SU BAZLI BOYALARDA KULLANILAN SİVAS TALKININ BOYA KALİTESİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Murat MÜDÜROĞLU

Danışman

Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ağustos 2020

Bu tez çalışması 12.FEN.BİL.34 numaralı projeleri ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SU BAZLI BOYALARDA KULLANILAN SİVAS TALKININ BOYA KALİTESİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat MÜDÜROĞLU

Danışman
Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Ağustos 2020

TEZ ONAY SAYFASI

Murat MÜDÜROĞLU tarafından hazırlanan "Su Bazlı Boyalarda Kullanılan Sivas Talkının Boya Kalitesine Etkisinin Araştırılması" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 26/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği **Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	: Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK İstanbul Teknik Ünv. Maden Fakültesi,	İmza
Üye	: Prof. Dr. Cengiz KARAGÜZEL Kütahya Dumlupınar Ünv. Mühendislik Fakültesi,	İmza
Üye	: Prof. Dr. Atilla EVCİN Afyon Kocatepe Ünv. Mühendislik Fakültesi,	İmza
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN Afyon Kocatepe Ünv. Mühendislik Fakültesi,	İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

…….
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde bütün bilgi ve belgeleri akademik çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve tüm yazılı bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahribat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

23/08/2020



Murat MÜDÜROĞLU

ÖZET
Doktora Tezi

SU BAZLI BOYALARDA KULLANILAN SİVAS TALKININ BOYA KALİTESİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat MÜDÜROĞLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN

Talk boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan fonksiyonel bir dolgu hammaddesidir. Ülkemizde zengin talk yatakları bulunmasına rağmen boya endüstrisinin talep ettiği özelliklere sahip uygun morfolojide, örtücülük değeri yüksek mikronize talk üretilememektedir. Bu yüzden boya endüstrisi kaliteli talk ihtiyacını karşılayabilmek için çoğu zaman ithal ürünler tercih etmektedir. Talkın boyadaki performansı, tane morfolojisi, boyut dağılımı, yağ emmesi gibi yapısal özelliklere bağlıdır. Ülkemizin en önemli talk yatağı olan Sivas (Zara) bölgesi talkı kimyasal ve mineralojik açıdan kaliteli olmasına rağmen, öğütme işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin ithal talk ürünlerine göre istenilen özelliklerde olmadığı görülmüştür.

Sivas talkının boya uygulamalarında görülen zafiyetleri; talkın morfolojik, fiziksel ve yüzey özellikleri bir fonksiyonel dolgu olarak boya kalitesi (örtücülük, vs.) parametreleri üzerinden tartışmaya açılmış ve iyileştirilmesine dönük deneysel çalışmalar yapılarak özellikle talkın morfolojisini etkileyen farklı öğütme şartlarında elde edilen numuneler ile 3 adet ticari talkın boyadaki performansları kıyaslanmıştır.

Birinci aşamada tüvenan talk, farklı öğütme mekanizmasına sahip, geleneksel bilyeli değirmen ve karıştırmalı bilyeli değirmen kullanılarak öğütülmüş ve her bir değirmen için en düşük ortalama tane boyutu (d_{50}) dikkate alınarak öğütme şartları belirlenmiştir. Burada üretilen talk numuneleri ve ticari talk numuneleri ile piyasada geçerliliği olan bir su bazlı

boya reçetesi kullanılarak boya üretimi yapılmıştır. Her bir reçetede ticari talk miktarı ile aynı oranda (%5) öğütülmüş talk kullanılmıştır. Talk dolgulu üretilen her bir boyanın örtme gücü tayini yapılmıştır.

Öğütme ile elde edilen talk numuneleri boya deneyi sonuçları dikkate alınarak karakterize edilmiş (tane boyutu, yağ emme, vs.) ve neticesinde tane boyutu-örtücülük ilişkisini sorgulamak amacıyla seçilen numunelerin yüzey özellikleri (temas açısı, zeta potansiyeli, yüzey enerjisi, vs.) belirlenmiştir. Ayrıca, öğütülmüş talk numunelerinin SEM görüntüleri ve AFM analizleri yorumlanarak tane morfolojisinde (uzun kenar/kısa kenar oranı, yuvarlaklık, vs.) meydana gelen değişimler tespit edilmiştir.

Nihayetinde, öğütme sonrası morfolojisi değişen talk tanelerinin yüzey özelliklerinin de değiştiği ve buna bağlı olarak boya süspansiyonu içerisinde farklı dağılım ve çökme davranışları sergiledikleri deneylerle ortaya konmuştur. Bu davranış süspansiyon içerisinde taneler üzerinde etkin olan itme ve çekim kuvvetleri ile klasik DLVO teorisine göre incelenmiş özellikle itme (EDL) kuvvetlerinin baskın olarak boya içerisindeki talkın davranışını belirlediği tespit edilmiştir.

Yine yapılan AFM analizlerinde talkın karakteristik özelliği olan yanal ve düzlem yüzeylerde öğütme sonrası meydana gelen değişimler ile talk tanelerinin süspansiyon içerisindeki davranışlarının da değiştiği (Kynch) çökme teorisi yardımıyla izah edilmiştir.

2020, xxiii + 204 sayfa

Anahtar Kelimeler: Talk, Öğütme, Boya, Örtücülük, Morfoloji, Yüzey özellikleri

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS ON PAINT QUALITY OF SIVAS TALC USED IN WATER BORNE PAINTS

Murat MÜDÜROĞLU

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Minning Engineer

Supervisor: Assoc. Prof. Muhammed Fatih CAN

Talc is a functional filler commonly used in paint industry. Although having reach talc deposits in our country a final micronized talc product required by paint industry with the specification of fine particle size and more important with high opacity cannot be produced. Therefore, imported talc products are preferred to supply the high quality talc demand of domestic paint industry. The performance of talc in paint depends on its structural properties like particle morphology, particle size distribution, oil absorption. In spite of having chemically and mineralogical high quality of talc raw material in Sivas – Zara, reach and important talc deposits of Turkey, it is seen that ground talc products from this region are not in accordance with the required properties compared to import talc products.

The weakness of Sivas talc in paint applications were opened to discussion through the morphological, physical and surface properties of talc as a functional filler in terms of the paint quality (opacity, etc.) and was tried to be improved with experimental studies. The performances of talc products produced at different grinding conditions effecting its morphology were compared with the performances of imported three merchant talc samples in paint.

In the first step, talc raw material was ground and grinding parameters were determined by considering the lowest aver. Particle size (d_{50}) for each conventional ball mill and agitated ball mill. Paint production was realized according to an industrial water-based paint receipe by using merchant talc samples and the talc samples produced at grinding

experiments. The amount of talc in each receipe kept constant (5%) and opacity was measured for each paint produced by talc samples.
Talc samples obtained from grinding were characterized (particle size, oil absorption, etc.) by considering paint results and surface properties like contact angle, zeta potential, surface energy, etc. have been determined on selected samples to question the relationship between particle size and opacity. Also, the differences at particle morphology (aspect ratio, roundness, etc.) were determined by using SEM images and AFM analysis of ground talc samples.

Finally, it was shown with the experiments that the dispersion and settling behaviours of talc particles in paint suspension differed due to change at their surface properties depending on the change at their morphology after grinding. This behaviour was evaluated according to classical DLVO theory with the attractive and repulsive forces effective on particles in suspension and was determined that specially the attractive forces (EDL) were dominant on talc behaviour in paint.

It was also seen on AFM analysis that the characteristics plane and edge surfaces of talc were changed due to grinding and the behaviour of talc in suspension was also changed depending on this change. This was explained by the help of (Kynch) settling theory.

2020, xxiii + 204 pages

Keywords: Talc, Grinding, Paint, Opacity, Morphology, Surface properties

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmasının fikri/felsefe olarak tıkandığı noktada sorumluluktan kaçmayarak tez danışmanlığımı kabul edip, tezimin tamamlanmasında büyük katkısı olan tez danışmanım sayın hocam Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN'a teşekkürlerimi sunarım. Bunun yanı sıra, tez izleme komitemde yer almayı kabul ederek, eleştiri ve önerileriyle beni yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Cengiz KARAGÜZEL ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç Dr. Orhan ÖZDEMİR'e, Maden Mühendisliği laboratuvar imkânlarından faydalanma fırsatı veren cevher hazırlama bilim dalı başkanı başta olmak üzere bölümde görev yapan saygıdeğer diğer bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ihtiyaç duyduğumda desteklerini esirgemeyen Doğal Taş Analiz Laboratuvarı sorumlusu Öğr. Gör. Zeyni ARSOY'a, Araş. Gör. Dr. Hakan ÇİFTÇİ'ye, Adaçal End. Min. San. ve Tic. A.Ş. firmasında boya laboratuvarı sorumlusu Fırat GÜNDEREN'e, öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Hali hazırda çalışmakta olduğum Atışkan Alçı A.Ş. yöneticilerine de anlayışlarından ötürü teşekkür ederim. Ayrıca, üniversite yıllarımdan başlayarak meslek hayatım boyunca sonsuz ilgi ve desteğini gördüğüm gerek akademik kimliği gerekse kişiliği ile örnek alma şansı bulduğum çok kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, doktora eğitimine başlamak suretiyle zaman zaman kendilerini ihmal etmek zorunda kaldığım ancak yine de desteklerini benden esirgemeyip sabırla karşılayan aileme de teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 12.FEN.BİL.34 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi yönetimine de teşekkürlerimi sunarım.

Murat MÜDÜROĞLU

AFYONKARAHİSAR, 2020

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT..... iii
TEŞEKKÜR.....v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....x
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....xxi
1.GİRİŞ.....1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ.....4
2.1. Talk 4
2.1.1 Talkın Kristal Yapısı.....4
2.1.2 Talk Mineralinin Fiziksel Özellikleri 5
2.1.3 Talk Rezervleri 6
2.1.4 Talkın Kullanım Alanları.....8
2.2 Öğütme.....8
2.2.1 Geleneksel Bilyeli Değirmen.....9
2.2.1.1 Malzemenin Tane Boyutu ve Dağılımı.....11
2.2.1.2 Değirmen Dönüş Hızı (Kritik Hız) 11
2.2.1.3 Bilye ve Malzeme Miktarı 13
2.2.1.4 Bilye Boyutu, Dağılımı ve Yoğunluğu 14
2.2.1.5 Değirmen Çapının Etkisi.....15
2.2.1.6 Öğütme Süresi.....15
2.2.2 Karıştırmalı Bilyeli Değirmen 16
2.2.2.1 Malzemenin Tane Boyutu ve Dağılımı.....19
2.2.2.2 Karıştırma Hızı.....19
2.2.2.3 Bilye Boyutu ve Dağılımı 19
2.2.2.4 Bilye Dolum Oranı.....20
2.2.2.5 Boşluk Oranı (Kuru Öğütme) 20
2.2.2.6 Öğütme Süresi.....20
2.2.3 Öğütme Sonrası Tane Morfolojisinde Meydana Gelen Değişiklikler 21
2.2.3.1Uzun kenar/kısa kenar Oranı (Aspect Ratio) ve Endüstriyel Uygulamalarda Önemi.....22
2.3 Boya 24

2.3.1 Boyaların Sınıflandırılması 25
2.3.2 Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 25
2.3.3 Boya Üretim Prosesi 29
2.3.4 Boya Standartları 33
2.3.4.1 TS 5808 (Boyalar ve Vernikler – Su Bazlı Kaplama Malzemeleri ve Sistemleri – İç Mekân Duvar ve Tavanlar İçin) 34
2.4 Sıvı Süspansiyon İçerisinde Katı Davranışı ve Dispersiyon 34
2.4.1 Sıvı Süspansiyon İçerisinde Katı Üzerinde Etkin Olan Kuvvetler 36
2.4.1.1 Van Der Waals Çekim Kuvveti 37
2.4.1.2 İtme Kuvvetleri 38
2.4.1.3 DLVO Teorisi 39
2.4.2 Katı/Tanenin Yüzey Özellikleri 43
2.4.2.1 Temas Açısı 44
2.4.2.2 Zeta Potansiyeli 46
2.4.2.3 Serbest Yüzey Enerjisi 49
2.4.3 Süspansiyonlarda çökme davranışı ve Kynch teorisi 53
3. MALZEME VE YÖNTEM 58
3.1 Malzeme 58
3.2.2 Birincil Karakterizasyon 60
3.2.2.1 Boyut Küçültme İşlemleri (Kırma-Eleme) 60
3.2.2.2 Kimyasal Analiz (XRF) 61
3.2.2.3 Mineralojik Analiz (X-Işını Difraktometresi, XRD) 62
3.2.2.4 Tane Boyutu Analizi 64
3.2.2.5 Beyazlık ölçümü 65
3.2.2.6 Yüzey alanı ölçümleri (BET) 65
3.2.2.7 Yoğunluk ölçümü 66
3.2.2.8 Yağ emme tayini 66
3.2.2.9 Nem ölçümleri 67
3.2.2.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 67
3.2.2.11 Temas açısı ölçümleri 68
3.2.2.12 Zeta potansiyeli ölçümleri 69
3.2.3 Öğütme Deneyleri 70
3.2.3.1 Geleneksel bilyeli değirmende öğütme deneyleri 70
3.2.3.2 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme deneyleri 71
3.2.3.3 Yardımcı Kimyasal Madde İle Yapılan Öğütme Deneyleri 72

3.2.4 Boya Deneyleri 73
3.2.4.1 Su Bazlı Boya Reçetesi ve Üretim Aşamaları.....73
3.2.5 İleri Karakterizasyon.....77
3.2.5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımı ile R Tayini.....78
3.2.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri Kullanarak Şekil Faktörü (Shape Factor) Hesaplanması 78
3.2.5.3 AFM Çalışmaları.....78
3.2.5.4 Çöktürme Deneyleri 79
3.2.5.5 Yüzey Enerjisi Hesapları.....79
3.2.5.6 DLVO Hesapları 83
4. BULGULAR.....87
4.1 Tüvenan ve Ticari Talk Numunelerinin (Birincil) Karakterizasyonu 87
4.2 Öğütme Çalışmaları Sonuçları 91
4.2.1 Geleneksel Bilyeli Değirmende Öğütme Şartlarının Optimizasyonu ve Tane Boyutuna Etkisi.....91
4.2.1.1 Geleneksel Bilyeli Değirmende Bilye Boyut Dağılımının Tane Boyutuna Etkisi 93
4.2.1.2 Geleneksel Bilyeli Değirmende Değirmen Hızının Tane Boyutuna Etkisi95
4.2.1.3 Geleneksel Bilyeli Değirmende Bilye Şarjının Tane Boyutuna Etkisi 96
4.2.1.4 Geleneksel Bilyeli Değirmende Malzeme Şarjının Tane Boyutuna Etkisi 97
4.2.1.5 Geleneksel Bilyeli Değirmende Öğütme Süresinin Tane Boyutuna Etkisi98
4.2.2 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Öğüt me Şartlarının Optimizasyonu ve Tane Boyutuna Etkisi 99
4.2.2.1 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilye boyut dağılımının tane boyutuna etkisi.....100
4.2.2.2 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Karıştırma Hızının Tane Boyutuna Etkisi 101
4.2.2.3 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Bilye Şarjının (J) Tane Boyutuna Etkisi 103
4.2.2.4 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Malzeme Şarjının (F_c) Tane Boyutuna Etkisi 104
4.2.2.5 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Öğütme Süresinin Tane Boyutuna Etkisi 105
4.2.3 Geleneksel Bilyeli Değirmende Yardımcı Kimyasal Madde İlavesinin Tane Boyutuna Etkisi.....106
4.2.4 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Yardımcı Kimyasal İlavesinin Tane Boyutuna Etkisi.....107
4.2.5 Karıştırmalı ve Geleneksel Bilyeli Değirmen Karşılaştırması.....108

4.3 Boya Deneyleri Sonuçları 110
4.3.1 Ticari Talk Numuneleri Örtücülük Değerleri 110
4.3.2 Geleneksel Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri Örtücülük Değerleri 111
4.3.3 Karıştırmalı Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri Örtücülük Değerleri 114
4.3.4 Sonuçların Değerlendirilmesi 116
4.3.4.1 Ticari Talk Numuneleri İçin Tane Boyutu-Örtücülük ve Yüzey Alanı-Örtücülük İlişkisi 116
4.3.4.2 Geleneksel Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri İçin Tane Boyutu-Örtücülük İlişkisi 118
4.3.4.3 Karıştırmalı Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri İçin Tane Boyutu-Örtücülük İlişkisi 119
4.3.5 Yağ Emme Tayini Sonuçları 120
4.4 İleri Karakterizasyon 122
4.4.1 Kristal Kafes Yapısındaki Değişim 122
4.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Belirlenen R Oranları 124
4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri Kullanarak Hesaplanan Şekil Faktörü (Shape Factor) 131
4.4.4 AFM Çalışması Sonuçları 135
4.4.5 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları 139
4.4.6 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları 140
4.4.6.1 Yardımcı Kimyasal (E.Glikol) Ortamında Zeta Potansiyeli Ölçümleri 142
4.4.6.2 Tuz (NaCI) Ortamında Zeta Potansiyeli Ölçümleri 147
4.4.6.3 Talkın Düzlem Yüzey ve Kenar Yüzey Zeta Potansiyeli Hesapları 149
4.4.7 Hesaplanan Yüzey Enerjileri ve Taneler Arası Etkileşim Kuvvetleri 154
4.4.7.1 Van Der Waals Çekim Kuvvetleri 155
4.4.7.2 EDL (Elektriksel Çift Tabaka) İtme Kuvvetleri 157
4.4.8 Çöktürme Deneyleri Sonuçları 167
4.4.8.1 Kynch Teorisine Göre Hesaplar 172
4.4.8.2 Hacim Hesapları 175
4.4.9 Hacim Paylaşımı Yöntemi İle Taneler Arası Mesafenin Hesaplanması 177
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 179
6.KAYNAKLAR 193
ÖZGEÇMİŞ 204

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a	Yağ absorbsiyonu (gr/100gr)
a*	Kırmızılık
A	Hamaker sabiti
Å	Angstrom
b*	Sarılık
c	Konsantrasyon (g/cm^3)
D	Mesafe (nm)
d	Keten yağının yoğunluğu: 0,93 gr/cm^3
d	Disk çapı (cm)
d_B	Bilye çapı (cm)
d_{10}	Ürünün %10'nun geçtiği elek açıklığı
d_{50}	Ürünün %50'nun geçtiği elek açıklığı
d_{90}	Ürünün %90'nun geçtiği elek açıklığı
d_{97}	Ürünün %97'nun geçtiği elek açıklığı
e	Elektron yükü (C)
E_d	Malzemeyi dilimlemek için gerekli enerji (cal/cm^2)
E_f	Malzemeyi kırmak için gerekli enerji (cal/cm^2)
F	Beslenen malzeme boyutu (cm)
f_c	Malzeme şarjı
H	Yükseklik (mm)
H_i	Daldırma entalpisi
j	Bilye sarjı
K	İş/öğünebilirlik indeksi
k	Boltzman sabiti ($J/^0K$)
κ	Debye kalınlığı (m^{-1})
L*	Açıklık- Koyuluk
L_D	Değirmen uzunluğu (m)
$Þ_B$	Bilye yoğunluğu (ton/m^3)
m	İlerleyen sıvının ağırlığı
m_1	Deney numunesi parçasının kütlesi (g)
m_k	Eklenen keten yağı miktarı (gr)
n	Disk dönme hızı (dev/dak)
N_C	Kritik hız (dev/dak)
Ø	Değirmen çapı (m)
Q_B	Bilye miktarı (ton)
R	Aspect ratio (uzun kenar/kısa kenar)
ρ	Yoğunluk (gr/cm^3 veya ton/ cm^3)
T	Sıcaklık (^0K)
t	Zaman (saniye)
u	Bilyeler arası boşluk oranı
ΔG	EDL etkileşim enerjisi
ε	Parçacık boşluk dağılımı (mm)
ε	Ortam dielektrik sabiti
ε_0	Havanın geçirgenliği (c^2/Jm)
δ	Sıvın yoğunluğu (gr/cm^3)

Simgeler (Devam)

θ	Temas açısı değeri
V_A	İki küresel tanecik arasındaki çekim potansiyeli
V_D	Değirmen hacmi (m^3)
V_P	Piknometre hacmi (cm^3)
V_R	İki küresel tanecik arasındaki itme potansiyeli
v	Harcanan yağ miktarı (ml=cm^3)
v	Çevresel hız (m/s)
v	Çökme hızı (mm/s)
ψ_0	Yüzey potansiyeli (V)
γ^+	Elektron alma kapasitesi
γ^-	Elektron verme kapasitesi
γ_i^{LW}	İ maddesinin Lifshitz-Van der Walls (LW) bileşeni
γ_i^{AB}	İ maddesinin lewis asit-baz karakterli atom, iyon ya da moleküllerin sahip olduğu etkileşimi
γ_S	Sıvının yüzey gerilim (mJ/m^2)
γ_K	Katının yüzey enerjisi (mJ/m^2)
γ_{sH}	Sıvının yüzey gerilimi (mJ/m^2)
γ_{KS}	Katı – sıvı arayüzeyi arayüzey enerjisi (mJ/m^2)
γ_{KH}	Katı yüzeyinin enerjisi (mJ/m^2)
γ^d	Disperse serbest yüzey enerjisi bileşeni (mJ/m^2)
γ^P	Polar Serbest yüzey enerjisi bileşeni (mJ/m^2)
γ_S^d	Sıvının disperse enerjisi (mJ/m^2)
γ_K^d	Katının disperse enerjisi (mJ/m^2)
γ_S^P	Sıvının polar enerjisi (mJ/m^2)
γ_S^P	Sıvının polar enerjisi (mJ/m^2)
ζ	Zeta potansiyeli
z	Elektrolit yük değerliği

Kısaltmalar

BET	Özgül Yüzey Alanı (g/m^2)
cc	cm^3
cp	Centipoise (viskozite birimi)
Dak.	Dakika
Dev/dak.	Dönme hızı (devir/dakika)
DLVO	Derjaguin ve Landau; Verwey ve Overbeek Teoremi
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
EDL	Elektrostatik Çift Tabaka
EN	European Norms
g	Gram
g/t	Gram/ton
GU	Gloss Unit (Parlaklık birimi)
iep	Iso Electric Point (Sıfır Yük Noktası, Eş Elektriksel Yük)
kg	Kilogram
KU	Kreps Unit (Kreps viskozite birimi)
lt	Litre
LW	Lifshitz, Van der Waals
M	Mol
m	Metre
mJ/m^2	Milijoule/metrekare
mm	Milimetre
ml	Mililitre
mS	Mili Simens
m/s	Metre/saniye
mV	Milivolt
nm	Nano metre
µm	Mikronmetre
Mpa	Megapascal
MTA	Maden Tetkik Arama Kurumu
ÖG	Örtme Gücü-Opasite
ppm	Milyonda bir oran (part per million)
sa	Saat
sn	Saniye
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop (Scanning Electron Microscope)
SFE	Serbest Yüzey Enerjisi (mJ/m^2) (Surface Free Energy)
TS	Türk Standartları
VdW	Van der Walls
WI	White index
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence
YI	Yellow index
ZP	Zeta potansiyeli (mV)
zpc	Sıfır yük noktası

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Talk mineralinin a) kristal kafes yapısı b) düzlem ve kenar yüzeyleri (Chiem vd. 2006; Ersoy 2011). 5
Şekil 2.2 Öğütme sırasında oluşan kırılma mekanizmaları (Varinot vd.1997). 9
Şekil 2.3 Geleneksel bilyeli değirmen genel görünümü (Pilevneli, 2003). 10
Şekil 2.4 Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütmede etkili olan kuvvetler (Pilevneli, 2003). 12
Şekil 2.5 Dikey ve yatay karıştırmalı bilyeli değirmen (Kwade, 2013). 16
Şekil 2.6 Karıştırmalı bilyeli değirmenin çalışması sırasında malzemenin değirmen içinde hareketi (Rydin vd. 1993). 17
Şekil 2.7 Etkili bir öğütme için gerekli darbe ve kayma kuvvetleri (Szegvari ve Yang., 1999). 18
Şekil 2.8 Kaolen mineralinin kırılma ve dilimlenme eksenleri (Inoue, 1995). 21
Şekil 2.9 Yassı/basık küre modeli. 22
Şekil 2.10 Segmentlerin dünyada hacimsel dağılımı (Bosad, 2015). 24
Şekil 2.11 Segmentlerin Türkiye'de hacimsel dağılımı (Bosad, 2015). 25
Şekil 2.12 Bazı endüstriyel hammaddelerin (%) örtücülük kuvvetleri. 27
Şekil 2.13 Boya üretiminde kullanılan yüksek hızlı karıştırıcı (dissolver). 29
Şekil 2.14 Boya üretiminde kullanılan yüksek hızlı karıştırıcı (dissolver) sistemi (Karakaş, 2011). 30
Şekil 2.15 Laminer ve türbülans akış. 31
Şekil 2.16 Kazan geometrisi ve çevresel hız hesabı (Paksoy, 1999). 31
Şekil 2.17 Uygun (laminer) ve uygun olmayan (türbülans) akış (Gündüz, 2005). 32
Şekil 2.18 Boya üretiminde dispersiyon aşamaları (Du, 2007). 32
Şekil 2.19 Kolloidal tanecik şekilleri. 35
Şekil 2.20 Kolloidal dispersiyon sistemleri (Can, 2015). 36
Şekil 2.21 Taneler arasında itme ve çekme kuvvetleri. 37
Şekil 2.22 Kolloidal sistemde topaklanma (aglomerasyon) mekanizması. 37
Şekil 2.23 İki küresel tanecik arasında çekim potansiyeli (V_A). 38
Şekil 2.24 Tane yüzeyi, stern tabaka ve elektriksel çift tabaka. 39
Şekil 2.25 DLVO teorisi (Van Oss vd. 1998). 40

Şekil 2.26 Kolloidal kararlılık. 41
Şekil 2.27 Kararlı (stabil) ve topaklanmış (koagüle) durum. 42
Şekil 2.28 Kolloidal kararlılık (stabilite) şartları. 42
Şekil 2.29 DLVO eğrisi. 43
Şekil 2.30 Arayüzeyler. 44
Şekil 2.31 Temas açısı. 45
Şekil 2.32 Temas açısı ile ıslanabilirlik ilişkisi (Arsoy, 2014). 46
Şekil 2.33 Katı tane yüzeyi ve enerji tabakaları. 47
Şekil 2.34 Zeta potansiyeli, pH, İyon konsantrasyonunun etkisi ve sıfır yük noktası (izoelektrik nokta)..... 48
Şekil 2.35 Boya süspansiyonunda kullanılan mineral dolguların zeta potansiyeli değişimleri. 49
Şekil 2.36 Yüzey gerilimi. 50
Şekil 2.37 Serbest yüzey enerjisi, yüzey gerilimi ve temas açısı şematik gösterimi (Arsoy, 2014). 51
Şekil 2.38 OCG eşitliğinin görsel gösterimi (Van Oss, 1994). 52
Şekil 2.39 Kynch çökelme teorisinin grafiksel gösterimi (Can, 2015). 54
Şekil 2.40 Çökelme davranışının grafiksel gösterimi. 56
Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi çeneli kırıcı (Merttest marka LB 100 model). 60
Şekil 3.2 Çalışmada kullanılan darbeli kırıcı (Merttest marka ve LB 160 model). 61
Şekil 3.3 Rigaku marka ZSX Primus II model kimyasal (XRF) analiz cihazı. 62
Şekil 3.4 Tüvenan talk numunesinin mineralojik (XRD) analizi (Talk: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). 62
Şekil 3.5 E-TLC Mısır talkı numunesinin mineralojik (XRD) analizi. 63
Şekil 3.6 Shengnian PL3585 Çin talkı numunesinin mineralojik (XRD) analizi. 63
Şekil 3.7 Esen Talk Extra numunesinin mineralojik (XRD) analizi. 64
Şekil 3.8 Malvern Mastersizer 2000 tane boyut dağılımı ölçüm cihazı. 65
Şekil 3.9 Elrepho beyazlık ölçüm cihazı. 65
Şekil 3.10 Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET). 66
Şekil 3.11 Quantachrome Ultrapycnometer 1000 model helyum piknometresi. 66
Şekil 3.12 Denver IR-30 nem tayin cihazı. 67
Şekil 3.13 LEO marka 1430 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM). 68

Şekil 3.14 (a) Pelet makinesi, **(b)** Temas açısı ölçümleri için kullanılmış pelet numunesi. 68
Şekil 3.15 KSV Attension Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı. 69
Şekil 3.16 Brookhaven Zeta Plus zeta potansiyel cihazı. 70
Şekil 3.17 (a) Seramik değirmen haznesi **(b)** Seramik bilyeler. 70
Şekil 3.18 (a) Karıştırmalı bilyeli değirmen **(b)** Çelik bilyeler. 72
Şekil 3.19 (a)Yüksek devirli karıştırıcı **(b)** Aplikatör. 74
Şekil 3.20 (a) Köpekbalığı dişli bıçak (b) Boyanın dispersiyon derecesini ölçmek için grindometre. 75
Şekil 3.21 Su bazlı boya reçetesi üretim aşamaları. 76
Şekil 3.22 Örtücülük ölçümü için spektrofotometre. 77
Şekil 3.23 Ticari talk numuneleri (Mısır talkı, Çin talkı ve Esen talk) ile hazırlanmış boyaların örtücülük kartları. 77
Şekil 3.24 Parksistem marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM). 78
Şekil 3.25 Öğütülen talk numunesinin çöktürme deneyleri. 79
Şekil 3.26 Yakınsama grafiği – 1. 82
Şekil 3.27 Yakınsama grafiği – 2. 82
Şekil 3.28 Potansiyel enerji profilinin şematik gösterimi (İslam, 1995). 85
Şekil 4.1 Eczacıbaşı E-TLC Mısır talkı (MT) ticari ürün SEM görüntüsü. 89
Şekil 4.2 Shengnian PL3585 (ÇT) ticari talk ürünü SEM görüntüsü. 90
Şekil 4.3 Esen Talk Extra (ET) ticari ürün SEM görüntüsü. 90
Şekil 4.4 Tüvenan Talk (TT) SEM görüntüsü. 91
Şekil 4.5 Geleneksel bilyeli değirmende bilye boyutu ve oranının tane boyut dağılımına etkisi. 94
Şekil 4.6 Geleneksel bilyeli değirmende kritik hızın (%N_c) tane boyut dağılımına etkisi…….…..95
Şekil 4.7 Geleneksel bilyeli değirmende bilye şarjının (j) tane boyut dağılımına etkisi. 96
Şekil 4.8 Geleneksel bilyeli değirmende malzeme şarjının (f_c) tane boyut dağılımına etkisi. 97
Şekil 4.9 Geleneksel bilyeli değirmende öğütme süresinin tane boyut dağılımına etkisi. 98
Şekil 4.10 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilye boyutu ve oranının tane boyut dağılımına etkisi. 101

Şekil 4.11 Karıştırmalı bilyeli değirmende karıştırma hızının (dev/dak.) tane boyut dağılımına etkisi. 102
Şekil 4.12 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilye şarjının (j) tane boyut dağılımına etkisi…….. 103
Şekil 4.13 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilyeler arası boşluk oranının (u) tane boyutu dağılımına etkisi. 104
Şekil 4.14 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme süresinin tane boyut dağılımına etkisi. 105
Şekil 4.15 Geleneksel bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde ilavesinin tane boyut dağılımına etkisi. 107
Şekil 4.16 Karıştırmalı bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde ilavesinin tane boyut dağılımına etkisi. 108
Şekil 4.17 Karıştırmalı ve geleneksel bilyeli değirmende öğütme süresinin d_{50} tane boyutuna etkisi. 110
Şekil 4.18 Ticari talk numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri. 111
Şekil 4.19 Geleneksel bilyeli değirmende farklı kritik hızlarda öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: j:0,30, f_c:0,140, süre:30 dak.). 111
Şekil 4.20 Geleneksel bilyeli değirmende farklı malzeme şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: %75N_c, j: 0,25, süre: 30 dak.). 112
Şekil 4.21 Geleneksel bilyeli değirmende farklı bilye şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: %75N_c, f_c: 0,190, süre: 30 dak.). 113
Şekil 4.22 Geleneksel bilyeli değirmende farklı öğütme sürelerinde öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri(Sabit parametreler: %75 Nc, j:0.25, fc:0.190). 113
Şekil 4.23 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı karıştırma hızında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: j: 0,60, f_c: 0,180, süre: 20 dak.). 114
Şekil 4.24 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı malzeme şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: k.h:700 dev/dak, j: 0,80, süre: 20 dak.). 114

Şekil 4.25 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı bilye şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: k.h:700 dev/dak, f_c:0.180, süre: 20 dak.). 115
Şekil 4.26 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı öğütme sürelerinde öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: k.h:700 dev/dak, j:0.80, f_c:0.180). 115
Şekil 4.27 Ticari talk ürünleri için tane boyutu örtücülük ilişkisi.....116
Şekil 4.28 Ticari talk ürünleri için yüzey alanı örtücülük ilişkisi. 117
Şekil 4.29 Geleneksel bilyeli değirmende tane boyutu örtücülük ilişkisi. 118
Şekil 4.30 Karıştırmalı bilyeli değirmende tane boyutu örtücülük ilişkisi.....119
Şekil 4.31 Nihai talk ürünleri örtücülük değerleri.....120
Şekil 4.32 Tüvenan talk ve geleneksel bilyeli değirmen numunesinin mineralojik (XRD) analizi (Talk: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). 123
Şekil 4.33 Tüvenan talk ve karıştırmalı bilyeli değirmen numunesinin mineralojik (XRD) analizi (Talk: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). 123
Şekil 4.34 Tüvenan talk, geleneksel bilyeli değirmen ve karıştırmalı bilyeli değirmen numunesinin mineralojik (XRD) analizi (Talk: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$).....124
Şekil 4.35 Tüvenan talk (TT) ürünün tabaka kalınlığı SEM görüntüsü. 124
Şekil 4.36 Tüvenan talk (TT) ürünün en ve boy ölçüleri SEM görüntüsü. 125
Şekil 4.37 Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (G) tabaka kalınlığı SEM görüntüsü. 125
Şekil 4.38 Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (G) en ve boy ölçüleri SEM görüntüsü. 126
Şekil 4.39 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş Sivas talkı numunesinin tabaka kalınlığı SEM görüntüsü. 126
Şekil 4.40 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (K) en ve boy ölçüleri SEM görüntüsü. 127
Şekil 4.41 Tüvenan talk numunesinin (TT) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri SEM görüntüsü.....128
Şekil 4.42 Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (G) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri SEM görüntüsü. 128
Şekil 4.43 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (K) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri SEM görüntüsü. 129

Şekil 4.44 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş numunenin imaj görüntüsü. 132
Şekil 4.45 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş numunenin imaj görüntüsü. 133
Şekil 4.46 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -1(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş)……135
Şekil 4.47 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -2(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş)……136
Şekil 4.48 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -3(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş)……136
Şekil 4.49 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -1(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş)……137
Şekil 4.50 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -2(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş)……137
Şekil 4.51 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -3(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş)……138
Şekil 4.52 Talk yüzeyinde elde edilen temas açısı. 139
Şekil 4.53 Talk numunelerin temas açısı değerleri. 140
Şekil 4.54 Talk numunelerinin zeta potansiyel pH profili. 141
Şekil 4.55 Ticari ve öğütülmüş talk numunelerin zeta potansiyel değerleri. 142
Şekil 4.56 Tüvenan ve öğütülmüş talk numunelerin zeta potansiyel değerleri. 143
Şekil 4.57 Tüvenan talk numunesinde etilen glikol ilavesi ile zeta potansiyeli değişimi…….144
Şekil 4.58 Farklı değirmenlerde öğütülmüş talk numunelerinin artan etilen glikol varlığında zeta potansiyeli değişimi. 145
Şekil 4.59 Tane boyutuna (d_{50}) göre ideal parametrelerde öğütülmüş talk numuneleri (G ve K) için farklı konsantrasyonlarda NaCl varlığında zeta potansiyeli. 147

Şekil 4.60 Seçilen karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için farklı konsantrasyonlarda NaCl varlığı ve E.Glikol ortamında zeta potansiyel değerleri. 148
Şekil 4.61 Seçilen geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için farklı konsantrasyonlarda NaCl varlığı ve E.Glikol ortamında zeta potansiyel değerleri. 148
Şekil 4.62 Kuvars ve Brusit için exponansiyel zeta potansiyeli eğrisi.....150
Şekil 4.63 Kuvars ve Brusit için teorik zeta potansiyeli eğrisi. 151
Şekil 4.64 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin pH'a bağlı teorik zeta potansiyeli eğrileri.....153
Şekil 4.65 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (G) pH'a bağlı teorik ve ölçülen zeta potansiyeli eğrileri. 154
Şekil 4.66 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (K) pH'a bağlı teorik ve ölçülen zeta potansiyeli eğrileri. 154
Şekil 4.67 Talk için hesaplanan Van der Waals kuvveti eğrileri. 155
Şekil 4.68 Hesaplanan EDL kuvvetleri pH=1-6.....158
Şekil 4.69 Hesaplanan EDL kuvvetleri pH=7-12.....159
Şekil 4.70 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=1-2.....161
Şekil 4.71 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=3-4.....162
Şekil 4.72 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=5-6.....163
Şekil 4.73 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=7-8.....164
Şekil 4.74 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=9-10.....165
Şekil 4.75 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=11-12.....166
Şekil 4.76 Karıştırmalı bilyeli değirmen talk numunesinin (K) çöktürme deneyleri-1.167
Şekil 4.77 Karıştırmalı bilyeli değirmen talk numunesinin (K) çöktürme deneyleri-2.168
Şekil 4.78 Geleneksel bilyeli değirmen talk numunesinin (G) çöktürme deneyleri-1..168
Şekil 4.79 Geleneksel bilyeli değirmen talk numunesinin (G) çöktürme deneyleri-2..169
Şekil 4.80 Seçilen talk numunelerinin zamana bağlı çökme testinde ölçülen alt yükseklikleri.....169
Şekil 4.81 Seçilen talk numunelerinin zamana bağlı çökme testinde ölçülen üst yükseklikleri.....170
Şekil 4.82 Seçilen talk numunelerinin zamana bağlı çökme testinde ölçülen alt ve üst yükseklikleri.....170

Şekil 4.83 Geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi. 173
Şekil 4.84 Geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi – detay. 173
Şekil 4.85 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi. 174
Şekil 4.86 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi-detay. 175
Şekil 4.87 Geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için Kynch teorisine göre ölçülen faz yükseklikleri. 176
Şekil 4.88 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre ölçülen faz yükseklikleri. 176
Şekil 4.89 a) Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (G) 1 cm^3 hacim içinde dağılımı ve taneler arası mesafenin şematik gösterimi, **b)** Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (K) 1 cm^3 hacim içinde dağılımı ve taneler arası mesafenin şematik gösterimi. 178

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Talk mineralinin fiziksel özellikleri (DPT, 2001). 5
Çizelge 2.2 Dünyada bilinen talk rezervleri ve üretimi (U.S. Geological Survey, 2020). 6
Çizelge 2.3 Türkiye'de talk rezervi (DPT, 2001). 7
Çizelge 2.4 Türkiye'de talk kullanımı (DPT, 2001). 8
Çizelge 2.5 Kritik hızın öğütmede ortaya çıkan kuvvetler üzerine etkisi. 12
Çizelge 2.6 Boya, vernik ve kaplamalar için uygulanan TS Standartları. 33
Çizelge 2.7 Boya sınıfına göre örtme gücü (ÖG) değerleri. 34
Çizelge 2.8 Süspansiyonlardaki stabilitenin (dengenin) zeta-potansiyel değerlerine bağlı olarak değişimi. 48
Çizelge 2.9 Bilinen bazı katı cisimlerin yüzey enerjileri (20 ^{0}C) (mJ/m^2) (Yıldırım, 2001; Wu, Griese and van Oss, 1996; Van Oss, 1994; Holysz and Chibowski, 1992;). 52
Çizelge 2.10 Bilinen bazı polar ve apolar sıvıların yüzey gerilimleri (mJ/m^2) (Yıldırım, 2001). 53
Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan talk numuneleri ve ürün bilgileri. 58
Çizelge 3.2 Talk numunelerine ait kimyasal (XRF) analiz sonuçları. 61
Çizelge 3.3 Çalışmalarda kullanılan geleneksel bilyeli değirmenin makina, ortam ve malzeme özellikleri. 71
Çizelge 3.4 Çalışmalarda kullanılan karıştırmalı bilyeli değirmenin makina, ortam ve malzeme özellikleri. 72
Çizelge 3.5 Öğütmede kullanılan yardımcı kimyasalın özellikleri. 73
Çizelge 3.6 Su Bazlı İç Cephe Boyası Reçetesi. 74
Çizelge 3.7 Yüzey enerjisi hesaplarında kullanılan sıvıların yüzey gerilimleri (mN/m) (Yıldırım, 2001). 80
Çizelge 3.8 EDL etkileşim enerjisinin hesaplanmasında kullanılan sabitler. 86
Çizelge 4.1 Talk numuneleri karekterizasyon toplu sonuçları. 87
Çizelge 4.2 Tüvenan Sivas talkının geleneksel bilyeli değirmende öğütme şartları. 92
Çizelge 4.3 Geleneksel bilyeli değirmende ideal bilye boyutu ve dağılımını belirlemek için öğütme şartları. 94
Çizelge 4.4 Geleneksel bilyeli değirmende ideal kritik hızı belirlemek için öğütme şartları. 95

Çizelge 4.5 Geleneksel bilyeli değirmende ideal bilye şarjını (j) belirlemek için öğütme şartları. 96
Çizelge 4.6 Geleneksel bilyeli değirmende ideal malzeme şarjını (f_c) belirlemek için öğütme şartları. 97
Çizelge 4.7 Geleneksel bilyeli değirmende ideal öğütme süresini belirlemek için öğütme şartları. 98
Çizelge 4.8 Tüvenan Sivas talkının karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme şartları. 99
Çizelge 4.9 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal bilye boyutu ve dağılımını belirlemek için öğütme şartları. 100
Çizelge 4.10 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal karıştırma hızını belirlemek için öğütme şartları. 102
Çizelge 4.11 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal bilye şarjını (j) belirlemek için öğütme şartları. 103
Çizelge 4.12 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal malzeme şarjını (f_c) belirlemek için öğütme şartları. 104
Çizelge 4.13 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal öğütme süresini belirlemek için öğütme şartları. 105
Çizelge 4.14 Geleneksel bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde kullanımının tane boyutuna etkisini belirlemek için öğütme şartları. 107
Çizelge 4.15 Karıştırmalı bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde kullanımının tane boyutuna etkisini belirlemek için öğütme şartları. 108
Çizelge 4.16 Ticari talk ürünleri ile üretilen boyaların örtücülük ve renk değerleri. 110
Çizelge 4.17 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri yağ emme değerleri. 121
Çizelge 4.18 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri yağ emme değerleri. 121
Çizelge 4.19 Tüvenan (TT), geleneksel bilyeli değirmende ve karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunelerinin (G ve K) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri ile R değerleri. 130
Çizelge 4.20 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş numune (G) yuvarlaklık indisi……...132
Çizelge 4.21 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş numune (K) yuvarlaklık indisi……...133

Çizelge 4.22 Seçilen talk numuneleri (G ve K) için AFM görüntüleri üzerinden SPIP programı yardımıyla hesaplanan değerler. 138
Çizelge 4.23 Talk numunelerinde d_{50} tane boyutu- temas açısı-zeta potansiyeli-örtücülük ilişkisi. 146
Çizelge 4.24 Kuvars ve Brusit için literatürde bulunan zeta potansiyeli değerleri (mV).....150
Çizelge 4.25 Kuvars ve Brusit için pH'a bağlı zeta potansiyeli değerleri (mV).....151
Çizelge 4.26 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin pH'a bağlı hesaplanan teorik zeta potansiyeli değerleri (mV).....152
Çizelge 4.27 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin pH'a bağlı ölçülen zeta potansiyeli değerleri (mV). 153
Çizelge 4.28 Talk için mesafeye göre hesaplanan Van der Waals kuvvetleri (J/nm^2)..156
Çizelge 4.29 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunelerinin (G ve K) hesaplanan yüzey potansiyeli değerleri (mV). 157
Çizelge 4.30 Seçilen talk numuneleri (G ve K) için ölçülen d_{50} tane boyutu, zeta potansiyeli, çökme hızı, R ve örtücülük değerleri. 172
Çizelge 4.31 Geleneksel bilyeli değirmen talk numunesi (G) için Kynch teorisine göre yapılan konsantrasyon ve çökme hızı hesapları.....172
Çizelge 4.32 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre yapılan konsantrasyon ve çökme hızı hesapları.....174
Çizelge 4.33 Çöktürme deneylerinde kullanılan talk numuneleri (G ve K) için taneler arası mesafe hesabı. 177

1. GİRİŞ

Talk, su içeren bir magnezyum silikat mineralidir. Bileşiminde yaklaşık %31 MgO, %63 SiO_2 ve %5 su ihtiva eder (Grim 1968). Başlıca özellikleri, doğal su itici yapısı, organiklere ilgisi, yapraksı görünüme sahip tabakalı yapısı, yumuşaklığı, inert oluşu, ısıya dayanımı, düşük elektrik iletkenliği ve adsorplama yeteneği talkın belirleyici özellikleri olarak sıralanabilir (Sanchez-Soto vd. 1997, Yekeler vd. 2004, Liu vd. 2006, Grim, 1968, Van Olphen 1977, Wang ve Somasundaran 2005, Tomaino 2000, Nkoumbou vd. 2008). Bu özelliklerinden ötürü talk başta boya endüstrisi olmak üzere, plastik, kâğıt, seramik, tekstil, gıda gibi birçok alanda kullanılabilmektedir (Karakaya 2006, Tomaino 2000, Neto ve Moreno 2007, Bizi vd. 2003, Terada ve Yonemochi 2004).

Türkiye boya üretiminde Avrupa'da ilk 6 içinde bulunmasına rağmen dolgu hammaddeleri ve katkı maddelerinin neredeyse %70'ini ithal etmektedir (Karakaş 2011). Talk boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir dolgu hammaddesidir. Ülkemizde zengin talk yatakları bulunmasına rağmen boya endüstrisinin talep ettiği özelliklere sahip ince tane boyutunda, örtücülük ve ovalama direnci yüksek mikronize talk üretilememektedir. Ancak piyasada da bilinmektedir ki kendi tüvenan talkımızı satın alan bazı yabancı firmalar yurt dışında istenilen özelliklere getirip, çok daha yüksek fiyatlarla ülkemiz piyasasında satmaktadır. Boya endüstrisi kaliteli talk ihtiyacını karşılayabilmek için ithal ürünler tercih etmektedir. Bunun en büyük sebebi yerli talkların ithal talk ürünlerine kıyasla boyada düşük performans (örtücülük, dispersiyon, düzgün yüzey vs.) göstermeleridir. Talkın boyadaki performansı, morfolojisi, tane boyut dağılımı, yağ emme gibi fiziksel özelliklere bağlıdır. Boyanın örtücülük özelliğini belirleyebilecek en önemli hususlardan birisinin de dolgu maddesi olarak boyaya katılan talkın "tabaka uzun kenar uzunluğu/tabaka kısa kenar uzunluğu" yani İngilizce ifadesiyle "aspect ratio" değeri olduğu düşünülmektedir. Haricen talkın genel anlamda diğer yüzey özellikleri (su iticiliği, serbest yüzey enerjisi) verileri de bu örtücülük vasfını ne ölçüde etkilediği merak edilmektedir.

Literatürde talkın öğütülmesi ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi konularında sayısız çalışma mevcuttur. Ancak öğütme sonrasında öğütme parametrelerine bağlı olarak talkın fiziksel ve yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimlerin içerisinde kullanıldığı boyanın özelliklerine etkisini araştıran yeterince çalışmaya rastlanılmamıştır. Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada değirmen tiplerinin talkın yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ancak

bu çalışmalarda görüldüğü kadarı ile öğütme sonrasında talkın morfolojik (uzun kenar/kısa kenar), fiziksel (tane boyut dağılımı) ve yüzey özelliklerinde (serbest yüzey enerjisi, hidrofobisitesi, vb) meydana gelen değişimlerin endüstriyel sonuçları, nihai üründe kullanıldığında boya kalitesini nasıl etkilediği incelenmemiştir. Bahsi geçen özellikler talk tanelerinin birbirleri ve boya içindeki diğer hammaddelerle olan etkileşimlerini doğrudan etkilemekte; dolayısıyla boyaya sağlanacak olan özellikler değişmektedir. Bu çalışmada ülke kaynaklarının katma değer yaratacak ürünlere dönüştürülmesine yönelik olarak Sivas (Zara) bölgesi talkı kullanılmış olup, kimyasal ve mineralojik açıdan kaliteli olmasına rağmen, öğütme işlemi sonrasında elde edilen ürünlerin ithal talk ürünlerine göre istenilen özelliklerde (dilimlenmiş tabakalı yapı, vs.) olmadığı görülmektedir. Bunun başlıca sebebi talk üretiminde kullanılan öğütme işlemidir. Değirmende yapılan öğütmede darbe kuvvetinin etkisiyle talkın tabakalı yapısı kırılarak "uzun kenar/kısa kenar" oranı azaldığı ve dolayısıyla boyada istenilen özellikleri (örtücülük, düzgün yüzey, vs.) olumsuz etkilediği öngörülmektedir.

Yerli (Sivas) talkın boyadaki işlev mekanizması ve talkın morfolojik, fiziksel ve yüzey özelliklerinin boya kalitesini (örtücülük, raf ömrü, vs.) nasıl etkilediği deneysel çalışmalar ile izah edilmiştir. Nihayetinde farklı değirmenlerde (geleneksel bilyeli ve karıştırmalı bilyeli değirmenler) her biri farklı öğütme şartında elde edilen yerli talk ürünlerinin boyadaki performansları ile döviz ile ithal edilen 2 adet ticari talkın boyadaki performansları kıyaslanarak yerli talk ürününün eksikleri ortaya konmuştur. Bu bağlamda, öğütme ile elde edilen talk numuneleri boya deneyi sonuçları dikkate alınarak karakterize edilmiş (tane boyutu, yağ emme, vs.) ve neticesinde tane boyutu-örtücülük ilişkisini sorgulamak amacıyla seçilen numunelerin yüzey özellikleri (temas açısı, zeta potansiyeli, yüzey enerjisi, vs.) belirlenmiştir. Ayrıca, öğütülmüş talk numunelerinin SEM görüntüleri ve AFM analizleri yorumlanarak tane morfolojisinde (uzun kenar/kısa kenar, yuvarlaklık, vs.) meydana gelen değişimler tespit edilmiştir.

Nihayetinde, öğütme sonrası morfolojisi değişen talk tanelerinin yüzey özelliklerinin de değiştiği ve buna bağlı olarak boya süspansiyonu içerisinde farklı dağılım ve çökme davranışları sergiledikleri deneylerle ortaya konmuştur. Bu davranış süspansiyon içerisinde taneler üzerinde etkin olan itme ve çekim kuvvetleri ile klasik DLVO teorisine göre incelenmiş özellikle itme (EDL) kuvvetlerinin baskın olarak boya içerisindeki talkın

davranışını belirlediği tespit edilmiştir. Yapılan AFM analizlerinde talkın karakteristik özelliği olan yanal ve düzlem yüzeylerde öğütme sonrası meydana gelen değişimler ile talk tanelerinin süspansiyon içerisindeki davranışlarının da değiştiği (Kynch) çökme teorisi yardımıyla izah edilmiştir.

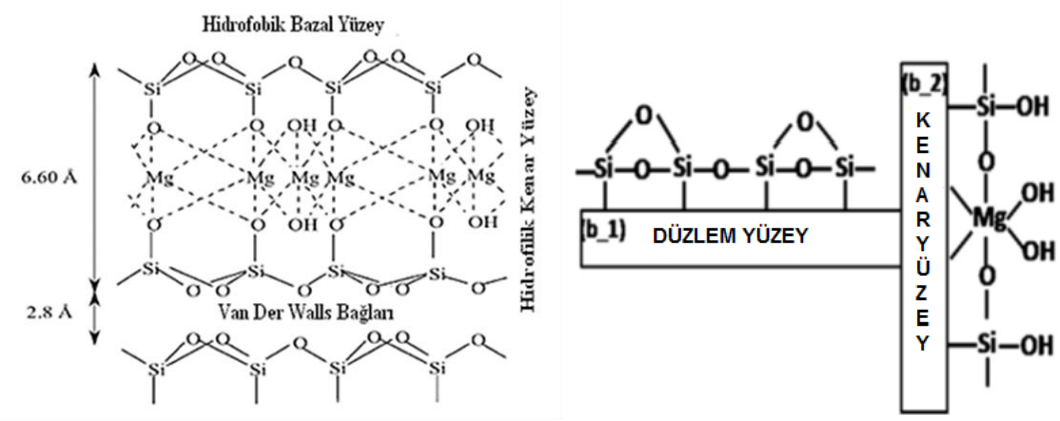
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Talk

Talk, üç tabakalı (Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral) yapıda bir kil mineralidir. Kimyasal formülü $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ şeklindedir (Şekil 2.1.a). Düşük oranda Fe ve Al içerebilir. Ticari olarak işletilen talk cevherleri kimyasal olarak farklılıklar gösterebilir. Mohs skalasında en yumuşak mineraldir (Mohs 1). Kaygan ve sabun hissi veren bir dokunuşu vardır. Saflık derecesine göre 2,58 – 2,83 gr/cm^3 arası özgül ağırlığa sahip olabilir. Genelde doğada klorit, dolomit, magnezit, mika, kuvars, kalsit, diyopsit ve serpantinle birlikte bulunur. Yan taş olarak bulunan bu mineraller XRF analizi yardımıyla belirlenebilir. Talkın asit dayanımı yüksektir, sıcaklık arttıkça sertleşir ve 800^0C üzeri sıcaklıkta amorf silise dönüşür. Endüstride kullanım alanına göre farklılık göstermekle birlikte talkta aranan başlıca özellikler su iticilik, yumuşaklık, parlaklık, kayganlık, elektrik direnci ve ısı yalıtımıdır. Talkın kalitesini içindeki kükürt, sülfat mineralleri gibi safsızlıklar düşürebilir. Bunlar mineral içinde fazla miktarlarda ise talkın cevher hazırlama yöntemleri ile zenginleştirmesi gerekebilir (Temur 1998).

2.1.1 Talkın Kristal Yapısı

Tetrahedral silis (SiO_2) tabakaları altta ve üstte bulunur. Bu iki tabakanın arasında ise brusit ($Mg(OH)_2$) tabakası yer alır. Tabakaların kendi içerisinde iyonik bağlar bulunurken, üç tabakadan teşkil olan birim yapı zayıf van der walls bağları ile birbirine bağlıdır. Tabakalar arasındaki zayıf bağlar neticesinde talk kolayca dilimlenebilir ve sabunsu kaygan bir dokunuş hissi verir. Talkın geniş düzlem/bazal yüzeyleri hidrofobik (-Si-O-Si-) (su itici) ve kenar yüzeyleri (-MgOH ve -SiOH grupları) ise hidrofilik (su sever) özelliktedir (Şekil 2.1). Lakin talk mineralinin toplam yüzey alanının önemli bir kısmını düzlem yüzeyleri oluşturduğu için, doğal hidrofobik (su itici) mineral olduğu kabul edilir (Charnay vd. 2001, Pugh ve Tjus 1990).



a) **b)**

Şekil 2. 1 Talk mineralinin a) kristal kafes yapısı b) düzlem ve kenar yüzeyleri (Chiem vd. 2006, Ersoy 2011).

2.1.2 Talk Mineralinin Fiziksel Özellikleri

Talk minerali özellikle yumuşak ve kolay dilimlenebilen tabakalı yapısı nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada fonksiyonel dolgu olarak kullanılmaktadır. Kullanıldığı nihai ürünün özelliklerini iyileştirmektedir. Örneğin boyada talk kullanımı ile boyanın örtücülüğü, viskozitesi iyileşmekte, bu da nihai üründe raf ömrünün uzaması ve uygulama kolaylığı gibi avantajlar sağlamaktadır.

Talk mineralinin fiziksel/dış görünüm özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 Talk mineralinin fiziksel özellikleri (DPT 2001).

Renk	Yeşil, kirli beyaz veya gri.
Parlaklık	Yarı parlak/mat.
Kristal Kafes	Monokliniktir (2/m).
Kristal Yapısı	Genelde kompakt veya yaprak şeklinde kütleler halinde bulunur.
Dilinim	Belirli bir yönde düzgün dilimlenir.
Sertlik	Mohs 1.
Özgül Ağırlık	Saflık derecesine göre 2,7-2,9 g/cm^{3}arasındadır.

2.1.3 Talk Rezervleri

Dünyada önemli talk rezervleri Çin, Finlandiya, Brezilya, Hindistan, Kuzey Kore, İtalya, Japonya, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Büyük talk rezervleri ve dolayısı ile en fazla talk üretimi ABD ve Çin'de bulunmaktadır. Çizelge 2.2.'de dünyada bilinen talk rezervi ve üretim miktarları verilmiştir.

Dünyada en büyük talk üreticisi Çin'dir. En büyük ilk 10 talk üreticisi firma içerisinde 4 adet Çin firması vardır. Ancak Çin'de üretilen talkın kalitesi ve sürdürülebilirliği anlamında sıkıntılar olduğu bilinmektedir. A.B.D.de zengin talk rezervleri olmasına karşın üretim yıllar içinde azalmakta Çin, Kanada ve Pakistan gibi ülkelerden büyük miktarda talk ithalatı yapılmaktadır. Kıta Amerika'sında kâğıt endüstrisi çok gelişmiştir ve talkın büyük çoğunluğu kâğıt üretiminde kullanılır. Avrupa'da büyük üreticiler Finlandiya, Fransa ve İtalya'dır. Burada üretilen talk ağırlıklı olarak kâğıt, seramik, boya ve plastik endüstrilerinde fonksiyonel dolgu olarak kullanılmaktadır (Roskill 2015).

Çizelge 2. 2 Dünyada bilinen talk rezervleri ve üretimi (U.S. Geological Survey 2020).

Ülkeler	**Rezerv** (x 1.000 ton)	
	Rezerv	**Üretim (2019)**
ABD	140.000	630.000
Brezilya	45.000	650.000
Çin	82.000	1.800.000
Fillandiya	Z.R.	370.000
Fransa	Z.R.	450.000
Hindistan	130.000	950.000
İtalya	Z.R.	170.000
Japonya	100.000	160.000
Kanada	Z.R.	210.000
Kore	100.000	350.000
Diğer	Z.R	820.000
Toplam	**Z.R.**	**6.600.000**

Z.R.: Zengin Rezerv

Türkiye talk rezervi açısından zengin bir ülke değildir. Büyük rezervler Aydın Bozdoğan ile Eskişehir Mihalıççık bölgesinde bulunmaktadır. Bu yataklar serpantinlerin bozuşmasıyla olmuşlardır. Mihalıççık'taki cevher yatağı geniş olmasına rağmen, rezervin tamamı görünür halde değildir. Sivas ili Zara ve Örencik ilçelerinde rezerv miktarı fazla ve kalitelidir.

Türkiye'deki talk rezervleri ve bulundukları bölgeler ile ilgili güncel bir çalışma bulunmamaktadır. En güncel çalışma 2001 yılında Devlet Planlama Teşkilatı tarafından hazırlanan rapordur (Çizelge 2.3). Ancak, Maden Tetkik ve Arama Kurumunun web sitesinde yayınlanan bilgiye göre Türkiye'de talk rezervleri mümkün + görünür rezerv olmak üzere toplam 650.000 ton civarındadır (MTA web sitesi Nisan 2018).

Çizelge 2. 3 Türkiye'de talk rezervi (DPT 2001).

Rezerv Sahaları	**Görünür Rezerv (ton)**	**Muhtemel Rezerv (ton)**	**Mümkün Rezerv (ton)**	**Toplam Rezerv (ton)**
Aydın/Bozdoğan	50.000	200.000	250.000	500.000
Eskişehir/Mihalıççık	-	-	400.000	400.000
Sivas/Zara, Örencik	44.296	150.310	-	194.606
Balıkesir/Kepsut, Örenli	-	-	20.250	20.250
Balıkesir/Erdek, Kızaklıköyü	5.000	15.000	-	20.000
Eskişehir/Biçer	-	10.000	-	10.000
Sakarya/Sapanca, Nailiye	6.200	-	-	6.200
Balıkesir/Erdek, Yanüçiftliği	800	5.000	-	5.800
Balıkesir/Erdek Rahmimerası	-	1.000	-	1.000
Bolu/Mudurnu, Dereköy, Gözlübaşı	250	250	-	500
Toplam	**106.546**	**381.560**	**670.250**	**1.158.356**

2.1.4 Talkın Kullanım Alanları

Dünyada 2019 yılı itibari ile 6 milyon tonun üzerinde talk üretimi gerçekleşmiştir (U.S.G.S. 2020). En büyük üreticiler Çin ve Hindistan'da olmasına rağmen talk tüketiminin büyük çoğunluğu Amerika kıtasında gerçekleşmektedir. 2000'li yılların başında talk tüketiminin ağırlıklı kısmı kâğıt endüstrisinde iken yıllar içerisinde boya ve otomotiv plastiklerinde talk kullanımı ön sıralara yükselmiştir. 2018 yılı itibari ile A.B.D.de talk tüketimi sektörlere göre; boya %23, seramik %20, kâğıt %15, plastik %12, kauçuk %4, çatı kaplamaları %3 ve kozmetik %2 olarak gerçekleşmiştir. Kalan %21'lik oran ise ihracat, böcek ilacı ve refrakter sanayilerini temsil etmektedir (U.S.G.S. 2020). Avrupa'da en büyük talk tüketimi yaklaşık %27 ile plastik ve kauçuk sanayilerindedir. Ardından %23 ile boya, %20 ile kâğıt, %19 ile gıda ve kozmetik takip eder. Kalan %11'lik oran ise seramik, sır üretimi ve elektroporselen yapımında kullanılmaktadır (Mordor 2019). Türkiye'de talk kullanımına ait en güncel veri maalesef 2001 yılında hazırlanan DPT raporudur (Çizelge 2.4).

Çizelge 2. 4 Türkiye'de talk kullanımı (DPT 2001).

Kullanım Alanları	Miktar(ton/yıl)
Seramik üretimi	3.000 – 5.000
Boya üretimi	2.000 – 3.500
Tarım ilacı	1.800 – 4.000
Kauçuk sanayii	4.000 – 6.000
Kozmetik	1.000 – 1.200
Diğer (döküm, plastik)	2.000 – 4.000

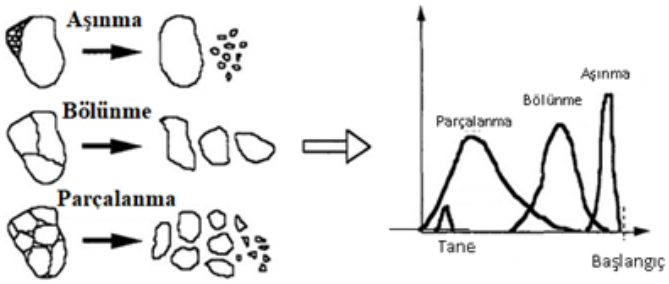
2.2 Öğütme

Kalsit, kaolen, talk gibi bazı endüstriyel mineraller boya üretiminde dolgu olarak kullanılır ancak boya reçetelerinde kullanılmadan önce birtakım cevher hazırlama işlemlerinden geçirilerek uygun boyuta getirilmelidir. Kırma ve öğütme ile boyut küçültme en önemli işlemlerden biridir. Cevher hazırlamada boyut küçültme işlemleri enerji tüketiminin fazla olması nedeniyle maliyetli proseslerdir. Özellikle talkın boyada kullanımı için gereken ince boyutta mikronize öğütme prosesinde enerji tüketimi çok daha fazla olmaktadır.

Boyut küçültme işlemlerinde kırılma karakteristiğini malzemeye uygulanan yükün şekli önemli ölçüde etkiler. Materyal yük altında iki tür davranış gösterir:

- Çok küçük ölçekli kırılma; çatlak başlangıcı ve yayılması
- Büyük ölçekli davranış; sıkışma ve gerilmede göstermiş olduğu gerçek dayanım ile yükleme anında malzemenin göstermiş olduğu davranış (Napier – Munn vd. 1996).

Genel olarak sıkıştırma, kesme, darbe ve aşındırma kuvvetlerinin etkisiyle kırılma gerçekleşmektedir (Kelly ve Spottiswood 1982). Öğütme işleminde ise farklı birçok mekanizma yer alır. Pratikte boyut küçültme sırasında meydana gelen her çatlama ve kırılma olayı, bu temel kuvvetlerin etkisiyle meydana gelir. Kırılma sonucunda oluşan daha küçük boyutlu tanelerin tekrar kırılması şeklinde devam eder (Genç 2002). Darbe/çarpma kuvveti normalde tanenin yüzeyine dik şekilde, kesme kuvveti çapraz biçimde, aşındırma kuvveti ise paralel olarak uygulanır (Şekil 2.2).



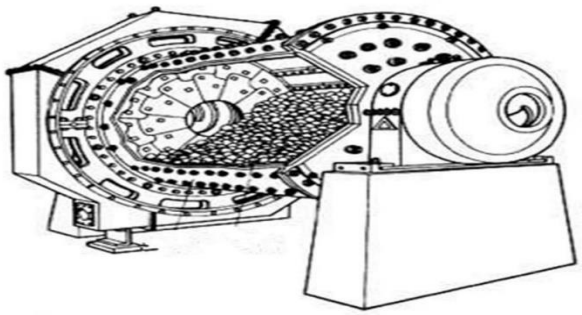
Şekil 2. 2 Öğütme sırasında oluşan kırılma mekanizmaları (Varinot vd. 1997).

Endüstriyel minerallerin öğütülmesinde genelde bilyeli değirmenler kullanılır. Bilyeli değirmenler çalışma prensibine göre yatay ve dikey bilyeli değirmen şeklinde ikiye ayrılır. Yatay bilyeli değirmenler uzun zamandan beri öğütmede kullanılmakta olup baskın olan darbe/katarakt kuvvetler sayesinde öğütme gerçekleşmektedir. Son yıllarda ise dikey karıştırmalı bilyeli değirmenler kullanılarak kesme/kaskat kuvvetlerin etkisi ile daha ince tane boyutlarında malzeme elde edilebilmektedir.

2.2.1 Geleneksel Bilyeli Değirmen

Geleneksel bilyeli değirmenler cevher hazırlamada ince boyuta küçültme işlemlerinde kullanılır. Bu değirmenler genelde zemine paralel konumda yerleştirilir, silindir şeklindeki

gövdesinin içinde aşınma önleyici plakalar kaplıdır. Ekseni etrafında döner ve içerisinde bulunan çelik veya seramik bilyeler yardımıyla malzemeyi ince (mikron) tane boylarına indirir (Wills 2006). Geleneksel bilyeli değirmenlerde belirli bir boy/çap (L/D) oranı mevcuttur. Farklı öğütme ortamları/bölmelere de sahip olabilen geleneksel bilyeli değirmenler genellikle ince öğütmeye ihtiyaç duyulan kuru öğütme işlemlerinde kullanılır. Kullanım amacına göre çoğunlukla kamara adı verilen iki bölümden oluşur. Kamaralı bilyeli değirmenlerde kamaralar elek görevi gören orta ızgarayla birbirinden ayrılır. Her kamarada farklı bilye dağılımları kullanılarak farklı öğütme ortamları sağlanabilir. Kuru öğütme için kullanılan kamaralı bilyeli değirmenin genel görünümü Şekil 2.3'te verilmektedir.



Şekil 2. 3 Geleneksel bilyeli değirmen genel görünümü (Pilevneli 2003).

Bilyeli değirmenler kamara sayısı, ürün çıkış yöntemi ve devre yapısına göre sınıflandırılmaktadır (Labahn 1983).

Çok kamaralı değirmenler her bir kamarada farklı büyüklükte bilye kullanımına imkân verir ve buna bağlı olarak da yüksek boyut küçültme oranları elde edilmesi kolaylaşır. Bilyeli değirmenlerin öğütme verimine etki eden parametreler şöyledir;

- Malzemenin tane boyutu ve dağılımı
- Değirmen dönüş hızı (kritik hız)
- Değirmen çapı
- Bilye boyutu ve dağılımı
- Bilye ve malzeme miktarı
- Öğütme süresi

Bilyeli değirmen parametreleri değirmen dönüş hızından başlayarak sırayla optimize edilmelidir. Ancak bu şekilde öğütme sonrası istenilen tane boyut dağılımı elde edilebilir.

2.2.1.1 Malzemenin Tane Boyutu ve Dağılımı

Çatlak teorisinde küçük taneler büyük tanelere göre daha dayanıklıdır. Bunun sebebi büyük tanelerde mevcut olan grifth çatlakların, boyut küçüldükçe azalmasıdır. Malzemenin %95'inin kırılması için gereken zaman ortalama kırılma hızı diye tanımlanır. Büyük boyutlu cisimlerin ortalama kırılma hızı belirli bir tane boyutunda en yükseğe ulaşır. Değirmende oluşan sıra dışı kırılma verimsizlik diye tanımlanır.

Bilyelerin aktarma enerjisiyle etkin bir şekilde küçülmeyen taneler öğütmede büyük olarak kabul edilir. Büyük taneler her ne kadar öğütme verimini düşürse de aynı zamanda öğütücü ortam gibi davranarak darbe ve aşındırma ile ince ürün oluşturulmasına yardımcı olurlar (Austin vd. 1984).

2.2.1.2 Değirmen Dönüş Hızı (Kritik Hız)

Değirmenin ekseni etrafında dönüşü esnasında öğütücü bilyelerin düşmeden ve değirmen çeperinde kaymadan tutunabildiği en yavaş dönüş hızı kritik hız olarak tanımlanır. Aşağıdaki verilen eşitlik ile hesaplanır. Başka bir deyişle, öğütme işleminde değirmen dönüş hızı ile öğütme verimi artar ancak dönüş hızı belirli bir seviyenin üzerine çıktığında, öğütülecek malzeme ve öğütücü bilyeler değirmen iç çeperine yapışarak dönmeye devam ederler. Düşme (katarakt) ve kayma (kaskat) etkisi oluşmadan santrifüj (merkezkaç) kuvveti ortaya çıkar. Böyle bir durumda ise öğütme gerçekleşmez.
Kritik hız aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$N_C = \frac{42{,}305}{\sqrt{D_m - d_B}} \tag{2.1}$$

Burada;
N_C : Kritik hız, dev/dak.
D_m : Değirmen iç çapı, m
d_B : Bilye çapı, m

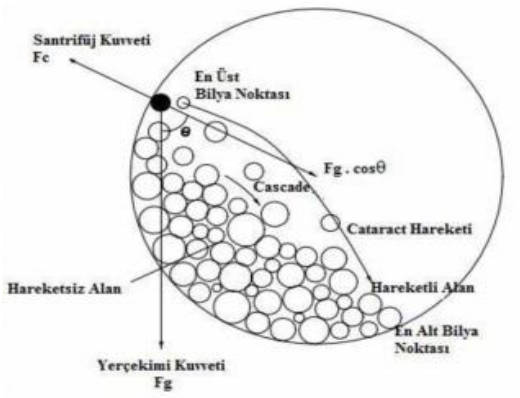
Malzeme ve öğütücü ortamın değirmen içerisinde yaptığı serbest düşme hareketi katarakt etki/kuvvet, yuvarlanma (kayma) hareketi ise kaskat etki/kuvvet diye tanımlanır (Şekil 2.4). Çizelge 2.5'de öğütmede etkin olan kuvvetler ve etkileri (%) kritik hızla ilintili olarak

izah edilmeye çalışılmıştır. Çizelgedeki 1, 2 ve 3 sayıları etkinin derecesini göstermek için kullanılmıştır.

Tez kapsamında yapılan öğütme çalışmalarında kritik hıza bağlı olarak ortalama tane (d_{50}) ve en iri tane (d_{90}) boyutlarındaki değişim belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Benzer şekilde kritik hıza bağlı olarak kaskat ve katarakt kuvvetlerdeki değişim tane morfolojisi, uzun kenar/kısa kenar oranı ile de kendisini göstermiştir.

Çizelge 2. 5 Kritik hızın öğütmede ortaya çıkan kuvvetler üzerine etkisi.

Kritik hız (%)	Kayma (kaskat)	Düşme (katarakt)	Merkezkaç (santrifüj)
20	3	-	-
30	3	1	-
40	2	1	-
50	2	1	1
60	2	2	1
70	1	3	3
80	1	3	2
90	-	2	3



Şekil 2. 4 Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütmede etkili olan kuvvetler (Pilevneli 2003).

Çizelge 2.5. incelendiğinde kritik hızın %40'ın altında olduğu koşulda bilyelerin kendi etrafında kayarak yuvarlandığını yani kaskat kuvvetin daha etkili olduğu, kritik hızın %40-60 arasında olduğu koşulda ise kaskat kuvvetin azalarak bir miktar serbest düşme (katarakt) kuvvetinin oluştuğu görülmektedir. Kritik hızın %70 – 80 olduğu yani serbest düşme (katarakt) kuvvetinin yüksek olduğu durumlarda ideal öğütmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Değirmen dönüş hızı yüksek olduğunda, değirmen içindeki malzemenin

en üst noktası (omuz) ile en alt noktası (ayak) arasında daha uzun mesafe olur. Bu da malzemenin daha yüksekten daha sert düşerek daha iyi parçalanmasına yol açar.

2.2.1.3 Bilye ve Malzeme Miktarı

Özgül kırılma derecesi doğrudan değirmenin malzemeyi kırma becerisine bağlıdır. Bununla birlikte malzeme dolum oranı (fc) da kırılma derecesini etkiler, bu nedenle öğütülecek malzeme miktarının bilinmesi yararlı olur. Değirmene az malzeme doldurulması, düşük kırılma hızı verir. Malzeme miktarının artırılmasıyla bilyeler arasında boşluklar doldurulur ve daha yüksek kırılma hızı elde edilir. Tüm etkin boşluklar doldurulduğu zaman en yüksek kırılma hızına ulaşır.

Gereğinden fazla miktarda malzeme ilave edildiğinde bilyelerin çarpışması için yeterli alan kalmaz ve kırılma hızının azalmasına neden olur. Aşırı malzeme doldurulması malzemenin yastıklama etkisi yapmasına ve çarpışmanın azalmasına neden olur. Bu nedenle kırılma hızı/şiddeti azalır (Austin vd. 1984).

Bilyeli değirmenlerde beslenecek bilye miktarı değirmen hacmine ve bilyenin yığın yoğunluğuna bağlıdır. Aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$Q_B = V_D x\ Þ_B\ x\ V_{\%B} \tag{2.2}$$

$$V_D = \pi\ x\ (\frac{Ø_{Diç}}{2})^2\ x\ L_{Diç} \tag{2.3}$$

Burada;

Q_B = Bilye miktarı, ton,
V_D = Değirmen hacmi, m^3
$Þ_B$ = Bilye yığın yoğunluğu, ton/m^3
$V_{\%B}$ = Değirmen hacmine göre yapılan bilye yükü, %
$Ø_{Diç}$ = Değirmenin iç çapı, m
$L_{Diç}$ = Değirmenin iç uzunluğu, m

2.2.1.4 Bilye Boyutu, Dağılımı ve Yoğunluğu

Değirmen hacmi dikkate alındığında, bilye çapı düştükçe bilyelerin birim zamandaki çarpışma sayısı artacaktır. Böylelikle çapı küçük olan bilyeler için küçük tanelerin kırılma büyük olacaktır. Büyük bilyeler büyük çarpma kuvveti oluşturur ve daha fazla ince malzemenin oluşmasını sağlarlar. Dolayısıyla büyük çaplı bilyeler düşük kırılma hızına sebep olurken daha fazla ince malzeme açığa çıkar (Austin vd. 1984).

