



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

KALSİTİN DİKEY KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE  
KAPLANMASI VE PLASTİK KOMPOZİTTE  
PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

ESRA EREN



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

KALSİTİN DİKEY KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE  
KAPLANMASI VE PLASTİK KOMPOZİTTE  
PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

Esra EREN

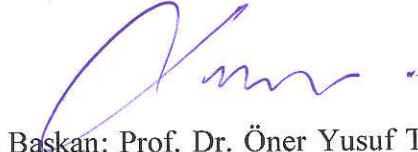
Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN

Kasım 2019

**Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN** danışmanlığında **Esra EREN** tarafından hazırlanan **“KALSİTİN DİKEY KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE KAPLANMASI VE PLASTİK KOMPOZİTTE PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI”** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan: Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)



Üye: Prof. Dr. Hüseyin VAPUR (Çukurova Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)



Üye: Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Müh. Böl.)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ....../....../2019 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun ....../....../2019 tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

.../...../2019

Prof. Dr. Murat BARUT  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

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

Esra EREN



## ÖZET

### KALSİTİN DİKEY KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE KAPLANMASI VE PLASTİK KOMPOZİTTE PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

EREN, Esra

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği AnaBilim Dalı

Danışman:

Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN

Kasım 2019, 64 sayfa

Bu çalışmada; Niğde Bölgesi kalsitlerinden elde edilen Anadolu Mikronize A.Ş.'ye ait 3 adet mikronize kalsit ürünün (KALSİT01, KALSİT02 ve KALSİT03) laboratuvar ölçekli karıştırmalı bilyalı değirmen teknolojisi ile kuru öğütme şartlarında öğütme+kaplanması ve elde edilen kaplı nihai ürünlerinin incelik, yüzey alanı, renk, parlaklık, sarılık, kaplama oranı vb. özelliklerindeki değişimler araştırılmış olup, ayrıca çift burgulu extrüderde elde edilen plastik kompozitlerin dispersiyon özellikleri tespit edilmiştir. Kaplama deneyleri sonrası ürünlerin (KAPLIKALSİT01, KAPLIKALSİT02, KAPLIKALSİT03) tane boyutlarında öğütmeye bağlı olarak %27-57 arası, yüzey alanlarında ise %21-34 arası artışlar tespit edilmiştir. Ayrıca ürünler üzerinde yapılan renk analizleri sonucunda parlaklık değerlerinde bir miktar azalma gözlenirken, beyazlık değerlerinde bir miktar artış ve sarılık değerlerinde ise belirgin azalmalar tespit edilmiştir. Her 3 numune için de kaplama oranları %67-88 arası elde edilmiştir. KAPLIKALSİT01 örneğiyle yapılan %50 dolgulu kompaundda (~%9 kaplama oranı) mikrotomografi ve SEM görüntülerine göre saçılımın iyi sağlandığı, kalsitin polimer içerisinde iyi dağıldığı, topaklanmanın çok az olduğu ve kalsit içermeyen polimer kısımlarının yer almadığı görülmüştür.

*Anahtar Sözcükler:* Kalsit, mikronize öğütme, yüzey modifikasyonu, kaplama, incelik, beyazlık, plastik kompaund

## SUMMARY

### COATING OF CALCITE IN VERTICAL STIRRED MEDIA MILL AND INVESTIGATION OF ITS PERFORMANCE IN PLASTIC COMPOSITE

EREN, Esra

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

Supervisor: Professor Dr. Öner Yusuf TORAMAN

November 2019, 64 pages

In this study; The fineness, surface area of 3 micronized calcite products (KALSİT01, KALSİT02 and KALSİT03) of Anadolu Mikronize A.Ş. color, brightness, jaundice, coating ratio etc. The dispersion properties of the plastic composites obtained from double screw extruder were determined.

After coating tests, increase in grain sizes of products (KAPLIKALSİT01, KAPLIKALSİT02, KAPLIKALSİT03) between 27-57% and between 21-34% in surface areas were determined. In addition, color analysis on the products showed a slight decrease in brightness values, a slight increase in whiteness values and a significant decrease in jaundice values. Coating rates for all 3 samples were obtained between 67-88%. According to the microtomography and SEM images, it was observed that scattering was good, calcite was well dispersed in the polymer, there was little clumping and no calcite-free polymer parts.

*Keywords:* Calcite, micronized grinding, surface modification, coating, fineness, whiteness, plastic compound

## ÖN SÖZ

Bu çalışma, tez danışmanım Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN'ın danışmanlığında ve Anadolu Mikronize A.Ş.'nin katkılarıyla gerçekleştirilmiştir.

Rekabetin yoğun olduğu endüstriyel mineral öğütme sektöründe özellikle mikronize öğütme ve kaplama prosesi ve nihai kaplı ürün özellikleri öne çıkmaktadır. Ülkemiz madencilik sanayinin rekabet gücünün artırılması için yapılan mikronize öğütme ve kaplama işlemi ve elde edilen ürünlerin geliştirilmesi son derece önemli olmaktadır. Bu çalışmada; Niğde Bölgesindeki kalsitin laboratuvar ölçekli karıştırmalı bilyalı değirmen teknolojisi ile kuru öğütme şartlarında öğütme+kaplanması ve elde edilen kaplı ürünlerin (incelik, yüzey alanı, renk, kaplama oranı vb.) ve çift burgulu extrüderde elde edilen plastik kompozitlerin dispersiyon özellikleri araştırılmıştır.

## **TEŞEKKÜR**

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde bana her konuda yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen Danışman hocam Prof. Dr. Öner Yusuf TORAMAN'a, Bölüm Başkanı Doç. Dr. Serkan ÇAYIRLI'ya ve bana her türlü desteği sağlayan Emine EREN'e, Ömer EREN'e ve aileme çok teşekkür ederim.

Tez çalışması sırasında desteğini gördüğüm Anadolu Mikronize A.Ş. firma yönetici ve personeline ayrıca teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER TABLOSU

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                   | iv   |
| SUMMARY .....                                                | v    |
| ÖN SÖZ .....                                                 | vi   |
| TEŞEKKÜR.....                                                | vii  |
| İÇİNDEKİLER TABLOSU.....                                     | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                      | xi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                        | xii  |
| FOTOĞRAFLAR DİZİNİ .....                                     | xiii |
| SİMGE VE KISALTMALAR .....                                   | xiv  |
| BÖLÜM I.....                                                 | 1    |
| GİRİŞ .....                                                  | 1    |
| BÖLÜM II .....                                               | 2    |
| KALSİT VE KALSİT MADENCİLİĞİ .....                           | 2    |
| 2.1 Kalsit.....                                              | 2    |
| 2.2 Mikronize Öğütme Prosesi .....                           | 4    |
| 2.3 Separasyon Prosesi .....                                 | 5    |
| BÖLÜM III.....                                               | 7    |
| MİKRONİZE KALSİTİN KULLANIM ALANLARI VE ÜRÜN STANDARTLARI .. | 7    |
| 3.1 Mikronize Kalsitin Kullanım Alanları .....               | 7    |
| 3.1.1 Boyada kullanımı.....                                  | 8    |
| 3.1.2 Kâğıtta kullanımı .....                                | 8    |
| 3.1.3 Plastikte kullanımı .....                              | 9    |
| 3.1.4 Seramik ve camda kullanımı .....                       | 12   |
| 3.1.5 Yapı kimyasallarında kullanımı.....                    | 13   |

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 3.1.6 Diğer kullanım alanları .....                  | 13 |
| 3.2 Kalsitin Ürün Standartları .....                 | 14 |
| BÖLÜM IV .....                                       | 18 |
| KALSİT KAPLAMA.....                                  | 18 |
| 4.1 Kaplı Kalsit .....                               | 18 |
| 4.2 Kaplama Mekanizması.....                         | 18 |
| 4.3 Kaplamada Kullanılan Ekipman ve Prosesler.....   | 19 |
| 4.3.1 Konvansiyonel ekipmanlar .....                 | 19 |
| 4.3.1.1 Pimli değirmen.....                          | 19 |
| 4.3.1.2 Raymond değirmen .....                       | 21 |
| 4.3.1.3 Turbo değirmen.....                          | 23 |
| 4.3.2 Mekanik aktivasyon prosesi ve ekipmanları..... | 25 |
| 4.3.2.1 Titreşimli değirmen.....                     | 26 |
| 4.3.2.2 Jet değirmen .....                           | 27 |
| 4.3.2.3 Yörüngesel (planet) değirmen.....            | 27 |
| 4.3.2.4 Karıştırılmalı bilyalı değirmen .....        | 28 |
| 4.4 Kaplama Oranının Tayini İçin Bazı Testler .....  | 31 |
| 4.4.1 Aktive Oranı.....                              | 31 |
| 4.4.2 Kaplama Oranı .....                            | 31 |
| 4.4.3 Adsorpsiyon Miktarı .....                      | 32 |
| BÖLÜM V .....                                        | 33 |
| ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....                               | 33 |
| BÖLÜM VI.....                                        | 37 |
| MATERYAL VE METOT .....                              | 37 |
| 6.1 Materyal .....                                   | 37 |
| 6.2 Metot .....                                      | 39 |
| 6.2.1 Kaplamada kullanılan değirmen .....            | 39 |

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 6.2.2 Tane boyut dağılımı ölçümü ..... | 39 |
| 6.2.3 Beyazlık ölçümü .....            | 41 |
| 6.2.4 Kaplama oranı.....               | 41 |
| 6.2.5 Kompound üretimi .....           | 42 |
| 6.2.6 Mikro-tomografi testi.....       | 43 |
| 6.2.7 SEM görüntü analizi .....        | 45 |
| BÖLÜM VII.....                         | 46 |
| BULGULAR VE TARTIŞMA .....             | 46 |
| 7.1 Kaplı kalsit üretimi.....          | 46 |
| 7.2 Kompound üretimi .....             | 49 |
| 7.3 Tomografi görüntüleme .....        | 50 |
| 7.4 SEM görüntü analizi .....          | 51 |
| BÖLÜM VIII .....                       | 55 |
| SONUÇ VE ÖNERİLER.....                 | 55 |
| KAYNAKLAR .....                        | 58 |
| ÖZ GEÇMİŞ .....                        | 64 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1. Plastikte farklı uygulamalar için kalsitin ortalama tane iriliği .....       | 10 |
| Çizelge 3.2. Mineral dolgulu (%40) plastiklerin birim maliyeti.....                       | 11 |
| Çizelge 3.3. PVC boru için nano-kalsit teknik özellikleri (ortalama) .....                | 11 |
| Çizelge 3.4. Kalsitin fiziksel özellikleri.....                                           | 15 |
| Çizelge 3.5. Kalsitin kimyasal özellikleri .....                                          | 15 |
| Çizelge 3.6. Mikronize kalsit ürün standartları .....                                     | 15 |
| Çizelge 3.7. Mikronize kalsit ürün tane boyutu standartları.....                          | 16 |
| Çizelge 3.8. Çok ince ve eş-boyutlu kalsit boyut dağılım değerleri .....                  | 17 |
| Çizelge 3.9. Mikronize kalsit ürün özellikleri .....                                      | 17 |
| Çizelge 4.1. Pimli değirmen üreticileri ve ürün özellikleri.....                          | 21 |
| Çizelge 4.2. Raymond değirmen üreticileri ve ürün özellikleri.....                        | 21 |
| Çizelge 4.3. Bilye özellikleri .....                                                      | 30 |
| Çizelge 5.1. Kalsitin (CaCO <sub>3</sub> ) yüzey modifikasyonu çalışmaları.....           | 34 |
| Çizelge 6.1. Kalsitin kimyasal bileşimi .....                                             | 37 |
| Çizelge 6.2. Mikronize kalsit numunelerinin fiziksel özellikleri.....                     | 37 |
| Çizelge 6.3. Mikronize kalsit numunelerinin renk özellikleri .....                        | 37 |
| Çizelge 6.4. Stearik asidin özellikleri .....                                             | 38 |
| Çizelge 6.5. Öğütme sıvısının fiziksel özellikleri.....                                   | 38 |
| Çizelge 6.6. Öğütücü ortam bilyanın fiziksel özellikleri .....                            | 38 |
| Çizelge 6.7. Deneysel şartlar .....                                                       | 38 |
| Çizelge 6.8. Değirmenin teknik özellikleri.....                                           | 39 |
| Çizelge 7.1. Yüzeyi stearik asitle kaplanan mikronize kalsitin fiziksel özellikleri ..... | 46 |
| Çizelge 7.2. Yüzey kaplaması yapılmış mikronize kalsitin renk özellikleri .....           | 47 |
| Çizelge 7.3. Kaplı kalsitin kül fırın testi sonucu.....                                   | 48 |
| Çizelge 7.4. Optimum deney sonuçları.....                                                 | 54 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Mikronize kuru kalsit öğütme tesisinin genel akım şeması.....                  | 5  |
| Şekil 3.1. Diklik faktörü .....                                                           | 17 |
| Şekil 4.1. Pimli değirmen kaplama prosesi.....                                            | 20 |
| Şekil 4.2. Rotor mill kaplama prosesi akış diyagramı .....                                | 22 |
| Şekil 4.3. Impact mill kaplama prosesi akış diyagramı .....                               | 23 |
| Şekil 4.4. Turbo mill kalsit kaplama prosesi akış diyagramı.....                          | 25 |
| Şekil 4.5. Darbe etkisiyle oluşan magma- plazma modeli.....                               | 26 |
| Şekil 4.6. Karıştırılmalı bilyalı değirmen.....                                           | 28 |
| Şekil 4.7. Pin tipi karıştırılmalı değirmenin şematik gösterimi dik (a) ve yatay (b)..... | 29 |
| Şekil 4.8. Dikey pinli karıştırılmalı değirmen ve elemanları .....                        | 29 |
| Şekil 6.1. Lazer kırınım cihazının genel kurulumu .....                                   | 40 |

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fotoğraf 2.1. Kalsit minerali.....                                                                                    | 3  |
| Fotoğraf 2.2. Niğde kalsit işletmelerinin uydu görüntüsü .....                                                        | 4  |
| Fotoğraf 2.3. Kalsit açık işletmelerinden bir görünüş .....                                                           | 4  |
| Fotoğraf 2.4. Kalsit işletmeleri öğütme tesisinden bir görünüş .....                                                  | 5  |
| Fotoğraf 2.5. Kalsit genel üretim prosesi.....                                                                        | 6  |
| Fotoğraf 4.1. Pimli değirmen.....                                                                                     | 19 |
| Fotoğraf 4.2. Pimli değirmen elemanları: saplama tipi rotor (a), saplama tipi stator (b)<br>ve elek halkası (c) ..... | 20 |
| Fotoğraf 4.3. Raymond değirmen; rotor mill (a) ve impact mill (b) .....                                               | 22 |
| Fotoğraf 4.4. Rotor mill kaplama ünitesi (a) ve proses akış diyagramı (b) .....                                       | 23 |
| Fotoğraf 4.5. Çeşitli turbo değirmenler .....                                                                         | 24 |
| Fotoğraf 4.6. Titreşimli değirmen.....                                                                                | 27 |
| Fotoğraf 4.7. Jet değirmen .....                                                                                      | 27 |
| Fotoğraf 4.8. Yörüngesel (planet) değirmen.....                                                                       | 28 |
| Fotoğraf 4.9. Kaplama öncesi (sağda) ve sonrası (solda) mikronize kalsitin görünümü                                   | 31 |
| Fotoğraf 5.1. Kaplama öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri.....                                                  | 33 |
| Fotoğraf 6.1. Dikey karıştırılmalı bilyalı değirmen .....                                                             | 39 |
| Fotoğraf 6.2. Malvern MasterSizer 2000 tane boyu ölçüm cihazı.....                                                    | 40 |
| Fotoğraf 6.3. Datacolor ELREPHO beyazlık ölçüm cihazı.....                                                            | 41 |
| Fotoğraf 6.4. Testlerde kullanılan kül fırını.....                                                                    | 42 |
| Fotoğraf 6.5. Çift burgulu ekstrüder .....                                                                            | 42 |
| Fotoğraf 6.6. Bruker marka mikro tomografi cihazı.....                                                                | 43 |
| Fotoğraf 6.7. SEM görüntüleme cihazı.....                                                                             | 45 |
| Fotoğraf 7.1. Değirmende yapılan kaplama çalışmalarından görünüm.....                                                 | 46 |
| Fotoğraf 7.2. Kaplı kalsite uygulanan bardak testi sonucu.....                                                        | 48 |
| Fotoğraf 7.3. Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm.....                                                           | 50 |
| Fotoğraf 7.4. Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm.....                                                           | 50 |
| Fotoğraf 7.5. Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm.....                                                           | 51 |
| Fotoğraf 7.6. Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm.....                                                           | 52 |
| Fotoğraf 7.7. Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm.....                                                           | 53 |
| Fotoğraf 7.8. Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm.....                                                           | 54 |

## SİMGE VE KISALTMALAR

| Simgeler               | Açıklama                             |
|------------------------|--------------------------------------|
| $^{\circ}\text{C}$     | : Santigrat derece                   |
| $d_{10}$               | : %10'unun geçtiği elek açıklığı     |
| $d_{20}$               | : %20'sinin geçtiği elek açıklığı    |
| $d_{25}$               | %25'inin geçtiği elek açıklığı       |
| $d_{30}$               | %30'unun geçtiği elek açıklığı       |
| $d_{50}$               | Ortalama tane boyutu                 |
| $d_{70}$               | %70'inin geçtiği elek açıklığı       |
| $d_{75}$               | %75'inin geçtiği elek açıklığı       |
| $d_{90}$               | Maksimum (en iri) tane boyutu        |
| $d_{95}$               | Maksimum (en iri) tane boyutu        |
| $d_{97}$               | Maksimum (en iri) tane boyutu        |
| $d_{98}$               | Maksimum (en iri) tane boyutu        |
| $d_{100}$              | Maksimum (en iri) tane boyutu        |
| g, gr                  | Gram                                 |
| $\text{g/cm}^3$        | Gram/santimetreküp                   |
| $\text{g/ml}$          | Gram/mililitre                       |
| $\mu\text{m}$          | Mikrometre                           |
| $\text{ml/g}$          | Mililitre/gram                       |
| $\text{mm}^2$          | Milimetrekare                        |
| $\text{m}^2/\text{g}$  | Metrekare/gram                       |
| $\text{m/s}$           | Metre/saniye                         |
| $\text{cm}^2/\text{g}$ | Santimetrekare/gram                  |
| $\text{s/t}$           | Saat/ton                             |
| kW                     | Kilowatt                             |
| $\text{kWs/t}$         | Kilowattsaat/ton                     |
| meş                    | Mesh (1 inç mesafedeki delik sayısı) |
| mL                     | Mililitre                            |
| L                      | Litre                                |

|                   |                           |
|-------------------|---------------------------|
| M                 | Asit konsantresi          |
| g/mol, gr/mol     | Gram/mol                  |
| kg/m <sup>3</sup> | Kilogram/metreküp         |
| g/cm <sup>3</sup> | Gram/santimetreküp        |
| dev/dak           | Devir/dakika              |
| L/D               | Length/Diameter (Boy/Çap) |

