

## AKTİVE ORANI TESTİ KULLANILARAK KALSİT YÜZEY MODİFİKASYONUNUN BELİRLENMESİNDE KARIŞTIRMA HIZI VE SÜRESİNİN ETKİSİ

Serkan ÇAYIRLI<sup>1\*</sup>, Hasan Serkan GÖKÇEN<sup>2</sup>, Şeyma ÇAKMAK<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-3348-6601>

<sup>2</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye,

ORCID No : <https://orcid.org/0000-0001-5093-6796>

<sup>3</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-1685-8656>

Anahtar Kelimeler	Öz
Kalsit, Mekano-kimyasal yüzey modifikasyonu, Karıştırmalı bilyalı değirmen, Aktive oranı	<i>Bu çalışmada, laboratuvar ortamında ve endüstriyel ölçekte stearik asit (SA) ile yüzeyi modifiye edilmiş kalsit numunelerine kinetik bir yaklaşımla aktive oranı testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ürün özellikleri tane boyutu ve FTIR analizleri ile desteklenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 0,1 kWsa-%1 SA koşulunda en yüksek aktive oranlarına ulaşılmıştır. Tane boyutu dağılımı sonuçları incelendiğinde en ince tane boyu dağılımına sahip ürünler 0,1 kWsa (%1 SA) koşulunda elde edilen testte ve pimli değirmen prosesinden alınan numunede ölçülmüştür. FTIR ölçümleri ile stearik asidin öğütülmüş+yüzeyi modifiye edilmiş tane yüzeylerine adsorbe olduğu gözlemlenmiştir. Öte yandan, bu çalışma kapsamında aktive oranı test prosedürünün zamana ve karıştırma hızına bağlı olarak uygulanması test güvenilirliğini arttırırken, tanelerin zamana bağlı olarak hidrofobikliklerindeki değişimleri hakkında da fikir vermiştir.</i>

## THE INFLUENCE OF STIRRING SPEED AND TIME ON THE DETERMINATION OF CALCITE SURFACE MODIFICATION USING THE ACTIVE RATIO TEST

Keywords	Abstract
Calcite, Mechano-chemical surface modification, Sstirred ball mill, Active ratio	<i>In this study, active ratio tests were carried out with a kinetic approach on calcite samples, which were surface-modified with stearic acid in the laboratory and on an industrial scale. Also, product properties were supported by particle size and FTIR analysis. According to the results, the highest active ratios were achieved at 0.1 kWh-1% SA condition. When the particle size distributions were evaluated, the products with the finest particle size distribution were measured in the test obtained under the condition of 0.1 kWh (1% SA) and in the sample taken from the pin mill process. It was observed that stearic acid was adsorbed onto the ground + surface-modified particle surfaces by FTIR measurements. On the other hand, within the scope of this study, the application of the active ratio test procedure depending on the time and the stirrer speed increased the test reliability and gave an idea about the changes in the hydrophobicity of the particles depending on the time.</i>

Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 9.02.2021	Submission Date : 9.02.2021
Kabul Tarihi : 7.07.2021	Accepted Date : 7.07.2021

\* Sorumlu yazar; e-posta : [scayirli@ohu.edu.tr](mailto:scayirli@ohu.edu.tr)



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Giriş

Kalsit plastik, kâğıt, boya ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstride çoğunlukla dolgu minerali olarak kullanılan ve ülkemizde önemli miktarda ve kaliteli rezervi bulunan endüstriyel bir hammaddedir.

Bu sektörlerde kullanılan kalsit ilk önce mikronize boyutlara konvansiyonel değirmenler veya karıştırmalı bilyalı değirmenler ile indirgenip daha sonra yüzeyi bir modifikasyon (kaplama) işlemine tabii tutulmaktadır. Yüzey modifikasyon süreci endüstriyel olarak ülkemizde en çok raymond değirmen sisteminde veya pimli değirmen sisteminde gerçekleştirilmektedir (Çayırılı, 2020). Endüstriyel prosesler dışında kaplama işlemi mekano-kimyasal yüzey modifikasyon prosesine dayalı olarak pilot ve laboratuvar ölçeğinde mekanik öğütme yapan değirmenlerde de (titreşimli değirmen, karıştırmalı bilyalı değirmen, yörüngesel değirmen, jet değirmen) yapılmakta olup başarılı uygulama alanı bulmuştur (Ding, Lu, Deng ve Du, 2007; Ding, Zhou, Zheng ve Wang, 2013; Hait ve Chen, 2014; Mihajlović, Sekulić, Daković, Vučinić, Jovanović ve Stojanović, 2009; Selim, El-Rahiem ve Abdel-Khalek, 2013; Wu ve Lu, 2003; Yılmaz, 2019; Yoğurtcuoğlu, 2010).

Mikronize yüzeyi kaplanmış kalsitin, ne ölçüde kaplandığını belirleye bilmek için bazı testler gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin kalitesi kontrol altında tutulmaktadır. Bu testlerden kaplama oranı testi ve aktive oranı testi, firmalar tarafından en çok tercih edilenleridir. Özellikle kolay uygulanabilirliği bakımından çok tercih edilen aktive oranı testi "bardak testi" olarak bilmekte olup, bir bardak suya ufak bir miktar kaplı kalsitin eklenip sert bir şekilde çalkalanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Haliyle basit, hızlı ve yüksek işletme maliyeti gerektirmeyen analiz yöntemi olarak uygulama alanı bulmaktadır. Öte yandan, aktive oranı testini (floating test) literatürde birçok araştırmacı belli bir deney prosedürü ile çalışmalarında uygulamış ve sonuçlarını desteklemiştir (Çayırılı, Gökçen ve Yılmaz 2020; Ding ve diğ., 2007; Ersoy ve Köse, 2020; Jeon, Park, Bang, Chae, Song ve Lee, 2018; Kim, Lee, Lee ve Lim, 2018; Mihajlović, Daković, Sekulić, Jovanović ve Vucinic, 2010; Mihajlović ve diğ., 2009; Mihajlović, Vučinić, Sekulić, Milićević ve Kolonja, 2013; Sheng, Zhou, Wang, Zhao, Deng ve Wang, 2006; Sheng, Zhou, Zhao, Tao, Yu, Tian ve Wang, 2004; Uçurum ve Malgır, 2017; Wang, Sheng, Zhao, Pan, Hari ve Wang, 2006; Yılmaz, 2019; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011). Sheng ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada kalsitin yaş ortamda sodyum oleat ile yüzey modifikasyonunda yüzeylerin hidrofobikliğini, aktive oranı testi ile belirlemişlerdir. Bir diğer çalışmada Ding ve diğ. (2007) kalsitin sodyum stearatla yaş ortamda yüzey modifikasyonu karıştırmalı değirmende gerçekleştirmişler ve deneysel parametrelerin sodyum stearat varlığındaki etkisi aktive oranı testi ile

