

# MADENCİLİK

TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI DERGİSİ

THE JOURNAL OF THE CHAMBER OF MINING ENGINEERS OF TURKEY

MART

CİLT

SAYI

MARCH

VOLUME

NUMBER

2015

54

1

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Mehmet Hakan ERTÜRK, Ahmet DEMİRCİ	3	<b>YENİÇELTEK KÖMÜR İŞLETMESİ OPTİMUM PANO BOYUTLARININ TANIMLANMASI</b> <i>DEFINING OPTIMUM PANEL DIMENSIONS of YENİÇELTEK COAL MINE</i>
Ö. Yusuf TORAMAN	13	<b>KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE ÇOK İNCE YAŞ ÖĞÜTME: BÖLÜM I. ÖĞÜTME MEKANİZMASI VE PROSES PARAMETRELERİ</b> <i>ULTRA FINE WET GRINDING in STIRRED BALL MILL: PART I. GRINDING MECHANISM and PROCESS PARAMETERS</i>
Ö.Yusuf TORAMAN	25	<b>KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE ÇOK İNCE YAŞ ÖĞÜTME: BÖLÜM II. PALP REOLOJİSİ VE DURAYLILIK</b> <i>ULTRA FINE WET GRINDING in STIRRED BALL MILL: PART II. SLURRY RHEOLOGY and STABILITY</i>
Soner TOP, Mehmet YILDIRIM	37	<b>KROMİT KONSANTRASYON TESİSİ ARTIKLARINDAN MAGNEZYUM SÜLFAT (MgSO<sub>4</sub>) SENTEZİ</b> <i>MAGNESIUM SULPHATE (MGSO<sub>4</sub>) SYNTHESIS FROM CHROMITE CONCENTRATION PLANT TAILINGS</i>

MADENCİLİK dergisi yazı dizin ve özetlerinin yer aldığı veri tabanları / INDEXED in *IMM Abstracts, GeoRef, Aluminium Industry Abstracts, Cambridge Scientific Abstracts, PASCAL, Chemical Abstracts, ENCOMPLIT, ENCOMPLIT2, ENERGY, Compendex*

### Abone Koşulları:

Yıllık abone bedeli 100,00 TL'dir.

### Subscription

Annual subscription rate is 100,00 TL. All subscription inquiries should be made to the correspondence address.

### Banka Hesap No:

Türkiye İş Bankası Meşrutiyet Şubesi:  
IBAN: TR43 0006 4000 0014 2130 008120

T.C. Ziraat Bankası Kızılay Şubesi:  
IBAN: TR19 0001 0006 8539 0090 315001

Posta Çeki Hesap No: 86665

### By bank transfer to (USD account)

Türkiye İş Bankası Meşrutiyet Branch,  
Kızılay - Ankara  
Swift Code : ISBKTRISXXX  
IBAN- TR860006400000242130774805

### By bank transfer to (EURO account)

Türkiye İş Bankası Meşrutiyet Branch,  
Kızılay - Ankara  
Swift Code : ISBKTRISXXX  
IBAN- TR190006400000242130784644

ISSN: 0024-9416

TÜRKİYE 5. ULUSLARARASI  
MADEN MAKİNALARI  
SEMPOZYUMU VE SERGİSİ



1-2 EKİM 2015  
ESKİŞEHİR - TÜRKİYE



TMMOB Maden Mühendisleri Odası Diyarbakır Şube ve Diyarbakır Büyükşehir Belediyesi İşbirliğiyle



**MEZOPOTAMYA**  
Yeraltı Kaynaklarının  
Değerlendirilmesi  
Sempozyumu

8-9 Ekim 2015  
Cegerxwin Kültür Merkezi

web: [www.mezosem.org](http://www.mezosem.org)  
e-mail: [info@mezosem.org](mailto:info@mezosem.org)



TMMOB Maden Mühendisleri Odası  
Diyarbakır Şubesi

Diyarbakır  
Büyükşehir Belediyesi

**3.** TMMOB  
Jeotermal  
Kongresi ve  
Sergisi



14-15 EKİM 2015  
BİLKENT OTEL ANKARA  
[www.jeotermalkongresi.org](http://www.jeotermalkongresi.org)



## YENİÇELTEK KÖMÜR İŞLETMESİ OPTİMUM PANO BOYUTLARININ TANIMLANMASI

### *DEFINING OPTIMUM PANEL DIMENSIONS of YENİÇELTEK COAL MINE*

Mehmet Hakan ERTÜRK\*  
Ahmet DEMİRCİ\*\*

#### ÖZET

Amasya ili Suluova bölgesinde bulunan Yeniçeltek kömür yatağı, yeryüzünden itibaren 400-500 m arası değişen derinliklerde yer almakta olup görünür, muhtemel ve mümkün bazda yaklaşık 23 milyon ton rezerv arz etmektedir. Kalınlığı 2-12 m. arası değişen bu rezerv, yoğun tektonik değişimlere maruz kalmış olup önemli ölçekte metan gazı içermektedir. Üretim faaliyetlerini uzun ayak yöntemi marifeti ile yürüten Yeniçeltek İşletmesi ile ilgili ayak birim üretim maliyetleri genel hali ile yüksek düzeyde seyretmektedir. Bu çalışma kapsamında yüksek düzeyde seyreden ayak üretim birim maliyetlerinin, pano boyutlarının değiştirilmesine bağlı olarak azaltılabilirliği hususuna yaklaşımlar getirilmiş ve bu vesile ile optimal ayak ve pano uzunluklarının belirlenmesi ile ilgili analizler yapılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Optimizasyon, ayak boyu, pano boyu

#### ABSTRACT

Yeniçeltek Coal field in Suluova Region, Amasya, reserves amounting to 23 million tons overlying 400-500 m beneath the surface. Coal deposit ranging in thickness between 2 and 12 m. was affected by intensive tectonic movements and contains considerable percentage of methane gases. Yeniçeltek Coal Mine extracted by underground longwall mining method has generally high production cost. In this study, the analyses were made by changing face and panel length in order to decrease high level production cost and to determine optimum face and panel length.

**Keywords:** Optimisation, face length, panel dimensions

---

\* Dr. Maden Yük. Müh., Gelişim Mak. Mad. Müh. Ltd. Şti., SİVAS, hakanerturk@nocicept.com  
\*\* Prof.Dr., Cumhuriyet Üniversitesi, Müh. Fak. Maden Müh. Böl., SİVAS

## GİRİŞ

Maden hammadde kaynaklarının üretilmesi, çok genel hali ile en uygun üretim yönteminin seçimi, bu yöntemle ilgili geometrik parametrelerin belirlenmesi, makine-ekipmanın tespiti, anakatlar ve arakatlar arası mesafelerin hesaplanması ve benzeri hususların tasarımı gibi problemlerin çözümünü gerektirerek üretilen ürünlerin ekonomik olmasını, işletmenin rekabet edebilmesini ve çeşitli emniyet koşullarına uyulmasını amaçlamaktadır. Bu kapsamda özellikle kömür madenlerinde uygulanan uzun ayak yönteminin optimizasyonuna dönük bir modelin oluşturulması, gerek planlama faaliyetleri, gerekse uygulama sonuçları açısından fevkalade büyük bir önem taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında Yeniçelttek Linyit İşletmesi için küçük ölçekte dahi olsa optimal geometrik parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiş ve mevcut ekipmanların kullanılma koşullarında suboptimal ayak ve pano uzunlukları tespit edilmiştir. Bu tespitlerde söz konusu olan yaklaşımlar ve modeller, ürünle ilişkisine göre tasnif edilen planlama maliyetleri (direkt hammadde ve malzeme, direkt işçilik ve endirekt giderler) bazına dayandırılmıştır.

## 1. İŞLETME İLE İLGİLİ BİLGİLER

İşletmenin üretim faaliyetlerini tek anakatlı biçimde sürdürdüğü kömür havzası, Amasya ili Suluova ilçesinin kuzeyinde bulunan Merzifon ilçesine bağlı Kayadüzü beldesi Armutlu, Kazanlı ve Çelttek köyleri dolaylarında bulunmaktadır. Kömür havzasının bulunduğu alanın litostratigrafi birimlerini alttan üste doğru Doğdu Formasyonu, Çelttek Formasyonu, Armutlu Formasyonu, Osmanoğlu Formasyonu ve Neojen Çökelleri oluşturur. Santonian-kampanian yaşlı Doğdu Formasyonu gri-beyaz tabakalı kireçtaşları ile temsil edilmektedir. Bu birimi uyumsuz olarak üzerleyen Alt Eosen yaşlı Çelttek Formasyonu; konglomera, kumtaşı, çamurtaşları ve kömürlerden oluşur. Çelttek Formasyonu ile yanaldüşey ilişkili Armutlu Formasyonu (Erken-Orta Eosen) alt düzeylerinde kalın tabakalı kumtaşları (kuvars arenit ve litarenit), çapraz tabakalı kumtaşları, dalgalı tabakalı kumtaşları ve gri-kırmızı çamurtaşlarından meydana gelir. Formasyonun üst düzeyleri ise gri çamurtaşları ile ardalanmalı aglomera, tüfit ve bazaltik-andezitik lav akıntılarında oluşmuştur. Kömür havzasının bulunduğu formasyon ilk defa Blumenthal (1937) tarafından Çelttek Formasyonu olarak adlandırılmıştır. Formasyon, alt-orta seviyelerinde genellikle organik

maddeli gri-boz renkli çamurtaşları (bitümlü şeyl) ve kömürlerle temsil edilir. Çamurtaşları yer yer ince-orta taneli kumtaşı ara seviyeleri içerir. Birimin stratigrafik üst düzeyleri ise tabakalı konglomera, iri taneli kumtaşı ve gri çamurtaşı ardalanmasından oluşur. Formasyon kalınlığı Koç ve Türkmen (2002)'e göre 50 m iken Karayiğit vd. (1996) sondaj verilerine göre 250–300 m arasında değiştiği belirtilmektedir. Yeni Çelttek ocağı kesitinde, kömür damarının alt ve üst seviyeleri (tavan ve taban taşı) gri-boz renkli bol organik maddeli 25 m kalınlığında çamurtaşlarından oluşmaktadır. Bu oluşum bazı seviyelerde laminalı çamurtaşı (bitümlü şeyl), bazı seviyelerde ise masif özellik sunar. Kömür damarının kalınlığı, Kalaylı Tepe ölçülü kesitinde 1,80 m, Armutlu ocağında 1,20-1,50 m iken Yeni Çelttek ocağında 1-15 m arasında değişmekte olup, ortalama 8-10 m kadardır. Kömür sert, parlak ve koyu siyah renklidir. Çelttek Formasyonu'ndaki damarların bulunduğu istifin diğer oluşumlar ile olan ilişkisi ise, bu damarın delta düzlüğü ile ilişkili göl (ponded water) ve bataklıklarda çökeldiğine işaret eder. Karayiğit vd. (1996), Çelttek Formasyonu'na ait kömürlerin petrografik özelliklerini inceleyerek bunların göl ortamında oluştuğunu belirtmişlerdir. Kömür yatağı genelde tabaka halinde ve yatay şekildedir. Tersakan çayı kesimine göre 210–230 m kot farkı vererek monoklinal olarak batıya inmektedir. Tabakalar işletme sahasında genellikle 15–30° ile batı-güneybatıya, kuzeyde kuzeybatıya inmektedir. Tersakan çayının batısında da hemen hemen aynı durum mevcuttur. Güney çevrede 30° ile güneybatıya, eski Çelttek köprüsünün batısındaki çevrede 8–12° ile kuzeybatıya yatımlıdır. Saha faylanma bakımından oldukça hareketli olmasına rağmen kıvrımlanma yönünden oldukça sakinidir. Sahada NW-SE doğrultulu birçok fay mevcuttur. Armutlu köyü civarında birbiri ile kesişen oldukça büyük atımlı faylar bulunmaktadır. Bu faylardan ikisi işletmeyi büyük ölçüde etkilemiştir. Armutlu köyünün güneyinde bulunan Doğdu Formasyonu'nun güney sınırını oluşturan I.fay, güneydoğuya doğru muhtemelen Erken-Orta Eosen örtünün altında da devam etmektedir (Gümüşsu, 1984). Bu fay işletmenin kuzey sınırını oluşturur. Bu fay sonunda volkanik damarlara da rastlanılmıştır. İşletme sahasının güneyinde olan ve Çelttek ile Armutlu Formasyonları'nı yan yana getiren II. fay, işletme koşullarını önemli ölçüde etkiler. Atımı 200–250 m civarında olup güney bölümü çökmüştür. Kömür, Tersakan çayının batı kenarında olup derinliği 417–430 m arasında değişmektedir. Deniz

seviyesinden 115–130 m yüksekliktedir. Sahanın batı kesimlerinde ise yeryüzünden itibaren 480–502 m derinlikte (deniz seviyesinden 190–216 m yükseklikte) bulunmaktadır.

M.T.A. (2010) çalışmasında, Merzifon-Yeni Çelttek bölgesi kömür rezervi aşağıda verildiği gibidir.

Görünür : 2.736.000-ton

Muhtemel : 7.550.000-ton

Mümkün : 12.900.000-ton

Toplam : 23.186.000-ton olarak verilmiştir

Yeniçelttek Linyit İşletmesi özellikle T. Şeker Fabrikaları A.Ş.'nin ihtiyacını karşılamak amacı ile 1955 yılında faaliyetine başlamıştır. 2010 yılına kadar yaklaşık 5,5 milyon ton kömür üretilmiştir. Kömür kalınlığı 2–12 m arasında değişmekte olup bunun üst 3 m lik kısmı alt kısma göre daha kalitelidir. Orta kalitede koklaşabilir özelliğe sahip kömür, sahanın her yerinde aynı kalitede değildir. Kömür kalorisi bazı bölgelerde alt ısıl değer 5000–6000 kcal/kg. civarında iken bazı bölgelerde 2500–3000 kcal/kg. seviyesinde olmaktadır. Kömürün içerdiği kül oranı ise sahanın bazı yerlerinde %20–25 civarında olmasına rağmen; bazı yerlerde %50–55 değerine ulaşmaktadır. Kömür kalitesinde olan bu değişimlere kısa mesafelerde bile rastlamak mümkündür. Kömür sahası ocağın gelişme yönü doğrultusunda (batı-kuzeybatı) derine doğru dalmaktadır. Çalışmaların ilk yıllarında +470 kotunda başlayan üretim günümüzde +100 kotlarında sürdürülmektedir. İşletmede üretimin tamamı yeraltı üretim faaliyetlerinden sağlanmaktadır. Sahada çok sayıda tektonik arıza mevcuttur. Buna ilaveten kömür yapı itibari ile metan içerikli ve kendiliğinden yanmaya çok müsait bir yapı göstermektedir (Yeniçelttek, 2010).

Araştırmaya konu olan ocakta dönümlü göçertmeli uzun ayak yöntemi ile üretim yapılmaktadır. Ayak boyunu sınırlayan etkenlerin başında jeolojik koşullar ile üretim sırasında açığa çıkan metan geliri etkili olmaktadır. Son yıllarda ocakta uygulanan pano boyu 110-120 m ve ayak boyu 60-80 m arasında değişmektedir. İşletmede projelendirmeyi müteakip ayak taban yolları hazırlanmakta ve sonrasında ayak baş yukarısı sürülerek pano oluşturulmaktadır. Hidrolik direklerin ve zincirli konveyörün ayak içinde montajının ardından ayak üretim faaliyetleri başlamaktadır. Pano bitimine 20 m kala ayak terki hazırlıkları yapılarak ayak içerisinde kullanılan zincirli konveyör, hidrolik direkler, basınçlı hava ile elektrik

tesisatları ve diğer ekipmanlar yeni ayağa nakledilmekte ve baraj yapımının ardından ayak faaliyetlerine son verilmektedir.

## 2. PANO BOYUTLARININ BELİRLENMESİNE DÖNÜK MODELLERİN OLUŞTURULMASI

Yeni Çelttek Kömür İşletmesi'nin rekabet edebilmesi için üretim maliyetlerinin minimum düzeyde oluşmasını sağlayacak optimal ayak ve pano uzunluklarının tespiti için göz önüne alınan yerlerine göre maliyetler, aşağıda verildiği gibidir:

a. Pano Giriş Galerisi

b. (Alt) Taban Yolu

c. Üst Taban Yolu

d. Ayak Hazırlığı (Basyukarı)

e. Üretim Faaliyetleri

f. Ayak Terki

g. Pano Kapatma (Baraj Yapımı)

Bu çalışmada işaret edilen maliyet yerlerindeki maliyetler, netice itibariyle panodan üretilebilecek toplam üretime bölüştürülmüştür. Bu şekliyle toplam ve birim maliyetlerin belirlenmesi mümkün olmuştur. Söz konusu toplam ve birim maliyetlerin hesaplanmasında hazırlıklar ve üretim faaliyetleri bir yıl veya daha kısa sürede tamamlanması sebebi ile tüm maliyet yerlerindeki maliyetlerin rakamsal olarak toplanması panonun toplam maliyetini, bu maliyetin panonun toplam üretimine bölünmesi ise üretimin birim maliyetini oluşturmaktadır. Üretimin bir yıldan daha uzun sürmesi durumunda paranın zaman değeri göz önüne alınmalıdır. Değişik geometrik büyüklüklerin döngüsel bir temelde ele alınarak her alternatif yaklaşım için iteratif (artımlı) bir şekilde toplam ve birim maliyetlerin hesaplanması, suboptimal bir çözüm vermektedir. Bu şekilde en düşük birim maliyete yakın bir çözüm söz konusu olmaktadır. Bu yaklaşımlara paralel olarak, gerek galeri tahkimat birimlerinin; gerekse pano tahkimat birimlerinin bir kısmı, başka panolarda değerlendirilmektedir. Benzer durum hidrolik tahkimatlar ve nakliye araçları için de söz konusudur. Burada işaret edilen galeri ve ayak tahkimatlarının sökülmesi ve düzeltilerek başka yerde kullanılması, ilgili giderler düştükten sonra hurda geliri olarak işlemlere dâhil edilmiştir. Hidrolik direklerle nakliye araçlarına özgü giderler ise yatırım kapsamında mütalaa edilmiştir. Bunun yanında yatırım olarak algılanan araç yatırımları amortismanına tabii tutularak statik ve dina-

mik yaklaşımlarla hesaplamalara dâhil edilmiştir. Bu yatırımlara dönük hurda gelirleri de benzer şekilde göz önüne alınmıştır.

Bu değerlendirmeler dahilinde çalışmanın amacına dönük olarak işletmenin uzun ayak uygulaması kapsamında optimum geometrik parametrelerinin (ayak uzunluğu ve pano uzunluğu) tespiti için bilgisayar ortamında çalışan bir ekonomik model oluşturulmuştur. Model alt modellerden oluşmakta ve bu alt modeller kömür işletmesinin büyük hazırlıklarının tamamlanması sonrası yeni ayak hazırlığı kısmından başlayarak ayak terki ne kadar süren tüm faaliyetlerin ekonomik olarak tanımlanmasını içermektedir.

