Şekil 9.18. Stres yoğunluğu d_{50} boyutu ilişkisi..... 59
Şekil 9.19. Öğütme yardımcısı kullanımının d_{50} boyutu üzerine etkisi..... 60
Şekil 9.20. Talkın SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi 61
Şekil 9.21. Talkın SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi..... 61

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 8.1. Kalsit besleme numunesinin SEM görüntüleri 30
Fotoğraf 8.2. Pomza besleme numunesinin SEM görüntüsü..... 30
Fotoğraf 8.3. Talk besleme numunesinin SEM görüntüleri..... 30
Fotoğraf 8.4. Karıştırmalı bilyalı değirmen 32
Fotoğraf 8.5. Karıştırmalı bilyalı değirmenin şaft görüntüsü (pin tasarım)..... 32
Fotoğraf 8.6. Deneylerde kullanılan 4 mm ve 3 mm alümina bilyalar 33
Fotoğraf 8.7. Mekanik karıştırıcı ve aktive oranı testi görüntüsü..... 36
Fotoğraf 8.8. Tane boyut ölçüm cihazı 37
Fotoğraf 9.1. Kalsitin öğütme+kaplama sonrası SEM analizi 48
Fotoğraf 9.2. Pomzanın öğütme+kaplama sonrası SEM analizi..... 55
Fotoğraf 9.3. Talkın öğütme+kaplama sonrası SEM analizi 62

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	**Açıklama**
°C	Santigrat derece
P	Basınç
μm	Mikrometre
m	Metre
mm	Milimetre
m/s	Metre/saniye
kg/s	Kilogram/saniye
g/cm^3	Gram/santimetreküp
kJ/kg	Kilogram Joule/kilogram
NM	Newton metre
U	Boşluk doldurma oranı
J	Bilya doluluk oranı (bilya yükü)
fc	Malzeme doluluk oranı (malzeme yükü)
d_{50}	Ortalama tane boyutu
d_{97}	%97 Altına geçen tane boyutu
d_{GM}	Öğütücü ortamın boyutu
ρ_{GM}	Öğütücü ortamın yoğunluğu
v_{tip}	Karıştırıcı hızı
SI_{GM}	Öğütücü ortamın stres yoğunluğu
g/t	Gram/ton
Au-Pd	Altın-Paladyum

Kısaltmalar	**Açıklama**
AO	Aktive Oranı
ATR	Attenuated Total Reflectance
BAGEP	Bilimsel Araştırma ve Geliştirme Projeleri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
NCB	Normal Betonerme Kirişi
PCC	Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

PCP	Polimer Kaplı Pomza Agrega Betonarme Kirişi
SA	Stearik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TG	Termogravimetri
TEA	Trietanolamin
T	% Geçirgenlik
UV	Ultraviyole Işınları
USBM	United States Bureau of Mines
UPA	Kaplanmamış Pomza Agrega Betonerme Kirişi
XRD	X-Işını Difraktometresi
XRF	X-Işını Floreans Spektroskopisi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Plastik hammaddeler çeşitli yöntemlerle ürünlere dönüştürülürken nihai ürünün gerek maliyetlerini azaltmak gerekse kalitesini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe bazı dolgu maddeleri de ilave edilir. Plastik kullanımı her geçen gün artmakta ve birçok çeşit plastik ürün geliştirilmektedir (Toraman ve Uçurum, 2015). Bununla birlikte plastik içerisinde kullanılan mineral dolgu çeşidi ve miktarı artmaktadır. Plastik yapı içerisinde en çok kullanılan dolgu minerali kalsittir daha sonra ise talk gelmektedir. Temel birçok sanayinin ana girdisi olup titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağlayan kalsit, gerek ekonomik gerekse çevre sağlığı açısından özellikle boya ve plastik sektöründe kullanılan yaygın bir hammaddedir. Kalsit genellikle boya sektöründe beyazlatıcı olarak, plastik ve kâğıt endüstrisinde dolgu hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Talk ise başta kâğıt, boya, plastik-kauçuk ve seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Plastik sektöründe yassı yapıya sahip olanlar tercih edilmektedir. Kalsit ve talk bahsi geçen endüstrilerde daha çok 1–40 mikron boyutları arasında kuru öğütülmüş olarak kullanılmaktadır (Uçurum vd., 2015).

Pomza madeni ise gözenekli yapısının ve yüksek silis içeriğinin kendisine getirdiği avantajlarla birlikte çoğunlukla granül olarak inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Kozmetik ve dişçilik sektöründe öğütülmüş pomza tercih edilmektedir (Çayırlı, 2008).

Özellikle plastik sektöründe kalsit bir yüzey modifikasyonu işleminden geçirildikten sonra yüzeyi kaplanmış olarak kullanılmaktadır. Talk doğal hidrofob bir malzeme olmasından dolayı kullanıldığı sektörlerde mikronize öğütülmüş veya yüzey modifikasyon işleminden geçirilerek hidrofobluğu arttırılarak kullanılmaktadır. Pomza ise kalsitin ve talkın kullanıldığı sektörlerde kaplı ya da kapsız olarak kullanabilirliğine dair sınırlı sayıda çalışma vardır.

Endüstride dolgu maddesi olarak kullanılan mineraller özellikle kalsit mikronize boyutlara bir öğütme devresi ile indirgendikten sonra ayrı bir proses devresi ile yüzey modifikasyon işlemine tabi tutulmaktadır (Uçurum, 2014; Uçurum vd., 2015).

Bu tez çalışmasında laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmen kullanılarak tek bir ünite hem öğütme hem kaplama işlemi kalsit, pomza ve talk mineralleri için gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ortamında kesikli şartlarda gerçekleştirilen kaplama işlemleri sonrasında elde edilen kaplı ürünler özellikleri bazı test ve analizler (tane boyutu, aktive oranı, SEM, FTIR) ile desteklenerek incelenmiştir.

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Bu tezin amacı, farklı özelliklere (mineralojik, kimyasal, yapısal-şekil) sahip endüstriyel hammaddelerin (kalsit, talk ve pomza) karıştırmalı bilyalı değirmende bir yağ asidiyle yüzey modifikasyon işlemine tabi tutularak kaplanabilirliği araştırmak ve elde edilen kaplı ürünlerin yüzey özelliklerini çeşitli analizlerle incelemektir.

Niğde bölgesinde özellikle kalsitin yüzey modifikasyonu (kaplaması) yaygın olarak pimli değirmen prosesinde ya da raymond değirmen prosesinde gerçekleştirilmektedir. Bu tez kapsamında laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmende (tek bir ünitede) hem öğütme hem kaplama işlemi kalsit, talk ve pomza mineralleri için gerçekleştirilmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmaları ve analizler ile kalsit kaplama proseslerine alternatif bir teknoloji olan mekano-kimyasal yüzey modifikasyonun kuru ortamda kalsit minerali kullanılarak laboratuvar ölçeğinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca kalsit dışında talk ve pomzanın yüzey kaplama özellikleri de ortaya konarak alternatif kaplı ürünler elde edilmiştir.

Ülkemizde özellikle Niğde ve Nevşehir bölgesinde kalsit kaplama, talk ve pomza öğütülmesi üzerine üretim yapmakta olan birçok firma yer almaktadır. Bu tez çalışması ile kalsitin yanında talk ve pomza minerallerinin de yüzey kaplanabilirliğinin ölçülmesi ve ürün özellikleri ortaya konması ile bu sektörde faaliyet gösteren firmalara farklı proses ve alternatif ürünlere yönelik projelerin geliştirilebileceğine olanak sağlayacak alt yapı veya fikirlerin üretilebileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM II

KALSİT

Endüstriyel bir mineral olan kalsit, farklı şekillerde, kristal halde, camsı parlaklıkta, Mohs sertlik cetvelinde üçüncü sırada, renksiz ve yoğunluğu 2,6 - 2,7 g/cm^3 arasındadır. Kalsit öğütme prosesinden geçirildikten sonra mikronize boyutta dolgu malzemesi olarak kâğıt, plastik ve birçok farklı sektörde kullanılan bir mineraldir.

Kalsitin karbonat esaslı diğer dolgu maddelerinden belli başlı farkı ise, yüksek $CaCO_3$ içeriği, gözeneksiz yapısı, düşük su emme oranı, renklendirici empüritelerin az miktarda bulunması (yüksek beyazlık), suda çözülebilen tuzların düşük miktarda olması ve UV ışınıma karşı dayanıklı olmasıdır (URL-4, 2019).

Endüstriyel mineral olan kalsit, mineraller arasında zengin olup, ayrıca kalsit dolgu maddesi olarak da ürünlere çeşitlilik kazandırılması amacı ile sanayinin birçok alanında kullanılmaktadır. Özellikle plastik sanayinde kullanılması için yüzey modifikasyonu prosesi ile kalsitin hidrofob hale getirilmesi gerekmektedir. Mikronize kalsit; hidrofobik yapısı, kolay dispersiyon karakteri, yüksek homojenizasyon, yüzey enerjisi düşük, organik ortamlara uyumluluk, mukavemet artışı, kimyasal dayanım, kalıplarda aşınmaz olması, yüzeyin parlak ve düzgün olması kullanılan makine verimliliklerinde artışı gibi avantajlar sağlaması nedeniyle genellikle stearik asit ile yüzeyinin kaplanması yoluna gidilmektedir (URL-4, 2019).

2.1 Kalsit Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Dünyada kalsitin ticari olarak kalsiyum karbonatlı oluşumları; kristal yapısı iri olan mermerler, beyaz renkli tebeşir oluşumları, saf kireçtaşı ve beyaz renkli kalkerlerdir. Özellikle ülkemizde Niğde bölgesinde beyaz renkli, yüksek $CaCO_3$ oranına sahip safsızlıkları daha az kalsit rezervi bulunmaktadır. Kalsiyum karbonatlı oluşumların içinde beyazlığı en yüksek olan ve iri kristalli yapıya sahip olan mermerin öğütülmesinde harcanan enerji diğer kalsiyum karbonatlı oluşumlara göre daha fazladır (Sargın, 2008).

Ülkemizde açık işletme yöntemi yapılan maden ocaklarında kalsit (iri kristalli mermer) delme makinaları ile delinerek patlatılıp üretim için hazır hale getirilmektedir. Çıkan

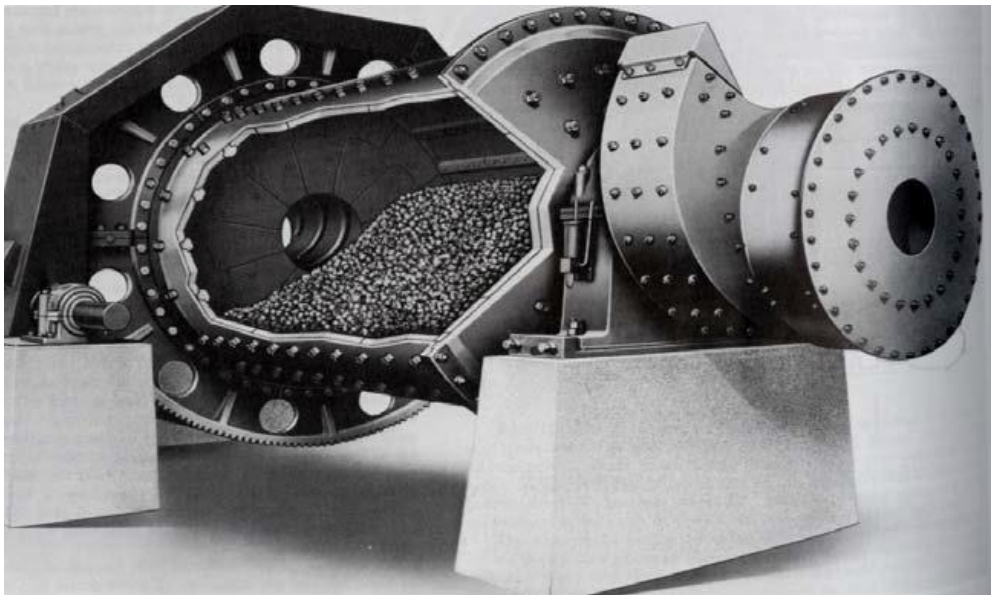
cevher, ocaklardaki bulunan kapasiteye göre renk değişimi olan taşlar elle ayıklama yöntemi ile uzaklaştırılarak kırma tesislerine beslenir. Kırma tesisinde yaklaşık <5 mm boyutuna üretimi yapılan kalsit stoklanıp öğütme ve/veya kaplama tesislerine gönderilmektedir. Bu tesislerde granül olarak da satışa sunulan cevher, mikronize öğütülmüş veya mikronize öğütme+kaplama prosesinden geçirilerek de satışa sunulmaktadır.

2.1.1 Mikronize kalsit üretimi

Kalsit endüstriyel ölçekte kuru veya yaş prosesle mikronize boyutlara öğütülebilmektedir. Özellikle ülkemizde kuru olarak çalıştırılan konvansiyonel bilyalı değirmen ve karıştırmalı bilyalı değirmen kullanılmaktadır. İnce ve çok ince boyutlarda kalsit ürünlerini üretmek için değirmenler kapalı devre halinde havalı seperatör ve filtrelerle çalıştırılmaktadır.

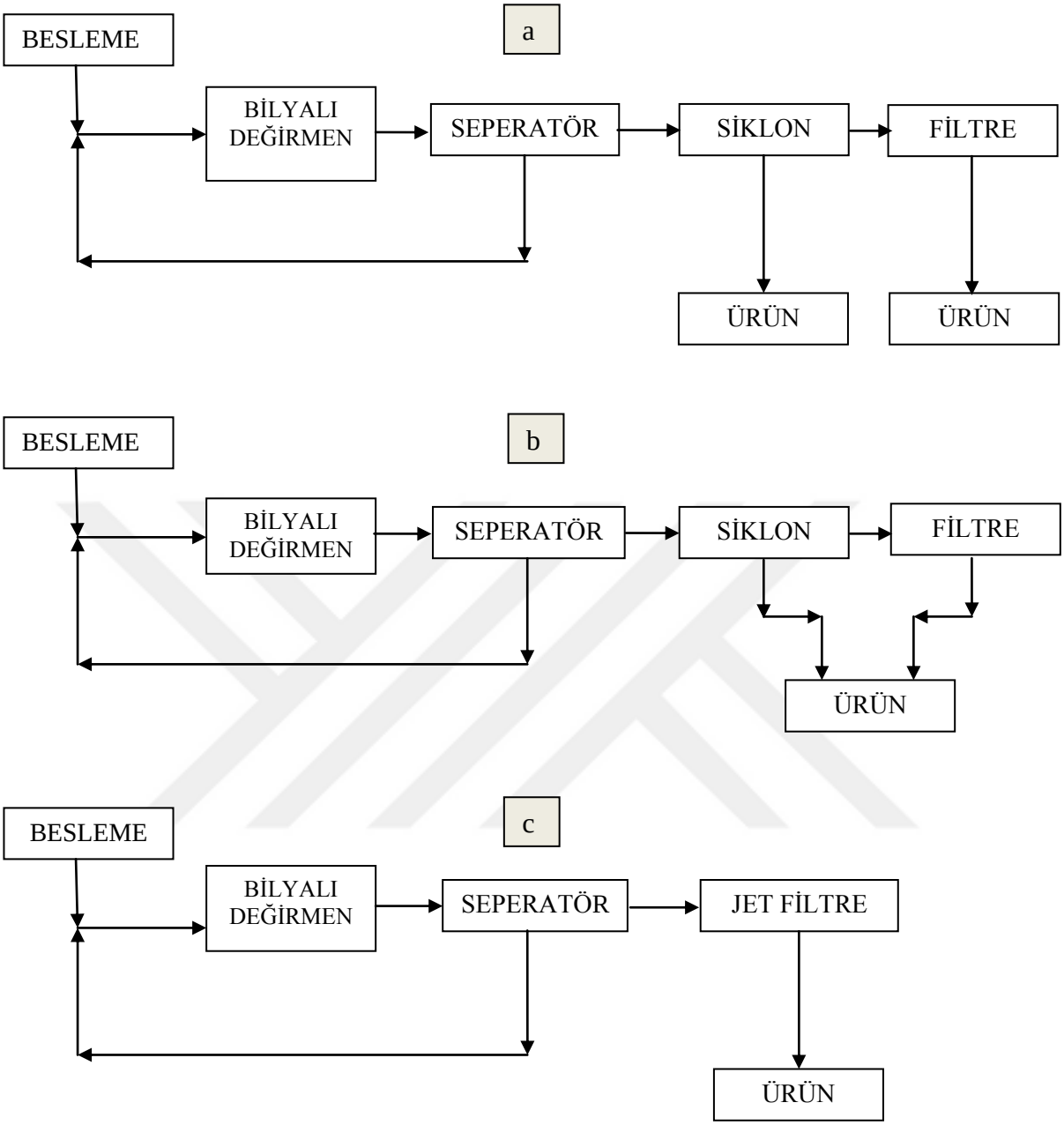
2.1.1.1 Konvasiyonel bilyalı değirmenler ile mikronize kalsit üretimi

Kalsit ülkemizde genellikle konvansiyonel bilyalı değirmenler kullanılarak mikronize boyutlara öğütülmektedir (Şekil 2.1). Kullanılan bu değirmen yüksek kapasiteye sahip olması ve yerli üretiminin yapılabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Bu değirmenler, kalsitin mikronize boyutlara (d_{50} <5 mikron) öğütülmesinde tercih edilmesine rağmen enerji tüketimi yüksek seviyelerde seyretmektedir. (Uçurum, 2014). Bu durumun ana sebepleri arasında söz konusu değirmenlerin çalıştırılmasının tecrübe esaslı olması ve çok ince boyutlarda ki seperasyon-ayırma verimlerinin düşük olması yer almaktadır. Ülkemizde kalsit mikronize boyutlara bilyalı değirmenlerde öğütüldüğü gibi kamaralı değirmenlerde de öğütülebilmektedir. Bu değirmenlerde silindirik bilyalar ya da tercihen silpeps bilyalar da kullanılmaktadır.



Şekil 2.1 Bilyalı değirmen (Yıldız, 2007)

Öğütme tesislerinde kalsit mikronize boyutlara yatay değirmen ile öğütülüp, sınıflandırılması kapalı devre olarak çalışan mekanik seperatör ile yapılmaktadır. Sistem genellikle siklonlu ve siklonsuz olmak üzere iki yapıda bulunmaktadır. Siklonlu yapıya sahip olanlar, ana fanın ayırıcılardan yüksek bir hız yardımıyla malzemeyi çekerek ince boyutta olan ürünü durdurabilmek ve durdurulan malzemeyi stoklayabilmek için siklon ile jet-filtreyle beraber kullanıldığı yapıya sahiptir. Siklonlar belli tane boyutu altındaki kalan ürünleri durduramadığı için kaba ürün eldesinde daha uygundurlar. İnce ürün filtreleri siklonların durduramadığı ürünleri yakalayıp çöktürürler ve bu nedenle siklonlarda işlem gören malzemeler daha kaba ve filtreden elde edilen malzemeler ise daha ince boyuta sahiptir. Malzemenin boyutu ince taneli boyutta istenilmiyorsa siklon ve filtre ürünleri tek bir silonun içerisinde karıştırılabilmektedir. Siklonlu hatların bir avantajı olarak da daha küçük bir filtreye ihtiyaç duyulması sayılabilmektedir. Ayrıca filtrenin harcadığı basınçlı havanın miktarı azalırken yapılan ilk yatırım maliyeti de düşmektedir (Toraman ve Sönmez, 2012). Siklonsuz yapılarda ise çok daha büyük bir filtreye ve hava basıncına ihtiyaç vardır, sınıflandırıcılardan ayrılan malzeme direk filtrelerde durdurularak biriktirilir. Bu filtrelerin torbalarının yüksek basınca dayanıklı olmasıyla birlikte ilk yatırımı da yüksek olmaktadır. Kalsit mikronize tesislerinde bahsi geçen proseslerin basitleştirilmiş akım şemaları Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Siklonlu iki ürünlü proses (a), Siklonlu tek ürünlü proses (b) ve Siklonsuz proses (c) (Yüce, 2018)

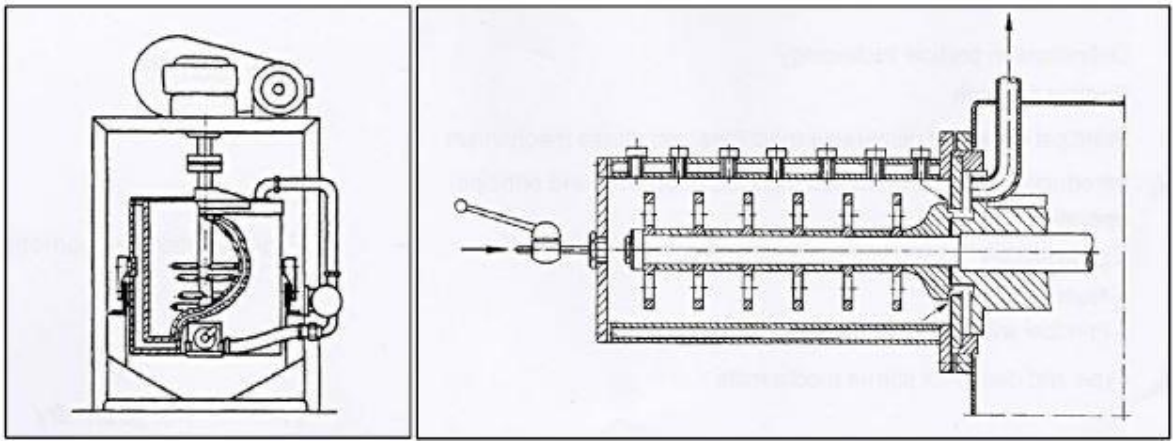
2.1.1.2 Karıştırmalı bilyalı değirmenler ile mikronize kalsit üretimi

Mikronize boyutta malzeme üretiminde kullanılan karıştırmalı bilyalı değirmenler, son 30 yılda seramik, boya, madencilik gibi endüstrilerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Karıştırmalı bilyalı değirmenin öğütme yapan makineler arasında işlemi kolay, enerji tüketimi ve öğütme süresi azdır. Sarf edilen enerji konvansiyonel bilyalı değirmenlere göre %60 daha az oranda olduğu kaydedilmiştir (Mankosa vd., 1986; Kwade, 1999; Pilevneli, 2003; Jankovic, 2003; Çayırlı, 2014).

Karıştımalı bilyalı değirmenlerin temel tasarımı 1920'li yıllara uzanmakta olup, günümüze kadar değişik tip ve özelliklerde üretilmiştir. Karıştırmalı bilyalı değirmenlerin en eski tiplerinden olan diskli değirmen, dönen merkezi bir mil üzerine konumlandırılmış disklerin 0,5-2,0 mm boyutundaki öğütücü ortamı harekete geçirmesiyle çalışmaktadır. (Jimenez, 1981). 1930'lu yılların sonunda USBM (United States Bureau of Mines) tarafından "Attritor" sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler, ilk olarak flotasyondan önce minerallerin yüzeyindeki kirlilikleri gidermek için tasarlanmıştır (Norman ve Ralston, 1939). Daha sonra bu sistem USBM ve Union Process Inc. tarafından değiştirilerek "Szegvari attritor" olarak patent alınmıştır. 1960 yıllında "USBM Attritor" öğütme cihazı iri boyutlu kaolinin 2 μm boyutuna öğütülmesinde kullanılmıştır (Feld vd., 1960). Zamanla çeşitli parçalar geliştirilerek farklı tiplerde ve markalarda (farklı firmaların tasarladığı), öğütme süreçlerinde kullanılmak üzere değirmenler üretilmiştir (Çayırlı, 2014).

Bunlardan başlıcaları:
-Tower Mill (Vertimill)
- Isa Mill,
-Stirred Media Detritor,
-Sala Agitated Mill,
-ANI-Metsoprotech
-SVM Mill,
-MaxxMill,
-Atr Mill ve Drais Mill'dir

Karıştırmalı bilyalı değirmenler içeresinde aşırı ısınmaya karşı su ceketi bulunan bir silindir tank ve bu tankın içerisinde yüksek hızda dönen bir karıştırıcı mekanizmasından oluşmaktadır. Farklı karıştırıcı tiplerinin (disk, pin vb.) olması ve öğütme tankının düşey ya da yatay olarak konumlandırılması değişiklik göstermekle beraber öğütme mekanizması aynı yapıdadır (Şekil 2.3). Bu değirmenlerde istenilen boyuta ve malzemenin yapısına göre yaş veya kuru olarak öğütme yapılmaktadır. Değirmen, tank hacminin %60-90'ı kadar öğütücü ortam ile doldurulabilmektedir. Beslenen malzeme boyutuna (max. 1 mm) bağlı olarak boyutu 0,2-3 mm arasında değişebilen öğütücü ortam kullanılabilmektedir (Ergün vd., 2008; Çayırlı, 2014).



