

KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE ÇOK İNCE YAŞ ÖĞÜTME: BÖLÜM I. ÖĞÜTME MEKANİZMASI VE PROSES PARAMETRELERİ

ULTRA FINE WET GRINDING in STIRRED BALL MILL: PART I. GRINDING MECHANISM and PROCESS PARAMETERS

Ö. Yusuf TORAMAN*

ÖZET

Karıştırmalı bilyalı değirmenler çok ince ve mikron altı tane boyutu elde edilmesinde diğer değirmenlere göre en uygun olanıdır. Bu değirmenler ile yapılan çok ince öğütme işleminde enerji tüketimi oldukça yüksek olmakta ve değirmenin optimum işletme parametrelerinin belirlenerek enerji tüketiminin optimize edilmesi gerekmektedir.

Bu derlemede; karıştırmalı bilyalı değirmenle gerçekleştirilen çok ince yaş öğütmede, öğütme mekanizması ve proses parametreleri ile yapılan çalışmalar sunulmaktadır.

Anahtar sözcükler: Çok ince yaş öğütme, Karıştırmalı bilyalı değirmen, Öğütme mekanizması, Proses parametreleri

ABSTRACT

Stirred ball mills are better suited than other mills for the production of ultra fine and submicron-size particles. Ultra fine and submicron grinding by means of stirred ball mill is a highly energy-intensive process, and it is necessary to optimize energy usage by determining the optimum operational parameters for the mill.

The aim of this review is to present some of the previous work with respect to the grinding mechanism and process parameters in ultra fine wet grinding with stirred ball milling.

Keywords: Ultra fine wet grinding, Stirred ball mill, Grinding mechanism, Process parameters

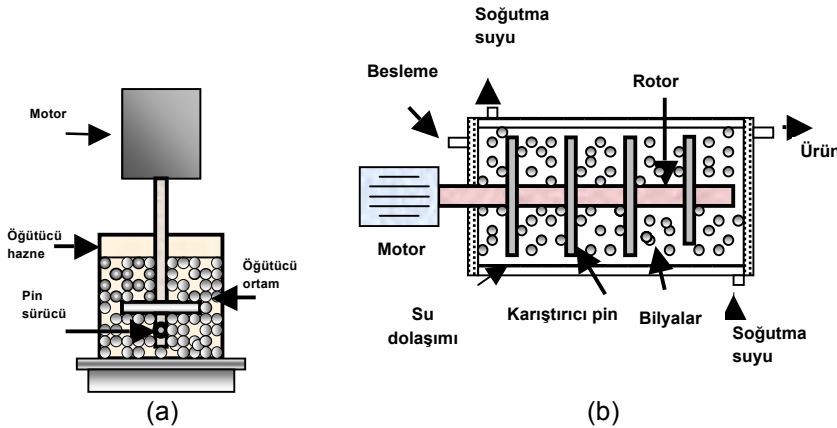
* Doç.Dr., Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., NİĞDE, otoraman@nigde.edu.tr

GİRİŞ

Günlük yaşamımızda kullandığımız çoğu ürünler inorganik mineral dolgu maddeleri içermektedir. Örneğin, standart fotokopi kağıdının yaklaşık %30'u inorganik dolgu minerali (kalsit) içermekte, kuşe kağıtta bu oran %50'lere ulaşmaktadır. Mineral dolgu maddeleri kağıt dışında beton, kompozit, plastik, boya, baskı mürekkebi, tıp ve güneş losyonları gibi kozmetik ürünlerde kullanılmaktadır. Uygulandığı yere bağlı olarak istenen tane boyutunun mikron aralığında olduğu, son on yılda ise mikron-altı ve nano boyutlu tanelere olan ilginin de gittikçe arttığı görülmektedir. Boyut küçüldükçe artan özgül yüzey alanı ve dayanım dolayısıyla yeni uygulamalar gerçekleştirilmektedir (Ohenoja, 2014). Ayrıca, ürün tane boyutuna ilave olarak, şeffaflık gibi ürünün nihai özelliklerini etkileyen tane boyut dağılımının ve şeklinin de dikkate alınması gerektiği belirtilmektedir (Breitung-Faes ve Kwade, 2011).

Öğütme ve dağıtma (dispersiyon) işlemi genellikle mineral dolgu ilave edilmeden önceki en son

arttırabilmektedir. Katı oranı nano-öğütmede sadece %5-20 iken, mikronize öğütmede ağırlıkça %70'lere kadar çıkabilmektedir (He vd, 2006). Kwade ve Schewedes (2007) küresel tek bir tanelenin boyutunu 1 mm'den 100 nm'ye öğütmenin 1 trilyon küresel parça ürettiğini ifade etmiştir. Bu da mikron altı öğütmede tane-tane etkileşiminin ve bu etkileşimin kontrolünün ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu etkileşim ayrıca polimerler veya polielektrolitler gibi çeşitli kimyasal dengeleyiciler eklenerek kontrol edilebilmektedir (Ohenoja, 2014). Diğer yandan, ilk endüstriyel karıştırılmalı değirmenler ince öğütme yapan değirmenlere ihtiyacın artmasıyla birlikte 1950'lerde kullanılmaya başlanmıştır (Jankovic, 2003). Bu değirmenler günümüzde ince ve hatta nano-öğütme için tercih edilir hale gelmiş bulunmaktadır (Kwade ve Schewedes, 2007). Bu değirmenler öğütülecek taneleri içeren palp ve öğütücü bilya ile doldurulan dik veya yatay silindir hazneden (Şekil 1) oluşmaktadır. Öğütücü hazne; çelik, cam, seramik veya plastikten yapılabilen 0.05-3 mm boyutunda bilyalar ile yaklaşık



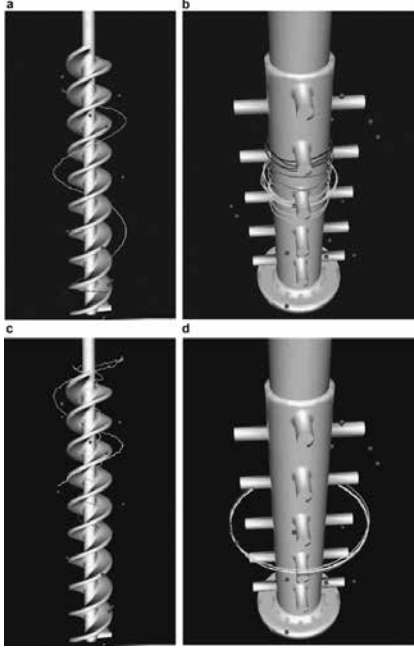
Şekil 1. Karıştırılmalı Bilyalı Değirmenin Şematik Gösterimi (a) Dik (b) Yatay

işlem adımını oluşturmaktadır. Sadece yaş işlem göz önüne alındığında karıştırılmalı bilyalı değirmenler mikron, mikron-altı ve nano boyutta tane üretiminde en çok kullanılan öğütücülerdir. Çok ince taneler, malzemenin kimyasal reaksiyonlarla sentezlendiği "aşağıdan-yukarıya" yaklaşımıyla da üretilebilir, ancak genellikle aglomera olan bu taneler yeniden dağıtılmalıdır. Karıştırılmalı değirmenlerle mikron altı öğütme, enerji tüketimi yüksek bir işlemdir ve değirmen için optimum işletme parametrelerinin belirlenmesiyle enerjinin mutlaka optimize edilmesi gerekmektedir. Enerji verimi, hedeflenen ürün boyutuna bağlı olarak en yüksek katı konsantrasyonu kullanılarak da

%60-85 (hacimsel) oranında doldurulmaktadır.