Model içinde madencilik faaliyetlerine dönük analizler yapılmakta ve alt modellerde bu madencilik faaliyetlerinin planlama maliyetleri, uygulanan teknolojiye bağlı olarak matematiksel fonksiyonlar şeklinde ifade edilmektedir. Modelde maliyet fonksiyonları ile gerçek ocak koşulları temsil edilmeye çalışılmıştır. Model ana nakliye yollarından itibaren yeni pano oluşturabilmek için yapılan hazırlık, üst ve alt taban yollarının hazırlanması, ayak başyukarı hazırlanması, üretim faaliyetleri (ayak çalışması), ayak terki ve baraj yapımı ana baslıkları altında alt modellere ayrılmaktadır. Ayrıca modelde “değerler”\* ismi ile anılan bir bölüm bulunmaktadır. “Değerler” bölümünde işçilik, malzeme, enerji vb. birim fiyatları bulunmakta ve kullanıcı tarafından birim fiyatlarda değişiklik olduğunda güncelleme yapılabilmektedir. Bunların yanı sıra, alt modellerin maliyet hesaplamalarında kullanılan ilişkiler de “değerler” kısmında yer almaktadır. Bu kısmın münferit olarak oluşturulmasının temeli, tüm alt modeller tarafından hesaplamada ihtiyaç duyulan değerlerin kullanılabilmesinin sağlanması ve birim fiyatlarda oluşacak değişikliklerin bu kısımdan alınarak programın güncellenebilmesidir. Her bir bölümde iş ile ilgili istihdam edilen işçi sayıları, çalışma süreleri, kullanılan ekipmanlar, tahkimat, nakliyat ile havalandırma için gerekli ekipmanları kurma ve sökme süreleri (montaj-demontaj) dolayısı ile maliyetleri ve malzeme

maliyetleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Her bölümün alt kısmında maliyetler, türlerine göre tespit edilmiştir (Ertürk, 2013).

### 3. MODELLERİN ITERATİF (ARTIMLI) ESASLI UYGULANMASI VE OPTIMUM BOYUTLAR

Ekonomik model içerisinde kömür üretim faaliyetleri için geliştirilen modellerden elde edilen sonuçlara dönük genel bir değerlendirmenin yapılabilmesi için, “Ayak Uzunluğu” sırası ile 50 m, 60 m, 70 m ve 80 m artımlı olacak şekilde farklı alternatif ayak uzunluklarına; pano boyu (pano boyu=taban yolu uzunluğu) 40 m den 600 m e kadar (örneğin 40 m, 60m, 80m, ...600m, v.b. 20 m artarak) pano boyuna yapılandırılarak her bir artırım için ayrı maliyet çizelgeleri geliştirilmiştir. Çizelgelerin değerlendirilmesi sonucunda Çizelge 1’de verilen farklı ayak uzunlukları bazında değişken pano uzunluğu (x) için “Toplam Maliyet” fonksiyonları elde edilmiştir.

Bu denklemlerde ayak uzunlukları sabit tutularak farklı pano boyları denklemlerde yerine konularak farklı pano boylarına göre toplam maliyetler hesaplanmıştır. Bunu müteakiben hesaplanan bu maliyet değeri işletilebilir kömür hacmine bölünerek 1 m<sup>3</sup> kömürün kazılabilmesi için gerekli birim maliyetler bulunmuştur. İşletilebilir pano rezervi, sabit tutulan ayak uzunluğu (örneğin 50 m), pano boyu ve kömür kalınlığının (2,2 m) çarpımı ile bulunmuştur. Hesaplamalarda, pano boyu 20 m eksik alınmıştır, çünkü ayak terkinde tavan taşını desteklemek amacı ile 20 m genişliğinde topuk bırakılmaktadır.

İşletme koşullarına uygun ve uygulanabilir ayak uzunlukları (50, 60, 70 ve 80 m) ile farklı pano boylarının tümü için (40 m ile 600 m arası) birim maliyet (TL/m<sup>3</sup>) değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 1: Alternatif Ayak Uzunlukları İçin “Toplam Maliyet” Fonksiyonları

Ayak Uzunluğu 50 m için Genel Toplam Maliyet (M <sub>50</sub> ) =	2,2252 x <sup>2</sup> + 4079,99 x + 229475,56
Ayak Uzunluğu 60 m için Genel Toplam Maliyet (M <sub>60</sub> ) =	2,225 x <sup>2</sup> + 4.399,34 x + 277.249,66
Ayak Uzunluğu 70 m için Genel Toplam Maliyet (M <sub>70</sub> ) =	2,1063 x <sup>2</sup> + 4925,14 x + 319602,15
Ayak Uzunluğu 80 m için Genel Toplam Maliyet (M <sub>80</sub> ) =	2,1136 x <sup>2</sup> + 5248,92 x + 366633,73

Çizelge 2: Ayak Uzunluğu-Pano Boyu-Birim Maliyet (TL/m<sup>3</sup>) Çizelgesi

Pano Boyu (m)	Ayak uzunluğu (m)			
	50	60	70	80
40	183,38	173,02	168,82	164,76
60	111,24	104,02	101,09	97,89
80	87,47	81,24	78,69	75,76
100	75,79	70,02	67,63	64,82
120	68,94	63,43	61,10	58,35
140	64,51	59,14	56,84	54,12
160	61,46	56,17	53,88	51,16
180	59,27	54,04	51,72	49,00
200	57,30	52,45	50,10	47,38
220	56,13	51,24	48,87	46,13
240	55,24	50,32	47,90	45,15
260	54,57	49,61	47,15	44,37
280	54,07	49,05	46,55	43,75
300	53,69	48,63	46,07	43,25
320	53,42	48,31	45,70	42,85
340	53,24	48,06	45,41	42,54
360	53,12	47,89	45,18	42,28
380	53,06	47,78	45,01	42,08
400	53,05	47,71	44,88	41,93
420	53,08	47,68	44,80	41,82
440	53,15	47,69	44,75	41,74
460	53,25	47,72	44,73	41,69
480	53,37	47,79	44,73	41,66
500	53,52	47,87	44,76	41,66
520	53,69	47,98	44,81	41,68
540	53,87	48,10	44,87	41,71
560	54,08	48,24	44,95	41,76
580	54,29	48,39	45,05	41,82
600	54,52	48,56	45,15	41,90

Çizelge 2'de ayak uzunluklarına karşılık gelen asgari maliyet değerini sağlayan pano boyları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3: Ayak Uzunluklarına Göre Birim Maliyet Tablosunda (Çizelge 2) Asgari Maliyeti Sağlayan Pano Boyları

Ayak Uzunluğu 50 m için Pano Boyu	400,0 m
Ayak Uzunluğu 60 m için Pano Boyu	420,0 m
Ayak Uzunluğu 70 m için Pano Boyu	470,0 m
Ayak Uzunluğu 80 m için Pano Boyu	490,0 m

Çalışmanın ikinci değerlendirme kısmında Çizelge 2 değerleri (pano boyu (m) ile hesaplanan birim maliyetler (TL/m<sup>3</sup>) ile farklı ayak uzunlukları (50 m-Şekil 1, 60 m-Şekil 2, 70 m-Şekil 3 ve 80 m-Şekil 4) için grafik çizilerek polinom denklemleri tanımlanmaya çalışılmıştır.

Ayak uzunluğu 50 m için ikinci dereceden denklem ve grafiği Şekil 1'de verilmiştir.

İkinci derece denkleme göre asgari maliyeti sağlayan pano boyunu hesaplamak için;

$y = 0,0002x^2 - 0,1890x + 89,976$  türevi alındığında,

$$y' = 0,0004x - 0,1890 = 0$$

$$0,0004x = 0,1890$$

Pano uzunluğu  $x = 472,50$  m elde edilir. (Çizelge 3.'e göre 50 m ayak uzunluğu için optimum pano boyu 400 m'dir.)

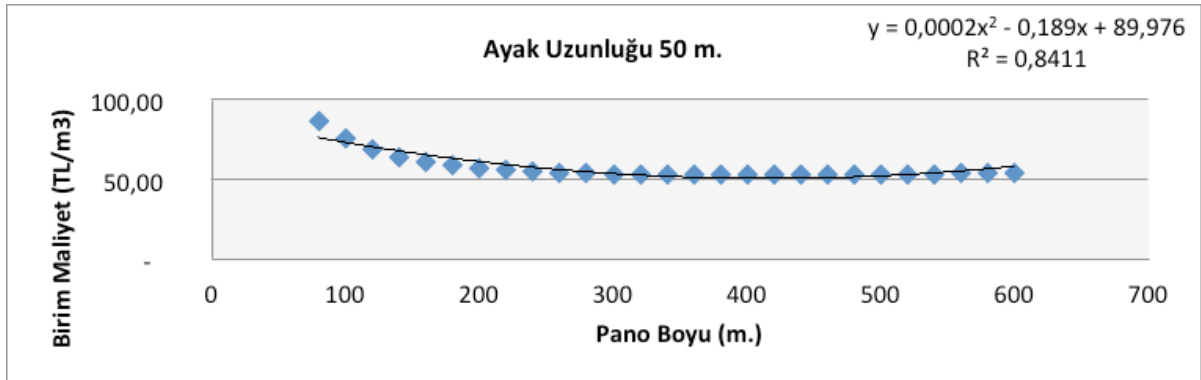
İkinci derece denkleme göre asgari maliyeti sağlayan pano boyunu hesaplamak için;

$y = 0,0002x^2 - 0,1810x + 83,674$  eşitliğinin türevi alındığında,

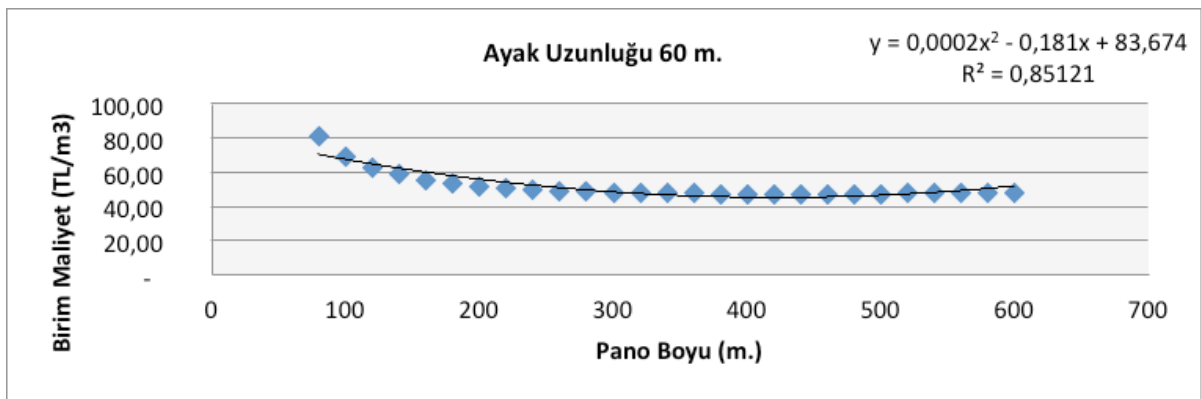
$$y' = 0,0004x - 0,1810 = 0$$

$$0,0004x = 0,1810$$

Buradan pano uzunluğu  $x = 452,50$  m olarak bulunur. (Çizelge 3.'e göre 60 m ayak uzunluğu için optimum pano boyu 420 m'dir.)

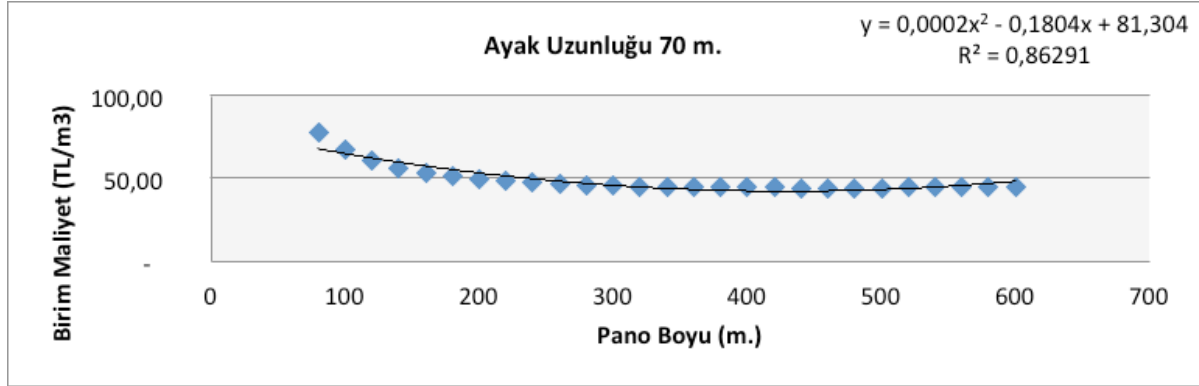


Şekil 1: Ayak Uzunluğu 50 m İçin Pano Boyu (Pano Boyu = Taban Yolu Uzunluğu)-Birim Maliyet Grafiği



Şekil 2: Ayak Uzunluğu 60 m İçin Pano Boyu-Birim Maliyet Grafiği





Şekil 3: Ayak Uzunluğu 70 m İçin Pano Boyu-Birim Maliyet Grafiği

İkinci derece denkleme göre asgari maliyeti sağlayan pano boyunu hesaplamak için;

$y = 0,0002x^2 - 0,1804x + 81,304$  denkleminde hareketle,

$$y' = 0,0004x - 0,1804 = 0$$

$$0,0004x = 0,1804$$

Pano uzunluğu  $x = 451,0$  m olarak tespit edilmiştir. (Çizelge 3'e göre 70 m ayak uzunluğu için optimum pano boyu 470 m'dir.)

Şekil 4'de yer alan ikinci derece denkleme göre asgari maliyeti sağlayan pano boyu aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır;

$y = 0,0002x^2 - 0,1795x + 78,463$  türevi alınarak,

$$y' = 0,0004x - 0,1795 = 0$$

$$0,0004x = 0,1795$$

$x = 448,75$  m (pano uzunluğu). (Çizelge 3'e göre 80 m ayak uzunluğu için optimum pano boyu 490 m'dir.)

Farklı ayak uzunluklarına (50, 60, 70 ve 80 m) göre fonksiyon türevleri alınarak hesaplanan asgari maliyeti sağlayan pano boyu Çizelge 4.'de verilmiştir.

Çizelge 4: Ayak Uzunluklarına Göre Fonksiyon Türevleri ile Hesaplanan Asgari Maliyeti Sağlayan Pano Boyu

Ayak Uzunluğu 50 m için Pano Boyu	472,50 m
Ayak Uzunluğu 60 m için Pano Boyu	452,50 m
Ayak Uzunluğu 70 m için Pano Boyu	451,00 m
Ayak Uzunluğu 80 m için Pano Boyu	448,75 m

Çizelge 3'de 50 m ayak uzunluğu için optimum pano boyu olarak belirtilen 400 m ve Çizelge 4'de 50 m ayak uzunluğu olarak belirtilen 472,5 m Çizelge 1'de verilen formülde değerler yerine konulduğunda, panonun toplam üretim maliyetleri aşağıdaki gibi elde edilir.

$$Y_{50} = 2,2252x^2 + 4079,99x + 229475,56$$

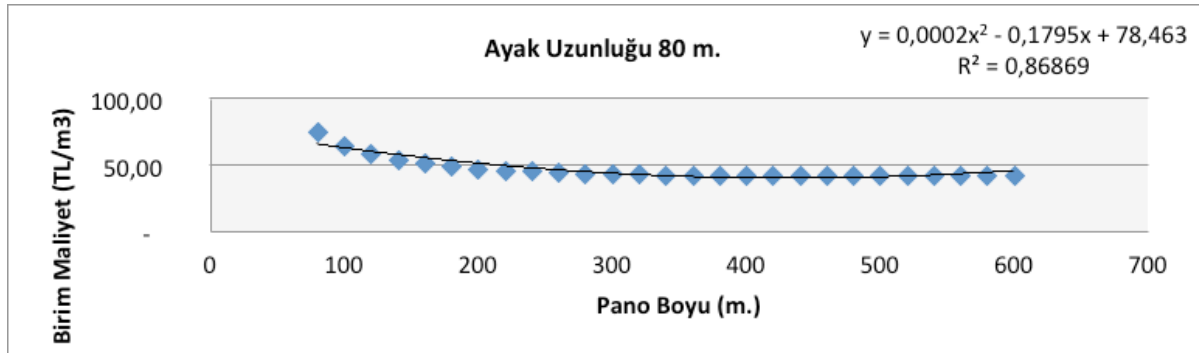
$$Y_{50}(a) = 2,2258(400)^2 + 4079,99(400) + 229475,56$$

$$Y_{50}(a) = 2.217.503,56.-TL$$

$$Y_{50}(b) = 2,2258(472)^2 + 4079,99(472) + 229475,56$$

$$Y_{50}(b) = 2.654.018,00.-TL$$

Ayak uzunluğu 50 m ve pano boyu 400 m pano boyu için toplam maliyet 2.217.503,56.-TL ve 472,5 m pano boyu için toplam maliyet 2.654.018,00.-TL'dir. Aynı geometri ile kazılacak pano rezervi ise (üretim kayıpları hariç);



Şekil 4: Ayak Uzunluğu 80 m İçin Pano Boyu-Birim Maliyet Grafiği

Pano Rezervi (m<sup>3</sup>)= Ayak Uzunluğu (m) \* (Pano Boyu-Topuk Genişliği)(m)\* Dilim Kalınlığı (m) ilişkisi bazında,

$$PR_{50}(a) = 50 \text{ m} * (400-20) \text{ m} * 2,2 \text{ m}$$

$$PR_{50}(a) = 41.800,00 \text{ m}^3 \text{ ve}$$

$$PR_{50}(b) = 50 \text{ m} * (472,5-20) \text{ m} * 2,2 \text{ m}$$

$$PR_{50}(b) = 49.775,00 \text{ m}^3 \text{ olarak tespit edilmiştir.}$$

Ayak Uzunluğu 50 m, Pano Boyu 400,00 m ve 472,5 m için

Toplam maliyetin pano rezervine (yerinde) oranı=  $(Y/PR)_{50}$

$$(Y/PR)_{50}(a) = 2.217.503,56/41.800,00 \\ = 53,05 \text{ TL/m}^3 \text{ d\u00fcr.}$$

$$(Y/PR)_{50}(b) = 2.654.018,00/49.775,00 \\ = 53,32 \text{ TL/m}^3 \text{ d\u00fcr.}$$

Aynı işlem benzer şekilde sırası ile 60, 70, ve 80 m ayak uzunluğu için bu ayak boyları için Çizelge 3'de verilen optimum pano boyları ile Çizelge 4'de verilen asgari maliyeti sağlayan değerler Çizelge 1'de verilen ilgili toplam maliyet fonksiyonunda yerine konularak elde edilen birim maliyet değerleri ayrı ayrı hesaplanarak toplu halde Çizelge 5'de verilmiştir. Çizelge 5'de verilen değerler incelendiğinde her iki yöntemle hesaplanan birim maliyet değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, ayak uzunluğu ile birim maliyet arasında ters ilişki olduğu ve belirli bir sınıra kadar ayak uzunluğu arttıkça birim maliyet değeri düşmektedir.

Çizelge 5: Ayak Uzunluğu-Pano Boyu-Birim Maliyet Sonuçları

Ayak Uzun. (m)	Pano Boyu (m)	Birim Mal.(TL/m <sup>3</sup> )
50	400	53,05
50	472	53,32
60	420	47,68
60	452	47,70
70	470	44,73
70	451	44,73
80	490	41,66
80	448	41,71

Mevcut koşulların optimizasyonu sonucunda

- Optimum ayak uzunluğu = 80 m

- Uygulanabilir optimum pano uzunluğu = 200 m (47,38 TL/ m<sup>3</sup>)

- Optimum pano uzunluğu = 490 m (41,66 TL/ m<sup>3</sup>)'dir.

