



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KALSİTİN KURU ÖĞÜTÜLMESİNDE ÇEŞİTLİ ATIK VE YAN
ÜRÜNLERİN ÖĞÜTME YARDIMCISI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

Nuri YÜCE

Ağustos 2022

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KALSİTİN KURU ÖĞÜTÜLMESİNDE ÇEŞİTLİ ATIK VE YAN
ÜRÜNLERİN ÖĞÜTME YARDIMCISI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

Nuri YÜCE

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI

Ağustos 2022

Nuri YÜCE tarafından **Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI** danışmanlığında hazırlanan “**Kalsitin Kuru Öğütülmesinde Çeşitli Atık ve Yan Ürünlerin Öğütme Yardımcısı Olarak Kullanılabilirliğin Araştırılması**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Murat Mümtaz Volkan BOZKURT (Eskişehir Osmangazi Ü. Mühendislik Mimarlık Fak.)

Üye : Prof. Dr. Ö. Yusuf TORAMAN (Niğde Ömer Halisdemir Ü. Mühendislik Fak.)

Üye : Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI (Niğde Ömer Halisdemir Ü. Mühendislik Fak.)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

.../.../20..

Prof. Dr. Murat GÖKÇEK
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nuri YÜCE



ÖZET

KALSİTİN KURU ÖĞÜTÜLMESİNDE ÇEŞİTLİ ATIK VE YAN ÜRÜNLERİN ÖĞÜTME YARDIMCISI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜCE, Nuri

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

: Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI

Ağustos 2022, 103 sayfa

Bu tez kapsamında, kalsitin laboratuvar ölçekli karıştırmalı bilyalı değirmende kuru olarak mikronize boyutlara öğütülmesinde pirina yağı, karasu ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanımı araştırılmış, saf ve ticari öğütme yardımcıları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Sonuçlar, ürün inceliği/enerji tüketimi, sıcaklık, toz akıcılığı, renk özellikleri, yüzey adsorpsiyonu karakteristiğine ve topaklanma davranışına göre değerlendirilmiştir. Bulgular, test edilen herhangi bir öğütme yardımcı maddesinin kullanımının, öğütme yardımcısız duruma kıyasla öğütme sürecini iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Pirina yağı, karasu ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanılmasının öğütme performansına olumlu etkileri olduğu yapılan deney ve analizlerle anlaşılmıştır. Özellikle tane boyutu analizlerinde, 9,5 dk. öğütme süresinde öğütme yardımcısı kullanılmadan d_{50} boyutu $6,18 \mu\text{m}$ 'lik bir ürün elde edilirken, optimum koşullarda pirina yağı ile d_{50} boyutu $5,07 \mu\text{m}$ 'lik ürün, karasu ile $5,34 \mu\text{m}$ 'lik ürün, melas ile $5,11 \mu\text{m}$ 'lik ürün, ticari öğütme sıvısı ile $4,47 \mu\text{m}$ 'lik ürün, TEA ile $4,90 \mu\text{m}$ 'lik ürün ve TIPA ile $3,97 \mu\text{m}$ 'lik ürün elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, toz akıcılığın kuru öğütmede akış özelliklerini belirlemedeki önemi anlaşılmıştır. Ayrıca SEM, FTIR ve renk analizleri ile elde edilen ürünlerin nihai özelliklerindeki değişimler belirlenerek tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Öğütme yardımcıları, atık sıvılar, geri dönüşüm, mikronize öğütme, kalsit.

SUMMARY

THE INVESTIGATION INTO THE USABILITY OF VARIOUS WASTE AND BY-PRODUCTS AS GRINDING AIDS IN THE DRY GRINDING OF CALCITE

YUCE, Nuri

Nigde Omer Halisdemir University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan CAYIRLI

August 2022, 103 pages

This thesis investigated the use of olive pomace oil, black water, and molasses as grinding aids in the dry grinding of calcite to micronized sizes in a laboratory-scale stirred ball mill and compared them with pure and commercial grinding aids. The test results were evaluated based on product fineness/specific energy consumption, temperature, powder flowability, color properties, characteristic of surface adsorption and agglomeration behavior. The findings revealed that the use of any kind of grinding aids tested improved the grinding process compared to the no aid condition. It was understood that the use of olive pomace oil, black water, and molasses as grinding aids improved grinding performance. Particularly, particle size analyzes showed that the product fineness obtained by the tests was close to commercial and pure grinding aids. When examined comparatively, while a product of d_{50} size of $6.18\ \mu\text{m}$ was obtained without the use of grinding aid in a grinding time of 9.5 min., in optimum conditions, d_{50} values of $5.07\ \mu\text{m}$, $5.34\ \mu\text{m}$, $5.11\ \mu\text{m}$, $4.47\ \mu\text{m}$ and $4.90\ \mu\text{m}$ were obtained with the use of olive pomace oil, black water, molasses, commercial grinding aid, TEA and TIPA, respectively. Additionally, the importance of powder flowability in determining the flow properties in dry grinding has been understood. Moreover, the changes in the final properties of the milled calcite were determined and discussed by SEM, FTIR and color analysis.

Keywords: Grinding aids, waste liquids, recycling, micronized milling, calcite.

ÖN SÖZ

Mikronize boyuttaki malzemelere olan ihtiyacın artmasıyla kuru ve yaş öğütme işlemlerin de öğütme yardımcıları kullanımı önem kazanmıştır. Laboratuvar ve endüstriyel boyutta gerçekleştirilen öğütme işlemlerin de değirmenlere eklenen kimyasal katkıları ile prosesin etkinliği (kapasite, sınıflandırma verimi, boyut, enerji, akış problemleri) geliştirilebilmektedir. Genellikle yurt dışından ithal edilen bu öğütme yardımcıları yüksek maliyetli olmaktadır. Bu tezde, atık malzeme veya yan ürünlerin öğütme yardımcısı olarak kalsitin mikronize boyutlara öğütülmesinde kullanılabilirliği ve toz akış özelliklerinin öğütme performansına etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda, laboratuvar çaplı karıştırmalı bilyalı değirmende pirina yağı, karasu ve melas kuru öğütme testlerine tabi tutulmuş ticari ve saf öğütme yardımcıları ile etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmanın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Dr. Hasan Serkan GÖKÇEN'e müteşekkirim olduğumu ifade etmek isterim. Bu tezin hazırlanması esnasında yardımını olan meslektaşım Obaidullah ELCHI'ye minnet ve şükran duygularımı belirtmek isterim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Osman YÜCE'ye, annem Hacer YÜCE'ye ithaf ediyorum.

Bu çalışmaya 119M216 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca deneysel çalışmalarda kullanılan malzemenin temini için Mikron'S Mikronize Mineral End. ve Tic. A.Ş.'ye ve Proje Müdürü Mustafa ELER'e, renk analizlerini gerçekleştiren Anadolu Mikronize Madencilik San. Tic. A.Ş.'ye, değerli çalışanlarına ve Fabrika Müdürü Oğuz KALKAN'a, kullanılan pirina yağı ve karasuyun temini için Dalan Yağ Endüstri A.Ş.'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR	xiv
BÖLÜM GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II KALSİT ÜRETİMİ	3
2.1 Kalsit.....	3
2.2 Kalsitin Mikronize Öğütülmesi	4
2.2.1 Bilyalı Değirmenler.....	4
2.2.2 Karıştırılmalı Bilyalı Değirmenler	6
2.3 Öğütme Yardımcıları	9
2.3.1 Karasu ve pirina yağı	13
2.3.2 Melas	13
2.4 Toz Akış Karakterizasyonu	14
2.4.1 Tek eksenli sıkıştırma testi.....	15
2.4.2 Mohr daireleri kullanılarak gerilmelerin gösterimi.....	17
2.4.3 Mohr daireleri kullanılarak gerilmelerin gösterimi ve akışkanlığın sayısal karakterizasyonu	19
2.5 Akış Davranışını Etkileyen Parametreler ve Koşullar	22
2.5.1 Tane boyut dağılımı	22
2.5.2 Akış ajanları	22
2.5.3 Sıvılar, nem	23
BÖLÜM III GEREÇ VE YÖNTEM	25
3.1 Materyal	25
3.1.1 Besleme numunesinin kimyasal ve boyut analizleri	25
3.1.2 Besleme numunesinin yoğunluk analizi	26

3.1.3 Öğütme yardımcıları	27
3.1.4 Karıştırılmalı bilyalı değirmen	30
3.2 Yöntem.....	31
3.2.1 Bilya ve malzeme miktarının (doluluğu) hesabı	32
3.2.2 Stres yoğunluğu (enerji) analizi	33
3.2.3 Öğütme testleri.....	33
3.2.4 Sıcaklık ölçümü	35
3.2.5 Tane boyutu analizi.....	36
3.2.6 Akışkanlık testi	37
3.2.7 Renk analizi	38
3.2.8 SEM analizi.....	39
3.2.9 FTIR analizi	40
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1 Optimum Öğütme Koşullarının Belirlenmesi.....	41
4.2 Öğütme Yardımcısı Tipi ve Miktarının Öğütme Performansı Üzerine Etkisi.....	45
4.2.1 Öğütme yardımcısı olmadan gerçekleştirilen koşulun etkisi	45
4.2.2 TEA'nın öğütme performansı üzerine etkisi.....	46
4.2.3 Pirina yağının öğütme performansı üzerine etkisi	49
4.2.4 Karasuyun öğütme performansı üzerine etkisi.....	52
4.2.5 Su kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi	55
4.2.6 Karasu tortusunun öğütme performansı üzerine etkisi	57
4.2.7 Ticari öğütme yardımcısının öğütme performansı üzerine etkisi	60
4.2.8 Melas kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi.....	62
4.2.9 TIPA kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi.....	65
4.3 Test Edilen Öğütme Yardımcılarının Karşılaştırılması	67
4.3.1 Tane boyutu analizleri.....	67
4.3.2 Toz akıcılık analizleri.....	71
4.3.3 FTIR analizleri	74
4.3.4 SEM analizleri	80
4.3.5 Renk analizleri	87
4.4 Tartışma	88
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	92
KAYNAKLAR	95
ÖZ GEÇMİŞ	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kalsit besleme numunesinin kimyasal analizi	26
Çizelge 3.2. Pirina yağının yağ asitleri bileşim analizi sonuçları	28
Çizelge 3.3. Melas numunesinin teknik özellikleri.....	28
Çizelge 4.1. Farklı stres yoğunluğu için çalışma şartları	42
Çizelge 4.2. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan testlerin deney şartları	45
Çizelge 4.3. TEA etkisinin incelendiği deney şartları	47
Çizelge 4.4. Pirina yağının etkisinin incelendiği deney şartları	50
Çizelge 4.5. Karasuyun etkisinin incelendiği deney şartları.....	53
Çizelge 4.6. Suyun etkisinin incelendiği deney şartları.....	55
Çizelge 4.7. Karasu tortusunun etkisinin incelendiği deney şartları.....	58
Çizelge 4.8. Ticari öğütme yardımcısının etkisinin incelendiği deney şartları	60
Çizelge 4.9. Melasın etkisinin incelendiği deney şartları	62
Çizelge 4.10. TIPA etkisinin incelendiği deney şartları	65
Çizelge 4.11. Test edilen öğütme yardımcıları ile ulaşılan d50 değerleri	69
Çizelge 4.12. Yaklaşık aynı boyut değerlerinde olan ürünlerin renk analizi sonuçları ..	87
Çizelge 4.13. 2000 g/t öğütme yardımcısı kullanılarak elde edilen mikronize kalsit ürünlerinin renk özellikleri	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Siklonlu iki ürünlü ayırma sistemi (a), siklonlu tek ürünlü ayırma sistemi (b), siklonsuz bir ayırma sistemi (c)	6
Şekil 2.2. Düşey (a) ve yatay (b) karıştırılmalı bilyalı değirmen.....	8
Şekil 2.3. Alpine-ATR değirmen.	8
Şekil 2.4. Alpine-ATR değirmenin çalışma prensibi.....	9
Şekil 2.5. Tek eksenli sıkıştırma testi	16
Şekil 2.6. Konsolidasyon stresine (σ_1) bağlı olarak yığın yoğunluğu (ρ_b) (a) ve sınırsız akma dayanımı (σ_c) (b)	17
Şekil 2.7. σ , τ diyagramında sınırlandırılmamış akma dayanımının ölçümü	18
Şekil 2.8. BS numunede Mohr dairesi akma sınırı ve yenilme düzlemi arasındaki ilişki	19
Şekil 2.9. Anlık akış fonksiyonu ve sabit akışkanlık hatları.....	20
Şekil 2.10. Silodaki BS'nin konsolidasyon stresi (σ_1), sınırsız akma dayanımı (σ_c) ve akışkanlığı (f_{fc})	21
Şekil 2.11. Akış ajanı olan ve olmayan tane düzenlemeleri (kesit görünüm) (a). akış maddesi içermeyen taneler; (b) / (c). akış ajanı içerenler; Şekil (c). yüzey tamamen kaplanmış	23
Şekil 2.12. Farklı miktarlarda sıvı içeren taneler; (a) sıvı köprüler; (b) sıvı köprüler ve ıslanmış bölgeler; (c) ıslanmış BS	23
Şekil 2.13. Nem içeriği-akışkanlık ilişkisi.....	24
Şekil 3.1. Kalsit numunesinin besleme boyut dağılımı	26
Şekil 3.2. Kalsit besleme numunesinin kırınım deseni (mineralojik) analizi	26
Şekil 3.3. Tez kapsamında öğütme yardımcısı olarak kullanılan sıvıların/kimyasalların FTIR spektrumları	29
Şekil 3.4. Tez çalışması çerçevesinde gerçekleştirilen faaliyetlerin akım şeması.....	32
Şekil 3.5. CIEL*a*b* renk düzlemi.....	39
Şekil 4.1. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğunun ürün boyutuna (d_{50} (a) ve d_{90} (b)) etkisi	42
Şekil 4.2. Dik karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütücü ortam hareketi.....	43
Şekil 4.3. Tane boyutunun toz akıcılığına etkisi.....	45

Şekil 4.4. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan testler de öğütme süresi (a) ve d50 boyutunun (b) toz akıcılığına etkisi.....	46
Şekil 4.5. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan testler de öğütme süresi (a) ve d50 boyutunun (b) toz akıcılığına etkisi.....	46
Şekil 4.6. TEA kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi	47
Şekil 4.7. TEA kullanımının toz akıcılığına etkisi.....	48
Şekil 4.8. TEA kullanımının sıcaklığa etkisi	49
Şekil 4.9. Pirina yağı kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi.....	51
Şekil 4.10. Pirina yağı kullanımının toz akıcılığına etkisi.....	51
Şekil 4.11. Pirina yağı kullanımının sıcaklığa etkisi	52
Şekil 4.12. Karasu kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi.....	53
Şekil 4.13. Karasu kullanımının toz akıcılığına etkisi	54
Şekil 4.14. Karasu kullanımının sıcaklığa etkisi.....	55
Şekil 4.15. Su kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi	56
Şekil 4.16. Su kullanımının toz akıcılığına etkisi	57
Şekil 4.17. Su kullanımının sıcaklığa etkisi.....	57
Şekil 4.18. Karasu tortusunun tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi	58
Şekil 4.19. Karasu tortusunun toz akıcılığına etkisi	59
Şekil 4.20. Karasu tortusunun sıcaklığa etkisi.....	59
Şekil 4.21. Ticari öğütme yardımcısı kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi	61
Şekil 4.22. Ticari öğütme yardımcısının toz akıcılığına etkisi	61
Şekil 4.23. Ticari öğütme yardımcısının sıcaklığa etkisi.....	62
Şekil 4.24. Melas kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi	63
Şekil 4.25. Melas kullanımının toz akıcılığına etkisi.....	64
Şekil 4.26. Melas kullanımının sıcaklığa etkisi	64
Şekil 4.27. TIPA kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi	66
Şekil 4.28. TIPA kullanımının toz akıcılığına etkisi	66
Şekil 4.29. TIPA kullanımının sıcaklığa etkisi	67
Şekil 4.30. Test edilen öğütme yardımcılarının tane boyutuna etkisi.....	70
Şekil 4.31. Test edilen öğütme yardımcılarının toz akıcılığına etkisi	73
Şekil 4.32. Öğütülmüş kalsit, TEA ve TEA ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları.	75
Şekil 4.33. Öğütülmüş kalsit, pirina yağı ve pirina yağı ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları	76

Şekil 4.34. Öğütülmüş kalsit, karasu ve karasu ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları	77
Şekil 4.35. Öğütülmüş kalsit, ticari öğütme sıvısı ve ticari öğütme sıvısı ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları	78
Şekil 4.36. Öğütülmüş kalsit, melas ve melas ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları	79
Şekil 4.37. Öğütülmüş kalsit, TIPA ve TIPA ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları	80



FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 2.1. Bilyalı değirmen.....	5
Fotoğraf 3.1. Besleme numunesinin deneylere hazırlanması	25
Fotoğraf 3.2. Piknometre cihazı.....	27
Fotoğraf 3.3. Karıştırılmalı bilyalı değirmen (a), şaft (b) ve tankı (c).....	30
Fotoğraf 3.4. Öğütme testlerinde kullanılan 4 mm, 3 mm, 1,5 mm alümina bilyalar	35
Fotoğraf 3.5. Öğütme testlerinde kullanılan 3 mm ve 1 mm zirkonyum bilyalar	35
Fotoğraf 3.6. Sıcaklık ölçer.....	36
Fotoğraf 3.7. Tane boyutu ölçüm cihazı	36
Fotoğraf 3.8. Toz akış ölçer cihazı (a) ve ölçüm hücresi (b)	37
Fotoğraf 3.9. Ölçüm sonunda elde edilen σ_1 ve σ_c gerilimleri	38
Fotoğraf 3.10. Beyazlık ölçümlerinin gerçekleştirildiği Datacolor Elrepho cihazı	39
Fotoğraf 4.1. 1,5 mm alümina bilya ile yapılan deneyin sonunda değirmen tankının görüntüsü.....	44
Fotoğraf 4.2. Öğütme yardımcısı kullanılmadan üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri	82
Fotoğraf 4.3. Pirina yağı kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri	83
Fotoğraf 4.4. Karasu kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri	84
Fotoğraf 4.5. Melas kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri.....	85
Fotoğraf 4.6. TIPA kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri	86

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
m	Metre
mm	Milimetre
μm	Mikro metre
Nm	Newton metre
kW	Kilowatt
cm^3	Santimetre küp
m^3	Metre küp
g	Gram
kg	Kilogram
t	Ton
kJ	KiloJoule
s	Saniye
d_{10}	Tane boyutunun %10' unun geçtiği elek açıklığı
d_{50}	Tane boyutunun %50' unun geçtiği elek açıklığı
d_{80}	Tane boyutunun %80' unun geçtiği elek açıklığı
d_{90}	Tane boyutunun %90' unun geçtiği elek açıklığı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
U	Boşluk doldurma oranı
J	Bilya doluluk oranı
f_c	Malzeme yükü
σ_c	Akma mukavemeti (MPa)
σ_1, σ_2	Birincil ve ikincil gerilmeler (MPa)
τ	Makaslama gerilmesi
α	Açı
SI	Stres yoğunluğu
SN	Stres sayısı
d_{GM}	Öğütücü ortamın boyutu
ρ_{GM}	Öğütücü ortamın yoğunluğu
V_{tip}	Karıştırıcı hızı

ff_p	Akıcılık indeksi
L^*, a^*, b^*	Renk koordinatları
$\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$	Renk farklılıkları
ΔE	Toplam renk farkı
WI	Beyazlık indeksi

Kısaltmalar

Açıklama

XRF	X-ray Fluorescence (X-ışını Floresans Spektrometresi)
XRD	X-ray Diffraction (X-ışını Kırınım Yöntemi)
TEA	Trietanolamin
Dk.	Dakika
Min.	Minute (Dakika)
TIPA	Triisopropanolamin
BS	Bulk Solid (Yığın Halindeki Katı)
DEM	Discrete Element Method (Ayrık Eleman Yöntemi)
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi)
ATR	Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
CFD	Computerized Fluid Dynamics (Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği)
PEPT	Positron Emission Particle Tracking (Pozitron Emisyon Tane İzleme Yöntemi)
USBM	United States Bureau of Mines (Amerika Birleşik Devletleri Maden Bürosu)

BÖLÜM I

GİRİŞ

Kalsit teknolojinin ilerlemesiyle birlikte dolgu hammaddesi olarak kullanıldığı sektörlerde (plastik, kâğıt ve boya) mikronize boyutta ($<10\ \mu\text{m}$) tercih edilmektedir. Ülkemizde genellikle kuru proseslerle mikronize boyutlara indirgenip sözü geçen sektörlerle sunulmaktadır. Hali hazırda kuru proseslerin zorunlu ve avantajlı olduğu (çimento, kalsit vb.) durumlar ilaveten gün geçtikçe artan su kullanımının önemiyle birlikte kuru proseslerin önemi de artmaktadır. Özellikle suyun kısıtlı bulunduğu ülkelerde ve çevre hassasiyetinin önem kazandığı bölgelerde kuru proseslerin/öğütmenin kullanılması ve bu konuda yapılan çalışmaların daha da fazla artırılması da önem kazanmaktadır. Kuru öğütme proseslerinde (özellikle mikronize boyuta öğütmede) malzemenin yüzey alanının artmasıyla moleküller arası çekim kuvvetleri ve bölgesel kuvvetler taneler arası etkileşimleri artmakta ve bu durum malzemenin akış özelliklerinin değişmesine yol açmaktadır. Kuru öğütmede verimsizlik yaratan bu durum kimyasal katkıların (öğütme yardımcıları, öğütme kolaylaştırıcılar) yoğun bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Öğütme kolaylaştırıcı olarak kullanılan yardımcıları öğütmede verimliliği arttırarak enerji maliyetlerini düşürsede genel olarak ithal (yurtdışı menşeli) malzemeler oldukları için ayrı bir maliyet kalemi oluşturmaktadırlar. İthal edilmeleri ve pahalı olmaları sebebiyle bu kimyasallara/öğütme yardımcılarına alternatif olarak, çeşitli atık malzemelerin kullanımının hem yerli kaynakların değerlendirilmesi açısından hem de çevre kirliliğini önleme açısından son derece önemli olduğu düşünülmüştür.

Öğütme yardımcılarının proses üzerinde temel etki mekanizmaları her ne kadar bilinsede uygulanması hala temel olarak deneysel bilgilere dayanmaktadır, uygulama kriterleri ve seçimi hala karmaşıktır. Bunun yanı sıra farklı birçok değirmen ve malzeme kullanılarak öğütme yardımcıları etkinliği test edilmiştir. Özellikle karıştırmalı tip değirmenlerde bilya ve malzemenin değirmen içi akışı öğütme performansını etkilemektedir. Son yıllarda özellikle bilya hareketini açıklamak için DEM (Discrete Element Method), CFD (Computerized Fluid Dynamics), PEPT (Positron Emission Particle Tracking) vb. teknikler kullanılmaya başlanımsada malzemenin kuru akış özelliklerine yönelik çalışmalar son derece kısıtlıdır. Öğütme kimyasallarının öğütme performansına etkisinin

iyi bir şekilde belirlenebilmesi için malzemenin akış özelliklerinin iyi bir şekilde karakterize edilmesi gerekmektedir. Kalsit sektöründen yola çıkılarak bu tezde çeşitli sektörlerden temin edilen atık malzemelerin öğütme yardımcısı olarak kullanım fikri doğmuştur. Bu tez çalışması ile bazı yan ürün ve atık malzemelerin öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda pirina yağı, karasu ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanıldığı kuru öğütme testleri gerçekleştirilmiş, elde edilen bulgular ticari ve saf öğütme yardımcılarını kullanarak gerçekleştirilen kuru öğütme testleri ile karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Elde edilen ürünler üzerinde tane boyu-enerji analizi, sıcaklık ölçümleri, akışkanlık analizi, renk analizi, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) analizi ve FTIR (Fourier Dönüştürücü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM II

KALSİT ÜRETİMİ

2.1 Kalsit

Kalsit; kimyasal formülü CaCO_3 , kristal tane boyutu 1 mm-10 cm arasında değişen ve kireçtaşının yapıtaşı olan bir mineraldir. Mohs sertlik çizelgesine göre sertliği 3 ve özgül ağırlığı 20 °C’de 2,7 gr/cm³ olup romboeder yüzeylerine göre (1011) güzel dilinimleri vardır. Kolay kırılır, cam parıltılı, doğada yarı saydam ve mat olarak bulunur. Asitte eriyerek CO₂ kabarcıkları çıkarır. Çift kırılması önemli bir özelliktir. Saf olanlarının bileşiminde %56 CaO, %44 CO₂ ve beraberinde birlikte bulunduğu kayaç ve minerallere bağlı olarak az da olsa Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Cu, Pb, Co, Ba, Cr ve As bulunabilir (Şahin, 1978) Ülkemiz kalsit rezervleri yüz milyonlarca tonla ifade edilebilir ve çok zengin yaltaklanmalara sahiptir. Bunların dışında henüz rezervi tespit edilmemiş Anadolu’nun hemen her bölgesinde kalsit oluşumuna rastlamak mümkündür. Türkiye’deki kalsit rezervlerinde dikkat çeken en önemli özellikler; CaCO_3 yüzdesi yüksektir, silis ve demir safsızlıkları çok düşük oranlardadır ve öğütüldükten sonraki beyazlık derecesi çok yüksektir (Uçurum vd., 2015).

Kalsit, birçok temel endüstri için önemli bir girdidir ve titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağlar. Böylelikle hem ekonomik hem de çevre sağlığı açısından katkı sunması nedeniyle yaygın bir kullanımı olan hammadde haline gelmiştir. Kalsit boya endüstrisinde 1 ila 40 mikron tane boyutlarında kuru öğütülmüş olarak kullanılır ve beyazlatıcı görevi görür. Kâğıt endüstrisinde ise mikronize kalsit ürünleri dolgu ve kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kâğıt endüstrisinde kullanımı ile yüzey sertleştirilir, düzleştirilir ve renk düzgünlüğü sağlanır (Uçurum, 2014). Kalsit, polimer kompozitlerde dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi olarak tercih edilmesi maliyetleri önemli ölçüde azaltabilir ve çoğu durumda kompozitlerin fiziksel özelliklerini iyileştirebilir (Özdemir ve Özdemir, 2013). Mikronize kalsitin özellikleri genel olarak şu şekilde sıralanabilir (Uçurum vd., 2015):

- Ağır metal içermez ve yüksek kimyasal saflığa sahiptir, polimer yaşlanmasına yol açabilecek her türlü katalizi ortadan kaldırır,
- Yüksek beyazlık derecesi ile pahalı beyaz pigmentlerden tasarruf sağlar,

- Düşük refraktif indeks, pastel ve beyaz tonları mümkün kılar,
- CaCO_3 'ün şekli, düşük sertliği, düşük yüzey sürtünme etkisi ile makine aşınmasını en aza indirir,
- Kokusuz, tatsız ve toksik olmayan özellikleri nedeniyle gıda sektöründe kullanımı uygun olup, plastik ambalajlarda kullanılabilir,
- Kullanım oranına göre ürün maliyetine etki eder,
- Nihai ürünlerin yüzey sertliğini artırır,
- Kullanılan kalsitin tane boyutuna bağlı olarak ürünlerin darbe mukavemetini artırır,
- Hem stabiliteyi hem de yaşlanmaya karşı dayanımını artırır,
- Nihai malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirir.

Kalsit mineralinin mikronize boyutlara öğütülmesinde endüstriyel ölçekte iki temel öğütme teknolojisi kullanılmaktadır. Kullanılan değirmenlerden ilki çoğunlukla kuru çalıştırılan konvansiyonel bilyalı değirmen olup diğeri ise karıştırmalı bilyalı değirmendir (stirred mill). İnce/çok ince boyutlara kalsit üretimi söz konusu bu değirmenler ile havalı bir seperatörle birlikte kapalı bir devre tertibatında çalıştırılarak gerçekleştirilmektedir. Farklı sanayi dallarına üretilen bu ürünler direkt kullanılabildiği gibi bir yüzey modifikasyonu (kaplama) işlemi sonrasında da pazarlanabilmektedir (Çayırılı, 2017).

Endüstriyel ölçekte kalsitin konvansiyonel veya karıştırmalı bilyalı değirmenlerde öğütülmesinde trietanolamin, gliserin, etilen glikol, monoetanol amin, dietilen glikol gibi kimyasalların biri veya birkaçı ile oluşturulan ticari karışımları kullanılmaktadır.

2.2 Kalsitin Mikronize Öğütülmesi

Kalsit cevheri genel olarak iki ana teknoloji kullanılarak mikronize boyutlara öğütülmektedir. Bunlardan ilki konvansiyonel bilyalı değirmenler ikincisi ise karıştırmalı bilyalı değirmenlerdir (Yüce, 2018).

2.2.1 Bilyalı Değirmenler

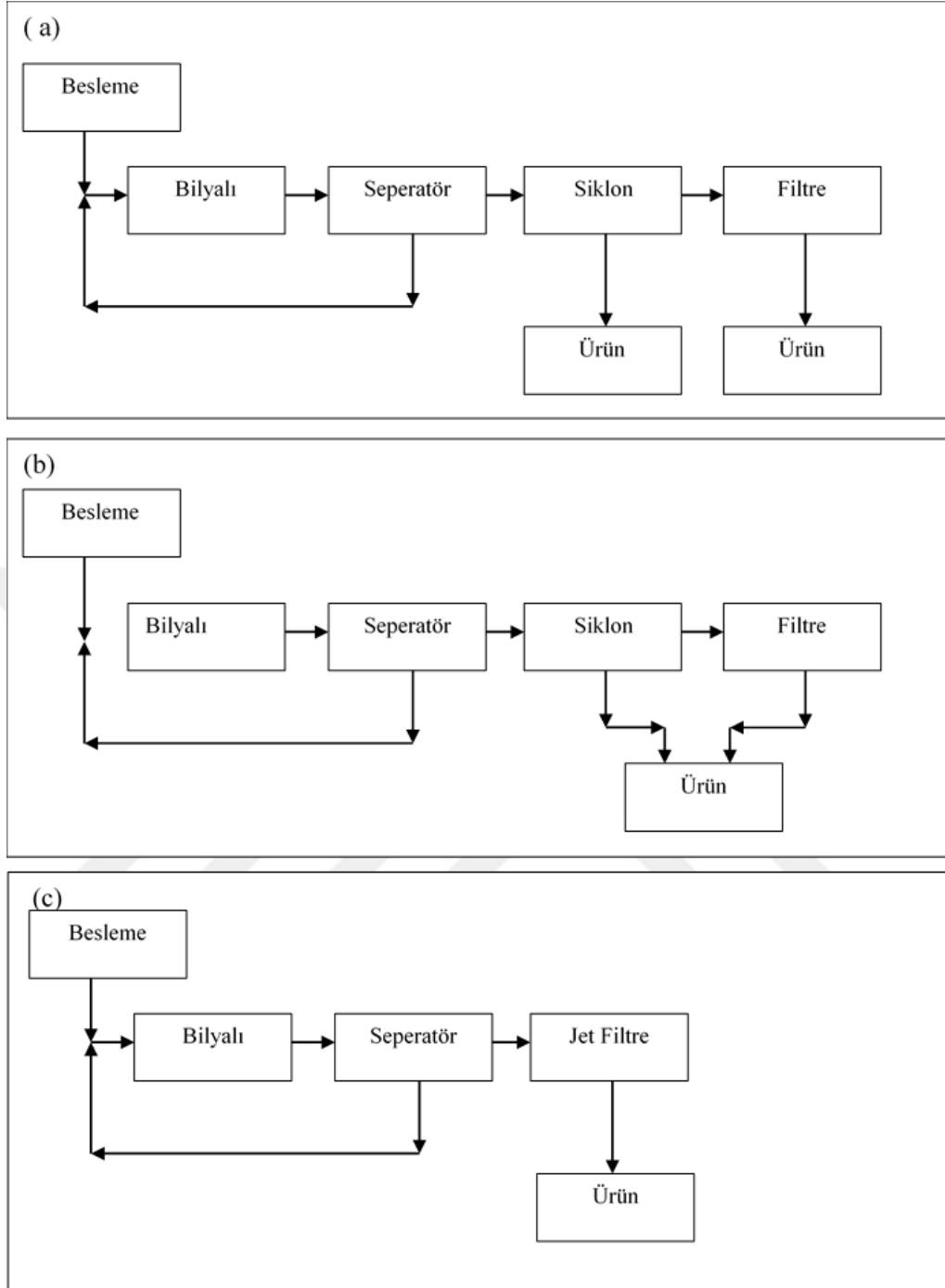
Ülkemizde genellikle kalsitin ince boyutlara öğütülmesinde konvansiyonel bilyalı değirmenler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Fotoğraf 2.1). Bunun en önemli

nedenleri değirmen teknolojisinin bilinmesi ve yüksek kapasitede yerli üretim yapılabilmesi olarak sayılabilir. Öğütme prosesleri genel manada yüksek enerji gerektiren bir proses olmakla birlikte kalsitin mikronize boyutlara ($d_{50}=3-5$ mikron) öğütülmesinde bu sarfiyat daha üst seviyelerde seyredebilmektedir. Bunun temel nedenleri, ince ve çok ince boyutlara öğütmeye konvansiyonel bilyalı değirmenlerin tecrübe esaslı çalıştırılıyor olması ve çok ince boyutlarda seperasyon verimlerinin düşük olması sayılabilmektedir (Yüce, 2018).



Fotoğraf 2.1. Bilyalı değirmen (Yüce, 2018)

Mikronize öğütme tesislerinde gerek konvansiyonel bilyalı değirmen gerekse karıştırmalı bilyalı değirmen de öğütülen kalsitin sınıflandırılması değirmenlerle kapalı devre çalıştırılan mekanik bir seperatör ile gerçekleştirilmektedir. Sistem genel olarak siklonlu veya siklonsuz bir yapıya sahip olup, ana fan tarafından ayırıcıdan yüksek hızda çekilen ince ürünü durdurmak ve depolamak için siklon ve jet filtre beraber kullanılabilir. (Şekil 2.1). Siklonlar, nispeten kaba ürün eldesi için daha uygun oldukları için belli tane boyutlarının altında ürünü durduramamaktadır. Siklonun durduramadığı ince ürün ise filtre tarafından yakalanıp çöktürülür. Bundan dolayı bu tür sistemlerde siklondan elde edilen malzeme nispeten daha kaba; filtreden elde edilen malzeme nispeten daha incedir. Özellikle bu tip bir ürün istenmiyorsa her iki ürün tek siloya beslenerek karıştırılır. Siklonlu hatların en önemli avantajı, daha küçük bir jet filtreye ihtiyaç duymalarıdır. Bu şekilde ilk yatırım maliyeti düşeceği gibi filtrenin harcayacağı basınçlı hava miktarı da oldukça azalmaktadır (Yüce, 2018).