Üretilen ilk ekipmanlar, düşük hızlarda çalışmakta (< 6 m/sn), aşındırıcı (attritor) olarak adlandırılmakta ve çoğunlukla, flotasyon öncesinde mineral yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla kullanılmaktayken, sonraki yıllarda değirmen gövdesinin boy/çap oranının artması ile yüksek karıştırma hızına sahip değirmenler geliştirilmiştir. Bu ekipmanların ulaştıkları en yüksek hız 20 m/sn'dir (Dikmen ve Ergün, 2004). Öte yandan, değirmenler pinli ve diskli olabilmektedir. Şekil 2'de iki farklı değirmen için tane yörüngelerine ait örnek gösterilmektedir. Pinli değirmende tanelerin gerek radyal gerekse aksel yer değiştirmeleri

çok azdır. Dolayısıyla pinli değirmende bilyanın aktarılması özellikle aksel yönde çok iyi değildir (Cleary vd, 2006).



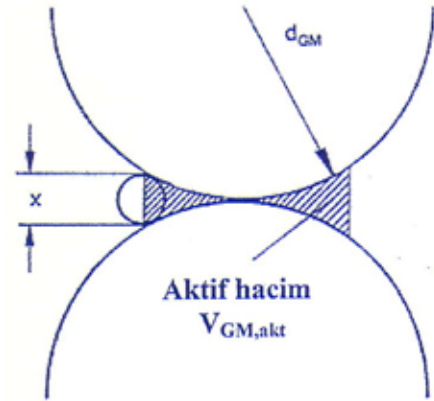
Şekil 2. DEM Simulasyonu ile Karıştırmalı Bilyalı Değirmenlerde Tanelerin İzlediği Yollar: a) ve c) Diskli (kule) Değirmen b) ve d) Pinli Değirmen (Cleary vd, 2006)

Öğütme maliyetleri; değirmenin aşınması, bakım ve tamiri, bilya aşınması, enerji, personel ve yatırım maliyeti şeklindedir. Ürün fiyatının bu maliyetlerden daha yüksek olması gerekmektedir. Bu giderleri dengelemek için, yeni makineler tasarlanarak proses optimize edilebilir veya proses parametreleri ile bilya aşınması ve enerji tüketimini azaltma yolları bulunabilir (Breitung-Faes ve Kwade, 2008).

1. KARIŞTIRMALI DEĞİRMENDE ÖĞÜTME MEKANİZMASI

Karıştırmalı bilyalı değirmende öğütmedeki en önemli parametreler; bilya türü ve boyutu, karıştırma hızı ve stabilite (elektrostatik veya sterik) mekanizmasıdır. Bununla birlikte, tanelerin değirmenin neresinde ve nasıl kırılmaya maruz kaldığı çok açık değildir. Değirmende belli bir sürede yeterli boyut küçültmenin sağlanabilmesi ancak iki koşula bağlıdır (Kwade, 1999a; Kwade vd, 1996; Kwade ve Schwedes, 2002). Bunlar; *i-Her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarı (stres enerjisi (SE) veya stres yoğunluğu, (SI)) ve ii-Değirmen içinde birim zamanda meydana gelen "çarpışma sayısı" (stres sayısı, SN)'dir.*

Değirmene beslenen tanelerin kırılabilmesi için tanenin ya iki bilya veya bilya ile değirmen duvarı arasında yakalanması ve bu çarpışmalarda açığa çıkan enerji yoğunluğunun taneleri kıracak kadar yüksek olması gerekmektedir. Her çarpışmada yakalanan tane sayısı göz önüne alındığında 3 farklı durum söz konusudur (Kwade, 1999a). Bunlar; *i-Her seferinde tek tane yakalanmaktadır. Çarpışmada açığa çıkan tüm enerji bu tanenin kırılması için harcanmaktadır. ii-İki bilya arasında birden fazla tane yakalanmaktadır. Çarpışmada açığa çıkan enerjiden taneler boyutlarıyla orantılı olarak etkilenirler. Yakalanan en iri tane en yüksek enerji ile kırılırken diğerleri gittikçe azalan enerjiye maruz kalırlar. iii-Taneler iki bilya arasında bir yatak oluşturur. Yakalanan tane sayısı, palp katı oranı ve besleme tane boyutuna bağlı iken, iki bilya arasındaki aktif hacmin (Şekil 3) yarıçapı ile iki tane arasındaki ortalama uzaklığın birbirine oranı ile ifade edilebilir (Kwade ve Schwedes, 2002).*



Şekil 3. İki Bilya Arasındaki Aktif Hacim (Kwade ve Schwedes, 2002)

Öte yandan, d_{GM}/x oranının artması (bilya çapı sabitken) iki bilya arasında yakalanan tane sayısını artırmaktadır. Bu durumda, d_{50} boyutunun $2 \mu\text{m}$ 'dan ince olduğu durumlarda birden fazla tane yakalanmaktadır. Bununla beraber, sadece tane boyutunun çok ince olduğu durumlarda ($d_{50} < 1 \mu\text{m}$) iki bilya arasında bir yatak oluşmaktadır (Kwade vd, 1996; Kwade ve Schwedes, 2002).

Çarpışmanın stres yoğunlukları, boyut küçültmenin değirmen içerisinde nerede ve nasıl oluşunun belirlenmesi ile ortaya çıkarılabilir. Bilya hareketlerinin izlenmesi sonucunda araştırmacılar üç farklı öğütme mekanizması önermişlerdir (Kwade, 1999a ve 1999b):

i. Karıştırıcı etrafında bulunan bilyalar değirmen duvarına doğru ivmelendirilir ve bu sırada kine-

tik enerji kazanır. Bu enerji, tanelerin öğütülmesinde harcanmaktadır. Bu mekanizmada, bilya karıştırıcı tarafından değirmen duvarına doğru ivmelendirilmektedir. Bunun sonucunda, bilya belli bir kinetik enerji kazanır. Bu durumda, stres yoğunluğu bilyanın kinetik enerjisi ve yakalanan tanenin hacmi ile orantılıdır.

II. Öğütücü ortam merkezkaç kuvvetin etkisi ile değirmen duvarında bir baskı oluşturmaktadır. Bu bölgede oluşan basınç nedeni ile bilyalar arasında yakalanan taneler kırılmaktadır. Bu mekanizmada, değirmen duvarı yakınında bilyaların radyal hızlarının olmadığı kabul edilmektedir. Bilyalar, merkezkaç kuvvet nedeniyle değirmen duvarına baskı oluşturur, enerji ise merkezkaç kuvvet ve yakalanan tanenin kesit alanı ile orantılıdır.