Şekil 2.3. Düşey ve yatay karıştırmalı bilyalı değirmen (Kwade, 2013)

Endüstriyel olarak kalsitin mikronize öğütülmesinde karıştırmalı bilyalı değirmenler aktif olarak kullanılmaktadır. Bu değirmenlerde kalsit 1 µm boyutuna, çoğu zaman mikron altı boyutlara öğütülmektedir. Ülkemizde genellikle kuru dik karıştırmalı bilyalı değirmenler (alpine-atr mill) kalsit öğütmede yaygın olarak kullanılmaktadır (URL-3, 2019) (Şekil 2.4). Bu sistemlerde alümina bilyalar öğütücü ortam olarak kullanılmakta olup değirmen üst tarafından beslenen bilya ve malzeme şaft tarafından karıştırılarak değirmen alt ucundan boşalmakta ve boşalan ortam eleklere beslenmekte ve bu eleklerde malzeme ve bilya ayrımı yapılmaktadır. Malzemeden ayrılan bilya tekrar değirmene beslenmektedir. Öğütülen malzeme ise sınıflama için seperatör-filtre-fan grubuna gönderilmektedir. İstenen boyuttan daha iri olan malzeme seperatörden sonra tekrar değirmene beslenebilmektedir.

Şekil 2.4. Alpine-ATR değirmen (URL-3, 2019)

BÖLÜM III

TALK

Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, ideal birleşiminde % 63,5 SiO_2, % 31,7 MgO ve % 4,8 H_2O bulunmaktadır. Teorik formülü ise $3MgO.4SiO_2.H_2O$'dur. İçerisinde manyezit, kalsit, kuvars gibi faklı safsızlıkları bulundurabilen talk, hidrofob ve kimyasal olarak inert bir mineraldir. Yumuşak, görünüm olarak masif, kaygan ve renk olarak şeffaf, beyaz, yeşilimsi, kristal şekil olarak monoklinik bir yapıya sahiptir. Talkın sertliği 1-1,5 arasında değişiklik gösterirken yoğunluğu 2,6-2,8 gr /cm^3, ısı ile elektrik iletkenliği zayıf, yüksek sıcaklıklarda ateşe dayanıklı, ısıtıldığında ise katılaşarak sertleşmektedir (Arslan ve Arslan, 1999).

Talk başlıca boya, kâğıt seramik gibi diğer pek çok uygulamalarda kullanılan fonksiyonel bir bileşimdir. Özellikle saf ve yassı olanlar plastik sanayisinde kullanım alanı bulunmaktadır. Yassı, iğnemsi, lifsi ve modüler şekillerden sadece yassı olanları dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Plastikte yaygın olarak kullanılan yassı talk polietilen, polipropilen ve poliamidi sertleştirmek için tercih edilmektedir. Belli başlı uygulama alanları otomotiv parçaları, ev aletleri ve mühendislik plastikleridir (Toraman ve Uçurum, 2015).

3.1 Talk Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Talk ülkemizde başlıca Aydın, Balıkesir, Bolu, Eskişehir, Sakarya ve Sivas illerinde bulunmaktadır. Üretimi Dünya'da ve yurdumuzda açık ve yeraltı çalışan işletmeler şeklinde yapılmaktadır. Yeraltı üretiminde kaliteli talk yatakları damar boyunca galeri açıp ilerleyerek üretim yapılmaktadır. Açık işletmelerde ise talk, delme patlatma metodu kullanılarak çıkarılmaktadır. Çıkartılan tüvenan talk hammaddesi kalifiyeli işçiler tarafından öncelikle triyaj metoduyla ayrılmaktadır. Ayrılan bu iri talk, parça cevher olarak satılmakta ya da öğütülerek mikronize hale getirilmektedir (DPT, 2001).

Talk cevherini işleyerek dünyada ileri boyutta ürünler elde etmek için bazı teknikler kullanılmaktadır. Bunlar; köpük flotasyonu, sedimantasyon, hidrosiklondan geçirme, yaş manyetik seperasyon, santrifüj sprey kurutma ve yaş öğütme teknikleridir. Başlıca aranan özellik beyazlık olduğundan dolayı hiçbir şekilde renginin bozulmaması

gerekmektedir. Ticari olarak özel isteklere karşı öğütücüler ve bazı kırıcılar kullanılmaktadır. Örnek olarak 5 mikrondan daha ince boyutta istenildiğinde (kâğıt ve kaplama sanayinde) mikronize öğütme yapılarak kullanılmaktadır (DPT, 2001).

3.1.1 Mikronize talk üretimi

Büyük çoğunlukla ülkemizde talk üretimi iki şekilde yapılmaktadır. İlki yerli (iğnemsi yapı) ikincisi ise ithal (yapraksı) talk cevheri ile yapılmaktadır. Yerli talklar- Sivas, Kütahya- ithal talklar -Mısır ve Pakistan- olarak isimlendirilmektedir. Boya sektöründe kapatıcılık konusunda ise ithal talklar daha çok tercih edilmektedir. Seramik ve boya sanayisinde ise düşük demir oranı nedeni ile de ithal talklar tercih edilmektedir.

Yerli olan talklar ithal talklara nazaran daha sert bir yapıya sahiptir. Kırma ve öğütme sistemlerinde sert talk mikronize olarak daha rahat kırılabilmekte ve öğütülebilmektedir. Bu nedenle endüstriyel öğütme sistemlerinde yerli talk üretim kapasitesi daha yüksektir (%15-20). Yerli ve ithal talk öğütülerek (isteğe göre) 10 $\mu m < d_{50}$ ürünler halinde elde edilebilmektedir.

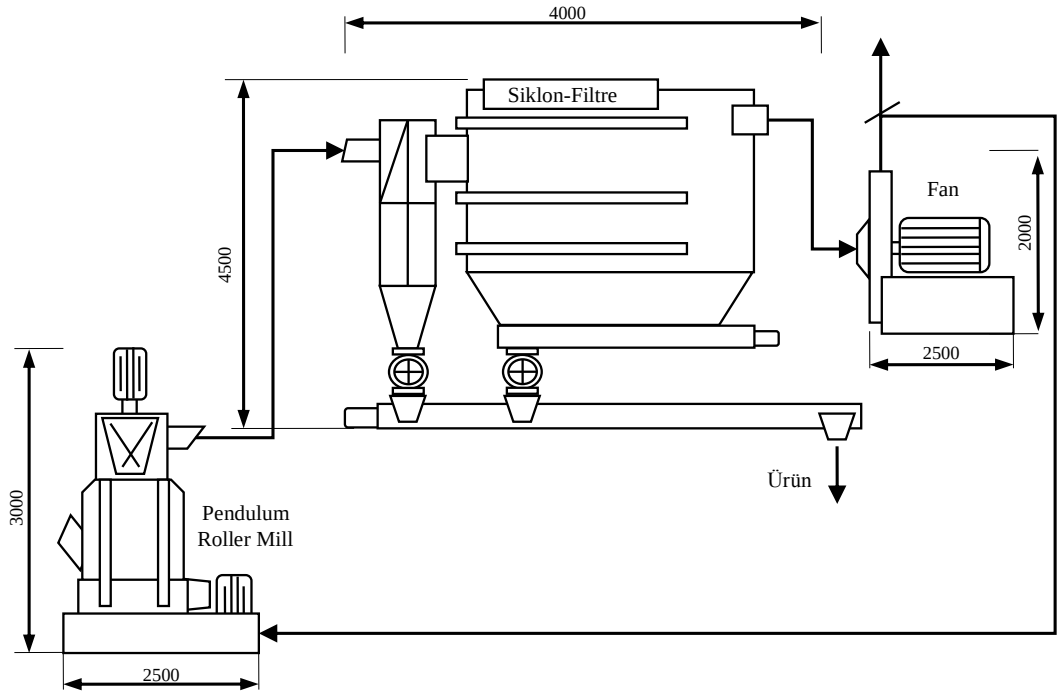
Talk içerisinde bulunan magnezyum silikat (%65 Magnezyum, %35 silikat) nedeni ile öğütme sistemlerinde erken aşınmalara neden olmaktadır. Öğütücü sistemlerde talkın içerisinde bulunan bileşenlere uygun çelik alaşımlar seçilmektedir. İçerisinde bulunan demir oranının az olması istenmektedir. Maliyet konusunda farkındalık yaratmak isteyen bazı firmalar daha ekonomik ürünler için yerli talk seçiminde bulunabilmektedirler.

Talk öğütme işlemi, kalsit ve diğer cevherler gibi kademeli olarak boyut küçültme işlemleri ile başlar. Konsantre boyutlarda (100-120 mm) gelen hammadde sekonder darbeli kırıcı ile kırılarak 0-4 mm boyutlara indirgenir. 0-4 mm boyutlarına indirgenmiş hammadde değirmenlere dozajlanarak beslenir (800-2000 kg/s).

Genellikle konvasiyonel bilyalı öğütme sistemleri talk öğütmede kullanılmaktadır. Fakat talkın kullanım yerine göre bu sistemlerde de farklılık gösterebilmektedir. Çelik bilya ve zırhlı değirmenler ve seramik bilya ve zırhlı değirmenler kullanılmaktadır. Seramik bilyalı değirmenlerin kapasiteleri düşük olmasına (800-1000 kg/s) karşın seramik bilyalı değirmenlerde gıda kullanımına uygun ürünler üretilebilmektedir. Çelik bilyalı değirmenlerin kapasitesi seramik bilyalı değirmenlere göre daha yüksek olup

(950-1200 kg), genellikle özel isteklerde olmayan (düşük demir oranı, optimum 2 μm altı değerleri gibi) diğer sanayi talkları üretilmektedir.

Sarkaç toplu değirmenlerde de (Pendelum Roller Mill) talk üretimi yapılabilmektedir Sistemin genel akım şeması Şekil 3.1' de verilmiştir. Bu değirmenler de talk ürünü sıkıştırma-ovalama öğütme tekniği ile üretilmekte olup, ürünün yapısı daha yapraksı ve yağ emme değerleri düşük olmaktadır. Bilyalı değirmenlerde üretilen ürünlere kıyasla bu sistemde öğütülen ürünler boya sektöründe öncelikle tercih edilebilmektedir. Bu sistemler kapalı-çevrim çalışmakta olup değirmende öğütülen hammadde değirmen üst bölümüne entegre seperatör tarafından sınıflandırılır. Bu nedenle sistemde geri dönüş ürünü yoktur, yeni beslenen hammadde ile seperatörden geri dönen (iri ürün) malzeme değirmen içerisinde kalır. Seperatörden ince ürünün alınması (çekilmesi) fanın emişi ile sağlanır. Ürün+hava karışımı seperatörden çekilerek siklon-filtre grubuna yönlendirilir. Siklon, ürün içerisindeki nisbeten kaba tanelerin ayrımını yaparak filtrenin yükünün azaltmaktadır. Siklondan elde edilen daha ince ürün filtrelerde yakalanarak tutulur, siklon ve filtre ürünü nihai ürün silolarına yönlendirilerek paketlenir. Filtrelerden geçerek tozdan (ince tanelerden) temizlenen hava fan klapesi ayarına göre belli bir kısmı atmosfere, belli bir kısmı değirmen hava girişine yönlendirilerek değirmen içerisindeki öğütülmemiş malzemenin harmanlanmasını ve öğütücü topların arasına girmesini sağlar.



Şekil 3.1. Mikronize talk üretimi akım şeması

BÖLÜM IV

POMZA

Volkanik taş camı olarak da bilinen pomza, oluşumu sırasında bünyesindeki gazların aniden soğumasıyla makro boyuttan mikro boyuta kadar sayısız ve birbirinden bağımsız gözeneklere sahiptir. Her bir gözenek birbirinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Hafif su içerisinde uzun süre yüzebilen izolasyonu yüksek bir kayaçtır. Pomzanın sertliği 5-6 arasında değişmekte olup, permeabilitesi, düşük, ısı ve ses yalıtımı ise oldukça yüksektir.

Pomzanın genel olarak kimyasal yapısında %75'e kadar silis bulunurken Çizelge 4.1'de gösterilen bileşiklerin yanı sıra eser miktarda TiO_2 ve SO_3 de bulunmaktadır (Gündüz vd., 1998).

Çizelge 4.1. Pomzanın genel kimyasal içeriği (Gündüz vd., 1998)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O-K_2O
%60-75	%13-17	%1-3	%1-2	%7-8

4.1. Pomza Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Genellikle pomza İç ve Doğu Anadolu bölgesinde, Akdeniz Bölgesinde volkanik faaliyetler sonucunda oluşmuştur. Pomza madeni aşındırıcı olmakla birlikte, açık işletme metodlarıyla kolayca kazılıp üretilebilmektedir. Üzerindeki örtü tabakasının kaldırılmasıyla çoğu zaman delme patlatma yapılmadan kepçeler yardımıyla kazılarak üretim tesislerine besleme yapılmaktadır. Çoğunlukla inşaat sektöründe kullanılan pomza, tarım, tekstil, kimya ve daha az miktarlarda dişçilik ve kozmetikte tercih edilmektedir.

Ülkemizde pomza yataklarında %1 ile 3 arasında andezit, bazalt gibi volkanik kayaç yapısına sahip parçalar bulunabilmektedir (Bilgin vd., 1989; Çayırlı, 2008). Özellikle pomzadan ağır olan bu kayaçların varlığı inşaat sektöründe BİMS kullanımında ağırlığı arttırdığı için bir zenginleştirme işleminden geçirilerek kullanımı sağlanmaktadır. Genellikle zenginleştirme tesislerinde iri boyuttaki pomzaların sulu jigler kullanılarak saflığı arttırılmaktadır.

Özellikle inşaat sektöründe kullanılacak pomza basit bir kırma devresinden geçirildikten sonra boyutlandırılarak BİMS Blok üretimi için sevk edilmektedir. Tekstil sektöründe (taşlama amacıyla) ise temiz pomza cevheri bir yuvarlatılma işleminden geçirildikten sonra kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları arasında pomza mikronize boyutlarda kozmetik ve dişçilik endüstrisinde daha az miktarlarda fakat katma değeri yüksek olarak satılmaktadır.

4.1.1 Mikronize pomza üretimi

Pomzanın bünyesinde SiO_2 içeriğinin fazla olması nedeniyle hem öğütmede hem de kırmada aşınma problemi olması sorun teşkil etmektedir. Bu aşındırıcı özelliği nedeniyle çeneli, konik ve merdaneli kırıcıların kullanılması tercihen daha uygundur. Deniz (2005) tarafından laboratuvar çaplı araştırmada pomzanın farklı kırıcılarla kırılması sonucunda ince toz oranının değiştiği gözlemlenmiştir. İnce toz oranının sırasıyla merdaneli-şoklu-çeneli-çekiçli kırıcıların kullanılmasıyla fazlalaşmıştır. Özellikle sınıflandırma kısmında ise düz ve tromel elekler kullanılırken bunların poliüretan kaplı olmaları aşınmaya karşı olan problemleri elimine etmektedir. Pomzanın aşındırıcılık özelliğinin ön planda olması nedeniyle öğütülmesinde aktarılan ortam değirmenlerinin kullanılması tavsiye edilmektedir (Deniz, 2005). Ülkemizde uygulamalarına bakıldığında pomza mikronize boyutlara sarkaç toplu değirmen sistemlerinde öğütülüp sınıflandırılarak kullanılmaktadır. Genellikle 90 μm altında hatta 50 μm altındaki boyutlarda uygulama alanı bulabilmektedir.

BÖLÜM V

STRESS YOĞUNLUĞU ANALİZİ

Stres yoğunluğu analizinde öne çıkan üç mekanizma bulunmaktadır. İlk mekanizma bilyanın hareketidir. Bilyalar ve karıştırıcının içerisindeki malzeme değirmenin duvarına doğru ivmelenmektedir. Bu ivmelenme sonucunda bilya karıştırıcının içerisinde bir kinetik enerji kazanır ve stres yoğunluğu, oluşan kinetik enerjinin yakalanan tanelerin hacmiyle orantılıdır (Eşitlik 5.1) (Dikmen ve Ergün, 2004).

$$E_{v,b} = \frac{1}{2}.\left(1 - \left(\frac{R_s}{R_d}\right)^2\right).\left(\frac{R_b}{x}\right)^3.\left(\rho_b - \rho_{palp}\right).V_b^2 \quad (5.1)$$

Eşitlikte bulunan değerler,

$E_{v,b}$:Stres yoğunluğu

R_s : karıştırıcının içindeki saftın çapı, m
R_d : disk çapı, m
R_b: kullanılan bilyanın çapı, m
x: tane boyu, m
ρ_b: bilya yoğunluğu, kg/m^3
ρ_{palp}: yoğunluğu, kg/m^3
V_b: bilya hızı, m/sn

Önerilen ikinci mekanizma değirmenin çeperinin yakınındaki bilyaların radyal hızlarının bulunmaması olarak kabul edilmektedir. Bilyalar değirmen içerisinde santrifüj kuvvetin etkisiyle değirmenin duvarında baskı oluştur ve açığa çıkan enerji santrifüj kuvvet ve yakalanan tanelerin kesit alanıyla orantıdır (Eşitlik 5.2) (Dikmen ve Ergün, 2004).

$$\frac{F_c}{A_p} = \frac{4}{3}.\left(\frac{R_b}{x}\right).\left(\frac{R_b}{R_d}\right).\left(\rho_b - \rho_{palp}\right).V_b^2 \quad (5.2)$$

Eşitlikte,

R_d: disk çapı, m
R_b: bilya çapı, m
x: tane boyu, m
ρ_b: bilya yoğunluğu, kg/m^3
ρ_{palp}: pulp yoğunluğu, kg/m^3
U_b: bilya hızı, m/sn

Üçüncü mekanizma ise farklı hızlara sahip hareket eden bilyaların çarpışmasıyla gerçekleşmektedir. Bilyaların teğetsel hızları ise eksenel ve radyal hızlarından çok yüksek olduğundan dolayı bu yöndeki bulunan hızı esas alınmaktadır. Birbirinden farklı teğetsel hızlara sahip $U_{b,ı}$ ve $U_{b,2}$ ($U_{b\ ,ı} > U_{b\ ,2}$) olan iki bilyanın kinetik enerjileri farklıdır. Elastik olmayan iki bilya arasındaki çarpışmanın gerçekleşmesi ile hızlı bilyanın çarpışma sonucunda; hızı ($U_{b,1}$) yavaş olan bilyanın hızı ($U_{b,2}$) yavaşlayarak azaldığı varsayılmakla beraber hızlı bilyanın çarpışmadan önce ve sonra ki kinetik enerjisi arasında bulunan fark yakalanan taneye aktarılan enerji miktarına eşittir (Eşitlik 5.3) (Dikmen ve Ergün, 2004).

$$\Delta E_{kin} = \frac{1}{2}.\left(\frac{R_b}{x}\right)^3.\rho_b.\left(V_{b,1}^2 - V_{b,2}^2\right) \qquad (5.3)$$

Eşitlikte,
ΔE_{kin}:Kinetik Enerji

R_b : bilya çapı, m

X : tane boyu, m
ρ_b : bilya yoğunluğu, kg/ m^3
$V_{b,ı}$ ve $V_{b,2}$: bilya hızları, m/sn

Yukarda bahsedilen eşitlikler yardımıyla üç faklı mekanizmayla yapılan hesaplamalardaki bulunan stres yoğunluklarının farklı boyuttaki tanelere karşı olan etkileri incelenmiştir. İkinci mekanizmada ki çıkan sonuçlara göre stres yoğunluğu iri boyuttaki bilyalar kullanılsa bile 10 μm'den daha ince boyuttaki tanelerin kırılacağı yapılan çalışmalar da belirlenmiştir. Birinci ve son mekanizmada hesaplanan stres yoğunluğu iri boyutlardaki tanelerin öğütülmesinde yeterli olmaktadır (Dikmen ve Ergün, 2004).

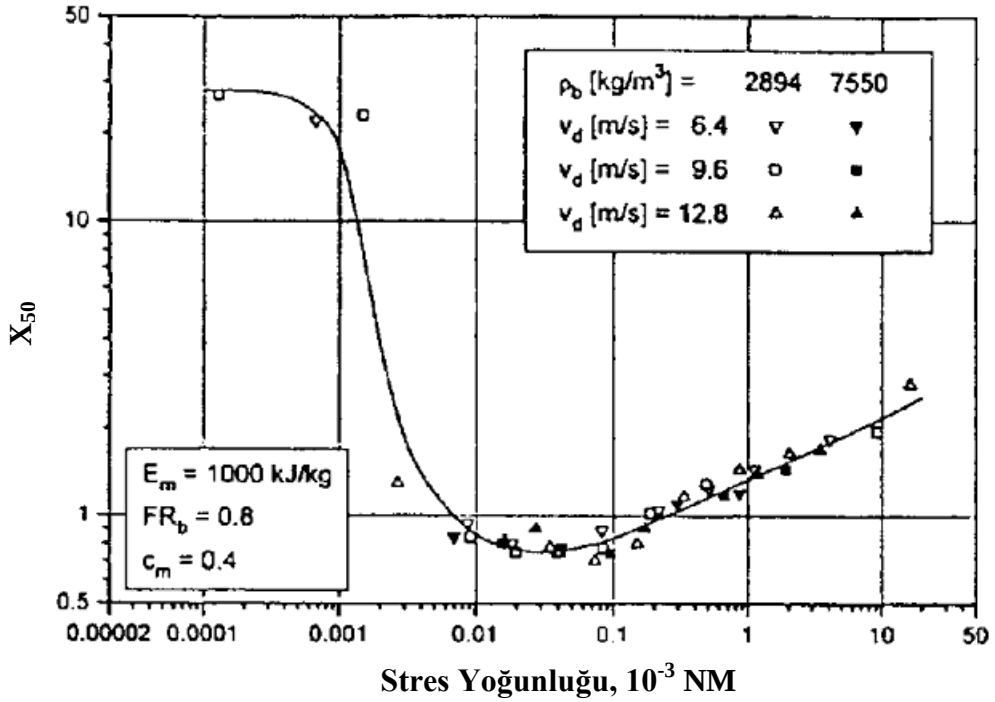
Söz konusu üç farklı mekanizmadan çıkan sonuçlardaki stres yoğunlukları ortak üç değişken içermektedir. Değişkenler; karıştırıcı hızı öğütücü, ortamın boyutu ve yoğunluğudur (Eşitlik 5.4). Kuru öğütme için ise pulp yoğunluğu eşitliğe dâhil edilmemektedir.

$$SI = R_b^3.(\rho_b - \rho_{palp}).V_b^2 \qquad (5.4)$$

Eşitlikte,

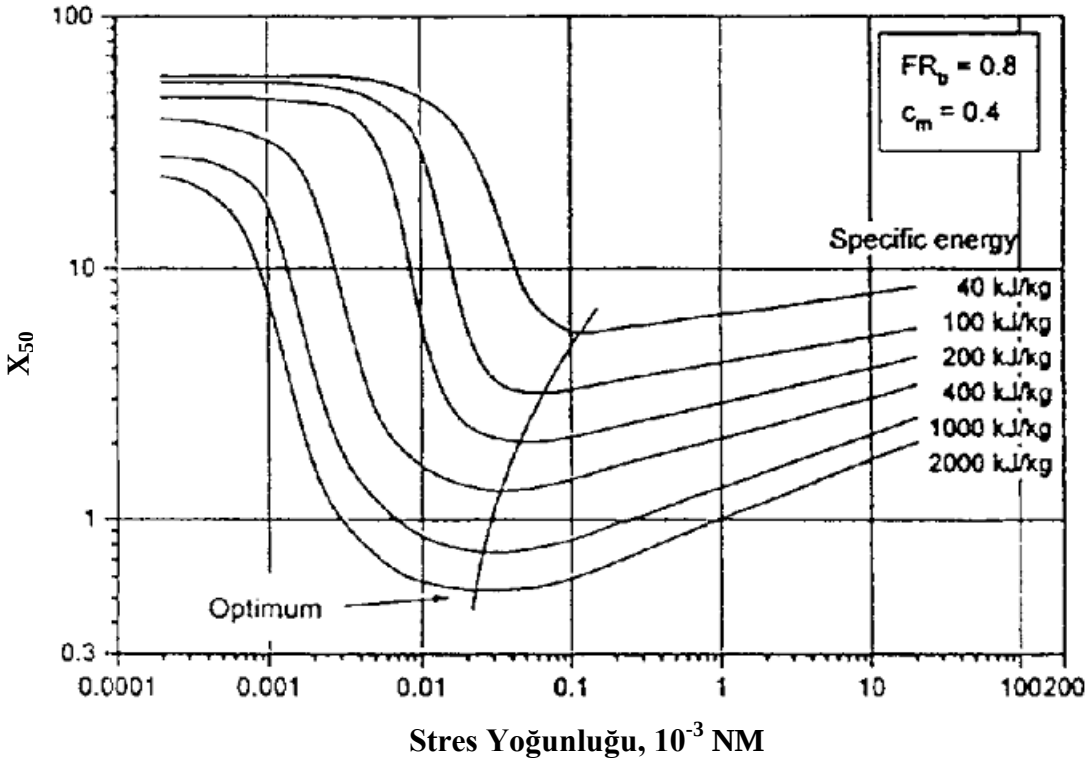
SI : stres yoğunluğu, N.m
R_b : bilya çapı, m
ρ_b : bilya yoğunluğu, kg/m^3
ρ_{palp}: pulp yoğunluğu, kg/ m^3
V_b: bilya hızı, m/sn

Şekil 5.1'de özgül enerji girdisinin sabit tutulduğu koşulda stres yoğunluğunun ürün inceliğini nasıl etkilediği görülmektedir.