Şekil 2.1. Siklonlu iki ürünlü ayırma sistemi (a), siklonlu tek ürünlü ayırma sistemi (b), siklonsuz bir ayırma sistemi (c) (Yüce, 2018)

2.2.2 Karıştırmalı Bilyalı Değirmenler

Karıştırmalı bilyalı değirmenler, ince malzemelerin üretimi için kullanılır. 30 yılı aşkın süredir seramik, kaplama ve madencilik gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karıştırmalı bilyalı değirmenin kullanımı kolaydır ve diğer öğütmede kullanılan

değirmenlere kıyasladığımız zaman, daha az tüketim, öğütme süresi ve enerji tasarrufu sağlamaktadır. Tüketilen enerji geleneksel bir bilyalı değirmene göre %60'ın altında olduğu belirtilmektedir (Mankosa vd., 1986; Kwade, 1999; Pilevneli, 2003; Jankovic, 2003; Çayırılı, 2014).

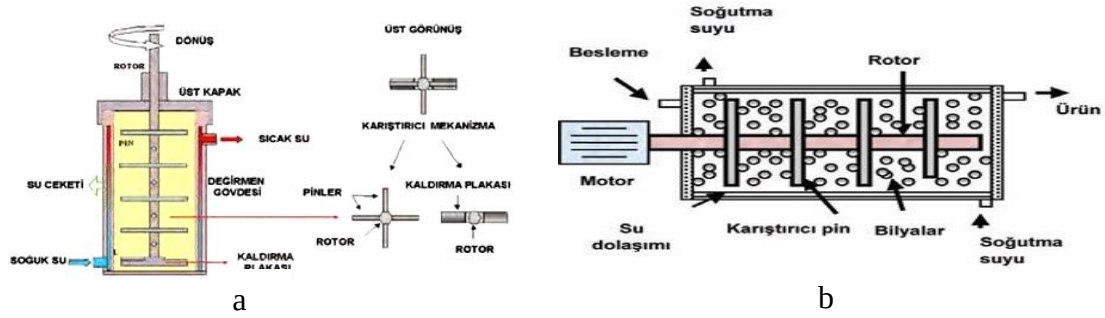
Karıştırmalı bilyalı değirmenlerin tasarımı 1920 yıllarına dayanmakta olup, günümüze kadar farklı özelliklerde üretilmiştir. En tipik karıştırmalı bilyalı değirmenlerden biri olan diskli değirmen, dönen bir merkezi mil üzerine yerleştirilmiş diskler ile 0,5 ile 2,0 mm arasındaki öğütme ortamını etkinleştirerek çalışır. (Jimenez, 1981). Attritor sistemleri 1930 yılında USBM (United States Bureau of Mines) şirketinin laboratuvarında araştırılarak geliştirilmiştir. Sistemin ilk başta minerallerin yüzeyinde oluşan kirlilikleri flotasyon aşamasından önce temizlemek için kullanılmıştır (Norman ve Ralston, 1939). İki şirket USBM ve Union Process Inc. çalışmalarının sonucunda Szegvari attritor adındaki sisteme değişiklikler getirerek patentini almaya başarmışlar. USBM Attritor cihazı 1960 yılında iri taneli olan kaolinin 2 µm boyutuna öğütülmesinde kullanılmıştır (Feld vd., 1960). Bu konuda çalışmalar yapılarak farklı türlerde parçalar geliştirilerek çeşitli tiplerde ve markalarda (farklı firmaların tasarladığı), öğütme proseslerinde kullanılmak üzere değirmenler üretilmiştir (Çayırılı, 2014).

Bunlardan bazıları:

- Tower Mill (Vertimill)
- Isa Mill,
- Stirred Media Detritor,
- Sala Agitated Mill,
- ANI-Metsoprotech
- SVM Mill,
- MaxxMill,
- Atr Mill ve Drais Mill'dir.

Karıştırmalı bilyalı değirmenlerde malzeme öğütülürken işlem sürecinde çıkan sıcaklığı önlemek için su ceketli bulunan bir silindir tank ve bu tankın içerisinde yüksek hızda dönen bir karıştırıcı düzenek bulunmaktadır. Farklı karıştırıcı türlerin (disk, pin vb.) olması ve öğütme tankının düşey ya da yatay olarak yerleştirilmesi değişiklik göstermekle beraber öğütme düzeneği aynı yapıdadır (Şekil 2.2). Bu değirmenlerde istenilen boyuta ve malzemenin özelliklerine göre yaş veya kuru olarak öğütme yapılmaktadır. Değirmen,

tank hacminin %60-90'ı kadar öğütücü ortam ile doldurulabilmektedir. Beslenen malzeme tane boyutuna (max. 1 mm) bağlı olarak boyutu 0,2-3 mm arasında değişebilen öğütücü ortam kullanılabilmektedir (Ergün vd., 2008; Çayırılı, 2014).



Şekil 2.2. Düşey (a) ve yatay (b) karıştırılmalı bilyalı değirmen (Yüce, 2018)

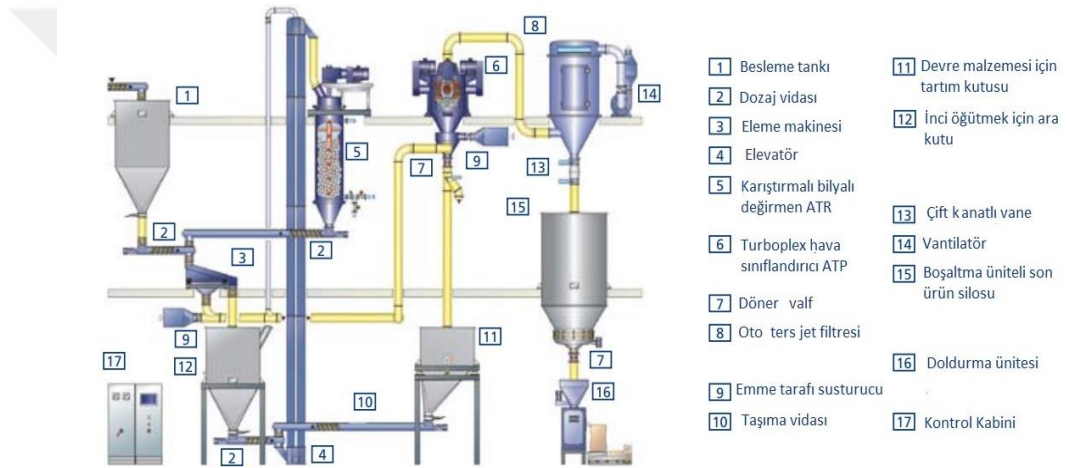
Mikronize kalsit öğütmek için sanayide en çok kullanılan değirmenlerden biri de karıştırılmalı bilyalı değirmenlerdir. Bu değirmenle ile kalsit 1 μm ve 1 μm altı tane boyutlarına kadar öğütülmektedir. Türkiye’de genellikle kuru dik karıştırılmalı bilyalı değirmenlerin (Alpine-Atr Mill) kalsit öğütmede kullanılması çok yaygındır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Alpine-ATR değirmen (Hosokawa, Temmuz 2022)

Alpine-ATR değirmenin çalışma prensibi Şekil 2.4’te açıklanmaktadır. Dikey karıştırılmalı bilyalı değirmen, çapı birkaç milimetre olan öğütücü ortam bilyaları ile doldurulmuş silindirik bir öğütme haznesi içerir. Öğütme bilyalarının ürüne oranı, öğütme bilyaları arasındaki boşluklar sadece ürünle dolacak şekilde ayarlanır. Küçük öğütme

bilyaları nedeniyle, besleme malzemesinin tane boyutu 100 mikronu geçmemelidir. Karıştırma mili, kollarıyla birlikte malzeme ve öğütme bilyaları arasında konumlanır ve bir motora bağlı bir dişli ünitesi tarafından yavaş dönmeye ayarlanır. Karıştırıcı kollarının çevresel hızı yaklaşık 2,5-3 m/s'dir. Bu kadar düşük hızlarda, karıştırıcı tarafından verilen enerji, esas olarak sürtünme yoluyla malzeme yatağına iletilir. Değirmenin alt ucundaki bir boşaltma vidası, aynı anda öğütme bilyaları ve ürün karışımını çıkarır. Öğütme bilyaları bir eleme makinesi ile ayrılır ve değirmene geri gönderilir. Değirmen ile üretilen yüksek incelik değerleri nedeniyle, hemen hemen tüm ürünler güçlü bir topaklanma eğilimine sahiptir ve bir öğütme yardımcısının eklenmesi gerekir (Hosokawa Alpine, 2006; Elchi, 2021).



Şekil 2.4. Alpine-ATR değirmenin çalışma prensibi (Hosokawa Alpine, 2006; Elchi, 2021)

2.3 Öğütme Yardımcıları

Teknolojinin gelişmesiyle madencilik, plastik, boya, cam, seramik, çimento, eczacılık gibi birçok sanayi dalında yeni ürünlerin üretilmesi, düşük tenörlü ve ince boyutlu cevherlerin değerlendirilme gerekliliği birlikte ince ve çok ince öğütmenin önemi giderek artmaktadır. Yeni ürünlerin üretilmesi gerekliliği; yeni tesislerin kurulması, geliştirilmesi ve kapasite artırımı gibi yatırımları beraberinde getirmektedir. Söz konusu yatırımlar ile enerji sarfiyatı giderek yükselmektedir ve mikronize boyutta taneleri üretmek için öğütme giderlerinin payı daha da fazlalaşmaktadır. Böylelikle, verimsiz bir enerji kullanımının fazlasıyla gerçekleştiği öğütme işlemleri ele alındığında öğütme süreçlerinin doğru ve etkin çalıştırılması önem arz etmektedir. Öğütme veriminin yükselterek daha az miktarda

enerji kullanımını hedefleyen birçok deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Kuru ince öğütme işlemlerinin enerji verimliliğini arttırmaya yönelik farklı yaklaşımlar kabaca üç gruba ayrılabilir: Bunlar değirmen ve değirmen ekipmanının geliştirilmesi, sınıflandırıcıların yanı sıra öğütme sınıflandırma devrelerinin iyileştirilmesi ve öğütülmüş malzemenin proses davranışının arttırılmasıdır (Scheibe vd., 1978). Bunlar arasında öğütülmüş malzemenin proses davranışının iyileştirilmesine yönelik kuru ve yaş öğütme işlemlerinde öğütme yardımcıları/öğütme kolaylaştırıcıların (kimyasal katkıların) kullanılması önemli ölçüde ilgi görmüş ve 1930’lu yıllardan günümüze birçok araştırmaya konu olmuştur (Çayırılı ve Gökçen, 2018).

Kuru öğütmede öğütmenin verimsizleşmesine yönelik genel kanı yavaşlama etkisidir ve bu yavaşlama etkisine ince taneler sebep olmaktadır. Kuru öğütmede yavaşlama etkisinin nedeni öğütme işlemi devam ettikçe daha fazla ince tane oluşmakta ve bu ince tanelerin yüzey alanı büyümektedir. Yüzey alanı büyüdükçe moleküller arası Van der Waals ve bölgesel kuvvetlerin taneler arası etkileşimleri fazlalaştırarak, topaklanmaları fazlalaştırmakta ve akış özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır. Topaklanma sonucu değirmen içerisinde homojen bir karışım sağlanamadığı için topaklanan tanelerin sebep olduğu yastıklama etkisiyle, bilyalar ile taneler arasında yeterli/etkili temas sağlanamamakta ve aynı zamanda öğünen malzemenin değirmen içindeki taşınma durumu da etkilemektedir (Locher ve Seebach, 1972; Austin vd., 1984; El-Shall, ve Somasundaran, 1984; Orumwense ve Forssberg, 1992). Topaklanmadan kaynaklanan bu dezavantajlı durumu önlemek veya azaltmak için sistemden çok ince tanelerin uzaklaştırılması veya uygun öğütme yardımcılarının kullanılması gerekmektedir (Jimenez, 1981; Orumwense ve Forssberg, 1992;). Kuru öğütme yardımcılarının çoğu tane yüzeylerine tutunarak taneler arasında adhezyon kuvvetlerinin oluşmasını engellemekte ve öğütme veriminin artmasını sağlamaktadır (Fuerstenau, 1995).

Literatürdeki deneysel çalışmalarda çimento, kireçtaşı, kuvars, feldispat, kalsit gibi malzemelerin öğütülmesinde öğütme yardımcısı/öğütme kimyasalı olarak (saf ya da ticari) su, etanol, metanol, isopropanol, butanol, kloroform, benzen, etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, triisopropanolamine, oleik asit, vb. kullanılmasının etkileri öğütme performansı ve ürün özellikleri açısından incelenmiştir (Lowrison, 1979; El-Shall, ve Somasundaran, 1984;

Fuerstenau, 1995; Altun vd., 2015; Gokcen vd., 2015; Toraman vd., 2016; Toprak vd., 2018).

Literatürdeki çalışmalarda saf ve ticari öğütme kimyasallarının kullanımının yanı sıra farklı atık ve/veya yan ürün malzemelerin öğütme kimyasalı olarak kullanımı da araştırılmıştır.

Gao vd. (2011) çalışmalarında öğütme yardımcısı olarak pancar pekmezinin (yaklaşık %62-63 saflık) çimentoda (yüksek miktarda mineral katkı maddesi içeren) kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda pancar pekmezinin %0,01–0,05 kullanımıyla boyut dağılımı ve çimento dayanımında gelişmeler sağlanmıştır.

Leoneti vd. (2012) bir diğer çalışmada gliserol malzemesinin öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Söz konusu malzeme Brezilya'da biyodizel üretiminin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Rafine edilmemiş gliserol kullanımı için çeşitli alternatifler tanımlamışlardır. Bunlar arasında kimyasal ürünlerin üretimi, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, dokosaheksaenoik asit, gliserjik asit, dihidroksiaseton ve polimerler, yakıt katkı maddeleri, hidrojen üretimi, yakıt hücrelerinin gelişimi ve etanol veya metanol üretimi vb. Bu çalışma da incelenen gliserol özellikle ticari karışım formdaki öğütme kimyasallarının bir tanesi olarak kullanılmaktadır.

Li vd. (2014) tarafından yapılan bir başka çalışmada, dietanolamin modifiye lignin, lignin, klorometil oksiran ve dietanolamin ile sentezlemişler ve Portland çimentosu üretimi için kullanmışlardır. Bunun yanı sıra dietanolamin modifiye ligninin, öğütme ve mukavemet performansı dietanolamin, triisopropanolamine ve modifiye edilmemiş lignin ile karşılaştırılmıştır. Dietanolamin modifiye lignin kullanımı ile elde edilen ürünlerin boyut dağılımlarında ve çimento dayanımlarında diğer kimyasallar kadar ki değerlere ulaşılmıştır.

Li vd. (2015) bir diğer çalışmada çimento üretiminde öğütme yardımcısı olarak şeker kamışı pekmezinin ele almışlardır. Sonuçlar neticesinde, şeker kamışı pekmezinin klinkerin öğütülmesine yardımcı olduğu ve diğer çimento özelliklerini de iyileştirdiği detaylı bir şekilde açığa çıkarılmıştır.

Akar ve Canbaz (2016) melas ve formaldehit karışımını araştırmalarına konu edinmişlerdir. Çalışmalarında bu iki malzemeyi plastikleştirici olarak betonda test etmişler ve betonun yaşam döngüsü boyunca dayanıklılık üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre; beton maliyetinin düşürülebileceği ile birlikte beton dayanımında %20'lik bir artış olduğu tespit edilmiştir.

Zhang vd. (2016) çimento öğütme ve mukavemet üzerindeki etkilerini araştırmak için atık gliserol, şeker kamışı pekmezi ve endüstriyel lignini tercih etmişlerdir. Sonuçlar ışığında, tane dağılımı üzerinde en iyi iyileşmeyi atık gliserol, en iyi beton dayanımını ise şeker kamışı pekmezi göstermiştir.

Li vd. (2016) tarafından gerçekleştirilen farklı bir çalışmada, atık yemek yağlarının çimentonun öğütülmesinde öğütme yardımcısı olarak kullanımı araştırılmıştır. Bulgular, atık yağların denenmesiyle çimento yüzey alanı (Atık yağ: 3501 cm²/g, Referans: 3488 cm²/g) ve dayanımın da (Referans: 56,8 MPa, Atık yağ: 57-59 MPa) pozitif etkilerin olduğunu göstermiştir.

Li vd. (2017) atık asitten üretilmiş malzemenin öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Söz konusu bu madde yüksek fırın cürufunun öğütülmesinde kullanılmış ve performansı saf öğütme yardımcılarıyla karşılaştırılmıştır. Atık asidin üretilme prosesinde, nitrleştirme ve damıtma işlemleri gerçekleştirildikten sonra ortaya kalsiyum sülfat, gliserin, poligliserol ve su açığa çıkmıştır. Öğütme testlerinde söz konusu malzemenin diğer saf öğütme yardımcılara göre yüzey alanı değerleri açısından yaklaştığı (Atık: 586 m²/kg, Triisopropanolamin: 590 m²/kg) tespit edilmiştir. Ek olarak, referans ürüne (öğütme yardımcılarının kullanılmadan) göre %14 daha fazla yüzey alanı elde edilmiştir.

Bu çalışmalardan farklı olarak, 2015 yılında alınmış bir patent içeriğinin de atık antifrizlerden üretilen bir malzeme öğütme kimyasalı olarak test edilmiştir. Bu malzemenin çimentonun öğütülmesinde başarıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Li vd., Temmuz 2022).

2.3.1 Karasu ve pirina yağı

Zeytinyağı gıda hammaddesi olarak birçok alanda fazlasıyla tüketilen bir besin kaynağıdır. Önemli ve kıymetli bir besin kaynağı olmakla birlikte, üretimi esnasında atık su (karasu) ve yan ürün (pirina) oluşmaktadır. Pirina çeşitli yollarla ekonomiye geri döndürülebildiği için bir yan üründür ancak hâlihazırda ticari bir getirisi olmayan karasu bir atık niteliğindedir ve zeytinyağı üretiminin ağırlıkta olduğu Akdeniz ülkelerinde çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu nedenle, zeytinin sıkılması esnasında oluşan atık suların bertarafı önem arz etmektedir. Hâli hazırda, ülkemizde birçok işletmede, karasuyun bertarafı amacıyla buharlaştırma lagünleri kullanılmaktadır. Pirina zeytinlerin mekanik olarak yağa dönüşmesinden sonra arta kalan katı alt üründür.

100 kg zeytinden ortalama 15-22 kg zeytinyağı; 35-45 kg pirina; 100 kg pirinadan ortalama 6-7,5 kg pirina yağı, 60-70 kg kuru pirina elde edilmektedir. Elde edilen bu ürünlerden pirina yağı sabun fabrikalarında kullanılmakta, kuru pirina ise yakıt olarak tüketilmektedir. Karasuyun ticari bir değeri olmamakla birlikte pirina yağının maliyeti serbest yağ asitliği içeriğine göre 2-4 TL/litre arasında değişmektedir. Ayrıca, Türkiye genelinde birçok (küçük ya da büyük) zeytinyağı işletmesi ve fabrikası olduğu düşünüldüğünde pirina yağı ve karasu tonlarca açığa çıkmaktadır.

2.3.2 Melas

Melas, şekerin kristallendirilmesi sırasında geriye kalan ve artık kapsadığı şekerin, şeker fabrikalarında uygulanan usullerle kristallenme olanağı bulunmayan koyu kahve renkli ve çok ağdalı, pekmez görünümünde bir maddedir. Bu madde, yaklaşık olarak %50 oranında şeker, %30 oranında şeker dışı maddeler ve %20 oranında da su içermektedir. Melas; alkol, maya ve yem sanayinde temel hammadde durumundadır ayrıca ucuz olduğu için sitrik asit fermentasyonunda hammadde olarak da kullanılır. Sitrik asit, gıda sanayinde koruyucu madde ve limon tuzu olarak kullanılmaktadır. Şeker fabrikalarında işlenen şeker pancarından yaklaşık %4 melas üretilmektedir. Melasın fiyatı ise 1-2 TL/Kg arasında değişmektedir.

2.4 Toz Akış Karakterizasyonu

Tipik bir endüstriyel öğütme süreci hattında birkaç depolama ile ilgili ekipmanlar (örn. bunkerler, silolar, konteynerler veya çuvallar vb.), besleme veya taşıma adımları (örneğin bantlı konveyör, vidalı konveyör, pnömatik konveyör vb.) veya proses ekipmanları (örneğin öğütme, karıştırma, kurutma, torbalama vb.) bulunur (Anonim, Temmuz 2022). Bütün bu süreçlerde toz malzemenin bir yerden alınarak başka bir yere taşınması endüstriyel açıdan büyük bir sorundur. Özellikle madencilik alanında değirmenler içerisinde yüksek kapasite ile öğütülen malzemenin değirmen içi akışı ve taşınma durumu (akış özellikleri) enerji, kapasite ve verimliliği etkileyen önemli bir parametredir. Tanelerin boyutunun küçülmesiyle birlikte, malzemenin değirmen içerisinde birikmesini önlemek için, yeterli hareketin sağlanarak boşalmasını gerçekleştirmek için ve bilyaların taneleri kırabilmek üzere gerekli kuvvetin aktarılmasını sağlamak için toz malzemenin akışını düzenleyecek çeşitli öğütme kimyasallarının kullanılmasının zorunluluğu artmıştır.

Bu kimyasalların bu işlem aşamalarında optimum düzeyde kullanılması gerekmektedir. Farklı tip ve dozajlarda öğütme kimyasalının kullanımının enerji, kapasite, tane boyutuna etkisinin ortaya konmasıyla asıl etkinin akış özelliklerine olduğunun bilinmesi ve ortaya konması önemlidir. Yaş proseslerde viskozite ya da pülpün reolojik özellikleriyle öğütme performansı arasında ilişki kurulabilirken, kuru proseslerde toz akış özelliklerinin belirlenmesi farklılık göstermektedir.

Katı yığının akış özellikleri birçok parametreye bağlıdır, örneğin:

- Tane boyutu dağılımı
- Tane şekli
- Tane kimyasal bileşimi
- Nem
- Sıcaklık

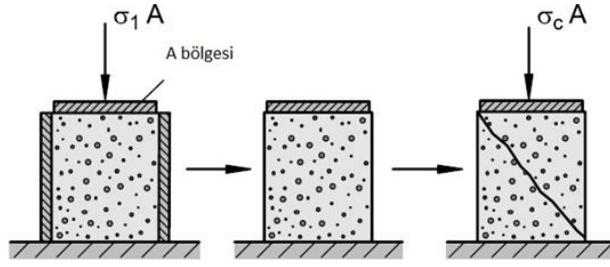
Tüm bu parametrelerin bir fonksiyonu olarak katı yığının akış davranışını teorik olarak belirlemek mümkün değildir. Bu mümkün olsa bile, tüm etki parametrelerinin belirlenmesi için yüksek maliyet harcanmaktadır. Bu nedenle, akış özelliklerini

belirlemek daha verimli ve aynı zamanda daha basittir. Uygun test cihazları kullanmak için önce basit bir test prosedürü, tek eksenli sıkıştırma testi dikkate alınmaktadır. Bunu takiben Jenike'nin kesme test cihazları ile akış özellikleri belirlenebilmektedir (Schulze, 2008).

2.4.1 Tek eksenli sıkıştırma testi

"İyi akış davranışı" ifadesi genellikle, yığın halindeki bir katının kolayca aktığı, yani tek başına yerçekimi kuvveti nedeniyle çok fazla konsolide olmadığı ve bir silodan veya bir besleme silosundan dışarı aktığı ve hiçbir akış destekleme cihazına gerek olmadığı anlamına gelir. Ürünler, akışta engellerle karşılaşılırsa veya depolama ve nakliye sırasında sıkışırsa "zayıf şekilde akar". Bu nitel ifadelerin aksine, akışkanlığa ilişkin nicel bir ifade ancak sorumlu akış davranışı olan yığın halindeki katının (bulk solid-BS) fiziksel özelliklerini hesaba katan nesnel bir karakteristik değer kullanılırsa mümkündür. Akan bir katının üzerine etki eden yükler nedeniyle plastik olarak deforme olduğu anlamına gelir (örneğin, önceden konsolide edilmiş bir BS numunesinin yenilmesi). Akış için gerekli yükün büyüklüğü, akışkanlığın bir ölçüsüdür. Bu ilk olarak tek eksenli sıkıştırma testi ile belirlenmiştir.

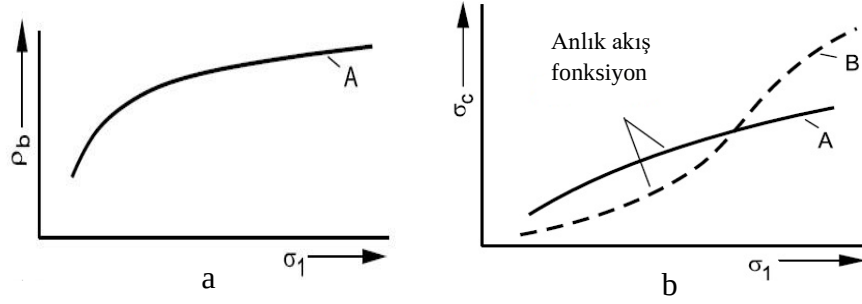
Şekil 2.5'te içi boş bir silindirin içine doldurulmuş ince taneli bir malzeme gösterilmektedir. (kesit alanı A ; içi boş silindirin iç duvarı sürtünmesiz olarak kabul edilir). Silindirin içindeki malzemeye düşey yönde konsolidasyon ya da ana (birincil) gerilim olarak tanımlanan σ_1 gerilimi uygulanır ve malzeme sıkıştırılır. Malzemenin hacmi ne kadar azalırsa o kadar sıkıştırılabilir. Bu sıkıştırma sırasında büyük, sert parçacıklara sahip kolay akan, malzemelerin (örneğin buğday taneleri veya cam boncuklar) yığın yoğunluğu çok az artacaktır. İnce ve/veya nemli bir malzemede ise (örneğin, un, nemli kum), kütle yoğunluğunda belirgin bir artış gözlemlenecektir. Konsolidasyon stresinden kaynaklanan yığın yoğunluğundaki artışa ek olarak, yığın halindeki malzemenin mukavemetinde de bir artış gözlemlenecektir. Bu nedenle, malzeme, konsolidasyon stresinin etkisiyle hem konsolide olur hem de sıkıştırılır (Schulze, 2008).



Şekil 2.5. Tek eksenli sıkıştırma testi (Schulze, 2008)

Konsolidasyondan sonra, BS numunesine uygulanan konsolidasyon stresi bitirilir ve malzeme silindir kaptan çıkartılır. Daha sonra konsolide edilmiş silindirik BS numunesi artan bir dikey sıkıştırma gerilimi ile yüklenirse, numune belirli bir gerilimde kırılır (yenilme). Yenilmeye neden olan gerilmeye σ_c , sıkıştırma mukavemeti, kohezif mukavemet veya akma mukavemeti denir. BS teknolojisinde, yenilme "başlangıçtaki akış" olarak adlandırılır, çünkü yenilmede konsolide BS numunesi akmaya başlar. Böylece, tek tek taneler arasındaki mesafeler arttığından, BS, kırılma yüzeyi bölgesinde bir şekilde genişler. Bu nedenle, başlangıçtaki akış, hacim yoğunluğunun azalmasıyla birlikte plastik deformasyon şeklini göstermektedir. BS, yalnızca yeterli büyüklükteki dikey gerilimde yenilme olduğu için, bu da sıkıştırma mukavemetine eşittir, BS için malzemeye özgü bir akma limiti mevcut olmalıdır. Sadece bu akma sınırına ulaşıldığında BS akmaya başlar. Bununla birlikte, bir BS'nin akma limiti aynı zamanda stres geçmişine, yani önceki konsolidasyona bağlıdır: konsolidasyon gerilimi ne kadar büyükse σ_1 , yığın yoğunluğu ρ_b ve akma mukavemeti σ_c o kadar büyük olur (Schulze, 2008).

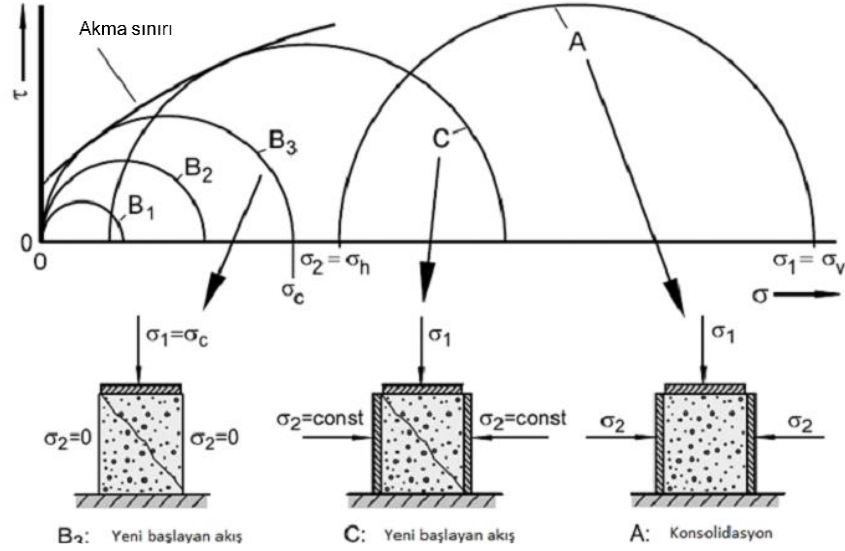
Farklı konsolidasyon gerilmelerinde σ_1 gerçekleştirilen tek eksenli sıkıştırma testleri farklı değer çiftleri verir (σ_c, σ_1) (ρ_b, σ_1). Bu değer çiftlerini sırasıyla σ_c, σ_1 diyagramı ve ρ_b, σ_1 diyagramında noktalar olarak çizmek ve her diyagramda bu noktalardan bir eğri çizmek, genellikle Şekil 2.6'daki ürün A için benzer eğrilerle sonuçlanır, burada kütle yoğunluğu, ρ_b ve sınırlandırılmamış akma mukavemeti, σ_c , tipik olarak konsolidasyon stresi, σ_1 ile artar. Çok nadiren, sınırlı bir konsolidasyon gerilimi aralığında ilerleyen bir eğimin gözlendiği, B eğrisine benzer bir eğri $\sigma_c (\sigma_1)$ elde edilir. $\sigma_c (\sigma_1)$ eğrisi, kuvvetin konsolidasyondan hemen sonra ölçüldüğünü vurgulamak için akış fonksiyonu veya anlık akış fonksiyonu olarak adlandırılır (Schulze, 2008).



Şekil 2.6. Konsolidasyon stresine (σ_1) bağlı olarak yığın yoğunluğu (ρ_b) (a) ve sınırsız akma dayanımı (σ_c) (b), (Schulze, 2008)

2.4.2 Mohr daireleri kullanılarak gerilmelerin gösterimi

Şekil 2.5'te sunulan tek eksenli sıkıştırma testi, aşağıdaki Şekil 2.7'de bir σ , τ diyagramında gösterilmiştir. BS numunesine etki eden yerçekimi kuvveti ihmal edilirse ve içi boş silindirin duvarı ile BS arasında hiçbir sürtünmenin etkili olmadığı varsayılırsa hem dikey gerilim hem de yatay gerilim tüm BS numunesi içinde sabittir. Bu nedenle, BS numune içindeki her pozisyonda, bir Mohr gerilim dairesi ile temsil edilebilir ve bunlar hemen hemen aynı durumdadır. Konsolidasyon sırasında normal gerilim, σ_1 , BS numunesinin üstüne etki eder. Düşey gerilime dik olarak, daha küçük yatay gerilme σ_2 , K gerilme oranına göre hakimdir. Numunenin ne üstünde ne de altında ne de sürtünmesiz olduğu varsayılan içi boş silindirin iç duvarında kesme gerilmeleri bulunmayacaktır; yani, $\tau = 0$. BS numunesindeki dikey ve yatay kesme düzlemleri için eksenleri (σ , τ) σ , τ diyagramında işaretlenmiştir (Şekil 2.7). $\tau = 0$ olduğundan her iki nokta da σ ekseninde bulunur. Konsolidasyon sırasında BS numunedeki gerilmeleri tanımlayan Mohr dairesi, bu nedenle iyi tanımlanmıştır (çünkü her gerilim dairesinin, ana gerilmeleri tanımlayan x eksenini ile tam olarak iki kesişimi vardır). Konsolidasyondaki gerilmeleri temsil eden gerilme dairesi Şekil 2.7'de (A) gösterilmiştir. Şekil 2.7'de gösterilen testin ikinci bölümünde, konsolidasyon geriliminden kurtulduktan ve içi boş silindir çıkarıldıktan sonra numune artan dikey gerilimle yüklenir. Burada dikey gerilim ve yatay gerilim ana gerilmelerdir (Schulze, 2008).

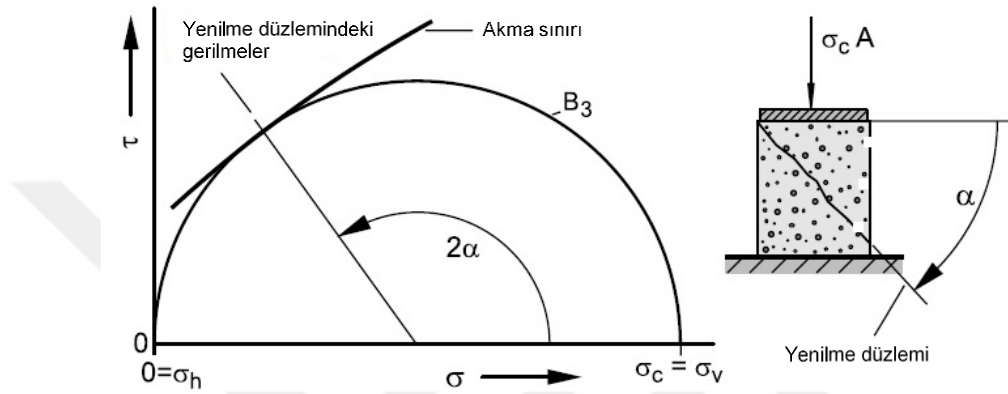


Şekil 2.7. σ , τ diyagramında sınırlandırılmamış akma dayanımının ölçümü (Schulze, 2008)

Testin ikinci bölümünde artan dikey yük sırasında, farklı yük basamaklarındaki gerilme durumları, çapı artan gerilme daireleri ile temsil edilir (Şekil 2.7'de B_1 , B_2 , B_3 gerilim daireleri). Yatay gerilime eşit olan küçük asal gerilme, numunenin yanal yüzeyi sınırlandırılmamış ve yüklenmemiş olduğundan, tüm gerilim dairelerinde sıfıra eşittir. Numunenin arızalanması durumunda Mohr gerilim dairesi B_3 , BS numunesindeki gerilmeleri temsil eder. Bu Mohr dairelerine karşılık gelen yük numunenin yeni başlayan akışına neden olduğundan, BS'nin akma sınırına numunenin bir kesme düzleminde ulaşılmış olmalıdır. Bu nedenle, Mohr dairesi B_3 , σ , τ diyagramında akma sınırına ulaşmalıdır. Ayrıca Şekil 2.7'de olası bir akma sınırı gösterilmektedir.