III. Değirmen içinde bilyalar farklı hızlarda hareket etmektedir. Yüksek hızda dönen bilyalar düşük hızda dönen bilyalar ile çarpıştıklarında bir kısım enerjilerini kaybederler ki bu enerji öğütmede kullanılmaktadır. Önerilen son mekanizmada, farklı hızlarda hareket eden bilyalar çarpışmaktadır. Bilyaların teğetsel hızları radyal ve eksenel hızlarından çok daha yüksek olduğundan bilyaların sadece bu yöndeki hareketleri göz önüne alınmaktadır. Farklı teğetsel hızlara sahip olan iki bilyanın kinetik enerjileri de farklı olacaktır. İki bilya arasında elastik olmayan bir çarpışmanın gerçekleştiği ve hızlı bilyanın çarpışma sonrası hızının yavaş bilyanın hızına azaldığı varsayılmaktadır. Hızlı bilyanın çarpışmadan önceki ve sonraki kinetik enerjileri arasındaki fark yakalanan taneye aktarılan enerjiye eşittir.

Bu üç öğütme mekanizması için hesaplanan stres yoğunluklarının farklı boyuttaki taneler üzerindeki etkileri incelenmiştir. II. mekanizmada elde edilen stres yoğunluğunun, en iri bilyalar kullanılsa bile sadece 10 μm 'den daha ince taneleri kırabileceği belirlenmiştir. I. ve III. mekanizmalar için hesaplanan stres yoğunlukları ise sadece iri tanelerin öğütülebilmesi için yeterli görülmektedir (Kwade, 1999b).

1.1. Stres Yoğunluğu (SI):

Yukarıda farklı kırılma mekanizmaları için hesaplanan stres yoğunlukları incelendiğinde üç ortak değişken içerdikleri görülmektedir. Bunlar, karıştırıcı hızı, bilya boyutu ve bilya yoğunluğudur. Dolayısıyla, meydana gelen stres yoğunluğu (SI), bilya boyutu (d_{GM}) ve bilya yoğunluğu (ρ_{GM}) ve karıştırma hızıyla (v_t) doğru orantılıdır.

$$SI \propto SI_{GM} = d_{GM}^3 \rho_{GM} v_t^2 \quad (1)$$

Düşük stres yoğunlukları taneleri kırmaya yeterli olmadığından ya daha fazla enerji verilmeli ya da stres sayısı artırılmalıdır. Stres yoğunluğunun artması ile ürün inceliği belli bir değere kadar azalmaktadır. Bu noktada stres yoğunluğu optimum değerindedir. Stres yoğunluğunun daha da artması ürün inceliğinin yükselmesine neden olmaktadır. Ancak, Eşitlik 1 tanelerin deformasyon davranışını dikkate almadığından Becker vd. (2001) tarafından yeniden tanımlanmıştır. Sert kristal yapı malzemeler için stres yoğunluğu (SI_p) şu şekildedir:

$$SI_p = d_{GM}^3 \rho_{GM} v_t^2 [1 + (EI_p/EI_{GM})]^{-1} \quad (2)$$

EI_p : ürün elastisite modülü (Pa)

EI_{GM} : bilya elastisite modülü (Pa)

İstenilen ürün inceliği için "optimum stres enerjisi" bilgisi ile en önemli proses parametreleri (karıştırma hızı, bilya boyutu ve yoğunluğu) seçilebilir ve özgül enerji en aza indirilebilir. Ayrıca, optimum proses parametrelerinin uygulanması ile ekonomik bir problem olan bilya aşınması ve ürün kirlenme seviyesi en az olacaktır. Öğütücü ortam stres enerjisi dışında farklı bakış açısıyla stres enerjisinin olduğu 2 stres modeli önerilmiştir (Kwade, 2003):

1- Değirmenle ilgili stres modeli (öğütülecek taneden bağımsız olarak)

2- Ürünle ilgili stres modeli (taneye uygulanan stres yoğunluğu)

Stres yoğunluğu (SI) stres enerjisinin tane boyutuna oranıdır:

$$SI = SE_{GM} / d_{50}^3 \quad (3)$$

Tanenin ufalanması için gerekli stres yoğunluğu (SI) tanenin özelliklerine bağlıdır. Öğütme için gerekli stres enerjisi ise tane boyutuna bağlıdır. Şöyle ki; daha küçük tane boyutu içerisinde zayıf/kusurlu nokta sayısı daha az olduğundan daha güçlü bir tanedir ve bu da ufalama için gerekli daha yüksek stres yoğunluğu demektir (Schilde vd, 2007). Öte yandan; tane boyutu ve yapısına ilaveten, bir mineralin sıkıştırma gerilmesi (σ_{CS}), malzemenin bu gerilmeye direnç göstermesi sebebiyle ufalanmayı etkilemektedir. Bu yüzden öğütücü bilyaların sebep olduğu sıkıştırma gerilmesi malzemenin sıkıştırma gerilmesinden daha yüksek ise kırılma gerçekleşir. Karıştırılmalı bilyalı değirmende stres mekanizması sıkıştırma gerilmesi ile etkinleştirilebilir (Breitung-Faes ve Kwa-

de, 2013). Bu değirmenlerde öğütme işlemi başlangıçta karıştırıcı ve öğütücü hazne duvarı yakınında bilyanın farklı hızlarda hareket etmesinden kaynaklanan yüksek hız düşüşlerinden dolayıdır. Bu yüzden yüksek hızlı bilya daha düşük hızlı bilyaya çarpar ve ufalama için kullanılacak kinetik enerjisinin bir kısmını kaybeder. Öğütme hazne duvarındaki bölgede ise bilya merkezkaçtan dolayı duvara dayanır. Bu bölgede taneler bilyalar arasında basınç gerilmesine maruz kalır. Merkezkaç kuvvetten kaynaklanan stres yoğunluğu, bilyanın kinetik enerjisinden kaynaklanan stres yoğunluğundan nispeten daha düşük olduğu için stres yoğunluğunun bilyanın kinetik enerjisi ile orantılı olduğu söylenebilir.

1.2. Stres Sayısı (SN):

Yukarıda belirtildiği gibi, öğütme işlemi özgül enerji ve stres yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Özgül enerji, değirmen içinde meydana gelen çarpışmalarda açığa çıkan toplam enerji miktarı ile orantılı olduğundan öğütme işlemi stres sayısı (çarpışma sayısı) ile de ilişkilendirilebilir.

$$E \propto SI \cdot SN \quad (4)$$

Kesikli bir öğütme işleminde birim zamanda meydana gelen stres sayısı (SN), bilyaların temas sayısı (N_C), tanelerin yakalanma ve kırılma olasılığı (P_S) ve değirmen içindeki tane sayısı (N_P) ile orantılıdır:

$$SN = \frac{N_C \cdot P_S}{N_P} \quad (5)$$

$$P_S \propto d_{GM}^2 \quad (6)$$

Bilyaların temas sayısı (N_C) ise şu şekilde formüle edilebilir:

$$N_C \propto n t N_{GM} \propto n t \{V_{GC} \phi_{GM} (1-\varepsilon) / [(\pi/6) d_{GM}^3]\} \quad (7)$$

n : karıştırıcının birim zamandaki dönüş sayısı (s^{-1})

t : öğütme süresi (s)

V_{GC} : değirmen hacmi (m^3)

ϕ_{GM} : bilya şarj oranı (-)

ε : bilyanın porozitesi (-)

d_{GM} : bilya boyutu (m)

Tanelerin yakalanma ve kırılma olasılığı öncelikle değirmen içinde baskın olan öğütme mekanizmasına bağlıdır. Değirmende kristal kafes yapısına sahip bir malzemenin öğütülmesi duru-

munda bu oran iki bilya arasındaki aktif hacimle ve dolayısıyla bilya çapı ile orantılıdır. Yine, değirmen içindeki tane sayısı tüm tanelerin hacmi ile orantılıdır. Çarpışmada açığa çıkan enerjinin (stres yoğunluğu) azalması aynı ürün inceliğine ulaşmak için daha fazla çarpışmanın gerekli olduğunu göstermektedir (Kwade, 1999a, 1999b). Kwade ve Schwedes (2002), işlem parametrelerinin stres yoğunluğu ve stres sayısı sabit kalacak şekilde seçildiği sürece ürün inceliğinin aynı kalacağını ileri sürmüştür. Buna göre, ufalama prosesi stres sayısı (SN) ve stres yoğunluğu (SI) ile belirlenir. SI tek başına bir stres olayında tüketilen özgül enerji olarak görülebilir. Değirmen-deki bütün taneler dikkate alındığında, SN ve SI malzemenin toplam kütlesi (veya hacmi) ile ilişkili toplam enerji girişi olan "toplam özgül enerji" ile orantılıdır.

