

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİLYALI DEĞİRMENDE ZEOLİTİN
İNCE YAŞ ÖĞÜTÜLMESİNİN ANALİZİ**

MEVLÜT ÇALKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Konya, 2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİLYALI DEĞİRMENDE ZEOLİTİN
İNCE YAŞ ÖĞÜTÜLMESİNİN ANALİZİ

MEVLÜT ÇALKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 16.07.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Alper ÖZKAN
(Danışman)

Doç.Dr. Salih AYDOĞAN
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Vildan ÖNEN
(Üye)

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****BİLYALI DEĞİRMENDE ZEOLİTİN
İNCE YAŞ ÖĞÜTÜLMESİNİN ANALİZİ****MEVLÜT ÇALKAYA****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü****Maden Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Doç.Dr. Alper ÖZKAN****2008, 60 Sayfa**

Zeolitin ince yaş öğütülmesi, 200 mm çapında laboratuvar boyutlu çelik bir bilyalı değirmen kullanılarak kinetik bir model üzerine çalışılmıştır. Zeolitin kırılma parametreleri -850+600 μm , -600+425 μm ve -425+300 μm besleme boyut fraksiyonları kullanılarak belirlenmiştir. S_i (özellik kırılma hızı) ve $B_{i,j}$ (kırılma dağılım fonksiyonu) değerleri, deneysel değerlerle karşılaştırmak için simülasyon ile ürün boyut dağılımlarını tahmin etmek amacıyla, bu besleme boyut fraksiyonlarından elde edilmiştir. Birinci derece kırılma hızı bölgesinde, yaş öğütme için belirlenen özellik kırılma hızları aynı deneysel şartlar altında daha önce bildirilen kuru değerlerden 1.7 kat daha yüksektir, fakat kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) değerleri yaklaşık olarak aynıdır. Standart bir bilyalı değirmen simülasyon programı kullanılarak belirlenen zeolitin ürün tane boyut dağılımlarının simülasyonları, deneysel sonuçlara iyi uyum sağlamıştır. Zeolitin değirmende yaş öğütülmesi 2 dakikalık bir öğütme süresinde yavaşlama etkisine girmiş olup, bu sürede ürünün %80'inin geçtiği tane boyutu 400 μm 'ye karşılık gelmektedir. Ayrıca, zeolitin kuru ve yaş öğütülmesi üzerine bazı çalışma parametrelerinin etkileri, deneysel olarak belirlenen kırılma parametreleri kullanılarak simülasyon ile tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: zeolit, yaş öğütme, özellik kırılma hızı, bilyalı değirmen

ABSTRACT**MSc Thesis****ANALYSIS OF FINE WET GRINDING OF ZEOLITE IN BALL MILL****MEVLÜT ÇALKAYA****Selçuk University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Mining Engineering****Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Alper ÖZKAN****2008, 60 Pages**

Fine wet grinding of zeolite was studied with emphasis on a kinetic model using a laboratory size steel ball mill of 200 mm diameter. The breakage parameters of zeolite were determined by using the feed size fractions of $-850+600 \mu\text{m}$, $-600+425 \mu\text{m}$ and $-425+300 \mu\text{m}$. The S_i (specific rate of breakage) and $B_{i,j}$ (primary breakage distribution) values were obtained for those feed size fractions in order to predict the product size distributions by simulation for comparison to the experimental data. The specific rates of breakage values determined for wet grinding in the first-order breakage region were higher than the dry values reported previously by a factor 1.7 under the same experimental conditions, but the primary breakage distribution ($B_{i,j}$) values were approximately the same. The simulations of the product size distributions of zeolite using a standard ball mill simulation program were in good agreement with the experimental data. The wet grinding of zeolite in the mill was subjected to slowing-down effect at 2 minutes of grinding, corresponding to an 80% passing size of about $400 \mu\text{m}$. In addition, effects of some operational parameters on dry and wet grinding of zeolite were determined by simulation using the breakage parameters obtained experimentally.

Keywords: zeolite, wet grinding, specific rate of breakage, ball mill

TEŞEKKÜR

Bu tez alışmamın her safhasında desteklerini esirgemeyen alışmalarına yön veren ve sonsuz yardımları için Do.Dr. Alper ÖZKAN' a sonsuz teşekkürlerini sunarım. Ayrıca bu alışmada desteğini esirgemeyen tüm maden mühendisliği bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRCT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| TABLolar DİZİNİ..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vii |
| SİMGELER DİZİNİ | ix |
| 1.GİRİŞ..... | 1 |
| 2.GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1.Zeolit | 3 |
| 2.1.1. Doğal Zeolitler..... | 4 |
| 2.1.2. Zeolit kullanım alanları..... | 6 |
| 2.1.2.1. Kirlilik kontrolü | 6 |
| 2.1.2.2. Enerji..... | 8 |
| 2.1.2.3. Tarım ve hayvancılık..... | 10 |
| 2.1.2.4. Madencilik ve Metalürji..... | 12 |
| 2.1.2.5. Diğer kullanım alanları..... | 13 |
| 2.1.3. Dünyada zeolit rezervleri ve üretim | 14 |
| 2.1.3.1. Rezervler..... | 14 |
| 2.1.3.2.Üretim..... | 13 |
| 2.1.3.3. Türkiye’de zeolit rezervleri | 16 |
| 2.2. Öğütme İşleminin Kinetik Analizi | 18 |
| 2.2.1. Öğütme kinetiği ve kırılma parametreleri..... | 18 |
| 2.2.2. Birinci derece öğütme hipotezi | 19 |
| 2.2.3. Kırılma dağılım fonksiyonu | 20 |
| 2.2.4. Öğütmenin boyut kütle dengesi modeliyle açıklanması..... | 23 |
| 2.2.5. Kırılma hızını etkileyen faktörler..... | 26 |
| 2.2.5.1. Tane boyutu | 26 |

| | |
|---|----|
| 2.2.5.2. Değirmen dönüş hızının etkisi | 28 |
| 2.2.5.3. Bilya ve malzeme miktarının etkisi..... | 30 |
| 2.2.5.4. Bilya çapı ve yoğunluğun etkisi | 30 |
| 2.2.5.5. Değirmen çapının etkisi | 31 |
| 2.5.6. Yaş öğütme..... | 31 |
| 2.2.5.7.Öğütmede yavaşlama etkisi | 32 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 35 |
| 3.1. Öğütme Deneyleri..... | 35 |
| 3.2. Simülasyon..... | 38 |
| 4. BULGULAR..... | 39 |
| 4.1. Zeolitin Kırılma Parametrelerinin Belirlenmesi..... | 39 |
| 4.2. Ürünlerin tane boyut dağılımlarının simülasyonu..... | 47 |
| 4.3. Simulasyon ile Bazı Çalışma Parametrelerinin Etkisinin Belirlenmesi..... | 53 |
| 5. SONUÇLAR..... | 57 |
| 6.KAYNAKLAR..... | 58 |

TABLOLAR DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1. Zeolit Minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri..... | 5 |
| Tablo 2.2. Türkiye deki mevcut zeolit mineralleri ve yerleri..... | 17 |
| Tablo 3.1. Öğütme deneylerinde kullanılan bilyalı değirmen özellikleri ve deney koşulları..... | 35 |
| Tablo 4.1. Zeolitin yaş ve kuru öğütülmesinden elde edilen kırılma parametreleri... | 44 |
| Tablo 4.2. Zeolit, kuvars, kalsit ve baritin kırılma parametreleri..... | 45 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Birinci derece kırılma hızının gösterimi..... | 20 |
| Şekil 2.2. Belirli bir boyuttaki tanenin daha alt boyutlara kırılması ve dağılımın gösterimi..... | 20 |
| Şekil 2.3. Kırılma dağılım fonksiyonunun gösterimi..... | 22 |
| Şekil 2.4. Tam karışmış kesikli öğütmede boyut-kütle dengesi işlevinin şematik gösterimi..... | 24 |
| Şekil 2.5. Özgül kırılma hızının tane boyutu ile değişimi..... | 27 |
| Şekil 2.6. Değirmen dönüş hızıyla laboratuvar ve pilot ölçekli değirmen gücünün değişimi..... | 28 |
| Şekil 2.7. Mutlak kırılma hızı kuru öğütmede bilya ve malzeme doldurma oranıyla değişimi..... | 29 |
| Şekil 2.8. Özgül kırılma hızının bilya çapı ile değişimi..... | 30 |
| Şekil 2.9. 300+250 µm besleme boyutundaki kömürün yaş öğütülmesi..... | 32 |
| Şekil 4.1. -850+600 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen S_i değeri..... | 39 |
| Şekil 4.2. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen S_i değeri..... | 40 |
| Şekil 4.3. -425+300 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen S_i değeri | 41 |
| Şekil 4.4. Zeolitin özgül kırılma hızının (S_i) besleme tane boyutu (x_i) ile değişimi.. | 42 |
| Şekil 4.5. Zeolitin yaş ve kuru öğütülmesiyle elde edilen toplam kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) değerleri..... | 43 |
| Şekil 4.6. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları..... | 46 |
| Şekil 4.7. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyonu (yavaşlama etkisi dikkate alınmayan ve kuru öğütmeye ait $B_{i,j}$ değerleri kullanılarak)..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.8. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyonu (yaş öğütmeyele elde edilen $B_{i,j}$ değerleri kullanılarak)..... | 48 |
| Şekil 4.9. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyonu (kuru öğütmeye ait $B_{i,j}$ değerleri kullanılarak)..... | 49 |
| Şekil 4.10. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolit için hesaplanan süre ile deneysel süre arasındaki ilişki..... | 50 |
| Şekil 4.11. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolit için deneysel süre ile yavaşlama faktörünün değişimi..... | 51 |
| Şekil 4.12. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin öğütülmesiyle elde edilen ürünün %80'inin geçtiği tane boyutu ile yavaşlama faktörü arasındaki ilişki..... | 52 |
| Şekil 4.13. -600+425 µm besleme tane boyutu zeolitin özgül kırılma hızının değirmen çapı ile değişimi..... | 53 |
| Şekil 4.14. -600+425 µm besleme tane boyutu zeolitin özgül kırılma hızının değirmen dönüş hızı ile değişimi..... | 54 |
| Şekil 4.15. -600+425 µm besleme tane boyutu zeolitin mutlak kırılma hızının bilya doluluk oranı ile değişimi..... | 55 |
| Şekil 4.16. -600+425 µm besleme tane boyutu zeolitin mutlak kırılma hızının U değeri ile değişimi..... | 56 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|-----------|---|
| i | : Tane boyut aralığı |
| x_i | : Tane boyutu, mm |
| t | : Öğütme süresi, dak |
| $w_i(t)$ | : Değirmende i boyutu aralığındaki malzeme oranı |
| W | : Değirmendeki toplam malzeme miktarı (gr) |
| S_i | : Özgül kırılma hızı, dak^{-1} |
| $B_{i,j}$ | : Toplam kırılma dağılım fonksiyonu |
| a_T | : Karakteristik sabit, dak^{-1} (Eşitlik 6) |
| α | : Karakteristik sabit (Eşitlik 6) |
| x_0 | : Standart boyut, 1 mm |
| Q | : Düzeltme faktörü |
| μ | : Karakteristik sabit, mm (Eşitlik 8) |
| Λ | : Karakteristik sabit (Eşitlik 8) |
| γ | : Karakteristik sabit (Eşitlik 17) |
| ϕ | : Karakteristik sabit (Eşitlik 17) |
| β | : Karakteristik sabit (Eşitlik 17) |
| θ | : Hesaplanan süre, dak |
| κ | : Yavaşlama faktörü |
| $P_i(0)$ | : Değirmene beslenen malzemede i boyutundan geçen fraksiyon |
| $P_i(t)$ | : i boyutundan geçen fraksiyon |
| N_k | : Kritik hız (dev/dak) |
| D | : Değirmenin çapı (m) |
| d | : Bilya çapı (m) |
| J | : Bilya şarj oranı |
| U | : Bilyalar arasındaki boşluk oranı |
| f_c | : Malzeme şarj oranı |
| c | : Pülpün hacimce katı oranı |
| w_K | : Katı ağırlığı, gr |
| w_s | : Sıvı ağırlığı, gr |
| ρ_K | : Katı yoğunluğu, gr/cm^3 |

1. GİRİŞ

Mineral hammaddelerin öğütülmesi cevher hazırlama ve metalurjik işlemler de önemli bir rol oynar ve maliyeti artıran bir faktör olarak karşımıza çıkar. Yapılmakta olan araştırmalar bu maliyeti azaltmayı amaçlamaktadır (Laskowski ve Ryncarz, 1977; Austin ve Ark., 1984; El-Shall ve Somasundaran, 1984).

Boyut küçültme işlemlerinde enerji tüketimi, öğütücü ortam ve astar aşınma masrafları önemli işletme maliyeti oluşturur. Ufalama cihazlarında kullanılan enerjinin %98-99'una varan bölümü iletim kaybı, sürtünme, ısı, ses vb şekilde harcanarak kaybolmaktadır. Düşük tenörlü ve ince boyutlarda serbestleşen cevherlerin değerlendirilme gerekliliği nedeniyle özellikle ince öğütme işlemi önemini artırmaktadır. Bununla beraber enerji tüketimleri artacak ve öğütme maliyetleri toplam cevher hazırlama maliyetlerinin daha yüksek bir bölümünü oluşturacaktır (El-Shall ve Somasundaran, 1984; Wills, 1985).

Herhangi bir mineralin veya malzemenin öğütülme kinetiğinin incelenmesinde iki önemli model çoğunlukla kullanılır; enerji-boyut ilişkisi modeli (energy-size relationship model) ve popülasyon–denge modeli (population-balance model). Popülasyon-denge modeli öğütme hızları oldukça ayrıntılı olarak açıkladığı için enerji-boyut ilişkisini göz ardı eder. Kesikli öğütme işlemlerinde değirmene giren malzemenin süreye bağlı olarak tane boyut dağılımını belirlemek için, popülasyon-denge modeli yaklaşımda iki önemli kinetik kullanılır.

Bunlar özgül kırılma hızı (S) (specific rate of breakage) ve toplam kırılma dağılım fonksiyonu (B) (primary breakage distribution function) (Austin ve Ark., 1984). Bu model parametreler yardımıyla, değirmen tasarımı ve öğütme koşullarının bir fonksiyonu olarak ürün tane boyut dağılımları önceden belirlenebilir (Austin ve Ark., 1984). Kırılma parametrelerinin (S ve B) belirlenmesinde ise iki genel teknik vardır: Birincisi, kesikli öğütme koşulları altında çalıştırılan laboratuvar veya pilot ölçekli bir değirmende S ve B fonksiyonlarının doğrudan deneysel olarak tespiti, ikincisi ise geri-hesaplama tekniği (back-calculation technique) olup, besleme ve ürün

tane boyut dağılımları tesis ölçekli bir değirmen üzerinde tespit edildikten sonra, bu veriler kullanılarak S ve B fonksiyonlarının geri-hesaplama ile belirlenmesidir (Demirel ve Sönmez, 1996; Klimpel, 1997). Belirtilen ilk teknik, tek boyut fraksiyon tekniği (one-size fraction technique) (Austin ve Ark., 1984) olarak bilinir ve laboratuvar düzeyinde bir çok farklı besleme boyutu malzemenin öğütülmesinde yaygın olarak kullanılır. İkinci teknik ise laboratuvar verileriyle de kullanılabilir, ancak en sık uygulaması endüstriyel veriler üzerinedir.

Kırılmayı tanımlayan parametreler ile öğütme işleminin analizi kinetik olarak yapılabilmektedir. Bu parametreler iki grup altında toplanır: Birincisi tanelerin ne kadar kırıldığını tanımlayan S değerleri (a_T ve α) ve ikincisi ise bir tane kırıldığı zaman alt boyutlarda geçen malzemenin oranını gösteren B_{ij} değerleridir (γ , β ve ϕ). Bu karakteristik değerler yardımıyla değirmenlerde öğütülen malzemelerin simülasyon ile tane boyut dağılımları da belirlenebilmektedir. Ayrıca, öğütmeyi kontrol eden değirmen dönüş hızı bilya yükü, değirmen çapı vs. gibi faktörlerin öğütme işlemi üzerindeki etkileri bu parametreler yardımıyla değerlendirilebilmektedir.

Bu çalışmada, öğütülme özellikleri az bilinen zeolitin ince yaş öğütülmesinin kinetik bakımdan ortaya konulmasını amaçlamıştır. Zeolitin öğütülme karakteristikleri, öğütülme özelliklerini tanımlayan özgül kırılma hızı ve kırılma dağılım fonksiyonu parametreleri ile tespit edilmiştir. Bu karakteristik parametreler yardımıyla, deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımlarının bilgisayar ile simülasyonları yapılmış ve deneysel değerlerle uyumu araştırılmıştır. Ayrıca, özellikle ince öğütme işlemlerinde ortaya çıkan ve gelişen yavaşlama olayı yine kinetik açıdan incelenmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Zeolit

Zeolitler alkali ve toprak alkali kationların sulu alüminosilika kristalleridir. Sulu alümina silikat minerali olan zeolitler SiO_4 tetraederlerinin (dört yüzeyle) üç boyutlu diziliminden oluşan tetrasilikat ailesinin üyelerindedir. Tetraederlerin köşelerinde yer alan her oksijen, komşu tetraederle paylaşılır. Her silikat tetraederindeki Si/O oranı $\frac{1}{2}$ 'ye iner. Elektriksel açıdan nötr bir yapı ortaya çıkar. Buna karşı zeolit yapılarında bazı tetraederlerdeki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al girer ve bir pozitif yük eksikliği doğar. Bu yük eksikliği de zeolit yapısındaki kanallara(boşluklara)giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali kationlarca dengelenir. Buna göre bir zeolit birim hücresinin kaba formülü;



Burada, Mn kationları, n kationların değerliğini (1 ya da 2), w su moleküllerinin sayısını, a ve b ise birim hücrede bulunan AlO_4 ve SiO_4 tetraederlerinin miktarını göstermektedir. (Al+Si)/O oranı her zaman $\frac{1}{2}$ 'ye eşittir, b/a oranı ise 2–5 arasında değişir. Yani Si tetraederleri, Al tetraederlerinden daima fazladır (Chon ve ark, 1996).