Akma sınırının basitleştirilmiş bir yorumu, her normal gerilme için, akışı başlatmak, yani taneleri birbirine göre hareket ettirmek için gerekli olan bir kesme gerilimi, τ , vermesidir. Akma sınırının tamamen altında olan Mohr daireleri B_1 ve B_2 , BS numunede sadece elastik bir deformasyona neden olur, ancak herhangi bir yenilmeye veya akışa neden olmaz. Gerilim dairesi B_3 'ten daha büyük ve dolayısıyla akma sınırının kısmen üzerinde olan gerilim daireleri mümkün değildir: Mohr dairesi akma sınırına ulaştığında numune zaten akıyor olacaktır, böylece numuneye daha büyük bir yük uygulanamaz. Şekil 2.8'de Mohr dairesi, akma sınırı ve yenilme düzleminin yönü arasındaki bağlantı gösterilmektedir. Mohr gerilim dairesi B_3 'ün akma sınırına dokunduğu nokta, akışı başlatan kayma gerilimi, τ ve σ normal gerilme değerleri çiftini tanımlar. Bu gerilimler

yalnızca iki belirli yöndeki düzlemleri keserek elde edilir. Şekil 2.8'deki Mohr dairesi ile bir yönelim tanımlanabilir. Dikey gerilmenin (σ_v) etki ettiği yatay düzlemi temsil eden Mohr dairesi üzerindeki noktadan akma sınırına dokunduğu noktaya kadar olan açı 2α 'dır. Bu nedenle, BS numunesindeki bir yenilme düzlemi yataya α açısı kadar eğimlidir, burada α , Mohr dairesinde olduğu gibi ters yönde ölçülür. Yenilme düzlemlerinin ikinci yönelimi, Mohr dairesinin σ eksenini boyunca yansıtılan akma sınırına dokunduğu nokta ile tanımlanır (Schulze, 2008).



Şekil 2.8. BS numunede Mohr dairesi akma sınırı ve yenilme düzlemi arasındaki ilişki (Schulze, 2008)

Şekil 2.5'te gösterilen deneyin ikinci bölümünde (basınç dayanımı ölçümü), numune üzerine sıfırdan ($\sigma_2 > 0$) daha büyük bir yatay gerilim de uygulanacaksa (dikey gerilmeye ek olarak, σ_v), aynı şekilde numunenin yenilmesini gösteren ve akma sınırına ulaşan Mohr daireleri de bulunur (örneğin, Şekil 2.7'deki gerilim dairesi C). Bu nedenle, akma sınırı, BS numunenin yenilmesini gösteren tüm Mohr dairelerinin zarfıdır (Schulze, 2008).

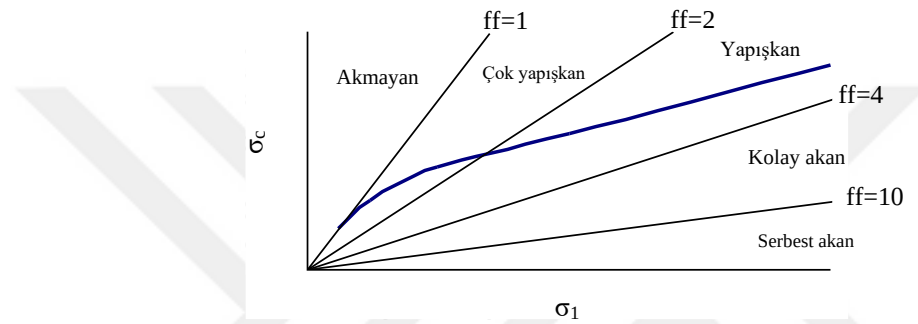
2.4.3 Mohr daireleri kullanılarak gerilmelerin gösterimi ve akışkanlığın sayısal karakterizasyonu

Bir BS'nin akışkanlığı, esas olarak, konsolidasyon stresinin (σ_1) bir fonksiyonu olarak, sınırlandırılmamış akma dayanımı, σ_c ve depolama süresi, t ile karakterize edilir. Genellikle konsolidasyon stresinin ff_c oranı, σ_1 , sınırlandırılmamış akma dayanımına, σ_c , akışkanlığı sayısal olarak karakterize etmek için kullanılır:

$$ff_c = \sigma_1 / \sigma_c \quad (2.1)$$

ff_c ne kadar büyükse, yani serbest akma dayanımının konsolidasyon gerilimine oranı ne kadar küçükse, BS o kadar iyi akar. Jenike (1964) tarafından kullanılan sınıflandırmaya benzer şekilde, akış davranışı şu şekilde tanımlanabilir (Şekil 2.9):

- $ff_c < 1$ akmayan
- $1 < ff_c < 2$ çok yapışkan
- $2 < ff_c < 4$ yapışkan
- $4 < ff_c < 10$ kolay akan
- $10 < ff_c$ serbest akan



Şekil 2.9. Anlık akış fonksiyonu ve sabit akışkanlık hatları (Schulze,2008)

Şekil 2.9'da Şekil 2.6'daki σ_c , σ_1 diyagramından alınan anlık akış fonksiyonu A gösterilmektedir. Ek olarak, yukarıda listelenen sınıflandırmaların aralıklarının sınırları, her biri sabit bir akışkanlık değeri olan ff_c 'yi temsil eden düz çizgiler olarak gösterilmiştir. Bu diyagram, belirli bir BS'nin ff_c oranının konsolidasyon stresine (σ_1) bağlı olduğunu açıkça göstermektedir (çoğu durumda ff_c , yığın halindeki katı A'da olduğu gibi σ_1 ile artar). Bu nedenle, σ_c , ve dolayısıyla ff_c 'nin belirlendiği her konsolidasyon gerilimi ile kişi, farklı bir akışkanlık değeri elde eder: BS'nin akışkanlığı, gerilim seviyesine (konsolidasyon gerilimi) bağlıdır; bu nedenle çoğu BS için, daha büyük bir konsolidasyon stresinde daha büyük bir akışkanlık değeri (daha iyi akışkanlık) elde edilecektir. Çoğu BS için, BS zayıf bir şekilde aktığı (muhtemelen aşırı düşük) bir konsolidasyon stresi bulunur. Akışkanlığın konsolidasyon stresine bağlı olması nedeniyle, BS akışkanlığını tek bir sayısal değerle açıklamak (ne yazık ki) mümkün değildir.

Aşağıdaki açıklamalar akışkanlık tanımının anlamlı olduğunu netleştirecektir. Şekil 2.10'da BS ile doldurulmuş bir silo alt kısmı gösterilmektedir. Bir siloda ana asal gerilme (σ_1 = konsolidasyon stresi) silo tepesine doğru azalır. Şekil 2.10'daki diyagramlar

The diagram shows a hopper with a conical bottom. The top part is labeled "Silo" and the bottom part is labeled "Kemer" (hopper). The height of the material above the hopper is denoted by h . The hopper bottom is labeled "Silo çıkışı".

Two graphs are shown to the right of the hopper diagram:

- The first graph plots height h on the vertical axis against the critical flow rate $\sigma_1; \sigma_c$ on the horizontal axis. It shows two linear relationships: a dashed line labeled σ_c and a solid line labeled σ_1 . The solid line σ_1 is steeper than the dashed line σ_c .
- The second graph plots height h on the vertical axis against the critical flow rate ff_c on the horizontal axis. It shows a curve that starts at the origin and increases. A dashed vertical line is drawn at $ff_c = 1$, and a solid vertical line is drawn at $ff_c = 2$.

21

2.5 Akış Davranışını Etkileyen Parametreler ve Koşullar

2.5.1 Tane boyut dağılımı

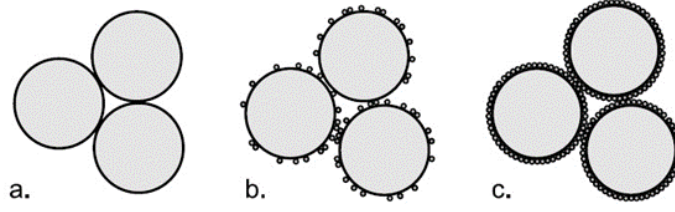
Taneler arası adezyon kuvvetleri, bir tozun veya BS'lerin akış davranışı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. BS'lerin akış davranışı için en önemlileri, sıvı köprülerinden kaynaklanan kuvvetler (yeterli nem varsa) ve van der Waals kuvvetleridir (kuru, ince taneli BS'lerde baskın kuvvet). Her iki kuvvet de tane çapıyla orantılıdır. Bir tane yatağında birim alan başına temas sayısı tane çapının karesiyle ters orantılı olduğundan, tane boyutu küçüldükçe BS'nin gücü artar ve dolayısıyla akışkanlık azalır. Hemen hemen tüm BS'ler farklı boyuttaki tanelerden oluştuğundan, incelik yalnızca tek bir parametreyle, örneğin ortalama tane boyutu dağılımının (x_{50}) ile tam olarak tanımlanamaz. Bu nedenle, akış özellikleri aynı zamanda tane boyutu dağılımının yalnızca belirli bir parametresi ile de bağıntılı değildir, dolayısıyla tane boyutu dağılımının genişliği gibi diğer parametrelerin dikkate alınması gerekir (Schulze, 2008). Bununla birlikte, genellikle aşağıdaki niteliksel kurallar geçerlidir:

- Benzer tane boyutu dağılım şekline sahip BS'lerin akışkanlığı x_{50} arttıkça artar
- Aynı x_{50} 'ye sahip BS'lerin akışkanlığı, tane boyutu dağılımının genişliği azaldıkça artar.

2.5.2 Akış ajanları

BS'lerin akış davranışını iyileştirmek için akış ajanları (bazı kimyasallar, öğütme yardımcıları vb.) kullanılır. Bu, taneler arası adhezyon kuvvetlerinin azaltılmasıyla elde edilir. Yaklaşık 100 μm 'den daha büyük tanelere sahip kaba, kuru ürünler genellikle iyi akış davranışı sergiler çünkü adhezyon kuvvetleri yerçekimi kuvvetine kıyasla önemsizdir.

Çok ince taneli, kuru BS'ler ("tozlar") de zayıf akış davranışı sıklıkla gözlenir, bu da taneler arası van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır. Burada Aerosil® gibi yüksek oranda dağılmış tozlar ve ayrıca magnezyum karbonat, magnezyum stearat veya laktoz gibi ürünler, adezyon kuvvetlerini azaltmak için eklenir. Genellikle sadece küçük bir yüzde akış ajanı eklenir (tipik olarak ağırlıkça %1'e kadar). Akış ajanı taneleri daha sonra Şekil 2.11b'de gösterildiği gibi BS'nin tanelerini kaplamalıdır (Schulze, 2008).

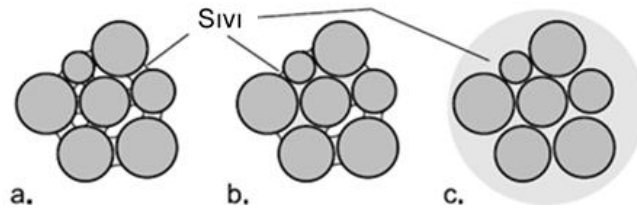


Şekil 2.11. Akış ajanı olan ve olmayan tane düzenlemeleri (kesit görünüm) (a). akış maddesi içermeyen taneler; (b) / (c). akış ajanı içerenler; Şekil (c). yüzey tamamen kaplanmış (Schulze, 2008)

Madencilik sektöründe öğütme yardımcıları olarak adlandırılan genellikle sıvı formda daha küçük Lifschitz-van der Waals sabitleri ile adsorpsiyon katmanları oluşturularak taneler arası adezyon kuvvetlerini azaltmak için kimyasallar kullanılır. Böylece aglomerasyon eğilimi azaltılır. Bu nedenle bu sıvılar akış ajanları olarak işlev görür.

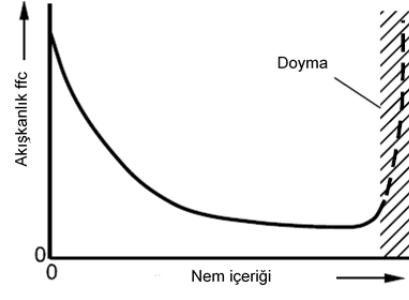
2.5.3 Sıvılar, nem

Sıvı tarafından ıslanabilen kuru BS'ye az miktarda düşük viskoziteli sıvı eklenirse, sıvı taneler arasında dar boşluklarda birikir ve sıvı köprüleri oluşturur (Şekil 2.12a). Sıvı köprüleri, yüzey gerilimleri ve olası bir negatif kılcal basınç nedeniyle taneler arası adhezyon kuvvetlerini artırır. Bu, malzemenin mukavemetinin artmasına ve akışkanlığın belirgin bir şekilde azalmasına neden olur (Şekil 2.13). Daha fazla sıvı eklenirse, sıvı köprüleri büyür ve ilk doymuş/ıslanmış bölgeler ortaya çıkar (Şekil 2.12b), bu nedenle akışkanlık daha da azalır (Şekil 2.13).



Şekil 2.12. Farklı miktarlarda sıvı içeren taneler; (a) sıvı köprüleri; (b) sıvı köprüleri ve ıslanmış bölgeler; (c) ıslanmış BS (Schulze, 2008)

Son olarak BS sıvı ile doyurulur (Şekil 2.11c), yani BS içindeki boşluklar tamamen sıvı ile doldurulur, böylece sıvı yüzeyler ve bunların yüzey gerilimi kaybolur. Doygunluğa ulaşılmaz akıcılık keskin bir şekilde artar ve nemli BS bir süspansiyona dönüştürülür (Schulze, 2008).



Şekil 2.13. Nem içeriği-akışkanlık ilişkisi (Schulze, 2008)

BÖLÜM III

GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Besleme numunesinin kimyasal ve boyut analizleri

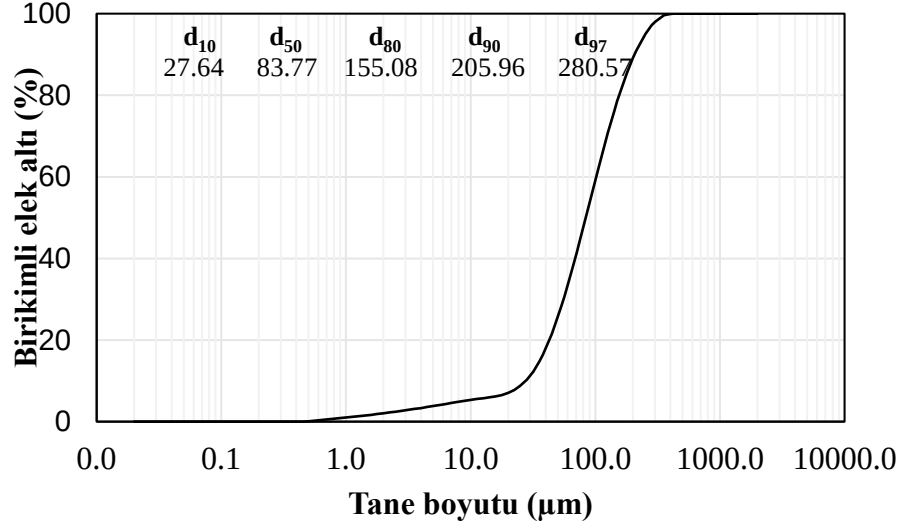
Bu tez çalışmasında kullanılan kalsit örneği (200 kg) Niğde Micron'S Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilerek ve 500 g olacak şekilde bölünüp torbalanmıştır (Fotoğraf 3.1). Örneğin boyut analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu boyut dağılım eğrisi olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1'de anlaşılabacağı üzere örneğin d_{10} , d_{50} , d_{80} , d_{90} karakteristik boyutları sırasıyla 27,64 μm , 83,77 μm , 155,08 μm , 205,96 μm olarak tespit edilmiştir.

Örneklerin kimyasal analizleri Niğde Ömer Halisdemir Üni. Merkezi Araştırma Lab.' da bulunan XRF (X-Işını Floresans Spektroskopisi-Panalytical Zetium) cihazı ve minerolojik analizleri XRD (X-Işını Difraktometresi-Panalytical Empyrean) cihazı ile yapılmıştır. XRF analizi ile elde edilen kimyasal değerler Çizelge 3.1'de, XRD analizi sonucu oluşan desen ise Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 deneylerde kullanılan kalsit beslemesinin yüksek oranda CaCO_3 ihtiva ettiğini göstermektedir. Şekil 3.2'de görüntülenen XRD analizi ise numunenin klasik bir kalsit kırınım deseni olduğunu göstermektedir.



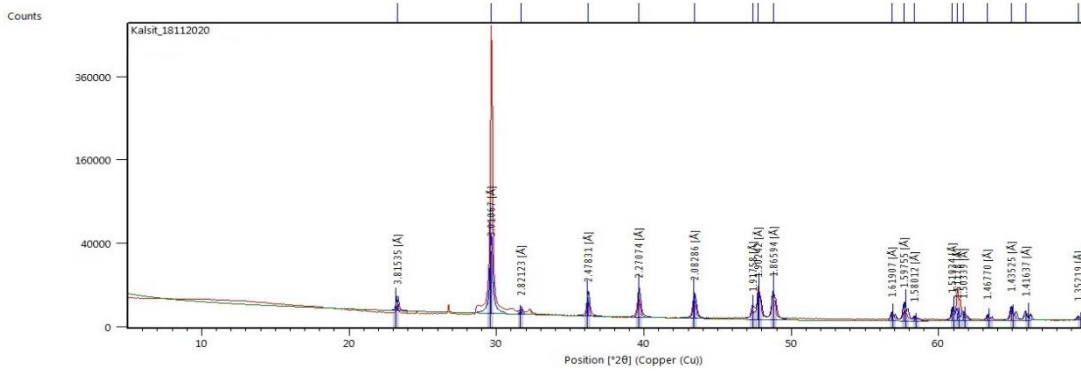
Fotoğraf 3.1. Besleme numunesinin deneylere hazırlanması



Şekil 3.1. Kalsit numunesinin besleme boyut dağılımı

Çizelge 3.1. Kalsit besleme numunesinin kimyasal analizi

	CaCO ₃	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	SrO
%	98,838	0,026	0,472	0,181	0,245	0,027	0,036	0,119	0,055



Şekil 3.2. Kalsit besleme numunesinin kırınım deseni (mineralojik) analizi

3.1.2 Besleme numunesinin yoğunluk analizi

Kalsit besleme numunesinin gerçek yoğunluğu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama laboratuvarında bulunan piknometre (Multipiknometre - Quantrachrome Ins.) cihazı ile yapılmış ve analiz sonucunda yoğunluğu 2,71 g/cm³ bulunmuştur (Fotoğraf 3.2).



Fotoğraf 3.2. Piknometre cihazı

3.1.3 Öğütme yardımcıları

Kuru öğütme testlerinde trietanolamin (Merck, ≥ 99 , $1,11 \text{ g/cm}^3$) ve triisopropanolamin (Acros Organics, %98, $1,02 \text{ g/cm}^3$) gibi kimyasallar saf öğütme yardımcısı olarak tercih edilmiştir. Bunun yanı sıra ticari bir öğütme sıvısı (%80 gliserin – %20 etilen glikol karışımı, $1,11 \text{ g/cm}^3$) da kullanılmıştır. Katı halde bulunan triisopropanolamin çok fazla nem çektiği için $\sim 55^\circ\text{C}$ 'de etüvde sıvı hale geçirildikten sonra kullanılmıştır. Tezin ana araştırma konusunu oluşturan öğütme yardımcısı olarak test edilen pirina yağı ve karasu Dalan Yağ Endüstri A.Ş.'den (Aydın) sağlanmıştır. Pirina yağının Shimadzu GC-2010 Plus cihazı ile yapılan yağ asitleri bileşim analizi sonuçları ise Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bir diğer sıvı ise Eskişehir Şeker Fabrikasından temin edilen melas numunesidir. Melas numunesine ait teknik özellikler Çizelge 3.3'te verilmiştir. Bunun yanı sıra, pirina yağı, karasu ve melasın serbest yağ asitlik (oleik asit cinsinden) değerleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Gıda Mühendisliği laboratuvarında yapılan analizler ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda serbest yağ asitlik değerleri sırasıyla %51, %2-3 ve %1 bulunmuştur. Ayrıca karasuyun etkinliğini daha iyi ortaya koyabilmek için saf su ve karasu tortusu da (karasuyun sıvı kısmının %84'nün 100°C de buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir) deneylere dâhil edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan sıvıların/kimyasalların FTIR (Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre) analizleri Perkin Elmer 2000 model cihaz kullanılarak Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama laboratuvarın da yapılmıştır. Örneklenen sıvı öğütme yardımcıları direk olarak

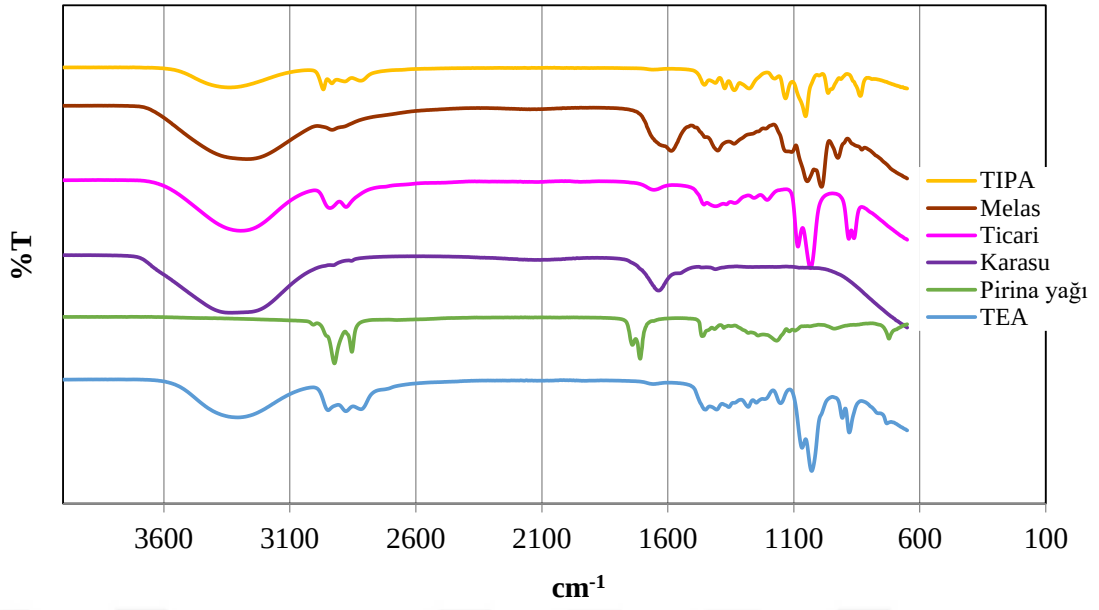
ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanın da teste tabi tutulmuş ve FTIR spektrumları Şekil 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. Pirina yağının yağ asitleri bileşim analizi sonuçları

Yağ asitleri	C-16:0	C-16:1	C-17:0	C-17:1	C-18:0	C-18:1	C-18:2	C-18:3	C-20:0	C-20:1
%	12,58	1,34	0,07	0,12	2,24	72,03	10,83	0,45	0,20	0,14

Çizelge 3.3. Melas numunesinin teknik özellikleri

Özellikler	Değerler
pH	9,4
Kuru madde	%77,7
Polarizasyon	%48,1
Görünür sakaroz	%%48,1
İnvert şeker	%0,21
Toplam invert	%50,6
Toplam azot	%1,68
Ham protein	%10,5
İletkenlik külü	%%11,0
Kalsiyum (Ca)	2650 mg/kg
Sodyum (Na)	6563 mg/kg
Potasyum (K)	43620 mg/kg
Magnezyum (Mg)	346 mg/kg
Demir (Fe)	-
Mangan (Mn)	9,4 mg/kg
Çinko (Zn)	3,2 mg/kg
Yoğunluk	1,38 g/ml
Sülfat	%0,24
Organik madde	%84 (su dâhil)



Şekil 3.3. Tez kapsamında öğütme yardımcısı olarak kullanılan sıvıların/kimyasalların FTIR spektrumları

3.1.4 Karıştırılmalı bilyalı değirmen

Deneylerde laboratuvar tipi dik karıştırılmalı bilyalı değirmen kullanılmıştır (Fotoğraf 3.3). Değirmenin teknik özellikleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.



a



b



c

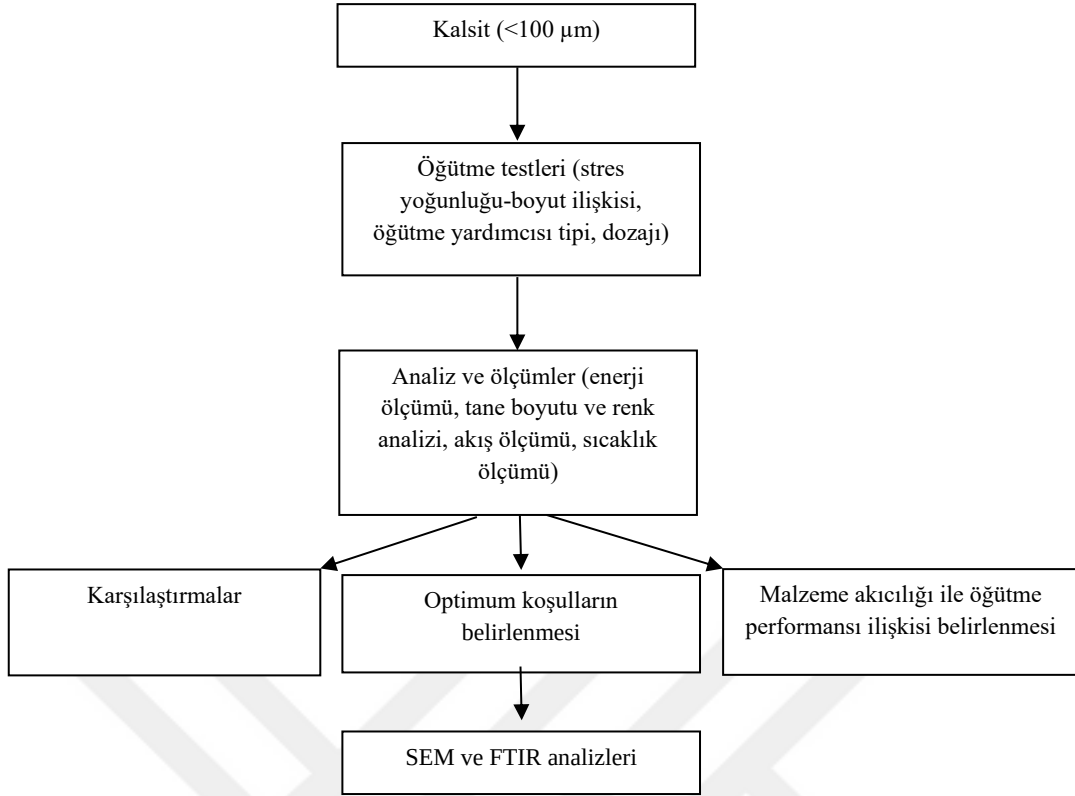
Fotoğraf 3.3. Karıştırılmalı bilyalı değirmen (a), şaft (b) ve tankı (c)

Çizelge 3.4. Karıştırılmalı bilyalı değirmenin teknik özellikleri

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

3.2 Yöntem

Öğütme deneylerinde ilk aşamada stres analizleri gerçekleştirilerek değirmenin öğütme yardımcısız ortamda optimum çalışma aralığı (farklı hız, bilya yoğunluğu ve bilya boyutu) belirlenmiştir. İkinci aşamada ise şartlarına uygun olan seçim yapılarak tüm yardımcıları ve öğütme yardımcısı miktarları test edilerek karşılaştırmalar yapılmıştır. Tüm öğütme testleri sırasında tüketilen enerji, sıcaklık seviyeleri ölçülmüş, tane boyu ve akışkanlık analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ve çalışma şartları göz önünde bulundurularak karşılaştırmalar yapılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda elde edilen ürünlere SEM, FTIR ve renk analizleri yapılmıştır. Yüksek lisans tezi çerçevesinde gerçekleştirilen deney ve analizlerin bir akım şeması Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Tez çalışması çerçevesinde gerçekleştirilen faaliyetlerin akım şeması

Tez kapsamında gerçekleştirilen hesaplamalar, ölçüm-test teknikleri ve analizler bu bölümü izleyen alt başlıklar altında açıklanmıştır.

3.2.1 Bilya ve malzeme miktarının (doluluğu) hesabı

Deneylerde kullanılan malzeme miktarı (malzeme doluluğu) ve bilya miktarı (bilya doluluğu) aşağıdaki formüller kullanılarak hesap edilmiştir (Austin vd., 1984). Önceki çalışmalardan (Cayirli ve Gokcen, 2017; Çayırılı, 2018) da edinilen tecrübeye göre bilya doluluğu J: 0,60 (daha yüksek doluluklarda değirmen içi ısı artışı çok fazla olduğu için), boşluk doldurma oranı U: 0,80 (daha yüksek doluluklarda malzeme boyutu küçüldükçe değirmenden taşmalar meydana geldiği için) kabul edilmiştir.

$$\%fc = \frac{\text{Malzeme miktarı/Malzeme yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1.0}{0.6} \quad (3.1)$$

$$\%J = \frac{\text{Bilya miktarı/Bilya yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1.0}{0.6} \quad (3.2)$$

$$\%U = \frac{f_c}{0.4 \times J} \quad (3.3)$$

J: Bilya şarjı

f_c : Malzeme şarjı

U: Malzeme bilya oranı

3.2.2 Stres yoğunluğu (enerji) analizi

İnce ve çok ince boyutlara öğütebilme yeteneğine sahip karıştırmalı bilyalı değirmenlerde tanelerin değirmenin hangi bölgesinde ve ne şekilde kırıldığı belirsizdir. Bir değirmenin belirli bir süre içerisinde yeterli boyut küçültmeyi sağlaması iki şarta bağlıdır (Dikmen ve Ergün, 2004; Kwade, 2013). Bunlar, değirmende birim zamandaki oluşan çarpışma sayısı (stres sayısı, SN), her çarpışmada açığa çıkan enerjidir (stres yoğunluğu, SI).

Stres yoğunluğu analizi içerisinde üç ortak değişkeni barındırmaktadır. Bunlar ilki karıştırıcı hızı (v_{tip}) diğeri öğütücü malzeme yani bilya boyutu (d_{GM}) ve son olarak da bilyanın yoğunluğudur (ρ_{GM}) (Kwade, 2013). Bu tez kapsamında (ilk önce) farklı stres yoğunlukları öğütme yardımcısı kullanılmadan oluşturulmuştur. Böylelikle, stres yoğunluğu-boyut ilişkisi ve optimum öğütme koşullarının ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kuru öğütme deneylerin de 8 değişik hız, 3 değişik boyuta sahip alümina ve 2 değişik boyuta sahip zirkon bilya kullanılmıştır. Stres yoğunluğu Eşitlik (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SI \propto SI_{GM} = v_{tip}^2 \times d_{GM}^3 \times \rho_{GM} \quad (3.4)$$

3.2.3 Öğütme testleri

Öğütme deneyleri kuru ve kesikli şekilde yürütülmüştür. Deneylerde stres analizi çerçevesinde 1,5 mm ($\sim 3,7 \text{ g/cm}^3$), 2,8-3,2 mm (ort. 3 mm) ($\sim 3,7 \text{ g/cm}^3$), ve 4 mm 'lik ($\sim 3,60 \text{ g/cm}^3$) alümina bilyalar ile 1 mm ve 3 mm boyutunda ($\sim 5,9 \text{ g/cm}^3$) zirkonyum bilyalar kullanılmıştır (Fotoğraf 3.4-3.5). Deney şartlarına uygun numune ve bilyalar ilk olarak tartılmıştır. Tartımdan sonra öğütme tankı içerisine önce bilyalar daha sonra numune alınan kalsit beslemesi konulmuştur. Bu işlemten sonra öğütme yardımcısı

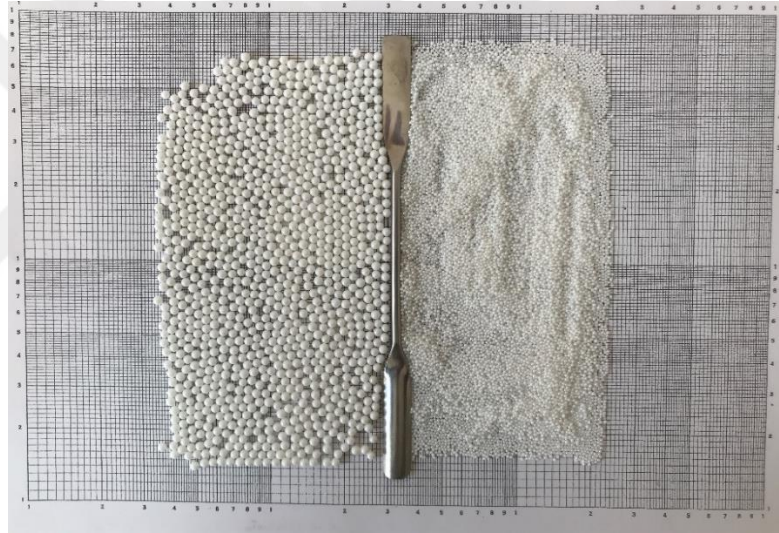
numunenin üzerine gelecek şekilde damlatılmıştır (öğütme yardımcısı ile yapılan deneyler için bu sıra gözetilmiştir). Bir sonraki işlemde değirmenin hızını ~100 dev. /dk. olarak ayarladıktan sonra shaft aşağıya indirilmiştir. Tankın kapağı kapatılıp değirmenin tüm ayarları yapıldıktan sonra istenilen devir ayarlanarak öğütme işlemine başlanmıştır. Belirlenen enerji veya öğütme süresinde, değirmene monte edilen Entes (ES-32L) marka enerji ölçer ile watt ve öğütme süresi değerleri kaydedilerek tüketilen enerji değerleri hesaplanmıştır. Öğütme deneyleri kapsamında karıştırma hızı ve bilya boyutuna bağlı olarak stres yoğunlukları da değiştirildiği için üç farklı enerji seviyesinde testler gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra dakikaya bağlı deneylerde gerçekleştirilerek (sabit öğütme süresinde) testler yürütülmüştür. Deney koşulları Çizelge 3.5'te özet olarak verilmiştir. Deney sonunda, önce değirmen kapağı açılarak farklı noktalardan sıcaklık ölçümleri yapılmış daha sonra malzeme ve bilyalar öğütme haznesinden çıkartılmış ve birbirlerinden ayrımı eleme işlemi ile yapılmıştır. Elde edilen ürünlerden boyut, akıcılık ve renk analizleri için örnek bölme yöntemlerine uygun olarak temsili numuneler alınmıştır.