ölçülmüştür. Mihajlović ve diğ. (2013) kalsitin stearik asitle modifikasyonunu titreşimli değirmende yaş ve kuru yöntemle karşılaştırmalı olarak gerçekleştirmişlerdir. Aktive oranı testi sonuçlarına göre yaş yöntem kullanılarak daha az miktarda asit kullanımı ile daha yüksek hidrofobikliğe ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada Uçurum ve Malgır (2017), kuru yöntem ile karıştırmalı bilyalı değirmende stearik asit tipinin ve dozajının kalsitin yüzey modifikasyonuna etkisini araştırmışlardır. Aktive oranı testlerinden elde edilen sonuçlara göre kimyasal olarak stearik asit içeriği ve kullanım miktarı arttıkça hidrofobikliğin arttığı bulunmuştur. Yılmaz (2019) kalsit, talk ve pomzanın stearik asit kullanarak kuru yöntemle karıştırmalı bilyalı değirmende yüzey modifikasyonunu araştırmıştır. Test parametrelerinin yüzey modifikasyonu üzerine etkisini aktive oranı testi yöntemiyle ortaya koymuş ve optimize etmiştir. Ding, Lu ve Du (2011) volastonitin karıştırmalı bilyalı değirmende titanatla yüzey modifikasyonunda, hidrofobikliği gaz yağı içerisinde sedimantasyon testi ile belirlemişlerdir. Gaz yağı içerisinde yüzeyi modifiye edilmiş vollastonitin dağılım miktarı sedimantasyon oranı olarak değerlendirilmiştir. Wu ve Lu (2003) kalsitin kuru metod ile karıştırmalı bilyalı değirmende stiren kullanarak yüzey modifikasyonunu araştırmışlardır. Yüzeyi modifiye edilmiş kalsit ürünlerinin polar çözücüdeki (de-iyonize su) afinitesi aktive oranı, polar olmayan sıvı (gaz yağı) içerisindeki afinitesi dağılma oranı olarak değerlendirilmiştir. Her iki oranında yüksek olması daha iyi bir yüzey modifikasyonunun gerçekleştirildiğini göstermiştir. Literatürde gerçekleştirilen aktive oranı testlerinden farklı olarak bu çalışmada, farklı zaman dilimleri ve farklı karıştırma süreleri uygulanarak yüzen miktarın değişimi daha detaylı bir prosedürle (kinetik bir yaklaşımla) incelenmiş ve firmalar tarafından uygulanan farklı test prosedürlerine karşı kinetik yöntem geliştirilmiştir.

Öte yandan endüstriyel ölçekli yüzey modifikasyon sistemlerinde, ürünün prosten sonra kat ettiği yol/mesafe, soğuk hava teması, taşıma sisteminin türü, taşınırken sürtünmeler karşısında kaplama özelliğinin bozulup bozulmayacağı, ürün silosuna ulaşma süresi ve siloda bekleme süresi ürünün yüzey modifikasyonunu etkileyebilecek faktörler arasındadır. Endüstriyel ölçekli sistemlerde gerçekleştirilebilecek aktive oranı testi bu prosedür ile incelenerek, tesis dizaynı, kaplı ürün bekleme süresi ve ürünün kat etmesi gereken yolların tespiti için kullanılabilir.

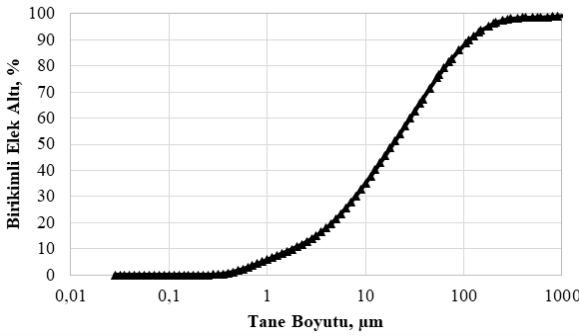
Bu bağlamda kalsitin laboratuvar ölçekli karıştırmalı bilyalı değirmende kuru olarak mekano-kimyasal yüzey modifikasyonu stearik asit (SA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna ilaveten pimli değirmen prosesinden de (endüstriyel ölçekte) numune alınarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Laboratuvarda farklı enerjide ve kimyasal miktarında elde edilen ürünler ve

pimli değirmen prosesinden alınan ürünün hidrofobiklik özellikleri aktive oranı testi ile belirlemiş olup aktive oranı testi bir kinetik yaklaşımla ele alınmıştır. Bunlara ek olarak ürünlerin tane boyutu ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) analizleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Deneyde kullanılan kalsit numunesi Niğde bölgesinden temin edilmiştir. Kalsit numunesinin gerçek yoğunluğu piknometre ile yapılan analiz sonucunda  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , bulunmuştur. Kalsit numunesinin besleme boyutu analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Lab.'da bulunan Malvern Mastersizer 2000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunenin besleme boyutu analizi Şekil 1'de gösterilmektedir.



