

PİRİNA YAĞININ ÖĞÜTME YARDIMCISI OLARAK KULLANILIRLIĞININ ARAŞTIRILMASISerkan ÇAYIRLI^{1*}, Hasan Serkan GÖKÇEN², Nuri YÜCE³, Obaidullah ELCHİ⁴¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TürkiyeORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-3348-6601>²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye,ORCID No : <https://orcid.org/0000-0001-5093-6796>³Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, TürkiyeORCID No : <https://orcid.org/0000-0001-6953-9053>⁴Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TürkiyeORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-5996-5988>

Anahtar Kelimeler	Öz
Pirina yağı, Öğütme yardımcısı, Karıştırılmalı değirmen, Kalsit	<i>Bu çalışmada, kalsitin kuru mikronize boyutlara karıştırılmalı bilyalı değirmende öğütülmesinde pirina yağının öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk aşamada farklı stres yoğunlukları oluşturularak optimum öğütme koşulları belirlenmiştir. İkinci aşamada ise pirina yağının kullanılabilirliği araştırılmış ve saf bir öğütme yardımcısı olan trietanolamin ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar öğütme yardımcısı miktarı, enerji tüketimi ve tane boyutu göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre optimum stres yoğunluğu aralığı 500 kJ/kg ve 1000 kJ/kg enerji seviyelerinde yaklaşık $1-2 \cdot 10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir. 2000 kJ/kg enerji seviyesinde TEA ve pirina yağı kullanımı ile 4 µm ve altı tane boyutuna sahip ürünler üretilmiştir. Pirina yağı kullanımı ile özellikle ileri enerji seviyelerinde (1000 kJ/kg ve 2000 kJ/kg) TEA'ya yakın tane boyutları elde edilmiştir.</i>

THE INVESTIGATION OF USABILITY OF OLIVE POMACE OIL AS A GRINDING AID

Keywords	Abstract
Pomaceoil, Grinding aid, Stirredballmill, Calcite	<i>In this study, the use of olive pomace oil as a grinding aid was investigated in the grinding of calcite to dry micronized sizes in a laboratory scale stirred ball mill. For this purpose, in the first stage, different stress intensities were created and optimum grinding conditions were determined. In the second stage, the usability of olive pomace oil was investigated and compared with triethanolamine, a pure grinding aid. The experimental results were evaluated considering the amount of grinding aid, energy consumption, and particle size. According to the results obtained, the optimum stress intensity range was determined as approximately $1-2 \cdot 10^{-3}$ Nm at 500 kJ/kg and 1000 kJ/kg energy levels. With the use of grinding aid (TEA and olive pomace oil), products with a particle size of 4 µm and finer sizes were produced at 2000 kJ/kg energy level. At advanced energy consumptions (1000 kJ/kg and 2000 kJ/kg), it was obtained similar particle sizes by the use of olive pomace oil compared to the TEA.</i>
Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 18.02.2021	Submission Date : 18.02.2021
Kabul Tarihi : 11.06.2021	Accepted Date : 11.06.2021

* Sorumlu yazar; e-posta : scayirli@ohu.edu.trBu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Giriş

Mikronize öğütme işlemlerinde yüksek enerji tüketimlerine gereksinim duyulmaktadır. Dünya enerji tüketiminin yaklaşık %6,2'sinin madencilik faaliyetlerine harcadığı kabul edilmektedir. Harcanan bu enerjinin yaklaşık %32'si ise öğütmede kullanılmaktadır (Holmberg, Kivikytö-Reponen, Härkisaari, Valtonen, ve Erdemir, 2017). Genel olarak, mikronize öğütme işlemlerinin verimliliği esas olarak ya mevcut öğütme ekipmanının iyileştirilmesi ve yeni makinelerin geliştirilmesi ya da öğütülmüş malzemenin öğütme davranışının iyileştirilmesi yoluyla artırılabilir (Dombrowe, Hoffmann, ve Scheibe, 1982). Öğütme davranışlarının iyileştirilmesinde uygulanan yöntemlerden biriside, öğütme yardımcıları olarak adlandırılan kimyasalların uygun miktarlarda kullanılmasıdır. Son yıllarda mikronize öğütmeye duyulan talebin artmasıyla hem kuru hem yaş öğütme proseslerinde öğütme yardımcılarının kullanımı da artmaktadır. Laboratuvar ve endüstriyel ölçekte yapılan öğütme testleri/işlemlerinde, ufalama makinalarına ilave edilen kimyasal maddeler ile öğütme işleminin etkinliği (kapasite, sınıflandırma verimi, boyut, enerji, akış özellikleri) artırılabilir.

Özellikle kuru öğütmede öğütmenin verimsizleşmesi genel olarak ince tanelerin neden olduğu yavaşlama etkisi ile açıklanmaktadır. Mikronize kuru öğütmede yavaşlama etkisine neden olan ince tanelerin (öğütüldükçe artan yüzey alanına bağlı olarak) Van der Waals ve bölgesel kuvvetler ile birbirleri arasında etkileşimleri artmaktadır. Böylelikle değirmen içerisinde malzeme topaklanmakta ve akış özellikleri değişmektedir. Bu topaklanma ve değirmen içerisi birikmeler sonucu iyi bir karışım sağlanamadığı için topaklanan taneler yastıklama etkisi oluşturmakta, öğütücü ortam ile yeterince temas edememekte ve değirmen içerisindeki malzemenin akış/taşınma koşulları etkilenmektedir (Austin, Klimpel, ve Luckie, 1984; El-Shall ve Somasundaran, 1984; Locher ve Seebach, 1972; Orumwense ve Forssberg, 1992). Olumsuz öğütme koşullarını oluşturan bu topaklanmaların azaltılması/önlenmesi ve akış özelliklerinin iyileştirilmesi için öğütme yardımcılarının kullanılması gerekmektedir. Kuru öğütmede kullanılan söz konusu öğütme yardımcılarının çoğu tane yüzeylerine tutunarak (adsorbe olarak) taneler arası adhezyon kuvvetlerinin oluşmasını engellemekte ve öğütme performansını iyileştirici etki göstermektedir (Fuerstenau, 1995). Literatürde rapor edilen çalışmalarda kuvars, feldispat, kireçtaşı, kalsit gibi endüstriyel hammaddelerin öğütülmesinde öğütme kimyasalı olarak (saf ya da ticari) monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, triisopropanolamine, su, etanol, metanol, isopropanol, butanol, kloroform, benzen, etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, oleik asit, vb. kullanılmasının öğütme

performansı ve ürün özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir (Altun, Benzer, Toprak, ve Enderle, 2015; El-Shall ve Somasundaran, 1984; Fuerstenau, 1995; Gokcen, Cayirli, Ucbas, ve Kayaci, 2015; Lowrison, 1974; Toprak, Altun, ve Benzer, 2018; Toraman, Çayirli, ve Uçurum, 2016).

Literatürde yapılan çalışmalarda saf ve ticari kimyasalların yanında farklı atık ve/veya yan ürün malzemelerin öğütme kimyasalı olarak kullanımı da araştırılmıştır. Gao, Yang, ve Deng (2011) yaptıkları çalışmada, yüksek miktarda mineral katkı maddesi içeren harmanlanmış çimentolar için pancar pekmezinin (yaklaşık %62-63 saflık) öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Sonuç olarak pancar pekmezinin % 0,01-0,05 kullanımıyla boyut dağılımı ve çimento dayanımında iyileşmeler sağlanmıştır. Bir diğer çalışmada Leoneti, Aragão-Leoneti, ve De Oliveira (2012), Brezilya'da biyodizel üretiminin bir yan ürünü olan gliserolün kullanımı araştırmışlardır. Araştırması yapılan gliserolün özellikle ticari karışım formdaki öğütme kimyasallarının bir tanesi olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada Li, Zhu, Yang, Zhang, Xu ve Lu (2014), dietanolaminmodifiye lignin (DML), lignin, klorometiloksiran ve dietanolamin ile sentezlemişler ve portland çimentosu üretimi için kullanmışlardır. Ayrıca DML'nin öğütme ve dayanım performansı dietanolamin, triisopropanolamine ve modifiye edilmemiş lignin ile karşılaştırılmıştır. DML kullanılarak üretilen boyut dağılımlarında ve çimento dayanımlarında diğer kimyasallar kadar iyi sonuçlar elde edilmiştir. Li, Jiang, Yang, Yu, Zhang, Wu ve Liu (2015) geri dönüştürülmüş pancar pekmezinin çimento üretiminde öğütme yardımcısı olarak kullanmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde, geri dönüştürülmüş pancar pekmezinin klinkerin öğütülmesinde katkıda bulunduğu ve diğer çimento özelliklerini de geliştirildiği ayrıntılı olarak ortaya konmuştur. Bir diğer çalışmada Akar ve Canbaz (2016) betonda plastikleştirici olarak saf pancar pekmezi ve formaldehit karışımını deneyerek betonun kullanım ömrü boyunca dayanıklılığına etkilerini incelemiştir. Sonuçlar incelendiğinde beton dayanımının (% 20) arttığı gözlenmiştir ve beton maliyetinin düşürülebileceği savunulmuştur.