Çizelge 3.5. Öğütme test koşulları

Bilya doluluğu (J)	60
Boşluk doldurma oranı (U)	0,80
Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	0, 500, 1000, 2000, 4000, 6000
Bilya yoğunluğu (g/cm ³)	3,6, 3,7, 5,9
Bilya boyutu (mm)	ort. 1, 1,5, 3, 4
Hız (m/s)	2, 3, 3.4, 4, 6, 9, 10, 11
Enerji seviyesi (kJ/kg)	15, 25, 50
Öğütme süresi (dk.)	5,5, 7,5, 9,5



Fotoğraf 3.4. Öğütme testlerinde kullanılan 4 mm, 3 mm, 1,5 mm alümina bilyalar



Fotoğraf 3.5. Öğütme testlerinde kullanılan 3 mm ve 1 mm zirkonyum bilyalar

3.2.4 Sıcaklık ölçümü

Öğütme deneyleri sonunda değirmen içeriği çıkarılmadan önce (deney bitiminde kapak açılır açılmaz) numunenin sıcaklığı temassız sıcaklık ölçer ile ölçülerek kaydedilmiştir. Sıcaklık ölçümleri Fotoğraf 3.6’da gösterilen Optris MS Plus marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Fotoğraf 3.6. Sıcaklık ölçer

3.2.5 Tane boyutu analizi

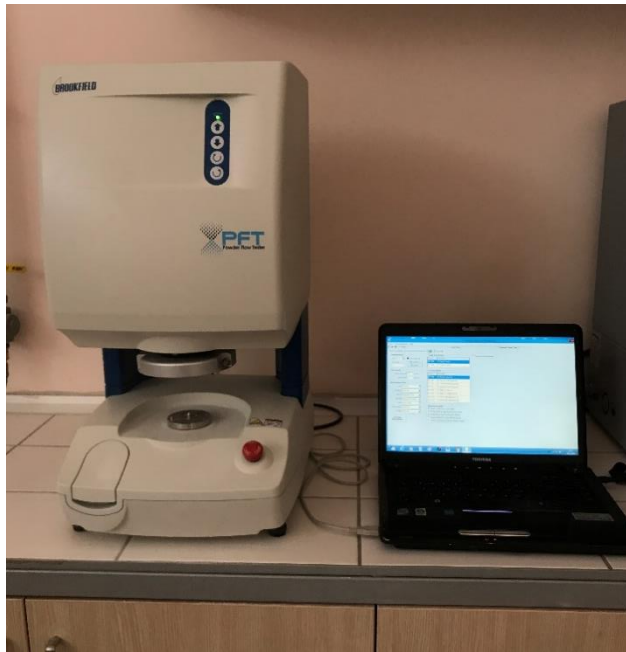
Bu tez kapsamında besleme numunesinin ve tüm deneyler sonucu üretilen ürünlerin tane boyu analizi tane boyutu ölçüm cihazı (Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU-Malvern Co., Ltd., UK) ile yapılmıştır. Bu cihaz, lazer difraktometre yöntemini kullanmakta olup yaş olarak çalışmaktadır (Fotoğraf 3.7). Her öğütme testinden sonra ürünler analiz edilmek üzere numune bölme kurallarına uygun şekilde azaltılmıştır. Cihaz, analiz için eklenen her örneğin belli aralıklarda tane boyutu ölçümünü tekrarlamakta (üç kere) ve bu ölçümleri ve ortalamasını kaydetmektedir. Ölçümler sonunda elde edilen her veri not edilerek sonuçların değerlendirilmesin için kullanılmıştır.



Fotoğraf 3.7. Tane boyutu ölçüm cihazı

3.2.6 Akışkanlık testi

Öğütme testleri sonucunda elde edilen ürünlerin akışkanlık analizleri toz akış ölçer cihazı (BROOKFIELD Powder Flow Tester 230VAC-UK) ile gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 3.8). Cihazın örnek hücresi (230 cm^3 , 15,2 cm iç çap) hareketli üst disk ve hareketsiz alt hazneden oluşmaktadır (Fotoğraf 3.8). Üst diskte, akıcılığı ölçülmek istenilen tozda kesme gerilimi oluşturmak amacıyla 18 bölme bulunmaktadır. Alt hazne, toz materyalin yüzeyde kayma hareketini önlemek amacıyla delikli bir plaka şeklinde tasarlanmıştır. Alt hazne sabit dururken, üst disk aşağı doğru doğrusal hareket ile değişen oranlarda sıkıştırma gerilimi (σ_1) uygular ve aynı zamanda dönme hareketi ile toz örnekte kesme gerilimi oluşmasına neden olmaktadır. Toz akış ölçerin temel ölçüm prensibi toz materyaline sıkıştırma gerilimi uygulandıktan sonra akmaya başlaması veya deformasyona uğraması için gerekli kesme geriliminin (σ_c) ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Fotoğraf 3.9) (Slettengren vd., 2015). σ_1/σ_c oranı, test edilen materyalin deformasyon davranışı ile orantılıdır (Fitzpatrick vd., 2004; Schulze, 2008). Bu oranın yüksek olması (>10) zayıf materyal (akışkan), düşük değer olması (<1) güçlü materyal (yapışkan) olduğunu ifade eder (bkz. Şekil 2.10) (Ermiş vd., 2018). Bu tez kapsamında akıcılık değerleri ff_p simgesiyle gösterilmiştir.

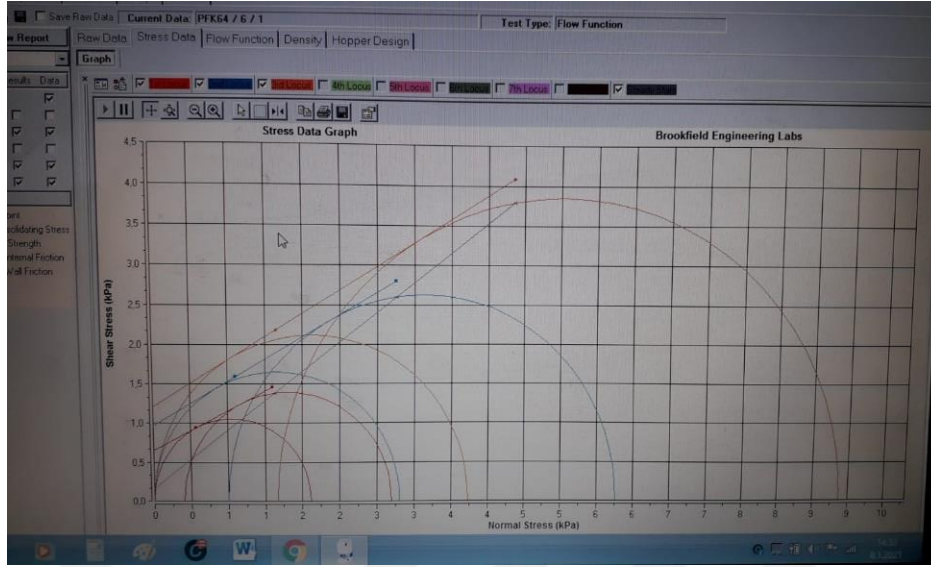


a



b

Fotoğraf 3.8. Toz akış ölçer cihazı (a) ve ölçüm hücresi (b)



Fotoğraf 3.9. Ölçüm sonunda elde edilen σ_1 ve σ_c gerilimleri

3.2.7 Renk analizi

Besleme ve seçilen bazı ürünlerin renk analizleri Anadolu Mikronize Madencilik San. Tic. A.Ş. laboratuvarında bulunan Datacolor Elrepho cihazında gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 3.10). Bu ölçümlerden elde edilen L^* , a^* , b^* renk koordinatları (CIELab renk sisteminde tanımlanan) kullanılarak ürünler arası renk farklılığı ΔE ve WI değeri ile tespit edilmiştir (Şekil 3.5). ΔE değeri Eşitlik (3.5) WI değeri Eşitlik (3.6) kullanılarak hesap edilmiştir (Uçurum vd., 2017; Çayırılı, 2020). Renk ölçüm parametre değerleri kullanılarak elde edilen renk farklılıklarının ΔL^* , Δa^* ve Δb^* şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen, ΔL^* değeri daha önemli bir yer tutmakta olup bu değer pozitif olması numunenin referans numuneden daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir. ΔE değeri ise 0 (renk farkı yok) ile 5 (renk farkı yüksek) arasında değişerek skalandırılmaktadır. Başka bir deyişle, değer yüksek ya da artması karşılaştırılan numuneler arasındaki renk farkının sayısal ifadesidir. Bunun yanı sıra beyazlık indeksi (WI), bir renk değerinin, CIELAB renk uzayında $L^*=100$, $a^*=0$ ve $b^*=0$ olarak karakterize edilen bir kavramsal beyaz noktadan ne kadar uzak olduğunu ölçümü olarak tanımlanmaktadır. Yani beyaz bir malzeme, görünür dalga boyu aralığında tutarlı ve yüksek bir yansımaya sahiptir (yani, %100'e yakın veya 1 yansıma faktörü).

Bunların dışında bazı standartlar tarafından kabul görmüş (farklı sektörlerin kullandığı) “Ry C/2”, “R457 Brightness”, “Yellowness DIN 6167”, “Whiteness E313” değerleri de cihaz tarafından ölçülebildiği için sonuçlara eklenmiştir.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.5)$$

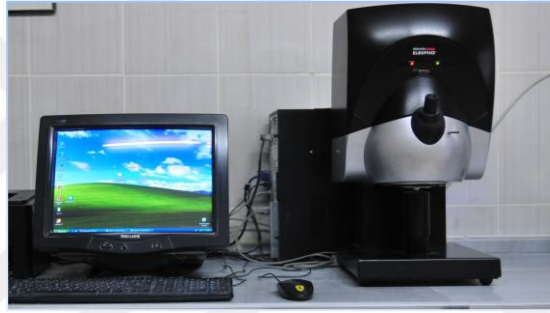
ΔE : Toplam renk farkı

ΔL^* : L^* numune - L^* referans

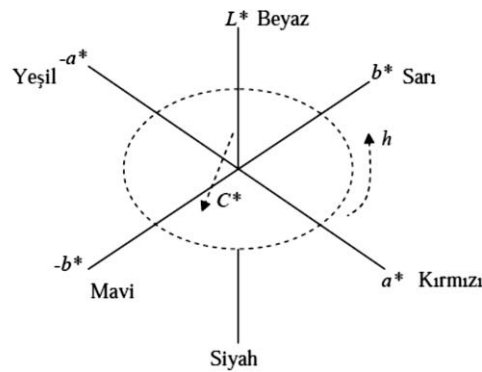
Δa^* : a^* numune - a^* referans

Δb^* : b^* numune - b^* referans

$$WI = 100 - [(100 - L^*)^2 + (a^{*2} + b^{*2})]^{1/2} \quad (3.6)$$



Fotoğraf 3.10. Beyazlık ölçümlerinin gerçekleştirildiği Datacolor Elrepho cihazı



Şekil 3.5. CIE L*a*b* renk düzlemi (Uçurum vd., 2017)

3.2.8 SEM analizi

İnsan gözünün doğadaki çok ince ayrıntıları görebilmesi sınırlıdır ya da hiç yoktur. Bu nedenle daha küçük cisimleri, taneleri veya ayrıntıları görebilmesini sağlayan görüntü

cihazları ve optik cihazlar geliştirilmiştir. Bu amaca hizmet eden cihazlardan birisi Taramalı elektron mikroskobudur. Bu bağlamda, öğütme yardımcıları ile elde edilen mikronize kalsit ürünlerinin topaklanma/aglomerasyon davranışlarını incelemek, birbirleriyle ve öğütme yardımcısız koşulla aralarındaki farkları tespit edebilmek için SEM analizi yöntemi tercih edilmiştir. Niğde Ömer Halis Demir Üni. Merkezi Araştırma Lab.' da bulunan SEM (Zeiss Evo 40) cihazı kullanılarak optimum koşullarda seçilen numunelerin ve öğütme yardımcısız koşulla üretilenlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizden önce toz numuneler Au kaplanarak analize hazır hale getirilmiştir.

3.2.9 FTIR analizi

Kuru öğütme testleri sonucunda elde edilen mikronize ürünlerin tane yüzeylerin de kullanılan öğütme yardımcılarının adsorpsiyonlarını belirleyebilmek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Cevher Hazırlama Lab.'da bulunan FTIR (Perkin Elmer 2000) cihazı kullanılarak optimum koşullarda seçilen numunelerin, öğütme yardımcısız koşulla üretilenlerin ve kullanılan kimyasalların analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanı kullanılarak analiz edilmiştir. Spektrumlar 4 cm^{-1} çözünürlükte $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ spektral aralığında ortalama 200 tarama olacak şekilde ölçülmüştür.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bilindiği üzere tüketilen enerji ile elde edilen ürün/ürünlerin tane boyutu/inceliği/yüzey alanı orantılıdır. Enerji ile boyut küçültme arasındaki ilişkiyi belirlemeye çalışan birçok araştırma yapılmış ve daha az enerji ile maksimum boyut inceliği elde etmenin yolları araştırılmıştır. Öğütmede tüketilen enerjinin bir kısmı sadece boyut küçültmeye harcanmamakta bunun yanı sıra ısı enerjisi, ses gibi farklı formlara dönüşerek kaybolmaktadır (Ucbaş vd., 2011).

Öğütmede tüketilen enerjinin verimli bir şekilde kullanılması tasarım ve işletme parametrelerine bağlı olup bu parametrelerin doğru seçilip ve/veya kullanılmasına bağlıdır. İşletme parametreleri arasında öne çıkanlar: öğütme süresi, karıştırma hızı, bilya oranı, besleme miktarı, bilya boyutu, bilya yoğunluğu, besleme boyutu, öğütme tipi (kuru/yaş) ve öğütme yardımcıları olarak sayılabilir.

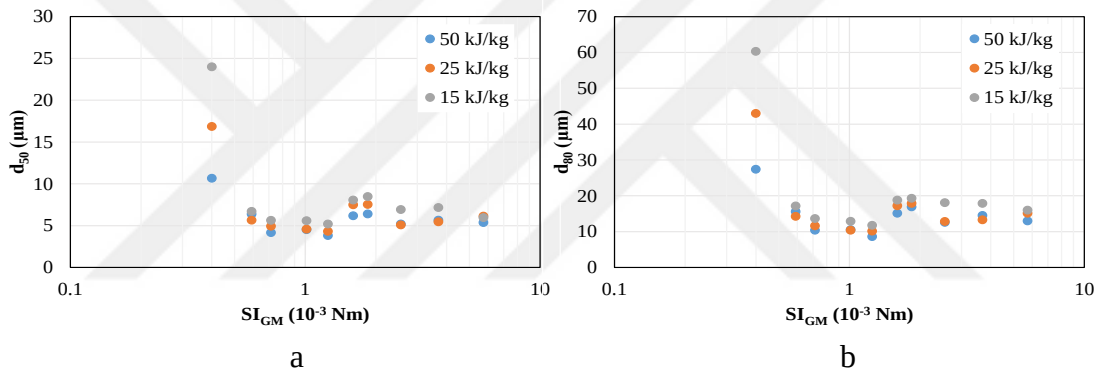
Mevcut tez çalışmasında işletme parametrelerinden biri olan öğütme yardımcılarının kalsitin dik karıştırılmalı bilyalı değirmende kuru olarak mikronize boyutlara öğütülmesinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda önce farklı stres yoğunlukları oluşturulmuştur. Böylelikle optimum öğütme koşullarının (çalışma aralığı) mevcut laboratuvar tipi değirmen için tespiti yapılmıştır. Bu grup deneylerden elde edilen bulgular bu bölümü izleyen başlıklar altında ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

4.1 Optimum Öğütme Koşullarının Belirlenmesi

Bu kısımda farklı stres yoğunluğu ortamı karıştırma hızı ve bilya boyutu değiştirilerek elde edilmiştir. Farklı stres yoğunluğu ortamının oluşturulduğu deney koşulları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen bulgular tane boyutu (d_{50} , d_{90}) ve toz akıcılığı (ff_p) açısından incelenmiş Şekil 4.1 ve Şekil 4.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı stres yoğunluğu için çalışma şartları

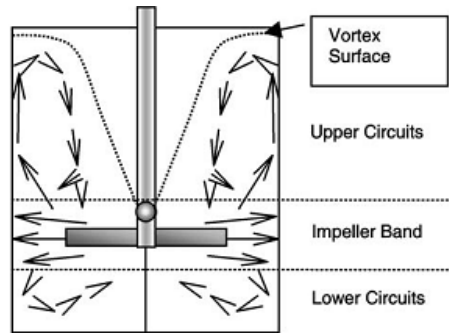
Hız (m/s)	Enerji seviyesi (kJ/kg)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
2	15/25/50	0,60	3	3700	1598	0,80	380	0
4			3	3700	1598			
9			1,5	3700	1598			
10			1,5	3700	1598			
3,4			3	5900	2548			
4			3	5900	2548			
6			3	5900	2548			
4			4	3600	1555			
10			1	5900	2458			
11			1	5900	2548			



Şekil 4.1. Farklı enerji seviyelerinde stres yoğunluğunun ürün boyutuna (d_{50} (a) ve d_{90} (b)) etkisi

Şekil 4.1 dikkate alındığında tane boyutunun belirli bir değer/değer aralığına kadar stres yoğunluğunun (stres enerji) artmasıyla birlikte düştüğü ve sonra tekrar artışa geçtiği görülmektedir. Bu değerler arasında stres yoğunluğu optimum değerindedir. Bu aralık tüm enerji seviyelerinde $1-2 \cdot 10^{-3}$ Nm olarak tespit edilmiştir. Stres yoğunluğunun düşük ve yüksek olduğu değerlerde (yüksek stres olayları-çarpışma sayısı) öğütme performansı olumsuz gelişme göstermektedir. Bunun aksine, stres yoğunluğunun optimum olarak belirlenen aralığında ya da değerlerinde tane-bilya karşılaşma/çarpışma ihtimali ve enerji kullanımı maksimum seviyeye yükselmektedir. Özellikle, optimum aralığın üstündeki değerlerde yani yüksek stres yoğunlukların da tane inceliğindeki yükselmenin sebebi verilen enerjinin tamamıyla öğütmeye harcanmaması, ses ve ısı gibi farklı enerjilere dönüşerek kaybolması olarak açıklanmaktadır (Kwade, 2013). Buna ilaveten, yüksek

stres yoğunluklarında düşük stres sayısı elde edilmesiyle birlikte değirmen tankı içinde malzeme birikmesi ve topaklanması söz konusu olduğu için öğütme performansı negatif gelişim göstermektedir (Rácz ve Csöke, 2016). Dik karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütme esnasında malzemenin öğütme odası/tankı içinde hareketi şu şekilde açıklanabilir; değirmen tankı içinde üç kısımda malzeme sirkülasyonu meydana gelmektedir (Şekil 4.2). Değirmenin üst bölümün de yüksek hızda dönen bilyaların oluşturduğu bir halka (upper circuits) meydana gelmektedir. Bu bilyalar söz konusu halka içerisinde yukarı doğru hareket eder, ancak radyal hızları eksenel hızlarından çok daha büyüktür, bu sebeple hareketleri helezonik şeklindedir. Benzer şekilde, üst bölümde dönen bilyalar ya alt bölümlere ya da çark bandı diye adlandırılan bölüme hızla hareketlendirilir/ivmelendirilir. Çark bandı (impeller band) bölüm de bilya ve malzemeden oluşan ortamın karıştırılmasında önemli bir gecikme meydana gelir. Bu gecikmenin sebebi enerji aktarımından daha çok bilya-bilya çarpışmasındandır ve her bir çarpışma/temas oluşan enerji ısıya, sese ya da kırılmada tüketilen enerjiye evrilir. Değirmenin alt bölümün de başka bir halka (lower circuits) oluşur ve burada ortam sirkülasyonu daha düşük seviyededir (Conway-Baker vd., 2002). Bu sebeple, öğütme zamanı ilerledikçe yerçekiminin etki göstermesiyle öğünen malzeme değirmen tabanda birirmektedir (Çayırılı, 2018). Tezin bu bölümünde elde edilen bulgular literatürde gerçekleştirilen önceki deneysel çalışmalarla uyum içerisinde (Rácz ve Csöke, 2016; Çayırılı, ve Gokcen, 2017; Çayırılı, 2018).



Şekil 4.2. Dik karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütücü ortam hareketi (Conway-Baker vd., 2002)

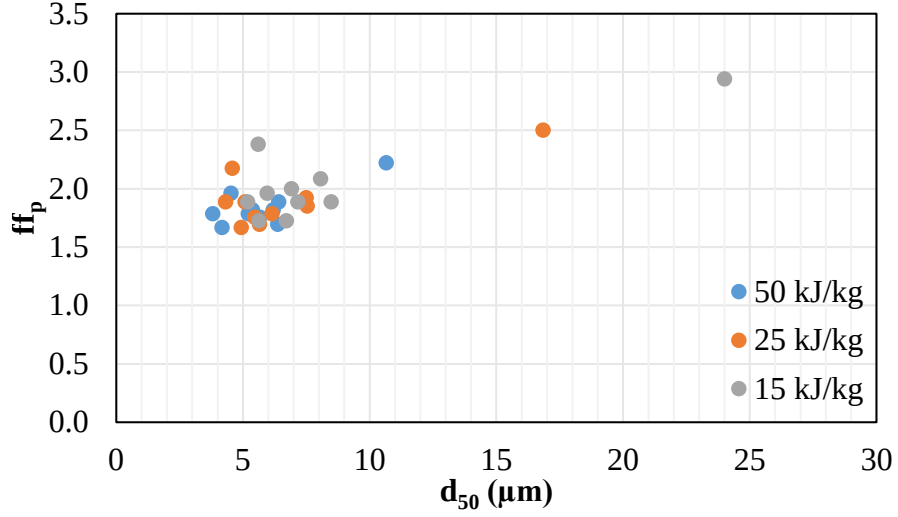
Öte yandan mevcut bulgularda tüm enerji seviyelerinde 1,5 mm alümina bilya ile daha ince boyutlu ürünlerin eldesi gerçekleşmiştir. Bilya boyutu ile ilgili gerçekleştirilen önceki çalışmalar da daha ince boyutlu bilyanın daha az enerji tüketimi sağlayarak, daha

düşük tane inceliğine sahip ürünler üretilebildiği tespit edilmiştir (Mankosa vd., 1986; Jankovic, 2003; Mende vd., 2004). Bunun yanı sıra ince boyutlar elde edebilmek için daha küçük bilyalar ile yüksek hızlarda optimum strese ($1,24 \cdot 10^{-3}$ Nm) ulaşılabilir. Gözlem ve tespitlere dayanarak bu streslerde (özellikle yüksek enerji seviyelerinde) kesikli öğütme koşullarının zorluğu nedeniyle (deney sonunda bilya ve tanelerin birbirine ve tank duvarına yapışarak kekleşmesi) 3 mm alümina bilya da öğütme yardımcısı tipi ve miktarı denenmiştir. Fotoğraf 4.1'de 1,5 mm-15 kJ/kg enerji seviyesinde yapılan deneyin sonucunda elde edilen tank içerisine (deney sonunda tank içi sıcaklık 156°C) malzeme ve bilya yapışması/kekleşmesi resmedilmiştir.



Fotoğraf 4.1. 1,5 mm alümina bilya ile yapılan deneyin sonunda değirmen tankının görüntüsü

Toz akıcılığının etkisi incelendiğinde tane boyutu küçüldükçe toz akıcılığının düştüğü görülmüştür (Şekil 4.3). Bunun nedeni tane boyutu düştükçe taneler arası çekim kuvvetlerinin (van der Waals) artması olarak açıklanabilir (bkz. Bölüm 2.5.1).



Şekil 4.3. Tane boyutunun toz akıcılığına etkisi

4.2 Öğütme Yardımcısı Tipi ve Miktarının Öğütme Performansı Üzerine Etkisi

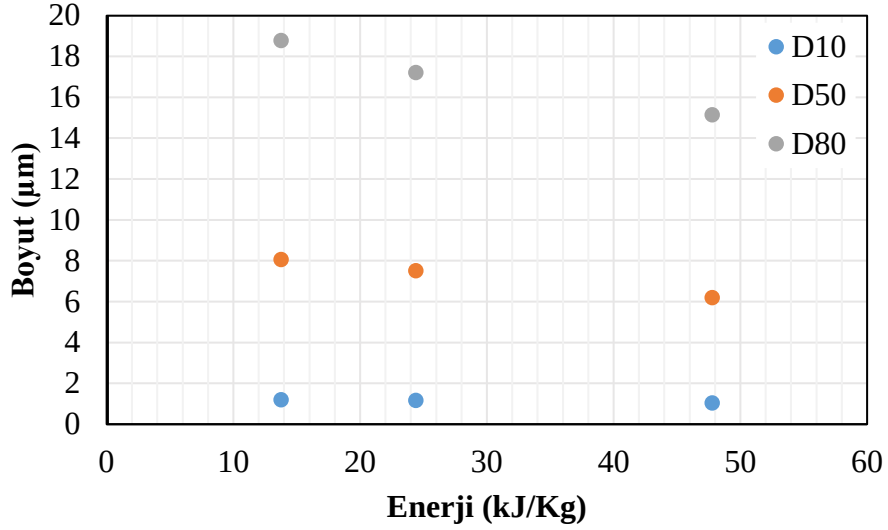
4.2.1 Öğütme yardımcıları olmadan gerçekleştirilen koşulun etkisi

Bu bölümde öğütme yardımcıları kullanılmadan öğütme testleri gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.2’de, elde edilen sonuçların tane boyutuna etkisi Şekil 4.4’te ve toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.5’te gösterilmiştir.

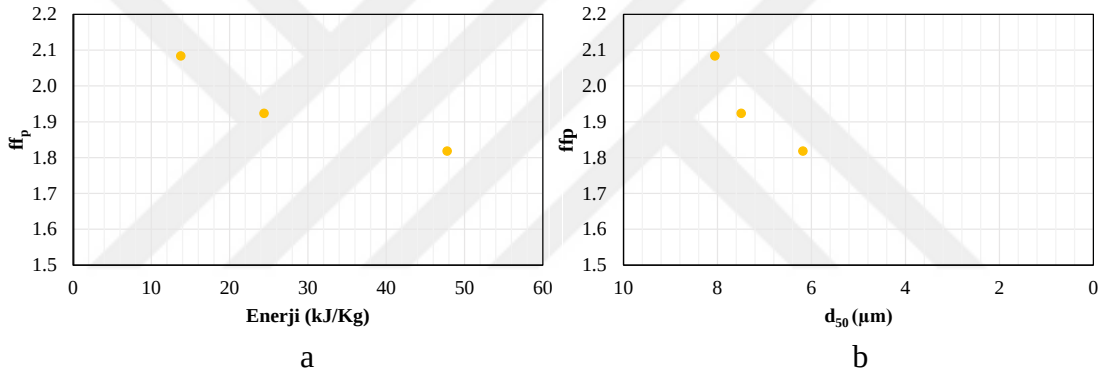
Çizelge 4.2. Öğütme yardımcıları olmadan yapılan testlerin deney şartları

Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	0
	7,5							0
	9,5							0

Şekil 4.4 incelendiğinde beklendiği gibi öğütme süresi/enerji arttıkça boyut küçüldüğü gözükmemektedir. Buna paralel olarak boyut küçüldükçe toz akışkanlığı da azalmaktadır (Şekil 4.5). Bunun nedeni tane boyutu düştükçe taneler arası çekim kuvvetlerinin artması olarak açıklanabilir.



Şekil 4.4. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan testler de öğütme süresi ve d_{50} boyutunun toz akıcılığına etkisi



Şekil 4.5. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan testler de öğütme süresi (a) ve d_{50} boyutunun (b) toz akıcılığına etkisi

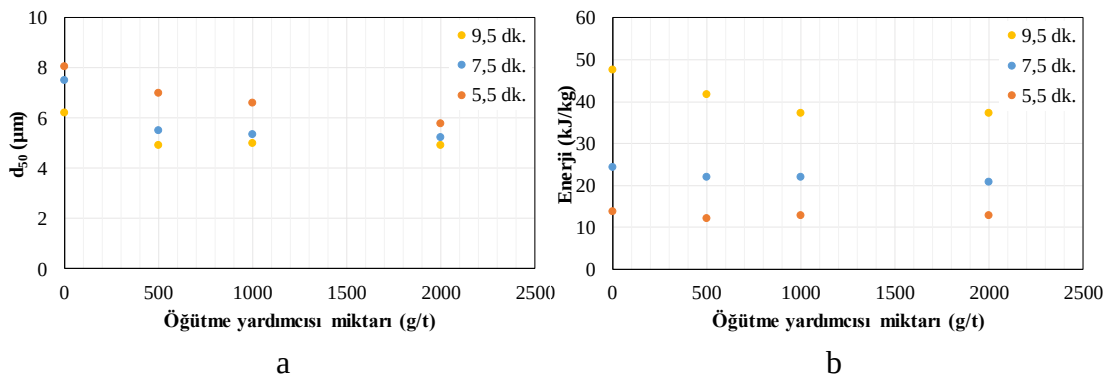
4.2.2 TEA'nın öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde TEA kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.3'te, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.6'da toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.7'de ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. TEA etkisinin incelendiği deney şartları

Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000

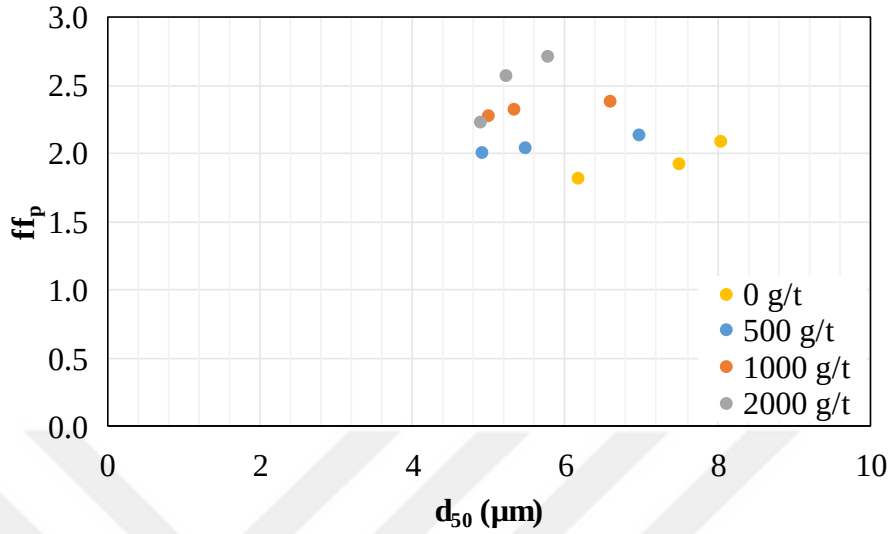
Şekil 4.6 incelendiğinde öğütme yardımcısı miktarı arttıkça her öğütme süresi için d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Öğütme süresi arttıkça daha fazla TEA kullanımı daha ince tane boyutu eldesi ile sonuçlanmıştır. Başka bir deyişle her öğütme süresinde öğütme yardımcısı miktarının etkisi de gözlenebilmektedir. Tane boyutuna paralel olarak TEA miktarı arttıkça daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Ölçüm yöntemi hassasiyetiyle birlikte enerjideki bu düşüş 1000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net gözlenmekte hatta öğütme süresi arttıkça daha göze çarpmaktadır.



Şekil 4.6. TEA kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

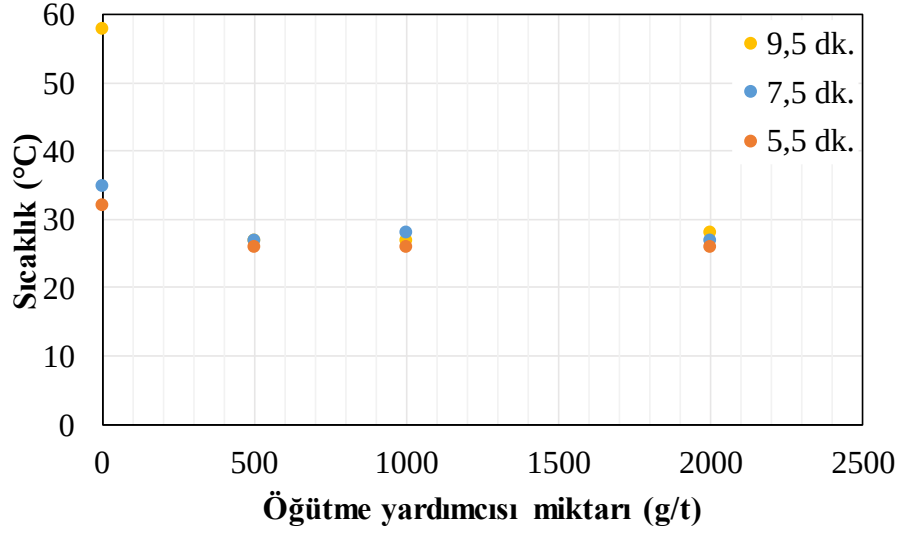
TEA kullanımının toz akıcılığına (Şekil 4.7) etkisi incelendiğinde tüm miktarlar da 0 g/t şartına göre akıcılık artmıştır. Boyut ile akıcılık karşılaştırıldığında boyut küçüldükçe

akıcılığın azaldığı gözlenmektedir. Buna ilaveten boyut düştükçe TEA miktarının akıcılık üzerindeki etkisi daha fazla ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.7. TEA kullanımının toz akıcılığına etkisi

TEA kullanımının sıcaklığa etkisi ise Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Buna göre 0 g/t şartına göre karşılaştırıldığında özellikle 500 g/t ve 1000 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla tüm öğütme sürelerinde sıcaklığın düşüşü net bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca öğütme yardımcısının kullanıldığı koşullarda öğütme süresinin (yani tüketilen enerjinin) artmasıyla sıcaklık değerinin artmaması artan malzeme akıcılık değerleriyle değirmen içi sıcaklığın stabil edildiğini göstermektedir. 2000 g/t miktarda kullanımın sıcaklık değerlerine yansımaması ölçüm hassasiyetinden kaynaklanmaktadır. Temassız bir sıcaklık ölçer ile deney bitiminde (değirmen kapağı açıldıktan sonra) ölçüm alınması, tank içerisinde çok noktalı ölçümlerin anlık alınamamasından dolayı ölçüm hassasiyeti düşmektedir.



