

## **MİKRONİZE ÖĞÜTME VE KAPLAMA İŞLEMLERİNİN KALSİTİN RENK PARAMETRELERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Metin UÇURUM<sup>1</sup>, Öner Yusuf TORAMAN<sup>2</sup>, Serkan ÇAYIRLI<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>Endüstri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye  
<sup>2</sup>Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

*Geliş / Received:* 29.06.2016

*Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form:* 06.10.2016

*Kabul / Accepted:* 12.10.2016

### **ÖZ**

Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) dünyada ve ülkemizde beyaz rengi, düşük demir-silis içeriği ve kolay öğütülebilme gibi birçok özelliği nedeni ile dolgu minerali olarak mikronize boyutlara öğütüldükten sonra birçok sanayi dalında (plastik, kâğıt ve boya gibi) kullanımı giderek artan bir endüstriyel mineraldir. Bu mineralin kullanım alanlarında istenen en önemli özelliklerin başında beyazlık derecesi gelmektedir. Kalsit cevherinin gerek mikronize boyutlara öğütülmesi sonrası gerekse kaplanması sonrası renk parametrelerinde ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) değişimler kaçınılmaz olmaktadır. Bu ürünlerde meydana gelen renk değişimlerinin ortaya konulması ve ürünün hammaddesi ile arasında oluşan renk farkının ( $\Delta E$ ) hesaplanması ürünlerin değerlendirilmesinde ele alınması gereken önemli bir husustur. Bu çalışmada; Niğde bölgesi kalsitleri için renk ölçümleri ve renk farkı ( $\Delta E$ ) hesaplamaları verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kalsit, beyazlık, renk parametreleri

## **INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF MICRONIZED CALCITE GRINDING AND COATING OPERATIONS ON COLOUR PARAMETERS**

### **ABSTRACT**

Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) is used as a mineral filler in many industries such as plastics, paper and coating because of its white colour, low iron, silica content and easy grindability after it is ground in the micron sizes. The most important property requested by users is whiteness degree of calcite products. Colour parameters ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of calcite ore may change naturally after milling and coating process. The changes and colour difference ( $\Delta E$ ) must be calculated from raw material and product. In this study; colour measurements and colour difference ( $\Delta E$ ) calculations are given for calcite ore in Niğde region.

**Keywords:** Calcite, whiteness, colour parameters

### **1. GİRİŞ**

Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), birçok sanayinin ana girdisi olup titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağladığı için gerek ekonomik gerekse çevre sağlığı açısından kullanımı yaygın bir maddedir [1]. Türkiye kalsitleri, kalitesi ve rezervleri bakımından çok iyi olup, bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca ton ile ifade edilebilmektedir. Bunların dikkat çeken en önemli özellikleri ise, yüksek  $\text{CaCO}_3$  oranı ve safsızlıklardan

\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 388 225 2350; e-mail/e-posta: scayirli@ohu.edu.tr

## MİKRONİZE ÖĞÜTME VE KAPLAMA İŞLEMLERİNİN KALSİTİN RENK PARAMETRELERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

silis ve demir oranının çok düşük olmasıdır [2]. Türkiye'nin en beyaz oluşumlarını ise Niğde Bölgesinin kalsit rezervleri teşkil etmektedir [3]. Mikronize kalsitte hemen hemen her türlü ürünün ülkemizde yüksek kalitede üretilebilir olması özellikle boya, kâğıt, plastik vb. birçok sanayi dalı için çok önemli bir rekabet avantajı sağlamaktadır [4].

Endüstriyel ölçekte kalsitin mikronize boyutlarda öğütülmesinde iki temel öğütme teknolojisi kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi kuru olarak çalıştırılan konvansiyonel bilyeli değirmenler ikincisi ise karıştırılmalı bilyeli değirmenlerdir (stirred media mill). Söz konusu değirmenler havalı bir seperatörle kapalı devre çalıştırılarak ince/çok ince boyutlarda kalsit ürünleri üretilmektedir [5].