Doğal zeolitler, 1756 yılında İsveçli madenci Cronstedt'in bir bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanınmıştır. Bu minerale Yunancada "kaynayan taş" anlamındaki zeolit adı verilmiştir. Çünkü ısıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılmaktadır. Önceleri yalnız volkanik kayaç boşluklarında yer alan mineraller olarak görülmüş ve 1930 yılına kadar kristal yapıları analiz edilmemiştir. 1945'te bilim adamları iyon değişimi için kullanılacak yeni maddeler ararken,

zeolitleri değişik kimyasal özellikleri ve kristal yapıları nedeniyle önemli bir adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanmaya başlamışlardır. İlk çalışmalarında zeolitlerin kanal çaplarından küçük boyutlu molekülleri adsorpladıkları saptanmış, McBain (1932) tarafından zeolitlere ‘Moleküler Elek’ denilmiştir.

2.1.1. Doğal Zeolitler

Doğal zeolit olarak 48 adet mineral vardır. Bunlardan en yaygın ve en yüksek ekonomik önemi olan klinoptilottir. Bunun dışında; analsim, şabazit, eriyonit, hōlandit ve mordenit türleri de yaygın olarak görülür. Tablo 2.1’de zeolitlerin fiziksel özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Zeolit Minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri (Industrial Minerals and Rocks, 1973)

| İsim | Formül | Boşluk Kısım % | Ana Kanalların Serbest Açıklıkları Å | Isıl Kararlılık | İyon Değiştirme Kapasitesi meq/gr | Özgül Ağırlık | Çerçeve Yoğunluğu g/cc | Açıklamalar |
|---------------|---|----------------------|--|--------------------|--|------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Analsim | $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 18 | 2.6 | Yüksek | 4.54 | 2.24 -2.29 | 1.85 | Sedimanter kayaçlarda bulunur |
| Şabazit | $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]18\text{H}_2\text{O}$ | 47 | 3.7 x 4.2 | " | 3.84 | 2.05 -2.10 | 1.45 | " |
| Klinoptilolit | $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 34 | 3.9 x 5.4 | " | 2.16 | 2.16 | - | " |
| Erionit | $(\text{Na,Ca,K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ | 35 | 3.6 x 5.2 | " | 3.12 | 2.02 -2.08 | 1.51 | " |
| Fojasit | $\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ | 47 | 7.4 | " | 3.39 | - | 1.27 | " |
| Ferrierit | $(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | 28 | 4.3 x 5.5 3.4 x 4.8 | " | 2.33 | - | - | " |
| Hölandit | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 39 | 4.0 x 5.5 4.4 x 7.2 4.1 x 4.7 | Düşük | 2.91 | 2.18 x2.20 | 1.69 | " |
| Lamontit | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 34 | 4.6 x 6.3 | Düşük | 4.25 | 2.20 -2.30 | - | " |
| Mordenit | $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 28 | 2.9 x 5.7 6.7 x 7.0 | Yüksek | 2.29 | 2.12 -2.15 | 1.70 | " |
| Filipsit | $(\text{Na,K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ | 31 | 4.2 x 4.4 2.8 x 4.8 3.3 | Orta | 3.31 | 2.15 -2.20 | 1.58 | " |
| Natrolit | $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ | 23 | 2.6 x 3.9 | Düşük | 5.26 | 2.20 -2.26 | 1.76 | " |
| Stilbit | $\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ | 39 | 4.1 x 6.2 | " | - | 2.10 -2.20 | 1.64 | Yapay |
| Linda A | $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ | 47 | 4.2 | Yüksek | 5.48 | 1.99 | 1.27 | " |

2.1.2. Zeolit kullanım alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısına sahip olma zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının taşıdığından dolayı; kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer kullanım alanları olmak üzere 5 alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.2.1. Kirlilik kontrolü

Zeolit mineralleri, iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır.

Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr90, Cs137, Co60, Ca45 gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Atık suların temizlenmesi

Şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse de kullanma

suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da pek çok şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Baca gazlarının temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 , SO_2 ve diğer kirlenici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, geliştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm^3 ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Oksijen üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekândaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin

azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Çöp depolama alanları

Düzenli çöp depolama alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için genelde geçirgenliği az olan killi kalker kullanılmaktadır. Killerin zamanla şişerek jelleşmeleri ve asit ortamlardan etkilenmeleri nedeniyle problemler yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit türü killi kalkerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığı hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak ayrıca filtre görevi görmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.2.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Kömürden gaz elde edilmesi

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yeraltında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Doğal gazların saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂ 'in uzaklaştırılmasında kullanılır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Güneş enerjisinden faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Petrol ürünleri üretimi

Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte, petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleo ortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler

veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Tabii gazlardan su ve CO₂ mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.2.3. Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Gübreleme ve toprak hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlenmektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantari hastalıklarının da önüne geçtiği belirlenmiştir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Tarımsal mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

Toprak kirliliğinin kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S90 miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve modernittir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Organik atıkların muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok daha kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Su kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal Zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.2.4. Madencilik ve Metalürji

Maden yataklarının aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Metalürji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalürjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalürji sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.2.5. Diğer kullanım alanları

Kâğıt endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkıli kâğıt, normal kil katkıli kâğıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit -10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kâğıda göre çok daha hafif kâğıt üretimi mümkündür (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

İnşaat Sektörü

Puzzolan çimento ve beton: Zeolitik tüf yatakları, birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolitik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir.

Hafif Agregat: Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genişlemeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregat üretilmektedir.

Boyutlandırılmış Taş: Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı-sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik

küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmasıdır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Sağlık sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolit florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Deterjan sektörü

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.3. Dünyada zeolit rezervleri ve üretim

2.1.3.1. Rezervler

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlamış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter

kayaçlarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır.

Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumların mineralojik kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkano sedimanter bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar ton'lar ile ifade edilebilen yayımlara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir. Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler sanki dünya ülkeleri arasında en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedirler. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski SSCB, A.B.D, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.3.2. Üretim

Zeolitlerin ekonomik kullanımı dünyada hızla artmaktadır. 1983 yılında 250.000 ton olan zeolit üretimi 1990 yılında 800.000 tona ulaşmıştır. 1991 tahmini üretim miktarı ise 1.000.000 ton civarındadır. Bunun yanı sıra, Eski Rusya'nın da 1.000.000 tondan fazla, Çernobil nükleer reaktörünün yarattığı radyoaktif atıkların temizlenmesi için tüketilen, zeolit üretiminin olduğu sanılmaktadır.

Dünya tabii zeolit üreticilerinin başında (eski Sovyetler hariç), üretimin % 60'ına sahip olan Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G. Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır.

Küba'da ilk zeolit işleme tesisi 1982 yılında 20.000 ton kapasite ile kurulmuş olup tarım alanında kullanılabilecek zeolit üretmekte idi. Daha sonra kurulan beş tesisle birlikte, 1991 yılında zeolit işleme tesislerinin kapasitesi 620.000 ton'a ulaşmıştır. Üretimin yarıdan fazlası puzzolanik çimento üretiminde, geri kalan kısmı

ise, başta tarım olmak üzere, hayvan yemi, atık su arıtımı ve gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

ABD'de 1990 yılında 15.500 ton olan zeolit üretiminin çoğu, yem katkı maddesi olarak su kültürlerinde ve tarımda kullanılmaktadır. ABD'nin 1993 yılı doğal zeolit üretiminin 44.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Japonya'da 14 şirket doğal zeolit üretmektedir. Ancak bunlardan yalnız ikisinin üretimi 10.000 tonu geçmektedir. Japonya'nın zeolit üretimi 1960'lardan beri 100.000 ton civarındadır. Üretim çoğunluğu kâğıt sanayinde ve tarım alanında kullanılmaktadır. Macaristan yılda 50.000 ton civarında doğal zeolit üretmektedir. Bunun dörtte üçü hayvan yemi üretiminde, kalanı ise, su arıtma gibi diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Bulgaristan da doğal zeolit üreticisi olarak bilinmektedir. Ancak bu ülke, son birkaç yıldan beri tesislerini yeniden düzenlemek amacıyla üretimini azaltmıştır. İtalya'da zeolit genellikle ebatlandırılmış taş olarak işletilmektedir. Zeolit fiyatları hakkında kesin bilgiler elde edilememekle beraber yıllara göre üretim artışına paralel olarak fiatlarda da artış olduğu bilinmektedir. 1992 yılında Doğu Avrupa ve Rusya zeolit üretimleri sınıflandırılmış klinoptilolit ürünlerini ABD limanlarında tüketicilere 100–200 \$/ton fiyatla teslim etmişlerdir (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

2.1.3.3. Türkiye'de zeolit rezervleri

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkan tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır (DPT, 2001; Çalış, 2003; Özbayrak, 2004).

Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa -Gördes civarındaki M.T. A. ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir.

Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin de 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir (Çalış, 2003).

Tablo 2.2. Türkiye'deki mevcut zeolit mineralleri ve yöreleri (Özbayrak, 2004)

| YÖRELER | MİNERAL BİLEŞİMLER |
|--------------------------------|--|
| Gördes, Manisa | Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim |
| Bigadiç, Balıkesir | Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit Dakiardit, Eriyonit, Mordenit |
| Emet, Kütahya | Klinoptilolit, Analsim |
| Kırka, Eskişehir | Holandit, Klinoptilolit, Filipsit |
| Mustafa Kemal Paşa, Bursa | Holandit, Klinoptilolit |
| Keşan-Uzunköprü, Edirne | Klinoptilolit |
| Gelibolu, Çanakkale | Klinoptilolit |
| Şile, İstanbul | Mordenit |
| Karamürsel-Yalova, Yalova | Klinoptilolit |
| Beypazarı, Ankara | Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit |
| Gediz, Kütahya | Analsim, Klinoptilolit |
| Şaphane, Kütahya | Klinoptilolit |
| Urla, İzmir | Analsim |
| Ürüp, Nevşehir | Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit |
| Çankırı-Çorum-Şabanözü | Analsim |
| Kalecik-Ankara | Analsim |
| Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırgan | Analsim |
| Sandıklı, Afyon | Şabazit, Analsim, Klinoptilolit |
| Yağmurlu, Manisa | Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroclin, Kalsit |

2.2. Öğütme İşleminin Kinetik Analizi

2.2.1. Öğütme kinetiği ve kırılma parametreleri

Günümüzde farklı sanayi alanlarında çok önemli bir yere sahip olan öğütme işlemini daha iyi anlaşılabilmesi için yeni metotlar ve modeller geliştirilmektedir.

Bu modellemelerin en önemlilerinden birisi de öğütmede kümülatif kaybolma hızına bağlı kinetik yaklaşımdır. Bu modelle kırılma malzemelerin tane boyutuna bağlı olarak hangi hızda kırıldığı ve hangi boyutlarda dağıldığı matematiksel fonksiyonlar ile tanımlandığında öğütme işleminin simülasyonu yapılabilmektedir. Bu yöntem kullanılarak hazırlanmış simülasyon programlarıyla öğütme devrelerinin önceden tahmin edilerek kontrol ve dizaynı yapılabilmektedir.

Ufalama işlemi bir kimyasal bozunma reaksiyonuna benzetilerek, reaktör (öğütme cihazı), reaktant (değirmene beslenen farklı malzeme boyutları), reaksiyon kinetiği (tane boyutu fraksiyonlarının kırılma hızı), öğütme cihazındaki kalış zamanı dağılımı ve reaksiyon termodinamiği (malzemenin kırılma özellikleri) kavramları ile izah edilebilir. Taneler öğütme cihazında boyutlarına bağlı olarak belirli bir hızla kırılır.

Değirmenler, $A \rightarrow B$, ye çeviren basit bir kimyasal reaktörden farklı olarak, beslemedeki tüm boyutlar üzerinde işlem yaparlar ve sonuçta nihai malzeme boyutunu oluştururlar. Yine kimyasal bir reaktöre benzer olarak, her bir boyutun kırılma hızlarının bilgisi, bu tanelerin nasıl kaybolduğunun (kırıldığıının) önceden bilinmesi ile mümkün olur. Ancak, basit bir kimyasal reaksiyonun aksine, sabit bir tane boyutunun parçalanması bile tüm tane boyutu dizisine sahip ürün oluşturur. Bir boyut aralığına geçen malzeme ürün olarak değerlendirilir. Öğütme işleminin ayrıntılı olarak izahının, toplam kırılma dağılım fonksiyonu kavramını gerektirdiği açıktır.

Bir boyutun ne kadar hızlı kırıldığıının ve onun kırılması ile oluşan parçaların hangi boyutlarda olduğunun bilinmesi, reaktörün yani değirmenin boyut-kütle

dengesi (size-mass balance) veya populasyon dengesinin (population balance) esas tanımıdır (Austin ve Ark., 1984; Klimpel, 1997).

2.2.2. Birinci derece öğütme hipotezi

Birinci derece ifadesi, herhangi bir reaktörde reaksiyonun yavaşlamadan devam etmesi anlamına gelir. Reaksiyonun yavaşlaması durumunda ise birinci derece olmayan reaksiyonlar meydana gelir. Öğütme işleminde birinci derece öğütme hipotezini daha iyi kavrayabilmek için içine W miktarında numune konulmuş basit bir değirmen göz önüne alınır.

Değirmen içindeki numunenin tane boyutu dağılımı $\sqrt[4]{2}$ veya $\sqrt{2}$ sırasıyla 1, 2, 3, ... Boyut aralığı gibi tanımlanmış olsun. En üst boyut aralığı değirmene beslenirse $t=0$ anında; $W_1(0)=1$ olur. Yani numunenin tamamı anlaşılır. Bu numune $t=1, 2, 4, 8, \dots$ dakika gibi artan zaman aralıklarında öğütüldüğü zaman sabit bir elek boyutunun üzerinde kalan miktar $W_1(t)$, lineer olarak daha alt boyutlara iniyorsa malzeme birinci derece öğütme hipotezine uygun olarak kırılmaktadır. Bu kırılma aşağıdaki şekilde ifade edilir:

1 nolu boyutun kaybolma hızı, $W_1(t)W$ ile orantılıdır.

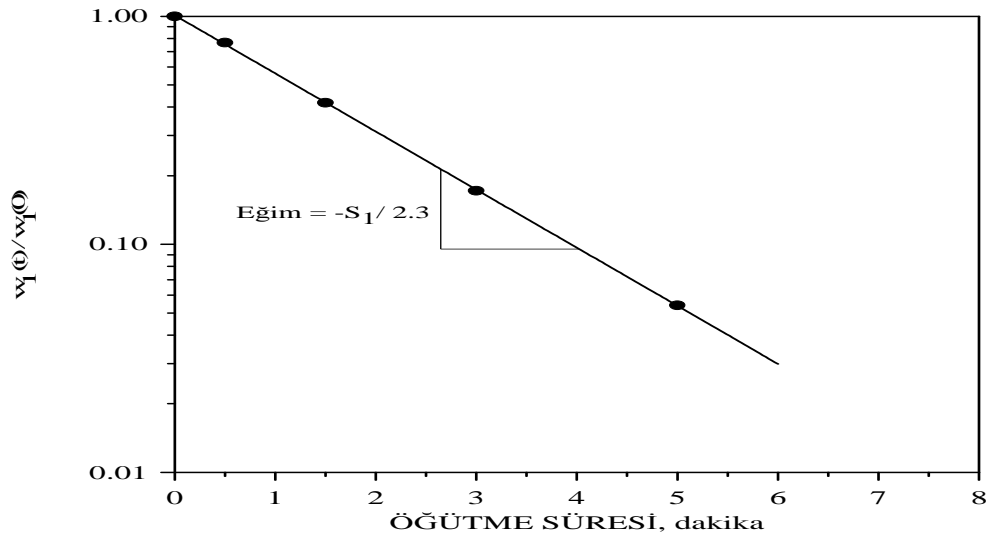
Buradan, 1 nolu boyutun (1). dt zamanda kaybolma hızı;

$$dw_1(t)/dt = -S_1w_1(t)^n \text{ şeklinde yazılabilir.} \quad (2)$$

$S_1=1$ nolu boyutun kırılma hızı

$n=$ Kırılma hızı derecesi

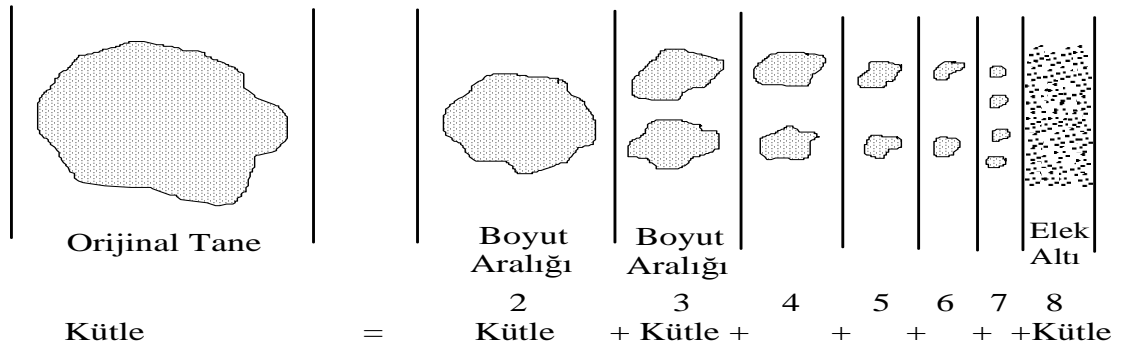
$n=1$ olduğu zaman birinci derece öğütme oluşmaktadır. W_i 'nin değişimi logaritmik, t 'nin normal aksenal sisteminde sunumuyla Şekil 2.1'deki gibi birinci derece öğütme için azalan bir doğru elde edilir. Bir süre sonra öğütmede meydana gelen yavaşlamadan dolayı, birinci derece olmayan kırılma hızları oluşur.



