

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI MİNERALLERİN NANO BOYUTLARDA**  
**ÖGÜTME PARAMETRELERİNİN**  
**BELİRLENMESİ**

**Kiraz EŞMELİ**

**Ekim, 2014**

**İZMİR**

**BAZI MİNERALLERİN NANO BOYUTLARDA  
ÖGÜTME PARAMETRELERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı , Cevher Hazırlama Programı**

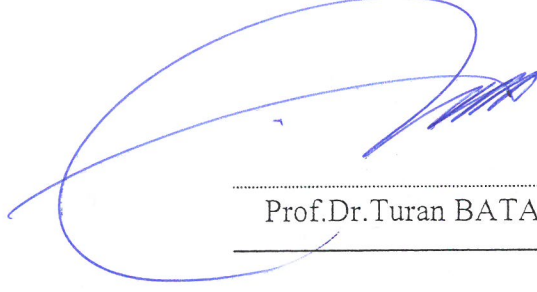
**Kiraz EŞMELİ**

**Ekim, 2014**

**İZMİR**

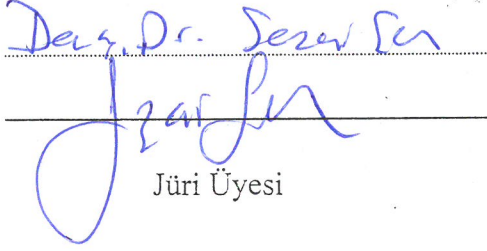
## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

KİRAZ EŞMELİ, tarafından PROF.DR.TURAN BATAR yönetiminde hazırlanan “BAZI MİNERALLERİN NANO BOYUTLARDA ÖĞÜTME PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

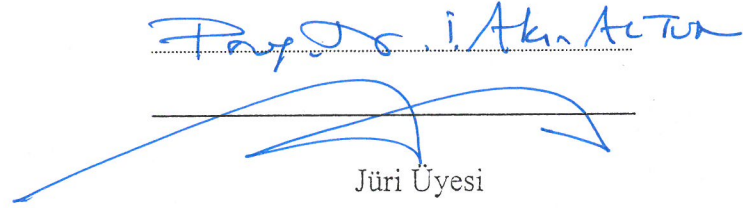


Prof.Dr.Turan BATAR

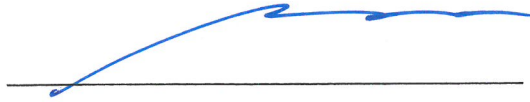
Yönetici



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof.Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmamın her safhasında desteklerini esirgemeyen ve çalıőmalarına yön veren danışman hocam Prof.Dr. Turan BATAR' a ve Öğr. Gör. Dr. M. Baran Tufan'a ve deney aşamamda bana yardımcı olan Araştırma görevlisi Dr. Erkan GÜLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca beni bu yaşıma kadar büyüten, eğitimim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve her zaman destekçim olan anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler ederim.

Kiraz EŞMELİ

# BAZI MİNERALLERİN NANO BOYUTLARDA ÖĞÜTME PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

## ÖZ

Günümüzde devletlerin ve teknoloji şirketlerinin bir numaralı yatırım konusu haline gelen nanoteknoloji bütün dünyada hemen hemen her üniversitede çok geniş guruplar tarafından araştırılmakta ve bu konu ile ilgili çalışmalar ülkemizde de hızla yaygınlaşmaktadır. Bor ve bor türevleri ise çağımızın gelişen modern teknolojisinin vazgeçilmez birer unsurudur. Bor ve bor ürünlerinin öğütülmesi ile ilgili çalışmalar her geçen gün hızla artmaktadır. Bu çalışmadaki amaç, bor türevlerinin ve bazı minerallerin nano boyutta öğütme parametrelerini belirlemektir. Bazı minerallerin geleneksel öğütme yöntemleri yerine daha ekonomik daha pratik tekniklerle kaliteli malzemeler elde edilerek kullanım alanlarını genişletmektir. Bu çalışmada mekaniksel aşındırma yöntemi kullanarak nano boyuta inilmeye çalışılmıştır. Bu amaç için Planetary micro mill Pulverisette öğütücü kullanılmıştır. Elde edilen numuneler için SEM analizleri yapılarak tane boyutu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Öğütme, spesifik kırılma oranı, şarj oranı, bilyalı değirmen

# DETERMINATION OF GRINDING PARAMETERS OF SOME MINERALS IN NANO DIMENSION

## ABSTRACT

Nanotechnology has become the number one investment area of the countries and technology companies today and is investigated by very large groups in almost every university worldwide. Studies on this subject are also rapidly increasing in our country. Boron and boron derivatives are indispensable elements of modern technology. Studies on the grinding of boron and boron products are rapidly increasing with each day. The aim of this study was to determine the grinding parameters of boron derivatives and some minerals. Another aim was to obtain materials with high quality by using more economic and more practical techniques instead of the traditional grinding methods, and to widen the areas of use of some minerals. In this study, mechanical etching method for the purpose of using the nano-dimension . For this purpose Pulverisette Planetary micro mill grinders are used. Grain size was determined by means of SEM analysis.

**Keywords:** Grinding, specific rate of breakage, charge ratio, ball mill

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
<b>BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Bor Minerali tanımı.....	1
1.1.1 Bor Mineralleri .....	2
1.1.2 Bor Ürünleri Üretim Yöntemleri .....	3
1.1.3 Borun Sektörel Kullanım Alanları .....	4
1.1.4 Dünya Bor Rezervleri.....	5
1.1.5 Türkiyedeki durum.....	6
1.2 Kalsit Minerali .....	6
1.2.1 Kalsit Minerali Üretim Yöntemleri .....	7
1.2.2 Dünya Kalsit Rezervleri.....	7
1.2.3 Türkiyede Durum.....	8
1.2.4 Kalsit Mineralinin Kullanım Alanları .....	9
1.3 Talk Minerali .....	9
1.3.1 Dünya Talk Rezervleri .....	10
1.3.2 Türkiyede Durum.....	10
1.3.3 Talk Mineralinin Kullanım Alanları.....	10
<b>BÖLÜM İKİ- NANO PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>11</b>
2.1 Nano-yapılı Malzemelerin Sınıflandırılması .....	11

2.2 Nano-yapılı Malzemelerin Özellikleri.....	12
2.2.1 Yayınım ve Sinterleşme .....	12
2.2.2 Süneklik ve Tokluk .....	12
2.2.3 Süper Plastiklik Davranışı .....	13
2.2.4 Manyetik Özellikler .....	13
2.2.5 Kimyasal Özellikler .....	13
2.2.6 Optik Özellikler .....	14
2.3 Nano Partikül Üretim Yöntemleri.....	14
2.3.1 Buhar Fazından Üretim Yöntemleri .....	15
2.3.1.1 Asal Gaz Yoğunlaşması .....	15
2.3.1.2 Fiziksel Buhar Çöktürme(PVD).....	17
2.3.1.3 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma .....	17
2.3.2 Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri.....	17
2.3.2.1 Sol-Jel Sentezi .....	18
2.3.2.2 Hidrotermal Çöktürme Yöntemi.....	19
2.3.3 Katı Fazdan Üretim Yöntemi .....	19
2.3.3.1 Mekanik Yöntemler .....	19
2.3.3.1.1 Çubuklu Değirmenler.....	20
2.3.3.1.2 Bilyalı Değirmenler.....	21
2.3.3.1.3 Otojen Değirmenler.....	22
2.3.3.1.4 Valsli(silindir) Değirmenler.....	24
2.3.3.1.5 Yüksek basınçlı Merdaneli Değirmenler.....	25
2.3.3.1.6 Karıştırmalı Bilyalı Değirmenler .....	27
2.3.3.1.7 Jet Değirmenler .....	27
2.3.3.1.8 Titreşimli Değirmenler .....	28
2.3.3.1.9 Yörüngesel (Planeter) Değirmenler.....	29
2.3.3.1.10 Sarkaç Değirmenler.....	30
2.3.3.1.11 Halkalı Değirmenler .....	30
2.3.3.1.12 Çivili Değirmenler .....	31
2.4 Öğütme Parametreleri .....	32
2.4.1 Öğütme Kabı.....	32
2.4.2 Kritik Hız .....	33
2.4.3 Öğütme Zamanı .....	33



2.4.4 Şarj Oranı.....	34
2.4.5 Bilyaların Yapısı ve Doğal Halinin Etkisi.....	34
2.4.6 Haznenin Dönme Hızının Etkisi .....	34
<b>BÖLÜM ÜÇ- MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>35</b>
3.1 Malzeme .....	35
3.1.1 Malzemenin Özellikleri.....	36
3.2 Deneysel Çalışmalar .....	37
3.2.1 Boraks Pentahidrat Numunesinin Ara öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları .....	38
3.2.2 Boraks Pentahidrat Numunesinin Nano öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları .....	44
3.2.2.1 Şarj Oranın Hesaplanması.....	46
3.2.2.2 Kritik Hızın Belirlenmesi .....	46
3.2.2.3 Besleme Malının Belirlenmesi .....	51
3.2.3 Kalsit Numunesinin Ara öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları .....	54
3.2.4 Kalsit Numunesinin Nano öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları .....	56
3.2.5 Talk Numunesinin Ara öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları.....	56
3.2.6 Talk Numunesinin Nano öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları .....	58
<b>BÖLÜM DÖRT- BULGULAR.....</b>	<b>59</b>
4.1 Boraks Pentahidrat Numunesinin Kuru Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri .....	59
4.1.1 Boraks Pentahidrat Numunesinin Yaş Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri .....	64
4.2 Kalsit Numunesinin Kuru Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri.....	71
4.3 Talk Numunesinin Kuru Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri .....	74
<b>BÖLÜM BEŞ- SONUÇLAR .....</b>	<b>77</b>

**KAYNAKLAR..... 79**

**EKLER..... 82**

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 Çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanları .....	5
Şekil 2.1 Nanometre boyutunu anlatan örnekler .....	12
Şekil 2.2 Optik özellikler .....	15
Şekil 2.3 Nano partikül üretim yöntemi .....	16
Şekil 2.4 Asal gaz yoğunlaşması .....	17
Şekil 2.5 Jel oluşumu .....	19
Şekil 2.6 Öğütücü ve kırıcı tipleri .....	21
Şekil 2.7 Çubuklu değirmenin genel görüntüsü .....	22
Şekil 2.8 Konik bilyalı değirmen ve tüp tipi bir değirmen .....	23
Şekil 2.9 Yarı otojen değirmenin görüntüsü .....	24
Şekil 2.10 Valsli değirmenin çalışma prensibi ve ruloların görüntüsü .....	25
Şekil 2.11 Yüksek basınçlı merdaneli değirmenin görüntüsü .....	27
Şekil 2.12 Dikey ve yatay pinli karıştırmalı değirmen .....	28
Şekil 2.13 Titreşimli değirmen ve kesit görüntüsü .....	30
Şekil 2.14 Yörüngesel değirmen ve elektro hidrolik değirmen .....	31
Şekil 2.15 Klasik halkalı değirmen ve silindirli Micros Mic-O değirmeni .....	32
Şekil 2.16 Çeşitli çivili değirmen tasarımları .....	33
Şekil 3.1 Eti Maden işletmeleri boraks pentahidrat torbaları .....	36
Şekil 3.2 Deneysel çalışma akım şeması.....	38
Şekil 3.3 Ara öğütücünün (Mortar grinders RM 200) çalışma prensibi.....	39
Şekil 3.4 Ara öğütücü (Mortar grinders RM 200).....	39
Şekil 3.5 Horiba partica LA-950V <sub>2</sub> partikül boyut analizörü .....	41
Şekil 3.6 20 gr,60dk <1mm açıklıkta malzeme için tane boyut dağılımı.....	42
Şekil 3.7 Nano öğütücünün (Planetary micro mill pulverisette) çalışma prensibi ....	45
Şekil 3.8 Nano öğütücü (Planetary micro mill pulverisette).....	45
Şekil 3.9 400 dev/dak hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	47
Şekil 3.10 500 dev/dak hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	47