Mikronize kalsit üretim tesislerinde anahtar proseslerden biri de yüzey modifikasyonu yani kaplama işlemidir [6]. Günümüzde kalsitin kaplanması Raymond ve pimli değirmenler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dünyada ve ülkemizde özellikle büyük işletmelerde daha yaygın olarak mikronize kalsit ürünlerinin kaplanması yüksek kapasiteye ve üniform ürün verebilme kabiliyetine sahip pimli değirmenler tercih edilmektedir. Pimli değirmenlerde kaplama işlemi, granül formdaki stearik asidin ısı ceketli bir tankta 110-120°C'de eritilmesi ile başlamaktadır. Buradan ısı korunarak değirmen girişine kadar taşınan eritilmiş stearik asit, ısıtılan mikronize kalsit ile birlikte pulverize bir şekilde değirmene beslenmektedir. Kalsit kaplama tesislerinde kullanılan ve farklı çaplarda üretilebilen pimli değirmenler karşılıklı monte edilmiş ve ters yönlü 3000 devir/dakika hıza kadar çalıştırılabilen üzerlerine belirli bir düzende pimler monte edilmiş iki ana konstrüksiyondan meydana gelmektedir. Ergimiş asit ile mikronize kalsit, değirmen içinde kısa süreli olarak muamele edildikten sonra elde edilen kaplı kalsit ürünleri pimli değirmenin alt çıkışından alınmaktadır [7].

Çeşitli tane boyut dağılımında ve beyazlıkta pazarlanan kalsitte gerek yurt içi gerekse yurt dışında kabul edilen tek bir standart yoktur. Ancak bunlardan tane boyut dağılım aralığının dar ve beyazlığının ise yüksek derecede olması tercih edilmelerinde en önemli etkenlerdendir [4].

Günümüzde modern renk ölçümü, renk spesifikasyonu, CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun) sistemine dayanmaktadır. Bu sistem, 1931'de oluşturulmuş olup, buna rağmen temel yapı ve prensiplerde değişiklik yapılmaksızın bu tarihten itibaren yeni eklemeler ve düzeltmeler yapılmıştır. CIE sistemi, renk algılama teorilerinden ziyade deneysel gözlemlere dayanmaktadır. Renk ölçümünde, ışık kaynağı, gözlemci ve yüzey daima göz önünde tutulmalıdır [8].

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda Niğde bölgesindeki NİĞTAŞ Ltd.Şti. firmasından alınan kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) numuneleri kullanılmıştır. Tablo 1'de numunenin kimyasal bileşimi gösterilmektedir. Ülkemizin ve dünyanın en kaliteli kalsit oluşumlarının yer aldığı Niğde'deki oluşumların kirletici bileşenleri (Fe, Mg, Al) son derece düşük, bunun yanı sıra kalsiyum karbonat oranı çok yüksek seviyelerinde olup, yüksek beyazlık ve saflık öne çıkmaktadır. Söz konusu tesisten alınan numunelere ait diğer bazı fiziksel özellikler ise Tablo 2'de gösterilmektedir.

**Tablo 1.** Kalsit numunesinin kimyasal bileşimi

Bileşim	Oran (%)
$\text{CaCO}_3$	99,50
$\text{MgCO}_3$	0,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,01
$\text{SiO}_2$	0,01
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02

### 2.1. Metot

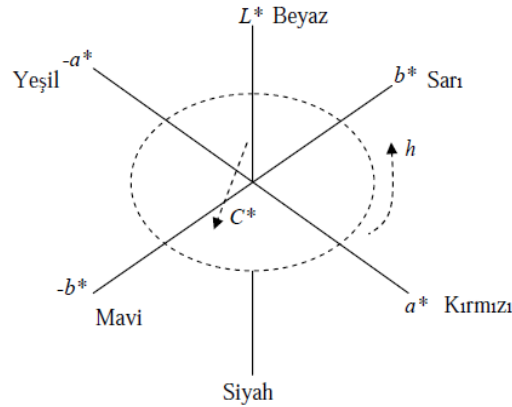
Renk konusunda iki ayrı yaklaşım vardır. Bunlar; renklerin değişik sistemlere göre sınıflandırılmaları, sıralanmaları ve bunlar arasında daha çok sezgiye dayanan bir takım uyum kurallarını içeren eski yaklaşım ve rengin insan gözüne ve ışığın varlığına bağlı olduğu düşünülen bilimsel yaklaşımdır [9]. Renk parametre ölçümleri için piyasada birçok cihaz kullanılmakla birlikte kalsit sektöründe Şekil 1'de verilen Datacolor Elrepho 450x cihazı genel kabul görmüş durumdadır [10].