Şekil 2.1. Birinci derece kırılma hızının gösterimi (Austin ve Ark., 1984).

2.2.3. Kırılma dağılım fonksiyonu

Belirli bir boyuttaki malzeme kırıldığı zaman Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi daha küçük boyut aralığına parçalanır. Bu parçalanma sonucu malzeme farklı miktarlarda farklı boyutlara dağılır.



Şekil 2.2. Belirli bir boyuttaki tanenin daha alt boyutlara kırılması ve dağılımın gösterimi (Austin ve Ark., 1984).

Tanecik değirmen içinde ilk anda oluşan kırma kuvvetiyle parçalara ayrılır. Bu şekilde ilk kırılma oluşur ve değirmen içinde parçalanmış taneciklerin karışmasından meydana gelen bir ürün oluşur. Eğer parçalanma daha ileri kırılmaya uğramadan ölçülebilirse, bu ilk kırılma dağılımı olur.

Kırılma dağılımını tanımlayan iki ayrı sembolleme vardır. Birincisi; j boyut aralığında bulunan malzeme kırıldığı zaman elde edilen ürün içindeki i boyut aralığındaki malzemenin ağırlık fraksiyonu, $b_{i,j}$ olarak sembollenir. Malzemenin tamamı bütün boyutların toplamına eşit olduğundan,

$$\sum_{i=n}^{j+1} b_{i,j} = 1 \quad (3)$$

Toplamdaki n son elek altı olarak tanımlanır. Genel olarak $b_{i,j}$ matrisi bütün boyutların kırılmasıyla oluşan i boyutlarının toplamıyla elde edilir. ($n > i > 1$ için $b_{i,1} + n > i > 2$ için $b_{i,2} + n > i > 3$ için $b_{i,3} \dots$).

İkinci sembolleme yöntemi ise b değirmenin en alt boyut aralığından itibaren kümülatif olarak toplanmasıyla elde edilir. Bu şekilde elde edilen kümülatif ağırlık toplamı $B_{i,j}$ sembolü ile ifade edilir. $B_{i,j}$ sembolü j boyut aralığından kırılan malzemenin i boyut aralığındaki kümülatif ağırlık miktarını ifade etmektedir.

Bu ifade aşağıdaki şekilde tanımlanır.

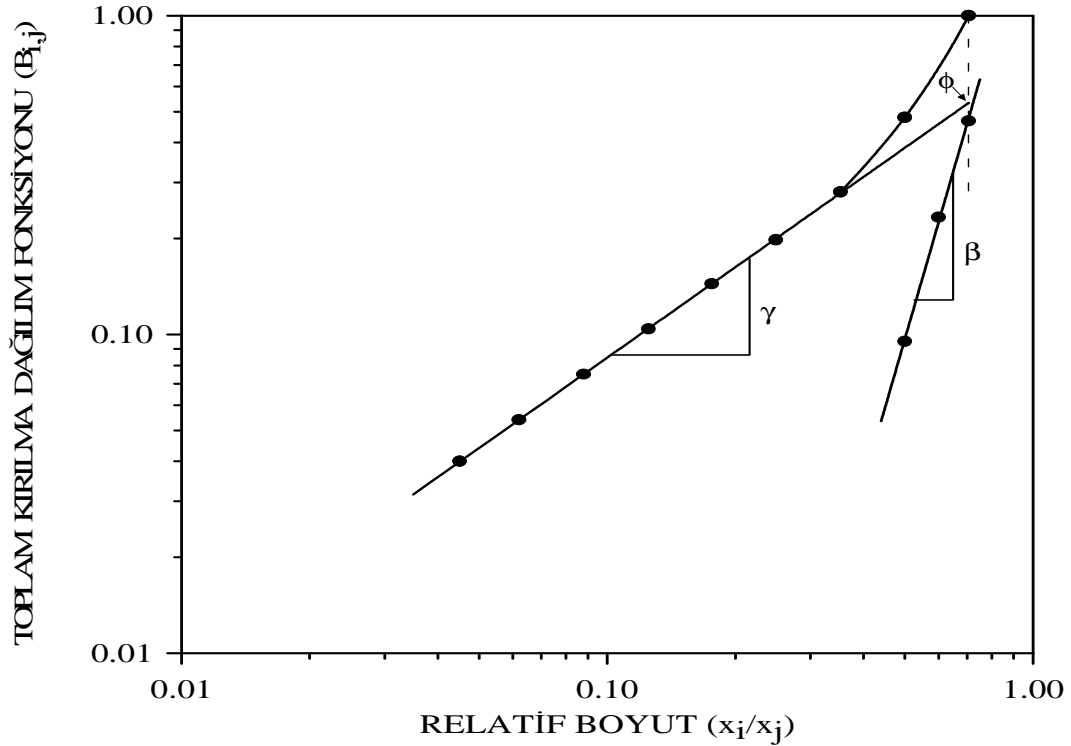
$$B_{ij} = b_{n,j} + b_{n-1,j} + \dots + b_{i,j} \quad (4)$$

ve

$$b_{i,j} = B_{i,j} - B_{i+1,j} \quad (5)$$

$B_{i,j}$ formu formu kümülatif kırılma değeri olarak tanımlanır ve en kısa süreli öğütme sonunda elde edilecek ürünün tane boyu dağılımından elde edilir. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi $B_{i,j}$ formu grafiksel gösterim için daha uygundur .

B_{ij} formu değerleri 0.5 veya 1 dakika gibi kısa süreli öğütme testleriyle elde edilir. Kırılma dağılımı eğrisi Şekil 2.3’de gösterildiği gibi kümülatif $B_{i,j}$ değerlerine karşı ,boyut (elek açıklığı) Schuhmann fonksiyonlarıyla gösterilir. Bu konuda üç önemli husus not edilmelidir.



Şekil 2.3. Kırılma dağılım fonksiyonunun gösterimi (Austin ve Ark., 1984).

Birincisi, $B_{i,j}$ değerleri normal öğütme şartlarında öğütme süresine, değirmen gücüne, malzeme miktarına, bilya miktarına ve değirmen çapına bağlı değildir. Bu gerçeği kâfi derecede izah edici bir açıklama yoktur. Fakat birçok testle bu doğrulanmıştır.

İkincisi, malzemelerin $B_{i,j}$ eğrisi logaritmik fonksiyonla bütün j değerleri için çizilir. Bu işlem $B_{i,j}$ değerlerinin normalize edilmesi olarak tanımlanır. Bu şekilde bütün taneciklerin boyutsal olarak benzer parçalanma dağılımı gösterirler. Bu

demektir ki, tanecik boyutunun belirli bir oranda daha küçük boyutlar için ürün miktarı, ağırlıksal olarak sabittir.

Üçüncüsü, $B_{i,j}$ değerleri, boyuta karşı, logaritmik ölçekli sunulduğu zaman ,elde edilen eğrinin matematiksel fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilir. Bu fonksiyon birincil kırılma dağılım fonksiyonu olarak tanımlanır. Bu fonksiyon her malzeme için ayrı ayrı hesaplanır.

$$B_{i,j} = \phi_j (X_{i-1}/X_j)^\gamma (1-\phi_j) (X_{i-1}/X_j)^\beta \quad 0 < \phi_j < 1 \quad (6)$$

ϕ_j , γ ve β değerleri, Şekil 2.3.'deki grafikten elde edilir ve malzemenin kırılma dağılımını belirleyen karakteristikleridir (Austin ve Ark., 1984).

2.2.4. Öğütmenin boyut kütle dengesi modeliyle açıklanması

Öğütme işleminin izahında önemli bir matematiksel yaklaşım boyut-kütle dengesidir (size-mass balance). Öğütme işleminde kütle korunması ve tanelerin sayısı bilinmediği için kütle bazında çalışmak daha uygundur.

Şekil 2.4'de öğütme sırasında küçük boyutlu tanelerin oluşumu şematize edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, 1 nolu boyuttan tüm boyutlara, 2 nolu boyuttan daha alt boyutlara vb malzeme geçmektedir. Bu olay, tüm fraksiyonların özgül kırılma hızları ve dağılım fonksiyonları dikkate alınarak matematiksel olarak incelenirse;

1. j boyutlu malzemenin kırılması ile daha ince boyutlara kaybolma hızı;

$$=S_j w_j(t) W \quad (7)$$

2. j boyutlu malzemenin kırılması ile üretilen i boyutlu malzemenin oluşma hızı;

$$=b_{ij} S_j w_j(t)W \quad (8)$$

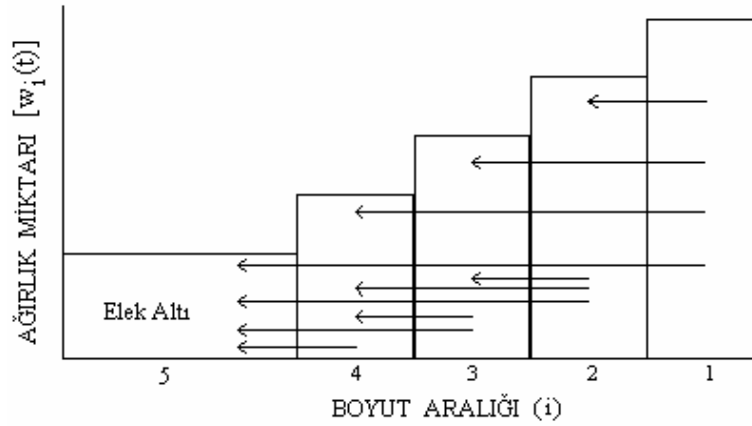
3. i boyutlu malzemenin kırılması ile daha ince boyutlara kaybolma hızı;

$$=S_i w_i(t)W \quad (9)$$

4. i boyutlu malzemenin net üretim hızı=Tüm daha iri boyutların kırılması ile toplam oluşma hızı –i boyutunun kaybolma hızı

Sembolik olarak şekil de gösterilen nihai denge

$$dw_i(t)/dt = -S_i w_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{i,j} S_j w_j(t), \quad n > i > j > 1 \quad (10)$$



Şekil 2.4. Tam karışmış kesikli öğütmede boyut-kütle dengesi işlevinin şematik gösterimi

Bu şekildeki, tam karışmış kesikli öğütme işlemi için boyut-kütle dengesi ifadesi (Austin ve Ark., 1984). Başka bir boyut aralığından kırılmış malzeme gelmeyen, üst aralığı için bu eşitlik aşağıdaki şekle dönüşür.

$$dw_1(t) = -w_1(t)S_1 \quad (11)$$

Buradaki S_1 değeri kısmen sabit olup özgül kırılma hızı sabiti adıyla tanımlanır. Birinci derece kırılma için 11. eşitliğin sıfır dan t anına kadar integrali alındığı zaman S_1 değeri zamana bağlı olarak aşağıdaki şekle dönüşür.

Yukarıdaki eşitlik sıfırdan t süresine kadar integralinin alınmasıyla,

$$\int dw_1(t) / w_1(t) = \int -S_1 dt \quad (12)$$

$$\ln \left. \begin{matrix} w_1(t) \\ w_1(0) \end{matrix} \right| = -S_1 t \Rightarrow \ln w_1(t) - \ln w_1(0) = -S_1 t \quad (13)$$

$$\log [W_1(t)] = \log [W_1(0)] - S_1 t / 2.3 \quad (14)$$

$$S_1 = \log w_1(0) - \log w_1(t) \times 2.3, \quad 1 \text{ nolu boyutun özgül kırılma hızı elde edilir.} \quad (15)$$

Öğütme şartlarına ve öğütülecek malzemeye ait özelliklerin öğütme üzerinde etkili olduğu edilmiştir. Özgül kırılma hızını etkileyen önemli faktörlerin etkisi aşağıda sırasıyla izah edilmiştir.

2.2.5. Kırılma hızını etkileyen faktörler

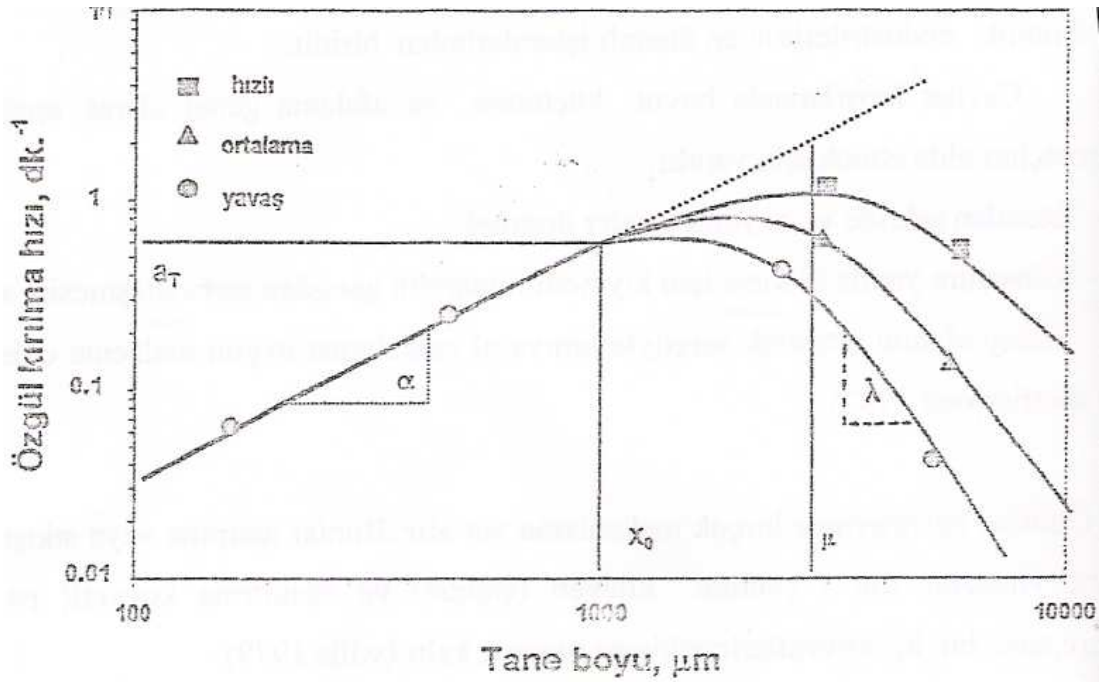
2.2.5.1. Tane boyutu

Bilya çapının (d) tek boyutta olması durumunda; (x_i) boyuttaki küçük taneler için tane boyu ile tanenin kırılma hızı (S_i) arasında aşağıdaki şekilde ilişki vardır.

$$S_i = ax_i^\alpha \quad x_i \ll d \quad (16)$$

Çatlak teorisinde göre küçük taneler büyüklerine oranla daha dayanıklıdır. Çünkü büyük tanelerde mevcut olan Griffith çatlakları, boyut küçüldükçe azalmaktadır. Burada α , 0.5 ile 1.5 arasında değişen pozitif bir olup, malzemedan malzemeye değişmektedir. a ise öğütme koşullarına bağlı bir sabittir.

Kırılma hızının tane boyuna bağlı olarak değişimi Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Bu grafikten özgül kırılma hızını tanımlayan α ve a_T değeri, 1 mm tane boyundaki özgül kırılma hızı , α ise kırılma hızı eğrisinin eğimidir.



Şekil 2.5. Özgü kırılma hızının tane boyutu ile değişimi (Austin ve Ark., 1984).

