



KURU YÖNTEM KULLANILARAK KALSİTİN STEARİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

Serkan ÇAYIRLI^{1,*} , Hasan Serkan GÖKÇEN² , Ece Burçin DAĞCI YILMAZ³ 

^{1,3} Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 51240, Niğde Türkiye

² Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 26040, Eskişehir Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, kalsitin yüzey modifikasyonu ve mikronize boyuta öğütme işlemi laboratuvar tipi karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş (kaplanmış) kalsitin ürün özellikleri çeşitli test ve analizler ile (tane boyutu, aktive oranı, FTIR, SEM) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kalsitin öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde yaklaşık %99 aktive –oranına ulaşılabilmektedir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu 3,67 μm , d_{97} boyutu 11,99 μm olan bir ürün elde edilmiştir. FTIR ölçümleri ile stearik asidin (SA) öğütülmüş+kaplanmış tane yüzeylerine adsorbe olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri ise öğütülmüş+kaplanmış tanelerin yüzey pürüzlülüğü ve aglomerasyonunun SA kullanılarak kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Yüzey Modifikasyonu, Kalsit, Stearik Asit, Karıştırmalı Bilyalı Değirmen

SURFACE MODIFICATION OF CALCITE WITH STEARIC ACID USING DRY METHOD

ABSTRACT

In this study, both grinding and coating (grinding+surface modification) were carried out for calcite using laboratory scale stirred ball mill. The properties of surface modified (coated) calcite were determined by various tests and analyzes (particle size, activated ratio, FTIR, SEM). According to the obtained results, in the grinding+coating tests of 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. FTIR measurements showed that stearic acid (SA) was adsorbed on ground+coated particle surfaces. SEM images denoted that surface roughness and agglomeration of ground+coated particles could be controlled by using SA.

Keywords: Surface Modification, Calcite, Stearic Acid, Stirred Ball Mill

1. GİRİŞ

Ülkemiz endüstriyel hammaddeler açısından zengin yataklara sahip olup mineral dolgu sektöründe özellikle kalsit en çok kullanılan madenlerdendir. Plastik, boya, kâğıt vb. sanayi dallarında nihai ürünün gerek maliyetini azaltmak gerekse kalitesini iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana hammaddeye kalsit ilave edilmektedir. Bahsi geçen endüstrilerde kalsiti dolgu maddesi olarak kullanmak için bazı fiziksel ve fizikokimyasal özellikler gerekmektedir. Bunların başında ise mikronize boyutlara öğütülmesi gelmekte ve söz konusu öğütme prosesleri birinci aşamayı oluşturmaktadır. Endüstriyel ölçekte kalsit mikronize boyutlara kuru olarak (özellikle ülkemizde) konvansiyonel bilyalı değirmenlerle ve/veya karıştırmalı bilyalı değirmenlerle üretilmektedir. Bahsi geçen öğütme süreçlerinde değirmenler kapalı devre olarak seperatör ve filtrelerle çalıştırılmaktadırlar.

İkinci aşamada özellikle plastik sektöründe kalsit bir yüzey modifikasyonu işleminden geçirildikten sonra yüzeyi kaplanmış olarak kullanılmaktadır. Mikronize boyutlara bir öğütme süreci ile indirgenen kalsit ayrı bir sistem ile yüzey modifikasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu sistemlerden raymond değirmen prosesinde modifikasyon işlemi mikronize kalsit ve stearik asidin (kuru-granül formda) bir karıştırma işleminden (homojenisasyon-mixerler vasıtasıyla) geçirildikten sonra direk raymond değirmenine beslenmesi suretiyle gerçekleştirilmektedir. Değirmen içerisindeki hareketli çekiçler (yüksek hızda dönen) vasıtasıyla oda içerisine beslenen stearik asit ve kalsit karışımı birbirine çarpıtılmakta ve bunun sonucunda kalsit tanelerinin yüzeyi asit ile kaplanmaktadır. Pimli değirmen prosesinde ise stearik asit ergitme tanklarında ergitilerek pimli değirmene

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: scayirli@ohu.edu.tr

Geliş / Recieved: 26.02.2020 Kabul / Accepted: 01.07.2020 doi: 10.28948/ngumuh.695163

beslenmeden önce mikronize kalsit taneciklerinin üzerine püskürtülmektedir. Pimli değirmen içerisine beslenen söz konusu malzeme yüksek hızlarda birbirine ters yönde dönen pimli iki disk tarafından karıştırmakta ve bu karıştırma sonucunda tanelerin yüzeyi kaplanmaktadır. Isıtmalı-karıştırmalı sistemlerde modifikasyon işlemi mikronize kalsit ve stearik asidin ısı ceketli bir tank içerisinde kesikli bir şekilde karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu sistemin yukarıda bahsi geçenlere göre kapasitesi düşük olup daha az tercih edilmektedirler [1].

Endüstriyel prosesler dışında kaplama işlemi mekanokimyasal yüzey modifikasyon prosesine dayalı olarak pilot ve laboratuvar ölçekli mekanik öğütme yapan değirmenlerde (titreşimli değirmen, karıştırmalı bilyalı değirmen, yörüngesel değirmen, jet değirmen) yapılmakta ve başarılı uygulama alanı bulmuştur [2-8]. Bu değirmenlere kalsit (öğütülmüş veya öğütülmemiş) ve stearik asit birlikte (granül formda) beslenmekte olup işlem kuru veya yaş şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Mekanik olarak gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu, ince öğütme sırasında mekanik-kimyasal etkiler sonucu gerçekleşen geleneksel yöntemler kadar iyi sonuçlar verebilen bir modifikasyon yöntemidir.