Şekil 3.11 600 dev/dak hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	48
Şekil 3.12 700 dev/dak hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü .....	48
Şekil 3.13 800 dev/dak hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	49
Şekil 3.14 Tane boyutunun kritik hıza bağlı değişimi.....	50
Şekil 3.15 Tane boyutu ölçüm cihazı nanosizer .....	50
Şekil 3.16 Nanosizer cihazında ölçülen 700 dev/dak hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin tane boyut diyagramı.....	51
Şekil 3.17 10 gr öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	52
Şekil 3.18 12 gr öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	52
Şekil 3.19 18 gr öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	53
Şekil 3.20 20 gr öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü.....	53
Şekil 3.21 12 gr ,60dk <1mm açıklıkta öğütülmüş kalsit numunesinin tane boyut dağılımı.....	55
Şekil 3.22 12 gr ,30dk <1mm açıklıkta öğütülmüş talk numunesinin tane boyut dağılımı.....	57
Şekil 4.1 200µ boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.2 30 dk öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü .....	60
Şekil 4.3 60 dk öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü .....	61
Şekil 4.4 120 dk öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü .....	62
Şekil 4.5 360 dk öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü .....	63
Şekil 4.6 15 dk yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.7 30 dk yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü....	65
Şekil 4.8 45 dk yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.9 60 dk yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü....	67
Şekil 4.10 75 dk yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü... 68	
Şekil 4.11 90 dk yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü... 69	
Şekil 4.12 Tane boyutunun zamana bağlı değişimi (kuru öğütme) .....	70
Şekil 4.13 Tane boyutunun zamana bağlı değişimi (yaş öğütme).....	70
Şekil 4.14 60 dk kuru öğütülmüş kalsit numunesinin SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.15 180 dk kuru öğütülmüş kalsit numunesinin SEM görüntüsü.....	72

Şekil 4.16 300 dk kuru öğütölmüş kalsit numunesinin SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.17 Kalsit numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi .....	73
Şekil 4.18 15 dk kuru öğütölmüş talk numunesinin SEM görüntüsü .....	74
Şekil 4.19 30 dk kuru öğütölmüş talk numunesinin SEM görüntüsü .....	75
Şekil 4.20 45 dk kuru öğütölmüş talk numunesinin SEM görüntüsü .....	75
Şekil 4.21 Talk numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi .....	76

## TABLolar LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 1.1 Ticari bor mineralleri .....	3
Tablo 1.2 Dünya bor rezervleri .....	6
Tablo 1.3 Eti Maden rezerv miktarları .....	6
Tablo 2.1 DeneYlerde kullanılan boraks pentahidrat numunesinin özellikleri.....	37
Tablo 2.2 Boraks pentahidrat numunesinin kimyasal özellikleri.....	37
Tablo 2.3 Boraks pentahidrat numunesinin tane boyut dağılımı.....	37
Tablo 2.4 Kalsit numunesinin kimyasal analiz sonuçları.....	38
Tablo 2.5 Talk numunesinin kimyasal analiz sonuçları .....	38
Tablo 2.6 Mortar grinders RM 200 öğütücüde yapılan deneyler .....	40
Tablo 2.7 20 gr,60dk <1mm açıklıkta malzeme için tane boyut dağılımı.....	43
Tablo 2.8 Nano öğütücüde kritik hıza bağlı yapılan deneyler .....	46
Tablo 2.9 Nanosizer ölçüm cihazından alınan tane boyut dağılımı .....	49
Tablo 2.10 Nano öğütücüde miktara bağlı yapılan deneysel çalışmalar .....	51
Tablo 2.11 Kalsit numunesinin ara öğütücüde yapılan deneysel çalışmaları.....	54
Tablo 2.12 Kalsit numunesinin nano öğütücüde yapılan deneysel çalışmaları.....	55
Tablo 2.13 Talk numunesinin ara öğütücüde yapılan deneysel çalışmaları .....	56
Tablo 2.14 Talk numunesinin nano öğütücüde yapılan deneysel çalışmaları .....	58
Tablo 4.1 Kalsit numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi.....	73
Tablo 4.2 Talk numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi .....	76

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Nanoteknoloji maddeyi nano boyutlarında inceleyen bilim dalıdır. Malzemeyi böyle incelemekte farklı olan, bu boyutlarda malzemenin özelliklerinin büyük değişiklik göstermesidir. Malzeme 100 nm altında aniden çok mukavemetli olmaktadır. Nano boyutlarda malzemenin ağırlığı, manyetik kuvvetlerin yanında ihmal edilebilecek düzeydedir. Bazı malzemeler daha iyi ısı iletkeni olmakta, bazıları farklı manyetik, elektrik ve optik özellikler göstermektedir. Bazıları ışığı daha iyi yansıtıyor veya boyutları değiştikçe ışığın rengi değişmekte, bazılarının reaktivesi artmakta, normal olarak ışık geçirmeyen malzemeler saydam olmakta ,yanıcı olmayan maddeler yanıcı özellik taşıyabilmektedir. Bu değişikliklerin çoğu kuantum fiziğinin özellikleri ile açıklanabilmektedir. Malzemelerin nano boyuttaki özellikleri iki nedenden dolayı farklı özellik kazanmaktadır: Nano boyutlarda malzemenin yüzey/hacim oranı hızla artmaktadır. Bu durumda yüzeydeki atomların sayısı malzemenin tümüne göre artmakta, ve bununla birlikte malzemenin yüzey enerjisi de artmakta, böylece malzeme daha reaktif olmaktadır. Kristal kütlelerde boyut nano düzeyine yaklaştıkça kütlelerin içindeki ara yüzeyler artmakta ve bu durum mukavemet ve elektrik özelliklerine çok etki etmektedir. Nano boyutlarda ve özellikle nano ölçeğin dibine doğru gidildikçe kuantum özellikleri maddenin özelliklerine hakim olmaya başlamakta; optik, elektrik ve manyetik özelliklerini değiştirmektedir.

#### 1.1 Bor Minerali Tanımı

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2,84 gr/cm<sup>3</sup>, ergime noktası 2300 °C 'dir.

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri) kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki  $B_2O_3$  (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda  $B_2O_3$  bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bu mineraller arasında en önemlileri tinkal ve kolemanittir. Üleksit, kernit, probertit ve szyabelit de ticari açıdan önemlidir. Madencilik faaliyetleri sonucunda genellikle zenginleştirilmiş üleksit, tinkal, kolemanit, boraks veya borik asit gibi mineraller elde edilir. Bor kullanılarak üretilen bor bileşiklerinin ise en önemlileri boraks pentahidrat, susuz boraks, boraks dekahidrat ve borik asittir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan (tüvenan cevher) sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerini ardından, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir.

### ***1.1.1 Bor Mineralleri***

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermite, borasit, szyabelit ve hidroborasit'tir. Aşağıda tabloda bu minerallerin kimyasal formülleri ve  $B_2O_3$  içerikleri verilmektedir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksittir.



Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir (konsantre bor) daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. İfade kolaylığı açısından bu ürünlerin tamamı “Bor” olarak adlandırılmaktadır. Ticari bor mineraller Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Ticari bor mineralleri

MİNERAL	FORMÜL	İÇERİK, %B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50,8
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43,0
Tinkal	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	35,5
Kernit	Na <sub>2</sub> B <sub>14</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51,0
Pandermit	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>9</sub> .7H <sub>2</sub> O	49,8
Hidroborasit	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50,5

### 1.1.2 Bor Türevleri Üretim Yöntemleri

Bor mineralleri, çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edildikten sonra fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir. Daha sonra, konsantre bor denilen zenginleştirilmiş ürünler, kimyasal süreçlere tabi tutularak rafine edilir ve çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. Ülkemizde üretimi yapılan başlıca bor türevleri eldesi aşağıda kısaca verilmiştir.

•Boraks Pentahidrat: Boraks santrifüjlerinden ayrılan nemli boraks dekahidrat kristalleri belli bir sıcaklığa ulaşmış pentahidrat reaktörlerine beslenir. Reaktörden alınan doymuş çözelti; çöktürme, filtreleme, kristalizasyon, kurutma işlemlerinden geçirilerek minimum %47,8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü boraks pentahidrat ürünü elde edilir.

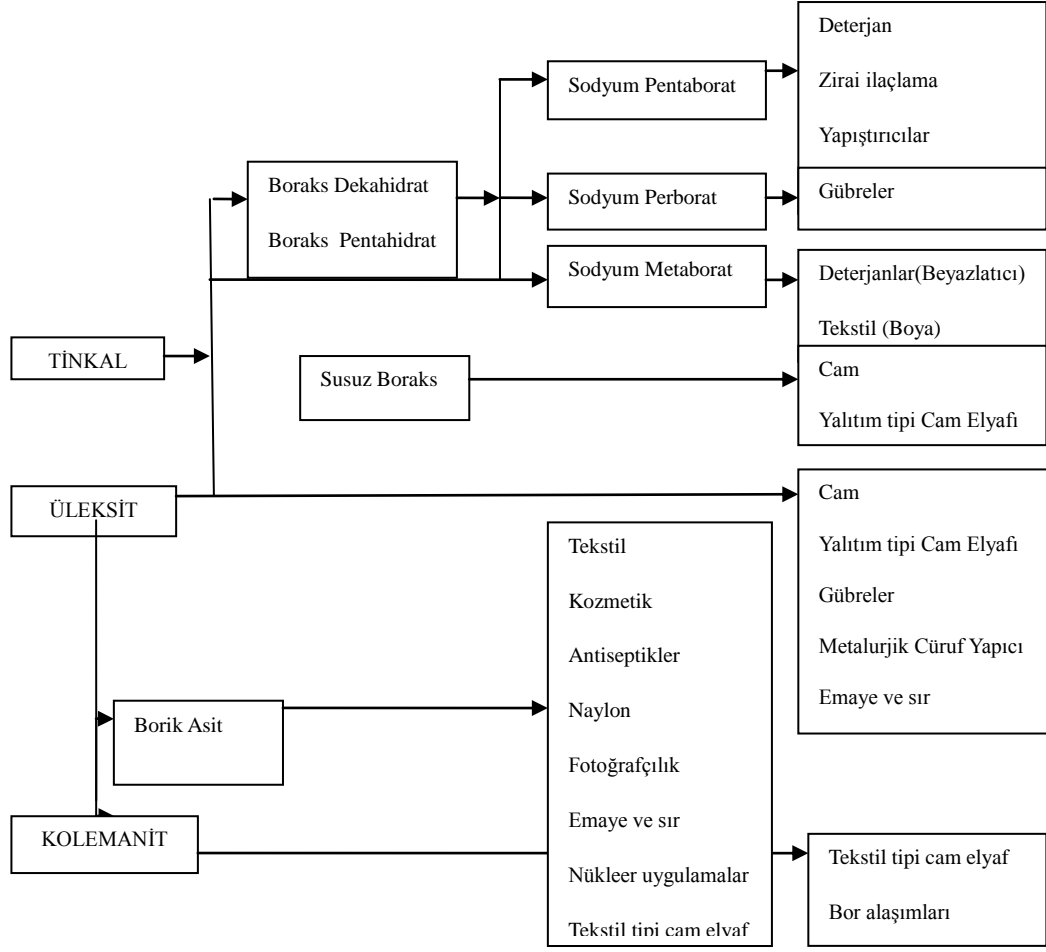
• Borik Asit: Konsantre kolemanit cevheri; kırma, öğütme, sülfürik asit ile reaksiyon, filtreleme, kristalizasyon ve kurutma işlemlerinden geçirilerek minimum %56 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü borik asit ürünü elde edilir.