## SONUÇ

Bu araştırma kapsamında yarı mekanize uzun ayak işletme yöntemi uygulanan Yeniçeltek Linyit İşletmesi için geliştirilmiş olan maliyet modelleri (hazırlık, alt-üst taban yolu, başyukarı hazırlık, üretim, ayak terki ve baraj yapımı maliyet modelleri) çözümlendiğinde saha için suboptimal ayak uzunluğu 80 m, pano uzunluğu ise 490 m olarak tespit edilmiştir. Ancak sahanın ölçüleri ve teknik yapı nazarı dikkate alındığında bu ölçülerin 80 m \* 200 m olarak uygulanması uygun görülmektedir. Bu sonuçla elde edilen minimum maliyetler 47,38 TL/m<sup>3</sup> (36,48 TL/ton) mertebesinde seyredecektir. Bu büyüklük, mevcut maliyetlerle mukayese edildiğinde % 29 tasarrufa işaret etmektedir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, suboptimal ölçekte minimum üretim maliyetlerini sağlayacak niteliktedir. Özellikle metan gazının sondaj esaslı yöntemlerle üretim bölgesinden uzaklaştırılması ve üretimin güçlü tahkimatlar ile desteklenmesi ve bu kapsamda ayak uzunluğu ve pano boyunun artırılması ve bununla bağlantılı teknolojilerin uygulanması, üretim maliyetlerinin minimum düzeyde oluşmasını sağlaması ölçeğinde önemli avantajlar sağlayabilecektir. Buna ilaveten ocak planının yeniden gözden geçirilmesi (yeni giriş-çıkış noktaları ve benzeri) bu hususlara dönük başarıyı ve verimliliği artıracaktır. Bu doğrultuda özellikle emniyet koşullarında belirgin iyileşmelerin sağlanması beklenebilecektir

## KAYNAKLAR

BLUMENTHAL, M., 1937, Kızılırmak ile Yeşilirmak arasındaki mınıtkada bulunan linyit, idrakarbür ve bitümlü şist yatakları, MTA Rap., 164, (yayımlanmamış), Ankara.

ERTÜRK, M.H., 2013; Yeniçeltek Kömür İşletmesi Uzun Ayak İşletme Yöntemi Uygulamalarında Ayak ve Pano Boyutları Optimizasyonu, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, p.271.

GÜMÜŞSU, M., 1984; Amasya İli Çeltek Kömür

Havzası'nın Jeolojisi ve Kömür Potansiyelinin Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, Doktora Tezi, 80 sayfa (yayınlanmamış).

KOÇ, T., ve TÜRKMEN, İ., 2002; Suluova (Amasya) Kuzeyindeki Kömürlü Eosen Çökellerinin Sedimentolojik Özellikleri, H.Ü. Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni, 26, pp: 101-117.

KARAYİĞİT, A., ERİŞ, E., and CİCİOĞLU, E., 1996, Coal Geology, Chemical and Petrographical Characteristics and Implications for Coalbed Methane Development Subbituminous Coals from Sorgun and Suluova Eocene Basins in Turkey. Coalbed

Methane and Coal Geology, R.A., Gayer and I.Harris (eds.) Geology Society of London, Special Publication, 109, 325-338.

M.T.A., 2010, Türkiye Maden Potansiyeli-Amasya, M.T.A.,

YENİÇELTEK KÖMÜR ve MADENCİLİK A.Ş., 1998-2010; Faaliyet Raporları, Yayınlanmamış, Amasya.

# 7. ULUSAL KIRMATAŞ SEMPOZYUMU

Agrega (Beton, Asfalt), Çimento  
Hammaddeleri Madenciliği

5-6 Mart 2015, İstanbul



#### ÖNEMLİ TARİHLER

25 Eylül 2014 Bildiri özetleri için son teslim tarihi  
17 Ekim 2014 Yazarlara özet kabul bildirim tarihi  
15 Aralık 2014 Tam metin bildirimler için son teslim tarihi

#### İLETİŞİM

TMMOB Maden Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi  
Büyükdere Cad. Çınar Apt. No:95 K:3 D:31  
Beşiktaş/İstanbul  
Tel: 0212 356 7410 Faks: 0212 356 7412  
E-mail: kirmatas7@kineulas.org  
Web: www.kirmatas.org



TMMOB  
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI  
İSTANBUL ŞUBESİ

# 9. ULUSLARARASI ENDÜSTRİYEL HAMMADDELER SEMPZYUMU



14 - 15 MAYIS 2015  
İZMİR ENTERNASYONEL FUAR ALANI



TMMOB  
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI  
İZMİR ŞUBESİ

[www.indmim.org](http://www.indmim.org)



DÜZCE ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

## 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

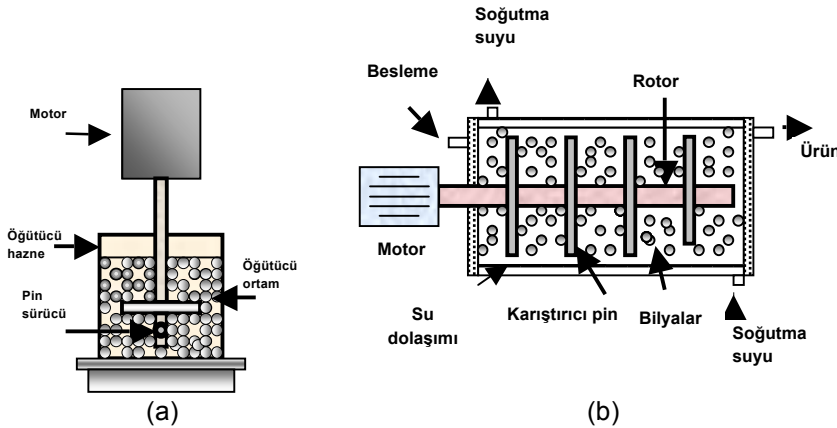
\* Doç.Dr., Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., NİĞDE, otoraman@nigde.edu.tr

## 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 Schwedes, 2007). Bu değirmenler öğütülecek taneleri içeren palp ve öğütücü bilya ile doldurulan dik veya yatay silindir haznedan (Şekil 1) oluşmaktadır. Öğütücü bilya ile doldurulan dik veya yatay silindir haznedan (Şekil 1) oluşmaktadır. Öğütücü bilya ile doldurulan dik veya yatay silindir haznedan (Şekil 1) oluşmaktadır.



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

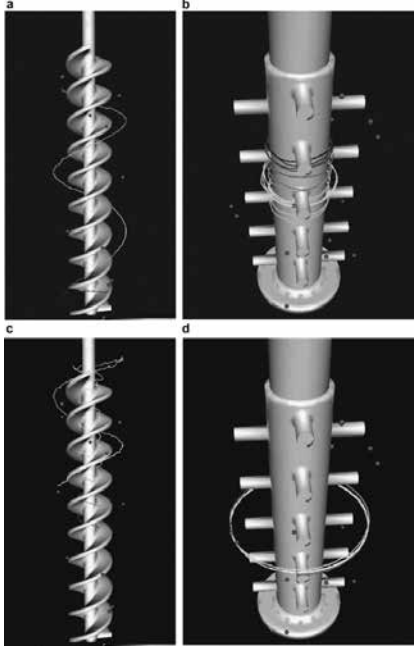
işlem adımını oluşturmaktadır. Sadece yaş işlem göz önüne alındığında karıştırılmalı bilyalı değirmenler mikron, mikron-altı ve nano boyutta tane üretiminde en çok kullanılan öğütücülerdir. Çok ince taneler, malzemenin kimyasal reaksiyonlarla sentezlendiği "aşağıdan-yukarıya" yaklaşımıyla da üretilebilir, 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).



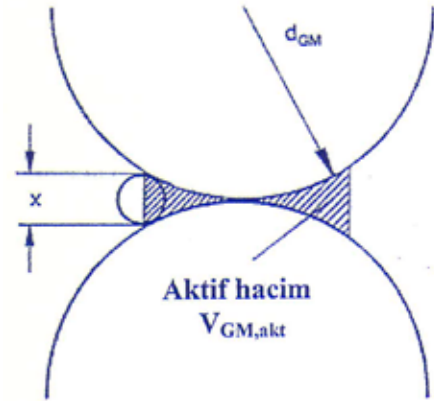
Şekil 2. DEM Simulasyonu ile Karıştırmalı Bilyalı Değirmenlerde Tanelerin İzlediği Yollar: a) ve c) Diskli (kule) Değirmen b) ve d) Pinli Değirmen (Cleary vd, 2006)

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  $\mu\text{m}$ '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 ( $\rho_{GM}$ ) 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 yapılı 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 ( $\sigma_{CS}$ ), 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 ( $m^3$ )

$\phi_{GM}$  : bilya şarj oranı (-)

$\varepsilon$  : 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.

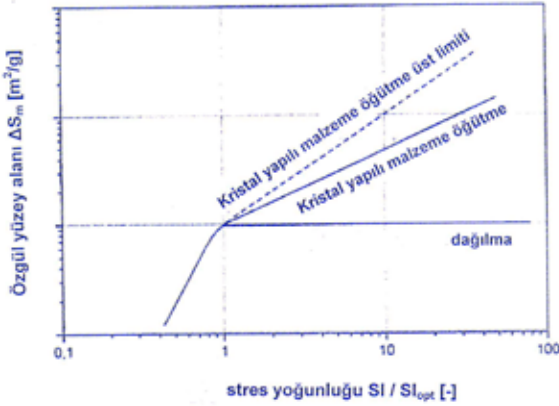
$$SN \cdot SI \propto E_m (E_v) \quad (8)$$

$E_m$  : özgül enerji (kütlesel) (J/kg)

$E_v$  : özgül enerji (hacimsel) (J/m<sup>3</sup>)

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 ( $\Delta S_m$ ) 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.

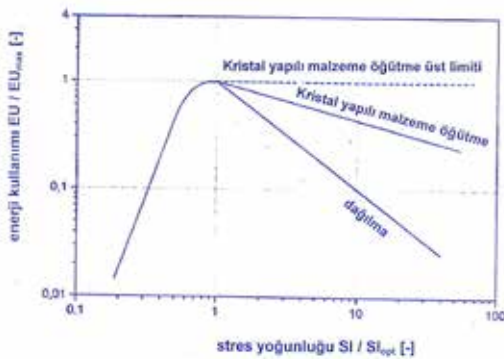


Şekil 4. Görelî Stres Yoğunluğunun ( $SI / SI_{opt}$ ) Fonksiyonu Olarak Özgül Yüzey Alanı ( $m^2/g$ )

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. Görelî Stres Yoğunluğunun ( $SI / SI_{opt}$ ) Fonksiyonu Olarak Görelî Enerji Kullanımı ( $EU / EU_{max}$ )

Tek bir kristal tane strese maruz kalırsa (optimum

stres yoğunluğunun sağ tarafı) ürün inceliği veya özgül yüzeyde görelî artış stres yoğunluğundaki görelî 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 ulaşmıştır. 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  $\text{CaCO}_3$ ’ün teorik öğütme limiti için yaklaşık bir tahmin yapılabilir (Çizelge 1).  $\text{CaCO}_3$  için hesaplanan minimum ayırma mesafesi 17 nm’dir.

Çizelge 1.  $\text{CaCO}_3$  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  $\mu\text{m}$  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)

$\rho$  : 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, çoğunluğu 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  $\mu\text{m}$ ) ve silis ( $d_{50}$ 'si 8  $\mu\text{m}$ ) 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 yardımcılarını (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  $\mu\text{m}$ ) 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  $3 \times 10^4$  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 TiO<sub>2</sub>". *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 CaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, *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.



## KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE ÇOK İNCE YAŞ ÖĞÜTME: BÖLÜM II. PALP REOLOJİSİ VE DURAYLILIK

### *ULTRA FINE WET GRINDING in STIRRED BALL MILL: PART II. SLURRY RHEOLOGY and STABILITY*

Ö.Yusuf TORAMAN\*

#### ÖZET

Mineral endüstrisi, boya, ilaç, kağıt gibi çeşitli sektörlerin çok ince tozlara olan taleplerindeki artış, yaş çok ince öğütmenin giderek artan bir şekilde uygulanmasını sağlamaktadır. Çok ince öğütmede kullanılan değirmenler ise genellikle karıştırmalı bilyalı değirmenlerdir. Bu değirmenlerin temel öğütme mekanizması kayma, baskı ve burulma gerilmelerden oluşmaktadır. Karışımının (tane ve öğütücü ortam) etkin bir şekilde hareketi, öğütme haznesi içindeki akış alanı ile ilişkilidir. Malzemelerin yaş öğütülmesinde palp reolojisinin etkinliği bilinmektedir. Bu yüzden, palp reolojisinin öğütmeye etkisi özellikle önem kazanmaktadır.

Bu derlemede; karıştırmalı bilyalı değirmenle gerçekleştirilen çok ince yaş öğütmede, palp reolojisi ve duraylılık ile ilgili temel prensipler ve yapılan çalışmalar sunulmaktadır.

**Anahtar Sözcükler:** Çok İnce Yaş Öğütme, Karıştırmalı Bilyalı Değirmen, Palp Reolojisi, Duraylılık

#### ABSTRACT

With an increasing demand for super fine powders for industries, wet ultra fine grinding has been increasingly used in various fields, such as minerals, ceramic materials, pigments, pharmaceuticals and paper-making. Most of the mills used in ultra fine grinding are stirred ball mills. The basic grinding mechanisms in stirred mills are dependent on shear, compressional and torsional stresses. The effective motion of the mixture (particles and grinding media) is much related to the flow field in the grinding chamber. It has been known that slurry rheology affects the wet milling of materials. Therefore, the effect of the slurry rheology to the milling becomes of particular importance.

The aim of this review is to present main principles and some previous work with respect to the slurry rheology and stability in ultra fine wet grinding with stirred ball milling.

**Keywords:** Ultra Fine Wet Grinding, Stirred Ball Mill, Slurry Rheology, Stability

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

## GİRİŞ

Reoloji bir sıvının kuvvet altında nasıl aktığını ve deforme olduğunu gösterir. Mineral palpının reolojik davranışı ise oldukça karmaşık olup, bu davranışı açıklayan tek bir parametre yoktur. Palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri (katı yoğunluğu, tane boyutu ve dağılımı, tane şekli, pH, kayma hızı, palp sıcaklığı ve dağıtıcı kimyasal ilavesi gibi) tanenin yüzey özelliklerinde değişime sebep olduğundan palp reolojisinden etkilenmektedir. Öte yandan, palpın reolojik davranışı optimize edilerek; enerji tüketiminde azalma, enerji verimliliğinde ve kapasitede artış sağlanabilmektedir (Ohenoja, 2014). Palp duraylılığında optimum dağıtıcı kimyasal miktarını belirlemek ve palpın topaklanıp topaklanmadığına ilişkin bilgileri elde etmek üzere reolojik ölçümler yapılmaktadır. Reolojik ölçümler palpın kayma gerilmesi değerini tespit etmek için kullanılabilir. Palp reolojisinin belirlenmesi, zeta potansiyelinin ölçülmesi ile de mümkün olabilmektedir (Bernhardt vd, 1999).

Bu çalışmada; karıştırmalı bilyalı değirmenle gerçekleştirilen yaş çok ince öğütmede, palp reolojisi ve duraylılık ile ilgili temel prensipler ve yapılan çalışmalar sunulmaktadır.

## 1. PALP REOLOJİSİ

Bilindiği gibi reoloji, malzemelerin akışını ve deformasyonunu (şekil değiştirme) inceleyen bir bilim dalıdır (Tanner, 2000). Reolojide prensip olarak kinematik (malzeme akışını ve deformasyonu geometrik bakış açısı ile ele almaktadır), koruma kanunları, kuvvetler, gerilme (stres) ve enerji değişimleri gibi bazı teorik yaklaşımlar mevcuttur. Gerilme, kayma ve zaman arasındaki ilişkiyi esas alan iki türlü akış vardır: Newton tipi (basit) ve Newton tipi olmayan (kompleks) akış. Akışkanlar için önemli bir parametre olan ve "palpın içsel sürtünmesi veya akışkanlık direnci" olarak ifade edilen viskozite ( $\eta$ ) ise şu şekilde tanımlanır:

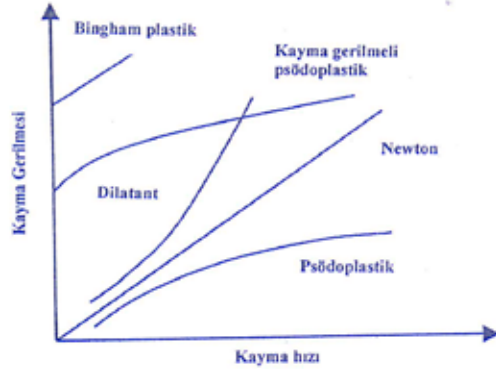
$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

$\tau$  : kayma gerilmesi

$\dot{\gamma}$  : kayma (deformasyonunun değişme) hızı

Newton tipi akışlarda viskozite sabitken (deformasyon hızı ile kayma gerilmesi doğrusal), mineral palpları gibi yarı katılarda gerçekleşen *Newton tipi olmayan* akışlarda viskozite değişken olmaktadır (Wang ve Forsberg, 1995). Zaman bağımsız *Newton tipi olmayan* mineral

palplarının reolojik özellikleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Ancak ince ve konsantr katı palplarda genellikle zamana bağlı *Newton tipi olmayan* akışlar rastlanmaktadır (Papo vd, 2002). Bu akışlar "sabit kayma hızında zamanla viskozitedeki değişim" olarak ifade edilmektedir.



Şekil 1. Zamandan Bağımsız Newton Tipi Olmayan Palplar İçin Kayma Gerilmesi ve Kayma Hızı Arasındaki İlişki (Klimpel, R., 1982)

Zamana bağlı akış türü iki kategoride ele alınabilir: Tiksotropik ve reopektik. Tiksotropik akışta sabit kaymada zamanla viskozitede azalma görülürken, reopektik akışta ise bunun tersi gerçekleşir ve bu yüzden reopektik akışın viskozitesi zamanla artar. Mineral palpının reolojik davranışı, palpteki yığılma (agregasyon) veya taneler arası etkileşim seviyelerinin bir göstergesidir ve palpların taşınmasından, susuzlandırma ve yaş öğütmeye kadar pek çok uygulamada kontrol edilmesi gereken bir değişken olarak değerlendirilmektedir (Muster ve Prestidge, 1995). Ancak, mineral palpının reolojik davranışı oldukça karmaşık olup, bu davranışı açıklayan tek bir parametre yoktur. Palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri tane yüzey özelliklerinde değişime sebep olduğundan palp reolojisinden önemli oranda etkilenirler (He vd, 2004).