Zhang, Fei, ve Li (2016) çimentonun öğütülmesi ve dayanımı üzerine etkilerini incelemek için atık gliserin, pancar pekmezi ve endüstriyel lignin kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre; tane dağılımında en iyi etki atık gliserin ile en iyi beton dayanımı ise pancar pekmezi ile gerçekleştirilmiştir. Li, Zhao, Huang, Jiang, Yang, Yang ve Chen (2016) diğer çalışmalardan farklı olarak çimentonun öğütülmesinde atık yemek yağlarını öğütme yardımcısı olarak denemişlerdir. Sonuç olarak; atık yağların kullanımı çimento yüzey alanı (Atık yağ: 3501 cm²/g, Referans: 3488 cm²/g) ve dayanımı (Referans: 56,8 MPa, Atık yağ: 57-59 MPa) üzerinde

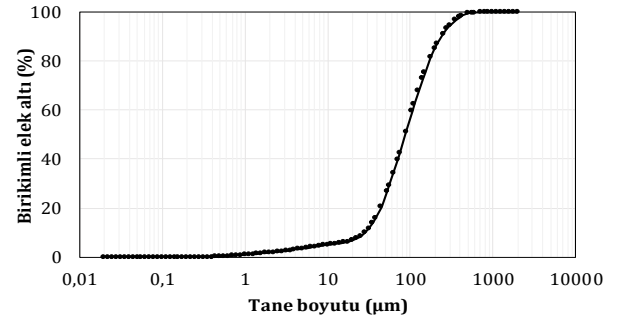
olumlu etkiler göstermiştir. Li, Feng, Liu, ve Zhao (2017) yüksek fırın cürufunun öğütülmesinde kullanılmak üzere atık asitten üretilmiş öğütme yardımcısı kullanmış ve saf öğütme yardımcısıyla karşılaştırmasını yapmışlardır. Bu proseste atık asidin nötrleştirme ve damıtma işlemlerinden sonra ortaya kalsiyum sülfat, gliserin, poligliserol ve su açığa çıkmıştır. Yapılan öğütme deneylerinde atık asitten elde edilen maddenin öğütme yardımcısı olarak kullanılmasıyla diğer saf öğütme yardımcılara göre yakın yüzey alanı değerleri (Atık: 586 m²/kg, Tri-isopropanolamin: 590 m²/kg) verdiği ortaya çıkmıştır. Ayrıca elde edilen yüzey alanı öğütme yardımcısı kullanılmadan elde edilen ürüne göre %14 oranında daha fazladır. Bunların dışında, 2015 yılında alınan bir patente göre atık antifrizlerden üretilen öğütme yardımcısı çimentonun öğütülmesinde başarıyla kullanılmıştır (Li, Ma, ve Shen, 2018).

Öte yandan, gelişen teknoloji ile özellikle plastik, kâğıt ve boya sektörlerinde dolgu hammaddesi olarak tercih edilen kalsitin mikronize boyutta ve hatta mikron altı boyutlarda kullanımına olan ihtiyaç artmaktadır. Ülkemizde mikronize kalsit söz konusu sektörlerde kuru proseslerde üretilerek sunulmaktadır. Kalsitin mikronize boyutlara kuru öğütülmesinde (konvansiyonel değirmen ve karıştırılmalı bilyalı değirmen) kimyasal katkıları (öğütme yardımcısı, öğütme kolaylaştırıcılar) yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Öğütme yardımcısı, hem kalsit sektöründe hem de diğer sektörlerde her ne kadar öğütmede verimliliği sağlayıp enerji maliyetlerini azaltsa da, genellikle yurt dışından ithal edildiğinden dolayı ayrı bir maliyet kalemi yaratmaktadır. Bu bağlamda, pahalı olarak ithal edilen bu öğütme kimyasallarına alternatif olarak, çeşitli atık/yan ürünlerin kullanımı maliyetleri düşürücü ve atıkların değerlendirilmesi açısından önem kazanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda kalsitin kuru mikronize boyutlara karıştırılmalı bilyalı değirmen kullanarak öğütülmesinde pirina yağının öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Buna ek olarak yazarların literatür araştırması kapsamında pirina yağı, öğütme yardımcısı olarak ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Micron'S Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'den sağlanan kalsit örneği, örnek bölücü yardımıyla 500 g'a bölünerek deneylerde kullanılmak üzere torbalanmıştır. Örneğin boyut analizi Malvern marka Mastersizer 2000 model cihaz kullanılarak yapılmış ve elde edilen boyut dağılım eğrisi Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de görüleceği gibi, örneğin d₉₀ boyutu: 237,81 µm, d₈₀ boyutu: 169,64 µm, d₅₀ boyutu: 87,16 µm ve d₁₀ boyutu: 28,47 µm'dur.



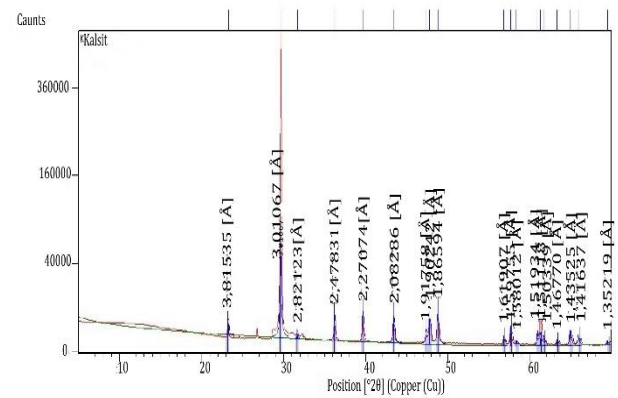
Şekil 1. Kalsit Numunesinin Besleme Boyut Dağılımı

Örneğin kimyasal analizi XRF (X-Işını Floresans Spektroskopisi-PanalyticalZetium) cihazı ve mineralojik analizi XRD (X-Işını Difraktometresi-PanalyticalEmpyrean) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRF analizinin sonuçları Tablo 1'de, XRD analizinin sonuçları Şekil 2'de gösterilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde kalsit numunesinin yüksek miktarda CaCO₃ oranına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 2'de kalsit besleme numunesinin XRD sonuçları incelendiğinde ise klasik bir kalsit kırınım deseni olduğu gözlenmektedir.

Tablo 1

Kalsit Besleme Numunesinin Kimyasal Analizi

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



Şekil 2. Kalsit Besleme Numunesinin Kırınım Deseni (Mineralojik) Analizi

Kalsit besleme numunesinin gerçek yoğunluğu, piknometre (Multipiknometre - Quantrachromelns.)

cihazı ile yapılmış ve analiz sonucunda yoğunluğu 2,71 g/cm³ bulunmuştur.