### Kısaltmalar

### Açıklama

|                      |                                                        |
|----------------------|--------------------------------------------------------|
| AO                   | Aktive oranı                                           |
| <i>a</i>             | Asitin kesit alanı                                     |
| a                    | Kırmızılık/Yeşillik                                    |
| b                    | Mavilik/Sarılık                                        |
| cP                   | Viskozite                                              |
| C/2 Ry               | Parlaklık                                              |
| <i>C<sub>i</sub></i> | Deney öncesi solventteki asit konsantresi              |
| <i>C<sub>e</sub></i> | Deney sonrası solventteki asit konsantresi             |
| CPE                  | Klorlanmış Polietilen                                  |
| DOP                  | Dioctyl Phthalate (yağ emme)                           |
| DTA                  | Diferansiyel Termal Analiz                             |
| FTIR                 | Fourier Dönüşümü Infrared Spektrofotometre             |
| G                    | Numune ağırlığı                                        |
| GCC                  | Ground Calcium Carbonate (öğütülmüş kalsiyum karbonat) |
| ID                   | Iso Diametric (Eş boyutlu)                             |
| IR                   | Infrared                                               |
| L                    | Lightness (Parlaklık)                                  |
| LDPE                 | Düşük yoğunluklu polietilen                            |
| LOI                  | Loss of Ignition (kızdırma kaybı)                      |
| <i>M</i>             | Asit molekül ağırlığı                                  |
| <i>M<sub>p</sub></i> | Yüzen ürün miktarı                                     |
| <i>M<sub>t</sub></i> | Batan ürün miktarı                                     |
| MEG                  | Monoetilen glikol                                      |
| <i>n</i>             | Avagadro sayısı                                        |
| PLC                  | Programlanabilir Mantıksal Denetleyici                 |
| PSD                  | Particle Size Distribution (tane boyut dağılımı)       |

|                  |                                                              |
|------------------|--------------------------------------------------------------|
| PE               | Polietilen                                                   |
| PP               | Polipropilen                                                 |
| PS               | Polistren                                                    |
| PCC              | Precipited Calcium Carbonate (Çöktürölmüş kalsiyum karbonat) |
| PVC              | Poli Vinil Klorür                                            |
| Q                | Adsorpsiyon miktarı                                          |
| R                | Briteness (parlaklık)                                        |
| R <sub>BET</sub> | Yüzey alanı                                                  |
| SA               | Stearik asit                                                 |
| SF               | Steepness Factor (diklik faktörü)                            |
| SAXS             | Küçük açılı X-ışını saçılması                                |
| SDS              | Sodyum stearat                                               |
| SEM              | Taramalı elektron mikroskop                                  |
| SSA, S           | Specific Surface Area (özgül yüzey alanı)                    |
| $\theta$         | Yüzey kaplama derecesi                                       |
| TEA              | Trietanol amin                                               |
| TEM              | Transisyon Elektron Mikroskobu                               |
| TGA / TG         | Termogravimetrik Analiz                                      |
| UF               | Ultra fine (çok ince)                                        |
| UK               | United Kingham (Birleşik Krallık)                            |
| UVS              | Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi                    |
| V                | Solvent miktarı                                              |
| YI               | Yellowness Index (Sarılık değeri)                            |
| XPS              | X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi                          |
| XRF              | X-Işını Flüoresans                                           |
| XRPD             | X-Işını Toz Difraktometresi                                  |
| WI               | Whiteness Index (Beyazlık Değer)                             |

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Kalsit, kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ ) en duraylı polimorfu olup, yaygın kullanılan bir endüstriyel mineraldir. Ülkemizdeki kalsitler, kalite ve rezerv açısından zengin, yüksek  $\text{CaCO}_3$  içeriği, düşük silis ve demir oranı ve yüksek beyazlık derecelerine sahiptir. Plastik sanayi hızla büyümekte ve kalsitin plastik sektöründeki kullanımı artarak devam etmektedir. Ülkemizin Avrupa’da 2. sırada, Dünyada ise 5. sırada yer aldığı bu sektörde plastik içerisine (PE, PP, PVC gibi) dolgu minerali olarak yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanımının en önemli nedeni ekonomik bir dolgu malzemesi olmasıdır. Yüzey kaplama işlemleri mikronize kalsit tesisleri için önemli proseslerden birisidir ve kalsitin hidrofil (su sever) yapısının yüzey kaplaması ile hidrofob (su sevmez) hale getirilmesini amaçlamaktadır. Nihai ürün maliyetlerinin azaltılmasının yollarından biri olan mineral dolgu kullanımı, kompozit üretim sürecinde ve nihai üründe sıkıntılar meydana getirmektedir. Polimer (organik malzeme) ile organik olmayan mineral arasında yüzey gerilimi bulunmakta olup, bundan dolayı yüksek mekanik-fiziksel özellikler elde etmek amacıyla minerallerin çeşitli kimyasal ajanlarla (yağ asitleri, titanatlar, zirkonatlar, silanlar vb.) kaplanması gerekmektedir.

Tane boyunun küçülmesi ile birlikte adhezyon kuvvetleri, ayrılma kuvvetlerinden daha büyük duruma gelerek kompozit içinde kalsit topaklanmaları oluşur. Mikronize kalsitin topaklandığı alanlar kompozitte kırılmaların olduğu zayıf zonları oluşturur, bu da son ürünün mekanik özelliklerinde çok önemli sorunlara yol açmaktadır. Kaplı kalsit, hidrofobik (su sevmez) yapısı, düşük yüzey enerjisi ve polaritesi ile birlikte kolay dispersiyon (dağılma), yüksek homojenizasyon ve daha parlak ve düzgün yüzey oluşumu sağlamaktadır.

Plastik üreticileri mikronize kalsiti maliyeti azaltıcı dolgu maddesi olarak polimer içerisine %80 oranlarına kadar katmaktadırlar. Ancak uygulamada; polimer içerisinde kalsitin topaklanması ve iyi disperse olmaması nihai üründe birtakım mekanik özelliklerde kayıplara sebep olmaktadır. Topaklanmaya neden olan yüksek yüzey enerjisini ve tane-tane etkileşimini minimuma indirmek için yağ asitleri, fosfatlar, silanlar, titanatlar veya zirkonatlar gibi çeşitli yüzey aktif maddelerle kaplanması gerekmektedir. Kaplamanın performansının (daha az kaplama kimyasalı kullanılarak

daha etkili kaplama gerçekleştirilmesi gibi) iyileştirilmesi ile ürün maliyeti azalacak ve katma değeri artacağından gerek sektördeki firmalar açısından gerekse ulusal ekonomi için önem arz etmektedir.

Karıştırmalı bilyalı değirmenler mikronize malzeme üretiminde en yaygın kullanılan değirmenlerdendir. Bu karıştırmalı bilyalı değirmenler, sabit bir silindir gövde içinde dönen bir rotordan oluşmaktadır. Değirmenlerde yapılan yüzey kaplama çalışmalarında stearik asit, sodyum dodesil sülfat, sodyum stearat ve sodyum oleat kaplama ajanı olarak kullanılmış olup, bu çalışmalar genellikle yaş koşullarda yapılmış ancak kuru bazlı kaplama konusunda araştırmalar yetersiz kalmıştır.

Yapılan bu tez çalışması ile kuru bazlı kaplama işleminde optimum parametrelerin ve kaplama kimyasalının optimum dozajının araştırılması yapılmış ve plastikte uygulaması test edilmiştir.

## BÖLÜM II

### KALSİT VE KALSİT MADENCİLİĞİ

#### 2.1 Kalsit

Çeşitli şekillerde kristal yapıda bulunan camsı parlaklığa sahip olan kalsit, renksiz, Moh's skalasına göre sertliği 3, yoğunluğu ise 2.6-2.7 g/cm<sup>3</sup> olan endüstriyel bir mineraldir (Fotoğraf 2.1). Doğal oluşu ve ucuzluğu sebebiyle birlikte kullanıldığı yerlerde sağladığı avantajlar kalsit mineralini her geçen gün daha da önemli hale getirmektedir.



**Fotoğraf 2.1.** Kalsit minerali (URL-13)

Ülkemizdeki kalsit oluşumlarının en belirgin karakteristikleri şu şekildedir:

- CaCO<sub>3</sub> yüzdesi çok yüksek
- Silis ve demir gibi empüriteler (safsızlıklar) çok düşük ve
- Öğütme sonrası beyazlık ve parlaklık derecesi çok yüksektir.

Öte yandan, Ülkemizdeki en beyaz kalsit oluşumları Niğde bölgesinde yer almaktadır (Fotoğraf 2.2). Özellikle kimyasal saflığı ve yüksek rezerv miktarı bölgeyi sektörde öne çıkarmaktadır.

Açık işletme şevli basamak üretim yöntem ile çalıştırılan ocaklardaki kazı işlemleri sert formasyonlarda delme ve patlatma yöntemiyle biraz gevşetilerek, orta sert ve yumuşak formasyonlarda ise doğrudan kepçeli ekskavatörler ile kazı yapılarak kamyonlara yüklenmekte olup (Fotoğraf 2.3), ocaklardan çıkarılan bu tüvenan malzemeler kırma ve eleme ünitelerine daha sonrasında ise öğütme ünitelerinin bulunduğu cevher hazırlama tesislerine nakledilmektedir.



**Fotoğraf 2.2.** Niğde kalsit işletmelerinin uydu görüntüsü (URL-14)



**Fotoğraf 2.3.** Kalsit açık işletmelerinden bir görünüm (Delibalta, 2017)

## 2.2 Mikronize Öğütme Prosesi

Endüstride kalsitin mikronize boyutlarda ( $1-40\ \mu\text{m}$ ) indirilmesinde 2 teknoloji öne çıkmaktadır:

- Konvansiyonel bilyalı değirmenler (Fotoğraf 2.4)
- Karıştırmalı bilyalı değirmenler

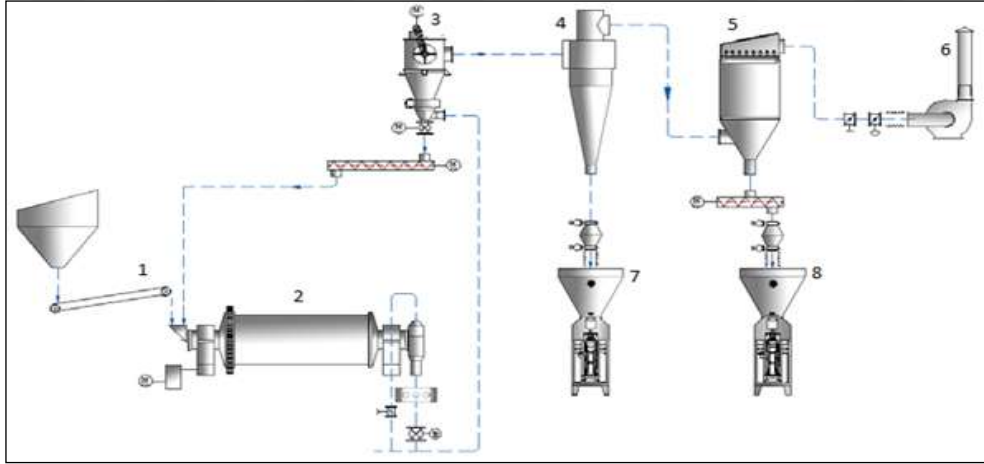


**Fotoğraf 2.4.** Kalsit işletmelerinde konvansiyonel öğütme (URL-16)

Şekil 2.1’de mikronize kuru kalsit öğütme tesisinin genel akım şeması ve Fotoğraf 2.5’de ise kalsit genel üretim prosesi görüntüsü yer almaktadır.

### 2.3. Separasyon Prosesi

Hali hazırdaki mikronize öğütme tesisleri, yüksek hızlı dinamik havalı seperatörlerin yaygın olarak kullanılmasıyla beraber özellikle kalsit, talk, barit vb. orta sertlikteki hammaddelerin çok ince boyutlarına ( $d_{97}=6 \mu m$ ) bilyalı değirmenler yardımıyla öğütülmesini sağlamaktadırlar. (Toraman ve Sönmez, 2012).



1-Besleme kalsit, 2-Bilyeli değirmen, 3- Separatör, 4-Siklon, 5-Filtre, 6-Fan, 7-Siklon ürünü, 8-Filtre ürünü

**Şekil 2.1.** Mikronize kuru kalsit öğütme tesisinin genel akım şeması (URL-5)



1- Üretim Hazırlık



2- Üretim



3- Üretim



4-Ocak-Tesis Arası Nakliye



5- Tesise Giriş



6- Kırma-Elme Tesis



7- Kırma-Elme Tesis



8- Değirmen



9- Otomatik Paketleme



10- Fabrika Stok

**Fotoğraf 2.5. Kalsit genel üretim prosesi**

## BÖLÜM III

### MİKRONİZE KALSİTİN KULLANIM ALANLARI VE ÜRÜN STANDARTLARI

#### 3.1 Mikronize Kalsitin Kullanım Alanları

Mineral dolgular DIN 55943 standartlarına göre; “tatbik edildiği ortamda çözünmeyen ve hacmi artırmak, bazı teknik özellikler elde etmek veya artırmak ve/veya optik özellikleri değiştirmek için kullanılan toz halindeki maddeler” olarak tanımlanır.

Aşağıdaki mineral dolgu maddesinin genel özellikleri belirtilmektedir:

- Kimyasal bileşim
- Tane şekli ve boyut dağılımı (PSD)
- Yoğunluk
- Özgül yüzey alanı
- Parlaklık ve sarılık
- Aşınma
- pH değeri
- Islanabilirlik/dispersibilite
- Yağ emme

Öte yandan, mikronize kalsitin başlıca kullanım alanları ise şunlardır:

- Boya sektörü
- Kâğıt sektörü
- Plastik sektörü
- Seramik sektörü
- Diğer

Pigment pazarına bakıldığında kalsiyum karbonat ile birlikte kaolin, talk ve titanyum dioksit gibi mineraller de talep görmektedir. Öncelikle ucuz oluşu, yüksek oranda  $\text{CaCO}_3$  içermesi ve yüksek beyazlığa sahip oluşu sebebiyle  $\text{CaCO}_3$  kökenli kayalar çok daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Toraman vd., 2009).

### 3.1.1 Boyada kullanımı

Boya sanayisinde kuru öğütülmüş mikronize kalsit (5 µm) kullanmakta ve %25-35 oranında boyaya eklenmektedir. Boyada extender (yardımcı pigment) olarak kullanılan kalsit, yüzeyi kaplamayı sağlayıp öte yandan titanyum dioksit tüketimini de azaltıcı etki göstermektedir. Boya sektöründe kimyasal maddelerdeki (yardımcı pigment) fiyatların fazlasıyla yükselmesinden dolayı ekonomik olan boyalara talep artmıştır (URL-1).

Üretilen Ürünler:

- İç cephe ve dış cephe boyalar,
- Tavan boyaları,
- Toz boyalar,
- Solvent bazlı boyalar ve astarlar,
- Endüstriyel boyalar
- Epoksi boyalar,
- Yol çizgi boyaları,
- Otomotiv boyaları,
- Tutkallar vb.

Sağladığı Avantajlar:

- Viskoziteyi kontrol eder,
- Titanyum dioksit tüketimini azaltarak maliyetleri düşürür,
- Yüksek beyazlık sayesinde opaklığı artırır,
- Boya da parlaklık sağlar,
- Pürüzsüz film yüzeyi sağlar,
- Düşük yağ emme oranına sahiptir,
- Etkin aşınma koruması sağlar.

### 3.1.2 Kâğıtta kullanımı

Doğal öğütülmüş mikronize kalsit, selüloza %15-30 katılarak kullanımı sağlanmaktadır ve dünyada kaolinin yerini alarak kâğıt sektörüne girmiştir.  $\text{CaCO}_3$ 'ün kâğıt sektöründe dolgu minerali olarak kullanılması, daha dayanıklı ve daha parlak kâğıt üretilmesine olanak vermektedir. Üretilen kâğıtlardaki sararma zamanla önlenmiş ve kaoline nazaran daha fazla kalsit mineral dolgusu üretime girmiştir. Böylelikle daha minimum seviyede

selüloz tüketimi ve optik beyazlatıcı kullanımı sağlanmıştır. Bu durum neticesinde kalsit çevre korunmasına çok önemli yararlar sağlamıştır.

Üretilen Ürünler:

- Beyaz kâğıtlar,
- Kartonlar,
- Masura,
- Temizlik kâğıdı

Sağladığı Avantajlar:

- Kâğıda beyazlık ve parlaklık verir,
- Uygun tane dağılımına sahiptir,
- Suda çözünmeme özelliği vardır,
- Düşük aşındırıcılık sağlar,
- Kâğıdın opaklık özelliğini artırır,
- Lifler arasındaki boşlukların doldurularak düzgün yüzey oluşumu sağlar,
- Düzgün yüzey ile kâğıdın baskıya uygunluğunu artırır,
- Kâğıt yumuşaklığını artırır.

### 3.1.3 Plastikte kullanımı

Endüstriyel minerallerin katkı maddesi olarak kullanıldığı plastik sektörü önemli bir pazar temsil etmektedir. Mineral katkılar plastiğin üretim aşamasında dolgu, yayıcı (ekstender), renk verici ve yanmayı geciktirici gibi durumlar için kullanılmaktadırlar.

Genel olarak PVC'nin darbe dayanımını artırmak için 2 tür katkı maddesi kullanılmakta olup, şunlardır:

1. Polimer tipi malzemeler (akrilik, CPE ve kauçuk benzeri malzemeler)
2. Doğal (çok ince öğütülmüş) mineral dolgu maddeleri (kalsiyum karbonat gibi)

Plastik endüstrisinde doğal mineral katkıları polimer (plastik hammadde) içerisine katmak için ise iki sebep vardır:

1. Ürün özelliklerini modifiye edebilmek
2. Malzeme maliyetlerini düşürmek

Mineral dolgu maddesi kullanımında plastiğin darbe mukavemetini etkileyen 2 temel faktör vardır:

- 1.Mineral katkı oranı ve
- 2.Mineral tane boyutu'dur.

Mineral katkı oranı çok önemli bir rol oynamakla birlikte dolgu miktarı çok düşük veya çok yüksek olursa ürün performansı optimize edilemez.

Öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat (GCC), hem kaplanmamış hem de kaplanmış şekilde, plastik endüstrisinde yaygın kullanılan en önemli mineraldir. Öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat aşağıdaki özellikleri taşır:

- Yüksek kimyasal saflık
- Yüksek beyazlık derecesi
- Düşük yansıtma indeksi
- Düşük aşındırıcılık
- İyi dağılabilirlik
- Düşük maliyet

Çizelge 3.1'de plastikte farklı uygulamalar için kalsitin ortalama tane iriliği verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Plastikte farklı uygulamalar için kalsitin ortalama tane iriliği  
(Toraman,2014)

| Uygulama          | d <sub>50</sub> |           |
|-------------------|-----------------|-----------|
|                   | Kaplanmamış     | Kaplanmış |
| Plastik PVC       | -               | -         |
| PVC Plastisoller  | 1.5-40 µm       | -         |
| Rijit PVC         |                 | -1.5 µm   |
| Polipropilen (PP) | 1.4-3.5 µm      |           |
| Polietilen        | -               | -3 µm     |
| Polimer Reçineler | 1.5-10 µm       |           |

Öte yandan, bir yüzey modifikasyonu olan kaplama işlemi, mineral tanesinin yüzey enerjisini büyük oranda değiştirebilir. Bu durum başlangıçta hidrofilik (su sever) yüzeyi daha sonra taneler arasındaki çekim kuvvetlerini zayıflatarak hidrofobik (su sevmez) hale getirir. Önemli avantaj ise polimer matriksindeki tanelerin daha kolay dispersiyon olmasını sağlamaktadır.

Mineral dolgulu (%40) plastiklerin birim maliyetleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Mineral dolgulu (%40) plastiklerin birim maliyeti (Toraman, 2014)

| Plastik ve mineral dolgu       | Yoğunluk, gr/cm <sup>3</sup> | Maliyet, \$/ton |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------|
| Polipropilen, PP               | 0.89                         | 880             |
| CaCO <sub>3</sub> <sup>a</sup> | 2.69                         | 90              |
| %60 PP, %40 CaCO <sub>3</sub>  | 1.22                         | 570             |
| PVC                            | 1.39                         | 830             |
| CaCO <sub>3</sub> <sup>b</sup> | 2.69                         | 140             |
| %60 PVC, %40 CaCO <sub>3</sub> | 1.73                         | 550             |

<sup>a</sup> Kuru öğütülmüş, 3 µm kaplanmamış, <sup>b</sup> Kuru öğütülmüş, 1 µm kaplanmış

Yine, plastiğe ısı direnci ve sertlik kazandırmak için mineral dolgu olarak kullanılmaktadır (Garcia vd., 2002). Plastik (PVC) boru için nanometrik kalsitin teknik özellikleri Çizelge 3.3’de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.3.** PVC boru için nano-kalsit teknik özellikleri (ortalama) (URL-15)

| Parametre                                   | Nano-CaCO <sub>3</sub> |
|---------------------------------------------|------------------------|
| CaCO <sub>3</sub> içeriği (kuru bazda), %   | ≥ 98                   |
| pH                                          | 8-10                   |
| Nem içeriği, %                              | ≤ 0.5                  |
| En iri tane boyutu (d <sub>97</sub> ), µm   | ≤ 2                    |
| Ortalama tane boyutu (d <sub>50</sub> ), µm | ≤ 0.08 (80 nm)         |
| Fe, %                                       | ≤ 0.1                  |
| Mn, %                                       | ≤ 0.006                |
| Beyazlık (R457), %                          | ≥ 97                   |
| DOP yağ emme, ml/100 g                      | 32                     |

Üretilen Ürünler:

- Poşetler,
- Kablolar,
- Borular,
- Naylonlar,
- Strech filmler,
- PP-PE plastik ambalaj malzemeleri,
- Otomotiv plastikleri,
- PE kompaundlar,
- PE filmler,
- PP kompaundlar,
- PVC borular,
- PVC profiller,
- PVC kauçuk-hortumlar,

- Perde rayları,
- Brandalar,
- PS kompaund,
- Banyo perdeleri vb.