- Kalsine Tinkal: Tüvenan tinkalin döner fırında kalsine edilmesi ile bünye suyunun uzaklaştırılarak 1-5 mol arasında değişen %45-62 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli mikronize kalsine tinkal elde edilir.

- Susuz Boraks: Boraksın kalsine edildikten sonra ergitme fırınında yaklaşık 980°C'de ergitilmesi sonucunda elde edilir. Ergimiş boraks yeterli akışkanlığa ulaştığında fırın dışına alınır ve su soğutmalı tamburlardan geçirilerek amorf yapıda susuz boraks elde edilir. Elde edilen ürün pazarlanmak üzere kırıcılardan geçirilir.

### ***1.1.3 Borun Sektörel Kullanım Alanları***

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Şekil 1.1 çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanlarını göstermektedir.



Şekil 1.1 Çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanları (Eti Maden, 2012)

#### 1.1.4 Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemerı”, Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya’dır. Dünya bor rezervleri Tablo 1.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 Dünya bor rezervleri ( Eti Maden, 2012 )

ÜLKELER	TOPLAM REZERV (Bin ton )	Dağılım(%)
TÜRKİYE	93,800	72,5
A.B.D	80,000	6,2
RUSYA	100,000	7,7
ÇİN	47,000	3,6
ARJANTİN	9,000	0,7
BOLİVYA	19,000	1,5
ŞİLİ	41,000	3,2
PERU	22,000	1,7
KAZAKİSTAN	15,000	1,2
SİRBİSTAN	22,000	1,7
TOPLAM	1,290,800	100

### 1.1.5 Türkiyedeki Durum

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve kolemanit ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )’tir. Türkiyedeki bor rezervleri Tablo 1.3’ de gösterilmiştir.

Tablo 1.3 Eti maden rezerv miktarları ( Eti Maden, 2012 )

Cevher	Toplam(ton)
EMET(Kolemanit)	1,794,246,347
KIRKA(Tinkal)	841,326,769
BİGADIÇ(Kolemanit-Üleksit)	637,130,678
KESTELEK(Kolemanit)	5,623,063
TOPLAM	3,278,326,857

## 1.2 Kalsit Minerali

Kalsit; kimyasal formülü  $\text{CaCO}_3$ , kristal tane boyutu 1 mm-10 cm arasında olan kireçtaşının yapıtaşı olan bir mineraldir.

Mohs sertlik çizelgesine göre sertliği 3 ve özgül ağırlığı 20 °C' de 2,7 gr/cm<sup>3</sup> ve çözünlüğü 25 °C 'de 0,0015 gr/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O olup romboeder yüzeylerine göre güzel dilinimleri vardır. Kolay kırılır, cam parıltılı, doğada yarı saydam ve mat olarak bulunur. Asitte eriyerek CO<sub>2</sub> kabarcıkları çıkarır. Çift kırılması önemli bir özelliktir. Saf olanlarının bileşiminde % 56 CaO, % 44 CO<sub>2</sub> ve beraberinde birlikte bulunduğu kayaç ve minerallere bağlı olarak az da olsa Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Cu, Pb, Co, Ba, Cr ve As bulunabilir. (Şahin, 1978). Safsızlıkları oksit olarak MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> olup, kullanıldığı sanayii dalına göre kaliteyi olumsuz etkiler.

### ***1.2.1 Kalsit Minerali Üretim Yöntemleri***

Kalsit endüstriyel olarak kullanılmadan önce kırma, öğütme, sınıflama, malzemenin yapısına bağlı olarak manyetik ayırma ve flotasyon işlemlerine tabi tutulur. Böylece kalsit hem malzeme hem de kimyasal olarak homojen olur. Kalsit, inşaat sektörü için uygun olmayan iri kristalli mermer yataklarında delme makineleri ile delip patlatılır. Çıkan cevher üretim kapasitesine göre ocaklarda ya elle ayıklanır veya Omya ve Esen'in ocaklarında olduğu gibi kırma tesislerinden geçirilip triyaj bandında rengi kirleten kısımlar elle ayıklanır ve yaklaşık 3mm'lik bir elekten geçirildikten sonra ocakta stoklanıp tesislere gönderilir. Avrupa'da ve diğer bazı ülkelerde yüksek beyazlık ve saflıkta kalsit cevheri üretmek için yer altı işletmesi ve flotasyon metodu kullanıldığı dikkate alınırsa ülkemizde kaliteli hammadde temini nispeten daha düşük maliyetlerle gerçekleşmektedir.

### ***1.2.2 Dünya Kalsit Rezervleri***

Dünyada ticari olarak üretilen kalsit, (kalsiyum karbonat) oluşumları beyaz renkli, saf kireç taşları, iri kristalli mermerler, beyaz tebeşir oluşumları olmaktadır. Bunların içersinde beyazlığı en yüksek olanlar iri kristalli mermerler 'dir. Fakat diğerlerine göre öğütmede kullanılan enerji daha fazladır. ABD'de Georgia ve Great Lake bölgesinde mermerler ve kireç taşları öğütölmekte ve daha çok PCC üretimi yapılmaktadır. İngiltere'de mermer oluşumları yoktur. Macaristan'da da mermer yoktur.

Güney bölgesindeki tebeşir yatakları ve başlıca Norveç'ten tedarik edilen mermerler öğütülüp değerlendirilmektedir. Almanya'da beyaz renkli kireç taşları öğütülmektedir. Fransa'da tebeşir ve beyaz kireç taşları öğütülmektedir. İspanya'da beyaz mermerler öğütülmektedir. Yunanistan'da az miktarda beyaz mermer kırıkları ve kriptokristalin yapıda oluşan kalsiyum karbonat yatakları değerlendirilmektedir. Macaristan'da yüksek beyazlıkta mermer yoktur. Dolomit öğütülmektedir. Romanya'da beyaz mermer oluşumu bulunmakla birlikte halen sadece inşaat amacıyla çalışmaktadır. Avusturya'da yer altı, yer üstü işletmesi birlikte çalışmakta cevher zenginleştirme yöntemleri ile beyazlığı artırılan mermerler öğütülmektedir. Mısır'da iki kuruluş birincil beyaz renkli kireç taşlarını öğütmektedir (üretim ve öğütme maliyeti çok düşük yataklardır). Uzak Doğu'da Tayvan, Endonezya'da mermer ve amorf kalsiyum karbonat yatakları değerlendirilmektedir.

### ***1.2.3 Türkiyede Durum***

Marmara Bölgesi Çanakkale Karabiga Bölgesi, Türkiye'de mevcut en iri kristalli kalsit oluşumlarından biridir. Granit kantağında oluşan kalsit yatakları yüksek beyazlıktadır ve öğütülmesi kolaydır, fakat Ege Bölgesi ve Niğde'de bulunan oluşumlara göre beyazlığı daha düşüktür. Bayramiç, Biga, Ezine'de mermer yatakları bulunmaktadır. Balıkesir Erdek ve Manyas'da çok zengin iri kristalli mermer yatakları ve ocakları bulunmaktadır. Trakya'da Yıldız dağları, Bursa Orhaneli'nde mermer ve Dolomitik mermer yatakları bulunmaktadır. Bursa Orhangazi, Keles, İnegöl zengin mermer yataklarına sahiptir, fakat üretim çok küçük çapta yapılmaktadır. Muğla Yatağan ve Kavaklıdere Bölgesi kristal yapısı daha küçük fakat kimyasal yapısı daha saf ve öğütülebilirliği kolay beyaz ve çok zengin mermer yataklarına sahiptir ve beyazlığı çok yüksektir. Niğde Bölgesinde son 10 yıl içerisinde çok hızlı üretim artışı yapan kalsit rezerve sahip ocaklar bulunmaktadır ve Türkiyedeki en beyaz oluşumlardır. Bunların dışında henüz üretim ve rezerv tespiti yapılmayan Anadolu'nun hemen her bölgesinde kalsit oluşumuna rastlamak mümkündür. Bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca ton ile ifade edilebilir. Kalsit oluşumları da birçok sektörde değerlendirilip kullanılmaktadır.

#### **1.2.4 Kalsit Mineralinin Kullanım Alanları**

Kalsit minerali birçok sektörde kullanılmaktadır. Başlıcaları şunlardır;

- Kağıt Sektörü
- Boya Sektörü
- Plastik ve Kablo Sektörü
- İnşaat sektörü üretiminde sıva, macun (Türkiyede henüz gelişmemiştir.)
- Yapıştırıcılar
- Gıda Sektörü
- Seramik Sektörü (60-100µ boyut)
- Halı Tabanı, Yer Muşambası Sektörü

#### **1.2 Talk Minerali**

Talk doğada bulunan en yumuşak minerallerden biridir. Tırnakla kolayca çizilir ve sertliği 1'dir. Talk, magnezyum, silis ve oksijenden oluşmuş sulu bir silikattır. Kimyasal formülü  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 'dir. Teorik olarak %63,5  $SiO_2$ , %31,7  $MgO$  ve %4,8  $H_2O$  içerir. Bu kompozisyon içinde sınırlı miktarlarda izomorf maddeler bulunabilir. Bunlar, çok az miktarlarda alüminyum, demir, mangan ve titanyumdur ve bunların bileşimine bağlı olarak da talk; beyaz, yeşil, gri renklerde bulunabilir. Talkın yoğunluğu 2,6–2,8  $g/cm^3$  arasındadır. Talkın ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır ancak ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır ve asitlerle bozulmaz. Talk ince kesitte renksizdir. Kayaçlarda öz şekilli kristallerine hiçbir zaman rastlanmaz. (001) yüzeyine göre çok iyi dilinime sahiptir. Dilinim levhaları kolay eğilebilir ancak elastik değildir. Metamorfizma koşullarının yükselmesi ile talk, manyezit, kummingtonit veya olivine dönüşebilir. Atmosferik koşullar altında oldukça duraylıdır.

### ***1.3.1 Dünya Talk Rezervler***

Yaklaşık olarak dünya toplam talk üretimi 7.5 milyon ton civarındadır. Dünyanın önemli talk üretici ülkeleri ABD (%12), Çin (% 31), Finlandiya (%5), Brezilya (%8), Hindistan (%8), Fransa ise (%4) olmak üzere dünya talk üretimi toplamının %73' i bu ülkeler tarafından karşılanmaktadır .

### ***1.3.2 Türkiyede Durum***

Türkiye' deki talk yatakları, metamorfizma sonucu ya da hidrotermal ayrışma ile bazik ve ultrabazik kayalarda oluşmuştur. Ülkemizde her kalitede talkın varlığı bilinmekte ancak saf olmayan talklar çeşitli yöntemlerle temizlenerek yüksek saflık elde edilmeye çalışılmaktadır. Ülkemizde bilinen talk yatakları Aydın, Balıkesir, Bolu, Eskişehir, Sakarya ve Sivas illerinde bulunmaktadır. 106,546 tonu görünür olmakla üzere toplam rezerv 1,158,356 ton'dur.