Bilye sertliğinin değirmen kapasitesini etkilemediğini Rose ve Sullivan çalışmaları ile göstermişlerdir. Von Seebach tarafından içi boş çelik bilyelerle yapılan kuru öğütme deneylerinde bilye yoğunluğunun özgül kırılma hızını lineer arttırdığı görülmüştür. Bu mantıkla, düşük yoğunluklu öğütme ortamına sahip bir bilyeli değirmen benzer öğütme enerjisine sahip yüksek yoğunlukta öğütme ortamına sahip başka bir bilyeli değirmenle kıyaslandığında daha düşük kapasite ve daha düşük işletme gücüne sahip olacaktır. Optimum bilye boyutunu belirlemek önemlidir zira bilyeler büyük olursa kırılan tane sayısı azalır, bilyeler küçük olursa da bilye taneyi kırmak için yeterli enerjiye sahip olamaz.

İdeal bilye boyutunu belirlemede farklı teoriler/hesaplamalar mevcuttur. Ancak bilye boyutu genelde beslenecek malzemenin en iri tane boyutuna bağlıdır. Coghill ve De Vaney'in yaptıkları araştırmalarda bilye boyutu ile malzeme tane boyutu arasında aşağıdaki eşitlikte verilen ilişkiyi kurmuşlardır:

$$d_B = 0{,}4\ x\ \sqrt{F} \tag{2.4}$$

Bu eşitlikte; F beslenen malzeme boyutu (cm), d_B bilye çapı (cm) ve K öğünebilirlik indeksidir. K iş indeksi yumuşak hammaddeler için 29.8, sert hammaddeler için ise 37.4 olarak alınmaktadır. Literatürde başka araştırmacılar farklı indeksler de bulmuşlardır. K, iş indeksi, en iri tane boyutu, tane boyut dağılımı, malzemenin özgül ağırlığı, değirmen çapı, değirmen dönüş hızı gibi parametrelere bağlıdır.

Literatürde bulunan tüm indeks hesaplamalar tek bir bilye çapı üzerinden yapılmaktadır. Oysa öğütülecek hammadde geniş bir tane boyut dağılımına sahip olabilir. Bu durumda malzemedeki her bir farklı tane boyutun yüksek verimlilikte öğütülebilmesi için yeterli

darbe kuvveti oluşturabilecek farklı büyüklükte bilyelerden oluşan öğütücü ortam gereklidir. Dahası bilyeler genelde küre şeklinde olduğu için aynı çapa sahip bilyelerin doldurduğu birim hacimdeki bilyeler arası boşluk fazla olacaktır. Bu nedenle eşit çapta bilyelerden oluşan değirmen dolumu yerine farklı çapta bilyelerden oluşturulan bir karışımın kullanılması bilyeler arası boşluğun en aza indirilmesini sağlayarak daha verimli bir öğütme gerçekleştirecektir.

2.2.1.5 Değirmen Çapının Etkisi

Değirmen çapı ile birlikte kırılma hızı/şiddeti de artar. Değirmenin dönüş hareketi ile bilyeler yükselir ve aktarılırlar. Bilyeler aktarılırken yaptıkları ortalama çarpışma sayısı değirmen çapı ile ilişkilidir. Değirmen çapının büyük olması, değirmen çeperindeki malzemenin daha yüksek ve uzun mesafeden düşmesi anlamına gelir. Bu da daha yüksekten düşen malzemenin daha sert düşerek daha iyi parçalanmasına yol açar.

2.2.1.6 Öğütme Süresi

Teoride öğütme süresinin uzaması ile değirmende ince boyutlu malzeme miktarı artar. Ancak, kuru öğütmede tanelerin aglomerasyonu (topaklanma) bilyeli değirmenlerde öğütme verimini olumsuz etkiler. Öğütme ilerledikçe ince malzeme artarak öğütme zorlaşır ve "yavaşlama etkisi (slowing – down effect)" olarak da bilinen bir durum ortaya çıkar (Klimpel 1977).

Kuru öğütmede çok ince tane boyutlarına inilmek istenmesi, öğütme işleminin yavaşlamasına, öğütme veriminin düşmesine sebep olabilir. Bilyelerin ince malzemeyle kaplanması öğütmenin yavaşlaması şeklinde gözükebilir. Bununla birlikte, ince taneler akışkan yatak benzeri bir formasyon oluşturabilir. Bu durumda, taneler bilyelerin çarpışma bölgesinden kaçarak parçalanma için gereken darbeye maruz kalmazlar. Yavaşlama etkisi, öğütülen malzemenin karakteristik özelliklerine göre ve taneler arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak farklılık gösterir (Austin vd. 1984).

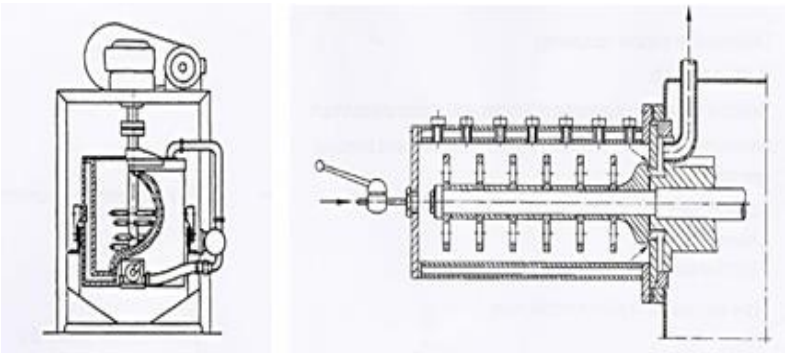
Diğer taraftan, yumuşak malzemelerin bilyeli değirmende uzun süre kuru olarak öğütülmesi sonucunda ince tanelerin topaklanarak daha büyük taneler oluşturduğu da

gözlemlenebilir. İnce boyutlarda yapılan öğütme işlemlerinde, öğütmeye yardımcı bazı kimyasal maddeler kullanılarak tanelerin yüzey özellikleri ve taneler arası etkileşim kuvvetleri değiştirilir. Böylece, özellikle ince (mikronize) tane boyutlarında kuru öğütme işleminde gözlenen topaklanma ve buna bağlı öğütmede yavaşlama etkisi azaltılabilir. İnce malzemenin kimyasal madde ile muamelesi sonucunda gözlenen en dikkate değer fiziksel değişim, malzemenin akışkanlık özelliğinin artmasıdır (Locher ve Seebach 1972).

2.2.2 Karıştırmalı Bilyeli Değirmen

Bu değirmenlerin ilk tasarımı 1920'li yıllara kadar geri gider. Günümüzde ise değişik tip ve özelliklerde üretilmektedir. Karıştırmalı bilyeli değirmenlerin en eski tiplerinde, dönen merkezi bir mil üzerine konumlandırılmış disklerle öğütücü ortam hareket ettirilirken günümüzde mil üzerine farklı açılarda yerleştirilmiş pin/çubuklar ile ortam döndürülerek öğütme sağlanmaktadır (Jimenez 1981).

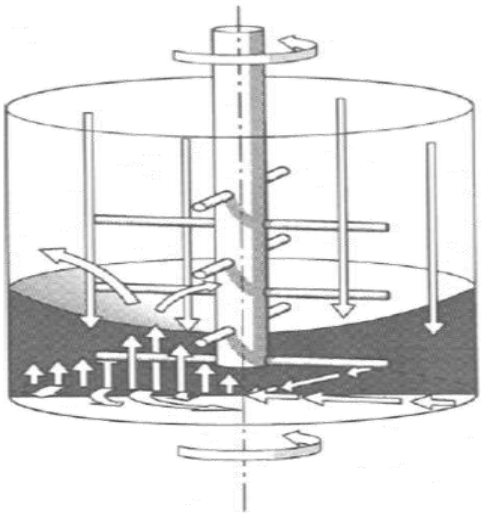
Karıştırmalı bilyeli değirmenlerin etrafında genelde ısınmayı engellemek için su ile soğutma düzeneği bulunur. Sistemde silindirik tank içinde yüksek hızlarda dönebilen karıştırıcı mekanizma bulunmaktadır. Karıştırmalı bilyeli değirmenler, karıştırıcı mekanizmanın türüne (çubuk, disk, helezon) ve gövdenin zeminle olan pozisyonuna (dikey veya yatay) göre sınıflandırılırlar. Karıştırma mekanizması değişse de öğütme mantığı aynıdır (Şekil 2.5). Hem kuru hem de yaş öğütme yapılabilir. Tane boyutu maks. 1 mm olan malzeme değirmen haznesine, hacminin maks. %90'ı olacak şekilde beslenebilir. Ulaşılmak istene malzeme tane boyutuna göre değirmen haznesi 0,5-5 mm arasında çelik, seramik bilye veya silpeps ile doldurulur karıştırıcı mekanizma ile uygun devirde karıştırma yapılır (Ergün vd. 2008).



Şekil 2. 5 Dikey ve yatay karıştırmalı bilyeli değirmen (Kwade 2013).

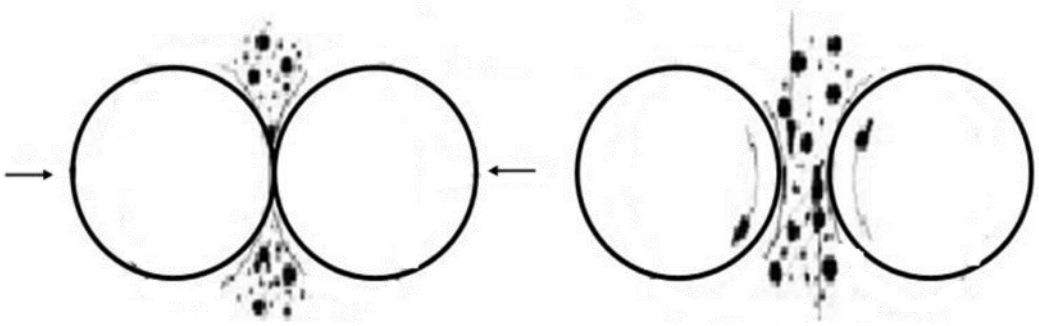
Boyut küçültme prosesinde üç değişik etki vardır. İlk etki çarpmadır ve sonucu doğrudan kırmadır. İkincisi ise ortam içinde tanelerin maruz kaldığı kesme veya aşındırma etkisi/kuvvetidir. Üçüncü etki ise ortam ve değirmen astarları arasında kesme ve aşındırma hareketidir (Rose ve Sullivan 1958). Bahsi geçen boyut küçültmedeki her üç mekanizma/etki de öğütme esnasında karıştırmalı bilyeli değirmenlerde etkin bir şekilde görülmektedir.

Öğütme esnasında malzemenin karıştırmalı bilyeli değirmen içerisindeki hareketi Şekil 2.6'de gösterilmiştir. Öğütülecek malzeme değirmene beslendiğinde taneler yerçekimi etkisiyle dikey olarak değirmenin tabanına doğru hareket ederken, aynı zamanda karıştırıcı kolların hareketinin etkisiyle de dairesel olarak yer değiştirirler. Bilyelerin birbiriyle yer değiştirmesi değirmen tabanında gerçekleşir ve bu etkiyle taneler de bilyelerle birlikte karıştırıcının merkezine doğru hareket ederler. Bilyeler ve taneler bir arada karıştırıcının merkezinden öğütme tankının çeperlerine doğru hareket eder. Ardından döngüsel olarak yukarıda bahsedilen hareketleri gerçekleştirirler (Rydin vd. 1993).



Şekil 2. 6 Karıştırmalı bilyeli değirmenin çalışması sırasında malzemenin değirmen içerisinde hareketi (Rydin vd. 1993).

Verimli bir öğütme gerçekleşmesi için darbe ve kayma kuvvetlerinin mutlak surette olması gerekir (Şekil 2.7). Karıştırmalı bilyeli değirmende, darbe etkisi bilyelerin malzemeye çarpması ile ortaya çıkar. Bilyelerin gelişigüzel dönmeleri ile de kayma kuvveti gerçekleşir. Kayma ve darbe kuvvetlerinin ortak etkisi ile verimli bir öğütme sağlanır (Szegvari ve Yang 1999).



Şekil 2. 7 Etkili bir öğütme için gerekli darbe ve kayma kuvvetleri (Szegvari ve Yang 1999).

Çalışma prensibi olarak karıştırmalı bilyeli değirmenlerde etkin olan kuvvetler, geleneksel bilyeli ve çubuklu çalışan değirmenlere göre farklılık gösterir. Geleneksel bilyeli değirmenlerde öğütme çoğunlukla çarpma ve biraz da aşındırma kuvvetlerinin etkisi ile olur. Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde ise çoğunlukla aşındırma ve makaslama kuvvetleri, az da olsa çarpma kuvveti ile beraber etkindir (Crabtree vd. 1964, Gao ve Forssberg 1995). Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde kesme ve aşındırma kuvvetleri daha etkin olduğundan geleneksel bilyeli değirmenlere göre dah küçük tane boyutlu ürünlerin elde edildiği görülmüştür (Kelly ve Spottiswood 1982, Gao ve Forssberg 1995). Geleneksel bilyeli değirmenlerde değirmen gövdesi döndürülürken, karıştırmalı bilyeli değirmenlerde karıştırıcı mekanizma yardımıyla öğütücü (bilyeler) hareket etmektedir.

Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde öğütme prosesine etki eden parametreler şöyledir;

- Malzemenin tane boyutu ve dağılımı
- Karıştırma hızı
- Bilye boyutu ve dağılımı
- Bilye dolum oranı
- Boşluk oranı (kuru öğütme)
- Öğütme süresi

Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde öğütmede etkin/baskın olan kayma/kesme kuvvetleri olduğu için karıştırma hızı özellikle tane boyutunu belirmede büyük rol oynamaktadır. Geleneksel bilyeli değirmenlerden farklı olarak karıştırmalı değirmenlerde kuru öğütmede malzeme boşluk oranı da öğütmenin verimliliğini belirlemede önemli rol oynar.

2.2.2.1 Malzemenin Tane Boyutu ve Dağılımı

Genel kabulde karıştırmalı bilyeli değirmenlerde ince boyutlarda (mikronize) bir öğütme yapılabilmesi için beslenen cevherin tane boyutunun 100 μm altında olması gerekir. Öğütülecek malzeme iri tane boyutlu ve geniş tane boyut dağılımına sahip ise tanelerin kırılması hızlanır (Pilevneli 2003). Bu tür değirmenlerde ince boyutlarda ürün elde etmek isterken beslenen malzemenin boyutu büyüdükçe, öğütme için gerekli enerji ihtiyacı da artar (Fadhel ve Frances 2001).

2.2.2.2 Karıştırma Hızı

Bu tip değirmenlerde karıştırma hızı en önemli faktörlerden biridir (Schwedes ve Bunge 1990, Gao ve Forssberg 1995). Geleneksel bilyeli değirmenlerde öğütücü ortam (bilye) boyutu yeterince iri olduğu için kırılma/parçalanmayı sağlayan kinetik enerji daha kolay oluşur. Karıştırmalı bilyeli değirmende ise kullanılan bilyeler çok küçük olduğundan ortama gerekli kinetik hareketi verebilmek için belirli bir karıştırma devrine ulaşılması gerekmektedir. Karıştırma devir/hızı arttıkça yüksek enerji yoğunluklu bir ortam oluşur ve bilyeler ile öğütülecek tanelerin çarpışma olasılığı artar (Altun vd. 2013).

2.2.2.3 Bilye Boyutu ve Dağılımı

Literatürde bilye boyutu üzerine yapılan çalışmalarda küçük boyutlu bilye kullanıldığı takdirde çok daha ince tane boyutuna sahip öğütülmüş malzeme elde edildiği görülmüştür. Beslenen malzeme tane boyutu ile kullanılacak bilye boyutu arasında bir orantı mevcuttur. Malzeme tane boyutuna oranla çok küçük boyutlu bilyelerin kullanılması durumunda bilyeler malzeme içinde bulunan iri taneleri yakalayamalar (Dikmen ve Ergün 2004, Wang vd. 2004).

Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde öğütücü ortamının cinsi ürün tane boyut dağılımını ve öğütmede tüketilen enerji miktarını doğrudan etkiler. Öğütmede tüketilen enerjinin çoğu öğütücü ortama (bilyelere) hareket kazandırmak için harcanır. Bu sebeple, öğütme verimini etkilemeyecek şekilde kullanılan bilye yoğunluğu düşürülebilirse, enerji tüketimi azaltılabilir (Dikmen ve Ergün 2004). Diğer taraftan yoğunluğu yüksek bilyeler ile daha

ince boyutlu malzeme elde edilirken daha fazla enerji harcanır.

2.2.2.4 Bilye Dolum Oranı

Geleneksel bilyeli değirmenlerde bilye dolum oranı %40'a kadar çıkarken karıştırmalı bilyeli değirmenlerde değirmen hacminin neredeyse %90'ı kadar olması daha yüksek öğütme kinetiği sağlar (Gao vd. 2006). Bilye dolum oranının %90'ın üstüne çıkmaması istenir. Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde bu oranın aşılması durumunda dikey değirmenlerde çalışma esnasında bilyelerin üstten taştığı, yatay konumlandırılmış değirmenlerde ise hazne ve karıştırıcı mekanizmanın yıpranmasına neden olduğu görülmüştür (Gao vd. 2006).

2.2.2.5 Boşluk Oranı (Kuru Öğütme)

Karıştırmalı bilyeli değirmenlerde kuru öğütmede değirmene beslenen malzeme miktarı genellikle bilyeler arası boşluk doldurma oranı şeklinde hesaplanmaktadır. Bilyeler arasındaki boşluklar yeterli miktarla malzeme ile doldurulmadığı takdirde bilyeler birbiri ile çarpışacak ve verimli bir öğütme olmayacaktır. Boşluklar gereğinden fazla malzeme ile doldurulduğunda ise yastıklama etkisi oluşacak ve yine öğütme zaafiyete uğrayacaktır. Değirmen içindeki boşluk oranı enerji sarfiyatını, öğütme boyutunu ve bilye tüketimini etkiler (Wang vd. 2004, Dikmen 2004, Ucbaş vd. 2011, Altun vd. 2013).

2.2.2.6 Öğütme Süresi

Karıştırmalı bilyeli değirmende oluşan öğütme mekanizması ve kırılma kinetiğini açıklayabilmek için birçok araştırmacının farklı malzemeler ile yapılmış çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalar sonucunda varılan ortak kanaat, kırılma davranışının/etkisinin, öğütme süresi uzadıkça yavaşlama etkisi gösterdiği şeklindedir (Orumwense 1992, Cho ve Hogg 1995, Ma vd. 1998, Bilgili vd. 2004, Bilgili 2007, Samanlı 2008). Bununla birlikte, Öğütme süresinin uzaması ile öğütmedeki yavaşlamanın nedenleri Schönert (1986) tarafından da açıklanmaya çalışılmıştır. Buna gore, malzeme belirli bir tane boyutunun altına indiğinde kırılgan/gevrek yapıyı terk eder ve plastik davranış sergilemeye başlar. Bu boyut sınırının altında malzemenin boyutunda artık küçülme değil, şekil değiştirme

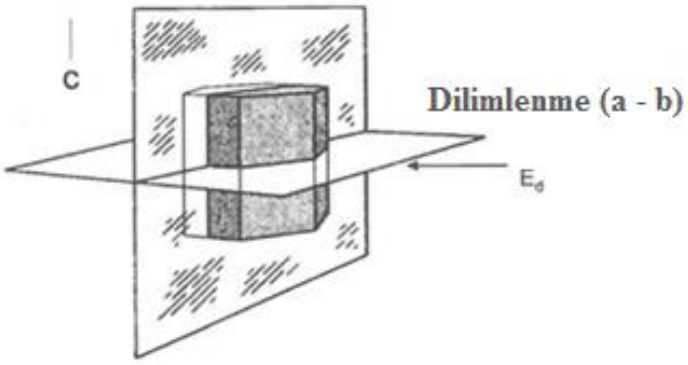
meydana gelir (Samanlı 2008, Austin vd. 1984).

2.2.3 Öğütme Sonrası Tane Morfolojisinde Meydana Gelen Değişiklikler

Doğal minerallerin hammadde olarak nihai şekilleri oluşumları, kimyasal ve kristal yapıları ile birlikte uygulanan öğütme prosesi ile de tanımlanabilir. Mineralin kırılması birarada gerçekleşen birçok farklı mekanizma ile açıklanabilir. Örneğin filosilikatların boyut küçültme işlemi sırasında iki ayrı kırılma mekanizması cereyan eder. Düzlem boyunca c-eksenine parallel gerçekleşen kırılma ile kovalent/iyonik bağlar koparılır ve bu işlem kırılma/çatlak olarak adlandırılır. Düzlem yüzey boyunca c-eksenine dik yönde gerçekleşen kırılma ise teoride kovalent bağları koparmaz ve bu işlem dilimleme denir. Dilimleme işlemi için gerekli enerji kırılma için gerekli enerjiden daha düşüktür. Aşağıda Şekil 2.8'de görüldüğü üzere kaoleni dilimlemek için gerekli olan enerji (E_d) kırmak için gerekli olan enerjinin (E_f) (cal/cm^2) sadece %25'i kadardır.

$$Ef = 2{,}6\ x\ lC^2 \qquad E_d = 6{,}4\ x\ 10^{-5}$$

Kırılma



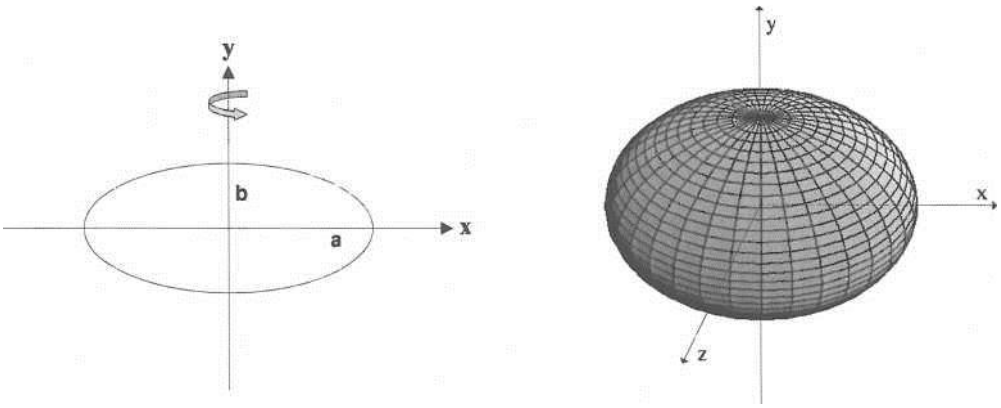
Şekil 2. 8 Kaolen mineralinin kırılma ve dilimlenme eksenleri (Inoue 1995).

Talk mineralinin kırılma ve dilimlenme enerjisi ile ilgili bir veri/bilgi literatürde mevcut değildir. Ancak kaolen mineralinde olduğu gibi dilimlenme enerjisinin kırılma enerjisinden daha düşük olduğu öngörülebilir. Zira katmanlar/tabakalar, hidrojen bağından daha zayıf olan ve dışarıdan uygulanan kuvvet ile kristal yapının c ekseni boyunca kolayca ayrılacak olan zayıf Van der Waals kuvvetleri/bağları ile bir arada durmaktadır. Aynı zamanda a-b ekseni boyunca kırılmaya sebebiyet verecek düzlem tabaka boyunca var olan zayıf van der Waals bağlarının olduğu da bilinmektedir. Mineralin öğütüldüğü değirmen ve öğütme

parametreleri kırılma veya dilimleme mekanizmasından hangisinin daha baskın olacağı noktasında etkili olmaktadır. Kırma/öğütme mekanizması dilimlenme etkisini maksimize ederek düzlem/tabaka şekilli tanelerin uzun kenar/kısa kenar oranlarını artırabilir. Bu da boya, kağıt, seramik, kozmetik gibi bir çok sektörde dolgu olarak kullanılan (kil grubu) minerallerin fonksiyonlarını artırır/iyileştirir.

2.2.3.1 Uzun kenar/kısa kenar Oranı (Aspect Ratio) ve Endüstriyel Uygulamalarda Önemi

Talk mineralinin tabakalı yapısı sebebiyle öğütme sonrasında taneler dilim veya disk şeklinde bir yapıya sahip olur. Bu dilimli veya disk benzeri talk tanelerini temsil etmek üzere uyarlanan matematiksel modelin adı yassılaştırılmış/basık küredir (Şekil 2.9). Basık küre bir elipsin küçük ekseni etrafında döndürülmesi ile elde edilen turun yüzeydir (Hilbert vd. 1952).



Şekil 2. 9 Yassı/basık küre modeli.

İnce tabakalı şekle sahip mineraller genelde aspect raito (R) ile tanımlanırlar. Disk şeklinde anizometrik taneler için aspect ratio düzlem yüzeyin en büyük çapının (a) kalınlığına (b) oranı olarak formule edilir. Bir başka deyişle; *aspect ratio uzun kenarın kısa kenara oranıdır* (Lobato 2004).

$$R = \frac{a}{b} \tag{2.5}$$

Mikron boyutunda toz malzemelerin malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında yaygın bir kullanımı vardır. Tanelerin boyutu ve şekil dağılımları kullanıldıkları ortamdaki dizilimi,

akışkanlığı, çökmeyi, kırılmayı ve topaklanmayı etkileyerek nihai uygulamadaki mineralin performansını/katkısını belirler. Mineral dolgular boya, plastik, kauçuk, kağıt, kozmetik ve seramik gibi malzemelerin ana bileşenleridir. Tane şekli plastikte dolgu kullanımını belirleyen önemli bir faktördür. Plaka şekilli malzemelerin R oranı ile plastiğin güçlendirilmesi arasında bağ kuran/atıf yapan birçok çalışma mevcuttur (Maine ve Shepherd 1974, Canova 2000, Karrad vd. 1998). Bu çalışmalarda, bir kompozit malzemenin sertlik ve rijitliğini, akışkanlık ve reolojisini, darbe dayanımı, vb. birçok özelliğinin belirlenmesinde tane şeklinin önemli olduğu belirtilmektedir.

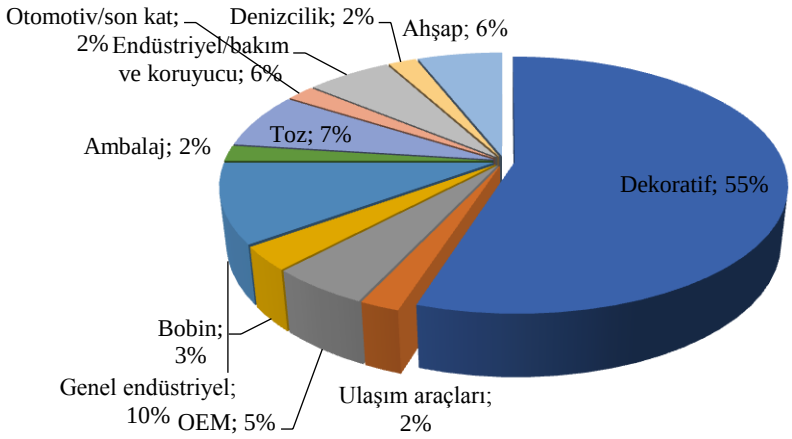
Talk ve kaolen gibi tabaka yapılı kil minerallerinin dolgu olarak ve kuşe kaplama malzemesi olarak kullanıldığı bir diğer önemli uygulama da kağıt üretimidir. Her iki uygulamada da kullanılan dolguların uzun kenar/kısa kenar oranlarının belirlenmesi kağıt üretim işlemi sırasında ve nihai ürünün print kalitesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Nihai üründe yassı/levha şeklinde dolgular kağıda daha yüksek parlaklık ve daha düşük porozite sağlayarak print/yazma özelliklerini iyileştirirler. Kuşe kaplama prosesinde, tane boyutu ve tane şeklinin kaplama süspansiyonunun reolojik özellikleri, uygulanabilirliği ve nihai özellikleri üzerinde doğrudan etkisi mevcuttur. Yüksek R değerlerine sahip dolgu ve pigmentler daha iyi örtücülük ve daha yüksek parlaklık sağlarlar (Lohmander 2000, Morris vd. 1965, Nadeau 1985, Yuan ve Murray 1997).

Yukarıda verilen örneklerden de anlaşılacağı üzere dolgu olarak kullanılan mineralin tane şekli ve dağılımı birçok endüstri için dikkate alınması gereken bir konudur. Lakin örneğin talk gibi düzensiz (anizometrik) şekillerde olabilen birçok endüstriyel hammaddenin tane şeklini ölçmek ve karakterize etmek zordur. Bu konuda yapılmış olan birçok çalışmada (Inoue 1995, Ishimori vd. 1994, Kauffman vd. 1974, Zbik ve Smart 1997) kil minerallerinin tane şekillerini belirlemek üzere mikroskop temelli imaj (görüntü) analizi teknikleri kullanılmıştır. Özellikle R ölçümlerinde elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden faydalanılmaktadır. Ancak talk gibi kolay aglomere olabilen minerallerin kalınlık ölçümleri taneler üst üste gelebildiği için mikroskopta doğru olarak tespit edilemeyebilir. Bu durumda üçüncü boyutun (z=kalınlık) atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımı ile tespit edilmesi daha sağlıklı olacaktır.

2.3 Boya

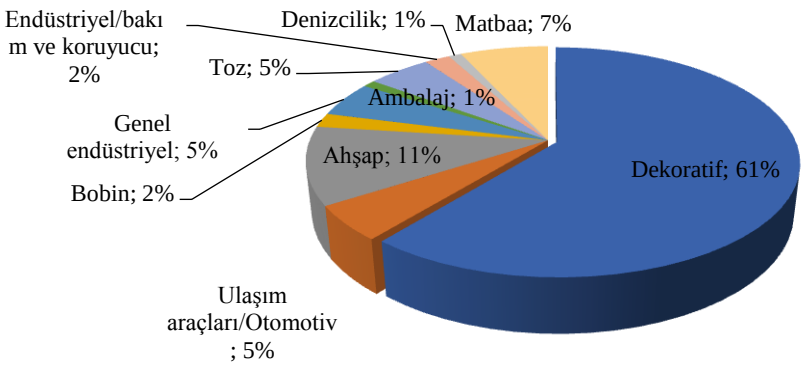
Boya bir cisme renk kazandırmak veya koruma amacıyla uygulanan kaplama olarak tanımlanabilir. Boyaların renk verme özelliğinin yanında örtücülük ve koruma özellikleri de bulunur. Vernik ise renksiz ve özellikle ahşap malzemelerde kullanılan bir bağlayıcı solvent türüdür. Başka bir anlatımla boya, reçine ile bazı pigmentlerin solvent içinde çözündürülmesi ile elde edilen bir karışımdır (Nordcapp 2016).

Boyalar genel olarak sanayi boyaları ve dekoratif boyalar şeklinde 2 ana başlıkta gruplandırılır. Boya Sanayicileri Derneği-Bosad'ın hazırlamış olduğu rapora göre 2014 yılında Dünya'da 51 milyon ton boya, vernik ve kaplama malzemesi üretimi gerçekleşmiştir (Bosad 2015). Bu üretimin yaklaşık %55'i dekoratif boyalar, %45'i ise sanayi boyalarıdır. Segmentlere göre dağılımı Şekil 2.10'de verilmiştir.



Şekil 2. 10 Segmentlerin dünyada hacimsel dağılımı (Bosad 2015).

Boya Sanayicileri Derneği-Bosad'ın hazırlamış olduğu rapora göre 2014 yılında Türkiye'de 903 bin ton boya, vernik ve kaplama malzemesi üretimi gerçekleşmiştir (Bosad, Haziran 2015). Bu üretimin yaklaşık %60'ı dekoratif boyalar, %40'ı ise sanayi boyalarıdır. Segmentlere göre dağılımı Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2. 11 Segmentlerin Türkiye'de hacimsel dağılımı (Bosad 2015).

2.3.1 Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar genel anlamda sanayi boyaları ve dekoratif boyalar şeklinde 2 ana başlık altında tanımlansa da içerdikleri bağlayıcı cinsi ve çözücü türüne, kullanıldıkları söktöre ve fonksiyonlarına göre de çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda su bazlı iç cephe inşaat (dekoratif) boya reçetesi kullanılmıştır. Günümüzde içeriğindeki organik uçucular (VOC) ve çevreye etkileri açısından su bazlı boya üretimi ağırlık kazanmıştır. Dahası, su bazlı dekoratif boyalarda talk minerali dolgu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.2. Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Boya imalatında birçok farklı hammadde kullanılmaktadır. Bu hammaddeler boyadaki işlevlerine göre dört ana grupta sınıflandırılırlar; 1) Bağlayıcı, 2) Solventler, 3) Pigment ve dolgu maddeleri, 4) Katkılar. Endüstriyel mineraller/hammaddeler boya üretiminde fonksiyonel dolgu olarak önemli bir görev icra eder. Endüstriyel hammaddelerin standart bir boya reçetesinde %25 ila %55 arasında kullanımı mümkündür. Endüstriyel hammaddeler, boya reçetelerinde kullanılmadan önce kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutularak mikron boyutuna getirilmeleri gerekmektedir. TiO_2, kalsit, çinko oksit, kaolen, talk, mika, kuvars, dolomit ve barit boya reçetesinde kullanılan başlıca endüstriyel minerallerdir (Ciullo 1996). Boya üretiminde endüstriyel mineraller örtücülük, renk verme, düzgün yüzey ve uygulama kolaylığı sağlamak amacıyla kullanılır. Reçete maliyetinin düşürülmesine de yardımcı olurlar.

Boya formüllerinde bağlayıcı olarak kullanılan polistiren-bütadiyen kaplama dayanımı ile birlikte uygulandığı yüzeye tutunma ve bağlayıcının bağlama gücünün artırılması amacıyla kullanılır. Yüksek dayanım, örtücülüğe katkısı, parlaklığa olumlu etkisi ve adezyon kuvvetini artırması stiren bütadiyen kullanımının başlıca avantajlarıdır (Lombardi ve Gasper 2007). Bir diğer bağlayıcı türü olan alkidler yağ asiti ile muamele edilmiş poliesterler olarak da adlandırılırlar. Uzun, orta ve kısa yağlı alkid olmak üzere 3 çeşidi bulunur (Karakas 2011). Uzun yağlı alkidler dış cephe boyalarında, orta yağlı alkidler astar boyalarda, kısa yağlı alkidler ise endüstriyel boyalarda kullanılır. Fırın boyalarında ise yağsız alkidler kullanılır (Yürekli 1997).

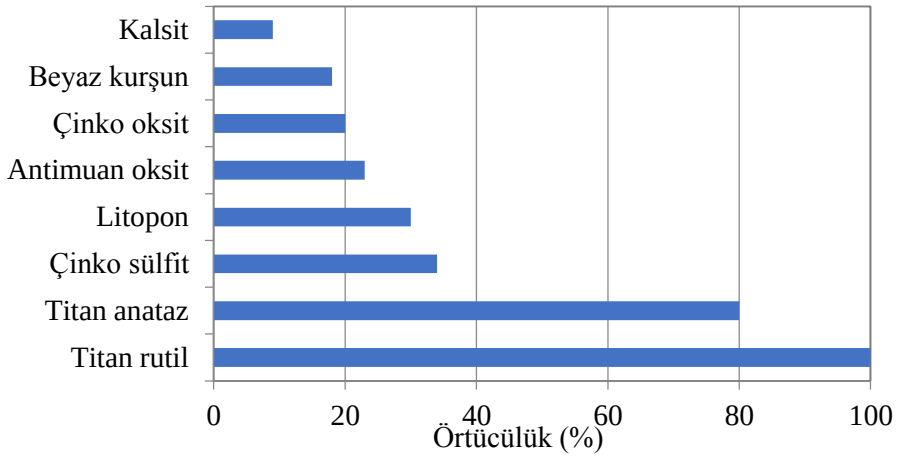
Boya reçetesinde pigmentlerin ana işlevi renk vermedir. Bunun dışında boya tabakasını güneşin etkilerinden korur, korozyona karşı dayanımı artırır ve dolgu özelliği sağlar (Nordcapp 2016).

Titanyum dioksit (TiO_2) birçok endüstride formülünde kullanıldığı ürüne beyazlık ve örtücülük kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır. TiO_2'nin ergime noktası 1660 ^{O}C, spesifik ağırlığı 4,5 g/cm^3 civarındadır. Rutil (TiO_2), ilmenit ($FeTiO_3$) ve anataz (TiO_2) minerali şeklinde bulunabilir. Rutil minerali tetragonal yapıdadır. Moh's 6,5 sertliğe ve ort 4,0 g/cm^3'özgül ağırlığa sahiptir. Sarı, kahverengi veya siyah renkte bulunabilir. İlmenit minerali trigonal yapıdadır. Moh's 6 sertliğe ve 4,5 g/cm^3 özgül ağırlığa sahiptir. Siyah renkli, metalik ve/veya yarı metalik görünümlüdür (Karakaş 2011). Kimyasal formülleri aynı olmasına ragmen rutil ve anataz minerallerinin fiziksel özellikleri farklıdır. Endüstride ilk kullanılmaya başlanılan titian ürünü anataz mineralidir ancak, rutil minerali optic açıdan daha yüksek performansa sahip olduğu için daha çok kullanılmaktadır (Buxbaum ve Pfaff 2005).

Optik olarak rutil mineralinin kırılma indisi anataz mineraline göre daha yüksektir ve bu nedenle daha yüksek örtücülük/opasite sağlar. Ayrıca, beyazlatma etkisi ve dış etkilere dayanımı daha fazladır. Tüm bu özelliklerinden ötürü rutil minerali ağırlıkla dış cephe boyalarında, anataz minerali ise iç cephe boyalarında tercih edilmektedir.

Titan hammaddesinin en önemli özelliği yüksek kırılma indisine (2,7) sahip olmasıdır. Bazı endüstriyel hammaddelerin kırılma indisleri ve buna bağlı örtücülük kuvvetleri

Şekil 2.12'de verilmektedir. Titan hammaddesi boyanın yanı sıra kâğıt, plastik, cam, savunma sanayi gibi başka sektörlerde de kullanılmaktadır. Titan hammaddesinin beyazlık ve örtücülük özelliği çok yüksek olduğu için boya endüstrisinde reçetede kullanım oranı %20 – 25 seviyelerine çıkabilir. Plastik sektöründe ise, bu oran PVC kapı, pencere, plastik boru üzere çok geniş kullanım alanları vardır (Tunçgenç 2004).



Şekil 2. 12 Bazı endüstriyel hammaddelerin (%) örtücülük kuvvetleri.

Titan UV ışınları etkisi ile bozunmaya uğrayabilir. Böyle bir bozunum boyada tebeşirlenme diye adlandırılan olumsuz bir etkiye sebep olur. Titanın bozunmasını önlemek için titan yüzeyi oksitli bileşiklerle kaplanır. Kaplama malzemesi olarak çinko oksit, zirkonyum dioksit, alüminyum veya silisyum dioksit kullanılmaktadır. Bu oksitlerin bozunmayı engellemekle beraber öğünmede kolaylık ve örtücülükte iyileşme gibi olumlu katkıları da vardır (Gündüz 2005).

Boya içerisinde dolgu olarak yaygın kullanılan kalsit mineralinin kimyasal gösterimi $CaCO_3$ şeklindedir. Kristal yapısı doğal olanları için rhombahedral, sentetik olanları için skalenoeder şeklindir. Moh's 3 sertliğinde olduğu için öğütülmesi kolaydır. Boya formülasyonlarında yüksek oranlarda (%30) kullanımı mevcuttur (Morgans 1990). Boya reçetelerinde kullanılan fiyatı en ucuz dolgu malzemesi kalsittir. Parlak boyalarda ve mürekkep üretiminde çok ince boyutlu kalsit kullanılır. Yarı mat boyalarda mikron boyutlu kalsit ve astarlarda ise iri boyutlu kalsit kullanılmaktadır. Dış cephe boyalarında yüksek miktarda kalsit kullanımı boyanın doğal etkenlere maruz kalarak bozunma riskini artıran bir etkendir (Gündüz 2005).

Boyada kullanılan bir diğer dolgu hammaddesi olan kaolen mineralinin asit/baz direnci yüksektir. Bu sebeple dış cephe boyalarında ve astarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Turner 1988). Kalsine kaolen örtücülüğe katkı vererek titan tüketimini azaltmak için kâğıt ve boya üretiminde kullanılır. Literatürde yapılan boya çalışmalarında su bazlı boyalarda kalsine kaolen belirli bir oranda (maks. %8) titanın yerine ikame edildiğinde, boya kalitesine olumsuz bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Karakaş 2011).

Tez çalışmasının da konusu olan talk, boyanın örtücülüğüne katkı sağlamakla birlikte boya içerisindeki pigmentlerin çökmesini de geciktirir. Talk kullanımıyla boyada kabarcık oluşumu ve çatlamalar önlenebilir. Talkın yapraksı hidrofob yapısı, nemin metal malzemeye geçişini engeller ve böylece boyanın korozyona karşı direncini artırmış olur. Talk mineralinin duvara sürülme ve duvarda tutunma özellikleri gayet iyidir. Bu sebeple dolgu boya ve astarlarda sıklıkla kullanılır. Talkın boya formülasyonunda yüksek oranlarda kullanılması boyada tebeşirlenme ve küf tutma riskini artırır (Gündüz 2005).

Çözücünün asli görevi boya içerisindeki reçinenin akışkanlığını artırmaktır. Dahası boyanın uygulandığı yüzeye yapışmasını sağlar ve kuruduktan sonra düzgün bir satıh elde edilmesinde önemli bir rol oynar. Yüzeye uygulanan boya kurudukça solvent uçar, geriye pigment ve dolgu maddeleriyle harmanlanmış bağlayıcı kalır (Nordcapp 2016).

Aromatik hidrokarbonlar (örn. toluen), alifatik hidrokarbonlar (örn. benzin), alkol türleri (örn. metanol), esterler (örn. asetat), ketonlar (örn. aseton) ve glikol belli başlı çözücü maddeler olarak sıralanabilir (Karakas 2011).

Katkı maddeleri boya reçetesine çok düşük oranlarda girerler. Boyanın üretimi ve depolanması süreçlerinde aktif rol oynarlar. Pigmentlerin ıslatılması, viskozitenin ayarlanması gibi görevleri vardır. Islatıcılar, disperse ediciler, reoloji ajanları, köpük kesiciler, film yapıcılar, pH ayarlayıcılar boya reçetelerinde kullanılan başlıca katkı maddeleridir.

Islatıcılar pigmentlerin yüzey gerilimini düşürerek su bazlı sistem içerisinde homojen dağılmalarını sağlar. Anyonik, katyonik ve nötr olarak sınıflandırılırlar. Boya reçetelerinde ıslatıcı olarak genellikle nötr ve anyonik yüzey aktifleri kullanılır. Alkil fenol etoksilatlar, yağ asidi etoksilatlar, asetilenik glikoller nötr aktiflerdir (Morell 2007). Sülfonatlar, karboksilatlar, fosfatlar, sodyum alkil sülfonatlar ise anyonik aktiflerdir (Karakas 2011).

Köpük kesici olarak mineral yağlar ve silikon örnek verilebilir. Mineral yağ içeriğinde taşıyıcı yağ, hidrofobik katı taneler ve emülsiye ajan bulunmaktadır. Hidrofobik katılar köpük tabakaları arasına girerek cohesive kuvvetlerin azalmasına ve köpük stabilitesinin bozulmasına sebep olur (Du 2007). Boya reçetelerinde kullanılan en bilindik disperse ediciler poliakrilik veya polimetakrilik asit türevleridir (Jeffs and Jones1999).

2.3.3 Boya Üretim Prosesi

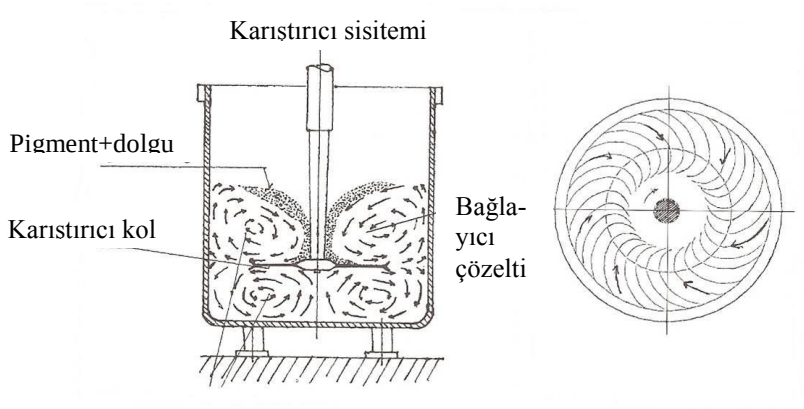
Boya üretimi, üretimde kullanılan hammaddelerin belirlenen bir reçete oranında ve belirli bir sıra ile bir kazan içine atılarak bir mekanik karıştırıcı yardımıyla kazan içindeki hammaddelerin homojen bir yapı oluşturana kadar karıştırılması işlemidir. Endüstride bu işlem için üretilmiş dikey veya yatay boncuklu değirmenler ve dissolver olarak adlandırılan yüksek hızlı karıştırıcılar bulunmaktadır. Su bazlı boya üretiminde genelde dikey karıştırıcı ve kazan düzeneği kullanılmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2. 13 Boya üretiminde kullanılan yüksek hızlı karıştırıcı (dissolver).

Boya üretimi, kazan içerisine hammaddelerin belirli bir sıra ve oran ile peyder pey katılması ile gerçekleşir. İlk aşamada su, ıslatıcı ve köpük kesici ajan kazana boşaltılır. Devamlı olarak karıştırma işlemi gerçekleştirilir. İlk etapta karıştırma hızı düşüktür (7 m/s). Bu aşamada pigment dispersiyonuna uygun ortam hazırlanır. Bir sonraki aşamada reçetedeki toz hammaddeler sırayla eklenir. Bu aşama pigment dispersiyonu veya "mill base" olarak isimlendirilir. Sağlıklı bir dispersiyon için toz hammeddeler tane boyutu küçükten büyüğe doğru sıralı olarak eklenip karıştırılmalıdır. Homojen bir dispersiyon için karıştırma hızı (çevresel hız) yaklaşık 20 m/s civarında olmalıdır. Son aşamada bağlayıcı ve diğer katkılar eklenerek bir süre daha karıştırma işlemi düşük hızda devam eder ve üretim tamamlanır. Son aşama "let down" olarak anılır (Paksoy 1999). Su bazlı bir boya reçetesinin üretimi yaklaşık 45 – 60 dak. arasında gerçekleşir.

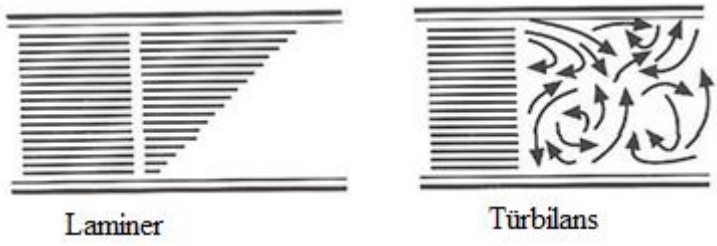
Dispersiyon, pigment ve dolgu hammaddelerinin sıvı ve/veya bağlayıcı içerisinde homojen bir şekilde dağılması işlemidir. Dispersiyon aşaması, örtücülük, parlaklık ve renk gibi bazı önemli boya özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu hammaddelerin homojen bir şekilde karıştırılıp dağıtılamaması boyanın performansını olumsuz etkiler. Üstelik, boyada kullanılan en pahalı hammaddelerden biri olan titanın sağlıklı bir şekilde disperse edilememesi kullanım miktarının, dolayısıyla reçete maliyetinin artmasına da sebep olabilir (Karakaş 2011).



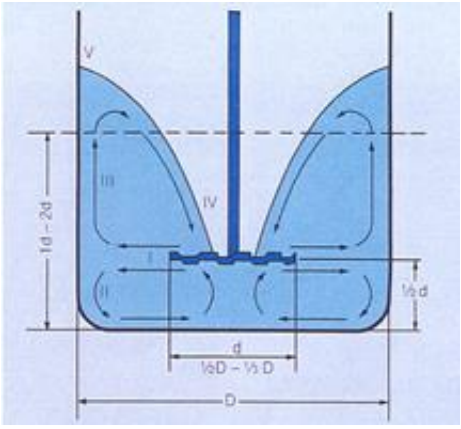
Şekil 2. 14 Boya üretiminde kullanılan yüksek hızlı karıştırıcı sistemi (Karakaş 2011).

İyi bir dispersiyon için disolver kazanında laminer akımın gerçekleşmesi gerekmektedir. Laminer akışta tabakalar birbiri üzerinden kayarak geçer ve içerdikleri pigment tanecikleri birbirine sürterek kendilerini ezerler. Laminer akışın

sağlanabilmesi için kazan geometrisi (a) ve karıştırıcı disk çapı dikkate alınarak doğru çevresel hız (b) hesaplanmalıdır (Şekil 2.16). Türbilans akışa izin verilmemelidir (Şekil 2.15 ve 2.17).



Şekil 2. 15 Laminer ve türbilans akış.



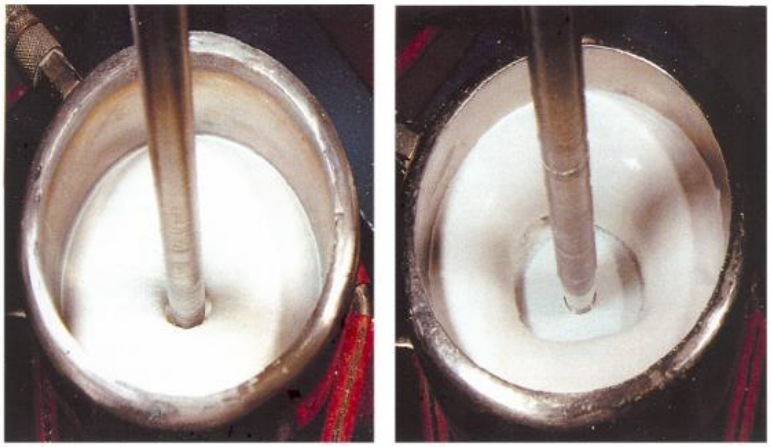
Şekil 2. 16 Kazan geometrisi ve çevresel hız hesabı (Paksoy 1999).

Kazandaki çevresel hız hesabı;

$$v = \frac{\pi.d.n}{6000} \tag{2.6}$$

Burada;

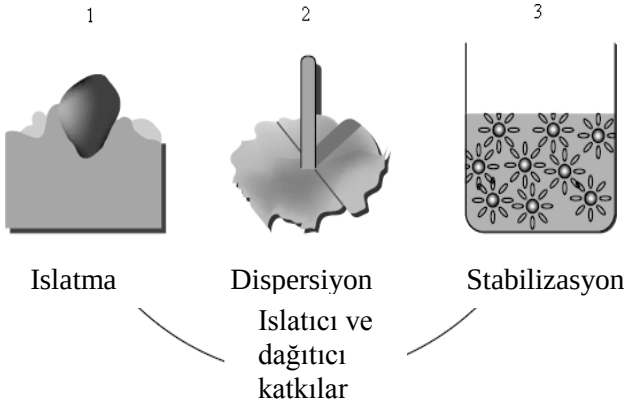
v = Çevresel Hız (m/sn)
d = Disk Çapı (cm)
n = Diskin devir Hızı (rpm)
π = 3,1415



Uygun Uygun olmayan

Şekil 2. 17 Uygun (laminer) ve uygun olmayan (türbilans) akış (Gündüz 2005).

Dispersiyon işlemi 3 temel aşamadan oluşur. İlk aşamada pigment ve dolgu hammaddeleri ıslatılır. Bu aşamada tanenin ara yüzey ilişkisi değişir. Katı/hava ara yüzeyinden, katı/sıvı ara yüzeyine geçilir. Islanan taneler topaklanma eğilimi gösterir. Yüksek devirli karıştırıcı yardımı ile aglomere ve/veya agrege olmuş yapılar mekanik kuvvet uygulanarak birbirlerinden ayrılır. Yüksek hızlı karıştırıcılarda pigment dispersiyonu aşaması için optimum çevresel hızı 20 m/s civarındadır. Dispersiyon işleminin son aşaması stabilizasyondur. Klasik bir dispers sistemde "Brownian" hareketi sonucu küçük taneler arasında devamlı bir çarpışma meydana gelir. Eğer dispersiyon sistemi stabiliteye ulaşmamış ise bu çarpışmalar tekrar topaklanmaya (aglomerasyon) sebep olabilir. Dispersiyon aşamaları Şekil 2.18'da şematik olarak gösterilmiştir (Du 2007).



Şekil 2. 18 Boya üretiminde dispersiyon aşamaları (Du 2007).

2.3.4 Boya Standartları

Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından 2000'li yılların başında Amerikan ASTM ve Avrupa ISO EN Standartları referans alınarak farklı boya ve kaplamalar için farklı Türk Standartları (TS) oluşturulmuştur. Uygulanan standartlar Çizelge 2.6.da verilmiştir.

Çizelge 2. 6 Boya, vernik ve kaplamalar için uygulanan TS Standartları.

Standart	Konu/ürün
TS 5808	Boyalar ve vernikler – Su bazlı kaplama malzemeleri ve sistemleri – İç mekân duvar ve tavanlar için
TS 39	Boyalar – Organik çözücü esaslı-Son kat
TS 789	Boyalar-Selülozik-Parlak
TS 7847	Boyalar ve Sıvalar – Kagir ve beton dış cephe için kaplama malzemeleri ve kaplama sistemleri
TS 11377	Boyalar – Vinil klorür reçine esaslı
TS 11589	Boyalar – Epoksi reçine esaslı
TS 11650	Boyalar – Fatalik reçine esaslı
TS 8650	Vernikler – Vinil klorür reçine esaslı
TS 8657	Vernikler – Fatalik reçine esaslı
TS 8693	Vernikler – Yağ esaslı
TS 8694	Vernikler – Akrilik reçine esaslı

Tez çalışması kapsamında deneylerde kullanmış olduğumuz su bazlı iç cephe (inşaat) boyası reçetesi için geçerli olan standart TS 5808 (Boyalar ve vernikler-Su bazlı kaplama malzemeleri ve sistemleri – İç mekân duvar ve tavanlar için) dir. Bu standart ilk olarak 2006 yılında Amerikan ASTM Standardı referans alınarak yayınlanmıştır. 2007 yılında revize edilmiştir. Deneysel çalışmalarda üretilen tüm boyalar TS 5808 standardına uygun olarak test edilmiştir.

2.3.4.1 TS 5808 (Boyalar ve Vernikler – Su Bazlı Kaplama Malzemeleri ve Sistemleri – İç Mekân Duvar ve Tavanlar İçin)

Bu standard, yüzeyleri eski veya yeni, kaplanmış veya kaplanmamış iç mekân duvar ve tavanlarda kullanılan koruma ve dekorasyon amaçlı su bazlı kaplama malzemeleri (boya) ve sistemlerini kapsar. Standart kapsamında;

a) Boyalar, yaş ovma direncine (YOD) göre (TS EN 13300); beş sınıfa ayrılır.
b) Boyalar, örtme gücüne (ÖG) göre (TS EN 13300); dört sınıfa ayrılır.
c) Boyalar, en büyük tane büyüklüğüne (S) göre (TS EN 13300); dört sınıfa ayrılır.
d) Boyalar, parlaklıklarına (G) göre (TS EN 13300); dört sınıfa ayrılır.
e) Boyalar, küf gelişimine (K) dirençli olup olmadıklarına göre; iki sınıfa ayrılır.

Deneysel çalışmalar için bilinen bir su bazlı boya reçetesi referans alınarak tek bir baz/pasta hazırlanmış ve her seferinde ayrı bir talk numunesi ilave edilerek elde edilen boyanın örtme gücü (örtücülük) spektrofotometre cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Bu tez çalışmasında üretilen boyaların standartta belirtilen diğer özellikleri tayin edilmemiştir. Üretilen boyaların örtücülük değerleri TS 5808 nolu standardın 4.2.5. nolu maddesinde belirtildiği üzere değerlendirilmiştir. Değerlendirme kriterleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2. 7 Boya sınıfına göre örtme gücü (ÖG) değerleri.

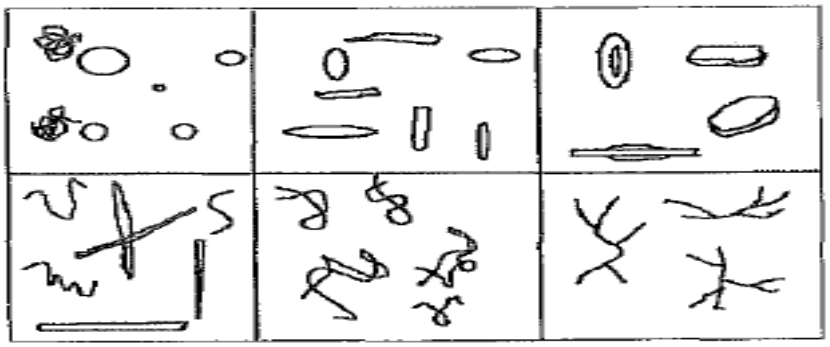
Sınıf	Örtme gücü, %
1	$ÖG \geq 99,5$
2	$98 \leq ÖG < 99,5$
3	$95 \leq ÖG < 98$
4	$ÖG < 95$

2.4 Sıvı Süspansiyon İçerisinde Katı Davranışı ve Dispersiyon

Herhangi bir sıvı içerisinde katı bir maddenin çözünmeden kalması durumuna süspansiyon denir. Yani bir fazın diğer bir faz içerisinde dağılması ile elde edilen kısmen heterojen karışımdır. Boya da farklı katıların/dolguların bir sıvı (su veya solvent) içerisinde karıştırılması sonucu elde edilen bir süspansiyondur. Boya süspansiyonu içerisindeki katı dolguların fonksiyonlarını/işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için sıvı içerisinde

homojen olarak dağılmaları gerekmektedir. Boya içerisinde katıların küçük parçacıklar halinde homojen bir şekilde yayılması durumuna ise dispersiyon (dağılma) denir. Katı tanelerinin büyüklüğüne göre; moleküler dispersiyon, kolloidal dispersiyon ve kaba dispersiyon diye sınıflandırılabilir. Tane büyüklüğü 1.0 nm 'den küçük olan, elektron mikroskobunda bile görünmeyen sistemler moleküler dispersiyon olarak bilinir. Tane büyüklükleri 1 nm ile 1 μm arasında değişen ve elektron mikroskobunda görülebilen sistemler ise kolloidal dispersiyon olarak adlandırılır. Kaba disperisyon sisteminde ise tane büyüklükleri 1 μm 'dan büyüktür (Lohmander 2000).

Bir dispersiyon sisteminde tanelerin büyüklüğü ve şekli çok önemlidir. Bu iki özellik de ürünün stabilitesine, çökme hızı ve dağıtılabilirliğine etki eder. Su içerisindeki çoğu çok küçük taneler su molekülleri ile çarpıştıklarından dolayı çökemezler ve bu kuvvetler onları hareket etmeye ve gravite çökme kuvvetlerini yenmesine yol açarlar. Bu küçük parçacıklara "kolloid" denir Kolloid tanelerinin büyüklüğü nanometre veya mikrometre boyutunda olabilir. Kolloidal dispersiyonun rengi, tane büyüklüğü ile alakalıdır. Kolloidal tanecikler, küre, elips, iğne, çubuk veya iplik şeklinde olabilir (Şekil 2.19) (Lohmander 2000).



Şekil 2. 19 Kolloidal tanecik şekilleri.

Tanelerin şekil farklılıkları, kolloid stabilitelesini olumsuz etkiler. Farklı şekillerdeki taneler topaklanma (aglomerasyon) eğilimi gösterir. Süspansiyonların bekletilmeleri esnasında, askıda kalan tanelerin şekli, çökme davranışını ve stabiliteyi önemli ölçüde etkiler. Dispersiyon fazını oluşturan taneciklerin şekli kolloidal taneciklerin viskozitesini de etkiler. Küre şekilli taneciklerden oluşan dispersiyonların viskozitesi genelde düşük olur. Tanelerin ortam sıvısı ile etkileşimi tane şekli ile ortam viskozitesi arasındaki ilişkiyi

belirler. Askıda kalan tanelerin şekillerinde meydana gelecek değişim, süspansiyonun çökme hızı, basınç ve viskozite gibi özelliklerinde değişime sebep olur.

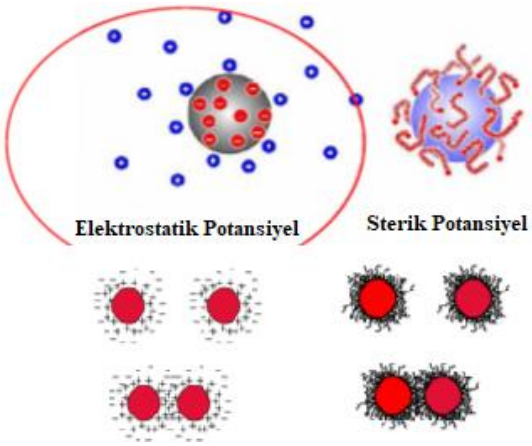
2.4.1 Sıvı Süspansiyon İçerisinde Katı Üzerinde Etkin Olan Kuvvetler

Dispersiyon sistemlerinde tane büyüklüğü ve şekli dışında, taneciklerin yüzey özellikleri, tane-tane ve tane-sıvı etkileşimleri de stabilitelerinin değerlendirilmesinde oldukça önemlidir.

Kolloidal dispersiyon sistemlerinin ana iki tipi vardır (Şekil 2.20). Bunlar;

1. Elektrostatik potansiyel
2. Sterik potansiyel dir.

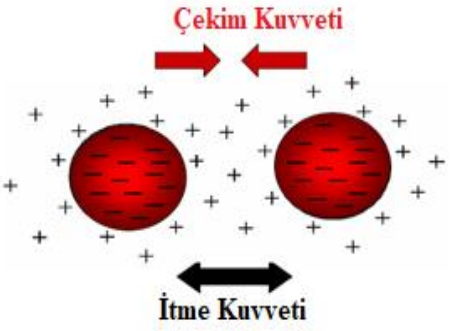
Boya dispersiyon sistemleri bu iki tip potansiyeli de içermekte ve koloidal tanecikler stabilize olmaktadır.



Şekil 2. 20 Kolloidal dispersiyon sistemleri (Can 2015).

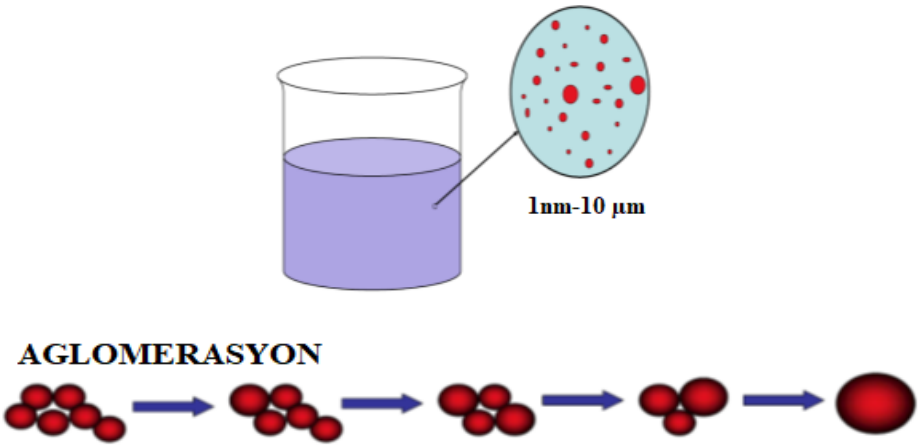
Mineral/kolloidal süspansiyonlarda dengeyi kontrol eden iki çeşit kuvvet vardır (Şekil 2.21).

1. Çekim kuvvetleri
2. İtme kuvvetleri



Şekil 2. 21 Taneler arasında itme ve çekim kuvvetleri.

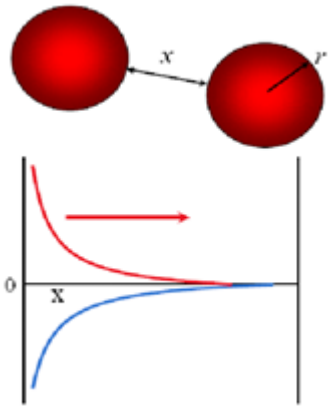
Kolloidal sistemde taneler arasında itme ve çekme kuvvetleri mevcuttur. Eğer itme değil de çekme kuvvetleri baskın olursa disperse sistem kararsızlaşır ve aglomerasyon gerçekleşir (Şekil 2.22).



Şekil 2. 22 Kolloidal sistemde topaklanma (aglomerasyon) mekanizması.

2.4.1.1 Van Der Waals Çekim Kuvveti

Taneler birbirlerine çok yaklaştıkları zaman etkin olan inter-atomik kuvvetlerdir ve bunların en önemlisi London-Van der Waals kuvvetidir. Bu kuvvet moleküller içindeki dipol veya farklı yüklerden meydana gelmektedir. İki yüzey birbirlerine çok yakına getirildiğinde London-Van der Waals kuvveti hâkim duruma geçer ve sonuçta doğal olarak koagülasyon meydan gelir.



Şekil 2. 23 İki küresel tanecik arasında çekim potansiyeli (V_A).

Küresel tanecikler arasındaki çekim potansiyeli:	Levha şeklindeki tanecikler arası çekim potansiyeli:	
$V_A(x) = -\frac{Ar}{12x}$,	$V_A(x) = \frac{A}{12\pi x^2} \approx 2\gamma_s$	(2.7)

Van der Waals etkileşim kuvvetleri sonucu oluşan potansiyel (φvdW), yani yüzey enerjisi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (İsraelachvili 1995);

$$\varphi_{vdW}(\alpha) = -\frac{A}{6}x\left(\frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln\frac{s^2-4}{s^2}\right), \quad s = 2x\frac{a+d}{d} \qquad (2.8)$$

Burada:

a : Tane yüzeylerinin birbirin olan mesafesi
A : Hamaker sabiti
d : Tane çapı

2.4.1.2 İtme Kuvvetleri

Bu kuvvetlerin iki kaynağı vardır.

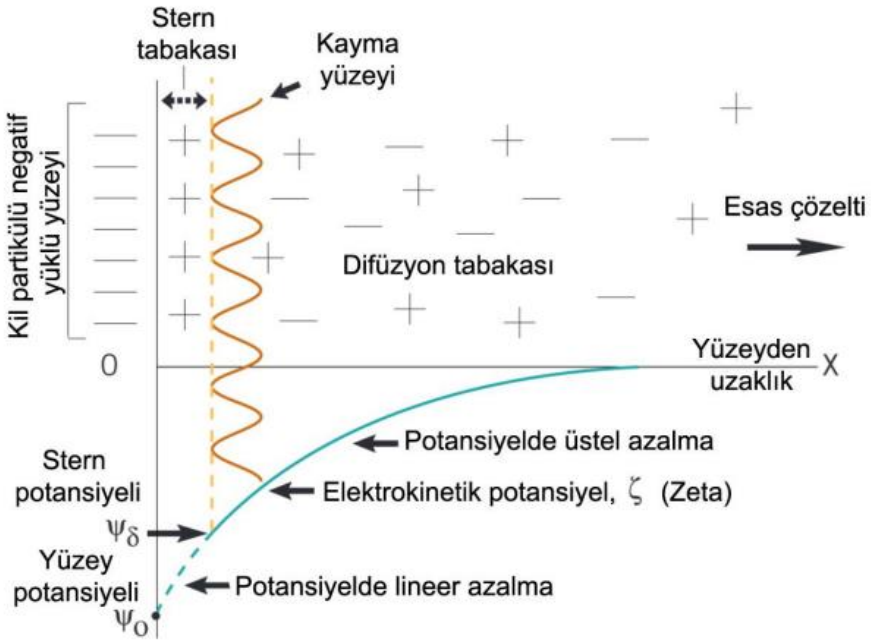
a) Su molekülleri tane yüzeyine adsorplanarak bir tabaka oluşturmakta ve bu tabakalar birbirlerini iterek dispersiyona neden olmaktadır.
b) Elektriksel yükler ve Zeta Potansiyel

Bir mineral tanesi sıvı içerisine konulduğunda katı yüzeyindeki bazı iyonlar sıvı faza geçer ve katı yüzeyinin elektrik yükü kazanmasına neden olur. Elektriksel Çift Tabaka (EDL) olarak tanımlanan bu konu ilerleyen bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

2.4.1.3. DLVO Teorisi

Elektrostatik stabiliteyi açıklayan bu teori, teorinin sahipleri Derjavin, Landau, Verwey ve Overbeek'in baş harfleri ile adlandırılmıştır. Teoriye göre ortamdaki taneciklerin birbirlerini itmesi iki şeye bağlanmıştır (Şekil 2.24);

1. Stern tabaka potansiyeli
2. Elektriksel çift tabakanın kalınlığı



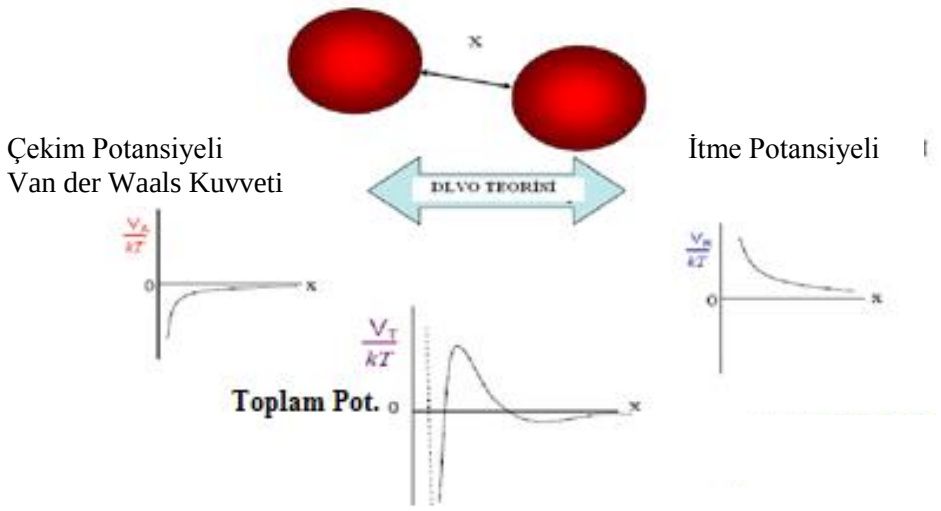
Şekil 2. 24 Tane yüzeyi, stern tabaka ve elektriksel çift tabaka (Aşkın 2014).

Tanelerin etrafındaki su kendisini oluşturan H^+ ve OH^- iyonları ve de katı yüzeyinden gelen iyonlar sebebiyle farklı iyonlardan oluşan bir çözelti halini alır.

Katı yüzeyinde oluşan potansiyele *yüzey potansiyeli* adı verilir. Yüzeydeki elektrik yükünü belirleyen iyonlara ise *potansiyeli tayin eden iyonlar* denir. Su içerisindeki zıt yüklü iyonlar katı yüzeyi tarafından çekilerek yüzeydeki elektrik yükü dengelenmeye çalışılır.

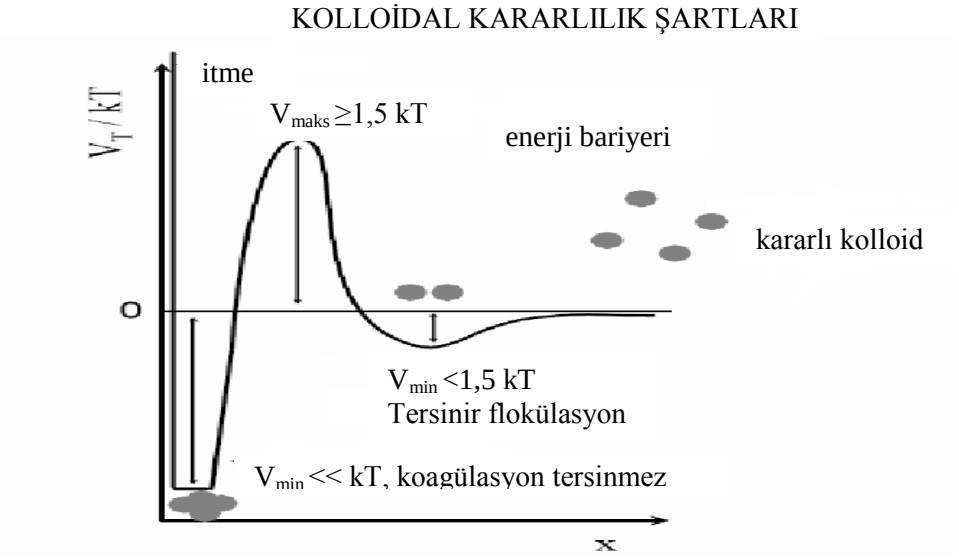
Bunlara *dengeleyici iyonlar* denir ve katı-sıvı ara yüzeyinde toplanır. Bu iyonlardan başlayarak çözeltinin içine doğru yayılan başka bir iyon tabakası bulunur. İyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve nihayetinde çözeltinin normal konsantrasyonuna erişilir. Kimyasal denge durumu oluştuğunda katı yüzeyinde en yüksek olan elektriksel yüzey potansiyeli (ψo) sıvı içine dağılmış olan iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş ve sıfırlanmış olacaktır. Sıvı içerisindeki katı etrafında meydana gelen bu elektriksel tabaka *Elektriksel Çift Tabaka (EDL)* olarak adlandırılmaktadır. Toplam potansiyel (V_T) eşitliği ile hesaplanır (Eşitlik 2.9).

$$V_T = V_A + V_R \tag{2.9}$$



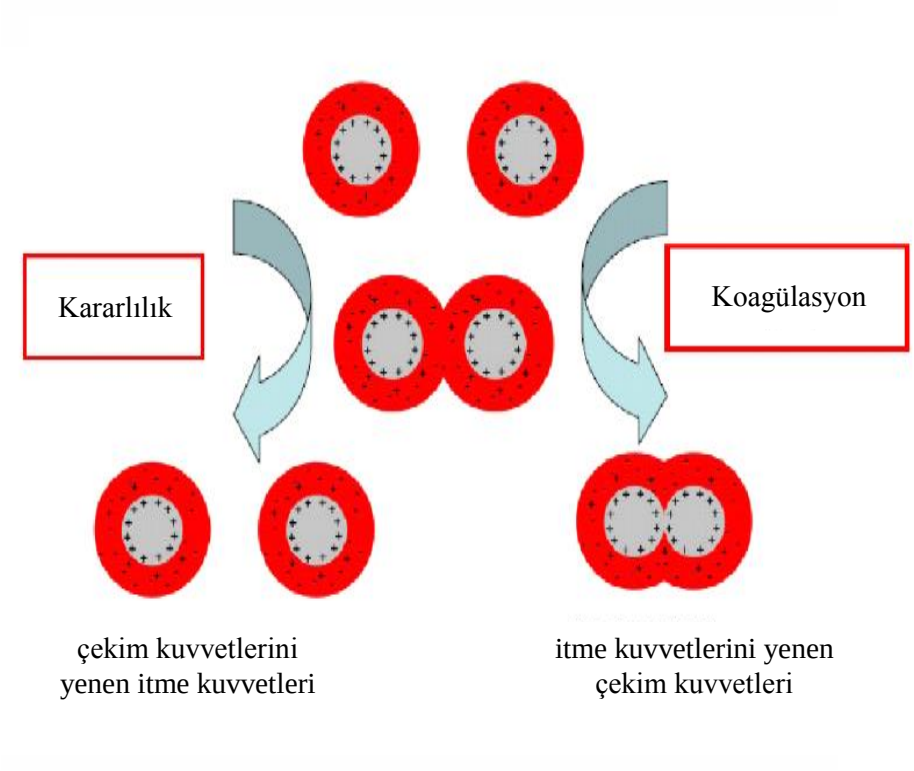
Şekil 2. 25 DLVO teorisi (Van Oss vd. 1998).