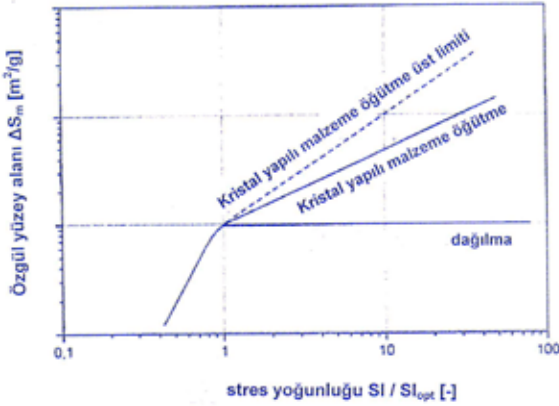
$$SN \cdot SI \propto E_m (E_v) \quad (8)$$

E_m : özgül enerji (kütlesel) (J/kg)

E_v : özgül enerji (hacimsel) (J/m³)

Böylelikle, değirmenin tüm özgül enerji tüketimi ürün SN ve SI için iyi bir göstergedir. Eğer SI ve SN sabit olursa $E_m (E_v)$ sabit olur veya SI ve $E_m (E_v)$ sabit olursa SN sabit olur. Böylece, sabit SN'da ürün inceliği ya SN ya da $E_m (E_v)$ ile ilişkilendirilebilir. Aynı ürün kalitesini elde etmek için üç parametrenin ikisinin sabit olması gerekir. Öte yandan; sabit ürün inceliği ya stres yoğunluğu ve stres sayısı ya da stres yoğunluğu ve özgül enerji sabit tutularak elde edilmektedir (Kwade ve Schwedes, 2002). Stres yoğunluğunun ürün inceliğine etkisi Şekil 4'te gösterilmektedir. Artan görelî stres yoğunluğu ile ürün kalitesindeki artışı göstermek için özgül yüzey artışı (ΔS_m) kullanılmaktadır. Buradaki görelî stres yoğunluğu; tane üzerindeki stres yoğunluğun (SI) optimum stres yoğunluğuna (SI_{opt}) oranıdır. Taneyi kırmak için yeterli enerji varsa stres yoğunluğu optimum değerdedir. Stres yoğunluğu optimum stres yoğunluğundan daha küçükse ($SI/SI_{opt} < 1$) ürün kalitesi (incelik) artan stres yoğunluğu ile birlikte artmaktadır. Bu durumu ($SI/SI_{opt} < 1$) gösteren sadece bir eğri olmasına karşın her malzeme için farklı eğriler olacaktır. Stres yoğunluğu optimum stres yoğunluğundan daha büyükse ($SI/SI_{opt} > 1$) de farklılıklar olur. İdeal dağıtmada, bütün aglomeratlar optimum stres yoğunluğunda parçalandığından özgül yüzey sabittir. Ancak, kristal yapı malzemeler öğütüldüğünde özgül yüzey stres yoğunluğu ile artacak, ancak enerji kullanımı optimum stres yoğunluğundan daha düşük olduğu için

daha düşük eğimde olacaktır. Öğütülmesi daha zor malzeme için eğrinin eğimi artacaktır.

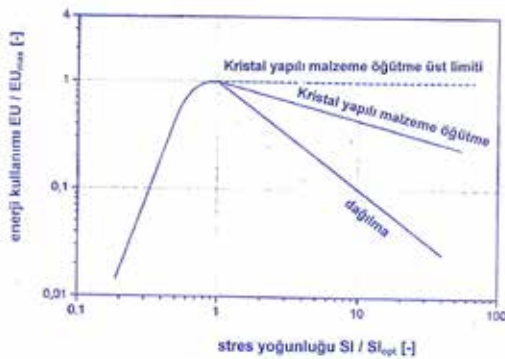


Şekil 4. Görelü Stres Yoğunluğunun (SI / SI_{opt}) Fonksiyonu Olarak Özgül Yüzey Alanı (m^2/g)

Stres yoğunluğunun enerji kullanımına temel etkisi ise Şekil 5'te gösterilmektedir. Enerji kullanımı (EU) yeni üretilen özgül yüzeyin ($\Delta S_m = S - S_0$) bunu üretmek için gerekli özgül enerjiye (E_m) oranını ifade etmektedir.

$$EU = \Delta S_m / E_m \quad (9)$$

Optimum stres yoğunluğunda enerji kullanımı, minimum özgül enerji ile üretilebilecek belirli bir yüzey alanındaki EU_{max} değeri olarak ifade edilir. Optimumda, her iki oran (EU/EU_{max}) 1'dir. Optimum noktanın sol tarafında, enerji kullanımı bütün durumlar için stres yoğunluğunun artması ile artar. Optimum noktanın sağ tarafında ise enerji kullanımı azalmaktadır. Dağıtma durumunda, optimum stres yoğunluğuna eklenen stres yoğunluğu olmadığından eğrinin eğimi -1'dir ve ürün inceliğini etkilemez. Böylece, enerji kullanımı (EU), özgül enerji (E_m) ve dolayısıyla stres yoğunluğu (SI) ile ters orantılıdır.



Şekil 5. Görelü Stres Yoğunluğunun (SI / SI_{opt}) Fonksiyonu Olarak Görelü Enerji Kullanımı (EU / EU_{max})