Sağladığı Avantajlar:

- Yüksek yağ emmemesi nedeniyle tercih edilir,
- Formülasyonda kullanılan yumuşatıcı veya kimyasalları absorbe etmez,
- Makinelerde aşınmaya sebep olmaz,
- Plastik ürünlerde sertlik sağlar,
- Kuvvetlendirici etkisi sayesinde ısıya karşı koruma sağlar,
- Kokusuz, tatsız olması ve toksik olmaması nedeniyle tercih edilir,
- Daha parlak ve düzgün yüzey oluşumu sağlar,
- Makina aşınmalarının azalmasını sağlar,
- Makina verimlerinin artmasını sağlar.

### **3.1.4 Seramik ve camda kullanımı**

Mikronize kalsit, sır (emaye) ve fayans üretim aşamasında kullanılmaktadır. Kullanım oranı %2-6 aralığındadır. Emayedeki (sır)  $\text{SiO}_2$  arttıkça pişme sıcaklığında da artış olmaktadır. Sırda Fe ve diğer renk vericilerin olmaması istenmektedir (Şahin, 2008).

Üretilen Ürünler:

- Sofra camları,
- Sürahiler,
- Dekoratif camlar,
- Mutfak aksesuarları,
- Şişeler, bardaklar vb.

Sağladığı Avantajlar:

- Eritici madde olarak görev yapar,
- Hammadde olarak kullanılır,
- Cam renginin bozulmamasını sağlar.

### 3.1.5 Yapı kimyasallarında kullanımı

Mikronize kalsit, yapı kimyasallarında da çok yaygın şekilde kullanılmaktadır. Dolgu macunu, yapıştırıcı ve dekoratif dolgular içinde yüksek miktarlarda yer almaktadır. Seramik fayanslarda yaklaşık %70 oranlarında kalsiyum karbonat bulunmaktadır.

Üretilen Ürünler:

- Dolgu macunları,
- Seramik-fayans-granit yapıştırıcıları,
- Derz dolgular,
- Dış cephe ve iç cephe sıvaları,
- Astarlar,
- Epoksi macunlar,
- Sıva harçları,
- Mermer yapıştırıcıları,
- Mineral kaplamaları vb.

Sağladığı Avantajlar:

- Yüksek beyazlık sağlar,
- Yapı oluşturuıcı özelliği vardır,
- Yapışma kuvvetini artırır.

### 3.1.6 Diğer kullanım alanları

Kalsiyum gübresi tarihte kullanılan ilk gübreler arasındadır. Kalsiyum ve magnezyum kaynağı olarak kalsiyum karbonat ve dolomit bitki yaşamını sürdürmeye yardımcı olur ve doğal bir tampon olarak hareket eder. Topraktaki pH değerini dengeler. Kireçli gübreler böcek ilacı üretiminde katkı hammaddesi olarak kullanılır. Doğal kalsiyum karbonat sürdürülebilir, çevreye dost tarım için uygun bir üründür. Temel uygulamalar: pH düzenleyici, toprak iyileştirici, tohum kaplama, tarım kimyasalları için taşıyıcı şeklindedir.

Kalsiyum tüm hayvan türleri için gerekli bir elementtir. Yemde geleneksel kullanımımın yanında, bazı türler için yemlere ilave olarak  $\text{CaCO}_3$  eklenmesi gerekebilmektedir. İnsanların iyi beslenebilmesi için hayvanların da iyi beslenmesi gerekir.

Farklı uygulamalarda kullanılan ürünler kurulu kalite yönetim sistemi uyarınca yüksek saflığa ve geniş bir yelpazede değişen tane büyüklüğü dağılımlarına sahip olarak üretilir. Kalsiyum karbonat yumurta kabuğunun oluşumu ve aynı zamanda genç hayvanlarda kemik gelişimi için gereklidir (Yener, 2015).

Kalsiyum karbonat sahip olduğu kaygan sertlik sayesinde deterjan ürünlerinin vazgeçilmezidir. Deterjan piyasasında iki tür temizletici bulunur: kremler ve tozlar. Toz ürünlerdeki kalsiyum karbonat diğer minerallere göre daha kaygan aşındırma sunar. Kremler ise tozlara göre daha parlak ve ince kalsiyum karbonat içerir (Yener, 2015).

Ağız bakımında kalsit minerali çok fonksiyonlu madde olarak bilinir ve diş macunlarında beyazlatıcı ve aşındırıcı özelliğinin yanı sıra diş minesinin remineralizasyonunu sağlar. Doğal beyazlığı sayesinde kalsit özellikle renkli kozmetik ürünlere parlaklık, beyazlık ve opaklık kazandırmak için uygundur. Cilt bakım ürünlerinde kalsit doğal bir düzenleyici gibi davranır ve kuruma süresi veya tutunma gibi asli özelliklerin kontrol edilmesini sağlar. Temel uygulamalar: diş macunu, vücut losyonu, yüz kremi, vücut ve yüz peelingi, el ve banyo sabunları, renkli kozmetikler (Yener, 2015).

Ayrıca; oto yağlamada sabunlaştırıcı olarak, tel imalinde kızgın telin oksidasyona karşı korunması, dericilikte hayvan kıllarının uzaklaştırılması ve dezenfektan olarak haşarat ilaçlarında, ayrıca soda, sabun, temizleme tozu, diş macunu ve yumuşak aşındırıcı imalatında kullanılır (Şahin, 2008).

### 3.2 Kalsitin Ürün Standartları

Kalsiyum karbonatın aşağıdaki özellikleri değiştirilerek ürün çeşitliliği sağlanabilir:

- Tane boyutu ( $d_{97}$ ,  $d_{50}$ )
- Tane boyut dağılımı (PSD) [ $d_{80}/d_{20}$ ,  $d_{90}/d_{10}$ ,  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ ]
- Özgül yüzey alanı (SSA) ( $m^2/g$ )
- Morfolojisi
- Yüzey kimyası

Tane boyut dağılımı buradaki en önemli fonksiyonel dolgu özelliklerinden birisidir. 1 mikrondan daha ince ortalama tane boyutuna ( $d_{50}$ ) sahip kalsiyum karbonat dolgu olarak çok iyi fonksiyonel özellik göstermektedir (Murphy, 1996).

Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te kalsitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

**Çizelge 3.4.** Kalsitin fiziksel özellikleri (Toraman, 2012)

| Özellik                           | Birim                    |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Yoğunluk (Density)                | g/cm <sup>3</sup> , g/ml |
| Kırılma indisi (Refractive index) |                          |
| Sertlik (Hardness)                | Mohs                     |
| Aşındırma (Abrasion)              | mg/100 g (max.)          |

**Çizelge 3.5.** Kalsitin kimyasal özellikleri (Toraman, 2012)

| Bileşen                                 | Birim   |
|-----------------------------------------|---------|
| Kalsiyum karbonat, CaCO <sub>3</sub>    | Min., % |
| MgCO <sub>3</sub> , MgO                 | Max., % |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | Max., % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | Max., % |
| SiO <sub>2</sub>                        | Max., % |
| Diğer Metal Oksitler                    | Max., % |
| Kızdırma kaybı (Loss of Ignition) (LOI) | %       |
| Asitte (HCl) çözünmeyen madde miktarı   | Max.,%  |

Çizelge 3.6 ve 3.7’de ürün standartları ile tane boyut özellikleri verilen doğal öğütülmüş kalsitin kalitesi yapılan çoğu uygulama için malzemenin performansını doğrudan şekilde etkilemektedir. Örneğin, mikronize kalsitin boyada perdahlık gerektiğinde 5 µm altı, düz (mat) bir görünüm için 15 µm’ye kadar ve tümüyle pürüzlü bir görünüm içinse >15 µm tane boyutuna sahip olması beklenmektedir. Bu durumda boyut dağılım eğrisinin dikliği (bütün tanelerin aynı boyutta olması istenir) önem kazanmakta ve iri taneler ürün özellikleri üzerinde olumsuz etkiye sahip olabilirken ince taneler boşlukları tamamen doldurabilmektedir (Hart, 2007).

**Çizelge 3.6.** Mikronize kalsit ürün standartları (Toraman, 2012)

| Özellik                                                    | Birim                                     |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Parlaklık (Brightness)                                     | R-457                                     |
|                                                            | Rx,Ry,Rz, %,Rx-kırmızı, Ry-yeşil, Rz-mavi |
|                                                            | L, a, b                                   |
| Beyazlık (Whiteness)                                       | L (Min.)                                  |
| Sarılık indeksi (Yellowness index)                         |                                           |
| Örtücülük/Opaklık/Kontrast oranı (Opacity, contrast ratio) | %                                         |
| Yüzey pürüzlülüğü (Roughness/surface smoothness)           | R <sub>BET</sub> , cm <sup>2</sup> /g     |
| Yağ emme (Oil absorption)                                  | ml/100 g, g/100 g                         |
| Dop yağ emme (DOP absorbtion) (Dioctyl Phthalate)          | ml/100 g, g/100 g                         |
| Nem-fabrika çıkışı (moisture ex Works)                     | %                                         |
| Paketleme (Dökme) Yoğunluğu (packing density)              | g/cm <sup>3</sup> , g/ml                  |
| Özgül Yüzey Alanı (specific surface area)                  | m <sup>2</sup> /g                         |
| pH değeri (pH value)                                       | %10 sulu çözelti/25°C                     |

**Çizelge 3.7.** Mikronize kalsit ürün tane boyutu standartları (Toraman, 2012)

| Özellik                                                                                                                                   | Birim |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| > 100 µm elek bakiyesi (Residue on a 100 µm sieve)                                                                                        | %     |
| > 45 µm elek bakiyesi (Residue on a 45 µm sieve)                                                                                          | %     |
| < 2 µm elek bakiyesi (Residue on a 2 µm sieve)                                                                                            | %     |
| Maksimum (en iri) tane boyutu $d_{90}$ , $d_{95}$ , $d_{97}$ , $d_{98}$ , $d_{100}$                                                       | µm    |
| Ortalama tane boyutu (Average particle size) $d_{50}$                                                                                     | µm    |
| Diklik faktörü (Steepness factor)<br>$d_{50}/d_{20}$ , $d_{80}/d_{20}$ , $d_{90}/d_{10}$ , $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ , $100xd_{30}/d_{70}$ | -     |

Ürünün inceliğini belirlemek amacıyla en iri tane boyutu;  $d_{98}$  ( $d_{90}$ ,  $d_{95}$ ,  $d_{97}$  ve hatta  $d_{100}$  olarak da tanımlanabilir), ortalama tane boyutu= $d_{50}$  ve  $d_{20}$  tane boyutu gibi farklı boyut sınıflandırılmaları yapılmaktadır. Bir başka sınıflama ise OMYA firması tarafından son dönemlerde geliştirilmiş ve Diklik faktörü (Steepness Factor, SF) olarak adlandırılmış ürünün eş-boyutlu tane oranıdır (Şekil 3.1). Bu değerin karşılığı  $d_{50}$  ve  $d_{20}$  arasındaki orandır. Ayrıca,  $d_{75}/d_{25}$  (Hardy et al., 2003) ve  $100xd_{30}/d_{70}$  (Imyers Pigments Inc., Omya Development AG, 2000) gibi başka şekillerde de belirtilmiştir.

$$SF = d_{50}/d_{20} \quad (3.1)$$

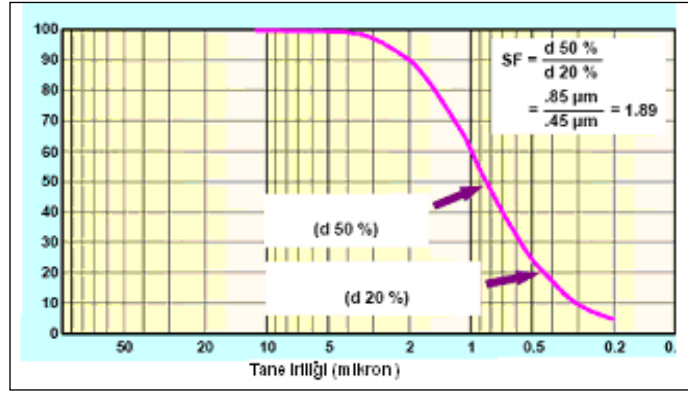
$SF \geq 2$  yatay olarak tanımlanırken

$SF \leq 2$  dik olarak kabul edilmektedir.

$$SF = 100xd_{30}/d_{70} \quad (3.2)$$

$SF \geq 40$  dik olarak tanımlanırken

$SF \leq 40$  yatay olarak kabul edilmektedir.



**Şekil 3.1.** Diklik faktörü (Omya Development AG, 2000)

Tane boyut dağılım eğrisinin eğimi yataya yakın olan bir yayıcı, geniş bir aralıkta tane içeriyor anlamına gelmektedir. Örneğin  $d_{98}=3 \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=0.44 \mu\text{m}$  olan bir malzeme çok-ince (Ultrafine, UF) olarak kabul edilmişken,  $d_{98}=4 \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=0.9 \mu\text{m}$  olan bir malzeme ise eş-boyutlu (ISO-Diametric, ID) olarak ifade edilmiştir (Çizelge 3.8). İdeal olanı eş-boyutlu tanelerin aynı boyutta olmasıdır. Fakat bu mümkün olmadığından dolayı, bu tanıma en yakın tane boyut aralığı boyada da olduğu gibi pek çok endüstriyel proseste çok önemli özellikler göstermektedir.

**Çizelge 3.8.** Çok ince ve eş-boyutlu kalsit boyut dağılım değerleri (Toraman, 2012)

|                                |                 | Çok ince- $\text{CaCO}_3$ | Eşboyutlu-<br>$\text{CaCO}_3$ |
|--------------------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------------|
| Maksimum tane boyutu, $d_{98}$ | $\mu\text{m}$   | 3                         | 4                             |
| Ortalama tane boyutu, $d_{50}$ | $\mu\text{m}$   | 0.44                      | 0.90                          |
| $d_{20}$                       | $\mu\text{m}$   | 0.17                      | 0.60                          |
| Diklik faktörü                 | $d_{50}/d_{20}$ | 2.6                       | 1.5                           |

Farklı tane boyut dağılımlarında ve beyazlıklarda pazarlanan kalsitte dünyada kabul edilmiş tek bir standart bulunmamaktadır. Plastik, boya ve kağıt endüstrisinde kullanılmakta olan ve ülkemizde hali hazırdaki tüketicilerin ortalama olarak kabul ettikleri ürünün tane boyutu nitelikleri (boya) Çizelge 3.9’da belirtilmektedir.

**Çizelge 3.9.** Mikronize kalsit ürün özellikleri (Toraman, 2012)

| Uygulama |       | Tane boyutu          |                          |                          |
|----------|-------|----------------------|--------------------------|--------------------------|
|          |       | -2 $\mu\text{m}$ , % | $d_{50}$ , $\mu\text{m}$ | $d_{97}$ , $\mu\text{m}$ |
| Boya     | Genel | 32-34                | 3.5                      | 36                       |
|          | İnce  | 55-60                | 1.6                      | 12                       |

## **BÖLÜM IV**

### **KALSİT KAPLAMA**

#### **4.1 Kaplı Kalsit**

Plastik sanayindeki hızlı şekilde büyümeye bağlı olarak bu sektörde kaplı kalsitin kullanımı giderek artmaktadır. Ülkemiz Avrupa’da 2. Dünyada ise 5. sırada yer almaktadır. Kalsit bu sektörde plastik içerisine dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ekonomik bir dolgu malzemesi olup yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Yüzey kaplama işlemi mikronize kalsit üretimi yapan tesisler için çok büyük öneme sahiptir. Bu uygulama ile birlikte kalsitin hidrofil yapısının yüzey modifikasyonu ile hidrofob hale getirilmesi amaçlanmaktadır (Hao vd., 2007). Polimerler (organik malzeme) ile inorganik yapıdaki mineraller arasında yüzey gerilimi farkı bulunmakta ve bundan dolayı daha kaliteli mekanik-fiziksel değerler elde edebilmek amacıyla minerallerin çeşitli kimyasal ajanlarla (yağ asitleri, titanatlar, zirkonatlar, silanlar vb.) kaplanması yapılmaktadır.

Tane boyunun küçülmesi ile birlikte adezyon kuvvetleri, ayrılma kuvvetlerinden daha büyük hale gelmekte ve kompozit içinde kalsit topaklanmaları gözlenmektedir. Mikronize kalsitin topaklandığı alanlar kompozitte kırılmaların gözlemlendiği zayıf zonları oluşturur ki, bu da son nihai ürünün mekanik özelliklerinde önemli sıkıntılara yol açar.

Öte yandan kaplı (yüzeyi modifiye edilmiş) kalsit;

- hidrofobik yapı,
- düşük yüzey enerjisi ve polaritesi ile kolay dispersiyon,
- yüksek homojenizasyon ve
- daha parlak ve düzgün yüzey oluşumu

sağlamaktadır (Gema, 2009).

#### **4.2 Kaplama Mekanizması**

Yüzey etkinleştirici madde (stearik asit gibi) ve mineral taneler arasındaki ilişkiyi açıklayan, kimyasal bağlar teorisi, süzülme, yüzey enerjisi, deforme olabilir tabaka ve bağlayıcı tabaka gibi çeşitli görüşler bulunmaktadır. Ancak bunlar arasında kimyasal bağ teorisi birçok deneysel çalışma sonuçları ile açıklanabilmekte olup çoğu bilim adamı

tarafından kabul görmektedir (Chen vd., 1996). Yang vd. (2009) stearik asidin kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) yüzeyinde hidroksil gruplarla hidrojen bağı oluşturduğunu belirtmiş, Zhou vd. (2013) ise kalsiyum karbonat ile stearik asit arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu ve stearik asidin hidroksil grupların kalsit yüzeyindeki hidroksil gruplarla ester bağları oluşturabildiğini belirtmişlerdir.

### **4.3 Kaplamada Kullanılan Ekipman ve Prosesler**

#### **4.3.1 Konvansiyonel ekipmanlar**

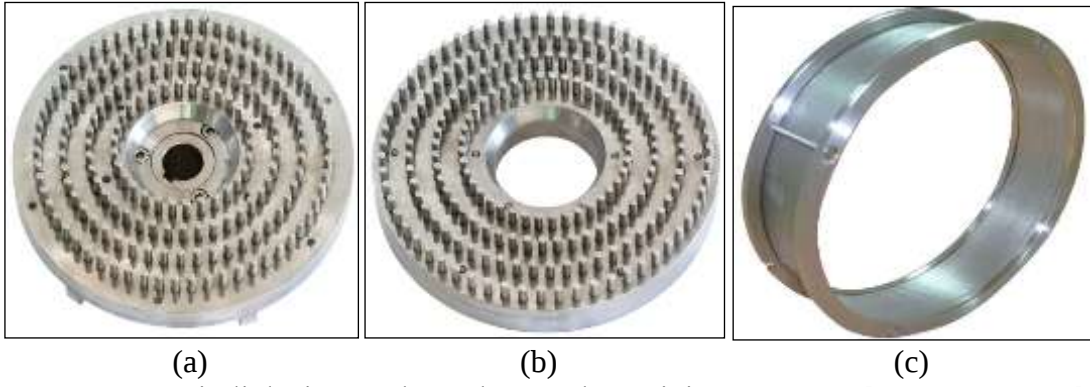
Günümüzde mikronize (ince/çok ince) kalsitin kaplanmasında 3 farklı değirmen kullanılmakta olup, aşağıda bu değirmenler ve kaplama proseslerinden uygulama örnekleri sunulmaktadır.