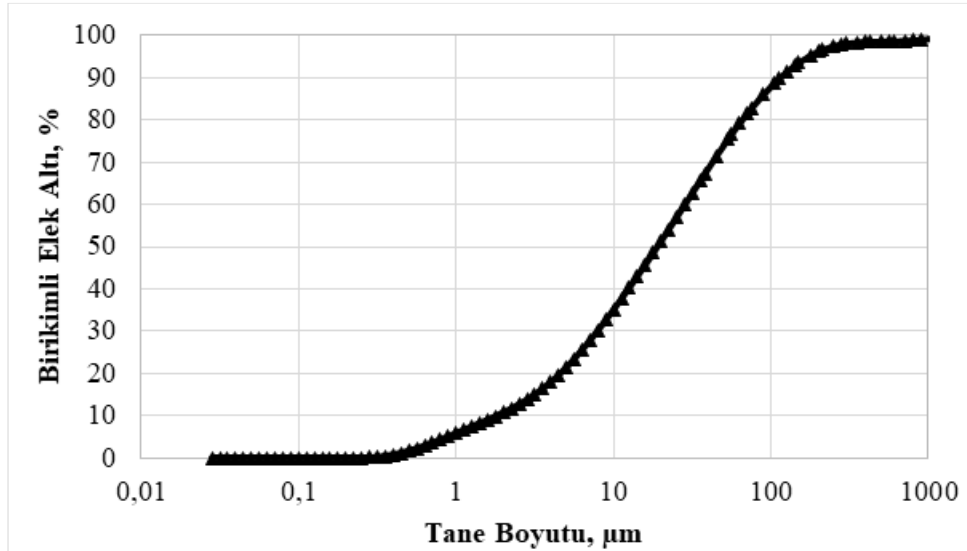
Bununla birlikte, geleneksel tekniklerin yüzey modifikasyonunda avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Öğütme ve kaplama sürecinin iki ayrı proste sağlanmasının bazı zorlukları ve maliyeti olmaktadır. Mekanokimyasal yüzey modifikasyon prosesinde, kalsitin sadece yüzey modifikasyonu yapılabildiği gibi öğütme+yüzey modifikasyonu da gerçekleştirilebilmektedir. Başka bir deyişle, geleneksel yöntemlere alternatif olarak yüksek kaliteli mikronize kaplanmış kalsit üretmek için yaygın olarak kullanılan yüzey modifikasyonu ve mikronize öğütme tekniğini bir ekipmanda birleştirilmektedir [2, 3].

Bu çalışmada laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmen kullanılarak tek bir ünite hem öğütme hem kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme+kaplama deneyleri stres yoğunluğu analizi çerçevesinde yürütülmüştür. Laboratuvar ortamında kesikli şartlarda gerçekleştirilen öğütme+kaplama işlemleri sonrasında elde edilen kaplanmış ürünlerin özellikleri tane boyutu, aktive oranı, SEM (Scanning electron microscope) ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) analizleri ile desteklenerek incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Deneylerde kullanılan kalsit numunesi (~25 kg) Niğde ilinde faaliyet gösteren Nidaş Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Firmadan temin edilen örnekler Niğde Ömer Halisdemir Üni. Maden Müh. Böl. Cevher Haz. Lab'da bulunan numune bölücü yardımıyla bölünerek deneylere hazır hale getirilmiştir. Kalsit numunesinin gerçek yoğunluğu piknometre ile yapılan analiz sonucunda $2,70 \text{ g/cm}^3$ bulunmuştur. Besleme boyutu analizleri Malvern Mastersizer 2000 (UK) model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiş olup Şekil 1'de gösterilmektedir.



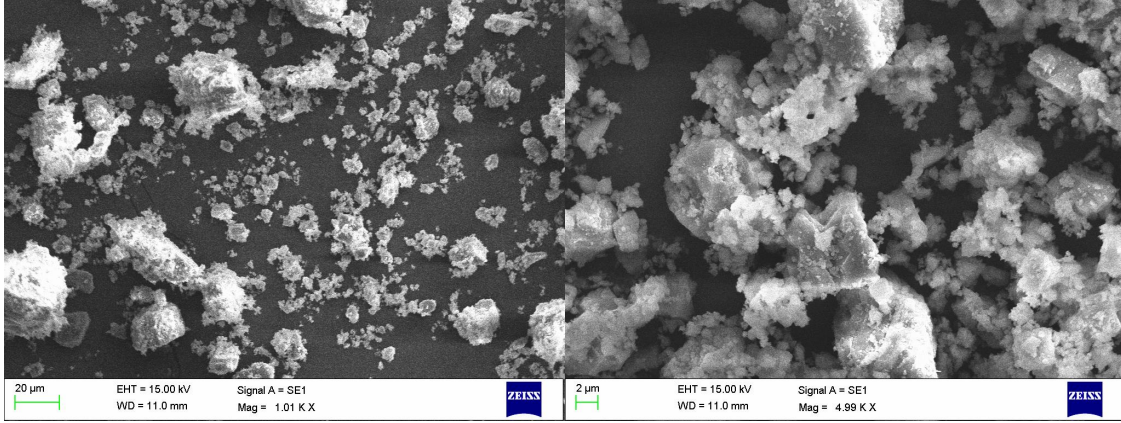
Şekil 1. Kalsit örneğinin (besleme) boyut dağılım sonuçları

Kalsit örneğinin kimyasal analizi (XRF) Tablo 1'de ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan görüntü analizi ise Şekil 2'de gösterilmektedir. Kimyasal analizi incelendiğinde kalsit örneğinde yüksek miktarda CaCO_3 bulunduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde kalsit numunesinin küresel yapıya ve geniş boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir.