### ***1.3.3 Talk Mineralinin Kullanım Alanları***

Talkın ülkemizdeki başlıca lastik sanayi, seramik sanayi ve tarım ilaçları yapımında kullanılmaktadır. Ülkemizde son yıllarda, talkın tüketim alanı artmıştır. Özellikle seramik ve kozmetik sanayinde giderek artan bir talep söz konusudur. Talk minerali birçok sektörde kullanılmaktadır. Başlıcaları şunlardır;

- Seramik Sanayi
- Boya Sanayi
- Çatı Kaplamasında
- Kauçuk Sanayi
- Kağıt Sanayi
- Kozmetik ve Farmakoloji



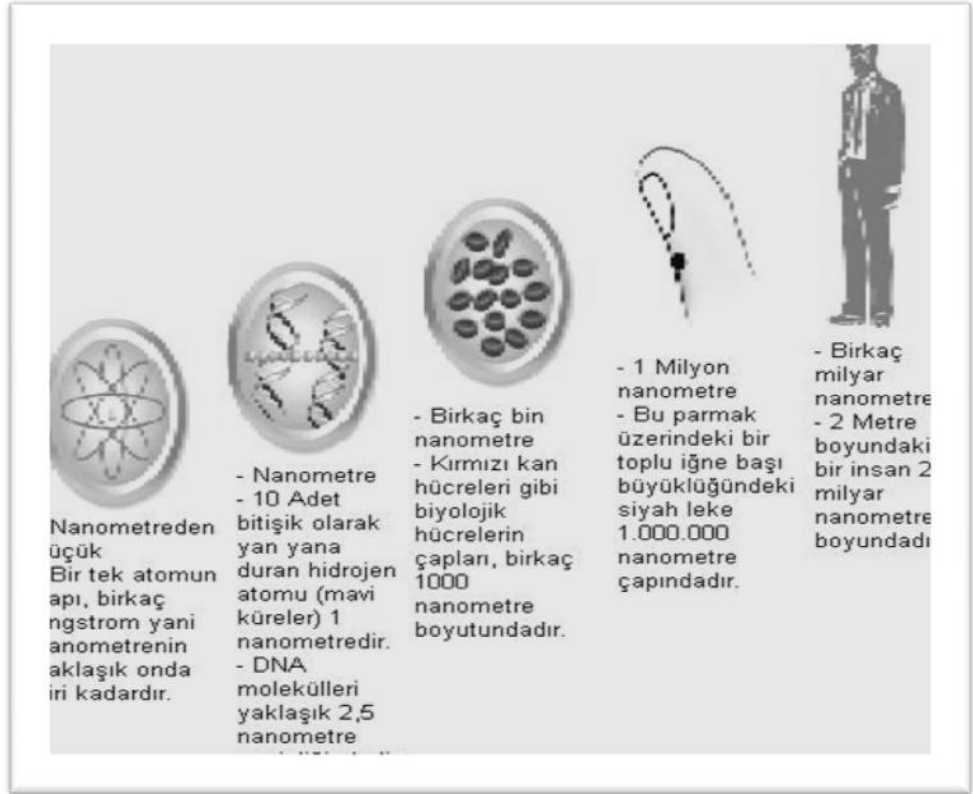
## BÖLÜM İKİ

### NANO PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

#### 2.1 Nano-Yapılı Malzemelerin Sınıflandırılması

Nanoyapılı malzemeler tek veya çok fazlı polikristallerdir, kristal boyutu en az tek boyutta 1-100 nanometredir. Nanometre boyutunu anlatan örnekler Şekil 2.1 'de verilmiştir. Uzunluk birimi nanometre olan boyutlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- ▶ nanopartiküller,
- ▶ tabakalı veya lamelli yapılar
- ▶ telse yapılar
- ▶ kütleli nanoyapılı malzemeler
- ▶ nanopartiküller aslında atom salkımları halindedir ve doğada sıfır-boyutlu (0-D) olarak adlandırılırlar (Suryanarayana ve Koch, 1999).



Şekil 2.1 Nanometre boyutunu anlatan örnekler (Cireli ve diğer 2006; Bozkaya, 2006b)

## 2.2 Nano-Yapılı Malzemelerin Özellikleri

Çok küçük tane boyutlarından dolayı, nanokristalli malzemeler, konvansiyonel iri taneli polikristalli malzemelerle karşılaştırıldığında, daha farklı ve genellikle çok iyileştirilmiş özellikler gösterirler. Bu özellikler;

- artan mukavemet/sertlik,
- yüksek yayınım,
- düşük yoğunluk,
- daha yüksek elektrik direnci,
- artan özgül ısı,
- daha yüksek termal genişleme katsayısı,
- daha düşük termal iletkenlik
- üstün nitelikli yumuşak manyetik özellikler olarak belirtilebilir.

### 2.2.1 Yayınım ve Sinterleşme

Nanokristalli malzemeler tane sınırlarında çok fazla atom içerdiklerinden, bulunan yüksek sayıdaki ara yüzeyler, yüksek yoğunlukta kısa-devre yayınım yolları sağlamaktadır. Bu nedenle, aynı kimyasal kompozisyona sahip konvansiyonel iri taneli polikristalli malzemelerle ve tek kristallerle karşılaştırıldığında çok daha artmış yayınım özelliği göstermesi beklenmektedir.

Bu artan yayınım özelliği, mekanik özelliklerde, göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda, safsızlıklarla daha etkin katkılama kabiliyetinde, metallere çok daha düşük sıcaklıklarda alaşım fazları sentezlemede önemli işleve sahiptir.

### 2.2.2 Süneklik ve Tokluk

Tane boyutunun, geleneksel tane boyutundaki ( $>1\mu\text{m}$ ) malzemeler için süneklik ve tokluk değerlerinde çok kuvvetli etkisi olduğu bilinmektedir.

Örneğin, yumuşak çeliğin sünek /gevrek geçiş sıcaklığı ,tane boyutu 5 kat kadar azaltılarak, 40 °C düşürülebilir. Konvansiyonel tane boyutundaki saf bakırın uzama değeri %60 iken, nano kristal bakır <math><4\%</math> uzama değeri göstermektedir. Konvansiyonel tane boyutlarında sünek davranış gösteren nanokristalli malzemeler, nanometrik boyuta indikçe daha düşük süneklik, bazen kırılma davranış, gösterirler.

### ***2.2.3 Süper Plastiklik Davranışı***

Süper plastiklik, polikristalli malzemelerin boyun vermeden veya kırılmadan çok yüksek çekme deformasyon değerleri gösterebilme kabiliyetidir. %100-%1000 arasındaki tipik uzama değerleri, bu davranışın özelliklerini tanımlamada göz önüne alınır. Tane boyutu küçüldüğünde, süper plastikliğin ortaya çıktığı sıcaklık düşer ve ortaya çıkış anındaki şekil değişimi oranı artar.

### ***2.2.4 Manyetik Özellikler***

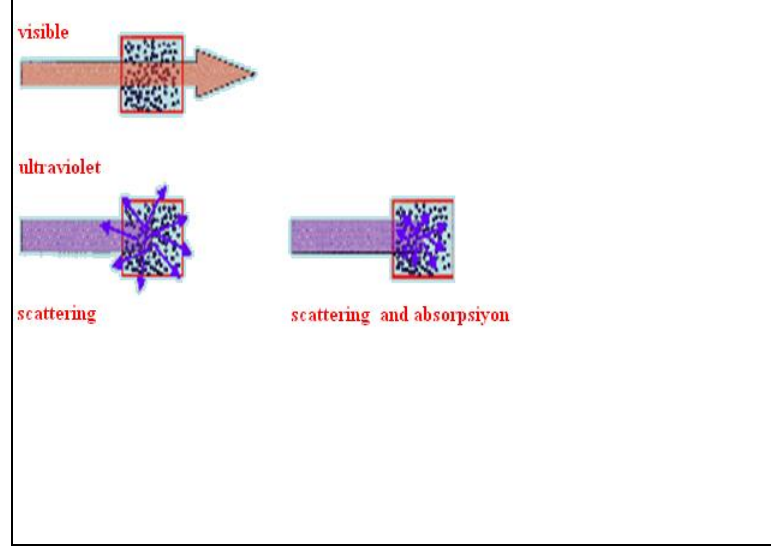
Nano boyuttaki ferromanyetik malzemelerin manyetik özelliklerindeki değişimi, onların küçük hacimli olmalarının ve tane sınırlarında / ara yüzeylerde bulunan büyük miktardaki atom sayısının neden olduğu söylenebilir. Eğer tek hücreli nano boyutlu ferromanyetik parçacıklar (örneğin Fe, Co veya Ni ) manyetik olmayan matris içine konulursa, süper paramanyetik malzeme elde edilir.

### ***2.2.5 Kimyasal Özellikler***

Azalan tane boyutu ile yüzey atomlarının oranının artışı, yüzey atomlarının temel katalitik prosesler için aktif merkez haline gelmesini sağlar. Yüzey atomlarının arasında, köşelerde ve sınırlarda bulunan atomlar düz bölgedekilere göre daha aktiftir. Tane boyutu azaldıkça sınırlardaki ve köşelerdeki atomların oranı da artmaktadır ve bu çok küçük taneli metallerin katalizör olarak tercih edilme nedenidir.

### 2.2.6 Optik Özellikler

Nano malzemelerin tane boyutuna ve dalga boyuna bağılılığı, görünür bölge için transparan ve UV ışık için ise opak ve bloklayıcı şeklindedir. Nano malzemelerin optik özellikleri Şekil 2.2 'de gösterilmiştir.



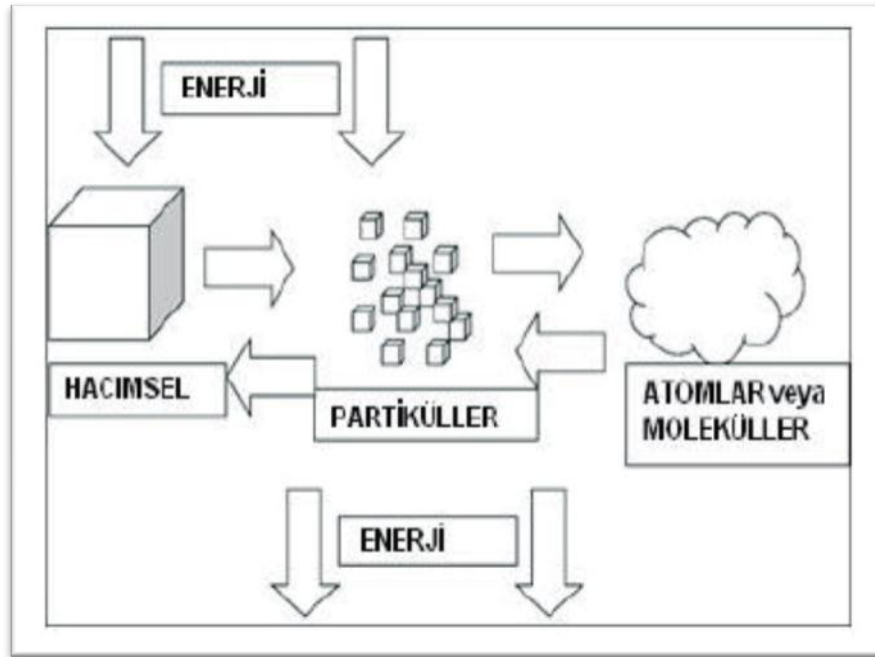
Şekil 2.2 Optik özellikler

- ▶ Mikro düzeyden nano düzeye geçişte fiziksel özelliklerde önemli değişimler söz konusu olmaktadır. Bunun en başta geleni yüzey alanının hacme oranındaki olağanüstü artıştır. Nano-parçacıkların fiziksel özelliklerindeki değişim büyük ölçüde kuantum etkenleri ile açıklanmakta, bu düzeyde kuantum etkenleri özellikleri değişmektedir. Bunlardan bazı örnekler;
- ▶ Nano-yapılı gümüş anti-bakteriyel ve anti-mikrobik niteliklerde olmaktadır.
- ▶ Nano-yapılı altın daha düşük sıcaklıklarda ergimektedir.
- ▶ Nano-yapılı bakır elektriksel iletkenliğini kaybetmektedir.