DLVO teorisi yukarıda da açıklandığı üzere "çekim" ve "itme" kuvvetlerinin bir bileşkesi olarak elde edilen toplam değer, grafiksel olarak elde edilen eğrinin yüksekliği, adhezyonu etkilemesinin yanı sıra aglomerasyon oluşumunun olup olmayacağıyla ilgili de bilgi sağlayabilir. Bir diğer deyişle, eğer bu enerji bariyerinin değeri, termal enerji olarak tanımlanan Boltzman sabiti (k) ile mutlak sıcaklığının (T) çarpımıyla elde edilen değere yakın olursa agregasyon hızlı bir şekilde olacaktır. Çünkü birbirine yaklaşan iki tanenin agrege olması kT olarak ifade edilen enerji bariyeri yüksekliğine bağlı olarak değerlendirilmektedir.

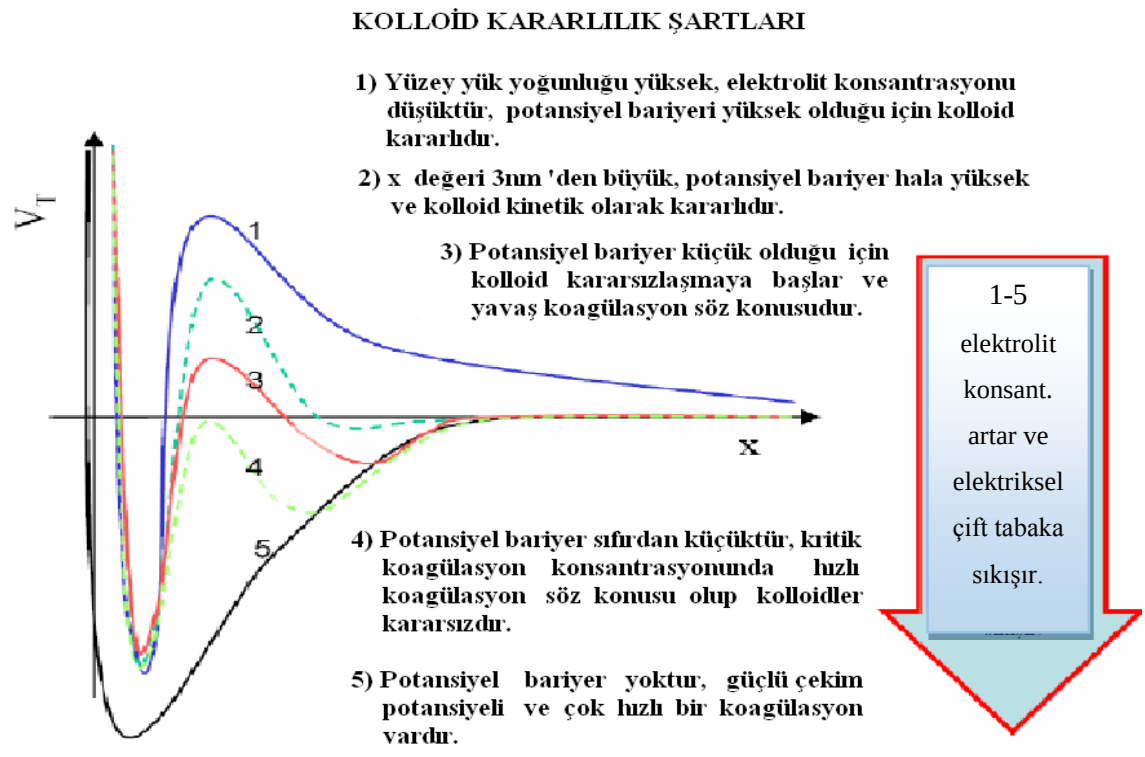


Şekil 2. 26 Kolloidal kararlılık.

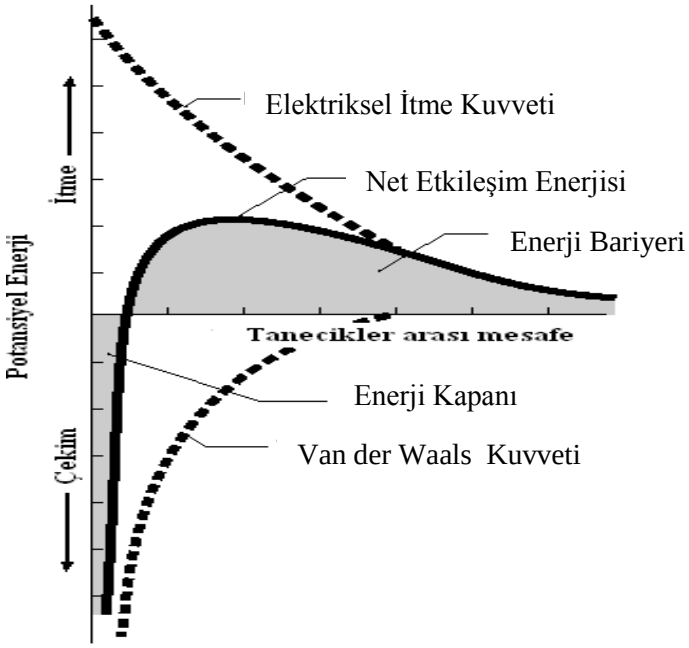
Klasik DLVO hesaplamalarında esas alınan VDW ve EDL kuvvetlerinde Hamaker sabiti, tane çapı ve tane yükü kadar ortamın elektrolit konsantrasyonu da etkili olup, toplam kuvvetin hesabında bu parametrelerin değerleri oldukça önem taşımaktadır. VDW kuvveti genellikle kısa ayrım mesafelerinde, EDL bileşeni ise uzun ayrım mesafelerinde etkin olmaktadır. Bunların dışında birincil minimum olarak belirtilen enerji bariyeri yüksekliği kısa ayırma mesafelerinde görülen itme kuvvetiyle ilintili olup, klasik DLVO teorisi dışında kalan "hidrasyon" kuvvetleriyle ifade edilmektedir. Bir diğer ikincil minimum ise nispeten daha serbest flokların oluşumuna sebep olmaktadır. Nitekim birincil minimumda oluşan agregasyon "koagülasyon" olarak isimlendirilirken, ikincil minimumda oluşan agregasyon ise "flokülasyon" olarak isimlendirilmektedir. (Şekil 2.25 ve 2.26). Bunlar arasındaki fark koagülasyonun elektriksel çekim kuvvetleri ile kontrol edilen bir salkımlaşma olması, flokülasyonun ise yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin (polimerler) etkisiyle taneler arasında fiziksel bir köprü oluşturularak elde edilmesidir.



Şekil 2. 27 Kararlı (stabil) ve topaklanmış (koagüle) durum.



Şekil 2. 28 Kolloidal kararlılık (stabilite) şartları.



Şekil 2. 29 DLVO eğrisi.

Şekil 2.29'da görülen elektrostatik (EDL) ve Van der Waals (VDW) kuvvetlerinin bir kombinasyonu olan eğri, net etkileşim enerjisi olarak da adlandırılmaktadır. Bu eğri, her mesafede elde edilen yüksek enerji değerlerinin düşük enerji değerlerinden çıkarılması ile elde edilir. Eğer süspansiyonda taneler arası itme kuvvetleri hâkim ise bu eğrinin oluşturduğu enerji bariyeri yukarıya doğru kalkık bir şekilde, şayet sistemde çekim kuvvetleri hâkimse bu enerji kapanı aşağıya doğru basık bir şekilde yer alır ve taneler arasındaki mesafeye bağlı olarak ileri veya geri kayabilir. İtme kuvvetlerinin hâkim olduğu bölgede enerji bariyerinin yüksek olması durumunda stabil süspansiyondan, bariyerin daha düşük veya basık olması durumunda ise stabil olmayan süspansiyondan bahsedilir.

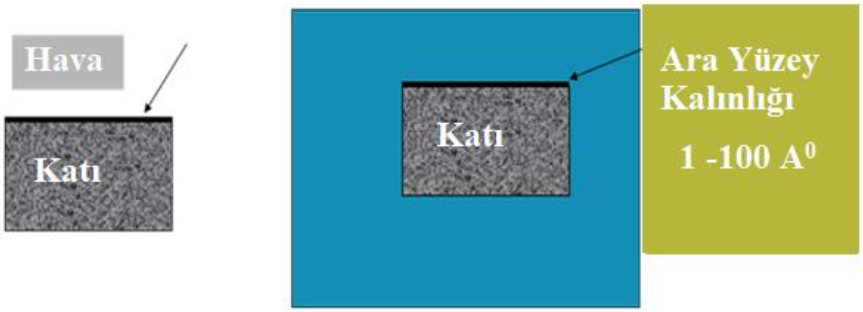
2.4.2 Katı/Tanenin Yüzey Özellikleri

Sıvı/katı süspansiyonlarında katının başlıca yüzey özellikleri herhangi bir sıvıda temas açısı, yüzey yükü (zeta potansiyeli) ve (serbest) yüzey enerjisidir. Bu özellikler katının herhangi bir süspansiyon içerisinde (örneğin boya) ıslanabilirliği ve buna bağlı olarak homojen dağılarak düzgün dispersiyon şartlarının oluşmasını belirleyen parametrelerdir. Bu parametrelerde meydana gelen değişiklikler süspansiyonun viskozite, raf ömrü ve uygulanabilirliğini doğrudan etkiler.

2.4.2.1 Temas Açısı

İki faz arasında (mesela katı ve sıvı) yoğunlaşmış bölge yüzey olarak tanımlanır. Katı ile gaz arasındaki bölgeye genellikle katı yüzey, sıvı ile gaz arasındaki yüzeye de sıvı yüzeyi denir. İki yoğun faz arasındaki bölgeye ise arayüzey denir (Şekil 2.30). Arayüzey her iki fazdan da farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir.

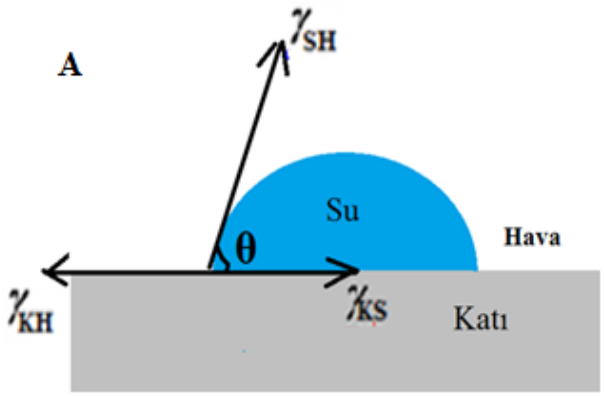
- Hava / su arayüzeyi
- Mineral / hava arayüzeyi
- Mineral / su arayüzeyi



Şekil 2. 30 Arayüzeyler.

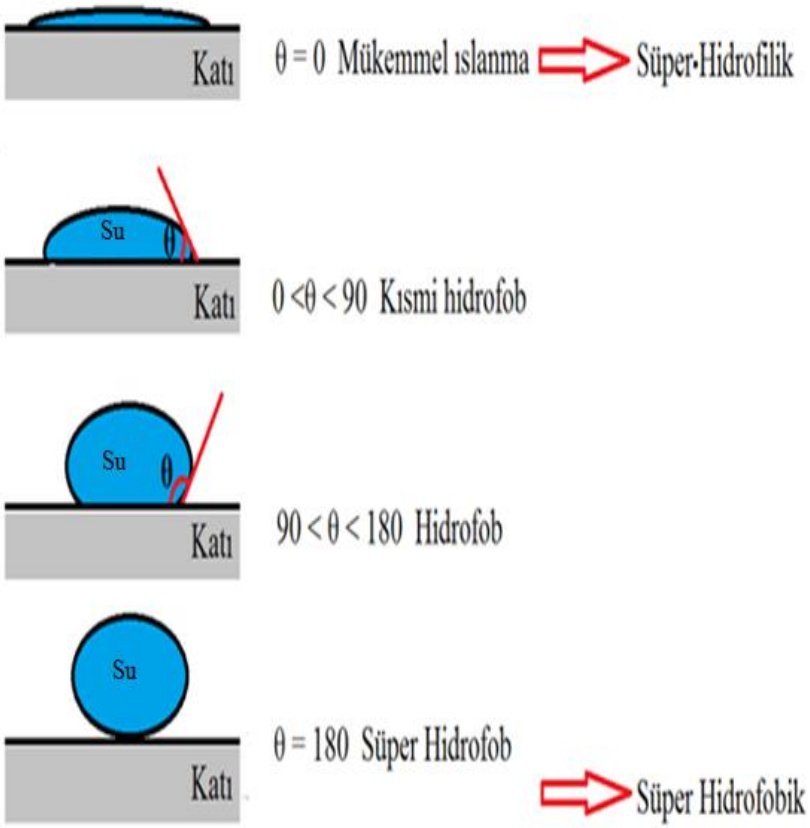
Bir katı yüzey ile temas eden sıvı yüzeyi arasında bir açı oluşur. Bu açı temas açısıdır. Temas açısının derecesi, sıvının molekülleri arasındaki çekim (kohezyon) kuvvetleri ile katı ile arasındaki çekim (adezyon) kuvvetlerinin büyüklüğü ile ilişkilidir (Good and Van Oss 1992).

Temas açısı yüksek ise ($90 < \theta$) yüzey hidrofob (su itici), düşük ise ($\theta < 90$) ise yüzey hidrofildir (suyu seven). Yani, katı ile hava ara yüzeyindeki gerilim, katı ile sıvı ara yüzeyindeki gerilimden fazla ise ($\gamma KH > \gamma KS$), Cos θ pozitif olur ve katı yüzeyi ıslanr. Katı yüzeyi hidrofiliktir (suyu seven). Katı ile sıvı ara yüzeyindeki gerilim, katı ile hava ara yüzeyindeki gerilimden fazla ise ($\gamma SH < \gamma KS$), Cos θ negatif olur ve katı yüzeyi ıslanmaz. Katı yüzeyi hidrofobtur (su itici) (Düzyol 2009, Lu vd. 2005, Hiemenz 1986, Leja 1982) (Şekil 2.31). Hidrofil yüzeyler oksijen ve simetrik olmayan elektronlar içeren yapılardır. Hidrofob yüzeyler ise düzenli simetrik karbon yapısı olan ve suyu iten yapılardır (Şekil 2.32).



Şekil 2. 31 Temas açısı.

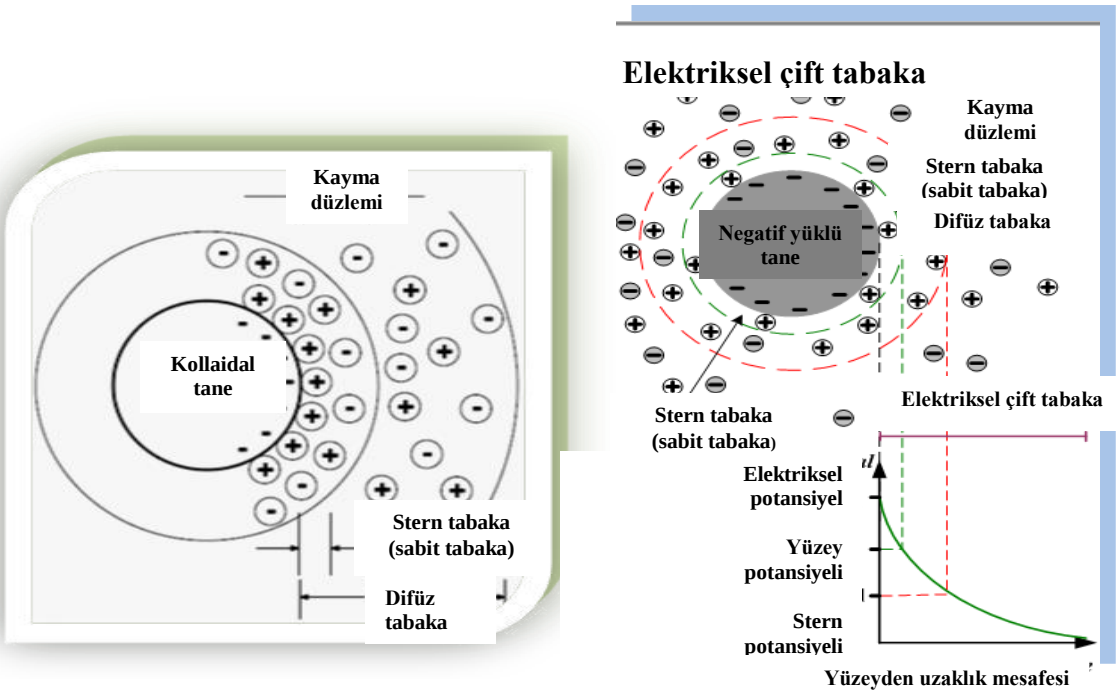
Talk mineralinin kristal yapısından kaynaklanan kendine has özel bir durumu vardır. Talkın geniş düzlem/bazal yüzeyleri hidrofobik (-Si-O-Si-) (su itici) ve kenar yüzeyleri (-MgOH ve -SiOH grupları) ise hidrofilik (su sever) özelliktedir (Şekil 2.1). Lakin talk mineralinin toplam yüzey alanının önemli bir kısmını düzlem yüzeyleri oluşturduğu için, doğal hidrofobik (su itici) mineral olduğu kabul edilir (Charnay vd. 2001, Pugh ve Tjus 1990). Cevher hazırlama prosesleri (kırma, öğütme, vs.) sonucunda talkın düzlem yüzey ve kenar yüzey alanlarında meydana gelen değişime bağlı olarak temas açıları, yani hidrofobluk/hidrofillik derecesi değişkenlik gösterebilir.



Şekil 2. 32 Temas açısı ile ıslanabilirlik ilişkisi (Arsoy 2014).

2.4.2.2 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli (ζ), taneciğin (izafi) bir kayma düzlem olan kayma düzlemi (shear plane) üzerindeki ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Sadece taneciğin yüzeyine değil aynı zamanda ortama ilave edilen dispersant tipine ve miktarına da bağlıdır. Ortam pH'sındaki ve ortamda bulunan iyon tipi ve iyon konsantrasyonundaki küçük değişimlerden etkilenebilmektedir. Bir süspansiyondaki veya sıvıdaki tanecikler, kendilerinin sahip olduğu zeta potansiyel değerinin büyüklüğüne göre birbirleriyle etkileşirler (Şekil 2.33).

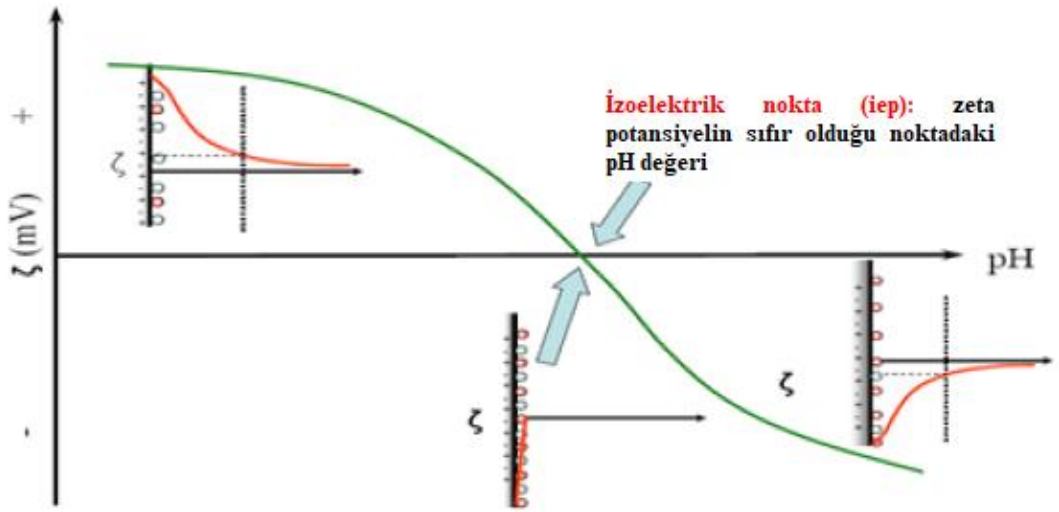


Şekil 2. 33 Katı tane yüzeyi ve enerji tabakaları.

Zeta potansiyel, kolloidal taneciğin elektrik yükünün dolaylı yoldan ölçümüdür. Yani kolloidin yükünü bulmuş oluruz. Zeta potansiyel negatifse kolloidin yükü negatif, pozitifse kolloidin yükü pozitiftir.

Kolloidal tanecikler yeterli miktarda zıt iyonların varlığında elektriksel olarak nötral olacaklardır. Bu noktaya izoelektrik nokta adı verilmektedir. İzoelektrik noktada zeta potansiyel sıfırdır. Diğer bir ifade ile zeta potansiyeli değerinin sıfır okunduğu pH değeri sıfır yük noktası olarak tanımlanır (Şekil 2.34). Bu noktada taneler artık birbirlerini itmeyi bırakır ve o ana kadar askıda kalan taneler koagüle (topaklanarak) olarak süspansiyon içerisinde hızla çökerler.

Bu davranış boya gibi katı/sıvı süspansiyonları için istenmeyen bir durumdur. Zira boya içerisinde bulunan katı dolgu hammaddeleri topaklanarak homojen bir dağılım (dispersiyon) sergilemeyeceklerdir. Bu da boyanın hem örtücülüğüne ve uygulama kolaylığına olumsuz etki yapacak hem de kutu içinde çabuk çökeceği için boyanın raf ömrünü kısaltacaktır. Süspansiyon stabilitesi ve zeta potansiyeli arasındaki ilişki Çizelge 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 34 Zeta potansiyeli, pH, İyon konsantrasyonunun etkisi ve sıfır tük noktası (izoelektrik nokta).

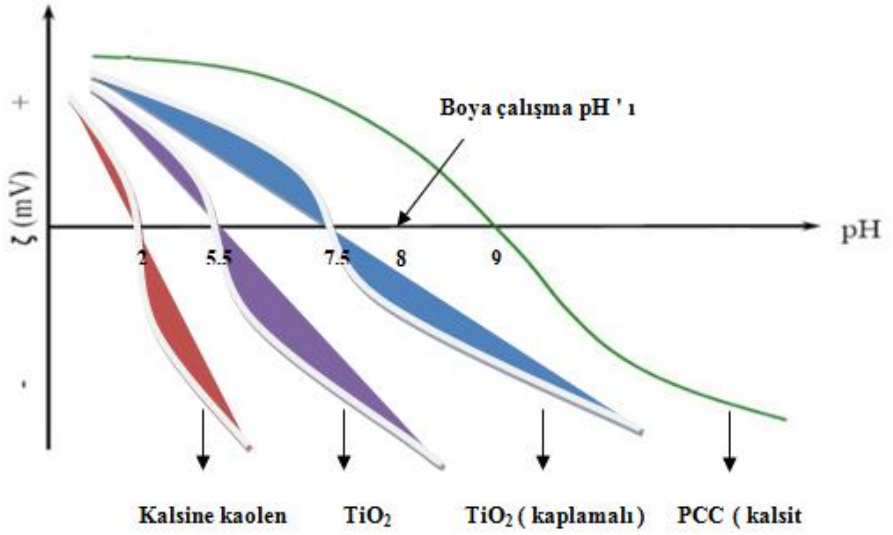
Zeta potansiyeli taneler arası itme ve çekme kuvvetlerinin büyüklüğünü etkiler. Yani katı süspansiyonlarının stabilitesini etkileyen önemli bir unsurdur. Zeta potansiyelin azalması topaklanmaya (koagülasyon), artması ise daha homojen dağılım (dispersiyona) yardımcı olur.

Çizelge 2. 8 Süspansiyonlardaki stabilitenin (dengenin) zeta-potansiyel değerlerine bağlı olarak değişimi.

Stabilite (Denge) Karakteristikleri	Zeta – Potansiyel Aralığı (mV)
1. Aglomerasyon ve Çökelme	
Maksimum	0 ile +3 arası
Mükemmel	0 ile +3 arası
Vasat	0 ile +3 arası
2. Orta Durum	
Aglomerasyon Başlangıcı (2-10 Aglomerat)	-11 ile -20 arası
Zayıf Stabilite Seviyesi (Birkaç aglomerat)	-21 ile -30 arası
Orta Düzeyde Stabilite (Aglomerat yok)	-31 ile -40 arası
3. Stabilizasyon	
Yüksek stabilite	-41 ile -50 arası
Çok yüksek stabilite	-51 ile -60 arası
Mükemmel stabilite	-61 ile -80 arası
Maksimum stabilite	-81 ile -125 arası

Boya süspansiyonunun pH değeri 8 civarındadır. Özellikle bu pH aralığında boya

süspansiyonu içerisinde kullanılan mineral dolguların zeta potansiyeli değişimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.35).

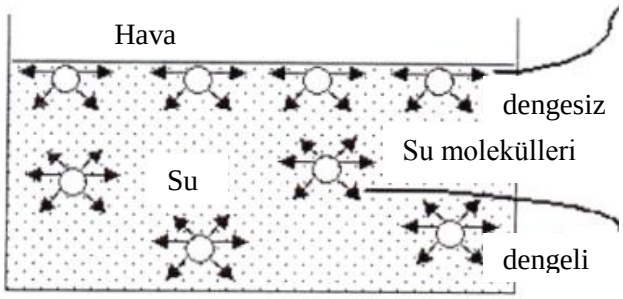


Şekil 2. 35 Boya süspansiyonunda kullanılan mineral dolguların zeta potansiyel değişimleri.

Boya süspansiyonu içerisinde kullanılan birçok dolgu hammaddesinin sıfır yük noktaları yani çökme davranışı sergiledikleri pH değerleri boyanın pH (8) değerine yakındır. Bu sebepledir ki mineral dolguların homojen dağılmasını (iyi bir dispersiyon) sağlamak için boya üretiminde dispersiyon ajanları kullanılır.

2.4.2.3 Serbest Yüzey Enerjisi

Katı cisimler için "Yüzey Enerjisi", sıvılar için ise "Yüzey Gerilimi" ifadeleri kullanılır. Yüzey alanını 1 cm2 artırmak için yapılan işe serbest yüzey enerjisi (surface energy) adı verilir. Yüzey enerjisi (mJ/m^2) = yüzey gerilimi (mN/m) (Şekil 2.36).



Şekil 2. 36 Yüzey gerilimi.

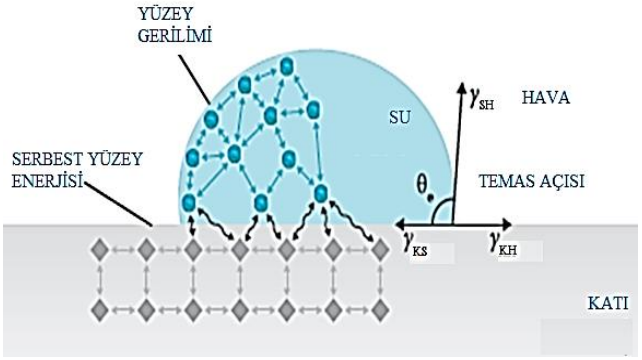
Katı cisimlerde yüzeyindeki kristal yapısı ve düzeni yüzey enerjisini belirler. Katı cisimler genelde homojen olmayan bir yapıdadır ve bu sebeple hesaplanan yüzey enerjileri farklılık gösterebilir. Yani katı cismin bir yüzeyinde hesaplanan yüzey enerjisi başka bir yüzeyinde farklı bir değer olarak bulunabilir. Bu yüzden katı yüzeyinin farklı noktalarında, farklı yönlerde farklı yüzey enerjisi olabilir. Sıvılar homojen bir yapı sergiledikleri için böyle bir durum söz konusu değildir. Bu nedenledir ki katı cisimler için yüzey enerjisi ifadesi kullanılmaktadır (Ersoy 2013, Adamson 1976, Lu vd. 2005, Hiemenz 1986). Katı Cisimlerin Yüzey Enerjisi: Bir katı cismin yüzey enerjisi bu katıyı oluşturan atomlar arasındaki kohezyon enerjisinin yarısına eşittir. Bir başka deyişle, yüzey enerjisi hesaplanırken iki ana kuvvet dikkate alınır. Bu bileşenler Lifshitz-Van der Walls (γ_S^{LW}) ve Lewis Asit-Baz (γ_S^{AB}) kuvvetleridir. Kuvvetlerin matematiksel ifadesi aşağıdaki formülde verilmiştir.

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \tag{2.10}$$

γ_S^{LW}: Cismin Lifshitz-Van der Walls kuvvetini ifade eder. Yüzeydeki apolar veya polar özellikli atom ya da moleküllerinin sahip olduğu Van der Walls etkileşim potansiyelinden kaynaklanan enerjidir (Arsoy, 2014).

γ_S^{AB}: Cismin asit-baz karakterli atom, iyon ya da moleküllerin sahip olduğu etkileşim potansiyelinden kaynaklanan yüzey enerjisini göstermektedir (Fowkes 1983, Van Oss vd. 1987, Prakash 2004, Ersoy 2013).

Şekil 2.37'de bir katı yüzeyi ile temas halindeki su damlasının oluşturduğu arayüzeyde, molekülleri arasındaki etkileşimler ve buna bağlı katının yüzey enerjisi ve suyun yüzey gerilimi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 37 Serbest yüzey enerjisi, yüzey gerilimi ve temas açısı şematik gösterimi (Arsoy 2014).

Katıların serbest yüzey enerjileri sıvı ile ölçülen temas açıları kullanılarak hesaplanabilir. Temas açısı ile yüzey enerjisi hesabı için dört farklı yöntem mevcuttur. Bunlar; Zisman yüzey gerilimi, Fowkes geometrik ortalama, Wu harmonik ortalama ve Van Oss asit-baz yaklaşımlarıdır (Karagüzel 2005). Günümüzde en çok tercih edilen yüzey enerjisi hesaplama yöntemi Van Oss asit-baz yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın temeli katı yüzeyinin bir sıvı ile ıslatılmasını ifade eden Young eşitliğidir.

$$\gamma_s \cos\theta = \gamma_K - \gamma_{KS} \tag{2.11}$$

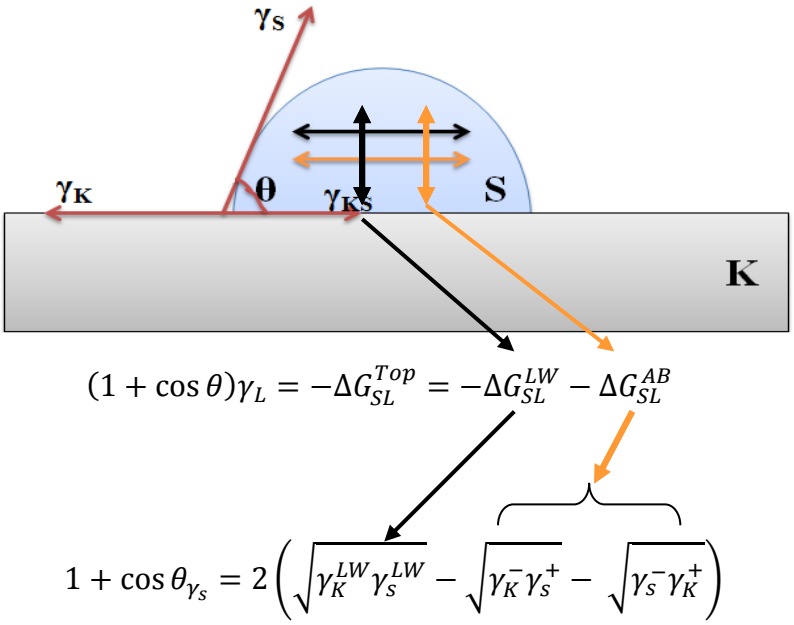
Burada, γ_s sıvının yüzey gerilimini (dyn/cm^2), γ_K katının yüzey enerjisini (dyn/cm^2) ve γ_{KS} katı-sıvı arayüzey enerjisini temsil etmektedir.

Hava ile katı tane arasındaki adhezyonun serbest enerji ile değişimi ile olan ilişkisi aşağıdaki eşitlikte (2.12) verilmiştir.

$$\Delta G_{KS} = \gamma_{KS} - \gamma_K - \gamma_S \tag{2.12}$$

Bu iki denklem birleştirildiği takdirde Van Oss, Chaudry and Good (OCG) eşitliği elde edilmektedir.

$$1 + \cos\theta_{\gamma_s} = 2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_K^-\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_s^-\gamma_K^+}\right) \tag{2.13}$$



$$(1+\cos\theta)\gamma_L = -\Delta G_{SL}^{Top} = -\Delta G_{SL}^{LW} - \Delta G_{SL}^{AB} \qquad (2.14)$$

$$1+\cos\theta_{\gamma_s} = 2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_K^{-}\gamma_s^{+}} - \sqrt{\gamma_s^{-}\gamma_K^{+}}\right)$$

Şekil 2. 38 OCG eşitliğinin görsel gösterimi (Van Oss 1994).

Katı ve sıvıların yüzey enerjileri ve/veya yüzey gerilimi karakteristik/belirleyici bir özelliktir. Ancak katıların yüzey özelliklerinin kaplama, kimyasalla muamele gibi yöntemlerle değiştirildiği de bilinmektedir. Bilinen bazı katı cisimlerin yüzey enerjileri Çizelge 2.9'da verilmiştir (Chibowski and Holysz 1986, Holysz and Chibowski 1992, Holysz and Chibowski 1992, Van Oss 1994, Wu Griese and van Oss 1996, Yıldırım 2001, Ersoy 2013).

Çizelge 2. 9 Bilinen bazı katı cisimlerin yüzey enerjileri (20 ^{0}C) (mJ/m^2) (Yıldırım 2001, Wu Griese and van Oss 1996, Van Oss 1994, Holysz and Chibowski 1992).

Katı	γ_{Toplam}	γ^{LW}	γ^{AB}
Teflon	18,5	18,5	0
Naylon 6,6	37,7	37,7	0
Kömür	39,8	39,8	0
Talk	41,6	37,4	4,2
Kuvars (Doğal)	191	76	115
Kuvars (DAHCI ile muamele edilmiş)	35,3	28,2	7,1
Bentonit	55,5	41,2	14,3
Alfa – Alumina	44,8	43,7	1,1
Barit	52,9	26,2	26,7

Katı veya sıvının (teorik) yüzey enerjileri bilindiği takdirde katının ıslanabilirliği de tahmin

edilebilir. Böylece katının sıvı içerisindeki homojen dağılma (dispersiyon) derecesi öngörülebilir. Yüzey enerjisi yüksek olan katıların ıslanabilirliği daha düşük ve dolayısı ile dispersiyonu daha zordur. Bu sebepledir ki talk gibi geniş hidrofob yüzeylere sahip katıların yüksek yüzey enerjisini düşürerek daha fazla ıslanabilmesini sağlamak amacı ile yüzey gerilimleri bilinen bazı sıvılar dispersiyon ajanı olarak kullanılmaktadır (Çizelge 2.10). Bu çalışmada da etilen glikol dispersiyon ajanı olarak denenmiştir.

Çizelge 2. 10 Bilinen bazı polar ve apolar sıvıların yüzey gerilimleri (mJ/m^2) (Yıldırım 2001).

Sıvı	γ_{Toplam}	γ^{LW}	γ^{AB}
Oktan (Apolar)	18,4	18,4	0
Dekan (Apolar)	21,6	21,6	0
Karbontetraklorür (Apolar)	27,0	27,0	0
Benzen (Apolar)	28,9	27,1	2,8
Formamid (Polar)	58,0	39	19
Etilenglikol (Polar)	48,0	29,0	19,0
Su (Polar)	72,8	21,8	51
Civa (Polar)	472	-	-

2.4.3 Süspansiyonlarda çökme davranışı ve Kynch teorisi

Konsantre süspansiyonlardaki çökme hızları, düşük konsantrasyonlu süspansiyonlara göre farklıdır. Çökelme esnasında katı konsantrasyonu her tabakada artmakta ve buna bağlı olarak hız değişmektedir. Bu tür konsantre süspansiyonların çökelmesi ile ilgili bir teori Kynch (1952) tarafından önerilmiştir. Kynch;

- Herhangi bir tabakanın etrafında partiküllerin katı konsantrasyonu üniformdur,
- Duvar etkileri ihmal edilebilir,
- Partiküllerin şekil, boyut ve kompozisyonuna bağlı bir diferansiyel çökelme söz konusu değildir,
- Süspansiyon içindeki herhangi bir tanenin çökelme hızı sadece o tanenin etrafındaki lokal katı konsantrasyonuna bağlıdır, *V*= f (c).
- Süspansiyonun dip kısmına yakın bölgelerde başlangıç konsantrasyonu ya üniformdur ya da yüksek,
- Sıkışma zonuna gelindiğinde süspansiyonun çökelme hızı sıfıra ulaşır ve katı

çökeleğin konsantrastrasyonu maksimum yaklaşır görüşünü savunmuştur.

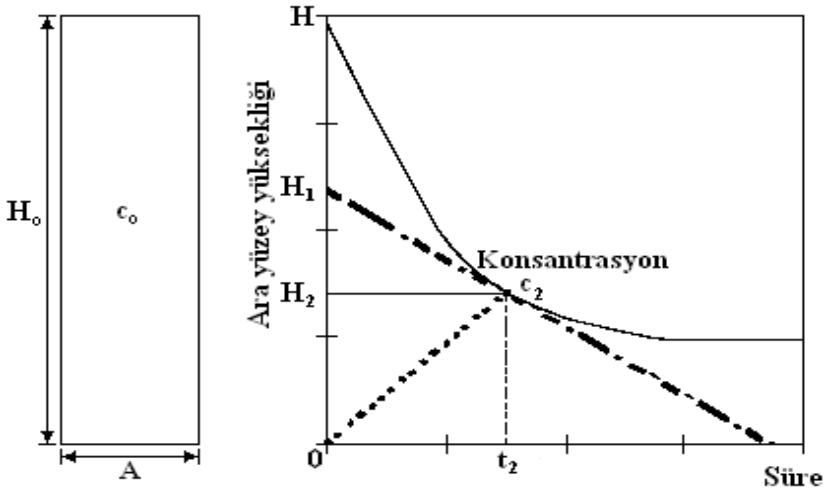
Kynch hipotezine göre;

$$V = f(c) \tag{2.15}$$

$$\frac{d_v}{d_c} = f'(c) \tag{2.16}$$

$$V = cf'(c) - f(c) \tag{2.17}$$

Sözü edilen tabaka için c sabit olduğundan f(c), f'(c) ve dolayısıyla V'de sabit olmalıdır. Sabit bir konsantrasyon zonunun yukarı doğru olan yayılma hızı sabittir. Kynch, yaptığı teorik çalışmalar sonucunda uygulamada hız ve konsantrasyon arasındaki bağıntıyı bulmak için bir yöntem geliştirmiştir. Bu yönteme göre; süspansiyonun çökelmesi sırasında sıvı ile meydana getirdiği ara fazın yükseklikleri zamanın bir fonksiyonu olarak eğri şeklinde gösterilebilir (Şekil 2.39).



Şekil 2. 39 Kynch çökelme teorisinin grafiksel gösterimi (Can 2015).

$$Süspasiyonun\ içindeki\ katı\ miktarı = c_o.H_o.A \tag{2.18}$$

Burada:

c_o : Süspansiyonun başlangıç anındaki konsantrasyonu

H_o : Süspansiyonun başlangıç anındaki yüksekliği

c_2 : t_2 zamanı sonra herhangi bir tabakanın konsantrasyonu

H_2 : Ara yüzeyin t_2 anındaki yüksekliği

Yukarı doğru olan hız (u_2), tanelerin çökelme hızı (v_2) ise, bu tabakadan geçen katı tane miktarı süspansiyonun içindeki katı miktarına eşit olmalıdır. Kütle balansı ve süreklilik eşitliği:

$$c.A.t_2(v_2 + u_2) = c_o.H_o.A$$
$$c_2.t_2.v_2 + c_2.t_2.u_2 = c_o.H_o \quad (2.19)$$

H_2; ara yüzeyin t_2 zamanındaki yüksekliği ve herhangi bir tabakanın yukarı doğru olan hızı sabit olduğundan;

$$u_2 = \frac{H_2}{t_2} \quad (2.20)$$

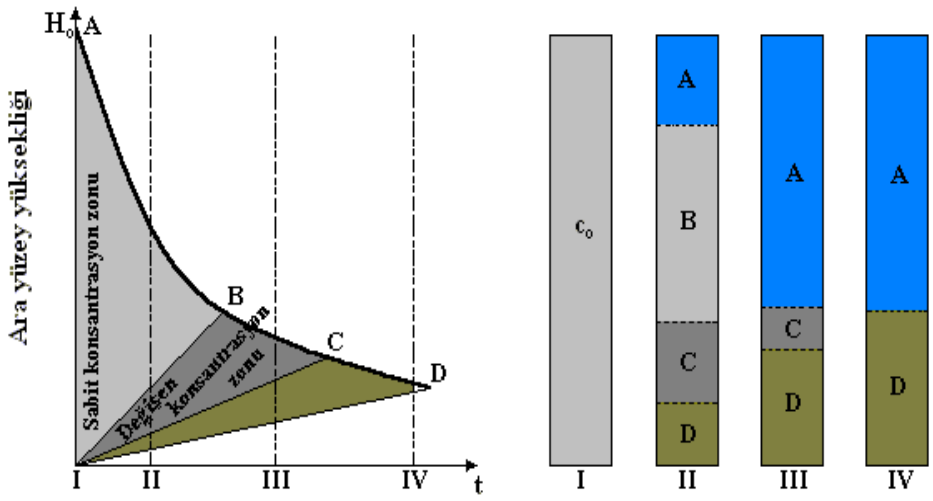
Bu eşitlik, bir önceki denklemde yerine konulduğunda;

$$c_2 = c_0.\frac{H_2}{(H_2+t_2.v_2)} \quad (2.21)$$

Partiküllerin çökelme hızı, süspansiyonun ara yüzeyinin düşme hızıdır. Bu v_2 hızı, c_2 konsantrasyonundaki eğrinin eğimine eşittir.

$$v_2 = \frac{dH}{d_t} \ , \ v_2 = tg\alpha \quad (2.22)$$
$$v_2 = \frac{H_1-H_2}{t_2} \rightarrow H_1 = H_2 + t_2.v_2 \quad (2.23)$$
$$c_0.H_0 = c_2.H_2 = c_5.H_5 \quad (2.24)$$
$$c_o\,H_o = c_2\,H_2 = c_s\,H_s \quad (2.25)$$

Çökelme esnasında süspansiyonun seçilen herhangi bir c_2 konsantrasyonuna karşılık gelen H_1 değeri hesaplanabilir. H_1 noktasından geçen ve çökelme eğrisine çizilen teğetten v_2 hızı tespit edilebilir. Böylece herhangi bir süspansiyonun üzerinde yapılacak bir tek laboratuvar çökelme deneyi ve bunun sonucunda çizilen H, t eğrisinden (Şekil 2.40) bütün verileri ortaya çıkarmak mümkündür (Can 2015).



Şekil 2. 40 Çökelme davranışının grafiksel gösterimi.

Boya gibi süspansiyonlarda çökme davranışı çok önemlidir, zira boyanın raf ömrünü ve son kullanımda uygulama kolaylığı derecesini doğrudan etkiler. Talk ile ilgili genel olarak literatür taraması yapıldığında 2 ana grupta çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Birinci grupta talk, kaolen, mika gibi tabakalı yapıya sahip endüstriyel (kil) minerallerinin farklı öğütme mekanizmasına sahip değirmenlerde (bazı çalışmalarda yardımcı kimyasal kullanılarak) öğütülmesi ile tane boyutu, şekli ve morfolojisinde meydana gelen fiziksel değişimleri inceleyen çalışmalar yer almaktadır (Castillo vd. 2015, Delisanti vd. 2007, Gantenbein vd. 2011, Gokcen vd. 2014, Hasegawa vd. 2001, Little vd. 2017, Mahadi vd. 2010, Ohenoja vd. 2015, Ouchiar vd. 2015, Palaniandy vd. 2009, Sanchez-Soto vd. 1997, Ulusoy 2008, Yekeler vd. 2004, Zbik vd. 2005, Zheng vd. 2015).

İkinci grupta, talkın flotasyon ve/veya liç yöntemi ile zenginleştirilerek kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmalar yer almaktadır. Bu bağlamda, talk minerali birtakım yüzey aktif ajanlarla muamele edilerek ıslanabilirlik (hidrofobisite), serbest yüzey enerjisi gibi bazı yüzey özellikleri değiştirilmiş ve flotasyon yöntemi ile safsızlıklar uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Çalışma detaylarında temas açısı, yüzey enerjisi, adsorpsiyon, tane boyutu ve şekli, yüzme/çökme davranışı gibi özelliklerin incelendiği görülmektedir (Ahmed vd. 2007, Baba vd. 2015, Beattie vd. 2010, Beattie vd. 2013, Bremmel vd. 2005, Burdukova vd. 2008, Casanova vd. 2007, Chau vd. 2009, Douillard vd. 2002, Galet vd. 2009, Helmy vd. 2005, Malandrini vd. 1997, Miller vd. 2007, Ulusoy vd. 2006, Wallqvist vd. 2006, Yan vd. 2013, Yao vd. 2005, Yekeler vd. 2003, Yekeler vd. 2004, Yekeler vd. 2005, Zbik vd. 2002).

Bu doktora tezi çalışması kapsamında ise yerli Sivas talkı tüvenan boyuttan başlayarak nihai boya ürününde kullanılabilir mikron boyutuna gelene kadar farklı aşamalarda farklı karakterizasyon analizlerine tabi tutulmuş ve her bir aşamada gerek tane boyutu, tane şekli ve morfolojisinde meydana gelen değişimler gerekse bu fiziksel değişimlere bağlı olarak yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler tespit edilerek nihai boya ürünün performansına etkileri irdelenmiştir. Literatürde talkın öğütülmesi ile ilgili yapılan birçok çalışmada sadece öğütme sonrası tane morfolojisinde meydana gelen değişimler incelenirken bu tez çalışmasında bir adım daha ileri gidilerek morfolofide meydana gelen fiziksel değişimlerin tanenin yüzey özelliklerini nasıl değiştirdiği tespit edilmiştir. Ardından bir adım daha ileri gidilerek öğütme sonrasında morfolojisi ve yüzey özellikleri değişen talk tanelerinin boya süspansiyonu içerisindeki çökme davranışı literatürde yapılan çalışmaların aksine flotasyon/zenginleştirme boyutu ile değil dispersiyon açısından incelenmiş ve içerisinde kullanıldığı boyanın örtücülüğüne etkisi yorumlanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

Deneysel çalışmalarda Sivas, Zara bölgesinden temin edilmiş tüvenan (ham halde işlem görmemiş) talk numunesi (TT) kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada tüvenan talk numunesi ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçların kıyaslanması açısından Esan, Eczacıbaşı'ndan temin edilmiş yüksek kalite Mısır talkı (MT), Esen Mikronize Maden San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiş bu çalışmada da kullanılan tüvenan talkın öğütülmüş orta kalite talk numunesi (ET) ve Çin'in Haicheng Shengnian Talc Company'den temin edilmiş düşük kalite talk numuneleri (ÇT) kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de ürünler, temin edilen firma bilgileri ve numunelerin ne amaçla kullanıldığı hakkında bilgiler verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Deneylerde kullanılan talk numuneleri ve ürün bilgileri.

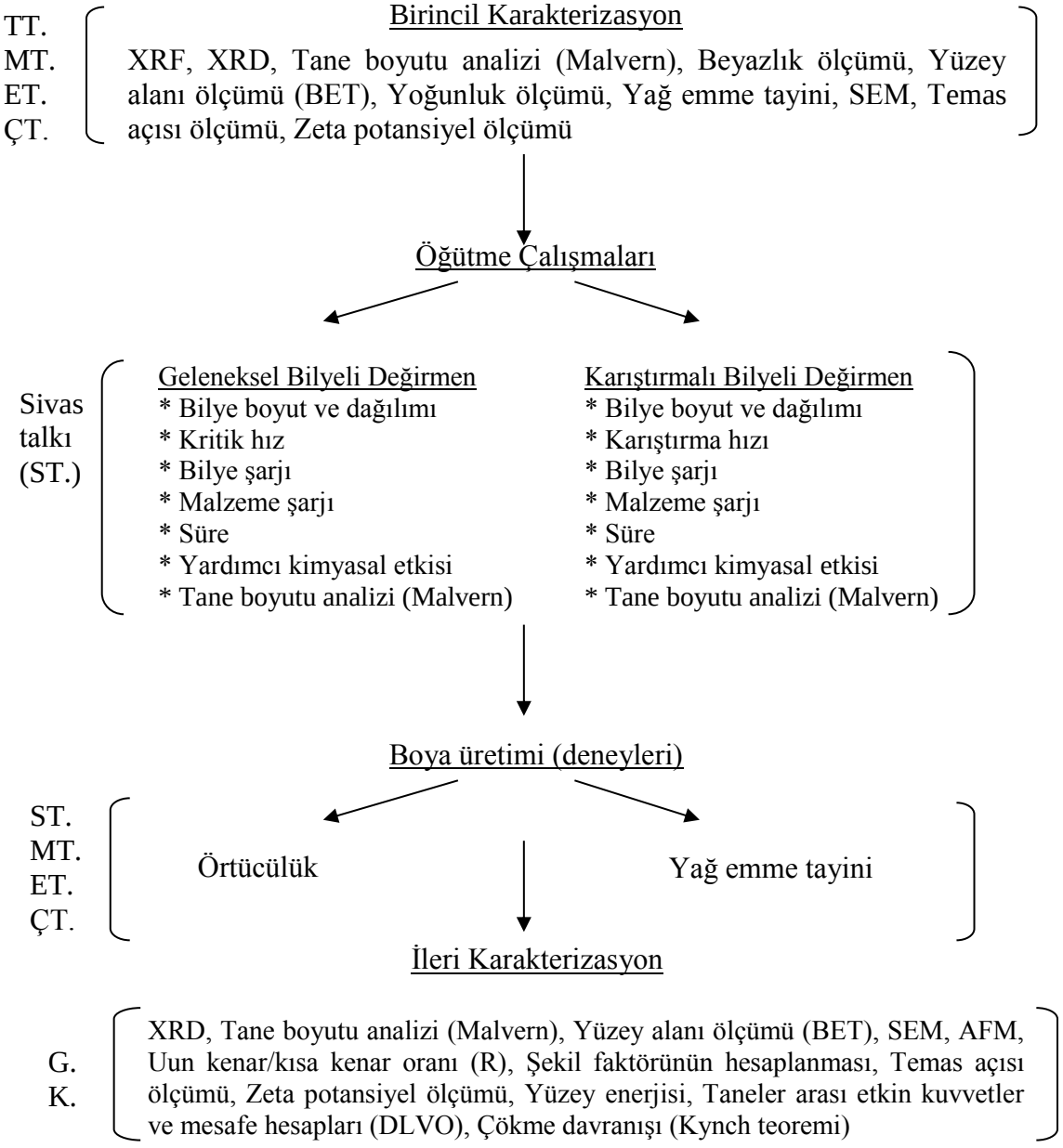
Menşei	Temin edilen Firma	Ürünün Ticari adı	Ürün Kodu	Açıklama
Yerli (Sivas)	Ulusoy Madencilik AŞ	Tüvenan (Ham)	TT (Tüvenan talk)	Tüm öğütme işlemlerinde, karakterizasyonda ve boya formülasyonlarında kullanılmıştır
İthal (Mısır)	Eczacıbaşı Esan A.Ş.	E-TLC Mısır	MT (Mısır talkı)	
Yerli (Sivas)	Esen Mikronize Maden San. ve Tic. A.Ş.	Talk Extra	ET (Esen talkı)	Karakterizasyonda ve boya formülasyonunda kullanılmıştır
İthal (Çin)	Haicheng Shengnian Talc Company	PL3585	ÇT (Çin talkı)	

Tüvenan talk numunesi Ulusoy Madencilik AŞ'ye ait olan ve Sivas iline 53 km mesafede bulunan talk ocağından tüvenan olarak alınmış ve sonra laboratuvarda boyut küçültme işlemlerine tabi tutularak öğütme deneylerine uygun boyuta (-1 mm) getirilmiştir. Bu hali ile karakterizasyon analizlerine tabi tutulmuştur. Çalışmada kullanılan diğer ticari talk numuneleri (Ticari isimleriyle E-TLC Mısır, PL3585, Talk Extra) ise zaten öğütülmüş ve torbalanmış vaziyette kullanıma hazır halde tedarik edildiği için hiçbir ekstra işlem (kırma, öğütme vs.) uygulanmadan direkt olarak karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Boya deneylerinde boya performansları kıyaslanırken ticari talk numuneleri ile üretilen

boyaların örtücülük değerleri referans olarak kabul edilecektir.

3.2 Yöntem

3.2.1 İş Akış Şeması



G: Geleneksel bilyeli değirmende en ince d_{50} tane boyutuna göre idealize edilen talk numunesi
K: Karıştırmalı bilyeli değirmende en ince d_{50} tane boyutuna göre idealize edilen talk numunesi

3.2.2 Birincil Karakterizasyon

Tüvenan talk (TT) numunesi ile birlikte ticari talk numuneleri Mısır talkı (MT), Esen talk (ET) ve Çin talkı (ÇT) birincil karakterizasyona tabi tutulmuştur. Talk numunelerinin karakterizasyonu için yapılan işlem ve analizler şöyledir:

- Boyut küçültme işlemleri (kırma-eleme) – sadece tüvenan numune için
- Kimyasal analiz (X-Işını Floresans Spektrometresi, XRF)
- Mineralojik analiz (X-Işını Difraktometresi, XRD)
- Tane boyutu analizi (Lazer Difraksiyon yöntemi-Malvern)
- Beyazlık ölçümü (Spektrofotometre)
- Yüzey alanı ölçümü (Gaz adsorpsiyonu-Quantochrome)
- Yoğunluk ölçümü (Helyum piknometre)
- Yağ emme tayini
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri
- Temas açısı ve zeta potansiyeli ölçümleri

3.2.2.1 Boyut Küçültme İşlemleri (Kırma-Eleme)

Tüvenan haldeki talk numunesi önce laboratuvar ölçekli bir çeneli kırıcıda (Şekil 3.1) 1 cm altına kırılmış ve sonrasında da darbeli bir kırıcı (Şekil 3.2) kullanılarak 1 mm altına indirilerek öğütme işlemi için hazır hale getirilmiştir. -1 mm boyutundaki talk numunesi tüvenan numune olarak kabul edilmiş ve bu numune için bir dizi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3. 1 Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi çeneli kırıcı (Merttest marka LB 100 model).



Şekil 3. 2 Çalışmada kullanılan darbeli kırıcı (Merttest marka ve LB 160 model).

3.2.2.2 Kimyasal Analiz (XRF)

Numunelerin kimyasal analizleri Bruker S8 Tiger marka model X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) cihazında yapılmıştır (Şekil 3.3). Analiz öncesi talk numunesi halkalı bir öğütücüde -100 μm boyutuna indirilmiştir. Daha sonra öğütülmüş numuneden 1.5 g alınıp, 7.5 g ergitici ($LiBO_4$+LiB_4O_7 mix) madde ile agat bir havanda homojen hale gelene kadar hafifçe ezilerek karıştırılmış ve Fusion (Eritiş) yöntemi ile de bu karışım cam pelet haline getirilmiştir. En sonunda bu karışım XRF cihazındaki numune yerine yerleştirilerek kimyasal analiz yapılmıştır. Talk numunelerinin ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Talk numunelerine ait kimyasal (XRF) analiz sonuçları.

Bileşim (%)	**SiO_2**	**MgO**	**Fe_2O_3**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Na_2O**	**CuO**	**K_2O**	**K.K.**
Tüvenan Sivas Talkı	63,4	33,7	0,47	0,05	0,05	0,02	0,01	90 ppm	2,3
E-TLC Mısır	59,41	31,95	0,45	1,08	0,77	-	-	-	6,27
Shengnian PL3585	17,10	35,7	0,26	0,08	3,22	-	-	70 ppm	43,6
Esen Talk Extra	31,7	31,4	1,97	0,09	4,80	82 ppm	-	-	29,9

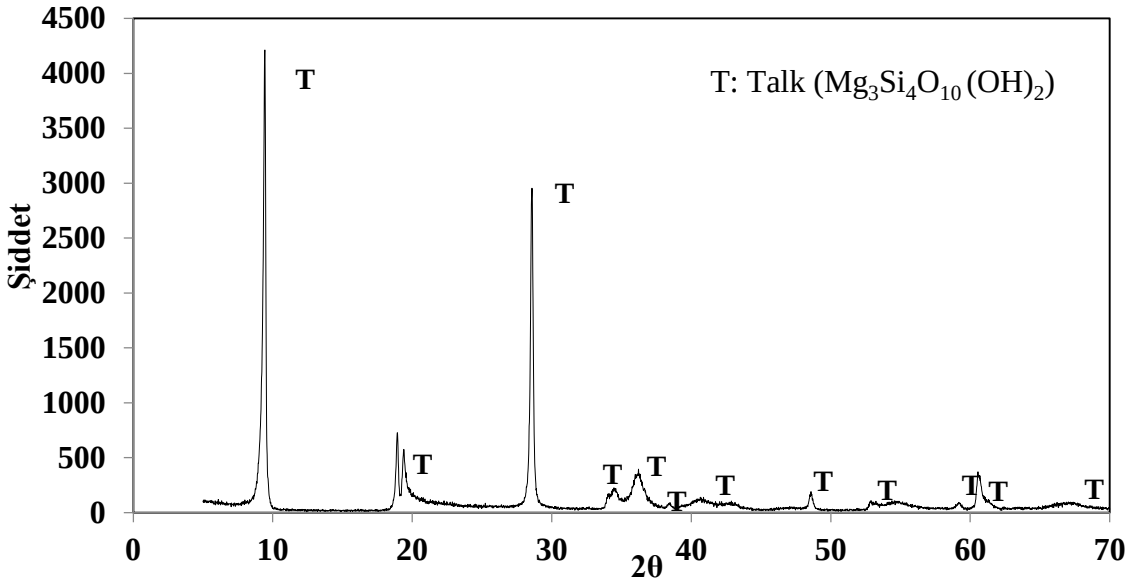
K.K.: Kızdırma Kaybı (Ateş Zaiyatı)
ppm: Milyonda bir.



Şekil 3. 3 Rigaku marka ZSX Primus II model kimyasal (XRF) analiz cihazı.

3.2.2.3 Mineralojik Analiz (X-Işını Difraktometresi, XRD)

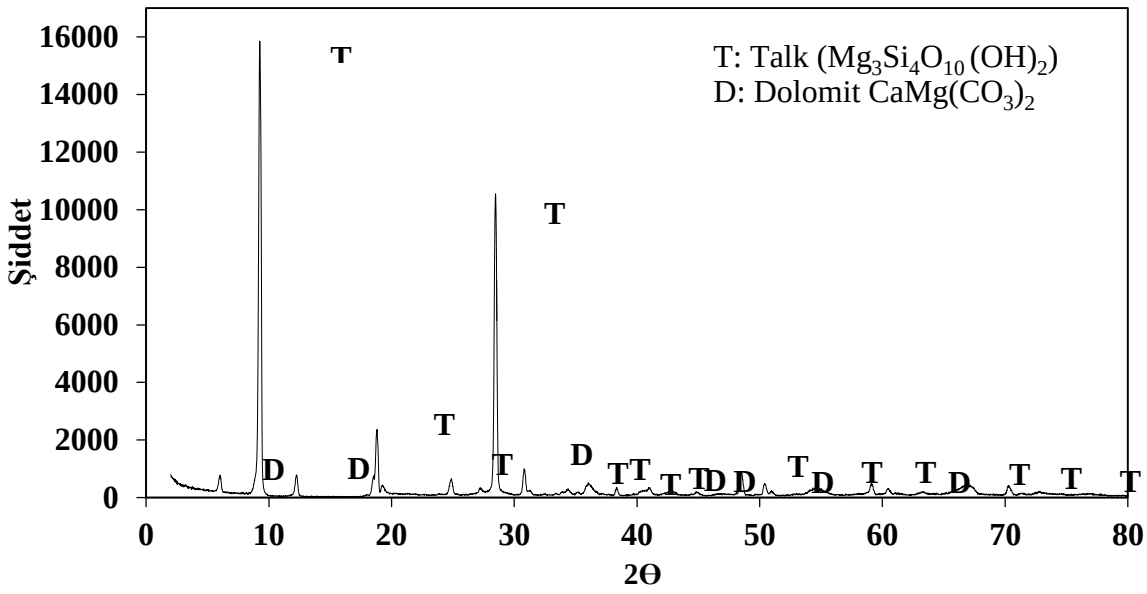
Tüvenan talk numunesinin mineralojik analizi Rigaku marka ZSX Primus II model X ışınları difraksiyonu cihazıyla (XRD) CuKα radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, numuneye ait X-Işını spektrumları Şekil 3.4 de verilmiştir.



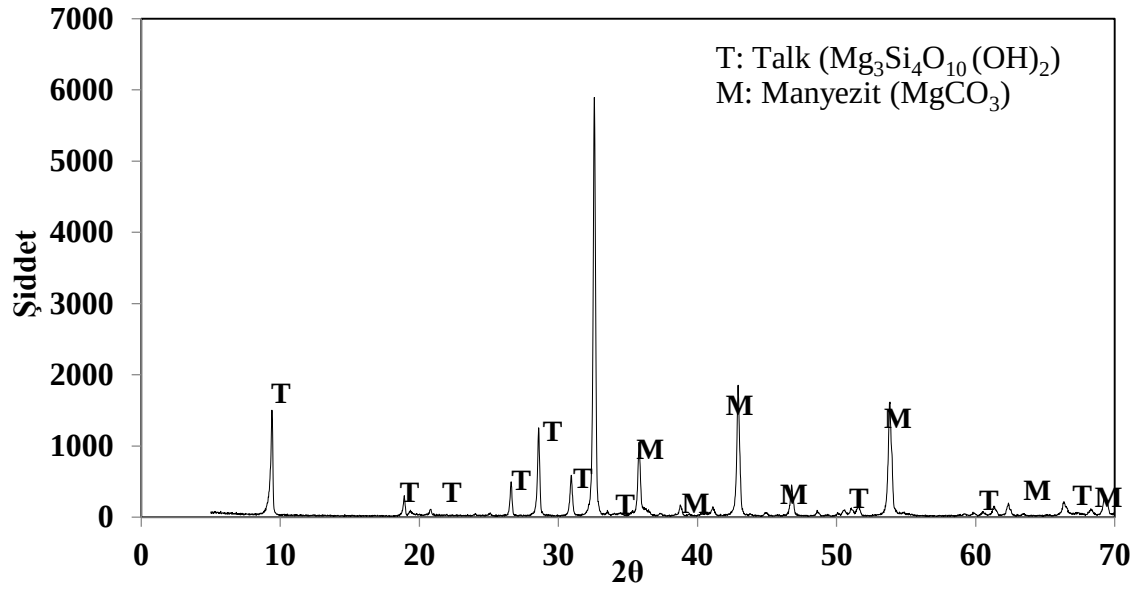
Şekil 3. 4 Tüvenan talk numunesinin mineralojik (XRD) analizi (Talk: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$).

Şekil 3.4'deki tüvenan numunesine ait XRD spektrumundan görüldüğü üzere tüm pikler talk mineraline ait olup bu durum numunenin yüksek saflıkta olduğunu yani talk harici mineral içeriğinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Bu numunenin Çizelge 3.2 kimyasal (XRF) analizi sonucu da bu tespiti desteklemektedir.

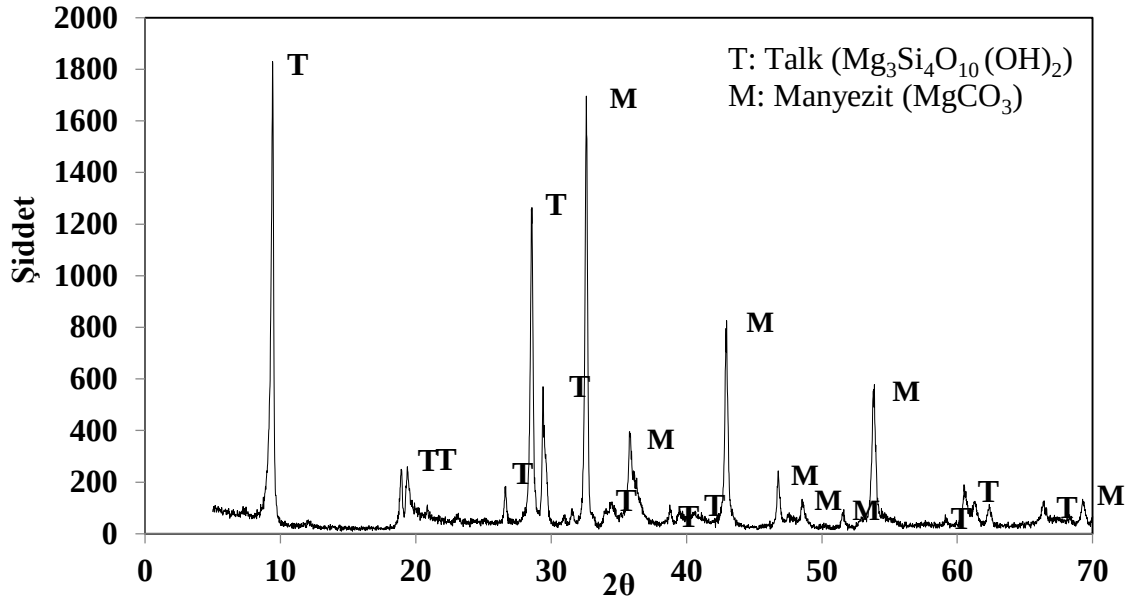
Diğer ticari talk numunelerinin mineralojik analiz (XRD) sonuçları Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3. 5 E-TLC Mısır talkı numunesinin mineralojik (XRD) analizi.



Şekil 3. 6 Shengnian PL3585 Çin talkı numunesinin mineralojik (XRD) analizi.



Şekil 3. 7 Esen Talk Extra numunesinin mineralojik (XRD) analizi.

3.2.2.4 Tane Boyutu Analizi

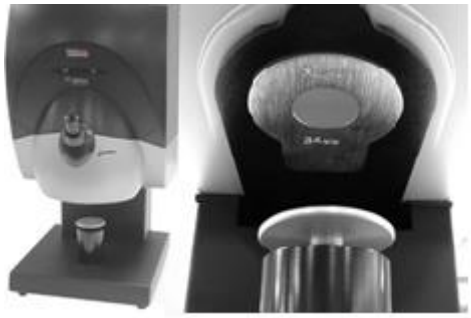
Kırma işleminden sonra elde edilen tüvenan talk numunesi ve ticari talk numunelerinin tane boyutu, Malvern Mastersizer 2000 marka lazer tane boyut ölçüm cihazında belirlenmiştir (Şekil 3.8). Bu cihazda 0,02 – 2.000 μm boyutundaki ürünlerin tane boyutu %1 standart sapma ile ölçüm yapmak mümkündür. Ürünlerden alınan numuneler kullanılarak %5 katı oranına sahip süspansiyonlar hazırlanarak manyetik karıştırıcıda 20 dak. dispersiyon işlemi uygulanmıştır. Ölçümlerde süspansiyonlar için herhangi bir dispersiyon ajanı kullanılmamıştır. Süspansiyonlar 20 dak. karıştırıldıktan sonra bir mikro pipet vasıtasıyla alınan numuneler tane boyut ölçüm cihazının dispersiyon ünitesine transfer edilmiştir. Süspansiyon bu ünitede 5 dakika 1.000 dev/dak. da karıştırıldıktan sonra talk numuneleri için tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Her bir numunenin tane boyut dağılımı 5 ölçümün ortalaması olarak alınarak elde edilmiştir. Cihazın dispersiyon ünitesinde süspansiyonların karıştırılma aşamasında dispersiyon ajan ilavesi ya da ultrasonik işlem gibi herhangi bir etkide bulunulmamıştır.



Şekil 3. 8 Malvern Mastersizer 2000 tane boyut dağılımı ölçüm cihazı.

3.2.2.5 Beyazlık ölçümü

Tüvenan ve ticari numunelerin beyazlık ölçümleri Datacolor Elrepho cihazında (Şekil 3.9) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 9 Elrepho beyazlık ölçüm cihazı.

3.2.2.6 Yüzey alanı ölçümleri (BET)

Tüvenan ve ticari numunelerin yüzey alanı ölçümleri Quantachrome Nova 2200 (Şekil 3.10) ile belirlenmiştir. Cihaz monosorb olup, azot gazı adsorpsiyonu prensibine göre ölçüm yapmaktadır. Cihaz aynı zamanda Porozite ölçümü de yapmaktadır.



Şekil 3. 10 Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET).

3.2.2.7 Yoğunluk ölçümü

Talk numunelerinin yoğunluk ölçümleri Quantachrome Ultrapycnometer 1000 model helyum piknometre cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3. 11 Quantachrome Ultrapycnometer 1000 model helyum piknometresi.

3.2.2.8 Yağ emme tayini

Bu ölçümleri için talk numunelerinden 1 g temiz ve kuru cam plaka üzerine alınır. Büret vasıtasıyla keten yağı damlatmak ve spatülle ezilerek karıştırmak suretiyle önce katı macun yapılır. Sonra keten yağı, damla damla katılarak inceltilir. Bu işlem macun, cam plaka üzerine spatül ile ince bir film halinde sürüldüğünde, çatlama veya yer yer kabarmalar göstermeyinceye kadar devam edilmelidir. Büretten okunan değer cc (ml) olarak harcanan yağ miktarıdır (DIN 531999, DIN/ISO 787-5). Numunelerin yağ emme değerleri Eşitlik 3.1'de kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{m_k}{v} \rightarrow m_k = d.v \qquad (3.1)$$

Burada;

d : Keten yağının yoğunluğu: 0,93 g/cm^3

v : Harcanan yağ miktarı (ml=cm^3)

m_k : Eklenen keten yağı miktarı (g)

a : Yağ Absorbsiyonu (g/100g)

Eşitlik yerine yazılırsa;

$m_k = 0{,}93.\ v$ 1 g için

$a = 100.\ 0{,}93.v$ 100 g için (3.2)

Şeklinde hesaplanmaktadır.

3.2.2.9 Nem ölçümleri

Talk numunelerinin nem oranları Denver IR-30 marka (Şekil 3.12) nem tayin cihazında ölçülmüştür.



Şekil 3. 12 Denver IR-30 nem tayin cihazı.

3.2.2.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

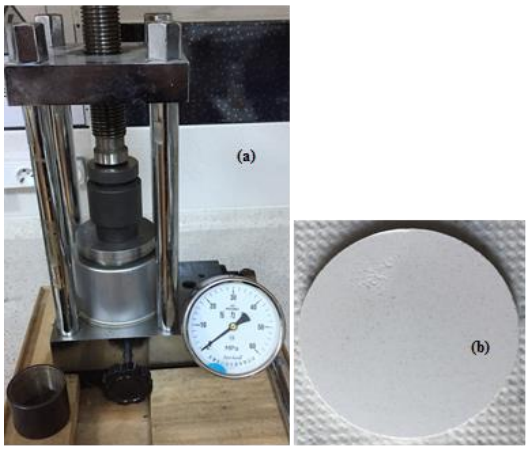
Talk numunelerindeki tabakalı yapıyı ve tabaka kalınlıklarını görebilmek için talk numunelerinin taramalı elektron mikroskobunda (LEO 1430 VP model) SEM fotoğrafları çekildi. SEM analizinden önce, karbon bant üzerine yapıştırılan toz numuneler, karbon ile yaklaşık olarak 2-3 nm kalınlığında kaplanmıştır. SEM cihazı W (Tungsten) filament ile çalışmaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3. 13 LEO marka 1430 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM).

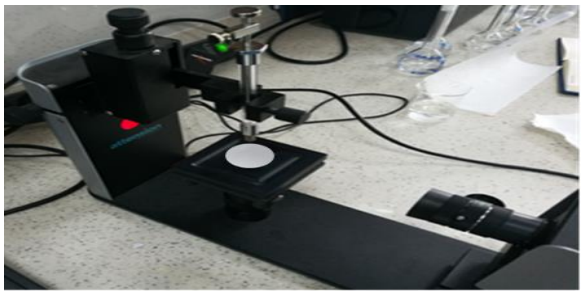
3.2.2.11 Temas açısı ölçümleri

Tez kapsamında kullanılan talk numunelerinin temas açısı ölçümleri, toz numunelerin pelet haline getirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14(a)'da görülen pelet makinesi ile toz numuneler 50 Mpa basınç altında 60 dak. süre tutulmuş ve sonunda Şekil 3.14(b)'de görülen pelet numuneler elde edilmiştir.



Şekil 3. 14 (a) Pelet makinesi, **(b)** Temas açısı ölçümleri için kullanılmış pelet numunesi.

Tez kapsamında gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri Şekil 3.15'de görülen KSV Attension Theta Lite Optik Tensiyometre cihazı kullanılarak pelet numuneler ile gerçekleştirilmiştir.

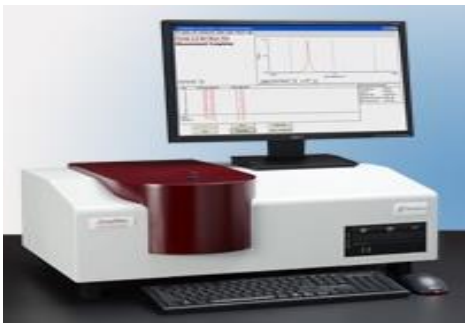


Şekil 3. 15 KSV Attension Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı.

Ölçümlerde sessile drop yöntemi kullanılmış olup su damlasının oluşturulması 1 ml cam şırınga (Dynatech Precision Sampling, ABD) kullanılarak manuel olarak sağlanmıştır. Ölçümlerde oluşturulan su damlalarının hacimleri, ilgili literatürde (Cansoy 2013) çok küçük veya çok büyük su damlası oluşturmanın temas açısı ölçümü üzerinde etkisinin olmadığı ortaya konulmuş olan aralıklarda olacak şekilde 3-5 µl hacim aralığında standart olarak tutularak ölçüm hataları minimize edilmeye çalışılmıştır. Uygulamada belirli bir boyuttan küçük damlaların kullanılmasının yaratacağı çizgisel gerilim interferansının ve belirli bir boyuttan büyük damlaların da yer çekimi deformasyonunun önüne geçilebilmesi amacıyla ıslatıcı faz olarak suyun kullanıldığı temas açısı ölçümlerinde 1-5 µl arasındaki damla hacimleri literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rupp vd. 2014). Ölçümlerde her bir parametre için kesitin 10 farklı noktasından ölçüm alınmıştır. Standart hata $\pm 2^{o}$ olarak bulunmuştur.

3.2.2.12 Zeta potansiyeli ölçümleri

Talk numuneleri ile zeta potansiyeli ölçümleri ışık dağılım (PALS) tekniğine göre yüklü tanelerin elektroforetik hareketini ölçebilen Şekil 3.16'da görülen ZetaPlus (Brookhaven, ABD) cihazı ile yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri %1 katı oranında yapılmıştır. Bu amaçla 0,5 g -38 µm tane boyutundaki talk numunesi 50 ml iyonlarından arındırılmış ultra saf (DI) su ile manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 dev/dak. hızda 5 dak süre ile karıştırılmıştır. Süspansiyonların pH'ları 0.1 M HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında iri tanelerin çökmesi ve stabil bir süspansion elde edilebilmesi için 5 dak beklenmiştir. Daha sonra beherden alınan 2 ml süspansiyon Zetametre cihazının hücresine (küvet) konulmuş ve talk tanelerinin zeta potansiyel değişimleri saptanmıştır. Elde edilen her bir zeta potansiyel değeri için yaklaşık 10 ölçümün ortalaması alınmıştır. Standart hata ise yaklaşık 1-2 mV civarında hesaplanmıştır.