##### **4.3.1.1 Pimli değirmen**

Değirmen (Fotoğraf 4.1 ve 4.2) içinde rotor ve statorun 250 m/sn seviyelerine kadar yüksek dönüş hızları sayesinde açığa çıkan kesme kuvvetinin etkisi sonucuyla öğütme ve kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Önce, granül haldeki stearik asit ısı ceketli bir tank içerisinde 110-120°C’de ergitilmekte daha sonra ısısı korunarak değirmen girişine kadar gelen stearik asit ile mikronize kalsit malzemesi beslenmektedir (Toraman vd., 2017b).



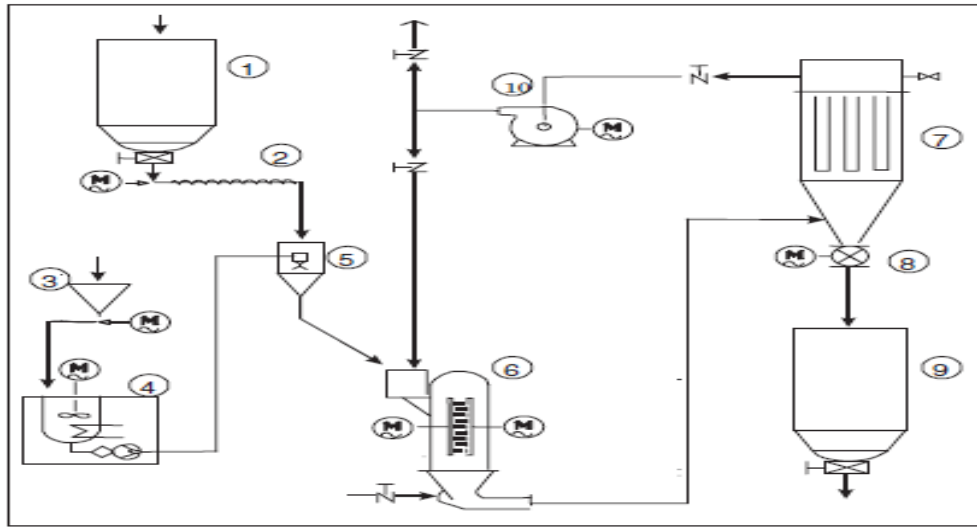
**Fotoğraf 4.1.** Pimli değirmen (URL-8)



**Fotoğraf 4.2.** Pimli değirmen elemanları: saplama tipi rotor (a), saplama tipi stator (b) ve elek halkası (c) (URL-11)

Kalsit kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemlerinde kullanılan pimli değirmenin kaplama prosesine ait bir görüntüsü Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Tane boyutu inceldikçe toplam yüzey alanındaki artıştan dolayı kaplama için kullanılan stearik asit miktarında da artışlar olması beklenir (Uçurum, 2014). Pimli değirmende etkili olan kuvvetler şu şekildedir:

- 1.Darbe
- 2.Kesme
- 3.Santrifüj



1-Besleme silosu 2-Vidalı besleyici 3-Stearik asit silosu 4-Stearik asit hazırlama 5-Püskürtme ünitesi 6-Değirmen (Pin Mill) 7-Filtre 8-Döner valf 9-Ürün silosu 10-Üfleyici

**Şekil 4.1.** Pimli değirmen kaplama prosesi (Jeong vd., 2009)

Pimli değirmelerin bazı teknik özellikleri şu şekilde belirtilmiştir:

- 1.Hız (80-160 m/sn) (bazen 250 m/sn)
- 2.Kapasite: 0.05-6 t/saat
- 3.Enerji Tüketimi (3-100 kW)

4. Spesifik Enerji Tüketimi (10-100 kW/t)

5. Ürün inceliği;

- 50-5 mikron (tek disk dönüyor)
- 2 mikron (iki disk dönüyor)

Pimli değirmende çeşitli parametreler şunlardır:

- Disk hızı
- Hava akış hızı
- Besleme hızı
- Disk dönüş yönü

Dünyada pimli değirmen imalatı yapan ülkeler ve ürün özellikleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Pimli değirmen üreticileri ve ürün özellikleri (Toraman vd., 2017b)

| Değirmen                                 | Ülke    | Ürün İnceliği ve Ayarı                                                       |
|------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1.ALPIKE CW CONTRAPLEX PIN MILL          | Almanya | Disk dönüş hızı                                                              |
| 2.NETZSCH Impact Mill <i>Condux</i> ® 60 | Almanya | Disk dönüş hızı, $d_{99}=30-800 \mu\text{m}$                                 |
| 3.EPIC POWDER PROC. SYSTEMS              | Çin     | $d_{97}=5-35 \mu\text{m}$                                                    |
| 4.Pin Mill (PM Serisi)                   | Tayvan  | 20-150 meş (850-105 $\mu\text{m}$ )                                          |
| 5.Palamatic Pin Mill                     | Fransa  | Disk dönüş hızı, pim şekli ve sayısı, hava akış hızı, $d_{50}=5 \mu\text{m}$ |
| 6.ECUTEC SMW Pin Mill/Mixer              | İspanya | $d_{99}=3-15 \mu\text{m}$                                                    |

#### 4.3.1.2 Raymond değirmen

Çekiçli değirmen (impact mill) ve rotor değirmen (rotor mill) olarak da adlandırılan Raymond değirmende (Fotoğraf 4.3) kaplama işlemi, kalsitin ve stearik asidin belirli oranlarda (%1) karıştırılarak doğrudan değirmene beslenmesi ile sürtünme enerjisinden yararlanılarak açığa çıkan ısı enerjisiyle gerçekleştirilmektedir. Dünyada pimli değirmen imalatı yapan ülkeler ve ürün özellikleri Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.2.** Raymond değirmen üreticileri ve ürün özellikleri (Toraman vd., 2017b)

| Değirmen                         | Ülke    | Ürün İnceliği ve Ayarı    |
|----------------------------------|---------|---------------------------|
| 1.EPIC POWDER PROCESSING SYSTEMS | Çin     | $d_{97}=5-35 \mu\text{m}$ |
| 2.LHV Coating                    | Çin     | -                         |
| 3.ANIVI Coating Mill             | İspanya | $d_{99}=2-20 \mu\text{m}$ |

Raymond değirmende kaplanan mikronize kalsit siklon ve torbalı filtre yardımıyla emilerek silolardada depolanır. Sistem kontrolü PLC sistem ile sağlanmaktadır.  $d_{97}$ 'si 10 mikron altında olan malzemeler kaplama üretimi için uygundur. Bu proses sonucunda kapasite düşüklüğü ve üniform (aynı tip) ürün elde edilmesinde yaşanan sıkıntılar açığa çıkmaktadır (Uçurum, 2014).



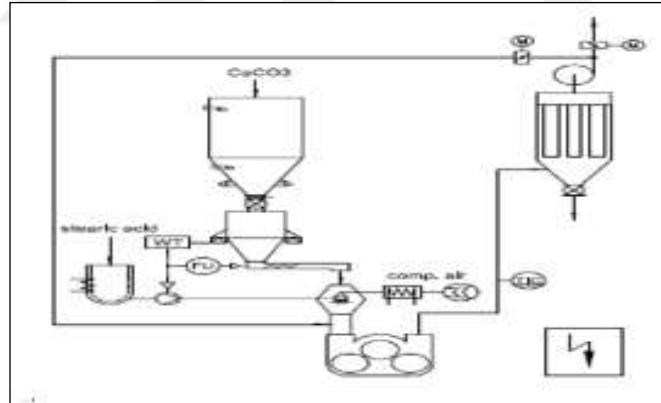
(a)



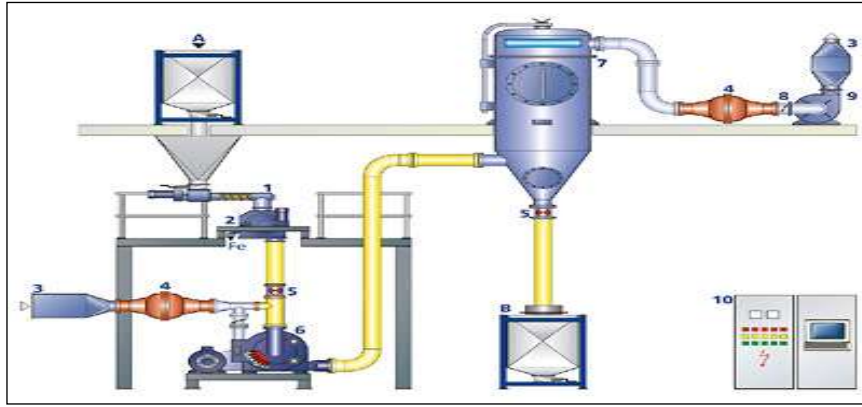
(b)

**Fotoğraf 4.3.** Raymond değirmen; rotor mill (a), impact mill (b) (URL-10)

Rotor ve impact mill kaplama proseslerine ait akış diyagramları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



**Şekil 4.2.** Rotor mill kaplama prosesi akış diyagramı (URL-6)



1. Vidalı besleme 2. Metal detektör 3. Susturucu 4. Valf 5. Rötari valf 6. Değirmen (Impact Mill) 7. Filtre 8.Kelebek valf 9.Fan 10.Kontrol ünitesi A.Besleme B.Nihai ürün

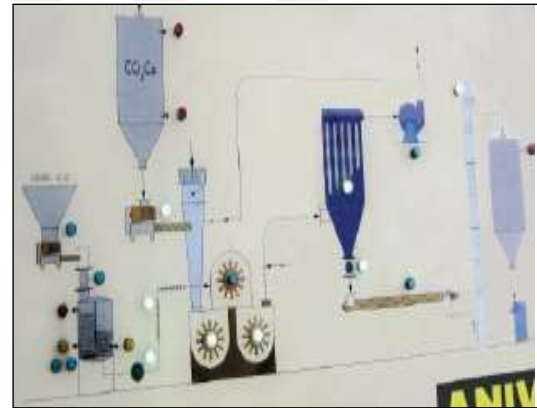
**Şekil 4.3.** Impact mill kaplama prosesi akış diyagramı (URL-8)

Rotor mill’de kaplama işlemi 3 kademe gerçekleştirilmektedir (Fotoğraf 4.4) (Toraman vd., 2017b):

- 1.İlk rotorda hammaddenin iri tanelerinin etrafındaki ince tanelerin de-aglomerasyonu
- 2.İkinci yüksek hızlı rotorda stearik asitle (80-90°C) kaplanması
- 3.Üçüncü rotorda kaplanan her bir tanenin ikinci defa de-aglomerasyonu



(a)



(b)

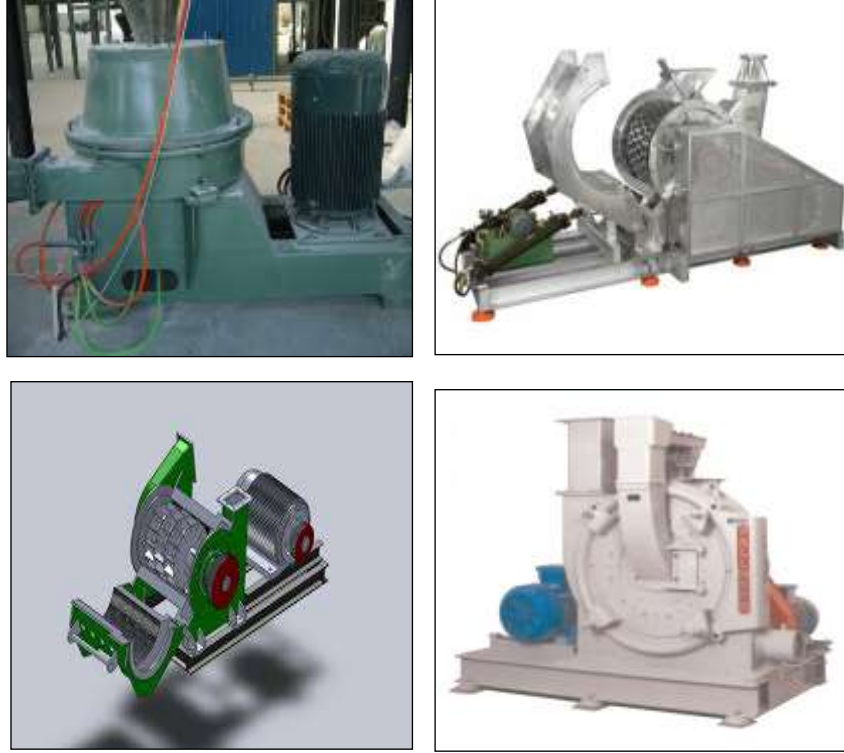
**Fotoğraf 4.4.** Rotor mill kaplama ünitesi (a) ve proses akış diyagramı (b) (URL-9)

#### 4.3.1.3 Turbo değirmen

Turbo mill’de diğer öğütücü/kaplama değirmenlerinden farklı olarak; kesme kuvveti, darbe ve çok yüksek hızlı girdap ve yüksek frekanslı titreşim yardımıyla öğütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Sert ve yüksek elastikliğe sahip hammaddelerin yanı sıra yüksek sıcaklığa duyarlı öğütme işlemleri için yüksek sıcaklık üretmeyecek şekilde öğütme sağlanmaktadır (Fotoğraf 4.5). Ürünün inceliğini ayarlamak için:

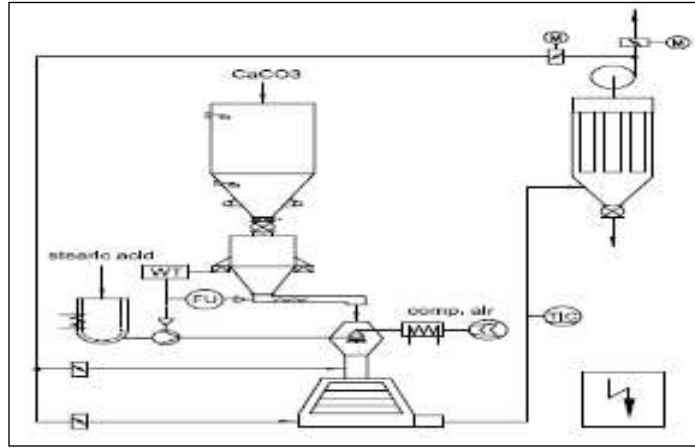
- Motor hızı
- Bıçaklar ve gömlekler arasındaki boşluk

- Rotor bıçaklarının sayısı
  - Besleme hızı ve
  - Turbo mill'in hava giriş kapısı
- ayarlanabilmektedir (Toraman vd., 2017b).



**Fotoğraf 4.5.** Çeşitli turbo değirmenler (URL-7; URL-12)

Turbo değirmenin püskürtme (pulverize) mekanizması, kanatların yüksek devirle devri, kanatların arkasında çok yüksek hızlı girdap ve bu girdaplar tarafından oluşturulan yüksek frekanslı titreşimli hava yardımıyla çarpma ile oluşturulmuş vuruşlardan yararlanılmaktadır (Şekil 4.4). Nihayetinde; kırılgan, yapışkan, elastik veya ısıya duyarlı malzemeler tamamen ince toz haline getirilebilmektedir (Toraman vd., 2017b).



Şekil 4.4. Turbo mill kalsit kaplama prosesi akış diyagramı (www.epicmilling.com)

#### 4.3.2 Mekanik aktivasyon prosesi ve ekipmanları

Mekanik aktivasyonun cevherler üzerinde uygulaması yapıldığında aşırı ince öğütmenin üç farklı mekanizmasından bahsedilebilmektedir. Bunlar şu şekildedir:

- Serbestleşme etkisi (yeterli yüzey alanı oluşturabilmek ve kıymetli mineralleri ortaya çıkarmak)
- Taneler üzerinde oluşabilecek olan pasifleştirici film tabakasının uzaklaştırılması
- Mekanik aktivasyon etkisi'dir.

Mekanik aktivasyon ifadesi, Smekal isimli bilim insanı tarafından ortaya konulmuş olup, değişmeden kalan bir katının reaksiyona kabiliyetinde bir artış sağlayan işlem olarak belirtilmektedir. Böyle bir durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu sırasında etki etmemektedir.

Öte yandan, mekanik aktivasyon katıların yapısında stabil değişimler oluşturması sebebiyle reaksiyon kabiliyetinde bir yükseliş olarak ifade edilmiş ve mekanik enerjinin etkisi üç ana görüşten hareketle ifade edilmektedir. Bu faktörler şunlardır;

- yapısal düzensizlik
- yapı gevşemesi ve
- yapısal mobilite'dir.

Reel şartlarda, bu üç kriter bir katının reaktifliğine aynı zamanlı olarak etki etmektedir. Günümüzde Heinicke isimli bilim insanının şu ifadesi yaygın olarak kabul görmektedir: “Mekano-kimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” (Tunç vd., 2013).

Mekano-kimyadaki “yüksek enerjili öğütme” terimi, uygulanan öğütme ekipmanının karakteristiğini vurgulamak amacıyla kullanılmaktadır. Yüksek enerjili öğütme yardımıyla sağlanan mekanik enerji kimyasal enerjiye dönüşmekte ve bir kimyasal reaksiyonun başlatılmasında gerekli olan etkileşimleri sağlamaktadır. Böylece, kristal yapıların bozulması ile tanecik sayısı artmakta, yeni aktif yüzeyler oluşmakta ve katı haldeki reaksiyon girdileri için gerekli olan kütle transferinde artış olmaktadır (Nasser ve Mingelgrin, 2012; Tunç vd., 2013).

Mekanik öğütme işlemi, çalışma prensipleri farklı olan değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu değirmenler; öğütme kapasiteleri, öğütme verimlilikleri ve soğutma-ısıtma gibi ek parçalarıyla birbirlerinden farklılıklar göstermektedirler. Aşağıda bu değirmenlerde gerçekleştirilen mekano-kimyasal yüzey modifikasyon çalışmalarından söz edilmektedir.

Fotoğraf 4.6’da görüldüğü üzere öğütme hücrelerinden oluşmaktadır. Kapasitede yaşanan sorunlar, mekanik parçaların sıklıkla arızalanması nedeniyle bakım ve onarım maliyetlerinin çok yüksek olması gibi dezavantajlarına karşın özellikle ince öğütmede enerji verimliliğinin yüksek, ilk yatırım masraflarının düşük olması gibi önemli bazı getirileri de vardır (Hacıfazlıoğlu, 2016).



**Fotoğraf 4.6.** Titreşimli değirmen (URL-2)

#### 4.3.2.2 Jet değirmen

Fotoğraf 4.7’de görüldüğü üzere değirmen gövdesi içerisine yüksek basınçlı hava yardımıyla tanelerin birbirine ve değirmen gövdesine çarpması neticesinde darbe ve aşınma ile öğütme gerçekleştirilmektedir (Hacıfazlıoğlu, 2016).



**Fotoğraf 4.7.** Jet değirmen (URL-3)

#### 4.3.2.3 Yörüngesel (planet) değirmen

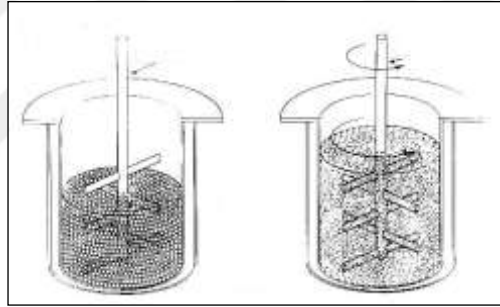
Bu değirmen, ince ve çok ince boyutlarında öğütme yapabilmek adına geliştirilmiş bir çeşit değirmen tipidir (Fotoğraf 4.8). Değirmen yüksek etkili bir yerçekimi alanında çalışmaktadır.