**Tablo 2.** Kalsit numunesinin fiziksel ve genel özellikleri

Fiziksel özellikler	
Yoğunluk (ISO 787-10)	2,7 g/cm <sup>3</sup>
Sertlik	3 Mohs
Kırılma indisi	1,59
Genel özellikler	
Fabrika çıkışı nem, %	0,2
pH değeri	9
Yağ emme, g/100 g	15
Dop emme, g/100 g	16
Paketleme yoğunluğu, g/mL	0,79
Beyazlık, L*	98,5

**Şekil 1.** Beyazlık ölçümlerinin gerçekleştirildiği Datacolor Elrepho 450x cihazı

Renk ve renk farklılığının enstrümental olarak genellikle Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIELAB: Comission Internationale de l' Eclairage) tarafından geliştirilen yöntemle değerlendirilmesi yaygın bir hale gelmiştir. Bu yöntem 1976 CIE L\*, a\*, b\* CIELAB üç nokta ölçüm yöntemi olarak bilinmektedir [11]. X, Y ve Z tristimulus değerleri, rengi sayısal olarak ifade edebilmekle birlikte renk hakkında bilgi vermemektedir. Rengin daha kolaylıkla anlaşılabilir bir tanımını yapmak üzere 1976 yılında CIE, X, Y ve Z tristimulus değerlerinden hesaplanan L\*, a\* ve b\* şeklindeki üç koordinatı bulunan ve CIELab sistemi olarak adlandırılan bir sistemi tanımlamıştır. Bu parametrelerdeki "\*" işareti, daha önce geliştirilmiş farklı renk sistemlerindeki benzer formüllerinden CIE formüllerini ayırt edebilmek için kullanılmaktadır [12]. CIEL\*a\*b\* renk sisteminde; renklerdeki farklılıklar ve bunların yerleri L\*, a\*, b\* renk koordinatlarına göre tespit edilmektedir. Burada, L\* siyah-beyaz (siyah için L\*=0, beyaz için L\*=100) ekseninde, a\* kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b\* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır [13, 14]. CIEL\*a\*b\* renk alanı Şekil 2'de gösterilmiştir.

**Şekil 2.** CIEL\*a\*b\* renk düzlemi [15]

**MİKRONİZE ÖĞÜTME VE KAPLAMA İŞLEMLERİNİN KALSİTİN RENK PARAMETRELERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Günümüzde, spektrofotometre yardımıyla renk farklılıklarının değerlendirilmesi önemli hale gelmiştir. Eğer yeterli bir doğruluktaysa, geçme/kalma durumu veya farklılığın değerlendirilmesi ve onaylama prosesleri için objektif bir sonuç sağlamaktadır. Teknolojik renk hesaplamaları için temel varsayım, tristimulus değerleri ve algılanan renk arasındaki tanımlanabilen ilişkinin varlığıdır. Genellikle renk ölçüm fonksiyonları ve görme arasında doğrudan bir ilişki olduğu değerlendirilmektedir [16]. Renk farklılığı ( $\Delta E$ ) değeri renk ölçümünde renk kalitesinin nicel olarak değerlendirilmesi için kullanılan tek yöntemdir. Bu nedenle renk farklılığı değerlerinin yorumlanması için bazı limit değerleri vardır. Bu limit değerleri için herhangi bir uluslararası standart yoktur. Bu değerleri belirlemede etken üreticinin kalite politikası ve müşteri ile üreticiler arasındaki ikili anlaşmalardır [17]. Kısaca  $\Delta E^*$ , iki renk arasındaki farkın ölçümüdür. CIEL\*a\*b\* renk düzleminde bulunan iki rengin (düzlemdeki iki noktanın) koordinatları arasındaki uzaklıktır.  $\Delta E$  ne kadar büyükse karşılaştırılan renklerin arasındaki fark da o kadar fazladır. CIEL\*a\*b\* sistemine göre, iki renk arasındaki renk farkı veya uzaklık şu şekilde hesaplanır [18]:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \tag{1}$$