Şekil 5.1. Stres yoğunluğu - ortalama tane boyu (X_{50}) arasındaki ilişki (1000 kJ/kg enerji tüketiminde) (E_m=Enerji seviyesi, FR_b=Bilya doluluğu, c_m=Katı konsantrasyonu, V_d=Karıştırıcı hızı, ρ_b=Biya yoğunluğu) (Kwade vd., 1996)

Öğütme yapılan karıştırmalı bilyalı değirmenlerde bulunan değişkenler stres yoğunluğu ve özgül enerjidir. Stres yoğunluğu, düşük enerjide taneleri öğütmede yeterli gelmediğinden enerji artırılarak taneleri kırmak için gereken stres sayısı (birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı) artırılma yoluna gidilmektedir. Stres yoğunluğu artırıldığında ürünün inceliğinin belli oranda değeri azalmaktadır. Bu durumda stres yoğunluğu optimum değerindedir. Bu optimum değerde maximum ürün inceliği elde edilmektedir. Stresin tekrar arttırılması ürün inceliğinin artması ile sonuçlanmaktadır (Kwade, 1999; Kwade ve Schwedes, 2002). Stres yoğunluğu ile farklı özgül enerjideki ürün inceliği arasında bulunan ilişki Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Farklı özgül enerji tüketiminde stres yoğunluğu - X_{50} arasında ilişki (FR_b=Bilya doluluğu, c_m=Katı konsantrasyonu) (Kwade vd., 1996; Kwade., 2013)

Stres yoğunluğu analizinden yola çıkılarak bu tez çalışmasında, tek bir sistem içerisinde (karıştırmalı bilyalı değirmen) öğütme+kaplama gerçekleştirildiğinden stres yoğunluğunun aktive oranına etkisi ve stres yoğunluğunun boyut üzerine etkisi araştırılmıştır.

BÖLÜM VI

YÜZEY MODİFİKASYONU

Yüzey modifikasyon işlemlerinde, stearik asit gibi yüzey etkinleştirici kimyasal maddeler kullanılarak minerallerin yüzey ve ara yüzey formasyonları değiştirilmektedir. Söz konusu kimyasallarla tanelerin etkileşiminin açıklandığı birçok teori (kimyasal bağlar, süzülme yüzey enerjisi, deforme olabilir tabaka ve bağlayıcı tabaka vb.) literatürde bulunmaktadır. Bu teorilerin arasında kimyasal bağ teorisi bir çok araştırmacı tarafından kabul görmüş ve deneysel çalışmalarla desteklenmiştir (Chen vd., 1996; Toraman vd., 2017). Yang vd. (2009) yaptıkları çalışmada kalsit tanelerinin yüzeyinde hidroksil bölgeleri ile stearik asit, hidroksil grupları vasıtasıyla hidrojen bağı oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmada Mihajlovıć vd. (2009) yağ asitlerinin kalsitin yüzeyine adsorbe olduklarında tek katmanlı bir alkil dizisi oluşturduklarını ve karboksilik grupların mineral yüzeyine bitişik olduklarını ifade etmiştir.

Literatürde birçok araştırmacı farklı malzemelerin (kalsit, wollastonit, şeker), farklı kimyasallar (sodyum dodesil sülfat, stearik asit, sodyum stearat, magnezyum stearat, sodyum oleat, titanat) ve farklı aktivasyon yöntemleri kullanarak (ultrasonik kavitasyon, yörüngesel değirmen, karıştırmalı bilyalı değirmen, titreşimli eğirmen), kuru veya yaş ortamlarda yüzey modifikasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir (Ding vd., 2007; Ding vd., 2011; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011; Sato vd., 2012; Ding vd., 2013; Mihajlovic vd., 2013; Selim vd., 2013; Deepika ve Chen, 2014; Shimpi vd., 2015).

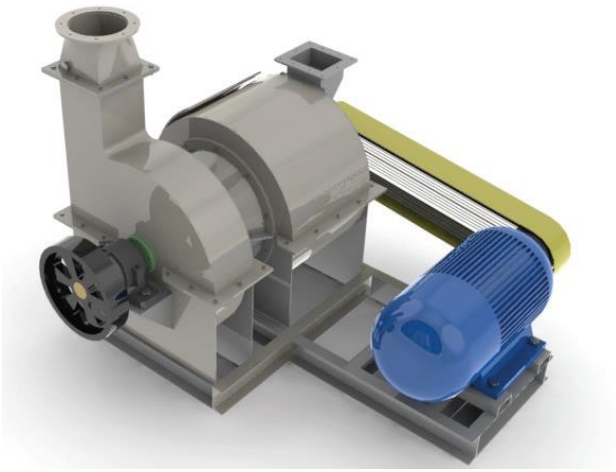
6.1. Yüzey Modifikasyon Sistemleri

Ülkemizde endüstriyel ölçekte kullanılan kaplama sitemleri raymond değirmen prosesi, pimli değirmen prosesi ve ısıtmalı-karıştırmalı sistemler olup daha çok kalsit kaplanmasında kullanılmaktadır. Raymond değirmen prosesinde kalsit ve kuru formda karıştırılan stearik asit değirmene beslenmektedir (Şekil 6.1). Kaplama işlemi Raymond değirmen içerisine beslenen kalsit ve stearik asit karışımının değirmen içerisindeki hızla dönen çekiçlere ve çepere çarptırılmasıyla oluşturulan sürtünme enerjisi yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Değirmen içerisinde bir süre kaplama işlemine maruz kalan kalsit taneleri fan yardımıyla filtreye gönderilmektedir. Bu sistemde ekstra asit veya

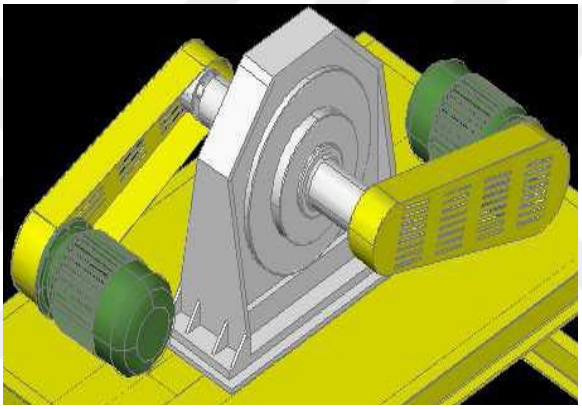
kalsit ısıtma yapılmamakta değirmen içerisi sıcaklık kaplama işlemi için yeterli olmaktadır.

Dünyada ve ülkemizde en yaygın olarak kullanılan kalsitin yüzey modifikasyon sistemlerinden bir diğeri de pimli değirmen prosesidir. Bu proses de ana ünitelerden birisi pimli değirmendir. Genellikle ufalama amaçlı kullanılan bu değirmenler kaplama işleminde kullanıldığında bir dizi modifikasyon işleminden geçirilirler. Karşılıklı sık-ince ve dayanıklı pimlerden oluşan ve birbirine ters ve hızla dönen diskler şeklinde imal edilmektedirler. Bu sistemde stearik asit ayrı bir tank içerisinde ergitilmektedir. Bu tanklara kuru ve granül formda beslenen stearik asit (ergime sıcaklığı 70 ºC) viskozitesinin düşürülmesi amacıyla 110-120 ºC'de ergitilmektedir. Ayrıca mikronize kalsit tozu da ısıtılarak (iletim borularında da ısıtılma devam etmektedir) ergimiş stearik asitle birlikte pimli değirmene beslenmektedir. Kalsitin kaplama işlemlerinde kullanılan pimli değirmen Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Pimli değirmenlerde kaplama işlemine tabi tutulan kaplı kalsit fan yardımıyla seperatöre gönderilip daha sonrasında da filtrelerde tutulmaktadır. Kapasite düşüşleri nedeniyle pimli değirmenler fan-filtre ile çalıştırılabilmektedir. Bu proses de kalsit ve stearik asit ayrı bir ısıtma prosesine ihtiyaç duymaktadır. Herhangi bir sebeple ergime sıcaklığının altına düşen (hava şartları vb.) asidin tekrar kristallenmesi söz konusu olduğu için serbest asit miktarı artmakta ve verimsiz kaplama koşulları oluşmaktadır.

Pimli değirmen prosesinde ortalama olarak % 0,8-1 (8-10 kg/ton) stearik asit kullanılarak kalsit kaplama işlemi yapılmaktadır. Asit miktarı kalsitin inceliğine (toplam yüzey alnındaki artışlardan dolayı) göre değişebilmektedir.



Şekil 6.1. Mikronize kalsit kaplamasında kullanılan Raymond Değirmen (URL-2, 2019)



Şekil 6.2. Kaplama amaçlı kullanılan pimli değirmen (Mikrokal, 2012; Uçurum vd., 2015)

Kaplama proseslerinde kullanılan bir diğer uygulama ısıtmalı-karıştırmalı sistemlerdir. Bu sistemler kesikli bir şekilde çalıştırılmakta olup kaplama işlemi ısı ceketli karıştırıcılarda yapılmaktadır. Kalsit ve stearik asit bu sisteme aynı anda verilmekte belli bir süre karıştırıldıktan sonra durdurularak boşaltma işlemi yapılmaktadır. Bu sistemler küçük kapasiteli işletmelerde çalıştırılmaktadır.

Endüstriyel ölçekte yukarıda bahsi geçen sistemler dışında uzak doğu ülkelerinde geliştirilip sıklıkla kullanılan bazı proseslerde mevcuttur. Turbo değirmen prosesi (tower mill) ve rotor değirmen (three-roller mill) prosesleri bunlardan bazılarıdır (URL-1, 2019).

Endüstriyel prosesler dışında kaplama işlemi mekano-kimyasal yüzey modifikasyon prosesine dayalı olarak pilot ve laboratuvar ölçeğinde mekanik öğütme yapan

değirmenlerde (titreşimli değirmen, karıştırmalı bilyalı değirmen, yörüngesel değirmen, jet değirmen) yapılmakta olup başarılı uygulama alanı bulmuştur (Wu ve Lu, 2003; Ding vd., 2007; Mihajlovic vd., 2009; Yoğurtcuoglu, 2010; Ding vd., 2013; Selim vd., 2013; Deepika ve Chen, 2014). Bu tez çalışmasında da karıştırmalı bilyalı değirmende (mekano-kimyasal yüzey modifikasyonu) kalsit, pomza ve talkın öğütme+kaplama süreçleri incelenmiştir.

BÖLÜM VII

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Osman ve Suter (2002) tarafından yağ asitleri ile kalsitin yüzey modifikasyonu araştırılmıştır. Stearik asit ile kalsitin optimal kaplanması yüzeyde her Ca^{2+} var olması için eklenen bir asit molekülündeki kalsiyum stearat bikarbonatın bir tek tabakasını verdiğini, bu tek tabakadaki alkil zincirlerin yüzeye dikey bir şekilde yöneltildiğini ve onların hareketlerinin sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Uzun alkil zincirleriyle doymuş yağ asitlerinin tek tabakaları ($>C_{10}$) benzer davranışları gösterirken, daha düşük homologlar ($>C_{10}$) dinamik bir şekilde düzensiz fazlar ile tek tabakalar vermiştir. Oleik asit moleküllerinin hareketsizliği onların kalsit yüzeyine bağlanması ile onları düşük sıcaklıklarda termal polimerizasyona eğilimli kılmış ve diğer yandan, kalsit polimerik bir tek tabaka vermesi için polimerize edilen oleik asit moleküllerinin bir tek tabakası ile kaplanabildiği belirtilmiştir.

Bir diğer çalışmada Sekulic vd. (2009) kalsitin stearik asit ile yüzey modifikasyonunu çalışmıştır. Çalışma sonuçları; termal analiz ve polarize mikroskop, IR analizi ve aktivasyon oranı testleri ile desteklenmiştir. Aktive oranı testleri kalsitin yüzebilme özelliğinin kalsit yüzeyindeki stearik asit miktarı arttıkça yükseldiğini ve %2 stearik asite karşılık %99'a ulaştığını göstermiştir. Termal analiz testleri ise stearik asitin %2'lik başlangıç konsantrasyonlarında yüzey aktif madde moleküllerinin kalsit yüzeyine adsorbe olduklarını göstermiştir.

Yoğurtcuoğlu (2010) tarafından kalsitin sodyum stearatla ve sodyum oleat ile karıştırmalı bilyalı değirmende yaş olarak yüzey modifikasyonunda; reaktif miktarı, karıştırma hızı, karıştırma süresi, kalsit/bilya oranı, bilya doluluk oranı parametrelerinin etkisi bir deney tasarımı yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Her iki kimyasalla da kalsit başarıyla kaplanmış ürün özellikleri ise tane boyu, aktive oranı, termal analiz ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir.

Bir başka çalışmada Uçurum vd. (2017) mikronize öğütme ve kaplama işlemlerinin kalsitin renk parametreleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Deneyler sonucunda besleme malının öğütülmesi sonrası beyazlıkta pozitif bir artış söz konusu olurken kaplandığında ise bir azalma olduğu görülmüştür.

Literatürdeki pomza ile yapılan çalışmalar incelendiğinde; pomzanın plastik yapıda gösterdiği davranışlar mekanik ve termal analizlerle araştırılmıştır. Plastik yapıya (Polifenilen Sülfit) farklı miktarlarda (% 0, 1, 3, 5 ve 10) pomza ilave edilerek değişimleri gözlenmiştir. Test sonuçlarına göre, kompozitlerin hem mekanik hem de termal özelliklerinin, pomza tozu takviyesi ile düzeldiği ve geleneksel dolgular yerine pomza tozlarının kullanılabileceği belirlenmiştir (Sahin vd., 2014).

Bir başka çalışmada pomza agregasının polimer bir sıvı ile kaplanarak kullanımı araştırılmıştır. Pomzanın gözenekli yüzeye sahip olması, beton ile karıştırma sırasında aşırı su emilimine neden olmaktadır. Bu nedenle içeresindeki ilave suyu azaltmak için pomza agregası polimerlerle kaplanmıştır ve kaplama işlemi test edilmiştir. Test edilen örnekler normal beton kirişinden (NCB), kaplanmamış pomza agrega beton kirişinden (UPA) ve polimer kaplı pomza agrega beton kirişinden (PCP) oluşmaktadır. Bu kapsamda yanal yük-yer değiştirme davranışı, çökme mekanizması ve esneme payı incelemişlerdir. Sonuçlar pomza agregası kirişinin yük taşıma kapasitesinde normal kirişe kıyasla sadece marjinal bir düşüş olduğunu göstermiştir. Ayrıca UPA ve PCP örneklerinin esneme katsayısı NCB'ye göre sırasıyla % 11,97 ve % 14,03 azalırken, nihai yük kapasitesi % 1'den daha az düşmüştür (Nainggolan vd., 2017).

Öte yandan, Maiti ve Sharma (1992) talk ile doldurulmuş izotaktik polipropilen kompozitlerin gerilme ve darbe özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak gerilme modülü bir artış gösterirken, gerilme verim gücü ve kırılmadaki gerilme, dolgu maddesi içeriği arttıkça azalmıştır. Ayrıca talkın yüzey modifikasyonu için bir titanat birleştirme ajanı olan lika 38 kullanılmış ve dolgu maddesi-polimer etkileşiminin arttırıldığı bulgusuna ulaşılmıştır.

Talkın kuru öğütülmesinde ise, alüminyum tri-sec-butoksit, silikon tetra-n-butoksit ve titanyum tetra-n-butoksit gibi metal alkoksitlerin kullanılmasıyla ince ve plaka yapısında geniş taneciklerin üretildiği bilinmektedir. Hayashi vd. (1995) talkın yörüngesel değirmende kuru öğütülmesinde Tri-sec-butoksyalüminat, tetra-n-butoksititanat, tetra-n-butoksisilikat kullanmışlardır ve öğütme yardımcısı etkisi ve ince düz parçacıkların oluşumunun artığı sonucuna ulaşmışlardır.

Bir başka çalışmada talkın yüzey modifikasyonunda, Krysztafkiewicz ve Domka (1997) polyoxyethylene gilikol, silan ve titanat bağlıyıcı ajanlarının talkın su ve benzende ıslanabilirliğini kalorimetrik tekniklerle ölçmüşler ve ısı ile kaplama oranı arasında korelasyon olduğunu tespit etmişlerdir.

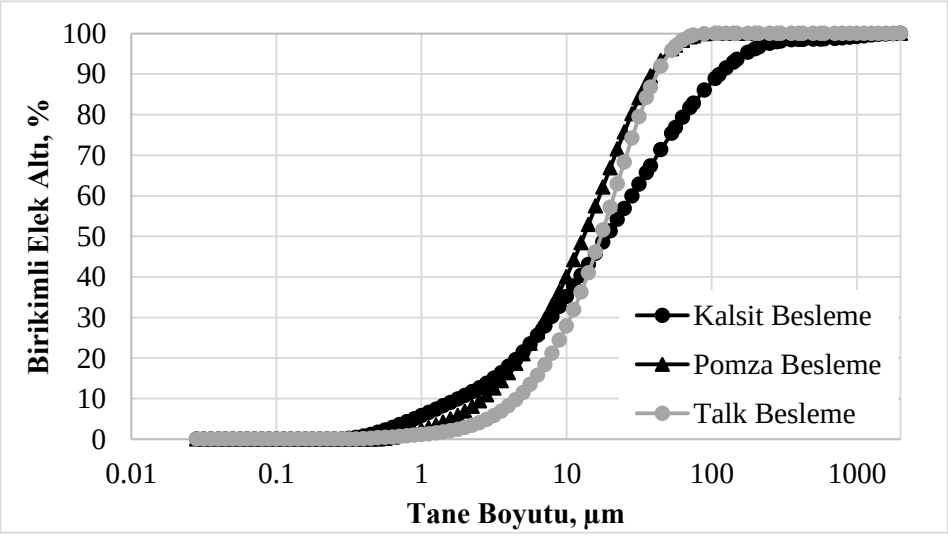
Liu vd. (2016) talkın yüzey modifikasyonunda üç farklı silan bağlayıcıyı adhesyon kuvvetlerini arttırması için maleik anhidrit içeren polipropilen ile birlikte kullanmışlardır. Bağlayıcıların maleik anhidrit içeren polipropilen ile birlikte kullanılmasıyla yüzey modifikasyonunun arttığı bulunmuştur.

BÖLÜM VIII

MATERYAL VE METOT

8.1 Materyal

Deneyde kullanılan kalsit numunesi (~25 kg) Niğde ilinde faaliyet gösteren Nidaş Madencilik A.Ş.'den, pomza numunesi Nevşehir ilinde Miner Madencilik-Nakliyat Ticaret Ltd.şti.'den (~100 kg) ve talk numunesi (~30 kg) Niğde ilinde faaliyet gösteren Micron'S A.Ş.' den temin edilmiştir. Firmalardan temin edilen örnekler Niğde Ömer Halisdemir Üni. Maden Müh. Böl. Cevher Haz. Lab'da bulunan numune bölücü yardımıyla bölünerek deneylere hazır hale getirilmiştir. Örneklerin gerçek yoğunlukları piknometre yapılan analizler sonucunda kalsitin 2,70 g/cm^3, pomzanın 2,30 g/cm^3 ve talkın 2,78 g/cm^3 bulunmuştur. Kalsit, pomza ve talk numunelerinin besleme boyutu analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Lab.'da bulunan Malvern Mastersizer 2000 (UK) model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin besleme boyutu analizleri Şekil 8.1'de gösterilmektedir.



Şekil 8.1. Kalsit, pomza ve talk numunelerinin besleme tane dağılımları

Örneklerin kimyasal analizleri Niğde Ömer Halisdemir Üni. Merkezi Araştırma Lab.' da bulunan XRF (X-Işını Floresans Spektroskopisi-Panalytical Zetium) cihazı, minerolojik analizleri XRD (X-Işını Difraktometresi-Panalytical Empyrean) cihazı ve görüntü analizler ise SEM (Taramalı Elktron Mikroskobu-Zeiss Evo 40) cihazı ile

gerçekleştirilmiş. XRF analizlerinin sonuçları Çizelge 8.1'de, XRD analizlerinin sonuçları Şekil 8.2-8.4'de ve SEM analizi sonuçları Fotoğraf 8.1-8.3'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 incelendiğinde kalsit numunesinin yüksek miktarda $CaCO_3$ oranına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Pomza numunesinin ise yüksek miktarda SiO_2 içerdiği anlaşılmakta olup asidik yapıdadır. Talk numunesinin kimyasal analizi incelendiğinde yüksek saflıkta masif talk numunesine çok yakın özellikler göstermektedir.

Şekil 8.2. Kalsit besleme numunesinin XRD sonuçları incelendiğinde çoğunlukla kalsit minerali, çok az miktarda ise kuvars minerali içerdiği anlaşılmaktadır. Pomza besleme numunesi ise yüksek miktarda amorf silis içerdiğinden dolayı herhangi bir kristal yapısı net olarak izlenememiştir ve XRD paterni kambur bir yapı sergilemiştir. Talk numunesinin XRD sonuçlarında bakıldığında; malzemenin genel itibariyle talk olduğu anlaşılmakta olup, düşük oranda kil ve piroksen mineralleri içermektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde kalsit numunesinin küresel yapıya ve daha geniş boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir. Pomza numunesinin daha şekilsiz ve gözenekli yapısının olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır. Talk numunesinin ise diğerlerine göre yapraksı bir yapı özelliğine sahip olduğu da gözlenmektedir.

Çizelge 8.1. Kalsit, pomza ve talk numunesinin kimyasal analiz sonuçları

Kalsit

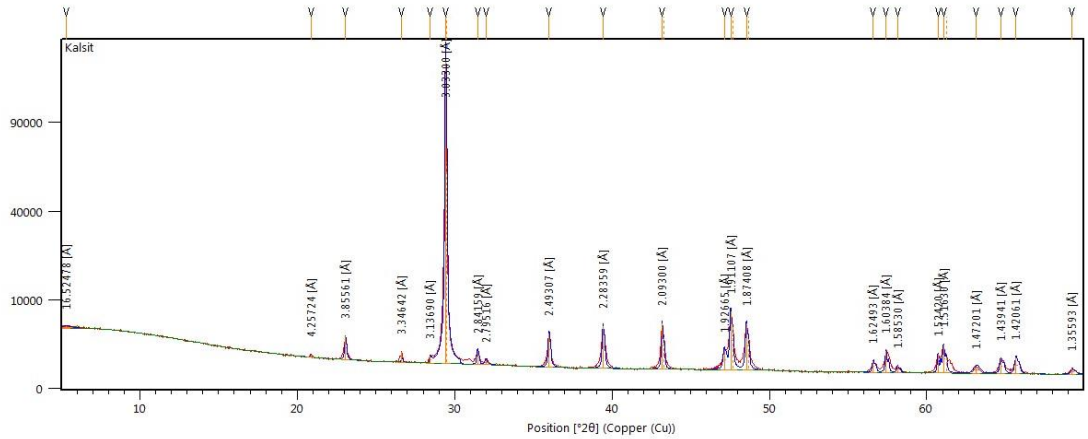
	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	MnO	K_2O	SO_3	K.K
%	58.823	0.404	0.225	0.1	0.048	0.018	0.014	0.008	0.005	39.4

Pomza

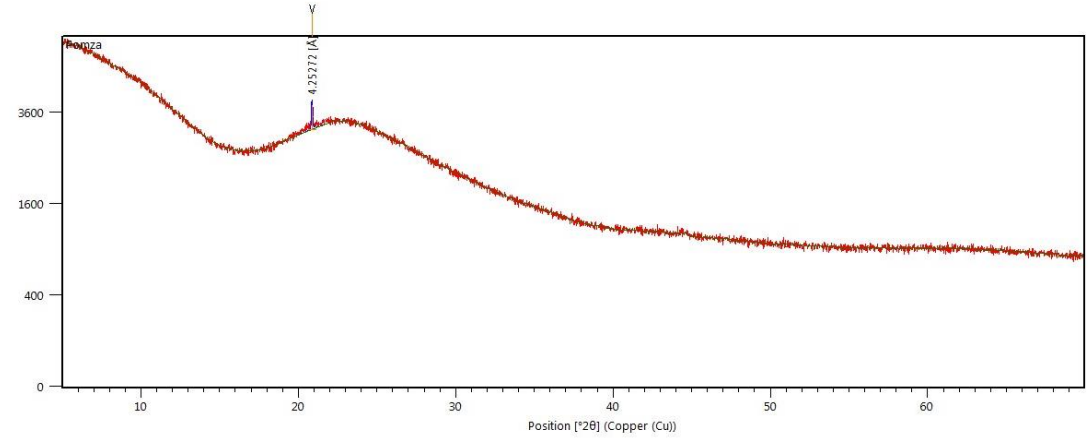
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	TiO_2	MnO	BaO	MgO	P_2O_5	K.K
%	74.88	13.828	4.796	1.445	1.003	0.801	0.091	0.062	0.046	0.044	0.004	3.1