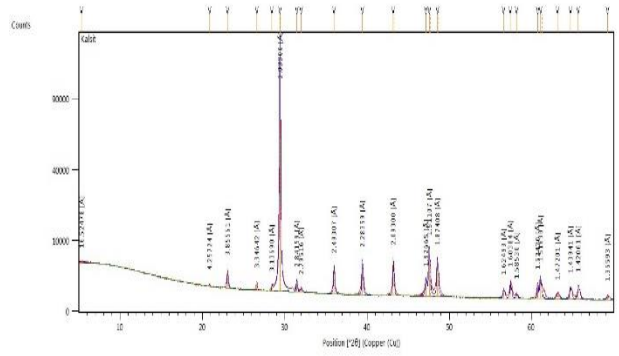
Şekil 1. Besleme Numunesinin Tane Boyu Dağılımı

Kalsit örneğinin kimyasal analizi-XRF (X-Işını Floresans Spektroskopisi-Panalytical Zetium) Tablo 1'de, kırınım deseni-XRD (X-Işını Difraktometresi-Panalytical Empyrean) analizi Şekil 2'de gösterilmektedir. Kırınım deseni analizi incelendiğinde çoğunlukla kalsit minerali çok az miktarda ise kuvars minerali içerdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 1

#### Kalsit Numunesinin Kimyasal Analizi

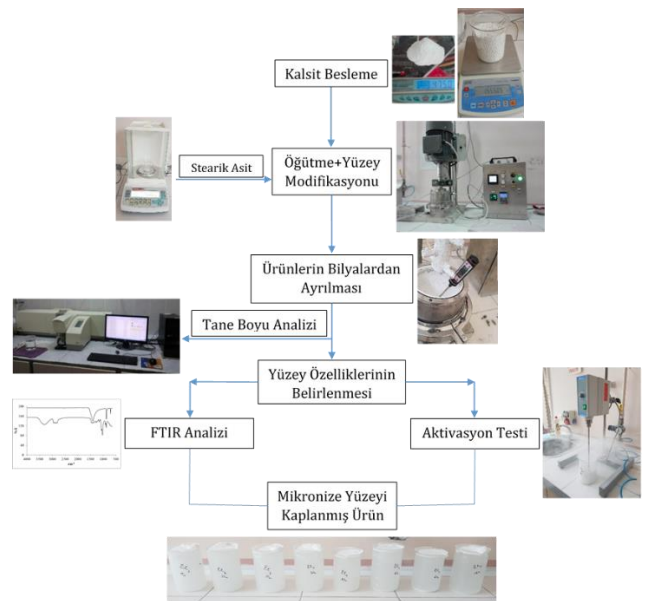
CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K.K
% 58,8	0,4	0,2	0,1	0,04	0,01	0,01	0,00	0,005	39,4



Şekil 2. Kalsit Numunesinin Kırınım Deseni (Mineralojik) Analizi

### 2.2. Metod

Bu çalışmada deneyler ve analizler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada kalsitin karıştırmalı bilyalı değirmende öğütme+yüzey modifikasyon işlemi stearik asit kullanılarak gerçekleştirilmiş, elde edilen ürünlerin özellikleri; tane boyu analizleri, aktive oranı testleri ve FTIR analizleri ile ortaya konmuştur (Şekil 3). Hazırlanan kalsit örneklerinin stearik asit ile öğütme+yüzey modifikasyon işlemi kesikli şartlarda ve kuru olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan karıştırmalı bilyalı değirmen ve karıştırıcı tipi Şekil 4'te gösterilmiş, teknik özellikleri Tablo 2'de verilmiştir. Enerji ölçümleri değirmen kontrol panosu üzerine bütünleşmiş Yaskawa-V1000 marka sürücü vasıtasıyla yapılmıştır. Öğütme+yüzey modifikasyon deneylerinde kimyasal (modifikasyon ajanı) 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. Uygulanan Deney ve Analizlerin Akım Şeması



Şekil 4. Karıştırmalı Değirmen ve Pin Tipi Karıştırıcı

Tablo 2

## Karıştırmalı Bilyalı Değirmenin Teknik Özellikleri

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

Öğütme+yüzey modifikasyon deneyleri kapsamında farklı stearik asit miktarı ve enerji seviyesi test edilmiştir. Deney koşulları Tablo 3'te verilmiştir.

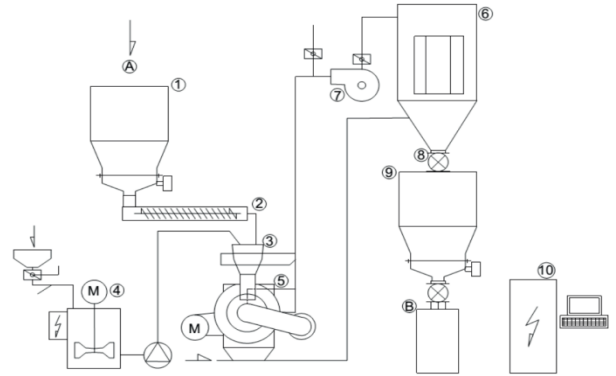
Tablo 3

## Öğütme+ Yüzey Modifikasyonu Test Koşulları

Stearik asit miktarı (%)	1, 0,5
Bilya tipi	Alumina (3,6 g/cm <sup>3</sup> )
Bilya yükü (%)	60
Boşluk doldurma oranı (%)	80
Bilya boyutu (mm)	4
Enerji (kWsa)	0,5, 1,0
Hız (d/dak)	900