### 2.3 Nano Partikül Üretim Yöntemleri

Nano-partiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarı “bottom up” ve yukarıdan aşağı “top down” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir. Nano partikül üretim yöntemleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürük partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.3 Nano partikül üretim yöntemi

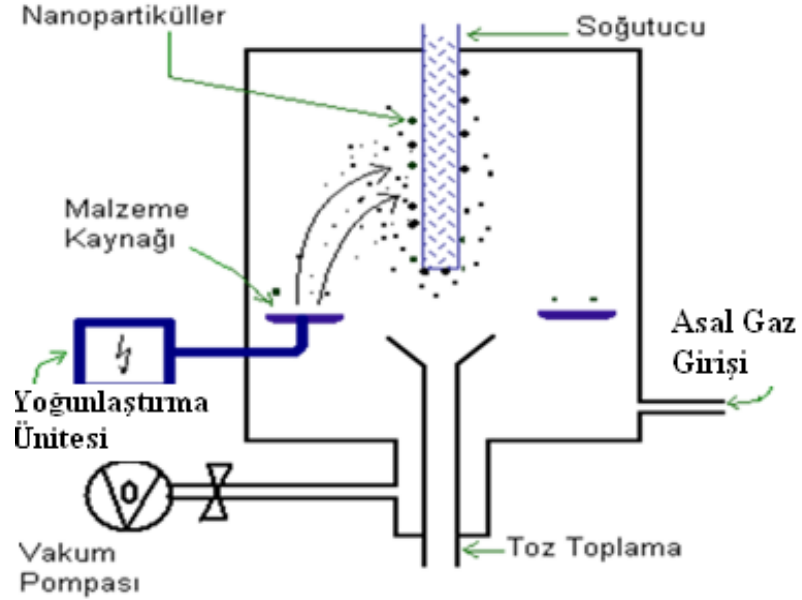
### 2.3.1 Buhar Fazından Üretim Yöntemleri

#### 2.3.1.1 Asal Gaz Yoğunlaşması

Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nanopartiküller üretilebildiği gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşikler de üretilebilir.

Bu metot metalin, önce 10-7 torr vakum altında bulunan ve daha sonra düşük basınçta asal gazla tekrar doldurulmuş bir odacıkta, buharlaştırılmasını kapsar. Buharlaşan atomlar odacık içerisinde gaz atomları ile çarpışır, kinetik enerjilerini kaybeder daha düşük güçlü, küçük farklı formda yoğunlaşırlar.

Buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1 – 50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını artıracığından daha hızlı soğuma ile çok ince partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır. Asal gaz yoğunlaşması Şekil 2.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Asal gaz yoğunlaşması (Markus, 2007)

### *2.3.1.2 Fiziksel Buhar Çöktürme (Physical Vapour Deposition)*

PVD; çekirdeklenme, çökelme ve biriktirme olarak üç kısımda incelenir. Çekirdeklenme basamağında nano boyuttaki metal parçacıklar substrat (alttaş) üzerine yerleşir. Daha sonra tüp fırın merkezinden elde edilen kaynak, materyal buharı taşıyıcı gaz vasıtası ile tüp fırın içinde merkeze göre daha düşük sıcaklıktaki bölgeye yerleştirilmiş olan alttaş üzerine biriktirilerek metalce yoğun bir ortam oluşturulur. Bu ötektik alaşım doyumuna ulaştığında çökelme aşaması başlamış olur. Kaynak materyal, sıvı – katı ara yüzeyine doğru çökeler. Sıvı yüzeyde metal için yapışma katsayısı yüksek olduğundan birikme bu yüzey üzerinden sağlanır.

### *2.3.1.3 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma*

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (Chemical Vapour Deposition) ilk olarak 1994’de Almanya’da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nano-partikül üretimi için ideal bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metal organikler, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısıl parçalanması ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısıl parçalanması sağlanır. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nano-partiküller fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır.

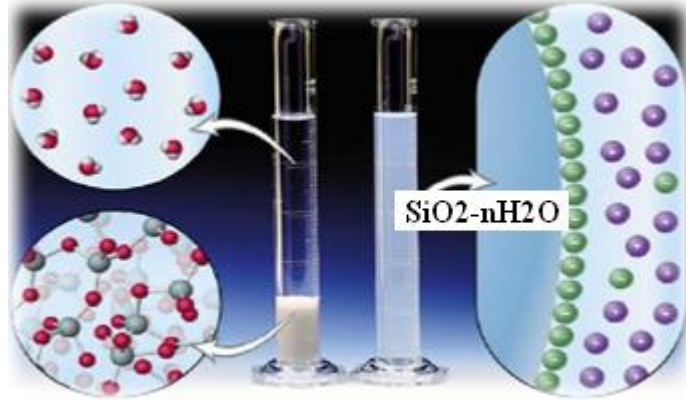
### *2.3.2 Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri*

Kimyasal tepkimelerin çoğu sıvı fazda oluşur. Kimyasal olarak malzemelerin bir araya gelmesini birbiriyle rahatça etkileşime geçebileceği en optimum ortam, sıvı fazda oluşmaktadır. Çünkü sıvı fazı malzemelerin bir araya gelmesi, tepkimeye girmesi için en uygun ortamı sağlar. Biyolojik olaylar da, çoğu zaman sıvı faz ortamında meydana gelir.

Protein sentezi, nükleik asit sentezi, membran sentezi, inorganik biyolojik yapılar (örneğin sedef) gibi oluşumlar, aşağıdan-yukarıya üretim yöntemlerine doğal örneklerdir. Çok çeşitli sıvı faz üretim yöntemleri vardır. Nanoparçacıkların da meydana geldiği en iyi ortamlar sıvı faz ortamları olmaktadır. Sıvı fazda kimyasal tepkimeleri kontrol etmek çok daha kolaydır.

### 2.3.2.1 Sol-Jel Sentezi

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi, jelleşme ve bu ağın gitgide büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı meydana getirmesidir. Jel oluşumu Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Jel oluşumu

Bilhassa metal oksit nanoparçacıklar ve kompozit nanoparçacıkların üretimi için çok uygundur. Düşük sıcaklık gereksinimi büyük avantaj sağlamaktadır.



### *2.3.2.2 Hidrotermal Çöktürme Yöntemi*

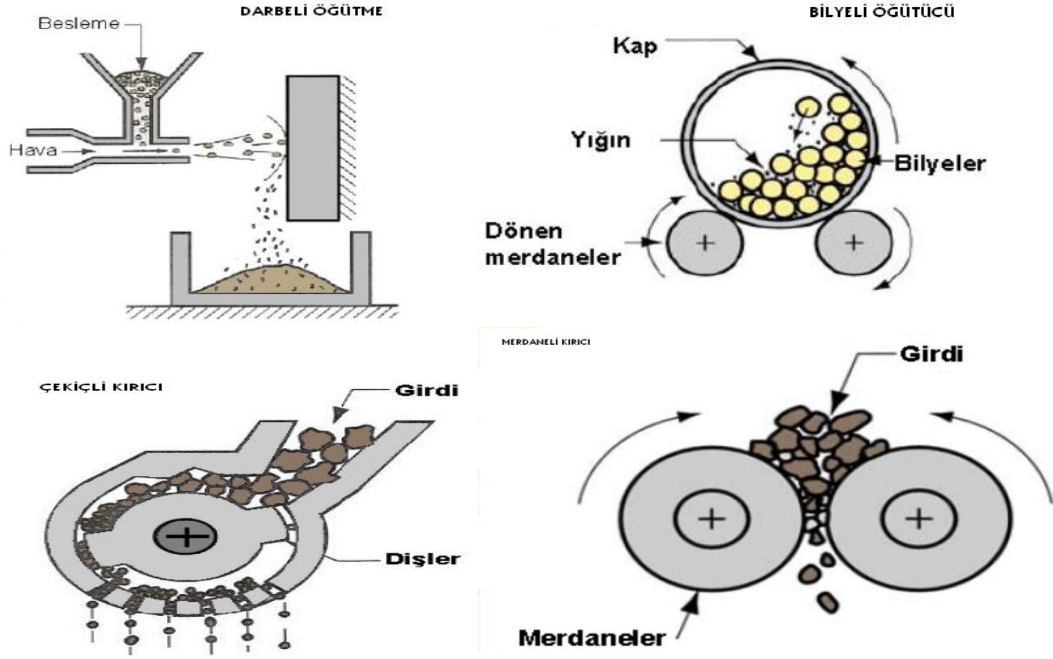
Hidrotermal proses, normal koşullarda çözünür olmayan malzemelerin yüksek basınç ve sıcaklık altında uygun çözücü ortamında çözünmesi ya da tekrar kristarilize olmasına yarayan homojen (nanoparçacık) ya da heterojen (bulk malzemeler) bir reaksiyon olarak tanımlanabilir.

### *2.3.3 Katı Fazdan Üretim Yöntemi*

#### *2.3.3.1 Mekanik Yöntemler*

Mekanik üretim yönteminde, makro boyutlardaki malzemelere mekanik işlemler uygulanarak mikro ve moleküler boyutlara indirgeme süreçleridir. Kesme, haddeleme, dövme, sıkıştırma ve püskürtme (atomizing) gibi bilinen klasik mekanik yöntemlerle nanoparçalar elde etmek için uygulanan belli başlı üretim yöntemleridir. Mekanik üretim yöntemlerinde genel olarak fiziksel bir uygulama vardır, kimyasal değişim söz konusu değildir.

Sanayide farklı öğütme prosesleri uygulanmaktadır (bilyalı öğütücüler, titreşimli öğütücüler, ince mekanik öğütücüler, pnömatik öğütücüler gibi) burada yapılan işlem mekanik öğütücü bir makine ile, malzemeyi makro ölçülerden atomal ölçülere indirgeme işlemidir. Öğütücü ve kırıcı tipleri Şekil 2.6 'da gösterilmiştir. Öğütme yöntemleri ile 20 nm'ye kadar parçacıklar elde edilmektedir.



Şekil 2.6 Öğütücü ve kırıcı tipleri (Hacıfazlıoğlu, 2009)

**2.3.3.1.1 Çubuklu Değirmenler.** Çubuklu değirmenler genellikle birinci kademe öğütme devrelerinde kullanılır (Şekil 2.7). İri boyutta kaba öğütücüler olarak da bilinmektedir. Genellikle yaş öğütmede kullanılırlar. Kırma işleminden sonraki ürünü alıp bilyalı değirmene hazırlarlar. Çubuklu değirmenlerde boy çap oranı (L/D) 1,5-2,5 arasındadır. Bu oranın 1,25'in altına olması durumunda, değirmen içindeki çubukların birbirine karışarak öğütme ortamını bozulmasına, oranının 2,5'den büyük olması durumunda ise çubukların kırılmasına, eğilmesine, istiflerinin bozulmasına neden olmaktadır.

Uygulamada kullanılan en uzun çubuk boyu 6,8 metredir. Kullanılan çubuk boyu, değirmenin iç alın astarı arasındaki mesafeden 10-15 cm daha kısa olmalıdır. Seçilecek en büyük çubuk çapı ise öğütülecek malzeme içerisindeki en büyük tane boyutundan biraz daha büyük olmalıdır (Demirel, 1994; Karadeniz, 1996; Wills, 1997; Yıldız, 2000).



Şekil 2.7 Çubuklu değirmenin genel görüntüsü (Hacıfazlıoğlu , 2009)

Çubuklu değirmenin döndürülmesi için gerekli güç, çubukların değirmen içinde kapladıkları hacme (şarj oranına), değirmenin kritik hızına ve değirmen iç çapına bağlıdır. Çubukların değirmen içerisindeki kapladıkları hacim genellikle %40-45 arasındadır. Çubuklu değirmenler kritik hızlarının %50-75'i hızlarda çalıştırılırlar. Bu sayede çubuklar serbest düşme yerine kayarak hareket eder ve yuvarlanarak taneleri öğütürler. Değirmenlerde malzeme, çubukların arasında bir hat boyunca öğütüldükleri için öğütme sonrası homojen bir ürün elde edilir. Bu nedenle çubuklu değirmenler bilyalı değirmenler öncesi açık devre olarak çalışırlar.