Tek bir kristal tane strese maruz kalırsa (optimum

stres yoğunluğunun sağ tarafı) ürün inceliği veya özgül yüzeyde görelü artış stres yoğunluğundaki görelü artışa karşılık gelenden daha düşüktür ve böylece optimum noktanın sağında enerji kullanımı (EU) azalır. Beslenen malzeme ne kadar zor öğünürse enerji kullanımındaki düşüş de o kadar az olur. Stres yoğunluğu artarken enerji kullanımı sabit kalırsa üst limite ulaşılmıştır. Böylece, $SI > SI_{opt}$ için:

$$EU/EU_{max} \propto (SI/SI_{opt})^{a-1} \quad (10)$$

$a = 0$: dağıtma için

$0 < a < 1$: kristal yapı malzemelerin öğütülmesi için

Yukarıda sözü edilen eğilimler sadece ürün kalitesinin (doğrudan veya dolaylı) tane boyut dağılımı, dağıtma hızı ile ölçülebildiği durumlarla ilişkilidir. Ürün kalitesinin sadece tane boyutuna bağlı olduğu diğer süreçlerde SI ve SN kombinasyonundan bahsetmek çok geçerli olmayabilir. Örneğin boyada parlaklık bir ürün kalitesidir. Çok yüksek stres yoğunlukları kullanılarak veya stres yoğunluğunun artması ile ürün kalitesi artırılarak parlaklık için özel bir etki elde edilebilmesi mümkün olmaktadır. Bu durumda, ürün kalitesinin en yüksek olduğu durumda optimum stres yoğunluğu mümkün olan en yüksek stres yoğunluğunun altında olmaz. Bu yüzden, en iyi ürün kalitesine sadece mümkün olan en yüksek stres yoğunluğu kullanıldığında ulaşılabilir. En iyi ürün inceliğinin stres yoğunluğuna bağlı olup olmadığı ise henüz bilinmemektedir (Kwade ve Schewedes, 2002). Aglomeratın parçalanabildiği stres yoğunluğundan daha büyük stres yoğunluğu kullanarak ürün kalitesinde ilave artış elde edilemez. Böylece, bu stres yoğunluğu aralığında ürün kalitesi stres yoğunluğunun (SI) değil sadece stres sayısının (SN) bir fonksiyonu olmaktadır. Ayrıca, belirli bir ürün kalitesi elde etmek için gerekli özgül enerji, seçilen stres yoğunluğu ile orantılı olmalıdır. Yani, stres yoğunluğu optimum stres yoğunluğundan iki kat fazla ise, özgül enerji ihtiyacı da (ürün kalitesi aynıken) minimum özgül enerji ihtiyacının iki katı olacaktır.

1.3. Öğütme Limiti

Öğütme limiti; "belirli bir öğütücüyle elde edilmesi muhtemel en küçük tane boyutu" olarak ifade edilmektedir (Jimbo, 1992). Öğütme limiti öğütücüden kaynaklanan sınırlama ile işlem parametreleri veya süspansiyonların zayıf duraylılık sonucu olabilmektedir. İşlem parametreleri ve süspansiyon özellikleri (katı konsantrasyonu, duraylılık seviyesi ve viskozite) ulaşılabilir

inceliği sınırlayabilir. Bu limitler sırasıyla şu şekildedir (Knieke, 2012; Knieke vd, 2009; Knieke vd, 2010);

- Palp duraylılığına bağlı (görünür) öğütme limiti
- İşlem parametrelerine bağlı öğütme limiti ve
- Viskoziteye bağlı öğütme limiti

“Gerçek öğütme limiti”ne ise tanelerin mükemmel mono-kristal olduğu ve enerji aktarımından sonra kusurları kalmadığında ulaşılır (Gryaznov vd, 1991; Knieke vd, 2009; Knieke vd, 2010). Bu limit silika ve karbonat için 50 nm, kuvars için 30 nm’dir (Wang ve Forsberg, 2006; Cho vd, 1996).

Öğütme limiti hesap yoluyla teorik olarak tahmin edilebilir. Çeşitli malzemeler için gerçek öğütme limitleri ise deneysel verilerden hesaplanarak tahmin edilebilir (Breitung-Faes ve Kwade, 2013; Knieke, 2012). Minimum ayırma mesafesi aşağıdaki formülden hesaplanabilir:

$$L=3.G.b/[\pi.(1-v)].H \quad (11)$$

L : minimum ayırma mesafesi (nm)

G : kayma modülü (GPa)

b : *Burger* vektör uzunluğu (nm)

v : *Poisson* oranı (-)

H : sertlik (GPa)

Deneysel öğütme limiti iki grup tarafından çalışılmıştır. Kireçtaşı için elde edilen öğütme limitleri şu şekildedir: 1-Knieke grubu: 55 nm 2-Wang ve Forsberg grubu: 50 nm. Ancak etanolla öğütüldüğünde bu değer 30 nm’ye yaklaşmaktadır. Böyle olsa bile, bu öğütme limitlerinin işletme parametreleri ve kullanılan analitik cihazlara bağlı olarak değişebileceğini unutmamak gerekir. Minimum ayırma mesafesi için eşitlik yardımıyla CaCO_3 ’ün teorik öğütme limiti için yaklaşık bir tahmin yapılabilir (Çizelge 1). CaCO_3 için hesaplanan minimum ayırma mesafesi 17 nm’dir.

Çizelge 1. CaCO_3 İçin Teorik Öğütme Limiti Hesaplamada Kullanılan Faktörler

Faktör	Birim	Değer	Referans
Kayma modülü, G	GPa	30.6	(Assefa vd, 2003)
Burger vektörü, b	nm	0.77	(Barber vd, 2010)
Poisson Oranı, v	-	0.254	(Kuiper vd, 1959)
Sertlik, H	GPa	1.73	(Grübl vd, 2001)

Ohenoja vd. (2014) yüksek konsantrasyonlu kireçtaşı süspansiyonlarının öğütme limitine polidispersite indisinin (PDI) etkisini araştırdıkları çalışmada, d_{50} ’si 57 μm olan kireçtaşı, iki farklı dağıtıcı kimyasalın (sodyum poliakrilat) stabilizatör olarak kullanıldığı yatay karıştırmalı değirmenlerdeki testler sonucunda öğütme limitinin kullanılan kimyasal maddenin polidispersite indisi (PDI) kadar uygulanan dozaja da bağlı olduğu, daha yüksek dozajda kimyasalın kullanımının daha düşük viskozite ve daha düşük görünür öğütme limiti sağladığı, en düşük limit değerinin 284 nm olduğu, en düşük viskozite eğrisinin düşük PDI’de elde edildiği, öte yandan tane boyutunun sadece öğütme süresine bağlı olduğu ve en düşük tane boyutunun 74 nm olarak elde edildiği, düşük PDI’li dağıtıcının uzun sürelerde bile düşük viskozite sağladığı böylece daha uzun öğütme süresinin mümkün olduğu belirtilmiştir.

1.4. Enerji Tüketimi ve Verimi

Özgül enerji tüketimi, E_m , kWh/t (Stehr ve Weand, 1990):

$$E_m = (P_{nm} - P_o) / (M_p \times C) \quad (12)$$

P_{nm} : ortalama aktif güç (kW)

P_o : değirmen boşken güç (kW)

M_p : değirmene beslenen palpın kütleli akış hızı

C : katı yoğunluğu (ağırlıkça)

Palpın akış yoğunluğu hacimsel olarak alındığında özgül enerji tüketimi şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$E_m = [1000 \cdot (P_{nm} - P_o)] / (60 \cdot M_v \cdot C_v \cdot \rho) \quad (13)$$

M_v : değirmene beslenen palpın hacimsel akış hızı (litre/dak.)