Talk

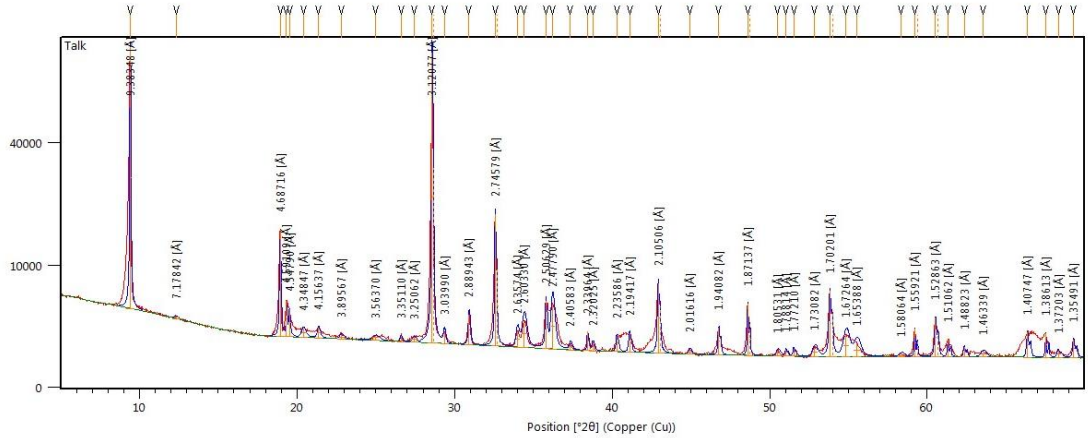
	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	BaO	MnO	K_2O	SO_3	P_2O_5	K.K
%	67.924	10.684	2.133	0.639	0.434	0.054	0.053	0.025	0.021	0.018	0.015	17.8



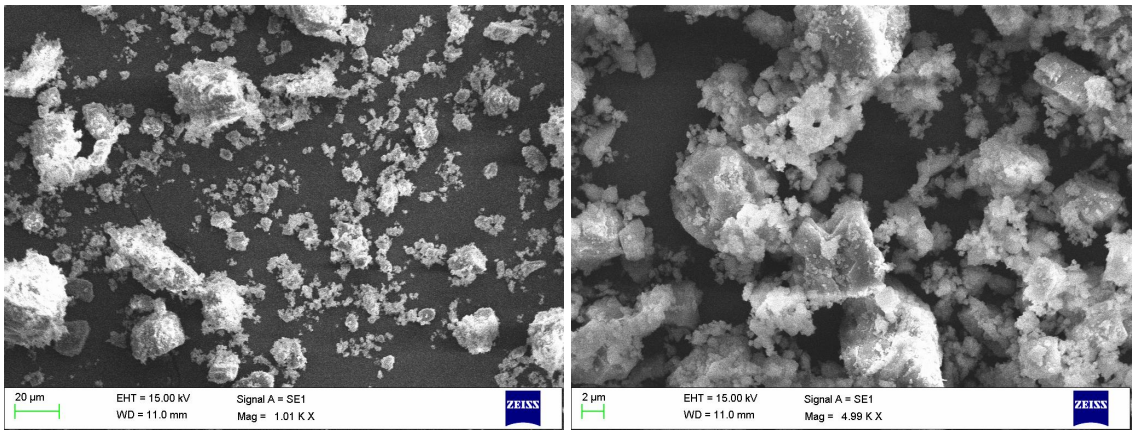
Şekil 8.2. Kalsit besleme numunesinin kırınım deseni (mineralojik) analizi



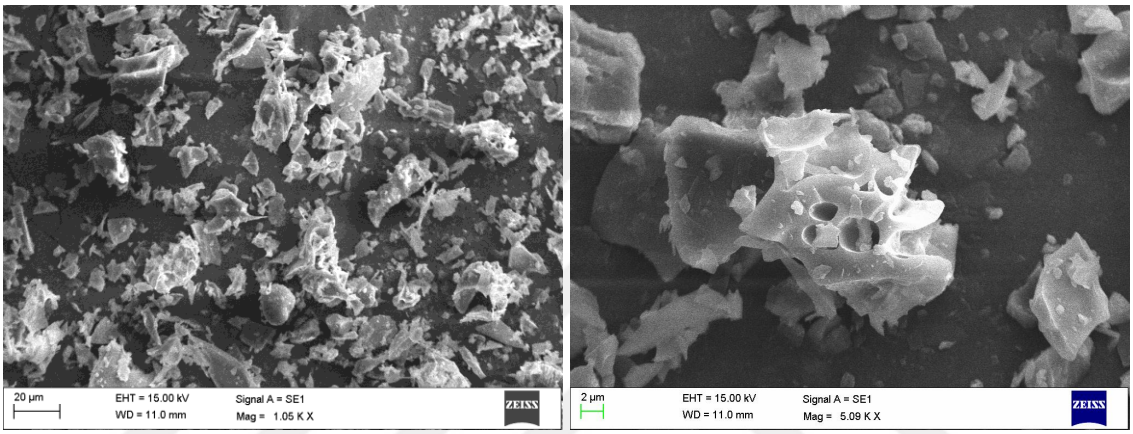
Şekil 8.3. Pomza besleme numunesinin kırınım deseni (mineralojik) analizi



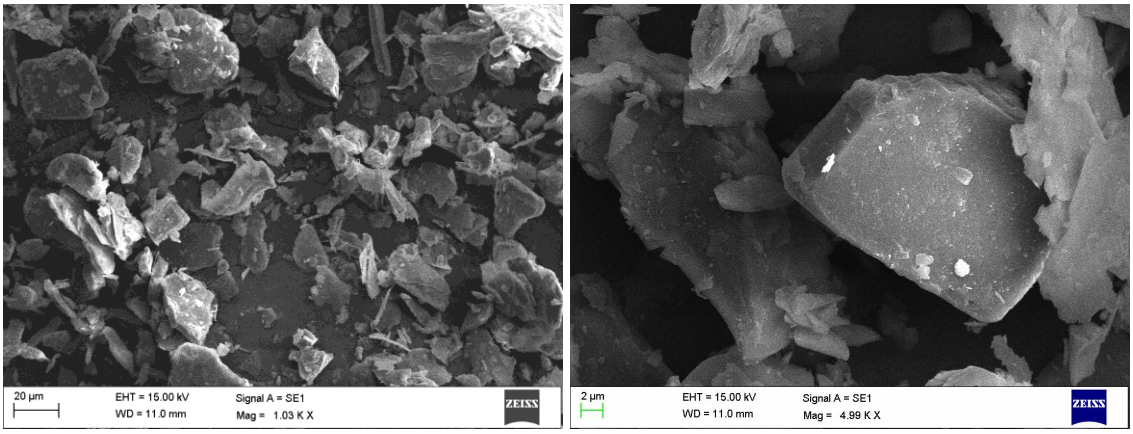
Şekil 8.4. Talk besleme numunesinin kırınım deseni (mineralojik) analizi



Fotoğraf 8.1. Kalsit besleme numunesinin SEM görüntüleri



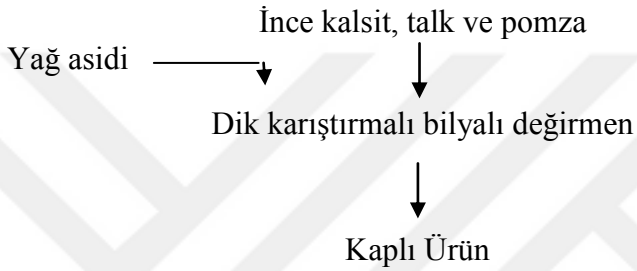
Fotoğraf 8.2. Pomza besleme numunesinin SEM görüntüleri



Fotoğraf 8.3. Talk besleme numunesinin SEM görüntüleri

8.2 Metot

Bu tez çalışmasında farklı özelliklere (mineralojik, kimyasal, yapısal) sahip endüstriyel hammaddelerin (kalsit, talk ve pomza) karıştırmalı bilyalı değirmende bir yağ asidiyle yüzey modifikasyon işlemi (kaplanması) gerçekleştirilmiş, ürünlerin yüzey özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan numuneler ilk aşamada dik karıştırmalı bilyalı değirmende çok ince boyutlara kuru öğütme ve yağ asidi kullanılarak yüzey modifikasyonu (öğütme+kaplama) işlemine tabi tutulmuş olup bu işlem tek bir prosesle kuru olarak (Şekil 8.5) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.5. Öğütme+kaplama deneylerinin genel bir akım şeması

Öğütme+kaplama deneylerinde yağ asidi olarak ticari katı formda stearik asit ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) kullanılmış olup, asit özelliği olarak C1865 (18 çeşit asit bulunan %65'i stearik asit) tipindedir. Ayrıca bazı deneylerde amin bazlı (Merck, Trietanol amin, $\geq$ 99, 1,11 g/ cm^3) saf sıvı öğütme yardımcısı da kullanılmıştır.

İkinci aşama ise elde edilen kaplı ürünlerin kalitesi bazı test ve analizlerle (FTIR, SEM gibi) kontrol edilerek yorumlanmıştır.

Kullanılan yöntem, cihaz ve tekniklerin ayrıntılı tanıtımları bu bölümü izleyen alt başlıklar halinde sunulmuştur.

8.2.1 Karıştırmalı bilyalı değirmen

Öğütme+kaplama deneyleri dik konumlandırılmış karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 8.4-8.5). Değirmenin teknik özellikleri Çizelge 8.2'de verilmiştir. Deneyler de 3 ve 4 mm çaplarında iki farklı boyutta alümina bilyalar kullanılmış olup, Fotoğraf 8.6'de gösterilmiştir ve yoğunlukları 3,6 g/cm^3'dür. Ayrıca

değirmen tankı su ceketi ile soğutma amaçlı donatılmıştır. Enerji ölçümleri ise pano üzerinde bulunan enerji ölçer sayesinde kayıt altına alınmıştır.

Fotoğraf 8.4. Karıştırmalı bilyalı değirmen

Fotoğraf 8.5. Karıştırmalı bilyalı değirmenin şaft görüntüsü (pin tasarım)

Çizelge 8.2. Karıştırmalı bilyalı değirmenin teknik özellikleri

Özellik	Değer
Motor gücü	3 kW
Motor devri (max.)	3000 d/d
Tank Hacmi (Şaft hariç)	1350 cm^3
Tank Hacmi (Şaft dâhil)	1200 cm^3
Şaft Tipi	Pin
Şaft (pin) çapı	8,5 cm
Pin sayısı	5

Fotoğraf 8.6. Deneylerde kullanılan 4 mm ve 3 mm alümina bilyalar

Öğütme deneyleri şu şekilde gerçekleştirilmiştir

Öğütme deneyleri kesikli şekilde yürütülmüştür. Deney başlangıcında numune (kalsit, pomza veya talk) ve 3 veya 4 mm 'lik bilyalar tartılmıştır. Tartıldıktan sonra tankın içine önce bilyalar ikinci olarak numune konulmuştur. Daha sonra stearik asit ve/veya öğütme yardımcısı eklenmiştir. Karıştırmalı bilyalı değirmenin hızı ~100 d/d ayarlanarak şaft aşağıya indirilmiştir. Kapağı kapatılan değirmen tüm ayarları yapıldıktan sonra istenilen devir ayarlanarak öğütme işlemine başlanmıştır. Ayrıca değirmen tankı su ceketi ile donatılmış fakat stearik asidin ergime sıcaklığı ~70^0C olduğu için tekrar kristallenme olmaması ve kaplamanın verimli olabilmesi için su soğutma sistemi deneyler sırasında çalıştırılmamıştır. Öğütme deneyleri kapsamında karıştırma hızı ve bilya boyutuna bağlı olarak deneyler yapılmış ve aynı enerji seviyesinde testler gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda malzeme ve bilyalar öğütme haznesinden çıkartılarak birbirlerinden ayrımı eleme işlemi ile yapılmıştır. Elde edilen

ürünlerden aktivasyon deneyi ve boyut analizleri için örnek bölme yöntemlerine uygun olarak temsili numuneler alınmıştır.

8.2.2 Yığın yoğunluğu analizi

Madenlerde cevher hazırlama tesislerinde depo ve stok sahalarında bulunan konsantrenin miktarını hesaplamak gerekmektedir. Bu malzemelerin depolanabilmesi, taşınması ve paketlenmesi gibi işlemler için yığın miktarının hesaplanması önemli bir işlemdir. Yığını oluşturan parça sistemlerin yoğunluğuna "Yığın yoğunluğu" veya "Bulk yoğunluğu" denir. Yığını oluşturan tanelerin cinsi ve taneler arasındaki boşluk oranı yığın yoğunluğu ile ilgilidir. Yığın yoğunluğuna malzemenin gözenekli yapıya sahip olmasının yanı sıra tanelerin boyutu ve şekli de etki etmektedir. Ağırlıkları ve özellikleri aynı olan boyut olarak iri ile ince boyutlu olan malzemelerin yığın yoğunluğu birbirinden farklıdır (Uçurum, 2014). Bu bağlamda bu tez kapsamında değirmen içi malzeme doluluğunun hesabında kalsit numunesinin küresel yapısından dolayı gerçek yoğunluğu hesaba katılırken, pomzanın gözenekli yapısı ve talkın yapraksı yapısı nedeniyle bulk yoğunluğu belirlenerek kullanılmıştır. Genellikle kalsit sektöründe mikronize boyutlara öğütülen ve kaplanan kalsitin yığın yoğunluğu sanayide Yoğunluk ölçer (Autotap tap density) cihazı ile yapılmaktadır. Bu tez kapsamında pomzanın ve talkın yığın yoğunluğu hacmi belli bir kapta sarsıntılı elek cihazında sıkıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu test sonucunda pomzanın yığın yoğunluğu 0,708 g/cm^3, talkın yığın yoğunluğu 1,00 g/cm^3 bulunmuştur.

8.2.3 Hesaplamalar

Öğütme+kaplama deneylerinde bilya doluluk oranı, malzeme yükü ve boşluk doldurma oranı aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır (Austin vd., 1984).

$$fc = \frac{\text{Malzeme Miktarı/Malzeme yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1,0}{0,6} \tag{8.1}$$

$$J = \frac{\text{Bilya Miktarı/Bilya yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1,0}{0,6} \tag{8.2}$$

$$U = \frac{fc}{0,4 \times J} \tag{8.3}$$

J: Bilya doluluk oranı (bilya yükü)

fc: Malzeme yükü

U: Boşluk doldurma oranı

8.2.4 Stres yoğunluğu (enerji) analizi

Karıştırmalı bilyalı değirmenler, mikron ve mikron altı inceliklerde öğütme yapabilme kapasitesine sahip ekipmanlardır. Bununla beraber, değirmenin neresinde ve hangi şekilde tanelerin kırılma işlemine maruz kaldığı açık değildir. Değirmen ile belli bir zaman aralığında yeterli boyut küçültmenin sağlanabilmesi iki koşula bağlıdır (Dikmen ve Ergün, 2004; Kwade, 2013). Bunlar, değirmen içinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı (stres sayısı, SN), her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır (stres yoğunluğu, SI).

Stres yoğunluğu incelendiğinde üç ortak değişken içerdiği görülmektedir. Bunlar, karıştırıcı hızı (v_{tip}) ile kullanılan öğütücü ortamın boyutu (d_{GM}) ve yoğunluğudur (ρ_{GM}) (Kwade, 2013). Bu tez kapsamında, stres yoğunluğu-aktive oranı ilişkisi ve stress yoğunluğu-boyut arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı stres yoğunlukları oluşturularak öğütme+kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde 5 farklı hız (1-2-4-8-10 m/s) ve 2 farklı alümina (aynı yoğunluğa sahip) bilya boyutu (3 ve 4 mm) kullanılmıştır. Stres yoğunluğu Eşitlik 8.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SI \infty SI_{GM} = v_{tip}^2 \times d_{GM}^3 \times \rho_{GM} \tag{8.4}$$

8.2.5 Aktive oranı

Mikronize kaplı kalsit üretimi yapan tesislerde ürünlerin kalitesini test etmek için "Bardak Testi" olarak adlandırılan basit bir test uygulanmaktadır. Bu testte belirli bir miktardaki kalsit yarım bardak suyun içerisine konularak numune ve su hızlı bir şekilde karıştırılmaktadır (çalkalama). Karıştırma sonunda batan miktar ve suda oluşan bulanıklık gözlenerek malzemenin kaplanma kalitesi hakkında yorum yapılmaktadır. Yapılan bu test akademik olarak "Aktive Oranı" olarak bilinmektedir. Bu tez kapsamında, kalsit, pomza veya talk yaklaşık 5 gr kadar tartılarak bir beher içerisine konulup 250-300 cc su eklenerek yüksek hızda minimum 15 sn karıştırılmıştır (Fotoğraf 8.7). Bu karışımın sonrasında suyun içerisinde yüzen ve batan numune miktarı esas alınarak; AO (%) = [Mp/(Mp+Mt)]*100 eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır (Sheng, vd., 2004; Uçurum, 2014).

Belirtilen eşitlikteki kullanılan “Mp” su içerisindeki yüzen ürün miktarı (gr), “Mt” suyun dibine batan ürün miktarı (gr) göstermektedir.

Kaplı kalsit üreticileri ve tüketicileri tarafından aktive oranı ürün kalitesinin de en önemli göstergesi olarak kabul edilmekte ve akademik çalışmalarda da kullanılmaktadır. Endüstri de ve akademik çalışmalarda kaplı kalsit ürünlerinin %100’e yakın bir değer de aktive oranına sahip olması istenilmektedir (Wu ve Lu, 2003; Ding vd., 2007). Bu çalışma da aktive oranı testleri dörder kez tekrarlanarak değerlerin ortalaması alınmıştır.

Fotoğraf 8.7. Mekanik karıştırıcı ve aktive oranı testi görüntüsü

8.2.6 Boyut dağılımının belirlenmesi

Lazer yöntemiyle tane boyutu ölçümü ince tanelerden oluşan malzemelerin ölçüm teknikleri arasında son yıllarda en fazla kullanılan yöntemlerden birisidir (Fotoğraf 8.8). İnce tanelerin ölçümlerinde diğer yöntemlere kıyasla birçok avantaj sağlarken, 0,1 ile 2000 µm aralığındaki taneler ölçülebilir, bu ölçümlerin analizi yaklaşık 10-15 dakikada tamamlanabilmektedir. (Yoğutcuoğlu, 2010; Uçurum, 2014). 0,1-0,5 g arasında değişkenlik gösteren örnek yeterli ve istenildiğinde örneğin analizi kolaylıkla birkaç dakikada tekrarlanabilmektedir. Lazer kırınım cihazı bilgisayar ortamında kontrol

edilebilen elektronik bir cihaz olduğundan deneylerden çıkan sonuç verileri bilgisayar ortamında saklanarak kolaylıkla depolana bilinmektedir.

Fotoğraf 8.8. Tane boyut ölçüm cihazı

Mikronize kalsit ürünleri üzerinde yapılan çalışmada Malgır (2011) yılında Mie ve Fraunhofer kuramlarına göre yaptığı ölçümlerde ince boyutlara gidildikçe farklı sonuçlar alındığı ve ölçüm yapılacak numunelerin irileştikçe her iki kuramın çıkan değerlerinin birbirine yaklaştığı sonucuna ulaşmıştır. Ulaşılan sonuçlara göre mikronize kalsit ürünlerinde tane irilik dağılımı günümüzde çoğunlukla Lazer kırınım yöntemiyle yapılmaktadır. Ölçümlerin Mie kuramı esas alınarak yapılması daha iyi sonuçlar vermektedir. Kaplı kalsitlerde tane boyutunu belirlemekte ölçüm cihazlarında yaş olarak yapılması mümkün değildir. Kaplı kalsitler yüzey enerjileri çok düşük olmasından dolayı suda batmazlar ve disperse olmazlar bundan dolayı ölçümlerde kullanılacak suyun yüzey geriliminin düşürülmesiyle beraber bazı yüzey aktif maddelerinin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Kaplı kalsit sektöründe de bu ölçüm konusunda bir standart geliştirilmemiş olup her fabrika kendi içerisinde ki ar-ge laboratuvarlarında bir teknik geliştirerek uygulamaktadırlar.

Bu tez kapsamında öğütülmüş ve/veya kaplanmış kalsit, pomza ve talk numunelerinin boyut analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Müh. Böl. Cevher Haz. Lab.'da bulunan Malvern Mastersizer 2000 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Her

öğütme veya öğütme+kaplama deneyi sonunda, ürünler örnek bölme kurallarına göre azaltılmıştır ve analize tabi tutulmuştur. Örneklerin boyut ölçümü cihaz tarafından belli aralıklarda tekrarlanmanmış (üç kere) ve bu ölçümlerin ortalaması kayıt edilmiştir.

8.2.7 SEM analizi

İnsan gözünün doğadaki çok ince ayrıntıları görebilmesi sınırlıdır ya da hiç yoktur. Bu nedenle daha küçük cisimleri, taneleri veya ayrıntıları görebilmesini sağlayan görüntü cihazları ve optik cihazlar geliştirilmiştir. Bu amaca hizmet eden cihazlardan birisi Taramalı elektron mikroskobudur (Scanning Electron Microscope-SEM). Bu bağlamda, kaplı kalsit, pomza ve talk numunelerinin yüzeylerindeki yağ asitlerinin gözlenebilmesi, numunelerin öğütme+kaplama sonucundaki tane davranışlarını incelemek, kaplanmamış veya besleme numuneleriyle aralarındaki farkları tespit edebilmek için SEM analizi yöntemi tercih edilmiştir. Niğde Ömer Halis Demir Üni. Merkezi Araştırma Lab.' da bulunan SEM (Zeiss Evo 40) cihazı kullanılarak aktive oranı en iyi olan kalsit, pomza ve talk numunelerinin ve kaplanmamış olanların analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizden önce toz numuneler Au-Pd kaplanarak analize hazır hale getirilmiştir.

8.2.8 FTIR analizi

Kalsitin, pomza ve talkın öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA ve TEA'nin tane yüzeylerin de adsorpsiyonlarını belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Cevher Hazırlama Lab.' da bulunan FTIR (Perkin Elmer 2000) cihazı kullanılarak aktive oranı en iyi olan kalsit, pomza ve talk numunelerinin, kaplanmamış olanların ve kullanılan kimyasalların analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanı kullanılarak analiz edilmiştir.

BÖLÜM IX

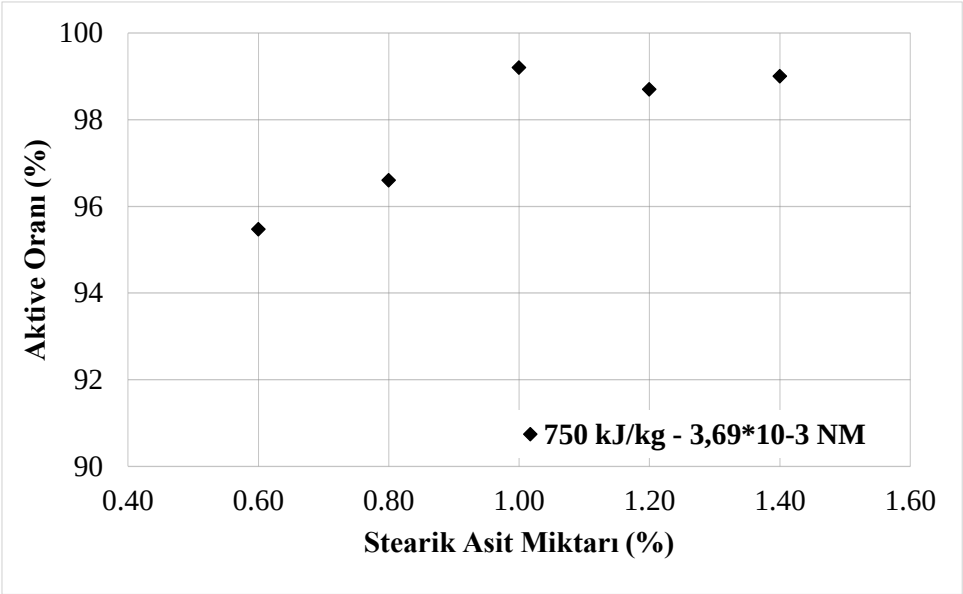
BULGULAR ve TARTIŞMA

9.1. Stres Yoğunluğunun Kalsitin Aktive Oranına Etkisi

Bu yaklaşımda, yeterli boyut küçültme olabilmesi için iki önemli şartın gerçekleşmesi gerekmektedir. Bunlardan biri değirmen içinde birim zamanda meydana gelen tane ile öğütücü ortam arasında oluşan "çarpışma sayısı" (stres sayısı, SN)'dır. Diğer durum ise stres yoğunluğu "SI" olarak adlandırılan her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır. Değirmene beslenen malzmenin (tanelerin) kırılabilmesi (öğtülebilmesi) için tanenin iki bilya veya bilya ile değirmen çeperi arasında yakalanması ve bu çarpışmaların neden olduğu enerji yoğunluğunun taneleri kıracak kadar yüksek olması gerekmektedir (Kwade, 1996; Dikmen ve Ergün, 2004). Bu düşünceden yola çıkılarak farklı stres yoğunluklarında malzemenin kaplanması üzerine olan davranışı bu tez kapsamında incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, öğütme+kaplama deneyleri sabit asit miktarında gerçekleştirilmiştir. Asit miktarını belirlemek üzere sabit enerji ve stres yoğunluğunda deneyler yapılarak aktive oranı asit miktarı ilişkisi incelenmiştir (Şekil 9.1). Stres yoğunluğunun kalsitin aktive oranına etkisini incelemek amacıyla farklı stres ortamı (stres yoğunlukları) oluşturularak üç farklı enerji seviyesinde deneyler yapılmış deney koşulları Çizelge 9.1'de verilmiştir. Stres yoğunluğu deneylerinden elde edilen ürünler ise aktive oranı testine tabi tutulmuş, sonuçlar Şekil 9.2'de gösterilmiştir.