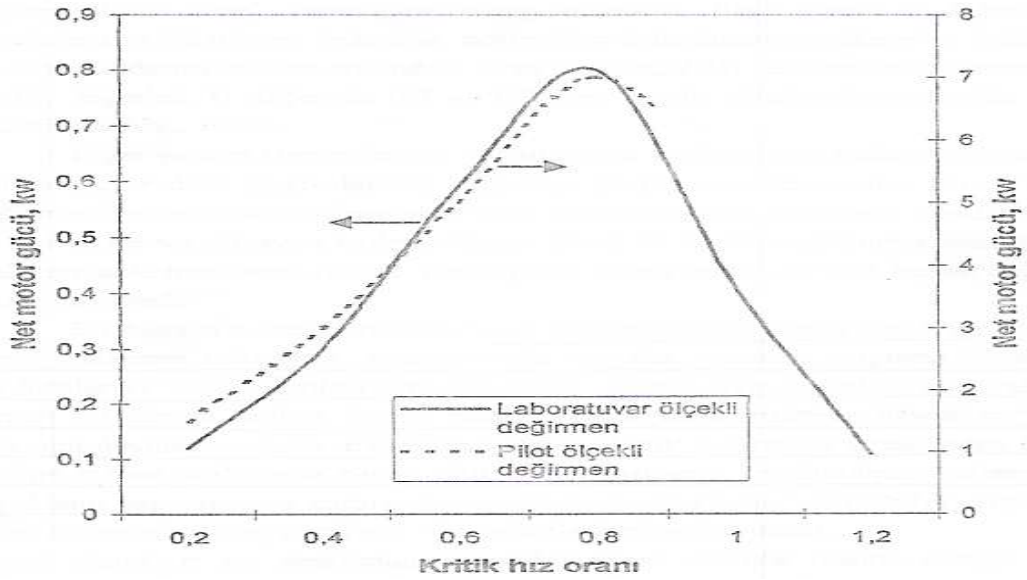
Anormal kırılma bölgesinde ortalama kırılma hızı, malzemenin %95'inin kırılması için gerekli zaman ile tanımlanabilir. Büyük boyutların ortalama kırılma boyutunda maksimum ulaşır. Değirmende oluşan anormal kırılma verimsizlik ile tanımlanabilir.

Bilyaların aktarma enerjisi ile etkili bir şekilde kırılmayan taneler öğütme için büyük kabul edilir. Bununla birlikte büyük taneler arzu edilen ürün kalitesinde ve miktarında azalmaya sebep olarak çentme ve aşındırma ile ince ürün oluşturulabilir. (Austin ve ark., 1984).

2.2.5.2. Değirmen dönüş hızının etkisi

Değirmeni döndürmek için ihtiyaç duyulan motor gücü dönüş hızının bir fonksiyonu olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Normal olarak özgül kırılma hızı da dönüş hızına bağlı olarak motor gücünün değişimine benzer olarak değişecektir.

Çünkü motor gücündeki değişme aktarılan ortamın yükseldiğini ve sıklığını değiştirecektir. Bununla birlikte maksimum güç bir değirmenden diğerine, bilya çapının değirmen çapına oranına, lifterbar yapısına, bilya ve malzeme dolun miktarına bağlı olarak kritik hızın bir oranı olarak, değişecektir. Maksimum güç büyük çaplı değirmenlerde genellikle kritik hızın %70-85'i arasında, tam bilya doldurma miktarına ($J=0.4$) kritik hızın %70-75'arasında olduğu bulunmuştur.

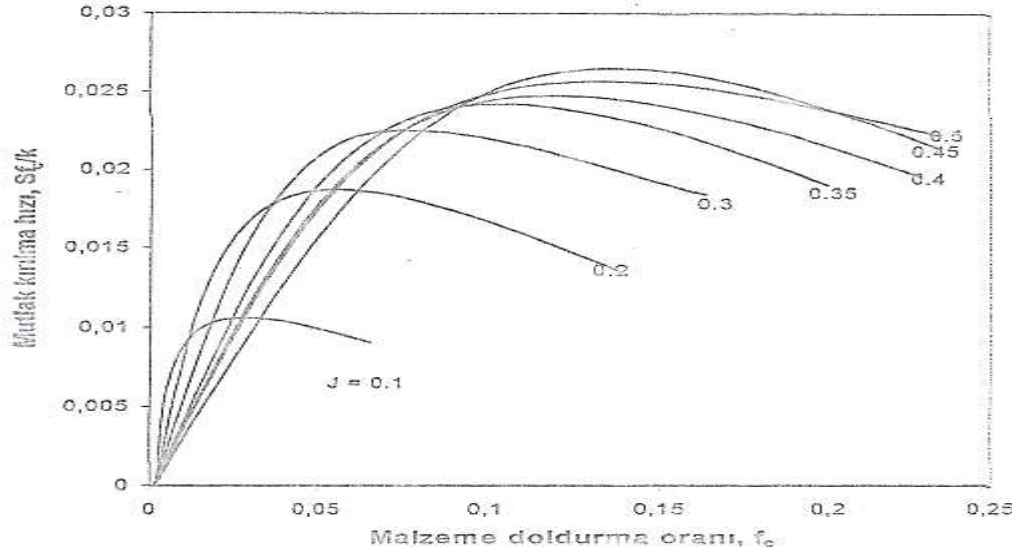


Şekil 2.6. Değirmen dönüş hızıyla laboratuvar ve pilot ölçekli değirmen gücünün değişimi (Austin ve Ark., 1984).

2.2.5.3. Bilya ve malzeme miktarının etkisi

Özgül kırılma hızı değerleri doğrudan değirmenin malzemeyi kırma kabiliyetine indekslidir. Bununla birlikte yapılacak testler malzeme dolum oranının (f_c) değişimiyle değerlendirilecekse, işleme tabi tutulan malzeme miktarının bilinmesi yararlı olacaktır. Böylece mutlak kırılma hızının S_iW veya $S_i f_c$ ile mukayese edilmesi mümkün olacaktır. f_c nin birim zamanda ve birim değirmen hacminde kırılan malzemenin hacmi olarak tanımlanmasının fiziksel bir anlamı vardır.

Değirmene az malzeme doldurulması, düşük kırılma hızı verir. Malzeme miktarının artırılmasıyla bilyalar arasında çarpışma boşlukları doldurur ve yüksek kırılma hızı elde edilir. Bütün etkin boşluklar doldurulduğu zaman maksimum kırılma hızına ulaşır. Daha fazla malzeme ilavesi çarpışma zonunun doyması ve fazla malzemenin depo olarak değirmene girmesinden dolayı kırılma hızının azalmasına neden olur. Aşırı malzeme doldurulması malzemenin yastıklanma yapmasına ve çarpışmasının azalmasına sebep olur. Bu nedenle kırılma hızı azalır.

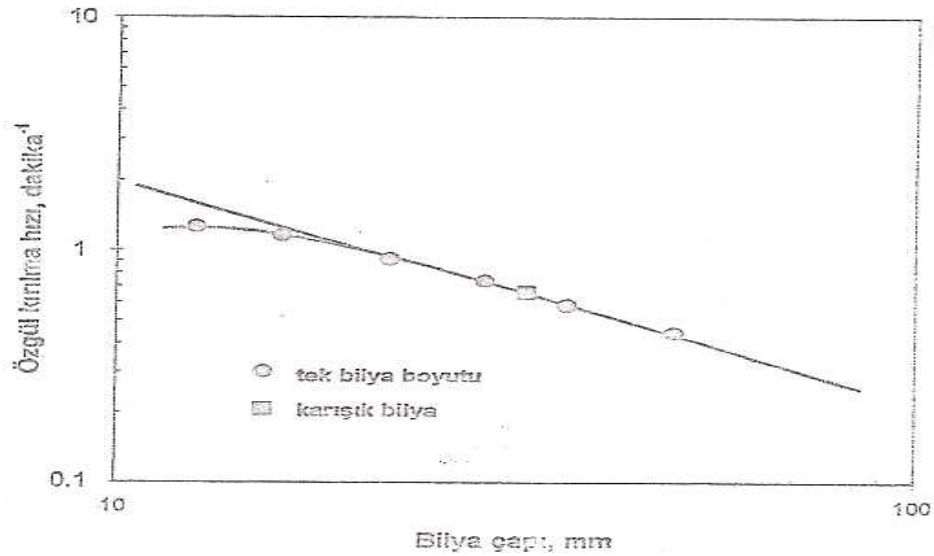


Şekil 2.7. Mutlak kırılma hızı kuru öğütmede bilya ve malzeme doldurma oranıyla değişimi (Austin ve Ark., 1984).

2.2.5.4. Bilya çapı ve yoğunluğun etkisi

Birim değirmen hacmi göz önüne alındığı zaman, bilyaların birim zamandaki çarpışma sayısı bilya çapı azaldıkça artacaktır. Böylece küçük taneciklerin kırılma hızı küçük çaplı bilyalar için büyük olacaktır. Şekil 2.8.'de 0.6 m'lik bir değirmende bilya çapının etkisi gösterilmiştir.

Büyük bilyalar büyük çarpma kuvveti yaratır ve daha fazla ince malzemenin oluşmasını sağlarlar. Bu durumda γ değeri daha düşük ϕ değeri daha yüksektir. Böylece büyük çaplı bilyalardan dolayı oluşan düşük özgül kırılma hızı oluşan fazla ince ürünle telafi edilebilir (Austin ve Ark., 1984).



Şekil 2.8. Özgül kırılma hızınının bilya çapı ile değişimi (Austin ve Ark., 1984).

Rose ve Sullivan bilya sertliğinin değirmen kapasitesini etkilemediğini göstermişlerdir. Diğer taraftan bilya yoğunluğunun özgül kırılma hızını lineer arttırdığı bulunmuştur.

Bu nedenle, düşük yoğunluktaki öğütme ortamına sahip değirmen aynı özgül öğütme enerjisine sahip yüksek bilya yoğunluğundaki değirmenle mukayese edildiğinde hem düşük kapasite (ton/saat) ve hem de düşük işletme gücüne sahiptir.

2.2.5.5. Değirmen çapının etkisi

Özgül kırılma hızları artan değirmen çapı ile artar. Bununla birlikte, aynı malzeme için 150 mm ile 600 mm çapındaki değirmenlerde yapılan deneylerde kırılma dağılımını tanımlayan Bij değerlerinin ise çoğunlukla aynı olduğu bulunmuştur.

Değirmenin dönüş hareketi ile bilyalar yükselir ve aktarılırlar. Bilyalar aktarılırken yaptıkları ortalama çarpışma sayısı değirmen çapına (D) bağlıdır.

Büyük değirmenler için değirmen kapasitesinin değirmen boyutunun bir fonksiyonu olduğu kabul edilerek, α ve $B_{i,j}$ değerlerinin değişmediği farz edilir.

2.2.5.6. Yaş öğütme

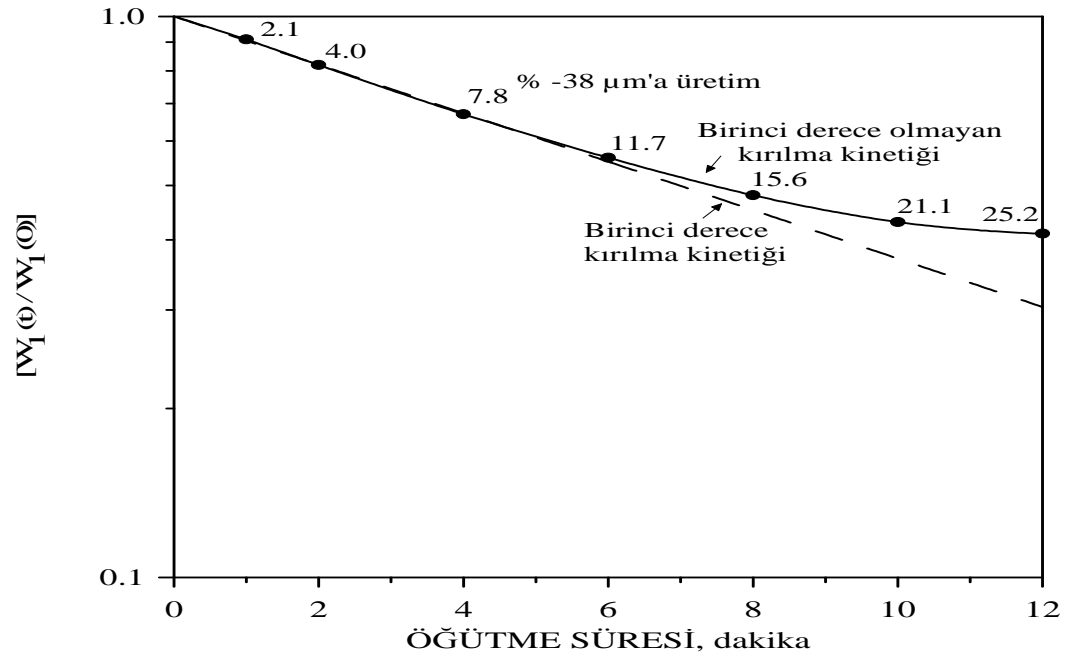
Yaş öğütmenin kuru öğütmeden daha etkili olduğu bilinmektedir. Bond (1960) benzer koşullar altında yapılan endüstriyel boyuttaki yaş öğütmenin kuru öğütmeye göre 1.3 kat daha fazla kapasite sağladığını ifade etmiştir (Austin ve Ark., 1984). Bir akışkanda (çoğunlukla su) öğütmenin yapılması ile aynı ekipmanla yapılan kuru öğütmeye göre genellikle 1.1-2.0 kat daha hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Nihayetinde, yaş öğütme işlemi, pülpün katı-su oranının (pülp yoğunluğu) viskoz olmayacak kadar koyu olması koşuluyla kuru öğütmeye göre daha yüksek değirmen kapasiteleri vermektedir. Ayrıca, çoğu malzemeler yaş öğütme işlemi ile kuru öğütmeye oranla daha ince boyutlara öğütülebilirler.

Su, ince tanelerin aglomerasyonunu ve bilyaların kaplanmasını önleyerek yavaşlama etkisini önlemekle beraber, başlıca faydası bilyaların mekanik etkisinin tanelere daha iyi nakledilmesini sağlamasıdır ve böylece daha yüksek kırılma hızları elde edilir (Austin ve Ark., 1984). Ayrıca, kırılma hızlarının artmasına, suda iri katıların çökmesine bağlı olarak değirmende öğütme işlevinin başlıca üst boyuta uygulanması da gösterilmektedir. Değirmendeki ince malzeme miktarı arttıkça, pülp daha viskoz olur ve kırılma birinci dereceden olur (Klimpel, 1982; Austin ve

Klimpel, 1982). Ancak, pülpte giderek artan yüksek viskozite kırılma hızlarının yavaşlamasına neden olur (Austin ve Tangsathikulchai, 1985).

2.2.5.7. Öğütmede yavaşlama etkisi

Öğütme süresinin ilerlemesi ile değirmende ince boyutlu malzeme miktarının artması sonucu, kuru öğütmede tanelerin aglomerasyonu ve yaş öğütmede ise viskoziteden ileri gelen pülp reolojisi değirmenlerde problemlere sebep olmaktadır. Bu etkilerin sonucunda özgül kırılma hızı birinci derece öğütme kinetiğinden uzaklaşmaktadır (Şekil 2.9.). Öğütme ilerledikçe ince malzeme artarak öğütme zorlaşacak ve “yavaşlama etkisi (slowing-down effect)” olarak bilinen bu durum belirginleşecektir (Klimpel, 1997).



Şekil 2.9. 300+250 µm besleme boyutundaki kömürün yaş öğütülmesi (Klimpel, 1997).

Kuru olarak çok ince tane boyutlarına öğütme yapılması, tüm öğütme işleminin yavaşlamasına neden olabilir. Yavaşlama etkisi, bilyaların ince malzemeye

kaplanması şeklinde gözükabilir. Bununla birlikte, ince tanelerin oluşturduğu yatak akışkana benzer özellikler gösterir. Böylece, taneler bilyaların çarpışma bölgesinden kaçarak parçalanma için gereken darbeye maruz kalmazlar. Öğütülen farklı malzemeler yavaşlama etkisini, taneler arasındaki çekim kuvvetlerindeki farklılıklar nedeniyle farklı özellikte gösterirler.

Yumuşak malzemelerin bilyalı değirmende uzun süre kuru olarak öğütülmesi sonucunda ince tanelerin peletlenerek daha büyük taneler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, yavaşlama etkisi kısa öğütme sürelerinde de meydana gelebilir ve ince tanelerin birleşerek daha büyük taneler oluşturması gözlenmeyebilir.

İnce boyutlara yapılan öğütme işlemlerinde, öğütmeye yardımcı bazı kimyasal maddeler kullanılarak tanelerin yüzey özellikleri ve çekim kuvvetleri değiştirilebilir. Böylece, ince kuru öğütme işleminde gözlenen yavaşlama etkisi yok edilebilir veya azaltılabilir. İnce malzemenin kimyasal madde ile muamelesi sonucunda gözlenen en dikkate değer fiziksel değişim, malzemenin akışkanlık özelliğinin artmasıdır (Locher ve Seebach, 1972).