C_v : katı yoğunluğu (hacimce)

ρ : malzemenin yoğunluğu (kg/litre)

Güç yoğunluğu, P , W/m^3

$$P = (P - P_o) / V_{GC} \quad (14)$$

P : değirmenin dolu iken güç ihtiyacı (W)

P_o : değirmen boşken harcadığı güç (W)

V_{GC} : öğütücü hazne hacmi (m^3)

Enerji verimi veya enerji kullanımı, E_p , m^2/Wh (Zheng vd, 1997; Gao ve Forsberg, 1993):

$$E_p = [1000 \cdot (S - S_o)] / E_m \quad (15)$$

S : beslenen malzemenin özgül yüzey alanı (m^2/g)

S_0 : ürünün özgül yüzey alanı (m^2/g)

E_m : özgül enerji tüketimi

2. KARIŞTIRMALI DEĞİRMENDE PROSES PARAMETRELERİ

Değirmen için optimum parametreler seçilerek tane ufalaması için gerekli enerji optimize edilebilir. Öğütme işlemini etkileyen bu parametrelerin sayısı, yoğunluğu daha az önemli olmak üzere, 44'e kadar çıkmaktadır. Önemli olarak değerlendirilecek 9 parametre vardır: Bunlar:

- Tasarım parametreleri (Değirmen geometrisi)
 - İşlem parametreleri
- | | |
|--------------------|------------------------|
| - Bilya boyutu | - Ürün miktarı |
| - Bilya malzemesi | - Öğütme süresi |
| - Bilya şarj oranı | - Katı konsantrasyonu |
| - Karıştırma hızı | - Dağıtıcı kimyasallar |

Genellikle bilya boyutu ve karıştırıcının dönüş hızı nihai ürün tane boyutunu etkileyen en önemli işlem parametresi olarak değerlendirilmektedir.

2.1. Tasarım Parametreleri

Bu grupta değirmenin boy/çap oranı, karıştırıcı tipi, konumu ve sayısı, karıştırıcı şaft üzerinde bulunan disk veya çubuklar arasındaki uzaklık, disk veya çubukların boyutları ve şaft üzerindeki konumları gibi tasarım ile ilgili değişkenler bulunmaktadır (Tüzün, 1994). Ayrıca, bazı ekipmanlarda öğütme performansını iyileştirdiği öne sürülen ek parçalar da bulunmaktadır. Örneğin, Maxmill olarak adlandırılan ekipmanda değirmen gövdesinin de dönmesi sağlanırken, değirmen gövdesi içinde malzeme akışını değiştiren sabit bir plaka bulunmaktadır (Kwade ve Schwedes, 2002). Benzer şekilde, *Draismill* olarak adlandırılan ekipmanın değirmen duvarı üzerinde duvara dik olarak yerleştirilen sabit çubuklar bulunmaktadır. Tasarımlardaki bu farklılıklar değirmen içinde oluşan akış profillerini dolayısıyla bilya hareketlerini optimize etmeyi amaçlamaktadır (Tüzün, 1994).

2.2. İşlem Parametreleri

Literatürde karıştırmalı değirmenlerin öğütme performansını etkileyen işlem değişkenlerinin incelendiği pek çok araştırma bulunmaktadır (Tüzün vd, 1995; Gao ve Forssberg, 1995; Stenger vd, 2005; Toraman ve Katircioğlu, 2011; Patel

vd, 2012; Sakthivel ve Pitchumani, 2013). Bu çalışma sonuçları ve yukarıda bahsedilen öğütme mekanizmalarındaki stres yoğunluğu (SI) ve stres sayısı (SN) göz önüne alındığında bazı ortak değişkenlerden söz etmek mümkündür.

2.2.1. Karıştırma Hızı

Diğer değişkenler sabit tutulup farklı karıştırma hızlarının öğütme üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda, hızın artmasıyla birlikte elde edilen ürünün tane boyut dağılımının incelendiği görülmektedir. Aynı zamanda, değirmenin çektiği güç de karıştırma hızı ile doğrusal olarak artmakta ve değirmenin birim hacminde harcanan özgül enerji miktarında bir artış olmaktadır. Bu da, istenen ürün tane boyutuna ulaşmak için gerekli öğütme süresinde belirgin bir azalma sağlamaktadır. Böylece değirmen kapasitesinde bir artış gerçekleşmektedir (Tüzün, 1994; Mankosa vd, 1989; Gao ve Forssberg, 1993; Fadhel ve Frances, 2001). Öte yandan, belirli bir hızdan (12 m/sn) daha yüksek hızlarda ürün inceliğinde değişim olmamaktadır (Orumwense, 2006).

2.2.2. Bilya Boyutu, Türü, Yoğunluğu ve Şarj Oranı

Bilya boyutunun incelendiği çalışmalarda; ince bilya kullanılması ile ürün tane boyutunun incelendiği görülmektedir. Bu eğilim besleme tane boyutu ile orantılı olarak belli bir ince bilya boyutuna kadar devam etmektedir. Daha ince bilyaların kullanılması durumunda bilyalar iri taneleri yakalayamamaktadır. Yapılan çalışmalarda bilya boyutu ile tane boyutu arasındaki optimum oranın merdaneli kırıcılardaki kavrama açısı göz önüne alındığında 7:1 ile 20:1 arasında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ince bilya kullanılması durumunda çarpışmalarda açığa çıkan enerji miktarının azalması iri tanelerin kırılmasında olumsuzluk yaratmaktadır (Tüzün, 1994; Mankosa vd, 1986; Zheng vd, 1996). Tüzün (1994) çalışmasında, karıştırma hızı ile bilya boyutunun öğütme performansı üzerinde içsel bir etkileşimi olduğunu, ayrıca iri bilya kullanılması durumunda düşük karıştırma hızının, ince bilya kullanılması durumunda ise yüksek karıştırma hızının öğütme üzerinde daha etkili olduğunu göstermektedir.

Değirmenlerde harcanan enerjinin büyük bir bölümü bilya yükünün hareket ettirilmesi için kullanılmaktadır. Bu nedenle, eğer öğütme performansını etkilemeden bilya yoğunluğu dü-

şürülebilirse, enerji tüketiminde azalma sağlanabilir. Bu amaçla farklı yoğunluktaki bilyaların öğütme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Alümina bilya kullanımı çelik, cam ve kuvars bilyaya göre daha ince tane boyut dağılımı vermektedir (Orumwense, 2006). Düşük yoğunluklu bilyalar (steatit, cam, otojen malzeme vb.) özellikle düşük karıştırma hızı ve iri besleme kullanıldığında yüksek yoğunluklu bilyalara (çelik, demir vb.) oranla öğütmede daha verimsizdirler. Bunun nedeni, karıştırmalı değirmenlerde basma kuvvetinin makaslama kuvveti kadar etkin olmasıdır. Bununla beraber, eğer üründe demir kirlenmesi istenmiyorsa öğütücü ortam olarak farklı malzemeler tercih edilebilir (Mankosa vd, 1986; Gao ve Forsberg, 1993).

Öte yandan, Tüzün (1994) tarafından yapılan bir çalışmada bilya şarjının ürün inceliği üzerindeki etkisi incelenmiş, deneyleri gerçekleştirdiği koşullarda aynı enerji tüketimi için bilya şarjının ürün inceliğini değiştirmede ancak değirmenin çektiği gücün doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir. Bununla beraber, Jankovic (2001) özellikle dik karıştırmalı bilyalı değirmenlerde bilya şarjı ile orantılı olarak artan yerçekimi etkisinin SI'nun hesaplandığı eşitliğe dahil edilmesi gerektiğini belirtmektedir. Patel vd. (2014) tarafından barit (d_{50} 'si 12 μm) ve silis (d_{50} 'si 8 μm) örnekleri üzerinde yapılmış farklı bilya karışımlarında ve farklı ince bilya (0.2 ve 0.4 mm) oranlarında (%25, %50 ve %75) yatay karıştırmalı değirmende yaş öğütme gerçekleştirilmiş, sonuçta daha ince bilya oranı arttıkça daha ince ürün ve daha az özgül enerji tüketimi olduğu, bunun da SN ve tanelerin ufalanması için SI'dan kaynaklandığı, bu iki parametrenin de büyük oranda bilya boyutuna bağlı olduğu belirtilmiştir.