**Fotoğraf 4.8.** Yörüngesel (planet) değirmen (URL-4).

#### 4.3.2.4 Karıştırılmalı bilyalı değirmen

Karıştırılmalı bilyalı değirmenler (Şekil 4.6) mikronize malzeme üretiminde en çok kullanılan değirmenlerdir. Bu değirmenler, sabit bir silindir gövde içinde dönen bir rotordan oluşmaktadır. Rotor üzerine yerleştirilmiş pin veya diskler aracılığı ile öğütücü ortamı hareket ettirerek öğünme gerçekleşmektedir (Hacıfazlıoğlu, 2016).



**Şekil 4.6.** Karıştırılmalı bilyalı değirmen (Szegvari ve Yang, 1999)

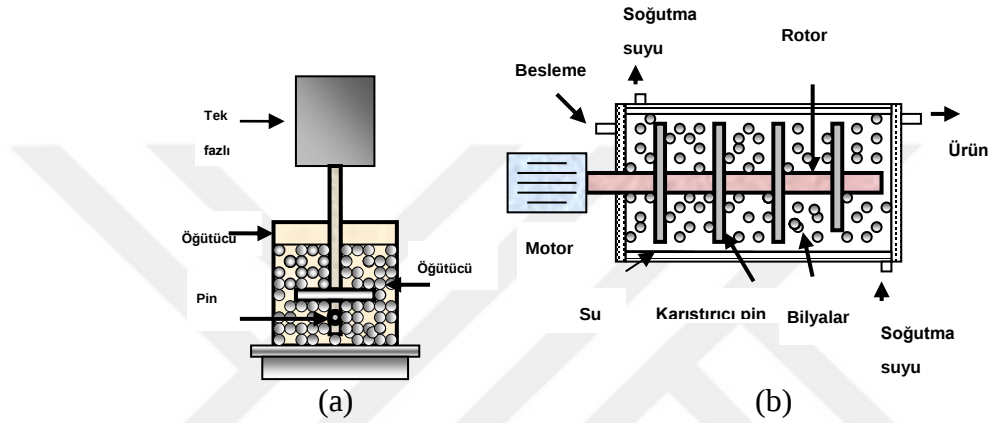
Yüksek verimli karıştırılmalı ortam değirmenlerindeki son gelişmeler aşağıda verilen bazı görüşleri de öne çıkarmıştır:

- Çok ince tane üretebilmek amacıyla 100  $\mu\text{m}$  altında çok küçük öğütücü ortam bilyaların kullanılması (McLaughlin, 1999),
- Öğütücü ortam bilyaların öğütülmüş üründen ayrılmasını sağlamak adına yeni tasarımların geliştirilmesi (Buhler, 2000) ve
- Merkezkaç ve titreşim gibi ek kuvvetlerin uygulaması (Schollbach, 1998; Schollbach, 1999).

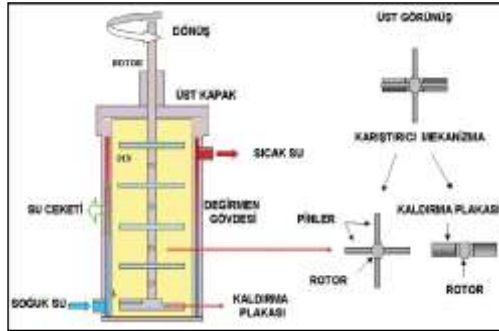
Bu gelişmeler kolloidal gevrek tanelerin nano boyuta öğütülmesini sağlamaktadır. Bu değirmenler, karıştırıcının (stirrer) yapısına göre de adlandırılmaktadır. Neticede; diskli, pinli (Şekil 4.7 ve 4.8) ve halkalı olarak 3 şekilden oluşmaktadır (Molls ve Hornle, 1972).

Bu değirmenlerde öğütmeye etki eden yaklaşık kırk tane parametrenin etkilediği tespit edilmiştir (Molls ve Hornle, 1972). En önemli proses parametreleri şu şekildedir:

- Değirmen hızı
- Bilya boyutu
- Bilya şarjı
- Bilya malzemesi ve
- Pülp yoğunluğu



Şekil 4.7. Pin tipi karıştırıcı değirmenin şematik gösterimi dik (a) ve yatay (b) (Toraman ve Uçurum, 2016)



Şekil 4.8. Dikey pinli karıştırıcı değirmen ve elemanları (Toraman vd., 2017a)

**Çizelge 4.3. Bilye özellikleri (Toraman vd., 2017a)**

| Sınıfı           | Türü                               | Kaba yoğunluğu<br>kg/l | Gerçek yoğunluğu<br>g/cc | Rengi                              |
|------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Plastik          | Polyester                          | 0.63                   | 1.05                     |                                    |
|                  | Pleksi (PMMA)                      | 0.63                   | 1.05                     |                                    |
|                  | Poliamid                           | 0.68                   | 1.2                      |                                    |
|                  | Polikarbonat                       | 0.72                   | 1.2                      | Sarı                               |
|                  | Poliüretan                         | 0.72                   | 1.2                      |                                    |
|                  | PVC                                | 0.72                   | 1.2                      |                                    |
| Silika           | Kum                                | 1.5                    | 2.5                      |                                    |
|                  | Sodalı kireç cam                   | 1.5                    | 2.5                      | Sarı veya gri                      |
|                  | Düşük alkalili borosilikat cam     | 1.6                    | 2.6                      | Sarı                               |
|                  | Kalıplanmış sodalı kireç cam       | 1.6                    | 2.6                      |                                    |
|                  | Çakıl taşı                         | 1.6                    | 2.6                      |                                    |
|                  | Steatit                            | 1.6                    | 2.6                      | Koyu beyaz                         |
| Alümina          | Müllit (%45-70)                    | 1.74                   | 3.25                     | Sarıdan siyaha                     |
|                  | Standart alümina (%85-92)          | 2.2                    | 3.6                      | Mat beyaz                          |
|                  | Yüksek yoğunluklu alümina (%93-97) | 2.3                    | 3.7                      | Parlak beyaz                       |
|                  | Yüksek saflıkta alümina (%98-99.9) | 2.4                    | 3.8                      | Mat beyaz                          |
|                  | Sertleştirilmiş alümina            | 2.6                    | 4.2                      | Mat beyaz                          |
| Zirkonyum silika | Zirkonyum silikat                  | 2.45                   | 4                        | Mat beyaz                          |
|                  | Zirkonyum silika                   | 2.4                    | 3.8                      | Mat beyaz                          |
|                  | Yüksek yoğunluklu zirkonyum silika | 2.8                    | 4.6                      | Parlak beyaz                       |
| Zirkonyum oksit  | Magnezyumlu zirkonyum oksit        | 3.2                    | 5.5                      | Sarı                               |
|                  | Seryumlu zirkonyum oksit           | 3.6-4                  | 6-6.25                   | Kahverengi ve siyah                |
|                  | Yttria zirkonyum oksit             | 3.7                    | 6                        | Mat beyaz/Parlak beyaz/İnci beyazı |
| Çelik            | Standart çelik                     | 4.5                    | 7.6                      | Gümüş                              |
|                  | Krom alaşımlı çelik                | 4.5                    | 7.6                      | Parlak gümüş                       |
|                  | Paslanmaz çelik                    | 4.5                    | 7.6                      | Gümüş                              |
| Diğer            | Tungsten karpit                    | 8.2                    | 15                       | Kömür siyahı                       |

#### 4.4 Kaplama Oranının Tayini İçin Bazı Testler

##### 4.4.1 Aktive Oranı

Bilimsel olarak ise bu test “aktive oranı” olarak adlandırılmaktadır. Belirli bir miktar (5 gr) kaplı kalsit numunesinin 250-300 mL miktardaki suda yüksek hızla karıştırılması sonucunda sudaki yüzen ve batan miktarlar temel alınarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla aktive oranı hesaplanabilmektedir (Sheng vd., 2004) (Eşitlik 4.1):

$$AO (\%) = [M_p / (M_p + M_t)] * 100 \quad (4.1)$$

AO : Aktive oranı (%)

M<sub>p</sub> : Yüzen ürün miktarı (gr)

M<sub>t</sub> : Batan ürün miktarı (gr)

Aktivite indeksi olarak ifade edilen bu oran ürün kalitesi açısından çok önemli bir ölçüt olduğu kabul edilmektedir. Bu ölçüt hali hazırda çeşitli akademik çalışmalarca da desteklemiştir (Wu ve Lu, 2003; Jinghua vd., 2009; Price ve Ansari, 2004; Ding vd., 2007). Sanayide kullanılmakta olan mikronize kaplı kalsit ürünlerinin %100’e yakın aktive oranı değerine sahip olması beklenmektedir. Fotoğraf 4.10’da doğal öğütülmüş mikronize kalsiti mineralinin kaplama öncesi ve kaplama sonrası görüntüsü verilmiştir.



**Fotoğraf 4.9** Kaplama öncesi (sağda) ve sonrası (solda) kalsit tozunun görünümü

##### 4.4.2 Kaplama Oranı

Bu analiz mikronize kalsit tesislerinde belli aralıklarda mikronize kaplı kalsit ürünleri için kaplama kalitesini anlayabilmek adına kontrol amaçlı yapılan testlerdendir. Endüstride kaplanmış kalsit ürününün nemi uzaklaştırıldıktan sonra 400°C’de ısıtılmış kül fırınında 1 saat bekletme sonrası oluşan kütle kaybı, kaplama oranı hesaplanabilmektedir (Eşitlik 4.2).

$$\text{Kaplama oranı (\%)} = [(\text{Toplam kütle kaybı} / \text{Numune miktarı})] \times 100 \quad (4.2)$$

Hesaplama sonucunda kaplama işleminde kullanılan ton başına stearik asit miktarı esas alınarak değerlendirilme yapılmaktadır (Uçurum, 2012).

#### 4.4.3 Adsorpsiyon Miktarı

Solvent (100 mL), asit (farklı konsantrasyonlarda) ve numune (40 g) manyetik karıştırıcıda 6-24 saat karıştırılır. Bu karışım sonrasında santrifüj ayırıcı ile katı ve sıvı bileşenlerine ayrılır. Kullanılan sıvının konsantrasyonu UVS kullanılarak belirlenir. Ayrılan katı numune 12 saat boyunca 105°C’de kurutulmaktadır.

Adsorpsiyon deneyi öncesi ve sonrası asit konsantrasyonundaki değişim kullanılarak adsorbe olan asit miktarı Eşitlik 4.3 ile hesaplanmaktadır (Yang vd., 2009).

$$Q = (C_i - C_e) \cdot V \cdot 1 / G \cdot M \quad (4.3)$$

Q: Adsorpsiyon miktarı (gr/gr)

C<sub>i</sub>: Deney öncesi solventteki asit konsantresi (M)

C<sub>e</sub>: Deney sonrası solventteki asit konsantresi (M)

V: Solvent miktarı (L)

G: Numune ağırlığı (gr)

M: Asit molekül ağırlığı (gr/mol)

Ek olarak yukarıda bahsedilen adsorpsiyon deneyi öncesi ve sonrası asit konsantrasyonundaki değişimler kullanılarak yüzey kaplama derecesi, Eşitlik 4.4 ile hesaplanabilmektedir (Yang vd., 2009).

$$\Theta = (C_i - C_e) \cdot V \cdot a / G \cdot n / S \quad (4.4)$$

$\theta$  : Yüzey kaplama derecesi

a : Asitin kesit alanı (mm<sup>2</sup>)

n : Avagadro sayısı

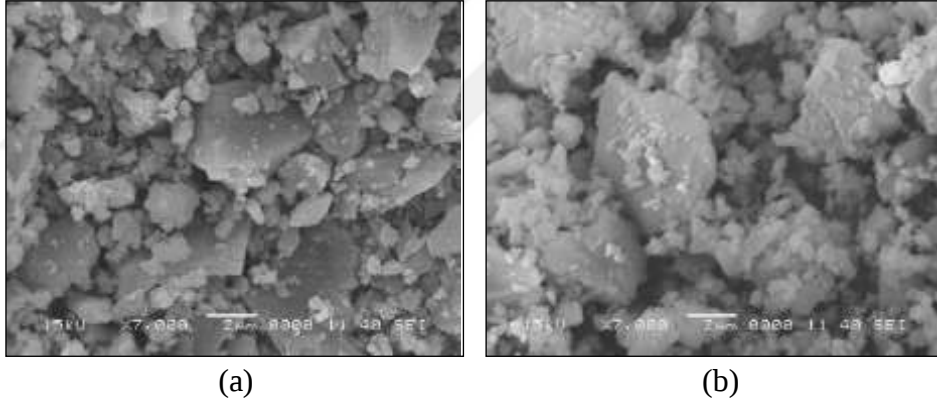
S : Numunenin özgül yüzey alanı (m<sup>2</sup>/gr)

## BÖLÜM V

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatüre bakıldığında; Mihajlovic vd. (2013) titreşimli değirmende kuru ve yaş koşullarda stearik asit ile kalsitin yüzey kaplamasını çalışmış, yaş ve kuru kaplamanın farklı mekanizmalarla gerçekleştiğini, yaş metotta %1.5 ve kuru metotta %3 stearik asit (SA) oranında %100 “aktive oranı”na ulaşıldığı tespit edilmiştir. Kuru kaplamada surfaktan (yüzey gerilimini azaltan madde) iyonlarının kalsit yüzeyine kimyasal olarak daha düşük oranda adsorblandığı ve dolayısıyla daha çok stearik asit konsantrasyonunda çalışıldığı belirtilmiştir.

Jeong vd. (2009) jet değirmende kalsiyum karbonat üzerinde stearik asitle kuru bazda öğütme ve yüzey modifikasyonu çalışmıştır. Bu çalışmada, temas açısı ve adsorpsiyon ölçümler ile yüzey özellikleri belirlenmiş, stearik asitle modifiye edilmiş ürünlerin özellikleri (yoğunluk, porozite, akıcılık, adhezyon gibi) tespit edilmiştir (Fotoğraf 5.1).



**Fotoğraf 5.1.** Kalsiyum karbonatın kaplama öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri (Jeong vd., 2009)

Deepika ve Chen (2014) yörüngesel değirmende kuru koşullarda stearik asit (SA) ile PCC-çöktürülmüş kalsitin yüzey kaplamasını çalışmış, stearik asidin kalsitin yüzey özelliklerini değiştirerek su sevmez hale getirdiğini belirtmiştir. Kaplamanın başarısı Raman spektroskopisi ve SAXS (Küçük açılı x-ışını saçılması) ile yüzey kaplama kalınlığı ölçülerek tespit edilmiştir.

Mekano-kimyasal yüzey modifikasyonu ile kalsiyum karbonatın karıştırılmalı bilyalı değirmende yaş koşullarda çeşitli modifikasyon çalışmaları yapılmıştır (Ding vd., 2007; Uçurum ve Yoğurtcuoğlu, 2010a; Uçurum ve Yoğurtcuoğlu, 2010b; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011). Söz konusu çalışmalarda dodesil sülfat (SDS) (Yang vd., 2009), sodyum

stearat (SDS) (Ding vd., 2007; Uçurum ve Yoğurtcuoğlu, 2010a; Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011) ve sodyum oleat (Wu ve Lu, 2003) kullanılmıştır. Wu ve Lu (2003) tarafından karıştırmalı değirmende kalsiyum karbonatın aşılama yöntemi ile yüzey modifikasyonu kuru olarak gerçekleştirmiştir.

Uçurum ve Malgır (2017) tarafından  $d_{50}=2.45$  µm olan mikronize kalsit kullanılarak yapılan kalsit kaplama çalışmalarında beş farklı stearik asit tipinin kaplı kalsitte önemli bir gösterge olan aktive oranı ile birlikte kaplama oranı, renk parametreleri ve tap yoğunluklar kullanılarak dik karıştırmalı bilyeli değirmende karşılaştırmalı deneysel çalışmaları yapılmıştır.

Literatür incelendiğinde pek çok araştırmacı tarafından kalsitin kaplanması üzerine farklı kimyasallar ve yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalar Çizelge 5.1’de toplu olarak verilmiştir.

**Çizelge 5.1. Kalsitin ( $\text{CaCO}_3$ ) yüzey modifikasyonu çalışmaları**

| Yöntem                        | Kuru/Yaş    | Kimyasal                            | Karakterizasyon                                                           | Yazarlar                     |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Ultrasonik kavitasyon         | Yaş         | Sodyum dodesil sülfat, aseton, TEVS | FTIR, TEM                                                                 | Shimpi vd., 2015             |
| Yörüngesel değirmen           | Yaş         | Stearik asit                        | XRD, TGA, TEM, Zetasizer, Gonyometre, X-ray (SAXS), Raman Spek.           | Deepika ve Chen, 2014        |
| Karıştırmalı bilyalı değirmen | Yaş         | Stearik asit                        | FTIR, Temas açısı ölçümü, tane boyutu                                     | Ding vd., 2013               |
| Yörüngesel değirmen           | Kuru ve yaş | Stearik asit                        | FTIR, TGA, yağ emme analizi, su emme analizi, ıslanabilirlik analizi, SEM | Selim vd., 2013              |
| Titreşimli değirmen           | Kuru ve yaş | Stearik asit                        | TGA, DTA                                                                  | Mihajlovic vd., 2013         |
| Karıştırmalı bilyalı değirmen | Yaş         | Stearik asit                        | DTA, XRPD, Polarizan mikroskopu                                           | Mihajlovic vd., 2009         |
| Karıştırmalı bilyalı değirmen | Yaş         | Sodyum stearat                      | FTIR, XPS                                                                 | Ding vd., 2007               |
| Karıştırmalı bilyalı değirmen | Kuru        | Benzen, Styrene, Benzil peroksit    | FTIR, SEM, XPS, TGA, SACP3                                                | Wu ve Lu, 2003               |
| Karıştırmalı bilyalı değirmen | Yaş         | Sodyum oleat                        | FTIR, TGA, DTA                                                            | Yoğurtcuoğlu ve Uçurum, 2011 |

Yoğurtçuoğlu ve Uçurum (2011), dik karıştırılmalı yağ bilyeli değirmende sodyum oleat kullanarak beş çalışma parametresinin etkisi istatistikî olarak konmuştur. Deneylerde  $d_{10}=1.71\mu\text{m}$ ,  $d_{50}=3.58\mu\text{m}$  ve  $d_{90}=7.70\mu\text{m}$  ve özgül yüzey alanı  $0.972\text{ m}^2/\text{g}$  olan mikronize kalsit kullanılmıştır. Karıştırılmalı bilyeli değirmende pülpin kendi pH'ında, %50 pülp katı oranında, %30'u 1-1.2 mm, %40'ı 1.8-2 mm ve %30'u 2.8-4 mm bilye boyut dağılımı oranlarında, %1.008 reaktif miktarı, 6.5 m/s karıştırma hızı, 11.30 dk karıştırma süresi, %22.7 kalsit/bilye oranı, %33.3 bilye doluluk oranı ile yapılan yüzey modifikasyonu sonrası mikronize kalsitin aktive oranı %0'dan %99.9'lara çıkartılmıştır. Ayrıca mikronize kalsitin inceliği daha aşağı seviyelere çekilerek özgül yüzey alanı  $2.59\text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükseltilmiştir. Sodyum oleat ile modifiye edilmiş kalsit numunesi üzerinde de FT-IR, TG ve DTA analizleri yapılmıştır.

Mihajlovic vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada toplam yüzey alanı  $4.8\text{ m}^2/\text{g}$  olan kalsit numunesinin yüzey modifikasyonu çalışmalarını stearik asit kullanarak yapmışlardır. Çalışılan bütün stearik asit oranlarından elde edilen deney ürünleri üzerinde TGA, DTA, SEM gibi analizler yapılarak ürünler incelenmiştir. Önerilen proseste kalsit kaplama için %1.5-2 arasında stearik asidin yeterli olacağı sonucuna varmışlardır.