2.1.1.Öğütme Yardımcıları

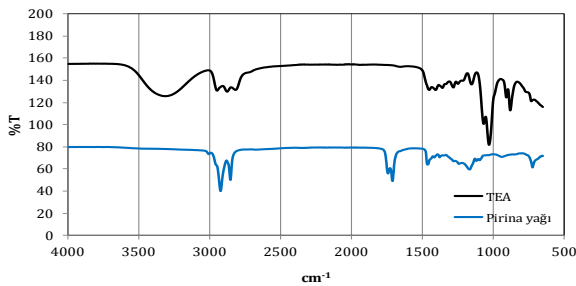
Kuru öğütme deneylerinde referans oluşturması için saf öğütme yardımcısı olarak trietanolamin (Merck, $\geq 99, 1,11$ g/cm³), araştırmanın konusu olarak da zeytinyağı üretiminin bir yan ürünü/atık olan pirina yağı kullanılmıştır. Pirina zeytinlerin mekanik olarak yağa dönüşmesinden sonra arta kalan katı alt üründür. Pirina yağı ise pirinadan elde edilen daha yüksek asitli ve yemeklik olarak kullanılmayan daha çok sabun olarak değerlendirilen bir başka alt üründür. Deneylerde kullanılan pirina yağı Dalan Yağ Endüstri A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu yağın serbest asitlik (Oleik asit cinsinden) değeri titrasyon yöntemi kullanılarak %39,63 oranında bulunmuştur. Ayrıca Tablo 2'de pirina yağının yağ asitleri bileşim analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo 2

Pirina Yağının Yağ Asitleri Bileşim Analizi Sonuçları

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

Trietanolamin ve pirina yağının FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) analizleri Perkin Elmer 2000 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı öğütme yardımcısı örnekler doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ataçmanında analiz edilmiştir. Trietanolamin ve pirina yağı ve ticari öğütme yardımcısının FTIR spektrumları Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Trietanolamin ve Pirina Yağının FTIR Spektrumu

2.2. Yöntem

Bu çalışmada deneyler iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada optimum deney koşulları stres analiz

yöntemiyle öğütme yardımcısı kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Farklı enerji seviyelerinde ve stres yoğunluklarında deneyler yapılarak optimum deney koşulları (değirmenin en verimli çalışma şartları) belirlenmiştir. İkinci aşamada ise optimum koşullarda, farklı enerji tüketimlerinde trietanolamin (TEA) ve pirina yağı miktarları test edilmiştir. Elde edilen ürünler tane boyutu açısından tartışılmış ve karşılaştırılmıştır.

Öğütme deneyleri laboratuvar tipi dik karıştırma bilyalı değirmende gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Değirmenin haznesi ve karıştırma kolları çelikten yapılmış olup, soğutma amaçlı su ceketli bulunmaktadır. Karıştırma bilyalı değirmenin teknik özellikleri ise Tablo 3'te verilmiştir. Deneylerde 4 mm ve ort. 3 mm boyutunda alümina bilyalar kullanılmış olup yoğunlukları sırasıyla $\sim 3,60$ g/cm³ - $\sim 3,70$ g/cm³'dür (Şekil 5). Enerji ölçümleri değirmen panosu üzerinde bulunan Yaskawa-V1000 marka sürücü vasıtasıyla yapılmıştır.



Şekil 4. Karıştırma Değirmeni ve Karıştırıcı (Pin)

Tablo 3

Karıştırma Bilyalı Değirmenin Teknik Özellikleri

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



Şekil 5. Öğütme deneylerinde kullanılan 4 mm ve ort. 3 mm Bilyalar

Deney başlangıcında numune ve bilyalar tartılmış vetartıldıktan sonra tankın içine önce bilyalar ikinci olarak numune konulmuştur. Daha sonra öğütme yardımcısı (ikinci aşama deneylerde) eklenmiştir. Karıştırılmalı bilyalı değirmenin hızı ~0,4 dev/dak.'ya ayarlanarak shaft aşağıya indirilmiştir. Kapağı kapatılan değirmen tüm ayarları yapıldıktan sonra istenilen karıştırma hızı ayarlanarak öğütme işlemine başlanmıştır. Deney başladıktan sonra istenilen enerji tüketimi gerçekleştirildiğinde değirmen durdurularak boşaltılmış, bilyalar örnekten ayrıldıktan sonra elde edilen ürüne boyut analizi yapılmıştır. Stres yoğunluğu deneyleri kapsamında, karıştırma hızı ve bilya boyutuna bağlı olarak stres yoğunlukları değiştirilerek iki farklı enerji seviyesinde (500-1000kJ/kg) deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda ise 3 farklı enerji seviyesinde (500-1000-2000 kJ/kg) öğütme yardımcılarının etkisi incelenmiştir. Öğütme yardımcısı kullanılmayan deneylerde değirmende meydana gelen zorlanmalardan dolayı 2000 kJ/kg enerji seviyesinde deneyler gerçekleştirilememiş olup, bu koşula 250 kJ/kg enerji seviyesi eklenmiştir. Öğütme yardımcı deneylerinde, TEA kullanımında 4 (500-1000-2000-4000 g/t) pirina yağı kullanımında ise 5 (500-1000-2000-4000-6000 g/t) farklı öğütme yardımcısı miktarı denenmiştir. Özellikle pirina yağı yüksek miktarlarda (6000 g/t) test edilerek öğütme limit sınırları ortaya konmuş ve TEA'ya karşı performansı karşılaştırılmıştır. Deney koşulları Tablo 4'te özet olarak verilmiştir.

Tablo 4

Kuru Öğütme Deney Koşulları

Bilyadolululuğu (*J)	60
Boşlukdoldurmaoranı (*U)	0,80
Öğütmeyardımcısımiktarı (g/t)	0, 500, 1000, 2000, 4000, 6000
Bilyaboyutu (mm)	ort. 3, 4
Hız (m/s)	2, 3, 4
Enerjiseviyesi (kJ/kg)	250, 500, 1000, 2000

$$*fc = \frac{\text{Malzeme miktarı/Malzeme yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1.0}{0.6} \quad (1)$$

$$*J = \frac{\text{Bilya miktarı/Bilya yoğunluğu}}{\text{Değirmen hacmi}} \times \frac{1.0}{0.6} \quad (2)$$

$$*U = \frac{fc}{0.4 \times J} \quad (3)$$

J: Bilya doluluk oranı (bilya yükü)

fc: Malzeme yükü

U: Boşluk doldurma oranı

2.2.1. Stres Yoğunluğu (Enerji) Analizi

Karıştırılmalı bilyalı değirmenler, mikron ve mikron altı inceliklerde öğütme yapabilme kapasitesine sahip ekipmanlardır. Bununla beraber, değirmenin neresinde ve hangi şekilde tanelerin kırılma işlemine maruz kaldığı açık değildir. Değirmen ile belli bir zaman aralığında yeterli boyut küçültmenin sağlanabilmesi iki koşula bağlıdır (Dikmen ve Ergün, 2004; Kwade, 2013). Bunlar, değirmen içinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı (stres sayısı, SN), her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır (stres yoğunluğu, SI).

Stres yoğunluğu incelendiğinde üç değişken içerdiği görülmektedir. Bunlar, karıştırıcı hızı (v_{tip}) ile kullanılan öğütücü ortamın boyutu (d_{GM}) ve yoğunluğudur (ρ_{GM}) (Kwade, 2013). Bu çalışma kapsamında, stres yoğunluğu-boyut ilişkisi ve optimum öğütme koşullarının belirlenebilmesi için farklı stresler oluşturularak deneyler (öğütme yardımcısı kullanılmadan) gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde 3 farklı hızda (2-3-4 m/s), 2 farklı alümina (birbirine yakın yoğunluğa sahip) bilya boyutu (ort.3 mm ve 4 mm) kullanılmıştır. Stres yoğunluğu Denklem(4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SI \propto SI_{GM} = v_{tip}^2 \times d_{GM}^3 \times \rho_{GM} \quad (4)$$

2.2.2. Tane Boyutu Analizi

Besleme ve farklı şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin tane boyut analizi lazer difraktometre yöntemiyle (yaş) çalışan tane boyutu ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Her öğütme deneyi sonunda örnek bölme kurallarına göre azaltılan ürünler analize tabi tutulmuştur. Cihaz, konulan örneklerin boyut ölçümünü belli aralıklarda tekrarlayarak üç kere ölçmekte ve bu üç ölçümün ortalamasını vermektedir. Ölçümler sonunda bir deney ürünü için elde edilen analizlerin ortalamaları not edilerek sonuçların değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

Bu çalışmada Araştırma ve Yayın Etiğine uyulmuştur.