İkinci aşamada ise pimli değirmen prosesinden numune alınmıştır (Şekil 5). Bu sistemde mikronize kalsit üzerine ergitilmiş stearik asit püskürtülerek pimli değirmen içerisinde kaplanmaktadır. Pimli değirmen içerisinde yüzeyi kaplanan mikronize kalsit fan-filtre sisteminin vasıtasıyla çekilerek tutulmaktadır. Filtrelerde tutulan kaplı kalsit daha sonra silolara beslenerek paketlemeye sevk edilmektedir (Çayırılı, 2020). Bu sistemde kalsit numunesinin alındığı gün, yüzey modifikasyon işlemi 6,5 kg/ton stearik asit ile

gerçekleştirilmiştir. Prosesten alınan numune kaplama işleminin son aşamasında filtre çıkışından-siloya girmeden hemen önce (8=Döner valf öncesi) alınmıştır. Bu numune alma noktası, aktive oranı testleri kinetik bir şekilde yürütüldüğü için tercih edilmiştir. Prosesden alınan numuneye tane boyu analizi, aktive oranı testi ve FTIR analizi uygulanarak yüzey özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 5. Pimli Değirmende Kaplama Prosesi (1=Besleme; 2=Besleme kontrol; 3=Püskürtme haznesi; 4=Asit ergitme tankı; 5=Pimli değirmen; 6=Filtre; 7=Fan; 8=Döner valf; 9=Kaplı ince ürün; 10=Kontrol kabini; A=Mikronize kalsit; B = Kaplı kalsit) (Çayırılı, 2020; Jeong, Yang, Chae ve Kim, 2009)

Ürünlerin (öğütülmüş+yüzeyi modifiye edilmiş kalsit ürünlerinin ve pimli değirmen prosesinden alınan numunenin) boyut analizleri Malvern Mastersizer 2000 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Boyut ölçümleri cihaz tarafından belli aralıklarda tekrarlanmış (üç kere) ve bu ölçümlerin ortalaması kayıt edilmiştir.

Aktive oranı (aktivasyon) testleri bir kinetik yaklaşımla gerçekleştirilmiştir. Söz konusu test, ürünlerden temsili olarak alınan 5 g'lık örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tartılan örnekler bir beher içerisine konulup 250-300 ml su eklenerek mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla yüksek hızda (2000 d/dak), farklı zaman dilimlerinde (1.-3.-24.-120.-216. sa) ve farklı karıştırma sürelerinde (15-30-60 sn) karıştırılmıştır. Aktive oranı karıştırma sonrasında suyun içerisinde yüzen ve batan kalsitin ağırlığı esas alınarak Denklem (1) yardımıyla hesaplanmıştır (Sheng ve diğ., 2006; Sheng ve diğ., 2004). Belirtilen denklemdeki kullanılan "M<sub>p</sub>" su içerisindeki yüzen ürün miktarı (g), "M<sub>t</sub>" batan ürün miktarını (g) göstermektedir. Bu işlem her bir test için üç kere tekrar edilmiştir.

$$AO (\%) = (M_p / (M_p + M_t)) * 100 \quad (1)$$

FTIR analizleri yüzeyi modifiye edilmiş ürünlerin (kalsit

tanelerinin) yüzeylerine stearik asit adsorpsiyonunu belirleyebilmek için gerçekleştirilmiştir. FTIR analizlerinde Perkin Elmer 2000 model cihaz kullanılmış olup yüzeyi modifiye edilmiş ürünler, mikronize kalsit (stearik asit kullanılmadan) ve stearik asidin analizleri yapılmıştır. Söz konusu numuneler doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanı kullanılarak analiz edilmiştir.

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

### 3. Bulgular ve Tartışma

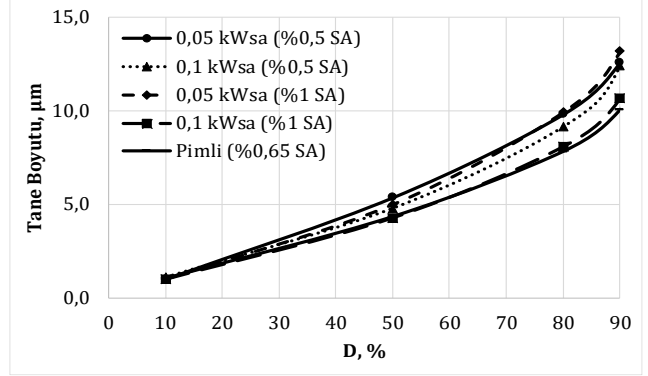
#### 3.1. Tane Boyu Analizleri

Bu çalışma kapsamında iki farklı enerji seviyesinde (0,05-0,10 kWsa) ve stearik asit miktarında (% 0,5-1) öğütme+yüzey modifikasyonu testleri yapılmıştır. Ayrıca endüstriyel ölçekli pimli değirmen prosesinden numune alınmıştır. Elde edilen ürünlere gerçekleştirilen boyut analizlerinin sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en ince tane boyuna sahip ürünlerin 0,1 kWsa (%1 SA) koşulunda elde edilen ürünün ve pimli değirmen prosesinden alınan numunenin olduğu görülmektedir. Laboratuvar ölçekli yapılan testlerde yüksek enerji ve asit miktarı arttıkça boyut inceliğine katkısı olmuştur. Pimli değirmen prosesinde ise ince ürünler (aynı zamanda öğütme prosesinde bulunan bir sınıflandırıcı ürünü olarak pimli değirmen prosesine beslendiği için) fan-filtre yardımıyla tutulduğundan dolayı daha ince ve dar tane boyutunda ürünler elde edilebilmektedir. Bu bağlamda, mevcut çalışmada elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımlarının genişliği  $d_{90}/d_{10}$  formülü kullanılarak incelenmiş sonuçlar Tablo 4 verilmiştir. Buna göre, laboratuvar ölçekli deneylerden elde edilen ürünlerin pimli değirmen prosesinden elde edilen ürüne göre daha geniş dağılımlı olduğu anlaşılmaktadır.

Öte yandan Ding ve diğ. (2007), yaptıkları mekano-kimyasal yüzey modifikasyon çalışmasında tane boyutunun kaplama işleminde önemli olduğunu vurgulamışlardır. Yaptıkları çalışmada boyut incelidikçe (yüzey alanı artışı) daha iyi bir aktive oranı elde etmişlerdir. Buna ek olarak aynı kaplama ajanı miktarında yüzey alanındaki daha ileri bir artışta aktive oranında azalma olmuştur.