Bilindiği gibi, palptaki 1  $\mu$ m altı çok ince taneler viskoziteyi artıran agregat (küme) veya flok oluşturmak üzere birbirlerini *van der Waals* çekim kuvvetleriyle çekerler. Ayrıca; çok ince tane boyutu ve yüksek katı yoğunluğu ile karakterize edilen yaş çok ince öğütmede ürün inceliği öğütme süresiyle arttığından tane yüzey özellikleri sistemde baskın olma eğilimindedir (Bernhardt vd, 1999; Zheng vd, 1997; Gao ve Forsberg, 1993). Taneler arası elektrostatik kuvvetler de topaklanmaya (aglomerasyon) ve yığılmaya sebep olmaktadır (Gregory, 1987). Palpın reolojik davranışı optimize edilerek;

- enerji tüketiminde azalma
- enerji veriminde artış (özellik enerji tüketimi başına özgül yüzey alanı)
- kapasitede artış

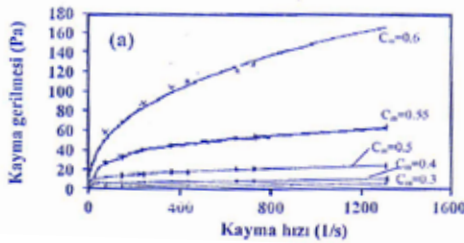
sağlanabilmektedir. Örnek olarak, palpa optimum dağıtıcı kimyasal ilave edilerek kayma gerilmesi hızla düşürülür (hatta ortadan kaldırır) ve bu sayede daha yüksek palp yoğunluklarında çalışma imkanı elde edilir. Karıştırmalı değirmende çok ince öğütmede dağıtıcı kimyasal olmadan ulaşılabilecek katı oranı yaklaşık %50 iken, optimum dağıtıcı ilavesi ile bu oran %80'lere kadar çıkarılabilmektedir (Greenwood vd, 2002).

## 2. PALP REOLOJİSİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Daha önce de belirtildiği gibi, mineral palpının reolojik davranışı oldukça karmaşık olup, bu davranışı açıklayan tek bir parametre yoktur. Tane yüzey özelliklerinde değişime sebep olan, dolayısıyla reolojik davranışları etkileyen palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda açıklanmaktadır.

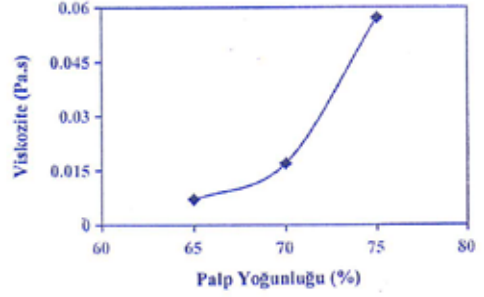
### 2.1. Katı Oranı

Düşük katı oranlarında kayma gerilmesinden bağımsız Newton akış söz konusuysen, konsantrasyonun artmasıyla birlikte kayma hızının azalması ve artan viskoziteyle birlikte kademeli olarak daha güçlü bir "Newton tipi olmayan akış" görülmektedir. Yine katı yoğunluğunun artmasıyla ortalama kayma hızlarının üzerinde belirgin bir psödoplastik özellik görülmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Çeşitli Palp Yoğunluklarının Palp Reolojisine Etkisi ( $c_m$ ; Katı Oranı, Kireçtaşı) (Bernhardt vd, 1999)

Gao ve Forsberg (1993) palp yoğunluğunun %65'ten %75'e artırılmasıyla viskozitenin üssel olarak arttığını (Şekil 3), bu sonucun ister dağıtıcı kimyasal kullanılsın ister kullanılsın değişmediğini diğer araştırmacılar da belirtmiştir (Tangathitkulchai ve Austin, 1988; Velamakanni ve Fuerstenau, 1987).



Şekil 3. Farklı Katı Yoğunluklarında Viskozitedeki Değişim (<30 µm Dolomit, %1.0 Dispex N40)

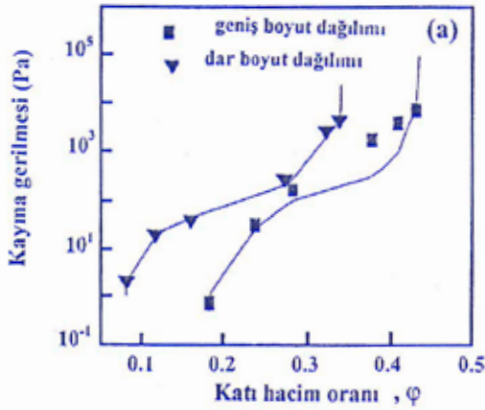
Bernhardt vd. (1999) etkin bir öğütme işlemi ve enerji kullanımı için kireçtaşının katı oranının palp reolojisine etkisini araştırmış, palpın psödoplastik -kayma ile incelenen yani kayma hızı ile viskozitesi azalan- özellik gösteren tipik *Newton tipi olmayan* bir davranış sergilediğini ve her ikisinin de katı konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Öte yandan, enerji kullanımı düşük katı yoğunlukları için enerji tüketiminden neredeyse bağımsızken, yüksek katı oranlarında konsantrasyonun artmasıyla daha düşük enerji tüketimine dönüşmektedir. Düşük özgül enerjili bölgede (veya kısa öğütme süresi) tanelerin sayısı öğütme süresiyle artmakta ve gerilme şartları iyileşerek enerji verimi artmaktadır. Ancak öğütülmüş taneler palp viskozitesini bir noktada öylesine genişletir ki bu taneler hızın azalmasına ve öğütücü ortam bilyanın kinetik enerjisinin artmasına sebep olur. Üstelik daha yüksek katı oranlarında daha erken maksimum değişim gerçekleşir.

Yaklaşık %65'ten düşük katı oranlarında palp zayıf dilatant akış gösterir. Seyreltik yoğunlukta palp içindeki taneler arası mesafe öylesine büyüktür ki kireçtaşı taneleri *van der Waals* kuvvetine karşı koyamaz. Düşük kayma hızlarında taneler birbirlerinin üzerine kaymak için yeterince fırsat bulurlar. Kayma hızı daha da artarsa kayma işlemi çok daha hızlı olur ki taneler artık serbestçe hareket edemez ve katı tanelerin lokal birikmesi palpa "*katı bir sistem gibi*" davranış kazandırır. Katı oranı %70'ten daha fazla ise palp içinde taneleri bir arada tutan güçlü etkileşimler vardır ve içlerinde bir miktar suyu hareketsiz tutan gevşek şekilde istiflenmiş floklar oluşur. Daha yoğun palpta taneler arasındaki mesafe daha az olduğundan tanelerin birbirlerini çekme olasılığı daha yüksektir. Flok oluşturan taneler arasındaki içsel sürtünmeyi yenmek ve akışı yeniden devam ettirmek için palpa belirli kayma gerilmesi üzerinde kayma kuvveti uygulanır. Palp akmaya başlayınca floklar daha küçük akış birimlerine

ayrılır (parçalanır) ve içerisindeki su artan kayma hızı ile serbest kalır. Bu durum palpın akmasına ve viskozitesinin azalmasına sebep olur. Ayrıca, %75 ve üzeri katı oranlarında palp tiksotropik özellikler gösterir. Belirli bir katı yoğunluğunda belli bir kayma hızında palp viskozitesi zamanla azalır (He vd, 2004).

## 2.2. Tane Boyutu ve Boyut Dağılımı

Yang vd. (2001) aynı katı hacim oranında geniş tane boyut dağılıma ( $PSD_{geniş}$ ) sahip  $TiO_2$  palplarının daha dar boyut dağılımına ( $PSD_{dar}$ ) sahip palplara göre daha düşük kayma gerilmesi ve daha düşük viskoziteye sahip olduğunu belirtmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Tane Boyut Dağılım Şeklinin Kayma Gerilmesine Etkisi (Yang vd, 2001)

Taneler arası etkileşimler daha ince taneli palp-larda daha güçlü olmaktadır. Ayrıca, sabit katı oranlarında dar PSD'li malzemede sıkışma verimi düşmekte ve taneler arası boşlukları doldurmak için daha fazla su gerekmektedir (He vd, 2004).

## 2.3. pH Değeri

Yapılan çalışmalar çok ince palplarda (<5 μm, galen ve sfalerit gibi sülfür mineralleri) pH değerinin reolojik davranışları oldukça etkilediğini göstermektedir (Muster ve Prestidge, 1995). Kayma gerilmesinin tanelerin yüzey özelliklerinden dolayı pH değerine bağlı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, çeşitli minerallerin (oksitler, kaolen vb.) izoelektrik noktasına (IEP) yakın pH değerlerinin olduğu bölgede en yüksek kayma gerilmesi değerinin oluştuğu belirtilmektedir. Galen minerali

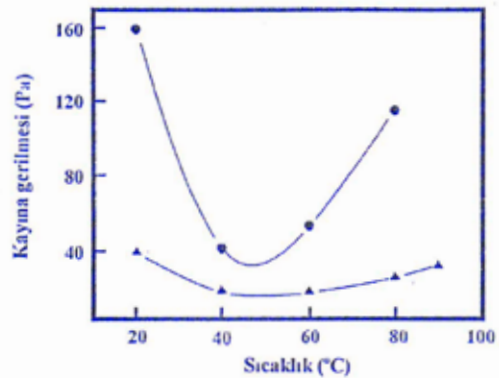
üzerinde yapılan çalışmada ise palpın plastik viskozitesinin pH'ya bağlı olduğu, alüminyum palpları için de pH=7.3-10.8'te benzer sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Zhou vd, 2001). Ancak,  $TiO_2$  ile yapılan bazı çalışmalar ise pH'nın palpın akış şeklini ve böylece viskozitesini değiştirdiğini göstermiştir. Sonuçta pH değerleri veya pH ile diğer faktörler arasındaki etkileşimlerin palp reolojisine etkisinin yeterince açık olmadığı ifade edilmektedir.

## 2.4. Kayma Hızı

Karıştırmalı bilyalı değirmende kayma hızının karıştırma hızı ile yakın bir ilişkisi olduğu, böylece dönüş hızının palpın akış davranışını doğru bir şekilde ortaya koyma ve ticari üretim için uygun veri sağlama bakımından palp reolojisine etkisinin önemli olduğu belirtilmiştir. Ancak, şu anda değirmende gerçek kayma hızını doğru tespit edecek bir metod olmadığı, bu yüzden farklı noktalardaki kayma gerilmesi dağılımının CFD akış dinamiği yöntemi ile belirlenmesi gerektiği belirtilmektedir (Lane, 1999).

## 2.5. Sıcaklık

Palpın görünür viskozitesini ve kayma gerilmesini etkileyen bir diğer faktör sıcaklıktır. Artan sıcaklıkla birlikte viskozite azalmaktadır. Daha düşük sıcaklık aralığında sıcaklığın artması ile kayma gerilmesi azalırken, yüksek sıcaklıkta kayma gerilmesi artar (Şekil 5). Yaş çok ince öğütmede palp sıcaklığı öğütle birlikte belirgin bir şekilde değişmektedir. Örneğin farklı şartlarda 14-60 °C'ye kadar sıcaklık artışı gözlenebilmektedir (Gao ve Forssberg, 1993).



Şekil 5. Farklı Sıcaklıkta Elde Edilen Kayma Gerilmesi Değerleri (Katı Hacim Oranı: ●, 0.282 ve ■, 0.238) (Yang vd, 2001)

## 2.6. Tane Şekli (Kristal Morfolojisi)

Tane şeklinin palpın reolojik davranışına etkisinden literatürde pek bahsedilmemiştir. Sadece Yuan ve Murray (1997) yüksek katı oranında kaolen palplarında bu etkiyi araştırmış, küresel halloysitin daha düşük viskozite sergilediği, bunu sırasıyla tabakamsı kaolinit ve boru şekilli halloysitin takip ettiğini belirtmiştir. Bu sonuçlar tane şeklinin palp reolojisini etkilediğini ortaya koymaktadır. Öte yandan, Racz (2014) karıştırmalı değirmende kireçtaşı tanelerinin yüzey pürüzlülüğünün azaltılması üzerine yaptığı araştırmada, öğütülmüş malzemenin davranışı ve uygulanan prosesin sadece tane boyutu veya yüzey alanından değil aynı zamanda tane şeklinden de etkilendiğini, dar boyut dağılıma sahip kireçtaşı taneleri için farklı öğütme parametreleri uygulanabileceği, ürünle ilgili stres modelinin tane şeklinin tanımlanmasında kullanılabileceği, belli bir şekil elde etmenin belirli bir stres yoğunluğu (SI) seçilerek gerçekleştirilebileceği, ölçüm ve değerlendirme metodu olarak tane şekil parametreleri ile ürünle ilgili stres modelinin temel parametreleri arasında bir ilişki geliştirilebileceği belirtilmiştir.

## 2.7. Dağıtıcı Kimyasal (Dispersant) İlavesi

Öğütme davranışı genelde öğütme prosesi boyunca uygulanan güce ve tüketilen enerji miktarına göre açıklanmaktadır (Choi vd, 2007). Öğütme yardımcısı vb. kimyasalların kullanılması tanelerin topaklanmasını önlediği gibi enerji tüketiminde de azalmaya sebep olmaktadır. Enerji tüketiminde düşüşün sebebi ise daha iri tanelerin bilyalar arasına kolayca girmesi ve ince tanelerden oluşan tabakayla yastıklanma eğiliminden kaynaklanmaktadır (Choi vd, 2010).

Literatürde belirtilen en etkili dağıtıcı kimyasallar şunlardır (Wang ve Forssberg, 1995):

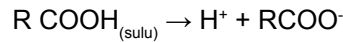
- Polimerler (düşük molekül ağırlıklı ve suda çözünen)
- Anorganik dispersantlar
  1. Sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )
  2. Sodyum metafosfat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )
  3. Sodyum tripolifosfat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )
  4. NaOH veya KOH gibi.

Çizelge 1'de palp reolojisini kontrol etmek için kullanılan polimer esaslı bazı öğütme yardımcıları verilmektedir.

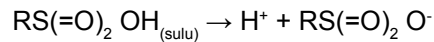
Çizelge 1. Polimer Esaslı Bazı Öğütme Yardımcıları (Klimpel, 1999)

Poliakrilik asit $-\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H}$	Polivinil amin
Polimetalkali asit	Polivinil alkol $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Polifosfatlar	Poliakrilamid $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)$
Polyester sülfonik asit $-\text{RSO}_3\text{H}$	Polioksietilen $-\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$

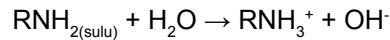
Sulu palplarda genellikle  $-\text{O}-$  ve  $-\text{OH}-$  içeren *iyonik olmayan* dağıtıcılar nispeten pH'ya duyarlıdır ve özellikle nötre yakın tane yüzeyine oldukça etkilidirler. İyonik olmayan dağıtıcı kimyasalların en yaygın olanları karboksilik asitler ve bunların tuzlarıdır. Bu tür organik asitler sulu çözeltide  $\text{pH}=5$  ve üzerinde negatif yüklü karboksilat iyonlarına ayrılırlar (Klimpel, 1999).



Bu yüzden bu tür kimyasallar genellikle  $\text{pH}=5$ 'ten az olduğundan genellikle etkin değildir. Daha düşük pH'larda ise sıklıkla sülfonik asit esaslı dağıtıcılar kullanılır.  $\text{pH} \sim 2$ 'de aşağıdaki gibi iyonlarına ayrılır:



Kasyonik dispersantlar genellikle aminlerdir. Aminler şu şekilde iyonize olurlar:



$\text{pH}=10$  ve üzeri iken iyonize olmaya başlayan bu tür dağıtıcılar pratikte  $\text{pH} 10$ 'un altında uygulanırlar. Yaş çok ince öğütme uygulamalarında uygun kimyasal seçiminde, tanelerin yüzeylerindeki elektrik yükünün türü ve büyüklüğüne ilave olarak, dağıtıcı kimyasalın ürün özellikleri ve enerji tüketimine olan bazı etkilerinin de bilinmesi gerekmektedir (Klimpel, 1999; Zheng vd, 1997). Ayrıca öğütücü ortam olarak özellikle yitriya stabilize zirkonya ( $\text{ZnO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) bilyaların kullanılması durumunda  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 'ün çözelti ile reaksiyonunun ürün kompozisyonlarında belirgin değişikliklere sebep olacağı belirtilmektedir (Lartiges ve Somasundaran, 1992). Dağıtıcı olarak kullanılan uygun viskozite kontrol kimyasallarının tespit edilmesinde aşağıdaki bazı şartların karşılanması gerekmektedir (Wang ve Forssberg, 1995):

- Palp viskozitesine etki etmek için tanelerin yüzeylerine yeterince soğurulmalıdır.
- Kimyasal madde kullanımı ile viskozitenin kontrolü veya düşürülmesi için palp viskozitesi yeteri kadar yüksek olmalıdır.
- Değişen kimyasal derişim, pH değeri, su ka-

litesi ve kayma gerilmesinin bir fonksiyonu olarak daha düşük viskoziteler için uygun olmalıdır.

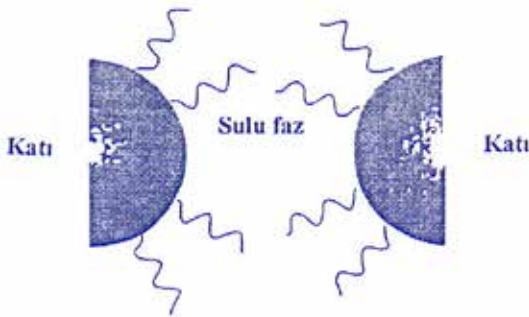
- Kimyasal madde zehirli olmamalı ve bozulmamalıdır.
- Kimyasal madde flotasyon, koyulaştırma ve peletleme gibi işlemleri veya nihai ürün konsantrasyonlarını olumsuz etkilememelidir.
- Kimyasal madde kullanımı öğütme işlemlerinde ekonomik olarak uygun olmalıdır.

### 2.7.1. Dağıtıcı Kimyasalın Etki Mekanizması

Öğütme sıvısı veya dağıtıcı kimyasalların rolü esas olarak palpin kayma gerilmesini tümüyle ortadan kaldırmak veya en aza indirmektir (Klimpel, 1999). Genellikle sulu mineral palplarında taneler arası çekim kuvvetleri şunlardır;

- *van der Waals*
- Elektrostatik ve
- Sterik (polimer esaslı dağıtıcı kullanıldığında)

*van der Waals* çekim kuvvetleri, özellikle 1 µm'den daha ince tane aralığında çok etkilidir. Agregatlar veya floklar oluşturur. Elektrostatik çekim kuvveti, tane yüzeylerindeki elektriksel çift tabakanın oluşması ve tanenin yüzey yükünden kaynaklanan bir kuvvettir. Yüzey yükleri zeta potansiyel değeri ölçülerek belirlenmektedir. Sterik kuvvet ise absorbe olan polimerik moleküllerin taneler arasında yeterince kısa mesafeler olduğunda itme kuvvetleriyle etkisini gösterir (Şekil 6) (Stenkamp ve Berg, 1997).



Şekil 6. Polimer Esaslı Dağıtıcı Kimyasalın Soğurulması İle Tanelerin Sterik Duraylılığı (Klimpel, 1999)

Polimer esaslı dağıtıcılar kullanılarak elektrostatik ve sterik kuvvetler etki edebilir (Velamakanni vd, 1993). Elektrostatik kuvvette tane yüzey yükündeki artış pH değişimiyle veya çok değerlikli

katyon ve anyonların adsoplanmasıyla elde edilebilir. Sterik kuvvetin takviyesi molekül ağırlığı birkaç binden 100.000'e kadar değişen molekül ağırlığındaki;

- Poliakrilamid veya poliakrilat
- Dispex N40

gibi hidrofilik makro-moleküllerle yerine getirilir (Reinisch vd, 2001). Polielektrolitlerle duraylı hale getirilen palplar için henüz yeterli bir teori yoktur ancak palpların davranışı nitel olarak elektrostatik ve sterik etkileşimlerin birlikte etkisi olarak açıklanabilir.