Şekil 4.8. TEA kullanımının sıcaklığa etkisi

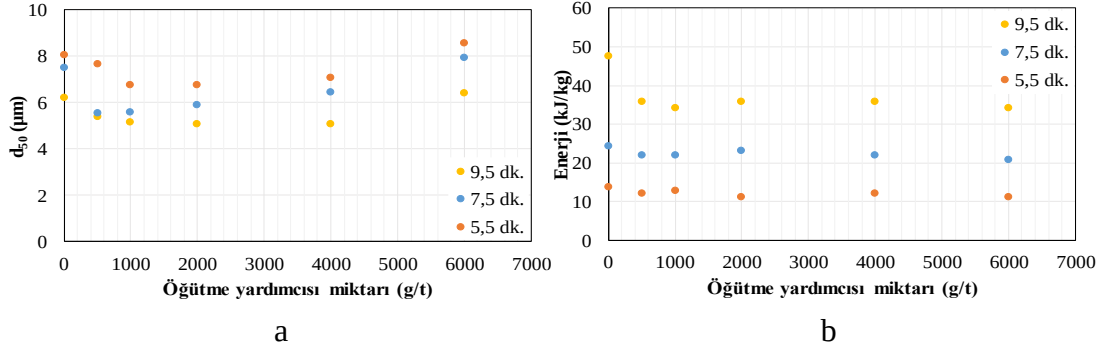
4.2.3 Pirina yağının öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde pirina yağı kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.4'te, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.9'da toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.10'da ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Pirina yağının etkisinin incelendiği deney şartları

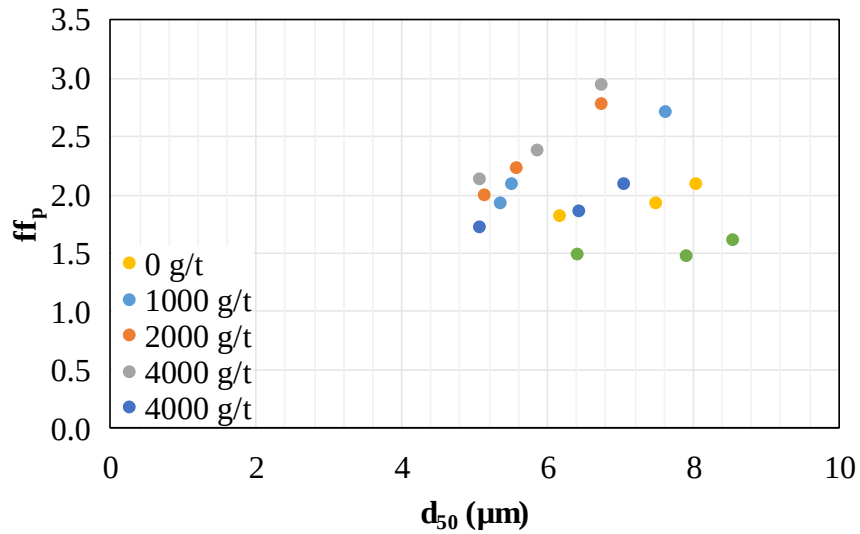
Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000
	5,5							4000
	7,5							4000
	9,5							4000
	5,5							4000
	7,5							4000
	9,5							4000
	5,5							6000
	7,5							6000
	9,5							6000

Şekil 4.9 incelendiğinde pirina yağı miktarı arttıkça her öğütme süresi için d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Bu düşüş 1000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net bir şekilde gözlenmektedir. Özellikle daha uzun öğütme sürelerinde (9,5 dk.) pirina yağı kullanımının etkinliği az da olsa 2000 g/t dozajda da devam etmektedir. İleri seviyelerdeki pirina yağı kullanımları (4000-6000 g/t) (kullanım limitlerini görebilmek için denenmiştir) öğütmeyi olumsuz etkilemiştir. Bunun yanı sıra her öğütme süresinde pirina yağının olumlu etkisi de (4000 g/t'a kadar) gözlenebilmektedir. Tane boyutuna paralel olarak pirina yağı miktarı arttıkça daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Ölçüm yöntemi hassasiyetiyle birlikte enerjideki bu düşüş 1000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net gözlenmektedir. İlaveten ileri dozajlardaki söz konusu olumsuz etki bir miktar enerji tüketimini arttırmasıyla kendini göstermiştir.



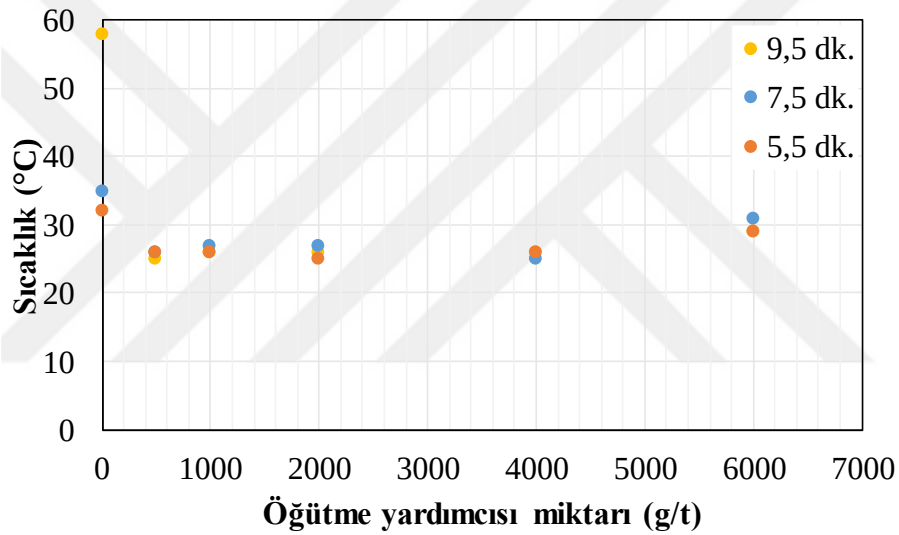
Şekil 4.9. Pirina yağı kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

Pirina yağı kullanımının toz akıcılığına etkisi incelendiğinde 4000 g/t miktarına kadar 0 g/t şartına göre akıcılık artmıştır (Şekil 4.10). Özellikle kısa öğütme sürelerinde bile pirina yağı kullanımı akıcılık üzerinde etkisini göstermiştir. Buna karşın boyuta karşı etkisinin düşük öğütme sürelerinde kısmen daha az olduğu hatta 4000 g/t ve üzeri kullanımında etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu durum akıcılığın artmasıyla iri boyutlu malzemenin bilyalar arasında kayarak bilyalar tarafından kavranamaması şeklinde açıklanabilir. Fakat ileriki öğütme sürelerinde tane boyutunun da küçülmesiyle 1000 g/t ve 2000 g/t pirina yağı kullanımı daha etkili olmuştur. Bunun yanı sıra tane boyutuna/enerji tüketimi sonuçlarına paralel olarak 4000 g/t ve 6000 g/t pirina yağı kullanımı akıcılığı düşürerek değirmen içerisindeki akış koşullarını olumsuz etkilemiştir. Buna karşın, 4000 g/t ve üstünde kullanımının enerji tüketimini artırması malzeme akıcılığının bozulmasıyla desteklenebilir. Bunun muhtemel nedeni taneler arasında yağ köprülerinin (arasında dar boşluklarda birikmesi) kurulmasıyla akıcılığın azalmasıdır.



Şekil 4.10. Pirina yağı kullanımının toz akıcılığına etkisi

Pirina yağı kullanımının sıcaklığa etkisi ise Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Buna göre 0 g/t şartına göre karşılaştırıldığında özellikle 500 g/t ve 1000 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla tüm öğütme sürelerinde sıcaklığın düşüşü net bir şekilde gözlenmiştir. 2000 g/t miktarda kullanımın sıcaklık değerlerine yansımaması ölçüm hassasiyetinden kaynaklanmaktadır. Temassız bir sıcaklık ölçer ile deney bitiminde (değirmen kapağı açıldıktan sonra) ölçüm alınması, tank içerisinde çok noktalı ölçümlerin anlık alınamamasından dolayı ölçüm hassasiyeti düşmektedir. Ayrıca 6000 g/t kullanımda sıcaklığın bir miktar artış göstermesi öğütmeyi olumsuz etkilemesi yönünde yapılan sonuçlara katkı sunmuştur. Bu durum malzeme akıcılığının düşmesiyle enerjinin verimsiz olarak kullanıldığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir.



Şekil 4.11. Pirina yağı kullanımının sıcaklığa etkisi

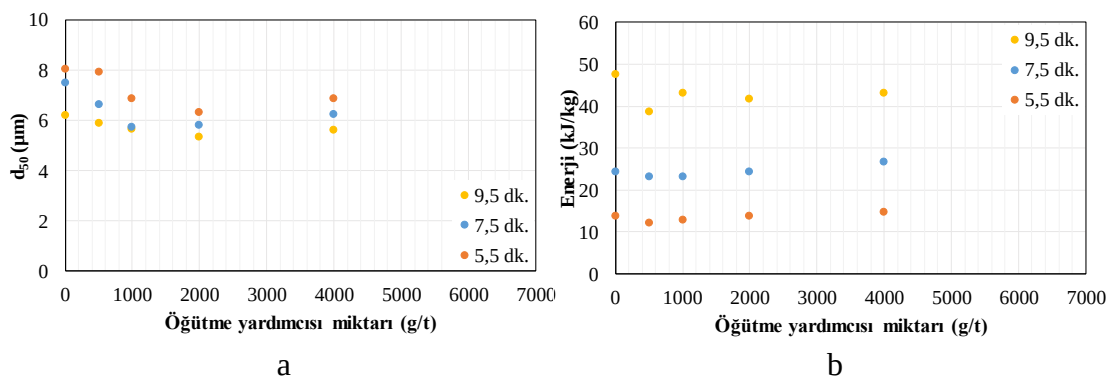
4.2.4 Karasuyun öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde karasu kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.5’te, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.12’de, toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.13’te ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.14’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Karasuyun etkisinin incelendiği deney şartları

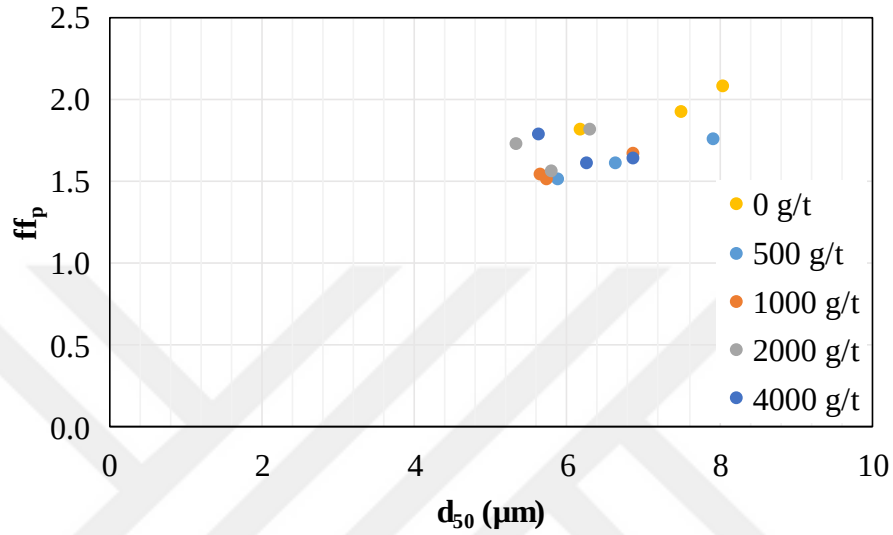
Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000
	5,5							4000
	7,5							4000
	9,5							4000

Şekil 4.12 incelendiğinde karasu miktarı arttıkça her öğütme süresi için d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Bu düşüş 2000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net bir şekilde gözlenmektedir. İleri seviyelerdeki karasu kullanımının (4000 g/t) (kullanım limitlerini görebilmek için denenmiştir) öğütmeyi ters etkilemiştir. Bunun yanı sıra her öğütme süresinde karasuyun olumlu etkisi de (4000 g/t'a kadar) gözlenebilmektedir. Tane boyutuna paralel olarak karasu miktarı artmasıyla 500 ve 1000 g/t miktarlarda daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). 2000 g/t ve ileri seviye kullanımda enerji tüketiminin arttığı tespit edilmiştir.



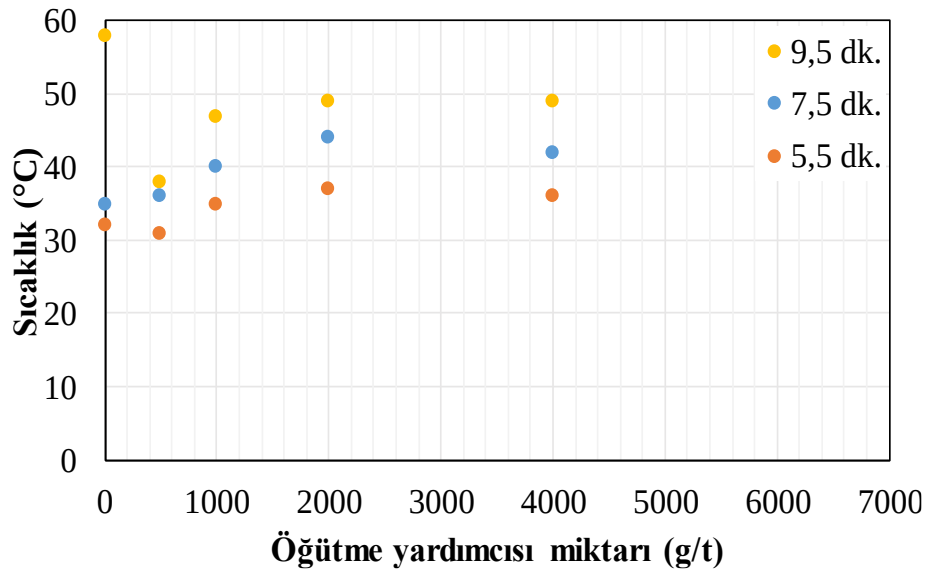
Şekil 4.12. Karasu kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

Karasuyun toz akıcılığı miktara göre anlamlı bir değişikliğe uğramamıştır hatta 0 g/t şartı ile karşılaştırıldığında düşük seviyelerde kalmıştır (Şekil 4.13). Boyut üzerindeki net bir etkisi olmasına rağmen toz akıcılığı üzerinde olumlu bir etki göstermemiştir. Özellikle bu durumun net anlaşılması için saf su ve karasu tortusu (bu bölümü izleyen bölümler) kullanılarak da deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. Karasu kullanımının toz akıcılığına etkisi

Karasu kullanımının sıcaklığa etkisi ise Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Buna göre 0 g/t şartına göre karşılaştırıldığında özellikle 500 g/t ve 1000 g/t karasu kullanımıyla sıcaklığın düşüşü net gözlenmiştir. Bu düşüş özellikle 500 g/t da daha fazla gerçekleşmiştir. 500 g/t miktardan sonra artış gözlenmiştir. Sıcaklık grafiğinde düşüş ve artışların enerji grafiğine göre benzer eğilimde olması karasu kullanımında tüketilen enerjinin bir kısmının ısı absorblanması (ürün tarafından) olarak düşünülebilir.



Şekil 4.14. Karasu kullanımının sıcaklığa etkisi

4.2.5 Su kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi

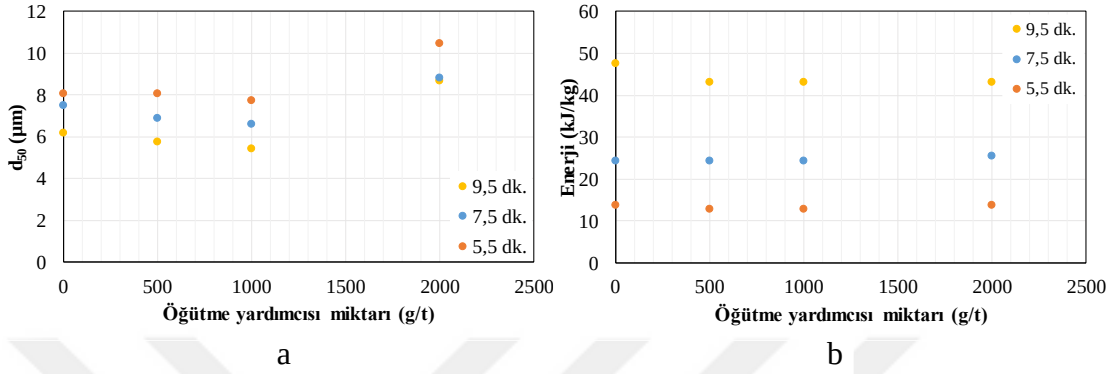
Bu bölümde su (saf su) kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.6'de, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.15'te toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.16'da ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Suyun etkisinin incelendiği deney şartları

Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000

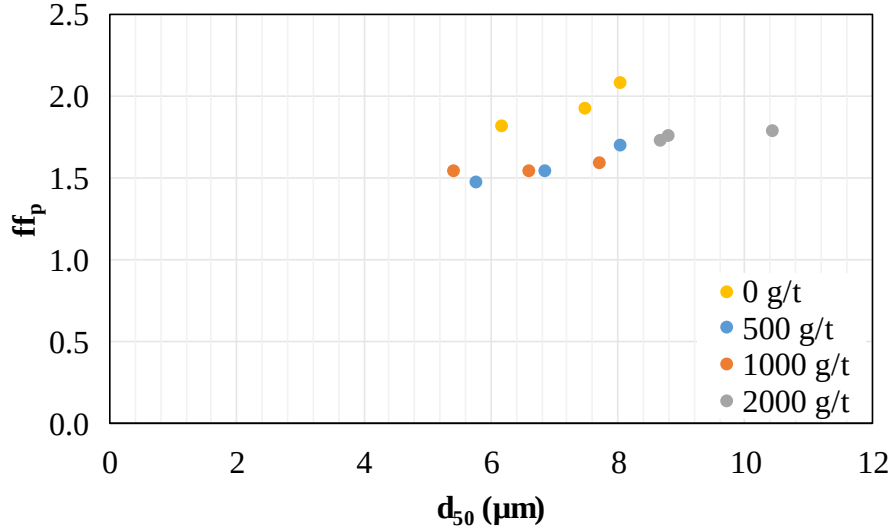
Şekil 4.15 incelendiğinde su miktarı arttıkça kısa öğütme süresi (5,5 dk.) için d_{50} boyutu değişmemiştir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Öğütme süresi arttıkça özellikle 1000 g/t kullanımda d_{50} boyutunda düşüş gözlenmiştir. Bu durum 2000 g/t seviyesinde öğütmeyi

ters yönde etkilemiştir. Taneler arsında muhtemel sıvı köprüleri kurularak ıslanma gerçekleşmiştir. Tane boyutuna paralel olarak su miktarı artmasıyla 500 ve 1000 g/t miktarlarda daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Özellikle bu enerji düşüşü 9,5 dakika öğütme süresinde daha belirginleşmiştir.

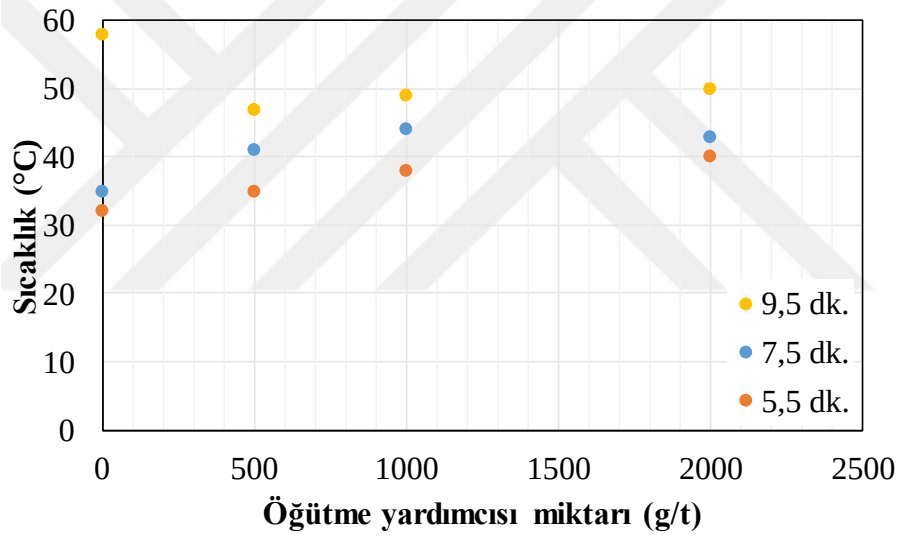


Şekil 4.15. Su kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

Suyun toz akıcılığı üzerindeki etkilerinin olmadığı hatta 0 g/t şartı ile karşılaştırıldığında daha düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir (Şekil 4.16). Su kullanımının boyut üzerinde etkisi olmasına rağmen akıcılık üzerinde etkisinin bulunmaması, öğütme üzerine gösterdiği olumlu etkinin malzeme akıcılığı ile açıklanamayacağının göstergesidir. Sadece suyun/nemin öğütme yardımcısı olarak kullanımı ilgili literatür de sınırlı çalışma bulunmakla olup, endüstriyel çapta yapılan çalışma ve deneyimlerle faydasının olduğu bilinmektedir. Değirmen içerisinde nispeten küçük olan su moleküllerin neden olduğu ince bir adsorpsiyon tabakası, öğütme sürecini iyileştirmek için zaten yeterli olabilir. Benzer bir durum nem miktarının öğütmeye olumlu etkilerinde de gözükmemektedir. Su (nem %3-5) çok iyi bilindiği gibi polar bir madde olup taneler üzerinde polar bölgelerde güçlü afinitelere yol açıp yapışma (adezyon) kuvvetlerini azaltabilir (Prziwara vd., 2018; Prziwara ve Kwade, 2020). Bir diğer bulgu ise su kullanımının sıcaklık üzerine etkisidir. Suyun kısa öğütme sürelerinde sıcaklık üzerine olumlu etkisi bulunmazken daha uzun öğütme sürelerinde sıcaklığı düşürdüğü hatta 0 g/t şartına göre daha düşük seviyede seyrettiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.17). 9,5 dakika öğütme süresinde gözlenen durumun benzer eğilimle boyutta gözlemlenmesi suyun sıcaklığı da etkilediği üzerine önemli bir veri olarak düşünülebilir.



Şekil 4.16. Su kullanımının toz akıcılığına etkisi



Şekil 4.17. Su kullanımının sıcaklığa etkisi

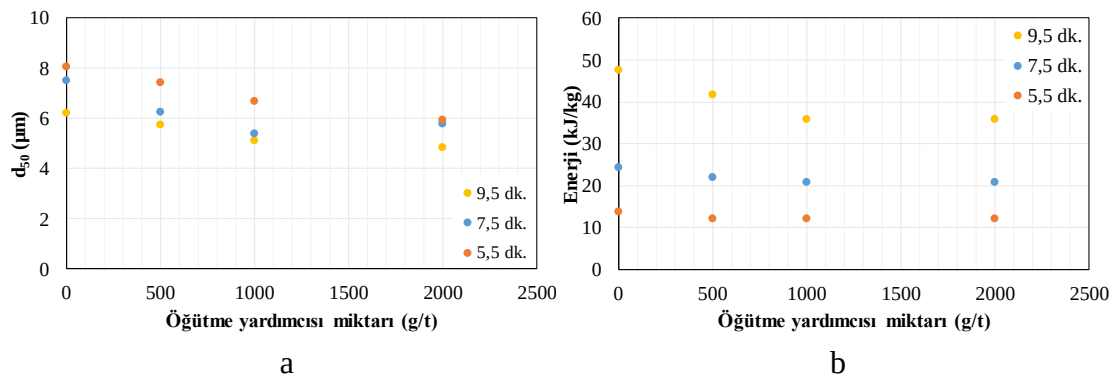
4.2.6 Karasu tortusunun öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde karasu tortusunun öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.7’de, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.18’de, toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.19’da ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Karasu tortusunun etkisinin incelendiği deney şartları

Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
	5,5							500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
4	7,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000

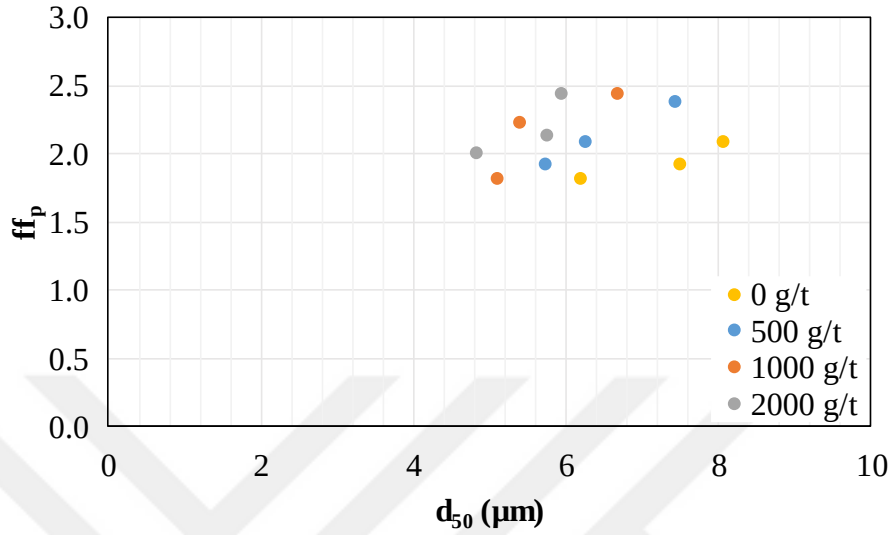
Şekil 4.18 incelendiğinde karasu tortu arttıkça her öğütme süresi için d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Öğütme süresi arttıkça daha fazla tortu kullanımı daha ince tane boyutu eldesi ile sonuçlanmıştır. Başka bir deyişle her öğütme süresinde tortu miktarının etkisi de gözlenebilmektedir. Tane boyutuna paralel olarak tortu miktarı arttıkça daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Ölçüm yöntemi hassasiyetiyle birlikte enerjideki bu düşüş 1000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net gözlenmekte hatta öğütme süresi arttıkça daha göze çarpmaktadır.



Şekil 4.18. Karasu tortusunun tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

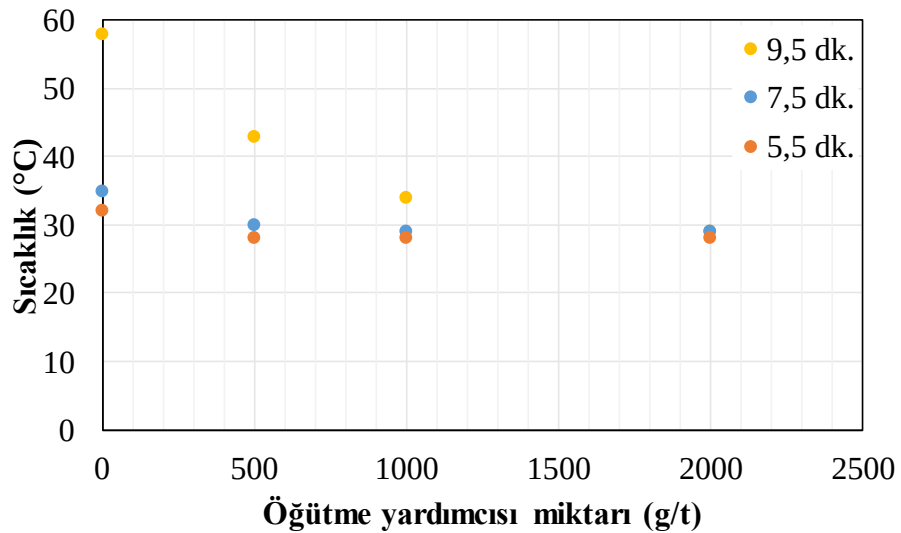
Karasu tortusu kullanımının toz akıcılığına (Şekil 4.19) etkisi incelendiğinde tüm miktarlar da 0 g/t şartına göre akıcılık artmıştır. Boyut ile akıcılık karşılaştırıldığında boyut küçüldükçe akıcılığın azaldığı gözlenmektedir. Buna ilaveten boyut düştükçe tortu miktarının akıcılık üzerindeki etkisi daha fazla ortaya çıkmaktadır. Ayrıca aynı boyutta

ürün üretmek için daha fazla tortu kullanımı daha fazla akıcılık eldesine yol açmıştır. Bu sonuçlara göre karasuyun tortu kısmının saf su ve karasuya nazaran taneler üzerinde iyi bir akıcılık etkisi yarattığı gözükmemektedir.



Şekil 4.19. Karasu tortusunun toz akıcılığına etkisi

Tortu kullanımının sıcaklığa etkisi ise Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Buna göre 0 g/t şartına göre karşılaştırıldığında özellikle 500 g/t ve 1000 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla tüm öğütme sürelerinde sıcaklığın düşüşü net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.20. Karasu tortusunun sıcaklığa etkisi

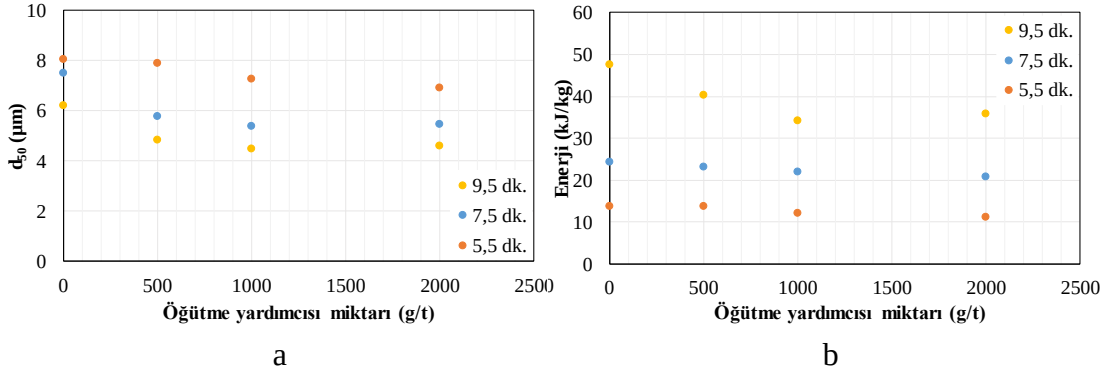
4.2.7 Ticari öğütme yardımcısının öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde ticari bir öğütme yardımcısının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.8’de, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.21’de, toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.22’de ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.23’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Ticari öğütme yardımcısının etkisinin incelendiği deney şartları

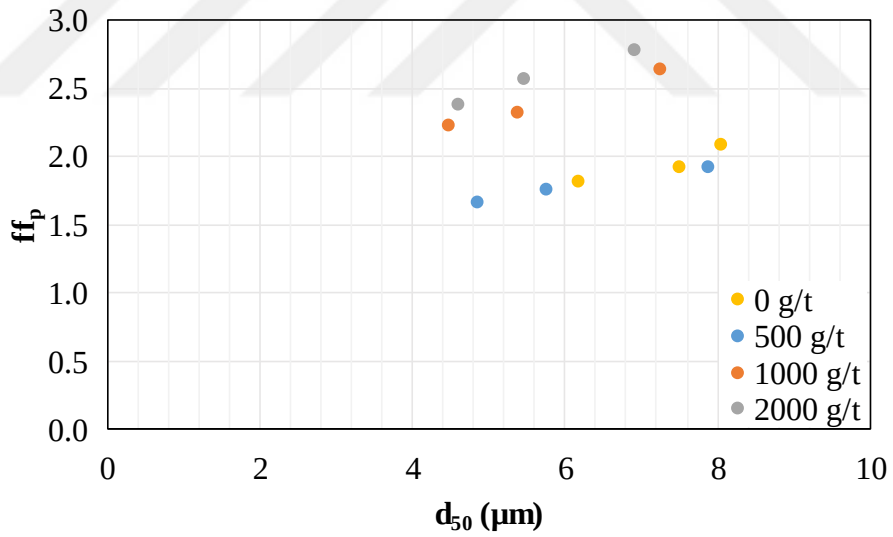
Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000

Şekil 4.21 incelendiğinde öğütme yardımcısı miktarı arttıkça her öğütme süresi için d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Öğütme süresi arttıkça daha fazla ticari öğütme sıvısı kullanımı daha ince tane boyutu eldesi ile sonuçlanmıştır. Başka bir deyişle her öğütme süresinde öğütme yardımcısı miktarının etkisi de gözlenebilmektedir. Tane boyutuna paralel olarak öğütme yardımcısı miktarı arttıkça daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Ölçüm yöntemi hassasiyetiyle birlikte enerjideki bu düşüş 1000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net gözlenmekte hatta öğütme süresi (9,5 dk. öğütme) arttıkça daha göze çarpmaktadır.



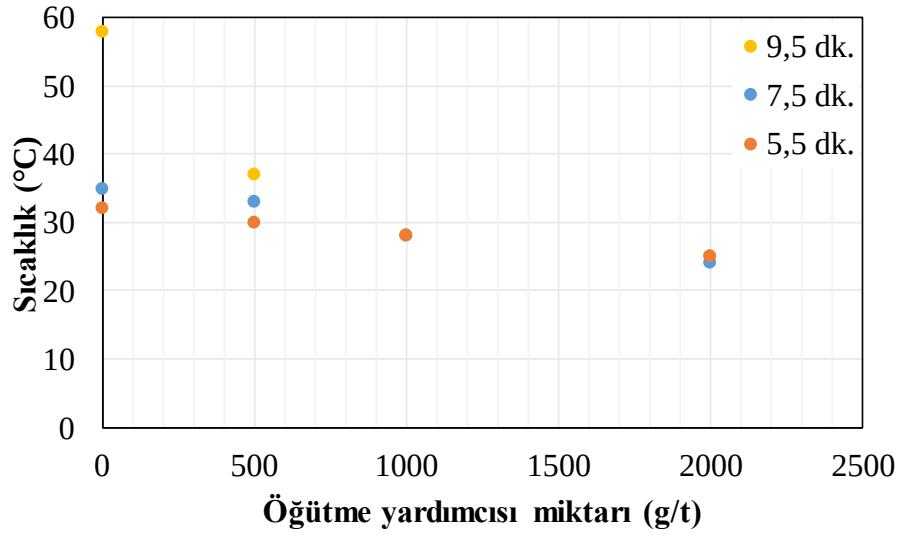
Şekil 4.21. Ticari öğütme yardımcısı kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

Toz akıcılıkları incelendiğinde ticari öğütme sıvısı miktarı arttıkça toz akıcılığı artmakta, 0 g/t şartı ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerler elde edilebilmektedir (Şekil 4.22). Bunun yanı sıra 500 g/t öğütme yardımcısı ile 0 g/t şartı için, aynı akıcılık değerlerinde sonuç verdiği fakat ticari öğütme sıvısı ile yapılan testin daha ince boyuta sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.22. Ticari öğütme yardımcısının toz akıcılığına etkisi

Ticari öğütme yardımcısı kullanımının sıcaklığa etkisi ise Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Buna göre 0 g/t şartına göre karşılaştırıldığında özellikle 500 g/t ve 1000 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla tüm öğütme sürelerinde sıcaklığın düşüşü net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.23. Ticari öğütme yardımcısının sıcaklığa etkisi

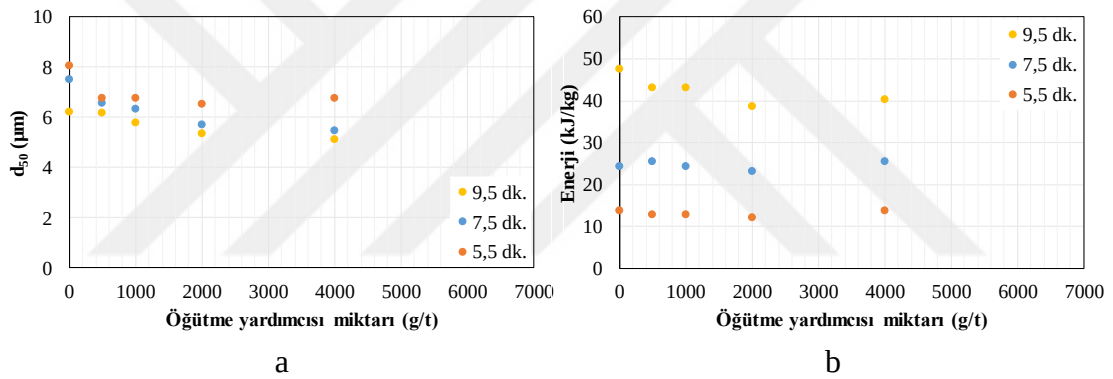
4.2.8 Melas kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde melas kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.9’de, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.24’te, toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.25’te ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.26’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Melasın etkisinin incelendiği deney şartları

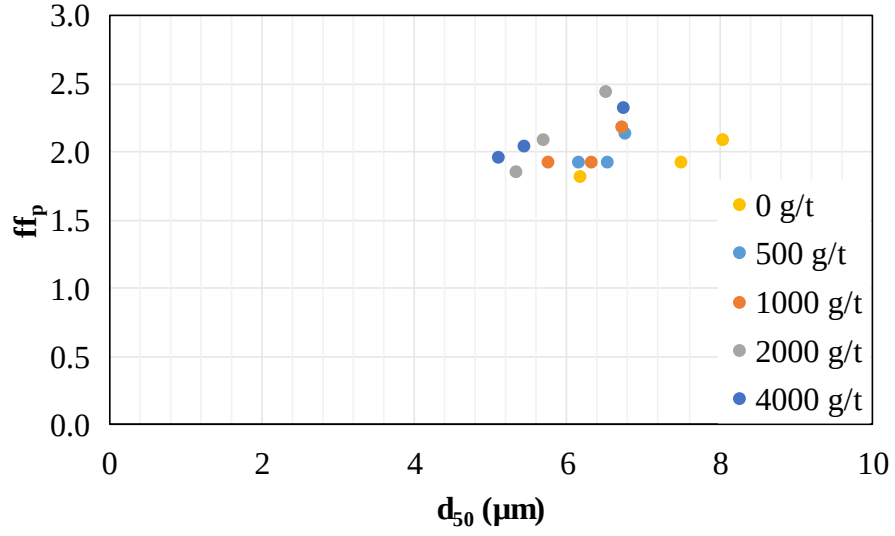
Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000
	5,5							4000
	7,5							4000
	9,5							4000

Şekil 4.24 incelendiğinde kısa öğütme süresi (5,5 dk.) için 500 g/t melas miktarında d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Diğer miktarlarda ise değişim söz konusu değildir. 7,5 ve 9,5 dk. öğütme sürelerinde ise melasın miktar arttıkça d_{50} boyutu üzerinde etkinliği söz konusudur. Başka bir deyişle, kısa öğütme sürelerinde fazla etkinlik göstermeyen fakat boyut küçüldükçe etkinliği artan bir durum gerçekleşmiştir. Enerji verileri incelendiğinde ise 5,5 ve 7,5 dk. öğütme süreleri için çok az bir düşüşün gerçekleştiği 9,5 dk. öğütme süresinde ise en fazla değişimin gerçekleştiği gözlenmiştir. Zhang vd. (2016) yaptıkları çimento öğütme çalışmasında şeker kamışı pekmezini %0,04–0,10 arasında değişen oranlarda kullanmışlar optimum boyut dağılımı ve en yüksek yüzey alanını %0,08 oranında kullanım ile elde etmişlerdir. Bu bulgulara göre melasın daha ileri dozajlarda ve daha uzun öğütme sürelerinde kullanımının daha iyi performans gösterdiği de anlaşılmaktadır.