Tablo 4

Elde edilen ürünlerin $d_{90}/d_{10}$ değerleri	
0,1 kWsa (%1 SA)	10,83
0,1 kWsa (%0,5 SA)	11,37
0,05 kWsa (%1 SA)	13,46
0,05 kWsa (%0,5 SA)	12,37
Pimli (%0,65 SA)	9,84

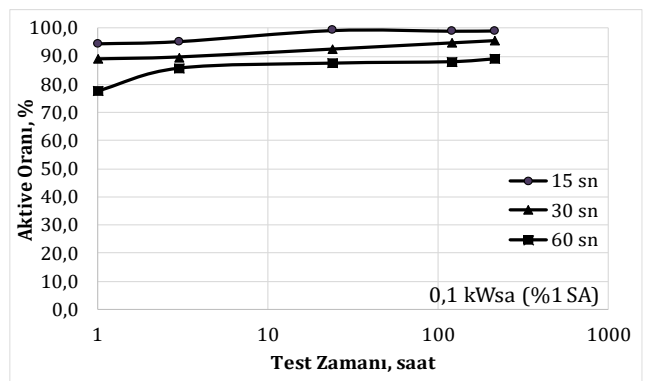


Şekil 6. Teste Tabi Tutulan Ürünlerin Boyut Analizleri

#### 3.2. Aktive Oranı Testleri

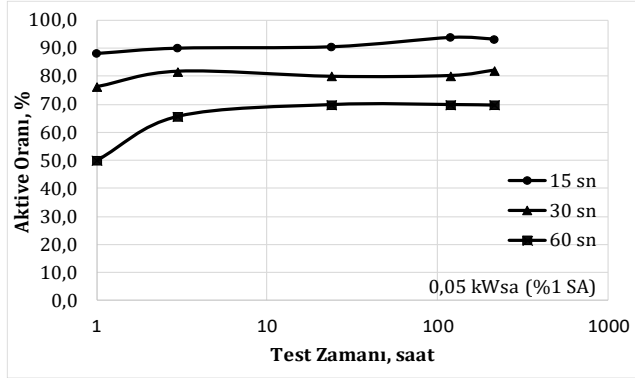
Bu test çerçevesinde söz konusu ürünler bir kinetik yaklaşımla aktive oranı deneylerine tabi tutulmuştur. Aktive oranı deneylerinin sonuçları Şekil 7-11'de gösterilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde zaman geçtikçe aktive oranının arttığı bütün karıştırma hızları için gözlemlenmektedir. 15 s karıştırma hızında yapılan testlerde 1. saatin aktive oranı %94,5 elde edilirken 24. saatte yapılan testte bu oran %99,33'e çıkmıştır. Uzun karıştırma süresinde (60 sn) aktive oranının daha düşük olduğu görülmekle birlikte mekanik karıştırmanın uzun sürelerde yapılmasının modifiye olmuş tane yüzeylerini ters yönde etkilediği düşünülmektedir. Yoğurtcuoğlu ve Uçurum (2011) yaptıkları yaş yüzey modifikasyon çalışmasında %1 stearik asit kullanımıyla %99,87 aktive oranı elde etmişlerdir. Selim ve diğ. (2013) kuru prosesle %1 stearik asit kullanımıyla optimal yüzey modifikasyonunun gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmada Mihajlović ve diğ. (2013) kalsitin yüzey modifikasyon işlemini hem kuru hem yaş yöntemle incelemişlerdir. Sonuç olarak %1 stearik asit kullanımıyla %95 ve üstünde aktive oranı bulgularına ulaşmışlardır.



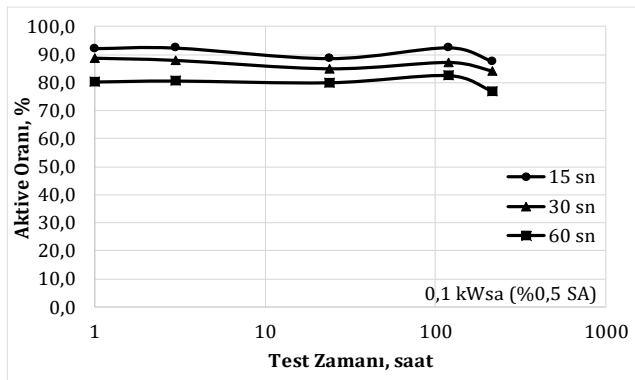
Şekil 7. 0,1 kWsa-%1 SA Koşulu İçin Test Zamanının Aktive Oranına Etkisi

0,05 kWsa-%1 SA şartlarında yapılan deneyin aktive oranı testi sonuçları Şekil 8'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre %1 SA kullanımıyla belirli bir kaplama oranı elde edilse de yüksek aktive oranlarına ulaşamamıştır. Bunun nedeni olarak düşük enerjide gerçekleştirilen (0,05 kWsa) testte yeterli mekano-kimyasal etkinin yaratılmadığı, oluşan yeni yüzeylerde kaplamanın tamamlanamadığı düşünülmektedir. Özellikle 60 sn'lik testte aktive oranının %70 civarında kalması bu durumu destekler niteliktedir.