Yavaşlama etkisinin, değirmen şarjındaki tüm tane boyutlarına eşit derecede uygulandığı varsayılır. Toplam kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) parametreleri değişmezse, yavaşlama etkisi altında değişmeyen ürün tane boyut dağılımıdır. Ancak, belirli bir boyut dağılımına ulaşmak için gereken öğütme süresi daha uzun olacaktır. Bu nedenle;

$$S'_i(t) = KS_i(0) \quad (17)$$

Burada; $S_i(0)$ normal kırılma hızı, $S'_i(t)$ ortalama S_i değeri (öğütme süresi sıfırdan t anına kadar) ve K ise yavaşlama faktörü ($0 \leq K \leq 1$) olup, değirmendeki ince tane miktarı arttıkça bu değer küçülür. Gerçek öğütme süresine (değirmende kalma süresi, t), hesaplanan süre (tahmin edilen süre, θ) birinci derece kırılma bölgesinde eşit olup, yavaşlama bölgesindeki bir boyut dağılımına ulaşmak için;

$$w_1(t)/w_1(0) = \exp[-S_1(0)\theta] = \exp[-KS_1(0)t] \text{ ile izah edilir.} \quad (18)$$

$$\text{Bu nedenle, } K = \theta/t \quad (19)$$

t zamanındaki S_i değeri ise,

$$S_i(t) = \kappa S_i(0) \text{ ile ifade edilir.} \quad (20)$$

κ yine yavaşlama faktörü olup ($0 \leq \kappa \leq 1$), değirmendeki malzemenin inceliğinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle t 'nin de bir fonksiyonudur.

$$dw_1(t) = -S_1(0)w_1(t)d\theta \text{ ve } dw_1(t) = -S_i(t)w_1(t)dt \text{ olduğu için,}$$

$$\kappa = d\theta/dt' \text{ dir.} \quad (21)$$

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Sivas yöresine ait zeolit örneği kullanılmıştır. Temin edilen numune çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra $-850+600 \mu\text{m}$, $-600+425 \mu\text{m}$ ve $-425+300 \mu\text{m}$ tane boyut fraksiyonlarına hazırlanmıştır.

Zeolit numunesinin piknometre ile yoğunluğu tespit edilmiş olup, ortalama 2.35 gr/cm^3 olarak bulunmuştur.

3.1. Öğütme Deneyleri

Öğütme deneylerinde 200 mm iç çapında ve 6000 cm^3 hacminde olan laboratuvar tipi bir çelik bilyalı değirmen kullanılmıştır. Kullanılan değirmen, bilya ve malzeme özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Öğütme deneylerinde kullanılan bilyalı değirmen özellikleri ve deney koşulları

| | | |
|-----------------------------|--------------------------------|--------|
| Seramik | İç çapı (D), mm | 200 |
| Değirmen | Uzunluğu, mm | 191 |
| | Hacmi, cm^3 | 6000 |
| | Kritik hız, dev./dak. | 101.1 |
| | Dönüş hızı (N), dev./dak. | 76 |
| Öğütücü ortam (Bilyalar) | Cinsi | Çelik |
| | Çapı (d), mm | 25 |
| | Sayısı | 84 |
| | Özgül ağırlığı | 7.8 |
| | Bilya şarj oranı, J_B | 0.20 |
| Numune | Cinsi | Zeolit |
| | Yoğunluk, gr/cm^3 | 2.35 |
| | Malzeme şarj oranı, f_c | 338.4 |
| | Malzeme-bilya doluluk oranı, U | 0.50 |
| Pülp yoğunluğu | Hacimce %40 | |
| Su | Distile su | |

Değirmen dönüş hızı (N) aşağıdaki eşitlikten hesap edilir.

$$\text{Kritik hız } (N_k) = 42.2 / \sqrt{D - d} \text{ (dev./dak.)} \quad (22)$$

Burada; D değirmen çapı (m), d ise bilya çapıdır (m).

Öğütücü ortam olarak değirmene şarj edilen bilya yatağı hacminin değirmen hacmine oranı bilya şarj oranı (J_B) olarak ifade edilir. Bilya yatağı porozitesi, bilya boyutuna bağlı olarak düşük oranda değişmekle beraber genellikle 0.4 olarak kabul edilmektedir (Austin ve Ark., 1984).

Değirmene beslenen bilya miktarı Eşitlik (23)'den bulunur.

$$J_B = \frac{(\text{Bilya ağırlığı} / \text{Bilya yoğunluğu}) \times 1.0}{(\text{Değirmen hacmi}) \times 0.6} \quad (23)$$

Değirmene beslenen malzeme tarafından doldurulan bilyalar arasındaki boşluk oranı U olarak ifade edilir.

$$U = \frac{f_c}{0.4 J} \quad (24)$$

Burada; f_c malzeme şarj oranı, J_B ise bilya şarj oranıdır.

Değirmene beslenen malzeme miktarının değirmen hacmine oranı da malzeme şarj oranı (f_c) olarak tanımlanır. Malzeme yatağı porozitesi ise genellikle 0.4 olarak alınır ve Eşitlik (25)'den değirmene beslenecek malzeme miktarı bulunur (Austin ve Ark., 1984).

$$f_c = \frac{(\text{Numune ağırlığı} / \text{Numune yoğunluğu})}{(\text{Değirmen hacmi})} \times \frac{1.0}{0.6} \quad (26)$$

Yaş öğütme işleminde karışımdaki katı ağırlığının oranı pülpün katı oranı olarak ifade edilir. Pülpün hacimce katı oranı (c);

$$c = (w_K / \rho_K) / [(w_K / \rho_K) + (1-w_K) / \rho_S] \quad (27)$$

Burada; w_K : Katı ağırlığı, ρ_K : Katı yoğunluğu, ρ_S : Sıvı yoğunluğu

Özgül kırılma hızının (S_i) belirlenmesinde standart S ve B öğütme testi (Austin ve Ark., 1984) kullanılmıştır. Her öğütme deneyinden sonra değirmendeki malzemenin tamamı alınarak filtre edildikten sonra etüvde kurutulmuş ve bu üründen konileme-dörtleme yöntemi ile yaklaşık 45 gr temsili numune alınmıştır. Alınan numunenin tane boyut dağılımının tespitinde $\sqrt{2}$ serisini takip eden Retsch marka elek seti kullanılmıştır.

Tane boyut dağılımı belirlenecek ürününün temsili numunesi önce yaklaşık 5 dakika süreyle suyla yıkanmıştır. Sonra elek yüzeylerindeki malzemeler eleklerle beraber etüvde kurutulmuştur. Bunu takiben eleme kinetiği ile belirlenen süre kadar (8 dakika) kuru eleme yapılmış ve sonrasında elek üzerinde kalan malzeme ağırlıkları tartılmıştır. Elek analizinde sonrasında alınan temsili numune değirmene geri beslenmiş ve bir sonraki öğütme deneyi gerçekleştirilmiştir.

3.2. Simülasyon

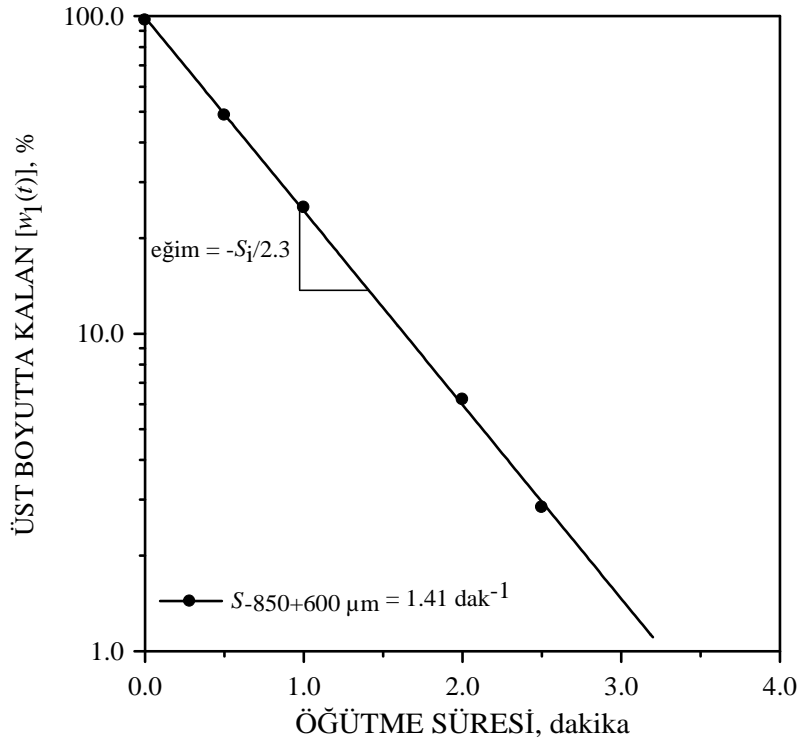
Zeolitin yaş öğütme testleriyle öğütülme kinetiğini belirleyen kırılma parametreleri belirlendikten sonra PSUSIM (Pennsylvania State University Simulator) (Austin ve Ark., 1989) adlı paket program kullanılarak ürünlerin tane boyut dağılımlarının simülasyonu yapılmıştır.

Bu program, Basic dili ile yazılmış olup, değirmen ve sınıflandırıcı modellerine kolaylıkla uygulanabilir yapıda hazırlanmıştır. Bu program ile çeşitli öğütme devresi kombinasyonlarının (açık devre, kapalı devre ve sınıflandırma işlemi içeren) simülasyonu yapılabilmektedir. Laboratuvar verileriyle de öğütme tesisinin simülasyonu, ölçek büyütmek suretiyle başarılı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bilyalı değirmen kullanılarak yapılan öğütme testlerinde, öğütme kinetiği standart S ve B testleriyle belirlenmektedir. S parametreleri belirli bir boyuttaki malzemenin daha alt boyutlara ne kadar hızla kırıldığını, B parametreleri ise kırılan malzemenin alt boyutlara nasıl dağıldığını ifade etmektedir. S ve B testlerinden elde edilen kırılma parametreleri fonksiyon değerleri α , a_T , γ , ϕ ve β değerleri kullanılarak, öğütme işlemi bilgisayar ortamında simüle edilebilir. Deneysel sonuçlar ile bilgisayar ortamında bulunan sonuçlar karşılaştırılarak, simülasyon sonuçlarının deneysel sonuçlarla uyumu karşılaştırılmaktadır.

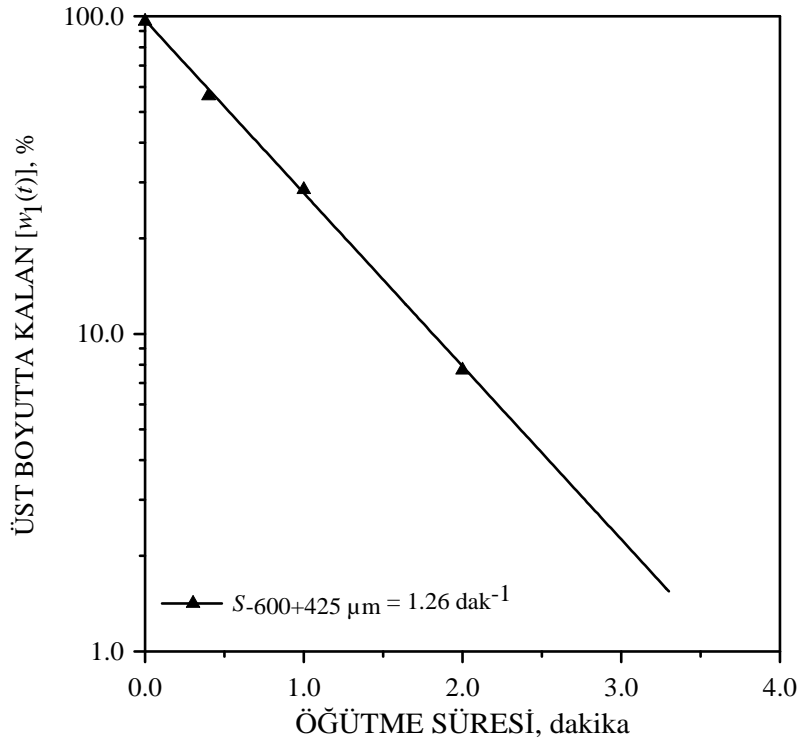
4. BULGULAR

4.1. Zeolitin Kırılma Parametrelerinin Belirlenmesi

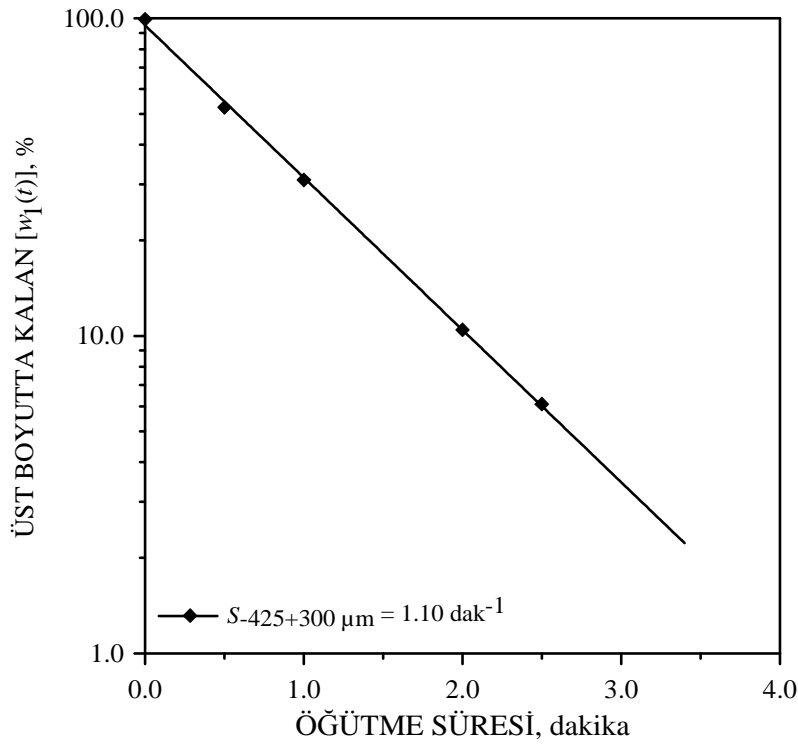
Zeolit minerali için yaş öğütme testleri 3 farklı besleme boyut grubunda (-850+600 μm , -600+425 μm , -425+300 μm) yapılmıştır. -600+425 μm tane boyut sınıfı değirmende belirli sürelerle kesikli (batch) öğütülmüş ve besleme boyut fraksiyonlarının özgül kırılma hızları (S_i), toplam kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) parametreleri ve ürünlerin tane boyut dağılımları tespit edilmiştir. -850+600 μm ve -425+300 μm besleme boyut fraksiyonlarının ise özgül kırılma hızları belirlenmiştir. -850+600 μm , -600+425 μm , -425+300 μm tane boyut sınıfı için belirlenen özgül kırılma hızları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2. ve 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. -850+600 μm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen S_i değeri.



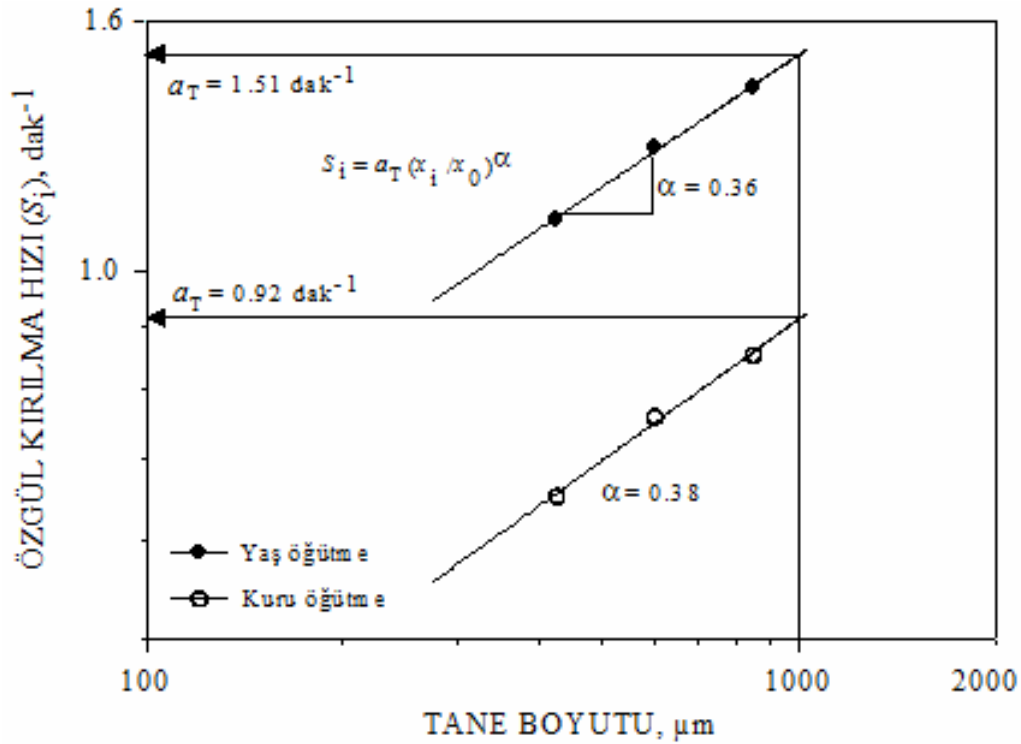
Şekil 4.2. -600+425 μm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen S_i değeri.



Şekil 4.3. -425+300 μm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen S_i değeri.

Şekil 4.1 - 4.3'de görüldüğü gibi, zeolit mineralinin yaş öğütülmesi birinci dereceden bir kinetik izlemiştir. Artan tane boyutu ile özgül kırılma hızı değerlerinin de arttığı yine ilgili şekillerden anlaşılmaktadır. Bu durum, tane boyutu küçüldükçe Griffith türü çatlakların bulunma olasılığının azalması ile açıklanabilir. Ayrıca, belirli bir öğütücü ortam boyutu için tane boyutu küçüldükçe bilyalar tarafından tanelerin kavranması zorlaşır. Zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen özgül kırılma hızlarının besleme tane boyutuyla değişimi ise Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

Aynı zeolitin numunesinin aynı deneysel şartlar altında kuru öğütülmesi daha önce Özkan ve Yekeler (2003) tarafından çalışılmış olup, elde edilen bazı sonuçlar yaş öğütme sonuçları ile bu tez çalışmasında karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4. Zeolitin özgül kırılma hızının (S_i) besleme tane boyutu (x_i) ile değişimi.