$\Delta E$ : Toplam renk farkı  
 $\Delta L^*$ :  $L^*_{numune} - L^*_{referans}$   
 $\Delta a^*$ :  $a^*_{numune} - a^*_{referans}$   
 $\Delta b^*$ :  $b^*_{numune} - b^*_{referans}$

Burada  $\Delta$ , farklılığı göstermektedir ve E harfi, Almanca hissetme anlamına gelen *Empfindung* kelimesinden gelmektedir. Renk düzleminin farklı bölgelerinin karşılaştırılmasında ve renk farklılıklarının ölçülmesinde, XYZ düzleminin üniform bir yapıya sahip olmamasından dolayı yukarıdaki denklemin kullanımı, farklı renklerin için yeterli olamamaktadır. Renk farklılıklarının sayısal olarak ifade edilmesi problemi üzerinde uzun yıllar çalışılmış ve XYZ değerlerinin, daha üniform özellikteki bir renk düzleminde tanımlanan L, a ve b değerlerine matematiksel dönüşümünü içeren çeşitli denklemler türetilmiştir [12]. Renk uzaklıkları ( $\Delta E$ ) değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Renk uzaklık değerleri [18]

$\Delta E$	0	1	2	3	4	5
Renk Farkı	Yok	Çok Küçük	Küçük	Orta	Büyük	Çok Büyük

Renk ölçüm parametre değerleri kullanılarak elde edilen renk farklılıklarının  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  ve  $\Delta b^*$  şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen,  $\Delta L^*$  değeri daha önemli bir yer tutmakta olup bu değer pozitif olması numunenin referans numuneden daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir [12].

**3. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Renk farkı hesaplanmasına örnek oluşturması amacı ile öğütülmüş ve kaplanmış kalsit ürünleri için Datacolor Elrepho 450x cihazından elde edilen  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerlerine ait veriler Tablo 4'te verilmiştir.

**Tablo 4.** Besleme malı, mikronize ürün ve kaplı kalsit ürününe ait renk parametre değerleri

Malzeme	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Besleme malı	97,35	0,05	1,05
Mikronize ürün	98,56	0,03	0,85
Kaplı ürün	96,25	0,08	1,54

Tablo incelendiğinde, tüvenan cevherin mikronize boyutlara öğütüldüğü zaman  $L^*$  değerinde artış elde edildiği aynı ürünün kaplanması sonrası bu değer 96,25'e düştüğü görülmektedir. Bu durum stearik asit ile kaplama sonrası kaplı ürünler için normal bir sonuç olarak kabul edilmektedir.

Kalsit ürünlerinde sarılık derecesini gösteren ve  $L^*$ 'den sonra en önemli parametre olan  $b^*$  değeri ise 1,05'ten öğütme ile 0,85'e düşerken kaplanması neticesinde ise 1,54 değerine çıkmıştır. Bu durumda, ürünlerde oluşan

M. UÇURUM, Ö. Y. TORAMAN, S. ÇAYIRLI

renk değişimlerinin daha net bir şekilde ortaya konulması için renk farkının hesaplanması kaçınılmaz olmaktadır. Eşitlik 1 kullanılarak yapılan hesaplama neticesinde besleme malı ile mikronize ürün renk parametreleri esas alındığında  $\Delta E$  değerinin 1,23 olduğu, mikronize ürün ile kaplı kalsit renk parametreleri baz alındığında ise bu değer 1,41 olduğu görülmektedir (Tablo 5). Aynı zamanda  $\Delta L^*$  değeri sırası ile 1,21 ve -2,31 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.** Besleme malı, mikronize ürün ve kaplı kalsit ürününe ait renk farkı değerleri

Malzeme	$\Delta E$	$\Delta L^*$
Besleme malı		
Mikronize ürün	1,23	1,21
Kaplı ürün	1,41	-2,31