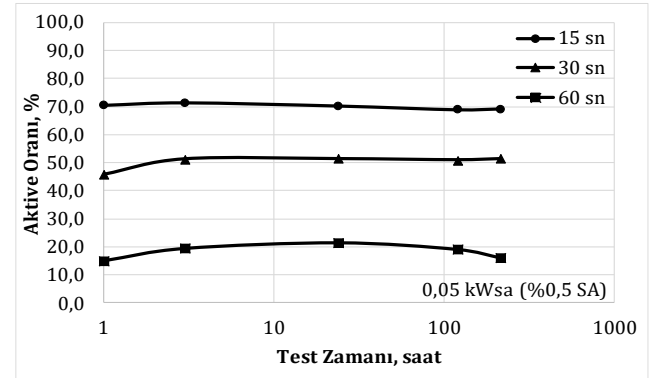
Şekil 8. 0,05 kWsa-%1 SA Koşulu İçin Test Zamanının Aktive Oranına Etkisi

0,1 kWsa-%0,5 SA şartlarında yapılan deneyin aktive oranı testi sonuçları Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil 9 incelendiğinde her karıştırma süresi için test zamanı arttıkça aktive oranı değişmemiştir. Aktive oranları %80-93 arasından değişimler göstermiştir. Buna ilaveten Şekil 7'den farklı olarak 2 kat enerji uygulanıp yarısı kadar asit kullanılmıştır. Enerjinin 0,1 kWsa uygulanması kaplama üzerinde daha olumlu sonuç gösterse de Şekil 7'de gösterilen sonuçlara ulaşamamıştır. Bu öğütme+yüzey modifikasyon koşulu için yeterli stres ortamı yaratılsa da elde edilen yüzey alanına nüfus edecek stearik asit miktarının düşük seviyede kaldığı düşünülmektedir.



Şekil 9. 0,1 kWsa-%0,5 SA Koşulu İçin Test Zamanının Aktive Oranına Etkisi

0,05 kWsa-%0,5 SA şartlarında yapılan deneyin aktive oranı testi sonuçları Şekil 10'da gösterilmiştir. Yapılan bu testte hem asit miktarının az olması hemde yeterli stres ortamının yaratılmaması nedeniyle (daha kısa öğütme+kaplama süresi) yeterli asit tane buluşması (yüzey adsorpsiyonu) gerçekleşmemiştir. Ayrıca 60 sn'lik test sonuçları incelendiğinde oranların çok düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum asit ile tane yüzeyi arasında kuvvetli bağın oluşmadığının bir göstergesidir. Literatürde asit miktarının yüzey modifikasyonuna etkisinin araştırıldığı çalışmalarda yeterli miktarın kullanılmaması ile yüksek aktive oranlarının elde edilemediği gözlemlenmiştir. Mihajlović ve diğ. (2010) yaptıkları çalışmada kalsiti farklı stearik asit miktarlarında kuru olarak kaplayarak aktive oranını tespit etmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde %0,5 asit kullanımı ile %55'lik bir aktive oranı tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada kalsitin kuru yöntemle kaplanmasında %0,5 asit kullanımı ile kuru yöntem kullanılarak %55, yaş yöntem kullanılarak %65 aktive oranı elde edilebilmiştir (Mihajlović ve diğ., 2013). Bir diğer çalışmada ise %0,5 asit konsantrasyonu ile kalsit kaplamada stearik asit tipine de bağlı olarak ~%40-45 arasında aktive oranlarına ulaşmıştır (Uçurum ve Malgır, 2017).

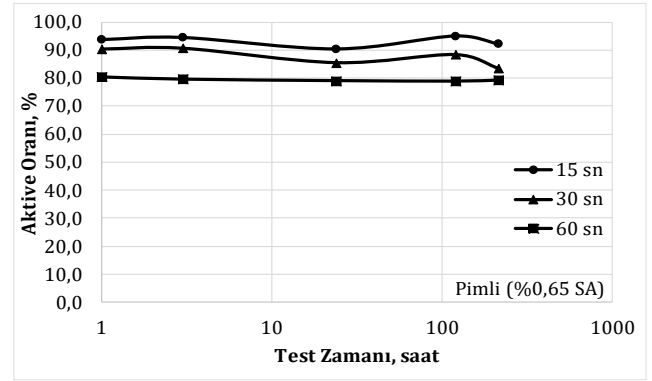


Şekil 10. 0,05 kWsa-%0,5 SA Koşulu İçin Test Zamanının Aktive Oranına Etkisi

Pimli değirmen prosesinden alınan numuneye uygulanan aktive oranı testi sonuçları Şekil 11'de gösterilmektedir. Aktive oranları bu proseste %95 seviyelerine ulaşmıştır. Bunun yanı sıra sistemden numunenin alınması ile yapılan testte aktive oranı %93 (15 sn karıştırma süresi için) olarak elde edilirken 120 saat sonra bu oran %95 olarak tespit edilmiştir. Jeong ve diğ. (2009), yaptıkları endüstriyel ölçekli çalışmada üretilen ürünlerin yaklaşık 72 saat stabilizasyonunu sağladıktan sonra aktive oranlarını belirlemişlerdir. Bununla birlikte stabilizasyondan önce püskürtme odası ve pimli değirmen içerisinde mikronize kalsitin kısa bir süre kalmasından dolayı yeterli adsorpsiyonun sağlanamadığı belirtilmiştir.

Ayrıca mekanik aktive oranı testleri ile karşılaştırıldığında (0,05 kWsa-%1 SA test) benzer sonuçlar elde edilebilmiştir. Stearik asit oranının daha fazla kullanılmasıyla bu proseste de aktive oranlarının daha da yükseleceği tahmin edilmektedir. Bunların dışında endüstriyel ölçekli kaplama sistemlerinde üretim tonajı, ürün boyutu, asit miktarı, değirmen içerisi ortam sıcaklığı (özellikle pimli değirmende), asit miktarı-korozyon ilişkisi gibi parametreler aktive oranını ya da çalışma koşullarını etkileyebilmektedir. Bu parametrelerinde ayrı ayrı göz önünde bulundurulması ve irdelenmesi önem arz etmekte olup firmalar en verimli ve yeterli koşulu belirleyecek (ürünün kullanıldığı alan göz önünde bulundurularak) çalışma şartlarını oluşturmaktadırlar.