3. Deneysel Bulgular

Öğütme sonucu elde edilen ürünün inceliğinin harcanan enerji ile orantılı olduğu bilinmektedir. Bu konuda yapılan araştırmaların birçoğunda enerji ile boyut küçültme arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmış, böylece en az enerji ile en fazla boyut küçültmenin yolları araştırılmıştır. Bilindiği gibi öğütmede harcanan enerjinin bir kısmı doğrudan boyut küçültmede kullanılmakta, önemli bir bölümü ise faydalı bir iş (boyut küçültme) yapmadan ısı enerjisine ve sese dönüşerek kaybolmaktadır(Altun, Benzer, ve

Enderle, 2013; Fadhel ve Frances, 2001; Gunda ve Moys, 2015; Kwade, Blecher, ve Schwedes, 1996).

Öğütmede enerjinin etkili bir şekilde kullanılması, birçok tasarım parametresinin yanında işletme parametrelerine de bağlıdır. İşletme parametrelerinin en önemlileri: öğütme süresi, karıştırma hızı, bilya oranı, besleme miktarı, bilya boyutu, bilya yoğunluğu, besleme boyutu, öğütme tipi (kuru/yaş) ve öğütme yardımcılarının kullanılmasıdır.

Bu çalışmada işletme parametrelerinden biri olan öğütme yardımcısı olarak pirina kullanımının, kalsitin dik karıştırılmalı bilyalı değirmende mikronize boyuta öğütülmesindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla ilk aşamada farklı stres yoğunlukları oluşturularak optimum öğütme koşulları belirlenmiştir. Bu grup deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

3.1. Optimum Öğütme Koşullarının Belirlenmesi

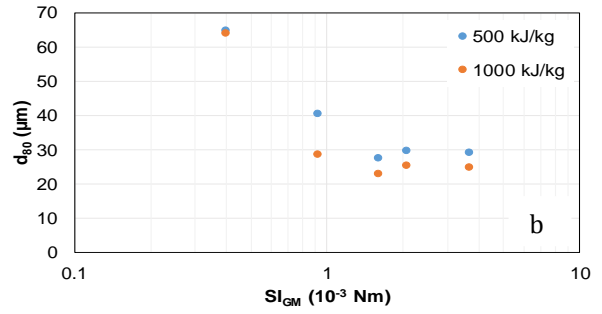
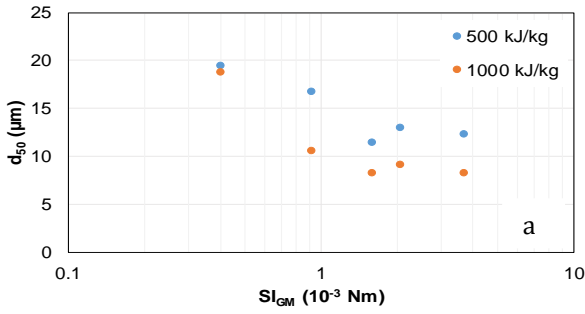
Bu bölümde farklı karıştırma hızı ve bilya boyutu kullanılarak değişik stres yoğunluğu (SI_{GM}) değerlerinde deneyler yapılmış deney koşulları Tablo 5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar tane boyutu (d_{50} , d_{80}) göz önünde bulundurularak incelenmiş Şekil 6'da gösterilmiştir.

Tablo 5

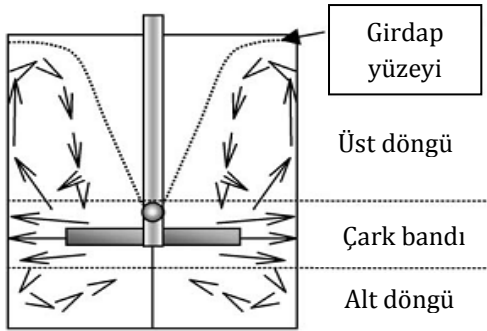
Farklı Stres Yoğunluğu İçin Çalışma Şartları

Hız (m/s)	Enerji seviyesi (kJ/kg)	Bilya boyutu (mm)	SI_{GM} ($10^{-3}Nm$)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
2	1000	4	0,9216	0
2	1000	3	0,3996	
4	1000	4	3,6864	
4	1000	3	1,5984	
3	1000	4	2,0736	
2	500	4	0,9216	
2	500	3	0,3888	
4	500	4	3,6864	
4	500	3	1,5984	
3	500	4	2,1312	

Şekil 6 incelendiğinde stres yoğunluğu (stres enerji) arttıkça tane boyutunun belirli bir değer aralığına kadar düştüğü ve sonra tekrar arttığı görülmektedir. Şekil 6a'da d_{50} boyutları incelendiğinde optimum noktadan sonra boyutun arttığı ve sonra azalığı eğilimi görülse de d_{80} boyutlarında (Şekil 6b) optimum noktadan sonra boyutun artıp sabit kaldığı görülmektedir. Bu değerler arasında stres yoğunluğu optimum değerindedir. Bu aralık 500 kJ/kg ve 1000 kJ/kg enerji seviyelerinde $1-2 \cdot 10^{-3}Nm$ belirlenmiştir. Düşük ve yüksek stres yoğunluklarında (yüksek stres olayları-çarpışma sayısı) öğütme performansı düşmektedir. Stres yoğunluğunun optimum olduğu yerde yada aralıkta tane-bilya çarpışma olasılığı ve enerji kullanımı maksimum seviyeye çıkmaktadır. Yüksek stres yoğunluklarında (optimum aralığın üstündeki) tane boyutunda ki artışın nedeni verilen enerjinin öğütmeye harcanmadan ses ve ısı gibi farklı enerjilere dönüşümü olarak açıklanmaktadır (Kwade, 2013). Ayrıca yüksek stres yoğunlukları düşük stres sayısı ile değirmen içerisinde malzeme birikmesi ve topaklanmasına yol açmakta bu nedenle öğütmeyi negatif etkilemektedir (Rác ve Csőke, 2016). Bunlara ilaveten dik karıştırılmalı bilyalı değirmenin çalışması sırasında malzemenin değirmen içerisinde hareketi şu şekilde açıklanabilir; değirmen içerisinde üç bölümde malzeme sirkülasyonu oluşmaktadır (Şekil 7). Değirmenin üst kısmında yüksek hızda dönen bilyalar bir halka (uppercircuits) oluşturmaktadır. Bu halka içindeki bilyalar yukarı doğru hareket eder, ancak radyal hızları aksel hızlarından çok daha büyüktür, bu nedenle hareket helezonidir. Benzer şekilde, üst kısımda dönen bilyalar ya alt kısımlara ya da çark bandına hızla ivmelendirilir. Çark bandı (impellerband) kısmında ortamın karıştırılmasında önemli bir gecikme oluşur. Bu gecikme enerji aktarımından daha çok bilya-bilya temasından kaynaklanır ve her bir temas ile enerji ısıya, sese ya da kırılmada tüketilen enerjiye dönüşür. Değirmen tabanında (lowercircuits) ise ortam sirkülasyonu daha azdır (Conway-Baker ve diğ., 2002). Bu nedenle, zaman içerisinde öğünen malzeme yerçekimi etkisiyle tabanda birikmektedir (Çayırılı, 2018). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde yapılan önceki çalışmalar ile uyum içerisinde (Çayırılı ve Gokcen, 2017; Çayırılı, 2018; Rác ve Csőke, 2016).



Şekil 6. Farklı Enerji Seviyelerinde Stres Yoğunluğunun Ürün Boyutuna Etkisi (a: d_{50} - SI_{GM} ilişkisi, b: d_{80} - SI_{GM} ilişkisi)



Şekil 7. Dik Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Öğütücü Ortam Hareketi (Conway-Baker ve diğ., 2002)

Öte yandan yapılan bu çalışmada her iki enerji seviyesinde 3 mm bilya kullanımıyla daha ince boyutlu ürünler elde edilebilmiştir (Tablo 6). Literatürde yapılan bilya boyutu ile ilgili çalışmalar da; daha ince bilya boyutu kullanılarak daha az enerji tüketimi ile daha ince boyutlu ürünler elde edilebildiği sonucuna varılmıştır (Jankovic, 2003; Mankosa, Adel, ve Yoon, 1986; Mende, Stenger, Peukert, ve Schwedes, 2004).