Şekil 9.1 incelendiğinde asit miktarı arttıkça aktive oranının yükseldiği gözükmektedir. En yüksek aktive oranına %1 stearik asit miktarında ulaşıldığı için stres yoğunluğu deneylerine %1 asit miktarında devam edilmiştir. Ayrıca endüstride (maliyet) de genel olarak %1 asit miktarında çalışılmaktadır.

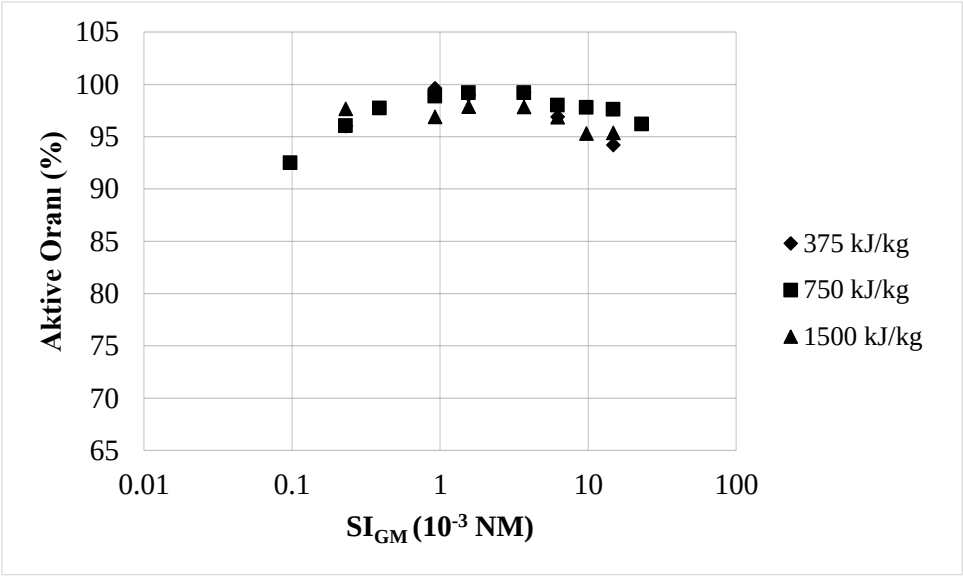


Şekil 9.1. Stearik asit miktarı aktive oranı ilişkisi

Şekil 9.2 incelendiğinde 750 kJ/kg ve 375 kJ/kg enerji seviyelerin de aktive oranlarının yüksek olduğu gözlenmektedir. Enerji seviyesi arttığında ise aktive oranların da düşüşler oluşmuştur. Üç enerji seviyesinde de belirli bir noktaya kadar aktive oranlarının arttığı ve daha sonra düşüşlerin gerçekleştiği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da düşük ve yüksek stres yoğunluklarında tane boyutunun irileştiği ve topaklanmaların arttığı düşünülmektedir. Bu düşüş ve artışların boyut ile ilişkisinin olduğu düşünülmekle beraber bu bölümü izleyen bölümde boyut ilişkisi de açıklanacaktır.

Çizelge 9.1. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları

Hız (m/s)	Bilya yükü (J)	Bilya boyutu (mm)	Boşluk doldurma oranı (U)	Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	Stearik asit miktarı (%)
1 2 4 8 10	0,60	4	0,80	0	1
1 2 4 8 10	0,60	3	0,80	0	1

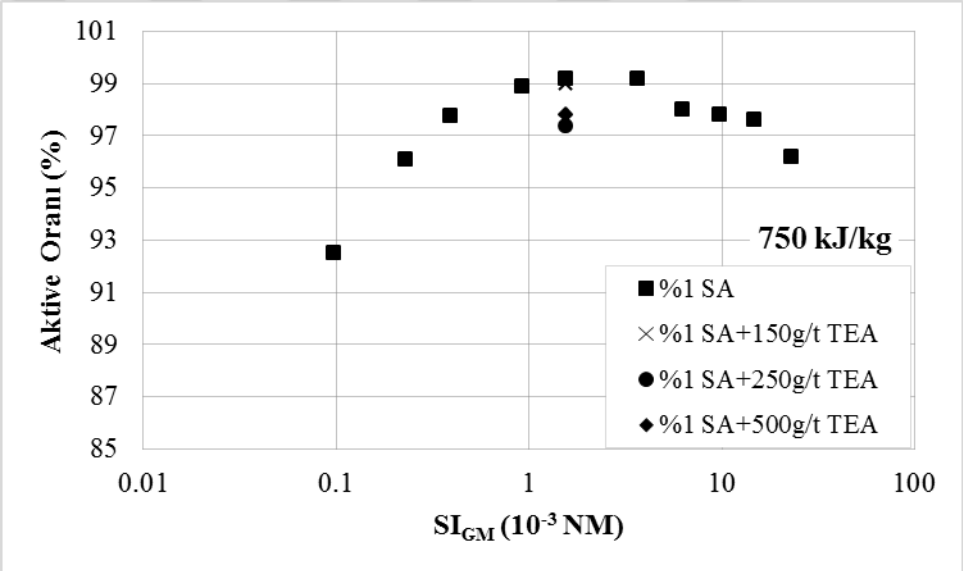


Şekil 9.2. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi

Öğütme ve kaplama veriminin arttırılması düşüncesiyle stearik asit ile birlikte öğütme yardımcısı kullanımı da test edilmiş deney koşulları Çizelge 9.2'de verilmiştir. Söz konusu deneyler en yüksek aktive oranının ve en ince tane boyutunun (optimum stres yoğunluğu aralığı) elde edildiği deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneylere ait sonuçlar Şekil 9.3'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde %1 stearik asit kullanımıyla yapılan deneylere en yakın sonuçların 150 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla gerçekleştiği görülmektedir. Daha yüksek miktarlarda öğütme yardımcısı kullanımının aktive oranı açısından bir etkisi görülmemiştir hatta olumsuz etkilemiştir. Bunun nedeni olarak stearik asidin de öğütme yardımcısı etkisi yaratarak değirmen içerisinde akış koşullarını iyileştirdiği, yüksek miktarlarda öğütme yardımcısı ile birleştiğinde ise ters etki yarattığı düşünülmektedir.

Çizelge 9.2. Farklı öğütme yardımcısı miktarında yapılan deneylerin çalışma şartları

Hız (m/s)	Bilya yükü (J)	Bilya boyutu (mm)	Boşluk doldurma oranı (U)	Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	Stearik asit miktarı (%)	Enerji seviyesi (kJ/kg)
1 2 4 8 10	0,60	4	0,80	0	1	750
1 2 4 8 10	0,60	3	080	0	1	750
4	0,60	3	0,80	150	1	750
4	0,60	3	0,80	250	1	750
4	0,60	3	0,80	500	1	750



Şekil 9.3. Öğütme yardımcısı kullanımının aktivasyon oranı üzerine etkisi

9.2. Stres Yoğunluğunun Kalsitin Tane Boyutuna Etkisi

Geleneksel bilyalı değirmenlerde yapılan öğütme işlemlerinde öğütmeyi etkileyen faktörlerden biri de değirmenin dönüş hızıdır. Bilyaların değirmenin dönmesi ile kazandığı kinetik enerji öğütülecek malzemeye çarpma, ezme, sürtünme ve kesme kuvveti olarak aktarılır.

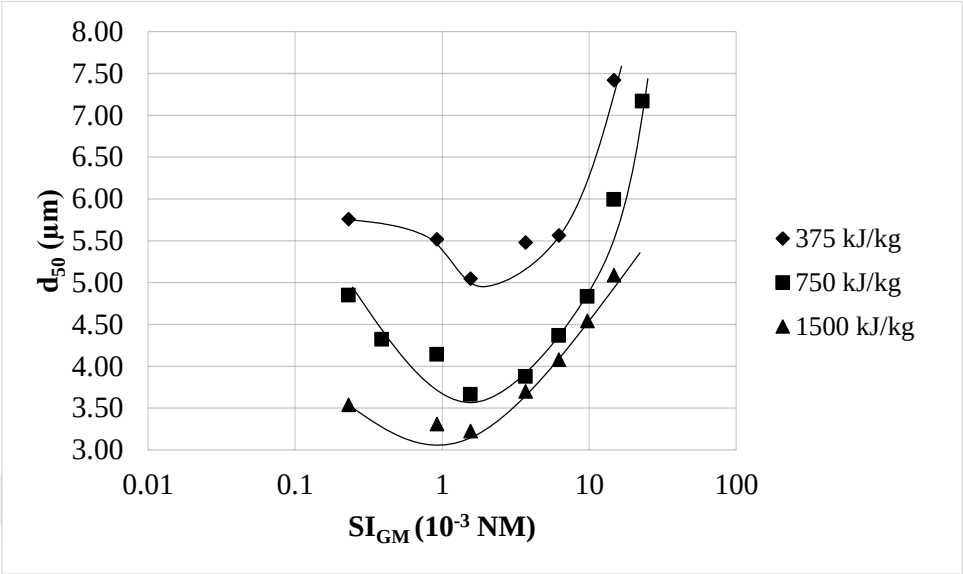
Geleneksel bilyalı değirmenin verimliliğini öğütme ortamının çarpışma hızı belirler. Öğütmenin çok yavaş bir dönüş hızı ile yapılması, bilyaların kabın yüzeyinde

yuvarlanmasına (çarpışmanın olmamasına); çok yüksek bir dönüş hızı ise merkezkaç kuvvetinin etkisiyle bilyaların kap yüzeyinde düşmeden durmalarına sebep olur. Geleneksel bilyalı değirmenler ince malzemelerin öğütülmesinde yaygın olarak kullanılmakla birlikte, düşük hızlarda çalıştırıldıklarından öğütme süresi uzundur. Bu süreyi kısaltmak için titreşimli değirmenler ve atritörler (karıştırmalı bilyalı değirmenler) geliştirilmiştir. Atritörler diğer öğütücülere göre daha kısa zamanda öğütme özelliğine sahip, yüksek enerjili ve verimli öğütücülerdir. Geleneksel bilyalı değirmenlerde optimum bir dönme hızı söz konusu iken, atritörlerde karıştırıcı kolların hızı ne kadar yüksek ise öğütme verimliliği de o kadar yüksek olmaktadır (Kılınç ve Uslan, 2003). Karıştırma hızı arttıkça yüksek enerji yoğunluklu bir ortam oluşmakta, öğütücü ortam ile tane çarpışma olasılığı artmaktadır (Altun vd., 2013).

Stres yoğunluğu yaklaşımında ise iki ana değişken olan özgül enerji ve stres yoğunluğu öğütme performansını belirlemektedir. Düşük yoğunluklarında taneleri kırmak için gereken stres yeterli olmadığı için stres sayısı veya enerji seviyesinin arttırılması gerekmektedir. Stres yoğunluğunun çok daha fazla arttırılmasında da ürün inceliği artmaktadır. Stres yoğunluğunun optimum değerde olması maximum ürün inceliğinin elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır (Kwade, 1996).

Çizelge 9.1'de verilen öğütme+kaplama çalışma şartları altında yapılan deneylerin stres yoğunluğu kalsit tane boyutu ilişkisi Şekil 9.4'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde stres yoğunluğu arttıkça tane boyutunun belirli bir değer aralığına kadar düştüğü ve sonra tekrar artışa geçtiği tüm enerji seviyeleri için görülmektedir. Bu değerler arasında stres yoğunluğu optimum değerindedir. Bu aralık tüm enerji seviyelerinde $1\text{-}3*10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir. Her iki enerji seviyesi için yüksek stres yoğunluklarında tane boyutunda ki artış da gözlenmektedir. Bu artış 1500 kJ/kg enerji seviyesinde oldukça yüksek seyretmiştir. Deneysel gözlemlere sonucunda 1500 kJ/kg enerji seviyesinde yüksek stres yoğunluklarında değirmen içi topaklanmaların ve birikmelerin fazla olduğu ayrıca değirmen ısısın oldukça arttığı tespit edilmiştir. 375 kJ/kg enerji seviyesinde ise tane boyutunun diğer enerjilere göre daha iri kaldığı görülmüştür. Kalsitin stearik asit kullanılarak karıştırmalı bilyalı değirmende öğütülüp kaplanmasından elde edilen sonuçlar (stres yoğunluğu-tane boyutu) stres yoğunluğu yaklaşımı ile uyum içerisindedir. Ayrıca Cayirli ve Gokcen (2017), Cayirli vd. (2019) kalsitin mikronize boyutlara öğütülmesi ile ilgili yaptıkları çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmiştir.

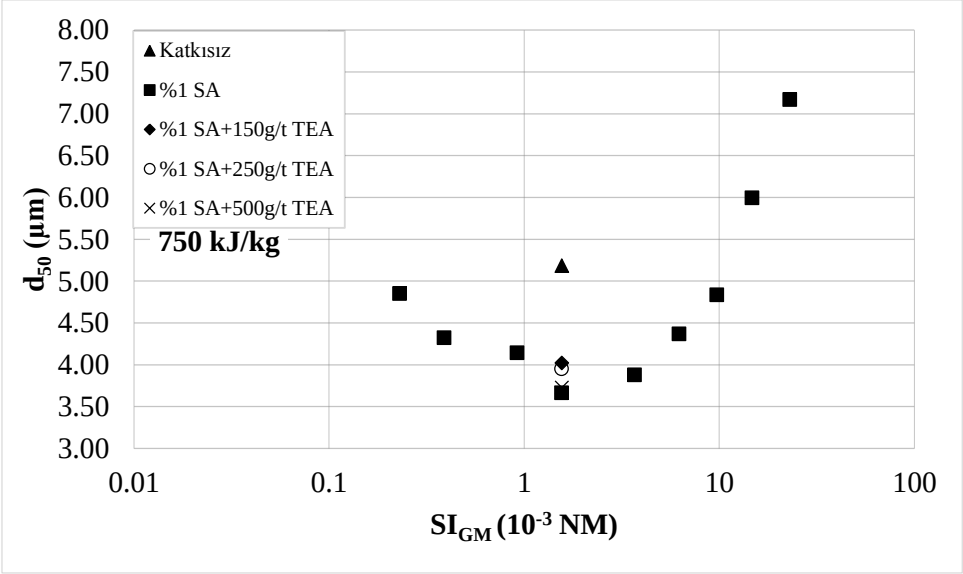
Ayrıca Racz and Csöke (2016) çimentonun karıştırmalı bilyalı değirmen de kuru öğütülmesinde benzer sonuçları elde etmiştir (Racz and Csöke, 2016).



Şekil 9.4. Stres yoğunluğu d_{50} boyutu ilişkisi

Şekil 9.2 ile Şekil 9.4 birlikte incelendiğinde kalsit için ince boyutlara inildikçe aktive oranının daha verimli olduğu fakat daha ileri seviye öğütme+kaplama işleminde (1500 kJ/kg) verimli olmadığı, aktive oranında düşüşler yaşandığı gözlenmiştir. Daha ince boyutlar da daha fazla yüzey alanı elde edildiği için stearik asit miktarının arttırılmasıyla daha verimli kaplamaların elde edilebileceği düşünülmektedir. Yapılan kalsit öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde %99 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 3,67 µm, d_{97} boyutu 11,99 µm (stres yoğunluğu: $1{,}55*10^{-3}$ Nm) olan bir ürün elde edilmiştir.

Çizelge 9.2'de çalışma koşulları verilen stearik asit ile birlikte öğütme yardımcısı kullanımının stres yoğunluğu kalsit tane boyutu ilişkisi Şekil 9.5'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde stearik asit ile birlikte kullanılan öğütme yardımcısının tane boyutu üzerine yakın bir etkisinin olduğu fakat en ince tanelerin öğütme yardımcısı kullanılmadan (sadece stearik asit kullanımıyla) yapılan deney koşullarında elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra öğütme yardımcısı ve stearik asit (katkısız) kullanılmadan yapılan deneye göre daha ince boyutlu ürünler elde edilmiştir.

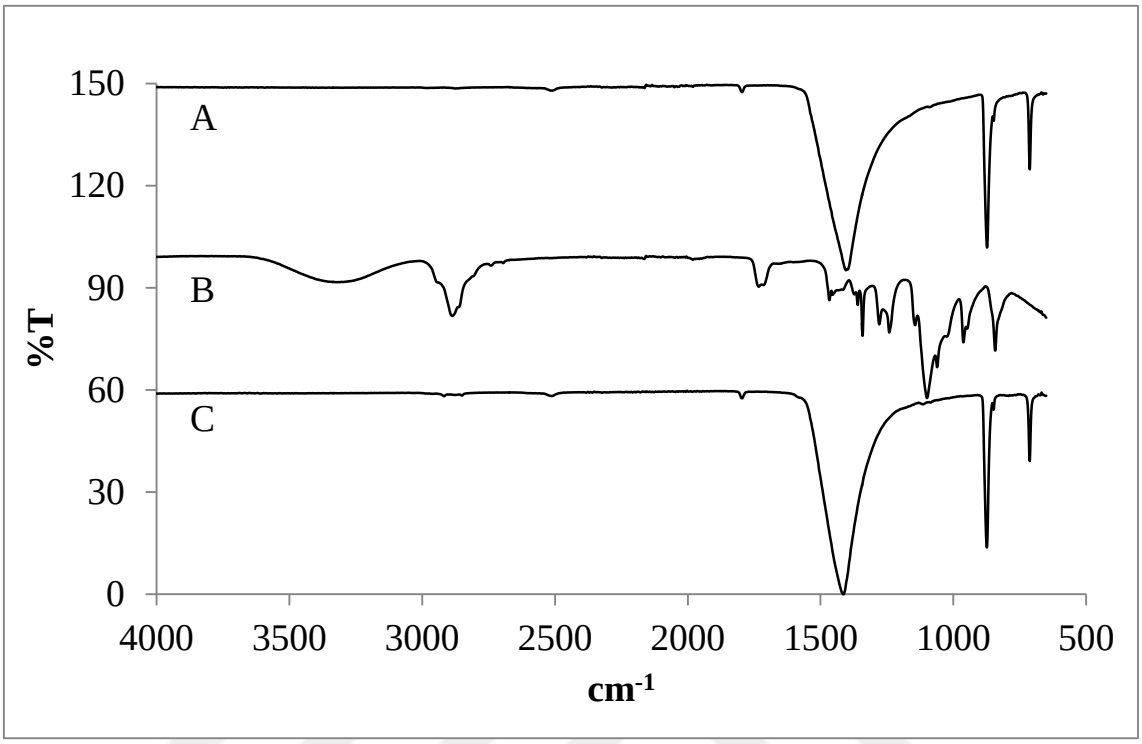


Şekil 9.5. Öğütme yardımcısı kullanımının etkisi

9.3. Öğütülmüş ve Kaplanmış Kalsitin FTIR Analizi

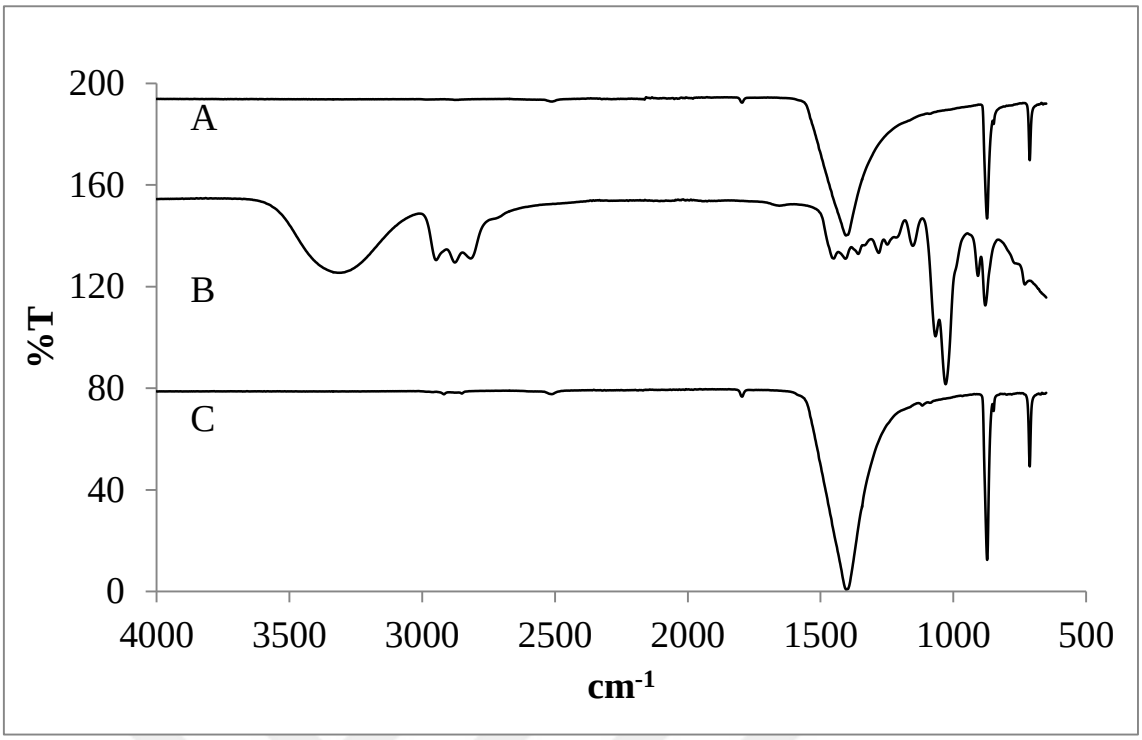
Kalsitin öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA ve TEA'nin tane yüzeylerine adsorpsiyonlarını belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.6'da kalsitin SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Kalsitin (A) karakteristik pikleri yaklaşık 1395, 874 ve 711 cm^{-1} dalga sayıların da gözlenmektedir (Yoğurtcuoğlu, 2010). SA ile öğütülmüş+kaplanmış kalsit FTIR spektrumu (C) incelendiğinde SA varlığında 2933 ve 2844 cm^{-1} dalga boylarında zayıf iki pik gözükmekte olup, bu piklerin $–CH_2$ ve $–CH_3$ titreşimlerinin olması muhtemeldir. Mihajlović vd. (2009) kalsitin SA ile yüzey modifikasyonu çalışmasında yüzey özellikleri FTIR analizi ile belirlenmiş olup bu çalışmaya benzer şekilde (2950 ve 2850 cm^{-1}) asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin ($C–CH_2$) gözlemlendiğini bildirmiştir. Bir diğer çalışmada Jeon vd. (2018) kalsitin yüzey modifikasyonu işlemini SA ile iki farklı (2-propanol ve kloroform) çözücü yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. Yapılan FTIR analizlerine göre $–CH_2$ and $–CH_3$ absorpsiyon pikleri 2-propanol çözücü ortamında zayıf, kloroform çözücü ortamında ise daha güçlü (belirgin) olarak tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada ise kalsitin yüzey modifikasyon işlemi sodyum stearatla gerçekleştirilmiş, yüzey özellikleri FTIR analizleri ile incelenmiştir. Modifiye kalsitin FTIR spekrumu modifikasyon öncesi ile benzer şekilde elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak kimyasal bağ yapısının modifikasyon öncesi ve sonrasında çok fazla değişikliğe uğramaması

(hidroksil bağının karakteristik bandının modifikasyon sonrası aynı yoğunlukta olması) olarak açıklanmıştır (Yoğurtcuoğlu, 2010).



Şekil 9.6. Kalsitin SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Kalsit, B: SA, C: Öğütme+kaplama {%1 SA})

Şekil 9.7'de kalsitin SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 9.7 incelendiğince Şekil 9.6 ile benzer spektrumların oluştuğu anlaşılmaktadır. TEA ile SA'nın karakteristik pikleri (fonksiyonel gruplar) benzer dalga sayılarında (wavenumber) olduğundan geçirgenlik değerleri (%T) gözlenememiştir.