Öte yandan endüstriyel ölçekli proseslerde yüzey modifikasyonu sırasında ürün yaklaşık 90 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. Ürün dış ortam sıcaklığına ( $\Delta T$ -sıcaklık farkından kaynaklı) göre aşamalı şekilde soğuyarak ürün silosuna ulaşmaktadır. Bu taşınma/nakil sırasında bazen kısa bazen uzun yol (tesislerin dizaynına göre) tercih edilmektedir. Sıcaklık farkı ne kadar fazla olursa (nem miktarı artacağından) ürün topaklanması artacaktır. Bunun yanı sıra ürünün taşınması sırasında özellikle havalı sistemler sürtünmeleri arttırabilmektedir. İlaveten bu havalı sistem ile taşınma sırasında üfleyci fan (blower) tarafından dışarıdan emilen atmosfer havasının soğuk olması ile ürün (sıcak ürün) temas ettirildiğinde yoğuşma meydana gelmekte ve bu da ürünün kalitesini olumsuz etkilemektedir. Özet olarak ürünün prosesten sonra kat ettiği yol/mesafe, soğuk hava teması, taşıma sisteminin türü, taşınırken sürtünmeler karşısında kaplama özelliğinin bozulup bozulmayacağı, ürün silosuna ulaşma süresi ve siloda bekleme süresi ürünün yüzey modifikasyonunu etkileyebilecek faktörler arasındadır. Sonuç olarak laboratuvar ortamında kinetik olarak gerçekleştirilebilecek aktive oranı testi ile ürünün karıştırma hızı, karıştırma süresi ve bekleme süresi gibi parametreler karşısında gösterdiği davranış ölçülerek tesis içerisinde kaplama sonrası nasıl bir taşıma sistemi seçimi yapılması gerektiği, ürünün ne kadar yol kat etmesi gerektiği, siloda ne kadar süre beklemesi gerektiği belirlenebilir.

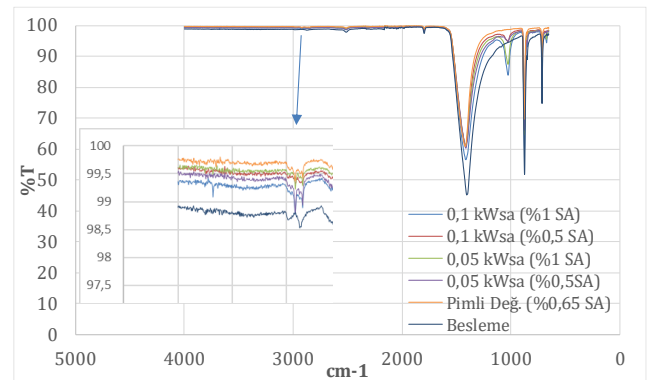


Şekil 11. Pimli Değirmen Prosesinden Alınan Numune İçin Test Zamanının Aktive Oranına Etkisi

### 3.3. FTIR Analizleri

Kalsitin öğütme+yüzey modifikasyonu sonrası işlemlerinde SA'nın tane yüzeylerine adsorpsiyonunu belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 12).

Kalsitin (besleme) karakteristik pikleri yaklaşık 1395, 874 ve 711  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında gözlenmektedir (Yoğurtcuoğlu, 2010). SA ile öğütülmüş+kaplanmış kalsitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde SA varlığında yaklaşık olarak tüm testlerde 2917 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında zayıf iki pik gözükmekte olup, bu piklerin  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  titreşimlerinin olması muhtemeldir. Mihajlović ve diğ. (2009) kalsitin SA ile yüzey modifikasyonu çalışmasında yüzey özellikleri FTIR analizi ile belirlenmiş olup bu çalışmaya benzer şekilde (2950 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$ ) asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin (C- $\text{CH}_2$ ) gözlemlendiği bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada Jeon ve diğ. (2018) 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.



Şekil 12. Kalsitin SA ile öğütme+kaplama öncesi ve sonrası FTIR analizi

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında ve endüstriyel ölçekte stearik asit ile yüzeyi kaplanan kalsit numunelerine kinetik bir yaklaşımla aktive oranı testleri gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak ürün özellikleri tane boyutu ve FTIR analizleri ile desteklenmiştir.

Laboratuvar ölçekli sonuçlar incelendiğinde 0,1 kWsa-%1 SA koşulunda en yüksek aktive oranlarına ulaşılmıştır. İlaveten zamana göre yapılan testlerde bütün karıştırma hızları için aktive oranları artış göstermiştir. Buna karşılık diğer koşullarda zamana göre aktive oranları çok az yükselmiş ve uzun karıştırma sürelerinde aktive oranları daha düşük seyretmiştir.

Pimli değirmen prosesinden alınan numunenin aktive oranının 15 sn karıştırma süresinde zamana bağlı olarak %95 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir.

Tane boyutu sonuçları incelendiğinde en ince tane boyuna sahip ürünler 0,1 kWsa (%1 SA) koşulunda elde edilen testte ve pimli değirmen prosesinden alınan numunede elde edilmiştir.

FTIR analizleri sonucunda SA kullanımı ile ~2900-2800 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralıklarında değişim gösteren zayıf iki pikin varlığı tüm testler için tespit edilmiştir.

Sonuç olarak kalsitin kuru yöntemle mekano-kimyasal yüzey modifikasyonunun laboratuvar ölçeğinde mevcut test koşullarında gerçekleştirilebileceği başarıyla test edilmiştir. Bunun yanı sıra pilot ve tesis ölçeğindeki çalışmaların genişletilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Aktive oranı test prosedürünün zamana ve karıştırma hızına bağlı olarak uygulanması test güvenilirliğini arttırırken, tanelerin zamana bağlı olarak hidrofobikliklerindeki değişimleri hakkında da fikir vermektedir. Yapılan bu çalışma sonucunda aktive oranını süre ve uygulanan kuvvetin değiştirebileceği gözlemlenmiştir. Bu gözlemler ışığında tesislerde yüzey modifikasyonunun belirlenmesinde süre ve uygulanan kuvvetin dikkate alınması önerilmektedir. Ayrıca ilerleyen çalışmalarda endüstriyel ölçekli sistemlerde bu prosedür uygulanarak tesis iyileştirme çalışmalarına yoğunlaşılacaktır.