Çubuklu değirmenlerin diğer değirmenlere göre başlıca avantajları;

- 1) Öğütme şekli, ürünün tane boyut dağılımını kontrol ettiğinden kapalı devre öğütmeye gerek kalmaz,
- 2) Çubuklar arası boşluk az olduğundan öğütme verimi daha yüksektir,
- 3) Aşınan çubukların değiştirilmesi daha kolaydır.

*2.3.3.1.2 Bilyalı Değirmenler:* Öğütme ortamı çelik bilyalardan oluşmaktadır. Genellikle öğütmenin son kademesinde kullanılır. Çubuklu değirmenlere göre daha ince ürün veren bu değirmenlerde boyun çapa oranı 1 ile 1,5 arasında değişmektedir. Genel olarak ince öğütmelerde değirmenin boyu daha uzundur. Değirmen boyunun çapa oranı 3 ile 5 arasında ise “tüp değirmen” olarak adlandırılır (Şekil 2.8). Tüp değirmenler değişik beslemelere sahip kompartımanlara bölünmüştür ve genellikle klinker gibi kuru öğütmelerde kullanılmaktadır.

Öğütücü ortam çelik bilya yerine çakmak taşı veya seramik çakıllardan oluştuğu zaman, buna “çakıllı değirmen” adı verilir. Bilyalı değirmenler, silindir gövdeli değirmen, silindirokonik gövdeli değirmen ve konik gövdeli değirmen olmak üzere farklı gövde şekillerine sahip olabilmektedir. Konik bir bilyalı değirmenin giriş tarafı silindirik çıkış tarafı ise konik şekillidir . Böyle bir gövdenin dönmesi ile küçük çaplı bilyalar ve malzeme çıkış tarafına, büyük çaplı bilyalar ve iri malzeme ise silindir kısmında toplanmaktadır.

Bilyalı değirmenlerde öğütme, bilyaların cevher taneleri ile noktasal teması sonucunda gerçekleşmektedir. Yeterli süre verilmesi durumunda bu değirmenler ile istenilen incelikte ürün alınabilmektedir. Bu yüzden bilyalı değirmenler ile 50 mikronun altına öğütme yapmak mümkündür. Ancak açık devre çalıştırılan bilyalı değirmenden elde edilen ürün çok geniş tane boyutuna sahiptir (Demirel, 1994;Wills, 1997; Yüce, 2008).



Şekil 2.8 Konik bilyalı değirmen ve tüp tipi bir değirmen (Hacıfazlıoğlu , 2009)

**2.3.3.1.3 Otojen Değirmenler:** Öğütücü ortam olarak iri cevher parçalarının kullanıldığı öğütme şekline “otojen öğütme” denir. Otojen değirmenler bir çeşit aktarılan ortamla çalışan tamburlu değirmenlerdir. Yaş veya kuru olarak çalıştırılabilirler.

Değirmen içerisinde öğütme olayı çatlatma, kesme ve aşındırma kuvvetleri ile gerçekleştirilir. En büyük avantajı öğütücü ortamın olmaması ve klasik değirmenlere oranla daha az oranda şlam oluşturmamasıdır. Ancak öğütücü ortam sarfiyatındaki avantajına karşılık, öğütülen her ton cevher için %5-25 daha fazla güç tüketir. İşletmelerden edinilen tecrübelerle göre otojen değirmenlerde astar sarfiyatı çubuklu ve bilyalı değirmenlerin astar sarfiyatından daha fazladır. Ancak bilya aşınmasının önlenmesi ile toplam çelik sarfiyatında %50 azalma görülmekte ve işletim maliyeti önemli ölçüde düşmektedir (Hacıfazlıoğlu, 2009).

Tesislerde otojen bir öğütme işlemi için;

- a) yeteri miktarda iri cevher parçası bulunmalı,
- b) iri cevher parçaları yuvarlak veya yuvarlağa yakın şekilli olmalı,
- c) İri parçalar orta sertlikte olmalı ve çabuk ufalanmamalıdır.

Özellikle bakır cevherinin çabuk ufalanır olması otojen değirmenlerin kullanımını engellemiştir. Ancak, son yıllarda bu değirmenlerin içerisine belirli boyutta bilya ilave edilerek yarı otojen değirmenler geliştirilmiştir (Şekil 2.9). Bu sayede otojen değirmenler bakır ve metalik olmayan diğer birçok cevherlerin öğütülmesinde yaygın olarak kullanılabilir olmuştur (Metso Minerals, 2009).



Şekil 2.9 Yarı otojen (SAG Mill) değirmenin görüntüsü (Hacıfazlıoğlu, 2009)

2.3.3.1.4 Valsli(silindir) Değirmenler. Bu tür değirmenlerde öğütücü silindirler (rulolar), sabit veya hareketli bir tabla üzerinde dönmekte, tabla ve rulo arasında kalan cevher basma ve sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile ufalanmaktadır (Şekil 2.10). Tablalar öğütme rulolarının şekline göre düz veya oluklu olabilmektedir. Öğütülmüş malzeme ortamdan havalı separatörlerin (emici fanların) oluşturduğu hava akımı ile ya da kömürün öğütülmesinde olduğu gibi sıcak inert gazlar ile sürüklenerek alınır.

Klasifikatöre giren öğütülmüş malzeme incesinden ayrılır ve irilerle tekrar öğütmeye devam edilir. Motor güçleri ise 4000 kW'a kadar çıkabilmektedir (Yıldız, 1999; Kemal ve Arslan, 1999; Pilevneli 2003).



Şekil 2.10 Valsli değirmenin çalışma prensibi ve ruloların görüntüsü (Pilevneli 2003)

Valsli değirmenler yatay veya dikey olmak üzere başlıca iki tipte tasarlanmıştır. Dikey valsli değirmenlerin yüksek öğütme maliyeti ve sık aşınma sorunun giderilmesi için 1980'lerin sonlarına doğru yatay valsli değirmenler geliştirilmiştir. Bunlardan en dikkat çekici olanı İtalyan Fratelli Buzzi ve Fransız FCB firmalarının geliştirdikleri “Horomill” olarak bilinen yatay valsli değirmendir.

Bu değirmen kendi eksenini etrafında dönen bir silindir manto ve iç tamburdan oluşmaktadır. Öğütülecek malzeme değirmenin iç yapısı ve merkezkaç kuvvetlerinin etkisi ile değirmenin içinden değirmenin çıkışına doğru düzenli olarak hareket eder ve manto ile tambur arasında malzemeyi sıkıştırarak öğütür.

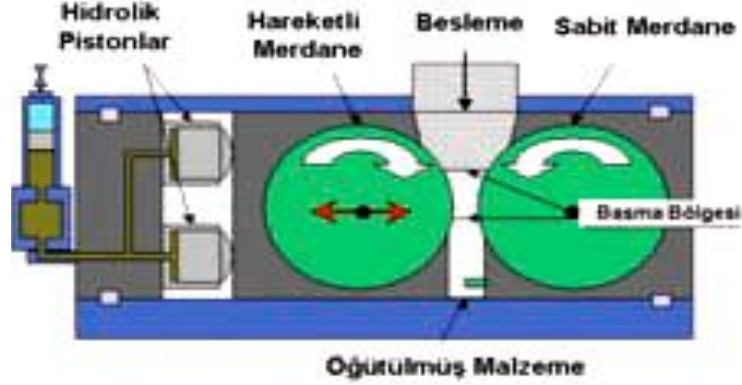
Horomill 1993'den günümüze kadar birçok Çimento tesisinde kurulmuş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Diğer değirmenlerle karşılaştırıldığında %30-70 arasında bir enerji tasarrufu sağladığı belirtilmektedir. Ayrıca gürültü seviyesi de diğer değirmenlere göre daha düşüktür. Az yer kaplaması, basit yapısı, işletme kolaylığı ve düşük titreşimli olması diğer avantajlarıdır (Kemal ve Arslan, 1999; Wills, 1997; Yıldız, 2007). Horomill prensibine benzer bir prensiple çalışan bir diğer önemli değirmen tipi ise CEMAX değirmenidir.

Bilyalı dikey değirmenler, ezme prensibi ile çalışan değişik bir tip valsli değirmendir. Bu değirmenlerde vals yerine, 250-1000 mm çapındaki öğütücü bilyalar, öğütme kanallı iki yatay tabla arasına yerleştirilmiştir . Alt tabla düşük bir hızda dönerken sabit olan üst tablaya hidrolik bir sistem ile belirli bir basınç uygulanarak öğütme gerçekleştirilir. (Yıldız, 1999). Diğer valsli değirmen tipi ise Loesche değirmendir (Kemal ve Çiçek, 1996). Bu değirmende, verilen sıcak gazlarla, hem öğütülmüş kömür kurutulmakta hem de istenilen boyuta gelmiş olan kömür separatöre taşınmaktadır .

Valsli değirmenlerin en önemli dezavantajı ruloların ve tablanın çabuk aşınmasıdır. Bu yüzden daha çok kömür, kireçtaşı, fosfat ve dolomit gibi aşındırıcı olmayan gevrek cevherlerin öğütülmesi için tercih edilmektedir.

*2.3.3.1.5 Yüksek Basınçlı Merdaneli Değirmenler.* Yüksek basınçlı merdaneli değirmenlerde birbirine doğru dönen iki adet geniş çaplı (75-250 cm) merdane bulunur. Bu merdanelerden birisi sabit bir yatağa oturtulmuşken diğeri hidrolik bir sistem aracılığıyla sabit merdaneye doğru itilmektedir. Bu esnada iki merdane arasına yapılan besleme ile taneler ezilerek ufalanmaktadır (Şekil 2.11). Ufalanmanın ölçüsü merdanelere uygulanan basınç ile kontrol edilmekte ve merdaneler arasındaki basınç cihazın büyüklüğüne göre 50 ile 150 kPa arasında değişmektedir. Bu değirmenler genellikle gevrek yapılı, kuru, yumuşak ve orta sertlikteki aşındırıcı olmayan malzemelerin öğütülmesi için uygundur.

Aktarılan ortamla çalışan değirmenlerde enerjinin büyük bir bölümü, öğütücü ortamın birbiriyle ve astarlarla çarpışmasında harcanmakta iken, yüksek basınçlı merdaneli değirmenlerde öğütme malzeme yatağında gerçekleştiği için enerji kaybı daha az olmaktadır (Schönert, 1988; Patzelt, 1992; Feige, 1993; Aydoğan ve Ergün, 2004).