Öğütme işleminde yukarıdaki verilen güçlüklerle rağmen, özgül kırılma hızı (S_i) Eşitlik (28) ile başarılı bir şekilde sunulmuştur (Austin ve Ark., 1984):

$$S_i = a_T (x_i / x_0)^\alpha \quad (28)$$

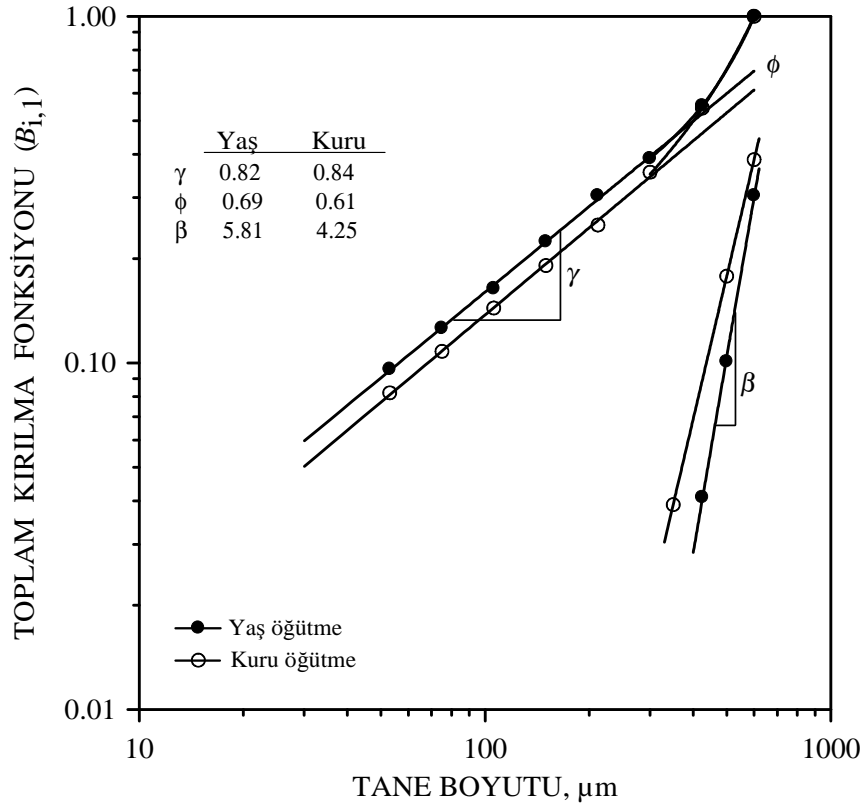
$\alpha = 0.36$, $x_i = 600 \mu\text{m}$ ve $x_0 = 1000 \mu\text{m}$ olarak bu denklemde yerine konulduğunda a_T değeri 1.51 dak^{-1} olarak bulunmuştur. Burada α değeri pozitif bir sayı olup, öğütme test koşulları normal şartlar altında olmak koşuluyla öğütülen malzemenin bir karakteristiğidir. Fakat, a_T değeri değirmen koşulları ile değişir.

Zeolit mineralinin yaş öğütülmesiyle elde edilen toplam kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) parametreleri ise Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Toplam kırılma dağılım fonksiyonu parametreleri 1/2.5 dakikalık öğütme ürünü için BII hesaplama yöntemi

(Austin ve Ark., 1984) kullanılarak belirlenmiştir. BII hesaplama yaklaşımı Eşitlik (29)'de verilmiştir:

$$B_{i,1} = \frac{\log\left[\frac{1-P_i(0)}{1-P_i(t)}\right]}{\log\left[\frac{1-P_2(0)}{1-P_2(t)}\right]}, \quad i > 1 \quad (29)$$

Burada; $P_i(t)$ t zamanında i boyutundan geçen toplam fraksiyon, $P_i(0)$ beslenen malzemede i boyutundan geçen toplam fraksiyondur.



Şekil 4.5. Zeolitin yaş ve kuru öğütülmesiyle elde edilen toplam kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) değerleri.

γ değeri, tane boyut dağılımındaki ince malzeme miktarının az veya çok olması ile ilgili bir faktördür. γ değerinin azalması daha yüksek oranda ince malzeme üretildiğini gösterir. γ değeri boyut dağılım eğrisinin eğimi olup, genel olarak 0.5-1.5 arasında değişir. ϕ ve β değerleri ise besleme boyutuna yakın olan fraksiyonların alt boyuta nasıl dağıldığını temsil eden fonksiyon değerleridir. Genel olarak β değeri 2.5-5 arasında, ϕ değeri ise 0.5-1 arasında değişir. Değirmenden alınan ürünün tane boyut dağılımı özellikle γ değerine daha duyarlıdır.

Zeolit mineralinin yaş öğütülmesiyle elde edilen kırılma parametreleri, kuru öğütme sonuçları (Özkan ve Yekeler, 2003) ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Ayrıca, zeolit kuru öğütülmesi ile bulunan kırılma parametrelerinin benzer şartlarda öğütülen diğer mineraller ile karşılaştırılması ise Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Zeolit kuru ve yaş öğütülmesinden elde edilen kırılma parametreleri.

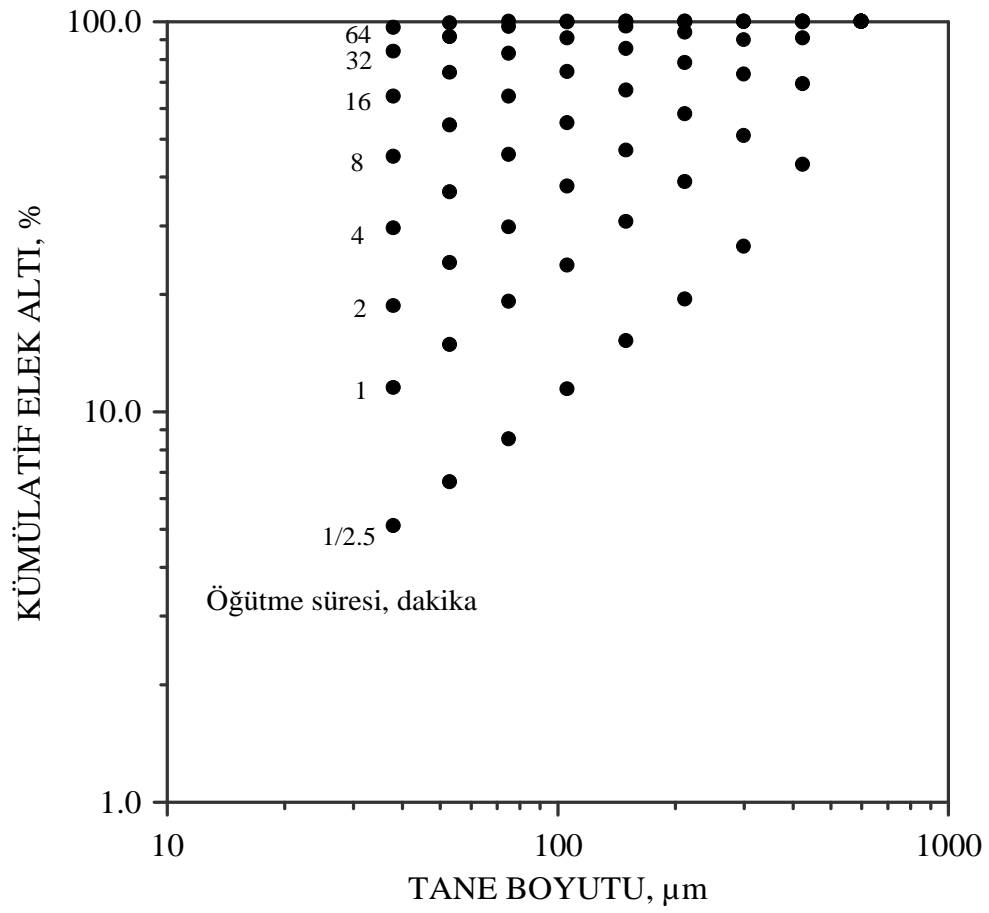
| Besleme boyutu, μm | Yaş | | | | | | Kuru | | | | | |
|---|------------------------------|------------------------------|----------|----------|--------|---------|------------------------------|------------------------------|----------|----------|--------|---------|
| | S_i , dak^{-1} | a_T , dak^{-1} | α | γ | ϕ | β | S_i , dak^{-1} | a_T , dak^{-1} | α | γ | ϕ | β |
| -850+600 | 1.41 | | | | | | 0.85 | | | | | |
| -600+425 | 1.26 | 1.51 | 0.36 | 0.82 | 0.69 | 5.81 | 0.76 | 0.92 | 0.38 | 0.84 | 0.61 | 4.25 |
| -425+300 | 1.10 | | | | | | 0.65 | | | | | |

Tablo 4.2. Zeolit, kuvars, kalsit ve baritin kırılma parametreleri (Austin ve Ark., 1990; Teke ve Ark., 2002; Özkan ve Yekeler, 2003).

| Besleme boyutu, μm | Zeolit | | | | Kuvars | | | | Kalsit | | | | Barit | | | |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|----------|----------------------------|----------------------------|----------|----------|----------------------------|----------------------------|----------|----------|----------------------------|----------------------------|----------|----------|
| | S_i dak^{-1} | a_T dak^{-1} | α | γ | S_i dak^{-1} | a_T dak^{-1} | α | γ | S_i dak^{-1} | a_T dak^{-1} | α | γ | S_i dak^{-1} | a_T dak^{-1} | α | γ |
| -850+600 | 0.85 | | | | 0.51 | | | | 0.86 | | | | 0.99 | | | |
| -600+425 | 0.76 | 0.92 | 0.38 | 0.84 | 0.40 | 0.60 | 0.80 | 1.20 | 0.72 | 1.00 | 0.73 | 0.94 | 0.78 | 1.10 | 0.60 | 0.80 |
| -425+300 | 0.65 | | | | 0.32 | | | | 0.53 | | | | 0.66 | | | |

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi, a_T değerleri dikkate alınarak, zeolit minerali kuvarstan hızlı, kalsit ve barit mineralinden ise daha yavaş kırıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, $B_{i,j}$ parametresi γ dikkate alındığında, zeolitin kuvars ve kalsitten daha ince boyutlu malzeme ürettiği söylenebilir.

-600+425 μm besleme boyutundaki zeolitin öğütme süresine bağlı olarak yaş öğütülmesi ile elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları Şekil 4.6’da verilmiştir.

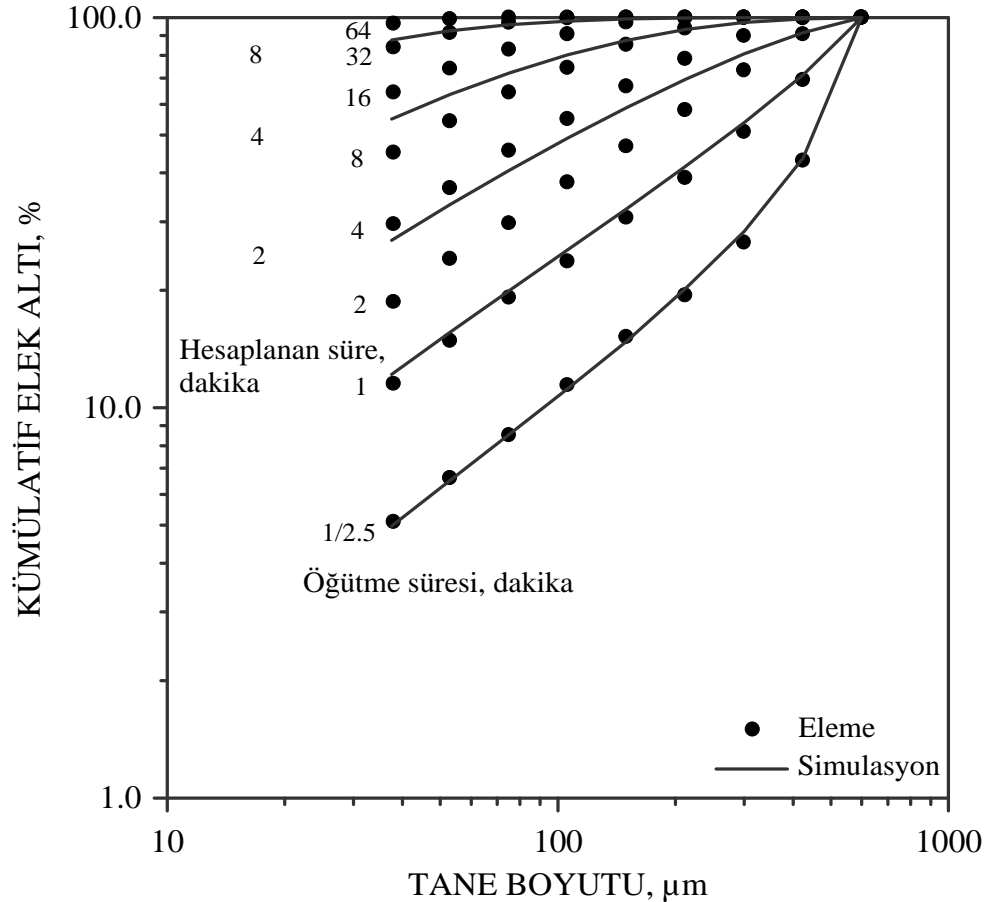


Şekil 4.6. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları.

4.2. Ürünlerin tane boyut dağılımlarının simülasyonu

Zeolit minerali için elde edilen karakteristik kırılma parametreleri (a_T , α , γ , ϕ ve β) (Tablo 4.1) kullanılarak laboratuvar ölçekte yapılan bu öğütme işleminin simülasyonu yapılmıştır.

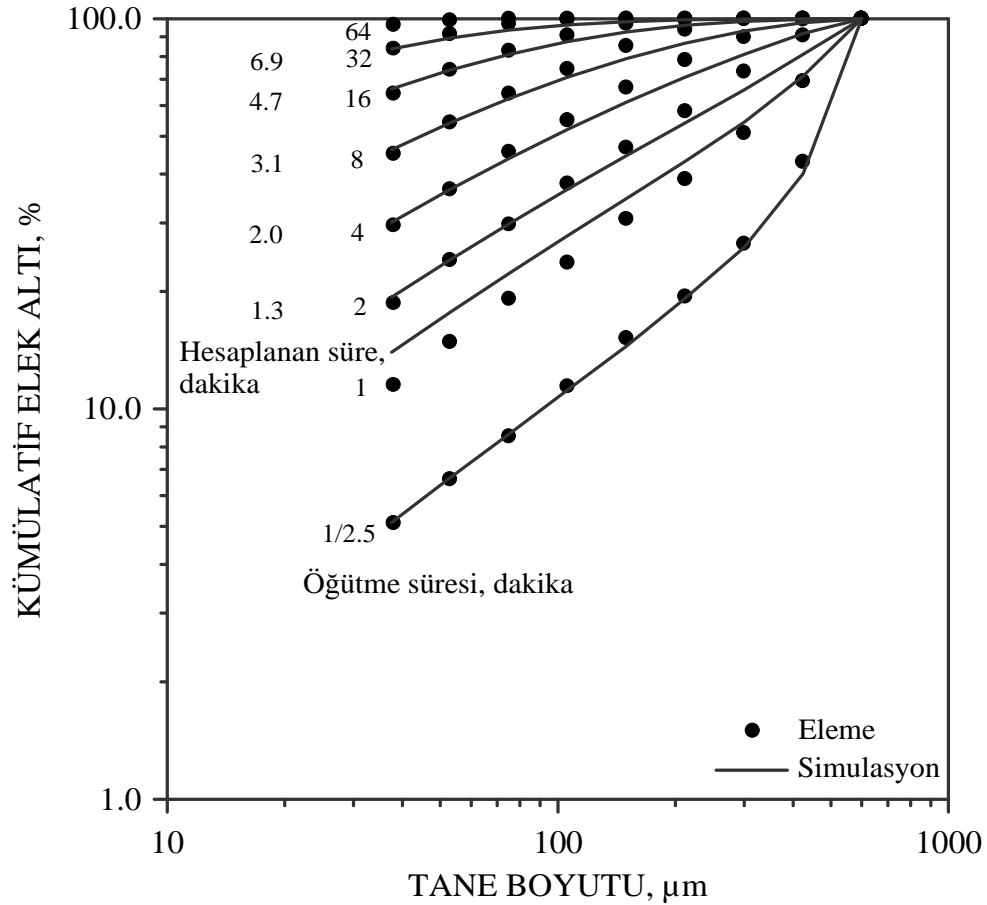
-600+425 μm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyon (yavaşlama etkisi dikkate alınmayan ve kuru öğütmeye ait $B_{i,j}$ değerleri kullanılarak) sonuçları Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



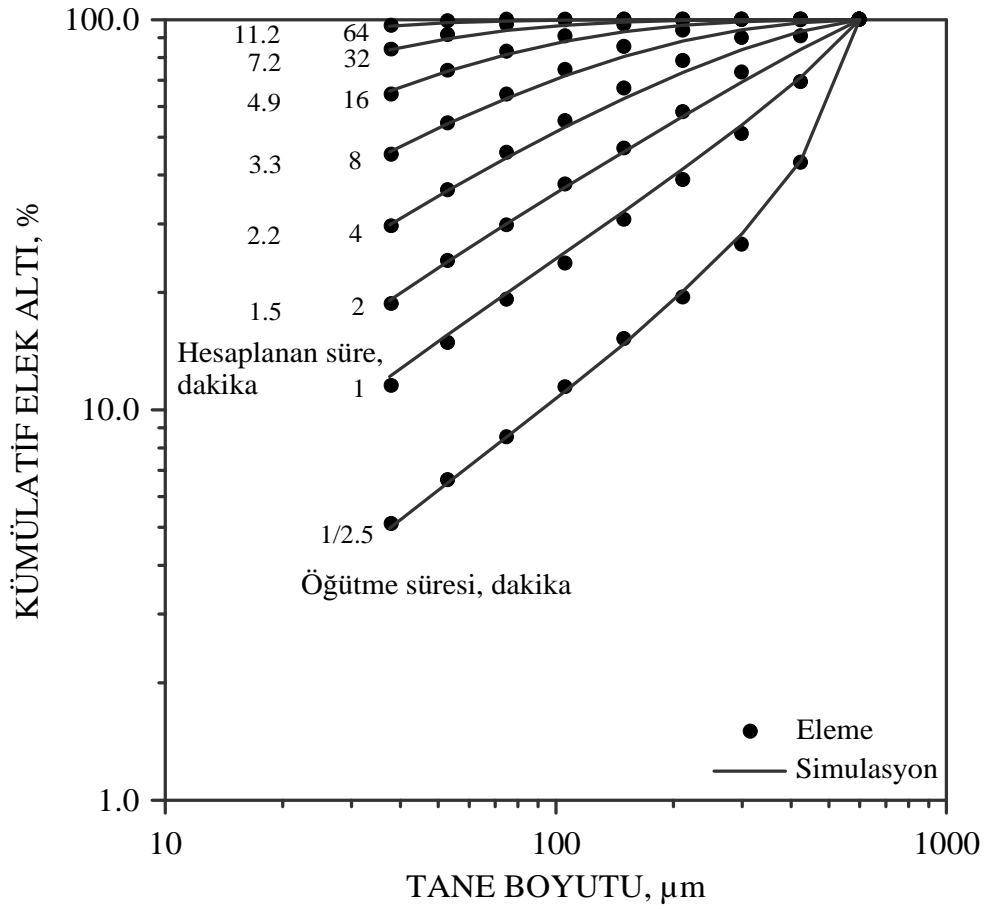
Şekil 4.7. -600+425 μm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyonu (yavaşlama etkisi dikkate alınmayan ve kuru öğütmeye ait $B_{i,j}$ değerleri kullanılarak).