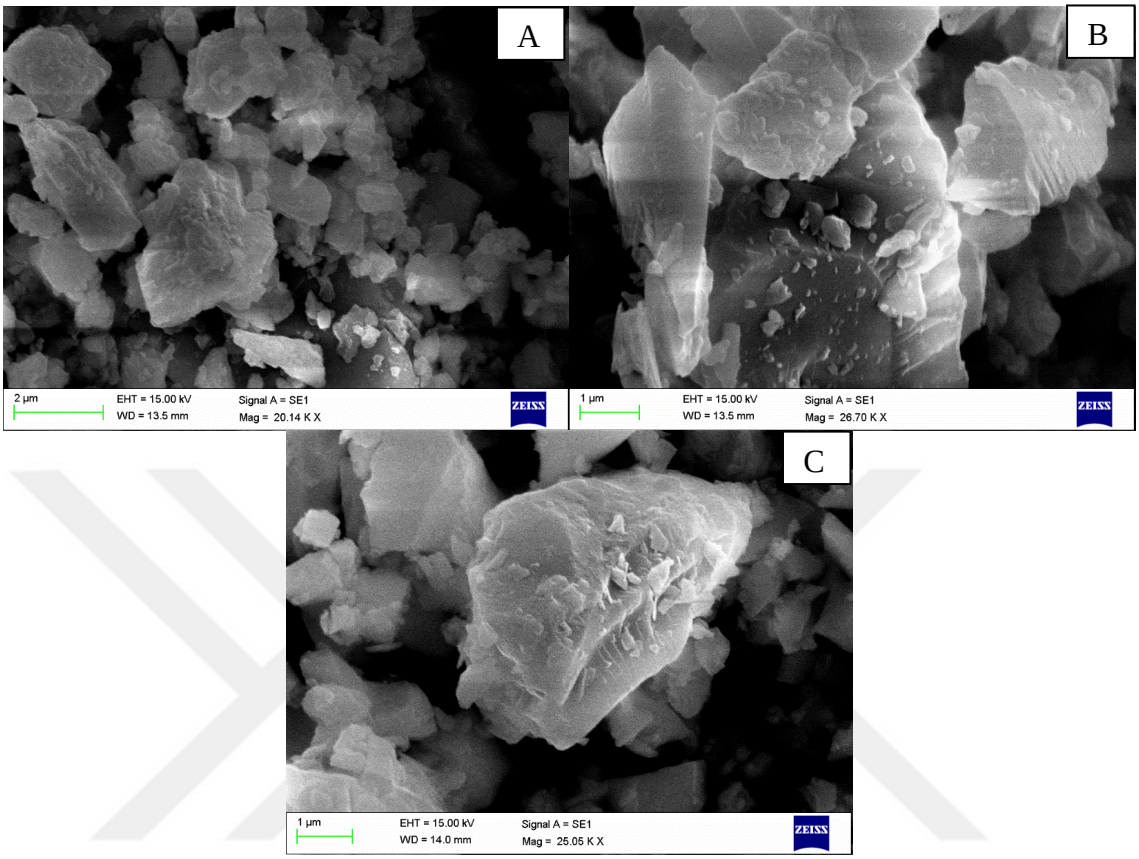


Şekil 9.7. Kalsitin SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Kalsit, B: TEA, C: Öğütme+kaplama {%1 SA+150 g/t TEA})

9.4. Öğütülmüş ve Kaplanmış Kalsitin SEM Analizi

Kalsitin öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA ve TEA'nin taneler arası etkileşimlere, tane boyutuna ve tane şekline etkilerini inceleyebilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Fotoğraf 9.1' de kalsitin öğütme+kaplama sonrası SEM analizi görüntüleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde TEA ve/veya SA kullanımı katkısız olarak yapılan öğütme işlemi ile karşılaştırıldığında yüzey pürüzlülüğünü ve aglomerasyonu azalttığı gözlenmiştir. Wu ve Lu (2003) kuru proses kullanarak yaptıkları kalsit yüzey modifikasyonu işleminde (karıştırmalı bilyalı değirmen kullanarak) modifikasyon sonrasında pürüzsüz ve üniform yüzeylerin elde edildiğini SEM görüntüleri ile tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya benzer şekilde elde edilen bulgular mekano-kimyasal etkiye dayandırılmıştır. Jeong vd. (2009) kuru pin değirmen kaplama prosesinde modifikasyon öncesi ve sonrası farklılıkları SEM görüntüleri ile göstermişlerdir. Bir diğer çalışmada Sayan (2005) kalsiyum karbonat yüzeylerini Na-Oeat ile yaş proses uygulayarak modifiye etmiştir. Modifikasyon sonrası SEM görüntüleri Na-Oleat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, $CaCO_3$ kristallerinin yüzeyinin önce pürüzsüzlüğünü kaybetmeye başladığını, daha sonra bazı pürüzlü

yapıların ortaya çıktığını ve son olarak da yüzeyin küçük Ca-Oleat çekirdekleriyle kaplı olduğunu göstermiştir.



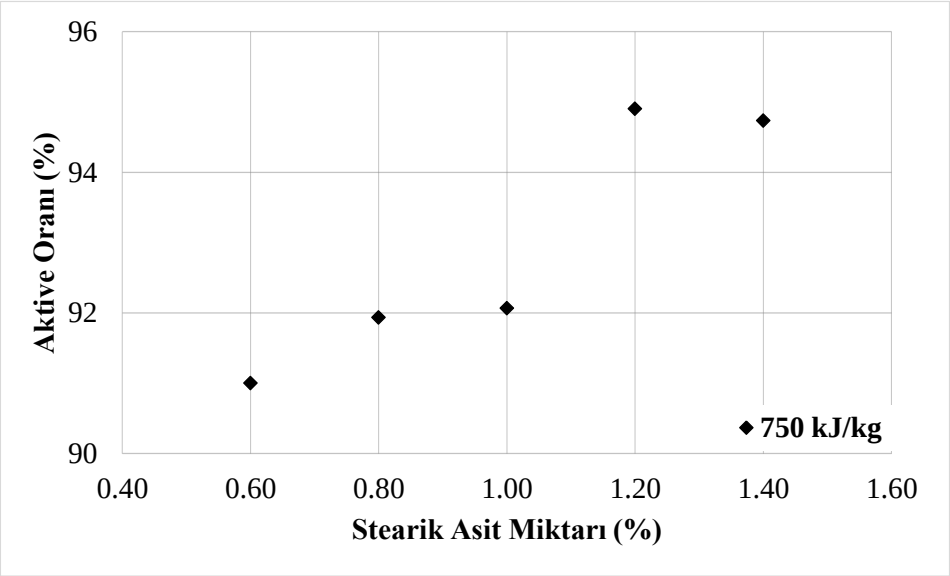
Fotoğraf 9.1. Kalsitin öğütme+kaplama sonrası SEM analizi (A: %1 SA, B: %1 SA+150 g/t TEA, C: Katkısız)

9.5. Stres Yoğunluğunun Pomzanın Aktive Oranına Etkisi

Pomza deneyleri kapsamında, asit miktarını belirlemek için sabit enerji ve stres yoğunluğunda deneyler yapılarak aktive oranı asit miktarı ilişkisi incelenmiştir (Şekil 9.8). Şekil 9.8 incelendiğinde asit miktarı arttıkça aktive oranının belli bir orana kadar yükseldiği gözükmektedir. En yüksek aktive oranına %1,2 stearik asit miktarında ulaşıldığı gözlenmiştir. Pomzanın gözenekli yapısı ve besleme boyutunun ince olduğu da düşünülerek %1,2 asit miktarı seçilmiş stres yoğunluğu deneylerine bu asit miktarında devam edilmiştir.

Stres yoğunluğunun pomzanın aktive oranına etkisini incelemek amacıyla farklı stres ortamı (stres yoğunlukları) oluşturularak üç farklı enerji seviyesinde deneyler yapılmış

deney koşulları Çizelge 9.3'de verilmiştir. Stres yoğunluğu deneylerinden elde edilen ürünler ise aktive oranı testine tabi tutulmuş, sonuçlar Şekil 9.9'da gösterilmiştir.

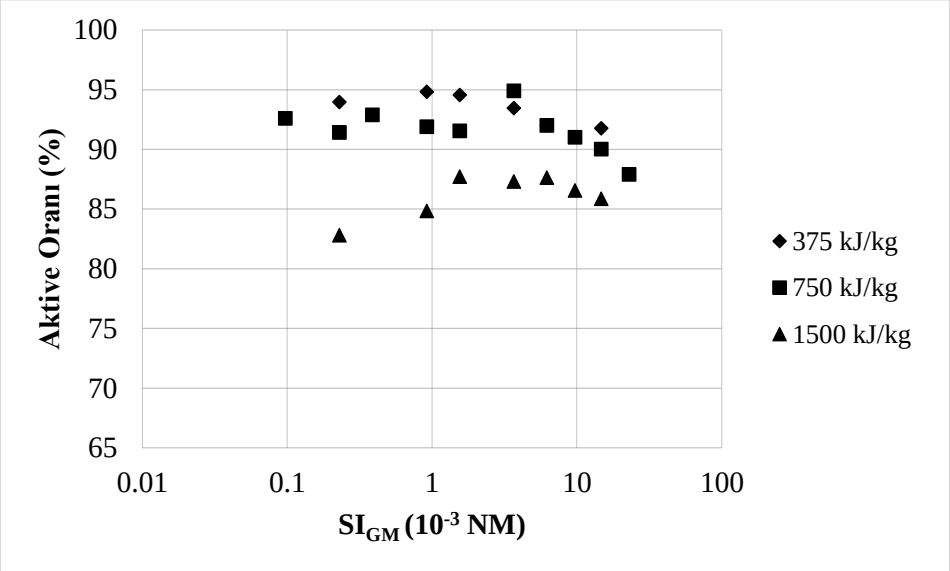


Şekil 9.8. Stearik asit miktarı aktive oranı ilişkisi

Çizelge 9.3. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları

Hız (m/s)	Bilya yükü (J)	Bilya boyutu (mm)	Boşluk doldurma oranı (U)	Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	Stearik asit miktarı (%)
1 2 4 8 10	0,60	4	0,80	0	1,2
1 2 4 8 10	0,60	3	0,80	0	1,2

Şekil 9.9 incelendiğinde en düşük enerji seviyesinde (375 kJ/kg) aktive oranlarının yüksek olduğu gözlenmektedir. 1500 ve 750 kJ/kg enerji seviyesi ele alındığında; stres yoğunluğu ile aktive oranının belirli bir noktaya kadar arttığı ileri stres yoğunluklarında ise düşüşlerin olduğu gözlenmiştir. Özellikle 1500 kJ/kg enerji seviyesinde yeterli bir artışın olmadığı anlaşılmıştır. Bu düşüş ve artışların boyut ile ilişkisi beraber incelenerek bu bölümü izleyen bölümde açıklanacaktır.

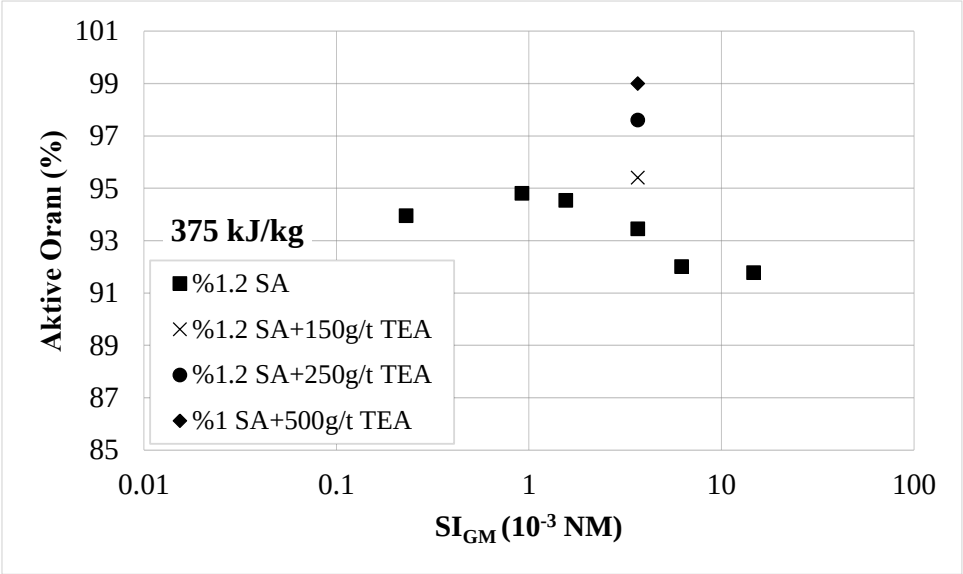


Şekil 9.9. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi

Öğütme ve kaplama veriminin arttırılması düşüncesiyle stearik asit ile birlikte öğütme yardımcısı kullanımı da test edilmiş deney koşulları Çizelge 9.4'de verilmiştir. Deneylere ait sonuçlar Şekil 9.10'da gösterilmiştir. Söz konusu deneyler en ince tane boyutunun (optimum stres yoğunluğu aralığı) elde edildiği deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiğinde öğütme yardımcısı kullanımıyla daha yüksek kaplama oranlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Deneysel gözlemlere de dayanarak öğütme yardımcısı kullanılmadan yapılan deneylerde pomzanın topaklanma eğiliminde olduğu da tespit edilmiştir. Özellikle öğütme yardımcısı miktarının arttırılmasıyla (500 g/t) aktive oranı yükselmiştir

Çizelge 9.4. Farklı öğütme yardımcısı miktarında yapılan deneylerin çalışma şartları

Hız (m/s)	Bilya yükü (J)	Bilya boyutu (mm)	Boşluk doldurma oranı (U)	Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	Stearik asit miktarı (%)	Enerji seviyesi (kJ/kg)
1 2 4 8 10	0,60	4	0,80	0	1,2	375
1 2 4 8 10	0,60	3	080	0	1,2	375
4	0,60	4	0,80	150	1,2	375
4	0,60	4	0,80	250	1,2	375
4	0,60	4	0,80	500	1,2	375



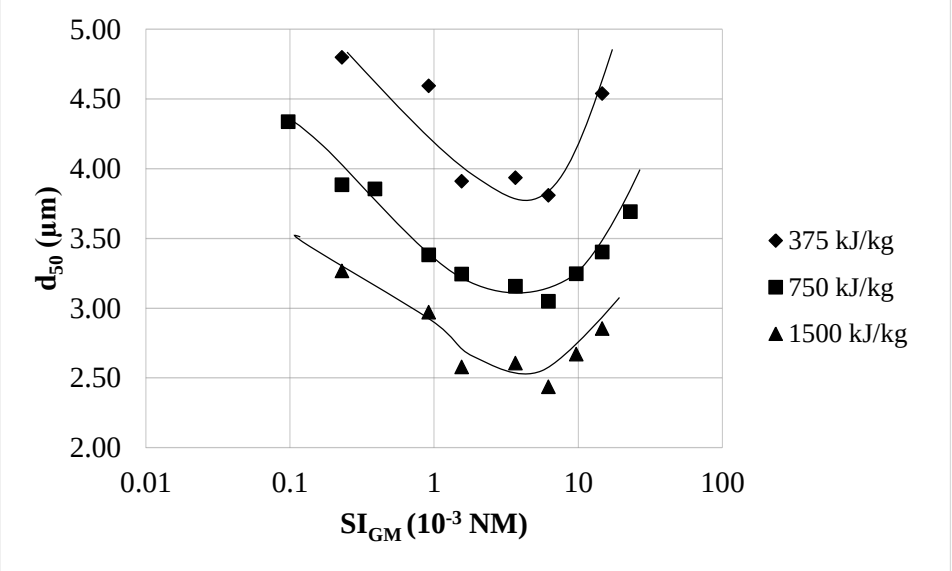
Şekil 9.10. Öğütme yardımcısı kullanımının etkisi

9.6. Stres Yoğunluğunun Pomzanın Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 9.3'de verilen öğütme+kaplama çalışma şartları altında yapılan deneylerin stres yoğunluğu pomza tane boyutu ilişkisi Şekil 9.11'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde stres yoğunluğu arttıkça tane boyutunun belirli bir değer aralığına kadar düştüğü ve sonra tekrar artışa geçtiği tüm enerji seviyeleri için görülmektedir. Bu değerler arasında stres yoğunluğu optimum değerindedir. Bu aralık 750 kJ/kg ve 1500 kJ/kg enerji seviyelerinde 3-6*10^{-3} Nm olarak belirlenmiştir. Yüksek stres yoğunluklarında tane boyutunda ki artış da gözlenmektedir. 375 kJ/kg enerji seviyesinde ise tane boyutunun diğer enerjilere göre daha iri kaldığı görülmüştür. Pomzanın stearik asit kullanılarak karıştırmalı bilyalı değirmende öğütülüp kaplanmasından elde edilen sonuçlar (stres yoğunluğu-tane boyutu) stres yoğunluğu yaklaşımı ile uyum içerisindedir. Pomzanın optimum stres yoğunluğu aralığı yüksek silis içeriği ve aşındırıcılığı nedeniyle kalsit numunesine göre daha yüksek seviyelerde seyretmiştir.

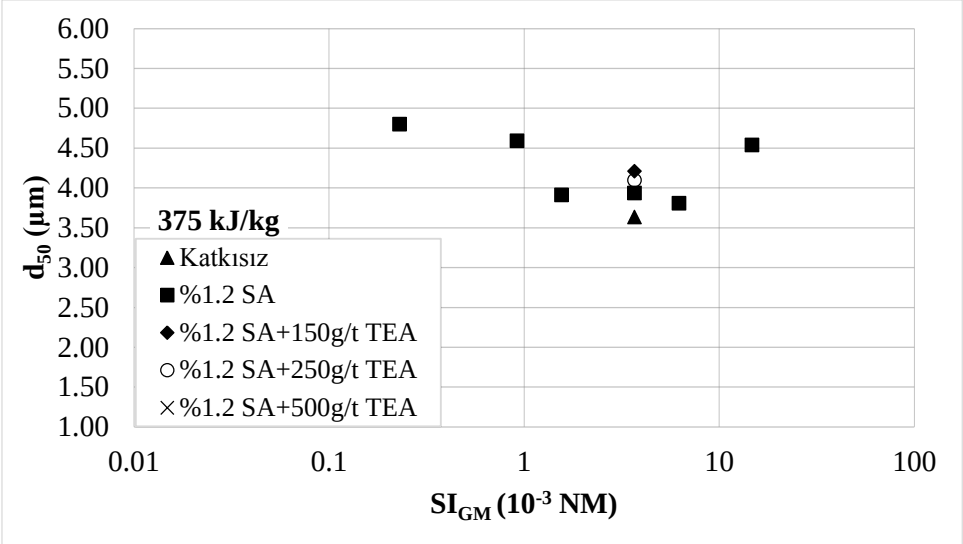
Yapılan pomza öğütme+kaplama testlerinde 375 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %95 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 4,59 µm, d_{97} boyutu 13,92 µm (stres yoğunluğu: 0,92*10^{-3} Nm) olan bir ürün elde edilmiştir. Öğütme yardımcısının da kullanılması ile aktive oranı %99 oranına, d_{50} boyutu 3,91 µm'ye d_{97} boyutu 11,26 µm'ye ulaşmıştır. Şekil 9.9 ile Şekil 9.11 birlikte

incelendiğinde pomza için ince boyutlara inildikçe aktive oranı düşmektedir. 375-750 kJ/kg enerji seviyesinde yapılan deneylerde kaplamanın verimli olduğu, aksine yüksek enerji (1500 kJ/kg) seviyesinde aktive oranında düşüşler yaşandığı gözlenmiştir. Buna karşılık stres yoğunluğu boyut ilişkisi grafiklerinde enerji seviyesi arttıkça boyutun çok küçüldüğü gözlenmektedir. Pomza için aktive oranının düşmesinde ki temel neden boyut küçüldükçe aglomeratların artması olarak düşünülmektedir.



Şekil 9.11. Stres yoğunluğu d_{50} boyutu ilişkisi

Çizelge 9.4'de çalışma koşulları verilen stearik asit ile birlikte öğütme yardımcısı kullanımının stres yoğunluğu pomza tane boyutu ilişkisi Şekil 9.12'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde stearik asit ile birlikte kullanılan öğütme yardımcısının tane boyutu üzerine yakın bir etkisinin olduğu fakat en ince tanelerin öğütme yardımcısı kullanılmadan (sadece stearik asit kullanımıyla) yapılan deney koşullarında elde edildiği gözlemlenmiştir. Katkısız yapılan deney ile karşılaştırıldığında d_{50} boyutlarının birbirine yakın olduğu anlaşılırken d_{97} boyutlarında farklılıklar oluşmuştur (Katkısız d_{97}: 17,32 µm, 1,2 SA+500 g/t TEA: 11,26 µm).

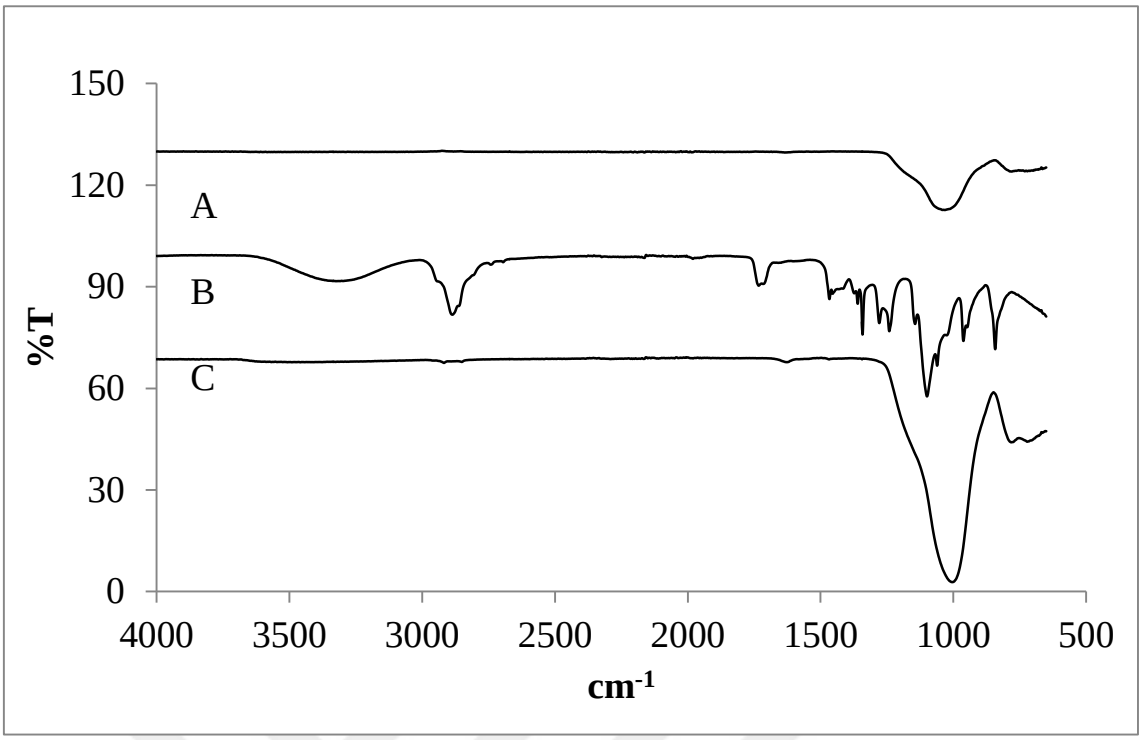


Şekil 9.12. Öğütme yardımcısı kullanımının d_{50} boyutu üzerine etkisi

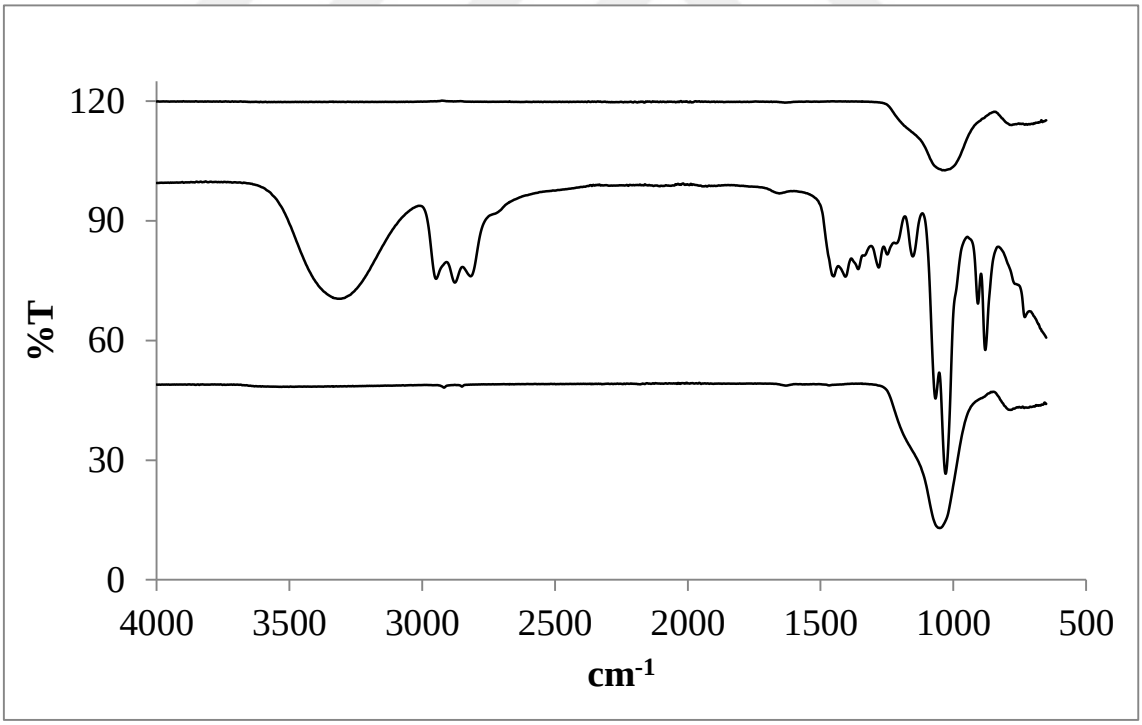
9.7. Öğütülmüş ve Kaplanmış Pomzanın FTIR Analizi

Pomzanın öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA ve TEA'nin tane yüzeylerine adsorpsiyonlarını belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.13'de pomzanın SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Pomza kimyasal bileşiminde yüksek oranda SiO_2 bulunan bir volkanik kayaç olduğu için O-Si-O bağlarının titreşimleri yaklaşık 1000 cm^{-1} dalga sayısın da geniş ve şiddetli bir band olarak görülmektedir (A) (Ersoy vd., 2010). SA ile öğütülmüş+kaplanmış pomzanın FTIR spektrumu (C) incelendiğinde SA varlığında 2901 ve 2868 cm^{-1} dalga sayılarında zayıf iki pik gözükmekte olup, bu piklerin $–CH_2$ ve $–CH_3$ titreşimlerinin olması muhtemeldir.