Şekil 3. 16 Brookhaven Zeta Plus zeta potansiyel cihazı.

3.2.3 Öğütme Deneyleri

3.2.3.1 Geleneksel bilyeli değirmende öğütme deneyleri

Sivas/Zara bölgesinden alınan talk numunesini, boya sanayinde kullanıma uygun hale getirmek için geleneksel bilyeli değirmende seramik/alümina bilyeler kullanılarak öğütme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.17). Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme işleminde;

- Bilye boyutu ve % dağılımı
- Bilye şarjı (j)
- Malzeme şarjı (f_c)
- Kritik hız ($\%N_c$)
- Öğütme süresi (dak.)

idealize edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3. 17 (a) Seramik değirmen haznesi, (b) seramik bilyeler.

Çizelge 3. 3 Çalışmalarda kullanılan geleneksel bilyeli değirmenin makina, ortam ve malzeme özellikleri.

Özellikler		
Değirmen (Seramik)	Hazne hacmi (cm^3)	3.000
	Boyutları	Çap: 150 mm Boy: 200 mm
	Kritik hız (%N_c)	50, 60, 70, 75, 80, 85, 90
	Öğütme süresi (dak.)	30, 45, 60, 90, 120
Ortam (Alumina bilye)	Bilye boyutu (mm)	12, 16, 20
	Bilye yoğunluğu (g/cm^3)	2,80
	Bilye şarjı (j)	0,25; 0,30; 0,35; 0.40
	Bilye boyut dağılımı (12, 16, 20 mm) %Ağ.	50-25-25
Malzeme (Sivas talkı)	Özgül ağırlığı (g/cm^3)	2,9
	Yığın yoğunluğu (g/cm^3)	0,957
	Malzeme şarjı (f_c)	0,120; 0,140; 0160; 0,190

3.2.3.2 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme deneyleri

Sivas/Zara bölgesinden alınan talk numunesi boya sanayinde kullanıma uygun hale getirmek için son zamanlarda endüstride de yaygın olarak kullanılan karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.18).

Öğütme işleminde;

- Bilye boyutu ve % dağılımı
- Bilye şarjı (j)
- Malzeme şarjı (f_c)
- Boşluk oranı (u)
- Karıştırma hızı (dev/dak.)
- Öğütme süresi (dak.)

idealize edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3. 18 (a) Karıştırmalı bilyeli değirmen, (b) çelik bilyeler.

Çizelge 3. 4 Çalışmalarda kullanılan karıştırmalı bilyeli değirmenin makina, ortam ve malzeme özellikleri.

Özellikler		
Değirmen (Çelik)	Hazne hacmi (cm^3)	1.000
	Boyutları	Çap:80 mm Boy:125 mm
	Karıştırma hızı (dev/dak)	400, 500, 600, 700, 800
	Öğütme süresi (dak)	5, 10, 15, 20, 30
Ortam (Çelik bilye)	Bilye boyutu (mm)	3, 5
	Bilye yoğunluğu (g/cm^3)	7, 80
	Bilye şarjı (j)	0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,00
	Bilye boyut dağılımı (3,5 mm) % Ağ.	75-25
Malzeme (Sivas talkı)	Özgül ağırlığı (g/cm^3)	2,9
	Yığın yoğunluğu (g/cm^3)	0,957
	Malzeme şarjı (f_c)	0,104; 0,140; 0,166; 0,173, 0,180; 0,200
	Bilyeler arası boşluk oranı (u)	1,00; 0,75; 0,62; 0,53; 0,39; 0,26

3.2.3.3 Yardımcı Kimyasal Madde İle Yapılan Öğütme Deneyleri

Literatürde talkın öğütülmesi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde daha verimli bir öğütme ve özellikle daha az enerji sarfiyatı için bazı yardımcı kimyasallar kullanıldığı görülmektedir. Talk minerali ince boyutlara (mikron) indikçe topaklanma eğilimi göstermekte ve öğütme verimini düşürmektedir. Bu sebeple dispersan diye tabir edilen bazı yardımcı kimyasallar kullanılarak tanelerinin topaklanması minimize edilmeye

çalışılmaktadır. Daha önce yapılmış çalışmalar incelendiğinde mika, muskovit, talk gibi tabakalı yapıya sahip minerallerin öğütülmesinde yardımcı kimyasal olarak etilen glikol, etanol ve trietanolamin kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda özellikle etilen glikolün diğerlerine nazaran daha etkili olduğu belirtilmektedir (Chen Lian ve Zheng 2015, Cayırlı vd. 2016).

Bu sebeple gerek geleneksel bilyeli değirmen ile gerekse karıştırmalı bilyeli değirmen ile elde edilen ideal öğütme parametreleri/deneyleri (100 g/t ile 5.000 g/t arasında) artan oranda etilen glikol ilavesi ile tekrarlanarak tane boyut dağılımındaki değişim gözlenmiştir.

Çizelge 3. 5 Öğütmede kullanılan yardımcı kimyasalın özellikleri.

Yardımcı Kimyasal	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Yoğ. (kg/m^3)	Molekül Hacmi V (m^3/mol)	Dipol Moment μ	Kullanılan Miktar (%)	Kullanılan Miktar (g/t)
Etilen Glikol	$HOCH_2CH_2OH$	62,1	$1,11\times10^3$	$55,5\times10^{-6}$	2,23	1-5	100-5.000

3.2.4 Boya Deneyleri

Gerek geleneksel bilyeli değirmende gerekse karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme deneyleri sonucunda elde edilen öğütülmüş talk numuneleri ve ticari talk numuneleri ilavesi ile piyasada geçerli olan bir su bazlı boya reçetesi kullanılarak ayrı ayrı boya üretimi yapılmıştır (Çizelge 3.6). Her bir reçetede talk miktarı aynı oranda (%5) kullanılmıştır.

3.2.4.1 Su Bazlı Boya Reçetesi ve Üretim Aşamaları

Boya üretiminde referans olarak kullanılan boya reçetesi Çizelge 3.6'da verilmiştir. Laboratuvarda yapılan boya deneylerinde yüksek devirli (max. 20.000 devir/dak) Karıştırıcı-Dağıtıcı kullanılmıştır (Şekil 3.19). Pigmentlerin verimli bir şekilde disperse edilebilmesi için, 40-50 dak. boyunca yaklaşık 20-25 m/s'lik bir karıştırma hızı uygulanmıştır.

Çizelge 3. 6 Su Bazlı İç Cephe Boyası Reçetesi.

Bileşenler	**Miktar (%Ağ.)**
Su	26,52
Kalınlaştırıcı-Selüloz	0,35
pH ayarlayıcı- Amonyak	0,03
Köpük kesici	0,22
Dispersiy on ajanı-Amonyum tuzu	0,3
Pigment- TiO_2	15
Dolgu-Talk	5
Dolgu-Kalsit (d_{50}=2 µm)	10,83
Dolgu-Kalsit (d_{50}=5 µm)	21,75
Bağlayıcı-Stiren akrilik kopolimer	18
Antifreeze	0,8
Film yapıcı	0,9
Poliüretan kalınlaştırıcı	0,1
Bakteri önleyici	0,2



Şekil 3. 19 (a)Yüksek devirli karıştırıcı, (b) aplikatör.

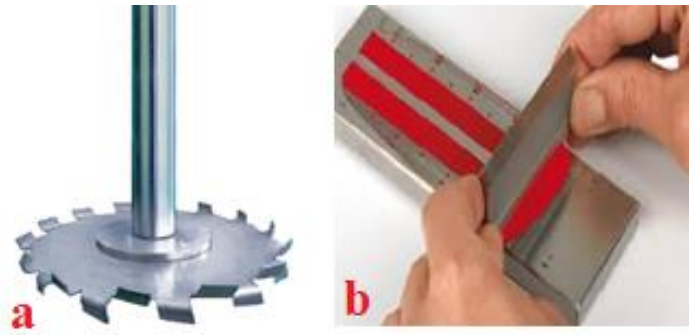
Laboratuvar ortamında yapılan su bazlı boya üretimlerine 1 lt.'lik kaba önce su ilave edilerek başlanmıştır (Şekil 3.21). Ardından kalınlaştırıcı selüloz ilave edilerek jelleşme görülene kadar yaklaşık 15 dak. karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda pH'yı ayarlamak üzere amonyak (NH_3) eklenmiştir. Boyanın uygulandığı duvar yüzeyinin pH değeri (sıva ve/veya alçı uygulamasından dolayı) 8-9 civarında olduğu için boyanın pH değeri de 8-9 olacak şekilde ayarlanır. Farklı pH değerlerinde boyanın duvar yüzeyine uygulanması ve tutunmasında ciddi sorunlarla karşılaşılabilir.

Daha sonra sırasıyla köpük kesici, dispersiyon ajanı ve pigment (TiO_2) ilave edilerek ideal dispersiyon (mill-base) görülene kadar yaklaşık 10 dak. daha karıştırıldı. Grindometre yardımıyla ezime bakıldı ve iri tanelerin tamamen disperse olduğundan emin olundu. TiO_2 boyaya örtücülük ve beyaz rengi veren en önemli pigmenttir. Tane boyutu (d_{50}=0,3 µm) çok küçük olduğu için dispersiyonu zordur. Dispersiyon ajanı yardımı ile yeterince uzun bir süre karıştırma sonucunda disperse edilebilir. İyi disperse edilemediği takdirde boyanın örtücülüğünü olumsuz etkiler. Karıştırma sırasında oluşan köpükler de dispersiyonu olumsuz etkiler. Bu nedenle köpük kesici ajan kullanılmıştır.

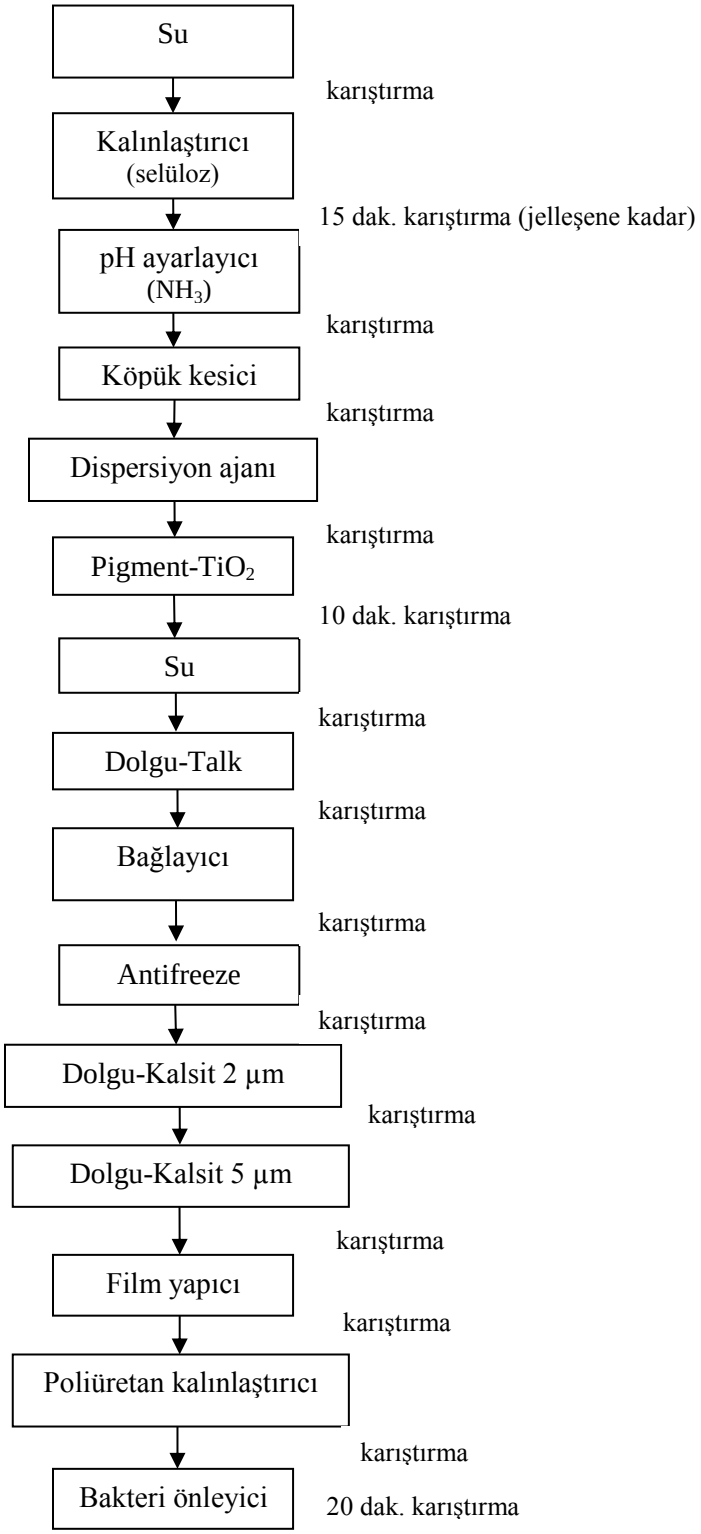
Sonra sırasıyla talk, bağlayıcı, antifreeze, 2 µm ve 5 µm kalsit, film yapıcı, poliüretan kalınlaştırıcı ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Dolgular, dispersiyonun düzgün olması amacıyla ince tane boyutludan başlayarak kalın tane boyutluya gidecek şekilde belirli aralıkla ilave edilmiştir. Burada, bağlayıcı pigmet ve dolguları bir arada tutmak, film yapıcı boyanın duvara sürülebilirliğini kolaylaştırmak, poliüretan kalınlaştırıcı ise boyanın viskozitesini ayarlamak amacı ile kullanılmıştır. Laboratuvarda üretilen tüm boyaların viskoziteleri 110 KU (kreps unit) karşılığı 2.200 cp (santipoys) olacak şekilde ayarlanmıştır.

Son olarak, sulu ortamda bakteri üremesini engellemek ve boya numunelerini küflenmeden uzun süre saklayabilmek amacı ile bakteri önleyici zehir ilave edilerek 20 dak. daha karıştırılmıştır. Her bir boya numunesinin hazırlanması yaklaşık 45-50 dak. sürmüştür.

Boya üretiminin yapıldığı yüksek hızlı karıştırıcılar disolver olarak tanımlanır. Etkili bir dispersiyon için yüksek hızda dönmelerinin yanı sıra köpekbalığı dişi şeklinde tasarlanmış özel karıştırıcı bıçaklar kullanılır (Şekil 3.20).



Şekil 3. 20 (a) Köpekbalığı dişli bıçak, (b) boyanın dispersiyon derecesini ölçmek için grindometre.



Şekil 3. 21 Su bazlı boya reçetesi üretim aşamaları.

Daha sonra öğütülmüş farklı talk numuneleri içeren yaş boyalar, 100 µm'luk yüzeye sahip aplikatörle, örtücülük kartı (15×10 cm) üzerine çekilip, 2 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Boyalar kuruduktan sonra spektrofotometre (Şekil 3.22) vasıtasıyla boya

ürünlerinin örtücülük ve renk (*L*, *a*, *b*) değerleri tespit edilmiştir. Boyada örtme gücü tayini, TS ISO 6504-3'e göre yapılır. Örtücülük değeri 0-100 arasında değişmektedir. 100 değeri tamamen kaplanmış (Opak) yüzeyi ifade ederken 0 değeri ise transparan yüzeyi ifade etmektedir.



Şekil 3. 22 Örtücülük ölçümü için spektrofotometre.



Şekil 3. 23 Ticari talk numuneleri (Mısır talkı, Çin talkı ve Esen talk) ile hazırlanmış boyaların örtücülük kartları.

3.2.5 İleri Karakterizasyon

Geleneksel bilyeli değirmende en küçük d_{50} tane boyutuna göre ideal öğütme sonucu elde edilen talk numunesi (G) ile karıştırmalı bilyeli değirmende en küçük d_{50} tane boyutuna göre ideal öğütme sonucu elde edilen talk numunesi (K) önceki bölümlerde detaylı anlatıldığı üzere XRF, XRD, tane boyutu analizi (Malvern), yüzey alanı ölçümü (BET), SEM, temas açısı ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmak suretiyle ticari talk numunelerine benzer şekilde karakterizasyona tabi tutulmuştur. Bu analizlere ilave olarak:

- Uzun kenar/kısa kenar oranı (R) tayini ve şekil faktörünün hesaplanması
- AFM çalışması
- Yüzey enerjisi hesapları
- Taneler arasında etkin kuvvetler ve mesafe hesapları (DLVO teorisi)
- Çöktürme deneyleri (Kynch teorisi)

yapılmıştır.

3.2.5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımı ile R Tayini

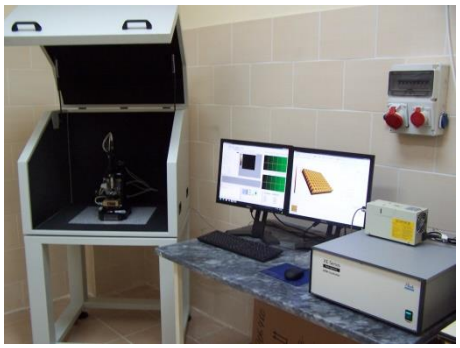
Bu aşamada tüvenan (TT) ve öğütülmüş talk numuneleri (G, K) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenerek fotoğraflanmıştır. Talk tanelerinin kırılma düzlemleri ve uzun kenar/kısa kenar oranı (R) SEM fotoğrafları üzerinde autocad programı kullanılarak tespit edilmiştir.

3.2.5.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri Kullanarak Şekil Faktörü (Shape Factor) Hesaplanması

Bu aşamada öğütülmüş talk numuneleri (G ve K) için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri üzerinde image programı kullanılarak 2 boyutlu yuvarlaklık (circularity) hesabı yapılmıştır.

3.2.5.3 AFM Çalışmaları

Daha önce tane boyutları belirlenmiş, zeta potansiyelleri ölçülmüş, R ve şekil faktörleri SEM fotoğrafları yardımıyla belirlenmiş olan G ve K talk numuneleri Ayfon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) bünyesinde bulunan Parksistem marka Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak 3 boyutlu olarak görüntülenmiştir (Şekil 3.24). Cihazın teknik özellikleri; XY tarama alanı 50µm x 50µm, XY tarama çözünürlüğü 0.02 nm, Z ekseninde tarama 12 µm, optik mikroskop 800x şeklindedir.

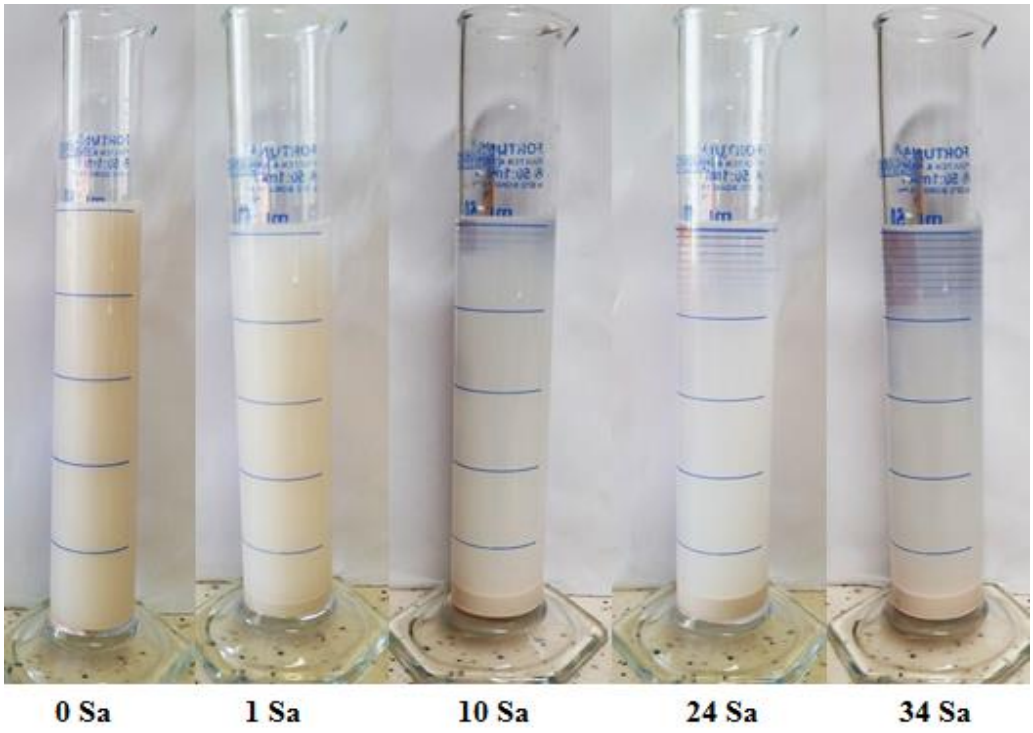


Şekil 3. 24 Parksistem marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).

Elde edilen görüntüler SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş ve çok sayıda talk tanesi için ayrı ayrı ölçüm alınarak hesaplama yapılmıştır.

3.2.5.4 Çöktürme Deneyleri

Daha önce tane boyutları belirlenmiş, zeta potansiyelleri ölçülmüş, R ve şekil faktörleri SEM fotoğrafları yardımıyla belirlenmiş olan G ve K talk numuneleri çöktürme testlerine tabi tutulmuş ve çökme davranışları arasındaki fark gözlemlenmeye çalışılmıştır. Çöktürme testi için her bir numuneden 2,5 g + 50 ml saf su %5 katı oranı olacak şekilde 10 dak. kondisyonladıktan sonra hiçbir yardımcı kimyasal katmadan doğal çökmeye bırakılmıştır. İlk 1 dak. içinde her 15 sn. de, 5.dak.ya kadar her 1 dak.da, 30.dak.ya kadar her 5 dak.da, 1 saate kadar her 10 dak.da ve testin tamamlandığı 34. saate kadar her saat başı alt ve üst yükseklik ölçümü yapılarak kayıt altına alınmıştır.



Şekil 3. 25 Öğütülen talk numunesinin çöktürme deneyleri.

3.2.5.5 Yüzey Enerjisi Hesapları

Talk numunelerinin 3 farklı sıvıda ölçülen temas açıları ve sıvıların literatürde belirtilen yüzey gerilimleri Van Oss, Chaudry and Good (OCG) eşitliğinde her bir sıvı için ayrı ayrı yazılarak talk için Lifshitz-Van der Walls (γ_S^{LW}) ve Lewis Asit-Baz (γ_S^{AB}) kuvvetleri hesaplanmıştır. Bu iki kuvvetin toplamı talkın toplam yüzey enerjisini (γ_S) verir (Çizelge 3.7).

Çizelge 3. 7 Yüzey enerjisi hesaplarında kullanılan sıvıların yüzey gerilimleri (mN/m) (Yıldırım 2001).

Sıvı	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^{+}	γ^{-}
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Etilen glikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0

Solid (katı): Talk

1. **Sıvı: Su (Polar)**

$$\frac{1+\cos 71}{2}\gamma L_{su} = \sqrt{\gamma_S^{LW}.\gamma_{su}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB+}.\gamma_{su}^{AB-}} \quad (3.3)$$

$$48{,}23 = \sqrt{\gamma_S^{LW}.2{,}18} + \sqrt{\gamma_S^{AB+}.51{,}0}$$

48,23=48,23

2. **Sıvı: Formamid (Polar)**

$$\frac{1+\cos 48}{2}\gamma L_{for} = \sqrt{\gamma_S^{LW}.\gamma_{for}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB+}.\gamma_{for}^{AB-}} \quad (3.4)$$

$$48{,}43 = \sqrt{\gamma_S^{LW}.39{,}0} + \sqrt{\gamma_S^{AB+}.19{,}0}$$

48,43=48,40

3. **Sıvı: Etilen glikol (Polar)**

$$\frac{1+\cos 35}{2}\gamma L_{et} = \sqrt{\gamma_S^{LW}.\gamma_{et}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB+}.\gamma_{et}^{AB-}} \quad (3.5)$$

$$43{,}68 = \sqrt{\gamma_S^{LW}.29{,}0} + \sqrt{\gamma_S^{AB+}.19{,}0}$$

48,68=43,65

$$48{,}23 = \sqrt{\gamma_S^{LW} . 21{,}8} + \sqrt{\gamma_S^{AB^+} . 51{,}0}$$

$$48{,}43 = \sqrt{\gamma_S^{LW} . 39{,}0} + \sqrt{\gamma_S^{AB^+} . 19{,}0}$$

$$43{,}68 = \sqrt{\gamma_S^{LW} . 29{,}0} + \sqrt{\gamma_S^{AB^+} . 19{,}0}$$

$\gamma^{LW}_s = 31{,}27$ mN/m

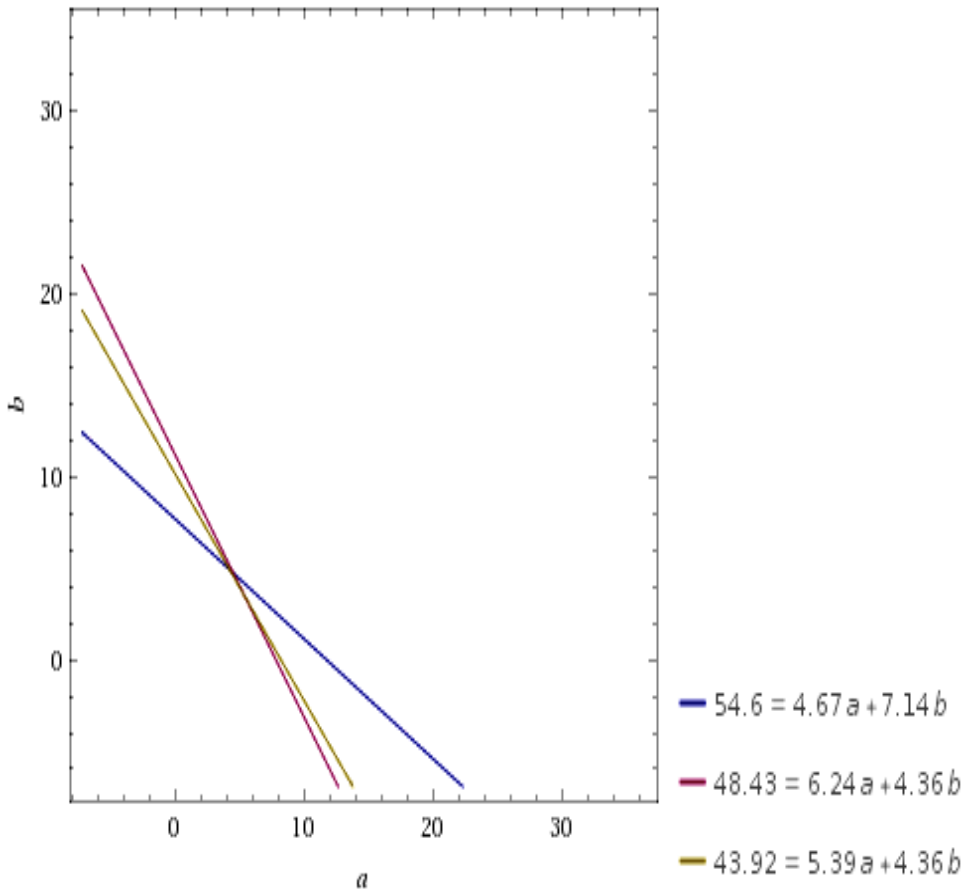
$\gamma^{AB}_s = 9{,}60$ mN/m

$$\gamma_s = \gamma^{+LW}_S + \gamma^{-AB}_s \qquad (3.6)$$

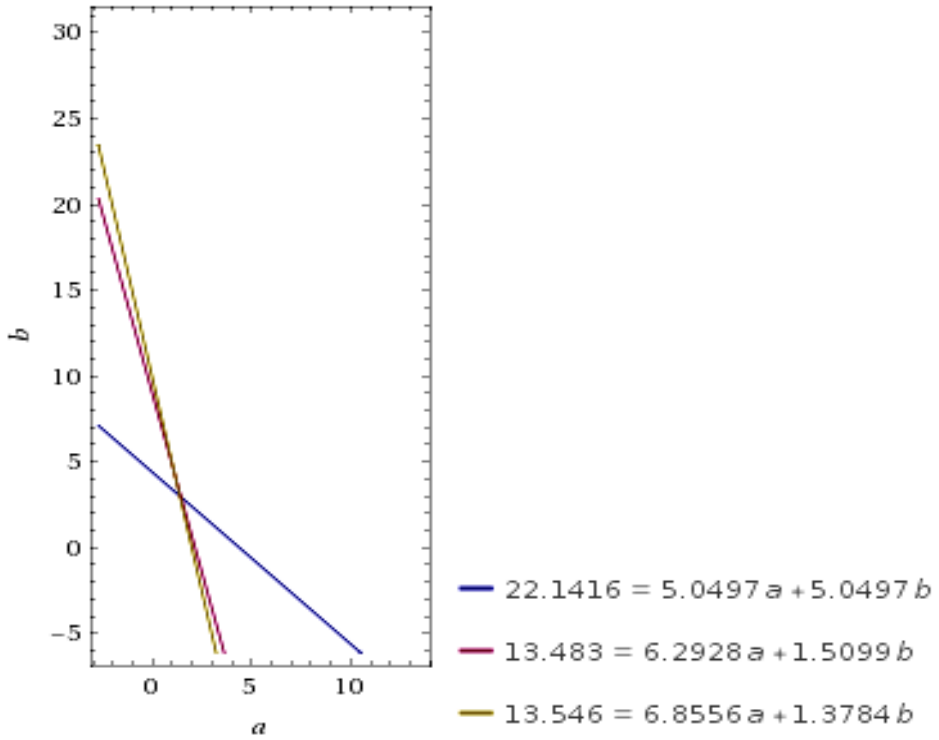
$\gamma_s = 31{,}27 + 9{,}60$

$\gamma_s = 40{,}87$ (OCG)

OCG denklemlerinden görüldüğü üzere 2 bilinmeyenli 3 denklem mevcuttur. Bunun gerçek tabanlı bir sonuca erişebilmesi için en basit yöntemlerden bir tanesi yakınsama grafikleri üzerinden kesişim noktasını tayin yaklaşımıdır. Şekil 3.26 ve 3.27'de bu değerler tespit edilmiştir.



Şekil 3. 26 Yakınsama grafiği – 1.



Şekil 3. 27 Yakınsama grafiği – 2.

3.2.5.6 DLVO Hesapları

Elektrostatik stabiliteyi açıklayan bu teori, teorinin sahipleri Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek'in baş harfleri ile adlandırılmıştır. Bu teoriye göre mineral/kolloidal süspansiyonlarda dengeyi kontrol eden iki çeşit kuvvet vardır.

1. Çekim kuvvetleri (London Van der Waals)
2. İtme kuvvetleri (EDL)

Kolloidal sistemde taneler arasında itme ve çekme kuvvetleri mevcuttur. Eğer itme değil de çekme kuvvetleri baskın olursa disperse sistem kararsızlaşır ve aglomerasyon gerçekleşir.

3.2.5.6.1 Van Der Waals Çekim Kuvvetleri

Talk mineralinin kristal yapısı incelendiğinde altta ve üstte tetrahedral silis(SiO_2) tabakaları bulunur. Bu iki tabakanın arasında ise brusit ($Mg(OH)_2$) tabakası yer alır. Tabakaların kendi içerisinde iyonik bağlar bulunurken, üç tabakadan oluşan birim yapı zayıf van der walls bağları ile birbirine bağlıdır. Tabakalar arasındaki zayıf bağlar neticesinde talk kolayca dilimlenebilir. Talkın geniş düzlem yüzeyleri hidrofobik (-Si-O-Si-) (su itici) ve kenar yüzeyleri (-MgOH ve -SiOH grupları) ise hidrofilik (su sever) özelliktedir. London teorisine göre bu kuvvetlerin kaynağı geçici dipol (çift uçlu) molekül ile karşısındaki uyarılmış dipol arasındaki çekimdir. Bu sebeple London Van der Waals kuvvetleri olarak da bilinir. Bu teoride hidrojen atomları (çapları) ve iki atom arasındaki mesafe çekim kuvvetinin büyüklüğü üzerinde belirleyicidir. Hamaker bu teoriyi daha da geliştirerek makroskopik boyutta cisimler arasındaki Van der Waals etkileşimlerini iki cismin moleküllerini de kapsayacak şekilde izah eden bir eşitlik türetmiştir (Lobato, 2004). İki plaka/düzlem şeklinde cisim için eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$V_A(D) = -\frac{A}{12\pi D^2} \tag{3.7}$$

Burada;

V_A = Van der Waals çekim kuvveti (J/nm^2)
A = Hamaker sabiti (J)
D = İki cisim arasındaki mesafe (nm)

Hamaker teorisine göre her malzemenin fiziksel özellikleri, polar (kutuplu) yapısı ve yoğunluğuna bağlı olarak belirlenmiş bir Hamaker sabiti bulunmaktadır. Bu yaklaşıma göre talk ve yüzeylerini oluşturan silis ve brusit mineralleri için literatürde bilinen Hamaker sabitleri aşağıdadır (Yan; Masliyah; and Xu; 2013)

$A_{talk} = 1.93x10^{-19}\ J$
$A_{silis} = 6.50x10^{-20}\ J$
$A_{brusit} = 1.06x10^{-19}\ J$
$A_{su} = 3.70x10^{-20}\ J$

Literatürdeki hamaker sabitleri referans alınarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile

$$A_{katı\text{-}su} = (\sqrt{A_{katı}} - \sqrt{A_{su}})^2 \qquad (3.8)$$

Burada;

A_{131} = Su içerisinde iki silika yüzey için sabit = $3.91x10^{-21}\ J$ (W1)

A_{232} = Su içerisinde iki brusit yüzey için sabit = $1.77x10^{-20}\ J$ (W2)

A_{132} = Su içerisinde bir silika ve bir brusit yüzey için sabit = $8.33x10^{-21}\ J$ (W3)

A_{434} = Su içerisinde iki talk için sabit = $5.93x10^{-20}\ J$

bulunmuş, ardından bu değerler kullanılarak;

$$V_A(D) = -\frac{A}{12\pi D^2} \qquad (3.9)$$

eşitliği yardımı ile farklı yüzeyler arasında oluşabilecek mesafeye bağlı Van der Waals kuvvetleri hesaplanmıştır.

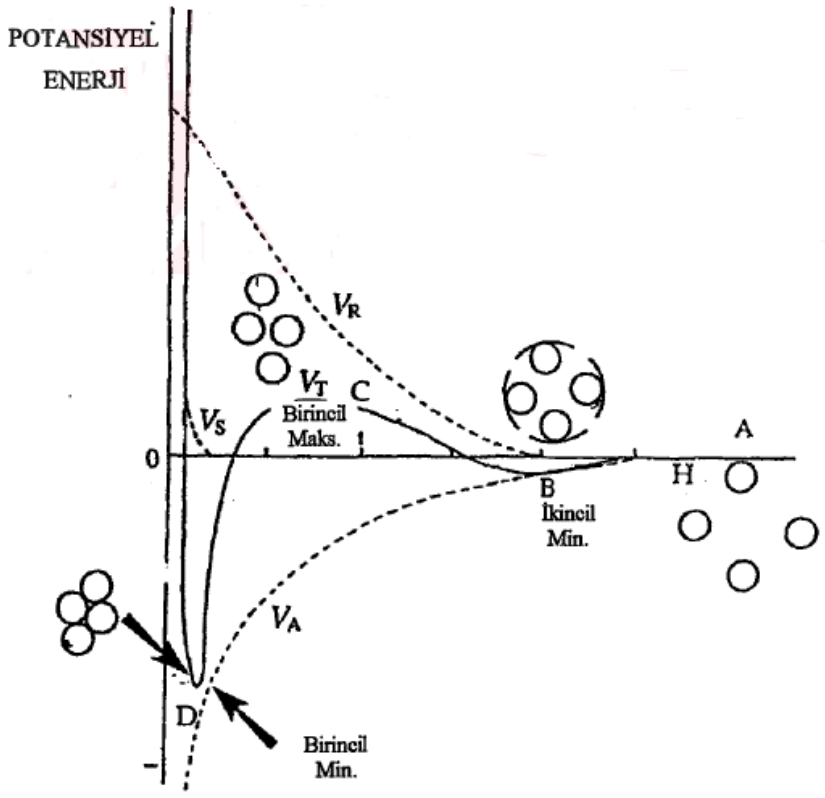
Hesaplanan Van der Waals değerleri tüm yüzeyler(silis-silis, silis-brusit) için negatif ve çok düşük çıkmıştır. Bu nedenle van der waals bağlarının çok zayıf olduğu süspansiyon içerisindeki tane etkileşimlerinde etkisinin yok denecek kadar az olacağı varsayılabilir.

3.2.5.6.2 EDL (Elektriksel Çift Tabaka) İtme Kuvvetleri

İki tane arasındaki yakınlaşmadan dolayı meydana gelen itme ve çekme kuvvetleri arasındaki dengenin hesaplanmasında kullanılan klasik DLVO teorisine göre etkileşim enerjisi elektriksel çift tabaka kuvvetleri (electrical double layer, EDL) ve Van Der Waals kuvvetlerinden (VDW) oluşur. Burada EDL itme kuvvetlerini, VDW çekim kuvvetlerini temsil eder. Klasik DLVO teorisine göre iki tane arasındaki toplam etkileşim enerjisi;

$$V_T = V_{EDL} + V_{VDW} \tag{3.10}$$

İki tane arasındaki mesafenin fonksiyonu olarak hesaplanır. Taneler arasındaki DLVO kuvvetleri potansiyel enerji profilleri ile açıklanabilmektedir (Şekil 3.28).



Şekil 3. 28 Potansiyel enerji profilinin şematik gösterimi (İslam, 1995).

Potansiyel enerji profili 4 ana bölgeden oluşmaktadır. A bölgesinde iki tane arasındaki mesafe 100 nm den daha fazladır ve bu bölgede ne EDL kuvvetleri ne de VDW kuvvetleri

etkin değildir. İki tane birbirine yaklaştığında (~60 nm) EDL ve VDW kuvvetleri B bölgesinde etkin olmaya başlar. İki tane C bölgesinde 20 nm ye kadar yakınlaşır ve burada EDL kuvvetleri çok etkindir. Dispersiyon bu bölgede oldukça iyidir. Taneler arası kritik mesafeye ulaşıldığı D bölgesinde artık VDW çekim kuvvetleri daha etkili olmaya başlar ve koagülasyon (topaklanma) oluşur.

Sıvı ortamında (genelde su) iki tane arasındaki EDL etkileşim enerjisi;

$$\Delta G_{132}^{EDL} = 64\pi a \text{Ɛ}\text{Ɛ}_0 \left[\frac{kT}{ze}\right]^2 \beta_1 \beta_2 \exp(-kh)$$

$$\beta_1 = \tanh\left[\frac{ze\psi_0}{4kt}\right] \qquad (3.11)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir.

Burada, ε : ortam dielektrik sabiti; ε_0 : havanın geçirgenliği (c^2/Jm); k : Boltzman sabiti ($J/^0K$); T : sıcaklık (^0K); z : elektrolit yük değerliği; e : elektron yükü (C); ψ_0 : yüzey potansiyeli (V); κ : Debye kalınlığı (m^{-1}) olarak verilmiştir. Hesaplamalarda bu sabitler için kabul edilen değerler aşağıda verilmiştir (Şekil 3.8).

Çizelge 3. 8 EDL etkileşim enerjisinin hesaplanmasında kullanılan sabitler.

Simge	Değer
e [C]	1,6022E-19
ε	80
ε_o (s^4A^2/kgm^3)	8,85419E-12
k_B (J/K)	1,3807E-23
T (K)	293,15
NA	6,02214E+23
C_{Na} (M)	0,0001
z_{Na}	1
κ (1/m)	32836358,67
	3,0454E-08
1/k	1,37457E-08
k	72749893,04

4. BULGULAR

4.1 Tüvenan ve Ticari Talk Numunelerinin (Birincil) Karakterizasyonu

Talk numunelerinin karakterizasyon sonuçları topluca Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Talk numuneleri karekterizasyon toplu sonuçları.

Numune	d_{10} (µm)	d_{50} (µm)	d_{90} (µm)	d_{97} (µm)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Yoğ. (g/cm^3)	Yağ Emme (g/100 g)	Nem (%)	pH	L^*	a^*	b^*
TT	9,05	275,23	821,34	942,50	4,17	2,910	39,8	0,84	9,91	92,05	0,32	2,4
MT	4,38	11,89	32,17	47,22	6,20	2,84	49,50	0.30	8,16	98,64	0,36	1,44
ET	2,35	7,52	19,53	27,16	11,59	2,893	43.20	0,58	9,86	96,74	0,55	1,79
ÇT	1,75	13,2	34,04	45,69	2,75	3,010	23.40	0,97	9,56	97,05	0,02	1,09

Öncelikle, tüvenan talk (TT) numunesi kırma işlemine tabi tutularak malzemenin tamamı -1 mm boyutuna indirildikten sonra (kaba boyutta) karakterize edilmiş olup, ticari talk numuneleri ise hali hazırda mikron (µm) boyutunda öğütülmüş ve torbalanmış vaziyette tedarik edilerek karakterize edilmiştir. Bu nedenle tüvenan talk numunesi ile ticari talk numunelerinin birebir kıyaslanması doğru olmayacaktır.

Tüvenan numune ile ileride yapılacak öğütme deneyleri sonrasında elde edilecek nihai ürünler için tekrar karekterizasyon çalışması yapılacak ve referans kabul edilen ticari talk numuneleri ile kıyaslanacaktır.

Ticari ürünler kendi aralarında kıyaslandığında ise;

1) Mısır talkı (MT) gerek düşük ateş zayiatı değeri gerekse düşük CaO oranı ile oldukça saf bir yapı sergilemektedir. Shengnian PL3585 (ÇT) ve Esen Talk Extra (ET) ürünlerinde de talk pikleri yaygın bir şekilde görülmektedir. Ancak her iki üründe de talk piklerinin yanı sıra safsızlık olarak manyezit ($MgCO_3$) piklerine rastlanmıştır. XRF analizinde elde edilen yüksek ateş zayiatları da ürünlerin yüksek oranda safsızlık içerdiğini göstermektedir.

2) Ticari numunelerin XRD analizleri incelendiğinde; E-TLC Mısır Talkı, Shengnian PL3585 ve Esen Talk Extra ürünlerinde talk pikleri yaygın bir şekilde görülmektedir. Mısır talkı gerek düşük ateş zayiatı değeri gerekse düşük CaO oranı ile oldukça saf bir yapı sergilemektedir. Ancak diğer iki ticari talk ürününde talk piklerinin yanı sıra safsızlık olarak manyezit (MgCO3) piklerine de rastlanmıştır. XRF analizlerinden elde edilen yüksek ateş zayiatları da bu ürünlerin yüksek oranda safsızlık içerdiğini göstermektedir. Numuneler talk içerikleri açısından değerlendirildiğinde aşağıdaki oranlar bulunmuştur;

Tüvenan Sivas Talkı
Talk : %94,3

E-TLC Mısır
Talk : %93,76
Dolomit : %2,53

Shengnian PL3585
Talk : %26,84
Manyezit : %51,93
Dolomit : %10,59

Esen Talk Extra
Talk : %49,19
Manyezit : %32,88
Kalsit : %8,51

3) Ticari numunelerin tane boyut dağılımları incelendiğinde gerek ortalama tane boyutu (d_{50}) gerekse top-cut (d_{97}) tane boyutu açısından en ince malzemenin ET ürünü olduğu görülmektedir. En iri taneli ÇT talk ürününün tane boyutları diğer ticari talk ürünlerinin neredeyse 2 katı kadardır.

4) ET ürününün yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. ÇT ürün yüzey alanı ise sadece kırma işlemine tabi tutulan TT'dan bile daha düşük çıkmıştır.

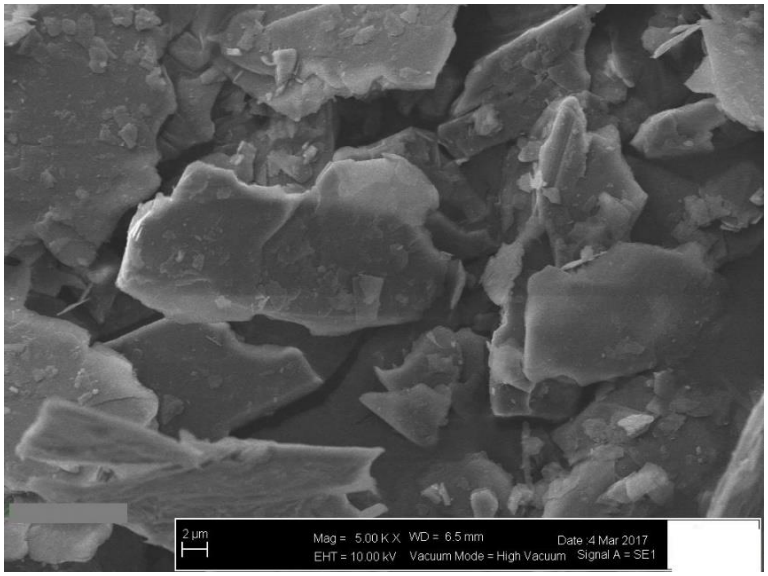
5) Çizelge 4.1'deki sonuçlar incelendiği zaman ÇT ve ET talk numunelerinin yoğunluk değerleri birbirine benzer çıkarken MT numunesinin yoğunluğu daha düşük bulunmuştur. Literatürde talk mineralinin yoğunluğu 2,6-2,8 g/cm^3 olarak belirtilmektedir. Bu durumda Mısır talkı (MT) 2,84 g/cm^3 yoğunluk değeri ile oldukça saf bir ürün olduğunu kanıtlamaktadır. Diğer talk ürünleri ise içerisindeki safsızlıklardan ötürü olması gereken

yoğunluk değerinin üzerinde (2,9-3,01 g/cm^3) yoğunluğa sahiptir.

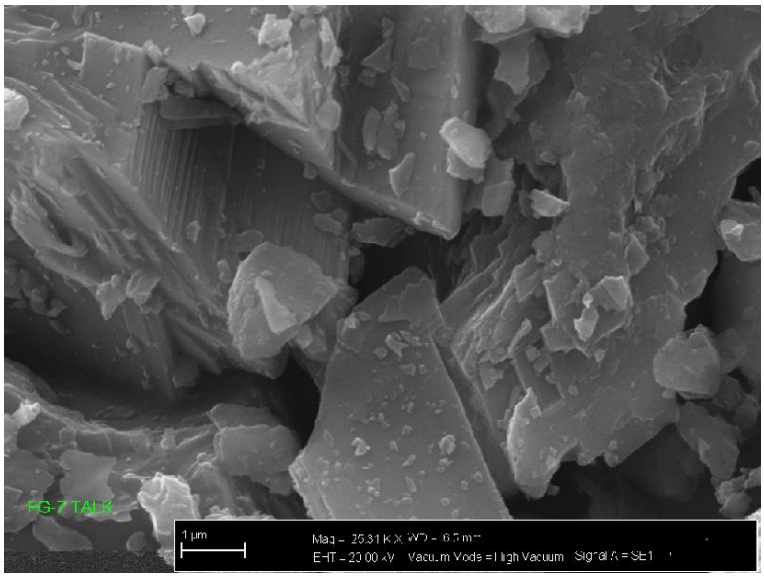
6) İthal ticari talk ürünlerinin (E-TLC Mısır ve PL3585) yağ emme oranları oldukça düşüktür. Sivas yöresi talk ürünlerinin (Esen Talk Extra ve Tüvenan Talk) ise yağ emme oranları ise ithal talk ürünlerine kıyasla neredeyse 2 kat daha fazladır.

7) Optik özellikleri bakımından incelendiğinde ithal ticari talk numunelerinin açıklık/beyazlık (*L*) değerleri yerli ticari talk numunesine göre daha yüksektir. Buna bağlı olarak yerli ticari talk numunesinin (ET) sarılık (*b*) değeri yüksektir. Nitekim aynı bölgeden (Sivas) temin ettiğimiz tüvenan talk (TT) numunesinin oldukça yüksek çıkan sarılık (*b*) değeri de bunu teyit etmektedir.

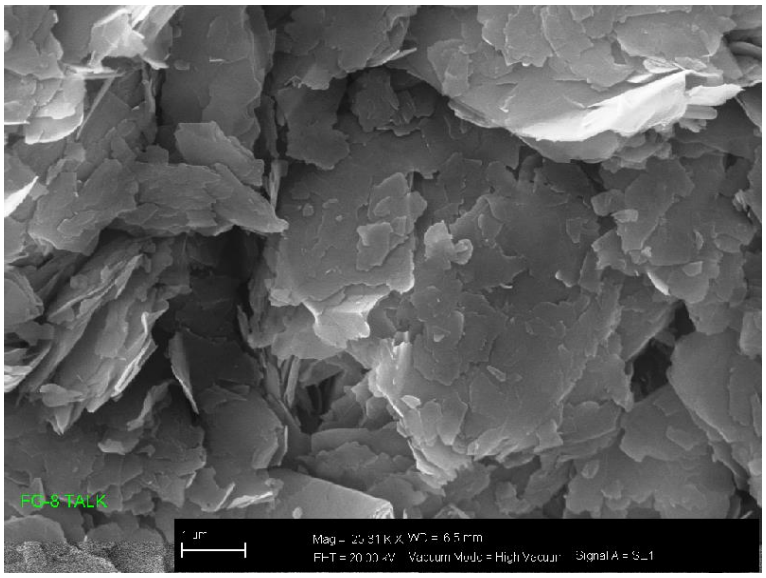
8) SEM fotoğrafları incelendiğinde tane boyutu ve yüzey alanı analizlerini teyit eder niteliktedir. En ince tane boyutuna ve en geniş yüzey alanına sahip ET ürünü küçük boyutlu ve yapraksı/ince tabakalı bir yapıdadır. En iri tane boyutuna ve en düşük yüzey alanına sahip ÇT ürünü oldukça iri boyutlu ve kalın tabakalı bir yapıdadır. Talk numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.



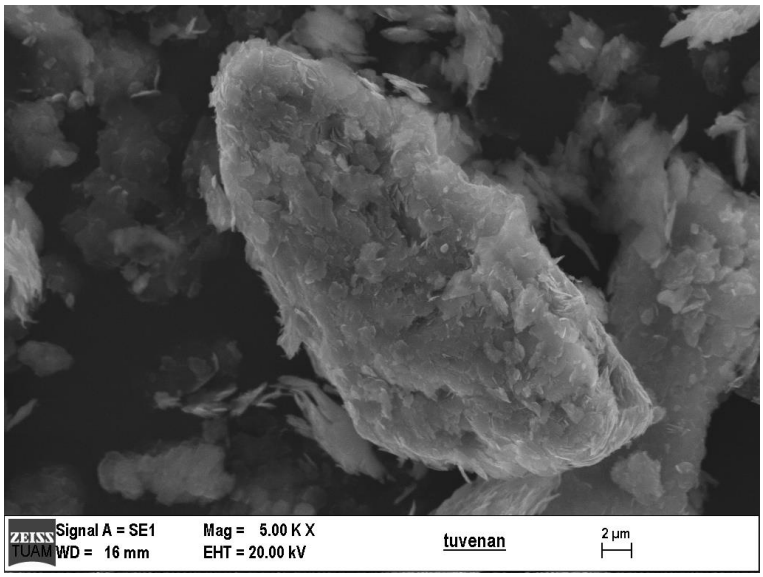
Şekil 4. 1 Eczacıbaşı E-TLC Mısır talkı (MT) ticari ürün SEM görüntüsü.



Şekil 4. 2 Shengnian PL3585 (ÇT) ticari talk ürünü SEM görüntüsü.



Şekil 4. 3 Esen Talk Extra (ET) ticari ürün SEM görüntüsü.



Şekil 4. 4 Tüvenan Talk (TT) SEM görüntüsü.

4.2 Öğütme Çalışmaları Sonuçları

4.2.1 Geleneksel Bilyeli Değirmende Öğütme Şartlarının Optimizasyonu ve Tane Boyutuna Etkisi

Sivas/Zara bölgesinden alınan ve 1 mm altına kırılan talk numunesi, laboratuvar tipi seramik bilyeli değirmende seramik/alümina bilyeler kullanılarak öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme işleminde; Bilye boyutu ve % dağılımı, bilye şarjı (j), malzeme şarjı (f_c), kritik hız ($\%N_c$) ve öğütme süresi (dak.) en küçük ortalama (d_{50}) tane boyutu dikkate alınarak optimize edilmiştir.

Çizelge 4. 2 Tüvenan Sivas talkının geleneksel bilyeli değirmende öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hız (% N_c)	50, 60, 70, 75, 80, 85, 90
Bilye şarjı (j)	0,25; 0,30; 0,35; 0,40
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 12, 16, 20 mm	1.grup 100-0-0
	2.grup 33-33-33
	3.grup 50-25-25
	4.grup 50-50-0
	5.grup 50-0-50
	6.grup 0-50-50
	7.grup 75-25-0
	8.grup 0-75-25
	9.grup 0-100-0
	10.grup 0-0-100
Malzeme şarjı (f_c)	0,120; 0,140; 0,160; 0,190
Öğütme süresi (dak)	30, 45, 60, 90, 120
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0-100-500-1.000-2.000-3.000-4.000-5.000

$$fc = \frac{toz\ kütlesi/toz\ yoğunluğu}{değirmen\ hacmi} * \frac{1}{0.6} \quad (3.3)$$

$$J = \frac{bilye\ kütlesi/bilye\ yoğunluğu}{değirmen\ hacmi} * \frac{1}{0.6} \quad (3.4)$$

Bilye şarjı (j) ve malzeme şarjı (f_c) denklemler (3.3 ve 3.4) ile hesaplandı.

Deneylerde kullanılan;

- Değirmen hacmi = 3 lt
- Toz (talk) yoğunluğu = 0,957 g/cm^3
- Bilye yoğunluğu = 2,80 g/cm^3

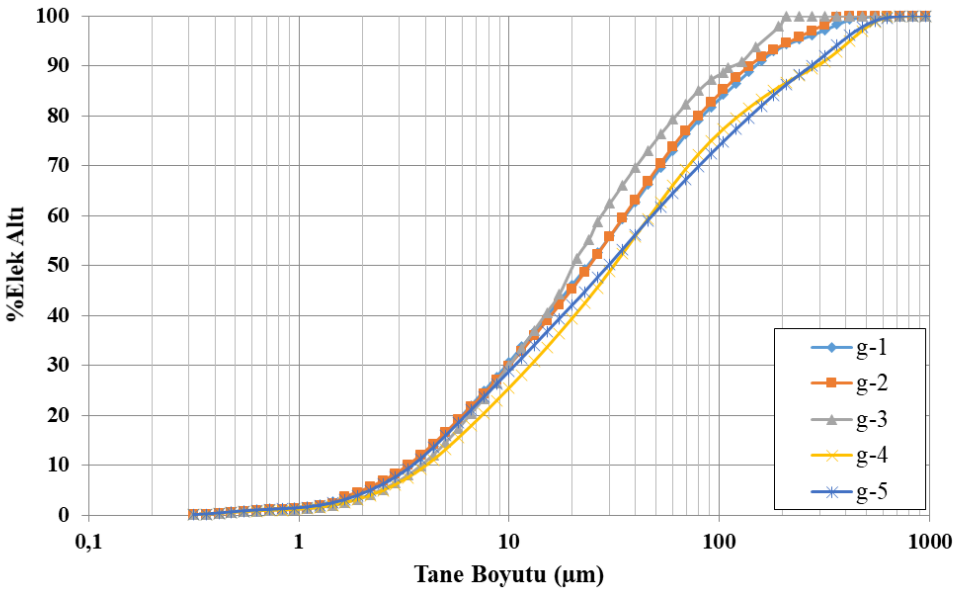
4.2.1.1 Geleneksel Bilyeli Değirmende Bilye Boyut Dağılımının Tane Boyutuna Etkisi

Bilyeli değirmenlerde öğütücü ortam olarak bilyeler kullanılmaktadırlar. Yatak içerisindeki bilyeler tamamen hareketli, bağlantısız ve değirmene şarj edilen malzemeye göre daha ağırdırlar. Sert cevherlerin öğütülmesinde kullanılan bilyelerin yığın yoğunlukları 4.650 kg/m^3 civarındadır. Talk gibi yumuşak cevherler için de yığın yoğunluğu yaklaşık 2.000-2.900 kg/m^3 arasında değişen seramik bilyeler (%90'ı Al_2O_3 den oluşmuş) kullanılabilir. Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütme deneylerinde seramik bilyeler kullanılmıştır.

Geliştirilen tüm ampirik formüller/denklemlerde istenen öğütme koşullarını sağlamak için tek bir bilye çapı belirlenmektedir. Oysaki öğütülecek malzemeler geniş bir tane boyu dağılımına sahiptir ve beslemedeki her fraksiyonun maksimum verimlilikte kırılabilmesi için yeterli darbe kuvveti oluşturabilecek farklı çapta bilyelerden oluşan öğütücü ortama ihtiyaç vardır. Ayrıca bilyeler küresel geometrik şekiller olduklarından aynı boya sahip bilyelerin doldurduğu sabit bir hacimdeki bilyeler arası boşluk fazladır. Bu bakımdan aynı çaplı bilyelerden oluşan değirmen şarjı yerine farklı çaplı bilyelerden oluşan şarj kullanılarak bilyeler arası boşluğun en aza indirilmesi ve bilyelerin en iyi işi yapması sağlanmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde 12 mm, 16 mm ve 20 mm olmak üzere 3 farklı boyutta küresel seramik bilye kullanılmıştır. Farklı bilye dağılımında toplam 5 adet öğütme deneyi yapılmış ve elde edilen ürünlerin tane boyutuna göre bilye oranları belirlenmiştir. Bilye oranlarını belirlemek için yapılan 5 adet deneyin parametreleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4. 3 Geleneksel bilyeli değirmende ideal bilye boyutu ve dağılımını belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hızı (%N_c)	70
Bilye şarjı (j)	0,30
Bilye boyut dağılımı (% ağ) 12, 16, 20 mm	**1.grup 100-0-0** **2.grup 33-33-33** **3.grup 50-25-25** **4.grup 50-50-0** **5.grup 50-0-50**
Malzeme şarjı (f_c)	0,140
Öğütme süresi (dak)	30
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



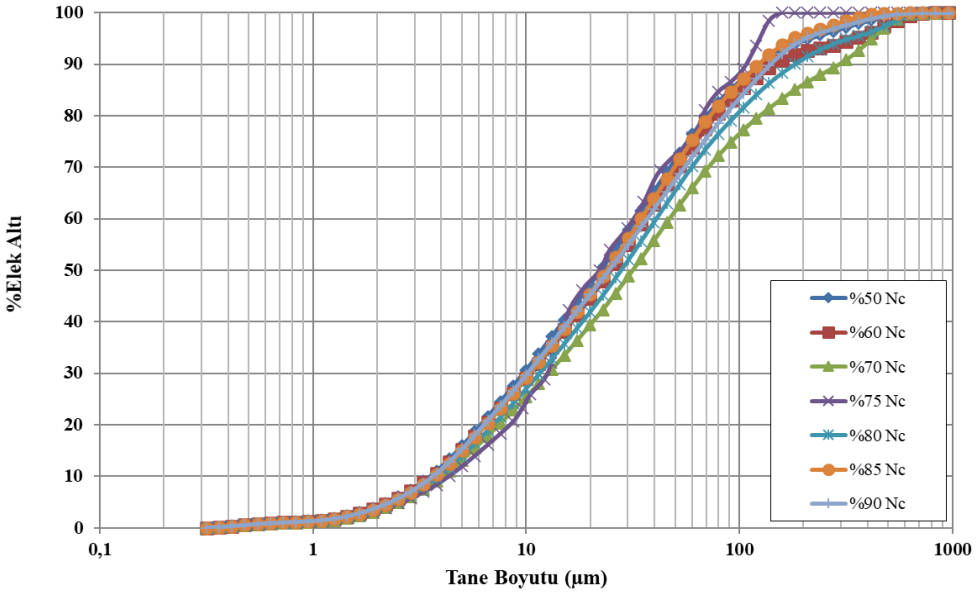
Şekil 4. 5 Geleneksel bilyeli değirmende bilye boyutu ve oranının tane boyut dağılımına etkisi.

Hem ortalama tane boyutu (d_{50}) hem de d_{90} tane boyutu düşük çıkan 3.grup bilye karışımı ideal olarak belirlenmiştir. 3.grup karışımı %50 oranında 12 mm boyutlu, %25 oranında 16 mm boyutlu ve %25 oranında 20 mm boyutlu seramik bilye içermektedir.

4.2.1.2 Geleneksel Bilyeli Değirmende Değirmen Hızının Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 4. 4 Geleneksel bilyeli değirmende ideal kritik hızı belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hızı (%N_c)	**50, 60, 70, 75, 80, 85, 90**
Bilye şarjı (j)	0.30
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 12, 16, 20 mm	3.grup 50-25-25
Malzeme şarjı (f_c)	0.140
Öğütme süresi (dak)	30
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



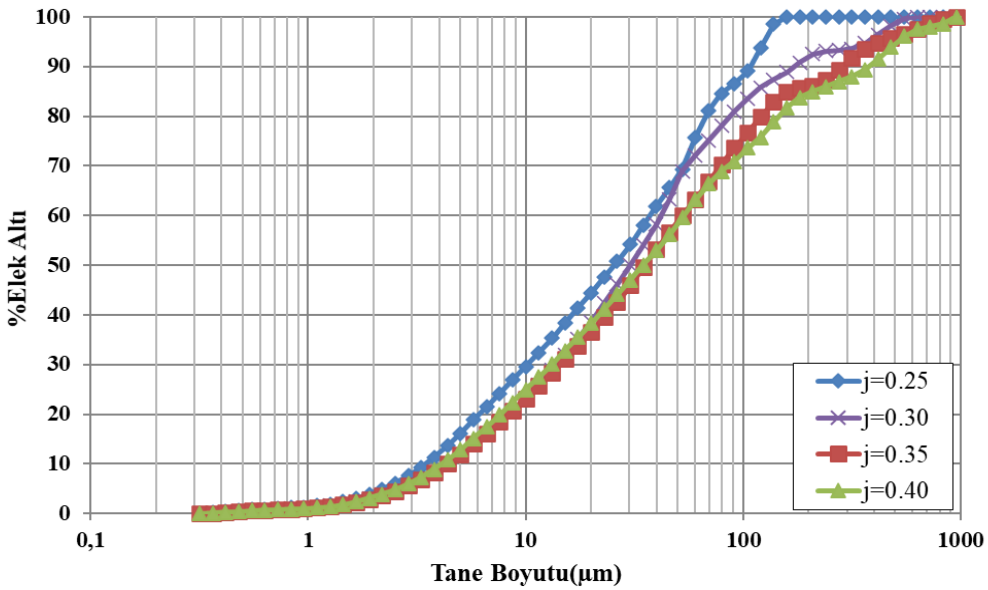
Şekil 4. 6 Geleneksel bilyeli değirmende kritik hızın (%N_c) tane boyut dağılımına etkisi.

Grafikte en dik eğri olan kritik hız (N_c) %75 olarak belirlenmiştir. %75 kritik hızda ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 22 µm olarak tespit edilmiştir. d_{90} tane boyutu da %75 kritik hızda en düşüktür.

4.2.1.3 Geleneksel Bilyeli Değirmende Bilye Şarjının Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 4. 5 Geleneksel bilyeli değirmende ideal bilye şarjını (j) belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hızı (%N_c)	75
Bilye şarjı (*j*)	**0,25; 0,30; 0,35; 0,40**
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 12, 16, 20 mm	3.grup 50-25-25
Malzeme şarjı (f_c)	0.140
Öğütme süresi (dak)	30
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



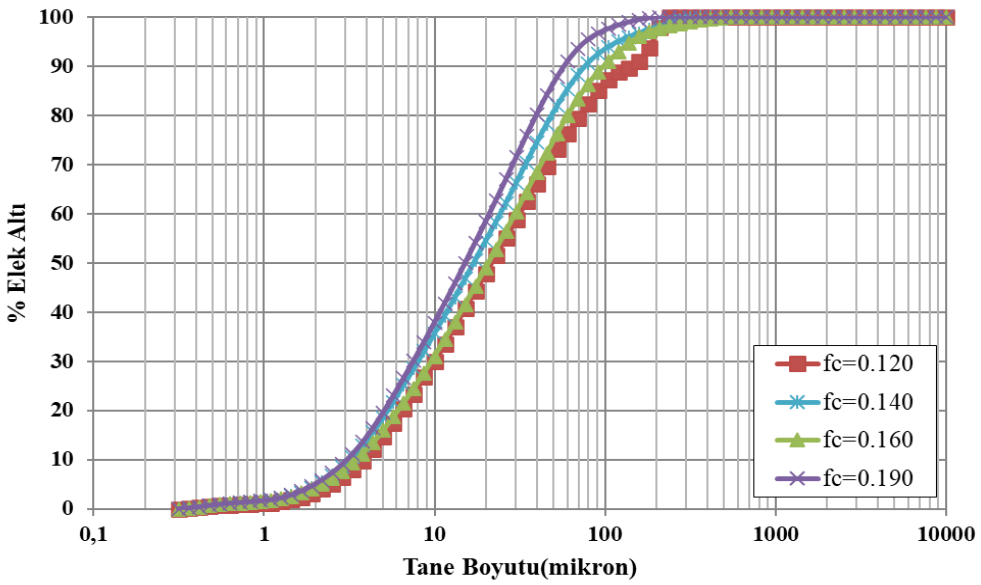
Şekil 4. 7 Geleneksel bilyeli değirmende bilye şarjının (j) tane boyut dağılımına etkisi.

Grafikte en dik eğri olan %25 bilye şarjı (*j*=0,25) ideal olarak belirlenmiştir. *j*=0.25 bilye şarjında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 25 µm olarak tespit edilmiştir. d_{90} tane boyutu da *j*=0.25 bilye şarjında en düşüktür.

4.2.1.4 Geleneksel Bilyeli Değirmende Malzeme Şarjının Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 4. 6 Geleneksel bilyeli değirmende ideal malzeme şarjını (f_c) belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hızı (%N_c)	75
Bilye şarjı (j)	0.25
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 12, 16, 20 mm	3.grup 50-25-25
Malzeme şarjı (f_c)	**0,120; 0,140; 0,160;0,190**
Öğütme süresi (dak)	30



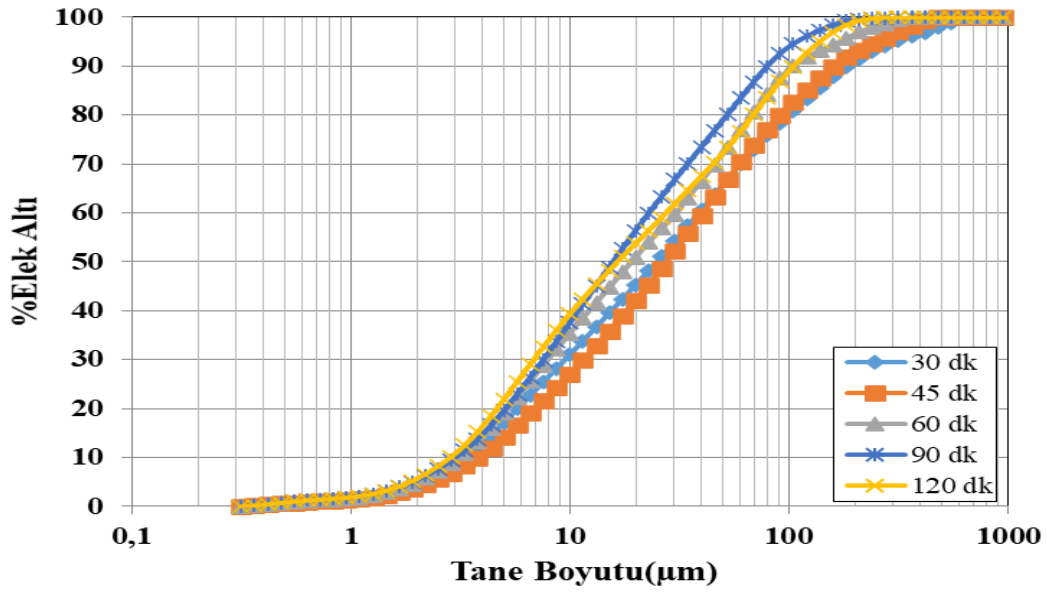
Şekil 4. 8 Geleneksel bilyeli değirmende malzeme şarjının (f_c) tane boyut dağılımına etkisi.

Grafikte en dik eğri olan f_c=0,190 malzeme şarjı ideal olarak belirlenmiştir. f_c=0,190 malzeme şarjında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 15 µm olarak tespit edilmiştir. d_{90} tane boyutu da f_c=0.190 malzeme şarjında en düşüktür. Malzeme doluluk oranı arttıkça daha ince boyutta öğütme gerçekleşmektedir.

4.2.1.5 Geleneksel Bilyeli Değirmende Öğütme Süresinin Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 4. 7 Geleneksel bilyeli değirmende ideal öğütme süresini belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hızı (%N_c)	75
Bilye şarjı (j)	0,25
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 12, 16, 20 mm	3.grup 50-25-25
Malzeme şarjı (f_c)	0.190
Öğütme süresi (dak)	**30, 45, 60, 90, 120**



Şekil 4. 9 Geleneksel bilyeli değirmende öğütme süresinin tane boyut dağılımına etkisi.

İdeal öğütme süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. 90 dak. öğütme sonrasında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 14 µm olarak tespit edilmiştir. 120 dak. süreli öğütme deneyi de yapılmış olup deney bitiminde değirmen boşaltılmak için açıldığında malzemenin büyük bir kısmının değirmen cidarlarına yapıştığı görülmüştür. Bu tespit üzerine 120 dak. öğütme tekrar edilmiş ancak bu sefer öğütme 100 dak.'da durdurularak değirmen açılmış ve malzemenin cidarlara ciddi miktarda yapıştığı görülmüştür. Cidara yapışan malzemenin verimli bir şekilde öğütülemeyeceği öngörülerek en uzun öğütme süresi 90 dak. olarak belirlenmiştir.

4.2.2 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Öğüt me Şartlarının Optimizasyonu ve Tane Boyutuna Etkisi

Sivas – Zara bölgesinden alınan talk numunesi boya sanayinde kullanıma uygun hale getirmek için son zamanlarda endüstride de yaygın olarak kullanılan karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminde;

- Bilye boyutu ve % dağılımı
- Bilye şarjı (j)
- Malzeme şarjı (f_c)
- Boşluk oranı (u)
- Karıştırma hızı (dev/dak.)
- Öğütme süresi (dak.)

optimize edilmiştir.

Çizelge 4. 8 Tüvenan Sivas talkının karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	400, 500, 600, 700, 800
Bilye şarjı (j)	0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,0
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	1.grup 0-100 2.grup 100-0 3.grup 50-50 4.grup 25-75 5.grup 75-25
Malzeme şarjı (f_c)	0.104, 0.140, 0.166, 0.173, 0.180, 0.200
Öğütme süresi (dak)	5, 10, 15, 20, 30
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	1.000-2.000-3.000-4.000-5.000

$$fc = \frac{toz\ kütlesi/toz\ yoğunluğu}{değirmen\ hacmi} * \frac{1}{0.6} \quad (4.1)$$

$$j = \frac{bilye\ kütlesi/bilye\ \boldsymbol{yoğunluğu}}{değirmen\ hacmi} * \frac{1}{0.6} \quad (4.2)$$

$$U = \frac{fc}{0.4 * j} \quad (4.3)$$

Malzeme şarjı (f_c), Bilye şarjı (j) ve Bilyeler arası boşluk oranı (u) denklemler (4.1, 4.2 ve 4.3) ile hesaplandı.

Deneylerde kullanılan;

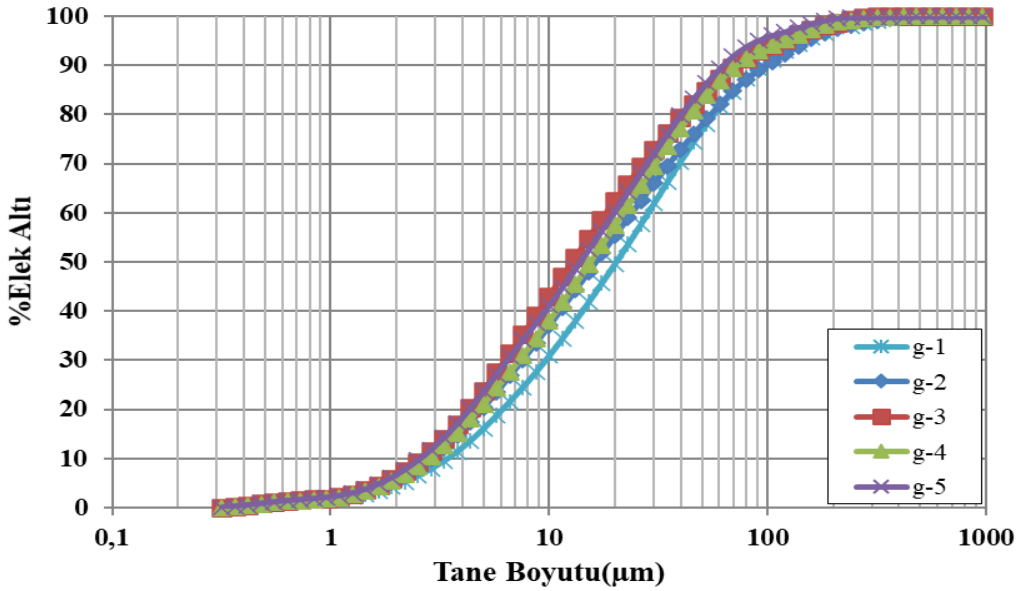
- Değirmen hacmi = 1 lt
- Toz (talk) yoğunluğu= 0,957 g/cm^3
- Bilye yoğunluğu = 7,80 g/cm^3

4.2.2.1 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilye boyut dağılımının tane boyutuna etkisi

Karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan öğütme deneylerinde yığın yoğunluğu ortalama 7.800 kg/m^3 olan çelik bilyeler kullanılmıştır. Yapılan literatür taramasında karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan çalışmalarda genelde 2 farklı boyutta çelik bilye kullanıldığı görülmüştür. Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde de 3 mm ve 5 mm olmak üzere 2 farklı boyutta küresel çelik bilye kullanılmıştır. Farklı bilye dağılımında toplam 5 adet öğütme deneyi yapılmış ve elde edilen ürünlerin tane boyutuna göre bilye oranları belirlenmiştir. Bilye oranlarını belirlemek için yapılan 5 adet deneyin parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4. 9 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal bilye boyutu ve dağılımını belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	600
Bilye şarjı (j)	0,60
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	**1.grup 0-100**
	2.grup 100-0
	3.grup 50-50
	4.grup 25-75
	5.grup 75-25
Malzeme şarjı (f_c)	0,180
Öğütme süresi (dak)	20
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	1.000-2.000-3.000-4.000-5.000



Şekil 4. 10 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilye boyutu ve oranının tane boyut dağılımına etkisi.