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, yavaşlama etkisi simülasyon programında dikkate alınmadığında 1 dakikalık öğütme süresinden sonra simülasyon ile elde edilen tane boyut dağılımları, deneysel olarak belirlenen ürün tane boyut dağılımlarından daha ince kalmaktadır.

Şekil 4.8 ve 4.9’da ise yavaşlama etkisi dikkate alınarak elde edilen simülasyon sonuçları verilmiştir. Zeolitin kuru öğütülmesi üzerine yapılan çalışmadan (Özkan ve Yekeler, 2003) elde edilen $B_{i,j}$ parametreleri kullanıldığında simülasyon sonuçlarının deneysel değerlere daha iyi uyum sağladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyonu (yaş öğütmeye elde edilen $B_{i,j}$ değerleri kullanılarak).

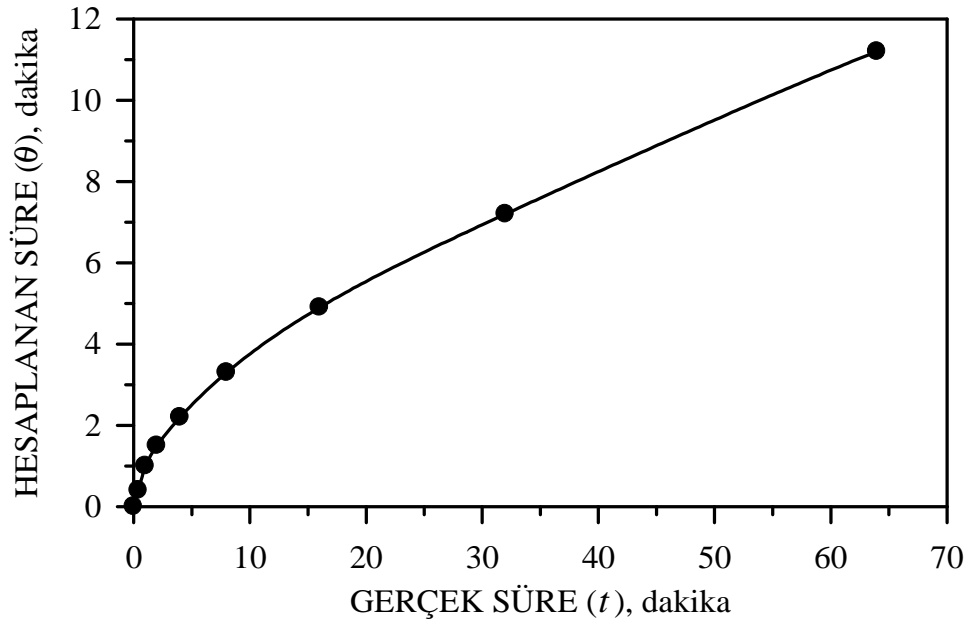


Şekil 4.9. -600+425 µm besleme boyutundaki zeolitin yaş öğütülmesiyle elde edilen ürünlerin tane boyut dağılımları ve simülasyonu (kuru öğütmeye ait B_{ij} değerleri kullanılarak).

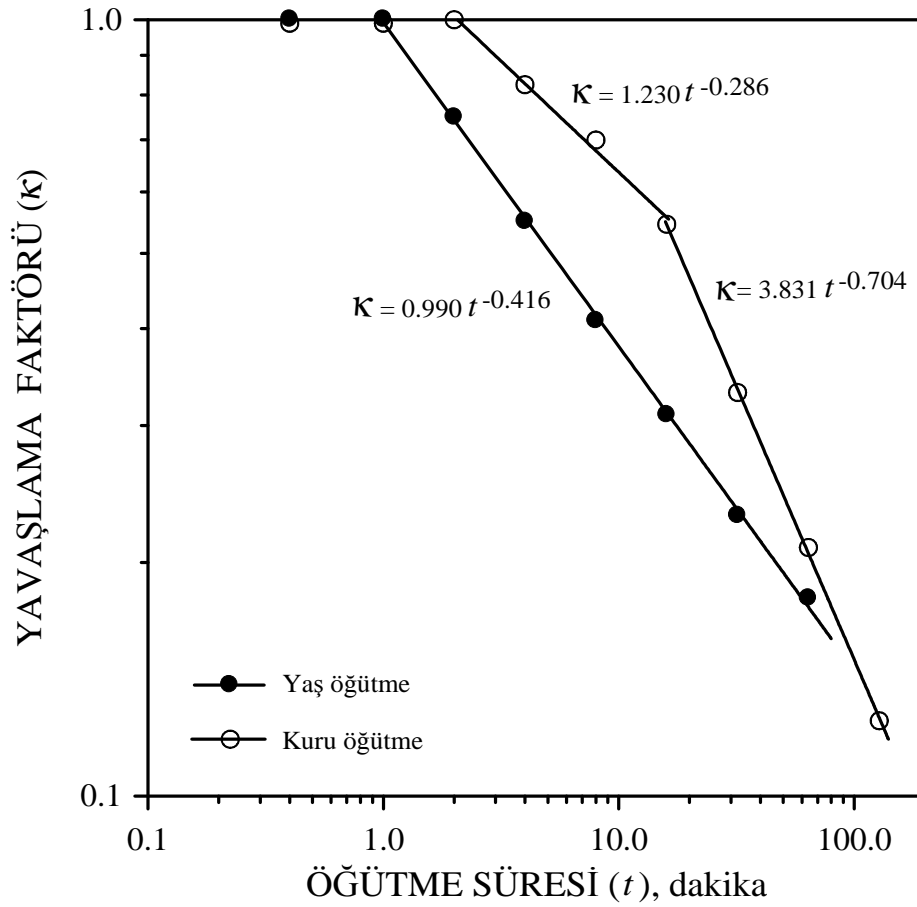
Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, 1/2.5 ve 1 dakikalık öğütme süreleri için simülasyon sonuçları deneysel sonuçlara iyi uyum sağlamaktadır. Ancak, bu öğütme süresinden sonra simülasyon ile belirlenen değerler, deneysel olarak belirlenen değerlerden daha ince ürün tane boyut dağılımları vermektedir. Yani, öğütme işlemi 2. dakikadan itibaren yavaşlama eğilimine girmektedir. Bu sonuç, simülasyon programının bütün öğütme süreleri için tüm tane boyutlarının kırılma hızını birinci derece olarak kabul etmesindedir. Bu farkı gidermek için 2, 4, 8 ve 16 dakikalık öğütme süreleri için 53 µm tane boyutunda, 32 ve 64 dakikalık öğütme süresi için ise

38 μm tane boyutunda, bir boyutta elde edilecek % toplam elek altı miktarı programdan istenecek şekilde “one point fit” yaklaşımı kullanılarak simülâtör ile belirlenen değer, deneysel olarak belirlenen değere programda eşlenmiştir. Bu yaklaşım ile bulunan hesaplanan zaman (θ) ile deneysel zaman (t) arasındaki ilişki -600+425 μm besleme boyutu için Şekil 4.10’da verilmiştir. Simülâtör ile hesaplanan zaman, deneysel zamandan daima küçük bulunmaktadır ($\theta \leq t$). Hesaplanan değer deneysel zamana yakınlığının artması öğütme işleminde yavaşlama etkisinin az olması anlamına gelmektedir.

Yavaşlama faktörünün (κ) deneysel zaman ile değişimi ise -600+425 μm besleme boyutu için Şekil 4.11’de verilmiştir. Söz konusu şekilde görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça κ değeri verilen eşitlikler ile azalmaktadır, yani öğütme işlemi ilerledikçe yavaşlama etkisi de artmaktadır.

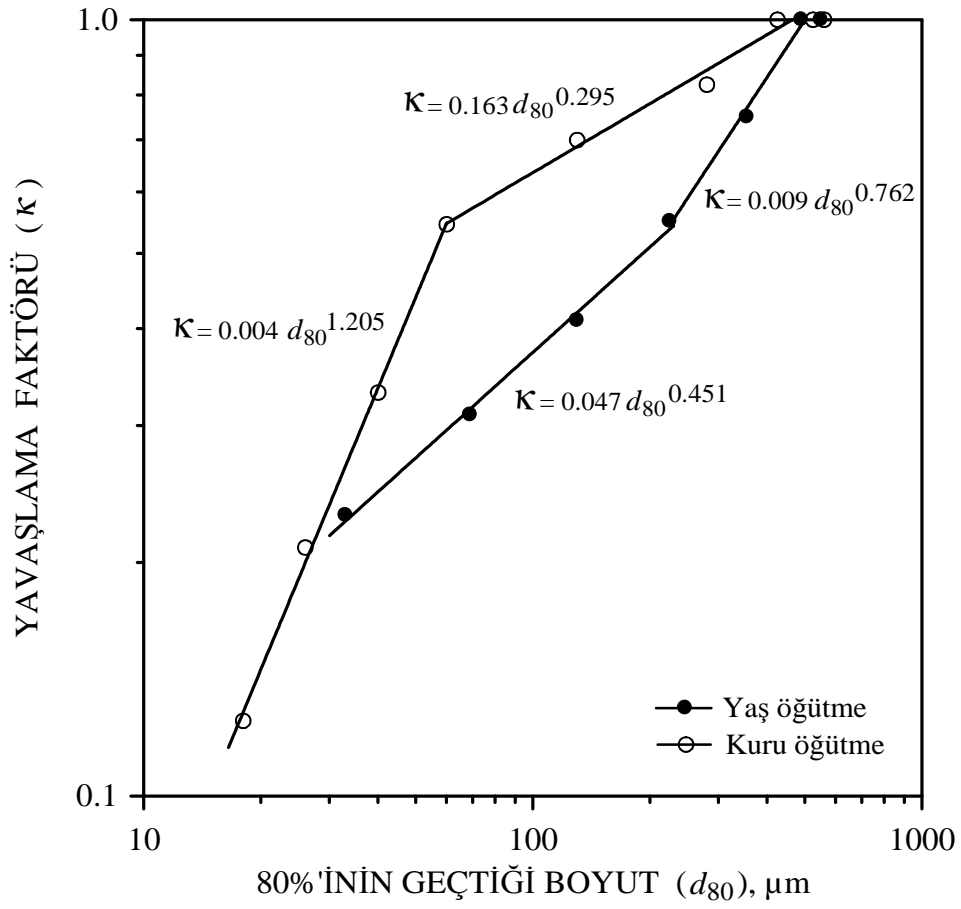


Şekil 4.10. -600+425 μm besleme boyutundaki zeolit için hesaplanan süre ile deneysel süre arasındaki ilişki.



Şekil 4.11. -600+425 μm besleme boyutundaki zeolit için deneysel süre ile yavaşlama faktörünün değişimi.

Şekil 4.12’de ise, -600+425 μm besleme boyutundaki zeolitın öğütülmesiyle elde edilen ürünün %80’inin geçtiği tane boyutu ile yavaşlama faktörü arasındaki ilişki verilmiştir. Yaş öğütme için özgül kırılma hızı değeri %80’inin geçtiği tane boyutu 200 μm ’de normal birinci derece öğütme hızının yaklaşık yarısına kadar azalmaktadır. Daha uzun öğütme sürelerinde ise artan pülp viskozitesi ile birlikte, %80’inin geçtiği 38 μm tane boyutunda, normal birinci derece öğütme hızı yaklaşık dörtte bir oranında azalmaktadır. Ayrıca, yaş öğütme işleminde yavaşlama etkisi gelişiminin kuru öğütmeye oranla daha hızlı olduğu söylenebilir.

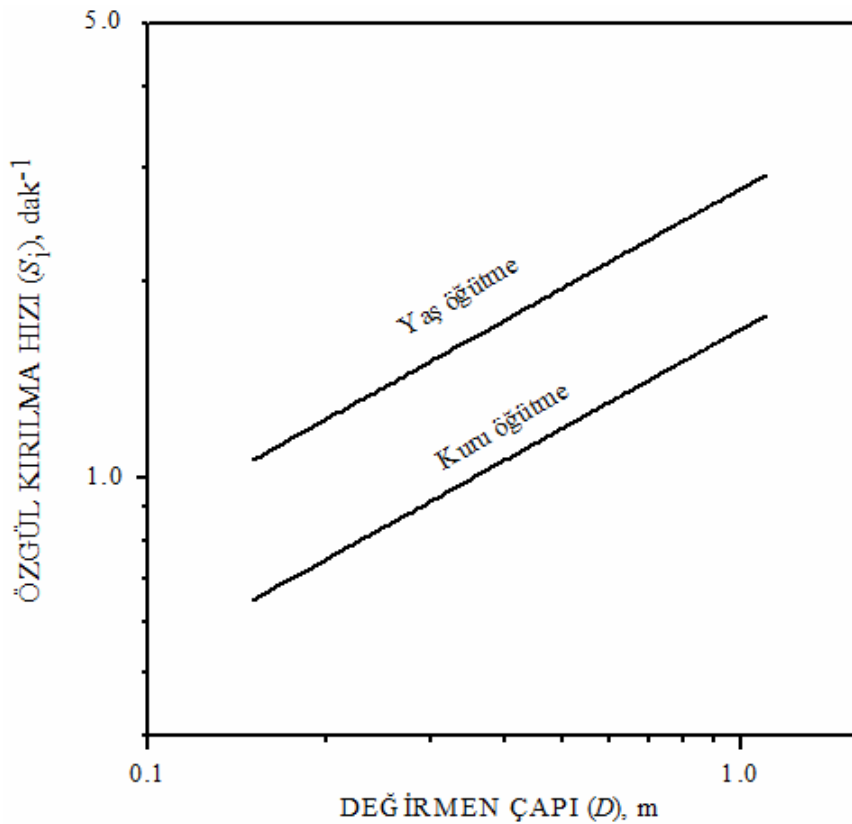


Şekil 4.12. -600+425 μm besleme boyutundaki zeolitin öğütülmesiyle elde edilen ürünün %80'inin geçtiği tane boyutu ile yavaşlama faktörü arasındaki ilişki.