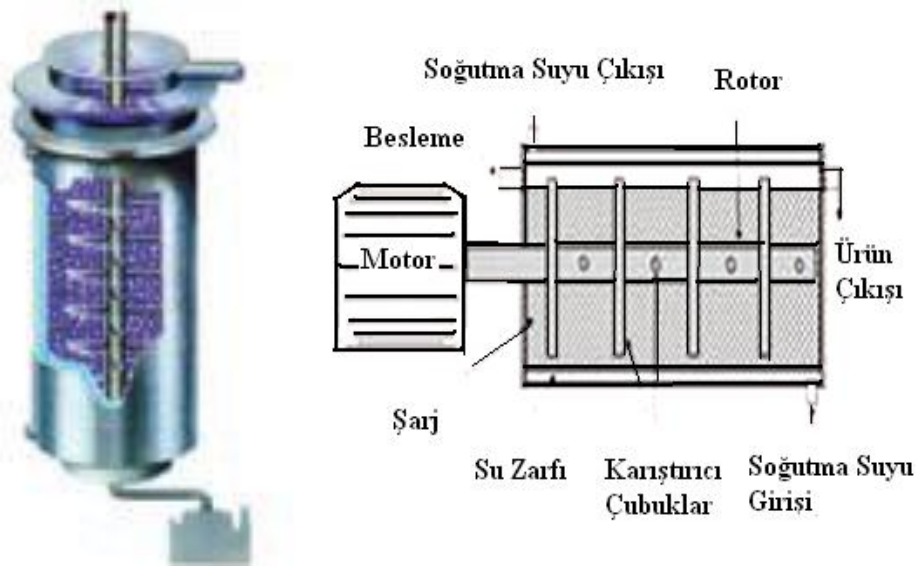


Şekil 2.11 Yüksek basınçlı merdaneli değirmenin görüntüsü (Aydoğan ve Ergün, 2004)

Yüksek basınçlı merdaneli değirmenler, 1985'den bu yana daha çok çubuklu ve yarı otojen değirmenlerin yerini almıştır. Endüstriyel ölçekte başta klinker olmak üzere kireçtaşı, dolomit, kimberlit, krom, altın, bakır, gümüş, çinko ve demir gibi cevherlerin öğütülmesinde kullanılmaktadır. Bu değirmenlerde malzemenin mineral faz sınırından kırılması daha iyi serbestleşme sağlamakta ve mikro çatlaklı bir ürün eldesi liç işleminde verimi arttırmaktadır. Özellikle siyanür liçinde diğer öğütme sistemlerine göre daha yüksek altın çözünme veriminin elde edildiği belirtilmektedir (Esna-Ashari ve Kellerwessel, 1989). Bu değirmenlerin en büyük dezavantajı cevherin ufalanabilmesi için merdanelere uygulanan yüksek basıncın ekipmanlarda mekanik sorunlara neden olması ve cevherin sertliğine bağlı olarak merdane yüzeylerinde hızlı aşınmanın meydana gelmesidir. Bu yüzden merdane yüzeyleri genellikle dayanıklı Nikel veya yüksek kromlu aşınma plakalarıyla kaplanmalıdır. Bir diğer önemli sakıncası ise bu değirmenlerden çıkan öğütülmüş ürünün kek halinde olması ve kekin dağıtılması için ek bir donanım ihtiyacı duyulmasıdır (Aydoğan ve Ergün, 2004; Sverak, 2007).



2.3.3.1.6 *Karıştırırmalı Bilyalı Değirmenler*. Karıştırırmalı bilyalı değirmenler, mikronize malzeme üretiminde kullanılan en popüler değirmenlerdir. Bir endüstriyel uygulamada, 20 ton/saat kapasiteli bir karıştırırmalı değirmen ile 6 mikrona yapılan bir öğütme işlemi için harcanan enerjinin konvansiyonel bilyalı değirmene göre %60 daha az olduğu kaydedilmiştir (Mankosa ve diğer, 1986; Kwade, 1999; Pilevneli, 2003; Jankovic, 2003). Şekil 2.12’de Union process Teknolojisinin geliştirmiş olduğu dikey ve yatay pinli karıştırırmalı değirmenler gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Dikey ve yatay pinli karıştırırmalı değirmen (Yıldız, 2007)

Karıştırırmalı değirmenler, karıştırıcı geometrisine göre de adlandırılabilirler.

2.3.3.1.7 *Jet Değirmenler*. Jet değirmenlerde, değirmen gövdesi içine çok yüksek basınçlarda verilen hava ile tanelerin birbirine ve değirmen gövdesine çarpması sonucu darbe ve aşınma etkisiyle öğütme gerçekleştirilmektedir. Besleme boyutu genellikle 0,5 mm'nin altında olan bu tip değirmenler ile birkaç mikron düzeyine öğütme yapmak mümkündür. Bu sistemlerde, nozuldan basınçlı havanın etkisi ile ivmelenerek çıkan malzeme hızla öğütme odasına girmektedir.

Sistemdeki öğütülmüş malzeme ise akışkanın hareketi ile taşınarak havalı bir separatörden geçmekte ve ince taneler ayrıldıktan sonra iri tanelerle birlikte tekrar sisteme geri dönmektedir. Bu tip değirmenlerde akışkan ortam olarak; sıcak basınçlı buhar, hava veya herhangi bir inert gaz kullanılabilir. Gazların basınçları ise malzemenin sertliğine göre 100 ile 200 psi arasında olabilmektedir (Yıldız, 2007; Yüce, 2008).

Jet değirmenler endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmasa da; bazı tesislerde silis, feldspat, cam ve zirkon gibi aşındırıcı malzemelerin öğütülmesi için kullanılmaktadır. Daha çok plastik, polimer, pigment ve pestisit gibi malzemelerin mikron boyutuna öğütülmesi için kullanılmaktadır. Kapasiteleri 0,5 ile 5000 kg/saat arasında değişmektedir.

*2.3.3.1.8 Titreşimli Değirmenler.* Titreşimli değirmenler, Şekil 2.13’de görüldüğü gibi üst üste yerleştirilmiş öğütme odalarından (hücrelerinden) oluşmaktadır. Lastik bir takoz veya yaylar üzerinde yer alan bu odalara belirli bir hızda titreşim verilerek oda içerisindeki malzeme ve bilyalar hareket ettirilmektedir. Hareket eden bilyaların cevherleri ezmesi ve sıkıştırması sonucunda taneler ufalanmaktadır. Bilya şarj oranı hacimce %60-70 oranındadır. Bilyaların boyutu ise 10-15 mm arasında değişmektedir. Öğütücü ortam olarak çubuklarda kullanılabilir.

En büyük dezavantajı kapasitesinde yaşanan sorunlardır. Öyle ki; kapasitesi 5 ton/saat’in üzerine çıkması durumunda öğütmede sorunlar yaşanmakta, ince öğütme verimini kaybetmektedir. Ayrıca, mekanik aksamların sık sık arızalanması nedeniyle bakım-onarım maliyeti de oldukça yüksektir (Smith, 1974).

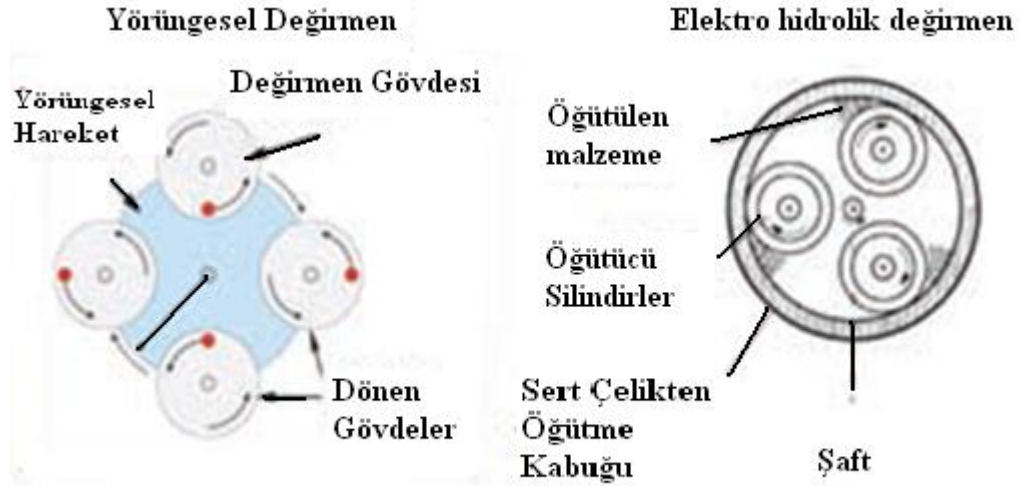
Titreşimli değirmenler ile 10 mikron boyutuna kadar öğütme yapmak mümkündür. En önemli avantajı ince öğütmede enerji verimliliğinin yüksek, ilk yatırım maliyetinin düşük olmasıdır. Genellikle linyit, taşkömürü, kireçtaşı, bentonit, jibs, boksit, bakır, demir, ferrosilikon ve alüminyum oksitlerin ince öğütmesi için kullanılmaktadır (Yıldız, 2007; Wills, 1997; Aubema, 1997).



Şekil 2.13 Titreşimli değirmen ve kesit görüntüsü (Yıldız, 2007)

*2.3.3.1.9 Yörüngesel (Planeter) Değirmenler*. Mikron ve mikronaltı boyutlarda öğütme yapmak için geliştirilmiş olan bir çeşit bilyalı değirmen tipidir. Planeter ismi, değirmen gövdesinin güneş etrafındaki gezegenlerin hareketi gibi dönmesinden gelmektedir. Bir yörüngesel değirmende, bir birine ters yönde olan iki hareket vardır. Birincisinde, yörüngesel değirmenin gövdeleri, merkezi bir eksen etrafında tıpkı gezegenlerin güneş etrafındaki dönüşü gibi döner. Bu hareketi sayesinde merkez eksenini boyunca sanrifuj alanı oluşur. İkinci harekette ise değirmen gövdeleri kendi eksenleri etrafında dönmektedir (Şekil 2.14). Dolayısıyla yörüngesel değirmen, yüksek dereceli bir yerçekimi alanında çalışmaktadır.

Ayrıca, yüksek santrifüj alanının da etkisiyle değirmen içerisinde çok yüksek enerji açığa çıkmaktadır. Bu yüzden, yörüngesel bir değirmen ile klasik bilyalı değirmenlere göre daha kısa sürede çok ince boyutlu malzeme elde etmek mümkündür. Ancak, karıştırılmalı değirmenlere göre öğütme maliyeti daha yüksek olup, mekanik aksamalarında sık sık problem yaşanmaktadır (Ding ve diğer, 1997; Abd El-Rahman ve diğer, 2001; Sverak, 2007). Şekil 2.14’de kısmen yörüngesel değirmenin çalışma prensibi ile çalışan elektro hidrolik değirmen gösterilmiştir. Bu değirmen tipinde, öğütücü silindirlere bir mil etrafında hareket etmekte ve öğütme kabuğu arasındaki malzemeyi ezerek ufalamaktadırlar.



Şekil 2.14 Yörüngesel değirmen ve elektro hidrolik değirmen ( Abd El-Rahman , 2001)

**2.3.3.1.10 Sarkaç Değirmenler.** En bilinen sarkaç değirmen tipi, yüksek yoğunluklu, yarı küresel öğütme odalı Hikom değirmenidir. Öğütme odası askıda tutulmakta ve kendi eksenini etrafında ivmeli bir hareketle 600-800 d/dk.'lık bir hızla döndürülmektedir.

İçerisinde bulunan bilyalar yardımıyla taneler ufalanmakta ve öğütme odası üzerinde bulunan deliklerden öğütülmüş ürün dışarı çıkmaktadır. Daha sonra bu ürün separatörden geçirilmekte ve ince kısmından ayrılmaktadır. Bu değirmen tipinde kimberlit gibi çok sert malzeme öğütülebileceği gibi, kireç ve talk gibi çok yumuşak malzemeler de etkili bir şekilde öğütülebilmektedir.

Diğer değirmen tipleri ile karşılaştırıldığında %31 ile %70 arasında bir enerji tasarrufu sağladığı çeşitli çalışmalarda iddia edilmektedir (Hoyer ve diğer , 1994; Hoyer ve diğer, 1997; Braun ve diğer , 2002).

**2.3.3.1.11 Halkalı(Bilezikli) Değirmenler.** Genellikle laboratuvar ölçeğinde kullanılan bu tip değirmenlerde, iç içe geçmiş halkalar bulunmaktadır (Şekil 2.15). Bu halkalar arasında yer alan malzeme, halkaların şaseler üzerindeki ekzantrik hareketi ile ezilmekte ve kısa sürede ufalanarak çok ince boyuta getirilebilmektedir.

Nara Makine tarafından geliştirilen bir diğcr gelişmiş halkalı değirmen tipinde ise (Micros Mic-O), çok sayıda halka bir silindir oluşturacak şekilde üst üste yerleştirilmekte ve kendi içerisinde hareketli bir silindir oluşturmaktadır. Çok sayıdaki halka ile oluşturulan bu silindirler birbirleri ile sürtünerek aradaki malzemeyi öğütmeğdir.