#### 4. SONUÇLAR

Kalsit sektöründe mikronize ve kaplı kalsit ürünlerinin değerlendirilmesinde başta boyut dağılımı olmak üzere birçok parametre esas alınmaktadır. Kalsit ürünlerinin en önemli özelliklerinden olan beyazlık derecesinin çok yüksek olması, sanayide özellikle dolgu minerali olarak tercih edilmesinin temel nedenidir. Çalışmada besleme malı ile mikronize ürün renk parametreleri esas alındığında  $\Delta E$  değerinin 1,23 olduğu, mikronize ürün ile kaplı kalsit renk parametreleri baz alındığında ise bu değer 1,41 olduğu,  $\Delta L^*$  değeri ise sırası ile 1,21 ve -2,31 olarak hesaplanmıştır. Besleme malının öğütülmesi sonrası beyazlıkta pozitif bir artış söz konusu olurken kaplandığında ise bir azalmanın olduğu görülmektedir. Ayrıca  $\Delta E$  ise besleme malı-mikronize ürün arasında ve mikronize ürünün-kaplı kalsit ürün arasında bir farkın olduğu ancak bu farkın çok düşük kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Gerek renk ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) gerekse renk farkı ( $\Delta E$ ) parametreleri başta kaplı kalsit olmak üzere kalsit sektör ürünlerinde büyük önem arz etmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] UÇURUM, M., TORAMAN, Ö.Y., ÇAYIRLI, S., “Dolgu Minerali Kalsitin Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Pimli Değirmen ve Prosesi”, V. Maden Makinaları Sempozyumu, 8-13. Eskişehir, Türkiye, 2015.
- [2] TORAMAN, Ö.Y., UÇURUM, M., KATIRCIOĞLU, D., “Eş-Boyutlu Mikronize Kalsitin Boya ve Kâğıt Sektöründe Ürün Kalitesine Etkisi”, 7. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 225-231. Kuşadası, Türkiye, 2009.
- [3] TORAMAN, Ö.Y., “Fonksiyonel Dolgu Olarak Mikronize Kalsitin Ürün Kalitesi ve Standartları”, 8. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 237-242. İstanbul, Türkiye, 2012.
- [4] DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum), 2618 - ÖİK: 629, Ankara, 2001.
- [5] TORAMAN, Ö.Y., UÇURUM, M., KATIRCIOĞLU, D., “Mineral Endüstrisinde Kullanılan Havalı Sınıflandırıcılar”, 2. Maden Makinaları Sempozyumu, 207-220. Zonguldak, Türkiye, 2009.
- [6] HAO, D., SHOU-CI, L., YAN-XI, D., GAO-XIANG, D., “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.
- [7] UÇURUM, M., “Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri”, MT Bilimsel Yer Altı Kaynakları Dergisi, 6, 1-10, 2014.
- [8] McDONALD's, R., Colour Physics for Industry, Society of Dyers and Colourists (2nd ed.), England, 1997.
- [9] SİREL, Ş., Kuramsal Renk Bilgisi, İ.D.M.M. Akademisi Yayınları, İstanbul, 1974.
- [10] UÇURUM, M., TORAMAN, Ö.Y., ÇAYIRLI, S., “Kalsit Ürünlerinin Değerlendirilmesinde Renk Farkı Parametresi ( $\Delta E$ )”, Niğde İli Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 29-33. Niğde, Türkiye, 2016.
- [11] www.hunterlab.se/wp-content/uploads/.../Hunter-L-a-b.pdf. (erişim tarihi 24.01.2017).
- [12] YEŞİL, Y., Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2010.

*MİKRONİZE ÖĞÜTME VE KAPLAMA İŞLEMLERİNİN KALSİTİN RENK PARAMETRELERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ*

- [13] OLIVER, J.R., BLAKENEY, A.B., ALLEN, H.M., “Measurement of flour color in color space parameters”, Cereal Chem., 69, 546-551, 1992.
- [14] MCGUIRE, R.G., “Reporting of objective color measurements”, HortScience, 27, 1254-1255, 1992.
- [15] ACAR, K.. Fluoresans Renkler İçeren Boyama Reçetesi Tahmin Algoritmalarında Başarının Artırılmasına Yönelik Yeni Bir Yöntem, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [16] KUEHNI, R.G., “Colour Difference Formulas: Accurate Enough for Objective Colour Quality Control of Textiles”, Coloration Technology, 119, 164-169, 2003.
- [17] ÖNER, E., ACAR, K., Tekstil Endüstrisinde Renk Ölçümü, Seminer Notları, Adana, 2006.
- [18] ÖZCAN, A., “Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün L\*a\*b\* Değerleri Üzerine Etkisinin Belirlenmesi”, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 14, 53-61, 2008.