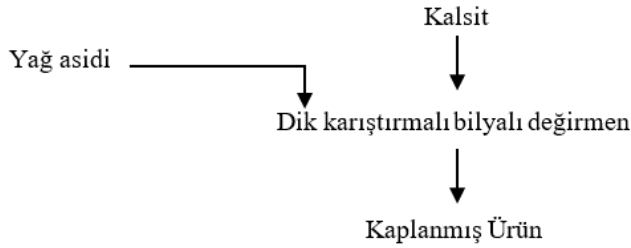
KURU YÖNTEM KULLANILARAK KALSİTİN STEARİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

Tablo 1. Kalsit örneğinin kimyasal analizi

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	SO ₃	K.K
%	58,823	0,404	0,225	0,100	0,048	0,018	0,014	0,008	0,005	39,400

**Şekil 2.** Kalsit örneğinin (besleme) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri**2.2. Metot**

Bu çalışma kapsamında kalsitin karıştırmalı bilyalı değirmende bir yağ asidiyle mikronize öğütme ve yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş, ürünlerin yüzey özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan numuneler ilk aşamada dik karıştırmalı bilyalı değirmende çok ince boyutlara öğütme ve yağ asidi kullanılarak yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutulmuş olup bu işlem tek bir prosesle kuru olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Öğütme+kaplama deneylerinde yağ asidi olarak ticari katı formda stearik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) kullanılmış olup, asit özelliği olarak C1865 (18 çeşit asit bulunan %65'i stearik asit) tipindedir.

**Şekil 3.** Öğütme+kaplama deneylerinin genel bir akım şeması

Öğütme+kaplama deneylerinin gerçekleştirildiği karıştırmalı bilyalı değirmen Şekil 4'te gösterilmekte olup teknik özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Enerji ölçümleri değirmen kontrol panosu üzerine bütünleşmiş Yaskawa-V1000 marka sürücü vasıtasıyla yapılmıştır.



Şekil 4. Karıştırmalı bilyalı değirmen

Tablo 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

Öğütme deneyleri kesikli şekilde yürütülmüştür. Deney başlangıcında numune ve 3 veya 4 mm 'lik bilyalar tartılmıştır. Tartıldıktan sonra tankın içine önce bilyalar ikinci olarak numune konulmuştur. Daha sonra stearik asit eklenmiştir. Karıştırmalı bilyalı değirmenin hızı ~100 dev/dk'ya ayarlanarak şaft aşağıya indirilmiştir. Kapağı kapatılan değirmen tüm ayarları yapıldıktan sonra istenilen devir ayarlanarak öğütme işlemine başlanmıştır. Öğütme deneyleri kapsamında karıştırma hızı ve bilya boyutuna bağlı olarak stres yoğunlukları değiştirilip üç farklı enerji seviyesinde testler gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları Tablo 3'te verilmiştir. Deney sonunda malzeme ve bilyalar öğütme haznesinden çıkartılarak birbirlerinden ayrımı eleme işlemi ile yapılmıştır. Elde edilen ürünlerden aktive oranı deneyi ve boyut analizleri için örnek bölme yöntemlerine uygun olarak temsili numuneler alınmıştır.

Tablo 3. Farklı stres yoğunluklarında yapılan deneylerin çalışma şartları

Enerji seviyesi (kJ/kg)	Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)		Bilya yükü (J)	Boşluk doldurma oranı (U)	Stearik asit miktarı (%)
		3 mm bilya	4 mm bilya			
375	1		50,42	0,60	0,80	1
	2		22,25			
	4	9,41	7,33			
	8	1,58	1,08			
	10					
750	1	101,75	100,75	0,60	0,80	0,6/0,8/1,0/1,2/1,4
	2	46,33	44,52			
	4	18,83	13,50			
	8	3,15	2,16			
	10	2,11	1,58			
1500	1		284,81	0,60	0,80	1
	2		126,58			
	4	51,91	47,23			
	8	9,85	8,05			
	10	5,08				

KURU YÖNTEM KULLANILARAK KALSİTİN STEARİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

Öğütme+kaplama deney şartlarının belirlenmesinde kullanılan bilya doluluk oranı, malzeme yükü ve boşluk doldurma oranı parametreleri Eşitlik (1), (2) ve (3) yardımıyla hesaplanmıştır [9].

$$f_c = \frac{\text{Malzeme Miktarı/Malzeme yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1,0}{0,6} \quad (1)$$

$$J = \frac{\text{Bilya Miktarı/Bilya yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1,0}{0,6} \quad (2)$$

$$U = \frac{f_c}{0,4 \times J} \quad (3)$$

J: Bilya doluluk oranı (bilya yükü)

f_c: Malzeme yükü

U: Boşluk doldurma oranı

Öğütme+kaplama deneyleri stres yoğunluğu analizi çerçevesinde yürütülmüş olup stres yoğunluğu-aktive oranı ilişkisi ve stress yoğunluğu-boyut arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için farklı stres yoğunlukları farklı enerji seviyelerinde (375, 750, 1500 kJ/kg) oluşturularak testler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde 5 farklı hız (1-2-4-8-10 m/s) ve 2 farklı alümina (aynı yoğunluğa sahip-3,6 g/cm³) bilya boyutu (3 ve 4 mm) kullanılmıştır. Kullanılan stres yoğunlukları Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada; “v_{tip}” karıştırıcı hızı, “d_{GM}” kullanılan öğütücü ortamın boyutu ve “ρ_{GM}” öğütücü ortamın yoğunluğudur [10].