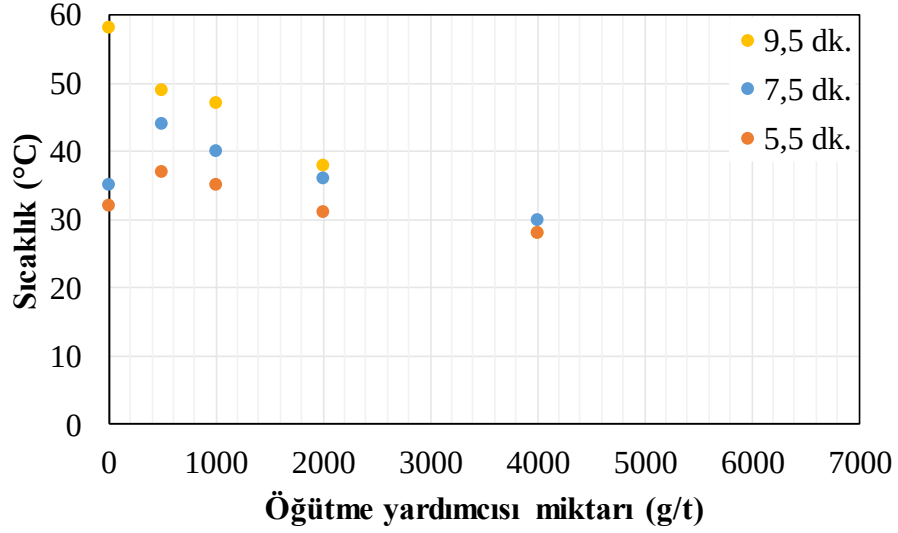
Şekil 4.24. Melas kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

Toz akıcılıkları incelendiğinde melasın miktarı arttıkça toz akıcılığında çok az değişimin olduğu gözlenmiştir (0 g/t şartı ile karşılaştırıldığında) (Şekil 4.25). Bunun yanı sıra tüm öğütme süreleri için 500 g/t öğütme yardımcısı ile 0 g/t şartı için aynı akıcılık değerlerinde sonuç verdiği 1000 g/ton ve daha ileri dozajlarda ise akıcılığın biraz daha arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.25. Melas kullanımının toz akıcılığına etkisi

Melasın 5,5 ve 7,5 dakika öğütme sürelerinde sıcaklık üzerine olumlu etkisi bulunmazken daha uzun öğütme sürelerinde sıcaklığı düşürdüğü hatta 0 g/t şartına göre daha düşük seviyede seyrettiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.26). İlaveeten 5,5 ve 7,5 dakika öğütme sürelerinde daha 2000 ve 4000 g/t miktarlarda sıcaklıkta etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklık verileri, önceki kısımlarda anlatıldığı gibi melasın ileri dozajlarda kullanımının daha iyi sonuç verdiği bulguları ile örtüşmektedir.



Şekil 4.26. Melas kullanımının sıcaklığa etkisi

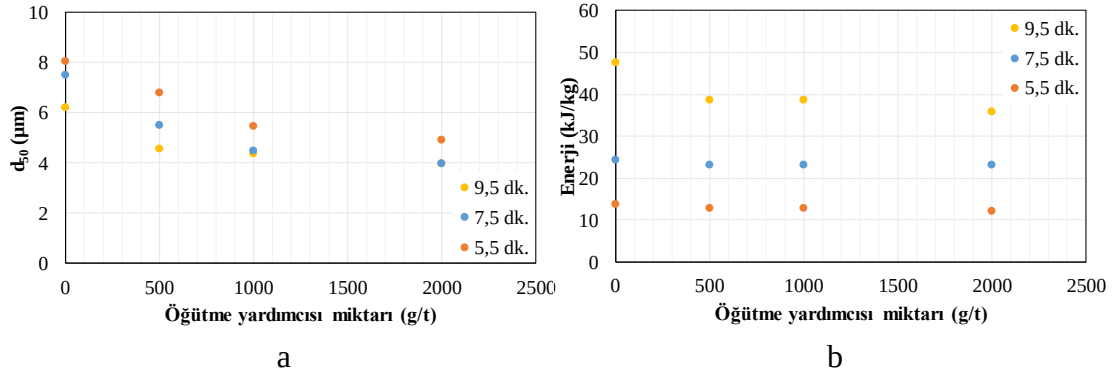
4.2.9 TIPA kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi

Bu bölümde TIPA kullanımının öğütme performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 4.10’de, elde edilen sonuçların tane boyutu/enerji tüketimine etkisi Şekil 4.27’de, toz akıcılığına olan etkisi Şekil 4.28’de ve sıcaklığa etkisi Şekil 4.29’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. TIPA etkisinin incelendiği deney şartları

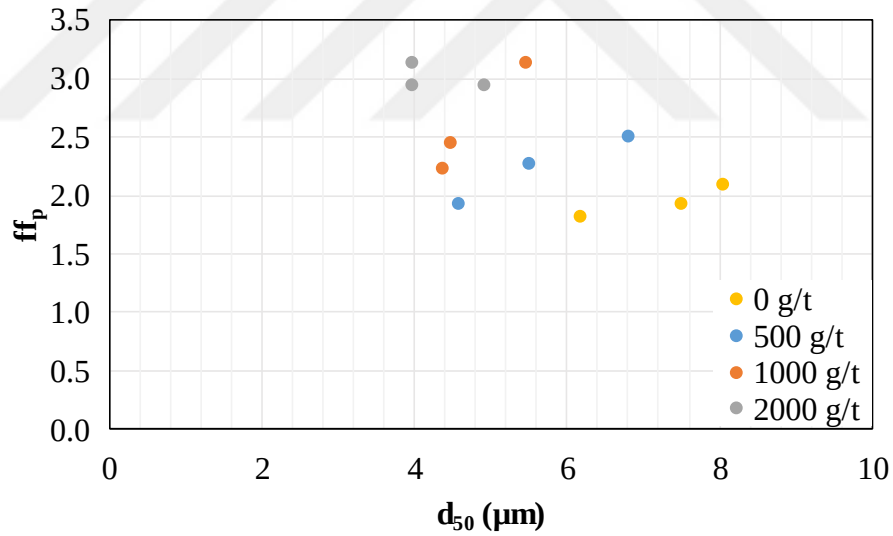
Hız (m/s)	Öğütme süresi (dk.)	J	Bilya boyutu (mm)	Bilya yoğunluğu (kg/m ³)	Bilya miktarı (g)	U	Malzeme miktarı (g)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
4	5,5	0,60	3	3700	1598	0,80	380	500
	7,5							500
	9,5							500
	5,5							1000
	7,5							1000
	9,5							1000
	5,5							2000
	7,5							2000
	9,5							2000
	9,5							2000

Şekil 4.27 incelendiğinde TIPA miktarı arttıkça her öğütme süresi için d_{50} boyutu düşmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Öğütme süresi arttıkça daha fazla TIPA kullanımı daha ince tane boyutu eldesi ile sonuçlanmıştır. Başka bir deyişle her öğütme süresinde öğütme yardımcısı miktarının etkisi de gözlenebilmektedir. Tane boyutuna paralel olarak TIPA miktarı arttıkça daha az enerji tüketildiği de gözlenmektedir (0 g/t ile karşılaştırıldığında). Ölçüm yöntemi hassasiyetiyle birlikte enerjideki bu düşüş 1000 g/t öğütme yardımcısı miktarına kadar net gözlenmekte hatta öğütme süresi (9,5 dk. öğütme) arttıkça daha göze çarpmaktadır.



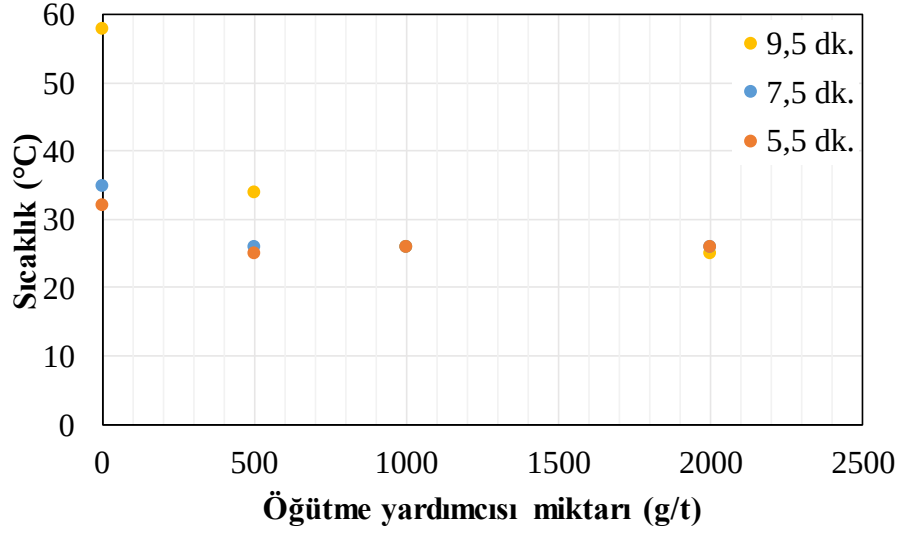
Şekil 4.27. TIPA kullanımının tane boyutu (a) ve enerji tüketimine (b) etkisi

TIPA kullanımının toz akıcılığına (Şekil 4.28) etkisi incelendiğinde tüm miktarlar da 0 g/t şartına göre akıcılık artmıştır. Boyut ile akıcılık karşılaştırıldığında boyut küçüldükçe akıcılığın azaldığı gözlenmektedir. İnce boyutlarda da TIPA miktarının akıcılık üzerindeki etkisi görülmektedir. TIPA miktarının akıcılık üzerindeki etkisi daha fazla ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.28. TIPA kullanımının toz akıcılığına etkisi

TIPA kullanımının sıcaklığa etkisi ise Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Buna göre 0 g/t şartına göre karşılaştırıldığında özellikle 500 g/t ve 1000 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla sıcaklığın düşüşü net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 4.29. TIPA kullanımının sıcaklığa etkisi

4.3 Test Edilen Öğütme Yardımcılarının Karşılaştırılması

Bu bölümde tez kapsamında test edilen tüm öğütme yardımcılarının toplu karşılaştırmaları tane boyutu, akıcılık, FTIR, SEM ve renk analizleri özelinde sunulmuştur.

4.3.1 Tane boyutu analizleri

Öğütme sürelerine göre tane boyutu açısından karşılaştırmalar Şekil 4.30’da verilmiştir. Test edilen tüm öğütme sürelerinde ve öğütme yardımcısı miktarlarında öğütme yardımcısı kullanılmadan elde edilen şarta göre daha ince d_{50} boyutları elde edilmiştir (saf su-2000 g/t, pirina-6000 g/t hariç). Beklendiği gibi öğütme zamanı arttıkça sistematik olarak tane boyutunda düşüşler gözlenmiştir.

Ticari ve saf öğütme yardımcıları ile ilgili olarak, düşük dozajlarda bile TEA ve TIPA kullanımıyla ince boyutlar elde edilebilmiştir. Özellikle TEA 500 g/t miktarında yaklaşık olarak 5 μ m boyutuna kadar küçültmeyi sağlamıştır. D_{50} boyutu açısından ticari öğütme yardımcısı, kısa öğütme süresinde TEA ve TIPA’dan daha iri boyutlar elde ederken, öğütme süresi ve dozaj arttıkça etkinliğini artırarak (özellikle 1000 g/t) TEA’dan daha ince tane boyutu elde edilmiştir. Ticari öğütme sıvısı ile ilgili benzer sonuçlar Cayirli (2018) tarafından konvansiyonel bilyalı değirmen ile gerçekleştirilen çalışmada da gözlenmiştir. TIPA ise bu grup arasında en etkili öğütme performansına sahip ve en ince

ürünlerin üretildiği öğütme yardımcısıdır. Kalsitik kireçtaşının titreşimli değirmen ile öğütülmesinde gerçekleştirilen çalışmada TIPA'nın TEA'dan daha etkili bir öğütme performansı sergilediği Prziwara vd. (2018) tarafından da rapor edilmiştir.

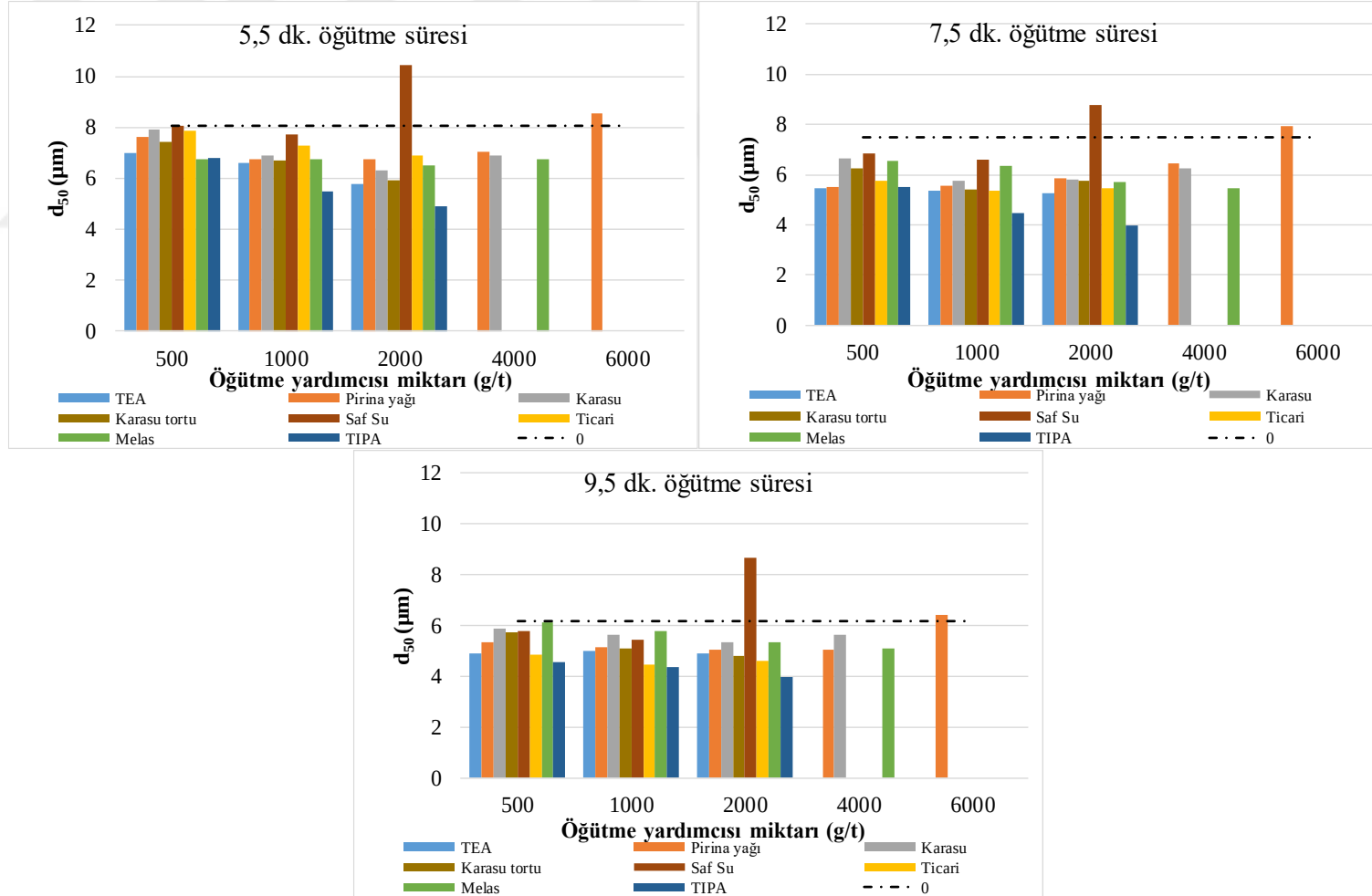
Pirina yağının tane boyutu üzerine performansı incelendiğinde, düşük öğütme süresi ve düşük dozajda (500 g/t) saf öğütme yardımcıları kadar etkili olmadığı gözlenmiştir. Buna karşın ileri dozajlarda etkinliğini arttırarak (1000 ve 2000 g/t) TEA ve ticari öğütme sıvısına yakın tane boyutlarının elde edildiği tespit edilmiştir. Hatta öğütme süresi arttıkça öğütme performansının arttığı da gözlemlenmiştir. Yüksek dozajlarda 5,5 dk. ve 7,5 dk. öğütme sürelerin de pirina performansının etkisizleştiği boyut üzerinde ters etki yarattığı görülmüştür. Öğütme süresi uzadıkça ileri dozajlar etki gösterse de boyut açınsan en iyi performansını 2000 g/t da sağlamıştır.

Karasuyun boyut üzerinde etkisini değerlendirirken, karasu tortu ve saf suyla birlikte değerlendirmek gerekirse; en önemli etkinin tüm öğütme sürelerinde 1000 ve 2000 g/t miktarda olduğu ileri dozajda ise etkinliğini kaybettiği gözlenmiştir. Pirina yağı kadar etkili bir performans gösterdiği de başka bir ulaşılan sonuçtur. Bunun yanı sıra karasuyun tortusu incelendiğinde; karasu kadar iyi bir öğütme performans göstermesi ve hatta yer yer ticari, pirina yağı ve TEA'dan daha iyi sonuçlar elde edilmesi dikkat çekici sonuçlar arasındadır. Buna karşın saf su da öğütme performansı olarak etkinlik gösterse de diğer öğütme yardımcıları kadar başarıya ulaşamamıştır. 500 g/t ve özellikle 1000 g/t'da en iyi sonuçlar elde edilmiş 2000 g/t'da ise öğütmeye olumsuz etkisi olmuştur. Sonuç olarak karasu öğütme performansı olarak, su ve tortunun ortasında bir performans gösterdiği söylenebilir.

Bir diğer öğütme yardımcısı performansı melas ile gerçekleştirilmiştir. 5,5 dk. öğütme süresinde diğer öğütme yardımcıları kadar etkinlik göstermiş olup öğütme süresi ve miktar arttıkça tane boyutu da azalmıştır. Diğer öğütme yardımcılarından farklı olarak, öğütme süresiyle birlikte ileri miktarda (4000 g/t) tane boyutu üzerindeki etkinliği artmaktadır. Test edilen öğütme yardımcıları ile 9,5 dk. öğütme süresinde elde edilen ürünlerin d_{50} boyutlarının karşılaştırması Çizelge 4.11'te verilmektedir.

Çizelge 4.11. Test edilen öğütme yardımcıları ile ulaşılan d_{50} değerleri

	0 g/t	500 g/t	1000 g/t	2000 g/t	4000 g/t	6000 g/t
		(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
Öğütme	6,18					
yardımcısız						
TEA		4,91	4,99	4,90		
Pirina yağı		5,36	5,13	5,07	5,07	6,41
Karasu		5,89	5,65	5,34	5,63	
Ticari		4,84	4,47	4,60		
Melas		6,15	5,76	5,34	5,11	
TIPA		4,57	4,37	3,97		
Saf su		5,77	5,42	8,66		
Karasu		5,72	5,10	4,82		
tortu						



Şekil 4.30. Test edilen öğütme yardımcılarının tane boyutuna etkisi

4.3.2 Toz akıcılık analizleri

Test edilen öğütme yardımcılarının toz akıcılıklarına etkisi incelendiğinde (Şekil 4.31); karasu ve saf su hariç her öğütme yardımcısı miktarlarında öğütme yardımcısı kullanılmadan elde edilen şarta göre akıcılık durumları artmıştır. Buna ilaveten öğütme süresi uzadıkça tüm öğütme yardımcılarının akıcılık değeri tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak azalma göstermiştir.

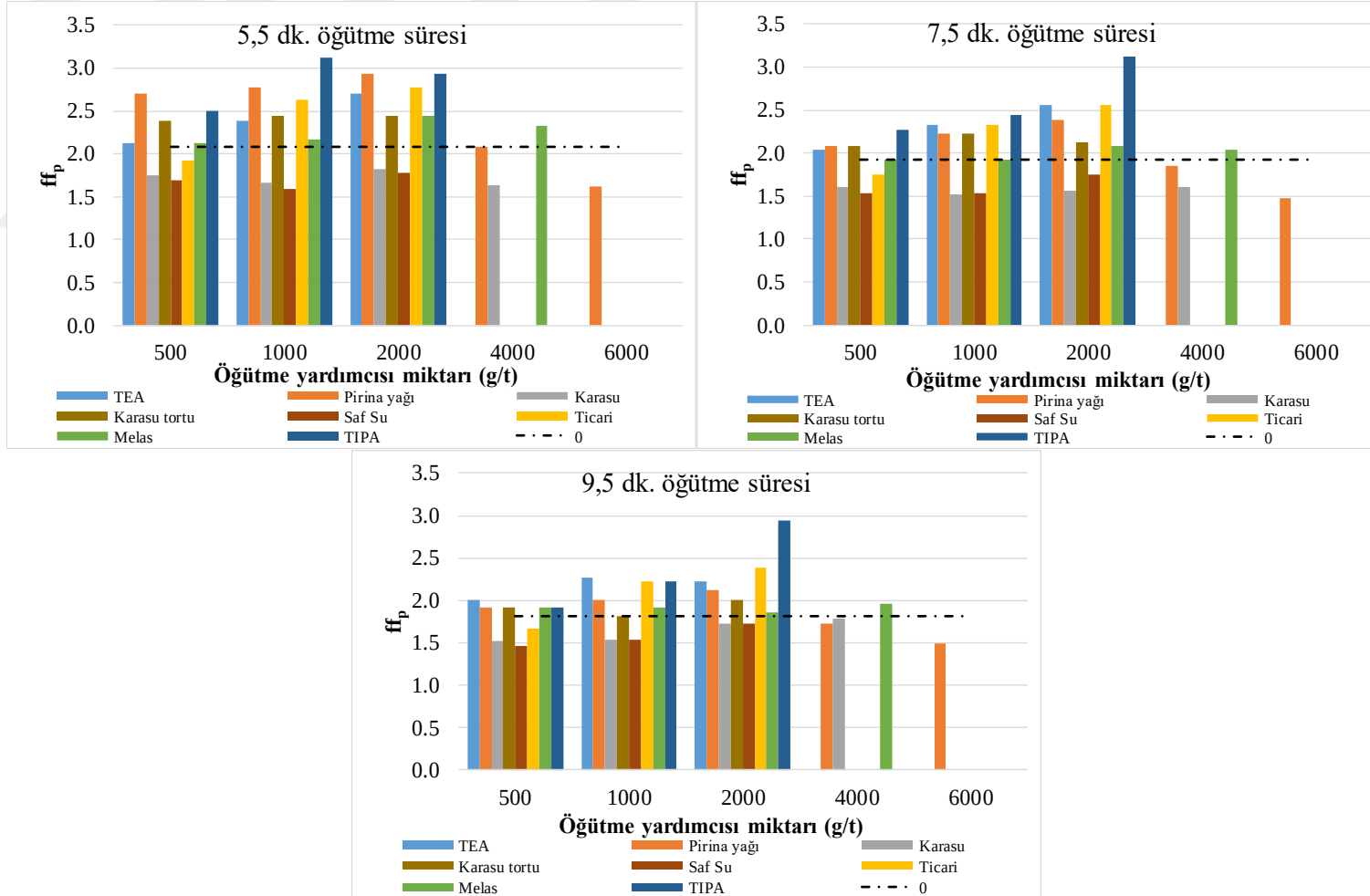
TEA, TIPA ve ticari öğütme yardımcılarının akıcılıkları birlikte değerlendirildiğinde; dozaj arttıkça akıcılıklarının tüm öğütme sürelerinde arttığı gözlenmiştir. Yalnızca düşük dozajda ticari öğütme sıvısının toz akıcılığı 0 g/t şartında biraz daha aşağıda ölçülmüştür, bunun yanı sıra dozaj arttıkça akıcılığa olan etkisi artmaktadır. Bu grup ve tez kapsamında denenen öğütme yardımcılarında en yüksek akıcılık değerleri TIPA ile yapılan deneylerden elde edilmiştir. Prziwara vd. (2018) yaptıkları çalışmada sırasıyla karboksilik asitlerin ve daha sonra TIPA'nın akıcılığı güçlü bir şekilde etkilediklerini bulmuşlardır.

Pirina yağının toz akıcılığı tüm öğütme seviyelerinde dozaj arttıkça artmıştır. Özellikle 500 g/t ve 5,5 dk. öğütme süresinde diğer öğütme yardımcılara göre yüksek olduğu fakat aynı etkinin tane boyutu üzerinde oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durum, fazla akışkanlığın nispeten iri taneler üzerinde (kısa öğütme süresi) ters etki yarattığı şeklinde açıklanabilir. TEA ve ticari öğütme sıvısıyla karşılaştırıldığında yakın değerlerde seyretmiştir. Pirina yağının yüksek miktarlarındaki (4000-6000 g/t) denemelerinde akıcılığın düştüğü ters etki yarattığı gözlemlenmiştir.

Karasu, saf su ve karasu tortusunu beraber değerlendirdiğimizde, dikkat çekici şekilde karasu ve saf su kullanımının toz akıcılığı tüm öğütme sürelerinde 0 g/t şartına göre düşük seviyede kaldığı görülmüştür. Sadece bu grup içerisinde karasu tortusu akışkanlık açısından iyi bir performans göstermiş 0 g/t şartına göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bu grup içerisinde saf su akıcılığı hiç geliştirmemiştir. Özet olarak, akıcılığa etkisi tortunun çok fazla olurken karasuyun saf su ile tortu arasında bir akıcılığı etkilediği, saf suyun ise en düşük etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Melas ile ilgili olarak; akıcılığı tüm öğütme sürelerinde miktara bağlı olarak çok hafif bir şekilde geliştirmiştir. Öğütme yardımcısı olamadan yapılan şart ile karşılaştırıldığında da akıcılık değerleri çok az üst seviyede kalmıştır. Başka bir deyişle saf, ticari, pirina yağı ve tortu kadar akıcılığı geliştirmemiş fakat 0 g/t şartından daha fazla akıcılık değerleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yüksek miktarlarda (4000 g/t) akıcılık düşük miktarına göre (2000 g/t) hafifçe artmıştır. Bu durum karasu ve pirina yağında akıcılığı ters etkilerken melas kullanımında olumlu etki yaratmıştır.



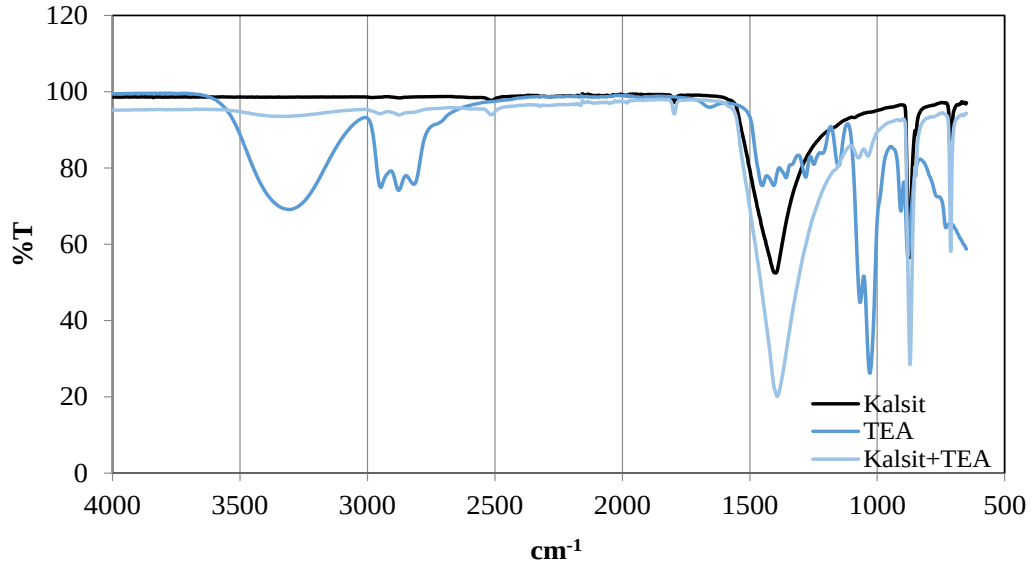


Şekil 4.31. Test edilen öğütme yardımcılarının toz akıcılığına etkisi

4.3.3 FTIR analizleri

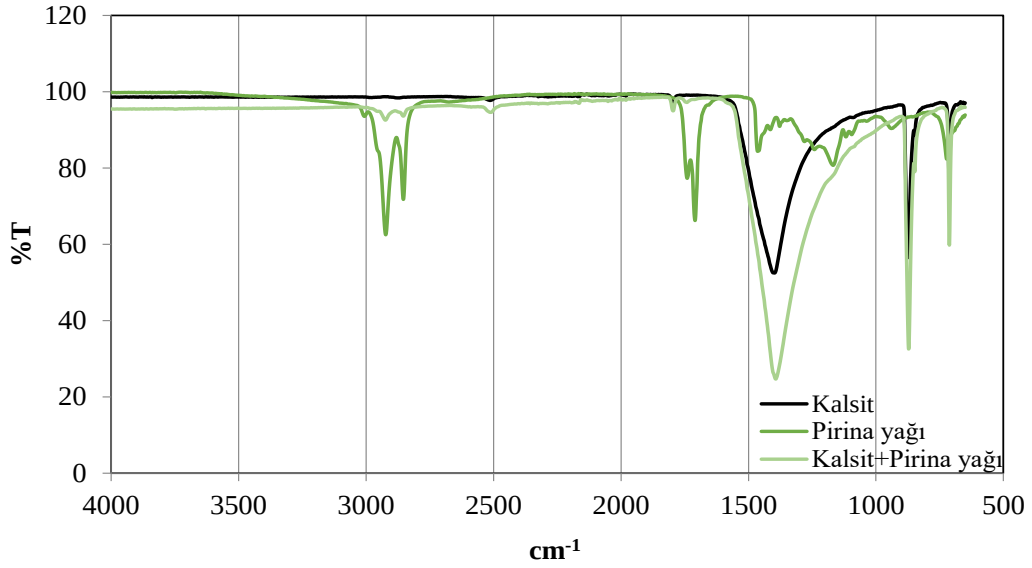
Kuru öğütme deneyleri sonunda, öğütme yardımcısı sıvıların (pirina yağı, karasu, melas, TIPA, TEA ve ticari öğütme yardımcısı), öğütme yardımcısı ve öğütme yardımcısı kullanılmaksızın (Kalsit) gerçekleştirilen deneyler sonunda üretilen ürünlerin FTIR spektrumları analiz edilerek tane yüzeyine adsorpsiyon durumları tespit edilmiştir (Şekil 4.32-4.37). Tüm grafiklerde yer alan öğütülmüş kalsitin (öğütme yardımcısı olmadan) karakteristik pikleri yaklaşık 1395, 874 ve 711 cm^{-1} dalga sayılarının da gözlenmektedir (Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2010).

TEA'nın FTIR spektrumlarından görülebileceği gibi 3600-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında güçlü hidroksil bandı (-OH) yer almaktadır (Şekil 4.32). $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ ve C-H'nin karakteristik gerilme titreşim bandı 2800–3000 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Katsioti, vd., 2009; Zhao vd., 2015). C-N (alifatik amin) ve C-O (birincil alkol) gerilme zirveleri de sırasıyla 1022 ve 1062 cm^{-1} 'de gözlenir. 1355, 1404 ve 1448'deki pikleri -CH titreşimlerinin farklı modlarıdır. C-N (alifatik amin) ve C-O (birincil alkol) gerilme pikleri de sırasıyla 1029 ve 1068 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Öğütme yardımcısı olmadan elde edilen ürünün spektrumu ile Kalsit+TEA karşılaştırıldığında, 3000 cm^{-1} 'den biraz daha düşük dalga sayılarında zayıf C-H pikleri oluşmuştur. Ek olarak, 1030 ve 1066 cm^{-1} 'deki zayıf adsorpsiyon pikleri TEA'nın sırasıyla C-N ve C-O gerilme titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Böylece bu sonuçlar, TEA'nın kalsit yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermektedir.