### 2.7.2. Farklı Dağıtıcı Kimyasalların Etkisi

Wang ve Forsberg (1995) tarafından dolomitin karıştırmalı bilyalı değirmende çok ince yaş öğütülmesinde öğütme sıvısı olarak şunlar kullanılmıştır:

- Dispex CP -Kalgon
- TSPOP -DP6-3437
- Dispex N40

Çalışma sonucunda; Dispex N40'ın palpin istenen reolojik özelliklerini elde ederek ve flokülasyonu kontrol ederek öğütme enerji veriminde (m<sup>2</sup>/Wh) en iyi performansı verdiği belirtilmiştir. Zheng ve ark. (1997) ise kireçtaşının çok ince yaş öğütülmesinde aşağıdaki kimyasalları karşılaştırmıştır:

- sodyum hidroksit
- sodyum karbonat
- sodyum oleat
- oleik asit
- poli(akrilik) asit (PAA)

PAA'nın kireçtaşı yüzey özelliklerini değiştirerek bilya ve taneler arasındaki makul bir etkileşimi sağladığı ve tıpkı Dispex N40 gibi enerji verimini artırarak en iyi öğütme sıvısı olduğu tespit edilmiştir.

### 2.7.3. Dağıtıcı Kimyasal Miktarı

Ticari olarak çok çeşitli dağıtıcı kimyasal vardır ancak en uygun kimyasalı ve uygun dozajını belirlemek kolay değildir. Öte yandan, yetersiz miktarda dağıtıcı ilavesi bazı tanelerin elektrostatik köprü mekanizması ile viskoziteyi arttırarak palpi topaklandıracaktır. Aşırı miktarda dağıtıcı ilavesi durumunda ise gereksiz israf yanı sıra palpin du-



raylılığının bozulmasına sebep olacaktır. Tanelerin etrafında elektriksel çift tabakaların sıkışmasıyla sonlanan palpın iyon gerilimini artırabilir ve taneler arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin oran ve büyüklüğünde bir azalma sağlar (Papo vd, 2002; Zhou vd, 2001). Optimum dozajı belirlemek çok ince yaş öğütmede son derece önem taşımaktadır. Gao ve Forssberg (1993) enerji verimi açısından optimum miktarın (%0.5) kayma gerilmesini ortadan kaldırdığını ve sabit bir katı yoğunluğunda taneler ile bilyalar arasında flokülasyon oluşmaksızın çok hassas sürtünme ile palpı mümkün olduğu kadar viskoz yaptığı ve böylelikle yüksek öğütme verimine ulaşıldığı belirtilmektedir. Öte yandan, Bernhardt vd. (1999) sodyum poliakrilat (SPA) ( $C_3H_3NaO_2$ ) konsantrasyonunun kireçtaşının (<10 µm) palp reolojisine etkisini araştırmış ve;

- optimum palp reolojisi için %0.5 SPA ilavesinin yeterli olduğu,
- >%40 katı konsantrasyonlarında palpın psödoplastik akış davranışı gösterdiği ve daha iyi öğütme verimi ve daha ince ürün elde edildiği,
- SPA ilavesinin tanenin negatif yüklerinde artış sağladığı ve böylece kayma gerilmesi azalarak/ortadan kaldırılarak ve uygun reolojik davranışla taneler arası itme kuvvetlerinin arttığı,
- %40 katı oranlarında ise SPA ile daha düşük viskozitede ve bazı tanelerin yaklaşan bilyalar arasında gerilme bölgesinden kurtulabileceği sonuçlarına ulaşmıştır.

Öte yandan, öğütme haznesindeki reolojik davranışlar oldukça karmaşık olup, haznenin farklı noktalarında önemli değişiklikler gösterebilmektedir. Optimum dağıtıcı kimyasal miktarını belirlemek için şu yöntemler uygulanabilir (Greenwood vd, 2002):

- sedimentasyon testleri (*zaman alıcı*)
- adsorbsiyon izotermeleri (*zaman alıcı*)
- reolojik testler
- elektroakustik yöntem

#### 2.7.4. Dağıtıcı Kimyasal İlave Yöntemi

Ürün inceliği öğütme süresi ile artmakta, ancak bu durum palpın kayma gerilmesinin ve görünür viskozitesinin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu ise öğütme inceliğinde belirgin bir azalma, daha

düşük öğütme enerji verimi ve hatta yüksek kayma gerilmesi ve kötü palp akışı dolayısıyla öğütme işleminin durmasına sebep olmaktadır. Periyodik ilave, nihai ürün alınana kadar palp reolojisini optimize eder, ayrıca öğütme hızında artış, özgül enerjide azalma (kWh/t), taneler ile bilyanın darbe ve aşınma için uygun palp viskozitesi sağlar.

#### 2.8. Reolojik Karakterizasyon

Reolojik özellikleri belirlemek, palptaki taneler arası kuvvetler veya flokülasyon seviyesi gösteren ve zamanla periyodik olarak değişen kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiyi ölçmektir. Ancak şarjın (bilya ve palp) değirmen haznesi içindeki hareketi özellikle karıştırmalı bilyalı değirmende oldukça karmaşıktır. Ayrıca, öğütmeyle birlikte mineral tanelerin yüzey özellikleri aşağıdaki sebeplerden dolayı kolayca değişebilmektedir:

- özgül yüzey alanında artış
- yüzey reaktivitesinin artması
- yüksek yüzey enerjilerinden dolayı ince tanelerin çözünmesi
- elektrokimyasal oksidasyon süreciyle kontrol edilebilen heterojen yüzey kimyası

Bu yüzden öğütme işlemi boyunca palp reolojisini doğru tahmin etmek veya ölçmek son derece güçtür.

##### 1. Doğrudan karakterizasyon:

Günümüzde palp reolojisini ölçmek için üç farklı "off-line" ölçüm sistemi uygulanmaktadır:

- Coaxial silindir viskozimetre/reometre
  1. Bohlin Visco
  2. Brookfield viskozimetre
  3. Haake viskozimetre
  4. TA (TA Instruments, Leatherhead, UK)
  5. Debex viskozimetre
- Kapılar tüp viskozimetre/reometre
- Titreşimli küre viskozimetre/reometre
  1. Nametre viskozimetre

Bohlin Visco (Bohlin Reoloji UK Ltd., UK): Boya, gıda ve ilaç başta olmak üzere pek çok alanda yaygın olarak kullanılan bir viskozimetredir. Rotorun dönüş hızını (V, rpm) ve kayma gerilmesi ile ilişkili torku (M, mNm) doğrudan ölçmek su-

retiyle kayma gerilmesi, kayma hızı ve viskozite belirlenmektedir. Viskozimetre “viscosoft” isimli hesaplama programı ile dijital okumaları veya parametre ölçümlerini (kayma hızı, kayma gerilmesi, viskozite, tork) ekrandan göstermektedir.

$$\tau = C_1 M \quad (2)$$

$$\gamma = C_2 M \quad (3)$$

$$\eta_p = \tau / \gamma \quad (4)$$

$\tau$  : kayma hızı (s<sup>-1</sup>)

$\eta_p$  : görünür viskozite (Pas)

$\gamma$  : kayma gerilmesi (Pa)

$C_1$  ve  $C_2$  : ölçüm sistemi ile ilgili sabit

Özellikle tesis ölçeğinde “on-line” ölçüm ve kontroller yapılması konusunda yeterince araştırma bulunmamaktadır. Bunun nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yaş çok ince öğütmede palp reolojisi son derece karmaşıktır ve *tane boyutu ve şekli, sıcaklık, katı oranı, taneler arası kuvvet, bilyanın sertliği ve yoğunluğu ile karıştırma hızı* gibi pek çok faktör etkili olmaktadır.
- Stabil olmayan mineral palpları ölçmek oldukça güçtür.
- Karıştırmalı bilyalı değirmende kayma hızının her noktada kolayca değişebilmesi ve palp akış alanının karmaşıklığı gerçek kayma hızlarını doğru olarak değerlendirmeyi zorlaştırmaktadır.

## II. Dolaylı karakterizasyon:

- Zeta potansiyeli

Pek çok katı/kimyasal katkı sistemler için zeta potansiyeli ( $\zeta$ ) ve görünür viskozite ( $\eta$ ) arasındaki ilişkiyi ortaya koyarak zeta potansiyeli ile palp reolojisinin dolaylı olarak ölçülmesi mümkün olabilmektedir (Bernhardt vd, 1999). Palptaki dispersiyon hali (reolojik davranış) tanelerin yüzeyi ile dış *Helmholtz* düzlemi arasındaki potansiyel farkını gösteren zeta potansiyeli ile yakından ilgilidir. Palpın zeta potansiyeli taneler arasındaki itme kuvvetinin bir göstergesidir. Daha yüksek zeta potansiyeli taneler arasında daha baskın elektrostatik çekim anlamına gelmektedir. Zeta potansiyel izoelektrik noktasına ( $\zeta=0$ ) yaklaştıkça tane topaklanmaya meyillidir (Şekil 7). Tane sürekli bir akışkan (su vb.) içerisine konulduğunda elektriksel çift tabaka gelişir (Klimpel, 1999; Hiemenz ve Rajagopalan, 1977). Yüklü kısımlar dengeye ulaşıncaya kadar katı/sıvı arayüzüne

doğru hareket edeceklerdir. Tane yüzeyindeki yükü doğrudan arttıran iyonlar “*potansiyeli tayin eden iyonlar*”dır (Klimpel, 1999). Potansiyeli tayin eden iyonlar özellikle oksit, sülfür ve mineral palpları için H<sup>+</sup> veya OH<sup>-</sup>’tir. Bu durumda sıvının pH’sındaki yük tane yüzey yükünde değişime sebep olabilir. Ayrıca, belirli bir mineral palpı için zeta potansiyel değeri doğrudan palpın pH değerine bağlıdır. Visko(zi)metre veya reometre ile elde edilen pH-zeta potansiyel ilişkisi palpın reolojik davranışlarını gösterebilir.

## 3. PALP REOLOJİSİNİN MODELLENMESİ

Mineral palpının reolojik modellemesi, test edilen palpın kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki yapısal ilişkileri tanımlayan matematiksel yöntemlerin kullanılmasıdır. Ampirik reolojik modeller aşağıda verilmektedir.

*Power-law modeli* (Somasundaran ve Moudgil, 1988; Klimpel, 1982):

$$\tau = K_p \gamma^{np} \quad (5)$$

*Bingham plastik modeli* (Muster ve Prestidge, 1995; Tangathikulchai, 2002; Prestidge, 1997):

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma \quad (6)$$

*Casson modeli* (Mikulasek vd, 1997; Yang vd, 2001; Zupancic vd, 1998):

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p \cdot \gamma)^{1/2} \quad (7)$$

*Herschel-Bulkley modeli* (Muster ve Prestidge, 1995; Shi ve Nappier-Munn, 2002; Prestidge, 1997):

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot K_h \gamma^{nh} \quad (8)$$

*Sisco modeli* (Turian vd, 1997; Bailey ve Weir, 1998):

$$\tau = \eta_p \gamma + K_s \gamma^{nc} \quad (9)$$

$\tau_0$  : kayma gerilmesi (Pa)

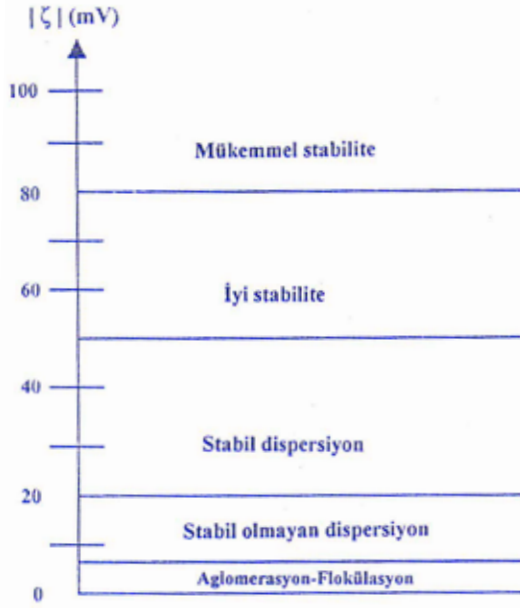
$\tau_B$  : *Bingham* kayma gerilmesi (Pa)

$\eta_p$  : plastik viskozite (Pas)

$\gamma$  : kayma hızı (s<sup>-1</sup>)

$K_p, K_h$  ve  $K_s$  : sabit (zaman boyutu)





Şekil 7. Palp Duraylılığı (Stabilite) ile Zeta Potansiyeli Arasındaki İlişki (Vallar vd, 1999)

#### 4. DURAYLILIK

Daha önce bahsedilen değirmen işletme parametrelerine ilave olarak, öğütme işleminin başarısı *Brownian* hareketinin tanelerin saçınımına neden olması ve koagülasyonu azaltmasından dolayı tane boyutunun azalması (Peukert vd, 2005), özgül yüzey alanının artması ve taneler arasındaki mesafenin azalmasıyla artan tane-tane etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler özellikle 1 µm altı tane boyutunda çok daha belirgin olmaktadır. Bu etkileşimler zayıf akıcılık dolayısıyla öğütme başarısını azaltarak palp reolojisi ve duraylılığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Yüksek viskozite bil-yaların stres enerjisinin azalmasına sebep olur. Aglomerasyon, de-aglomerasyon ve ufalanma arasında bir denge hali de mümkündür.

Özellikle palplarda mikron altı tanelerin saçınık bir fazda tutulması için genellikle *Brownian* hareketi etkili olmaktadır. Ancak saçınık ve kontinü faz arasında belirgin bir yoğunluk farkı varsa daha iri taneler için yerçekimi kuvveti etkili olacaktır. Bu durumda çökme olasılığı yerçekiminin *Brownian* kuvvetlerine oranından tahmin edilebilmektedir (Larson, 1999):

$$a^4 \Delta \rho g / k_B T \quad (10)$$

a : tane yarıçapı

$\Delta \rho$  : saçınık ve kontinü faz arasındaki yoğunluk farkı

g : ivme

$k_B$  : Boltzmann sabiti

T : sıcaklık

Bu oran 1'den büyükse çökme beklenirken, oran 1'den küçükse sistemin stabil olduğunun bir göstergesidir. Ancak, bu eşitlik taneler arasındaki potansiyel etkileşimleri hesaba katmamaktadır. *Brownian* hareketinden dolayı taneler birbirleri ile sürekli olarak çarpışacak ve sonuçta *van der Waals* çekim kuvvetlerinden dolayı aglomera olacaktır. Bu başlangıçtakinden daha iri boyutlu ikincil tanelerin (flok) oluşumuna sebep olacak ve bu yüzden daha büyük bir yerçekimi kuvveti oluşacağından sonuçta tanenin çökmesine sebep olacaktır. Tane-tane etkileşimini azaltmak ve tanelerin agregat oluşturmaması için bariyer oluşturmak gerekmektedir. Bunun için 3 stabilizasyon mekanizması vardır (Şekil 8):

1-Elektrostatik duraylılık

2-Sterik duraylılık

3-Elektrosterik duraylılık



Şekil 8. Palp Duraylılığı İçin Uygulanan Üç Mekanizmanın Basitleştirilmiş Gösterimi: a) elektrostatik, b) sterik ve c) Elektrosterik (Ohenoja, 2014)

İtme kuvvetleri çekim kuvvetine baskın gelirse o zaman duraylı bir sistem halini alır. Elektriksel şarj edilmiş palp DLVO teorisiyle tanımlanabilir. Bu tanıma göre toplam enerji ( $V_T$ ), itme ( $V_R$ ) ve çekme ( $V_A$ ) kuvvetlerinin bir toplamıdır. Bu teori itme kuvvetiyle sonuçlanan enerji bariyeri iki tanenin birbirine yaklaşmasını önler ve taneler bu bariyerin üstesinden gelecek kadar yeterli termal enerjiye ulaşmadıkça birbirine yapışacaktır. Bu potansiyel bariyerin büyüklüğü zeta potansiyelin büyüklüğü ile gösterilebilir. Eğer palptaki bütün taneler yüksek negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahipse, o zaman birbirlerini itme eğiliminde olacaklar ve tanelerin bir araya gelme eğilimleri olmayacaktır. Ancak, taneler düşük zeta potansiyel değerlerine sahipse tanelerin bir araya gelmesini önleyecek itme kuvveti yetersiz kalacak ve topaklanacaktır. Duraylı olan ve ol-

mayan palp arasındaki ayırım çizgisi genellikle +30 veya -30 mV iken, bu limitlerin dışındaki zeta potansiyele sahip taneler duraylı olarak tanımlanmaktadır (ASTM, 1985). Ancak bu tanımlama çoğu kez tanelerin özelliklerine bağlı olmaktadır (Larson, 1999).

#### 4.1. Elektrostatik duraylılık (iyonik yüzey aktif maddeler)

İnorganik tanelerin yüzey potansiyeli çoğunlukla pH'ya bağlıdır ve bu yüzden pH'sı ayarlanmak suretiyle palp duraylı hale getirilebilir. Taneler arasındaki etkileşimler elektrostatik çift tabakadaki yüzey potansiyeli olan zeta potansiyeli ile ölçülebilmektedir. Duraylı bir dispersiyon elde etmek için zeta potansiyeli en az  $\pm 30$  mV olmalıdır (Sentein vd, 2009; Vallar vd, 1999). Sıfır zeta potansiyelde (izoelektrik noktasında, IEP) taneler topaklanmaya meyillidir. Pek çok çalışma, izoelektrik noktasında viskozitenin en yüksek ve bu noktadan uzaklaşan değerler için viskozite değerinin daha düşük olduğunu göstermiştir (Bernhardt vd, 1999; He vd, 2004).

#### 4.2. Sterik duraylılık (iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve polimerler)

Sterik duraylılık, özellikle elektrostatik duraylılığın yeterli olmadığı (yüksek tuz konsantrasyonunda veya apolar organik solventlerde) diğer olası bir mekanizmadır. Bu mekanizma pek çok avantaj sağlamaktadır ve polimer zincirlerin tane yüzeylerine soğurulması ve böylece aglomerasyonun önlenmesi esasına dayanır. Sterik duraylılıkta tanelerin üzerine soğurulan tabakanın "kalınlığı" duraylılığın belirlenmesinde oldukça önemlidir. Gerekli polimer miktarı ise duraylı olacak mineral yüzey alanına bağlıdır. Daha küçük tane boyutu daha yüksek yüzey alanı ve böylece daha geniş polimer alanı demektir. Sterik özellikli bazı stabilizasyon kimyasalları: polietilen oksit (PEO,  $O-CH_2-CH_2$ ) ve polivinil alkol (PVA,  $(C_2H_4O)_x$ )'dir (Moudgil vd, 2002).

#### 4.3. Elektrosterik Duraylılık

- Anyonik polielektrolitler
  1. Poliakrilik asit
  2. Polifosforik asit
- Katyonik polielektrolitler
  1. Polivinil amin
- Uzun zincirli amino asitler

#### 4.4. Duraylılık Ölçümü

Palp duraylılığında kimyasalların optimum miktarı palpın topaklanıp topaklanmadığına ilişkin bilgileri elde etmek için genellikle reolojik olarak ölçülür. Reolojik ölçümler palp için kayma gerilmesi değerini tespit etmek için kullanılabilir (Klimpel, 1999). Karıştırmalı bilyalı değirmende öğütmede palp kayma gerilmesine baktığımızda, değirmenle mümkün olan optimum kapasite palpın mümkün olduğu kadar kalınken ve kayma gerilmesinin oluşmayacağı durumda gerçekleşecektir (Klimpel, 1999). Elektrostatik veya elektrosterik duraylılığın palp reolojisinin dolaylı karakterizasyonu pek çok katı/katkı maddesi sistemleri için geçerli olan zeta potansiyeli ve viskozite arasındaki ilişki olarak, zeta potansiyelinin ölçülmesi ile de mümkündür. (Bernhardt vd, 1999). Ayrıca, tane boyutu ölçümleri de öğütme süresinin fonksiyonu olarak tane boyutunda artış durumunda aglomerasyona ve dolayısıyla zayıf duraylılığa işaret ederek palpın duraylılık seviyesi hakkında bilgi vermektedir.