$$SI_{\infty} SI_{GM} = v_{tip}^2 \times d_{GM}^3 \times \rho_{GM} \quad (4)$$

Öğütülmüş ve/veya kaplanmış kalsit ürünlerinin aktive oranı deneyi temsili numunelerden yaklaşık 5 gr tartılarak bir beher içerisine konulup 250-300 cc su eklenerek mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla yüksek hızda 15 sn karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Aktive oranı karıştırma sonrasında suyun içerisinde yüzen ve batan kalsitin ağırlığı esas alınarak Eşitlik (5) yardımıyla hesaplanmıştır [11,12]. Belirtilen eşitlikteki kullanılan “M_p” su içerisindeki yüzen ürün miktarı (g), “M_t” batan ürün miktarını (g) göstermektedir.

$$AO(\%) = (M_p/M_p + M_t) * 100 \quad (5)$$

Öğütülmüş ve/veya kaplanmış kalsit ürünlerinin boyut analizleri ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Müh. Böl. Cevher Haz. Lab.’da bulunan Malvern Mastersizer 2000 model cihaz kullanılarak yaş yöntem ile ultrasonik dağıtıcı kullanılarak yapılmıştır. Ürünlerin boyut ölçümleri cihaz tarafından belli aralıklarda tekrarlanmış (üç kere) ve bu ölçümlerin ortalaması kaydedilmiştir.

Kalsitin öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA’nın tane yüzeylerin de adsorpsiyonlarını belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu analizler FTIR (Perkin Elmer 2000) model cihaz kullanılarak, aktive oranı en iyi olan kalsit numunelerinin, kaplanmamış olanların ve kullanılan kimyasalın analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanı kullanılarak analiz edilmiştir.

Öğütme+kaplama işlemi sonucunda elde edilen tane özelliklerini incelemek, kaplanmamış ve kaplanmış numuneler aralarındaki farkları tespit edebilmek için SEM analizi yapılmıştır. Niğde Ömer Halis Demir Üni. Merkezi Araştırma Lab.’da bulunan SEM (Zeiss Evo 40) model cihaz kullanılarak aktive oranı en iyi olan kalsit numunelerinin ve kaplanmamış olanların analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizden önce toz numuneler Au-Pd kaplanarak analize hazır hale getirilmiştir.

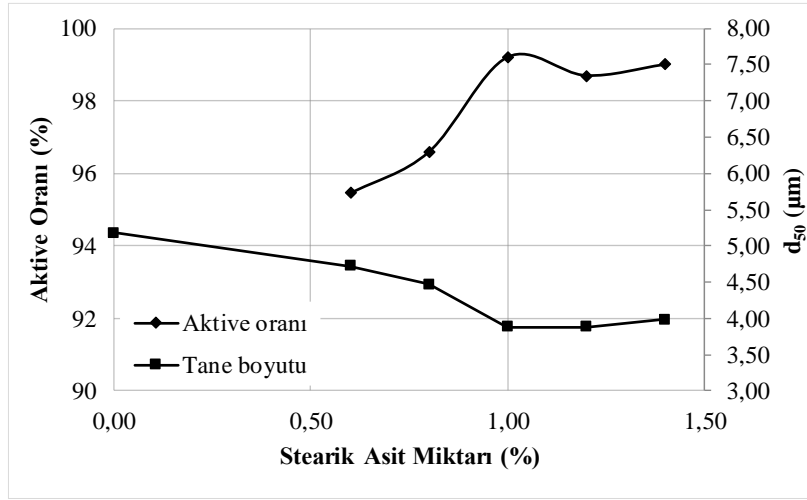
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Stres Yoğunluğunun Kalsitin Aktive Oranına Etkisi

Stres yoğunluğu yaklaşımında, yeterli boyut küçültmenin olabilmesi için iki önemli şartın gerçekleşmesi gerekmektedir. Bunlardan biri değirmen içinde birim zamanda meydana gelen tane ile öğütücü ortam arasında oluşan “çarpması sayısı” (stres sayısı, SN)’dır. Diğer durum ise stres yoğunluğu “SI” olarak adlandırılan her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır.

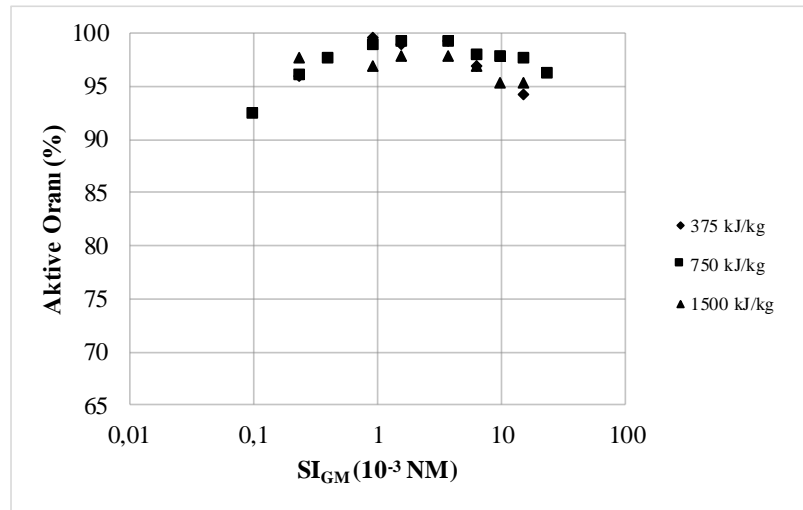
Değirmene beslenen malzemenin (tanelerin) kırılabilmesi (öğütülebilmesi) için tanenin iki bilya veya bilya ile değirmen çeperi arasında yakalanması ve bu çarpışmaların neden olduğu enerji yoğunluğunun taneleri kıracak kadar yüksek olması gerekmektedir [13,14]. Bu düşünceden yola çıkılarak farklı stres yoğunluklarında malzemenin kaplanması üzerine olan davranışı bu çalışma kapsamında incelenmiştir.