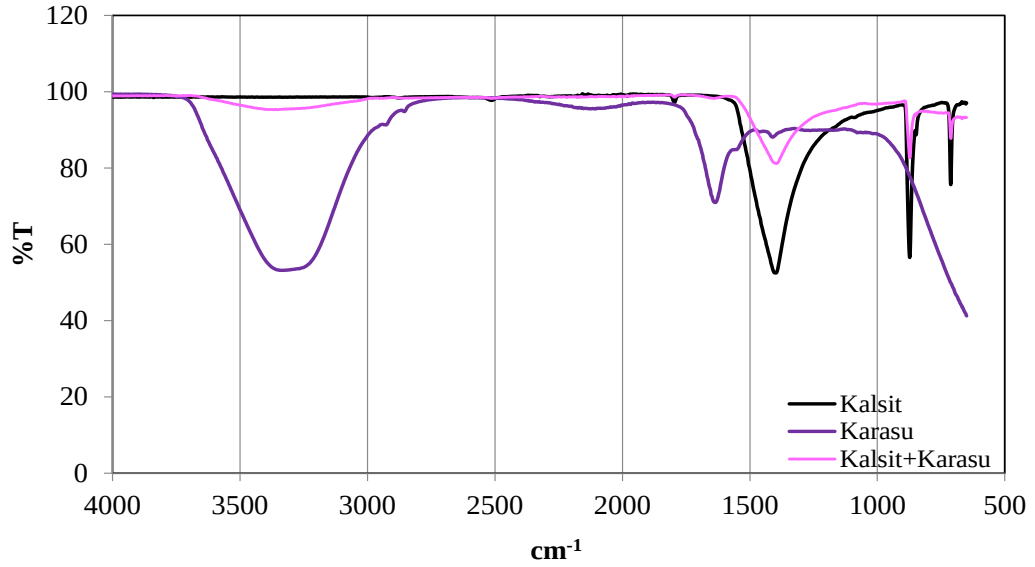
Şekil 4.32. Öğütülmüş kalsit, TEA ve TEA ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları

Şekil 4.33, pirina yağının öğütülmüş tane yüzeylerine adsorbsiyonlarını tespit etmek için karşılaştırmalı olarak FTIR spektrumlarını göstermektedir. Pirina yağının FTIR spektrumlarından da görülebileceği gibi 3100 ile 2800 cm^{-1} arasında yer alan pikler asimetrik ve simetrik CH gerilmesi ve 3001 cm^{-1} 'deki sinyal cis çift bağ gerilmesidir (Poiana vd., 2015; Nurwahidah vd., 2019). ~1739 cm^{-1} 'deki pik, ester karbonil grubu ve ~1709 cm^{-1} 'de görülen pik, serbest yağ asidi karbonil grubunun gerilme titreşimidir (Poiana vd., 2015; Serafini ve Tonetto 2019). 1459, 1444 ve 1414 cm^{-1} 'de bulunan zayıf pikler, sırasıyla CH_2 ve CH_3 alifatik gruplarının titreşimlerine ve C-O gerilme titreşimine bağlanabilir (Lerma-García vd., 2010). Üç spektrumun karşılaştırılmasında, 3000 cm^{-1} 'den biraz daha düşük dalga sayılarında net bir bant farkı meydana gelmiştir, ayrıca 1741 cm^{-1} 'de zayıf sinyal ortaya çıkmıştır. Kalsit+Pirina yağı bandında ortaya çıkan bu farklılıklar, kalsit yüzeyine adsorbe edilen pirina yağının etil grupları ve ester karbonil grupları olması muhtemeldir.



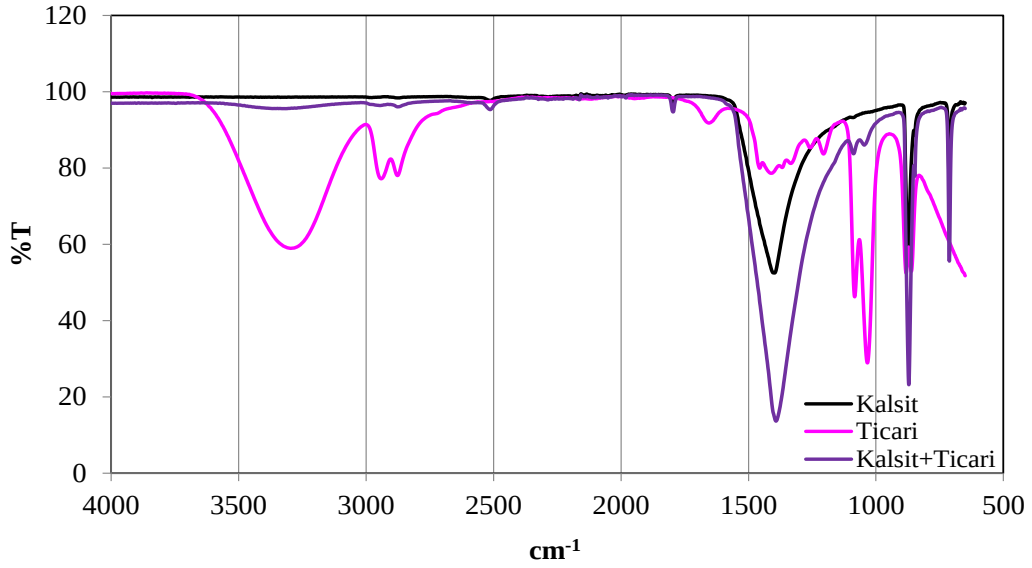
Şekil 4.33. Öğütülmüş kalsit, pirina yağı ve pirina yağı ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları

Karasu ile yapılan testlerin FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'te gösterilmektedir. 3600-3000 cm^{-1} aralığında yer alan geniş bant karasuyun FTIR spektrumundan da anlaşılabileceği gibi -OH'nın gerilme titreşim bandıdır. 3000 ve 2800 cm^{-1} arasında toplu olarak ortaya çıkan bir dizi zayıf piklerin, -CH₂ ve -CH₃ gerilme titreşimlerine olması muhtemeldir. 1545 ve 1400 cm^{-1} 'deki zayıf iki pik için olası açıklama, sırasıyla C-H bağlarının karboksil grubu ve titreşimidir. Kalsit+Karasu ve öğütme yardımcısız şartın spektrumlarının karşılaştırılmasında, 3600-3000 cm^{-1} dalga sayısı arasında değişen geniş bant şeklinde bir hidroksil grubunun (polar fonksiyonel grup) adsorpsiyonu gözlenmektedir. Ayrıca 3000 cm^{-1} dalga sayısının biraz altındaki dalga sayılarında ve 1635 cm^{-1} dalga sayısında zayıf sinyaller ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, karasuyun polar kısmının fonksiyonel gruplardan ziyade tane yüzeylerine adsorpsiyonunun bir göstergesi olarak düşünülebilir.



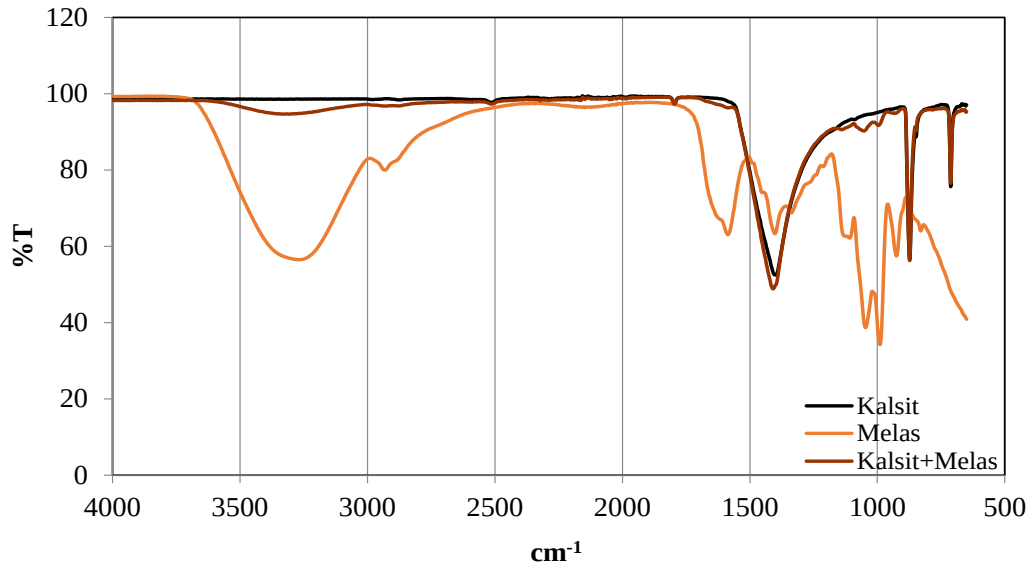
Şekil 4.34. Öğütülmüş kalsit, karasu ve karasu ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları

Şekil 4.35’te, ticari öğütme yardımcısının FTIR spektrumlarında meydana gelen bantlar, TEA’ne benzer şekilde karakterize edilebilir. Burada 3000 ile 3700 cm⁻¹ arasında değişen hidroksil grubu (geniş bant), 2800-3000 cm⁻¹’de karakteristik alkil (CH) gerilme modları, 1086 cm⁻¹’de CN’nin (alifatik amin) gerilme piki ve CO’nun (birincil alkol) 1055 cm⁻¹’deki esneme piki gözlenmektedir (Cayirli, 2018). Öğütme yardımcısı kullanılmadan öğütülen kalsit ve Kalsit+Ticari spektrumlarının karşılaştırılmasında, kalsit yüzeyinde ticari öğütme yardımcısının olası adsorpsiyonunu gösteren 2936-2863 cm⁻¹ ve 1087-1046 cm⁻¹’de zayıf adsorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir.



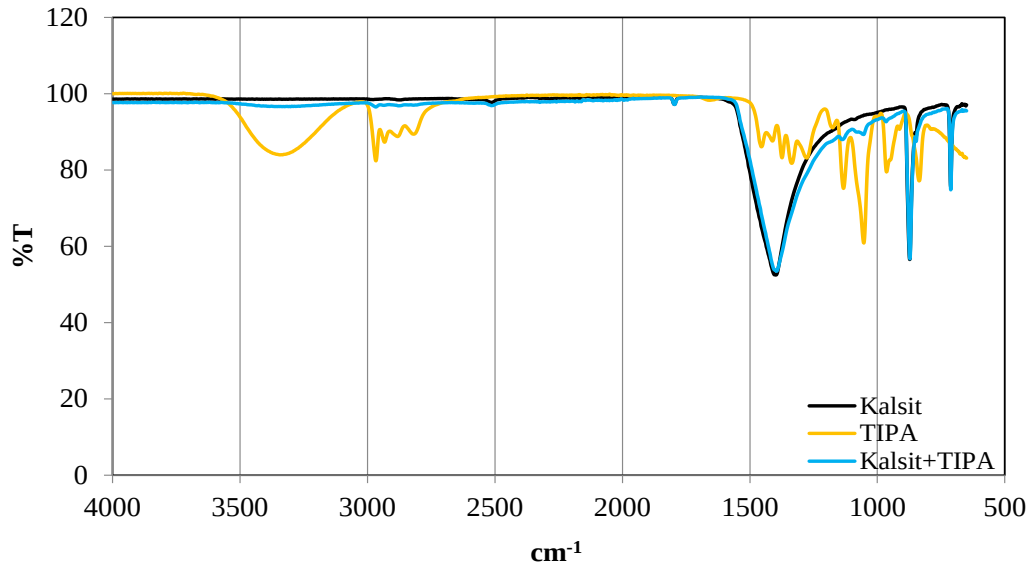
Şekil 4.35. Öğütülmüş kalsit, ticari öğütme sıvısı ve ticari öğütme sıvısı ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları

Şekil 4.36, melasın öğütülmüş tane yüzeylerine adsorbsiyonlarını tespit etmek için karşılaştırmalı olarak FTIR spektrumlarını göstermektedir. Melasın spektrumu incelendiğinde, $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında güçlü hidroksil bandı (-OH) yer almaktadır. $2900-2840\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki bant simetrik CH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki pikler bir C-OH gerilme titreşimi olması muhtemeldir (Hong ve Xiao-dong, 2014). Kalsit+Karasu ve öğütme yardımcısız şartın spektrumlarının karşılaştırılmasında, $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında değişen geniş bant şeklinde bir hidroksil grubunun (polar fonksiyonel grup) adsorpsiyonu gözlenmektedir. Ayrıca 3000 cm^{-1} dalga sayısının biraz altındaki dalga sayılarında zayıf sinyaller, 1046 ve 993 cm^{-1} dalga sayısında ise iki pik ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, melasın kalsit yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.36. Öğütülmüş kalsit, melas ve melas ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları

Şekil 4.37'de, TIPA'nin FTIR spektrumlarında meydana gelen bantlar, TEA'ne benzer şekilde karakterize edilebilir. Burada 3000 ile 3600 cm^{-1} arasında değişen hidroksil grubu (geniş bant), 2750-3000 cm^{-1} 'de karakteristik alkil ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, C-H) gerilme modları, 1371, 1406 ve 1448'deki pikler -CH titreşimlerinin farklı modları olarak açıklanabilir. 1200–1000 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikler C–O gerilme titreşimine karşılık gelir. 700 ile 900 cm^{-1} arasındaki bantlar, muhtemel aromatik gruplar olarak açıklanabilir (Katsioti vd., 2009). Öğütme yardımcısı kullanılmadan öğütülen kalsit ve Kalsit+TIPA spektrumlarının karşılaştırılmasında, kalsit yüzeyinde TIPA'nin olası adsorpsiyonunu gösteren 3000-2750 cm^{-1} zayıf sinyaller ve 1126-1050-959 cm^{-1} 'de adsorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, TIPA'nin kalsit yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermektedir.



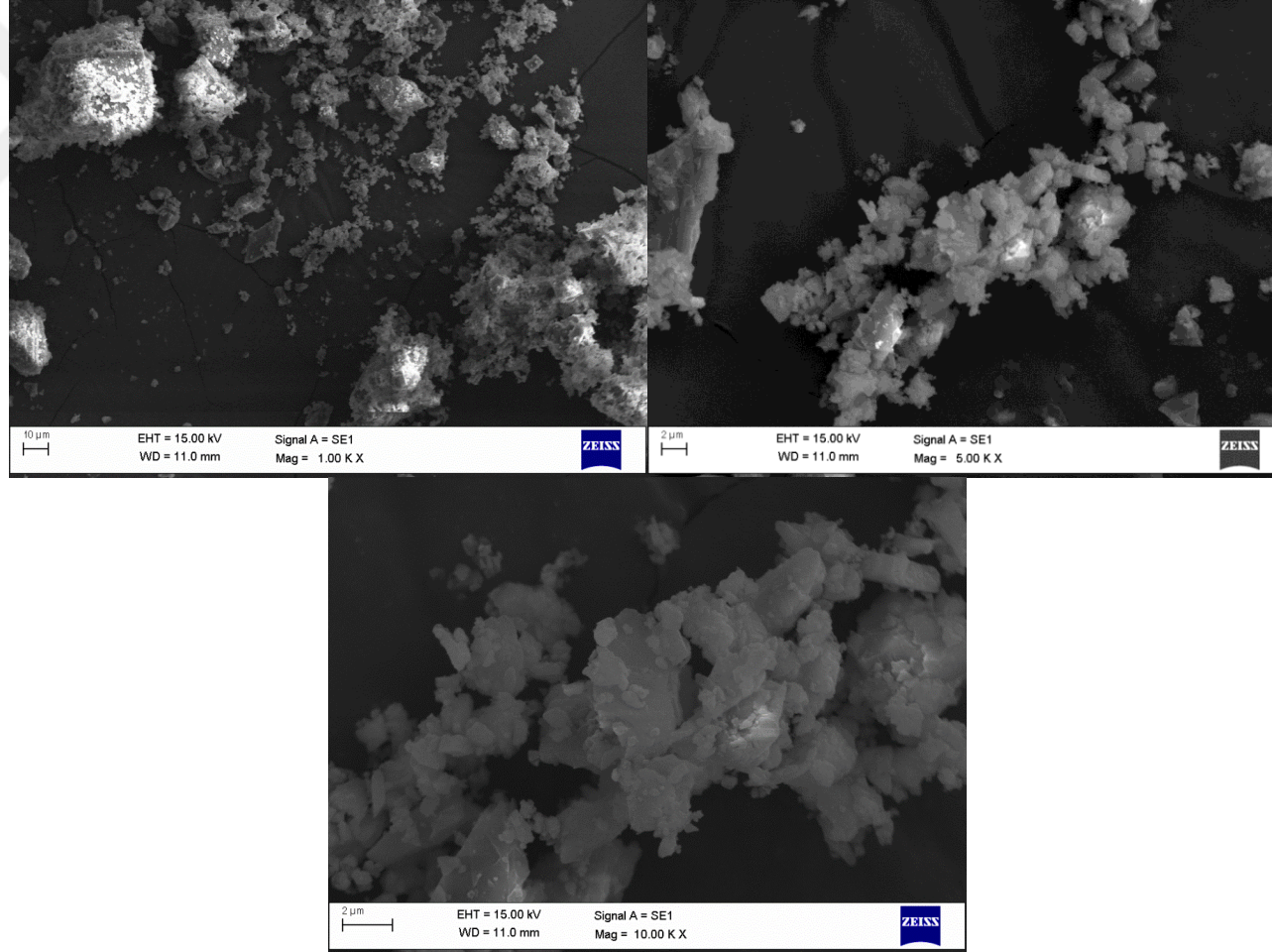
Şekil 4.37. Öğütülmüş kalsit, TIPA ve TIPA ile öğütülmüş kalsitin FTIR spektrumları

4.3.4 SEM analizleri

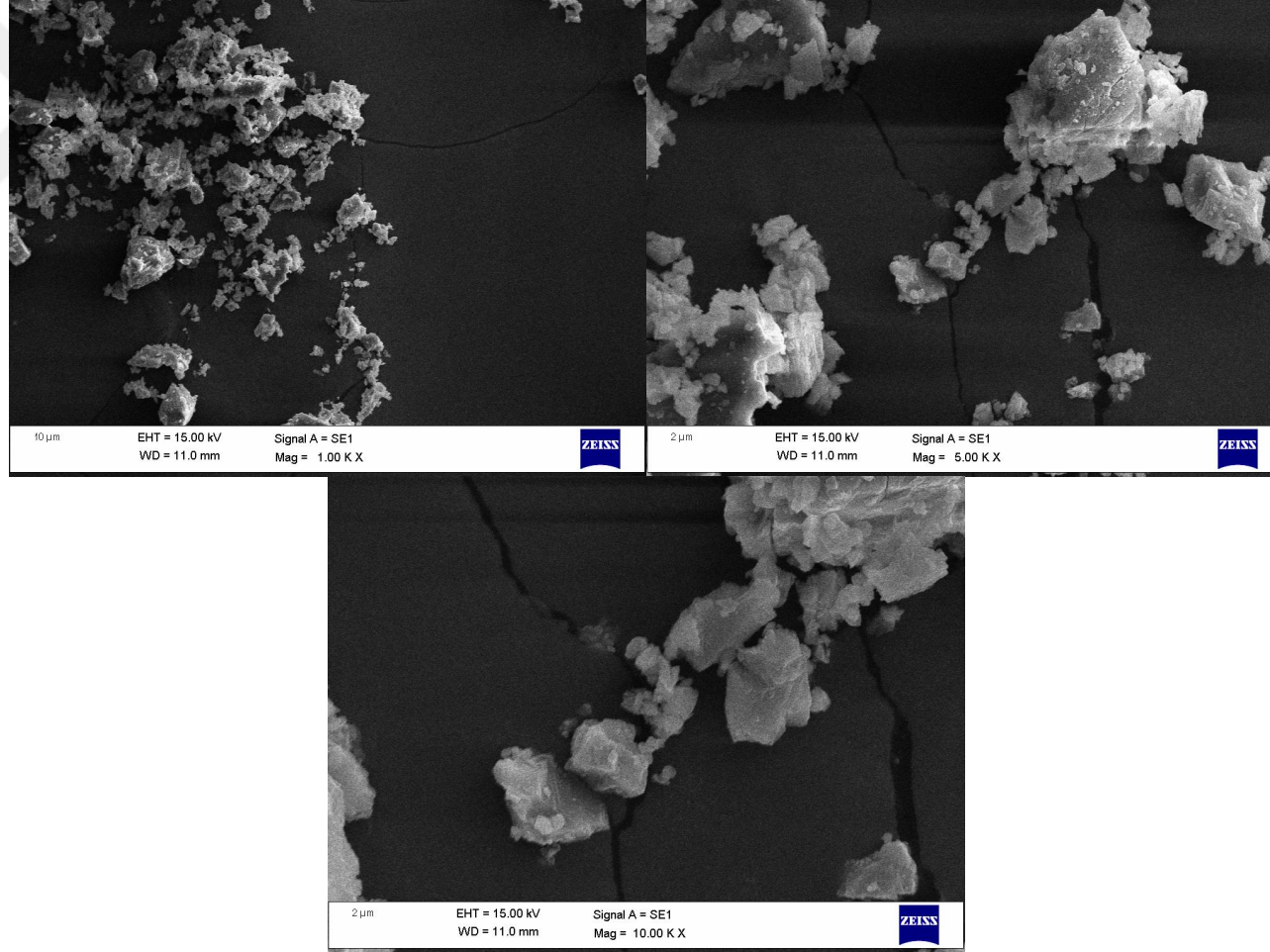
Öğütme yardımcılı (pirina yağı, karasu, melas, TIPA) ve öğütme yardımcısı kullanılmaksızın (0 g/ton) gerçekleştirilen kuru öğütme deneyleri sonunda üretilen ürünlerin SEM görüntüleri çekilerek topaklanma durumları tespit edilmiştir (Fotoğraf 4.2-4.6). İlâveten, pirina yağı, karasu ve melas kullanımı ile elde edilen numuneler ile saf ve ticari öğütme yardımcıları arasında en iyi performans gösteren TIPA ile elde edilen ürünün karşılaştırılması bu analiz kapsamında tercih edilmiştir. SEM analizleri için öğütme yardımcısı kullanılmadan gerçekleştirilen koşula yakın boyuttaki ($d_{50} \sim 6,00 \mu\text{m}$ – $d_{80} \sim 15,00$ – $d_{90} \sim 21,00 \mu\text{m}$) ürünler tercih edilmiştir. Şekiller incelendiğinde öğütme yardımcısı kullanılmadan öğütülmüş tanelerin büyük miktarda aglomeratların/topaklanmaların olduğu görüntülerde görülebilir. Bunun yanı sıra pirina yağının kullanımıyla daha az topaklanma olduğu gözlenmektedir. Topaklanma durumu melas kullanımıyla da bir miktar azaltılabilmektedir. Yine karasu kullanımıyla elde edilen görüntüler öğütme yardımcısız durumla karşılaştırıldığında topaklanma durumunda bir nebze olsa iyileştirme sağlanabilmektedir. Son olarak TIPA kullanımıyla taneler arası iyi bir dağılmanın sağlandığı ve aglomerasyon boyutlarının en aza indirgendiği de gözlenmektedir. Sonuç olarak öğütme yardımcısı kullanımıyla topaklanmaların azaltılabildiği SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. Öğütme yardımcılarının aglomerasyon üzerindeki benzer bir etkisi Hasegawa vd. (2005) tarafından da gösterilmiştir. Öğütmeden önce ve öğütme yardımcısı ile ve öğütmeden sonra kireçtaşının

SEM görüntülerini incelemişler ve boş durumda büyük miktarda ince öğütölmüş kireçtaşı parçacıkları aglomeratlarını gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde Çayırılı ve Gökçen (2018) tarafından gerçekleştirilen araştırma da kalsitin hem dik hem de yatay karıştırmalı değirmen de öğütölmesinde öğütme yardımcısının etikliğini SEM görüntüleri ile tespit etmişlerdir.

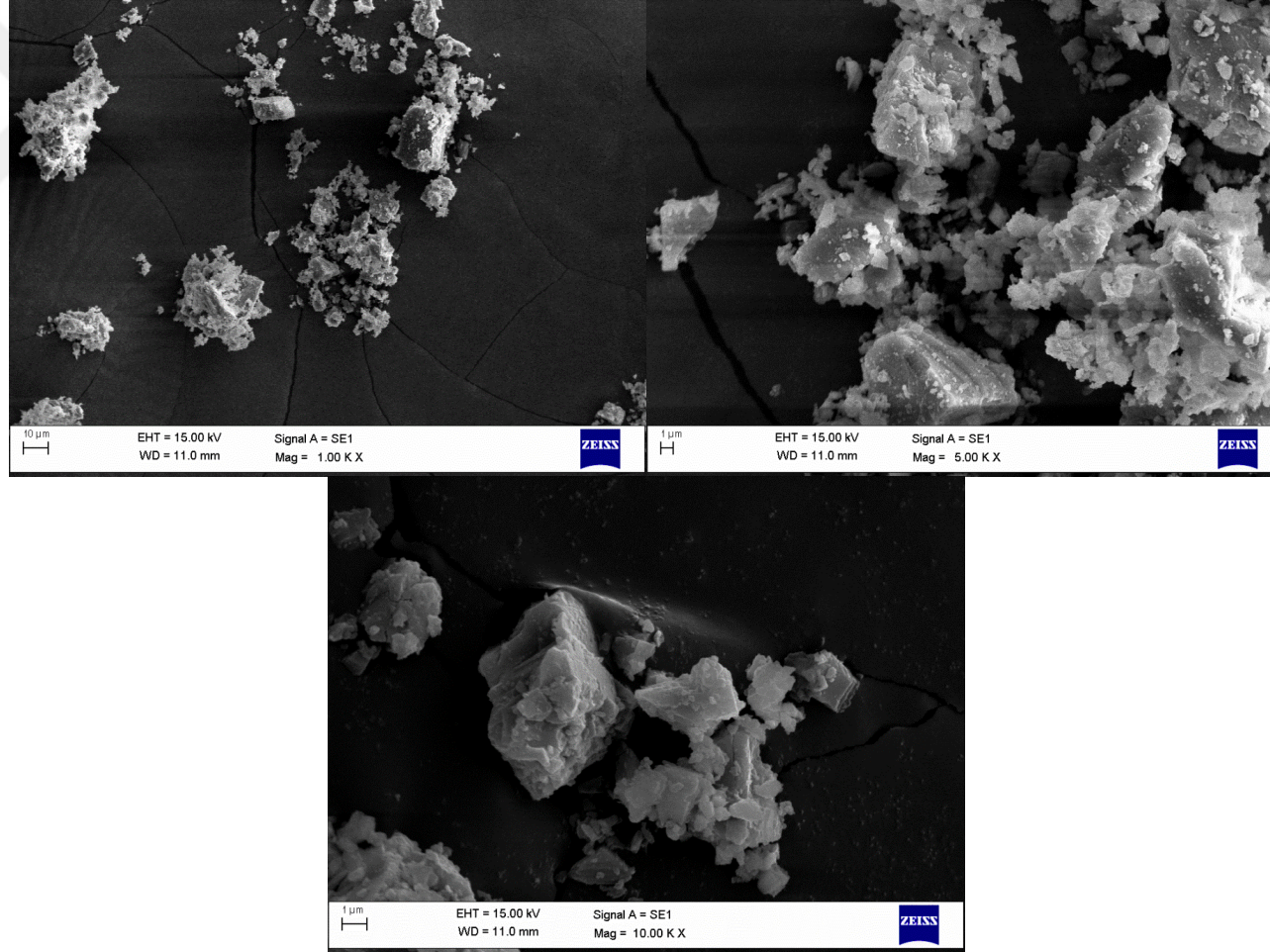




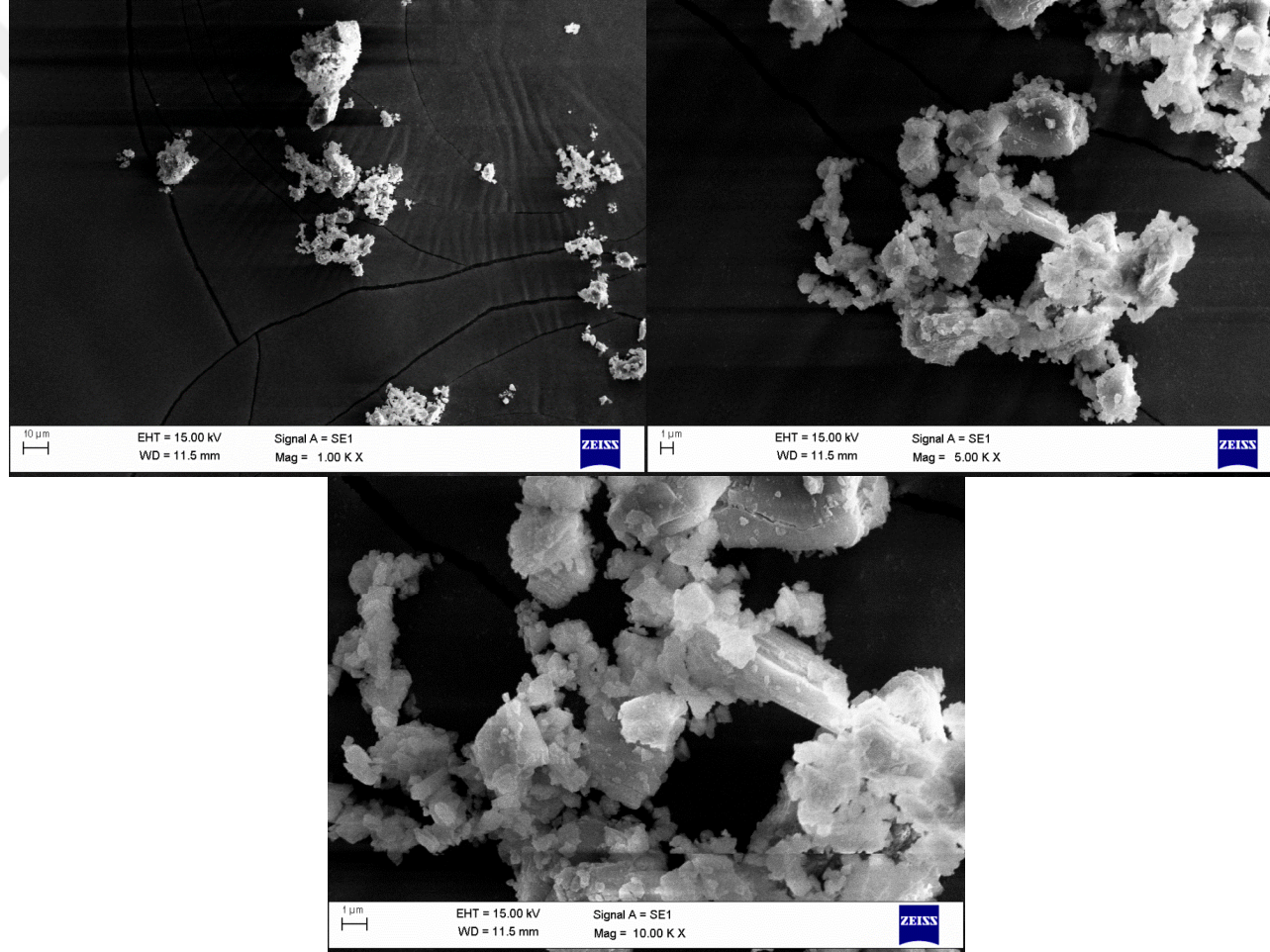
Fotoğraf 4.2. Öğütme yardımcısı kullanılmadan üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri



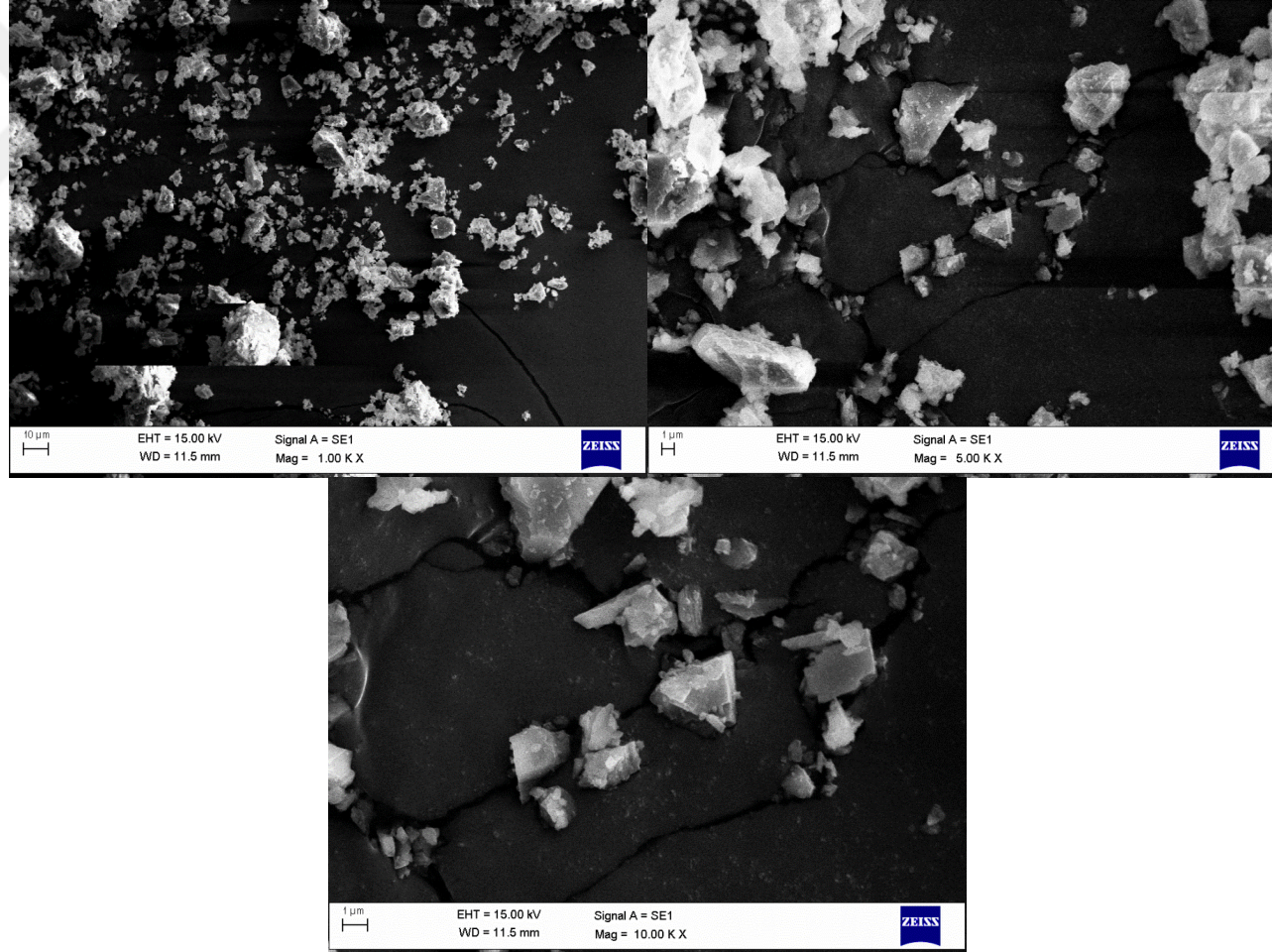
Fotoğraf 4.3. Pirina yağı kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri



Fotoğraf 4.4. Karasu kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri



Fotoğraf 4.5. Melas kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri



Fotoğraf 4.6. TIPA kullanılarak üretilen mikronize kalsitin SEM görüntüleri

4.3.5 Renk analizleri

Test edilen öğütme yardımcılarında elde edilen ürünlerin renk analizi karşılaştırmaları farklı kombinasyonlarda sunulmuştur. İlk etapta öğütme yardımcısı kullanılmadan gerçekleştirilen koşula yakın boyuttaki ($d_{50} \sim 6,00 \mu\text{m}$ – $d_{80} \sim 15,00$ – $d_{90} \sim 21,00 \mu\text{m}$) ürünlerin renk analizi değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. ΔE ve WI değerleri, Eşitlik (3.5) ve Eşitlik (3.6) (bkz. Bölüm 3.2.7) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birbirine yakın boyutlarda yapılan karşılaştırmalarda kalsit öğütüldükçe renk değerlerinde olumlu yönde farklılıklar gerçekleşmiştir. Beyazlık değerlerinde pozitif artışlar gözlenmiş olup, sarılık değerleri düşmüştür. Özellikle ΔE (toplam renk farkı) ve WI (beyazlık indeksi) değerleri incelendiğinde referansa göre öğütme yardımcılarının kullanılmasıyla küçük ve orta düzeye yakın bir renk farklılıkları oluşmuştur. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan test ile karşılaştırıldığında da benzer değerlerin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum aynı boyut dağılımına sahip ürünlerde kullanılan öğütme yardımcılarının ürün renk kalitesine olumsuz etki yaratmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.12. Yaklaşık aynı boyut değerlerinde olan ürünlerin renk analizi sonuçları

Öğütme yard. Tipi	Ry C/2	R457 Brightness	Yellowness DIN 6167	Whiteness E313	L*	a*	b*	ΔE^*	WI
Pirina yağı	93,96	92,02	2,58	87,62	97,61	-0,04	1,39	2,23	97,23
Melas	95,25	93,59	2,31	89,79	98,13	0,00	1,24	2,76	97,76
Karasu	94,17	92,48	2,43	88,42	97,65	0,03	1,29	2,34	97,36
Karasu tortu	93,83	91,58	3,31	86,29	97,56	0,16	1,70	2,09	97,02
Saf su	95,55	94,17	1,95	90,95	98,38	0,00	1,04	2,95	97,97
TEA	94,18	92,67	2,11	89,19	97,70	0,00	1,13	2,40	97,44
TIPA	95,42	93,96	2,05	90,62	98,20	0,01	1,09	2,88	97,90
Ticari	95,32	93,87	2,03	90,55	98,16	0,01	1,08	2,84	97,87
-	95,34	93,97	1,94	90,73	97,91	-0,04	1,05	2,62	97,66
Besleme	88,80	86,18	4,07	79,53	95,50	0,20	2,06	0,00	95,05

Çizelge 4.13’te ise 2000 g/t öğütme yardımcısı kullanımıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin karşılaştırılması gösterilmektedir. Özellikle pirina yağı ve melas kullanımıyla öğütme yardımcısız kullanımdan daha iyi sonuçlar elde edildiği anlaşılmaktadır. Karasu kullanımıyla daha az renk özellikleri elde edilse de bunun nedeni 2000 g/t da karasu kullanımıyla daha ince boyutlar elde edilememiştir. Karasuyun 1000

g/t kullanımıyla d_{97} : 35,41 μm 'lik ürün elde edilirken, 2000 g/t kullanımda d_{97} : 33,25 μm 'lik ürün elde edilebilmiştir. Öğütme yardımcısı olmadan yapılan test ile karşılaştırıldığında da öğütme yardımcısı kullanımının olumlu etkileri gözlenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer bulgular mevcut çalışmada da elde edilmiştir (Toraman vd., 2016; Uçurum vd., 2017).