#### SONUÇLAR

Mineral palpların çoğu Newton tipi olmayan akış özelliği gösterir. Bu tür akışların özelliği ya viskozimetre veya reometre ile doğrudan, ya da zeta potansiyel veya tork ölçümü ile dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Mineral palplarının reolojik davranışı oldukça karmaşık olup, palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (katı yoğunluğu, tane boyutu ve dağılımı, tane şekli, pH, kayma hızı, palp sıcaklığı ve dağıtıcı kimyasal ilavesi gibi) tanenin yüzey özelliklerinde değişime sebep olmasından dolayı palp reolojisinde önemli oranda etkili olmaktadır. Reolojik davranışların optimizasyonu ile kapasite, enerji verimi ve ürün inceliği artırılabilir. Sonuç olarak, çok ince yaş öğütmede; reolojik özellikler, öğütme parametreleri, uygun dağıtıcı kimyasal ilavesi, enerji verimi ve tane boyutu arasındaki ilişkiler çok önemli olmaktadır.

## KAYNAKLAR

- ASTM Standard D 4187-82, Zeta potential of colloids in water and waste water, American Society for Testing and Materials, 1985.
- Bailey, W.J., Weir, I.S., 1998; "Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation", *Journal of Petroleum Science and Eng.*, **21**, 1-13.
- 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.
- Choi, H., Lee, W., Chung, H.S., Choi, W., 2007; "Ultra fine grinding of inorganic powders by stirred ball mill: effect of process parameters on the PSD of ground products and grinding energy efficiency", *Mater. Mater. Int.*, **13(4)**, 353-358.
- Choi, H., Lee, W., Kim, D.U., Kumar, S., Kim, S.S., Chung, H.S., Kim, J.H., Ahn, Y.C., 2010; "Effect of grindings aids on the grinding energy consumed during grinding of calcite in a stirred ball mill", *Minerals Engineering*, **23**, 54-47.
- Gao, M. and Forssberg, E., 1993; "The influence of slurry rheology on ultrafine grinding in a stirred ball mill", 18th International Mineral Processing Congress, Sydney, CA (Conference Article), Australian, pp. 237-244.
- Greenwood, R., Rowson, N., Kingman, S., Brown, G., 2002; "A new method for determining the optimum dispersant concentration in aqueous grinding", *Powder Technology*, **123**, 199-207.
- Gregory, J., 1987, in: Th.F. Tadros (Ed.), *Solid/Liquid Dispersions: Flocculation by Polymers and Polyelectrolytes*, Academic Press, London, Chap. 8.
- He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2004; "Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review", *Powder Technology*, **147**, 94-112.
- 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.
- Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker Marcel, New York, 1997.
- Klimpel, R.R., 1999; "The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control", *Powder Technology*, **105**, 430-435.
- Klimpel, R., 1982; "Laboratory studies of the grinding and rheology of coal-water slurries", *Powder Technology*, **32**, 267-277.
- Lane, G.L., 1999; "CFD modeling of a stirred bead mill for fine grinding", Second International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, Melbourne, Australia, 449-454.
- Lartiges, B. and Somasundaran, P., 1992; "Ultrafine grinding of yttria stabilized zirconia in polyacrylic acid solution", *Sep. Symp. Proc. Comminution- Theory and Practice*, Phoenix, AZ, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, pp. 585-598, Chap. 43.
- Larson, R.G., 1999; *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York.
- Mikulasek, P., Wakemann, R.J., Marchant, J.Q., 1997; "The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions", *Chem. Eng. J.*, **67**, 97-102.
- Moudgil, B.M., Singh, P.K., Adler, J.J., 2002; *Surface Chemistry in Dispersion, Flocculation and Flotation*. In Holmberg K (ed) *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Vol. 1-2, New York, John Wiley and Sons.
- Muster, T.H. and Prestidge, C.A., 1995; "Rheological investigations of sulphide mineral slurries", *Minerals Engineering*, **8**, 1541-1555.
- Ohenoja, K., 2014; *Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>*, Doctoral Thesis, University of Oulu, Finland. 84 p.
- Papo, A., Piani, L., Ricceri, R., 2002; "Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: Rheological characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **201**, 219-230.
- Peukert, W., Schwarzer, H.C., Stenger, F., 2005; "Control of aggregation in production and handling of nanoparticles", *Chem. Eng. Process.*, **44(2)**, 245-252.
- Prestidge, C.S., 1997; "Rheological investigations of galena particle interactions, *Colloids and Surfaces, A, Physicochemical and Eng. Aspects*, **126**, 75-83.
- Racz A., 2014, "Reduction of surface roughness and rounding of limestone particles in a stirred media mill", *Chem. Eng. Technol.*, **37(5)**, 865-872.
- Reinisch, E., Bernhardt, C., Husemann, K., 2001; "The influence of additives during wet ultra-fine grinding in agitator bead mills: Part 1. General principles and experimental", *Ceramic Forum International: Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, **78(3)**, E38-E42.
- Sentein, C., Guizard, B., Giraud, S., Yé, C., Ténégal, F., 2009; "Dispersion and stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions", *J Phys: Conf Ser* **170**.
- Shi, F.N. and Nappier-Munn, T.J., 2002; "Effects of slurry rheology on industrial grinding performance", *Int. J. of Min. Proc.*, **65**, 125-140.
- Somasundaran, P., and Moudgil, B.M. (Eds.), 1988;

- Grinding aids based on slurry rheology control, Reagents in Mineral Technology, Surfactant Science Series, New York, Vo.27, pp. 179-193.
- Stenkamp, V. S. and Berg, J. C. 1997; "The role of long tails in steric stabilization and hydrodynamic layer thickness", *Langmuir*, **13**, 3827-3832.
- Tangsathikulchai, C. and Austin, L.G., 1988; "Rheology of concentrated slurries of particles of natural size distribution produced by grinding", *Powder Technology*, **56**, 293-299.
- Tangathikulchai, C., 2002; "The effect of slurry rheology on fine grinding in a laboratory ball mill", *Int. J. of Min. Proc.*, **1587**, 1-19.
- Tanner, R. I., 2000; *Engineering Rheology*, second ed., Oxford University Press, New York, pp. 1-29.
- Turian, R.M., Ma, T.W., Hsu, F.L.G., Sung, D.J., 1997; "Characterization settling and rheology of concentrated fine particulate mineral slurries", *Powder Technology*, **93**, 219-233.
- Velamakanni, B.V. and Fuerstenau, D.W., 1987; "The influence of polymeric additives on the rheology of dense slurries", *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Elsevier Y. A, Amsterdam, pp. 211-223.
- Vallar, S.D., Houivet, J., El Fallah, D. Kervadec, J.M. Haussonne, 1999; "Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 1017-1021.
- Velamakanni, B. V. and Fuerstenau, D. W., 1993; "The effect of the adsorption of polymeric additives on the wet grinding of minerals: Part 1. Mechanisms of suspension stabilization", *Powder Technology*, **75**, 1-9.
- Yuan, J. and Murray, H. H., 1997; "The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins", *Applied Clay Science*, **12**, 209-219.
- Yang, H.G., Li, C.Z., Gu, H., Fang, T.N., 2001; "Rheological behavior of titanium dioxide suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, **236**, 96-103.
- Wang, Y. and Forsberg, E., 1995; "Dispersants in stirred ball mill grinding", *Kona*, **13**, 67-77.
- Zheng, J., Harris, C. C., Somasundaran, P., 1997; "The effect of additives on stirred media milling of limestone", *Powder Technology*, **91**, 173-179.
- Zhou, Z., Scales, P. J., Boger, D. V., 2001; "Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions", *Chemical Engineering Science*, **56**, 2901-2920.
- Zupancic, A., Lapasin, R., Kristoffersson, A., 1998; "Influence of particle concentration on rheological properties of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions", *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 467-473.

## KROMİT KONSANTRASYON TESİSİ ARTIKLARINDAN MAGNEZYUM SÜLFAT (MgSO<sub>4</sub>) SENTEZİ

### MAGNESIUM SULPHATE (MgSO<sub>4</sub>) SYNTHESIS FROM CHROMITE CONCENTRATION PLANT TAILINGS

Soner TOP\*

Mehmet YILDIRIM\*\*

#### ÖZET

Bu çalışmada, kromit artığının liç çözeltisinden magnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>) sentezlenmesi araştırılmıştır. Öğütmenin ardından, tek aşamalı yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma ile kromitin (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %62,18'i, demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %20,13'ü ve mangan oksit (MnO) içeriğinin ise %62,88'i uzaklaştırılmıştır. Manyetik olmayan kısımdaki magnezyumu kazanmak amacıyla, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile liç işlemleri gerçekleştirilmiş ve katı/sıvı ayrımı ile liç çözeltisi, çözünmeyen katı kısımdan ayrılmıştır. Optimum liç koşullarında yan ürün olarak katı fazda %95,75 SiO<sub>2</sub> tenörüne sahip amorf kuvarsın elde edildiği kimyasal analiz ve XRD analizi sonuçlarından saptanmıştır. Liç çözeltisinin pH'ı magnezyum hidroksit (Mg(OH)<sub>2</sub>) ile artırılarak magnezyum dışında liç çözeltisine geçen safsızlıklar çöktürülmüş ve saflaştırılmış magnezyum sülfat çözeltisi katı/sıvı ayrımı ile kazanılmıştır. XRF ve XRD analizleri ışığında, 90-100 °C'de kontrollü ısıtma ile saflaştırılmış magnezyum sülfat çözeltisinden epsomit mineralinin (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) sentezlendiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Magnezyum Sülfat, Saflaştırılmış Magnezyum Sülfat Çözeltisi, Amorf Kuvars, Manyetik Ayırma.

#### ABSTRACT

In this study, magnesium sulphate (MgSO<sub>4</sub>) synthesis from the leach solution of chromite tailings was researched. After grinding, 62,18% of the chromite (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 20,13% of the iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 62,88% of the manganese oxide (MnO) were removed by single-stage high intensity wet magnetic separation. In order to extract magnesium content in non-magnetic phase, tailings were leached with sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and the leach solution were separated from the residuals which cannot dissolve by filtration. It was detected that solid phase obtained as by-product at optimum conditions was amorphous quartz with 95,75% SiO<sub>2</sub> grade by chemical and XRD analyses. The impurities passing through to the leach solution were precipitated by upgrading the solution pH with magnesium hydroxide (Mg(OH)<sub>2</sub>) and purified magnesium sulphate solution was obtained by solid/liquid separation. In the light of XRF and XRD analyses, it was determined that mineral epsomite (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) was synthesized from the purified magnesium sulphate solution by controlled heating at 90-100 °C.

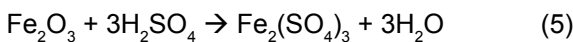
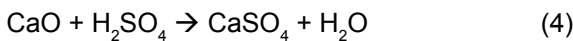
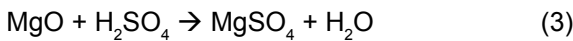
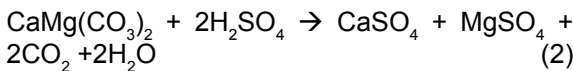
**Key Words:** Magnesium Sulphate, Purified Magnesium Sulphate Solution, Amorphous Quartz, Magnetic Separation.

\* Arş. Gör., Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ADANA, sonficyus@gmail.com

\*\* Prof. Dr., Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ADANA

## GİRİŞ

Magnezyum sülfat, tarım, sağlık ve malzeme endüstrisinin ana hammaddelerinden birisidir (Zengin vd, 2009; Neilsen and Neilsen, 2011; Abdelnabi vd, 2012; Hidjan ve Soegijono, 2012; Dijk vd, 2013). Magnezyum sülfatın en ekonomik üretim yöntemi, manyezit mineralinin ( $MgCO_3$ ) sülfürik asit ile reaksiyonu sonucudur. Dolomit ( $CaMg(CO_3)_2$ ), serpantin ( $Mg_3OH_4Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$ ) ve talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) gibi diğer magnezyum kaynağı minerallerden magnezyumun kazanımı, özütleme (liç) işlemi ile elde edilen çözeltiden sağlanmaktadır. 1 nolu eşitlikte manyezit, 2 nolu eşitlikte dolomit; 3, 4, 5, ve 6 nolu eşitliklerde ise magnezyum kaynağı olabilecek diğer cevherlerde sülfürik asit ile liç işlemi sırasında oluşan başlıca kimyasal reaksiyonlar görülmektedir.



Tüm proseslerde özütleme işleminden sonra elde edilen çözeltide istenmeyen demir, kalsiyum, mangan, alüminyum gibi elementlerin uzaklaştırılması için pH ayarlaması yapılmakta ve çözeltiler saflaştırıldıktan sonra kristalizasyon işlemine uygun hale gelmektedir (Macintire, 1940; Brandenburg, 1943; Ballou ve Hanssen, 2000; Rashad ve Baioumy, 2005; Yıldırım ve Akarsu, 2010; Abou El-Leef vd, 2012).

Serpantin mineralleri;  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  ana çekirdeğine bağlı olarak benzer kompozisyonlarda bulunmakta olup, içerdiği Mg, Fe ve Al oranlarına göre lizardit, krizotil ve antigorit minerallerini kapsamaktadır (Dietrich and Skinner, 1979). Kromit zenginleştirme tesislerinin temel artık içeriği olan serpantin minerallerinden de magnezyum elde edilebilmektedir. Serpantin minerallerinden magnezyum elde edilirken; kromit, manganit gibi safsızlıklar gravite veya manyetik ayırma gibi fiziksel ayırım yöntemleriyle uzaklaştırılarak liç işlemi öncesi magnezyum içeriği artırılır. Bu işlemlerle elde edilebilecek kromit minerali, tesislerde yeniden değerlendirilebilecek tenörlere ulaşabilmektedir. Bu şekilde, fiziksel ayırımı takiben gerçekleştirilen liç aşamasında çözeltiye geçen ve uzaklaştırılması gereken safsızlıkların miktarları

da azaltılmaktadır. Liç aşamasında çözeltiye geçen başlıca safsızlıklar olan Fe, Cr, Mn, Al ve Ni iyonları Mg ve Ca iyonlarına kıyasla daha düşük pH'larda metal hidroksitler şeklinde çökelmekte ve katı/sıvı ayrımı ile magnezyumca zengin liç çözeltisinden uzaklaştırılmaktadır (Ballou ve Hanssen, 2000; Güney vd, 2001).

Liç işlemi sonucu elde edilen katının büyük çoğunluğu amorf kuvarstan oluşmaktadır. Safılığı %95'in üzerinde olan sentetik amorf silika ( $SiO_2$ ) çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Sentetik amorf kuvars başlıca kauçuklarda, araç lastiklerinde ve çeşitli kompozitlerde, dolgu malzemesi ve güçlendirici olarak kullanım alanı bulmaktadır (Demyanova vd, 2009; Rimkevich vd, 2012; Top, 2014). Silisyum, 1958'de uzay endüstrisindeki uygulamalardan bu yana güneş enerjisinden elektrik üretimini kapsayan fotovoltaik (PV) endüstrisinde temel malzeme olmuştur. PV levha üretiminde safsızlıkların ppb (milyarda bir) mertebesinde olması gerektiğinden,  $SiO_2$  içeren hammaddeler elektrik ark fırınlarına ve oradan metalurjik tenördeki silikonu gaz veya sıvı kimyasala (triklorosilan, silan vb.) dönüştüren saflaştırma ve gaz fazında indirgeme için çoklu distilasyon ünitelerine beslenir. Bu proseslerdeki temel sorun B (Bor) ve P (Fosfor) içeriğidir (Khattak vd, 2001; Xakalashve ve Tangstad, 2011).

Bu çalışmada, Adana/Aladağ kromit konsantrasyon tesisi artıklarından magnezyum sülfat kazanımı araştırılmıştır. Adana'daki önemli metalik madenlerden biri olan krom cevherleşmeleri Aladağ ilçesinde yoğunlaşmaktadır. Aladağ-Kızılyüksek ve Yataardıç krom yatağında %5,37  $Cr_2O_3$  tenörlü 198.000.000 ton rezerv bulunmaktadır. Yörede, düşük tenörlü yüksek rezervlere sahip cevherleri işlemek için özel sektörden tesisler kurulmuş ve sayıları günden güne artmaktadır (MTA, 2013). Bölgedeki kromit zenginleştirme tesislerinin 2004-2010 yılları arasındaki artık miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. Artık miktarlarının her yıl arttığı görülmekte olup, son yıllarda çoğu şirketin tesis kapasitesini artırdığı ve birkaç yeni şirketin de bölgede faaliyetlere başladığı bilinmektedir. Şekil 1'de bölgenin en büyük kromit hazırlama tesisine sahip kuruluşunun sahip olduğu 2 şirketin son 10 yıla ait artık miktarları görülmektedir. Ortaya çıkan devasa artık miktarları göz önüne alındığında, boyutu küçültülmüş ve magnezyumca zengin böyle bir kaynağın değerlendirilmesi gerekliliği daha iyi anlaşılmaktadır.

## 1. MATERYAL ve YÖNTEM

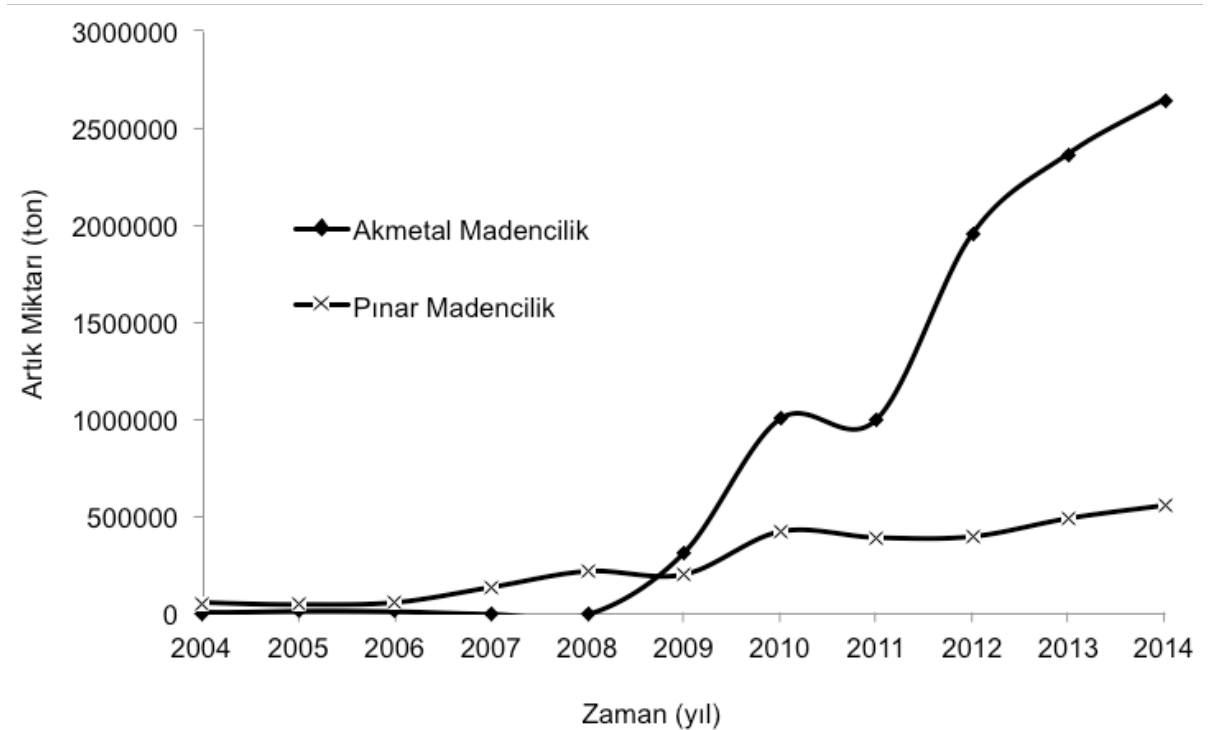
Adana'nın Aladağ İlçesi'ndeki kromit cevheri hazırlama tesislerinin en eskisi olan Pınar Madencilik Turizm A. Ş. ve şu anda en fazla kromit üretimi; dolayısıyla da en fazla kromit konsantrasyon tesisi artığı üreticisi olan Akmetal Madencilik Tic. Ltd. Şti.'ne ait artık sahaları numune alımı için uygun kaynak olarak belirlenmiştir. İri boyuttaki numune artık yığınlarından 1'er metre aralıklarla

yığının üst, yan yüzey ve eteklerinden alınarak biriktirilmiştir.