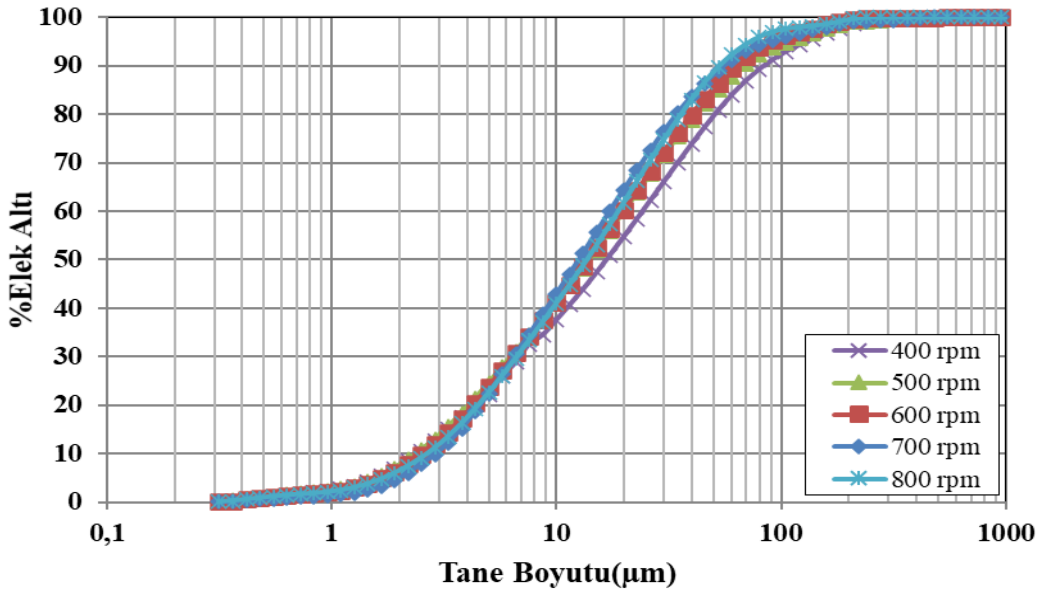
Hem ortalama tane boyutu (d_{50}) hem de d_{90} tane boyutu düşük çıkan 5.grup bilye karışımı ideal olarak belirlenmiştir. 5.grup karışımı %75 oranında 3 mm boyutlu, %25 oranında 5 mm boyutlu çelik bilye içermektedir.

4.2.2.2 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Karıştırma Hızının Tane Boyutuna Etkisi

Literatürde karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan çalışmalar incelendiğinde genelde 500 dev/dak. ila 800 dev/dak. arasında karıştırma hızlarında öğütme deneylerinin yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmada da geniş bir bantta (400 ila 800 dev/dak. arası) karıştırma hızının tane boyutuna etkisi irdelenmiştir. Literatürdeki çalışmaları destekler şekilde yüksek devirlerde daha küçük tane boyutu (d_{50}) elde edilmiştir.

Çizelge 4. 10 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal karıştırma hızını belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	**400, 500, 600, 700, 800**
Bilye şarjı (j)	0,60
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	5.grup 75-25
Malzeme şarjı (f_c)	0,180
Öğütme süresi (dak)	20
Boşluk oranı (u)	0,75
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



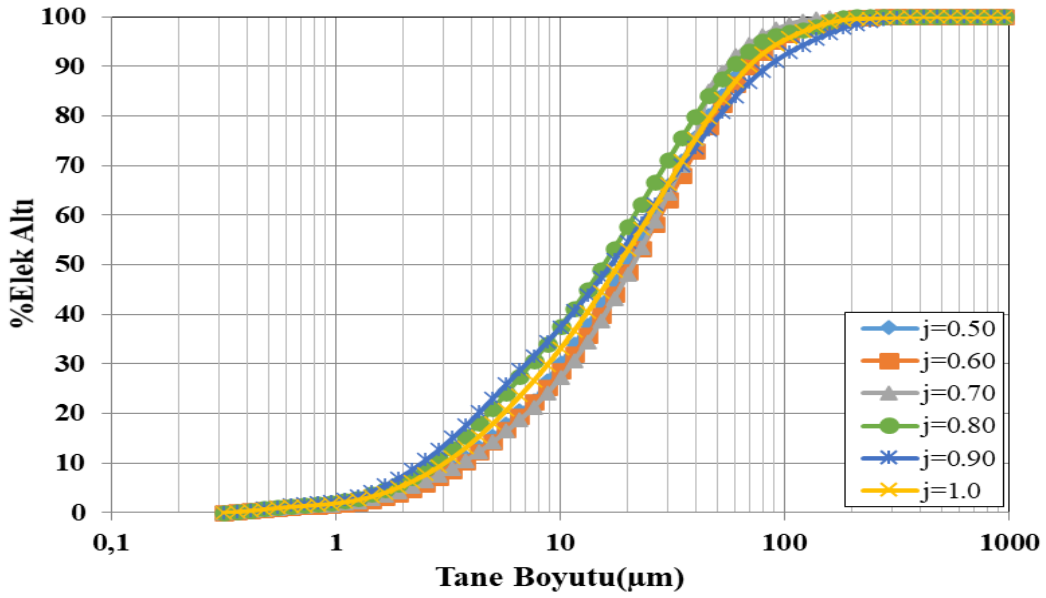
Şekil 4. 11 Karıştırmalı bilyeli değirmende karıştırma hızının (dev/dak.) tane boyut dağılımına etkisi.

Karıştırma hızı (dev/dak.) arttıkça ortalama tane boyutu (d_{50}) fazla değişmemekle birlikte eğri dikleşmekte ve d_{90} tane boyutu küçülmektedir. İdeal karıştırma hızı 700 dev/dak. olarak belirlenmiştir. Zira 800 dev/dak. karıştırma hızı ile 700 dev/dak. karıştırma hızında birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. 700 dev/dak. karıştırma hızında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 12 µm olarak tespit edilmiştir.

4.2.2.3 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Bilye Şarjının (J) Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 4. 11 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal bilye şarjını (j) belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	700
Bilye şarjı (*j*)	**0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 1,0**
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	5.grup 75-25
Öğütme süresi (dak)	20
Boşluk oranı (*u*)	1,0; 0,75; 0,62; 0,53; 0,39; 0,26
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



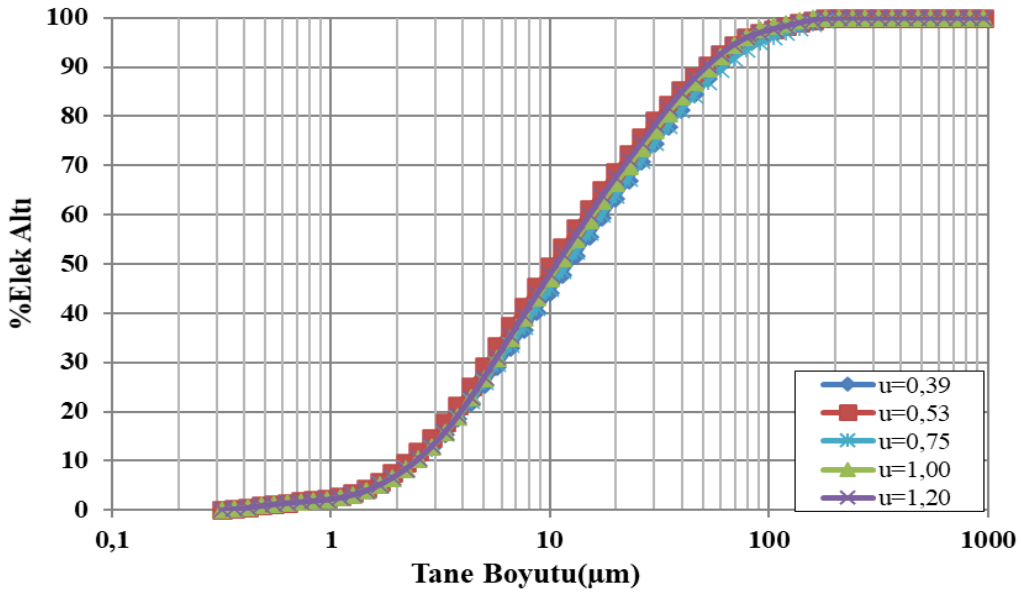
Şekil 4. 12 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilye şarjının (j) tane boyut dağılımına etkisi.

Grafikte en dik olan eğri bilye şarjı j=0.80 ideal olarak belirlenmiştir. j=0.80 bilye şarjında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 15 µm olarak tespit edilmiştir. d_{90} tane boyutu da j=0.80 bilye şarjında en düşüktür.

4.2.2.4 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Malzeme Şarjının (F_c) Tane Boyutuna Etkisi

Çizelge 4. 12 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal malzeme şarjını (f_c) belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	700
Bilye şarjı (*j*)	0,80
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	5.grup 75-25
Öğütme süresi (dak)	20
Malzeme şarjı (f_c)	0,140; 0,166; 0,173; 0,180; 0,200
Boşluk oranı (*u*)	**1,20; 1,0; 0,75; 0,53; 0,39**
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



Şekil 4. 13 Karıştırmalı bilyeli değirmende bilyeler arası boşluk oranının (u) tane boyutu dağılımına etkisi.

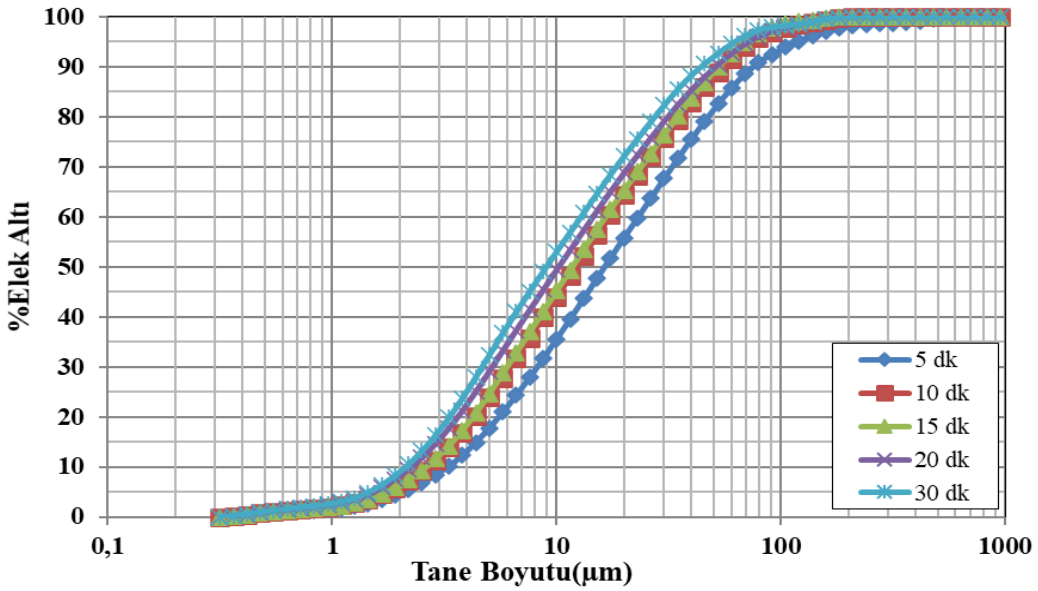
Bilyeler arası boşluk oranı azaldıkça tane boyutunda kısmi bir küçülme görülmekle birlikte belirli bir boşluk oranından sonra tanelerin yeterince öğünmediği ve bu nedenle tane boyutunun tekrar büyüdüğü tespit edilmiştir. İdeal boşluk oranı *u*=0.53 olarak belirlenmiştir. *u*=0.53 boşluk oranında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 11 µm olarak tespit edilmiştir.

4.2.2.5 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Öğütme Süresinin Tane Boyutuna Etkisi

Literatürde karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle mika, talk gibi tabaka yapılı minerallerin genelde 10 dak. ile 20 dak. arasında bir öğütme işlemine tabi tutulduğu görülmektedir (Cayırlı vd. 2016). Yapılan deneylerde 5 dak. ile 30 dak. arasında öğütme süreleri uygulanmıştır.

Çizelge 4. 13 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal öğütme süresini belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	700
Bilye şarjı (*j*)	0,80
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	5.grup 75-25
Öğütme süresi (dak.)	**20**
Boşluk oranı (*u*)	0,53
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	0



Şekil 4. 14 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme süresinin tane boyut dağılımına etkisi.

İdeal öğütme süresi 30 dak. olarak belirlenmiştir. 30 dak. öğütme sonrasında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 9 µm olarak tespit edilmiştir. 30 dak. süreli öğütme deneyi bitiminde değirmen boşaltılmak için açıldığında malzemenin az da olsa bir kısmının haznenin tabanına ve cidarlarına yapıştığı görülmüştür. Bu tespit üzerine 30 dak. öğütme tekrar

edilmiş deney bitiminde değirmen boşaltılmak için açıldığında malzemenin benzer şekilde az da olsa bir kısmının haznenin tabanına ve cidarlarına yapıştığı görülmüştür. Cidara ve tabana yapışan malzeme miktarının öğütme süresi uzadıkça artacağı ve verimli bir şekilde öğütülemeyeceği öngörülerek en uzun öğütme süresi 30 dak. olarak belirlenmiştir (Altun vd. 2013; Ohenoja vd. 2015; Toraman vd. 2011).

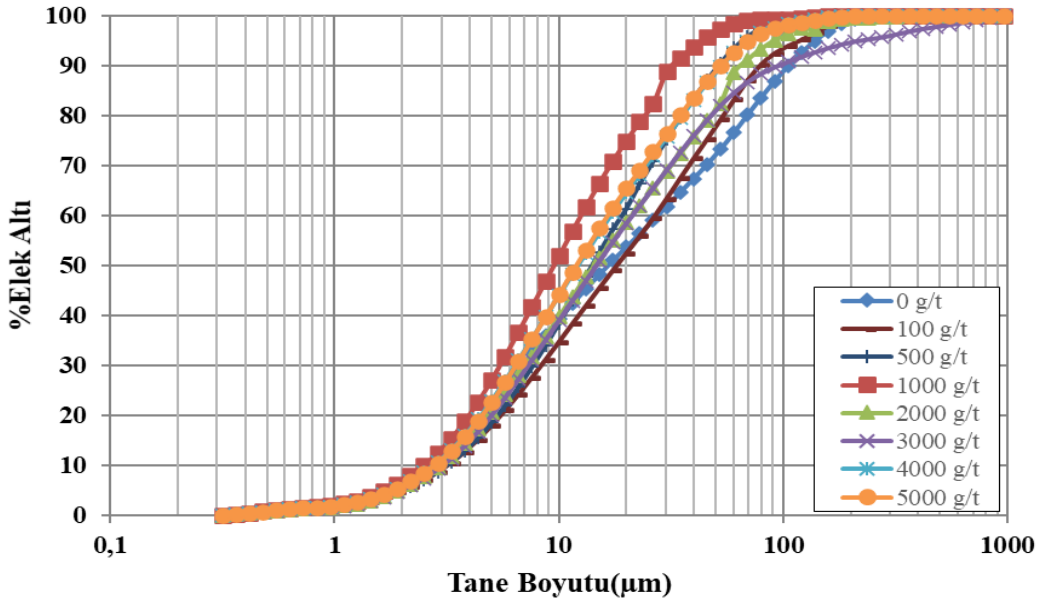
4.2.3 Geleneksel Bilyeli Değirmende Yardımcı Kimyasal Madde İlavesinin Tane Boyutuna Etkisi

Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütme deneylerinde bilye şarjı (j) 0,25, malzeme şarjı (f_c) 0,190, %75 kritik hız, 90 dak. öğütme süresi ideal şartlar olarak belirlenmiş ve bu şartlarda ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 14 µm, d_{90} tane boyutu yaklaşık 100 µm malzeme elde edilmişti. Aynı şartlarda öğütme deneyleri artan oranlarda dispersan ilavesi ile tekrarlandığında %1 etilen glikol ilavesi ile ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 9 µm, d_{90} tane boyutu yaklaşık 30 µm malzeme elde edilmiştir. Etilen glikol miktarı arttıkça ortalama tane boyutu (d_{50}) fazla değişmemekle birlikte, d_{90} tane boyutu (%5 ilavede yaklaşık 60 µm) irileşmektedir. Bir başka deyişle artan miktarlarda dispersiyon etkisi azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile de uyumludur (Hasegawa vd. 2001, Chen Lian ve Zheng 2015, Cayırlı vd. 2016).

Sonuç olarak geleneksel bilyeli değirmende yeni ideal öğütme parametreleri j=0.25 bilye şarjı, f_c=0.190 malzeme şarjı, %75 kritik hız, 90 dak. öğütme süresi ve %1 (1.000 g/ton) etilen glikol ilavesi olarak belirlenmiş ve bu şartlarda ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 9 µm, d_{90} yaklaşık 30 µm malzeme elde edilmiştir.

Çizelge 4. 14 Geleneksel bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde kullanımının tane boyutuna etkisini belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Kritik hızı (%N_c)	75
Bilye şarjı (j)	0,25
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 12, 16, 20 mm	3.grup 50-25-25
Malzeme şarjı (f_c)	0,190
Öğütme süresi (dak)	90
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	**0-100-500-1.000-2.000-3.000-4.000-5.000**



Şekil 4. 15 Geleneksel bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde ilavesinin tane boyut dağılımına etkisi.

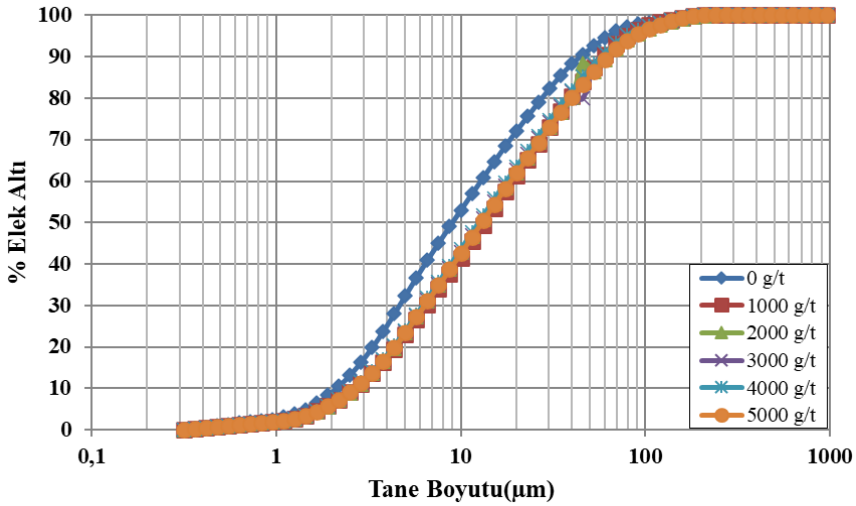
4.2.4 Karıştırmalı Bilyeli Değirmende Yardımcı Kimyasal İlavesinin Tane Boyutuna Etkisi

Karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan öğütme deneylerinde bilye şarjı (j) 0,80, bilyeler arası boşluk oranı (u) 0,53, 700 dev/dak. karıştırma hızı, 30 dak. öğütme süresi ideal şartlar olarak belirlenmiş ve bu şartlarda ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 9 µm, d_{90} tane boyutu yaklaşık 45 µm malzeme elde edilmişti. Aynı şartlarda öğütme deneyleri artan oranlarda dispersan ilavesi ile tekrarlandığında ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 13 µm ve d_{90} tane boyutunun (yaklaşık 60 µm) arttığı görülmüştür. Etilen glikol miktarı arttıkça

ne ortalama tane boyutunda (d_{50}) ne de d_{90} tane boyutunda bir değişiklik olmamaktadır. Bir başka deyişle artan miktarlarda etilen glikolün tane boyutu üzerinde olumlu ya da olumsuz hiçbir etkisi olmamaktadır.

Çizelge 4. 15 Karıştırmalı bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde kullanımının tane boyutuna etkisini belirlemek için öğütme şartları.

Parametre	**Değişken**
Karıştırma hızı (dev/dak)	700
Bilye şarjı (j)	0,80
Bilye boyut dağılımı (%ağ) 3 ve 5 mm	5.grup 75-25
Öğütme süresi (dak)	30
Boşluk oranı (u)	0,53
Yardımcı kimyasal miktarı (g/t)	**1000, 2000, 3000, 4000, 5000**



Şekil 4. 16 Karıştırmalı bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde ilavesinin tane boyut dağılımına etkisi.

4.2.5 Karıştırmalı ve Geleneksel Bilyeli Değirmen Karşılaştırması

Sivas-Zara bölgesinden temin edilen tüvenan talk, farklı öğütme mekanizmasına sahip, geleneksel bilyeli değirmen ve karıştırmalı bilyeli değirmen kullanılarak öğütülmüş ve her bir değirmen için tane boyut dağılımı dikkate alınarak ideal öğütme şartları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Geleneksel bilyeli değirmen:

Kritik hız (%N_c): %75
Bilye şarjı (j): 0.25
Malzeme şarjı (f_c): 0.190
Öğütme süresi (dak): 90
olarak optimize edilmiş ve d_{50} tane boyutu yaklaşık 14 µm olarak bulunmuştur.

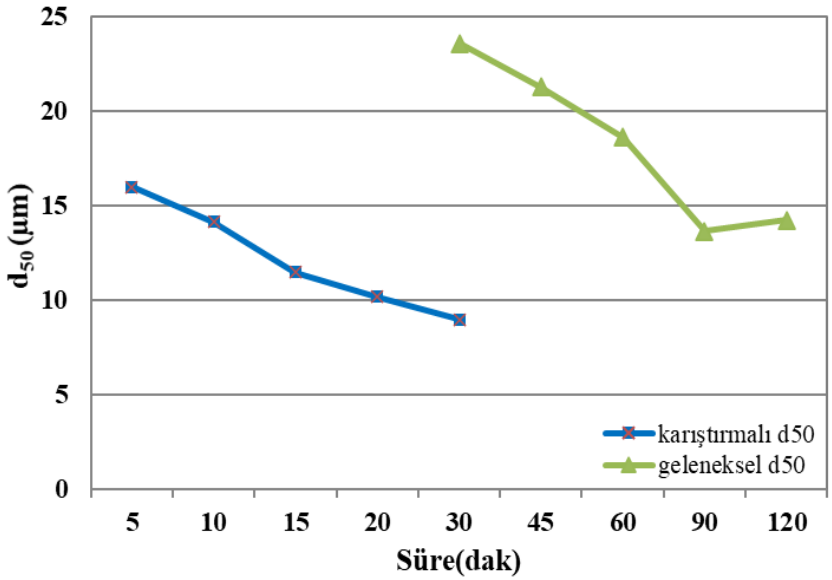
Karıştırmalı bilyeli değirmen:

Karıştırma hızı (dev/dak): 700
Bilye şarjı (j): 0.80
Bilyeler arası boşluk oranı (u): 0.53
Öğütme süresi (dak): 30

olarak optimize edilmiş ve d_{50} tane boyutu yaklaşık 9 µm olarak bulunmuştur.

Etilen glikol ilavesi ile yapılan öğütme deneyleri sonucunda yardımcı kimyasalın karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmede tane boyutu üzerinde neredeyse hiçbir etkisinin olmadığı ancak geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütmede ortalama tane boyutunu (d_{50}) yarı yarıya düşürdüğü görülmüştür.

Geleneksel bilyeli değirmende öğütme süresi ne kadar uzarsa uzasın belli bir tane boyutunun altına inmek mümkün olmamıştır. Karıştırmalı bilyeli değirmende ise çok daha kısa sürede çok daha ince tane boyutlarına ulaşılabilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4. 17 Karıştırmalı ve geleneksel bilyeli değirmende öğütme süresinin d_{50} tane boyutuna etkisi.

4.3 Boya Deneyleri Sonuçları

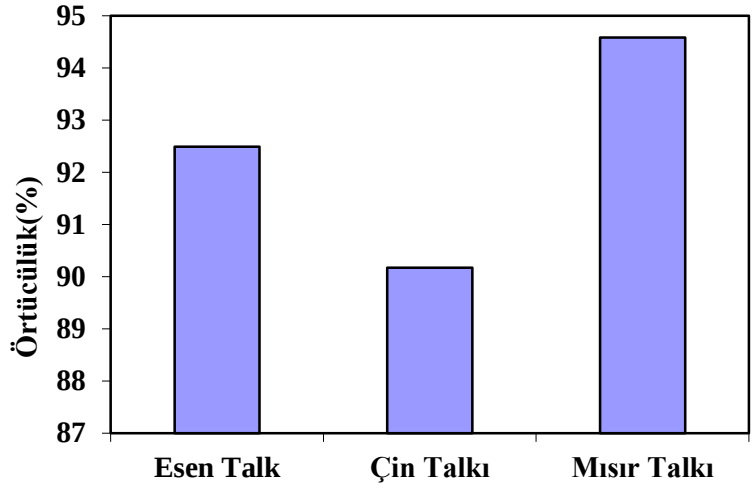
Gerek geleneksel bilyeli değirmende gerekse karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme deneyleri sonucunda elde edilen öğütülmüş talk numuneleri ve ticari talk numuneleri ilavesi ile piyasada geçerli olan bir su bazlı boya reçetesi kullanılarak ayrı ayrı boya üretimi yapılmıştır. Her bir reçetede talk miktarı aynı oranda (%5) kullanılmıştır.

4.3.1 Ticari Talk Numuneleri Örtücülük Değerleri

Öğütülmüş talk numuneleri ile elde edilecek örtücülük değerleri ile ticari talk numuneleri ile elde etmiş olduğumuz örtücülük değerleri kıyaslanarak farklı talk numunelerinin boyadaki performansı irdelenmiş olacaktır. Ticari talk numuneleri ile üretilen boyaların spektrofotometre cihazı ile ölçülen örtücülük ve renk değerleri Çizelge 4.16'de verilmiştir.

Çizelge 4. 16 Ticari talk ürünleri ile üretilen boyaların örtücülük ve renk değerleri.

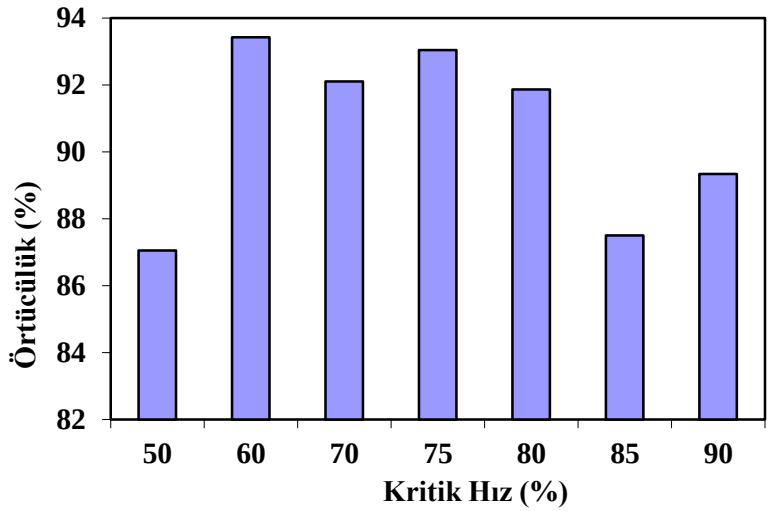
Ürün	Örtücülük (%)	L	a	b	YI	WI
Esen Talk (ET)	92,49	95,1	-0,63	1,6	2,56	80,6
Çin Talkı (ÇT)	90,17	94,58	-0,52	1,58	2,62	79,43
Mısır Talkı (MT)	94,58	95,31	-0,64	1,59	2,55	81,11



Şekil 4. 18 Ticari talk numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri.

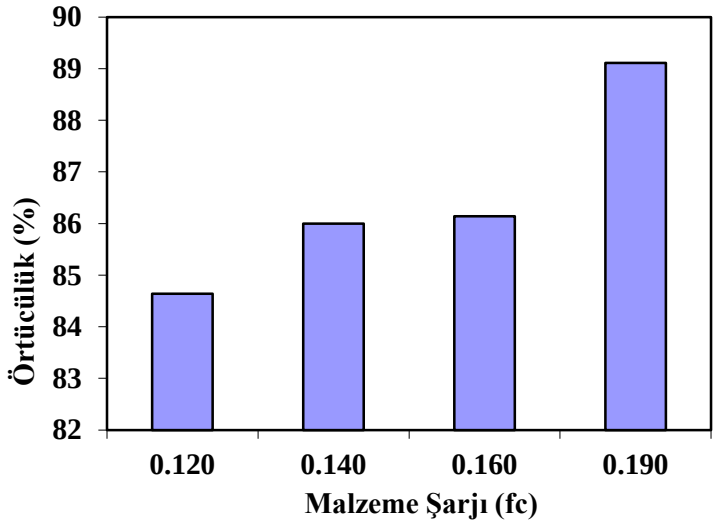
Ticari talk numunelerinin örtücülük değerleri incelendiğinde Mısır talkının örtücülük değerinin diğerlerine göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun en büyük sebebi XRF ve XRD analizlerinde de görüldüğü üzere yüksek oranda talk içeriği ve neredeyse hiç safsızlık ($CaCO_3$, vs.) içermemesidir. Tam tersi Esen talk ve Çin talkı numunelerinin talk içerikleri düşük ve yüksek oranda safsızlık içermektedir.

4.3.2 Geleneksel Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri Örtücülük Değerleri



Şekil 4. 19 Geleneksel bilyeli değirmende farklı kritik hızlarda öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit param.: j:0,30, f_c:0,140, süre:30 dak.).

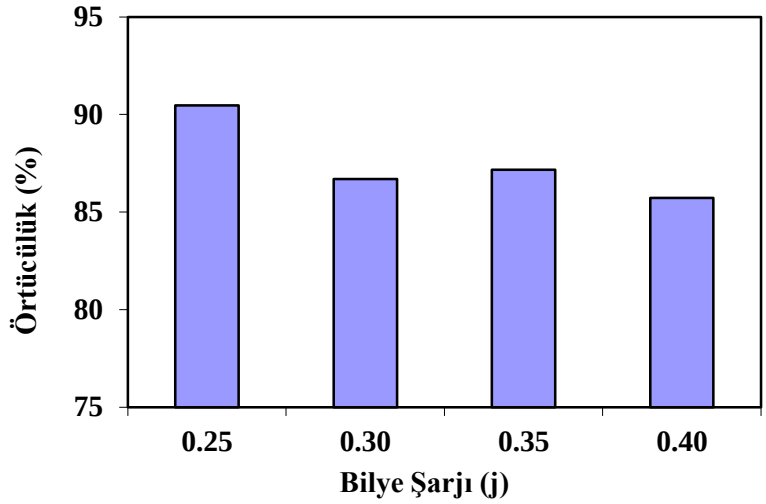
Şekil 4.19 incelendiğinde, literatürde geleneksel bilyeli değirmende verimli öğütmenin gerçekleştiği kabul edilen kritik hız aralığında (%60-%70-%75-%80) yüksek örtücülük değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu kritik hızlarda en düşük d_{50} tane boyutuna ulaşılmakta ve yüzey alanı artmaktadır. Her iki faktörün de örtücülüğe olumlu katkısı olur.



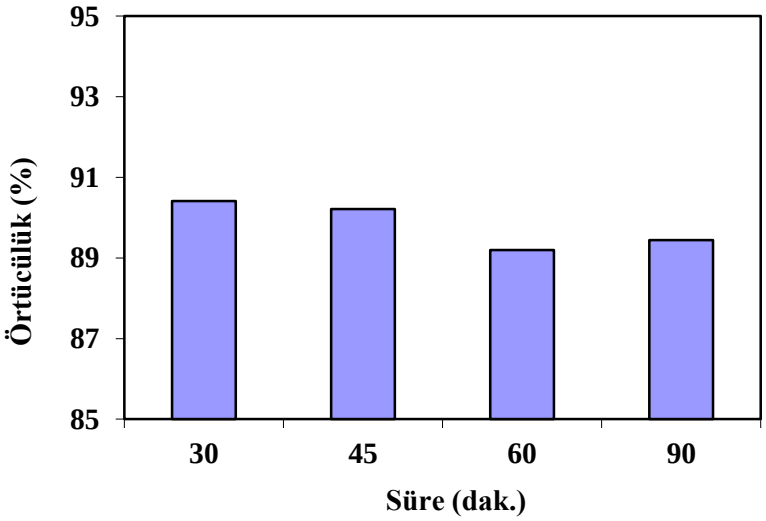
Şekil 4. 20 Geleneksel bilyeli değirmende farklı malzeme şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: %75N_c, j: 0,25, süre: 30 dak.).

Şekil 4.20 incelendiğinde, artan malzeme şarjı miktarı ile birlikte örtücülük değerlerinin de kademeli olarak arttığı görülmektedir. Artan malzeme şarjı ile daha verimli bir öğütme gerçekleşmiş olup daha ince tane boyutu (d_{50}) ve daha fazla yüzey alanı elde edilmiştir. Bunu neticesinde örtücülüğün artması da beklenen/öngörülen bir davranıştır.

Artan bilye şarjı miktarı ile birlikte örtücülük değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.21). Değirmen içerisinde bilye miktarı arttıkça öğütülecek malzeme miktarı azalmıştır. Dolayısı ile öğütme verimi düşmüş ve örtücülüğü olumsuz etkilemiştir.



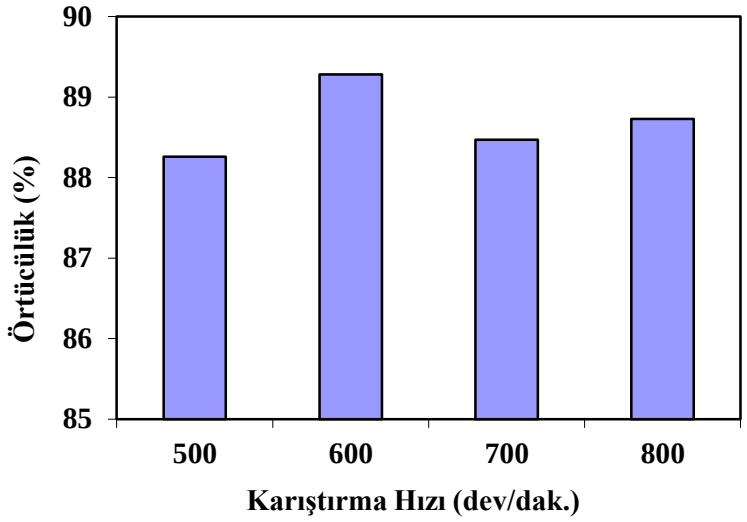
Şekil 4. 21 Geleneksel bilyeli değirmende farklı bilye şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: %75N_c, f_c: 0,190, süre: 30 dak.).



Şekil 4. 22 Geleneksel bilyeli değirmende farklı öğütme sürelerinde öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri(Sabit parametreler: %75 Nc, *j*:0.25, fc:0.190).

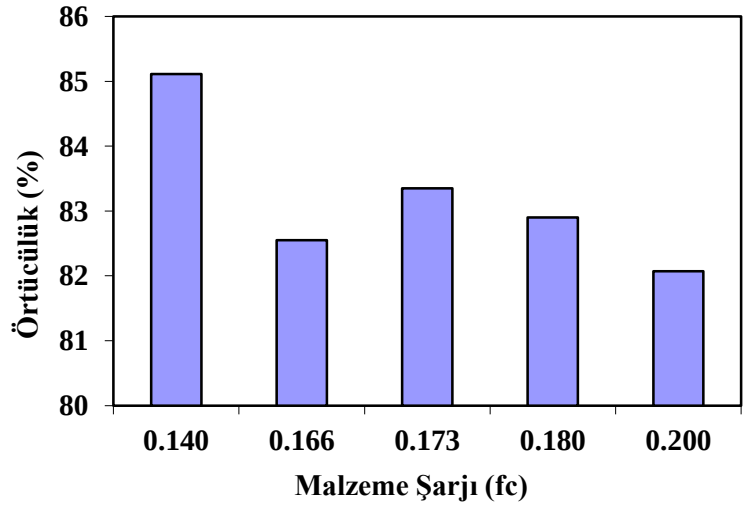
Şekil 4.22 incelendiğinde, öğütme süresi uzadıkça örtücülük değerlerinin az da olsa azaldığı görülmektedir. Uzayan öğütme süreleri ile birlikte daha ince tane boyutu (d_{50}) ve daha fazla yüzey alanı elde edilmektedir. Ancak, ilerleyen aşamalarda talk tanelerinin geniş düzlem yüzeyleri daha fazla kırınıma uğramakta ve tabakalı yapısı küçülmektedir. Bu da örtücülüğü olumsuz yönde etkilemektedir.

4.3.3 Karıştırmalı Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri Örtücülük Değerleri



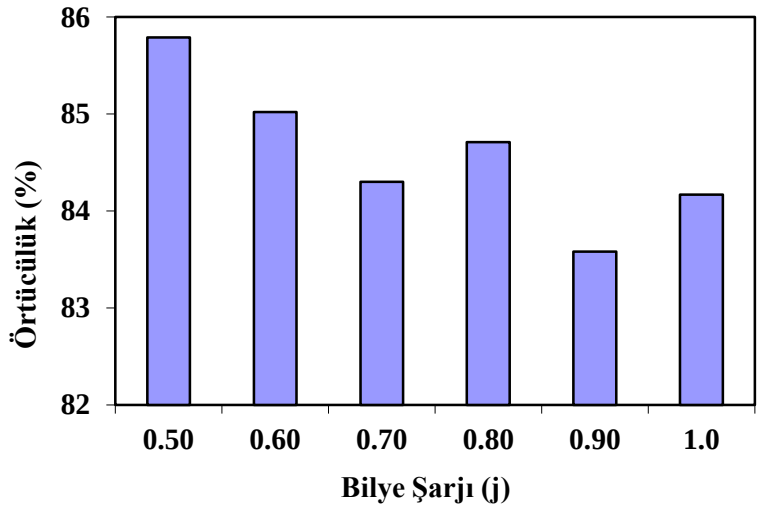
Şekil 4. 23 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı karıştırma hızında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: j: 0,60, f_c: 0,180, süre: 20 dak.).

Şekil 4.23 incelendiğinde, neredeyse tüm karıştırma hızlarında örtücülük değerlerinin çok fazla değişmediği, dar bir bantta (%88-89) dalgalandığı görülmektedir.



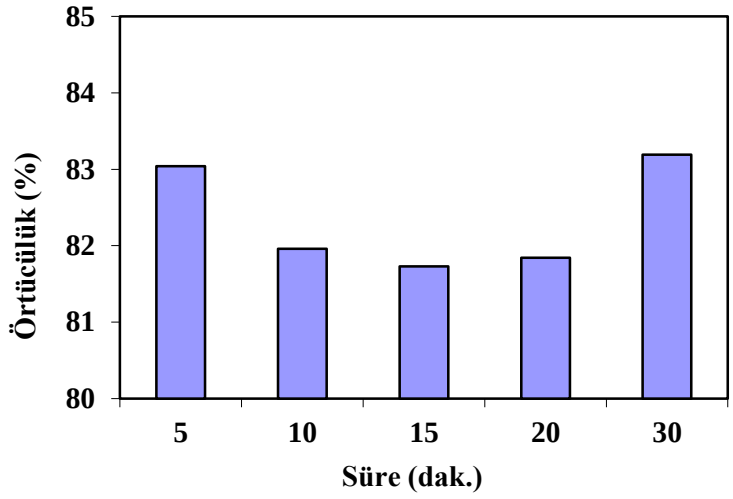
Şekil 4. 24 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı malzeme şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: k.h:700 dev/dak, j: 0,80, süre: 20 dak.).

Şekil 4.24 incelendiğinde, artan malzeme şarjı miktarı ile birlikte örtücülük değerlerinin de kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Artan malzeme şarjı ile daha verimli bir öğütme gerçekleştiği ancak buna mukabil talk tanelerinin daha fazla kırınıma uğrayarak örtücülüğü olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir.



Şekil 4. 25 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı bilye şarjında öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: k.h:700 dev/dak, f_c:0.180, süre: 20 dak.).

Şekil 4.25 incelendiğinde, bilye şarjı miktarı arttıkça örtücülük kademeli olarak azalmaktadır.



Şekil 4. 26 Karıştırmalı bilyeli değirmende farklı öğütme sürelerinde öğütülen Sivas talkı numuneleri ile hazırlanmış boyaların örtücülük değerleri (Sabit parametreler: k.h:700 dev/dak, j:0.80, f_c:0.180).

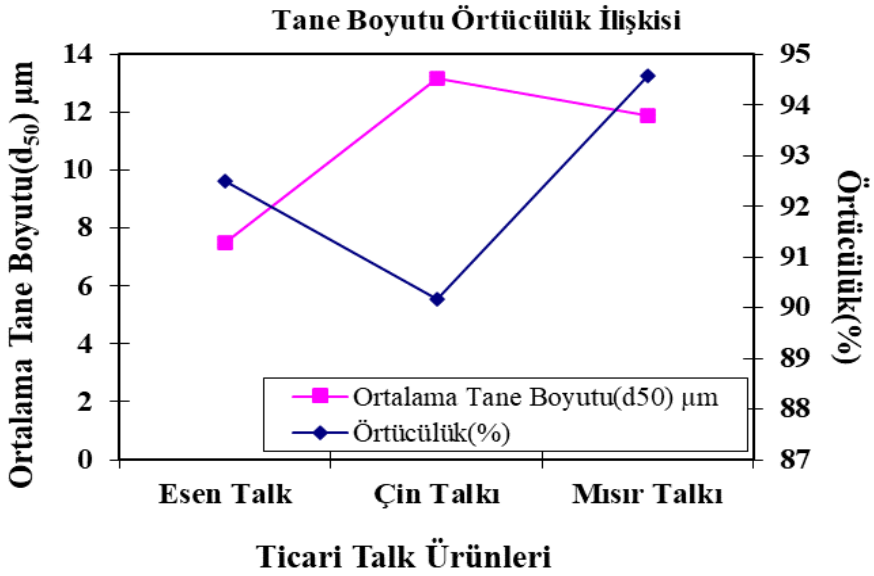
Şekil 4.26 incelendiğinde, öğütme süresi uzadıkça örtücülük değerlerinin önce azaldığı ancak 20 dak. dan sonra tekrar arttığı görülmektedir. 30 dak. öğütme sonunda elde edilen yüksek örtücülük değerinin öğütme süresinin uzaması ile cidara yapışan malzemeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde de benzer çalışmalarda benzer sonuç elde edilmiştir (Klimpel, 1977).

4.3.4 Sonuçların Değerlendirilmesi

Yukarıda elde edilen örtücülük değerleri incelendiğinde;

4.3.4.1 Ticari Talk Numuneleri İçin Tane Boyutu-Örtücülük ve Yüzey Alanı-Örtücülük İlişkisi

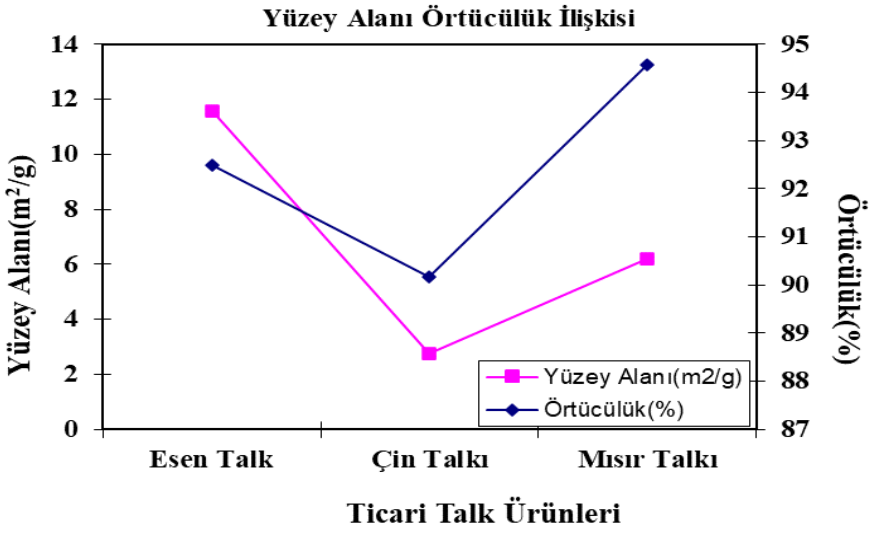
1. En düşük d_{97} ve ortalama tane boyutuna (d_{50}) sahip ticari talk ürünü Esen Talk (ET) olmasına rağmen boyadaki en yüksek örtücülük değerini ithal Mısır talk (MT) ürünü sağlamıştır.
2. İthal talk ürünlerinin (MT ve ÇT) en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutu (d_{50}) birbirine çok yakın olmasına rağmen örtücülük değeri kıyaslandığında ithal MT bariz bir üstünlüğü mevcuttur.



Şekil 4. 27 Ticari talk ürünleri için tane boyutu örtücülük ilişkisi.

Bu durumda talkın tane boyutu ile örtücülük değeri arasında direkt bir ilişki/oran kurmak mümkün değildir.

3. Boyadaki örtücülük değeri yüzey alanı ile de ilişkilendirilebilir. İthal Mısır talkının yüzey alanı ithal Çin talkı yüzey alanının 2 katından fazladır. Dolayısı ile ithal Mısır talkının örtücülük değerinin ithal Çin talkına göre daha yüksek olması doğaldır.
4. Ancak, yerli Esen Talk Extra ürününün yüzey alanı ithal Mısır talk ürünü yüzey alanının neredeyse 2 katı olmasına rağmen örtücülük değeri ithal Mısır talkının örtücülük değerinin altında kalmıştır.



Şekil 4. 28 Ticari talk ürünleri için yüzey alanı örtücülük ilişkisi.

Bu durumda Esen Talk (ET) ürünü daha fazla kırılmış/kenar yüzeye sahip olduğu için daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu düşünülmektedir. Zira tane boyutları incelendiğinde Esen Talk (ET) ürününün en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutu (d_{50}) Mısır talkının (MT) en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutunun (d_{50}) neredeyse yarısı kadardır. Bir başka değişle yüksek yüzey alanı düzlem/tabaka yüzeylerden değil kırılmalar sonucu açığa çıkan yeni kenarların bir sonucudur. Esen talk (ET) ve Mısır talkının (MT) SEM fotoğrafları incelendiğinde Mısır talkında sayısı az ama geniş düzlem yüzeylerin, Esen talk ürününde ise sayıca fazla ancak dar/küçük düzlem yüzeylerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.1 ve 4.3). Nitekim, düzlem yüzeylerin genişliği/büyüklüğü örtücülüğü olumlu yönde etkilerken kırılmış kenarların artması örtücülüğü olumsuz etkilemektedir.

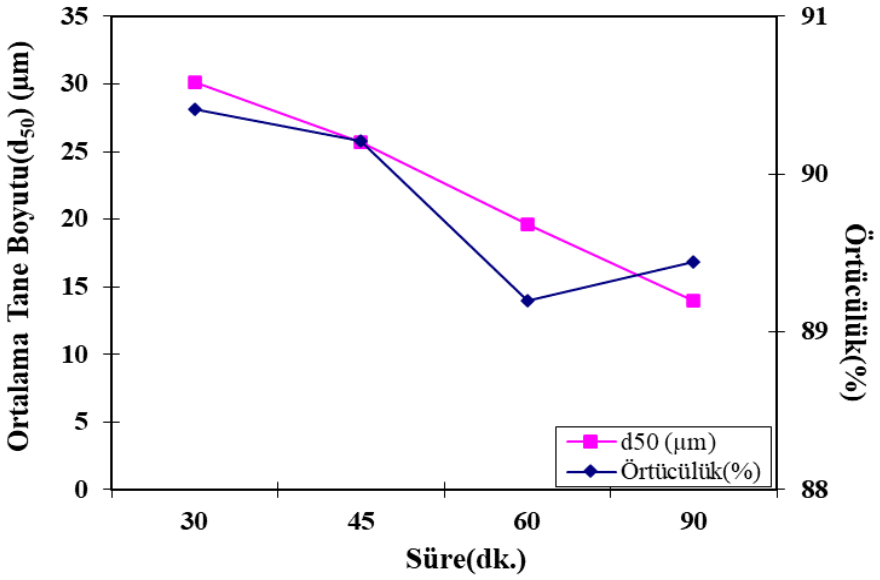
4.3.4.2 Geleneksel Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri İçin Tane Boyutu-Örtücülük İlişkisi

Öğütme sonucu elde edilen numunelerle yapılan boya deneyleri incelendiğinde;

Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütme deneylerinde elde edilen numunelerin tane boyutu analizine göre ideal parametreler; bilye şarjı (j): 0.25, malzeme şarjı (f_c): 0.190, %75 kritik hız ve 90 dak. öğütme süresi olarak belirlenmiştir.

En düşük ortalama tane (d_{50}) boyutu dikkate alınarak idealize edilen öğütme parametreleri sonucunda elde edilen numunelerin neredeyse tamamının boyadaki örtücülük değerleri yüksek çıkmıştır (ort. %90 örtücülük).

Ancak, öğütme süresi uzadıkça (60 dak. ve 90 dak.) örtücülük değeri az da olsa bir miktar düşmektedir.



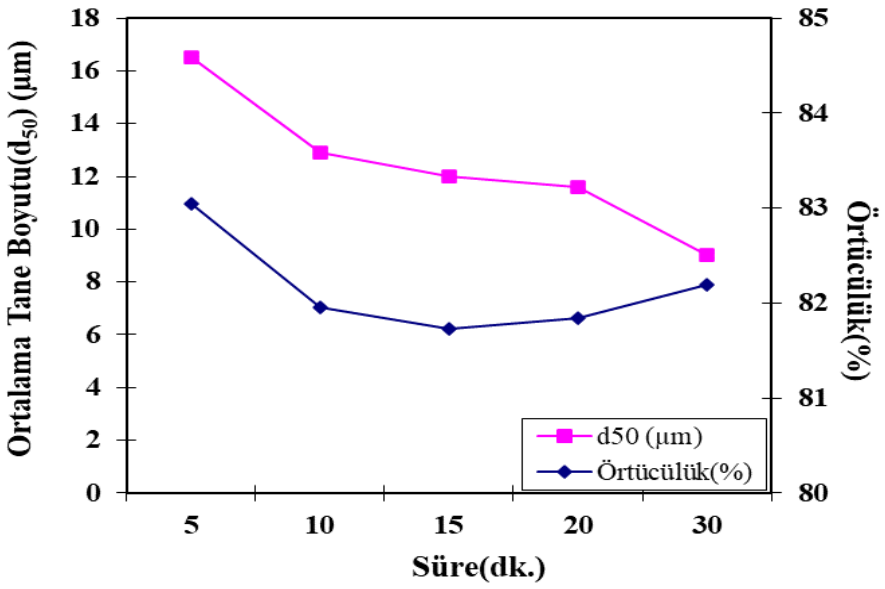
Şekil 4. 29 Geleneksel bilyeli değirmende tane boyutu örtücülük ilişkisi.

4.3.4.3 Karıştırmalı Bilyeli Değirmen Talk Numuneleri İçin Tane Boyutu-Örtücülük İlişkisi

Karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan öğütme deneylerinde elde edilen numunelerin tane boyutu analizine göre ideal parametreler; bilye şarjı (*j*): 0,80, bilyeler arası boşluk oranı (*u*):0.53, 700 dev/dak. karıştırma hızı ve 30 dak. öğütme süresi olarak belirlenmiştir.

En düşük ortalama tane (d_{50}) boyutu dikkate alınarak idealize edilen öğütme parametreleri ile elde edilen numunelerin örtücülük değerleri geleneksel bilyeli değirmen numuneleri ile kıyaslandığında düşük çıkmıştır (ort. %83 örtücülük).

30 dak. öğütme sonunda elde edilen yüksek örtücülük değerinin öğütme süresinin uzaması ile cidara yapışan malzemeden (yastıklama etkisi) kaynaklandığı düşünülmektedir.

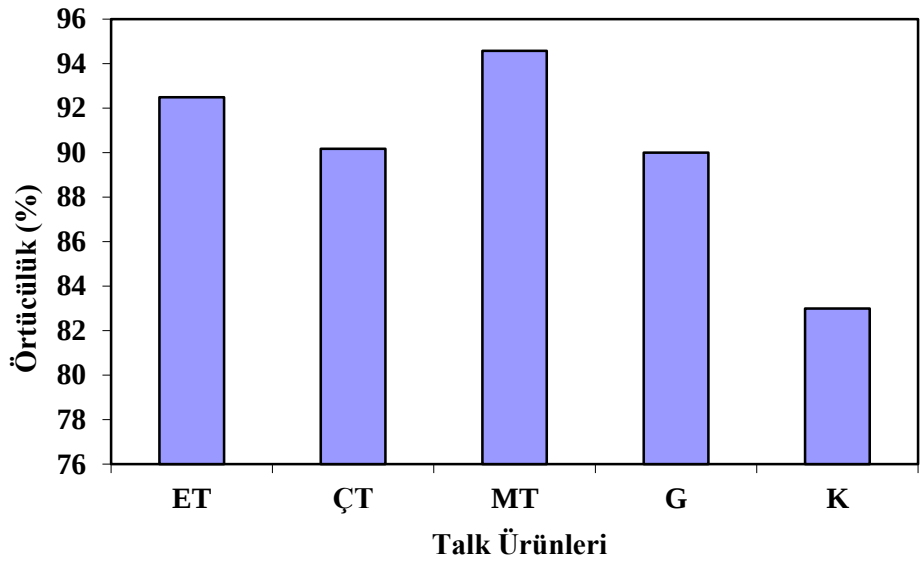


Şekil 4. 30 Karıştırmalı bilyeli değirmende tane boyutu örtücülük ilişkisi.

1. Karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen numunelerin en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutu (d_{50}) Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütmede elde edilen numunelerden daha düşük olmasına rağmen,
2. Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen numuneler ile hazırlanan boyaların örtücülük değerleri Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen numuneler ile hazırlanan boyalardan daha yüksek çıkmıştır.

3. Hem geleneksel hem de karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmelerde elde edilen numunelerin tane boyutu küçüldükçe boyadaki örtücülük değeri de azalmaktadır.

Bu durumda tane boyutundan ziyade tane şekli (tabaka yapısı) ve uzun kenar/kısa kenar oranı (R) boyadaki örtücülük değeri üzerinde daha etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim, karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmeler esnasında talkın tabakalı yapısının geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütmelere nazaran daha fazla kırıldığı öngörülmektedir (Arsoy, 2014).



Şekil 4. 31 Nihai talk ürünleri örtücülük değerleri.

(ET :Esen Talk, ÇT: Çin Talkı, MT: Mısır Talkı, G: Geleneksel bilyeli değirmen (d_{50}) ideal numunesi, K: Karıştırmalı bilyeli değirmen (d_{50}) ideal numunesi)

4.3.5 Yağ Emme Tayini Sonuçları

Yağ emme tayini bölüm 3.2.2.8'de detaylı anlatıldığı üzere gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş talk numuneleri için hesaplanan yağ emme değerleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4. 17 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri yağ emme değerleri.

Malzeme Şarjı (f_c)	Yağ Emme (%)
0.120	30
0.140	34
0.160	36
0.190	34

Bilye Şarjı (j)	Yağ Emme (%)
0.25	26
0.30	30
0.35	34
0.40	32

Kritik Hız (%)	Yağ Emme (%)
50	28
60	30
70	28
75	40
80	38
85	32
90	30

Süre (%)	Yağ Emme (%)
30	26
45	36
60	32
90	40

Çizelge incelendiğinde geleneksel bilyeli değirmende;

- Malzeme şarjı arttıkça yağ emme değerleri de artmaktadır.
- Bilye şarjı arttıkça yağ emme değerleri de artmaktadır.
- Kritik hız arttıkça yağ emme değerleri belirli bir hıza kadar artmaktadır. Kritik hız belli bir oranın (%75) üzerine çıktığında yağ emme düşmektedir.
- Öğütme süresi uzadıkça yağ emme değerleri artmaktadır.

Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda elde edilen ideal numunenin yağ emme oranı %40 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Çin talkını (ÇT) (yağ emme %23) saymaz isek diğer ticari talk ürünlerinin yağ emme değerlerine yakın bir sonuçtur.

Çizelge 4. 18 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri yağ emme değerleri.

Malzeme Şarjı (f_c)	Yağ Emme (%)
0.104	32
0.140	36
0.166	34
0.173	36
0.180	32
0.200	38

Bilye Şarjı (j)	Yağ Emme (%)
0.50	24
0.60	28
0.70	36
0.80	32
0.90	30
1.00	30

Karıştırma Hızı (dev/dak)	Yağ Emme (%)
400	26
500	32
600	36
700	32
800	40

Süre (dak)	Yağ Emme (%)
5	30
10	32
15	36
20	34
30	34

Çizelge incelendiğinde karıştırmalı bilyeli değirmende;

- Malzeme şarjı değiştikçe yağ emme değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır.
- Bilye şarjı arttıkça yağ emme değerleri bir noktaya kadar kademeli olarak artmakta ve sonra sabitlenmektedir.
- Karıştırma hızı arttıkça yağ emme değerleri artmaktadır.

- Öğütme süresi uzadıkça yağ emme değerleri artmaktadır.

Karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda elde edilen ideal numunenin yağ emme oranı %34 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Çin talkını (ÇT) (yağ emme %23) saymaz isek diğer ticari talk ürünlerinin yağ emme değerlerinden düşüktür.

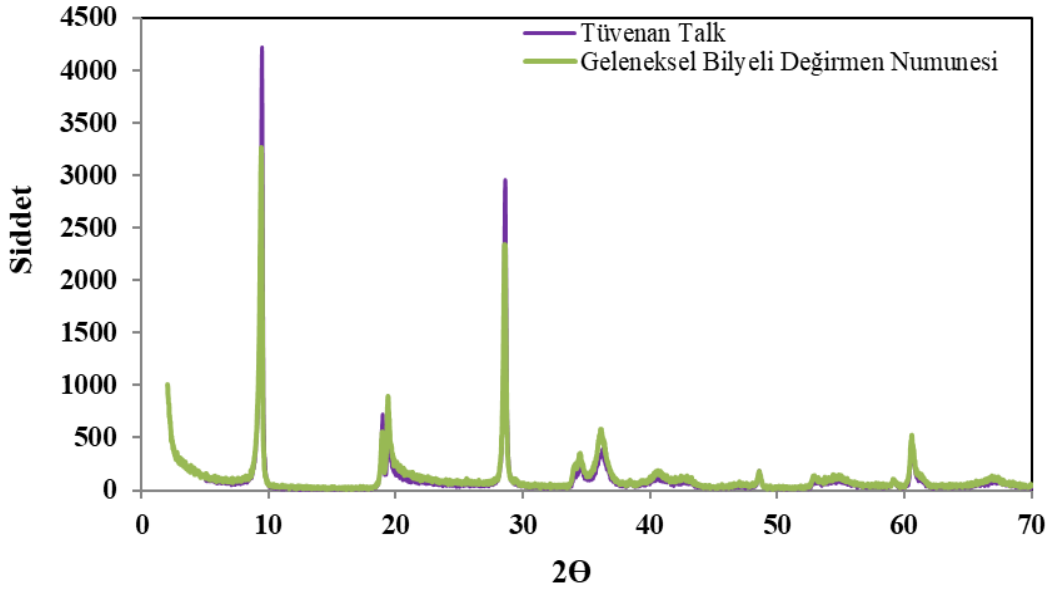
4.4 İleri Karakterizasyon

4.4.1 Kristal Kafes Yapısındaki Değişim

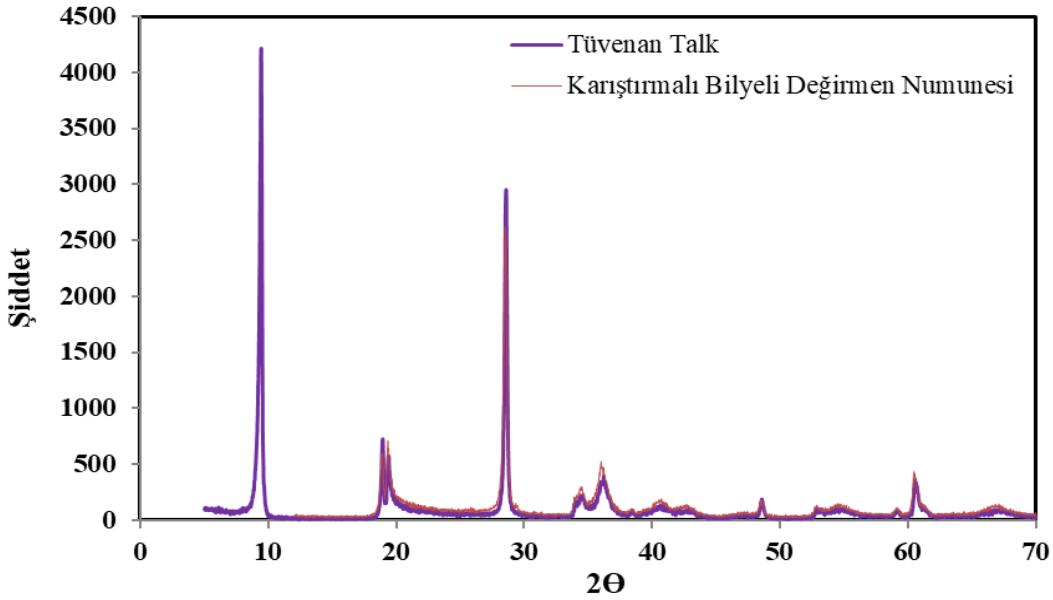
Öğütme işlemine tabi tutulan talk ürününün kristal yapısında/morfolojisinde meydana gelebilecek değişiklikleri tespit edebilmek amacı ile geleneksel bilyeli değirmen ideal öğütme numunesi (G) ve karıştırmalı bilyeli değirmen ideal öğütme numunesinin (K) mineralojik analizi (XRD) yapılarak tüvenan talk numunesi XRD analizi ile kıyaslanmıştır.

Talk numunelerinin XRD desenleri Rigaku marka ZSX Primus II model (CuKα 30 kV, 10 mA, λ=1.54050 Å) X ışınları difraksiyonu cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Taramalar $0°<2\Theta<70°$ aralığında 0.05 derece steple, dakikada 1 derecelik hızla kaydedilmiştir. Şekildeki her iki öğütme sisteminden elde edilen numunelerin XRD desenleri incelendiğinde, XRD desenindeki doruk noktalarının talk ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ kil minerali yapısıyla örtüştüğü dolayısıyla ana yapının talk olduğu belirlenmiştir. Numunelere ait X-Işını spektrumları Şekil 4.32, 4.33. ve 4.34'da verilmiştir.

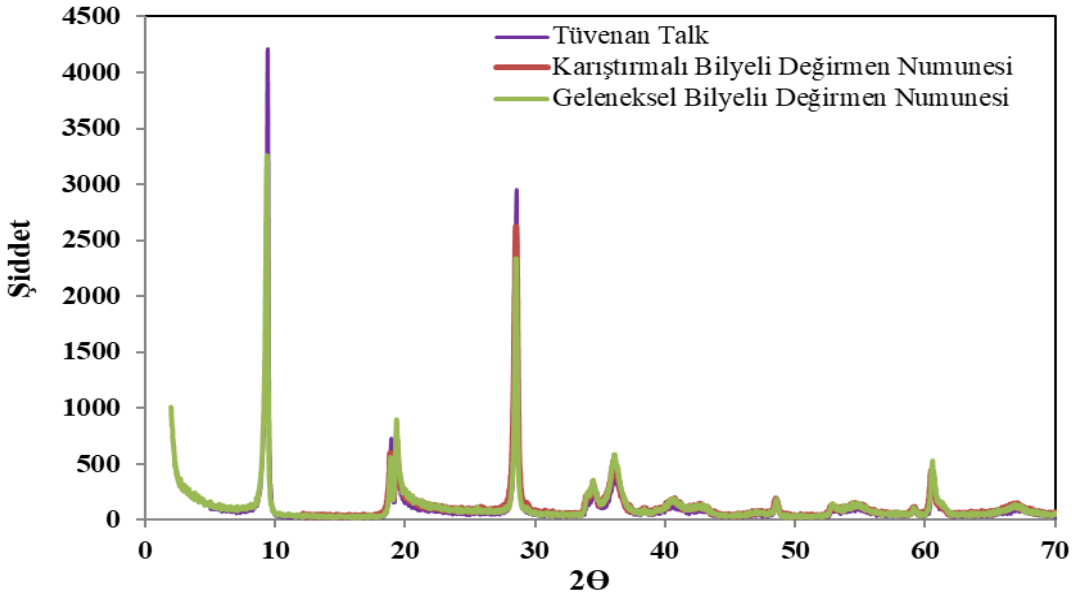
Öğütmeye bağlı olarak mekanik bir aşınma sonucu yapı içerisinde amorf yapılaşmanın başladığı 20° ile 30° aralığındaki yayvan yapıdan anlaşılmakta olup her iki öğütme sonucunda öğütme koşullarına ve ortamına bağlı olarak kristal kafes yapısında radikal bir değişim olmamakla birlikte elde edilen pik şiddetlerinden öğütme sonucunda bir miktar kristal kaybının gerçekleştiği görülmektedir. Literatürde yerli talk ürünleri ile yapılan enstrümantal analiz çalışmalarında da benzer yorumlar/çıkarımlar yapıldığı görülmektedir (Ersoy vd. 2013).



Şekil 4. 32 Tüvenan talk ve geleneksel bilyeli değirmen numunesinin mineralojik (XRD) analizi.



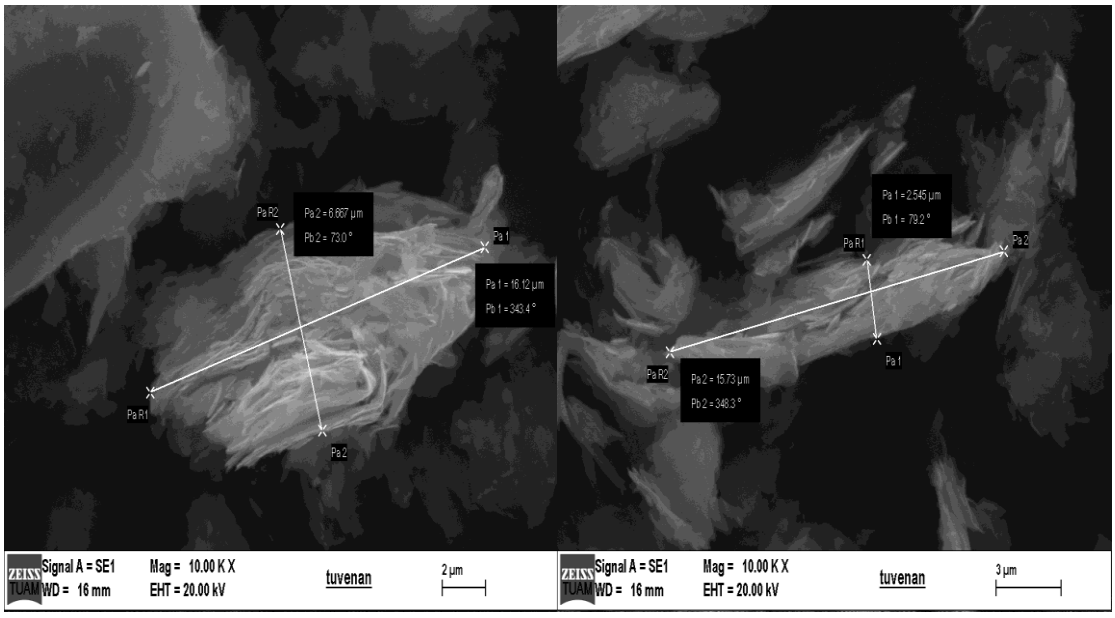
Şekil 4. 33 Tüvenan talk ve karıştırmalı bilyeli değirmen numunesinin mineralojik (XRD) analizi.



Şekil 4. 34 Tüvenan talk, geleneksel bilyeli değirmen ve karıştırmalı bilyeli değirmen numunesinin mineralojik (XRD) analizi.

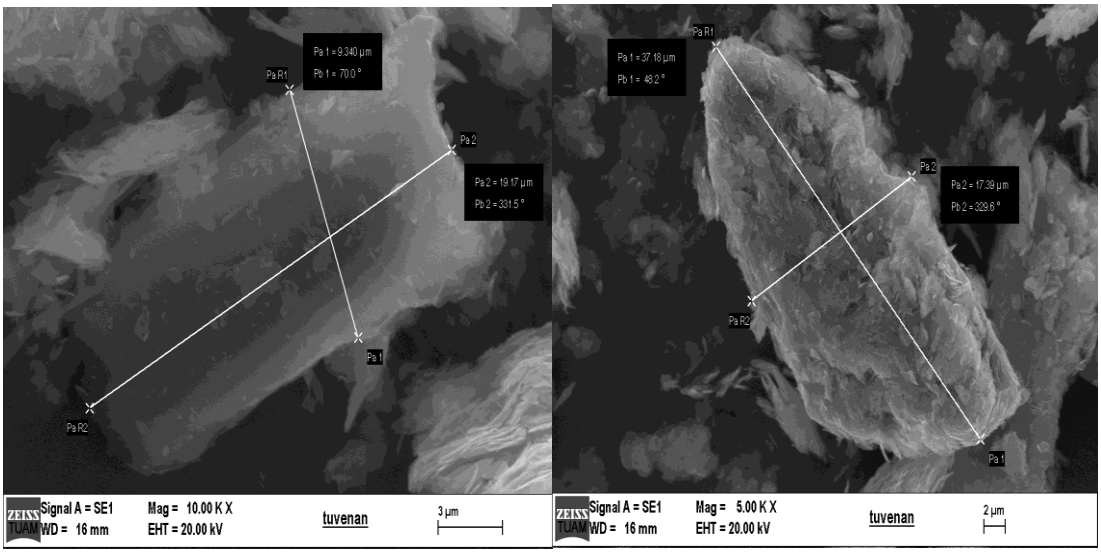
4.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Belirlenen R Oranları

Tüvenan talk (TT) ve (d_{50}) tane boyutuna göre ideal parametrelerde öğütülmüş talk numuneleri (G ve K) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenerek fotoğraflanmıştır ve talk tanelerinin kırılma düzlemleri ve uzun kenar/kısa kenar oranı (R) tespit edilmiştir.



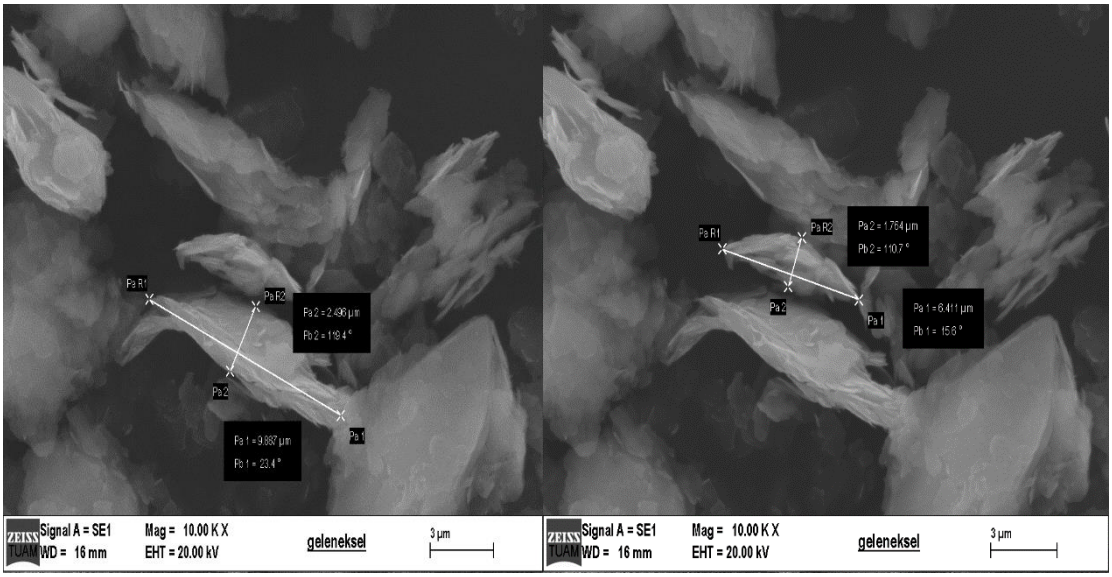
Şekil 4. 35 Tüvenan talk (TT) ürünün tabaka kalınlığı SEM görüntüsü.

Şekil 4.35'de görüldüğü üzere tüvenan talk (TT) numunesinde tabaka kalınlıkları 2,5 µm ile 7 µm arasında değişmektedir.



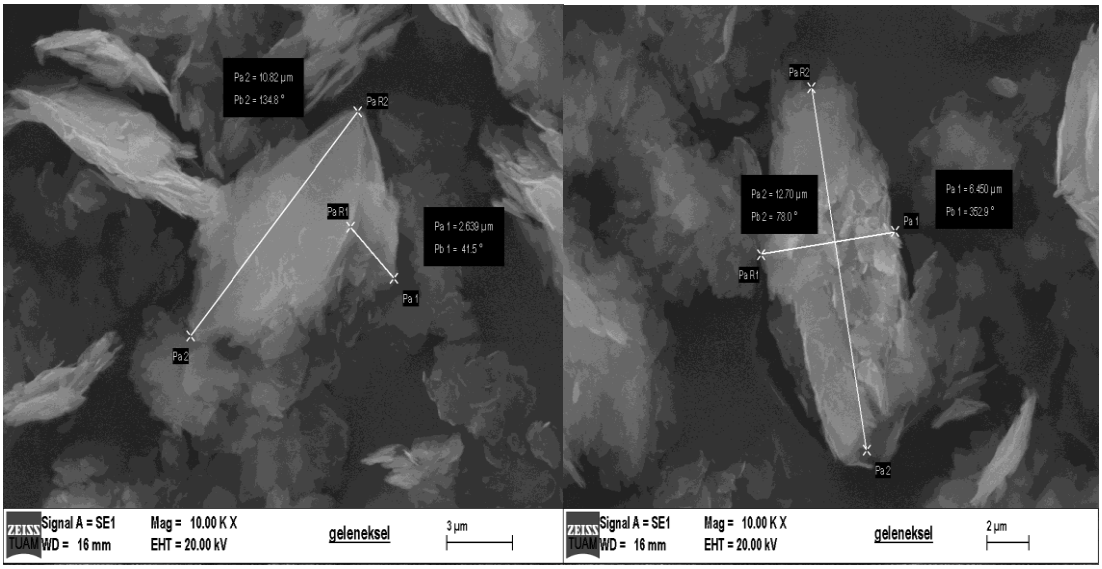
Şekil 4. 36 Tüvenan talk (TT) ürünün en ve boy ölçüleri SEM görüntüsü.

Şekil 4.36 ise tüvenan talk (TT) numunesinde en ölçüleri 9,5 µm ile 17,5 µm arasında, boy ölçüleri ise 19 µm ile 37 µm arasında olduğunu göstermiştir. Bu durumda uzun kenar/kısa kenar oranı (R) min. 2,0, maks. 2,11 bulunmuştur.



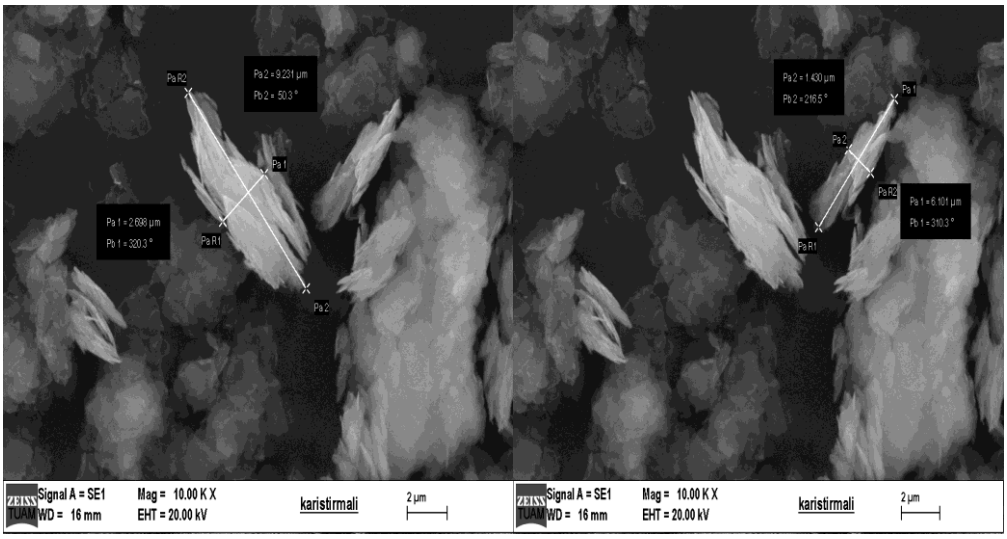
Şekil 4. 37 Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (G) tabaka kalınlığı SEM görüntüsü.