Çizelge 4.13. 2000 g/t öğütme yardımcısı kullanılarak elde edilen mikronize kalsit ürünlerinin renk özellikleri

Öğütme yard. Tipi	Ry C/2	R457 Brightness	Yellowness DIN 6167	Whiteness E313	L*	a*	b*	ΔE *	WI
Pirina yağı	95,15	93,51	2,30	89,61	98,09	-0,07	1,26	2,72	97,71
Melas	95,78	94,14	2,28	90,36	98,34	-0,02	1,23	2,97	97,93
Karasu	92,15	89,92	3,33	84,43	96,88	0,09	1,72	1,43	96,44
Karasu tortu	92,71	89,91	4,24	83,20	97,11	0,29	2,14	1,61	96,39
Saf su	94,57	92,91	2,35	89,03	97,96	0,00	1,24	2,60	97,61
TEA	95,93	94,46	2,04	91,08	98,41	-0,02	1,10	3,07	98,07
TIPA	96,17	94,91	1,76	92,02	98,50	-0,01	0,94	3,21	98,23
Ticari	96,41	95,20	1,67	92,43	98,59	-0,03	0,91	3,31	98,32
-	95,34	93,97	1,94	90,73	97,91	-0,04	1,05	2,62	97,66
Besleme	88,80	86,18	4,07	79,53	95,50	0,20	2,06	0,00	95,05

4.4 Tartışma

TEA, TIPA ve ticari öğütme sıvısı ile ilgili olarak toz akıcılığı öğütme yardımcısı miktarı ile artarken tane boyutu düşmektedir. Akıcılığın dozaja bağlı olarak arttığı tane boyu ile değişimi de örtüşmektedir. Öğütme yardımcısı sıvıların içerisinde bulunan madde grubuna bağlı olarak performansı etkilemektedir. Bununla birlikte, belirli bir madde grubu içinde polar olmayan kısım aynı zamanda yığın özelliklerini de etkiler. Moleküler simülasyonlar aracılığıyla, Mishra vd. (2013) triizopropanolamin (TIPA), trietanolamin (TEA), N-metil-diizopropanolamin (MDIPA) ve gliserin gibi öğütme yardımcılarının polar kısımlarıyla polar bir yüzeye yöneldiğini, polar olmayan geri kalanın ise taneyi koruduğunu belirtmişlerdir. TEA ve TIPA arasındaki fark incelenecek olursa polar olmayan belirli bir kısım, aglomerasyonu azaltmak ve akışkanlığı geliştirmek için avantajlıdır ve hatta gereklidir. Polar olmayan parçalar tane yüzeyinden dışarı çıktıkça, taneleri daha uzak bir mesafede tutan daha kalın bir adsorpsiyon tabakasını oluşturur. Van der Waals kuvvetleri gibi çekici tane-tane kuvvetleri parçacıklar arasındaki mesafe

arttıkça güçlü bir şekilde azaldığından (Rumpf, 1974) daha kalın bir tabaka bu çekici etkileşimleri azaltmaya yardımcı olur (Prziwara vd., 2018). Prziwara vd. (2018), kireçtaşı tanelerinin topaklanma eğilimleriyle ilişkili olan yüzey enerjisinin, glikollere kıyasla alkol aminlerle daha güçlü bir şekilde azaldığını bulmuşlardır. Öte yandan, pirina yağını ele aldığımızda içeriğinin çoğu polar olmayan ve düşük bir kısmı ise polar bir yapıdan oluşmaktadır. Yukarıdaki yorumlardan yola çıkılarak pirina yağının polar olmayan kısımlarının aglomerasyonu etkileyerek/düşürerek akışkanlığı arttırdığı tespiti yapılabilir. Böylelikle pirina yağının akışkanlığı arttırıcı ve bunun sonucu olarak öğütme performansını geliştirici etkisi açıklanabilir. Nitekim FTIR analizlerinde muhtemel etil grupları ve ester karbonil grupları ile adsorbsiyonları gözlenmiştir.

Karasu ile ilgili durum göz önüne alındığında, toz akıcılığını diğer öğütme yardımcıları gibi etkilemediği, öğütme yardımcısı kullanılmadan yapılan test ile karşılaştırıldığında da daha düşük seviyelerde kaldığı gözükmemektedir. Hatta miktarı arttıkça akıcılığın düştüğü de açıktır. Buna karşılık toz akıcılığı düşük seviyede seyretse de tane boyutu açısından pozitif bir etki yaratmıştır. Bu durumu irdelenmesi açısından karasuyun su kısmını temsil edecek saf su deneyleri ve asıl madde grubunu temsil edecek tortu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre tane boyutu açısından tortunun saf su ve karasudan daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca akıcılık değerlerinin ise tane boyutu sonuçlarıyla örtüştüğü bulunmuştur. Başka bir deyişle karasu akıcılık/öğütme performansı olarak tortudan daha kötü saf su dan daha iyidir. Bununla beraber karasuyun yüksek oranda su ihtiva etmesi akıcılığını da düşürmüştür (0 g/t şartına göre). Bunun aksine, SEM analizleri incelendiğinde topaklanma/aglomerasyon eğiliminin öğütme yardımcısız koşula göre daha az olduğu da gözükmemiştir. Bu durum içerisinde bulunan akışkanlığı arttırıcı madde grubundan (tortu-serbest yağ asitliği %2-3) kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan, literatür de yapılan çalışmalar incelendiğinde suyun öğütme performansına açık bir etkisi olduğu tespit edilmiştir (Parks, 1984; Sohoni vd., 1991; Sverak vd., 2013; Çayırılı, 2014; Toraman vd., 2016; Prziwara ve Kwade, 2020). Çok iyi bilindiği gibi su molekülleri oldukça kutupsaldır (polar), bu da tipik öğütme yardımcı moleküllerinin polar fonksiyonel gruplarına benzer katı yüzey üzerindeki polar bölgelere karşı kısmen güçlü afinitelere yol açar ve böylece taneler arası adezyon kuvvetlerini azaltır. Parks (1984) yaptığı çalışmada kuvars taneleri arasındaki yüzey enerjisini azalttığını tespit etmiştir. Toraman vd. (2016) yaptıkları çalışmada suyun tane boyutu ve yüzey alanı üzerine etkisini araştırmış, belirli bir miktara kadar öğütme

performansını olumlu etkilediğini tespit etmiş, ileri seviyelerde ise ters etkilediğini gözlemişlerdir. Optimum miktarın üstünde kullanılan su, özellikle küçük öğütme ortamına sahip değirmenlerde elverişsiz öğütme koşullarına neden olabilir. Büyük olasılıkla, aşırı miktarda su (liquid bridging), nispeten güçlü yapışma kuvvetlerine neden olmakta ve böylece tozun kohezyonunu artırmaktadır (Rumpf, 1974). Bunun yanı sıra büyük endüstriyel değirmenler ile yapılan öğütme uygulamalarında suyun sisteme eklenmesi ile öğütmenin olumlu yönde etkilendiği bilinmektedir. Su malzemenin kohezifliğini arttırmak, öğütme yatağını stabilize etmek için kullanılır. Bu durumu açıklamak için altta yatan mekanizmanın, nispeten büyük öğütme takımları (öğütücü ortam) arasındaki taneleri yakalamayı arttırmak ve bunun sonucu daha elverişli gerilim yoğunluklarına ve ürünle ilgili daha yüksek stres olaylarına yol açtığı varsayılabilir. Bu yorumlara paralel olarak mevcut tezde kullanılan karıştırmalı bilyalı değirmende karasu (mevcut su ihtivası ile) tank içerisinde akışkanlığı azaltarak bilyalar arasında bulunan tanelerin (ya da bulk malzemenin) bilyalar tarafından daha etkin gerilmesini (öğütülmesini) sağlayacak ortamı yarattığı düşünülebilir. Böylelikle, mevcut tezde karasu ile elde edilen bulgular ve yorumlar ışığında hem tortu kısmının hem de su kısmının öğütmeye ayrı ayrı katkı yaptığı düşünülmektedir.

Melas ile ilgili performans ele alındığında, diğer öğütme yardımcılara göre daha az seviyede bir akıcılık gösterdiği öğütme yardımcısız koşuldan ise daha iyi bir performans gösterdiği ortaya çıkmıştır. Hatta akıcılığın daha ileri dozajlarda da (4000 g/t) hafifçe arttığı gözlenmiştir. Buna paralel olarak tane boyutu inceliğinin de arttığı tespit edilmiştir. Öğütme performansı (yüzey alanı) ile ilgili olarak benzer sonuçları Zhang vd. (2016) yaptıkları çimento öğütme testlerinde daha yüksek dozajlarda elde ettiğini rapor etmiştir. Başka bir çalışmada Li vd. (2015) çimento öğütme testlerinde melas kullanımıyla (%0,01-0,1) en yüksek yüzey alanını %0,04'te, en yüksek öğütülebilirlik indeksini ise %0,1 konsantrasyonunda elde etmişlerdir. Bu sonuçlarla beraber, melasın içerisinde bulunan sükroz, früktoz, glikoz ve izomaltozun hidroksil bileşikleri yapılarının klinker tane yüzeyindeki hidrojen bağları nedeniyle emici olan bir örtü tabakası oluşturdıkları yorumunda bulunmuşlardır. Bu yapının kalkan görevi gördüğünü ve zıt yüklü klinker tanelerinin bağlanma eğilimini engelleyip veya nötrleşmelerini sağladığını ifade etmişlerdir. Bunun sonucu olarak aglomerasyonun zayıflatıldığı sonucuna varmışlardır. Öte yandan, melas ihtiva ettiği jel/kolloid bir yapının yüksek viskoziteye sahip olup ve örtü tabakasını stabilitesini pekiştirmeye yardımcı olduğu da açıklanmıştır. Böylece

melas klinkere daha iyi bir öğütülebilirlik sağlamıştır. Daha fazla melas eklenmesiyle mevcut kaplama tabakası daha fazlalaşmıştır. Bunun sonucu olarak daha fazla kolloid örtü tabakasını giderek daha stabil hale getirmiştir. Bu nedenle, melas içeriği arttıkça klinker öğütülebilirliği yükselmiş ve daha fazla melas içeren klinker, daha az melasa göre daha yüksek öğütülebilirlik indeksini elde etmiştir. Bu yorumla uyumlu olarak mevcut çalışmada daha fazla melas kullanımı kalsitin öğütme performansını geliştirici etki yarattığı sonucuna varılabilir.

Öğütme yardımcılarının önemli bir etkisi de sıcaklık verileri incelendiğinde göze çarpmaktadır. Tüm öğütme yardımcısı kullanımlarında belli bir miktara kadar/miktar arttıkça sıcaklık düşüşleri gözlemlenmiştir (0 g/t şartı ile kıyaslandığında). Benzer durum Çayırılı ve Gökçen (2018) tarafından yatay ve dikey karıştırmalı bilyalı değirmenin yöneliminin karşılaştırılmasının yapıldığı çalışmada öğütme yardımcısı miktarı arttıkça sıcaklık düşüşünün gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Özet olarak, pirina yağının, karasuyun ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanmanın genel avantajları, düşük maliyetleri ve yaygın bulunabilirliği düşünülebilir. Özellikle suyun ana stabilizasyon mekanizması açısından daha az etkili bir öğütme yardımcısı olduğu literatürde varsayılsa da karasu, pirina yağı ve melas için atık ve yan ürünlerin değerlendirilebileceği söz konusudur.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, kalsitin laboratuvar ölçekli karıştırmalı bilyalı değirmende kuru olarak mikronize boyutlara öğütülmesinde pirina yağı, karasu ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve saf ve ticari öğütme yardımcısı ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Çalışmalar, laboratuvar ortamında gerçekleştirilen kuru öğütme testleri ve elde edilen ürünler üzerinde yapılan analizler olacak şekilde yürütülmüştür. Bulgular, ürün inceliği/enerji tüketimi, sıcaklık, toz akıcılığı, renk özellikleri, yüzey adsorpsiyonu karakteristiği ve topaklanma davranışı göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

Gerçekleştirilen analizler ve gözlemler neticesinde, tez kapsamında kullanılan herhangi bir öğütme yardımcı maddesinin, öğütme yardımcısız duruma kıyasla öğütme sürecini iyileştirdiğini ortaya konmuştur. Özellikle belirli bir öğütme yardımcısı miktarına kadar tane inceliği artarken enerji tüketimi de azalmıştır. Pirina yağı, karasu ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanılmasının öğütme performansına olumlu katkıları olduğu anlaşılmıştır. Özellikle tane boyutu analizleri, kuru öğütme testleri ile elde edilen ürün inceliğinin ticari ve saf öğütme yardımcısına yakın olduğunu göstermiştir. Karşılaştırmalı olarak bakıldığında, 9,5 dakikalık öğütme süresinde öğütme yardımcısı kullanılmadan d_{50} boyutu $6,18 \mu\text{m}$ 'lik bir ürün elde edilirken, optimum koşullarda pirina yağı ile d_{50} boyutu $5,07 \mu\text{m}$ 'lik ürün, karasu ile $5,34 \mu\text{m}$ 'lik ürün, melas ile $5,11 \mu\text{m}$ 'lik ürün, ticari öğütme sıvısı ile $4,47 \mu\text{m}$ 'lik ürün, TEA ile $4,90 \mu\text{m}$ 'lik ürün ve TIPA ile $3,97 \mu\text{m}$ 'lik ürün elde edilmiştir.

Toz akıcılık testleri kuru öğütmede akış özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir analiz olduğu tez kapsamındaki deneylerle tespit edilmiştir. Öğütme yardımcılarının karşılaştırmalı olarak miktara göre değirmen içerisindeki akış davranışları sayısallaştırılabilmiş ve net farklılıklar ortaya konmuştur. İncelenen tüm öğütme yardımcı maddeleri göz önüne alındığında, öğütme yardımcısı konsantrasyonu arttıkça tozun akışkanlığı öğütme yardımcısız durumla kıyaslandığında artmıştır. Ancak, ileri seviyelerdeki konsantrasyonlarda ise özellikle pirina yağı için olumsuz yaratmış, melas için olumlu davranış sergilemiştir. Dikkat çekici bir şekilde, karasu sonuçları, dozaj

miktarındaki artışın ffp indeksi açısından faydalı olmadığını, ancak tane boyutundaki iyileşmenin bariz olduğunu göstermiştir. Bu noktada, karasuyun su kısmını temsil edecek saf su deneyleri, asıl madde grubunu temsil edecek tortu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre tane boyutu açısından tortunun saf su ve karasudan daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca akıcılık değerlerinin ise tane boyutu sonuçlarıyla örtüştüğü bulunmuştur. Başka bir deyişle karasu akıcılık/öğütme performansı olarak tortudan daha kötü saf su dan daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir. Karasuyun (mevcut su ihtivası ile) öğütme sırasında akışkanlığı azaltarak bilyalar arasında bulunan tanelerin (ya da bulk malzemenin) bilyalar tarafından daha etkin gerilmesini (öğütülmesini) sağlayacak ortamı yarattığı düşünülebilir. Böylelikle, mevcut tezde karasu ile elde edilen bulgular ve yorumlar ışığında hem tortu kısmının hem de su kısmının öğütmeye ayrı ayrı katkı yaptığı düşünülmektedir.

Öğütme yardımcısı kullanımının (0 g/t şartına göre kıyaslandığında) değirmen içerisi sıcaklığı (malzeme sıcaklığı) olumlu yönde net bir şekilde değiştirdiği tespit edilmiştir.

Tane yüzeyleri ile öğütme yardımcıları arasındaki etkileşimi belirlemek için yapılan FTIR ölçümleri (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi), kullanılan öğütme yardımcılarının, polar fonksiyonel gruplar, polar olmayan gruplar ve hidroksil grupları tarafından kalsit yüzeylerine adsorbe edildiğine işaret etmiştir.

SEM analizleri (Taramalı Elektron Mikroskopisi), öğütme yardımcısı kullanımıyla öğütme yardımcısız durumla kıyasla aglomeratların/topaklanmaların azaldığını göstermiştir.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, pirina yağının, karasuyun ve melasın öğütme yardımcısı olarak kullanmanın öğütme performansı ve toz akıcılığı üzerinde olumlu etkileri tartışılmış başarılı sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. Yürütülen bu tez çalışmasında, benzer araştırma konularına sahip araştırma projelerine ve sanayi-iş birliklerine ışık tutması beklenmektedir. Bu bağlamda tez sonuçları dışında birtakım öneriler geliştirilmiş ve aşağıda maddeler halinde sunulmuştur:

-Daha farklı sanayi dallarının atık ve yan ürünlerinin değerlendirilmesinin/değerlendirilebileceğinin fikri doğmuştur ve diğer çalışmalarda

denenmesi önerilmektedir. Özellikle yüksek maliyetli saf ve/veya ticari öğütme sıvıları/kimyasalları ile farklı karışımlar oluşturularak endüstriyel ölçekte test edilmesi önerilmektedir.

-Endüstriyel ölçekte kuru öğütme proseslerinde kullanılan öğütme yardımcılarının akış kolları üzerinde yarattığı toz akıcılığının tespit edilmesi ayrı bir çalışma konusu olarak önerilmektedir.

-Literatürde öğütme yardımcılarının sıcaklık üzerine değişimi konusunda yapılan çalışmalar sınırlı olup bu tezin ve gerçekleştirildiği projenin yeni çalışmalara yön gösterebileceği düşünülmektedir.

-Öğütme yardımcılarının ürünlerin renk özelliklerine etkilerinin de önemli olması nedeniyle araştırmaların daha da derinleştirilmesi önerilmektedir.

-Karıştırmalı bilyalı değirmende kullanılabilecek farklı bilya boyutu ve tiplerinin öğütme yardımcısı cinsi ve miktarına göre olacak değişimlerinin sürekli sistemlerde araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Anonim, Toz Akış Karakterizasyonu, <https://www.brookfieldengineering.com>, 21 Temmuz 2022

Akar, C. ve Canbaz, M., “Effect of molasses as an admixture on concrete durability”, *Journal of Cleaner Production*, 112, 2374-2380, 2016.

Altun, O., Toprak, N.A., Benzer, H. ve Enderle, U., "Utilization of grinding aids in dry horizontal stirred milling", *Powder Technology*, 286, 610–615, 2015.

Alvarez Serafini, M. S. and Tonetto, G. M., “Production of fatty acid methyl esters from an olive oil industry waste”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 285- 297, 2019.

Austin, L.G., Klimpel, R.R. and Luckie, P.T., “Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling”, *New York: SME*, 1984.

Cayirli, S., “Influences of operating parameters on dry ball mill performance”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(3), 751-762, 2018

Cayirli, S. ve Gokcen, H. S., “The effect of stirred mill orientation on calcite grinding”, *15th European Symposium on Comminution Classification*, Turkey, 2017.

Cayirli, S. ve Gokcen, H. S., “The influence of stirred mill orientation on calcite grinding”, *Mining, Metallurgy & Exploration*, 38, 1551–1560, 2021.

Conway-Baker, J., Barley, R. W., Williams, R. A., Jia, X., Kostuch, J., McLoughlin, B., and Parker, D. J., “Measurement of the motion of grinding media in a vertically stirred mill using positron emission particle tracking (pept)”, *Minerals Engineering*, 15(1-2), 53-59, 2002.

Çayırılı, S. “Mikanın karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütülmesinde öğütme parametrelerinin etkisinin araştırılması”, Doktora Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**, 139, Eskişehir, 2014.

Çayırılı, S. “Kalsitin karıştırılmalı bilyalı değirmende kuru mikronize öğütülmesinde bazı işlem parametrelerinin etkisinin araştırılması”, **Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 6(1), 166-173, 2017.

Çayırılı, S. “Kalsitin dik ve yatay karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütülmesinde işlem parametrelerinin etkisinin araştırılması”, **BAGEP Projesi** (FEB 2016/23-BAGEP). 65, 2018.

Çayırılı, S. “Kalsitin yüzey modifikasyonu: bölüm ii. karakterizasyon yöntemleri ve kalite kontrol süreçleri”, **Madencilik**, 59(1), 65-78, 2020.

Çayırılı, S. ve Gökçen, H. S., “Kalsitin dik ve yatay karıştırılmalı değirmende öğütülmesinde öğütme yardımcısının etkisinin incelenmesi”, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 7(2), 838-847, 2018.

Dikmen, S. ve Ergün, Ş. L., “Karıştırılmalı Bilyalı Değirmenler”, **Madencilik**, 43(4), 3-15, 2004.

Elchi, O., “Mikronize kalsitin toz akciliğinin belirlenmesi”, **Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi**, 54, Niğde, 2021.

El-Shall, H. and Somasundaran, P., “Mechanisms of grinding modification by chemical additives: organic reagents”, **Powder Technology**, 38, 267-273, 1984.

Ergün, Ş.L., Benzer, A.H., Aydoğan, A. N., Dikmen, S., Erdem A. S., Genç, Ö. ve Özer, E.C., “Çimento öğütme sınıflandırma işlemlerinde harcanan elektrik enerjisinin minimizasyonuna yönelik mühendislik aracının geliştirilmesi”, **Tübitak Projesi** (104M369), 191, 2008.

Ermiş, E., Güneş, R. ve Zent, İ., “Bazı model toz gıdaların akışkanlığına ve sıkıştırılabilirliğine partikül boyutunun etkisinin PFT toz akışı test cihazı kullanılarak belirlenmesi”, *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(1), 55-60, 2018.

Feld, I.L., Mc Vay, T.N., Gilmore, H.L. and Clemmons, B.H. “Paper coating clay from coarse Georgia kaolin by a new attrition grinding process”, *USBM R.I.* 5697, 1960.

Fitzpatrick JJ, Barringer SA and Iqbal T., “Flow property measurement of food powders and sensitivity of Jenike’s hopper design methodology to the measured values”, *J. Food Eng.*, 61, 399–405, 2004.

Fuerstenau, D.W., “Grinding aids”, *Kona*, 13, 5-18, 1995.

Gao, X., Yingzi, Y. and Hongwei, D., “Utilization of beet molasses as a grinding aid in blended cements”, *Construction and Building Materials*, 25, 3782–3789, 2011.

Gokcen, H.S., Cayirli, S., Ucbas, Y. ve Kayaci, K., “The effect of grinding aids on dry micro fine grinding of feldspar”, *International Journal of Mineral Processing*, 136, 42-44, 2015.

Hasegawa, M., Kimata, M. and Yaguchi, M., “Effect and behavior of liquid additive molecules in dry ultrafine grinding of limestone”, *Japan, J. Soc. Powder Technology*, 178-184, 2005.

Hong, H. and Xiao-dong, S., “Interaction effect of triisopropanolamine and glucose on the hydration of Portland cement”, *Construction and Building Materials*, 65, 360–366, 2014.

Hosakawa Alpine, “Handbook Powder and Particle Processing”, *Germany*, 2006.

Hosakawa-Alpine AG., “Alpine-ATR Değirmen”. <https://www.hosokawa-alpine.com/powder-particle-processing/machines/ball-mills-agitated-media-mills/atr-ry-grinding/>, 21 Temmuz 2022.

Jankovic, A., “Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills”, ***Minerals Engineering***, 16, 337-345, 2003.

Jenike, A.W., “Storage and flow of solids”, ***Bull. Utah Eng. Exp. Station*** 123, 1964.

Jimenez, S.J.L., “A detailed study on stirred ball mill grinding”, ***Ph.D. Dissertation, The University of Utah, Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering***, 278, USA, 1981.

Katsioti, M., Tsakiridis, P. E., Giannatos, P., Tsibouki, Z. and Marinos, J. “Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance”, ***Construction and Building Materials***, 23(5), 1954-1959, 2009.

Kwade, A., “Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number”, ***Powder Technology***, 105, 382–388, 1999.

Kwade, A., “Basic Course Grinding and Dispersing with Stirred Media Mills (3rd Ed.). Germany”, ***Technische Universitat Braunschweig***, 2013.

Leoneti, A. B., Aragão-Leoneti, V. and Oliveira, S. V. W. B., “Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol”, ***Renewable Energy***, 45, 138-145, 2012.

Lerma-García, M.J., Ramis-Ramos, G., Herrero-Martínez, J.M. and Simó-Alfonso, E.F. “Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy”, ***Food Chemistry***, 118(1), 78-83, 2010.

Li, H., Jiang, Z., Yang, X., Yu, L., Zhang, G., Wu, J. and Liu, X., “Sustainable resource opportunity for cane molasses: use of cane molasses as a grinding aid in the production of Portland cement”, ***Journal of Cleaner Production***, 93, 56-64, 2015.

Li, H., Zhao, J., Huang, Y., Jiang, Z., Yang, X., Yang, Z. And Chen, Q., “Investigation on the potential of waste cooking oil as a grinding aid in Portland cement”, ***Journal of Environmental Management***, 184, 545-551, 2016.

Li, L., Feng, Y., Liu, M. and Zhao, F., “Preparation of grinding aid using waste acid residue from plasticizer plant”, ***International Conference on Materials Sciences and Nanomaterials***, 230, 2017.

Li, Y., Zhu, H., Yang, C., Zhang, Y., Xu, J. and Lu, M., “Synthesis and super retarding performance in cement production of diethanolamine modified lignin surfactant”, ***Construction and Building Materials***, 52, 116–121, 2014.

Li, W., MA, S. and Shen, X., “Cement grinding aid prepared by using waste antifreeze”. ***United States Patent***, <https://patents.google.com/patent/WO2016184004A1/en>, 21 Temmuz 2022.

Locher, F.W. and Seebach, H.M., “Influence of adsorption on industrial grinding”, ***Ind. & Eng. Chem. Des. Develop.***, 11(2), 190-197, 1972.

Lowrison, G.C., “Crushing and Grinding”, ***Cleveland: OH: CRC Press Inc***, 1979.

Mankosa, M. J., Adel, G. T. and Yoon, R. H., “Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal”, ***Powder Technology***, 49 (1), 75-82, 1986.

Mende, S., Stenger, F., Peukert, W. and Schwedes, J. 2004. “Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills”, ***Journal of Materials Science***, 39(16), 5223-5226, 2004.

Mishra, R. K., Flatt, R. J., Heinz, H., “Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: cleavage initial hydration, and adsorption of organic molecules”, ***J. Phys. Chem. C.***, 117, 10417–10432, 2013.

Norman, J.E., Ralston, O.C., “Conditioning surfaces for froth flotation”, ***AIME Technical Publications***, 1074 (16), 1939.

Nurwahidah, A.T., Rumiya, Riyanto, S., Nurulhidayah A.F., Betania K. and Rohman, A., “Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate calibration and discriminant analysis for authentication of extra virgin olive oil from rambutan seed fat”, **Food Research**, 3 (6), 727 – 733, 2019.

Orumwense, O.A., Forssberg, E., “Superfine and ultrafine grinding a literature survey”, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 11, 107-127, 1992.

Özdemir, K.S. ve Özdemir, E., “Delikli nano CaCO₃ üretimi”, **3. Sanayi Şûrası**, Ankara, 2013.

Parks, G. A., “Surface and interfacial free energies of quartz”, **J. Geophys. Res.**, 89, 3997–4008, 1984.

Pilevneli, C.C., “Bilyalı bir karıştırmalı değirmende ince boyutlu klinker öğütmesinin İncelenmesi”, Doktora tezi, **Zonguldak Kara Elmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**, 159, Zonguldak, 2003.

Poiana, M-A, Alexa, E., Munteanu, M-F. and Gligor, R. 2015. “Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment”, **Open Chem.**, 13, 689–698, 2015.

Prziwara, P., Breitung-Faes, S. and Kwade, A., “Impact of grinding aids on dry grinding performance, bulk properties and surface energy”, **Advanced Powder Technology**, 29(2), 416-425, 2018.

Prziwara, P., Kwade, A., “Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding”, **Powder Technology**, 375, 146–160, 2020.

Racz, A., Csöke, B., “Application of the product related stress model for product Dispersity control in dry stirred media milling”, **Int. J. Mineral Process.**, 157, 28-35, 2016.

Rumpf, H., “Die Wissenschaft des Agglomerierens”, *Chem. Ingenieur Technik*, 1, 1–11, 1974.

Scheibe, W., Hoffmann, B. and Dombrowe, H., “Der einsatz von mahlhilfsmitteln als eine möglichkeit zur verbesserung von trockenen feinmahlprozessen”, *Freiberg. Forschungsh. A.*, 602, 61–70, 1978.

Schulze, D., “Powders and Bulk, Solids Behavior, Characterization, Storage and Flow Almanya”, *Springer*, 2008.

Slettengren K, Xanthakis E, Ahrné L. and Windhab EJ., “Flow properties of spices measured with powder flow tester and ring shear tester-XS”, *Int. J. Food Prop.*, 19, 1475–1482, 2015.

Sohoni, S., Sridhar, R. and Mandal, G., “The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and portland cement clinker”, *Powder Technology*, 67(3), 277-286, 1991.

Sverak, T. S., Baker, C. G. J., Kozdas, O. 2013. “Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing”, *Minerals Engineering*, 43-44, 52–57.

Şahin, N., “Türkiye Kalsit Olanakları ve Kalsitin Endüstriyel Hammadde Olarak Hazırlanması”, *Bitirme Çalışması, Hacettepe Üniversitesi*, 51, Ankara, 1978.

Toprak, N.A., Altun, O. ve Benzer, H., “The Effect of grinding aids on modelling of air classification of cement”, *Construction and Building Materials*, 160, 564-573, 2018.

Toraman, O.Y., Cayirli, S. ve Ucurum, M., “The grinding-aids effect of moisture, triethanolamine (tea) and ethylene glycol (eg) on grinding performance and product quality of calcite”, *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)*, 2(12), 121-128, 2016.

Ucbas, Y., Bozkurt, V., Gokcen, H.S. ve Cayirli, S., “Karıştırılmalı Bilyalı Değirmende Mikanın Kuru ve Yaş Olarak Mikronize Boyuta Öğütülmesinin Araştırılması. **Tübitak Projesi-1001**, Proje No: 112R008, 2016.

Uçurum, M., “Kaplı kalsit üretimi ve ürün özellikleri”, **MT Bilimsel Yer Altı Kaynakları Dergisi**, 6, 1-10, 2014.

Uçurum, M., Toraman, Ö. Y. ve Çayırılı, S., “Dolgu minerali kalsitin yüzey modifikasyonunda kullanılan pimli değirmen ve prosesi”, **5th International Mining Machinery Symposium and Exhibition of Turkey**, 2015.

Uçurum, M., Toraman, Ö.Y. ve Çayırılı, S., “Mikronize öğütme ve kaplama işlemlerinin kalsitin renk parametreleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi”, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 6(1), 174-179, 2017.

Yoğurtcuoğlu, E. ve Uçurum, M., “Surface modification of calcite by wet-stirred ball milling and its properties”, **Powder Technology**, 214, 47–53, 2011.

Yüce, N., “Karıştırılmalı bilyalı değirmende şaft tasarımı”, Lisans tezi, **Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü**, 27, Niğde, 2018.

Zhang, Y., Fei, A. and Li, D., “Utilization of waste glycerin, industry lignin and cane molasses as grinding aids in blended cement”, **Construction and Building Materials**, 123, 785–791, 2016.

Zhao, J. H., Wang, D. M., Wang, X. G. and Liao, S. C., “Characteristics and mechanism of modified triethanolamine as cement grinding aids”, **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition**, 30(1), 134-141, 2015.

ÖZ GEÇMİŞ

2014 yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nden Haziran 2018'de mezun oldu. 2019-2020 Öğretim yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.