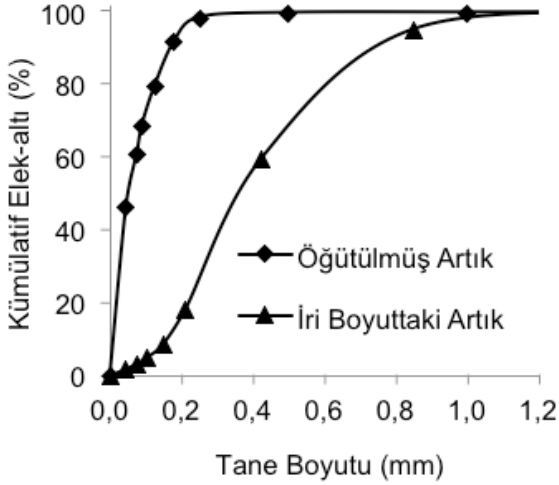
Numune azaltmanın ardından, iri boyuttaki artıklar; 500 g numune ve 11 kg çelik bilyadan oluşan öğütme ortamı kullanılarak, 72 dev/dk dönüş hızında ve 20 dakika boyunca kuru olarak öğütülmüş ve deneylerde kullanılmıştır. Öğütmeden önceki ve sonraki malzeme boyut dağılımı Şekil 2'de görülmektedir.

Çizelge 1. 2004-2010 Yılları Arası Aladağ'daki Kromit Konsantrasyon Tesislerinin Artık Miktarları (MİGEM, 2011).

Şirket İsmi	Yıllara Göre Artık Miktarı (ton)						
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Akmetal	7103	20770	17923	4448	2632	320692	1008000
Pınar	58103	51390	62014	140841	222613	206442	426600
ÇVK	-	-	-	-	-	-	120000
Mikro	72005	57907	131196	87501	130855	114161	125502
Dedeman	1496	26725	4166	40189	82991	97793	62425
Çeltik	25223	11170	1290	4839	26669	9909	24054
Kartopu	4656	2585	893	46932	35830	-	-
Toplam	168586	170547	217482	324750	501590	748997	1766581



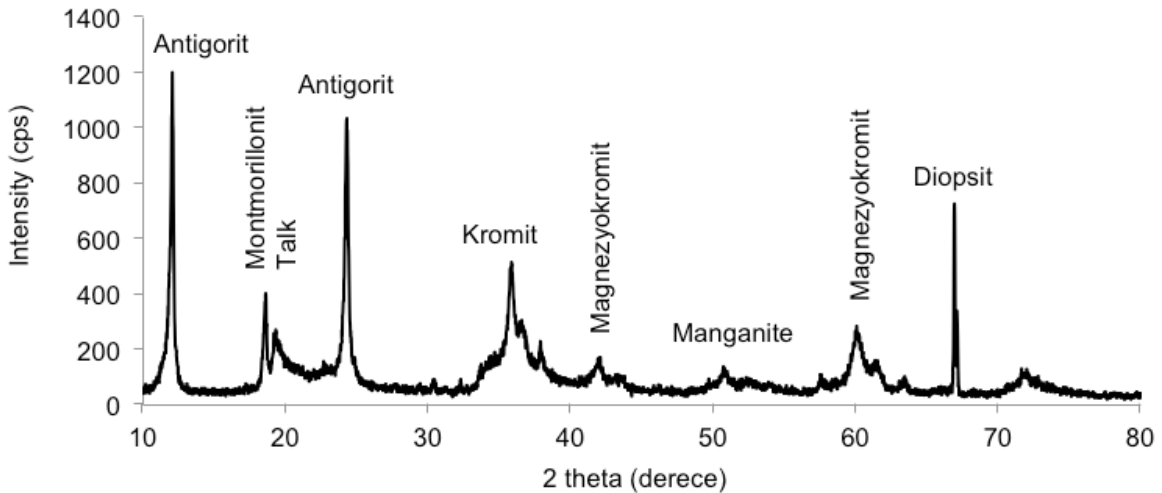
Şekil 1. Aladağ Bölgesi'nin En Önemli Kromit Üreticilerinin Son 10 Yıldaki Artık Miktarı.



Şekil 2. İri Artığın Öğütme Öncesi ve Sonrası Tane Boyut Dağılımı.

Kimyasal analiz sonucu belirlenen içerikler ve kızdırma kaybı değeri Çizelge 2'de gösterilmektedir. Bron vd (1967), serpantinleri zayıf, orta ve kuvvetli şekilde serpantinleşmiş olarak gruplamıştır. Bu sınıflamada kuvvetli serpantinleşmiş kayaların kızdırma kaybının %15 değerinin üstünde olduğu belirtilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan artıkların kızdırma kaybı değerine bakıldığında, artıkların kuvvetli derecede serpantinleşmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Rigaku Minflex II marka X-Ray difraktometre cihazı ile yapılan XRD analizi sonucunda iri artıkların antigorit ( $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), magnezyokromit ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), diopsit ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), montmorillonit ( $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ), talk ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ve manganite ( $\text{MnO.OH}$ ) minerallerini içerdiği saptanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemenin XRD Patterni.

Çizelge 2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Artığın Kimyasal Analiz Sonuçları.

Bileşen	%
$\text{SiO}_2$	38,53
$\text{MgO}$	31,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,03
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3,20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,72
$\text{CaO}$	0,49
$\text{MnO}$	0,36
$\text{NiO}$	0,07
Kızdırma Kaybı	15,58

Boyut küçültmenin ardından yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı yardımıyla artıklardaki manyetik kromit, demir ve mangan içerikleri azaltılmıştır. Manyetik olmayan fraksiyon özütleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen liç çözeltisindeki safsızlıklar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ilavesi ile liç çözeltisinin pH'ı yükseltilerek katı halde çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Katı/sıvı ayırımının ardından saflaştırılmış magnezyum sülfat çözeltisinden kontrollü ısıtma ile magnezyum sülfat sentezlenmiştir (Şekil 4).

Manyetik ayırma işleminde L4-20 WHIMS Eriez yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Kimyasal analizler; EDTA yardımıyla damla titrasyon yöntemiyle veya Perkin Elmer PinAAcle 900 H marka atomik absorpsiyon



spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. XRF analizlerinde Minipal 4-Panalytical marka XRF cihazı kullanılmıştır. Tüm analizlerde analitik tenörde Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar marka kimyasallar ve saf su kullanılırken; deneylerde yine aynı kimyasallar ile Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ndeki musluk suyu kullanılmıştır. Tüm hesaplamalarda, musluk suyunda bulunan içerikler kimyasal analiz sonucu elde edilen değerlerden çıkarılmıştır. Böyle bir analiz yönteminin seçilmesinde, milyonlarca ton kromit konsantrasyon tesisi artığının endüstriyel ölçekte bir magnezyum kazanım tesisi yatırımıyla değerlendirildiğinde böyle bir endüstriyel ölçekteki tesiste saf su kullanılamayacak olması gerçeği göz önünde bulundurulmuştur.

Manyetik ayırma ve liç deneylerinin dizaynında OFAT (one-factor-at-a-time) analizi tercih edilmiştir. Bu yöntemde diğer faktörler (değişkenler) sabit tutulurken; test edilen faktör için bir başlangıç noktası belirlenmekte ve bu faktörün değeri alt veya üst seviyelere yükseltilmekte veya azaltılmaktadır (Montgomery, 2009; Frey ve Wang, 2012). Manyetik ayırma deneylerinde manyetik alan şiddeti; liç deneylerinde liç sıcaklığı ve süresi, farklı seviyelerde değiştirilerek optimum deney koşulları belirlenmiştir.

## 2. BULGULAR

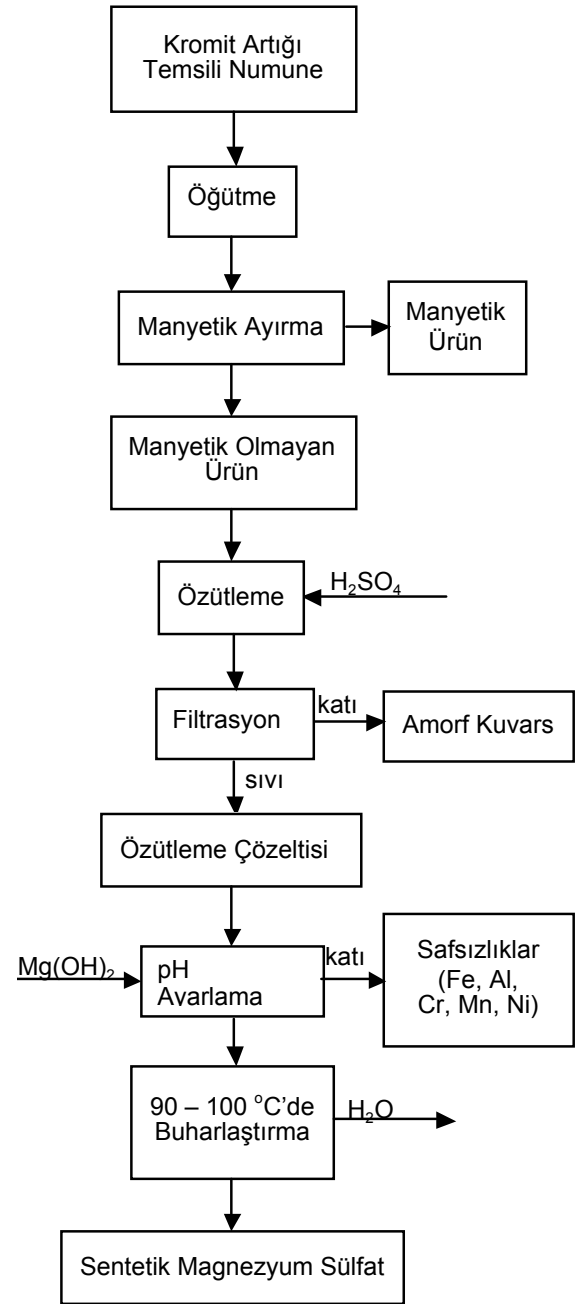
### 2.1. Manyetik Ayırma

Manyetik ayırma deneylerinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırma işlemine etkisi araştırılmıştır (Şekil 5). 10 dakika karıştırma süresi, %20 katı oranı ve 500 dev/dk karıştırma hızı sabit parametreler olarak belirlenmiştir. Belirlenen şartlarda pülp hazırlandıktan sonra yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıya beslenmiş; manyetik olan ve olmayan kısımlar kurutularak tartılmış ve analiz edilmiştir.

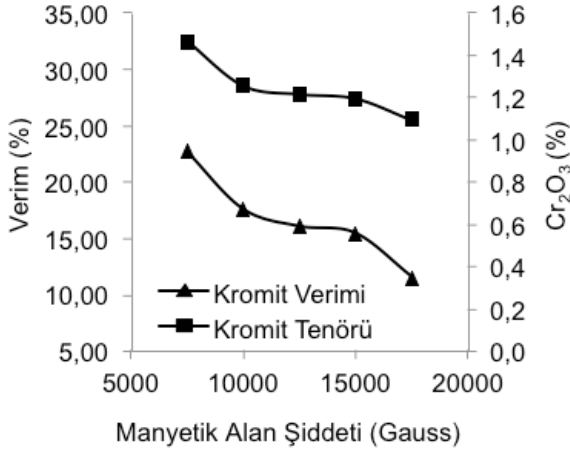
Liç işleminde manyetik olmayan kısım kullanılacağından manyetik olmayan fraksiyondaki manyetik alınganlığı yüksek içerikler ve özellikle de asidik çözeltilerde çözünmek için yüksek sıcaklık ve basınçlar gerektiren kromit içeriği değerlendirilmiştir. Manyetik alan şiddeti arttıkça manyetik olmayan fraksiyonun kromit verimi ve tenörü azalmış ve 10000 Gauss değerinin üstünde neredeyse sabit kalmıştır. Bu nedenle liç işleminde kullanılmak üzere 10000 Gauss manyetik alan şiddeti ile gerçekleştirilen manyetik ayırma

sonucu elde edilen manyetik olmayan malzeme biriktirilmiştir (Çizelge 3).

Kromit ve mangan içerikleri manyetik ayırma sonucu oldukça azaltılırken demir içeriğinde çok yüksek bir giderim gerçekleşmemiştir. Bunun nedeninin; demirin antigorit mineralinin  $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$  kimyasal yapısında bulunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu alan şiddetinde manyetik ayırıcıya beslenen malzemenin ağırlıkça %54,63'ü manyetik olmayan kısımdan alınmıştır. Elde edilen manyetik kısımdaki  $Cr_2O_3$  tenörü ise %5,6 olmuştur.



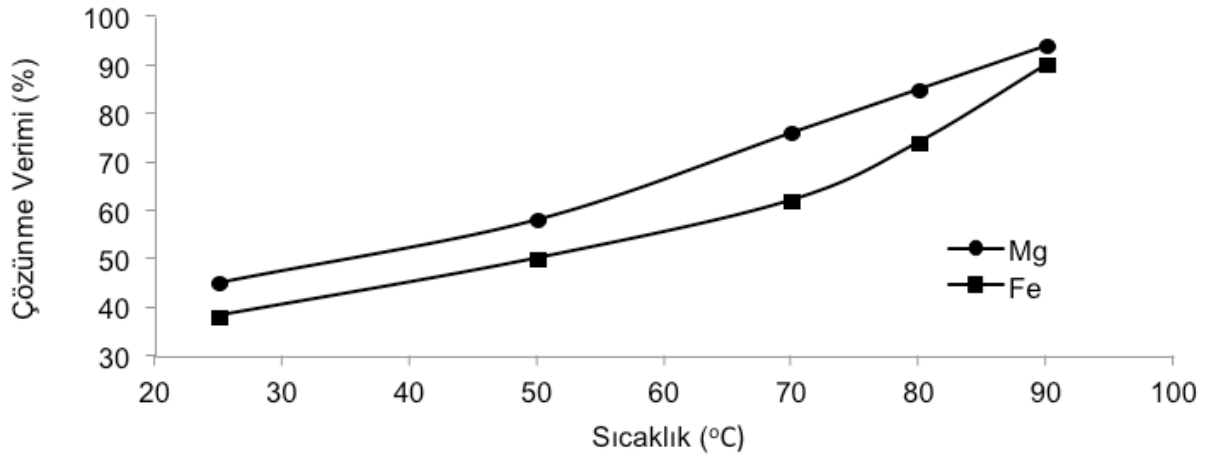
Şekil 4. Deneysel Çalışmanın Akım Şeması.



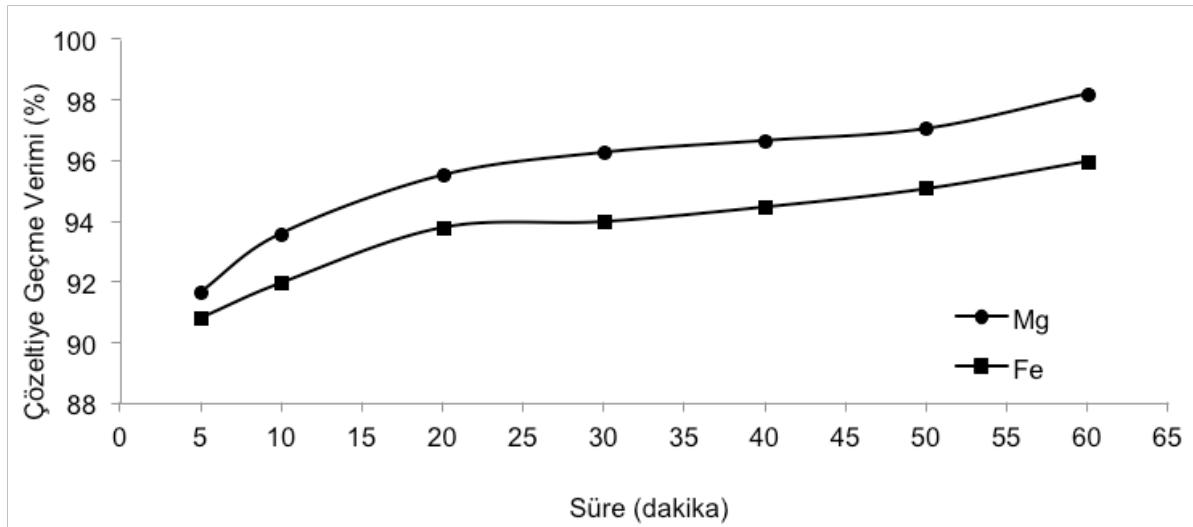
Şekil 5. Manyetik Alan Şiddetinin Manyetik Olmayan Fraksiyonun Kromit Tenörü ve Verimine Etkisi.

Çizelge 3. Manyetik Ayırma Sonucu Elde Edilen Manyetik Olmayan Fraksiyonun Kimyasal Analizi.

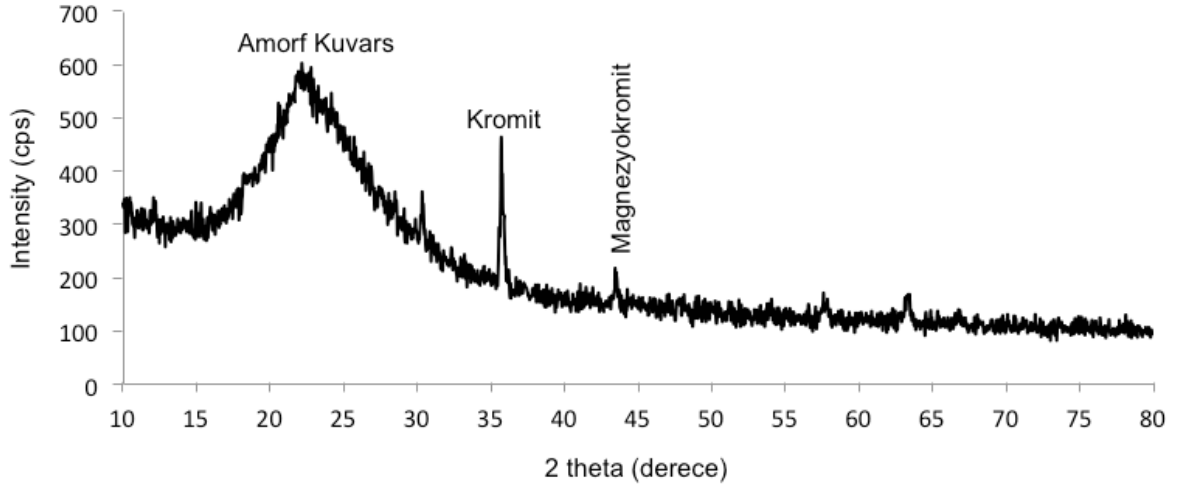
Bileşen	%
SiO <sub>2</sub>	40,30
MgO	33,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54
CaO	0,42
MnO	0,13
NiO	0,04
Kızdırma Kaybı	16,06



Şekil 6. Sıcaklığın Liç İşlemine Etkisi.