Tablo 6

Her İki Enerji Seviyesinde 3 ve 4 mm ile Üretilen Ürün Boyutları

Hız (m/s)	Enerji seviyesi (kJ/kg)	Bilya boyutu (mm)	d_{50}	d_{90}
4	1000	4	8,30	35,82
4	1000	3	8,25	34,73
4	500	4	12,28	39,99
4	500	3	11,47	39,70

Sonuç olarak; karıştırma hızı ve bilya boyutunun etkisinin incelendiği bu deneylerde optimum stres yoğunluğu aralığı ($1-2 \cdot 10^{-3} \text{Nm}$) belirlenmiştir. Sonraki deneyler, tespit edilen optimum stres yoğunluğu ($1,5984 \cdot 10^{-3} \text{Nm}$) değerini sağlayan 4 m/s karıştırma hızı ve 3 mm bilya boyutu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Pirina Yağı Deneyleri

Optimum öğütme koşulları (stres yoğunluğu) belirlendikten sonra pirina yağı kullanılarak farklı enerji seviyelerinde (tüketilen enerji sabit tutularak) öğütme yardımcısı miktarı denenmiştir. Deney koşulları Tablo 7'de verilmiştir. Pirina yağı miktarının tane boyutuna olan etkisi Şekil 8'de gösterilmiştir.

Tablo 7

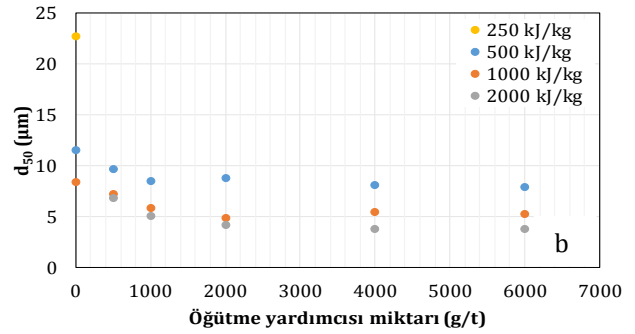
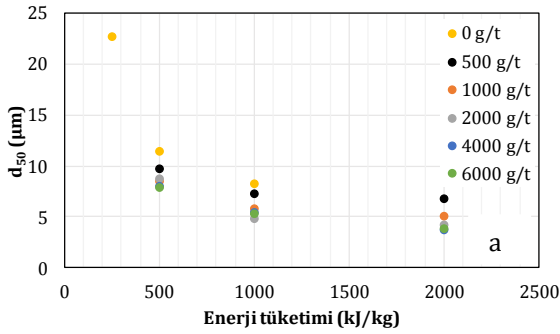
Pirina Yağı Etkisinin İncelendiği Deney Şartları

Hız (m/s)	Enerji seviyesi (kJ/kg)	Bilya boyutu (mm)	SI_{GM} (10^{-3}Nm)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
	250			0
	500			0
	1000			0
	500			500
	1000			500
	2000			500
	500			1000
	1000			1000
	2000			1000
4	500	3	1,5984	2000
	1000			2000
	2000			2000
	500			4000
	1000			4000
	2000			4000
	500			6000
	1000			6000
	2000			6000

Şekil 8'de pirina yağı etkisinin daha ayrıntılı değerlendirilmesi açısından hem enerji hem de öğütme yardımcısı miktarının tane boyutuna (d_{50}) etkisi şeklinde incelenmiştir. Test edilen enerji seviyeleri öğütme yardımcısı olmadan yapılan koşulla

kiyaslandığında pirina yağının tane boyutu üzerine gösterdiği etki açıkça gözükmemektedir. Bunun yanı sıra 500 kJ/kg enerji seviyesinde 500 g/t pirina yağı kullanımı ile 9,66 μm 'luk tane boyutu elde edilirken, daha ileri öğütme yardımcısı miktarlarında (1000-2000-4000-6000 g/t) ise tane boyutu yaklaşık 8 μm 'ye indirgenmiş ve birbirine yakın değerlerde seyretmiştir (Şekil 8a). Enerjinin artırılması (daha uzun öğütme süresi) ile öğütme yardımcısı etkinliği artmış, daha ince ürünler elde edilmiştir. Başka bir deyişle daha küçük boyutlara (daha büyük yüzey alanları oluştukça) öğütmeler gerçekleştirildiğinde daha fazla miktarda öğütme yardımcısı kullanımı öğütme performansını olumlu etkilemiştir. Bu bağlamda; 1000 kJ/kg enerji seviyesinde 2000 g/t pirina yağı miktarı ile en ince tane boyutu elde edilirken, 2000 kJ/kg enerji seviyesinde ise bu miktar 4000 g/t'a çıkmıştır. Bununla birlikte 2000 kJ/kg enerji seviyesinde 2000 g/t pirina yağı kullanımıyla 4,17 μm 'luk ürün elde edilirken 4000 g/t

pirina yapı kullanımıyla 3,70 μm 'luk ürün elde edilmiştir (Şekil 8b). 4000 g/t pirina yağı kullanımı yüksek bir konsantrasyon olmakla birlikte ince boyutlarda elde edilen bu fark önemli görülebilir. Pirina yağının öğütme limitlerine olan etkisini görmek amacıyla yüksek miktarlar da (4000 g/t ve 6000 g/t) denenmiştir. Buna bağlamda 6000 g/t pirina yağı kullanımı öğütme performansı üzerinde etki göstermemiştir. Özet olarak pirina yağı kullanımı öğütme performansı üzerinde olumlu etki göstererek 4 μm ve daha ince tane boyutuna sahip ürünler elde edilebilmiştir. Ayrıca oluşan tane boyutuna ve yüzey alanına bağlı olarak pirina yağı miktarının artırılması ile öğütme performansı etkinliği gelişmiştir. Pirina yağının kalsitin kuru öğütülmesi üzerine gösterdiği bu olumlu etki yağın tane yüzeylerine adsorbe olması ile topaklanma olaylarını azalttığı ve değirmen içerisi akış koşullarını geliştirdiği şeklinde açıklanabilir (Prziwara, Breitung-Faes, ve Kwade, 2018)



Şekil 8. Pirina Yağı Miktarının Farklı Enerji Seviyelerinde Tane Boyutu Üzerine Etkisi (a: d₅₀-Enerji tüketimi ilişkisi, b: d₅₀-Öğütme yardımcısı miktarı ilişkisi)

3.3. TEA Deneyleri

Bu grup deneylerde farklı enerji seviyelerinde (tüketilen enerji sabit tutularak) TEA miktarı denenmiştir. Deney koşulları Tablo 8'de verilmiştir. TEA miktarının tane boyutuna olan etkisi Şekil 9'da gösterilmiştir.

Şekil 9 incelendiğinde test edilen enerji seviyelerinde TEA'nın öğütme yardımcısı kullanılmadan yapılan koşula göre daha etkin bir performans gösterdiği gözükmemektedir. Bunun yanı sıra pirina yağı kullanımına da paralel olarak 500 g/t TEA kullanımı en fazla etkiyi 500 kJ/kg ve 1000 kJ/kg enerji seviyelerinde göstermiş, ileriki enerji seviyelerinde ise aynı değerlerde seyretmiştir. Enerjinin artırılması (daha uzun öğütme süresi) ve TEA miktarının artırılması ürün inceliği olumlu katkı sağlamıştır (Şekil 9a). Bu duruma paralel olarak 1000 kJ/kg enerji tüketiminde 2000g/t TEA kullanımı en ince tane boyutunu sağlarken, 2000 kJ/kg enerji tüketiminde ise en ince tane boyutunu 4000 g/t sağlamıştır (Şekil 9b). Bu