Şekil 4.37 ise geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinde (G) tabaka kalınlıkları 1,7 µm ile 2,6 µm arasında değiştiğini göstermiştir.



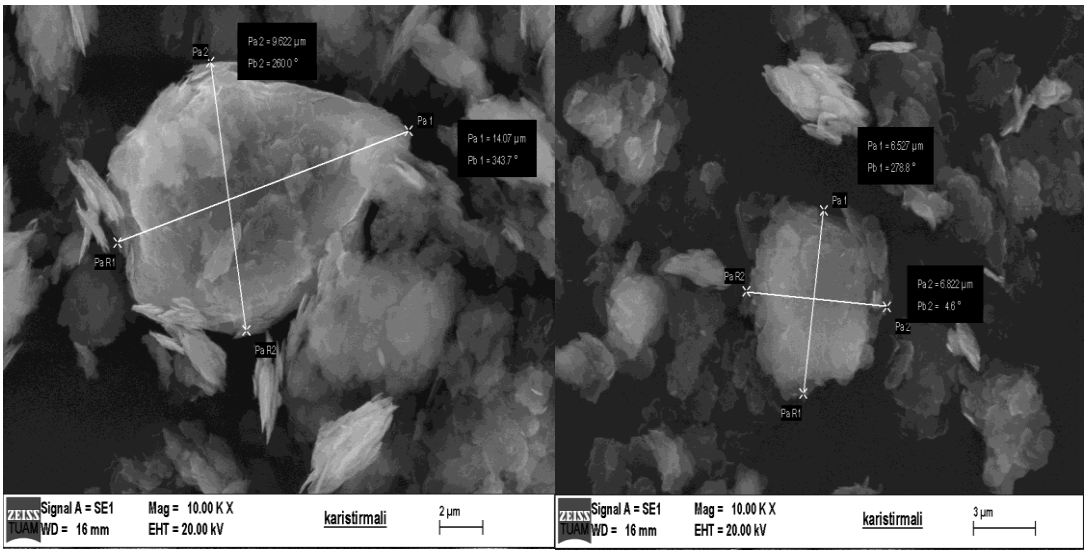
Şekil 4. 38 Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (G) en ve boy ölçüleri SEM görüntüsü.

Şekil 4.38'de ise geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinde (G) en ölçüleri 6,5 µm ile 10 µm arasında, boy ölçüleri ise 10 µm ile 13 µm arasında değişmektedir. Bu durumda R min. 1,30 max. 1,54 şeklindedir.



Şekil 4. 39 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş Sivas talkı numunesinin tabaka kalınlığı SEM görüntüsü.

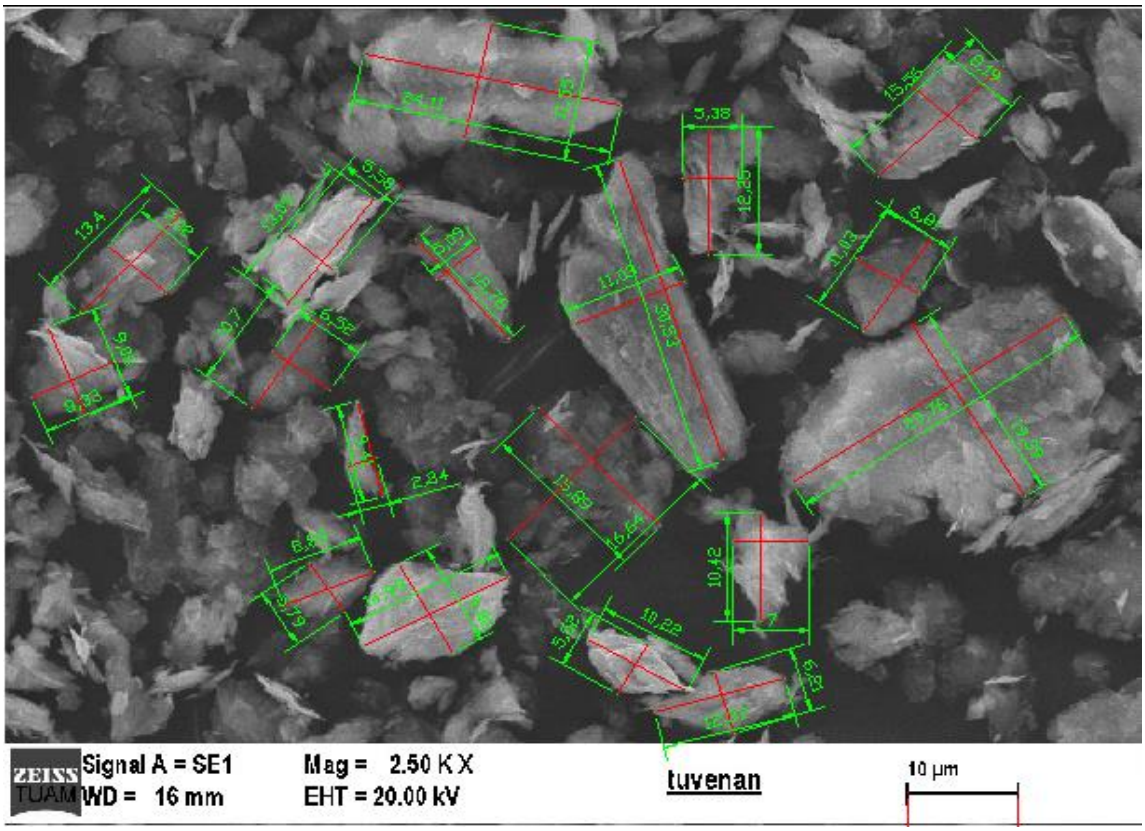
Şekil 4.39'da karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinde (K) tabaka kalınlıkları 1,5 µm ile 2,5 µm arasında değişmektedir.



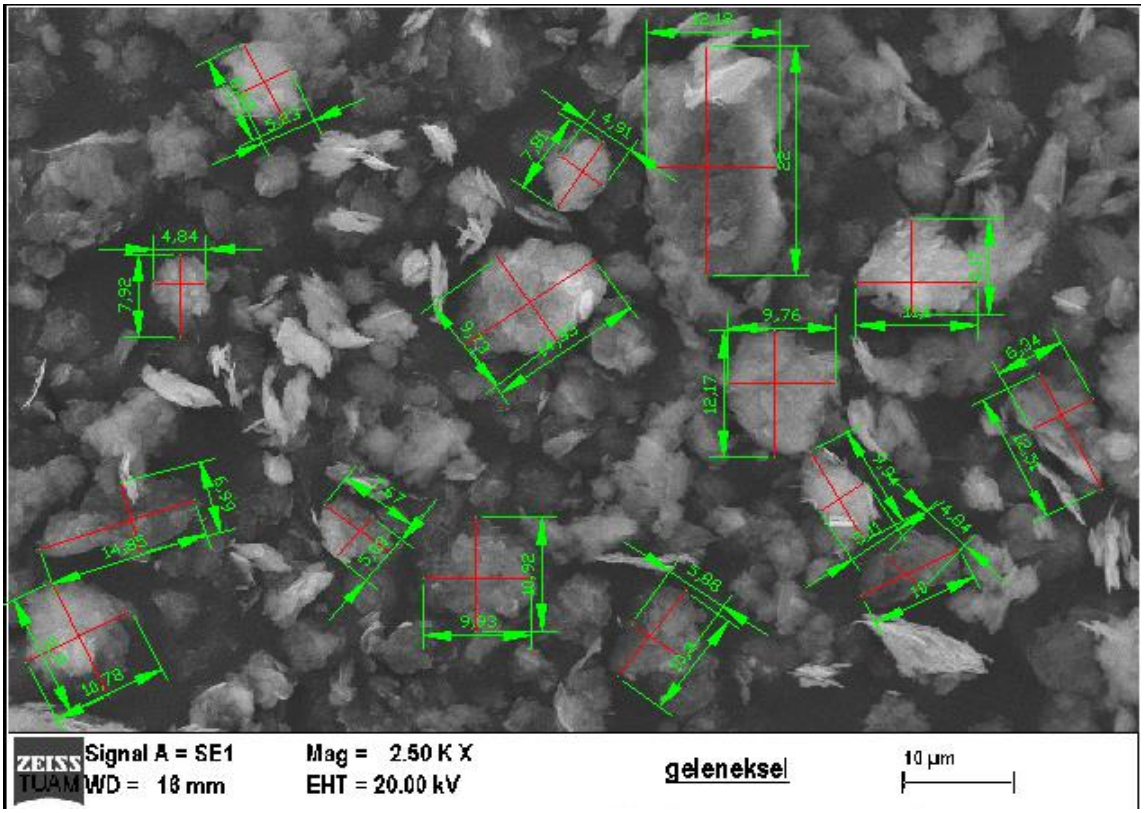
Şekil 4. 40 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (K) en ve boy ölçüleri SEM görüntüsü.

Şekil 4.40'da karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinde (K) en ölçüleri 6,5 µm ile 9,5 µm arasında, boy ölçüleri ise 6,8 µm ile 14 µm arasında değişmektedir. Bu durumda R min. 1,04 max. 1,47 şeklindedir.

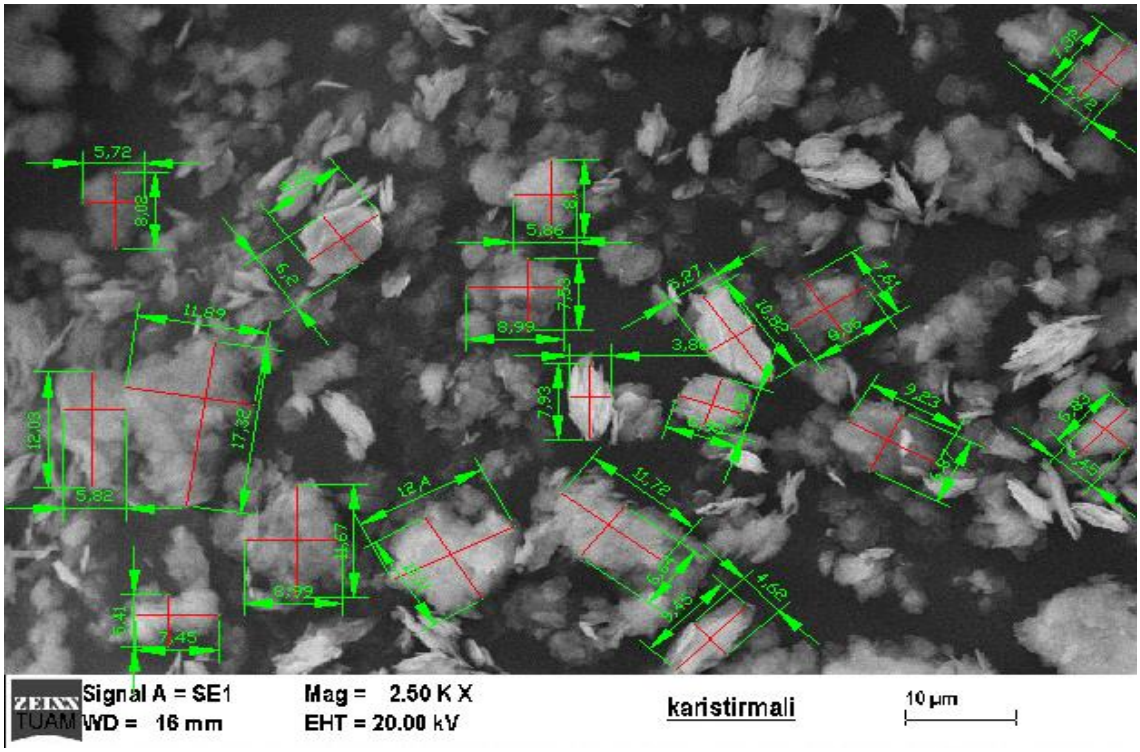
Yine benzer şekilde, çoklu tane içeren SEM görüntüleri üzerinde autocad programı kullanılarak tanelerin uzun kenar ve kısa kenar ölçümleri yapılarak R değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43).



Şekil 4. 41 Tüvenan talk numunesinin (TT) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri SEM görüntüsü.



Şekil 4. 42 Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (G) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri SEM görüntüsü.



Şekil 4. 43 Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinin (K) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri SEM görüntüsü.

Çizelge 4. 19 Tüvenan (TT), geleneksel bilyeli değirmende ve karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunelerinin (G ve K) uzun kenar ve kısa kenar ölçüleri ile R değerleri.

	TÜVENAN (TT)			**GELENEKSEL (G)**			**KARIŞTIRMALI (K)**		
	U.K.	**K.K.**	**A.R.**	**U.K.**	**K.K.**	**A.R.**	**U.K.**	**K.K.**	**A.R.**
1	15,56	8,19	1,90	11,1	9,17	1,21	7,32	4,72	1,55
2	11,03	6,8	1,62	22	12,18	1,81	6,83	4,45	1,53
3	29,76	19,39	1,53	7,81	4,91	1,59	9,23	6,87	1,34
4	12,25	5,38	2,28	14,33	9,73	1,47	8,06	7,61	1,06
5	30,53	11,03	2,77	12,17	9,76	1,25	10,82	5,27	2,05
6	10,42	7	1,49	11,1	9,17	1,21	6,93	5,33	1,30
7	12,37	6,21	1,99	9,94	5,11	1,95	9,45	4,62	2,05
8	10,22	5,52	1,85	10	4,84	2,07	11,72	6,64	1,77
9	16,64	15,89	1,05	10,3	5,88	1,75	7,93	3,86	2,05
10	12,76	5,09	2,51	10,92	9,93	1,10	8,99	7,53	1,19
11	24,11	11,55	2,09	14,33	9,73	1,47	8,1	5,86	1,38
12	13,09	5,58	2,35	7,81	4,91	1,59	12,4	10,11	1,23
13	10,07	5,52	1,82	8,65	5,23	1,65	8,06	6,2	1,30
14	8,89	5,79	1,54	7,92	4,84	1,64	17,32	11,89	1,46
15	14,99	9,82	1,53	14,85	6,99	2,12	11,67	8,99	1,30
16	13,04	7,02	1,86	7,67	5,03	1,52	12,03	5,82	2,07
17	9,06	8,33	1,09	12,51	6,34	1,97	8,02	5,72	1,40
18							7,45	5,41	1,38
ORT.	**14,98**	**8,47**	**1,77**	**11,37**	**7,28**	**1,56**	**9,57**	**6,49**	**1,47**

Öğütülmüş numuneler ile yapılan boya deneyleri sonucunda aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştı;

1. Karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen numunelerin em iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutu (d_{50}) Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütmede elde edilen numunelerden daha düşük olmasına rağmen,
2. Geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen numuneler ile hazırlanan boyaların örtücülük değerleri Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen numuneler ile hazırlanan boyalardan daha yüksek çıkmıştır.
3. Hem geleneksel hem de karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmelerde elde edilen numunelerin tane boyutu küçüldükçe boyadaki örtücülük değeri de azalmaktadır.

Bu durumda tane boyutundan ziyade tane şekli (tabaka yapısı) ve uzun kenar/kısa kenar oranı (R) boyadaki örtücülük değeri üzerinde daha etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim, karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmeler esnasında talkın tabakalı yapısının

geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütmelere nazaran daha fazla kırıldığı öngörülmektedir.

SEM fotoğrafları sonrasında ölçülen R değerleri kıyaslandığında;

1. Tüvenan Sivas talkı numunesinde ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 5 µm ve R ort. 1,77 olarak hesaplanmıştır.
2. Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş Sivas talkı numunesinde ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 2 µm ve R ort. 1,56 olarak hesaplanmıştır.
3. Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş Sivas talkı numunesinde ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 2 µm ve R ort. 1,47 olarak hesaplanmıştır.

4.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri Kullanarak Hesaplanan Şekil Faktörü (Shape Factor)

Bu aşamada öğütülmüş talk numuneleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri üzerinde image programı kullanılarak yuvarlaklık (circularity) hesabı yapılmıştır.

Çizelge 4. 20 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş numune (G) yuvarlaklık indisi.

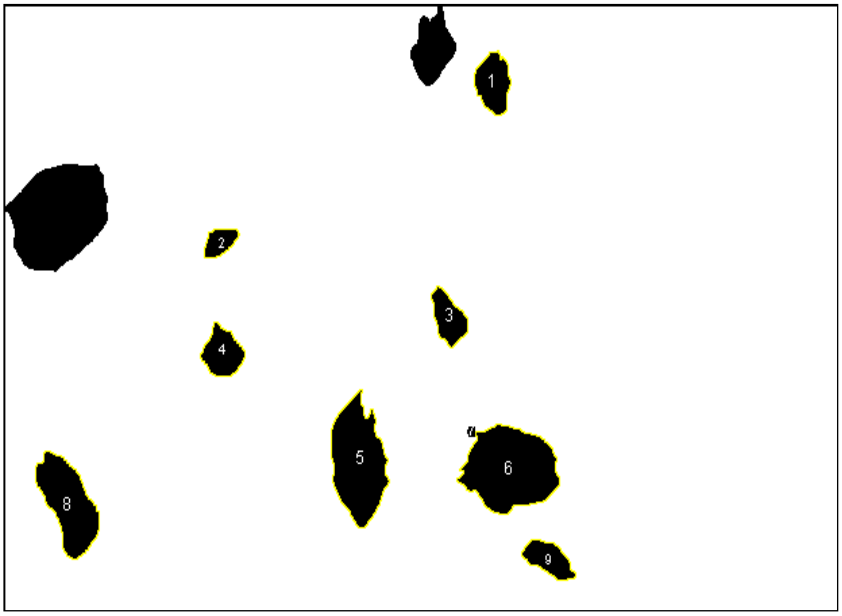
Tane sayısı	x	y	Yuvarlaklık
1	4776	288,635	0,72
2	2815	211,137	0,794
3	947	139,196	0,614
4	10158	400,475	0,796
5	1417	176,652	0,571
6	8878	373,019	0,802
7	1522	189,279	0,534
8	2464	210,652	0,698
9	4974	298,149	0,703
10	3513	289,321	0,527
11	598	114,225	0,576
12	1378	171,338	0,59
13	745	120,569	0,644
14	739	105,397	0,836
15	1957	185,723	0,713
16	1525	193,137	0,514
17	835	116,225	0,777
18	712	125,296	0,57
		Ortalama	0,666



Şekil 4. 44 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş numunenin imaj görüntüsü.

Çizelge 4. 21 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş numune (K) yuvarlaklık indisi.

Tane sayısı	x	y	Yuvarlaklık
1	809	118,811	0,72
2	349	75,941	0,76
3	644	106,125	0,719
4	752	109,882	0,783
5	2543	237,522	0,566
6	3119	229,765	0,742
7	1881	192,309	0,639
8	626	106,468	0,694
9	1667	189,622	0,583
10	813	120,083	0,708
11	446	87,841	0,726
12	4044	248,25	0,825
13	499	86,669	0,835
14	4402	290,191	0,657
15	967	119,64	0,849
16	2746	230,066	0,652
17	1739	201,037	0,541
18	532	108,426	0,569
19	789	144,368	0,476
		Ortalama	0,687



Şekil 4. 45 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş numunenin imaj görüntüsü.

SEM fotoğrafları üzerinden ölçülen yuvar değerleri kıyaslandığında;

1. Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş Sivas talkı numunesinde yuvarlaklık değeri ort. 0,666 olarak hesaplanmıştır.
2. Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş Sivas talkı numunesinde yuvarlaklık değeri ort. 0,687 olarak hesaplanmıştır.

Ölçüm sonucunda karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş numunede tanelerin yuvarlaklığı, geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş numunedeki tanelerin yuvarlaklığından daha fazla çıkmıştır.

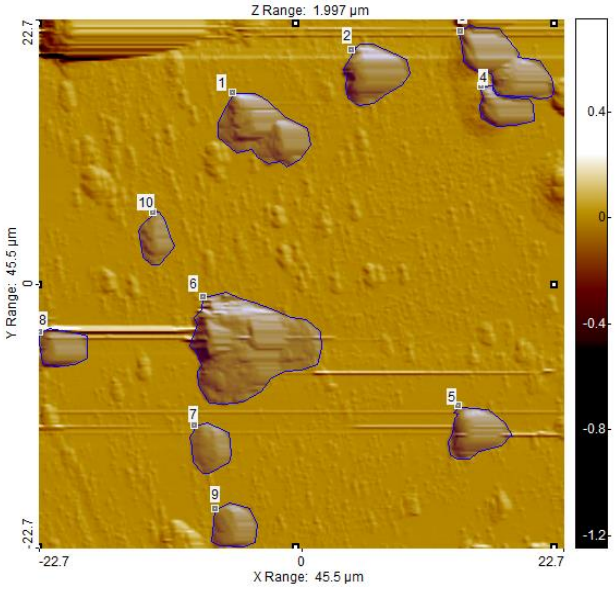
Bu sonuçlara göre gerek geleneksel gerekse karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme sonrasında Sivas talkının tabaka kalınlığı 2 µm'a kadar düşürülebilmiştir. Ancak, daha küçük tane boyutuna ulaşıldıkça talkın tabaka yapısının kırıldığı ortaya çıkmıştır. Tüvenan numunede d_{50}=250 µm iken uzun kenar/kısa kenar (R) =1.77, geleneksel bilyeli değirmende d_{50}=17 µm iken uzun kenar/kısa kenar =1.56 ve yuvarlaklık (circularity) =0.666, karıştırmalı bilyeli değirmende d_{50}=9 µm iken uzun kenar/kısa kenar =1.47 ve yuvarlaklık =0.687 olarak ölçülmüştür. Dolayısı ile tane boyutu küçüldükçe tane uçları/köşeler daha fazla yuvarlanarak R oranı da azalmıştır. Bir başka deyişle tane boyutunu küçültmeye çalışırken tabakalı yapı daha fazla kırınıma uğramıştır (Arsoy, 2014). Numuneler üzerinde yapılan temas açısı ölçümleri de bu teoriyi destekler niteliktedir.

Bilindiği üzere talk mineralinin düzlem/tabaka yüzeyleri hidrofob davranış gösterirken kenar yüzeyleri hidrofildir. Tüvenan talk numunesinde ölçülen 56^{o} temas açısı yapının kısmen hidrofob olduğunu göstermektedir (Arsoy 2014, Ersoy 2011, Lobato 2014, Yıldırım 2001). Ancak, karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda temas açısı düşmekte yani hidrofobluk azalmaktadır. Bir başka deyişle öğütme sonucunda hidrofob olan düzlem/tabaka yüzeyler kırılmakta ve/veya küçülmekte ve hidrofil olan yeni kenar yüzeyler açığa çıkmaktadır. Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme sonrasında temas açısı bir miktar artmakta yani hidrofobluk artmaktadır. Öğütme sonucunda düzlem/tabakalı yüzeylerin fazla kırınıma uğramadığı hatta sayıca arttığı söylenebilir (Şekil 4.53).

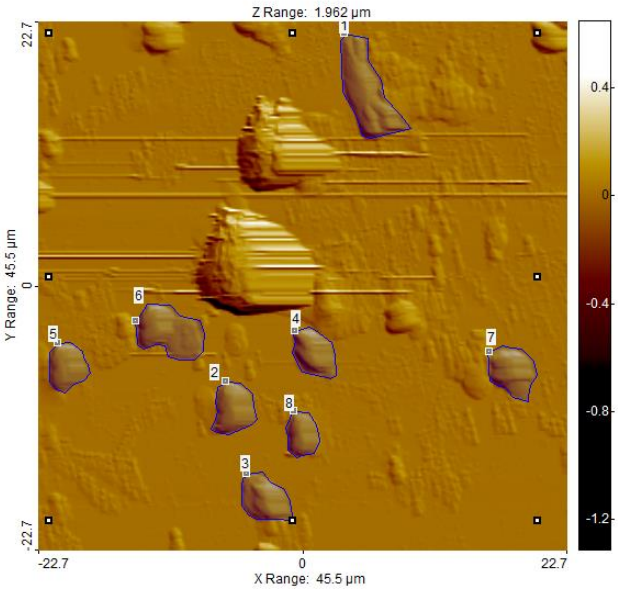
4.4.4 AFM Çalışması Sonuçları

Daha önce tane boyutları, uzun kenar/kısa kenar oranı ve yuvarlaklık derecesi belirlenmiş olan 1 adet geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi (G) ve 1 adet karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi (K) Ayfon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) bünyesinde bulunan Parksistem marka Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak 3 boyutlu olarak görüntülenmiştir. Cihazın teknik özellikleri; XY tarama alanı 50µm x 50µm, XY tarama çözünürlüğü 0.02 nm, Z ekseninde tarama 12 µm, optik mikroskop 800x şeklindedir.

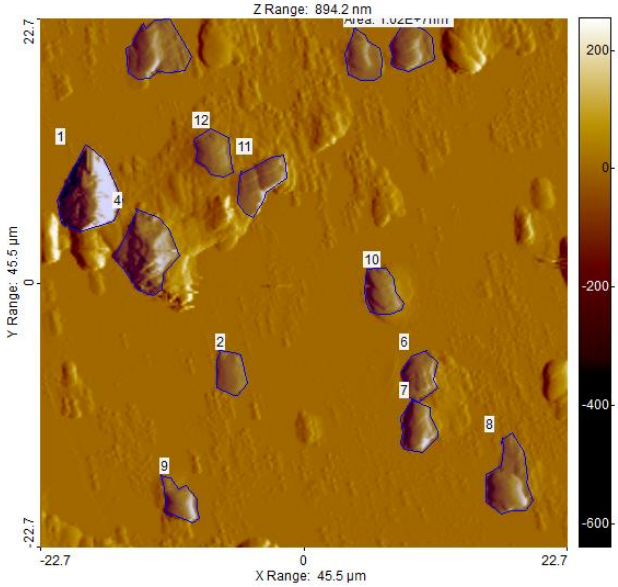
Elde edilen görüntüler SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş ve çok sayıda talk tanesi için ayrı ayrı ölçüm alınarak hesaplama yapılmıştır.



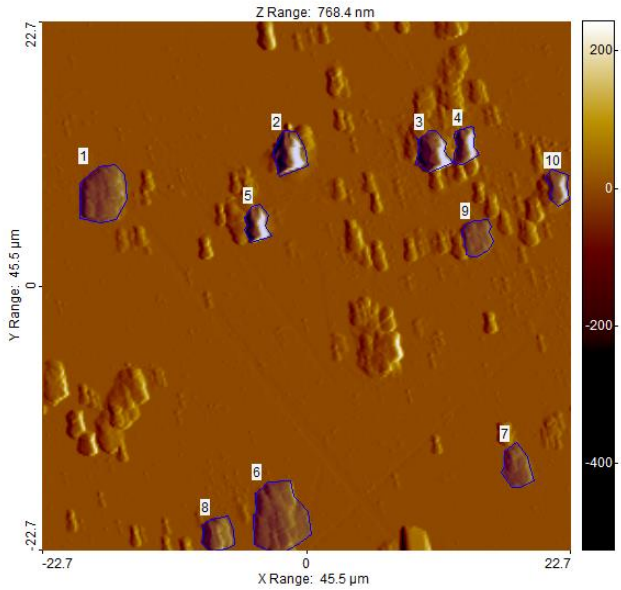
Şekil 4. 46 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -1(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş).



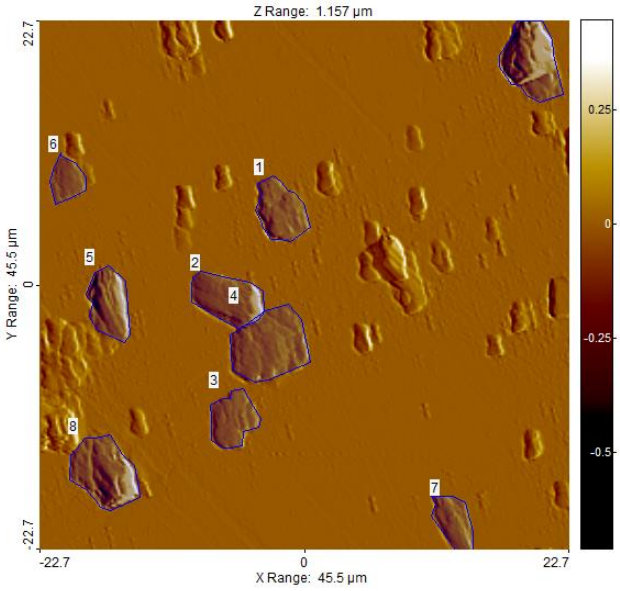
Şekil 4. 47 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -2(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş).



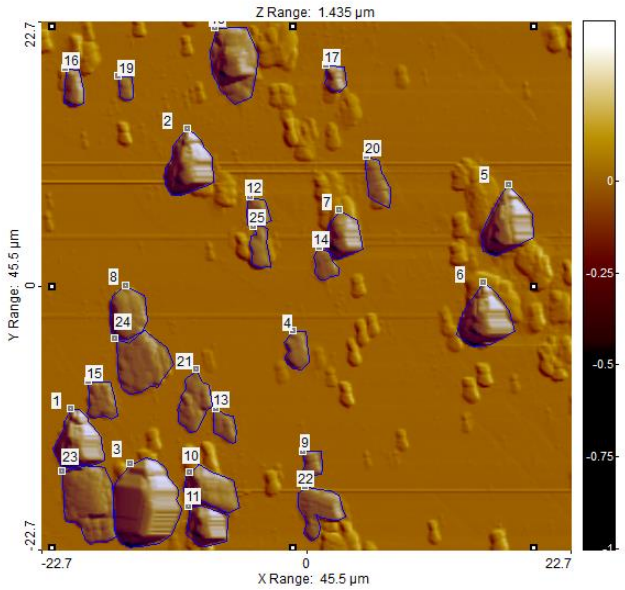
Şekil 4. 48 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -3(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş).



Şekil 4. 49 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -1(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş).



Şekil 4. 50 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -2(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş).



Şekil 4. 51 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü -3(SPIP programı kullanılarak netleştirilmiş).

SPIP programı kullanılarak yaklaşık 75 adet tane ölçeklendirilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. Program yardımıyla hesaplanan ortalama değerler aşağıda tabloda verilmiştir.

Çizelge 4. 22 Seçilen talk numuneleri (G ve K) için AFM görüntüleri üzerinden SPIP programı yardımıyla hesaplanan değerler.

Numune	**Geleneksel**	**Karıştırmalı**
tane sayısı	31	44
	ort.	ort.
Alan (nm^2)	17122041,34	12344314,85
Yüzey alanı (nm^2)	18511081,04	14477329,15
Çap (nm)	4481,547407	3752,018638
x uzantısı (nm)	4676,207461	3558,36168
y uzantısı (nm)	5121,266675	4516,391906
z min (nm)	-327,321011	-404,936519
z maks (nm)	225,5333876	268,2058369
z ort. (nm)	933	851
z hacim (nm^3)	797808341,8	722431633,7
R (uk/kk)	1,418114323	1,417260386
Yuvarlaklık	0,595566871	0,635048909

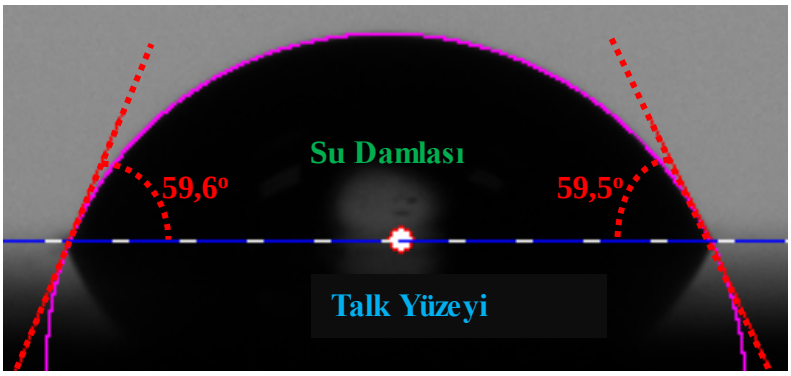
Çizelgede en, boy, yükseklik, alan ve hacim hesabı yapılan taneler AFM numune hazırlama mantığı gereği şlam boyutundadır. Bu nedenle SEM görüntüleri üzerinde hesaplanan özellikle R ve yükseklik (z) değerleri ile AFM yardımı ile hesaplanan değerler

farklılık göstermektedir. AFM ile hesaplanan değerler daha düşüktür.

4.4.5 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

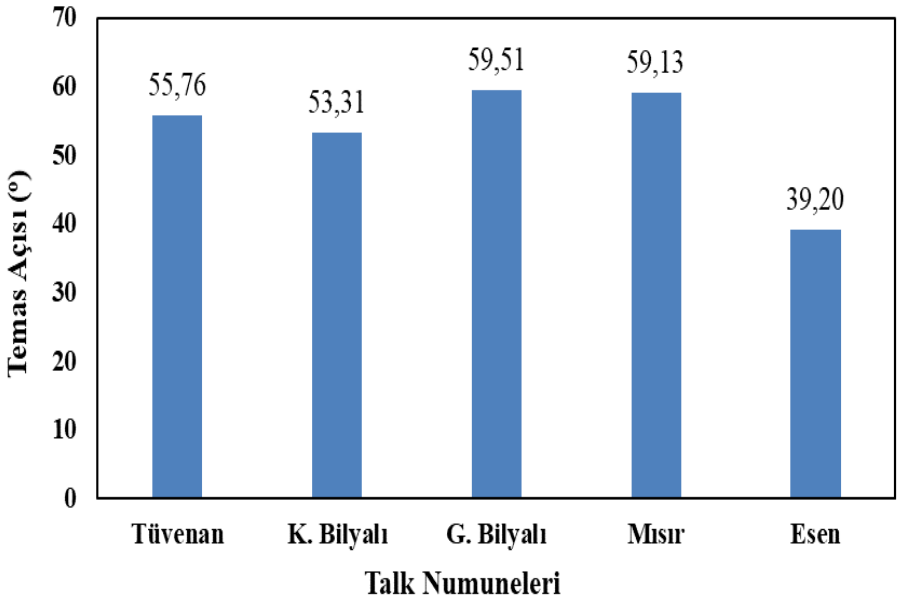
Öğütme sonrasında en düşük ortalama tane boyutuna (d_{50}) göre ideal kabul edilen G ve K talk numunelerinin temas açıları bölüm 3.2.11.'de detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları tüvenan ve diğer ticari talk numunelerinin temas açıları ile kıyaslanarak öğütme sonrası meydana gelen değişimler yorumlanmıştır.

Şekil 4.52'de talk yüzeyinde elde edilen temas açısı görülmektedir.



Şekil 4. 52 Talk yüzeyinde elde edilen temas açısı.

Şekil 4.53'de talk numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları görülmektedir. Sonuçlardan görüleceği üzere, tüvenan talk (TT) numunesinin temas açısı değeri yaklaşık 56° olarak bulunmuştur. Karıştırmalı bilyeli değirmen ürünü talkın (K) temas açısı düşerken geleneksel bilyeli değirmen ile öğütülen talk numunesinin (G) temas açısı artarak yaklaşık 60° bulunmuştur. Ticari talk numunesi olan Mısır talkının (MT) da temas açısı ölçülmüş ve değeri yaklaşık 60° olarak bulunmuştur. Bir diğer ticari talk numunesi olan Esen talkın (ET) temas açısı en düşük çıkmıştır. Çin talkının (ÇT) temas açısı ise ölçülememiştir.



Şekil 4. 53 Talk numunelerin temas açısı değerleri.

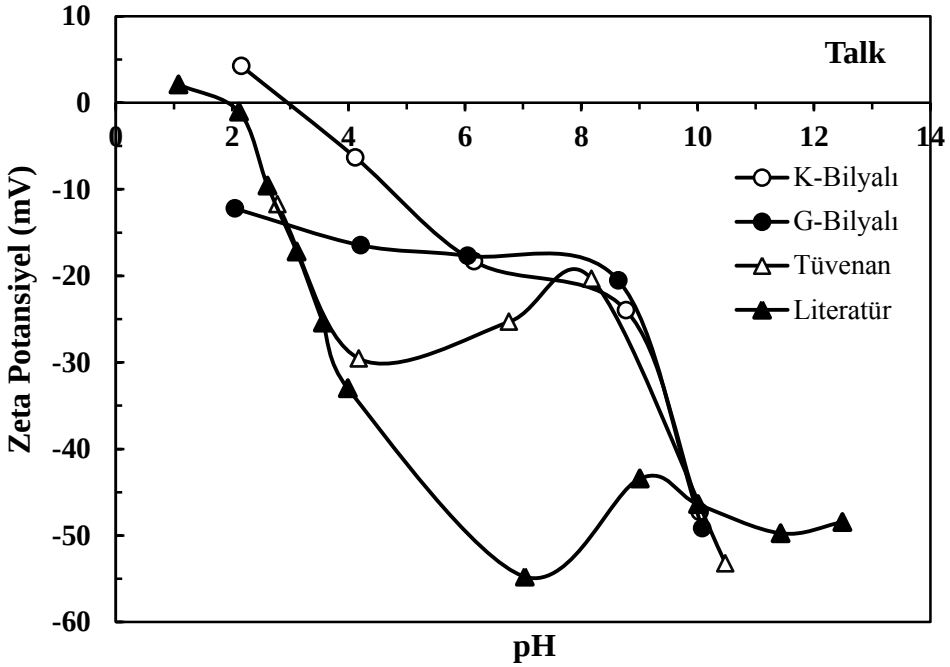
Bilindiği üzere talk mineralinin düzlem/tabaka yüzeyleri hidrofob davranış gösterirken kenar yüzeyleri hidrofildir. Tüvenan talk (TT) numunesinde ölçülen 56^{o} temas açısı yapının kısmen hidrofob olduğunu göstermektedir. Ancak, karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda temas açısı düşmekte yani hidrofobluk azalmaktadır. Bir başka deyişle öğütme sonucunda hidrofob olan düzlem/tabaka yüzeyler kırılmakta ve/veya küçülmekte ve hidrofil olan yeni kenar yüzeyler açığa çıkmaktadır. Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme sonrasında temas açısı bir miktar artmakta yani hidrofobluk artmaktadır. Öğütme sonucunda düzlem/tabakalı yüzeylerin fazla kırınıma uğramadığı hatta sayıca arttığı söylenebilir (Arsoy 2014, Yıldırım 2001).

Ticari talk numuneleri temas açısı ölçümlerinde; Mısır talkının (MT) temas açısı sorunsuz bir şekilde ölçülmüş, Esen talk (ET) ürününde damla kısa bir süre sonra dağılmasına rağmen ölçüm yapılabilmiş ancak Çin talkında (ÇT) damla çok hızlı bir şekilde dağıldığı için temas açısı ölçülememiştir.

4.4.6 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Hatırlanacağı üzere önceki çalışmalarda tüvenan Sivas talkı (TT), farklı öğütme mekanizmalarına sahip 2 farklı değirmende ayrı ayrı öğütme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen talk numuneleri boya üretiminde kullanılarak boyanın örtücük değeri üzerindeki

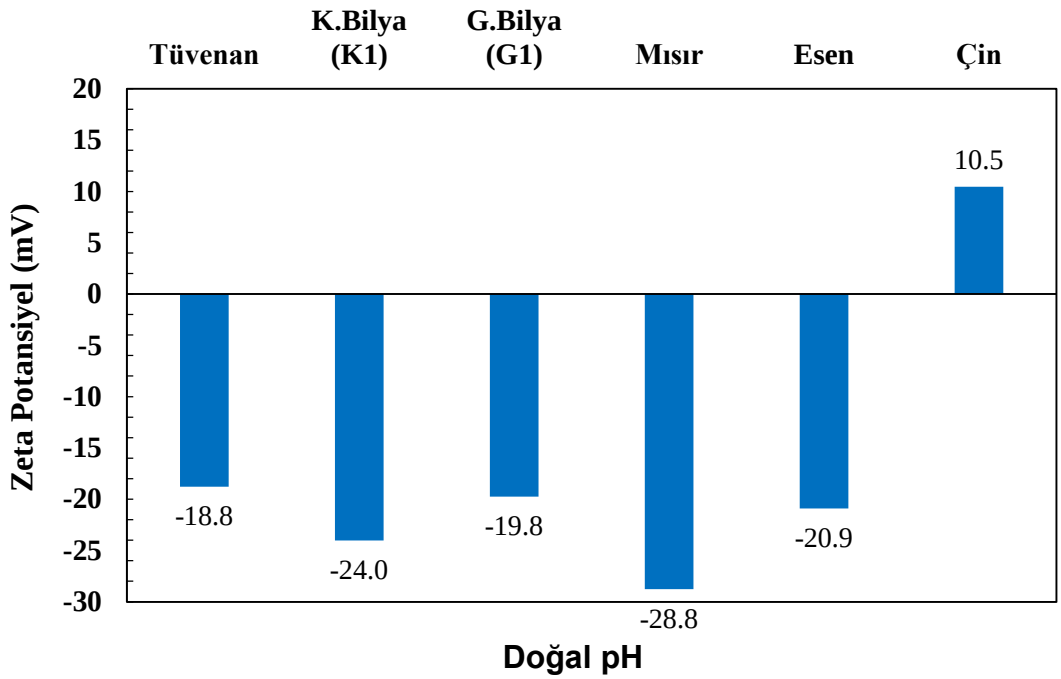
etkisi yorumlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda boyada kullanılan talkın ortalama tane boyutu (d_{50}) ile boyanın örtücülüğü arasında direkt bir ilişki kurulamamıştır. Bu sebepledir ki, boyanın örtücülüğünde meydana gelen değişimi anlayabilmek adına gerek tüvenan gerekse öğütülmüş talk numunelerinin yüzey özellikleri incelenmiş ve ticari talk numunelerinin yüzey özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda bahsi geçen talk numunelerinin zeta potansiyel ölçümleri bölüm 3.2.1.12.'de detaylı anlatıldığı üzere gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 54 Talk numunelerinin zeta potansiyel pH profili.

Şekil 4.54'de görüldüğü üzere tüvenan talk numunesi (TT) ve geleneksel bilyeli değirmen ile öğütülmüş talk numuneleri (G) aynı zeta potansiyel davranışı gösterip ölçüm şartları içerisinde sıfır yük noktası (zpc) vermez ve tüm pH değerlerinde negatif zeta potansiyel sahip iken karıştırmalı değirmen ile öğütülmüş talk numunesi (K) yaklaşık pH 3'de zpc vermiştir. Aynı zamanda Şekil 4.51'deki sonuçlar literatür ile de uyumlu olduğunu göstermiştir (Salopek vd. 1992).

Ayrıca ticari numunelerin de doğal pH'da zeta potansiyel değerleri saptanmıştır. Şekil 4.55'de görüleceği üzere, tüm talk numuneleri negatif zeta potansiyel göstermişlerdir. Numunelerin zeta potansiyel değerleri -20 mV civarında olup sadece Mısır numunesinin zeta potansiyel değeri -29 mV olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 55 Ticari ve öğütülmüş talk numunelerin zeta potansiyel değerleri.

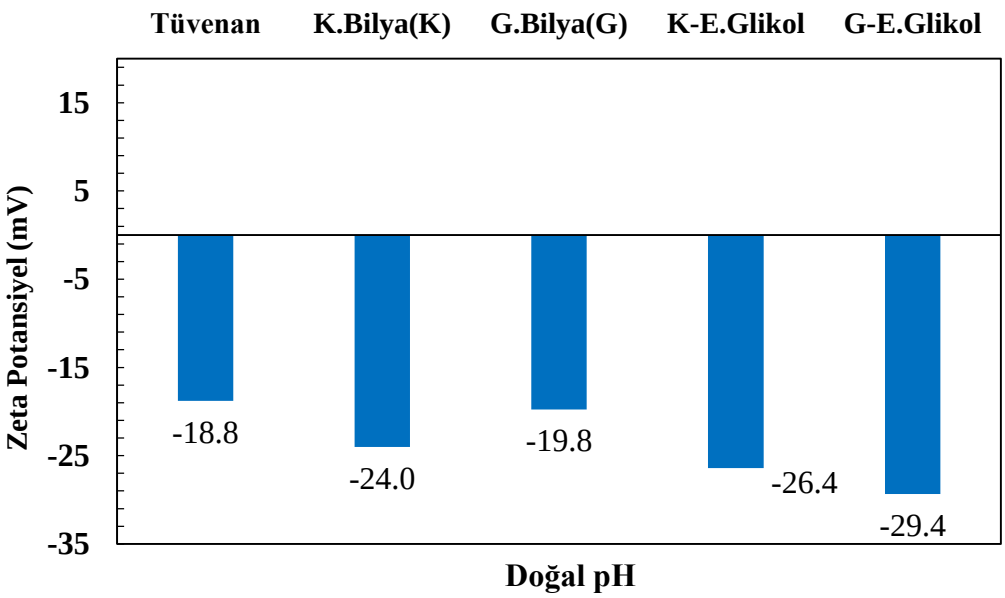
Neredeyse tüm talk numunelerinin zeta potansiyel değerleri birbirine benzer çıkarken (yaklaşık -20 mV), Mısır talkının zeta potansiyeli çok daha yüksek (-29 mV) çıkmıştır. Bu durum boya süspansiyonu içerisinde topaklaşmadan (koagüle olmadan) daha iyi disperse olmasına yardımcı olacaktır. Doğal olarak da daha iyi disperse olmuş bir mineralin daha yüksek bir örtücülük efekti vermesi beklenir. Nitekim yapılan boya deneylerinde en yüksek örtücülük değeri Mısır talkı ile elde edilmiştir. Çin talkı numunesinde ise pozitif zeta potansiyel değeri okunmuştur. Kimyasal kompozisyonunda safsızlık olarak tespit edilen yüksek oranda dolomit ($MgCO_3$) zeta potansiyelin pozitif çıkmasına sebep olmuş olabilir.

4.4.6.1 Yardımcı Kimyasal (E.Glikol) Ortamında Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Hatırlanacağı üzere gerek geleneksel bilyeli değirmen ile gerekse karıştırmalı bilyeli değirmen ile elde edilen ideal öğütme parametreleri/deneyleri (100 g/t ile 5.000 g/t arasında) artan oranda etilen glikol ilavesi ile tekrarlanarak tane boyut dağılımındaki değişim gözlenmişti (Bölüm 4.2.3. ve 4.2.4.). Bu deneyler sonucunda öğütme esnasında 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile (d_{50}) tane boyutunda (özellikle geleneksel bilyeli değirmende) ciddi azalma görülmüştü.

Şekil 4.56'da tüvenan talk numunesi, ideal parametrelerde karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi, ideal parametrelerde geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş

talk numunesi ile ideal parametrelerde 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi ve ideal parametrelerde 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi zeta potansiyel değerleri verilmiştir.



Şekil 4. 56 Tüvenan ve öğütülmüş talk numunelerin zeta potansiyel değerleri.

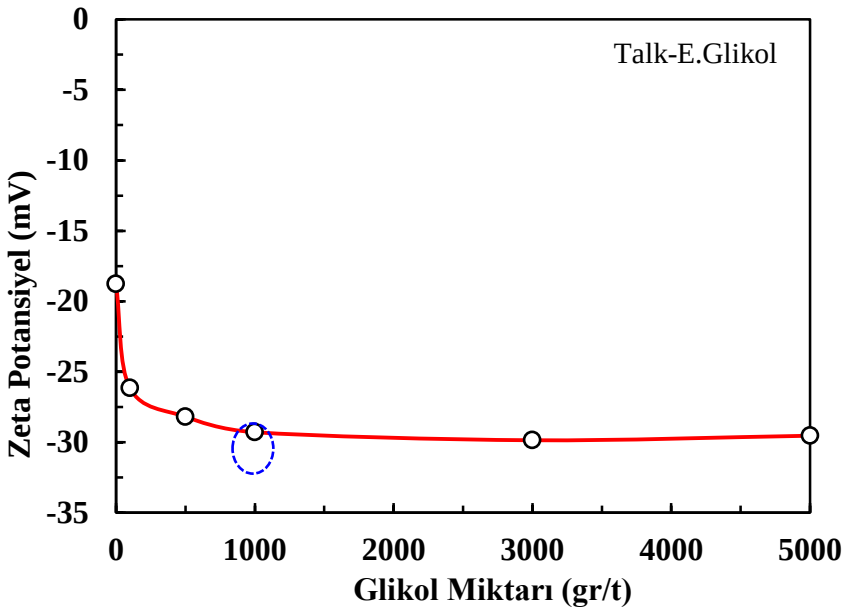
Şekil 4.56 incelendiğinde;

1. Tüvenan talk (TT) numunesinde zeta potansiyeli -18 mV iken geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütüldükten sonra (G) -20 mV ve karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütüldükten sonra (K) -24 mV olarak artmıştır.
2. Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesi (K) zeta potansiyeli -24 mV iken, yine ideal parametrelerde 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile öğütülmüş talk numunesinin (K-E.Glikol) zeta potansiyeli değerinde önemli bir değişiklik olmamıştır (-26,4 mV). Yüzey yükü değişmeyen öğütülmüş talk numunesinin tane boyut dağılımında da önemli bir değişiklik görülmemiştir.
3. Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesi (G) zeta potansiyeli -19,8 mV iken, yine ideal parametrelerde 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile öğütülmüş talk numunesinin (G-E.Glikol) zeta potansiyeli değerinde ciddi bir artış olmuştur (-29,4 mV). Yüzey yükü belirgin biçimde değişen

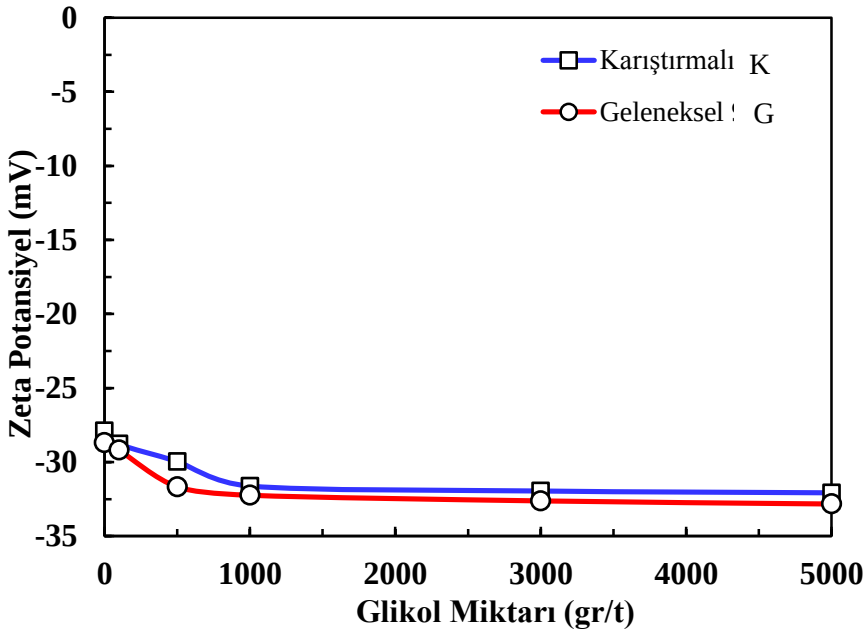
öğütülmüş talk numunesinin tane boyut dağılımı da büyük oranda değişmiştir. d_{50} ve d_{90} tane boyutu yarı yarıya küçülmüştür (Bölüm 4.2.3. ve 4.2.4.).

Tüvenan talk (TT) numunesine 100 g/t ile 5.000 g/t arasında artan oranda etilen glikol ilavesi yapılarak zeta potansiyeli ölçümü yapılmış. Şekil 4.53 ve 4.54'deki sonuçlardan görüldüğü üzere etilen glikol miktarının artmasıyla birlikte talk numunesinin zeta potansiyel değerleri de daha negatif olmaktadır. Bu artış 1.000 g/t etilen glikol miktarına kadar devam etmiş ve bu değerden sonra etilen glikol ilavesi talk numunesinin zeta potansiyel değeri sabitlenmiştir. Bir başka deyişle yüzey yükünün artık değişmediği görülmüştür.

Benzer şekilde ideal öğütme parametrelerinde elde edilen G ve K talk numunelerine de artan oranda etilen glikol ilavesi yapılarak zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır (Şekil 4.56). Tüvenan talk numunesine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar da talk numunesin öğütülmesinde ideal etilen glikol miktarının 1000 g/t olduğunu açıkça ortaya koymuştur.



Şekil 4. 57 Tüvenan talk numunesinde etilen glikol ilavesi ile zeta potansiyeli değişimi.



Şekil 4. 58 Farklı değirmenlerde öğütülmüş talk numunelerinin artan etilen glikol varlığında zeta potansiyeli değişimi.

Sonuçları genel olarak değerlendirdiğimizde;

1. Öğütülmüş tüm talk numunelerinin zeta potansiyeli -20 mV ve üzerinde çıkmaktadır.

2. Geleneksel bilyeli değirmen numuneleri ile karıştırmalı bilyeli değirmen numuneleri zeta potansiyeli değerleri arasında belirgin bir fark yoktur.

3. Etilen glikol ile muamele edildiğinde hem tüvenan numunede, hem de (geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende) öğütülmüş numunelerin zeta potansiyeli değerini yaklaşık -10 mV daha artırmaktadır. Başka bir deyişle etilen glikol adsorpsiyonu talk tanelerini sıfır yük noktasından daha da uzaklaştırarak dispersiyon görevini başarıyla yapmaktadır.

NOT: 1.000 g/t etilen glikol miktarı maksimumdur. Bu miktarın üzerinde zeta potansiyeli değişmemektedir.

4. Tane boyutu açısından irdelediğimizde;

a) Geleneksel bilyeli değirmende etilen glikol kullanımı ile d_{50} ve d_{90} tane boyutu yarı yarıya küçülmüştür (d_{50}=14 mikrondan 9 mikrona düşmüştür).

b) Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen talk numunesinin tane boyut

dağılımında ise önemli bir değişiklik görülmemiştir (d_{50}=9 mikron iken yine 9-10 mikron bulunmuştur).

Bu durumda;

a) Mekanik bir karıştırma, vs. kuvveti olmayan geleneksel bilyeli değirmende etilen glikol dispersan görevi yaparak tanelerin topaklanmadan daha iyi öğütülmesini sağlamış ve tane boyutlarının (d_{50} ve d_{90}) düşmesine sebep olmuştur.

b) Karıştırmalı bilyeli değirmende ise mekanik karıştırma kuvveti topaklanmakta olan talk tanelerini zaten yeterince birbirinden ayırdığı için etilen glikolun dispersan olarak katkısının tane boyutu (d_{50}) üzerinde ilave/önemli bir etkisi olmamıştır.

Örtücülük açısından irdelendiğinde (Çizelge 4.19);

a) Geleneksel bilyeli değirmende öğütülen talk tanelerinin etilen glikol adsorpsiyonu ile hem yüzey yükleri (zeta pot.) artmakta buna bağlı olarak boya süspansiyonu içerisinde daha iyi disperse olarak boyanın örtücülüğüne olumlu katkı sağlamaktadır.

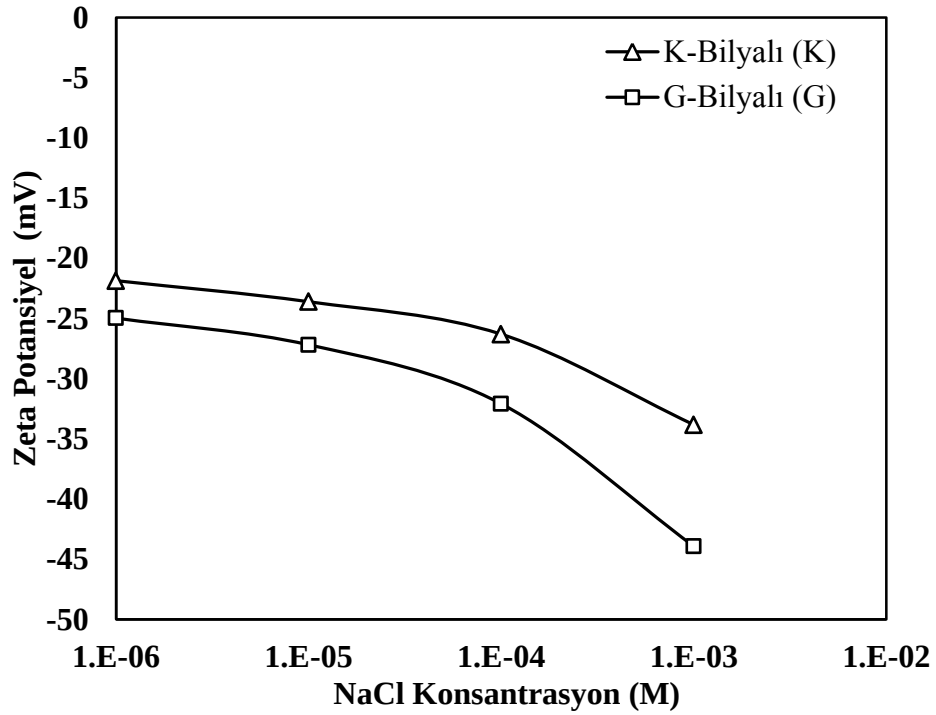
b) Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen talk tanelerinin etilen glikol adsorpsiyonu ile yüzey yüklerinde (zeta pot.) önemli bir değişiklik olmamakta ve buna mukabil boyanın örtücülüğüne de herhangi bir katkı sağlamamaktadır.

Çizelge 4. 23 Talk numunelerinde d_{50} tane boyutu- temas açısı-zeta potansiyeli-örtücülük ilişkisi.

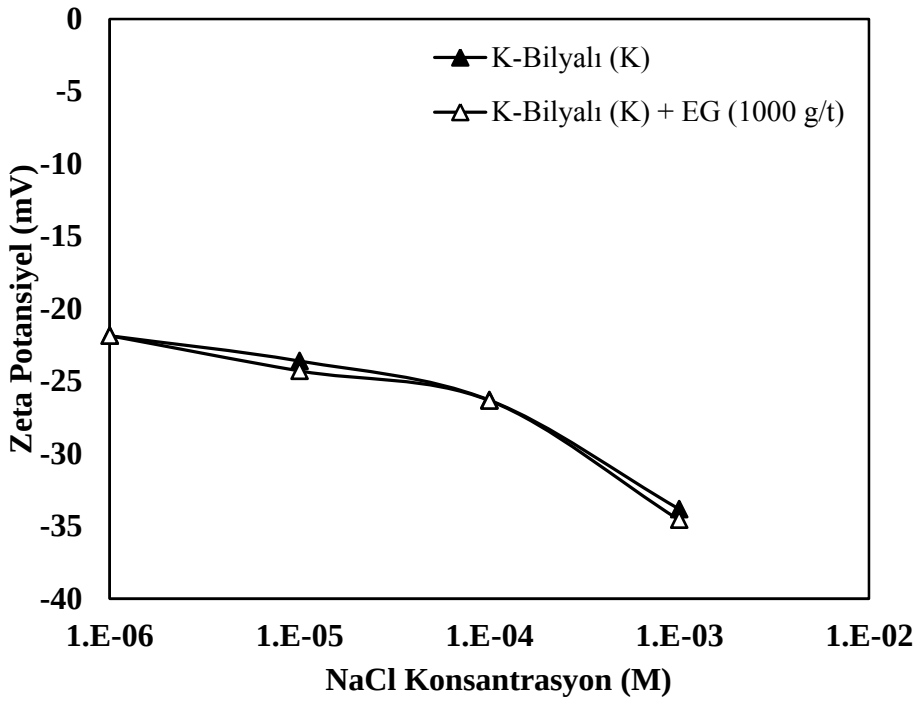
Numune	d_{50} (µm)	Temas Açısı (^{o})	Zeta pot. (mV) doğal pH	Örtücülük (%)
Tüvenan (TT)		54,01	-18,8	
G. Bilyeli (G)	14	64,05	-19,8	89,44
K. Bilyeli (K)	9	47,18	-24	83,19
G.Bilyeli (G)- %1 E. Glikol	9		-29,4	94,15
K. Bilyeli (K)- %1 E. Glikol	13		-26,4	82,9
Mısır Talkı (MT)	11,89	62,54	-28,8	94,58
Esen Talk (ET)	7,52	34,4	-20,9	92,49
Çin Talkı (ÇT)	13,2	Ölçülemedi	10,5	90,17

4.4.6.2 Tuz (NaCI) Ortamında Zeta Potansiyeli Ölçümleri

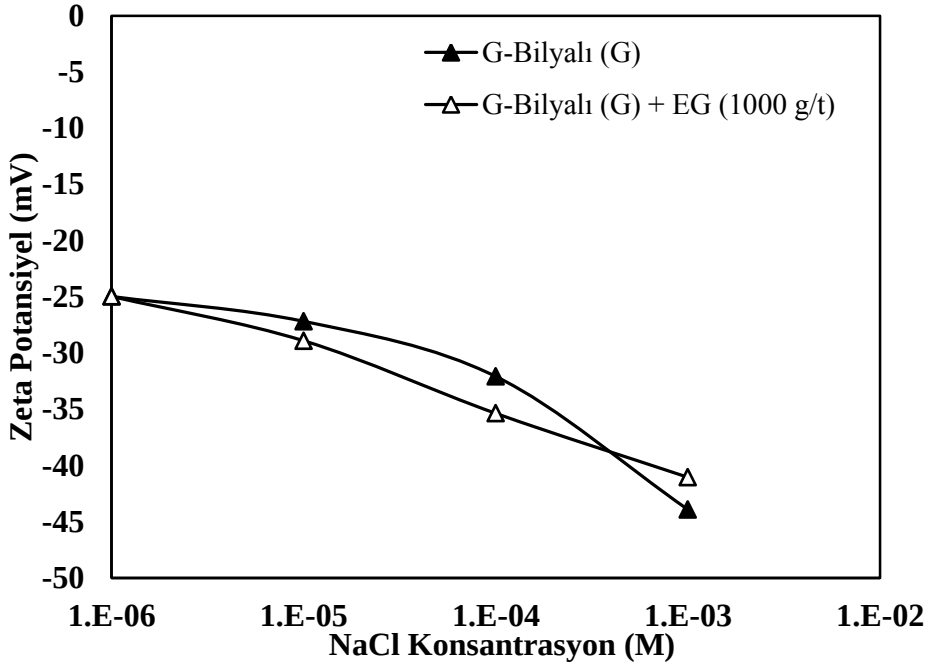
Elektriksel çift tabakada meydana gelen değişimleri tespit edebilmek adına artan tuz konsantrasyonunda zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Etilen glikol olmaksızın yapılan ölçümlerde, muhtemelen, NaCl konsantrasyonunun artması ile (10^{-5} M'dan 10^{-3} M'a) talkın zetasının artması (ki burada Na^{+} potansiyel tayin eden iyon (pdi) olmasa bile iyon konsantrasyonun artması ile elektriksel çift tabakanın bastırılmasından dolayı talkın zetasının düşmesi beklenir idi) talk yüzeyindeki yer değiştirebilen (exchangeable) iyonlar (ki bunlar Mg^{+2} olabilir) ile Na^{+} iyonunun yer değiştirmesinden dolayı talk yüzeyine yük kaybı olduğundan talkın yüzey yükünde düşme olmuştur. Yani yüzeyden yaklaşık -10 mV' luk bir düşme olduğu görülüyor. Ama NaCl konsantrasyonun artması ile birlikte iyon değişimi bitip, sistem iyon adsorpsiyona geçerse, talkın yüzey yükü eksiden artıya doğru yönelecektir. Mesela 10^{-1}, ya da 1 M NaCl gibi değerlerde zeta ölçümü yapılırsa talkın yükü 0'a yakın değerlere gelecektir ki bu yüksek tuz konsantrasyonlarında ölçüm yapmak da zordur.



Şekil 4. 59 Tane boyutuna (d_{50}) göre ideal parametrelerde öğütülmüş talk numuneleri (G ve K) için farklı konsantrasyonlarda NaCl varlığında zeta potansiyeli.



Şekil 4. 60 Seçilen karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için farklı konsantrasyonlarda NaCl varlığı ve E.Glikol ortamında zeta potansiyel değerleri.



Şekil 4. 61 Seçilen geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için farklı konsantrasyonlarda NaCl varlığı ve E.Glikol ortamında zeta potansiyel değerleri.

Sonuçlardan da görüleceği üzere talkın etilen glikol varlığında NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak zeta ölçümleri sonuçları arasında pek fark yoktur.

4.4.6.3 Talkın Düzlem Yüzey ve Kenar Yüzey Zeta Potansiyeli Hesapları

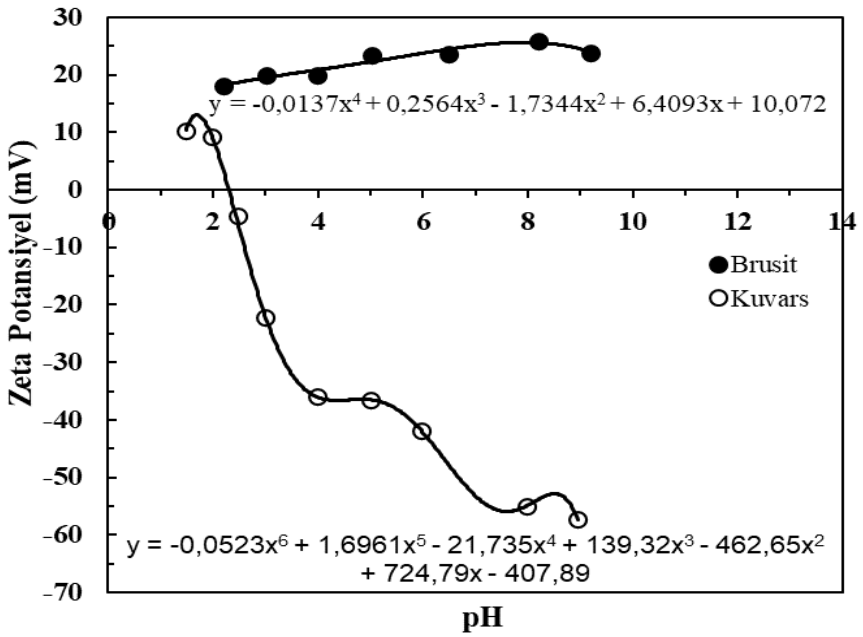
Talk mineralinin yüzey potansiyeli hesaplanırken altta ve üstte bulunan silis (kuvars) tabakaları ile bu iki tabakanın arasında bulunan brusit ($Mg(OH)_2$) tabakası ayrı ayrı ele alınmalıdır (Bölüm 2.1.1.). Brusit her pH aralığında pozitif yüzey potansiyeline sahip iken kuvars pH=3'e kadar pozitif, pH=3 ve sonrasında ise negatif yüzey yükü/potansiyeline sahiptir. Dolayısı ile düzlem yüzeylerde farklı, kenar yüzeylerde farklı zeta potansiyeli değerleri elde edilmektedir. Başka bir deyişle, talkın düzlem yüzeyleri kuvars gibi hareket ederken kenar yüzeyler brusit gibi davranmaktadır. Talkın zeta potansiyeli ya da toplam yüzey enerjisi belirlenirken ise düzlem yüzey ve kenar yüzey oranı belirleyici olmaktadır. *Talk mineralinin toplam yüzey yükü silis ve brusit yüzey yüklerinin toplamına eşittir*. Bu nedenle hangi yüzeyin (silis veya brusit) alanı daha geniş ve dolayısı ile yüzey yükü daha büyük ise talkın toplam yüzey potansiyelini de o yüzeyin potansiyeli belirleyecektir. Genelde düzlem yüzeylerin yüzey yükü daha baskındır ve talk zeta potansiyeli eğrisi kuvars eğrisine benzer bir davranış gösterir.

Talkın yüzeylerini oluşturan kuvars ve brusit mineralleri için literatürde pH'a bağlı olarak bilinen zeta potansiyeli değerleri Çizelge 4.24'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere kuvars zeta potansiyeli değerleri pozitif başlamış, pH arttıkça sıfır yük noktası (zpc) vererek hızla negatif değerlere doğru gitmiştir. Brusit zeta potansiyeli değerleri ise fazla artış göstermeden ve sıfır yük noktası (zpc) vermeden hep pozitif değerler okunmuştur. Literatürde pH=9'a kadar sağlıklı zeta potansiyeli değerleri bulunabilmiştir. Ultrabazik pH'larda ortamdaki yüksek iyon konsantrasyonu sebebiyle sağlıklı ölçüm yapılamayacağı öngörülmektedir. Deneylerde kullanılan boya süspansiyonları için pH 8-9 aralığındadır.

Çizelge 4. 24 Kuvars ve Brusit için literatürde bulunan zeta potansiyeli değerleri (mV).

Literatür			
Kuvars		**Brusit**	
pH	**Zeta**	**pH**	**Zeta**
1,48	10,37	2,19	18,13
1,97	9,19	3,01	19,86
2,46	-4,59	3,98	19,86
2,98	-22,22	5,03	23,51
4,00	-35,85	6,49	23,68
5,00	-36,59	8,21	25,94
5,98	-41,93	9,2	23,85
7,98	-54,96	11,03	21,77
8,95	-57,33		

Deneysel verilerin ampirik modellerle ifade edilmesi ve istenilen verilerin de geri hesapla elde edilmesi yaygın bir yöntemdir. Bu bağlamda, Çizelge 4.23'de ifade edilen ve Şekil 4.58'de gösterilen deneysel verilerin excell programı kullanılarak 6. dereceden bir denklem r^2 = 0,99 olacak şekilde seçildikten sonra geri hesapla bulunan teorik değerler her bir pH için Çizelge 4.25'de yer almaktadır. Şekil 4.63'de görsel hale getirilmiştir.



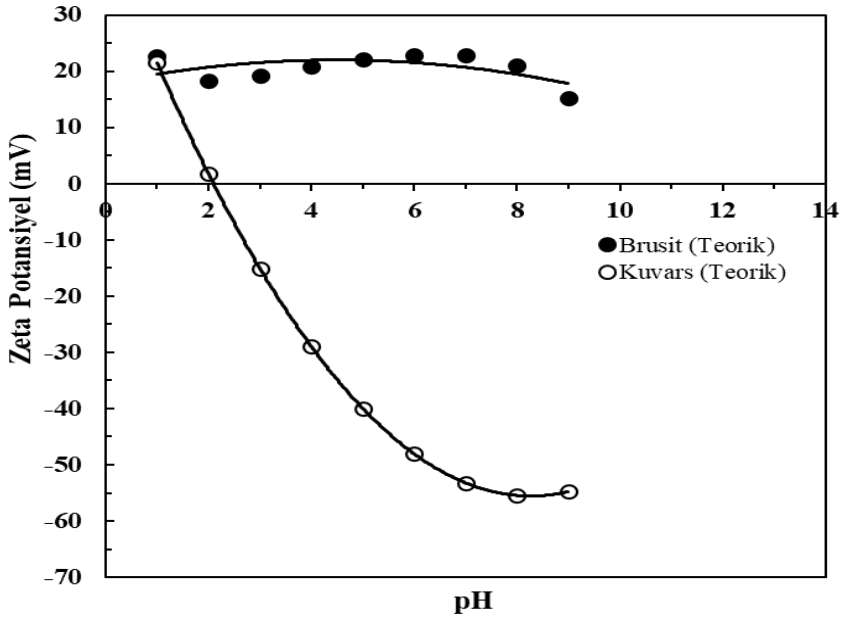
Şekil 4. 62 Kuvars ve Brusit için exponansiyel zeta potansiyeli eğrisi.

Kuvars ➔ $y = 1{,}4597x^2 - 24{,}14x + 44{,}253$

Brusit ➔ $y = -0{,}2294x^2 + 3{,}5393x + 10{,}969$ (4.4)

Çizelge 4. 25 Kuvars ve Brusit için pH'a bağlı zeta potansiyeli değerleri (mV).

	Teorik	
	Kuvars	**Brusit**
pH	**Zeta**	**Zeta**
1	21,57	22,63
2	1,81	18,24
3	-15,03	19,29
4	-28,95	20,92
5	-39,95	22,07
6	-48,04	22,84
7	-53,20	22,93
8	-55,45	20,99
9	-54,77	15,14



Şekil 4. 63 Kuvars ve Brusit için teorik zeta potansiyeli eğrisi.

Zeta potansiyeli eğrileri incelendiğinde deneylerde kullanılan tüvenan talk numunesi zeta potansiyel eğrisinin literatürdeki talk minerali zeta potansiyel eğrisi ile uyum/benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ancak öğütme sonrasında elde edilen talk numuneleri (G-Bilyeli-G ve K-Bilyeli-K) için zeta potansiyel eğrileri özellikle pH=3'den sonra farklı davranışlar sergilemektedir. *Bu da yüzey potansiyelini belirleyen silis ve brusit yüzey alanlarında öğütme sonrasında gözle görülür değişiklikler olduğu ve bunun neticesinde toplam potansiyelin değiştiği anlamına gelmektedir*. Literatürde zeta potansiyeli eğrisi pH=3'ten sonra daha da aşağıya

(negatif değerlere) doğru giderken öğütülmüş numunelerde (G-Bilyeli-G ve K-Bilyeli-K) zeta potansiyeli pH=9'a kadar aşağı yönlü gitmek yerine negatif ama yatay bir seyir izlemiştir. *Bu durum öğütme sonrasında kenar yüzey (brusit) alanlarının ve dolayısı ile pozitif yüzey yükünün artarak toplam yüzey yükünün daha fazla negatife gitmesini önlediği şeklinde kabaca izah edilebilir.* Mevzu taneler arası etkileşim ve etkin olan kuvvetler bahsinde daha detaylı bir şekilde izah edilmeye çalışılacaktır. Öğütme sonrası elde edilen deney numunelerinin ölçülen zeta potansiyeli değerleri ile tüvenan talk numunesi (TT) ve literatürde bulunan özellikle pH=3 ve sonrasındaki zeta potansiyeli değerleri ciddi farklılıklar göstermektedir (Çizelge 4.26). Deney numunelerinin ölçülen zeta potansiyeli değerleri (Çizelge 4.27) talkın toplam yüzey yükü/potansiyeli kabul edilerek aşağıdaki eşitlik yardımı ile düzlem yüzey ve kenar yüzey oranları her bir numune için ayrı ayrı hesaplandığında karıştırmalı değirmen numunesinde düzlem yüzey oranının azalarak kenar yüzey oranının arttığı ortaya çıkmaktadır (fb=0.68 fe=0.32).

$$ZP_{talk} = fb.ZP_{kuvars} + fe.ZP_{brusit} \quad (4.5)$$

ZP = Zeta Potansiyeli

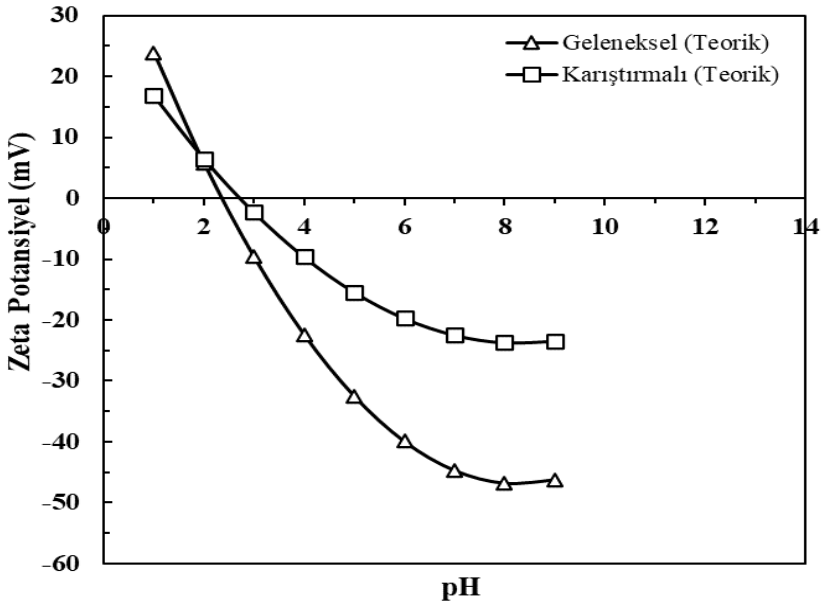
fb= basal/düzlem yüzey oranı

fe= edge/kenar yüzey oranı

Geleneksel numunesi	**fb=0.76**	**fe=0.24**
Karıştırmalı numunesi	**fb=0.68**	**fe=0.32**

Çizelge 4. 26 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin pH'a bağlı hesaplanan teorik zeta potansiyeli değerleri (mV).