Şekil 7. Sürenin Liç İşlemine Etkisi.



Şekil 8. 40 Dakikalık Liç İşlemi Sonucu Elde Edilen Çözünmeyen Fraksiyonun XRD Patterni.

## 2.2. Liç

%10 katı oranı, 300 dev/dk karıştırma hızı, 7 Molar  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 10 dakika karıştırma süresi ve atmosferik basınç sabit parametreler olarak belirlenerek öncelikle sıcaklığın liç işlemine etkisi araştırılmış ve 90 °C sıcaklık uygun parametre olarak seçilmiştir (Şekil 6).

Sonrasında 7 molar  $H_2SO_4$ , %10 katı oranı, 300 dev/dk karıştırma hızı, atmosferik basınç ve 90 °C sıcaklık değerleri sabit tutulmuş ve farklı sürelerde  $H_2SO_4$  ile özütleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süre arttıkça magnezyum ve demirin çözeltiliye geçme verimlerinin arttığı, 20 dakikadan sonra çözeltiliye geçme verimlerindeki artışın oldukça azaldığı gözlenmiştir (Şekil 7). 40 dakikalık liç işlemi sonucu katı/sıvı ayırımından sonra elde edilen liç çözeltisi sonraki aşamada kullanılmak üzere ayrılmıştır. Katı kısmın XRD patterni, malzemenin büyük çoğunluğunun amorf kuvarstan oluştuğunu göstermektedir (Şekil 8). 2 theta=22,141 değerindeki yayılmış geniş pik değeri amorf kuvarsi temsil etmektedir (Zemnukhova vd, 2006; Javed vd., 2010). Katı/sıvı ayırımı sonrası elde edilen katının kimyasal analizi Çizelge 4'te görülmektedir.

Çizelge 4. Katı Liç Kalıntısının Kimyasal Analizi.

Bileşen	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	95,75	0,89	0,59	2,69	1,21

## 2.3. pH Ayarlaması ile Çöktürme

Liç çözeltisinin pH'ı yükseltılarak liç çözeltisine geçen safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Magnezyum ve kalsiyum iyonlarının yüksek pH'ta (pH 10-11) çöktüğü bilinmektedir (Harris

ve Peacey, 1992; Gladikova vd, 2008). Bu nedenle, çöktürmeden sonraki katı-sıvı ayrımı neticesinde elde edilecek çözeltilde kalsiyum ve magnezyum dışında safsızlıkların büyük çoğunluğunun giderilmiş olacağı öngörülmüştür. Liç çözeltisine katı  $Mg(OH)_2$  eklenmiş ve çözelti pH'ı sürekli kontrol edilmiştir. pH 8 değerinde katı-sıvı ayrımı gerçekleştirilmiş, elde edilen saflaştırılmış  $MgSO_4$  çözeltisinin magnezyum miktarı belirlenmiştir (Çizelge 5). pH'ı yükseltilen çözeltilde magnezyum miktarı 3 kat artmış; demir, mangan ve krom gibi safsızlıklar ise çöktürülerek katı metal hidroksitler şeklinde çözeltiliden uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 5. pH 8'de Katı/Sıvı Ayırımından Sonra Elde Edilen Saflaştırılmış  $MgSO_4$  Çözeltisinin İçerikleri.

İçerik	Mg	Ca	Fe	Cr	Ni	Mn
mg/L	12570,00	90,00	-	-	1,82	5,40

## 2.4. Kristalizasyon

Saflaştırılmış  $MgSO_4$  çözeltisi 90-100 °C'de buharlaştırılmış ve katı formda kristalize  $MgSO_4$  elde edilmiştir. Yapılan XRF analizi sonucu elde edilen bu malzemenin içeriği Çizelge 6'da verilmektedir. Yarı kalitatif XRF analizinde, analiz yapılan örneğin molekül formülünde bağlı olarak bulunan su ( $H_2O$ ) ile C (Karbon) ve B (Bor) içerikleri görülememekte, diğer elementler, oksitleri şeklinde miktar olarak analiz edilebilmektedir. Literatürdeki pik değerleri ile sentezlenen malzemenin Şekil 9'daki XRD analiz sonucu karşılaştırıldığında, elde edilen malzemenin sentetik epsomit minerali ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) olduğu saptanmıştır (Ferdous ve Podder, 2009; Anon(a), 2015; Anon(b), 2015).

Çizelge 6. Sentezlenen Mineralin XRF Analizi.

Bileşen	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	MnO
%	21,30	77,83	0,66	0,01

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışma ile kromit cevheri zenginleştirme tesisi artıklarından sentetik epsomit minerali sentezlenmesinin yanı sıra %95,75 SiO<sub>2</sub> tenörüne sahip amorf kuvars ve %5,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü manyetik ürün elde edilerek 3 ürünlü bir proses ortaya konmuştur.

Deneyel çalışma için numune sağlanan Aladağ Bölgesi'ndeki tesislerde kromit konsantrasyon tesislerine beslenen cevher %4-5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'lere kadar düşmüştür. Bu yönüyle incelendiğinde mevcut çalışmayla elde edilen %5,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü manyetik ürün, kromit konsantrasyon tesislerinde yeniden değerlendirilebilir bir üründür.

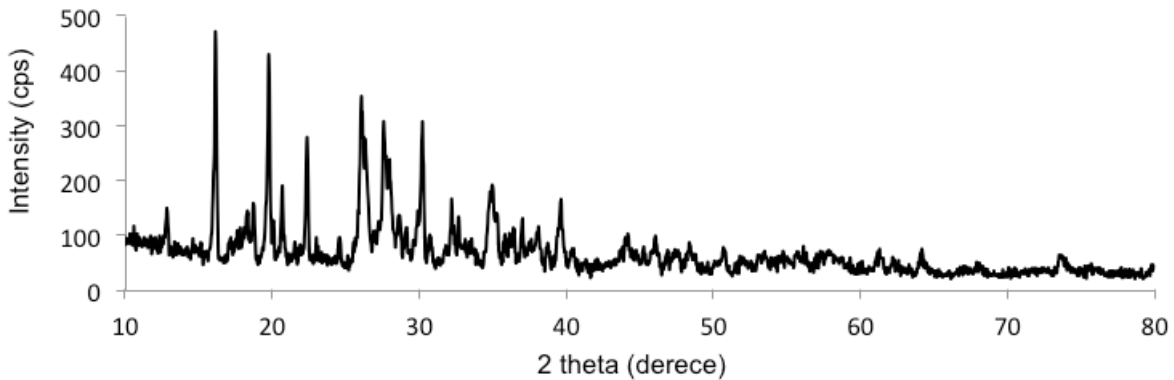
Liç aşamasında, atmosfer basıncında özütleme işlemi gerçekleştirildiğinden yüksek konsantrasyonda sülfürik asit kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Yüksek basınçlı liç işlemi gerçekleştirilebilirse, daha düşük asit konsantrasyonlarında daha yüksek çözünme verimleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu şekilde yalnızca asit tüketimi değil, endüstriyel ölçekteki uygulamalarda yüksek asidite yüzünden oluşabilecek korozyon miktarları da azalacaktır. Deneyel çalışmanın pH ayarlaması ile safsızlıkların çöktürülmesi ve magnezyum sülfat çözeltisinin saflaştırılması aşamasında, liç çözeltisine katı formda Mg(OH)<sub>2</sub> beslenmesi; çözeltinin MgSO<sub>4</sub> konsantrasyonunu ve dolayısıyla magnezyum miktarını artırmakla kalmayarak ortamda bulunabilecek serbest asit miktarını düşürmektedir. Yüksek basınçlı liç

işlemi uygulandığında bu aşamada kullanılacak Mg(OH)<sub>2</sub> miktarı da azalacaktır.

Çözeltideki yabancı iyon miktarı arttıkça iyonların aktivitesi artmakta ve bu iyonları çöktürmek için daha çok OH<sup>-</sup> iyonu ve daha yüksek pH gerekmektedir. Ancak endüstriyel uygulamalardaki kolaylık ve deneysel çalışma sırasında kullanılan musluk suyundan geçen safsızlık miktarının çözünen malzeme miktarına kıyasla çok az olması dolayısıyla, deneysel çalışmada saf su kullanılmamıştır. Yapılan analizler sırasında musluk suyundaki safsızlıklar analiz değerlerinden çıkarılmıştır. Öğütme sırasında çelik bilyalardan karışabilecek safsızlıklar, pH ayarlama ile çöktürme safhasında nihai ürüne ulaşmadan uzaklaştırılmıştır.

Liç işleminin ardından katı/sıvı ayrımıyla katı kısımda elde edilen ve kullanım alanları oldukça fazla olan amorf kuvarsta, fotovoltaik panellerin üretiminde büyük sorun oluşturan bor ve fosfor içeriğinin bulunmaması ürünün değerini artırmaktadır. Bu yan üründeki kromit, demir oksit ve kilden gelen alüminyum içeriği manyetik ayırma veya ağır ortam ayırması ile giderilerek SiO<sub>2</sub> içeriği daha da artırılabilir.

Kromit cevheri zenginleştirme tesislerinde, azalan kromit kaynakları da göz önüne alınarak gün geçtikçe serbestleşme boyutu düşük olan cevherler işlenmeye başlanmakta ve bu işlem artık boyutlarının azalarak yüzey alanlarının artmasına neden olmaktadır. Artan yüzey alanı, liç işleminde verimi artıran faktörlerin başında gelmektedir. Bu tür artıkların yeniden değerlendirilmesi kaçınılmazdır. Bu artık ürün, Türkiye'de her kromit cevheri zenginleştirme tesisinde, tesislere yakın bölgelerde depolanmış halde bulunmakta ve kullanılmamaktadır. Çalışma ile yüksek magnezyum içeriğine sahip ve boyutları küçültülmüş



Şekil 9. Sentezlenen Epsomit Mineralinin XRD Patterni.

bu tür artık malzemelerin, kıymetli malzeme üretilebilecek bir kaynak olduğu ortaya konulmuştur.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, numune sağlama ve artık miktarlarının hesaplanması sırasındaki yardımlarından ötürü maden mühendisi Nebile Yıldız'a teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

Abdelnabi, E.A., Kamel, M.M. ve Ali, A.E., 2012; "Nebulized Magnesium Sulphate versus Nebulized Salbutamol in Acute Bronchial Asthma", The Egyptian Society of Chest Diseases and Tuberculosis, 61, 29-34.

Abou El-leef S.M., Abeidu A.M. ve Mahdy A.M.. 2012; "Utilization of Serpentine Ore for Production of Magnesium Sulphate", World Journal of Engineering and Pure and Applied Science, 2(2), 31-9.

Anon(a), 2015; "Epsomite (Epsomit)", <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Epsomit>

Anon(b), 2015; "X-Ray Diffraction Table", <http://webmineral.com/MySQL/xray.php?ed1=4.21&minmax=2#.VWZGETLtlVL>

Ballou, B.J. ve Hanssen, K.O., 2000; "A Method for Isolation and Production of Magnesium Metal, Magnesium Chloride, Magnesite and Magnesium Based Products", International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT), International Publication Number: WO 00/03044.

Brandenburg, H.R., 1943; "Method of Producing Magnesium Sulphate", United States Patent Office (2384010).

Bron, V.A., Stepanova, I.A. ve Kudryavtseva, T.N., 1967; "Effect of Degree of Serpentine Formation in Dunite on Its Properties and Structure Change During Heating", Refractories, 8(9-10), 553-558.

Demyanova, L.P., Tressaud, A., Buzare, J.Y., Martineau, C., Legein, C., Malovitski, Y.N. ve Rimkevich, V.S., 2009; "Properties of Amorphous Silica Generated by the Fluoride Method", Inorganic Materials, 45(2), 151-156.

Dietrich, R.V., Skinner, B.J., 1979; "Rocks and Rock Minerals"; John Wiley and Sons Inc., New York, 51.

Dijk, M.G.V., Olavarrieta, C.D., Zuniga, P.U., Gordillo, R.L., Gutierrez, M.E.R. ve Garcia S.G., 2013; "Use of Magnesium Sulphate for Treatment of Pre-eclampsia and Eclampsia in Mexico", International Journal of Gynecology and Obstetrics, 121, 110-114.

Ferdous, S. ve Podder, J., 2009; "Growth and Characterization of Epsomite Single Crystals Doped with KCl from Low Temperature Aqueous Solutions", Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 33(1), 47-54.

Frey, D.D. ve Wang, H., 2006; "Adaptive One-Factor-at-a-Time Experimentation and Expected Value of Improvement", Technometrics, 48(3), 418-431.

Gladikova, L.A., Teterin, V.V. ve Ovchinnikova, N.B., 2008; "Purification of Magnesium Chloride Solution Used for Carnallite Synthesis", Russian Journal of Applied Chemistry, 81(5), 883-885.

Güney, A., Önal, G. ve Atmaca, T., 2001; "New Aspect of Chromite Gravity Tailings Re-processing", Minerals Engineering, 14(11), 1527-1530.

Harris, G.B. ve Peacey, J.G., 1992; "Production of Pure Magnesium Chloride Solution from Siliceous Magnesium Minerals", United States Patent No: 5,091,161.

Hidjan ve Soegijono, B., 2012; "Investigation of the Six Composites Based on Magnesium Sulfate as Acoustic Absorber Material", International Journal of Science and Research, 3(9), 205-209.

Javed, S.H., Naaved, S., Feroze, N., Zafar, M. ve Shafaq, M., 2010; "Crystal and Amorphous Silica from KMnO<sub>4</sub> Treated and Untreated Rice Husk", Journal of Quality and Technology Management, VI(1), June, 81-90.

Khattak, C.P., Joyce, D.B. ve Schmid, F., 2001; "Production of Solar Grade (SoG) Silicon by Refining Liquid Metallurgical Grade (MG) Silicon, National Renewable Energy Laboratory – Subcontractor Final Report".

Macintire, W.H., 1940; "Process for Producing Anhydrous Magnesium Sulphate", United States Patent Office (2298493).

MİGEM, 2011; "Aladağ İlçesi Madencilik Verileri", Derleme Rapor, Yayınlanmamış.

Montgomery, D.C., 2009; "Design and Analysis of Experiments 7th Edition", John Wiley and Sons. 4.

MTA, 2013; "Adana İli Maden ve Enerji Kaynakları", [http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye\\_maden/maden\\_potansiyel\\_2010/Adana\\_Madenler.pdf](http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Adana_Madenler.pdf)

Neilsen, G.H. ve Neilsen D., 2011; "Consequences of potassium, magnesium sulphate fertilization of high density Fuji apple orchards", Agriculture and Agri-Food Canada, Pacific Agri-Food Research Centre, Summerland, British Columbia, Canada, 1013-1027.

Rashad, M.M. ve Baioumy, H.M., 2005; "Chemical Processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulphate heptahydrate", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 5(2), 174-183.

Rimkevich, V.S., Pushkin, A.A. ve Girenko, I.V., 2012; "Synthesis and Properties of Amorphous SiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Inorganic Materials*, 48(4), 355–360.

Top, S., 2014; "Adana/Aladağ Kromit Konsantrasyon Tesisi Artıklarından Karnalit Hazırlanması", Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 13-15.

Xakalashve, B.S. ve Tangstad, M., 2011; "Silicon Processing: from Quartz to Crystalline Silicon Solar Cells", *Southern African Pyrometallurgy 2011*, (Ed: Jones, R.T., Hoed, P.D.), Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 83-87.

Yıldırım, M. ve Akarsu, H., 2010; "Preparation of Magnesium Oxide (MgO) from Dolomite by Leach-Precipitation-Pyrohydrolysis Process", *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 44, 257-272.

Zemnukhova, L.A., Egorov, A.G., Fedorishcheva, G.A., Barinov, N.N., Sokolnitskaya, T.A. ve Botsul, A.I., 2006; "Properties of Amorphous Silica Produced from Rice and Oat Processing Waste", *Inorganic Materials*, 42(1), 24–29.

Zengin, M., Gökmen, F., Yazıcı, M.A. ve Gezgin, S., 2009; "Effects of potassium, magnesium, and sulphur containing fertilizers on yield and quality of sugar beets (*Beta vulgaris* L.)", *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 33, 495-502.

# MADEN İŞLETMELERİNDE İŞÇİ SAĞLIĞI VE İŞ GÜVENLİĞİ SEMPOZYUMU'2015



TMMOB Maden Mühendisleri Odası  
Adana Şubesi



Çukurova Üniversitesi  
Maden Mühendisliği Bölümü



22-23 EKİM 2015

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ MİTHAT ÖZSAN AMFİSİ  
ADANA

## İLETİŞİM

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Adana Şubesi  
web : [www.madenisg.org](http://www.madenisg.org)  
e-posta : [isg@madenisg.org](mailto:isg@madenisg.org)  
Tel. : 0 322 459 97 60 - 0.546 425 10 76  
Faks : 0 322 459 97 61



TMMOB  
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI  
İSTANBUL ŞUBESİ

## VIII. DELME-PATLATMA SEMPOZYUMU

[www.delpatsempozyumu.org](http://www.delpatsempozyumu.org)

19-20 Kasım 2015, İstanbul

Steigenberger Maslak Hotel

### ÖNEMLİ TARİHLER:

- |                 |   |
|-----------------|---|
| 15 Haziran 2015 | Özetlerin Gönderilmesi  |
| 30 Haziran 2015 | Özetlerin Kabul/Rat Sonuçlarının Yazılı Bildirilmesi                    |
| 31 Ağustos 2015 | Bilgin Tarih Metriğin Sempozyum Sekreterliğine Ulaştırılması            |
| 30 Eylül 2015   | Bildirilerin Kabul Edilip Edilmediğinin İlgili Yazara Bildirilmesi      |
| 25 Ekim 2015    | Discussions Bildiri Metinlerinin Sempozyum Sekreterliğine Ulaştırılması |
| 30 Ekim 2015    | Bildiriler Kitabının Basıya Sunulması                                   |

### İletişim:

Büyükdere Cad. Çınar Apt. No:95 K:8 D:31 Mecidiyeköy İstanbul  
Tel: 0212 356 7410, [delpat@delpatsempozyumu.org](mailto:delpat@delpatsempozyumu.org), [istanbul@maden.org.tr](mailto:istanbul@maden.org.tr)



**BİRİNCİ DUYURU**  
FIRST  
ANNOUNCEMENT

# TÜRKİYE 20. KÖMÜR KONGRESİ

04-06 Mayıs 2016  
Zonguldak / Türkiye

# 20<sup>th</sup> COAL CONGRESS OF TURKEY

04-06 May 2016  
Zonguldak / Turkey

**TMMOB**  
Maden Mühendisleri Odası  
Zonguldak Şubesi

UCTEA  
Chamber of Mining Engineers  
Zonguldak Branch