Bu çalışmada öğütme+kaplama deneyleri sabit asit miktarında gerçekleştirilmiştir. Asit miktarını belirlemek üzere sabit enerji ve stres yoğunluğunda deneyler yapılarak aktive oranı ve tane boyutu değişiminin asit miktarı ile ilişkisi incelenmiştir (Şekil 5). Şekil 5 incelendiğinde asit miktarı arttıkça aktive oranının yükseldiği ve ürün d_{50} boyutunun incelendiği gözükmektedir. Öğütme sırasında kaplama işlemi için kullanılan SA'nın öğütme yardımcısı gibi davranarak öğütme performansını da etkilediği gözükmektedir. En yüksek aktive oranına %1 stearik asit miktarında ulaşıldığı için stres yoğunluğu deneylerine %1 asit miktarında devam edilmiştir. Ayrıca endüstride de maliyet açısından da genel olarak %1 asit miktarında çalışılmaktadır.



Şekil 5. Stearik asit miktarı ile aktive oranı ve d_{50} boyutu ilişkisi (750 kJ/kg- $3,63 \cdot 10^{-3}$ NM)

Stres yoğunluğunun kalsitin aktive oranına etkisini incelemek amacıyla farklı stres ortamı (stres yoğunlukları) oluşturularak üç farklı enerji seviyesinde deneyler yapılmıştır. Stres yoğunluğu deneylerinden elde edilen ürünler ise aktive oranı testine tabi tutulmuş, sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde 750 kJ/kg ve 375 kJ/kg enerji seviyelerinin de aktive oranlarının yüksek olduğu gözlenmektedir. Enerji seviyesi arttığında ise aktive oranların da düşüşler oluşmuştur. 1500 kJ/kg enerji seviyesindeki bu düşüşün tane boyutunun incelenmesiyle kullanılan stearik asit miktarının yeterli olmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. 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.



Şekil 6. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğu aktive oranı ilişkisi

KURU YÖNTEM KULLANILARAK KALSİTİN STEARİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

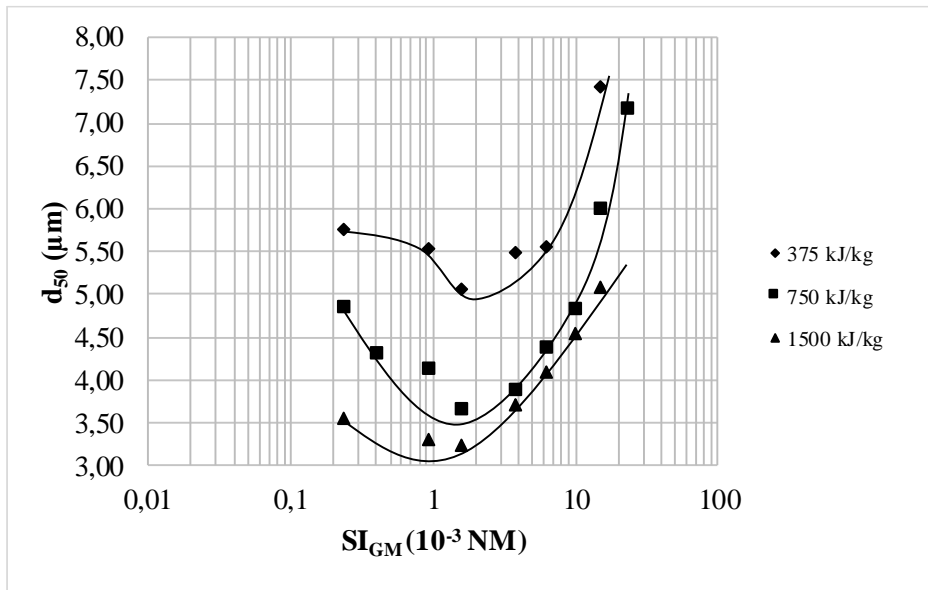
3.2. Stres Yoğunluğunun Kalsitin Tane Boyutuna Etkisi

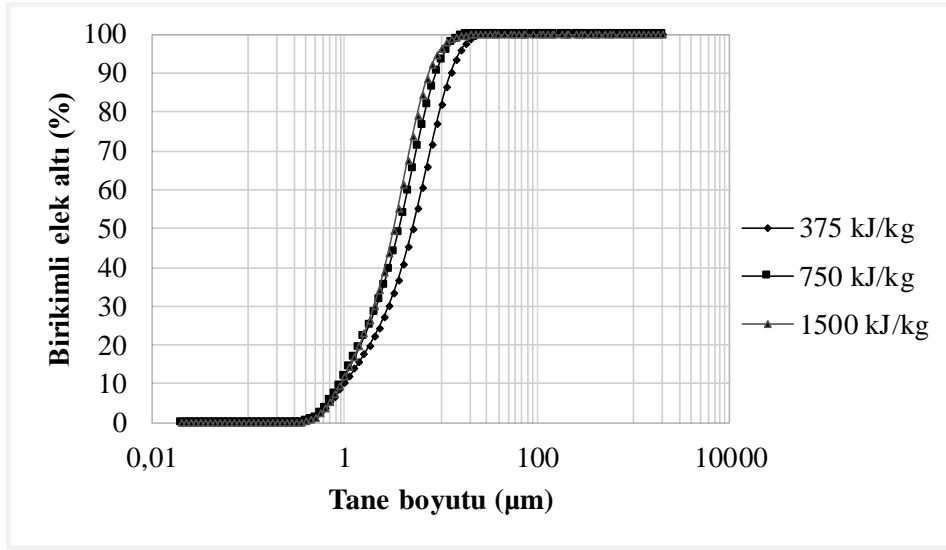
Geleneksel bilyalı değirmenlerde yapılan öğütme işlemlerinde öğütmeyi etkileyen faktörlerden biri de değirmenin dönüş hızıdır. Bilyaların değirmenin dönmesi ile kazandığı kinetik enerji öğütülecek malzemeye çarpma, ezme, sürtünme ve kesme kuvveti olarak aktarılır.