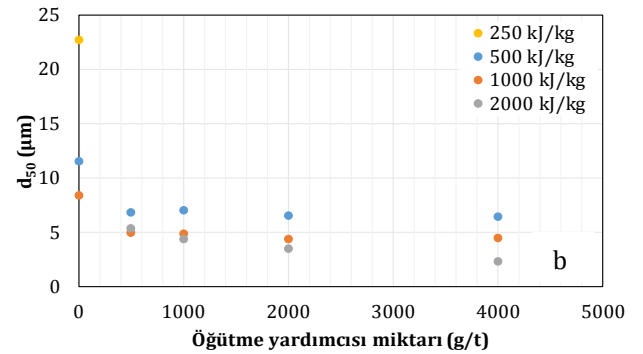
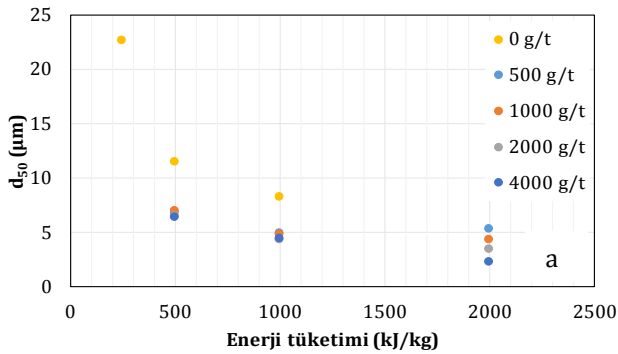
çalışmada TEA'nın etkisi amin kimyasına dayalı olarak açıklanabilir. Bir yüzey aktif öğütme katkı maddesi olarak amin, polar fonksiyonel grupları tarafından katı yüzey üzerinde adsorbe olma eğiliminde olan, böylece yüzey enerjisini düşüren veya ince dağılmış partiküllerin tanedış yüzeylerini kaplamasını önleyen, hetero-polar bir organik bileşiktir. Böylece öğütme sırasında ince tanelerin aglomerasyonunu ve öğütücü ortamın toz kaplanmasını önlemek için değirmenin ve bilyaların üzerinde bir yağlayıcı görevi görerek akışkanlıklarını etkiler (Forssberg, Wang, ve Persson, 1995; Prziwara ve diğ., 2018; Wang ve Forssberg, 2007). Cayirli (2018) kalsitin öğütülmesinde ticari bir öğütme sıvısı ile yaptığı çalışmada, öğütme yardımcısının etkisini FTIR ve akıcılık analizleri ile incelemiştir. FTIR analizi ile öğütme sıvısının yüzeye adsorplandığı, öğütme yardımcısı miktarına göre de akıcılığın değiştiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra TEA'nın öğütme performansı üzerine etkinliğinin irdelendiği birçok çalışma rapor edilmiştir. Paramasivam ve Vedaraman (1992) on dört adet öğütme sıvısını (alkoller, organik solventler, inorganik

sıvılar) kalsitin kuru öğütülmesinde kullanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; öğütme yardımcılarının tane boyutunun incelenmesinde, değirmen içerisinde ki malzeme akışının artmasında ve topaklanmanın azalmasında etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada ise Forssberg ve diğ. (1995)%0,1 oranında berolamini (trietanolamin, dietanolamin ve monoetanolamin karışımı) dolomitin kuru öğütülmesinde kullanmışlardır. Bu karışımın kullanılması ile daha düşük tane boyutlarına daha az enerji tüketilerek inildiği gözlemlenmiştir. Sohoni, Sridhar, ve Mandal (1991) tarafından yapılan çalışmada ise sadece kalsit gibi bazı yumuşak cevherlerin öğütülmesinde, trietanolamin kullanımının öğütme performansını olumlu yönde etkilediğine işaret edilmiştir (Wang ve Forssberg, 2007). Bir diğer çalışmada kuvars ve kireçtaşının öğütülmesinde alkol ve glikol kullanımının ürün yüzey alanını arttırdığı tespit edilmiştir (Hasegawa, Kimata, Shimane, Shoji, ve Tsuruta, 2001; Hasegawa, Kimata, ve Yaguchi, 2006). Gokcen ve diğ. (2015)amin bazlı ticari öğütme sıvılarının feldispatın öğütülmesinde tane boyutu ve enerji açısından fayda sağladığına işaret etmişlerdir. Çayırılı ve Gökçen (2018) ise yaptıkları çalışmada dik ve yatay oryantasyonu olan bir karıştırıcı değirmende ticari bir öğütme sıvısının etkisi incelemiştir. Öğütme sıvısının öğütme performansı üzerine olumlu etkileri olduğu tane boyutu ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile kanıtlanmıştır.

Tablo 8

TEA Etkisinin İncelendiği Deney Şartları

Hız (m/s)	Enerji seviyesi (kJ/kg)	Bilya boyutu (mm)	SI _{GM} (10 ⁻³ Nm)	Öğütme yard. miktarı (g/t)
	250			0
	500			0
	1000			0
	500			500
	1000			500
	2000			500
	500			1000
4	1000	3	1,5984	1000
	2000			1000
	500			2000
	1000			2000
	2000			2000
	500			4000
	1000			4000
	2000			4000



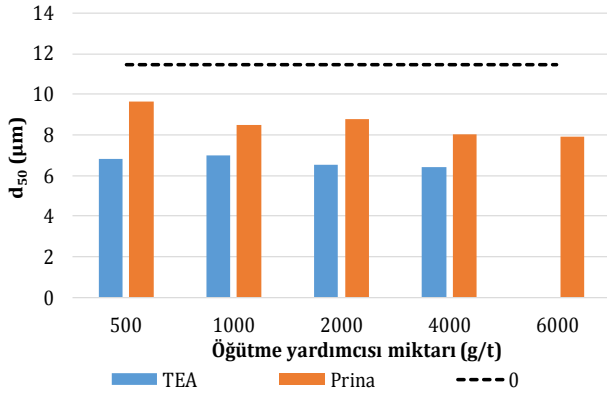
Şekil 9. TEA Miktarının Farklı Enerji Seviyelerinde Tane Boyutu Üzerine Etkisi (a: d₅₀-Enerji tüketimi ilişkisi, b: d₅₀-Öğütme yardımcısı miktarı ilişkisi)

4. Tartışma

Bu bölüm kapsamında kalsitin kuru mikronize öğütülmesinde pirina yağı kullanılabilirliği TEA (saf bir öğütme yardımcısı) ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen tüm deney sonuçlarının karşılaştırılması ile pirina yağının saf bir öğütme yardımcısı karşısında nasıl bir öğütme performansı etkinliğine sahip olduğu gözlemlenebilmiştir. Karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 10-12'de gösterilmiştir.

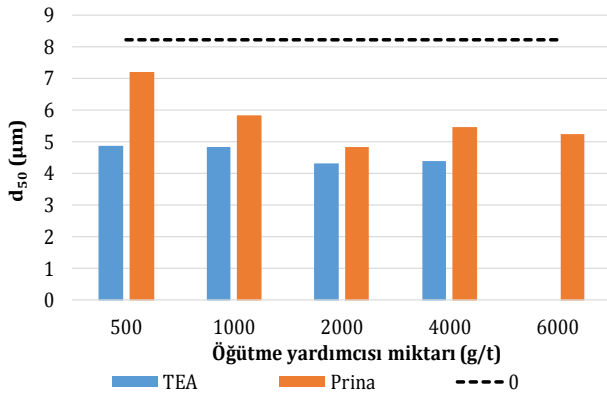
Şekil 10 incelendiğinde test edilen tüm öğütme yardımcısı miktarlarında hem TEA hem de pirina yağı öğütme yardımcısı ile kullanılmadan yapılan şarta göre daha iyi öğütme performansı elde edilmiştir. Bu enerji seviyesinde TEA miktarı arttıkça d₅₀ boyutunda değişim olmamış aynı değerlerde seyretmiştir (~6 µm). Pirina yağı kullanımıyla ise miktar arttıkça tane boyutu küçülmüştür. Başka bir deyişle 500 g/t pirina yağı kullanımı ile d₅₀ tane boyutu 9,67 µm olan bir ürün elde edilebilirken, 4000 g/t'da ise bu değer 8 µm'a düşmüştür. Buna ek olarak 6000 g/t pirina yağı

kullanımın da tane boyutu açısından fazla bir değişim elde edilememiştir. Prina yağı ve TEA karşılaştırıldığında düşük enerji seviyesinde (daha kısa öğütme süresi) TEA pirina yağına göre daha iyi performans gösterse de bu enerji seviyesinde tane boyutları daha iri boyutlarda ($>5 \mu\text{m}$) kalmıştır. Bu enerji seviyesinde öğütme yardımcısı miktarı arttıkça tane boyutunda önemli bir değişim olmamıştır.



Şekil 10. 500 kJ/kg Enerji Seviyesinde Öğütme Yardımcısı Kullanımının d_{50} Boyutuna Etkisi

1000 kJ/kg enerji seviyesinde pirina yağı ve TEA'nın farklı miktarlarının tane boyutuna etkisi Şekil 11'de gösterilmiştir.