Hao vd. (2007) tarafından mekano-kimyasal yüzey modifikasyonu ile kalsiyum karbonatın yağ karıştırılmalı değirmende cam bilyeler kullanılarak modifikasyon çalışmaları yapmışlardır. Çalışmaların sonuçlarını değerlendirmek üzere IR spektrası, X-ışını foto elektron spektroskopisi ile incelemeler yapmışlardır. Ayrıca elde edilen modifiye ürün bir polimer üretiminde de kullanılarak sonuçları irdelenmiştir.

Sekulic vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada belirli oranlarda stearik asit kullanılarak kalsitin modifikasyonunu araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu termal analiz (DTA, TGA), polarize mikroskop, IR analizi ve yüzdürme testleri kullanılarak yapılmıştır.

Razaei vd. (2006a), üç farklı yağ asidi ile kalsitin yüzey modifikasyonunda sülfat iyonlarının etkisini araştırmışlardır. Daha sonra, yağ asidi çeşitlerinin adsorpsiyon değerleri incelenmiş, deney sonuçlarının değerlendirilmesinde TGA analizinden faydalanılmıştır.

Razaei vd. (2006b), dört farklı yağ asidi kullanarak mika ve kalsit numuneleri üzerinde modifikasyon deneyleri yapmışlardır. Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde Termogravimetrik analizlerden (TGA) yararlanılmıştır.

Wu ve Lu (2003),  $d_{50}=7.01$  mikron tane iriliğinde kalsiyum karbonat numunesi karıştırmalı bilyeli değirmende zirkon bilyeler kullanılarak aşılama yöntemi ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmişlerdir. Ürünlerin değerlendirilmesinde FT-IR, SEM ve XRF analizlerinden yararlanılmıştır.



## BÖLÜM VI

### MATERYAL VE METOT

#### 6.1 Materyal

Öğütme+kaplama testlerinde kullanılan mikronize kalsit örnekleri (3 adet) Niğde bölgesinde bulunan Anadolu Mikronize Madencilik A.Ş. firmasından 10'ar kg temin edilerek Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarına getirilmiştir. Numuneler üzerinde yapılan kimyasal karakterizasyon çalışmaları ve kalsitin fiziksel ve renk özellikleri sırasıyla Çizelge 6.1, 6.2 ve 6.3'te belirtilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Kalsitin kimyasal bileşimi

| İçerik                         | Oran (%) |
|--------------------------------|----------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 99.5     |
| MgCO <sub>3</sub>              | 0.2      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.01     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.01     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.02     |

**Çizelge 6.2.** Mikronize kalsit numunelerinin fiziksel özellikleri

|          | Gerçek<br>yoğunluk<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Mohs<br>sertliği | d <sub>50</sub><br>(µm) | d <sub>97</sub><br>(µm) | Özgül yüzey<br>alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|----------|--------------------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|
| KALSİT01 | 2700                                       | 3                | 2.856                   | 10.20                   | 3.53                                        |
| KALSİT02 | 2700                                       | 3                | 5.576                   | 27.59                   | 2.71                                        |
| KALSİT03 | 2700                                       | 3                | 6.017                   | 33.40                   | 2.48                                        |

**Çizelge 6.3.** Mikronize kalsit numunelerinin renk özellikleri

|               | C/2 Ry<br>Parlaklık | Beyazlık | Sarılık | L*    | a*    | b*   |
|---------------|---------------------|----------|---------|-------|-------|------|
| KAPLIKALSİT01 | 96.47               | 93.65    | 1.18    | 98.62 | -0.02 | 0.64 |
| KAPLIKALSİT02 | 95.47               | 91.27    | 1.80    | 98.22 | 0.02  | 0.95 |
| KAPLIKALSİT03 | 95.07               | 90.04    | 2.16    | 98.06 | 0.04  | 1.14 |

Kaplama testlerinde kullanılan stearik asidin özellikleri Çizelge 6.4'te; öğütme sıvısı ve öğütücü ortam bilyaların özellikleri ise sırası ile Çizelge 6.5 ve 6.6'da verilmiştir.

**Çizelge 6.4. Stearik asidin özellikleri (Mihajlovic vd., 2013)**

|                            |                                            |
|----------------------------|--------------------------------------------|
| Formülü                    | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ |
| Molekül ağırlığı, g/mol    | 284.47                                     |
| Yoğunluğu, g/ml            | 0.847                                      |
| Ayrışma sabiti, pKa        | 5.7                                        |
| Suda çözünürlüğü, g/100 ml | 0.034 (25°C)<br>0.1 (37°C)                 |

**Çizelge 6.5. Öğütme sıvısının fiziksel özellikleri**

|                         | Grup   | Kimyasal formül                      | Yoğunluk (g/m <sup>3</sup> ) | Molekül ağırlığı (g/mol) | Viskozite (cP) |
|-------------------------|--------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------|
| Trietanolamin (TEA)     | Amin   | $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ | 1.12                         | 149.19                   | 921.0          |
| Monoetilen glikol (MEG) | Glikol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$     | 1.13                         | 62.07                    | 16.9           |
| Gliserin (G)            | Alkol  | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$     | 1.26                         | 92.09                    | 950.0          |

**Çizelge 6.6. Öğütücü ortam bilyanın fiziksel özellikleri**

| Bileşim                                            | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Sertlik  |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%95)+ $\text{SiO}_2$ (%5) | 3.6                           | >1200 HV |

Deneylerde 3 farklı öğütme sıvısı karışımları (%70 MEG+%15 TEA+%15 G) kullanılmıştır. Diğer yandan, öğütme+kaplama deneylerindeki test şartları Çizelge 6.7'de verilmektedir.

**Çizelge 6.7. Deneysel şartlar**

|                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| Değirmen tipi         | Karıştırmalı bilyalı değirmen |
| Değirmen kapasitesi   | 1200 ml                       |
| Değirmen malzemesi    | Çelik                         |
| Şaft malzemesi        | Paslanmaz çelik               |
| Bilya malzemesi       | $\text{Al}_2\text{O}_3$       |
| Bilya yoğunluğu       | 3600 kg/m <sup>3</sup>        |
| Bilya çapı            | 3-4 mm                        |
| Bilya miktarı         | 800 g                         |
| Kalsit miktarı        | 200 g                         |
| Karıştırma hızı       | 1000 dev/dak (şaft)           |
| Öğütme+kaplama süresi | 10 dak                        |

## 6.2 Metot

### 6.2.1 Kaplamada kullanılan değirmen

Öğütme+kaplama deneyleri yerli olarak imal edilen dikey tip karıştırılmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 6.1). Numuneler belirlenen oranlarda (bilya/malzeme oranı: 8:1) değirmen haznesine beslenerek kaplama deneyleri gerçekleştirilir. Her deney sonrası öğütücü ortam ve malzeme değirmenden uzaklaştırılarak elek ile ürünlerden ayrılır.



**Fotoğraf 6.1.** Karıştırılmalı bilyalı değirmen (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendislik Fakültesi Anabilim Dalı)

Değirmenin teknik özellikleri Çizelge 6.8’de verilmektedir.

**Çizelge 6.8.** Değirmenin teknik özellikleri

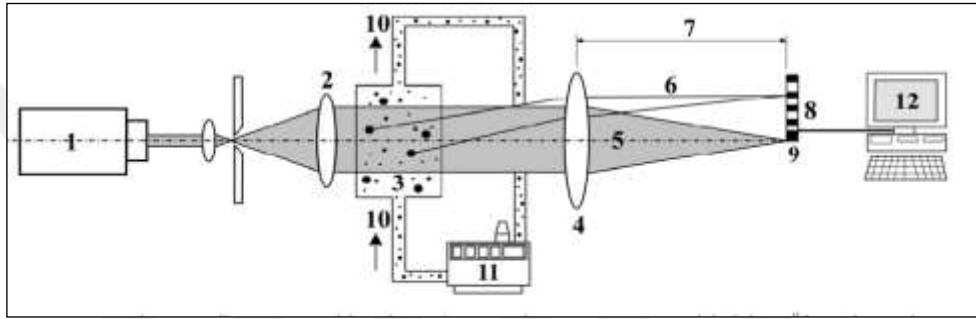
|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| Motor gücü              | 3 kW         |
| Motor devri (max)       | 3000 dev/dak |
| Tank hacmi (şaft hariç) | 1.35 l       |
| Tank hacmi (şaft dahil) | 1.2 l        |
| Şaft tipi               | pin          |
| Şaft (disk) çapı        | 8.5 cm       |
| Pin sayısı              | 5            |

### 6.2.2. Tane boyut dağılımı ölçümü

Yaş Lazer Difraktometre yöntemiyle çalışan tane boyutu ölçüm cihazı Malvern 2000 Ver. 2.00 ile Hydro 2000 MU (Malvern Co., Ltd. UK) besleme malı ve öğütülmüş ürünlerin partikül boyut ve özgül yüzey alanı analizinde kullanılmıştır (Fotoğraf 6.2 ve Şekil 6.1)



**Fotoğraf 6.2.** Malvern MasterSizer 2000 tane boyu ölçüm cihazı (Niğde Anadolu Mikronize Kalsit A.Ş.)



1. Lazer kaynağı 2. Işın genişletici 3. Ölçüm hücresi 4. Fourier merceği 5. Herhangi bir taneye çarpmayan ışın demeti 6. Aynı büyüklükteki tanelere çarparak kırılan ışınlar 7. Merceğin odak uzaklığı 8. Çok elemanlı dedektör 9. Merkezi dedektör 10. Süspansiyonun akış yönü 11. Örnek hazırlama ünitesi 12. Bilgisayar

**Şekil 6.1.** Lazer kırınım cihazının genel kurulumu

Özgül yüzey alanı (SSA) ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) aşağıdaki Eşitlik 6.1’de:

$$\text{SSA} = 6 / [\rho_s * d_{(3,2)}] \quad (6.1)$$

Burada,  $\rho_s$ , kalsitin özgül ağırlığı ( $\text{t}/\text{m}^3$ );  $d_{(3,2)}$  Malvern MasterSizer ile belirlenen yüzey-hacim çapı Eşitlik 6.2’de verilmiştir:

$$d_{(3,2)} = \frac{\sum x_k dk^3}{\sum x_k dk^2} \quad (6.2)$$

Burada,  $x_k$ , belirlenen boyutun sayı değeri  $d_k(\%)$ ,  $d_k$ , belirlenen bölümün ortalama boyutu ( $\mu\text{m}$ ).

Numunenin boyutlandırılması amacıyla numuneyi hazırlama esnasında dağıtıcı kimyasal (dispersan(t) katkı) kullanılmıştır. Her bir deney üç kez tekrar edilmiş ve rapor edilen değerler ortalama değerler olarak alınmıştır.

### 6.2.3 Beyazlık ölçümü

Öğütülmüş mikronize kalsit numuneleri Datacolor ELREPHO cihazında tek tek ölçülmüştür. Tane boyutuna bağlı olarak farklı renk parametreleri çıktısı alınmıştır (Fotoğraf 6.3). Cihaza uygun numune kabına belirli miktar örnek doldurulur. Numune kabının üzerinden örnek, kare şeklinde kestirilmiş cam blok ile düzleştirilerek pürüzsüz bir yüzey oluşturulur. Numune kabı cihaza yerleştirilir. Program üzerindeki NEW Std butonuna tıklanarak test yapılacak örnek ile ilgili bilgiler girilir. Daha sonra ölçüm gerçekleştirilir.

Cihazın vermiş olduğu değerlerin açılımı aşağıdaki gibidir:

WI: Whiteness Index (Beyazlık değeri)

YI: Yellowness Index (Sarılık değeri)

L\*: Lightness (Parlaklık değeri)

a\*: + kırmızılık / - yeşillik değeri

b\*: + mavilik / - sarılık değeri



**Fotoğraf 6.3.** Datacolor ELREPHO beyazlık ölçüm cihazı (Niğde Anadolu Mikronize Kalsit A.Ş.)

### 6.2.4 Kaplama oranı

Bu analiz 400°C’de ısıtılmış kül fırınında (Fotoğraf 6.4) 1 saat bırakıldıktan sonra kütle kaybı olarak hesaplanabilmektedir (Eşitlik 6.3):

$$\text{Kaplama oranı (\%)} = [(\text{Toplam kütle kaybı} / \text{Numune miktarı})] \times 100 \quad (6.3)$$

Hesaplama sonucunda kaplama işleminde kullanılan ton başına stearik asit miktarı esas alınarak değerlendirilme yapılmaktadır (Uçurum, 2012).



**Fotoğraf 6.4.** Testlerde kullanılan kül fırını (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendislik Fakültesi Anabilim Dalı)

#### 6.2.5 Kompound üretimi

Kaplı ürünler üzerinde yapılan kompaund üretimleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Araştırma Merkezindeki Nanokompozit laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bunun için yerli üretim çift burgulu ekstrüder kullanılmıştır (Fotoğraf 6.5). 18 mm çift burgulu 44 L/D kovan yapısına sahip olan ekstrüderde %50 kalsit dolgulu düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) içeren kompaundlar üretilmiş (%50 kalsit+%50 LDPE), granülatör yardımı ile granüller halinde kesilmiştir.



**Fotoğraf 6.5.** Çift burgulu ekstrüder (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar)

### 6.2.6 Mikro-tomografi testi

Tomografilerin çekimi Bruker marka mikro tomografi cihazı ile yapılmıştır (Fotoğraf 6.6). Görüntülerin elde edilmesi sırasında granüller tomografi cihazı içerisinde 0.4 derecelik açı ile döndürülmüş her açıda görüntü alınmıştır. Elde edilen görüntülerin çözünürlükleri 1  $\mu\text{m}$  dir. Polikromatik x-ışınından kaynaklanan defektlerin önüne geçmek adına kaynağın önüne 0.5 mm kalınlığında alüminyum filtre takılmıştır. Her bir granülün tomografi çekimi yaklaşık 4 saat sürmektedir.



**Fotoğraf 6.6.** Bruker marka mikro tomografi cihazı (URL-17)

Görüntülerden anlaşılan farklılığın sayısal olarak ifade edilebilmesi için kantitatif bir yöntem geliştirilmiştir. Yapısal analiz yöntemi ile dispersiyon hakkında bir değer elde edilmeye çalışılmıştır.

Yapısal analizler sıklıkla trabeküler kemik çalışmalarında kullanılan analizlerdir. Bu nedenle CTAn yazılımı terimlerin kemik ve doku çalışmalarında kullanılan terimler ve bilimsel terimler olarak kullanılabilmesine olanak vermektedir. Yazılımın Tercihler (Preferences) kısmında Genel (General) sekmesinde isimlendirmeler (Nomenclature) American Society for Bone and Mineral Research'e uygun kemik terimleri veya genel bilimsel terimler şeklinde seçilebilmektedir.

Yapısal Model İndeksi (YMI) 3D yapı içerisinde çubuk veya plaka şeklinde yapıların varlığını ortaya koymaya yarayan bir indekstir. İdeal bir plaka "0" YMI değerine sahipken, silindir "3", küre "4" YMI değerlerine sahiptir. YMI değerleri eğer küresel bir katkı malzemesi kullanılıyorsa küre şeklindeki mikro partiküllerin kompaund içindeki bolluğu hakkında bilgi verebileceğinden önemlidir. Topaklanma olmadan küresel mikro-partiküllerin kompaund içinde bağımsız dağılımları "4" değerine yakın YMI değerleri sunacağından dispersiyon hakkında da bilgi verebilecektir. Wollastonit, cam elyafı gibi

lifsi veya çubuksu katkıların varlığı yine YMI değeriyle ortaya konulabilmektedir (Ersoy, 2016).

Yapısal Kalınlık (YK) 3D kalınlığı belirten bir değer sunmaktadır. İlk önce her bir yapının medyal eksenlerini tanımlayan "iskeletleştirme-skeletonisation" algoritması uygulanmakta, daha sonra eksen boyunca yer alan her vokselde "küre-yerleştirme/sphere-fitting" lokal kalınlık ölçümü yapılmaktadır. Kemik çalışmalarında "Trabeküler Kalınlık-Trabecular Thickness" olarak hesaplanan bu değer, genel bilimsel adlandırmada Yapısal Kalınlık olarak CTAn yardımı ile ölçülmektedir. Yapısal Boşluk-Structure Separation (YP) VOI içerisinde eşikleme sonrası elde edilen siyah/beyaz görüntüdeki boşlukların (siyah) kalınlığıdır.

Yazılım tarafından ölçümü aynı Yapısal Kalınlık gibi ölçülür sadece solid vokseller yerine boşluk ölçülmektedir. Kemik çalışmalarında bu değer Trabeküler Boşluk-Trabecular Separation olarak adlandırılır. Yapısal Doğrusal Yoğunluk-Structure Linear Density (YDY) terimi kemik çalışmalarında çok önemli bir terim olan Trabeküler Sayıya (Trabecular Number) denk gelmektedir. Elde edilen değer VOI boyunca rastgele seçilmiş bir yol üzerinde her bir birim uzunlukta yapı üzerinde aykırılıkların sayısıdır. Alternatif olarak bu değer aşağıdaki formülle de ortaya koyulabilir (Bruker, 2019) (Eşitlik 4):

$$YDY=1/(YK+YP) \quad (4)$$

Çalışma sonunca YDY değerlerinin kötü dispersiyon için düşük değerleri iyi dispersiyon için daha yüksek değerler sunduğu görülmüştür. Topaklanma ve minerallerin agrega oluşturması muhtemelen Yapısal Kalınlık (YK) değerlerini artırmış, yukarıdaki formülde ters ilişkisi nedeniyle artan YK düşük YDY değerlerine neden olmuştur. Yine topaklanma ve homojen dağılamamanın etkisi ile mineral tanecikleri arasında farklı aralıklar meydana gelmiş, belli bölgelerde biriken taneler arasındaki daha yüksek aralık değerleri Yapısal Boşluk (YB) değerinin de yükselmesine neden olmuştur. Yüksek YB değerleri yine formüldeki ters ilişki nedeniyle düşük YDY değerlerine neden olmuştur.

Kalitatif olarak da tanımlanabilen iyi ve kötü dispersiyon YDY değeri ile kantitatif hale getirilmeye çalışılmıştır. İyi dispersiyona sahip olan mineraller içeren kompaundda hesaplanan YDY değerleri 0.001 değerlerine yakınken, kötü disperse olmuş mineral içeren kompaundlarda bu değer 0.0002'ye yakın ölçülmüştür.

### 6.2.7 SEM görüntü analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeye odaklanmış bir elektron demeti ile yüzeyi tarayarak, malzeme içindeki elementel içeriği nitel ve nicel olarak tespit edebilmektedir. Deneysel çalışmalarda; Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yer alan ve 150000 kat büyütme yapabilen Zeiss/Evo 40, EDAX Ametek modeli SEM cihazı kullanılmıştır.



**Fotoğraf 6.7.** SEM görüntüleme cihazı (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı)

## BÖLÜM VII

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 7.1 Kaplı kalsit üretimi

Tane boyutları birbirinden farklı 3 adet öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat (micronize kalsit) numuneleriyle laboratuvar tipi dikey karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütme ve yüzey kaplama işlemleri (kaplama) yapılmıştır (Fotoğraf 7.1). Her bir deneyden sonra bilyalar ve öğütülmüş/kaplanmış malzemeler değirmenden uzaklaştırılarak elek ile birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan kaplanmış kalsitte Malvern Mastersizer 2000 cihazında yapılan testler sonucunda tane boyutlarında ve özgül yüzey alanlarında değişimler olduğu gözlenmiştir (Çizelge 7.1). Birçok yapılan deneyler neticesinde taneler incelidikçe stearik asit kullanımının da arttığı gözlenmiştir.