4.3. Simulasyon ile Bazı Çalışma Parametrelerinin Etkisinin Belirlenmesi

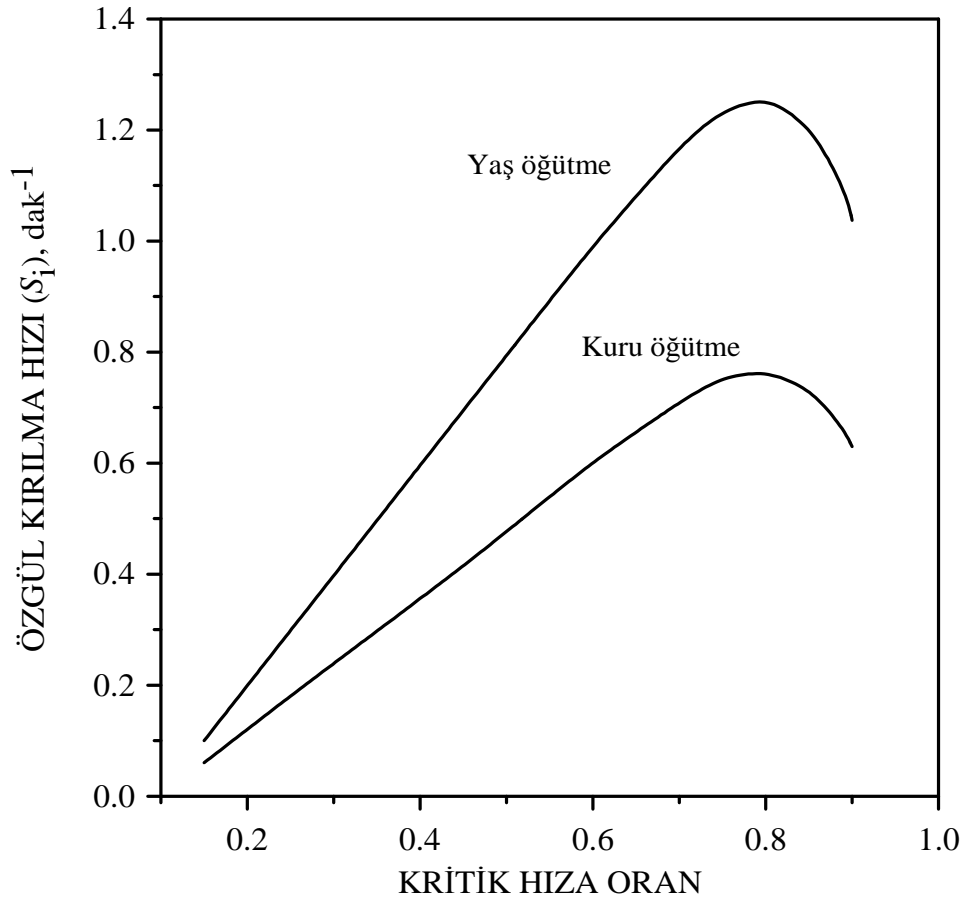
Şekil 4.13 - 4.16 zeolitin yaş ve kuru öğütülmesi işlemlerinden elde edilen karakteristik kırılma parametreleri (Tablo 4.1) kullanılarak ulaşılan simülasyon sonuçlarını göstermektedir. Simülasyon çalışmasında kullanılan diğer parametreler ise Tablo 3.1’de verilmiştir. Yani; $D=200$ mm, $d=25$ mm, $N=76$ dev/dak, $J=0.2$, $U=0.5$, $f_c=0.4$, yaş/kuru katsayısı=1.7 ve açık devre tertibi. İstenilen çalışma parametresi hariç, simulasyonda kullanılan diğer parametreler sabit tutulmuştur.

-600+425 μm besleme tane boyutu zeolitin özgül kırılma hızının değirmen çapı ile değişimi Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi değirmen çapı arttıkça, zeolitin özgül kırılma hızları da artmaktadır.



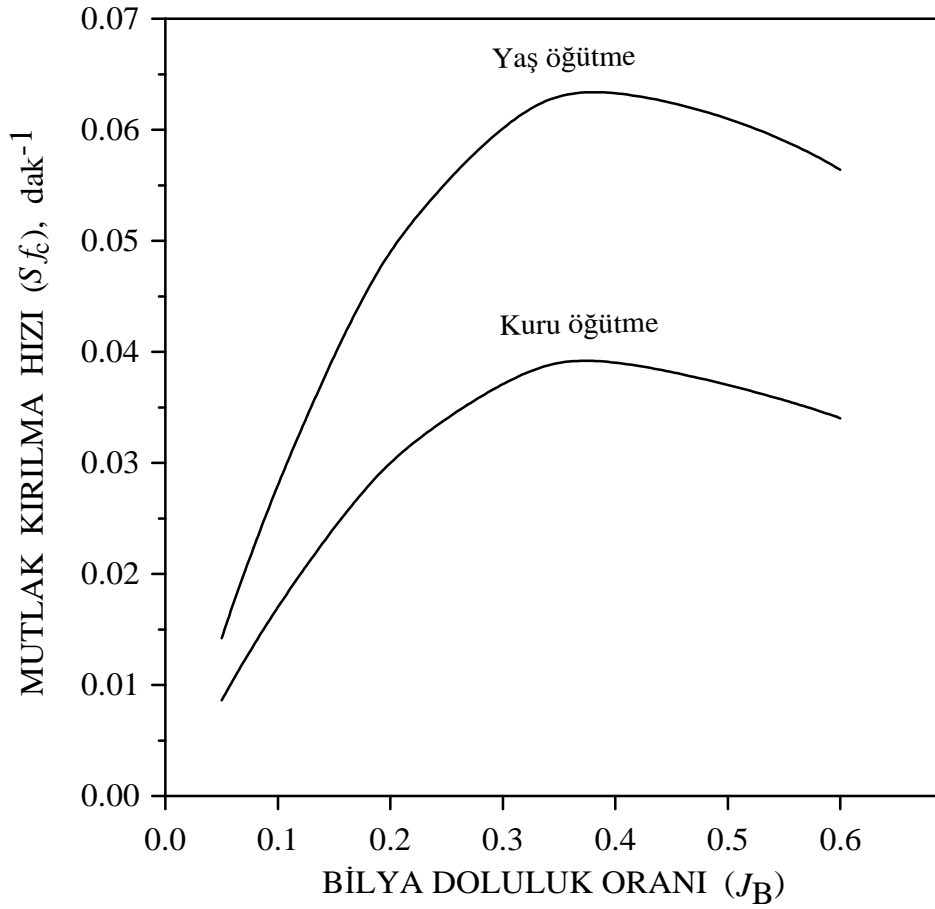
Şekil 4.13. -600+425 μm besleme tane boyutu zeolitin özgül kırılma hızının değirmen çapı ile değişimi.

-600+425 μm besleme tane boyutu zeolit için özgül kırılma hızının değirmen dönüş hızı ile değişimi Şekil 4.14 verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, kuru ve yaş öğütme için belirlenen özgül kırılma hızları, kritik hızın 0.75'inde en yüksek değere ulaşmakta ve sonrasında ise hızla azalmaya başlamaktadır.



Şekil 4.14. -600+425 μm besleme tane boyutu zeolit için özgül kırılma hızının değirmen dönüş hızı ile değişimi.

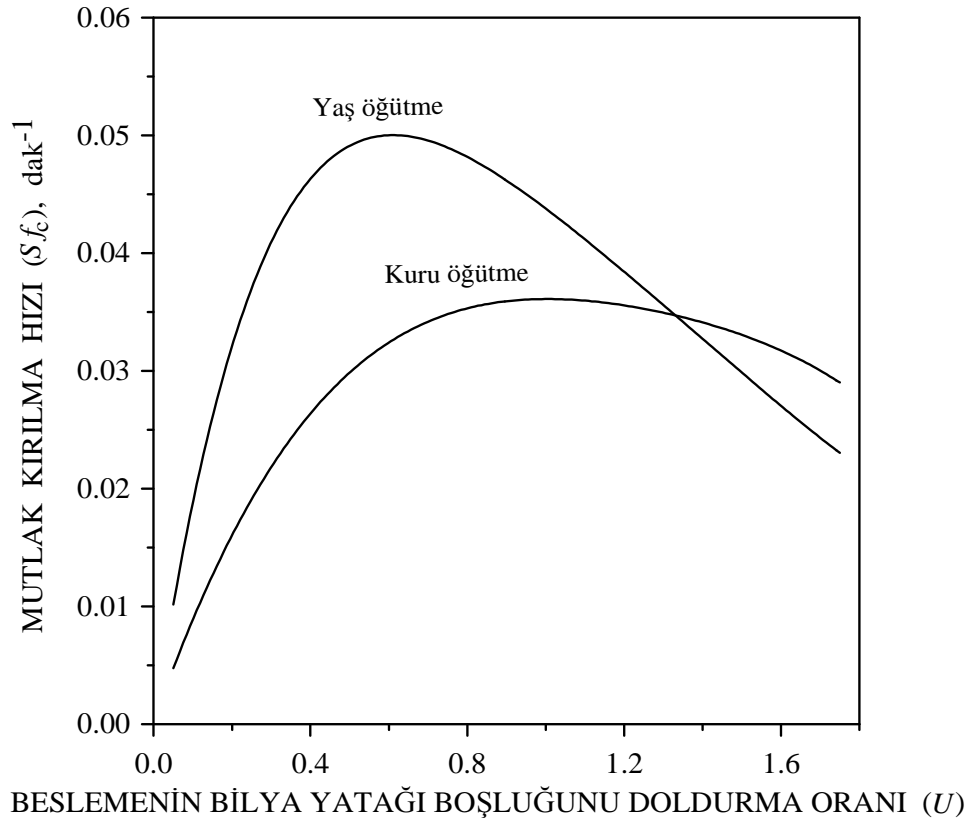
Şekil 4.15, zeolitin mutlak kırılma hızının (S_f) bilya doluluk oranı (J_B) ile değişimini göstermektedir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi, kuru ve yaş öğütme işlemi için en yüksek mutlak kırılma hızı değerleri yaklaşık olarak 0.35 bilya doluluk oranında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.15. -600+425 μm besleme tane boyutu zeolitin mutlak kırılma hızının bilya doluluk oranı ile değişimi.

-600+425 μm besleme tane boyutu zeolitin mutlak kırılma hızının U değeri ile değişimi ise Şekil 4.16'da verilmiştir. Düşük doluluk oranlarında, bilya-bilya teması nedeniyle düşük mutlak kırılma hızı değerleri elde edilmektedir. Diğer taraftan, yüksek doluluk oranlarında ise mutlak kırılma hızları kuru öğütmede yastıklama etkisi ve yaş öğütme ise yüksek pülp yoğunluğu nedeniyle azalma eğilimi göstermektedir.

Zeolitin öğütülmesi üzerine bazı çalışma parametrelerinin etkisini belirlemek amacıyla yürütülen simülasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, literatürde diğer mineraller için bildirilen sonuçlar ile uyumludur (Austin ve Ark., 1984; Tangsathikulchai and Austin, 1985).



Şekil 4.16. -600+425 μm besleme tane boyutu zeolitin mutlak kırılma hızının U değeri ile değişimi.

5. SONUÇLAR

Zeolit mineralinin bilyalı değirmende ince yaş öğütülmesi özelliklerinin belirlenmesi için yürütülen bu tez çalışmadan aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

Zeolitin tek boyut fraksiyonları, yaş öğütme işleminde birinci dereceden kırılma kinetiğini yavaşlama bölgesine ulaşana kadar izlemektedir. Yaş öğütme için belirlenen özgül kırılma hızı (S) değerleri kuru öğütme için tespit edilenlerden yaklaşık 1.7 kat daha yüksek olup, yaş öğütmenin kuru öğütme işlemine göre oldukça etkin olduğu söylenebilir.

Yaş öğütme için belirlenen kırılma dağılım fonksiyonu ($B_{i,j}$) parametreleri kuru öğütme için belirlenenlere yakındır. Bununla birlikte, yaş öğütme için belirlenen γ değeri kuru öğütmedekinden daha düşük, ϕ değeri ise daha yüksektir. Bu sonuç, yaş öğütme işleminin kuru öğütmeye göre daha ince boyut dağılımına sahip bir ürün verdiğini göstermektedir.

Kırılma parametreleri ürün tane boyut dağılımlarını simule etmek için kullanıldığında, hem birinci derece ve hem de birinci derece olmayan kırılma bölgeleri için elde edilen simulasyon sonuçlarının deneysel sonuçlara uyum gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç, özgül kırılma hızlarındaki yavaşlamanın değirmendeki tüm tane boyutlarında eşit derecede oluştuğunu göstermektedir.

Zeolitin kırılma hızlarının yavaşlama etkisine girmesi, değirmen şarjındaki ince boyutlu malzemenin artışı ile birlikte oluşmaktadır. Yaş öğütme işleminde yavaşlama etkisi 2 dakikalık bir öğütme süresinden itibaren gelişmekte ve bu sürede değirmen ürünün %80'inin geçtiği tane boyutu yaklaşık 400 μm 'ye tekabül etmektedir. Ürünün %80'inin geçtiği 38 μm tane boyutu için ise kırılma hızları, zeolitin kuru ve yaş öğütülmesinde normal birinci derece öğütme hızı için beklenen değer yaklaşık dörtte birine kadar azalmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ames, L.L.Jr., 1961. Cation n zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite. Amer. Mineralsieve properties of the ope, 46, 1120-1131.
- Austin, L.G., Klimpel, R.R., Luckie, P.T., 1984. Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling. SME/AIME, New York.
- Austin, L.G., Yildirim, K., Luckie, P.T., Cho, H.C., 1989. Two Stage Ball Mill Circuit Simulator (PSUSIM). Department of Mineral Eng., The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802.
- Austin, L.G., Yekeler, M., Dumm, T.F., Hogg, R., 1990, "The Kinetics and Shape Factors of Ultrafine Dry Grinding in a Laboratory Tumbling Ball Mill" Particle & Particle Systems Characterization, 7, pp. 242-247.
- Bahadır, H., 1990. Zeolitlerin kristal yapıları, sınıflandırılması, kullanım alanları ve sentetik olarak elde edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Bond, F.C., 1960, "Crushing and Grinding Calculation", Brit. Chem. Eng., 6, 378-391, 543-548.
- Chon , H. & Woo, S.I (Eds). 1996. Research advances and new horizons in zeolite science and technology, Park,S.E., Elseiver Science.
- Çalış ,N., 2003. Manisa-Gördes Bölgesi Zeolitlerinin Zenginleştirilmesinde Yapısal Özelliklerin Etkisi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı
- Çetinel, G., Dünyada ve Türkiye’de Zeolit,1993. MTA Genel Müd. Fizibilite Etüdüleri Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara
- DPT., 1996 . Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, diğer endüstriyel hammaddeler alt mineralleri çalışma grubu raporu, Yayın No: DPT 2421-2619
- DPT., 2001. Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, diğer endüstri mineralleri çalışma grubu raporu, Yayın No: DPT İK 630
- Fisher, S.J.,

- El-Shall, H., Somasundaran, P., 1984, "Physico-Chemical Aspects of Grinding :A Review of Use of Additives", Powder Technology, Vol. 38, pp. 275-293
- Factors of Ultrafine Dry Grinding in a Laboratory Tumbling Ball Mill. Part. Part. Syst. Charact., 7, 242-247.
- Herbst, J., Chairman, A., 1981, "Comminution and Energy Conservation", Dept. of Energy, Nationals Materials Advisory Board, Commitee on Comminution and Energy Consumption, Publication NM+FB-364, National Academy Press, Washington, USA.
- Gürel, O., 1977. Moleküler eleklere adsorpsiyonun termodinamiği. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü. Ankara.
- Klimpel, R.R., 1982, "Laboratory Studies of the Grinding and Rheology of Coal-Water Slurries", Powder Technology, Vol. 32, pp. 267-277.
- Klimpel, R.R., 1997, "Introduction to the Principles of Size reduction of Particles by Mechanical Means", Instructional Module Series, Series Ed. R. Rajagopalan, Particle Science Technology, 41 pages, Florida, USA.
- Klimpel, R.R., Austin, L.G, 1982, Powder Technology, Vol. 131, pp. 239-253.
- Kocakuşak, S., Savaşçı, T. (Eds). Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü (2001). Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları. Gebze, Kocaeli.
- Locher, F.W., Seebach, H.M.V., 1972. I and EC Process Des. Dev., 11, 190.
- Ryncarz, A.,Laskowski, J.,1977. "Influence of Flation Reagents on the Wet Gring of Quartz", Powder Technology, Vol. 18, pp. 179-185
- Sönmez, B.,Demirel, H., 1996. "Determination of Breakage Parameters in Labotary Scale Ball Mill and Scale up of Ball Milling ", Proccedinngs of the 6th international Mineral Processing Symposium, pp. 617-622, Kuşadası, Turkey
- Özbayrak , Ö., 2004. Doğal Zeolitlerin Pestisit Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı

- Özkan, A., Yekeler, M., 2003. Fine dry grinding of zeolite in a laboratory ball mill. Part. Part. Syst. Charact. 20, 276–282.
- Tangsathitkulchai, C., Austin, L.G., 1985, “The Effect of Slurry Density on Breakage Parameters of Quartz, Coal and Copper Ore in a Laboratory Ball Mill”, Powder Technology, Vol. 42, pp. 287-296.
- Teke, E., Yekeler, M., Ulusoy, U., 2002, Canbazoglu, M., Kinetics of Dry Grinding of Industrial Minerals: Calcite and Barite. Int. J. Miner. Proc. 67, 29–42.
- Wills, B.A., 1985. Mineral Processing Technology, 3th Edition, Pergamon Press, New York.
- Yücel, H. Çulfaz, A., 1984. Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanımları. METU Uygulamalı Araştırmalar Dergisi 3. sayfa. 1–19.
- Yörükoğulları, E., 1985. Güneş enerjisinin doğal zeolite depolanması. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. pp. 28-40.
- Yörükoğulları, E., Taşal, E.& Orhun, Ö., 1991. Hemodiyaliz sıvısının doğal ve modifiye zeolitlerle rejenerasyonu, VI. Kil Sempozyumu. Anadolu Üniversitesi Eskişehir. entitüsü 2001.