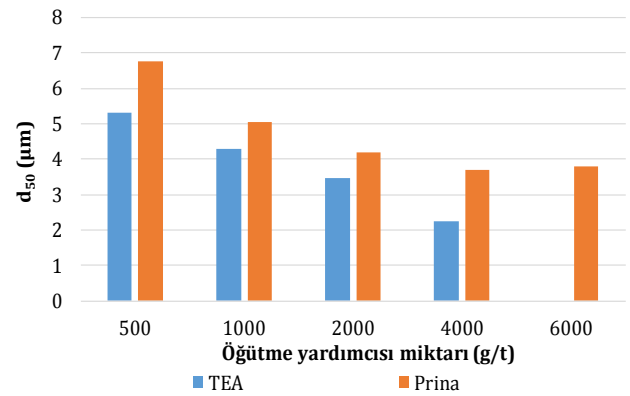
Şekil 11. 1000 kJ/kg Enerji Seviyesinde Öğütme Yardımcısı Kullanımının d_{50} Boyutuna Etkisi

Bu enerji seviyesinde de öğütme yardımcısı kullanımı öğütme yardımcısı kullanılmadan yapılan koşula göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Daha ileri seviye bir öğütme gerçekleştirildiği için daha fazla yüzey alanı elde edilmesiyle birlikte öğütme yardımcısı miktarının etkinliği ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda $4,88 \mu\text{m}$ 'luk tane boyutu 500 g/t, $4,31 \mu\text{m}$ 'luk tane boyutu 2000 g/t TEA kullanımı ile elde edilmiştir. Buna paralel olarak

500 g/t ve 2000 g/t pirina yağı kullanımında sırasıyla d_{50} 'si $7,20 \mu\text{m}$ 'luk ve $4,83 \mu\text{m}$ 'luk ürünler elde edilmiştir. Daha ileri miktarlarda TEA'nın ve pirina yağının öğütme performansı üzerine bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Bunların dışında bu enerji seviyesinde pirina yağı kullanımı ile yeterli seviyede öğütmeler gerçekleştirilmiş ve hatta TEA'ya yakın tane boyutuna sahip ürünler elde edilmiştir.

2000 kJ/kg enerji seviyesinde pirina yağı ve TEA'nın farklı miktarlarının tane boyutuna etkisi Şekil 12'de gösterilmiştir. Test edilen öğütme yardımcısı bu grup deneyler çerçevesinde öğütme yardımcısı olmadan yapılan koşulla karşılaştırılamamıştır. 2000 kJ/kg enerji seviyesinde öğütme yardımcısız deney koşulu gerçekleştirilememiştir. Tank içi topaklanmaların ve bilya malzeme birikimlerinin artmasından dolayı mekanik olarak değirmen zorladığı gözlemlenmiştir ve güvenlik nedeniyle deney durdurulmuştur. Diğer enerji seviyelerindeki karşılaştırmalar göz önüne alındığında öğütme yardımcısı kullanımının bu enerji seviyesinde de öğütme yardımcısı olmadan yapılan koşula göre daha iyi sonuç vereceği düşünülmektedir.

Öte yandan, öğütme yardımcısı miktarı arttıkça (6000 g/t'a kadar) tane boyutunun küçüldüğü hem TEA hem de pirina yağı için gözlenmektedir. Özellikle 4000 g/t da TEA kullanımı ile d_{50} 'si $2,26 \mu\text{m}$, pirina yağı kullanımı ile d_{50} 'si $3,70 \mu\text{m}$ olan tane boyutlu ürünler elde edilmiştir. Ayrıca pirina yağının 1000 kJ/kg enerji seviyesinde olduğu gibi bu enerji seviyesinde de 6000 g/t da öğütmeyi olumlu yönde etkileyecek bir performans göstermediği tespit edilmiştir. 6000 g/t da değirmen içerisinde topaklanmaların arttığı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Sonuç olarak öğütme yardımcısı kullanımı ile 2000 kJ/kg enerji seviyesinde TEA ve pirina yağı kullanımı ile $4 \mu\text{m}$ ve altı tane boyutuna sahip ürünler üretilebilmiştir. Bunun yanı sıra pirina yağı kullanımı ile TEA'ya yakın tane boyutları elde edilmiştir.



Şekil 12. 2000 kJ/kg Enerji Seviyesinde Öğütme Yardımcısı Kullanımının d_{50} Boyutuna Etkisi

Yapılan deneyler sonucunda pirina yağı miktarı TEA miktarının iki katı kadar miktarda kullanıldığında benzer boyutta ürünlerin elde edildiği görülmektedir. Ticari öğütme kimyasalları saflık, içerdiği kimyasal karışım oranları, yerli veya ithal satın alınması ve tüketim miktarlarına göre yaklaşık olarak 500-1500 Avro/ton arasında fiyatlandırılmaktadır. Pirina yağı ise 200-300 Avro/ton arasında fiyatlandırılmaktadır. Maliyet analizleri göz önünde bulundurulduğunda da benzer veya düşük maliyet yaratacağı görülmektedir. Bunun yanı sıra, maliyet etkisinin dışında atık/yan ürünlerin değerlendirilmesi konusunda da fayda sağlayacağı göz ardı edilmemelidir.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, kalsitin kuru mikronize boyutlara karıştırmalı bilyalı değirmende öğütülmesinde pirina yağının öğütme yardımcısı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk aşamada farklı stres yoğunlukları oluşturularak optimum öğütme koşulları belirlenmiştir. İkinci aşamada ise pirina yağının kullanılabilirliği araştırılmış ve saf bir öğütme yardımcısı olan trietanolamin ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre;

►Optimum stres yoğunluğu aralığı 500 kJ/kg ve 1000 kJ/kg enerji seviyelerinde yaklaşık $1-2 \cdot 10^{-3}$ Nm olarak belirlenmiştir.

►Enerjinin arttırılması (daha uzun öğütme süresi) ile öğütme yardımcısı etkinliği (hem TEA hem de pirina yağı) artmış, daha ince ürünler elde edilmiştir.

►Öğütme yardımcısı kullanımı ile 2000 kJ/kg enerji seviyesinde 4 µm ve altı tane boyutuna sahip ürünler üretilenmiştir.

►Pirina yağı kullanımı ile özellikle ileri enerji seviyelerinde (1000 kJ/kg ve 2000 kJ/kg) TEA'ya yakın tane boyutları elde edilmiştir.

Sonuç olarak kalsitin kuru olarak mikronize boyutlara öğütülmesinde pirina yağının kullanabileceği tespit edilmiştir. Genellikle ithal öğütme kimyasallarının kullanıldığı bu sektörde yeni alternatif ürünlerin elde edilebileceği yönündeki girişimlere ışık tutacak bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca maliyet ve atık/yan ürünlerin değerlendirilmesi açısından fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

Hali hazırda bu konu üzerine yapılan çalışmalar devam etmekte olup pirina yağının toz akıcılığına olan etkisi de araştırılacaktır.