**Fotoğraf 7.1.** Değirmende yapılan kaplama çalışmalarından görünüm

**Çizelge 7.1.** Yüzeyi stearik asitle kaplanan mikronize kalsitin fiziksel özellikleri

|               | Gerçek<br>Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> ) | Mohs<br>sertliği | $d_{50}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $d_{97}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Özgül yüzey<br>alanı (m <sup>2</sup> /g) |
|---------------|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| KAPLIKALSİT01 | 2700                                    | 3                | 2.091                         | 10.17                         | 4.47                                     |
| KAPLIKALSİT02 | 2700                                    | 3                | 2.400                         | 17.81                         | 4.11                                     |
| KAPLIKALSİT03 | 2700                                    | 3                | 2.763                         | 15.46                         | 3.69                                     |

Buna göre, kaplama öncesi KALSİT01 numunesinin ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) 2.856  $\mu\text{m}$  iken 10 dakikalık öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) ise 2.091  $\mu\text{m}$ 'ye gerilemiştir. Bu ise, incelik olarak %27'lik bir artış anlamına

gelmektedir. Yine aynı numune için özgül yüzey alanında ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) %21'lik bir artış elde edilmiştir.

Öte yandan, kaplama öncesi KALSİT02 numunesinin ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) 5.576  $\mu\text{m}$  iken 10 dakikalık öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) ise 2.400  $\mu\text{m}$ 'ye gerilemiştir. Bu ise ürün inceliğinde %57'lik bir artış anlamına gelmektedir. Yine aynı numune için özgül yüzey alanında ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) %34'lük bir artış elde edilmiştir.

Ayrıca, kaplama öncesi KALSİT03 numunesinin ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) 6.017  $\mu\text{m}$  iken 10 dakikalık öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) ise 2.763  $\mu\text{m}$ 'ye gerilemiştir. Bu incelik olarak %54'lük bir artış anlamına gelmektedir. Yine aynı numune için özgül yüzey alanında ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) %32'lik bir artış elde edilmiştir.

Kalsitin yüzey kaplamasına bağlı olarak renk parametrelerinde de Datacolor Elrepho cihazında yapılan testler neticesinde doğal öğütülmüş mikronize kalsit numunesine nazaran farklılıklar olduğu görülmüştür. Stearik asit kullanımı ve değirmende öğütme etkisiyle renk değerlerinde (parlaklık, beyazlık vb.) azalmalar olmuştur (Çizelge 7.2).

**Çizelge 7.2.** Yüzey kaplaması (modifikasyonu) yapılmış mikronize kalsitin renk özellikleri

|               | C/2 Ry<br>Parlaklık | Beyazlık | Sarıklık | L*    | a*    | b*   |
|---------------|---------------------|----------|----------|-------|-------|------|
| KAPLIKALSİT01 | 96.06               | 93.78    | 0.95     | 98.46 | -0.03 | 0.52 |
| KAPLIKALSİT02 | 93.93               | 92.49    | 0.57     | 97.60 | -0.05 | 0.33 |
| KAPLIKALSİT03 | 94.61               | 91.07    | 1.49     | 97.88 | -0.01 | 0.80 |

Buna göre, kaplama öncesi KALSİT01 numunesinin C/2 Ry Parlaklık değeri 96.47 iken öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası bu değer 96.06 olmuştur. Bu durum kaplama sonrası parlaklık değerinde herhangi bir değişiklik olmadığı anlamına gelmektedir. Beyazlık değerleride de değişiklik gözlenmemiş üstelik sarılık değerinde bir miktar iyileşme bile olmuştur.

Öte yandan, kaplama öncesi KALSİT02 numunesinin C/2 Ry Parlaklık değeri 95.47 iken öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası bu değer 93.93 olmuştur.

Bu durum kaplama sonrası parlaklık değerinde %1.6'lık bir değişim (azalma) olduğu anlamına gelmektedir. Beyazlık değerlerinde de bir miktar iyileşme gözlenmiş ve ayrıca sarılık değerinde 1.80 değerinden 0.57 değerine gerileme olmuştur. Ayrıca, kaplama öncesi KALSİT02 numunesinin C/2 Ry Parlaklık değeri 95.07 iken öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası bu değer 94.61 olmuştur. Bu durum kaplama sonrası parlaklık değerinde %0.5'lik bir değişim (azalma) olduğu anlamına gelmektedir. Beyazlık değerlerinde de bir miktar iyileşme gözlenmiş ve ayrıca sarılık değerinde 2.16 değerinden 1.49 değerine gerileme olmuştur.

Yapılan işlemler sonucunda elde edilen kaplı kalsite bardak testi de uygulanmıştır. Bir miktar kaplı kalsit su dolu bardağa (yaklaşık 200 ml su ile dolu beher) atılarak hızlı bir biçimde çalkalanmış ve sudaki bulanıklık ve batan miktar gözlenmiştir (Fotoğraf 7.2). Aktive oranı olarak da adlandırılan bu yöntem neticesinde kaplama kalitesi ile ilgili yorumlamalar yapılmıştır.



**Fotoğraf 7.2.** Kaplı kalsite uygulanan bardak testi sonucu

Son olarak da kül fırınında testler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar (Çizelge 7.3) daha öncesinde de açıklandığı üzere ton başına stearik asit kullanımı esas alınır. Kaplama oranları belirlenmiştir.

**Çizelge 7.3.** Kaplı kalsitin kül fırın testi sonucu

|               | Kül fırın sıcaklığı<br>(°C) | Kullanılan kalsit miktarı<br>(gr) | Kaplama oranı<br>(%) |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| KAPLIKALSİT01 | 400                         | 1                                 | 0.88                 |
| KAPLIKALSİT02 | 400                         | 1                                 | 0.80                 |
| KAPLIKALSİT03 | 400                         | 1                                 | 0,67                 |

Buna göre, kaplama sonrası KALSİT01 numunesinin %0.88'lik bir oranda kaplandığı anlaşılmaktadır. Başlangıçta %1'lik bir kaplama kimyasalı ilave edilmiş ve yüzey modifikasyonu sonrası %88'lik bir kaplanma oranına ulaşılmıştır.

Buna göre, kaplama sonrası KALSİT02 numunesinin %0.80'lik bir oranda kaplandığı anlaşılmaktadır. Başlangıçta %1'lik bir kaplama kimyasalı ilave edilmiş ve yüzey modifikasyonu sonrası %80'lik bir kaplanma oranına ulaşılmıştır.

Buna göre, kaplama sonrası KALSİT03 numunesinin %0.67'lik bir oranda kaplandığı anlaşılmaktadır. Başlangıçta %1'lik bir kaplama kimyasalı ilave edilmiş ve yüzey modifikasyonu sonrası %67'lik bir kaplanma oranına ulaşılmıştır. KALSİT03 numunesinin kaplama sonrası gerek tane iriliğinin diğer örneklerle göre daha fazla gerekse yüzey alanının görece daha düşük olması kaplama veriminde de düşük oran elde edilmesine sebep olmuştur.

Daha sonra, kaplanan kalsit numuneleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan laboratuvar tipi çift burgulu ekstrüder ile plastik kompaund haline getirilmiştir. Sonuçta plastik granüller elde edilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıdaki bölümde verilmiştir.

## **7.2 Kompound üretimi**

Kompaund üretim aşamasında Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE) ile belirli oranlarda (%50) kaplı kalsit çift burgulu ekstrüdere beslenmiş ve granül ürünler elde edilmiştir. Bu aşamada ekstrüder (Fotoğraf 7.3) kafasından çıkan ürün 20°C'lik soğutma banyosundan geçirilerek peletleyicide pelet (granül) haline getirilmiştir.

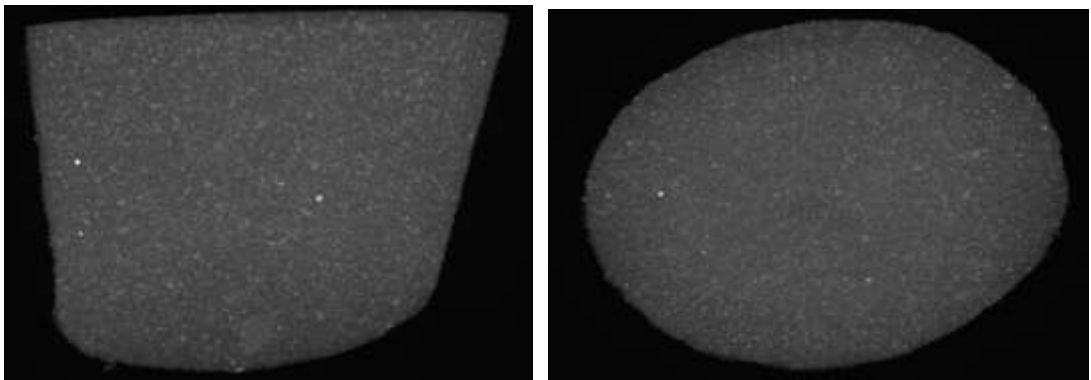


**Fotoğraf 7.3.** Ekstrüderde kompaund üretiminden görünüm

### 7.3 Tomografi görüntüleme

Çalışma kapsamında çift burgulu ekstrüder kullanılarak %50 oranlarında kalsit içeren 3 adet kompaund üretimi yapılmış, kompaundların tomografi yardımı ile elde edilen çok sayıda görüntüsünden üç boyutlu modelleri oluşturulmuş ve polimer içerisindeki kalsitin baskın biçimde görülebilmesi için Maximum Intensity Projection (MIP) uygulanmıştır.

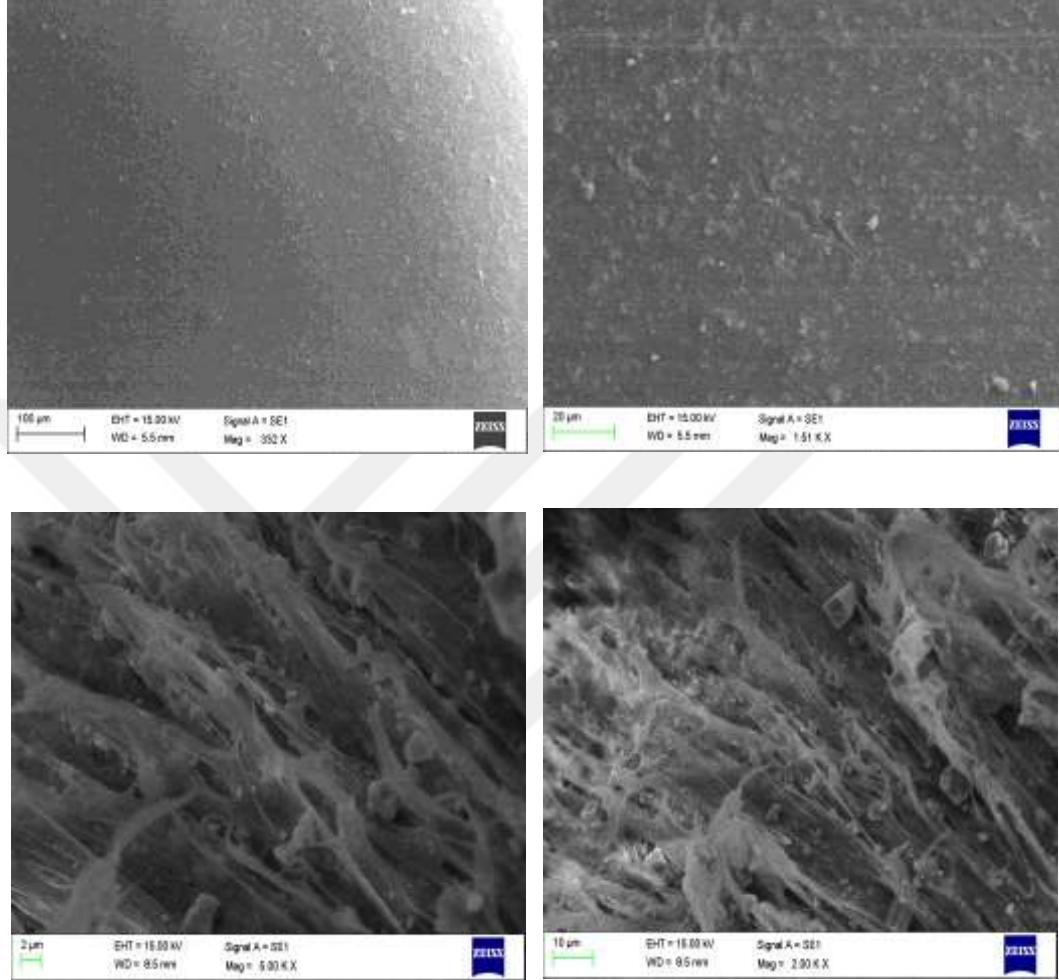
Laboratuvar ölçekte karıştırmalı bilyalı değirmen ile kaplanan KAPLIKALSİT01 örneğiyle yapılan %50 dolgulu kompaundda ( $\sim$ %9 kaplama oranı) saçılımın iyi sağlandığı, kalsitin polimer içerisinde iyi dağıldığı, topaklanmanın çok az olduğu kalsit içermeyen polimer kısımlarının yer almadığı görülmüştür (Fotoğraf 7.4).



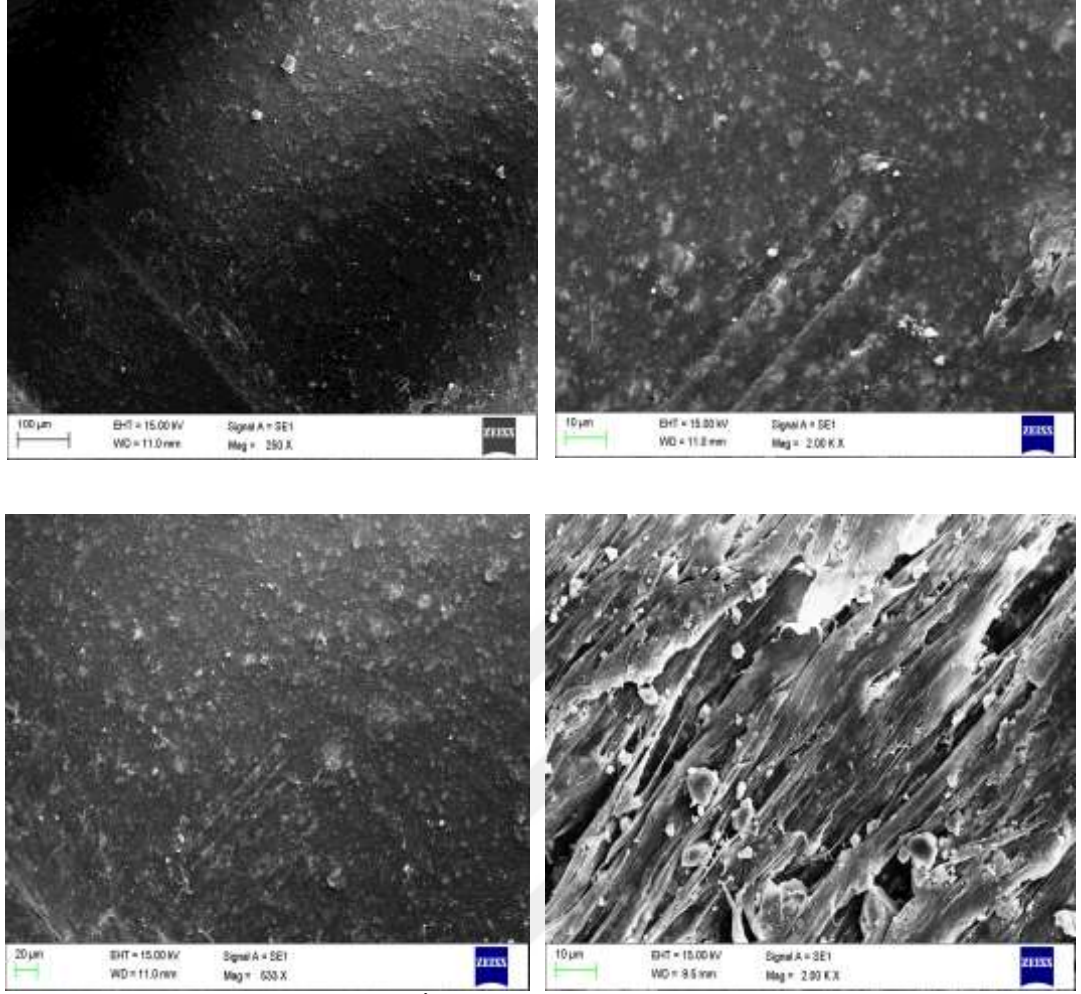
**Fotoğraf 7.4.** KAPLIKALSİT01 ile yapılan kompaundun mikrotomografi görüntüsü

#### 7.4 SEM görüntü analizi

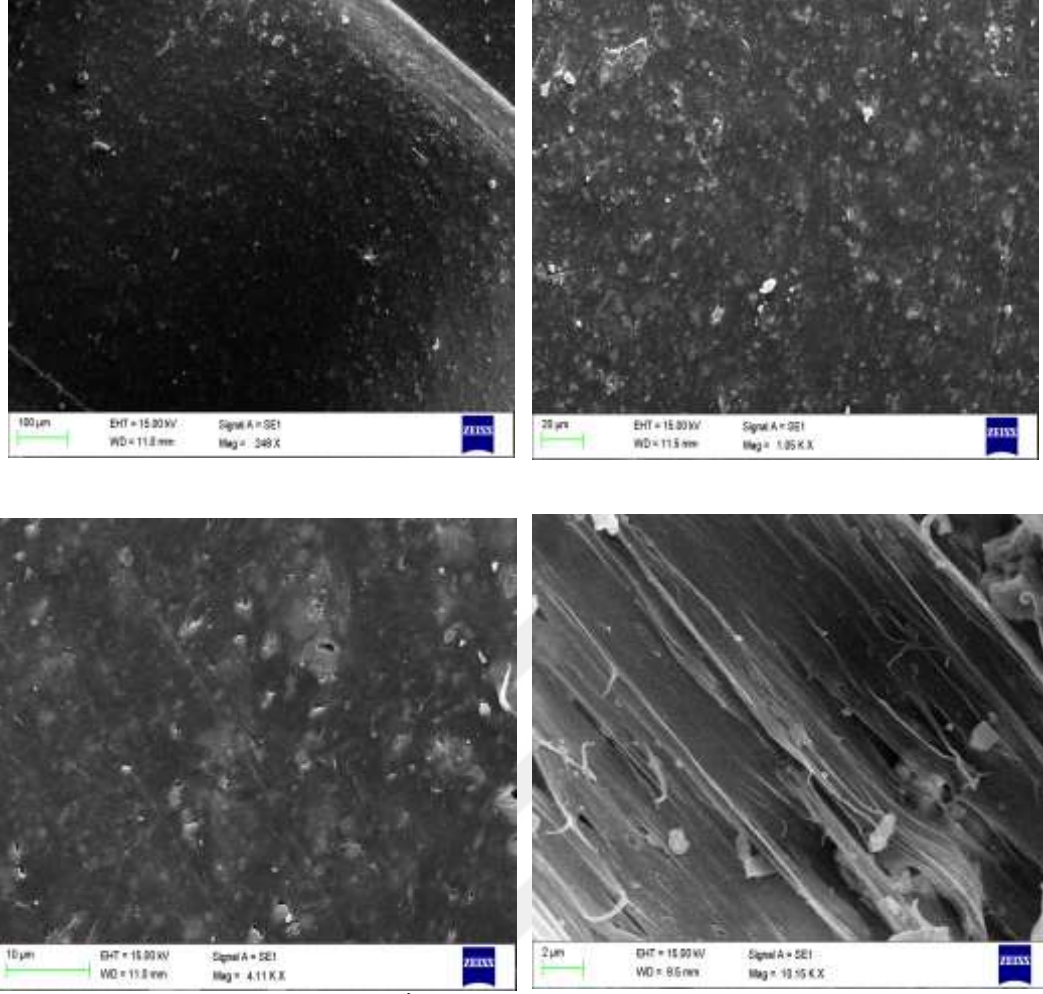
Kaplı kalsit ürünlerle yapılan kompaundların SEM görüntüleri Fotoğraf 7.5, 7.6 ve 7.7.'de verilmiştir.