Şekil 9.14'de pomzanın SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 9.14 incelendiğince Şekil 9.13 ile benzer spektrumların oluştuğu anlaşılmaktadır. TEA ile SA'nın karakteristik pikleri (fonksiyonel gruplar) benzer dalga sayılarında (wavenumber) olduğundan geçirgenlik değerleri (%T) gözlenememiştir.



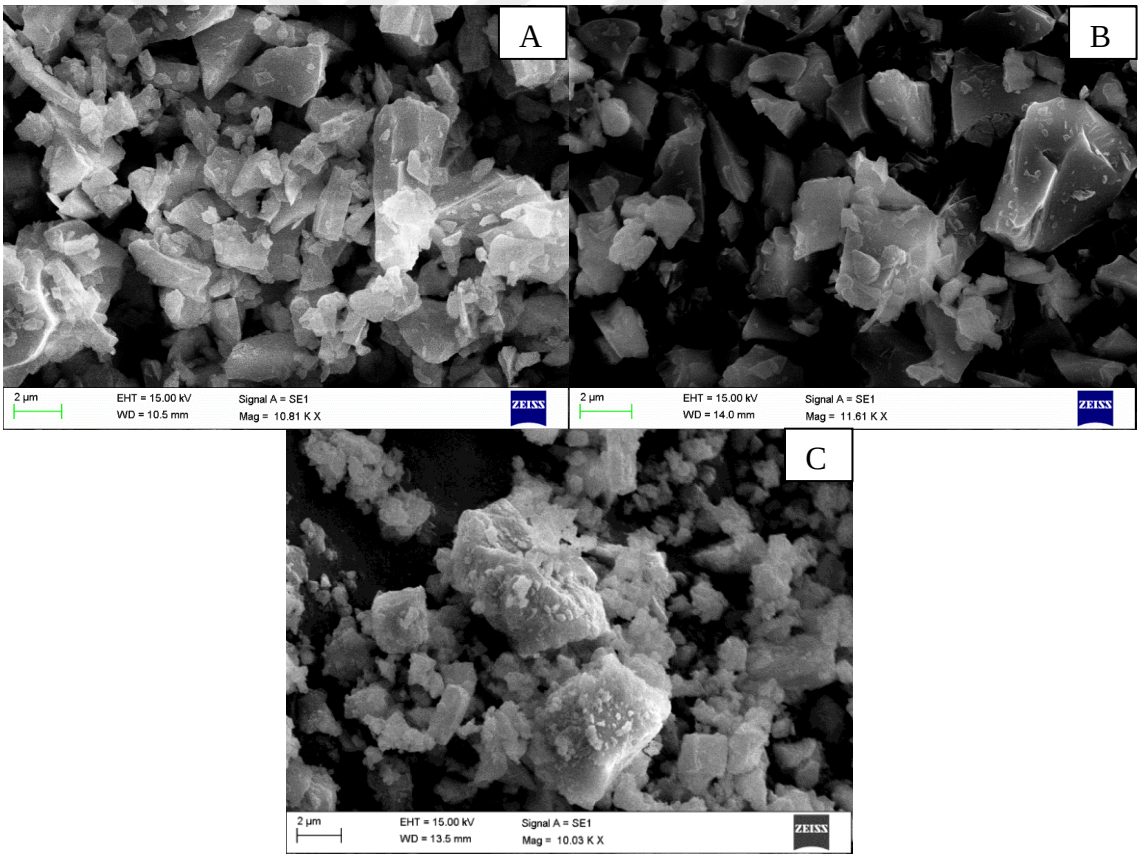
Şekil 9.13. Pomzanın SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Pomza, B: SA, C: Öğütme+kaplama {%1,2 SA})



Şekil 9.14. Pomzanın SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Pomza, B: TEA, C: Öğütme+kaplama {%1,2 SA+500 g/t TEA})

9.8. Öğütülmüş ve Kaplanmış Pomzanın SEM Analizi

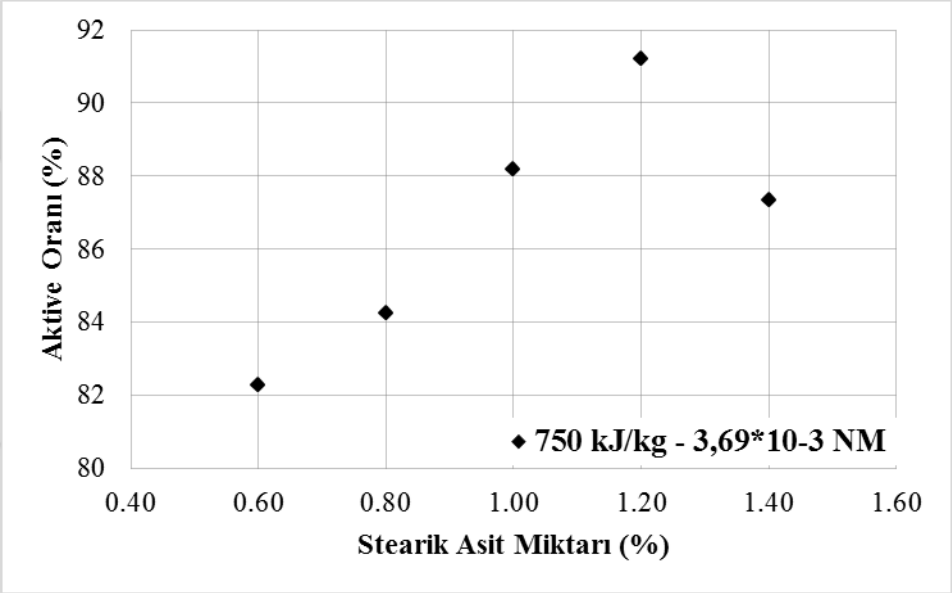
Pomzanın öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA ve TEA'nin taneler arası etkileşimlere, tane boyutuna ve tane şekline etkilerini inceleyebilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Fotoğraf 9.2' de pomzanın öğütme+kaplama sonrası SEM analizi görüntüleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde TEA ve/veya SA kullanımı katkısız olarak yapılan öğütme işlemi ile karşılaştırıldığında yüzey pürüzlülüğünün ve aglomerasyonun azaldığı gözlenmiştir. Özellikle besleme numunesine (bakınız Fotoğraf 8.2) göre karşılaştırıldığında amorf yapının (girintili-çıkıntılı yapı) bozulduğu tespit edilmiştir. Bu bozulma en çok katkısız şartta yapılan deney ürünlerinde ortaya çıkmış, tanelerin kenarları ovalleşmiştir. Bunlara ilaveten TEA ve/veya SA kullanımı ile elde edilen (A ve B) ürünlerde gözenekli yapıya rastlanmıştır. Ancak boyut küçültmenin etkisiyle beslemeye göre makro gözenekli yapı azalmıştır.



Fotoğraf 9.2. Pomzanın öğütme+kaplama sonrası SEM analizi (A: %1,2 SA, B: %1,2 SA+500 g/t TEA, C: Katkısız)

9.9. Stres Yoğunluğunun Talkın Aktive Oranına Etkisi

Talk deneyleri kapsamında, asit miktarını belirlemek için sabit enerji ve stres yoğunluğunda deneyler yapılarak aktive oranı asit miktarı ilişkisi incelenmiştir (Şekil 9.15). Şekil 9.15 incelendiğinde asit miktarı arttıkça aktive oranının belli bir orana kadar yükseldiği gözükmektedir. En yüksek aktive oranına %1,2 stearik asit miktarında ulaşıldığı gözlenmiştir. Talkın yassı yapısı ve besleme boyutunun daha ince olduğu da düşünülerek %1,2 asit miktarı seçilmiş stres yoğunluğu deneylerine bu asit miktarında devam edilmiştir.



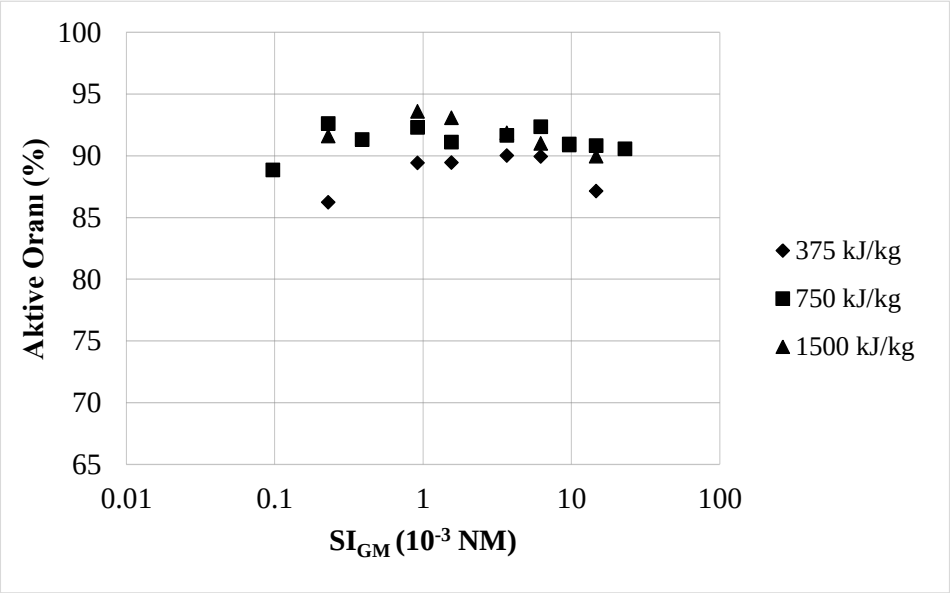
Şekil 9.15. Stearik asit miktarı aktive oranı ilişkisi

Stres yoğunluğunun talkın aktive oranına etkisini incelemek amacıyla farklı stres yoğunluklarında ve üç farklı enerji seviyesinde deneyler yapılmış deney koşulları Çizelge 9.5'de verilmiştir. Stres yoğunluğu deneylerinden elde edilen ürünler ise aktive oranı testine tabi tutulmuş, sonuçlar Şekil 9.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 9.5. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları

Hız (m/s)	Bilya yükü (J)	Bilya boyutu (mm)	Boşluk doldurma oranı (U)	Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	Stearik asit miktarı (%)
1 2 4 8 10	0,60	4	0,80	0	1,2
1 2 4 8 10	0,60	3	0,80	0	1,2

Şekil 9.16 incelendiğinde en düşük enerji seviyesinde (375 kJ/kg) aktive oranlarının düşük olduğu gözlenmektedir. Enerji seviyesi arttığında ise aktive oranların da belirgin bir artış oluşmuştur. 750-1500 kJ/kg enerji seviyesinde en iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. 1500 kJ/kg enerji seviyesinde belirli bir artışın olduğu fakat özellikle yüksek stres yoğunluklarında düşüşlerin yaşandığı görülmüştür. Bunun nedeni olarak da yüksek stres yoğunluklarında tane boyutunun irileştiği ve topaklanmaların arttığı düşünülmektedir. Bu düşüş ve artışların boyut ile ilişkisinin olduğu düşünülmekle beraber bu bölümü izleyen bölümde boyut ilişkisi de açıklanacaktır.

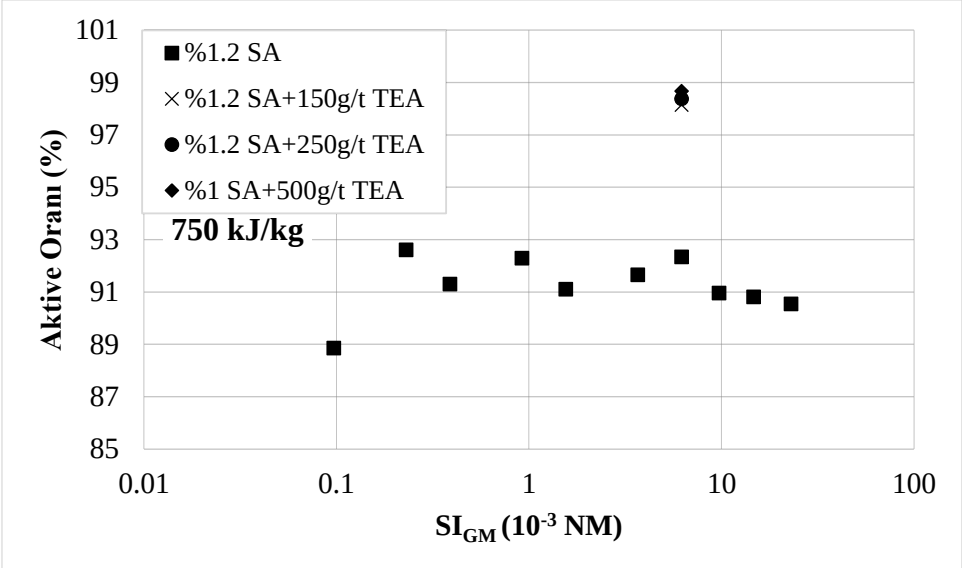


Şekil 9.16. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi

Öğütme ve kaplama veriminin arttırılması düşüncesiyle stearik asit ile birlikte öğütme yardımcısı kullanımı da test edilmiş deney koşulları Çizelge 9.6'de verilmiştir. Deneylere ait sonuçlar Şekil 9.17'de gösterilmiştir. Söz konusu deneyler en yüksek aktive oranının ve en ince tane boyutunun (optimum stres yoğunluğu aralığı) elde edildiği deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiğinde öğütme yardımcısı kullanımıyla daha yüksek kaplama oranlarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Özellikle öğütme yardımcısı miktarının arttırılmasıyla (500 g/t) aktive oranı yükselmiştir.

Çizelge 9.6. Farklı öğütme yardımcısı miktarında yapılan deneylerin çalışma şartları

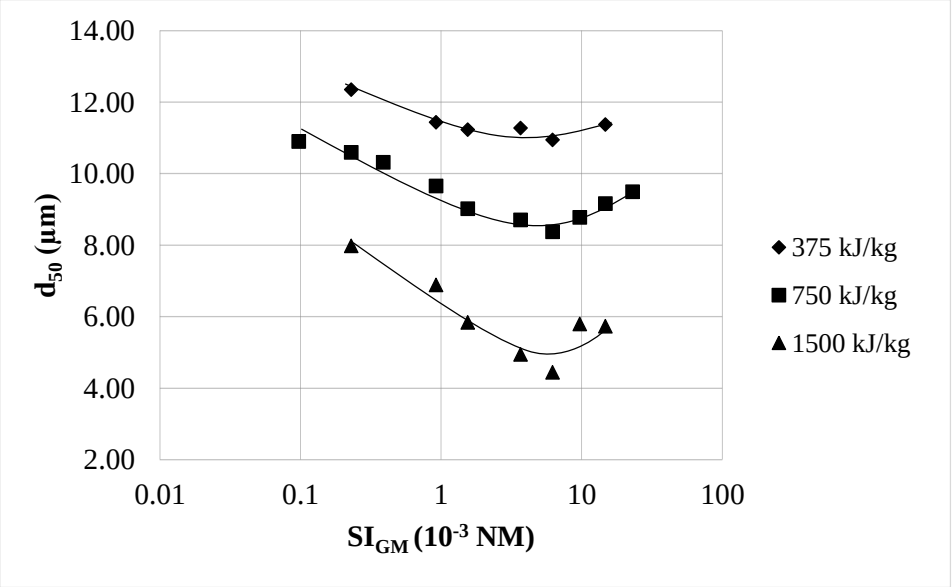
Hız (m/s)	Bilya yükü (J)	Bilya boyutu (mm)	Boşluk doldurma oranı (U)	Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	Stearik asit miktarı (%)	Enerji seviyesi (kJ/kg)
1 2 4 8 10	0,60	4	0,80	0	1,2	750
1 2 4 8 10	0,60	3	080	0	1,2	750
4	0,60	4	0,80	150	1,2	750
4	0,60	4	0,80	250	1,2	750
4	0,60	4	0,80	500	1,2	750



Şekil 9.17. Öğütme yardımcısı kullanımının etkisi

9.10. Stres Yoğunluğunun Talkın Tane Boyutuna Etkisi

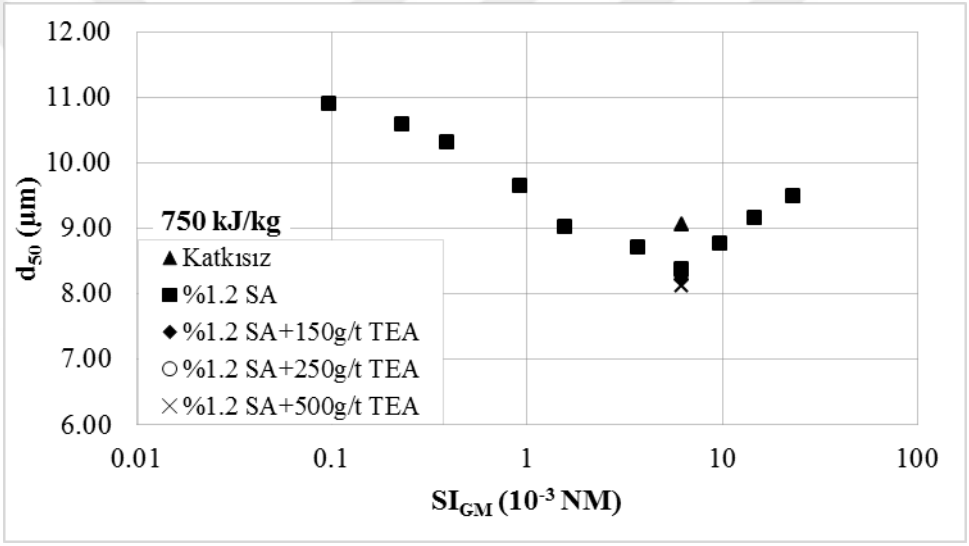
Çizelge 9.5'de verilen öğütme+kaplama çalışma şartları altında yapılan deneylerin stres yoğunluğu talkın tane boyutu ilişkisi Şekil 9.18'de gösterilmektedir. Şekil incelendiğinde stres yoğunluğu arttıkça tane boyutunun belirli bir değer aralığına kadar düştüğü ve sonra tekrar artışa geçtiği tüm enerji seviyeleri için görülmektedir. Bu değerler arasında stres yoğunluğu optimum değerindedir. Bu aralık 750 kJ/kg ve 1500 kJ/kg enerji seviyelerinde 4-9*10^{-3} Nm olarak belirlenmiştir. Yüksek stres yoğunluklarında tane boyutunda ki artış da gözlenmektedir. 375 kJ/kg enerji seviyesinde ise tane boyutunun diğer enerjilere göre daha iri kaldığı görülmüştür. Talkın stearik asit kullanılarak karıştırmalı bilyalı değirmende öğütülüp kaplanmasından elde edilen sonuçlar (stres yoğunluğu-tane boyutu) stres yoğunluğu yaklaşımı ile uyum içerisindedir. Talkın optimum stres yoğunluğu aralığı diğerlerine göre (pomza ve kalsit) daha zor öğütülebilirliği nedeniyle daha yüksek seviyelerde seyretmiştir ve daha iri boyutlar elde edilmiştir.



Şekil 9.18. Stres yoğunluğu d_{50} boyutu ilişkisi

Yapılan talk öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %92,33 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 8,36 µm, d_{97} boyutu 36,57 µm (stres yoğunluğu: 6,22*10^{-3} Nm) olan bir ürün elde edilmiştir. Öğütme yardımcısının da kullanılması ile aktive oranı %98 oranına, d_{50} boyutu 8,11 µm'e d_{97} boyutu 35,07 µm'ye (stres yoğunluğu: 6,22*10^{-3} Nm) ulaşmıştır. Şekil 16 ile

Şekil 18 birlikte incelendiğinde talk numunesi daha zor öğütülebildiği için diğer malzemelere göre aynı deney şartlarında daha iri boyutlarda elde edilmiştir. Fakat üç enerji seviyesi birlikte incelendiğinde aktive oranının 375 kJ/kg enerji seviyesinde de %90'lara ulaştığı gözlenmektedir. Bu durumun doğal hidrofob ve yassı yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim besleme talk numunesinin laboratuvarda öğütme+kaplama işlemlerine tabi tutulmadan önce su dolu beherde yüzdüğü aktive oranını testinde ise %10-11 aktive oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Öğütme yardımcısı kullanımıyla ise boyut açısından çok az bir fark elde edilebilmiş olup aktivasyon oranında ise önemli bir değişiklik kayıt edilmiştir. Bunun yanı sıra öğütme yardımcısı ve stearik asit (katkısız) kullanılmadan yapılan deneye göre daha ince boyutlu ürünler elde edilmiştir (Şekil 9.19).

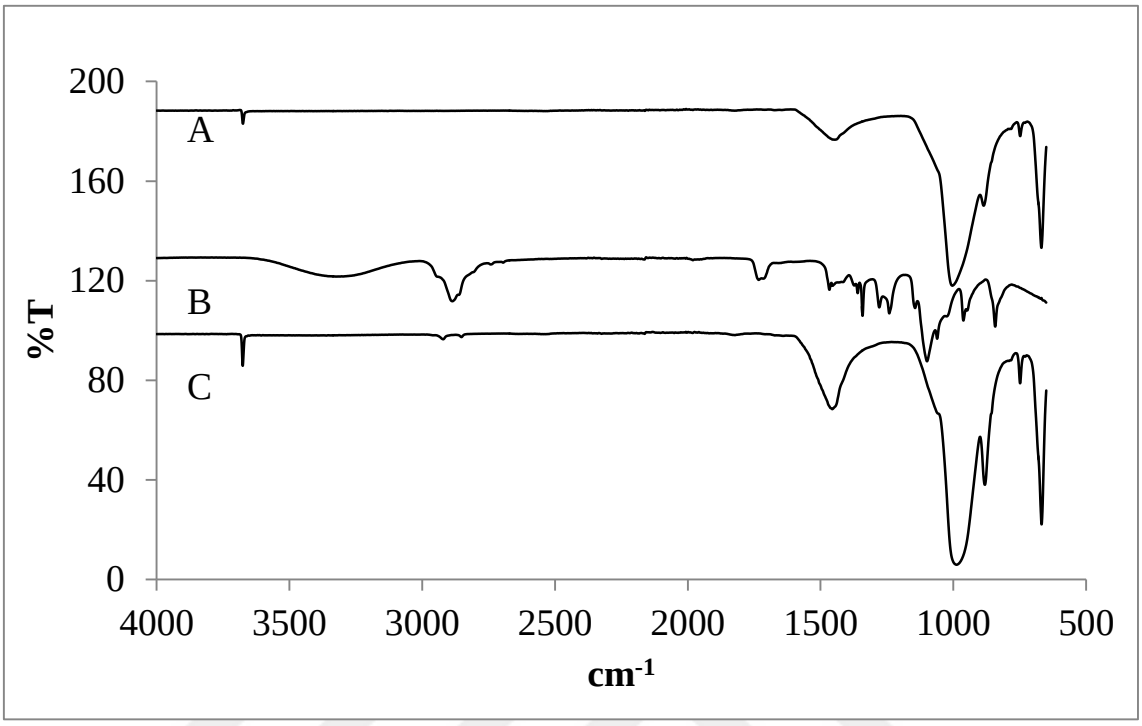


Şekil 9.19. Öğütme yardımcısı kullanımının d_{50} boyutu üzerine etkisi

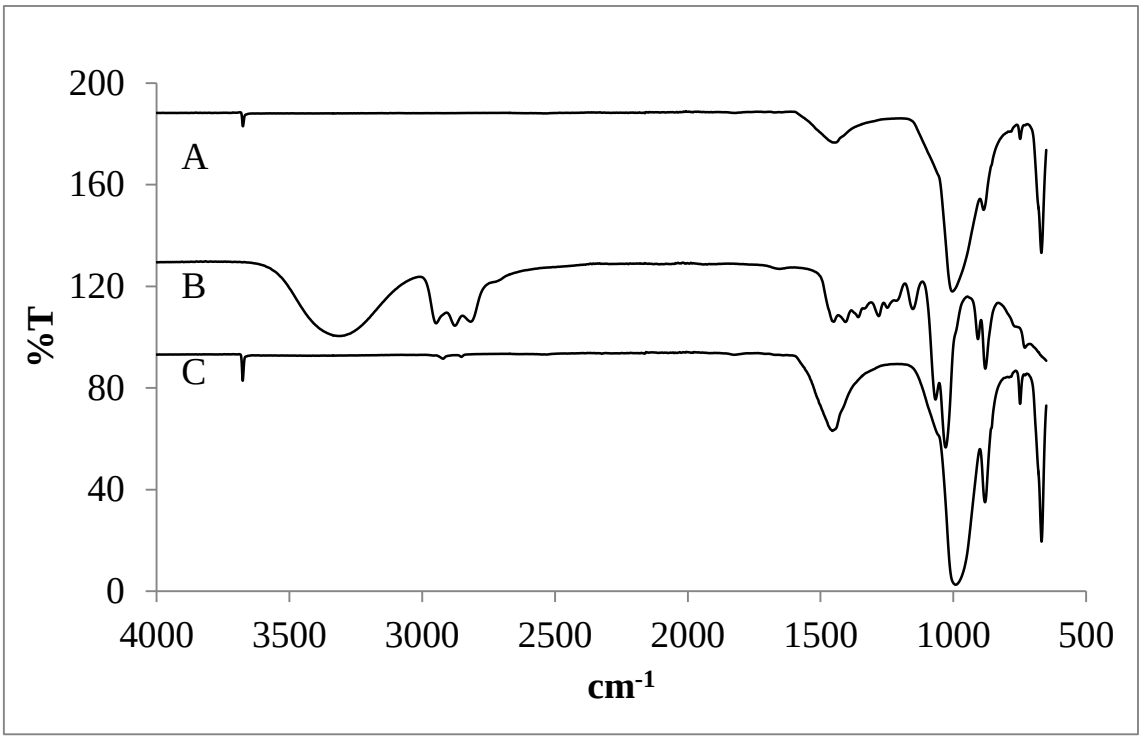
9.11. Öğütülmüş ve Kaplanmış Talkın FTIR Analizi

Talkın öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde stearik asit (SA) ve trietanolaminin (TEA) tane yüzeylerine adsorpsiyonlarını belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 9.20). Talkın (A) karakteristik pikleri yaklaşık 3675, 980 ve 668 cm^{-1} dalga sayıların da gözlenmektedir. SA ile öğütülmüş+kaplanmış talkın FTIR spektrumu (C) incelendiğinde SA varlığında yaklaşık 2923 ve 2852 cm^{-1} dalga sayılarında zayıf iki pik gözükmekte olup, bu piklerin $–CH_2$ ve $–CH_3$ titreşimlerinin olması muhtemeldir. Şekil 9.21'de talkın SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Şekil 9.21 incelendiğince Şekil 9.20 ile benzer spektrumların oluştuğu anlaşılmaktadır. TEA ile SA'nın karakteristik pikleri (fonksiyonel gruplar) benzer dalga sayılarında (wavenumber) olduğundan geçirgenlik değerleri (%T) gözlenememiştir.