Teşekkür

Yazarlar, çalışmayı 119M216 no'lu proje kapsamında maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve

Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na, deneysel çalışmalarda kullanılan malzemenin temini için MİKRON'S Mikronize Mineral End. ve Tic. A.Ş.' ye ve kullanılan pirina yağının temini için Dalan Yağ Endüstri A.Ş.'ye teşekkürlerini sunar.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Serkan ÇAYIRLI, deneylerin yapılması, bilimsel yayın araştırması, makalenin oluşturulması; Hasan Serkan GÖKÇEN, deneylerin yapılması, analizlerin yapılması, makalenin hazırlanması ve yorumlanması, makalenin genel kontrolünün yapılması; Nuri YÜCE, numunelerin hazırlanması, deneylerin ve analizlerin yapılması; ObaidullahElchi, numunelerin hazırlanması, deneylerin ve analizlerin yapılması konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Akar, C., ve Canbaz, M. (2016). Effect of molasses as an admixture on concrete durability. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2374-2380. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.081>
- Altun, O., Benzer, H., ve Enderle, U. (2013). Effects of operating parameters on the efficiency of dry stirred milling. *Minerals Engineering*, 43-44, 58-66. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.003>
- Altun, O., Benzer, H., Toprak, A., ve Enderle, U. (2015). Utilization of grinding aids in dry horizontal stirred milling. *Powder Technology*, 286, 610-615. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.001>
- Austin, L. G., Klimpel, R. R., ve Luckie, P. T. (1984). *Process engineering of size reduction: Ball milling*: Society of Mining Engineers of the AIME.
- Cayirli, S. (2018). Influences of operating parameters on dry ball mill performance. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54. doi: <https://doi.org/10.5277/ppmp1876>
- Cayirli, S., ve Gokcen, H. (2017). *The effect of stirred mill orientation on calcite grinding*. Paper presented at the 15th European Symposium on Comminution & Classification/İzmir, Turkey.
- Conway-Baker, J., Barley, R. W., Williams, R. A., Jia, X., Kostuch, J., McLoughlin, B., ve Parker, D. J. (2002). Measurement of the motion of grinding media in a vertically stirred mill using positron emission particle tracking (pept). *Minerals Engineering*, 15(1-

- 2), 53-59. doi: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00199-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00199-6)
- Çayırılı, S. (2018). *Kalsitin dik ve yatay karıştırmalı bilyalı değirmende öğütülmesinde İşlem parametrelerinin etkisinin araştırılması* (FEB 2016/23-BAGEP). Erişim adresi: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi: <https://www.ohu.edu.tr/bap>
- Çayırılı, S., ve Gökçen, H. S. (2018). Kalsitin dik ve yatay karıştırmalı değirmende öğütülmesinde öğütme yardımcısının etkisinin İncelenmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. doi: <https://doi.org/10.28948/ngumuh.445283>
- Dikmen, S., ve Ergün, Ş. (2004). Karıştırmalı bilyalı değirmenler. *Madencilik Dergisi*, 43(4), 3-15.
- Dombrowe, H., Hoffmann, B., ve Scheibe, W. (1982). Mode of action and possibilities for use of grinding aids. *Zement-Kalk-Gips, Edition B*, 35(11), 571-580.
- El-Shall, H., ve Somasundaran, P. (1984). Mechanisms of grinding modification by chemical additives: Organic reagents, powder technology 38(3), 267-273. *Powder Technology*, 38(3), 267-273.
- Fadhel, H. B., ve Frances, C. (2001). Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill. *Powder Technology*, 119(2), 257-268.
- Forsberg, E., Wang, Y., ve 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.
- Fuerstenau, D. W. (1995). Grinding aids. *KONA Powder and Particle Journal*, 13(0), 5-18. doi: <https://doi.org/10.14356/kona.1995006>
- Gao, X., Yang, Y., ve Deng, H. (2011). Utilization of beet molasses as a grinding aid in blended cements. *Construction and Building Materials*, 25(9), 3782-3789. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.041>
- Gokcen, H. S., Cayirli, S., Ucbas, Y., ve Kayaci, K. (2015). The effect of grinding aids on dry micro fine grinding of feldspar. *International Journal of Mineral Processing*, 136(Supplement C), 42-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.10.001>
- Gunda, R., ve Moys, M. H. (2015). Use of temperature for diagnosing mixing in the isamill. *Minerals Engineering*, 73, 100-108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.015>
- Hasegawa, M., Kimata, M., Shimane, M., Shoji, T., ve Tsuruta, M. (2001). The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz. *Powder Technology*, 114(1), 145-151. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00290-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00290-4)
- Hasegawa, M., Kimata, M., ve Yaguchi, M. (2006). Effect and behavior of liquid additive molecules in dry ultrafine grinding of limestone [translated]†. *KONA Powder and Particle Journal*, 24(0), 213-221. doi: <https://doi.org/10.14356/kona.2006023>
- Holmberg, K., Kivikytö-Reponen, P., Härkisaari, P., Valtonen, K., ve Erdemir, A. (2017). Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. *Tribology International*, 115, 116-139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.010>
- Jankovic, A. (2003). Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills. *Minerals Engineering*, 16(4), 337-345. doi: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00007-4)
- Kwade, A. (2013). *Grinding and dispersing with stirred media mills* (3. edition ed.). Braunschweig: iPAT.
- Kwade, A., Blecher, L., ve Schwedes, J. (1996). Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 2: Stress intensity and its effect on comminution. *Powder Technology*, 86(1), 69-76. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(95\)03039-5](https://doi.org/10.1016/0032-5910(95)03039-5)
- Leoneti, A. B., Aragão-Leoneti, V., ve De Oliveira, S. V. W. B. (2012). Glycerol as a by-product of biodiesel production in brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, 45, 138-145. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.032>
- Li, H., Jiang, Z., Yang, X., Yu, L., Zhang, G., Wu, J., ve Liu, X. (2015). Sustainable resource opportunity for cane molasses: Use of cane molasses as a grinding aid in the production of portland cement. *Journal of Cleaner Production*, 93, 56-64. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.027>
- Li, H., Zhao, J., Huang, Y., Jiang, Z., Yang, X., Yang, Z., ve Chen, Q. (2016). Investigation on the potential of waste cooking oil as a grinding aid in portland cement. *Journal of Environment Management*, 184(Pt 3), 545-551. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.027>
- Li, L., Feng, Y., Liu, M., ve Zhao, F. (2017). Preparation of grinding aid using waste acid residue from plasticizer plant. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 230, 012023. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/230/1/012023>
- Li, W., Ma, S., ve Shen, X. (2018). Washington Patent No. 10,077,211. U.S. Patent and Trademark Office.
- Li, Y., Zhu, H., Yang, C., Zhang, Y., Xu, J., ve Lu, M. (2014). Synthesis and super retarding performance in cement production of diethanolamine modified lignin surfactant. *Construction and Building Materials*, 52, 116-121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.024>
- Locher, F. W., ve Seebach, H. M. v. (1972). Influence of adsorption on industrial grinding. *Industrial &*

- Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11(2), 190-197. doi: <https://doi.org/10.1021/i260042a007>
- Lowrison, G. C. (1974). *Crushing and grinding: The size reduction of solid materials*: Butterworths.
- Mankosa, M. J., Adel, G. T., ve Yoon, R. H. (1986). Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal. *Powder Technology*, 49(1), 75-82. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(86\)85008-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(86)85008-2)
- Mende, S., Stenger, F., Peukert, W., ve Schwedes, J. (2004). Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills. *Journal of Materials Science*, 39(16), 5223-5226. doi: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039214.12131.58>
- Orumwense, O. A., ve Forssberg, E. (1992). Superfine and ultrafine grinding a literature survey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11(1-2), 107-127. doi: <https://doi.org/10.1080/08827509208914216>
- Paramasivam, R., ve Vedaraman, R. (1992). Effects of the physical properties of liquid additives on dry grinding. *Powder Technology*, 70(1), 43-50. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(92\)85052-W](https://doi.org/10.1016/0032-5910(92)85052-W)
- Prziwara, P., Breitung-Faes, S., ve Kwade, A. (2018). Impact of grinding aids on dry grinding performance, bulk properties and surface energy. *Advanced Powder Technology*, 29(2), 416-425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.11.029>
- Rácz, Á., ve Csőke, B. (2016). Application of the product related stress model for product dispersity control in dry stirred media milling. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 28-35. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.09.005>
- Sohoni, S., Sridhar, R., ve Mandal, G. (1991). The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and portland cement clinker. *Powder Technology*, 67(3), 277-286. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(91\)80109-V](https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80109-V)
- Toprak, N. A., Altun, O., ve Benzer, A. H. (2018). The effects of grinding aids on modelling of air classification of cement. *Construction and Building Materials*, 160, 564-573. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.088>
- Toraman, O., Çayirli, S., ve Uçurum, M. (2016). The grinding-aids effect of moisture, triethanolamine (tea) and ethylene glycol (eg) on grinding performance and product quality of calcite. *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)*, 2(12), 121-128.
- Wang, Y., ve Forssberg, E. (2007). Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution. *China Particuology*, 5(3), 193-201. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cpart.2007.04.003>
- Zhang, Y., Fei, A., ve Li, D. (2016). Utilization of waste glycerin, industry lignin and cane molasses as grinding aids in blended cement. *Construction and Building Materials*, 123, 785-791. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.034>