			Teorik	
	Kuvars	**Brusit**	**G-Bilyeli (G)**	**K-Bilyeli (K)**
pH	**Zeta**	**Zeta**	**Zeta**	**Zeta**
1	21,57	14,28	23,92	16,87
2	1,81	17,13	5,83	6,51
3	-15,03	19,52	-9,59	-2,32
4	-28,95	21,46	-22,35	-9,64
5	-39,95	22,93	-32,45	-15,44
6	-48,04	23,95	-39,89	-19,72
7	-53,20	24,50	-44,66	-22,48
8	-55,45	24,60	-46,77	-23,73
9	-54,77	24,24	-46,21	-23,46

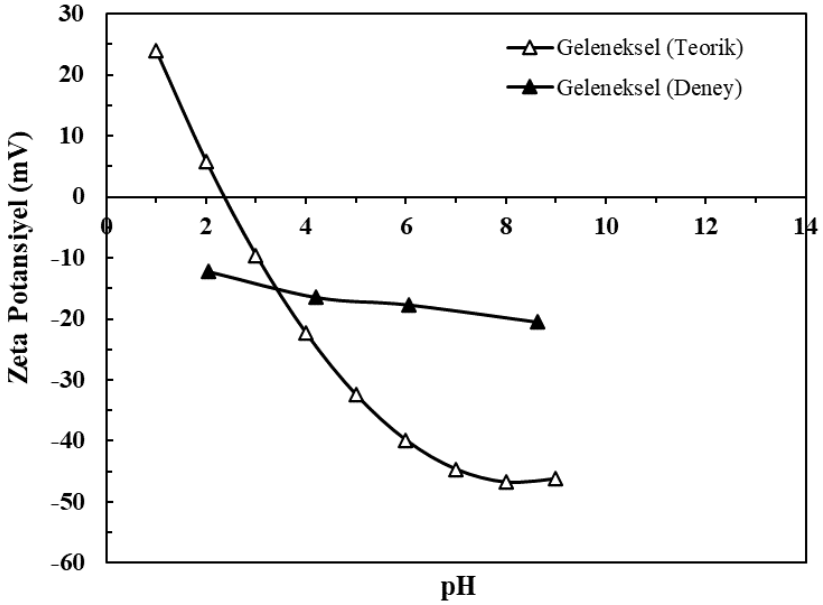


Şekil 4. 64 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin pH'a bağlı teorik zeta potansiyeli eğrileri.

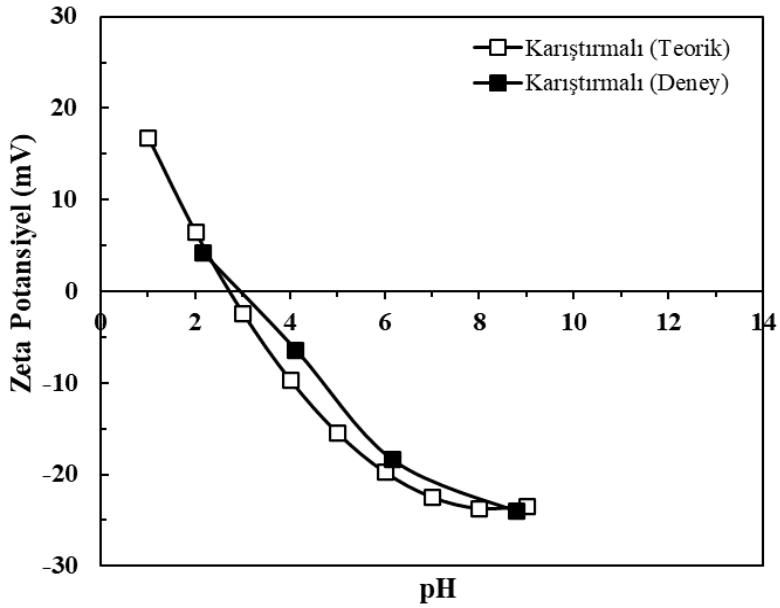
Çizelge 4. 27 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin pH'a bağlı ölçülen zeta potansiyeli değerleri (mV).

Deney Sonuçları			
Geleneksel (G)		**Karıştırmalı (K)**	
pH	**Zeta**	**pH**	**Zeta**
2,05	-12,23	2,16	4,22
4,21	-16,47	4,12	-6,33
6,05	-17,70	6,16	-18,34
8,64	-20,54	8,77	-23,98

AFM ölçümlerinde elde edilen R değerleri kullanılarak teorik yaklaşımla hesaplanan zeta potansiyeli değerleri ile deneysel zeta potansiyeli değerleri bir arada gösterilip geleneksel bilyeli değirmende öğütmenin talk üzerine etkisi ortaya konmaktadır. Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme sonucunda ölçülen zeta potansiyeli değerleri literatür ile uyumlu iken, geleneksel bilyeli değirmende öğütme sonucunda ölçülen zeta potansiyeli değerleri farklı çıkıyor (zpc vermiyor). Yanal-düzlem yüzeylerindeki değişim ve buna bağlı zeta potansiyeli değerlerindeki değişim karıştırmalı bilyeli değirmen için teorik modele uygun iken, geleneksel bilyeli değirmende zeta potansiyeline etkisi yetersiz bulunmuştur.



Şekil 4. 65 Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (G) pH'a bağlı teorik ve ölçülen zeta potansiyeli eğrileri.



Şekil 4. 66 Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (K) pH'a bağlı teorik ve ölçülen zeta potansiyeli eğrileri.

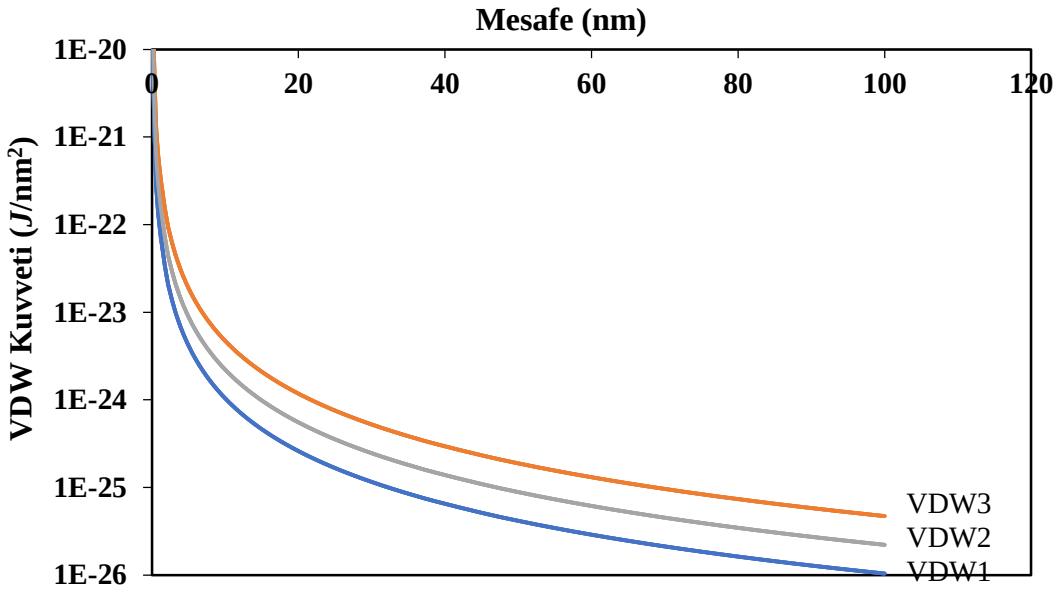
4.4.7 Hesaplanan Yüzey Enerjileri ve Taneler Arası Etkileşim Kuvvetleri

Talk numunelerinin 3 farklı sıvıda ölçülen temas açıları ve sıvıların literatürde belirtilen yüzey gerilimleri Van Oss, Chaudry and Good (OCG) eşitliğinde her bir sıvı için ayrı ayrı yazılarak talk için Lifshitz-Van der Walls (VDW) ve klasik DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) teorisine göre etkileşim enerjisi elektriksel çift tabaka kuvvetleri

(EDL) hesaplanmıştır. Bu iki kuvvetin nasıl hesaplandığı bölüm 3.2.5.5. ve 3.2.5.6'da detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4.4.7.1. Van Der Waals Çekim Kuvvetleri

Mesafeye bağlı Van der Waals kuvvetleri hesaplanmış, Şekil 4.67 ve Çizelge 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 67 Talk için hesaplanan Van der Waals kuvveti eğrileri.

VDW1 = Su içerisinde iki silika yüzey için hesaplanan Van der Waals kuvveti
VDW2 = Su içerisinde bir silika ve bir brusit yüzey için hesaplanan Van der Waals kuvveti
VDW3 = Su içerisinde iki brusit yüzey için hesaplanan Van der Waals kuvveti

Çizelge 4. 28 Talk için mesafeye göre hesaplanan Van der Waals kuvvetleri (J/nm^2).

Mesafe(nm)	VDW1	VDW2	VDW3
0,1	1,03992E-20	4,71027E-20	2,2132E-20
0,5	4,15966E-22	1,88411E-21	8,85281E-22
1	1,03992E-22	4,71027E-22	2,2132E-22
2	2,59979E-23	1,17757E-22	5,53301E-23
3	1,15546E-23	5,23363E-23	2,45911E-23
4	6,49947E-24	2,94392E-23	1,38325E-23
5	4,15966E-24	1,88411E-23	8,85281E-24
6	2,88865E-24	1,30841E-23	6,14779E-24
7	2,12228E-24	9,6128E-24	4,51674E-24
8	1,62487E-24	7,3598E-24	3,45813E-24
9	1,28385E-24	5,81515E-24	2,73235E-24
10	1,03992E-24	4,71027E-24	2,2132E-24
11	8,59434E-25	3,89279E-24	1,82909E-24
12	7,22163E-25	3,27102E-24	1,53695E-24
13	6,15334E-25	2,78714E-24	1,30959E-24
14	5,30569E-25	2,4032E-24	1,12919E-24
15	4,62184E-25	2,09345E-24	9,83646E-25
16	4,06217E-25	1,83995E-24	8,64533E-25
17	3,59832E-25	1,62985E-24	7,65814E-25
18	3,20961E-25	1,45379E-24	6,83087E-25
19	2,88065E-25	1,30478E-24	6,13076E-25
20	2,59979E-25	1,17757E-24	5,53301E-25
21	2,35808E-25	1,06809E-24	5,0186E-25
22	2,14858E-25	9,73196E-25	4,57273E-25
23	1,96581E-25	8,9041E-25	4,18375E-25
24	1,80541E-25	8,17755E-25	3,84237E-25
25	1,66386E-25	7,53643E-25	3,54113E-25
27	1,4265E-25	6,46128E-25	3,03594E-25
30	1,15546E-25	5,23363E-25	2,45911E-25
33	9,54927E-26	4,32532E-25	2,03233E-25
36	8,02404E-26	3,63447E-25	1,70772E-25
39	6,83705E-26	3,09682E-25	1,4551E-25
45	5,13538E-26	2,32606E-25	1,09294E-25
50	4,15966E-26	1,88411E-25	8,85281E-26
55	3,43774E-26	1,55711E-25	7,31637E-26
60	2,88865E-26	1,30841E-25	6,14779E-26
65	2,46134E-26	1,11486E-25	5,23835E-26
70	2,12228E-26	9,6128E-26	4,51674E-26
75	1,84874E-26	8,37381E-26	3,93458E-26
80	1,62487E-26	7,3598E-26	3,45813E-26
85	1,43933E-26	6,51941E-26	3,06326E-26
90	1,28385E-26	5,81515E-26	2,73235E-26
95	1,15226E-26	5,21914E-26	2,4523E-26
100	1,03992E-26	4,71027E-26	2,2132E-26

Hesaplanan Van der Waals değerleri tüm yüzeyler (silis-silis, silis-brusit) için negatif ve çok düşük çıkmıştır. Bu nedenle Van der Waals bağlarının çok zayıf olduğu süspansiyon içerisindeki tane etkileşimlerinde etkisinin yok denecek kadar az olacağı varsayılabilir.

4.4.7.2 EDL (Elektriksel Çift Tabaka) İtme Kuvvetleri

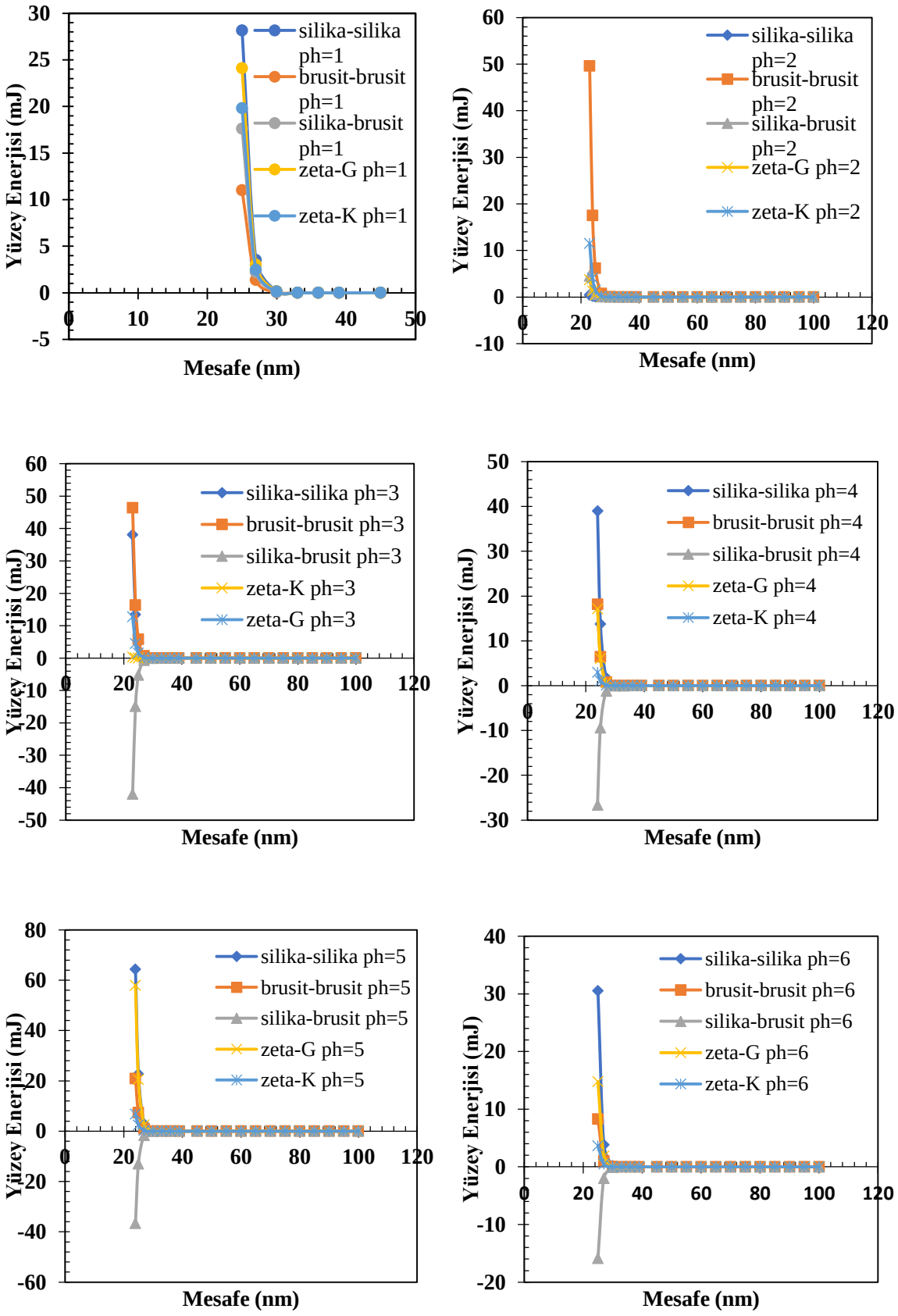
Yapılan hesaplamalar sonucunda geleneksel bilyeli değirmen ve karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen talk numuneleri için bulunan yüzey enerjisi değerleri Çizelge 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 4. 29 Geleneksel ve karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunelerinin (G ve K) hesaplanan yüzey potansiyeli değerleri (mV).

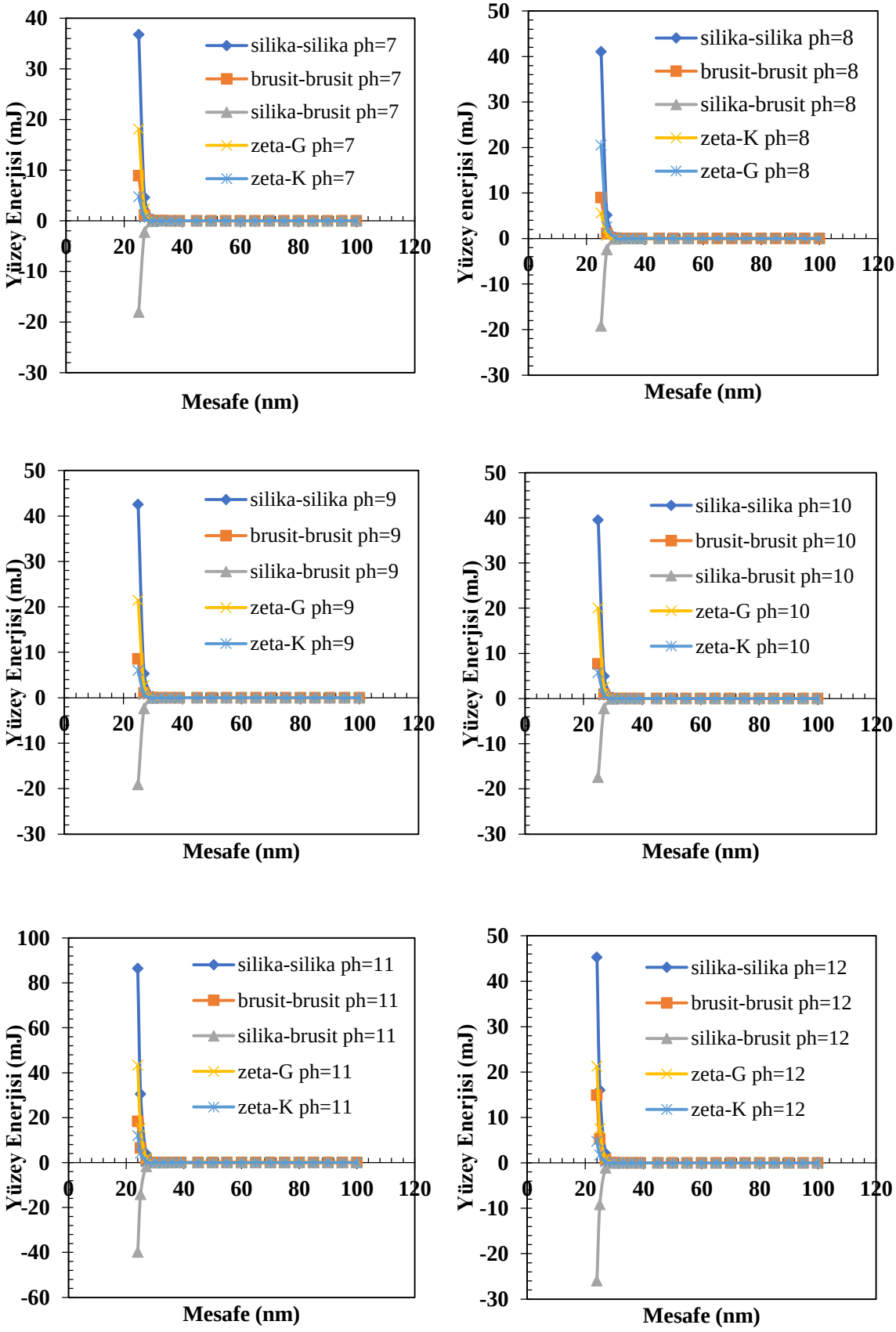
pH	zeta-silika	zeta-brusit	zeta –G	zeta-K
1	44,1819	27,6333	40,8721	37,0660
2	1,8778	20,7213	5,6465	9,9805
3	-18,1508	20,0401	-10,5127	-1,7287
4	-30,8992	21,1077	-20,4979	-8,5362
5	-39,7090	22,6159	-27,2441	-12,9093
6	-45,9911	23,9589	-32,0011	-15,9126
7	-50,4784	24,7965	-35,4235	-18,1102
8	-53,3627	24,9452	-37,7012	-19,6903
9	-54,2876	24,3447	-38,5612	-20,4757
10	-52,3356	23,0463	-37,2593	-19,9214
11	-46,0221	21,2091	-32,5759	-17,1126
12	-33,2926	19,0988	-22,8143	-10,7643

pH'a bağlı olarak yüzey potansiyelleri incelendiğinde talk mineralinin alt ve üst yüzeyini oluşturan silis tabakasının önce yüksek bir pozitif yük ile başladığını ancak pH=3 ve sonrasında yükün negatife dönerek pH arttıkça hızla daha negatife gittiği görülmektedir. Talk mineralinin kenar yüzeyini oluşturan brusit tabakasının yüzey yükü ise her pH değerinde pozitiftir.

Bu bilgiler ışığında öğütülmüş talk numunelerinin (zeta-G, zeta-K) yüzey potansiyelleri incelendiğinde silis tabakası yüzey yükünün baskın/belirleyici olduğu ve her iki numunenin yüzey yükünün pH=3 ve sonrasında negatif değerlere döndüğü görülmektedir.



Şekil 4. 68 Hesaplanan EDL kuvvetleri pH=1-6.



Şekil 4. 69 Hesaplanan EDL kuvvetleri pH=7-12.

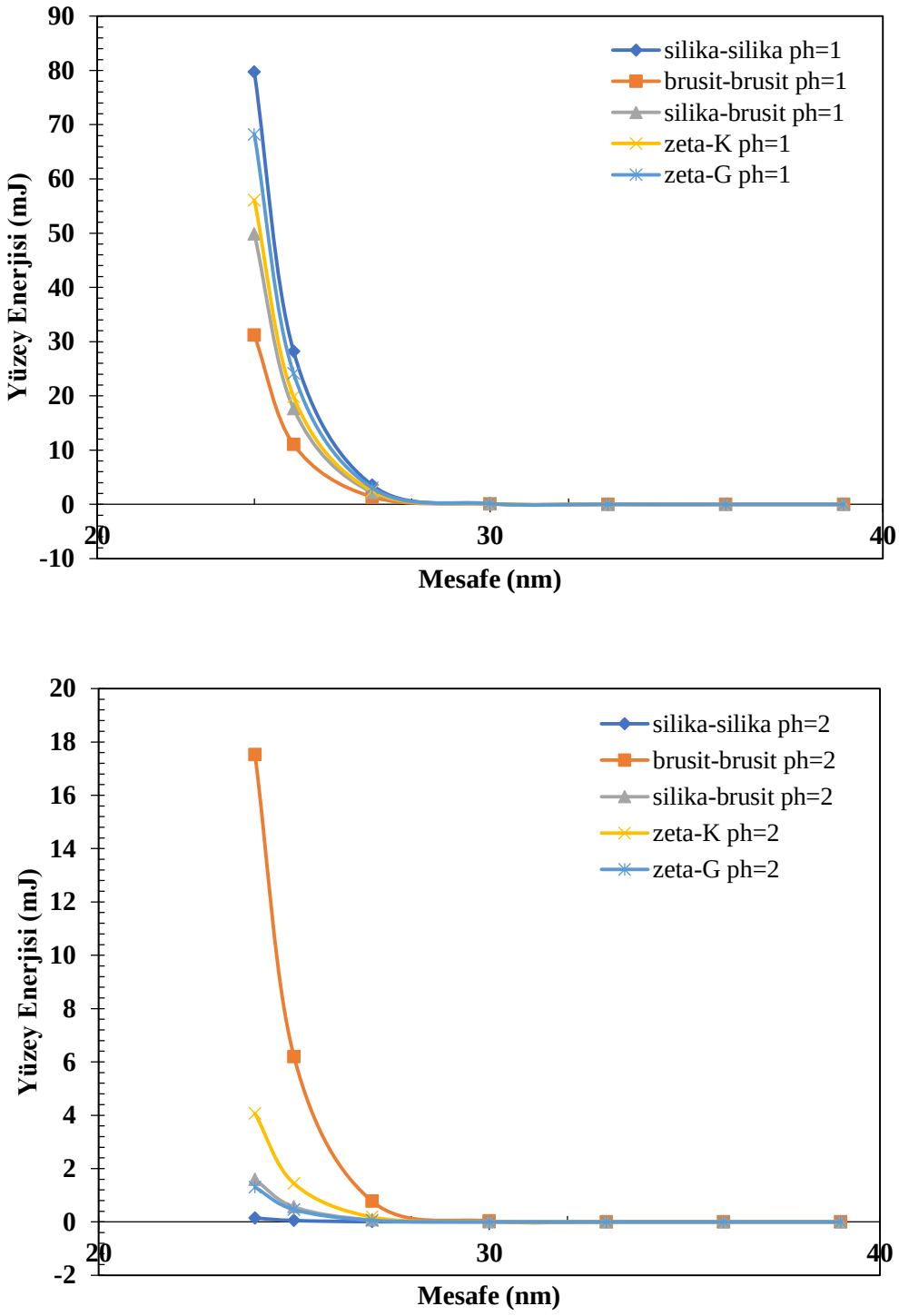
Geleneksel bilyeli değirmen numunesinde (zeta-G) ortamda çok sayıda negatif yüklü iyon bulunmasından dolayı toplam yüzey potansiyeli çok yüksek negatif değerlere (örn:-38,56 mV) ulaşmış, bir başka deyişle *taneler arasındaki etkileşim ağırlıklı olarak negatif yüklü silis/silica yüzeyleri arasında gerçekleşmiş ve silica/silis benzeri kuvvetli EDL eğrileri elde edilmiştir.*

Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesinde (zeta-K) ise toplam yüzey potansiyelinin çok fazla negatife gitmemesinden yola çıkarak *ortamda daha fazla kenar yüzeye (brusit) sahip tane olduğu ve pozitif yüklü brusit yüzeylerinin de hem negatif yüklü silis/silica yüzeyleri hem de başka bir tanenin pozitif yüklü brusit yüzeyi ile etkileşime girdiği öngörülmektedir.* Pozitif yüklü brusit yüzeyi ile negatif yüklü silica yüzeyi arasında *olası bir çekim kuvveti sebebiyle taneler arası etkileşim daha kısa mesafelerde gerçekleşmiş* ve şiddeti daha düşük EDL eğrileri elde edilmiştir.

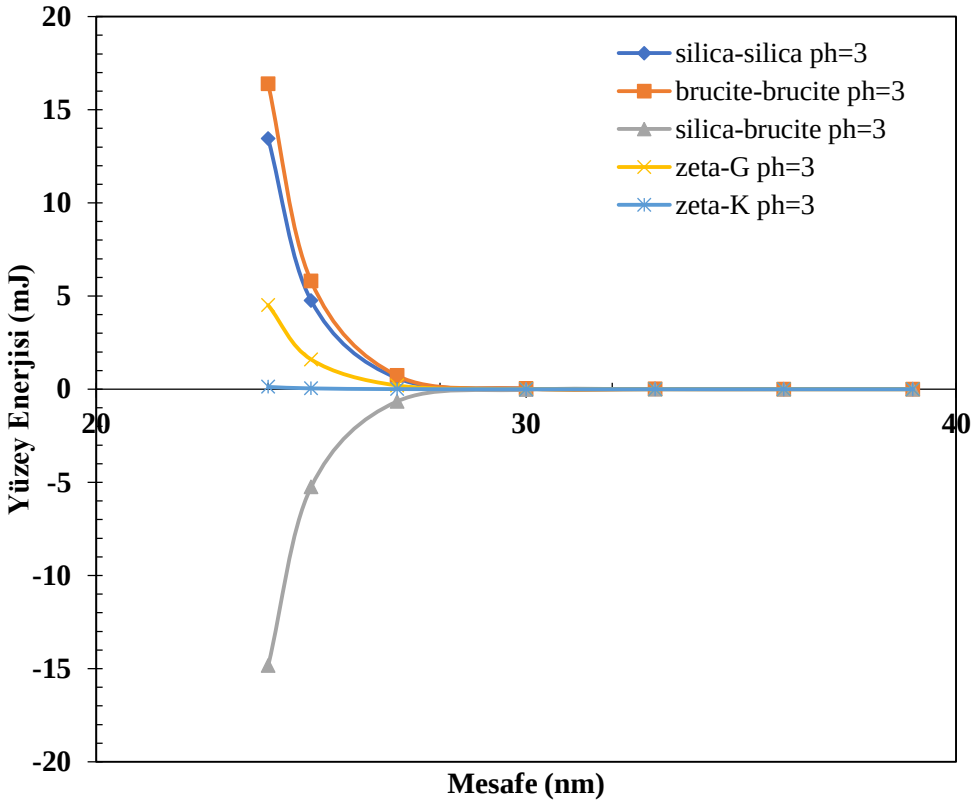
Boya gibi süspansiyonlarda taneler arasındaki çekim kuvvetinin artması topaklanma (aglomerasyon) ve ilerleyen safhalarda hızlı/kontrolsüz çökme gibi sonuçlar doğurur.

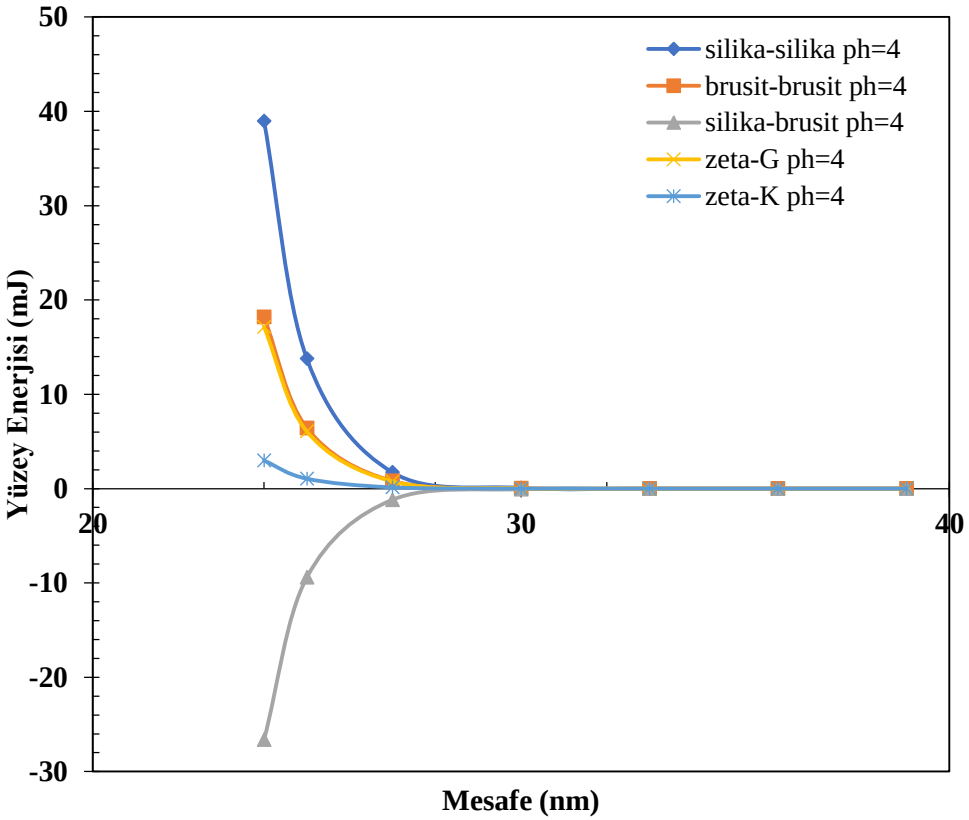
Hesaplanan Van der Waals değerleri tüm yüzeyler (silis-silis, silis-brusit) için negatif ve çok düşük çıkmıştır. Bu nedenle Van der Waals bağlarının çok zayıf olduğu süspansiyon içerisindeki tane etkileşimlerinde etkisinin yok denecek kadar az olacağı varsayılabilir. Süspansiyon içerisindeki taneler arası etkileşimi belirleyen EDL kuvvetleridir. pH'a bağlı olarak yüzey potansiyelleri incelendiğinde talk mineralinin alt ve üst yüzeyini oluşturan silis tabakasının önce yüksek bir pozitif yük ile başladığını ancak pH=3 ve sonrasında yükün negatife dönerek pH arttıkça hızla daha negatife gittiği görülmektedir. Talk mineralinin kenar yüzeyini oluşturan brusit tabakasının yüzey yükü ise her pH değerinde pozitiftir. Her ne kadar literatürde negatif yüklü hidrofob silis tabakasının (düzlem yüzey) talk mineralinde baskın olduğu ve toplam yüzey potansiyelini tayin ettiği kabul edilse de öğütme deneyleri sonucunda elde edilen numunelerin zeta potansiyelleri incelendiğinde aslında öğütme sırasında ortaya çıkan/yüzey alanı artan pozitif yüklü hidrofil brusit tabakasının (kenar yüzey) da toplam yüzey potansiyeli üzerinde yadsınamaz bir etkisi olduğu görülmüştür. Süspansiyon içerisindeki taneler arası etkileşimler ve etkin kuvvetler incelendiğinde ortamda pozitif yüklü kenar yüzey alanına sahip tane sayısı arttıkça pozitif yüklü brusit ve negatif yüklü silis arasında Van Der Waals bağlarını destekleyici biçimde

çekim kuvvetleri artmakta ve taneler birbirine yaklaşma eğilimi göstermektedir. İtme kuvvetleri zayıfladığı için EDL eğrilerinin şiddeti azalmakta ve taneler arası etkileşim daha kısa mesafelerde (20-25 nm) gerçekleşmektedir.

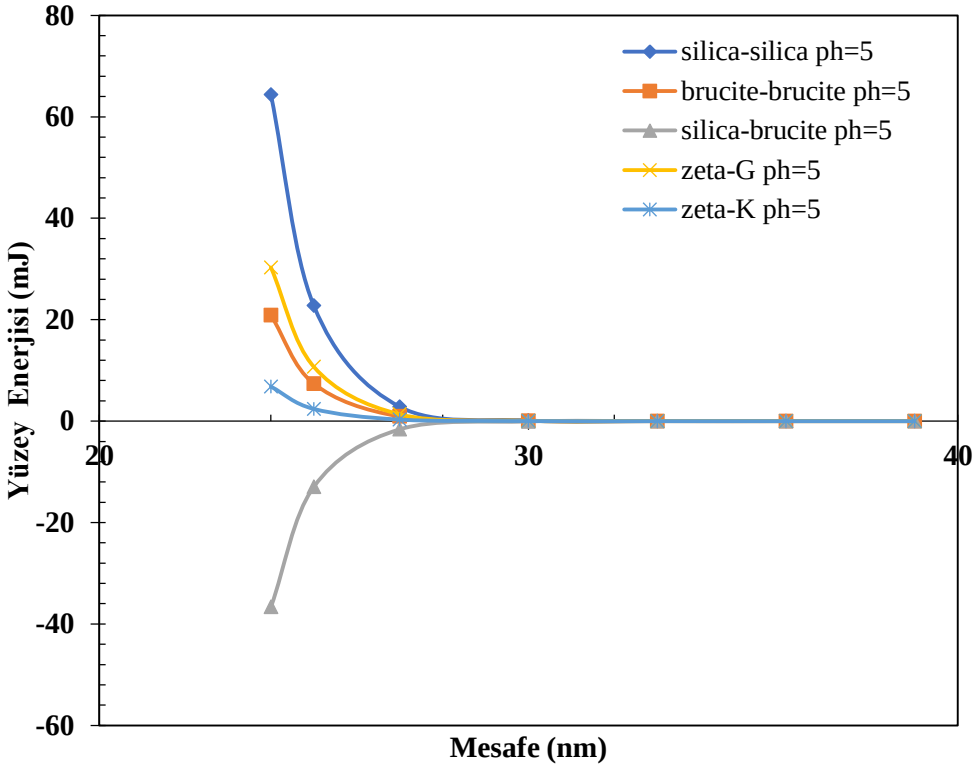


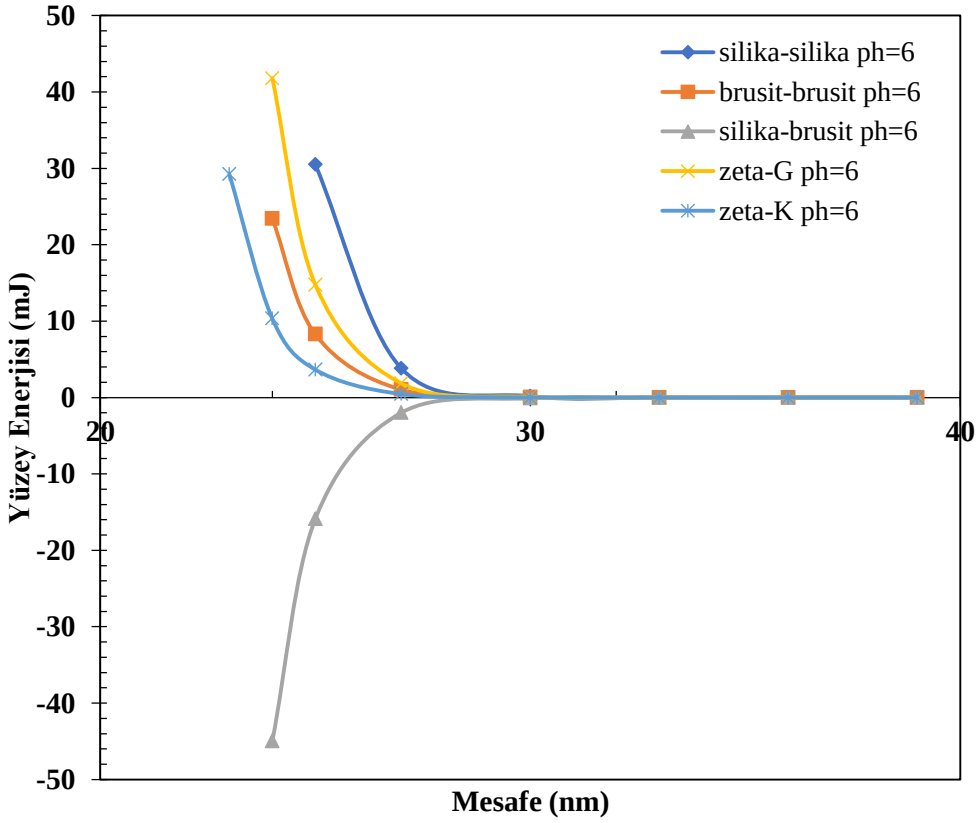
Şekil 4. 70 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=1-2.



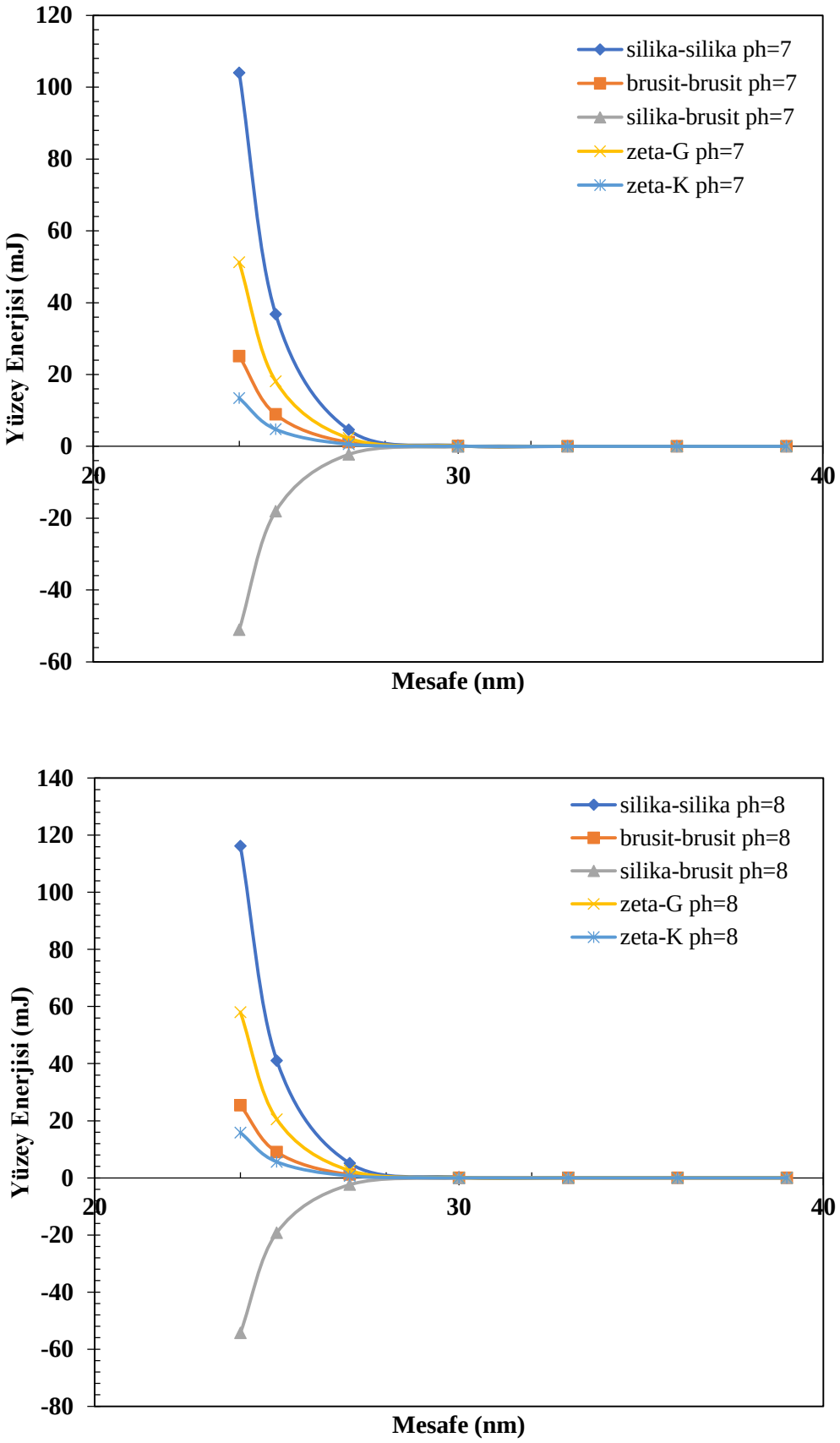


Şekil 4. 71 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=3-4.

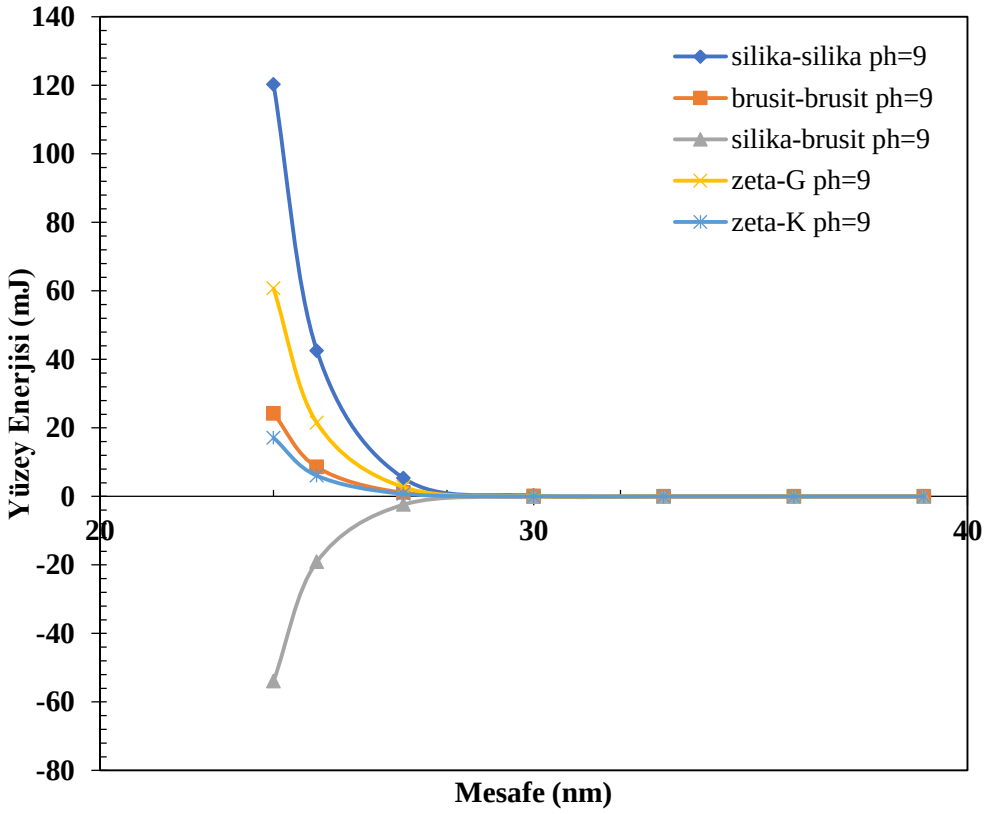


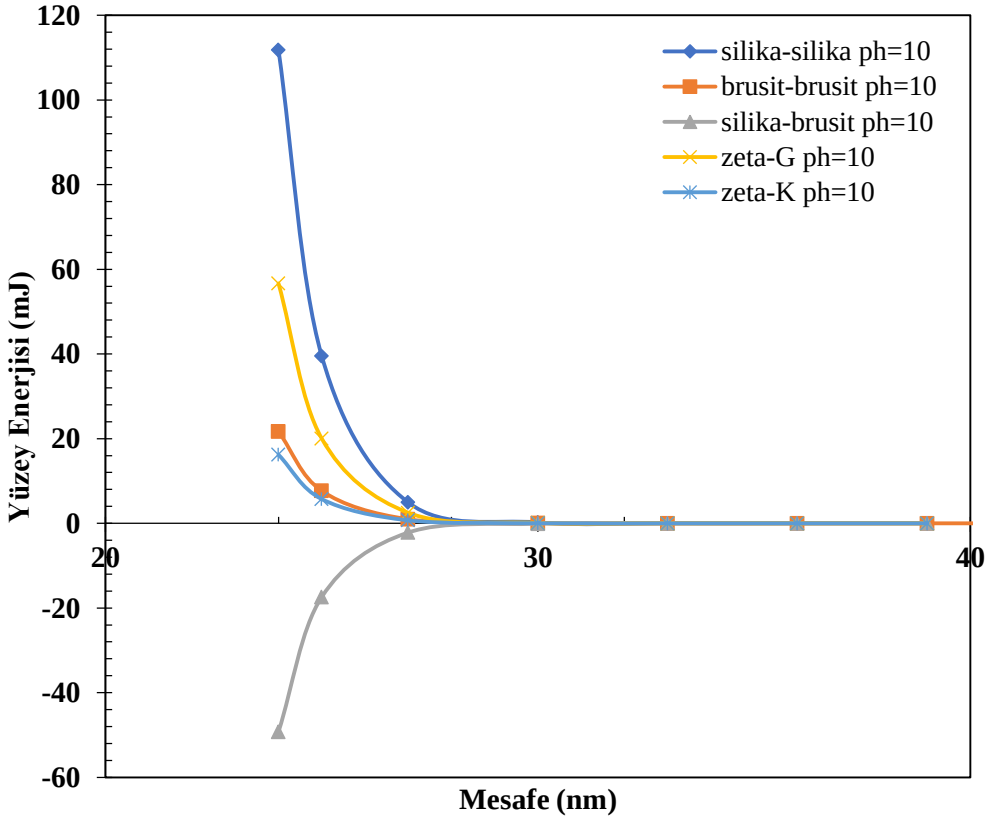


Şekil 4. 72 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=5-6.

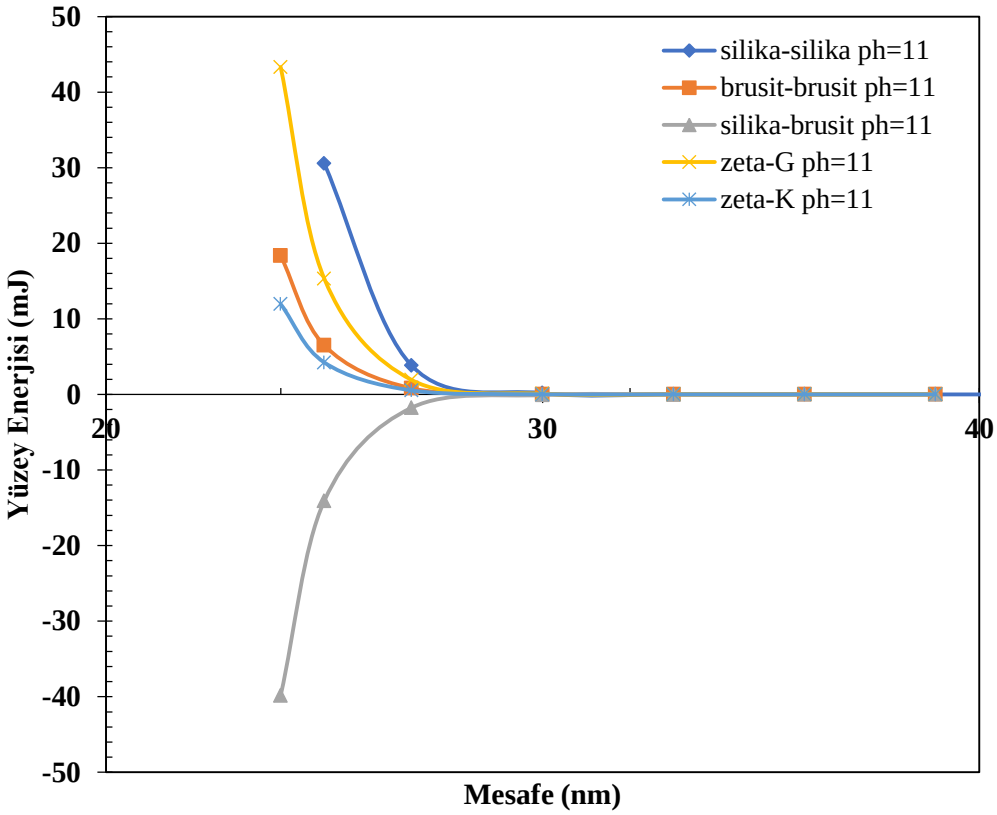


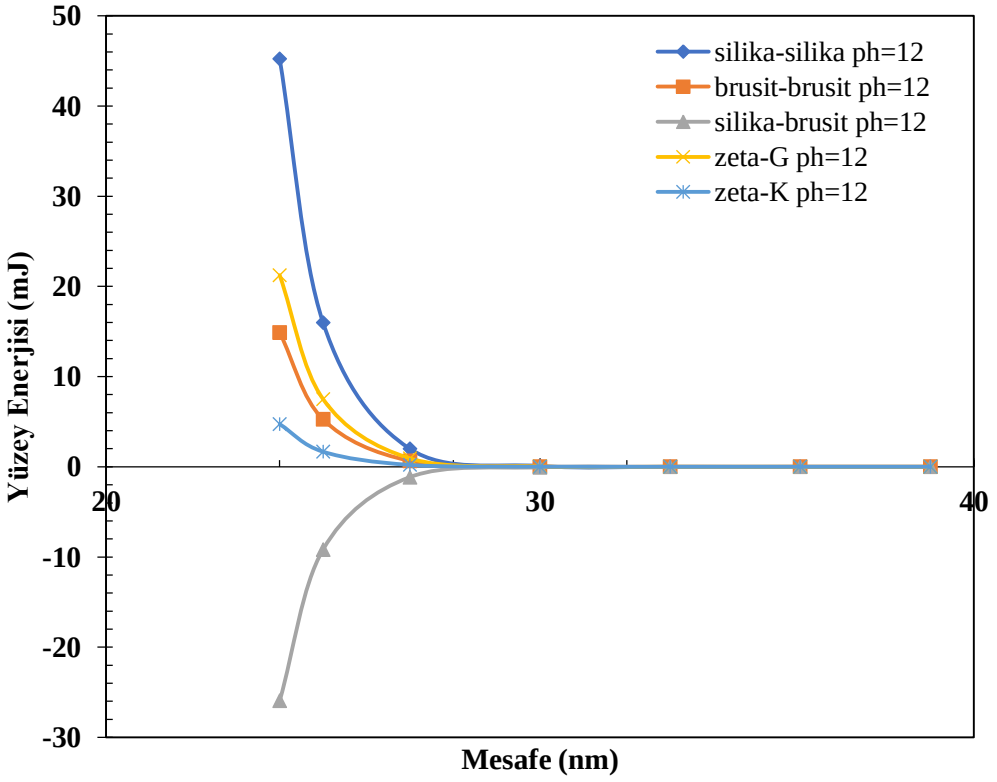
Şekil 4. 73 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=7-8.





Şekil 4. 74 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=9-10.





Şekil 4. 75 Hesaplanan VDW+EDL kuvvetleri pH=11-12.

Geleneksel bilyeli ve karıştırmalı bilyeli numuneleri için EDL kuvvetleri kıyaslandığında geleneksel numunesinde ortamdaki çok sayıda baskın negatif yük (düzlem silis yüzey) dolayısı ile itme kuvvetleri daha etkin ve EDL eğrileri şiddeti daha yüksektir. Üstelik ortamdaki etkin itme kuvvetleri sebebi ile taneler arası etkileşim mesafesi daha fazladır (25-30 nm). Karıştırmalı numunesinde ise öğütme sonrası açığa çıkan pozitif yüklü kenar (brusit)yüzeyler ortamdaki iyon dengesini pozitif yönde etkilemekte ve itme kuvvetlerini zayıflatmaktadır. Bu sebeple EDL eğrileri şiddeti daha düşük ve taneler arası etkileşim mesafesi daha kısadır (20-25 nm). *Boya gibi süspansiyonlarda taneler arasındaki itme kuvvetlerinin zayıflayarak çekim kuvvetinin artması topaklanma (aglomerasyon) ve ilerleyen safhalarda hızlı/kontrolsüz çökme gibi sonuçlar doğurur* (Yekeler, 2005; Zbik vd. 2005). Nitekim yapılan çökme deneylerinde karıştırmalı bilyeli değirmen numunelerinin daha hızlı çöktüğü gözlenmiştir.

4.4.8 Çöktürme Deneyleri Sonuçları

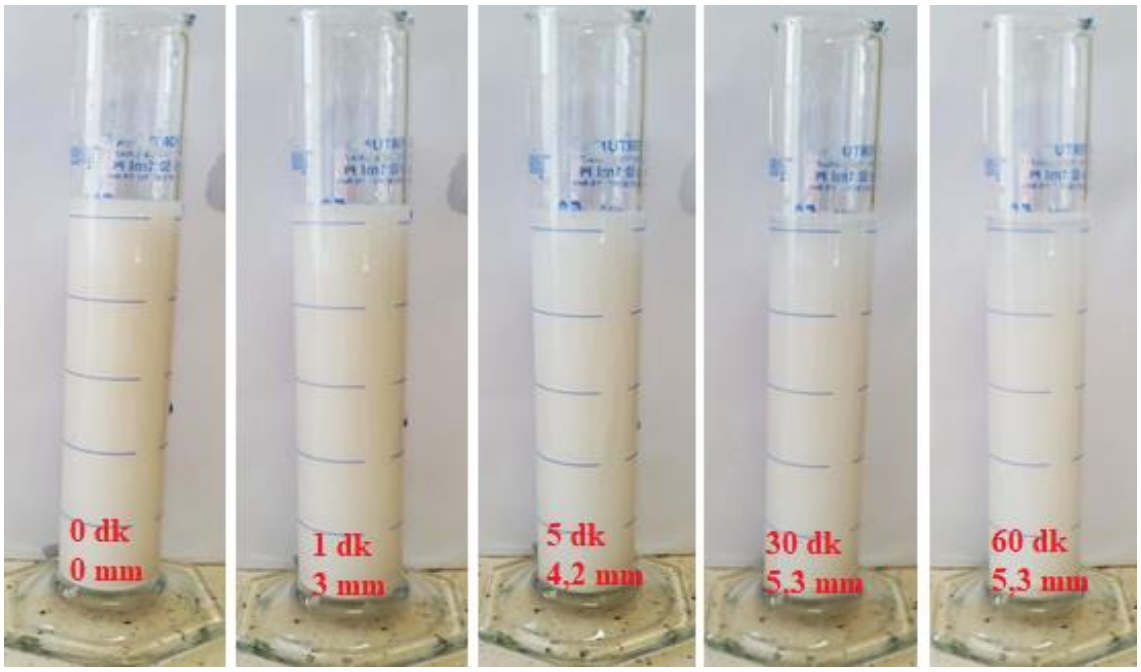
Daha önce tane boyutları belirlenmiş, zeta potansiyelleri ölçülmüş, R ve şekil faktörleri SEM fotoğrafları yardımıyla belirlenmiş olan G ve K talk numuneleri çöktürme testlerine tabi tutulmuş ve çökme davranışları arasındaki fark gözlemlenmiştir. Çöktürme testi bölüm 3.2.4.5'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.



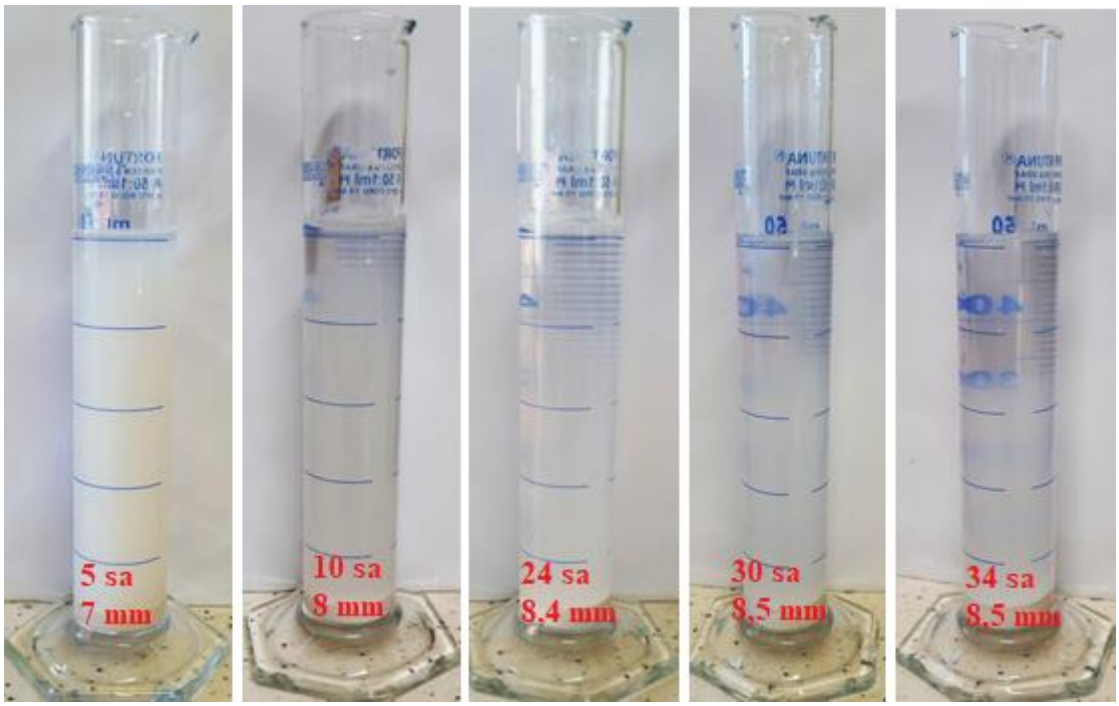
Şekil 4. 76 Karıştırmalı bilyeli değirmen talk numunesinin (K) çöktürme deneyleri-1.



Şekil 4. 77 Karıştırmalı bilyeli değirmen talk numunesinin (K) çöktürme deneyleri-2.

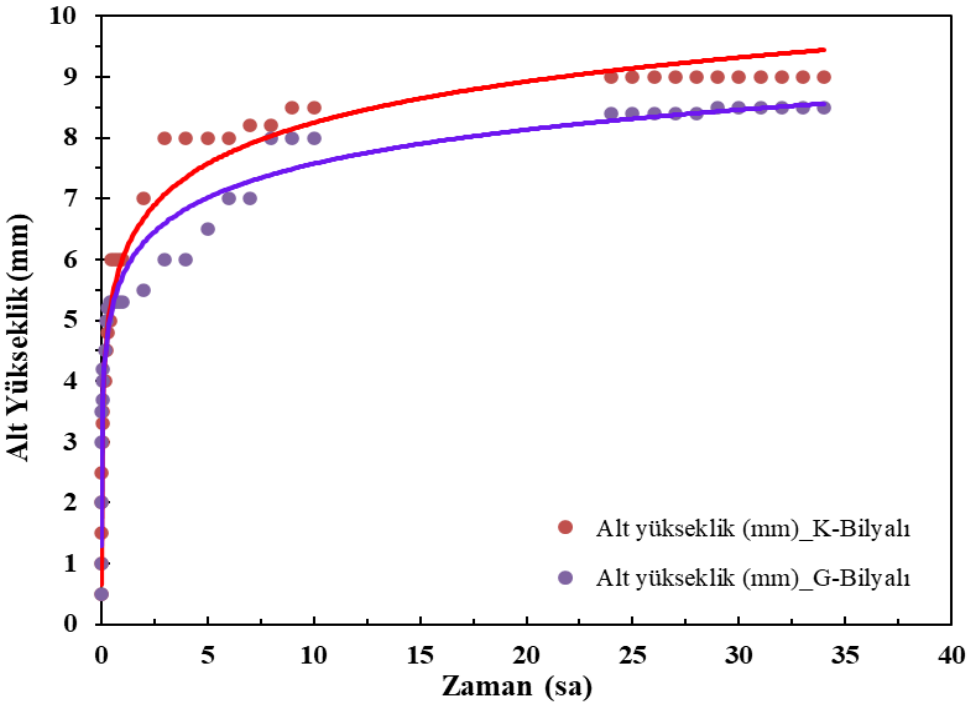


Şekil 4. 78 Geleneksel bilyeli değirmen talk numunesinin (G) çöktürme deneyleri-1.

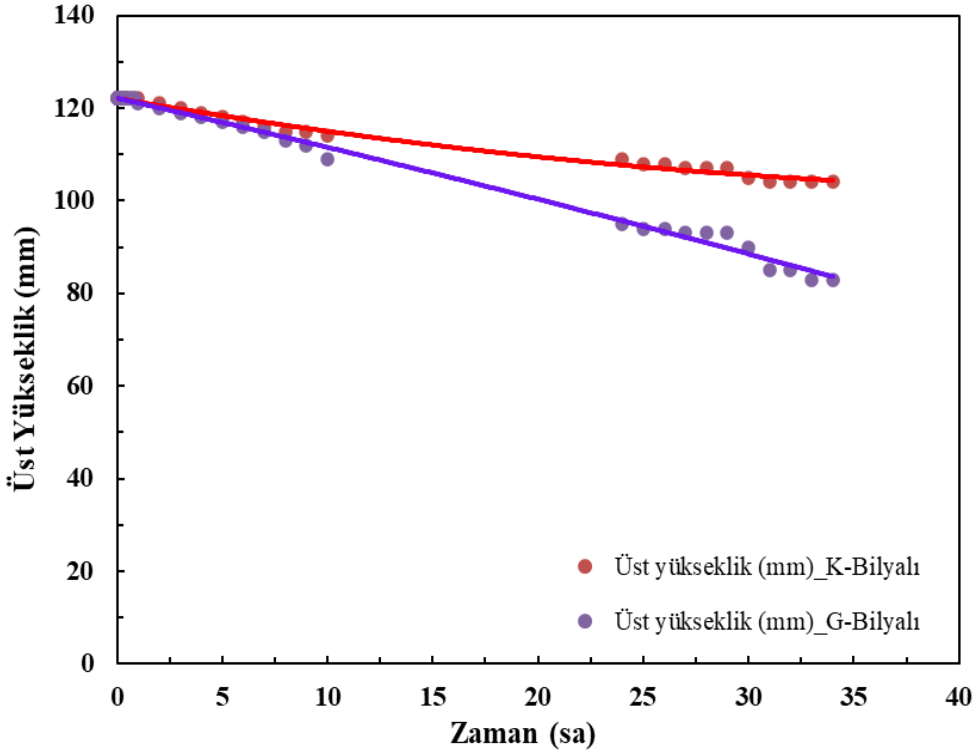


Şekil 4. 79 Geleneksel bilyeli değirmen talk numunesinin (G) çöktürme deneyleri-2.

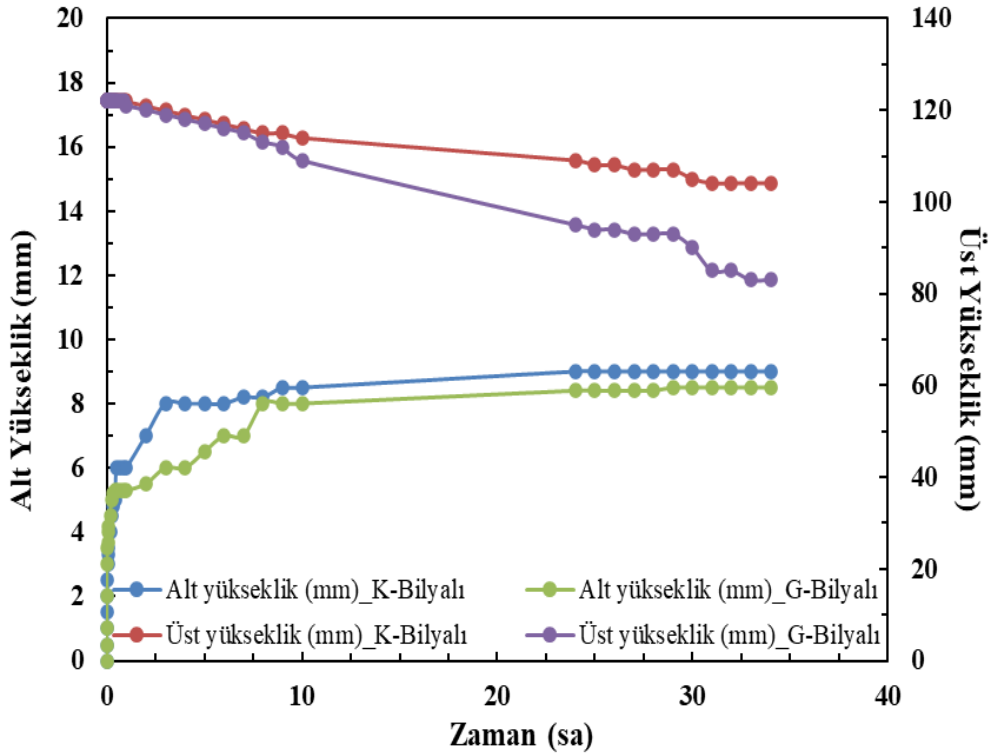
Bu veriler ışığında aşağıdaki çökme eğrileri ortaya çıkmıştır.



Şekil 4. 80 Seçilen talk numunelerinin zamana bağlı çökme testinde ölçülen alt yükseklikleri.



Şekil 4. 81 Seçilen talk numunelerinin zamana bağlı çökme testinde ölçülen üst yükseklikleri.



Şekil 4. 82 Seçilen talk numunelerinin zamana bağlı çökme testinde ölçülen alt ve üst yükseklikleri.

Her iki değirmen numunesi de yüksek hidrofob özellik ve yüksek zeta potansiyel değerine sahip olduğu için ölçülen üst yükseklik değerlerinin sabitlendiği ve/veya eğrinin yataya döndüğü bir nokta tespit edilememiştir. Ancak her iki değirmen numunesi için de alt yükseklik değeri kabaca 8 mm civarında sabitlenmekte ve eğri yataya dönmektedir. Bu nedenle çöken malzeme ve çökme hızı hesabı alt yükseklik değerleri baz alınarak yapılmıştır.

Bu durumda, 8 mm yüksekliğe karşılık çöken malzeme miktarı her iki değirmen numunesi için de yaklaşık %71 yani 1,78 g civarındadır. Ancak karıştırmalı değirmen numunesinin (K) %71'i (1,78 g) 3 saat içinde çökerken aynı miktarda (1,78 g) geleneksel değirmen numunesi (G) 7 saatte ancak çökebilmiştir. Bir başka deyişle karıştırmalı değirmen numunesi için çökme hızı 0,59 g/saat iken geleneksel değirmen numunesinin ki 0,25 g/saat olmuştur.

Tane boyutu (d_{50}) açışından irdelediğimizde karıştırmalı değirmen numunesi (K) d_{50}=9 mikron, geleneksel değirmen numunesi (G) d_{50}=14 mikron olmasına rağmen karıştırmalı numunesi askıda kalmayıp çok daha hızlı çökmüştür. Bu da karıştırmalı değirmen numunesinde taneler arası etkileşimin daha fazla olduğu ve bunun sonucunda topaklanarak daha hızlı çöktüğü anlamına gelebilir.

Zeta pot. açısından irdelediğimizde karıştırmalı değirmen numunesi (K) -21 mV, geleneksel değirmen numunesi (G) -23 mV olmasına rağmen karıştırmalı değirmen numunesi çok daha hızlı çökmüştür. Öyleyse burada yüzey yükünden ziyade fiziksel etkenler (R, vs.) çökmede daha etkili rol oynamıştır.

Nitekim, R değerleri irdelendiğinde karıştırmalı değirmen numunesi (K) R=1,47 iken geleneksel değirmen numunesi (G) R=1,59 dur. Daha tabakalı, geniş düzlem yüzeye sahip olan geleneksel değirmen numunesi doğal olarak daha uzun sürede ve topaklanmadan (daha iyi disperse olarak) çökmüştür.

Örtücülük ve dispersiyon ilişkisi açısından baktığımızda karıştırmalı değirmen numunesi ile hazırlanan boyanın örtücülük değeri %83 civarında iken geleneksel değirmen numunesi ile hazırlanan boyanın örtücülüğü %86 civarındadır. Kaldı ki geleneksel değirmen

numunesinin d_{50} tane boyutu karıştırmalı numunenin neredeyse 2 katı kadar daha büyüktür. İri tane boyutunda bile daha üstün örtücülük değeri yakalanmıştır.

Çizelge 4. 30 Seçilen talk numuneleri (G ve K) için ölçülen d_{50} tane boyutu, zeta potansiyeli, çökme hızı, R ve örtücülük değerleri.

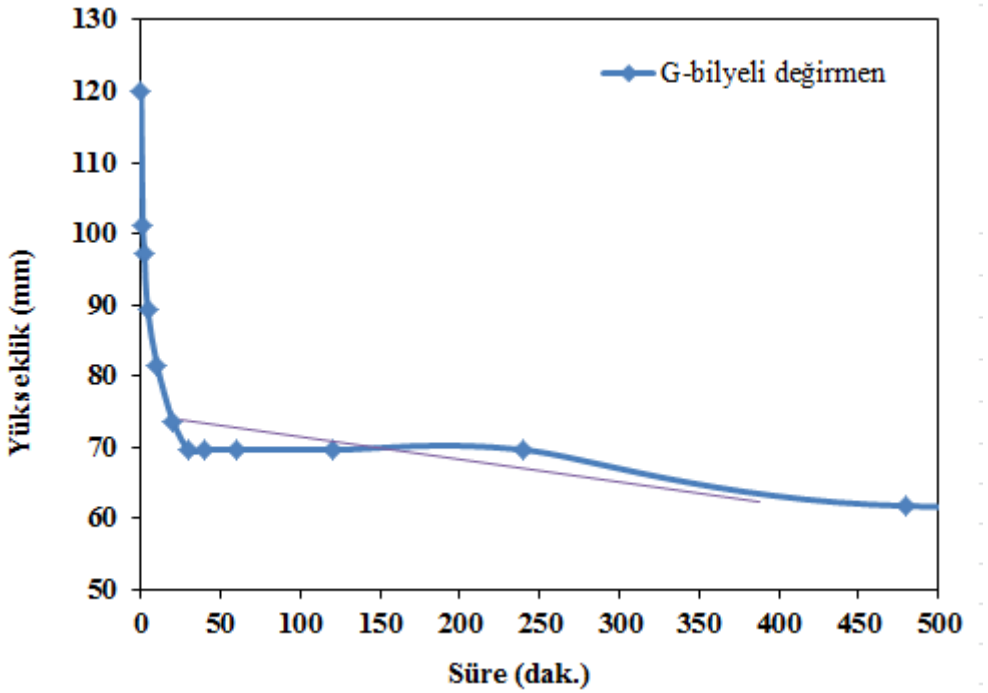
	Saf suda				
Numune	**Tane boyutu (d_{50})**	**Zeta pot. (mV)**	**Çökme hızı (g/saat)**	**R (uk/kk)**	**Örtücülük (%)**
Karıştırmalı Bilyeli (K)	9 μm	-21,86	0,59	1,47	83,19
Geleneksel Bilyeli (G)	14 μm	-23,35	0,25	1,56	85,73

4.4.8.1 Kynch Teorisine Göre Hesaplar

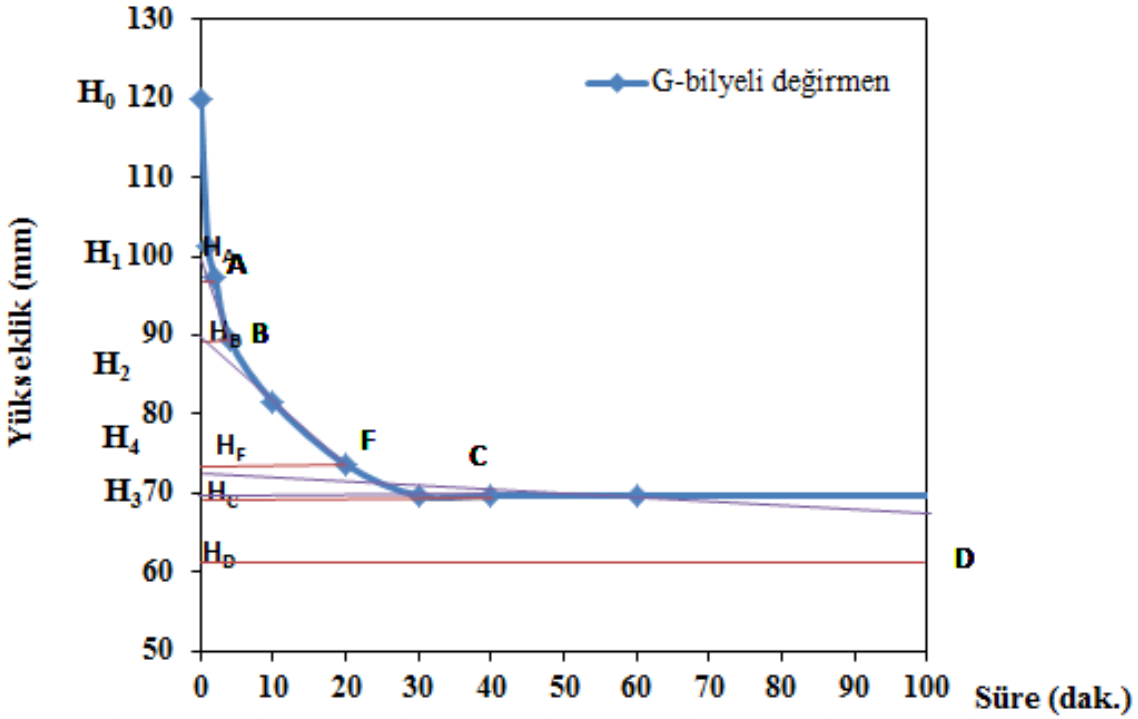
Çökme deneyleri yapılan 2 adet talk numunesi için Kynch teorisine göre faz yükseklikleri, her bir faz için çökme hızı ve katı yoğunluğu hesaplanarak grafik haline getirilmiştir.