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 [15]. Karıştırma hızı arttıkça yüksek enerji yoğunluklu bir ortam oluşmakta, öğütücü ortam ile tane çarpışma olasılığı artmaktadır [16].

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 artırılması gerekmektedir. Stres yoğunluğunun çok daha fazla artırılması durumunda ise ürün inceliği azalmaktadır. Stres yoğunluğunun optimum değerde olması maksimum ürün inceliğinin elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır [13].

Tablo 3'te verilen öğütme+kaplama çalışma şartları altında yapılan deneylerin stres yoğunluğu kalsit tane boyutu ilişkisi Şekil 7'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 $1-3 \cdot 10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir. Söz konusu üç enerji seviyesi için tespit edilen optimum aralıktaki (stres yoğunluğu: $1,55 \cdot 10^{-3}$ Nm) deneylerin boyut dağılımları Şekil 8'de verilmiştir. Üç enerji seviyesi için yüksek stres yoğunluklarında tane boyutundaki artış da gözlenmektedir. Bu artış 1500 kJ/kg enerji seviyesinde oldukça yüksek seyretmiştir. Deneysel gözlemler sonucunda ısı artışından kaynaklı olarak 1500 kJ/kg enerji seviyesinde özellikle yüksek stres yoğunluklarında değirmen içi topaklanmaların ve birikmelerin (powder caking) fazla olduğu tespit edilmiştir. Kwade [10] bu durumu karıştırmalı bilyalı değirmende yapılan öğütme işlemi için şu şekilde açıklamıştır: karıştırıcı tarafından bilyalar ve süspansiyon yoğun bir şekilde hareket ettirilmektedir. Karıştırıcı tarafından tüketilen enerji, karıştırıcıdan süspansiyona ve bilyalara aktarılmaktadır. Ancak karıştırıcı tarafından tüketilen bu enerjinin sadece bir kısmı bilyalara kinetik enerji olarak aktarılır. Sonuç olarak, söz konusu enerjinin büyük bir kısmının süspansiyona veya sürtünme işlemiyle ısıya yayıldığı vurgulanmıştır. 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 and Gokcen [17], Cayirli et al. [18] kalsitin mikronize boyutlara öğütülmesi ile ilgili yaptıkları çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmiştir. Buna ek olarak Racz and Csöke [19] çimentonun karıştırmalı bilyalı değirmen de kuru öğütülmesinde benzer sonuçları elde etmiştir.

Şekil 7. Stres yoğunluğu d₅₀ boyutu ilişkisi



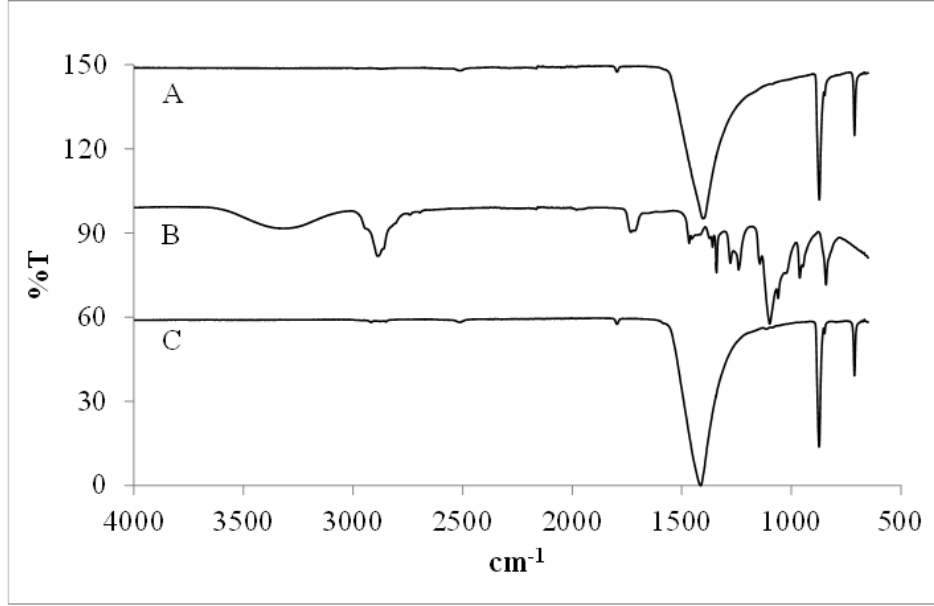
Şekil 8. Farklı enerji seviyelerinde ki ürünlerin tane boyut dağılımları (stres yoğunluğu: $1,55 \cdot 10^{-3}$ Nm)

Şekil 6 ile Şekil 7 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 artırılmasıyla daha verimli kaplamaların elde edilebileceği düşünülmektedir. Yapılan kalsit öğütme+kaplama testlerinde 750 kJ/kg enerji seviyesinde %99 aktive oranlarına ulaşılabilmektedir. Bu enerji seviyesi ve aktive oranında d_{50} boyutu $3,67 \mu\text{m}$, d_{97} boyutu $11,99 \mu\text{m}$ (stres yoğunluğu: $1,55 \cdot 10^{-3}$ Nm) olan bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde tane boyutu açısından belirlenen optimum stres yoğunluğunda maksimum aktive oranının elde edildiği gözlemlenmiştir.