2.2.3. Katı Konsantrasyonu

Yapılan çalışmalar katı yoğunluğunun ürün inceliği üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Çalışmaların sonuçları incelendiğinde, palp yoğunluğunun artmasının ürün inceliğini artırdığı gözlenmektedir. Bununla beraber, palp katı oranının ağırlıkça %75'in üzerine çıkması halinde tanelerin kırılma hızları düşmektedir. Bu durum özellikle besleme tane boyutu dağılımının ince olması halinde daha da belirgin hale gelmektedir. Bunun temel nedeni palp içerisinde ince boyuttaki tanelerin palp viskozitesini artırmasıdır. Ayrıca öğütme sonucunda oluşan ince taneler palp viskozitesinin daha da yükselmesine neden olmakta ve öğütme performansını dü-

şürmektedir (Tüzün, 1994; Zheng vd, 1996; Belaroui vd, 1999; Bernhardt vd, 1999). Bu olumsuzluğu gidermek için çeşitli öğütme yardımcıları (dağıtıcı kimyasallar) kullanılmaktadır. Bu reaktifler tane yüzeylerine soğurulan tanelerin yüzey yüklerini -zeta potansiyellerini- artırmakta ve görünür viskozitenin düşmesini sağlamaktadırlar. Öğütme yardımcısı olarak kullanılan bu reaktifler özellikle yüksek katı oranına sahip palpların akıcılığını artırarak değirmenin yüksek kapasitede çalışmasına yardımcı olmaktadır (Zheng vd, 1997; Kapur vd, 1996; Bernhardt vd, 1999). Quattara ve Frances (2014) tarafından yapılan en son çalışmada yatay karıştırmalı bilyalı değirmende kalsitin (d_{50} 'si 30 μm) yaş öğütülmesinde katı oranının ürün kalitesi (incelik, stabilite, yüzey özellikleri gibi) ve enerji tüketimine etkisi araştırılmış, %20 katı yoğunluğunda d_{50} 'si 180 nm olan ürün elde etmek için 10^4 kJ/kg'dan daha az enerji harcanırken aynı ürünü elde etmek için 3×10^4 kJ/kg tüketildiği, bu sonucun Stanger vd. (2005) alümina için elde ettikleri sonuç ile uyumlu olduğu belirtilmiştir.

2.3. Öğütme Prosesinin Değerlendirilmesi: Tane Boyutu ve Boyut Dağılımının Şekli

Öğütme prosesi genellikle süspansiyondaki tanelerin ortalama tane boyutu (d_{50}) ölçülerek değerlendirilmektedir. Madencilik endüstrisinde d_{75} , d_{80} ve d_{90} gibi birikimli tane boyut dağılımından elde edilen diğer ölçümler kullanılmaktadır. Yine; d_{10} , d_{16} , d_{20} , d_{84} boyutları da boyut dağılımında kullanılan diğer ölçüm değerleridir.

- d_{80}/d_{20} ve d_{84}/d_{16} (Jankovic ve Sinclair, 2006; Karbstein vd, 1995; Karbstein vd, 1996; Nessel vd, 2006)
- d_{90}/d_{10} veya $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ ("span değeri") (Katoke vd, 2011)
- $(d_{84}/d_{16})^{0.5}$ (Johnson vd, 1997)
- d_{50}/d_{20} (diklik faktörü=steepness factor") (Hart, 2007)

Her durumda, orandaki azalmalar dar bir boyut dağılımını göstermektedir.

SONUÇLAR

Endüstride mikron ve mikron altı boyuttaki malzemeye olan ihtiyaç gelecekte daha da artacaktır. Öğütme ve dispersiyon işlemi genellikle

mineral dolgu ilave edilmeden önceki en son proses adımını oluşturmakta ve sadece yaş proses göz önüne alındığında karıştırmalı bilyalı değirmenler mikron, mikron-altı ve nano boyutta tane üretiminde en çok kullanılan öğütücülerdir. Değirmende belli bir sürede yeterli boyut küçültmenin sağlanabilmesi her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarı (stres yoğunluğu) ve değirmen içinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısına (stres sayısı) bağlıdır. Stres sayısı, stres yoğunluğu ve özgül enerjinin ürünün kalitesine (ürün inceliği) etkisi öğütülecek malzemenin kırılma özelliklerine bağlıdır. Özgül enerji ihtiyacı ise sadece enerji maliyetleri açısından değil değirmen kapasitesi açısından da son derece önemlidir. Ayrıca, değirmen için optimum parametreler seçilerek tane ufalanması için gerekli enerji optimize edilebilir.

KAYNAKLAR

- Assefa, S., McCann, C., Sothcott, J., 2003; "Velocities of compressional and shear waves in limestones", *Geophys Prospect*, **51(1)**, 1-13.
- Barber D.J., Wenk, H.R., Kohlstedt, D.L., 2010; "Dislocations in minerals, In Hirth J.P. and Kubin, L. (eds) *Dislocations in Solids*, Oxford, Elsevier North-Holland Publishing Company, 171-232.
- Becker, M., Kwade, A., Schwedes J., 2001; "Stress intensity in stirred media mills and its effect on specific energy requirement", *Int. J. Miner. Process.*, **61(3)**, 189-208.
- Belaroui, K., Pons, M.N., Vivier, H., Meijer, M., 1999; "Wet grinding of gibbsite in a bead mill", *Powder Technology*, **105**, 369-405.
- Bernhardt, C., Reinsch, E., Husemann, K., 1999; "The Influence of suspension properties on ultra-fine grinding in stirred ball mills", *Powder Technology*, **105**, 357-361.
- Breitung-Faes, S. and Kwade, A., 2008; "Nano particle production in high-power-density mills", *Chem. Eng. Res. Design*, **86(4)**, 390-394.
- Breitung-Faes, S. and Kwade, A., 2011; "Production of transparent suspensions by real grinding of fused corundum", *Powder Technology*, **212(3)**, 383-389.
- Breitung-Faes, S. and Kwade, A., 2013; "Prediction of energy effective grinding conditions", *Minerals Engineering*, **43-44**, 36-43.
- Cho, H., Waters, M.A., Hogg, R., 1996; "Investigation of the grind limit in stirred-media milling", *Int. J. Miner. Process.*, **44-45**, 607-615.
- Cleary, P.W., Sinnott, M., Morrison, R., 2006; "Analysis of stirred mill performance using DEM simulation: Part 2- Coherent flow structures, liner stress and wear, mixing and transport", *Minerals Engineering*, **19**, 1551-1572.
- Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L., 2004; "Karıştırmalı bilyalı değirmenler", *Madencilik*, **43(4)**, 3-15.
- Fathel, H.B. and Frances, C., 2001; "Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill", *Powder Technology*, **119**, 257-268.
- Gao, M.W. and Forssberg, E., 1993; "A study on the effect of parameters in stirred ball milling", *Int. J. of Miner. Proc.*, **37**, 45-59.
- Gao, M.W. and Forssberg, E., 1995; "Prediction of product size distributions for a stirred ball mill", *Powder Technology*, **84**, 101-106.
- Grübl, P., Weigler, P., Karl, S., 2001; *Beton: Arten, Herstellung und Eigenschaften*. Berlin, Germany, Ernst and Sohn Verlag.
- Gryaznov, V.G., Polonsky, I.A., Romanov, A.E., Trusov, L.I., 1991; "Size effects of dislocation stability in nanocrystals", *Phys. Rev. B.*, **44(1)**, 42-46.
- Hart, J., 2007; "The path to positive processing: A beginners' guide to grinding and lab set up", *Industrial Minerals*, 78-85.
- He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2006; "Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill", *Powder Technology*, **161(1)**, 10-21.
- Jankovic, A., 2001; "Media stress intensity analysis for vertical stirred mills", *Minerals Engineering*, **14(10)**, 1177-1186.
- Jankovic, A., 2003; "Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills", *Minerals Engineering*, **16(4)**, 337-345.
- Jankovic, A. and Sinclair, S., 2006; "The shape of product size distributions in stirred mills", *Minerals Engineering*, **19(15)**, 1528-1536.
- Jimbo, G., 1992; "Chemical engineering analysis of fine grinding phenomena and process", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25(2)**, 117-127.
- Johnson, R.W., Thiele, E.S., French, R.H., 1997; "Light-scattering efficiency of white pigments: an analysis of model core - shell pigments vs. optimized rutile TiO₂". *Tappi J.*, **80(11)**, 233-239.