**Fotoğraf 7.5.** KAPLIKALSİT01 ile yapılan kompaundun SEM görüntüleri (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı)



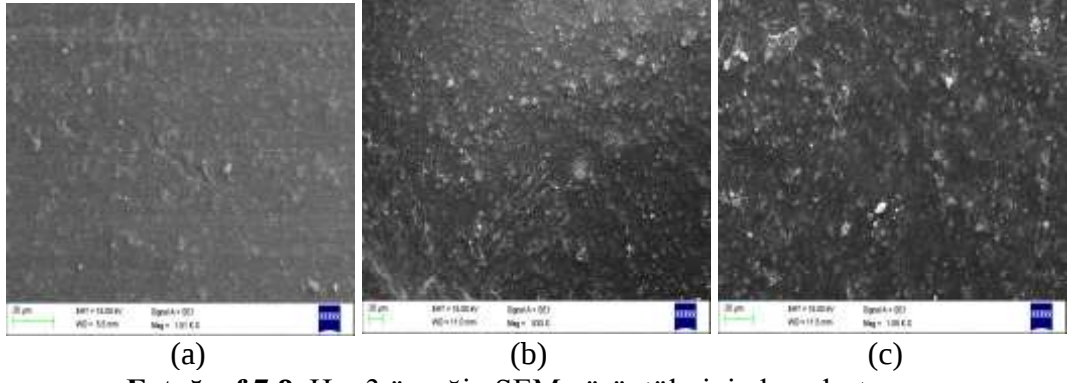
**Fotoğraf 7.6.** KAPLIKALSİT02 ile yapılan kompaundun SEM görüntüleri  
(Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı)



**Fotoğraf 7.7.** KAPLIKALSİT03 ile yapılan kompaundun SEM görüntüleri (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı)

Her 3 örneğin (KAPLIKALSİT01, 02 ve 03) SEM görüntülerinin karşılaştırması Fotoğraf 7.8’de verilmiştir. Ortalama tane boyutu ( $d_{50}$ ) 2.1 mikron ve  $d_{97}$  değeri 10.2 mikron olan KAPLIKALSİT01 numunesi ile yapılan kompaundun yer yer aglomeratlar içerse de diğerlerine kıyasla daha iyi dağıldığı görülmektedir (Fotoğraf 7.8a).

Ortalama tane boyutu ( $d_{50}$ ) 2.4 mikron ve  $d_{97}$  değeri 17.8 mikron olan KAPLIKALSİT02 ve ortalama tane boyutu ( $d_{50}$ ) 2.8 mikron ve  $d_{97}$  değeri 15.5 mikron olan KAPLIKALSİT03 numuneleri ile yapılan kompaundun aglomeratlar içerdiği ve KAPLIKALSİT01’e göre daha kötü bir dispersiyon gösterdiği anlaşılmaktadır (Fotoğraf 7.8b-c).



**Fotoğraf 7.8.** Her 3 örneğin SEM görüntülerinin karşılaştırması

Deney sonuçları toplu olarak değerlendirildiğine elde edilen optimum sonuçlar Çizelge 7.4’de verilmiştir.

**Çizelge 7.4.** Optimum deney sonuçları

| Ürün Kodu      | Mallvern Mastersizer 2000     |                               |                                             | Kül Testi                       | Mikrotomografi ve SEM |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
|                | $d_{50}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $d_{97}$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Özgül yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Sterik asitle kaplama oranı (%) | Dispersiyon özelliği  |
| KAPLI KALSİT01 | 2.09                          | 10.17                         | 4.47                                        | 0.88                            | İyi                   |

## BÖLÜM VIII

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Kaplama öncesi KALSİT01 numunesinin ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) 2.856  $\mu\text{m}$  iken 10 dakikalık öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) ise 2.091  $\mu\text{m}$ 'ye gerilemiştir. Bu ise, incelik olarak %27'lik bir artış anlamına gelmektedir. Yine aynı numune için özgül yüzey alanında ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) %21'lik bir artış elde edilmiştir.

Kaplama öncesi KALSİT02 numunesinin ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) 5.576  $\mu\text{m}$  iken 10 dakikalık öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) ise 2.400  $\mu\text{m}$ 'ye gerilemiştir. Bu ise ürün inceliğinde %57'lik bir artış anlamına gelmektedir. Yine aynı numune için özgül yüzey alanında ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) %34'lük bir artış elde edilmiştir.

Kaplama öncesi KALSİT03 numunesinin ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) 6.017  $\mu\text{m}$  iken 10 dakikalık öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası ortalama tane iriliği ( $d_{50}$ ) ise 2.763  $\mu\text{m}$ 'ye gerilemiştir. Bu incelik olarak %54'lük bir artış anlamına gelmektedir. Yine aynı numune için özgül yüzey alanında ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) %32'lik bir artış elde edilmiştir.

Kaplama öncesi KALSİT01 numunesinin C/2 Ry Parlaklık değeri 96.47 iken öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası bu değer 96.06 olmuştur. Bu durum kaplama sonrası parlaklık değerinde herhangi bir değişiklik olmadığı anlamına gelmektedir. Beyazlık değerleride de değişiklik gözlenmemiş üstelik sarılık değerinde bir miktar iyileşme bile olmuştur.

Kaplama öncesi KALSİT02 numunesinin C/2 Ry Parlaklık değeri 95.47 iken öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası bu değer 93.93 olmuştur. Bu durum kaplama sonrası parlaklık değerinde %1.6'lık bir değişim (azalma) olduğu anlamına gelmektedir. Beyazlık değerlerinde de bir miktar iyileşme gözlenmiş ve ayrıca sarılık değerinde 1.80 değerinden 0.57 değerine gerileme olmuştur.

Kaplama öncesi KALSİT02 numunesinin C/2 Ry Parlaklık değeri 95.07 iken öğütme+kaplama (yüzey modifikasyonu) işlemi sonrası bu değer 94.61 olmuştur. Bu

durum kaplama sonrası parlaklık değeriinde %0.5'lik bir değışim (azalma) olduğu anlamına gelmektedir. Beyazlık değeriinde de bir miktar iyileşme gözlenmiş ve ayrıca sarılık değeriinde 2.16 değeriinden 1.49 değeriine gerileme olmuştur.

Kaplama sonrası KALSİT01 numunesinin %0.88'lik bir oranda kaplandığı tespit edilmiştir. Başlangıçta %1'lik bir kaplama kimyasalı ilave edilmiş ve yüzey modifikasyonu sonrası %88'lik bir kaplanma oranına ulaşılmıştır.

Kaplama sonrası KALSİT02 numunesinin %0.80'lik bir oranda kaplandığı tespit edilmiştir. Başlangıçta %1'lik bir kaplama kimyasalı ilave edilmiş ve yüzey modifikasyonu sonrası %80'lik bir kaplanma oranına ulaşılmıştır.

Kaplama sonrası KALSİT03 numunesinin %0.67'lik bir oranda kaplandığı tespit edilmiştir. Başlangıçta %1'lik bir kaplama kimyasalı ilave edilmiş ve yüzey modifikasyonu sonrası %67'lik bir kaplanma oranına ulaşılmıştır. KALSİT03 numunesinin kaplama sonrası gerek tane iriliğinin diğer örneklere göre daha fazla gerekse yüzey alanının görece daha düşük olması kaplama veriminde de düşük oran elde edilmesine sebep olmuştur.

Laboratuvar ölçekte karıştırmalı bilyalı değirmen ile kaplanan KAPLIKALSİT01 örneğiyle yapılan %50 dolgulu kompaundda (~%9 kaplama oranı) mikrotomografi görüntülerine göre saçılımın iyi sağlandığı, kalsitin polimer içerisinde iyi dağıldığı, topaklanmanın çok az olduğu kalsit içermeyen polimer kısımlarının yer almadığı görülmüştür.

Her 3 örneğin (KAPLIKALSİT01, 02 ve 03) SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ortalama tane boyutu (d50) 2.1 mikron ve d97 değeri 10.2 mikron olan KAPLIKALSİT01 numunesi ile yapılan kompaundun yer yer aglomeratlar içerse de diğerlerine kıyasla daha iyi disperse olduğu tespit edilmiştir.

Ülkemizdeki kalsit tesislerinde mikronize kalsit ürünlerinin mikronize kalsit tesislerinde nihai ince ürünlerin yanı sıra yüzeyi modifiye edilmiş (kaplanmış) kalsit ürünleri de yüksek kalite ve kapasitede üretilmektedir. Plastik sektörü başta olmak üzere pek çok sektörde kullanılan ve katma değeri kapsız kalsitten çok daha yüksek olan kaplı kalsitin, üretim proses ve teknolojileri ile kullanılan kaplama kimyasalları üzerine disiplinler arası çalışmaların yoğunlaştırılması büyük önem arz etmektedir. Ekonomik ve kaliteli dolgu

malzemesi olması nedeniyle hem yurt içinde hem de yurt dışında fazlasıyla talep görmektedir ve ülke ekonomisine katkıda bulunmaktadır.



## KAYNAKLAR

Balaz, P. Mechanical Activation in Hydrometallurgy, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 341-354, 2003.

Buhler, A.G. Centrifugal bead mill ZR120, 2000.

Chen, H.G., Xiang, S.Y. and Lv. B.L. Coupling agents and their application. *Plastic Science and Technology*, 1, 19-20, 1996.

Deepika, S.K.H. and Chen, Y. Optimization of milling parameters on the synthesis of stearic acid coated CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, *J.Coat.Technol.Res.*, 11(2), 273-282, 2014.

Delibalta, M.S. Niğde kalsit işletmelerinin önemi ve uygulanabilir arazi rehabilitasyon modülleri, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 158-165, 2017.

Ding, H., Lu, S., Deng, Y. and Du, G. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 1100-1104, 2007.

Ding, H., Zhou, H., Zheng, Y.X. and Wang, M.M. Effect of sodium stearate on grinding behaviour of calcium carbonate in wet stirred mill, *Materials Research Innovations*, 17(1), 292-296, 2013.

DIN 55943 - Colouring Materials - Terms and Definitions Standard by *DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.* (GERMAN NATIONAL STANDARD), 10/01/2001.

Garcia, F., Bolay, L. and Frances, C. Changes of surface and volume properties of calcite during a batch wet grinding process, *Chem. Eng. J.*, 85(2-3), 177-187, 2002.

Gema Elektro Plastik. Kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) dolgulu ürünler, *Yunus Matbaacılık Ltd. Sti.*, İstanbul, 2009.

Hacıfazlıoğlu, H. Madencilik sektöründe kullanılan değirmen (öğütücü) tipleri, ***ST Ağır Sanayi Çözümleri***, 65, 96-106, , 2016.

Hao, D., Shou-ci, L., Yan-Xi, D. and Gao-xiang, D. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties, ***Transactions of Nonferrous Metals Society of China***, 17, 1100-1104, 2007.

Hardy, R.E., Denholm, C.B. and Wiliams, H.L., Narrow size distribution ground calcium carbonate compositions, US Patent, No. 839881.2003,2003.

Hart, J., The path to positive processing: A beginners' guide to grinding and lab set-up, ***Industrial Minerals***, 78-85, 2007.

Imyers Pigments Inc. Omya Development AG., Pigment composition for development in paper coating and coating composition and method employing the same. US patent, WO/2000/066510, 2000.

Jeong, S.B., Yang, Y.C., Chae, Y.B. and Kim, B.G. Charactersitics of the treated ground calcium carbonate powder with stearic acid using the dry process coating system, ***Materials Transactions***, 50 (2), 409-414,2009.

Jinghua, C., Yuexin, H., Xianxue, L. and Zehong, W. Surface modification of calcium carbonate nanoparticles with titanate coupling agent, ***The Sixth International Conference on Measurement and Control of Granular Materials***, p.628-632 , 2009.

Mihajlovic, S., Sekulic, Z., Dakovic, A., Vucinic, D., Jovanovic, V. and Stojanovic, J. Surface properties of natural calcite filler treated with stearic acid, ***Ceramics***, 53(4), 268-275, 2009.

Mihajlović, S.R., Vučinić, D.R., Sekulić, Ž.T., Milićević, S.Z. and Kolonja, B.M. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite, ***Powder Technology***, 245, 208–216, 2013.

Molls, H.H. and Hornle, R., DECHEMA-***Monography*** 69, Tl 2, 631-661, 1972.

Murphy, J., Additives for Plastics Handbook, *Elsevier Advanced Technology*, Oxford, Ch.4, 1996.

Nasser, A. and Mingelgrin, U., Mechanochemistry: A review of surface reactions and environmental applications, *Applied Clay Science*, 67 - 68, 141 – 150, 2012.

Price, G. J. and Ansari, D. M., Surface modification of calcium carbonates studied by inverse gas chromatography and the effect on mechanical properties of filled polypropylene, *Polym. Int.*, 53, 430–438, 2004.

Razaei Gomari, K. A., Hamouda, A. A. and Denoyel, R., Influence of Sulfate Ions on the Interaction Between Fatty Acids and Calcite Surface, *Colloids and Surfaces A*, 287, 29-35, (2006a).

Razaei Gomari, K. A. Denoyel, R. and Hamouda, A. A., Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C<sub>18</sub> acids), *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 470-479, (2006b).

Schollbach, A.E., Comminution in stirred ball mills with additional introduction of vibration, *Aufbereitungs-Technik*, 6 (39), 287-294, 1998.

Schollbach, A.E., Influence of the grinding media size on comminution in stirred ball mills with additional introduction of vibrations, *Aufbereitungs-Technik*, 6 (40), 259-267, 1999.

Selim, K.A., Abd El-Rahiem, F.H. and Abdel-Khalek, N.A., Surface modification of Egyptian calcium carbonate with stearic acid, *Ore Dressing*, 15(30), 31-36, 2013.

Sheng, Y., Zhou, J., Tao, N., Yu, K., Tian, Y. and Wang, Z., Influence of octadecyldi hydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 326-329, 2004.

Shimpi, N., Mali, A., Hansora, D.P. and Mishra, S., Synthesis and surface modification of calcium carbonate nanoparticles using ultrasound cavitation technique, *Nanoscience and Nanoengineering*, 3(1), 8-12, 2015.

Szegvari, A. and Yang, M., Attritor grinding and dispersing equipment, Seminar on dispersion of pigments and resins in fluid media. **Kent State University**, Kent, Ohio, 7 p, April 29, 1999.

Şahin, N., Kalsit hakkında bazı bilgiler, **Madencilik Bülteni**, Temmuz-Eylül 2008, 48-51, 2008.

Toraman, Ö.Y., Uçurum, M., Mineral Dolgu Üretimi İçin Yaş Öğütme ve Öğütme Yardımcısı Etkileri, **BoyaTürk**, Aralık-Ocak 2016, 32-38, 2016.

Toraman, Ö.Y., Uçurum, M., Katırcıoğlu, D., Eş boyutlu mikronize kalsitin boya ve kağıt sektöründe ürün kalitesine etkisi, **7th Industrial Minerals Symp. Proceedings**, 225-231, 25-27 February, Kusadası, İzmir, 2009.

Toraman, Ö.Y. Sönmez, A.T., Mikronize Öğütmede Havalı Ayırıcıların Tasarım Değişkenleri, **Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 1(2), 30-36, 2012.

Toraman, Ö.Y., Fonksiyonel Dolgu Olarak Mikronize Kalsitin Ürün Kalitesi ve Standartları, **8.Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, 237-242, 29-30 Kasım 2012, İstanbul, 2012.

Toraman, Ö.Y. Boya ve Plastikte Kullanılan Mineral Dolgu Maddeler, **BoyaTürk**, Nisan/Mayıs 2014, s.34-36, 2014.

Tunç, T., Toplan, H.Ö., Yıldız, K., Thermal behavior of mechanically activated sepiolite, **The Online Journal of Science and Technology**, 3(2), 187-193, 2013.

Uçurum, M., Yoğurtcuoğlu, E., Mechano-ctivated surface modification of calcium carbonate in stirred mill, **The 10th International Multidiciplinary Scientific Geoconference (SGEM'2010)**, Vol II, 669-676, 2010a.

Uçurum, M., Yoğurtcuoğlu, E., Surface modification of calcite by wet-stirred ball milling and its properties, **Powder Terchnology**, 214, 47-53, 2010b.

Uçurum, M. Kaplı kalsit üretimi ve ürün özellikleri, *MT Bilimsel*, 3(6), 1-10, 2014.

Uçurum, M., Mikrokal Kalsit San. Ltd. Şti. **TÜBİTAK 1501 Sanayi Ar-Ge projeleri destekleme programı (TEYDEB)**, Düşük enerjili yüksek kapasiteli kalsit kaplama prosesi geliştirme, Proje No: 3100352, 2012.

Uçurum M. and Malgır, E., Stearik Asit Çeşidinin Kalsit Kaplama Verimi Üzerine Etkisi, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2), s.137-144, 2017.

URL-1 <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kalsit>, 12 Ağustos 2016.

URL-2 [www.matsubo.co.jp](http://www.matsubo.co.jp), 12 Ağustos 2016.

URL-3 [www.powerbulksolids.com](http://www.powerbulksolids.com), 12 Ağustos 2016.

URL-4 [www.kochi-core.jp](http://www.kochi-core.jp), 12 Ağustos 2016.

URL-5 <http://www.varlikmakina.com/kompletesisler>, 12 Ağustos 2016.

URL-6 <http://www.epicmilling.com/html/13814187311871.html>, 12 Ağustos 2016.

URL-7 [http://www.pallmannindustries.com/turbo\\_mill\\_pp\\_-\\_for\\_the\\_coatings\\_industry.htm](http://www.pallmannindustries.com/turbo_mill_pp_-_for_the_coatings_industry.htm), 12 Ağustos 2016.

URL-8 <https://www.hosokawa-alpine.com/powder-particle-processing/machines/fine-impact-mills-and-classifier-mills/upz-fine-impact-mill-ultraplex/>, 12 Ağustos 2016.

URL-9 <https://www.anivi.com>, 12 Ağustos 2016.

URL-10 <http://www.vertical-mill.net/mill/powder-surface-coatingmachine.html?1415325360#sthash.IX7Ebj5k.dpuf>, 12 Ağustos 2016.

URL-11 <http://powder-mill.ready-online.com/tr/product/19-Pin-Mill-Machine.html>, 12 Ağustos 2016.

URL-12 <http://www.turbomill.com/en>, 12 Ağustos 2016.

URL-13 <http://www.nigpas.com/kalsit/>, 5 Ağustos 2016.

URL-14 <http://www.google.com/maps>, 12 Eylül 2017.

URL-15 <http://factory.dhgate.com/carbonate/nano-calcium-carbonate-for-pvc-pipe-p43801010.html>, 1 Aralık 2018.

URL-16 <http://egeaymakina.com/urun/bilyali-degirmen/>, 9 Ağustos 2019.

URL-17 <https://merlab.metu.edu.tr>, 28 Ekim 2019.

Wu, W. and Lu, S. Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting, *Powder Technology*, 137, 41-48, 2003.

Yang, Y.C., Jeong, S.B. and Yang, S.Y., The changes in surface properties of the calcite powder with trearic acid treatment, *Materials Transactions*, 50 (3), 695-701, 2009.

Yener, L., 2015. Kalsit (Agrekal, Mikrokal, Nanokal) Katkılı Malzemelerin Kullanımı Farklı Sektörlerde Yaygınlaşarak Hızla Artıyor, *Sektörden Haberler Bülteni*, 40-54, Aralık 2015.

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

Zhou, X., Fan, Z., Jin, D., Qiu, H. and Yang, J., Comparative study of the modification of mineral powder by titanate and stearic acid and preliminary investigation for their mechanism, *Journal of Materials and Applications*, 2(1), 29-32, 2013.

## ÖZ GEÇMİŞ

Esra Eren 01.07.1990 tarihinde Niğde’de doğdu. İlk orta öğretimini 2005 ve lise öğretimini 2009 yılında Niğde’de tamamladı. 2009 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü’nden Haziran 2014’de mezun oldu. 2012-2013 yılları arasında Niğde Devlet Su İşleri, Niğde Belediyesi ve Akdeniz Üniversitesi’nde mühendis olarak stajlarını tamamladı. 2014 yılından beri Anadolu Mikronize A.Ş. Tesisinde mühendis olarak çalışmaktadır. 2016-2017 Öğretim yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