3.3. Öğütülmüş ve Kaplanmış Kalsitin FTIR Analizi

Kalsitin öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA'nın tane yüzeyine adsorpsiyonunu belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 9'de 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 sayılarında gözlenmektedir [5]. SA ile öğütülmüş+kapanmış kalsit FTIR spektrumu (C) incelendiğinde SA varlığında 2933 ve 2844 cm^{-1} dalga boylarında zayıf iki pik gözükmekte olup, bu piklerin $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ titreşimlerinin olması muhtemeldir. Mihajlović et al. [4] kalsitin SA ile yüzey modifikasyonu çalışmasında yüzey özellikleri FTIR analizi ile belirlenmiş olup bu çalışmaya benzer şekilde (2950 ve 2850 cm^{-1}) asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin ($\text{C}-\text{CH}_2$) gözlemlendiğini bildirmiştir. Bir diğer çalışmada Jeon et al. [20] kalsitin yüzey modifikasyonu işlemini SA ile iki farklı (2-propanol ve kloroform) çözücü yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. Yapılan FTIR analizlerine göre $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ 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 spektrumu 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 [5].

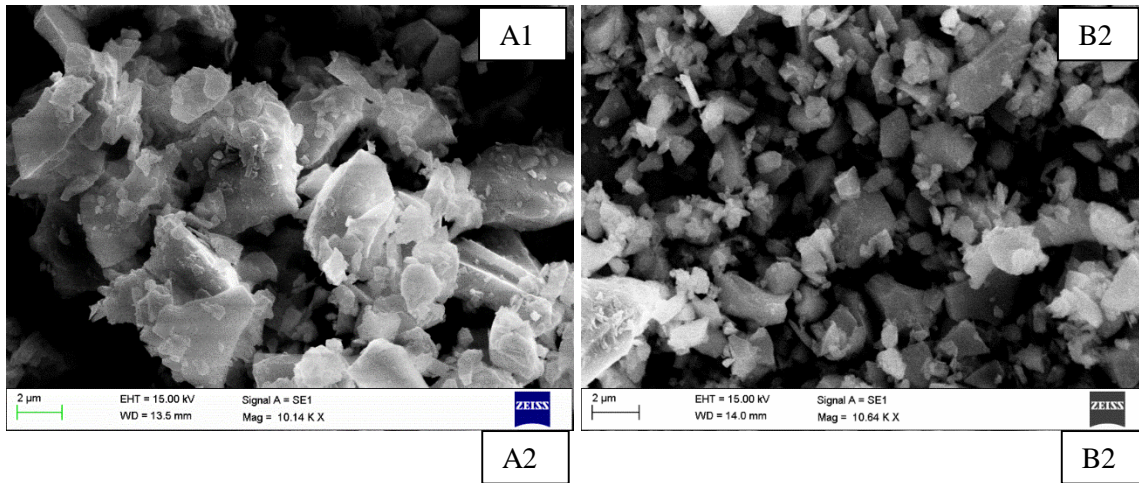
KURU YÖNTEM KULLANILARAK KALSİTİN STEARİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

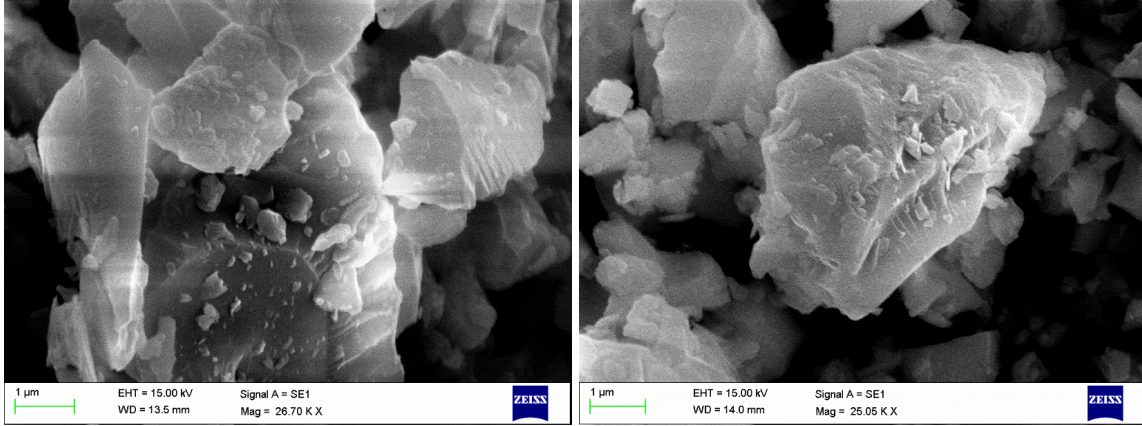


Şekil 9. Kalsitin SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi (A: Kalsit, B: SA, C: Öğütme+kaplama { %1 SA })

3.4. Öğütülmüş ve Kaplanmış Kalsitin SEM Analizi

Kalsitin öğütme ve yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA'nın taneler arası etkileşimlere, tane boyutuna ve tane şekline etkilerini inceleyebilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 10' da kalsitin öğütme+kaplama sonrası SEM analizi görüntüleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde SA kullanımı katkısız olarak yapılan öğütme işlemi ile karşılaştırıldığında yüzey pürüzlülüğünü ve aglomerasyonu azalttığı gözlenmiştir. Wu and Lu [2] 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 et al. [21] kuru pin değirmen kaplama prosesinde modifikasyon öncesi ve sonrası farklılıkları SEM görüntüleri ile göstermişlerdir. Bir diğer çalışmada Sayan [22] kalsiyum karbonat yüzeylerini Na-Oleat 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 kaplanmış olduğunu göstermiştir.





Şekil 10. Kalsitin öğütme+kaplama sonrası SEM analizi (A: %1 SA, B: Katkısız)

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında karıştırmalı bilyalı değirmen kullanılarak tek bir ünite de hem öğütme hem kaplama işlemi kalsit minerali 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 $1-3 \cdot 10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde tane boyutu açısından belirlenen optimum stres yoğunluğunda maksimum aktive oranının elde edildiği 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.