- Kapur, P.C., Healy T.W., Scales, P.J., Boger, D.V., Wilson, D., 1996; "Role of dispersants in kinetics and energetics of stirred ball mill grinding", *Int. J. of Miner. Proc.*, **47**, 141-152.
- Karbstein, H., Mueller, F., Polke, R., 1995; "Producing suspensions with steep particle size distributions in fines ranges", *Aufbereitungs-Technik/Mineral Processing*, **36(10)**, 464-473.
- Karbstein, H., Müller, F., Polke, R., 1996; "Scale-up for grinding in stirred ball mills", *Aufbereitungs-Technik/Mineral Processing*, **37(10)**, 469-479.
- Knieke, C., Sommer, M., Peukert, W. 2009; "Identifying the apparent and true grinding limit", *Powder Technology*, **195(1)**, 25-30.
- Knieke, C., Steinborn, C., Romeis, S., Peukert, W., Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2010; "Nanoparticle production with stirred-media mills: Opportunities and limits", *Chem. Eng. Technol.*, **33(9)**, 1401-1411.
- Knieke, C., 2012; "Fracture at the Nanoscale and the Limit of Grinding" PhD thesis. Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Kotake, N., Kuboki, M., Kiya, S., Kanda, Y., 2011; "Influence of dry and wet grinding conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill", *Adv. Powder Technol.*, **22(1)**, 86-92.
- Kuiper, J., Van Ryen, W.M.L., Koefoed, O., 1959; "Laboratory determinations of elastic properties of some limestones", *Geophys Prospect*, **7(1)**, 38-44.
- Kwade, A., Blecher, L., Schwedes, J., 1996; "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.
- Kwade, A., 1999a; "Wet Comminution in stirred media mills - Research and its practical application", *Powder Technology*, **105**, 14-20.
- Kwade, A., 1999b; "Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number", *Powder Technology*, **105**, 382-388.
- Kwade, A. and Schwedes, J., 2002; "Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills", *Powder Technology*, **122**, 109-121.
- Kwade A., 2003; "A stressing model for the description and optimization of grinding processes", *Chem. Eng. Technol.*, **26(2)**, 199-205.
- Kwade, A. and Schwedes J., 2007; Chapter 6: Wet Grinding in Stirred Media Mills. *Handbook of Powder Technology*, 251-382.
- Mankosa, M.J., Adel, G.T., Yoon, R.H., 1986; "Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal", *Powder Technology*, **49**, 75-82.
- Mankosa, M.J., Adel, G.T., Yoon, R.H., 1989; "Effect of operating parameters in stirred ball mill grinding of coal", *Powder Technology*, **59**, 255-260.
- Nesset, J.A., Radziszewski, P., Hardie, C., Leroux, D.P., 2006; "Assessing the performance and efficiency of fine grinding Technologies", *Proceedings of 38th Annual Canadian Mineral Processor Operators Conference*. Ottawa, Canada: 283-310.
- Ohenoja, K., 2014; Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO₃ and TiO₂, *Doktoral Thesis*, University of Oulu, Finland. 84 p.
- Ohenoja, K., Saari, J., Ilkaniemi, M., Breitung-Faes, S., Kwade, A., Niinimäki, J., 2014; "Effect of polydispersity index on the grinding limits of highly concentrated limestone suspensions", *Chem. Eng. Technol.*, **37(5)**, 833-839.
- Orumwense, A.O., 2006; "Effect of media type on regrinding with stirred mills", *Mineral and Metallurgical Processing*, **23(1)**, 40-44.
- Patel, C.M., Murthy, Z.V.P., Chakraborty, M., 2012; "Effects of operating parameters on the production of barium sulfate nanoparticles in stirred media mill", *J. of Ind. and Eng. Chem.*, **18**, 1450-1457.
- Patel, C.M., Chakraborty, M., Murthy, Z.V.P., 2014; "Enhancement of stirred media mill performance by a new mixed media grinding strategy", *J. of Ind. and Eng. Chem.*, **20**, 2111-2118.
- Quattara, S. and Frances, C., 2014; "Grinding of calcite suspensions in a stirred media mill: Effect of operational parameters on the product quality and the specific energy", *Powder Technology*, **255**, 89-97.
- Sakhivel, S., and Pitchumani, B., 2013; "Optimization of operating variables for production of nanoparticles using response surface modeling", *Chem. Eng. Comm.*, **200**, 289-304.
- Schilde, C., Breitung-Faes, S. & Kwade, A., 2007; "Dispersing and grinding of alumina nanoparticles by different stress mechanisms", *Ceram Forum Int.*, **84(13)**, 12-17.
- Stehr, N., and Weyand, C., 1990; "Control

system for agitated media mills”, 7th European Symposium of Comminution, Part 2, Ed. K. Schönert, Ljubljana, 681-695.

Stenger, F., Mende, S., Schwedes, J., Peukert, W., 2005; “Nanomilling in stirred media mills”, *Che. Eng. Sci.*, **60**, 4557-4565.

Toraman, O.Y., and Katircioglu, D., 2011; “A study on the effect of process parameters in stirred ball mill”, *Adv. Powder Technology*, **22(1)**, 26-30.

Tüzün, M.A., A Study of Comminution in a vertical stirred ball mill, Doktora Tezi, Chemical Engineering Department, University of Natal, 1994.

Wang, Y. and Forssberg, E., 2006; “Production of carbonate and silica nano-particles in stirred bead milling”, *Int. J. Miner. Process*, **81(1)**, 1-14.

Zheng, J., Harris, C.C., Somasundaran, P., 1996; “A study on grinding and energy input in stirred media mills”, *Powder Technology*, **86**, 171-178.

Zheng, J., Harris, C.C., Somasundaran, P., 1997; “The effect of additives on stirred media milling of limestone”, *Powder Technology*, **91**, 173-179.