#### Teşekkür

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin temininde sağlamış oldukları imkânlardan dolayı Anadolu Mikronize A.Ş.'ye, önemli değerlendirme ve önerileriyle katkılarını sunan Fabrika Müdürü Oğuz KALKAN'a teşekkür ederiz.

#### Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Serkan ÇAYIRLI, deneylerin tasarlanması literatür araştırması, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımında, Hasan Serkan GÖKÇEN, sonuçların değerlendirilmesi ve yorumlanmasında, Şeyma ÇAKMAK, deneylerin gerçekleştirilmesinde katkı sağlamışlardır.

#### Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

#### Kaynaklar

- Çayırılı, S. (2020). Kalsitin yüzey modifikasyonu: Böüm i. Üretim teknolojisi ve kullanılan donanımlar. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 59(1), 51-64. doi: <https://doi.org/10.30797/madencilik.705498>
- Çayırılı, S., Gökçen, H. S., ve Yılmaz, E. B. D. (2020). Kuru yöntem kullanılarak kalsitin stearik asit ile yüzey modifikasyonu. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(2), 1054-1064. doi: <https://doi.org/10.28948/ngumuh.695163>
- Ding, H., Lu, S.-c., Deng, Y.-x., ve Du, G.-x. (2007). Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(5), 1100-1104. doi: [https://doi.org/10.1016/%20S1003-6326\(07\)60232-5](https://doi.org/10.1016/%20S1003-6326(07)60232-5)
- Ding, H., Lu, S.-c., ve Du, G.-x. (2011). Surface modification of wollastonite by the mechano-activated method and its properties. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18(1), 83-88. doi: <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0404-2>
- Ding, H., Zhou, H., Zheng, Y. X., ve Wang, M. M. (2013). Effect of sodium stearate on grinding behaviour of calcium carbonate in wet stirred mill. *Materials Research Innovations*, 17(sup1), 292-296. doi: <https://doi.org/10.1179/1432891713z.000000000233>
- Ersoy, O., ve Köse, H. (2020). Comparison of the effect of reactive and nonreactive treatments on the dispersion characteristics of a calcium carbonate (calcite) filler in a polypropylene matrix composite. *Polymer Composites*, 41(9), 3483-3490. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.25634>
- Hait, S., ve Chen, Y. (2014). Optimization of milling parameters on the synthesis of stearic acid coated caco 3 nanoparticles. *Journal of Coatings Technology*



- and Research, 11(2), 273-282. doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-013-9547-6>
- Jeon, C. W., Park, S., Bang, J.-H., Chae, S., Song, K., ve Lee, S.-W. (2018). Nonpolar surface modification using fatty acids and its effect on calcite from mineral carbonation of desulfurized gypsum. *Coatings*, 8(1). doi: <https://doi.org/10.3390/coatings8010043>
- Jeong, S.-B., Yang, Y.-C., Chae, Y.-B., ve Kim, B.-G. (2009). Characteristics of the treated ground calcium carbonate powder with stearic acid using the dry process coating system. *Materials Transactions*, 50(2), 409-414. doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRP2008351>
- Kim, D., Lee, J., Lee, S., ve Lim, J. (2018). Surface modification of calcium carbonate nanoparticles by fluorosurfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 536, 213-223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.002>
- Mihajlović, S., Daković, A., Sekulić, Ž., Jovanović, V., ve Vucinic, D. (2010). Influence of the modification method on the surface adsorption of stearic acid by natural calcite. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67, 1-19. Erişim adresi: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0352-5139/2010%20Online-First/0352-51391000038M.pdf>
- Mihajlović, S., Sekulić, Ž., Daković, A., Vučinić, D., Jovanović, V., ve Stojanović, J. (2009). Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid. *Ceramics-Silikaty*, 53(4), 268-275. Erişim adresi: [https://www.ceramics-silikaty.cz/2009/pdf/2009\\_04\\_268.pdf?viewType=Print&viewClass=Print](https://www.ceramics-silikaty.cz/2009/pdf/2009_04_268.pdf?viewType=Print&viewClass=Print)
- Mihajlović, S. R., Vučinić, D. R., Sekulić, Ž. T., Milićević, S. Z., ve Kolonja, B. M. (2013). Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder Technology*, 245, 208-216. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.041>
- Selim, K., El-Rahiem, A., ve Abdel-Khalek, N. (2013). Surface modification of egyptian calcium carbonate with stearic acid. *Journal of Ore Dressing*, 15(30), 31-36.
- Sheng, Y., Zhou, B., Wang, C., Zhao, X., Deng, Y., ve Wang, Z. (2006). In situ preparation of hydrophobic caco 3 in the presence of sodium oleate. *Applied Surface Science*, 253(4), 1983-1987. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.071>
- Sheng, Y., Zhou, B., Zhao, J., Tao, N., Yu, K., Tian, Y., ve Wang, Z. (2004). Influence of octadecyl dihydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(2), 326-329. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.062>
- Uçurum, M., ve Malgır, E. (2017). Stearik asit çeşidinin kalsit kaplama verimi üzerine etkisi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2), 137-144. doi: <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.358399>
- Wang, C., Sheng, Y., Zhao, X., Pan, Y., Hari, B., ve Wang, Z. (2006). Synthesis of hydrophobic CaCO<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Letters*, 60(6), 854-857. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.035>
- Wu, W., ve Lu, S.-C. (2003). Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting. *Powder Technology*, 137(1-2), 41-48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2003.08.029>
- Yılmaz, D. E. B. (2019). *Kalsit, talk ve pomzanın karıştırmalı bilyalı değirmende yüzey modifikasyonu*. (Yüksek lisans tezi). Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde.
- Yoğurtcuoğlu, E. (2010). *Karıştırmalı bilyeli değirmende kalsitin yüzey modifikasyonu ve ürün özellikleri*. (Yüksek lisans tezi). Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde.
- Yoğurtcuoğlu, E., ve Uçurum, M. (2011). Surface modification of calcite by wet-stirred ball milling and its properties. *Powder Technology*, 214(1), 47-53. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.07.032>