► Kalsit numunesinin öğütme+kaplama testleri üzerinde stres yoğunluğu- d_{50} boyutu ilişkisi (optimum aralıklar belirlenerek) incelenerek mevcut deney şartlarında öğütme performansları da ortaya konmuştur. Ayrıca ileriki çalışmalarda yüzey alanları da incelenerek stearik asit miktarı ile yüzey alanı arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılacaktır.

► FTIR analizleri sonucunda SA kullanımında $\sim 2900-2800$ cm^{-1} dalga sayılarında zayıf iki pikin varlığı tespit edilmiştir.

► SEM analizleri sonucunda SA kullanımında katkısız yapılan deneye kıyasla kalsitin yüzey pürüzlülüğü ve aglomerasyonun azaldığı tespit edilmiş olup yüzeyler üzerinde mekano-kimyasal etkinin meydana gelmesi olasıdır.

► Sonuç olarak kalsit 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.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, çalışmayı FEB 2019/02/BAGEP no'lu proje kapsamında maddi olarak destekleyen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve deneysel çalışmalarda kullanılan malzemenin temini için Nidaş Madencilik A.Ş'ye teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR

- [1] S. Çayırılı, "Kalsitin yüzey modifikasyonu: Bölüm I. üretim teknolojisi ve kullanılan donanımlar", *Bilimsel Madencilik Dergisi*, vol. 59, no. 1, pp. 51-64, 2020.
- [2] W. Wu, and S. C. Lu, "Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting", *Powder Technol.*, vol. 137, pp. 41-48, 2003.
- [3] H. Ding, S. Lu, Y. Deng, and G. Du, "Mechano activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, pp. 1100-1104, 2007.

KURU YÖNTEM KULLANILARAK KALSİTİN STEARİK ASİT İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

- [4] S. Mihajlovic, Z. Sekulić, A. Daković, D. Vučinić, V. Jovanović, and J. Stojanović, "Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid", *Ceramics-silikaty*, vol. 53, no. 4, pp. 268-275, 2009.
- [5] E. Yoğurtcuoğlu, "Karıştırmalı bilyeli değirmende kalsitin yüzey modifikasyonu ve ürün özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2010.
- [6] H. Ding, H. Zhou, Y. X. Zheng, and M. M. Wang, "Effect of sodium stearate on grinding behaviour of calcium carbonate in wet stirred mill", *Materials Research Innovations*, vol. 17, pp. 292-296, 2013.
- [7] K. A. Selim, F. H. Abd El-Rahiem, and N. A. Abdel-Khalek, "Surface modification of egyptian calcium carbonate with stearic acid", *Journal of Ore*, vol. 15, no. 30, pp. 31-36, 2013.
- [8] S. K. H. Deepika, and Y. Chen, "Optimization of milling parameters on the synthesis of stearic acid coated CaCO_3 nanoparticles", *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 273-282, 2014.
- [9] L.G. Austin, R. R. Klimpel, and P.T. Luckie, "Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling", SME, New York, 1984.
- [10] A. Kwade, "Basic Course Grinding and Dispersing with Stirred Media Mills", Technische Universität Braunschweig, Germany, 2013.
- [11] Y. Sheng, J. Zhou, N. Tao, K. Yu, Y. Tian, and Z., Wang, "Influence of octadecyldi hydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 272, pp. 326-329, 2004.
- [12] M. Uçurum, "Kaplı kalsit üretimi ve ürün özellikleri", *Yer Altı Kaynaklar Dergisi*, vol. 6, pp. 1-10, 2014.
- [13] A. Kwade, L. Blecher, And J. Schwedes, "Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. part 2: stress intensity and its effect on comminution", *Powder Technology*, vol. 86, no. 1, pp. 69-76, 1996.
- [14] S. Dikmen, ve Ş. L. Ergün, "Karıştırmalı bilyalı değirmenler", *Madencilik*, vol. 43, no. 4, pp. 3-15, 2004.
- [15] Y. Kılınç ve İ. Uslan, "Titreşimli yatay atritör imalatı ve alumina öğütme davranışının incelenmesi", *Mühendis ve Makina*, vol. 44, no. 517, pp. 25-32, 2003.
- [16] O. Altun, H. Benzer, and U. Enderle, "Effects of operating parameters on the efficiency of dry stirred milling", *Minerals Engineering*, vol. 43-44, pp. 58-66, 2013.
- [17] S. Cayirli, and H. S. Gokcen, "The effect of stirred mill orientation on calcite grinding", 15th European Symposium on Comminution Classification, 2017.
- [18] S. Cayirli, and H. S. Gokcen, and N. Yüce, "The effect of stirrer design in different stirred mill orientations", IMCET (Türkiye 26. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi), 2019, pp. 1017-1024.
- [19] A. Racz, and B. Csöke, "Application of the product related stress model for product dispersity control in dry stirred media milling", *Int. J. Mineral Process.*, vol. 157, pp. 28-35, 2016.
- [20] C. W. Jeon, S. Park, J. BAng, S. Chae, K. Song, and S. Lee, "Nonpolar surface modification using fatty acids and its effect on calcite from mineral carbonation of desulfurized gypsum", *Coatings*, vol. 8, no. 43, pp. 2-13, 2018.
- [21] S. Jeong, Y. Yang, Y. Chae, and B. Kim, "Characteristics of the treated ground calcium carbonate powder with stearic acid using the dry process coating system", *Materials Transactions*, vol. 50, no. 2, pp. 409-414, 2009.
- [22] P. Sayan, "Effect of sodium oleate on the agglomeration of calcium carbonate", *Cryst. Res. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 226 – 232, 2005.