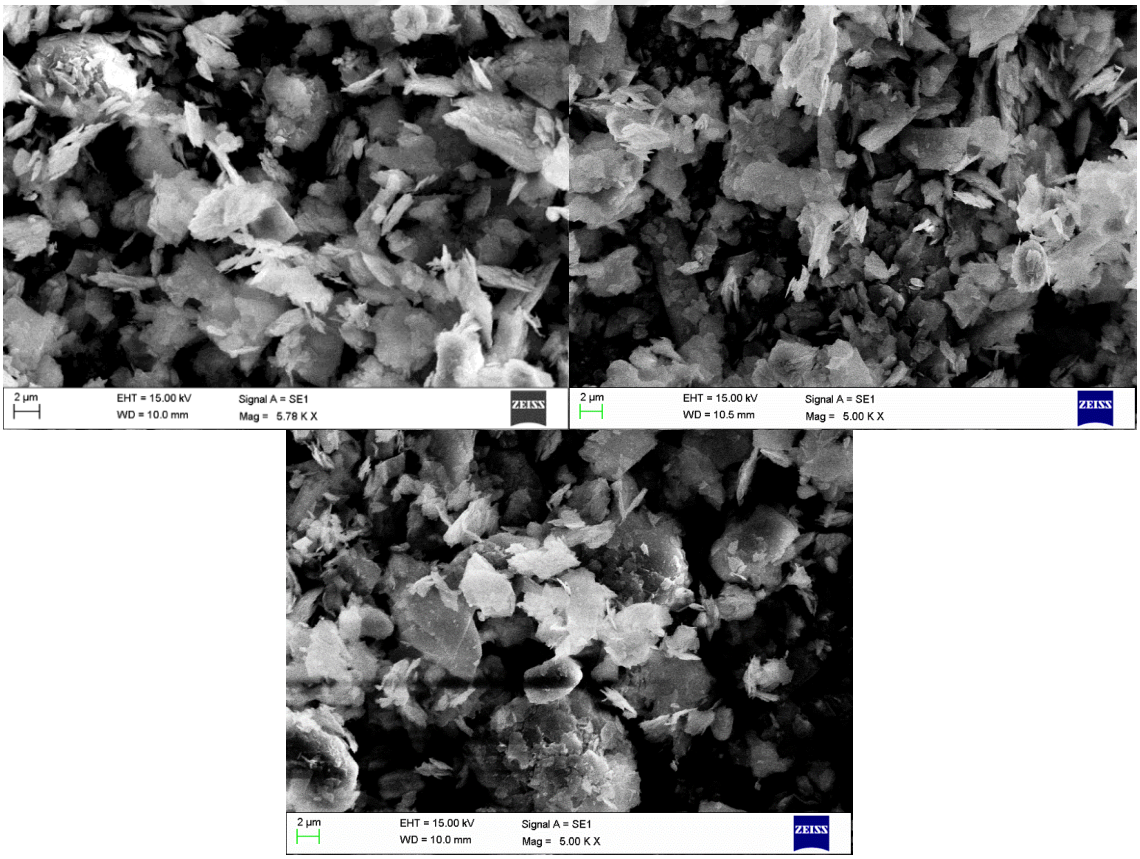
Şekil 9.20. Talkın SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Talk, B: SA, C: Öğütme+kaplama)



Şekil 9.21. Talkın SA ve TEA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Talk, B: TEA, C: Öğütme+kaplama)

9.12. Öğütülmüş ve Kaplanmış Talkın SEM Analizi

Talkın öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA ve TEA'nin taneler arası etkileşimlere, tane boyutuna ve tane şekline etkilerini inceleyebilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Fotoğraf 9.3' da talkın öğütme+kaplama sonrası SEM analizi görüntüleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde TEA ve/veya SA kullanımı katkısız olarak yapılan öğütme işlemi ile karşılaştırıldığında yüzey pürüzlülüğünün, aglomerasyonun ve boyut dağılımının azaldığı gözlenmiştir. Buna ilaveten öğütme+kaplama işlemleri sonucunda talk ürünlerinin boyut dağılımlarının kalsit ve pomzaya göre daha iri olduğu da görüntülerden anlaşılmaktadır. Öte yandan, TEA ve/veya SA kullanımı ile elde edilen (A ve B) ürünlerde yapraksı yapının korunduğu hatta en/boy oranının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Fotoğraf 9.3. Talkın öğütme+kaplama sonrası SEM analizi (A: %1,2 SA, B: %1,2 SA+500 g/t TEA, C: Katkısız)

BÖLÜM X

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmen kullanılarak tek bir ünite de hem öğütme hem kaplama işlemi kalsit, pomza ve talk mineralleri için gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar stres yoğunluğu analizi kapsamında değerlendirilmiştir.

Kalsit öğütme+kaplama deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde enerji seviyesi arttığında aktive oranların da belirgin bir artış oluşmuştur. 750 kJ/kg enerji seviyesinde en iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. Stres yoğunluğunun d_{50} boyutu üzerine etkisi incelendiğinde, optimum stres yoğunluğu aralığı tüm enerji seviyeleri için $1\text{-}3*10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir. Yapılan kalsit öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %99 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 3,67 µm, d_{97} boyutu 11,99 µm olan ürün elde edilmiştir.

Pomza öğütme+kaplama deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde 375 kJ/kg enerji seviyesinde en iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. Stres yoğunluğunun d_{50} boyutu üzerine etkisi incelendiğinde, optimum stres yoğunluğu aralığı 750 kJ/kg ve 1500 kJ/kg enerji seviyelerinde $3\text{-}6*10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir. Stres yoğunluğunun aktive oranı üzerine etkisi ile stres yoğunluğunun boyut üzerine etkisi karşılaştırıldığında pomza için ince boyutlara inildikçe aktive oranının daha verimli olmadığı anlaşılmaktadır. 375-750 kJ/kg enerji seviyesinde yapılan deneylerde kaplamanın verimli olduğu, aksine yüksek enerji (1500 kJ/kg) seviyesinde aktive oranında düşüşler yaşandığı gözlenmiştir. Buna karşılık stres yoğunluğu boyut ilişkisi grafiklerinde enerji seviyesi arttıkça boyutun çok küçüldüğü gözlenmektedir. Pomza için aktive oranın düşmesinde temel neden boyut küçüldükçe asit miktarının yeterli seviyede beslenmediği olup deneysel gözlemlere dayanarak topaklanmaların oluştuğu gözlemlenmiştir. 375 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %95 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 4,59 µm, d_{97} boyutu 13,92 µm olan bir ürün elde edilmiştir. Buna karşılık öğütme yardımcısı kullanımıyla aktive oranı %99 oranına, d_{50} boyutu 3,91 µm'ye d_{97} boyutu 11,26 µm'ye ulaşmıştır.

Talkın öğütme+kaplama deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde en düşük enerji seviyesinde (375 kJ/kg) aktive oranlarının düşük olduğu gözlenmektedir. Enerji seviyesi arttığında ise aktive oranların da belirgin bir artış oluşmuştur. 750-1500 kJ/kg enerji seviyesinde en iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. 1500 kJ/kg enerji seviyesinde belirli bir artışın olduğu fakat özellikle yüksek stres yoğunluklarında düşüşlerin yaşandığı görülmüştür. Stres yoğunluğunun d_{50} boyutu üzerine etkisi incelendiğinde, optimum stres yoğunluğu aralığı 750 kJ/kg ve 1500 kJ/kg enerji seviyelerinde 4-9*10^{-3} Nm olarak belirlenmiştir. Talkın optimum stres yoğunluğu aralığı diğerlerine göre (pomza ve kalsit) daha zor öğütülebilirliği nedeniyle daha yüksek seviyelerde seyretmiştir ve daha iri boyutlar elde edilmiştir. Yapılan talk öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %92,33 aktive oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 8,36 µm, d_{97} boyutu 36,57 µm olan bir ürün elde edilmiştir. Öğütme yardımcısının da kullanılması ile aktive oranı %98 oranına, d_{50} boyutu 8,11 µm'e d_{97} boyutu 35,07 µm'ye ulaşmıştır.

Kalsit, pomza ve talk numunesinin öğütme+kaplama testleri üzerinde stres yoğunluğu-d_{50} boyutu ilişkisi (optimum aralıklar belirlenerek) incelenerek mevcut deney şartlarında öğütme performansları da ortaya konmuştur. Buna ilaveten stres yoğunluğunun aktive oranı üzerine etkisi tamamıyla gözlenememiş olup ileriki çalışmalarda yüzey alanlarının da incelenerek yorumlara dâhil edilmesi önerilmektedir.

FTIR analizleri sonucunda TEA ve/veya SA kullanımında ~2900-2800 cm^{-1} dalga sayılarında zayıf iki pikin varlığı kalsit, pomza ve talk için tespit edilmiştir.

SEM analizleri sonucunda TEA ve/veya SA kullanımında katkısız yapılan deneylere kıyasla tüm numuneler (kalsit, pomza ve talk) için yüzey pürüzlülüğü ve aglomerasyonun azaldığı tespit edilmiş olup yüzeyler üzerinde mekano-kimyasal etkinin meydana gelmesi olasıdır. Ayrıca pomza için beslemeye göre amorf yapının bozulduğu boyut küçültmenin etkisiyle gözenek yapısının azaldığı gözlemlenmiştir. Bunlara ilaveten talk numunesi için TEA ve/veya SA kullanımı ile elde edilen ürünlerde yapraksı yapının korunduğu hatta en/boy oranının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak kalsit, pomza ve talk minerallerinin kuru karıştırmalı bilyalı değirmende mikronize öğütülmesi yanında stearik asit ile başarıyla kaplanabildiği anlaşılmakta olup deneysel veriler stres yoğunluğu analizi, aktive oranı, enerji tüketimi, FTIR ve SEM analizi açısından yorumlanmıştır.

Bu tez çalışması ile kalsitin yanında talk ve pomza minerallerinin de yüzey kaplanabilirliğinin ölçülmesi ve ürün özellikleri ortaya konması ile bu sektörde faaliyet gösteren firmalara farklı proses ve alternatif ürünlere yönelik projelerin geliştirilebileceğine olanak sağlayacak alt yapı veya fikirlerin üretilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Altun, O., Benzer, H. and Enderle, U., "Effects of operating parameters on the efficiency of dry stirred milling", ***Minerals Engineering*** 43–44, 58-66, 2013.

Arslan, F., ve Arslan, C., Nadir Toprak Metalleri, Endüstriyel Mineraller El Kitabı, Editörler, Önal, G., Yüce, E., Özpeker I., Güney, A***., İstanbul Maden İhracatçıları Birliği***, İstanbul, 1999.

Austin, L. G., Klimpel, R. and Luckie, P., Process Engineering of size Reduction: Ball Milling, ***SME,*** New York, 1984.

Bilgin A., Köseoğlu M. ve Özkan G., "Isparta-gölcük volkanitlerinin mineralojisi, petrografisi ve jeokimyası", ***Tübitak Dergisi (DOĞA)*** 14, 342-361, 1989.

Chen, H.G., Xiang, S.Y. and Lv, B.L., "Coupling agents and their applicayion", ***Plastic Science and Technology*** 1, 19-20, 1996.

Çayırlı, S., Farklı tür pomzaların kesikli öğütme ortamındaki davranışlarının incelenmesi ve modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ***Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Isparta, s. 81, 2008.

Çayırlı, S., Mikanın karıştırmalı bilyalı değirmende öğütülmesinde öğütme parametrelerinin etkisinin araştırılması, Doktora Tezi, ***Eskişehir Osmangazi Üniversitesi***, Eskişehir, s.48-49, 2014.

Cayirli, S. and Gokcen, H.S., "The effect of stirred mill orientation on calcite grinding", ***15th European Symposium on Comminution Classification,*** İzmir, Turkey, 11-14 September, 2017.

Cayirli, S., Gokcen, H. S. and Yüce. N., "The effect of stirrer design in different stirred mill orientations", ***IMCET (Türkiye 26. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi),*** Antalya, s.1017-1024, 16-19 Nisan, 2019.

Deepika, S.K.H. and Chen, Y., "Optimization of milling paramters on the synthesis of stearic acid coated $CaCO_3$ nanoparticles", ***J. Coat. Technol***. ***Res*** 11(2), 273-282, 2014.

Deniz, V., "Pomzanın ufalanma özelliği ve çok ince pomzanın kullanımı", ***Türkiye Pomza Sempozyumu ve Sergisi,*** Isparta, s.51-61, 15-17 Eylül, 2005.

Ding, H., Lu, S., Deng, Y. and Du, G., "Mechano activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties", ***Transactions of Nonferrous Metals Society of China*** 17, 1100-1104, 2007.

Ding, H., Lu, S. and Du, G., "Surface modification of wollastonite by the mechano-activated method and its properties"***, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*** 18 (1), 83-88, 2011.

Ding, H., Zhou, H., Zheng, Y.X. and Wang, M.M., "Effect of sodium stearate on grinding behaviour of calcium carbonate in wet stirred mill", ***Meterials Research Innovations*** 17, 292-296, 2013.

Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L., "Karıştırmalı bilyalı değirmenler", ***Madencilik*** 43(4), 3-15, 2004.

DPT, Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu (Seramik killeri-kaolen-feldspat-pirofillit-wollastonit-talk), ***DPT: 2611 - ÖİK: 622,*** Ankara, Türkiye, 2001.

Ergün, Ş.L., Benzer, A.H., Aydoğan, A. N., Dikmen, S., Erdem A. S., Genç, Ö.ve Özer, E.C., Çimento öğütme sınıflandırma işlemlerinde harcanan elektrik enerjisinin minimizasyonuna yönelik mühendislik aracının geliştirilmesi, ***Tübitak Projesi (104M369),*** s. 191 , 2008.

Ersoy, B., Sariisik, A., Dikmen, S. and Sariisik, G., "Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water", ***Powder Technology*** 197, 129–135, 2019.

Feld, I.L., Mc Vay, T.N., Gilmore, H.L. and Clemmons, B.H., "Paper coating clay from coarse Georgia kaolin by a new attrition grinding process", ***USBM R.I. 5697,*** 1960.

Gündüz, L., Sarıışık, A., Tozaçan, B., Davraz, M., Uğur, İ. ve Çankıran, O., Pomza Teknolojisi***, Süleyman Demirel Üniversitesi,*** Isparta, 1998.

Hayashi, T., Otsuka, N., Kugıta, T., Kazuno, A. and Hasegawa, T., "Effects of metal-alkoxide additives on the fine grinding of talc", ***Journal of the Clay Science Society of Japan*** 35(2), 63-70, 1995.

Jankovic, A., "Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills", ***Minerals Engineering*** 16**,** 337-345, 2003.

Jeon, C.W., Park, S., Bang, J., Chae, S., Song, K. and Lee, S., "Nonpolar surface modification using fatty acids and its effect on calcite from mineral carbonation of desulfurized gypsum", ***Coatings*** 8(43), 2-13, 2018.

Jeong, S., Yang, Y., Chae Y. and Kim, B., "Characteristics of the treated ground calcium carbonate powder with stearic acid using the dry process coating system", ***Materials Transactions*** 50(2), 409-414, 2009.

Jimenez, S.J.L., A detailed study on stirred ball mill grinding, Ph.D. Dissertation, ***The University of Utah, USA,*** s. 211, 1981.

Kwade, A., Blecher, L. and Schwedes, J., "Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 2: Stress intensity and its effect on comminution", ***Powder Technology*** 86(1), 69-76, 1996.

Kwade, A., "Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stres number", ***Powder Technology*** 105**,** 382-388, 1999.

Kwade, A. and Schwedes, J., "Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills", ***Powder Technology*** 122, 109-121, 2002.

Kwade, A., Basic Course Grinding and Dispersing with Stirred Media Mills", ***Technische Universitat Braunschweig,*** Germany, 2013.

Kılınç Y. ve Uslan, İ., "Titreşimli yatay atritör imalatı ve alumina öğütme davranışının incelenmesi", ***Mühendis ve Makina*** 44(517), 25-32, 2003.

Krysztafkiewicz, A. and Domka, L., "Surface-modified microporous talcs as fillers of polymers and pigments", ***Journal of Materials Chemistry*** 7(8), 1655-1659, 1997.

Liu, K., Stadlbauer, W., Zitzenbacher, G., Paulik, C. and Burgstaller, C., "Effects of surface modification of talc on mechanical properties of polypropylene/talc composites", ***AIP***, March, 2016.

Malgır, E., "Lazer kırınım yöntemiyle tane büyüklüğü dağılımının hesaplanmasında Fraunhofer ve Mie kuramı**.** ***Boyatürk***, Haziran / Temmuz, 68-71, 2011.

Maiti, S.N. ve Sharma, K.K., "Studies on polypropylene composites filled with talc particles", ***Journal of Materials Science*** 27(17), 4605-4613, 1992.

Mankosa, M.J., Adel, G.T. and Yoon, R.H., "Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal", ***Powder Technology*** 49, 75-82, 1986.

Mikrokal Kalsit San. Ltd. Şti., Düşük enerjili yüksek kapasiteli kalsit kaplama prosesi Geliştirme, ***1501 Sanayi Ar-Ge projeleri destekleme programı (TEYDEB) (Proje No: 310035)***, 2012.

Mihajlovic. S., Sekulıć, Z., Daković, A., Vučınıć, D., Jovanović, V. and Stojanović, J., "Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid", ***Ceramics-silikaty*** 53(4), 268-275, 2009.

Nainggolan, C.W., Wijatmiko, I., Wibowo, A., "Flexural Behavior of Reinforced Concrete Beam with Polymer Coated Pumice", ***AIP,*** September, 2017.

Norman, J.E. and Ralston, O.C., Conditioning Surfaces for Froth Flotation, ***AIME Technical Publications*** 1074, London, 1939.

Shimpi, N., Mali, A., Hansora, D.P. and Mishra, S., "Synthesis and surface modification of calcium carbonate nanoparticles using ultrasound cavitation technique", ***Nanoscience and Nanoengineering*** 3(1), 8-12, 2015.

Osman, M. A. And Suter, U.W., "Surface treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of organic monolayer", ***Chemistry of Materials*** 14, 4408-4415, 2002.

Pilevneli, C.C., Bilyalı bir karıştırmalı değirmende ince boyutlu klinker öğütmesinin İncelenmesi, Doktora Tezi, ***Zonguldak Kara Elmas Üni. Fen Bilimleri Ens., Zonguldak, s.***159, 2003.

Racz, A. and Csöke, B., "Application of the product related stress model for product dispersity control in dry stirred media milling", ***Int. J. Mineral Process.,*** 157, 28-35, 2016.

Sahin, A.E., Yildiran, Y., Avcu, E., Fidan, S. and Sinmazçelik, T., "Mechanical and thermal properties of pumice powder filled pps composites", ***Acta Physıca Polonica A*** 125, 518-520, 2014.

Sargın, Ş .O., Presipite kalsiyum karbonat (pcc) üretim yönteminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, ***DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,*** İzmir, s.9, 2008.

Sato, A., Serris, E., Grosseau, P., Thomas, G., Chamayou, A., Galet, L. and Baron, M., "Effect of operating conditions on dry particle coating in a high shear mixer", ***Powder Technology*** 229 97-103, 2012.

Sayan, P., "Effect of sodium oleate on the agglomeration of calcium carbonate", ***Cryst. Res. Technol.*** 40(3), 226 – 232, 2005.

Sheng, Y., Zhou, J., Tao, N., Yu, K., Tian, Y. and Wang, Z., "Influence of octadecyldi hydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate", ***Journal of Colloid and Interface Science*** 272, 326-329, 2004.

Sekulic, Z., Mihajlovic, S., Dakovic, A., Kragovic, M. and Stanic, T., "Kalsitin stearik asit kullanılarak modifikasyonu", ***7th Industrial Minerals Symposium and Exhibition,*** İzmir, Turkey, s.213-217, 25-27 February, 2009.

Selim, K.A., Abd El-Rahiem, F.H. and Abdel-Khalek, N.A. "Surface modification of Egyptıan calcium carbonate with stearic acid", ***Journal of Ore Dressing*** 15(30), 31-36, 2013.

Toraman, Ö.Y., Orkun, E., Çayırlı, S. ve Uçurum, M., "Mineral endüstrisinde mekano-kimyasal yüzey modifikasyonu", ***6th International Congress of Mining Machinery Technologies***, İzmir, s.245-254, 18-21 October, 2017.

Toraman, Ö.Y. ve Sönmez, A.T., "Mikronize öğütmede havalı ayırıcıların tasarım değişkenleri", ***Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*** 1(2), 30-36, 2012.

Toraman, Ö.Y. ve Uçurum, M., "Plastikte mineral dolgu olarak talkın kullanımı", ***Turkchem*** 49, 42-44, 2015.

Uçurum, M., "Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri", ***Yer Altı Kaynaklar Dergisi*** 6, 1-10, 2014.

Uçurum, M., Toraman, Ö.Y., Çayırlı, S., "Dolgu minerali kalsitin yüzey modifikasyonunda kullanılan pimli değirmen ve prosesi", ***V. Maden Makinaları Sempozyumu,*** s.8-13, Eskişehir, 1-2 Ekim, 2015.

Uçurum, M., Toraman, Ö.Y. ve Çayırlı, S., ***"***Mikronize öğütme ve kaplama işlemlerinin kalsitin renk parametreleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi", ***Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*** 6(1), 174-179, 2017.

URL-1 https://www.alpapowder.com, 29 Temmuz 2019.

URL-2 http://www.egeaymakine.com, 12 Temmuz 2019.

URL-3 https://www.hosokawa-alpine.com/powder-particle-processing/machines/ball-mills-and-agitated-media-mills/atr-vertical-agitated-media-mill/, 28 Temmuz 2019.

URL-4 http://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/08_Madencilik_SanayiHammaddeleri_AsbetGrafitKalsitFluorit.pdf, 10 Aralık 2019.

Yang, Y.C., Jeong, S.B., Yang, S.Y., Chae, Y.B. and Kim, H.S., "The changes in surface properties of the calcite powder with stearic acid treatment", ***Materials Transactions*** 50(3), 695-701, 2009.

Yoğurtcuoğlu, E., Karıştırmalı bilyeli değirmende kalsitin yüzey modifikasyonu ve ürün özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, ***Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Niğde, s. 100, 2010.

Yoğurtcuoğlu, E., Uçurum, M., "Surface modification of calcite by wet-stirred ball milling and its properties", ***Powder Technology,*** 214, 47–53, 2011.

Yüce, N., "Karıştırmalı bilyalı değirmenlerde şart tasarımının öğütmeye etkisi", Bitirme Tezi, ***Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü,*** Niğde, s. 27, 2018.

Yıldız, N., Cevher Hazırlama Kitabı, ***Ertem Basın Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.***, Ankara, 2007.

Wu, W. and Lu S.C., "Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting", ***Powder Technol.*** 137, 41–48, 2003.

ÖZ GEÇMİŞ

Ece Burçin DAĞCI YILMAZ 11.09.1991 yılında Nevşehir'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Nevşehir'de tamamladı. Lise eğitimini Nevşehir Lisesi'nde tamamlayan Dağcı Yılmaz lisans eğitimini 2010-2016 yılları arasında Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. 2016 yılında pomza üretimi yapılan bir Madencilik firmasında Maden Mühendisi olarak çalışmaya başladı. O tarihten beri aynı firmada çalışmaya devam etmektedir. 2017 yılında Yüksek Lisans eğitimine Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümün de başladı. Bilim dalındaki ilgi alanı miktonize öğütme ve yüzey modifikasyonudur.