Çizelge 4. 31 Geleneksel bilyeli değirmen talk numunesi (G) için Kynch teorisine göre yapılan konsantrasyon ve çökme hızı hesapları.

G-bilyeli (G)					
Süre (dak)	**Alt yükseklik (mm)**	**Arafaz yüksekliği (mm)**	**Katı +Arafaz yüksekliği (mm)**	**Yükseklikler (mm)**	**Hesaplar**
0	0,0	120	120,0	H0=120	C_0=0,5 g/cm^3
1	3,0	98,3	101,3	H1=101	C_B=0,59 g/cm^3
2	3,5	93,85	97,4	HA	C_F=0,66 g/cm^3
4	4,5	84,95	89,5	HB ve H2=90	C_C=0,86 g/cm^3
10	5,5	76,05	81,6		C_D=0,82 g/cm^3
20	6,5	67,15	73,7	HF ve H4=73	
30	7,0	62,7	69,7	H3=69,7	
40	7,0	62,7	69,7	HC=69,7	V_0=9,5 mm/dak
60	7,0	62,7	69,7		V_B=2,87 mm/dak
120	7,0	62,7	69,7		V_F=0,81 mm/dak
240	7,0	62,7	69,7		V_C=0 mm/dak
480	8	53,8	61,8	HD	V_D=023 mm/dak
1440	8	53,8	61,8		



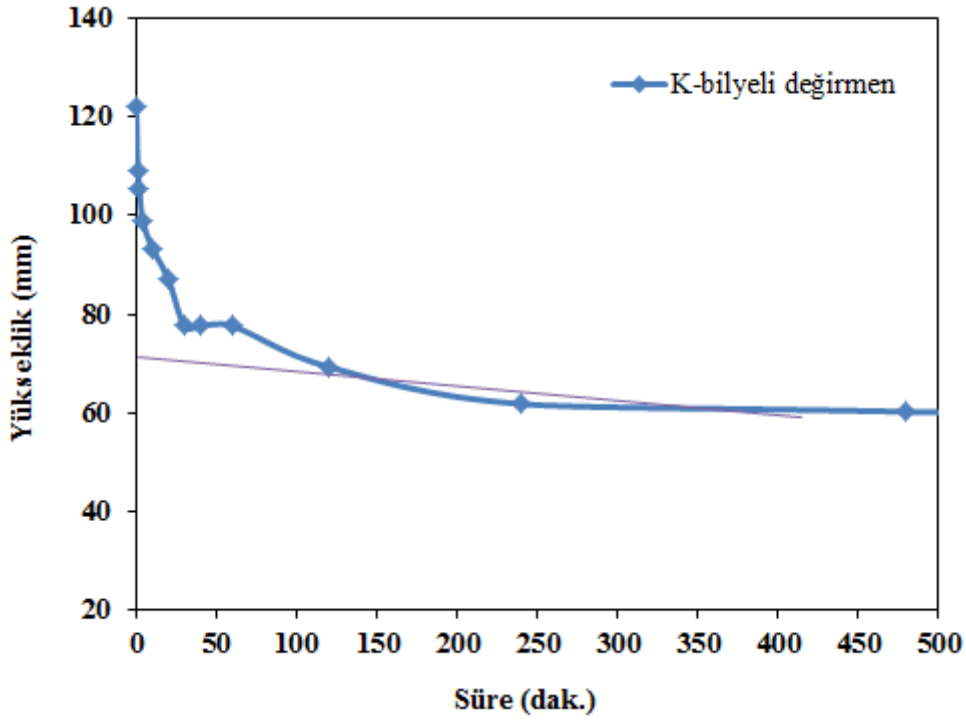
Şekil 4. 83 Geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi.



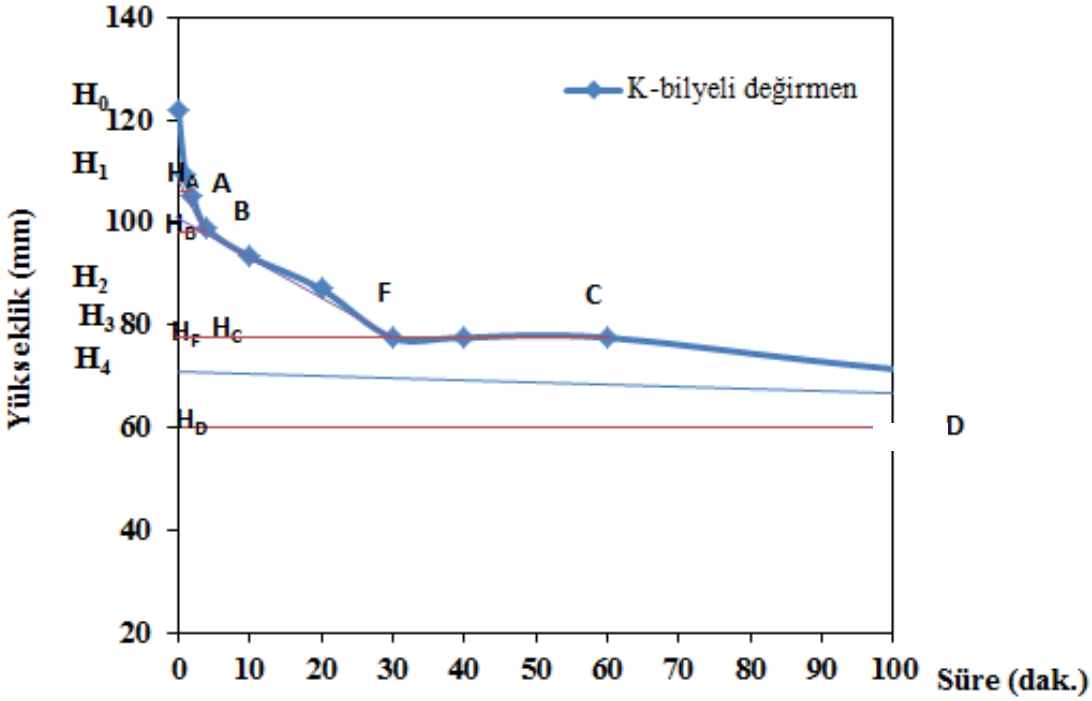
Şekil 4. 84 Geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi – detay.

Çizelge 4. 32 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre yapılan konsantrasyon ve çökme hızı hesapları.

K-bilyeli (K)					
Süre (dak)	**Alt yükseklik (mm)**	**Arafaz yüksekliği (mm)**	**Katı +Arafaz yüksekliği (mm)**	**Yükseklikler**	**Hesaplar**
0	0,0	122	122	H0=122	C_0=0,5 g/cm^3
1	2,0	107,2	109,2	H1=109	C_B=0,56 g/cm^3
2	2,5	102,75	105,25	HA	C_F=0,78 g/cm^3
4	3,3	95,63	98,93	HB	C_C=0,78 g/cm^3
10	4,0	89,4	93,4		C_D=0,90 g/cm^3
20	4,8	82,28	87,08		
30	6	71,6	77,6	HF ve HC	
40	6,0	71,6	77,6	H2 ve H3=77,6	V_0=6,5 mm/dak
60	6,0	71,6	77,6		V_B=2,51 mm/dak
120	7,0	62,3	69,3	H4=71	V_F=0 mm/dak
240	8,0	54	61,8		V_C=0 mm/dak
480	8,2	52,02	60,22	HD	V_D=022 mm/dak
1440	9	44,9	53,9		



Şekil 4. 85 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi.



Şekil 4. 86 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre çizilen çökme eğrisi-detay.

4.4.8.2 Hacim Hesapları

Çöktürme deneyleri 50 cc lik mezür kullanılarak 2,5 g + 50 ml saf su %5 katı oranı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

$$\pi . r^2 . h = 50 \text{ cm}^3 \quad (4.6)$$

$$3{,}14.r^2.12 = 50$$

$$R=2{,}3 \text{ cm}$$

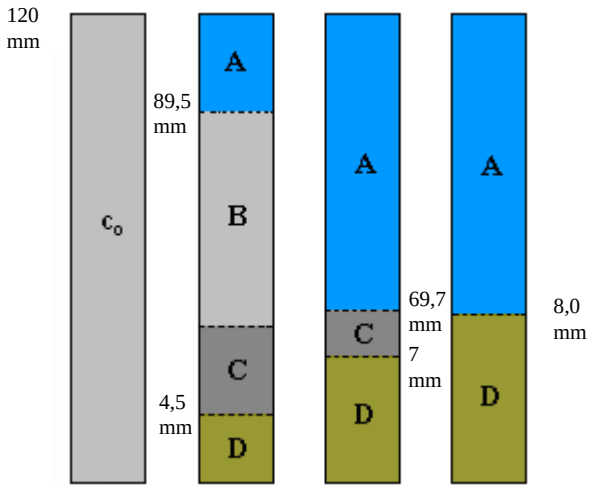
2,5 g/2,91 g/cm^3= 0,86 cm^3 (Deneyde kullanılan 2,5 g katının hacmi)

0,86 + 50 = 50,86 cm^3 (Toplam hacim)

C_0 = 2,5 /50,86 = 0,5 g/cm^3

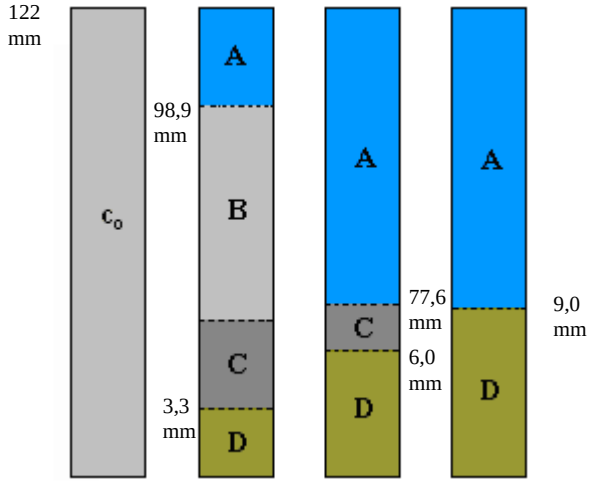
C_0 = 0,5 g/cm^3

G-Bilyeli (G)



Şekil 4. 87 Geleneksel bilyeli değirmen numunesi (G) için Kynch teorisine göre ölçülen faz yükseklikleri.

K-Bilyeli (K)



Şekil 4. 88 Karıştırmalı bilyeli değirmen numunesi (K) için Kynch teorisine göre ölçülen faz yükseklikleri.

Hacmi bilinen bir süspansiyon içerisindeki tane adedinden yola çıkarak boyutuna bakılmaksızın her bir tanenin eş bir küpün merkezine yerleştirildiği varsayılarak Kynch teorisine göre D hacmi içerisinde yer alan katıların yerleştirilmesi için 3 ayrı yaklaşımda bulunuldu;

a) Küpler yaklaşımı: D hacmi içerisinde yer alan katı miktarı (g) tane adedine çevrildiğinde ve her bir tane için eşit hacim küpler bölünerek (D_{hacmi}/tane adedi)

bulunduğunda bazı tanelerin belirlenen küp hacmine sığmadığı tespit edilmiştir. Bu yüzden sabit küp modeli iş görmemiştir.

b) Öyleyse, o küpün içerisine (hesaplanacak küpün merkezine) en büyük tane konduğunda bulunan hacim deneysel olarak tespit edilen D hacminden büyük olmaktadır. Bu yüzden çekirdek merkezleri yaklaşımı da çalışmamıştır.

c) Hal böyle iken, taneler arası eşit mesafeyi göz önünde bulunduran hacim paylaşımı modeli ile deneysel hacmin içine sığabilecek tanelerin arasındaki mesafe belirlenmelidir. Bu doğrultuda DLVO eğrilerinde elde edilen mesafe bu işin çözümlenmesinde rol oynamıştır.

4.4.9 Hacim Paylaşımı Yöntemi İle Taneler Arası Mesafenin Hesaplanması

Çöktürme deneylerinde kullanılan G ve K numuneleri için ayrı ayrı taneler arası mesafe hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken önce dibe çöken katı malzemenin hacmi ve kalan sıvı miktarın hacmi bulunmuştur. Bulunan hacim bu numunelerin BET yüzey alanlarına bölünerek taneler arasındaki ort. mesafe olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 4. 33 Çöktürme deneylerinde kullanılan talk numuneleri (G ve K) için taneler arası mesafe hesabı.

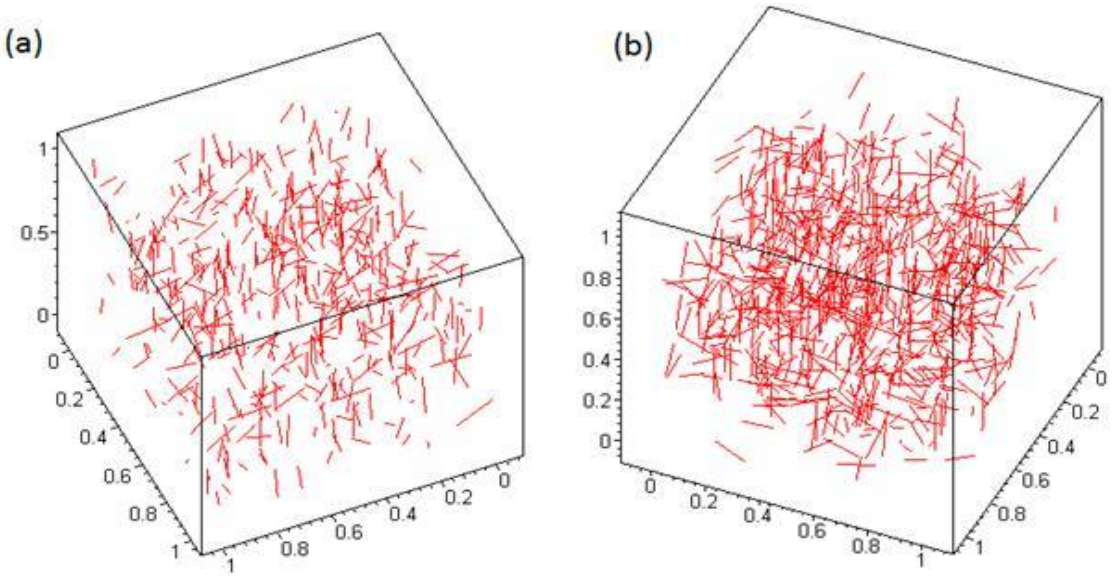
	Katı yoğ. (g/cm^3)	**Katı hacmi (cm^3)**	**Sıvı hacmi (cm^3)**	**BET Yüzey alanı (cm^2/g)**	**Taneler arası ort. mesafe (nm)**
G-bilyeli (G)	0,82	0,281	0,719	14,60	60
K-bilyeli (K)	0,90	0,309	0,691	17,99	42

Hatırlanacağı üzere yüzey enerjileri hesaplanarak çizilen DLVO eğrilerinde taneler arası mesafe ort. 30 nm civarında bulunmuştu. Çökme deneyleri verileri kullanılarak hacim hesabi ile bulunan taneler arası mesafeler karıştırmalı bilyeli değirmen numunelerinde DLVO eğrilerindeki mesafeye yakın çıkarken, geleneksel bilyeli değirmen numuneleri için daha fazla bulunmuştur. Ancak, hacim paylaşım modelinde kullanılan BET yüzey alanı içinde tane yüzeyindeki por hacimlerinin de bulunduğu ve hesaplanan taneler arası mesafede sapmalara neden olabileceği unutulmamalıdır.

Genel olarak DLVO eğrileri ile Kynch teorisine göre çökme deneyleri sonuçları birlikte

yorumlanırsa;

- Süspansiyonun(boyanın) disperse olmasında rolü olan EDL kuvvetlerinin karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi (K) için 30-40 nm'ye kadar, geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi (G) için ise 60-70 nm'ye kadar etkin olduğunu söyleyebiliriz.
- Bu sebepledir ki; özellikle hacim hesaplarında taneler arası mesafe karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi (K) için ort. 30 nm, geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesi için (G) ise ort. 60 nm bulunmuştur.
- Çökme deneyleri esnasında gözlemlenen geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (G) karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesine (K) göre çok daha geç çökmesi davranışı da geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk tanelerinin birbirlerinden daha uzak/disperse bir şekilde dağılarak daha fazla süre askıda kalabildiklerini göstermektedir. Bunun sebebi önceki bölümlerde detaylı bir şekilde izah edilmiştir. Aşağıdaki şekillerde öğütülmüş talk tanelerinin 1 cm^3 hacim içerisinde olası dağılımları temsili olarak Şekil 4.85'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 89 a) Geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (G) 1 cm^3 hacim içinde dağılımı ve taneler arası mesafenin şematik gösterimi, b) Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunesinin (K) 1 cm^3 hacim içinde dağılımı ve taneler arası mesafenin şematik gösterimi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle, tüvenan Sivas talkı (TT) ile piyasadan tedarik edilen 1 adet yerli ticari talk ürünü (ET) ve 2 adet ithal talk (MT ve ÇT) ürünü çeşitli enstrümental analiz teknikleriyle (SEM, XRF, XRD, tane boyutu analizi, renk ölçümü, yüzey alanı ölçümü, vs.) detaylı olarak karakterize edilmiş ve talk ürünleri arasındaki farklar ortaya konulmaya çalışılmıştır. Karakterizasyonla ilgili detaylar aşağıda verilmiştir;

- Mısır talkı (MT) gerek düşük ateş zayiatı değeri gerekse düşük CaO oranı ile oldukça saf bir yapı sergilemektedir. Çin talkı PL3585 (ÇT) ve Esen Talk Extra (ET) ürünlerinde de talk pikleri yaygın bir şekilde görülmektedir. Ancak her iki üründe de talk piklerinin yanı sıra safsızlık olarak manyezit ($MgCO_3$) piklerine rastlanmıştır.
- Ticari numunelerin tane boyut dağılımları incelendiğinde gerek ortalama tane boyutu (d_{50}) gerekse en iri (d_{97}) tane boyutu açısından en ince malzemenin Esen Talk Extra (ET) ürünü olduğu görülmektedir.
- Esen Talk Extra (ET) ürününün yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir.
- İthal ticari talk ürünlerinin (MT ve ÇT) yağ emme oranları oldukça düşüktür. Sivas yöresi talk ürünlerinin (ET ve TT) yağ emme oranları ise ithal talk ürünlerine kıyasla yüksektir.
- Optik özellikleri bakımından incelendiğinde ithal ticari talk numunelerinin beyazlık (L) değerleri yerli ticari talk numunesine göre daha yüksektir. Buna bağlı olarak yerli ticari talk numunesinin (ET) sarılık (b) değeri yüksektir. Nitekim aynı bölgeden (Sivas) temin ettiğimiz tüvenan talk (TT) numunesinin oldukça yüksek çıkan sarılık (b) değeri de bunu teyit etmektedir.
- SEM fotoğrafları incelendiğinde tane boyutu ve yüzey alanı analizlerini teyit eder niteliktedir. En ince tane boyutuna ve en geniş yüzey alanına sahip Esen Talk Extra (ET) ürünü küçük boyutlu ve yapraksı/ince tabakalı bir yapıdadır. En iri tane boyutuna ve en düşük yüzey alanına sahip Çin talkı PL3585 (ÇT) ürünü oldukça iri boyutlu ve kalın tabakalı bir yapıdadır.

İkinci aşamada, tüvenan talk (TT), farklı öğütme mekanizmasına sahip, geleneksel bilyeli

değirmen ve karıştırmalı bilyeli değirmen kullanılarak öğütülmüş ve her bir değirmen için tane boyut dağılımı dikkate alınarak ideal öğütme şartları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Geleneksel bilyeli değirmen:
Kritik hız ($\%N_c$) : %75
Bilye şarjı (j) : 0.25
Malzeme şarjı (f_c) : 0.190
Öğütme süresi (dak) : 90

olarak idealize edilmiş ve d_{50} tane boyutu yaklaşık 14 µm olarak bulunmuştur.

Karıştırmalı bilyeli değirmen:
Karıştırma hızı (dev/dak) : 700
Bilye şarjı (j) : 0.80
Bilyeler arası boşluk oranı (u): 0.53
Öğütme süresi (dak) : 30

olarak idealize edilmiş ve d_{50} tane boyutu yaklaşık 9 µm olarak bulunmuştur.

Yardımcı kimyasal madde ilavesi ile ideal öğütme deneylerinin tekrarlanması:

Literatürde talkın öğütülmesi ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde daha verimli bir öğütme ve özellikle daha az enerji sarfiyatı için etilen glikol gibi bazı yardımcı kimyasallar kullanıldığı görülmektedir. Bu sebeple gerek geleneksel bilyeli değirmen ile gerekse karıştırmalı bilyeli değirmen ile elde edilen ideal öğütme parametreleri/deneyleri (100 g/t ile 5.000 g/t arasında) artan oranda etilen glikol ilavesi ile tekrarlanarak tane boyut dağılımındaki değişim gözlenmiştir.

Geleneksel bilyeli değirmende ideal öğütme deneyi artan oranlarda dispersan ilavesi ile tekrarlandığında %1 etilen glikol ilavesi ile ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 9 µm, d_{90} tane boyutu yaklaşık 30 µm malzeme elde edilmiştir. Etilen glikol miktarı arttıkça ortalama tane boyutu (d_{50}) fazla değişmemekle birlikte, d_{90} tane boyutu(%5 ilavede yaklaşık 60 µm)

irileşmektedir. Sonuç olarak geleneksel bilyeli değirmende yeni ideal öğütme parametreleri j=0,25 bilye şarjı, f_c=0.190 malzeme şarjı, %75 kritik hız, 90 dak. öğütme süresi ve %1(1.000 g/t) etilen glikol ilavesi olarak belirlenmiş ve bu şartlarda ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 9 µm, d_{90} yaklaşık 30 µm malzeme elde edilmiştir.

Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal öğütme deneyi artan oranlarda dispersan ilavesi ile tekrarlandığında ortalama tane boyutu (d_{50}) (yaklaşık 13 µm ve d_{90} tane boyutunun (yaklaşık 60 µm) arttığı görülmüştür. Etilen glikol miktarı arttıkça ne ortalama tane boyutunda (d_{50}) ne de d_{90} tane boyutunda bir değişiklik olmamaktadır.

Üçüncü aşamada, gerek geleneksel bilyeli değirmende gerekse karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme deneyleri sonucunda elde edilen öğütülmüş talk numuneleri ve ticari talk numuneleri ilavesi ile piyasada geçerli olan bir su bazlı boya reçetesi kullanılarak ayrı ayrı boya üretimi yapılmıştır. Her bir reçetede talk miktarı aynı oranda (%5) kullanılmıştır. Daha sonra farklı talk numuneleri içeren yaş boyalar, 100 µm'luk yüzeye sahip aplikatörle, örtücülük kartı (15×10 cm) üzerine çekilip, 2 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Boyalar kuruduktan sonra spektrofotometre vasıtasıyla boya ürünlerinin örtücülük değerleri tespit edilmiştir.

Ticari talk numuneleri ile üretilen boyaların örtücülük değerleri incelendiğinde;

- En düşük en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutuna (d_{50}) sahip ticari talk ürünü Esen Talk Extra (ET) olmasına rağmen boyadaki en yüksek örtücülük değerini ithal Mısır talk (MT) ürünü sağlamıştır.
- Boyadaki örtücülük değeri yüzey alanı ile de ilişkilendirilebilir. İthal Mısır talkının (MT) yüzey alanı ithal Çin talkı (ÇT) yüzey alanının 2 katından fazladır. Dolayısı ile ithal Mısır talkının (MT) örtücülük değerinin ithal Çin talkına (ÇT) göre daha yüksek olması doğaldır. Ancak, yerli Esen Talk Extra (ET) ürününün yüzey alanı ithal Mısır talk (MT) ürünü yüzey alanının neredeyse 2 katı olmasına rağmen örtücülük değeri ithal Mısır talkının (MT) örtücülük değerinin altında kalmıştır.
- Bu durumda Esen Talk Extra (ET) ürünü daha fazla kırılmış/kenar yüzeye sahip olduğu için daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu düşünülmektedir. Zira tane boyutları incelendiğinde Esen Talk Extra ürününün en iri (d_{97}) ve ortalama tane

boyutu (d_{50}) Mısır talkının (MT) en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutunun (d_{50}) neredeyse yarısı kadardır. Bir başka değişle yüksek yüzey alanı düzlem/tabaka yüzeylerden değil kırılmalar sonucu açığa çıkan yeni kenarların bir sonucudur.

- Esen Talk Extra (ET) ve Mısır Talkının (MT) SEM fotoğrafları incelendiğinde Mısır talkında sayısı az ama geniş düzlem yüzeylerin, Esen Talk Extra ürününde ise sayıca fazla ancak dar/küçük düzlem yüzeylerin olduğu görülmektedir. Nitekim, düzlem yüzeylerin genişliği/büyüklüğü örtücülüğü olumlu yönde etkilerken kırılmış kenarların artması örtücülüğü olumsuz etkilemektedir.

Öğütülmüş Sivas talkı numuneleri ile üretilen boyaların örtücülük değerleri incelendiğinde;

- Karıştırmalı bilyeli değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen numunelerin en iri (d_{97}) ve ortalama tane boyutu (d_{50}) geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütmede elde edilen numunelerden daha düşük olmasına rağmen, geleneksel bilyeli değirmen ile yapılan öğütmelerde elde edilen numuneler ile hazırlanan boyaların örtücülük değerleri karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen numuneler ile hazırlanan boyalardan daha yüksek çıkmıştır.
- Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametreler ile elde edilen numunelerin neredeyse tamamının boyadaki örtücülük değerleri yüksek çıkmıştır (ort. %90 örtücülük).
- Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametreler ile elde edilen numunelerin örtücülük değerleri geleneksel bilyeli değirmen numuneleri ile kıyaslandığında düşük çıkmıştır (ort. %83 örtücülük).
- Hem geleneksel hem de karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmelerde elde edilen numunelerin tane boyutu küçüldükçe boyadaki örtücülük değeri de azalmaktadır.
- Bu durumda tane boyutundan ziyade tane şekli (tabaka yapısı) ve uzun kenar/kısa kenar oranı (R) boyadaki örtücülük değeri üzerinde daha etkili olduğu düşünülmektedir. Nitekim, karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütmeler esnasında talkın tabakalı yapısının geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütmelere nazaran daha fazla kırıldığı görülmektedir.

Dördüncü aşamada, öğütme ile elde edilen tane boyutuna göre ideal numunelerin (G ve K) boya deneyi sonuçları dikkate alınarak ileri karakterizasyonu yapılmış ve yüzey özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu kapsamda, tane boyutu analizi, yağ emme tayini, kristal kafes yapısındaki değişim (XRD), ratio (uk/kk), şekil faktörü, temas açısı ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve AFM görüntüleri incelenmiştir.

- Tane boyutu analizleri incelendiğinde, geleneksel bilyeli değirmende öğütülen talk numunelerinin karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülenlere göre daha iri boyutlu olduğu gözlenmiştir. Ancak, geleneksel bilyeli değirmende yardımcı kimyasal madde ilavesi ile yapılan öğütmede karıştırmalı bilyeli değirmende elde edilen tane boyutları elde edilebilmiştir.
- Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda elde edilen ideal numunenin (G) yağ emme oranı %40 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Çin talkını (ÇT) (yağ emme %23) saymaz isek diğer ticari talk ürünlerinin yağ emme değerlerine yakın bir sonuçtur. Karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda elde edilen ideal numunenin (K) yağ emme oranı %34 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Çin talkını (yağ emme %23) saymaz isek diğer ticari talk ürünlerinin yağ emme değerlerinden düşüktür.
- Öğütme işlemine tabi tutulan talk ürününün kristal yapısında/morfolojisinde meydana gelebilecek değişiklikleri tespit edebilmek amacı ile geleneksel bilyeli değirmen ideal öğütme numunesi (G) ve karıştırmalı bilyeli değirmen ideal öğütme numunesinin (K) mineralojik analizi (XRD) yapılarak tüvenan talk numunesi (TT) XRD analizi ile kıyaslanmıştır. Öğütmeye bağlı olarak mekanik bir aşınma sonucu yapı içerisinde amorf yapılaşmanın başladığı 20° ile 30° aralığındaki yayvan yapıdan anlaşılmakta olup her iki öğütme sonucunda öğütme koşullarına ve ortamına bağlı olarak kristal kafes yapısında radikal bir değişim olmamakla birlikte elde edilen pik şiddetlerinden öğütme sonucunda bir miktar kristal kaybının gerçekleştiği görülmektedir.
- Yapılan temas açısı ölçümlerinde, tüvenan talk numunesinin (TT) temas açısı değeri yaklaşık 56^{o} olarak bulunmuştur. Karıştırmalı bilyeli değirmen ideal ürünü (K) talkın temas açısı düşerken geleneksel bilyeli değirmen ideal talk numunesinin (G) temas açısı artarak yaklaşık 60^{o} bulunmuştur. Ticari talk numunesi olan Mısır

talkının (MT) da temas açısı ölçülmüş ve değeri yaklaşık 60^o olarak bulunmuştur. Bir diğer ticari talk numunesi olan Esen talkın (ET) temas açısı en düşük çıkmıştır. Çin talkının (ÇT) temas açısı ise ölçülememiştir.

- Bilindiği üzere talk mineralinin düzlem/tabaka yüzeyleri hidrofob davranış gösterirken kenar yüzeyleri hidrofildir. Tüvenan talk numunesinde ölçülen 56^o temas açısı yapının kısmen hidrofob olduğunu göstermektedir. Ancak, karıştırmalı bilyeli değirmende yapılan öğütme sonucunda temas açısı düşmekte yani hidrofobluk azalmaktadır. Bir başka deyişle öğütme sonucunda hidrofob olan düzlem/tabaka yüzeyler kırılmakta ve/veya küçülmekte ve hidrofil olan yeni kenar yüzeyler açığa çıkmaktadır. Geleneksel bilyeli değirmende yapılan öğütme sonrasında temas açısı bir miktar artmakta yani hidrofobluk artmaktadır. Öğütme sonucunda düzlem/tabakalı yüzeylerin fazla kırınıma uğramadığı hatta sayıca arttığı söylenebilir.
- Zeta potansiyel ölçüm sonuçlarına göre, tüm talk numuneleri negatif zeta potansiyel göstermişlerdir. Neredeyse tüm talk numunelerinin zeta potansiyel değerleri birbirine benzer çıkarken (yaklaşık -20 mV), Mısır talkının (MT) zeta potansiyeli çok daha yüksek (-29 mV) çıkmıştır. Bu durum boya süspansiyonu içerisinde topaklaşmadan (coagüle olmadan) daha iyi disperse olmasına yardımcı olacaktır. Doğal olarak da daha iyi disperse olmuş bir mineralin daha yüksek bir örtücülük efekti vermesi beklenir. Nitekim, yapılan boya deneylerinde en yüksek örtücülük değeri Mısır talkı (MT) ile elde edilmiştir. Çin talkı (ÇT) numunesinde ise pozitif zeta potansiyel değeri okunmuştur. Bu durum içerdiği yüksek oranda safsızlık ($MgCO_3$) ile izah edilebilir.
- Tüvenan talk (TT) numunesinde zeta potansiyeli -18 mV iken geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütüldükten sonra (G) -20 mV ve karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütüldükten sonra (K) -24 mV olarak artmıştır.
- Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesi (K) zeta potansiyeli -24 mV iken, yine ideal parametrelerde 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile öğütülmüş talk numunesinin zeta potansiyeli değerinde önemli bir değişiklik olmamıştır (-26,4 mV). Yüzey yükü değişmeyen öğütülmüş talk numunesinin tane boyut dağılımında da önemli bir değişiklik görülmemiştir.
- Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesi (G)

zeta potansiyeli -19,8 mV iken, yine ideal parametrelerde 1.000 g/t etilen glikol ilavesi ile öğütülmüş talk numunesinin zeta potansiyeli değerinde ciddi bir artış olmuştur (-29,4 mV). Yüzey yükü belirgin biçimde değişen öğütülmüş talk numunesinin tane boyut dağılımı da büyük oranda değişmiştir. d_{50} ve d_{90} tane boyutu yarı yarıya küçülmüştür.

- SEM fotoğrafları sonrasında ölçülen R ve şekil faktörü (yuvarlaklık) değerleri kıyaslandığında;

  Tüvenan talkı (TT) numunesinde ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 5 μm ve R ort. 1,77 olarak hesaplanmıştır.

  Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinde (G) ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 2 μm ve R ort. 1,56 olarak hesaplanmıştır.

  Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinde (K) ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 2 μm ve R ort. 1,47 olarak hesaplanmıştır.
- Geleneksel bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinde (G) yuvarlaklık değeri ort. 0,666 olarak hesaplanmıştır.

  Karıştırmalı bilyeli değirmende ideal parametrelerde öğütülmüş talk numunesinde (K) yuvarlaklık değeri ort. 0,687 olarak hesaplanmıştır.
- Bu sonuçlara göre gerek geleneksel gerekse karıştırmalı bilyeli değirmende öğütme sonrasında talkının tabaka kalınlığı 2 μm'a kadar düşürülebilmiştir. Ancak, daha küçük tane boyutuna ulaşıldıkça talkın tabaka yapısının kırıldığı ortaya çıkmıştır. Tüvenan numunede (TT) d_{50}=250 μm iken R=1.77, geleneksel bilyeli değirmende (G) d_{50}=17 μm iken R=1.56 ve circularity=0.666, karıştırmalı bilyeli değirmende (K) d_{50}=9 μm iken R=1.47 ve circularity=0.687 olarak ölçülmüştür. Dolayısı ile tane boyutu küçüldükçe tane uçları/köşeler daha fazla yuvarlanarak R oranı da azalmıştır. Bir başka deyişle tane boyutunu küçültmeye çalışırken tabakalı yapı daha fazla kırınıma uğramıştır. Numuneler üzerinde yapılan temas açısı ölçümleri de bu teoriyi destekler niteliktedir.
- Mika yüzeyi üzerine damlatılan talk çözeltisinin kurutulması sonucu elde edilen yüzeyde temassız modda yapılan AFM taraması neticesinde toplam 75 adet serbest tane üzerinde hesaplamalar yapılmıştır;

  Geleneksel bilyeli değirmen ideal numunesinde (G) R=1.4181 ve yuvarlaklık indisi=0.595 iken karıştırmalı bilyeli değirmen ideal numunesinde (K) R=1.4172 ve yuvarlaklık indisi=0.635 olarak hesaplanmıştır.

Üçüncü boyut (z) olan tane kalınlıkları ise geleneksel bilyeli değirmen ideal numunesinde (G) 0,933 nm (yaklaşık 1 mikron) ve karıştırmalı bilyeli değirmen ideal numunesinde (K) 0,851 nm olarak hesaplanmıştır.

Burada AFM ölçümü yapılan tanelerin askıda kalan şlam diye tabir edilen ince boyutlu taneler olduğu unutulmamalıdır.

Beşinci aşamada, ideal talk numunelerinin (G ve K) ölçülen temas açıları ve sıvıların literatürde belirtilen yüzey gerilimleri kullanılarak yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Talk numunelerinin ölçülen zeta potansiyeli değerleri ile pH'a bağlı zeta potansiyeli eğrileri oluşturulmuş ve talk yüzeylerini oluşturan silis/kuvars ve brusit minerallerinin literatürde bulunan zeta potansiyeli eğrileri ile kıyaslanarak öğütme sonrasında talk numunelerinin düzlem yüzey ve kenar yüzey oranında meydana gelen değişim yorumlanmaya çalışılmıştır. Son olarak, yine hesaplanan yüzey enerjilerinden yola çıkılarak süspansiyon içindeki talk tanelerinin etkileşiminde rol oynayan Van Der Waals çekim ve EDL itme kuvvetleri büyüklükleri hesaplanarak taneler arasındaki etkileşim mesafesi grafikler üzerinde pH'a bağlı olarak ayrı ayrı tespit edilmeye çalışılmıştır.

- Talk numunelerinin (G ve K) 3 farklı sıvıda ölçülen temas açıları ve sıvıların literatürde belirtilen yüzey gerilimleri Van Oss, Chaudry and Good (OCG) eşitliğinde her bir sıvı için ayrı ayrı yazılarak talk için Lifshitz-Van der Walls (γ_S^{LW}) ve Lewis Asit-Baz (γ_S^{AB}) kuvvetleri hesaplanmıştır. Bu iki kuvvetin toplamı ile talkın toplam yüzey enerjisini (γ_S) bulunmuştur. Hesaplanan yüzey enerjileri literatürde talk için verilen değerler ile uyumludur.
- Talk mineralinin yüzey potansiyeli hesaplanırken altta ve üstte bulunan silis (kuvars) tabakaları ile bu iki tabakanın arasında bulunan brusit ($Mg(OH)_2$) tabakası ayrı ayrı ele alınmalıdır. Brusit her pH aralığında pozitif yüzey potansiyeline sahip iken kuvars pH=3'e kadar pozitif, pH=3 ve sonrasında ise negatif yüzey yükü/potansiyeline sahiptir.
- Talkın düzlem yüzeyleri kuvars gibi hareket ederken kenar yüzeyler brusit gibi davranmaktadır. Talkın zeta potansiyeli ya da toplam yüzey enerjisi belirlenirken ise düzlem yüzey ve kenar yüzey oranı belirleyici olmaktadır. *Talk mineralinin toplam yüzey yükü silis ve brusit yüzey yüklerinin toplamına eşittir.*
- Deneylerde kullanılan tüvenan talk numunesi (TT) zeta potansiyel eğrisinin

literatürdeki talk minerali zeta potansiyel eğrisi ile uyum/benzerlik gösterdiği görülmektedir. Ancak öğütme sonrasında elde edilen talk numuneleri (G ve K) için zeta potansiyel eğrileri özellikle ph=3'den sonra farklı davranışlar sergilemektedir. *Bu da yüzey potansiyelini belirleyen silis ve brusit yüzey alanlarında öğütme sonrasında gözle görülür değişiklikler olduğu ve bunun neticesinde toplam potansiyelin değiştiği anlamına gelmektedir.*

- Literatürde zeta potansiyeli eğrisi pH=3'ten sonra daha da aşağıya (negatif değerlere) doğru giderken öğütülmüş numunelerde (G ve K) zeta potansiyeli pH=9'a kadar aşağı yönlü gitmek yerine negatif ama yatay bir seyir izlemiştir. *Bu durum öğütme sonrasında kenar yüzey (brusit) alanlarının ve dolayısı ile pozitif yüzey yükünün artarak toplam yüzey yükünün daha fazla negatife gitmesini önlediği şeklinde kabaca izah edilebilir.*
- Öğütme sonrası elde edilen ideal talk numunelerinin (G ve K) (ölçülen zeta potansiyeli değerleri ile tüvenan talk numunesi (TT) ve literatürde bulunan özellikle pH=3 ve sonrasındaki zeta potansiyeli değerleri ciddi farklılıklar göstermektedir. Deney numunelerinin ölçülen zeta potansiyeli değerleri talkın toplam yüzey yükü/potansiyeli kabul edilerek düzlem yüzey ve kenar yüzey oranları her bir numune için ayrı ayrı hesaplandığında karıştırmalı değirmen ideal numunesinde (K) düzlem yüzey oranının azalarak kenar yüzey oranının arttığı ortaya çıkmaktadır.
- Kolloidal sistemde taneler arasında itme ve çekme kuvvetleri mevcuttur. Taneler arasındaki etkileşimi bu iki kuvvet ile açıklayan yaklaşıma klasik DLVO teorisi denir. Eğer itme değil de çekme kuvvetleri baskın olursa disperse sistem kararsızlaşır ve aglomerasyon gerçekleşir.
- Üç tabakadan oluşan talkın birim yapısı zayıf Van der Walls bağları ile birbirine bağlıdır. Tabakalar arasındaki zayıf bağlar neticesinde talk kolayca dilimlenebilir. Nitekim talk numunelerinin yüzey enerjilerinden yola çıkılarak mesafeye bağlı olarak hesaplanan Van der Waals çekim kuvveti değerleri tüm yüzeyler (silis-silis, silis-brusit) için negatif ve çok düşük çıkmıştır. Bu nedenle Van der Waals bağlarının çok zayıf olduğu süspansiyon içerisindeki tane etkileşimlerinde etkisinin yok denecek kadar az olacağı varsayılabilir.
- Süspansiyon içerisindeki taneler arası etkileşimi belirleyen EDL itme kuvvetleridir. pH'a bağlı olarak yüzey potansiyelleri incelendiğinde talk mineralinin alt ve üst

yüzeyini oluşturan silis tabakasının önce yüksek bir pozitif yük ile başladığını ancak pH=3 ve sonrasında yükün negatife dönerek pH arttıkça hızla daha negatife gittiği görülmektedir. Talk mineralinin kenar yüzeyini oluşturan brusit tabakasının yüzey yükü ise her pH değerinde pozitiftir.

- Her ne kadar literatürde negatif yüklü hidrofob silis tabakasının (düzlem yüzey) talk mineralinde baskın olduğu ve toplam yüzey potansiyelini tayin ettiği kabul edilse de öğütme deneyleri sonucunda elde edilen ideal numunelerin (G ve K) zeta potansiyelleri incelendiğinde aslında öğütme sırasında ortaya çıkan/yüzey alanı artan pozitif yüklü hidrofil brusit tabakasının (kenar yüzey) da toplam yüzey potansiyeli üzerinde yadsınamaz bir etkisi olduğu görülmüştür.
- Süspansiyon içerisindeki taneler arası etkileşimler ve etkin kuvvetler incelendiğinde ortamda pozitif yüklü kenar yüzey alanına sahip tane sayısı arttıkça pozitif yüklü brusit ve negatif yüklü silis arasında Van Der Waals bağlarını destekleyici biçimde çekim kuvvetleri artmakta ve taneler birbirine yaklaşma eğilimi göstermektedir. İtme kuvvetleri zayıfladığı için EDL eğrilerinin şiddeti azalmakta ve taneler arası etkileşim daha kısa mesafelerde (20-25 nm) gerçekleşmektedir.
- Bu bağlamda geleneksel bilyeli ve karıştırmalı bilyeli değirmen ideal numuneleri (G ve K) için EDL kuvvetleri kıyaslandığında G numunesinde ortamdaki çok sayıda baskın negatif yük (düzlem silis yüzey) dolayısı ile itme kuvvetleri daha etkin ve EDL eğrileri şiddeti daha yüksektir. Üstelik ortamdaki etkin itme kuvvetleri sebebi ile taneler arası etkileşim mesafesi daha fazladır (~30 nm).
- Karıştırmalı bilyeli değirmen ideal numunesinde (K) ise öğütme sonrası açığa çıkan daha fazla sayıda pozitif yüklü kenar (brusit) yüzeyler ortamdaki iyon dengesini pozitif yönde etkilemekte ve itme kuvvetlerini zayıflatmaktadır. Bu sebeple EDL eğrileri şiddeti daha düşük ve taneler arası etkileşim mesafesi daha kısadır (~20 nm).
- *Boya gibi süspansiyonlarda taneler arasındaki itme kuvvetlerinin zayıflayarak çekim kuvvetinin artması topaklanma (aglomerasyon) ve ilerleyen safhalarda hızlı/kontrolsüz çökme gibi sonuçlar doğurur.* Nitekim yapılan çökme deneylerinde karıştırmalı bilyeli değirmen ideal numunesinin (K) daha hızlı çöktüğü gözlenmiştir.

Son aşamada, çöktürme testleri için daha önce zeta potansiyeli belirlenmiş ve tane boyutu bilinen 2 adet karıştırmalı değirmen numunesi ile 2 adet geleneksel değirmen numunesi belirlenerek aradaki fark gözlemlenmeye çalışılmıştır. Çöktürme deneyleri yapılan 4 adet talk numunesi için Kynch teorisine göre faz yükseklikleri, her bir faz için çökme hızı ve katı yoğunluğu hesaplanarak grafik haline getirilmiştir. Çöktürme deneyleri sonucunda elde edilen dibe çöken katı malzeme yüksekliği ve yoğunluğu dikkate alınarak malzeme içerisindeki tane adedi ve taneler arasındaki ortalama mesafe teorik olarak hesaplanmaya çalışılmıştır.

- Çöktürme deneyleri sonucunda;
  Karıştırmalı değirmen numunesinin %71'i (1,78 g) 3 saat içinde çökerken aynı miktarda (1,78 g) geleneksel değirmen numunesi 7 saatte ancak çökebilmiştir. Bir başka deyişle karıştırmalı değirmen numunesi için çökme hızı 0,59 g/saat iken geleneksel değirmen numunesinin ki 0,25 g/saat olmuştur.
- Tane boyutu (d_{50}) açışından irdelediğimizde karıştırmalı değirmen numunesi d_{50}=9 mikron, geleneksel değirmen numunesi d_{50}=14 mikron olmasına rağmen karıştırmalı numunesi askıda kalmayıp çok daha hızlı çökmüştür. Bu da karıştırmalı değirmen numunesinde taneler arası etkileşimin daha fazla olduğu ve bunun sonucunda topaklanarak daha hızlı çöktüğü anlamına gelebilir.
- Zeta pot. açısından irdelediğimizde karıştırmalı değirmen numunesi -21 mV, geleneksel değirmen numunesi -23 mV olmasına rağmen karıştırmalı değirmen numunesi çok daha hızlı çökmüştür. Öyleyse burada yüzey yükünden ziyade fiziksel etkenler (R, vs.) çökmede daha etkili rol oynamıştır.
- Nitekim, R değerleri irdelendiğinde karıştırmalı değirmen numunesi R=1,47 iken geleneksel değirmen numunesi R=1,59 dur. Daha tabakalı, geniş düzlem yüzeye sahip olan geleneksel değirmen numunesi doğal olarak daha uzun sürede ve topaklanmadan (daha iyi disperse olarak) çökmüştür.
- Daha iyi disperse olduğunu ise örtücülük değerlerine bakarak anlayabiliyoruz. Karıştırmalı değirmen numunesi ile hazırlanan boyanın örtücülük değeri %83 civarında iken geleneksel değirmen numunesi ile hazırlanan boyanın örtücülüğü %86 civarındadır. Kaldı ki geleneksel değirmen numunesinin d_{50} tane boyutu karıştırmalı numunenin neredeyse 2 katı kadar daha büyüktür. İri tane boyutunda bile daha üstün örtücülük değeri yakalanmıştır.

- Çöktürme deneylerinde kullanılan talk numuneleri için ayrı ayrı taneler arası mesafe hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken önce dibe çöken katı malzemenin hacmi ve kalan sıvı miktarın hacmi bulunmuştur. Bulunan hacim bu numunelerin BET yüzey alanlarına bölünerek taneler arasındaki ortalama mesafe olarak kabul edilmiştir.

Genel olarak DLVO eğrileri ile Kynch teorisine göre çöktürme deneyleri sonuçları birlikte yorumlanırsa;

- Süspansiyonun (boyanın) disperse olmasında rolü olan EDL kuvvetlerinin karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri için 30-40 nm'ye kadar, geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri için ise 60-70 nm'ye kadar etkin olduğunu söyleyebiliriz.
- Bu sebepledir ki; özellikle hacim hesaplarında taneler arası etkileşim mesafesi karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri için ort. 30 nm, geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numuneleri için ise ort. 60 nm bulunmuştur.
- Çöktürme deneyleri esnasında gözlemlenen geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerinin karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülmüş talk numunelerine göre çok daha geç çökmesi davranışı da geleneksel bilyeli değirmende öğütülmüş talk tanelerinin birbirlerinden daha uzak/disperse bir şekilde dağılarak daha fazla süre askıda kalabildiklerini göstermektedir. *Bu özellik son kullanımda boyada uygulama kolaylığı sağlar.*

Bu tez çalışması kapsamında, darbe kuvvetlerinin daha etkili olduğu geleneksel bilyeli değirmen ve kesme kuvvetlerinin daha etkili olduğu karıştırmalı bilyeli değirmen kullanılarak öğütülen Sivas yöresi talk numunelerinin su bazlı boya reçetesi içinde kullanıldığında boyanın örtücülüğüne etkisi incelenmiştir. Neticede görülmüştür ki;

- Geleneksel bilyeli değirmende öğütülen talk numuneleri ile hazırlanan boyaların örtücülük değerleri karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen talk numuneleri ile hazırlanan boyaların örtücülük değerlerinden yüksek çıkmıştır.

- Karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen talk numuneleri daha ince tane boyut dağılımı ve daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen bu numunelerle hazırlanan boyaların örtücülük değerleri daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç üzerine
- Öğütme sonrası elde edilen talk numuneleri SEM ve AFM görüntüleri yardımı ile morfolojik olarak incelendiğinde talk mineralinin tabakalı yapısının belirli bir kalınlığa kadar (2 μm) kadar dilimlenebildiği, bilhassa karıştırmalı bilyeli değirmende daha ince tane boyutlarına öğütüldüğünde ise kesme kuvveti etkisi ile daha fazla dilimlenme beklenirken tersine tabakalı yapının köşelerinden kırılarak R oranının düştüğü, yuvarlaklık indisinin arttığı tespit edilmiştir.
- Öğütme sonrası elde edilen talk numuneleri yüzey özellikleri açısından incelendiğinde öğütme sonrası talkın düzlem ve kenar yüzey alanları/oranlarının değiştiği ve buna bağlı olarak yüzey enerjilerinde boya süspansiyonu içerisindeki talk tanelerinin davranışını etkileyecek derecede ciddi değişimler olduğu tespit edilmiştir.
- Boya süspansiyonu içerisindeki talk tanelerinin etkileşiminde etkin olan Van der Waals çekim ve EDL itme kuvvetleri yüzey enerjileri yardımı ile hesaplanarak talk tanelerinin boya içerisindeki davranışı yorumlanmaya çalışılmıştır. Öğütme ile yüzey alanlarında ve toplam yüzey enerjisinde değişiklik olan talk taneleri arasında etkin olan kuvvet büyüklükleri ve dolayısı ile tanelerin süspansiyon içindeki davranışı (aglomere veya disperse) mesafeye bağlı olarak değişmektedir.
- Öğütme sonrası elde edilen talk numuneleri ile yapılan çöktürme deneylerinde daha iri tane boyutuna sahip olmasına rağmen geleneksel bilyeli değirmende öğütülen numune karıştırmalı bilyeli değirmende öğütülen numuneye göre çok daha uzun süre askıda kalarak DLVO teorisi ile açıklamaya çalıştığımız talk tanelerinin boya süspansiyonu içindeki davranışını desteklemektedir.

Talk, boyanın örtücülüğüne katkı sağlamakla birlikte boya içerisindeki pigmentlerin çökmesini geciktirir, kabarcık oluşumu ve çatlamaları önleyerek son kullanımda uygulama kolaylığı sağlar. Talk boya içindeki tüm bu fonksiyonlarını tabakalı geniş hidrofob düzlem yüzeyleri sayesinde yerine getirir.

Talk minerali boya reçetelerinde kullanılmadan önce öğütme yapılarak belirli bir tane boyutuna (μm) indirilir. Öğütme ile talkın morfolojik yapısı değişir. Bu nedenle öğütme

yöntemi ve parametreleri çok önemlidir zira talk öğütmesinde asıl olan talkın dilimlenebilir tabakalı geniş düzlem yüzeylerinin olabildiğince korunmasıdır. Öğütme ile talkın tane boyutu küçülürken aynı zamanda korunması gereken düzlem yüzeyleri de kırılarak küçülmektedir. Morfolojisi istenmeyen şekilde değişen talk minerali boya reçetesinde kullanıldığında boyanın başta örtücülük olmak üzere birçok özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu tez çalışması ile literatürde ilk defa öğütme sonrası talkın morfolojisi ve yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliğe bağlı olarak boya kalitesine etkileri olası sebepleri ile birlikte ortaya konmuştur.

6. KAYNAKLAR

Ahmed M M, Hassan M A, Ibrahim G A, 2007, Improvement of Egyptian Talc Quality for Industrial Uses by Flotation Process and Leaching, International Journal of Mineral Processing, 83, 132-145.

Altun O, Benzer H, Enderle U, 2013, Effects of Operating Parameters on The Efficiency of Dry Stirred Milling, Minerals Engineering, 43–44, 58-66.

Arsoy Z, 2014, Talkın Yüzey Özelliklerine Öğütmenin Etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107s, Afyonkarahisar.

Askın T, 2014, Yapay Olarak Hazırlanan Düşük Dayanımlı Killerin Elektrokinetik Yöntem ile Stabilizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77 s, Ankara.

Austin L G, Klimpel R R, Luckie P T, 1984, Process Engineering of Size Reduction: Ball milling, SME, 561 p, New York.

Baba A A, Ibrahim A S, Bale R B, Adekola F A, Alabi A G F, 2015, Purification of A Nigerian Talc Ore By Acid Leacing, Applied Clay Science, 114, 476-483.

Bilgili E, 2007, On the Consequences of Non-first-order Breakage Kinetics In Comminution processes: Absence of Self-similar Size Spectra, Particle & Particle Systems Characterization, 24, 12-17.

Beatti D A, Vasilev A M, 2010, Adsorption of Tailored Carboxymethyl Cellulose on Talc and Chalcopyrite: Correlation Between Coverage, Wettability and Flotation, Minerals Engineering, 23, 985-993.

Beatti D A, Vasilev A M, 2013, The Effect of Impurities and Clevage Characteristics on Talc Hydrophobicity and Polymer Adsorption, International Journal of Mineral Processing, 118, 34-42.

Bizi M, Flament M P, Leterme P, Baudet G, Gayot A, 2003, Relation Between Structural Characteristics of Talc and Its Properties As An Antisticking Agent In the Production of Tablets, European Journal of Pharmaeceutical Sciences, 19, 373-379.

Branko S, Dragan K, Suzana F, 1992, Measurement and Application of Zeta-potential, Rudarsko-Geoloiko-Naftni Zbornik, 4, 147-151.

Bremmel K E, Addai-Mensah J, 2005, Interfacial-chemistry Mediated Behaviour of Colloidal Talc Dispersions, Journal of Colloid and Interface Science, 283, 385-391.

Burdukova E, Van Leerdam G C, Prins F E, Smeink R G, Bradshaw D J, Laskowski J S, 2008, Effect of Calcium Ions on The Adsorption of CMC onto The Basal Planes of New York Talc- A ToF-SIMS Study, Minerals Engineering, 21, 1020-1025.

Buxbaum G, Pfaff G, 2005, Industrial Inorganic Pigments, Weinheim G (Ed.), Wiley-VCH.

Can M F, 2008, Sepiyolit/Epoksi Nanokompozit Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 264 s, İstanbul.

Can M F, 2015, Katı Sıvı Ayırımı, Ders notu, Afyonkarahisar, 56 sf.

Canova L A, 2000, Effects of Aspect Ratio on Performance Properties of Mica Reinforced Polypropylene and Naylon, In ANTEC 2000 plastics, Society of Plastic Engineers.

Cansoy C E, 2014, The Effect of Drop Size on Contact Angle Measurements of Superhydrophobic Surfaces, RSC Advances, 4, 3, 1197-1203.

Casanova H, Orrego J A, Zappata J, 2007, Oil Absorption of Talc Minerals and Dispersant Demand of Talc Mineral Non-aqueous Dispersions As A Function of Talc Content: A Surface Chemistry Approach, Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects, 299, 38-44.

Castillo L A, Lopez O V, Ghilardi J, Villar M A, Barbosa S E, Garcia M A, 2015, Thermoplastic Starch/Talc Bionanocomposites, Influence of Particle Morphology on Final Properties, Food Hydrocolloids, 432-440.

Cayırlı S, Gokcen H S, Bozkurt V, Ucbas Y, 2016, Effects of Grinding Parameters on Mica Grinding In A Stirred Ball Mill, 15th International Mineral Processing Symposium, October 19-21, Istanbul-Turkey, 137-147.

Charnay C, Lagerge S, Partyka S, 2001, Assessment of The Surface Heterogeneity of Talc Materials, Journal of Colloid and Interface Science, 233, 250-258.

Chau T T, Bruckart W J, Koh P T L, Nguyen A V, 2009, A Review of Factors That Affect Contact Angle and Implications of Flotation Practice, Advances In Colloid and Interface Science, 150, 106-115.

Chen Y, Lian X, Zheng S, Research on Superfine Grinding Process and Kinetics of Calcined Black Talc In Planetary Mill, The 7th World Congress on Particle Technology 2014,

May-19-22, China.

Chibowski E, Kerkeb M L, González-Caballero F, 1993, Effect of Inorganic-ions on Changes In The Energetic Heterogeneity of The Cholesterol Surface, Langmuir, 9, 2491–2495.

Chibowski E, Carpio R P, 2002, Problems of Contact Angle and Solid Surface Free Energy Determination, Advances In Colloid and Interface Science, 98, 245-264.

Chiem L, Huynh L, Ralston J, Beattie D, 2006, An In Situ ATR-FTIR Study of Polyacrylamide Adsorption at The Talc Surface, Journal of Colloid and Interface Science, 297, 54-61.

Ciullo P A, 1996, Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary, Noyes Publication, Westwood New Jersey, 125-136.

Cho H, Hogg R, 1995, Breakage Parameters For Ultrafine Grinding In Stirred-media Mills, Proceedings of the XIX IMPC, San Francisco, 53-57.

Crabtree D D, Kinasevich R S, Mular A L, Meloy T P, Fuerstenau D W, 1964, Mechanisms of Size Reduction In Comminution Systems Part I. Impact, Abrasion and Chipping Grinding, SME, 201-206.

Dellisanti F, Valdre G, Mondonico M, 2007, Changes of The Main Physical and Technological Properties of Talc Due to Mechanical Strain, Applied Clay Science, 398-403.

Douillard J M, Zajac J, Malandrini H, Claus F, 2002, Contact Angle and Film Pressure: Study of A Talc Surface, Journal of Colloid and Interface Science, 255, 341-351.

DPT, 1996, Bazı Endüstriyel Hammaddeleri, Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri I, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

DPT, 2001, Bazı Endüstriyel Hammaddeleri, Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri I. Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

Drzymala J, 1994, Hydrophobicity and Collectorless Flotation of Inorganic Materials, Advences In Colloids and Interface Science, 50, 143-185.

Du J W, 2007, Tracton A (Ed.), Surfactants, Dispersants, and Defoamers For The Coatings, Inks, and Adhesives Industries, Chapter 30, In Coatings Material and Surface Coatings, CRC Press, USA.

Ergün Ş L, Benzer A H, Aydoğan A N, Dikmen S, Erdem A S, Genç Ö, vd., 2008, Çimento Öğütme Sınıflandırma İşlemlerinde Harcanan Elektrik Enerjisinin Minimizasyonuna Yönelik Mühendislik Aracının Geliştirilmesi, Tübitak Projesi No:104M369, 191s.

Ersoy B, 2011, Influence of pH and Chloride-Based Metal Salts on Coagulation/Dispersion Behavior of Talc Suspension, Separation Science and Technology, 46, 1519–1527.

Ersoy B, 2013, Minerallerin (ve Katıların) Yüzey Özellikleri, Ders notu, Afyonkarahisar, 59 s.

Ersoy B, Yıldız A, Dikmen S, 2013, Mineralogical and Physicochemical Properties of Talc From Emirdağ, Afyonkarahisar, Turkey, Turkish Journal of Earth Sciences, 632-644.

Fadhel H B, Frances C, 2001, Wet Batch Grinding of Alumina Hydrate In a Stirred Bead Mill, Powder Technology, 119, 257-268.

Forssberg E, Wang Y M, Persson H, 1995, Dry Fine Grinding of Dolomite With The Sala Agitated Mill SAM 7.5-Effects of Grinding Media and Grinding Additive, Aufbereitungs-Technik, 36, 211-217.

Galet L, Goalard C, Dodds J A, 2009, The Importance of Surface Energy In The Dispersion Behaviour of Talc Particles In Aqueous Media, Powder Technology, 190, 242-246.

Gantenbein D, Schoelkopf J, Matthews G, Gane P, 2011, Determining The Size Distribution-defined Aspect Ratio of Platty Particles, Applied Clay Science, 544-552.

Gao M W, Forssberg E, 1995, Prediction of Product Size Distributions For A Stirred Ball Mill, Powder Technology, 84, 101-106.

Gao M, Holmes R, Pease J, 2006, The Latest Developments In Fine and Ultrafine Grinding Technologies, XXIII. International Mineral Processing Congress, Sept. 3-8, Istanbul, 30-37.

Gokcen H S, Cayırlı S, Ucbas Y, Kayacı K, 2014, The Effect of Grinding Aids on Dry Micro Fine Grinding of Feldspar, International Journal of Mineral Processing, 42-44.

Grim R, 1968, Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company, New York, 596.

Gündüz G, 2005, Boya bilgisi, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 461s.

Hasegawa M, Shimane M K M, Shoji T, Tsuruta M, 2001, The Effect of Liquid Additives on Dry Ultrafine Grinding of Quartz, Powder Technology, 145-151.

Helmy A K, Ferreiro E A, Bussetti S G, 2005, The Surface Energy of Talc, Journal of Colloid and Interface Science, 285, 314-317.

Inoue A, 1995, Determination of Aspect Ratios of Clay-sized Particles, Clay Science, 259-274.

Ishimori T, vd., 1994, Determination of Geometrical Properties of Mechanically Delaminated Ultrathin Talc Platelets, Particle & Particle Systems Characterization, 398-402.

Israelachvili J, 1995, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, ISBN-0-12-375181-0, San Dieogo, U.S.A.

Jeffs J A, Jones W, 1999, Lambourne R (Ed.), Strivens T A (Ed.), Additives For Paint, Chapter 5 In Paint and Surface Coatings Theory and Practice, Second Edition, William Andrew Publishing, USA.

Jimenez S J L, 1981, A Detailed Study on Stirred Ball Mill Grinding, The University of Utah, Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering, Ph. D. Dissertation, 211p, Utah.

Karagüzel C, 2005, Na-K Feldispat Minerallerinin Flotasyon Yöntemi ile Ayrımında Hidrofobositeyi Etkileyen Parametreler, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 447s, Eskişehir.

Karakaş F, 2011, Endüstriyel Hammaddelerin Su Bazlı Boyalarda İşlev Mekanizması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 185s, İstanbul.

Karakaya M, 2006, Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri, Bizim Büro Basımevi, 640 s, Ankara.

Karrad S, vd., 1998, Influence of A Fine Talc on The Properties of Composites With High Density Polyethylene and Polyethylene/polystyrene Blends, Journal of Membrane Science, 453-461.

Kauffman S H, vd., 1974, The Preparation and Classification of High Aspect Ratio Mica Flakes For Use In Polymer Reinforcement, Powder Technology, 125-133.

Kelly G E, Spottiswood J D, 1982, Introduction to Mineral Processing, A Wiley-Interscience Publication, 485p, New York.

Klimpel R, Manfroy W, 1977, Development of Chemical Grinding Aids and Their Effect on Selection-for-breakage and Breakage Distribution Parameters In The Wet Grinding of Ores, XIIth Int. Min. Proc. Cong., Sao Paulo, Brazil.

Kwade A, 2013, Basic Course Grinding and Dispersing With Stirred Media Mills, 3rd Edition, Technische Universitat Braunschweig, 423p, Germany.

Labahn, O, 1983, Cement Engineers Handbook.

Little L, Mainza A N, Becker M, Wiese J, 2017, Fine Grinding: How Mill Type Affects Particle Shape Characteristics and Mineral Liberation, Minerals Engineering, 148-157.

Liu G, Feng Q, Ou L, Lu Y, Zhang G, 2006, Adsorption of polysaccharide onto talc. Minerals Engineering, 19, 147-153.

Lobato E, 2004, Determination of Surface Free Energies and Aspect Ratio of Talc, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Mining and Minerals Engineering, Master Thesis, Blacksburg, Virginia, USA.

Locher F W, Seebach H M, 1972, Influence of Adsorption on Industrial Grinding, Ind. & Eng. Chem. Des. Develop., 11, 2, 190-197.

Lohmander S, 2000, Influence of A Shape Factor of Pigment Particles on The Rheological Properties of Coating, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 231-236.

Lohmander S, 2000, Influence of Shape and Shape Factor of Pigment Particles on The Packing Ability of Coating Layers, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 300-305.

Lombardi L A, Gasper J D, 2007, Tracton A.A (Ed.), Materials, Chapter 1, In Coatings Material and Surface Coatings, CRC Press, USA.

Mahadi M I, Palaniandy S, 2010, Mechanochemical Effect of Dolomitic Talc During Fine Grinding Process In Mortar Grinder, International Journal of Mineral Processing, 172-178.

Maine F W, Shepherd P D, 1974, Mica Reinforforced Plastics, Composites, 193-200.

Mallandrini H, Clauss F, Partyka S, Douillard J M, 1997, Interactions Between Talc Particles and Water and Organic Solvents, Journal of Colloid and Interface Science, 194, 183-193.

Miller J D, Du H, 2007, A Molecular Dynamics Simulation Study of Water Structure and Adsorption States At Talc Surfaces, International Journal of Mineral Processing, 84, 172-184.

Mordor I, 2019, Talc Market, Growth, Trends and Forecast (2020-2025).

Morell S P, 2007, Tracton A (Ed.), Surfactants for Waterborne Coatings Applications, Chapter 29, In Coatings Material and Surface Coatings, CRC Press, USA.

Morgans W M, 1990, Outlines of Paint Technology, Third Edition, Edward Arnold Publishers, London.

Morris H H, vd., 1965, Delaminated Clays-physical and Paper Coating Properties, Tappi, 92A-99A.

Nadaeu P H, 1985, The Physical Dimensions of Fundamental Clay Particles, Clay Minerals, 499-514.

Napier-Muun T, Morrel S, Morrisson R, Kojovic T, 1996, Mineral Comminution Circuits: Their Operation and Optimisation, JKMRC University of Queensland, Brisbane, Australia.

Neto J B R, Moreno R, 2007, Rheological Behaviour of Kaolin/talc/alumina Suspensions For Manufacturing Cordierite Foams, Applied Clay Science, 3, 157-166.

Nordkapp, 2016, Boya Hakkında Kısa Bilgiler, İstanbul.

Ohenoja K, Illikainen M, 2015, Effect of Operational Parameters and Stress Energies On Stirred Media on Milling of Talc, Powder Technology, 254-259.

Orumwense O A, 1992, Kinetics of Fine Grinding In An Annular Ball Mill, Powder Technology, 73, 101-108.

Ouchiar S, Stoclet G, Cabaret C, Georges E, Smith A, Martias C, vd., Comparison of The Influence of Talc and Kaolinite As Inorganic Fillers on Morphology, Structure and Thermomechanical Properties of Polylactide Based Composites, Applied Clay Science 116-117, 231-240.

Paksoy S, 1999, Boya El Kitabı, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul.

Palaniandy S, Azizli K A M, 2009, Mechanochemical Effects on Talc During Fine Grinding Process In A Jet Mill, Int. J. Miner. Process., 22-33.

Pilevneli C C, 2003, Bilyalı Bir Karıştırmalı Değirmende İnce Boyutlu Klinker Öğütmesinin İncelenmesi, Zonguldak Kara Elmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 159s, Zonguldak.

Pugh R J Tjus K, 1990, Flotation Depressant Action of Poly (oxyethylene) Alkyl Ethers on Talc, Colloids and Surfaces, 47, 174-194.

Rose H E, Sullivan R M E, 1958, A Treatise on The Internal Mechanics of Ball, Tube and Rod Mills, Chemical Publishing Company, New York, NY.

Roskill, 2015, Talc: Global Industry, Markets & Outlook, 10th Edition.

Rupp F, Gittens R A, Scheideler L, Marmur A, Boyan B D, Schwartz Z, 2014, A Review on The Wettability of Dental Implant Surfaces I: Theoritical and Experimental Aspects, Acta Biomaterialia, 10, 2894-2906.

Rydin R W, Maurice D, Courtney T H, 1993, Milling Dynamics: Part 1, Attritor Dynamics: Results of A Cinematographic Study, Metall. Trans, 24A, 175-185.

Salazar K, Kimball S M, 2009, Mineral Commodity Summaries 2009, United States Government Printing Office, 195p, Washington.

Salopek B, Krasiqc D, 1992, Measurement and Application of Zeta Potential, Rud Geol Naft Zb., 4, 147-151.

Samanlı S, 2008, Zonguldak-Çatalağzı Termik Santral Katı Fosil Yakıtı Öğütme Kinetiğinin Araştırılması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 177s, Zonguldak.

Sanchez-Soto P J, Wiewiora A, Aviles M A, Justo A, Perez-Maqueda L A, Perez-Rodriguez J L, vd., 1997, Talc From Puebla de Lillo, Spain, II. Effect of Dry Grinding on Particle Size and Shape, Applied Clay Science, 12, 297-312.

Schwedes J, Bunge F, 1990, Mechanical Disintegration of Microorganisms, Proceedings of The 7th European Symposium Comminution, June 12-14, Ljubljana, Slowenia, 55-77.

Szegvari A, Yang M, 1999, Attritor Grinding and Dispersing Equipment, Seminar on Dispersion of Pigments and Resins In Fluid Media, Kent State University, April 29, Kent, Ohio, 7p.

Temur S, 1998, Endüstriyel Hammaddeler, Jeoloji Mühendisliği, S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Konya, 352 s.

Terada K, Yonemochi E, 2004, Physicochemical Properties and Surface Free Energy of Ground Talc, Solid State Ionics, 172, 459-462.

Tomaino G P, 2000, Talc and Pyrophyllite, Mining Engineering, 64-65.

Toraman O Y, Katırcıoğlu D, 2011, A Study on The Effect of Process Parameters In Stirred Ball Mill, Advanced Powder Technology, 22, 26-30.

Tunçgenç M, 2004, Boya Teknolojisine Giriş, Akzo Nobel Kemipol A.Ş, İzmir.

Turner G PA, 1988, Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, Third Edition, Chapman and Hall, London, New York.

Ucbaş Y, Kayacı K, Gökçen H S, Çayırlı S, 2011, Sodyum Feldispatın Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Çok İnce Öğütülmesinin Porselen Seramik Karo Üretimindeki Etkilerinin İncelenmesi, Tübitak Projesi No:109M114, 224 s.

Ulusoy U, Kursun H, 2006, Influence of Shape Characteristics of Talc Mineral on The Column Flotation Bevaiour, International Journal of Mineral Processing, 78, 262-268.

Ulusoy U, 2008, Application of ANOVA to Image Analysis Results of Talc Particles Produced By Different Milling, Powder Technology, 133-138.

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020.

Van Olphen H, 1977, Clay Colloid Chemistry (second edition), John Wiley & Sons Inc., 318p, New York.

Van Oss C J, 1994, Interface Forces In Aques Media, Marcel Dekker Publications, New York.

Van Oss C J, Chaudhurry K M, Good J R, 1998, Interfacial Liftshitz-van der Waals and Polar Interactions In Macroscopic Systems, Good, Chem, Rev., 88, 927-941.

Wang Y, Forssberg E, Sachweh J, 2004, Dry Fine Comminution In A Stirred Media Mill - MaxxMill®, Int. J. Mineral Processing, 74S, 65-74.

Wang J, Somasundaran P, 2005, Adsorption and Conformation of Carboxymethylcellulose at Solid-liquid Interfaces Using Spectroscopic, AFM and Allied Techniques, Journal of Colloid and Interface Science, 291, 75-83.

Wills B A, Napier-Munn T, 2006, Mineral Processing Technology, 7th Edition, Elsevier Science & Technology Books, 443p.

Wollqvist V, Claesson P M, Swerin A, Schoelkopf J, Gane P A C, 2006, Interaction Forces Between Talc and Hydrophobic Particles Probed By AFM, Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects, 277, 183-190.

Wu W, Giesse J R, Van Oss C J, 1996, Change In Properties of Solids Caused By Grinding, Powder Technology, 89, 129-132.

Yan L, Masliyah J H, Xu Z, 2013, Interaction of Divalent Cations With Basal Planes and Edge Surfaces of Phyllosilicate Minerals: Muscovite and Talc, Journal of Colloid and Interface Science, 404, 183-191.

Yao X, Tan S, Huang Z, Jiang D, 2005, Dispersion of Talc Particles In A Silica Sol, Materials Letters, 59, 100-104.

Yekeler M, Ulusoy U, Hiçyılmaz C, 2003, Determination of The Shape, Morphological and Wettability Properties of Quartz and Their Correlations, Minerals Engineering, 16, 951-964.

Yekeler, M., Ulusoy, U., Hiçyılmaz, C., 2004, Effect of Particle Shape and Roughness of Talc Mineral Ground By Different Mills on The Wettability and Floatability, Powder Technology, 140, 68-78.

Yekeler M, Ulusoy U, Hiçyılmaz C, 2004, Effects of The Shape Properties of Talc and Quartz Particles on The Wettability Based Separation, Applied Surface Science, 233, 204-212.

Yekeler M, Ulusoy U, 2005, Correlation of The Surface Roughness of Some Industrial Minerals With Their Wettability Parameters, Chemical Engineering and Processing, 44, 557-565.

Yıldırım I, 2001, Surfaces Free Energy Characterizastion Of Powders, Faculty of The Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Mining and Minerals Engineering, Doctor of Philosophy, Virginia, USA.

Yuan J, Murray H H, 1997, The Importance of Crystal Morphology on The Viscosity of Concentrated Suspensions of Kaolins, Applied Clay Science, 209-219.

Yürekli Ş, 1997, Reçine ve Boya Teknolojisi, Cilt II, İstanbul.

Zbik M, Roger St, Smart C, 1997, Atomic Force Microscopy In The Estimation of Aspect Ratio of Colloidal Kaolinite, 11th International Clay Conference, Ottowa.

Zbik, M., Roger, St., Smart, C., 1998, Nano morphology of kaolinites; comparative SEM and AFM studies, Clays and Clay Minerals, 153-160.

Zbik M, Roger S, Smart C, 2002, Dispersion of Kaolinite and Talc In Aqueous Solution: Nano-morphology and Nano-bubble Entrapment, Minerals Engineering, 15, 277-286.

Zbik M, Roger S, Smart C, 2005, Influence of Dry Grinding on Talc and Kaolinit Morphology: Inhibition of Nano-bubble and Improved Dispersion, Minerals Engineering, 969-976.

Zheng S, Lian X, Chen Y, 2015, Research on Superfine Grinding and Kinetics of Calcined Black Talc In Planetary Mill, 7th World Congress on Particle Technology, 379-387.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat MÜDÜROĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir – 28.08.1975

Yabancı Dili : İnilizce

İletişim (Telefon / e-posta) : 0 533 349 06 59/ mmuduroglu@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Eskişehir Anadolu Lisesi (1986 – 1993)

Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Böl., (1993 – 1997)

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Cevher ve Kömür Hazırlama ABD, (1997 – 1999)

Doktora : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Maden Mühedisliği ABD, (2014 – 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

: Toprak Seramik A.Ş. (2002 – 2011)

: Adaçal A.Ş. (2011 – 2015)

: Imerys A.Ş. (2015 – 2016)

: Atışkan A.Ş. (2016 – Devam ediyor)