Şekil 2.15 Klasik halkalı değirmen ve silindirli Micros Mic-O değirmeni (Hacıfazlıoğlu , 2009)

*2.3.3.1.12 Çivili Değirmenler .* Çivili değirmenler, maksimum besleme boyutu 30-40 mm olan, kuru veya az nemli malzemenin 100 mikron'a kadar yüksek kapasiteyle öğütülmesinde kullanılır. Genellikle kimyevi ve gıda maddelerinin öğütülmesinde tercih edilmektedir. Öğütme, yüksek hızda dönen çivili gövdenin tanelere uyguladığı kesme kuvvetleri ile sağlanır (Şekil 2.16). Saatlik kapasiteleri 5 tona kadar çıkabilmektedir. Yalnızca çivilerin bulunduğu rotorun hareket ettirilmesi ile önemli ölçüde enerji tasarrufu sağladığı belirtilmektedir.



Şekil 2.16 Çeşitli çivili değirmen tasarımları (Değirmen tasarımları, 2012)

Yukarıdaki bahsedilen değirmenlerin dışında sanayide ve laboratuvar ölçeğinde kullanılan diğer değirmen tipleri; Kafes değirmenler, Kesici Kanatlı değirmenler; Atoks Düşey Değirmeni, Raymond, Polysius, Alpine ve Szego değirmenleridir (Yutkin, 1955; Hohmann, 1977; Jimbo ve diğer, 1980; Yıldız, 2007; Yüce, 2008).

## 2.4 Öğütme Parametreleri

Öğütmenin kinetiğini, hazırlanan tozların mikroyapılarının yanısıra, pek çok parametre tayin eder. Bunların başlıcaları, bilya-öğütümünün zemini, öğütme süresi, yük oranı (bilya ve toz ağırlıkları oranı), bilyanın büyüklüğü ve doğası, dönme hızı veya titreşim frekansı ve büyüklüğü, haznenin doldurulma oranı (haznenin toplam hacminin bilya ve toz hacmine oranı), ortamın atmosferi...v.b.olarak sayabiliriz.

### 2.4.1 Öğütme Kabı

Öğütme kabının seçimi çok önemlidir, çünkü öğütme esnasında bilyeler öğütme kabının çeperlerine vurduğundan, bu iç duvarlardan kopmalar olabilir, kopmalarda örnek içerisinde safsızlığa neden olabilir.

Bu nedenle genel olarak öğütmelelerde daha sert malzemelerden yapılmış öğütme kapları kullanılır. Fakat bazen de bir sıvı yardımıyla öğütme yapılır. Bu da çelik gibi malzemelerde oksitlenmeye neden olabilir. Böyle durumlarda da plastik gibi malzemelerden yapılmış kaplar kullanılabilir. Bu yanısıra öğütme kabının içerisindeki atmosferde önemli ise bu durumda da kapalı vidalı ve contalı veya önemli değilse normal bir şekilde kapanan öğütme kapları kullanılmalıdır. Genel olarak öğütme kabı öğütülecek tozun sertlik derecesine ve öğütme enerjisine göre seçilir. (Austin ve diğer , 1984).

#### **2.4.2 Kritik Hız**

Bilyanın veya çubuğun ve değirmen içindeki malzemenin merkezkaç kuvvetin etkisi ile değirmen iç yüzeyine yapışık olarak hareket etmeye başladığı değirmen hızına kritik hız denmektedir. Değirmenler kritik hızın altında çalışmalıdır. Genelde kritik hızın %65-80 arası hızda çalıştırılırlar.

#### **2.4.3 Öğütme Zamanı**

Öğütme zamanı en önemli parametredir, çünkü bu sistemlerde öğütme zamanı arttıkça öğütme süreci de devam etmiş olur ve bu şekilde parçacık büyüklükleri de git gide bir limite kadar azalır. Fakat her zaman en düşük parçacık büyüklüğü istenmez. Hatta bazen fazla öğütmeden dolayı kristal fazdan amorf faza geçiş olur, bu da genelde istenmeyen birşeydir. Bunların dışında fazla öğütme de örnek içerisinde safsızlıkların yada istenmeyen fazların oluşmasına neden olabilir. Ayrıca öğütme zamanları boyunca öğütme kabı içerisindeki amorflaşan bir örnekte yeniden kristalleşme gözlenebilir. Bu dururumda bu aradaki amorflaşmayı gözden kaçırmamak gerekir. Bu nedenlerden dolayı eldeki örneğe göre en uygun öğütme zamanının bulunup buna göre öğütmenin yapılması gerekir.

#### **2.4.4 Şarj Oranı**

Öğütme kabının içerisinde fazla boşluk olması bilyaların örneklerle etkileşmemesine, fazla dolu olması ise bilyaların hareket edemeyip örneğe gerekli çarpma enerjisinin verilememesine neden olabilir, bu yüzden öğütme kabının içerisindeki boşluk iyi ayarlanmalıdır.

#### **2.4.5 Bilyaların Yapısı ve Doğal Halinin Etkisi**

Çok açıktır ki, büyük bilyalar, daha çok plastik deformasyonu ve toz üzerindeki zorlanmaları arttıracaktır. Eğer diğer tüm koşullar uygun ise, öğütme bilyaları ne kadar büyük ise, parçacıklar o kadar küçük olacaktır.

Genelde kullanılan bilya paslanmaz çeliktir. En önemli problem (öğütmede) öğütme materyalinin erezyonu sonucu meydana gelen kirlenmedir. Bu kirlenme direkt olarak bilya ile örneğin sertlik oranına bağlıdır.

#### **2.4.6 Haznenin Dönme Hızının Etkisi**

Öğütme süresince toz parçacıklarının plastik deformasyonunda uygulanan şoklar ısı oluşumuna neden olmaktadır. Bu ısı hazne içerisinde yayılmaktadır ve dönmenin hızına bağlı çarpışmalar sonucu bölgesel sıcaklığı arttırmaktadır .



## BÖLÜM ÜÇ

### MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Malzeme

Deneysel çalışmalarda Eti Maden İşletmelerinden alınan Boraks pentahidrat Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi laboratuvarlarında çalışılmıştır. Boraks Pentahidrat doğal sodyum borat rafine şeklidir. Boraks pentahidrat 5 mol su içerir. Kimyasal formülü  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  olan boraks pentahidrat beyaz, kokusuz granül halindedir. Borik oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), sodyum oksit ve sudan oluşan, mükemmel tamponlama ve akış özellikleri olan beyaz kristal bir hafif alkali tuzdur. Eti Maden İşletmelerinde ticari olarak temin edilebilen boraks pentahidrat torba Şekil 3.1'de ve fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de , parçacık büyüklüğü dağılımı Tablo 2.3'de gösterilmektedir. Deneysel çalışmalarda boraks pentahidrat ile karşılaştırmak için Omya Madencilik firmasına ait kalsit ve talk numunesinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 2.4 ve Tablo 2.5' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Eti maden işletmeleri boraks pentahidrat torbaları (Eti Maden, 2013)

### 3.1.1 Malzemenin özellikleri

Deneylerde kullanılan boraks pentahidrat numunesinin kimyasal, fiziksel özellikleri ve tane-boyut analizleri Tablo 2.1, Tablo 2.2 ve Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Deneylerde kullanılan boraks pentahidrat numunesinin özellikleri

Fiziksel durum	Beyaz Kristal
Erime noktası	200 C °
Kaynama noktası	1575 C°
Özgül yerçekimi	1,81
Moleküler ağırlığı	291,35 g
Suda çözünürlüğü	35- 40 g/L at 20C°
pH	9,3 ( %3 solution)

Tablo 2.2 Boraks pentahidrat numunesinin kimyasal özellikleri(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O)

Bileşen	İçerik
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,76 % (min.)
Safiyet	99,90 % (min.)
Na <sub>2</sub> O	21,25 % (min.)
SO <sub>4</sub>	135 ppm (max.)
Cl	70 ppm (max.)
Fe	5 ppm (max.)

Tablo 2.3 Boraks pentahidrat numunesinin tane boyut dağılımı

Size (mm)	İçerik
+ 1,000	6 % (max.)
- 1,000 +0,063	90 % (min.)
-0,063	4 % (max.)

Tablo 2.4 Kalsit numunesinin kimyasal analiz sonuçları

<b>OKSİTLER</b>	<b>%</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,13
<b>MgO</b>	0,41
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01
<b>CaO</b>	55,43
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<0,01
<b>K.K<sup>2</sup></b>	44,01
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	98,98
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	0,87
<b>HCl'de Çözünmeyen</b>	0,13

Tablo 2.5 Talk numunesinin kimyasal analiz sonuçları

<b>OKSİTLER</b>	<b>%</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,23
<b>MgO</b>	30,90
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,42
<b>CaO</b>	0,83
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,09
<b>K.K<sup>2</sup></b>	6,49
<b>A.Ç</b>	89,94

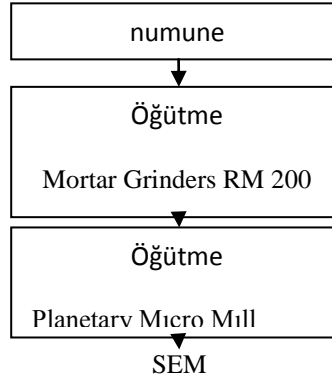
### 3.2 Deneysel Çalışmalar

Deneylerde üç farklı malzeme kullanılmıştır. Öncelikle boraks pentahidrat numunesi kuru ve yaş öğütülmüştür. Daha sonraki aşamada kalsit ve talk numuneleri aynı öğütme koşullarında öğütülerek karşılaştırılmıştır.

Deneylerde iki aşamada öğütme gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada malzemeler ara öğütücüde öğütülüp tane boyutu Horiba Partica LA-950V2 Boyut Analizörü kullanılarak belirlenmiştir. İkinci aşamada ise ara öğütücüde öğütülen malzeme nano öğütücüye beslenmiştir. Deneysel çalışma akım şeması Şekil 3.2 'de gösterilmektedir.

Nano öğütücüde çalışmalara ilk önce kritik hızı ve besleme miktarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Sonraki aşamada ise belirlenen parametrelere göre numuneler öğütülüp zamana bağlı olarak tane boyutunun nasıl değiştiği SEM görüntüleri ve nanosizer ile belirlenmeye çalışılmıştır.

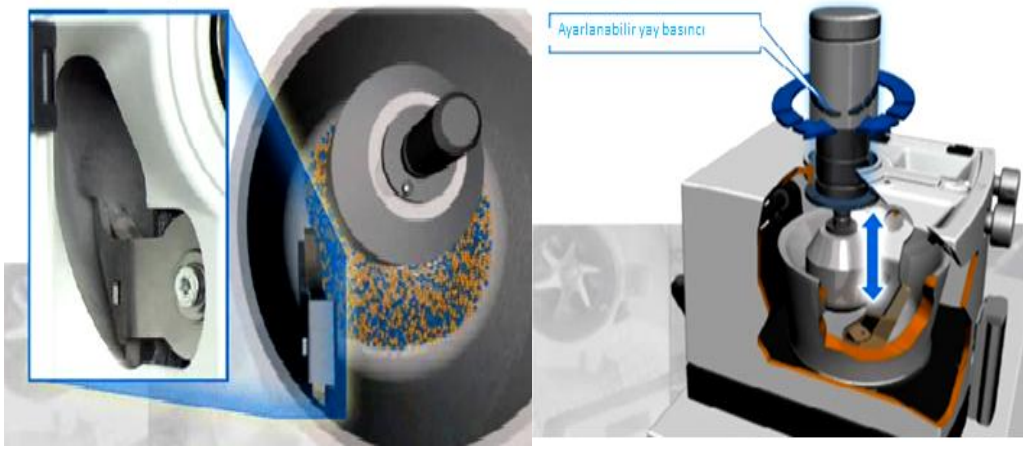
Nano öğütücüde 10mm'lik bilyalar kullanılmıştır. SEM 'den alınan sonuçlara göre Kritik hızı 700 dev/dak. dönme hızı (Şekil3.12) ve besleme miktarı 18 gr (Şekil3.19) olarak belirlenmiştir. Numunenin hem kuru hem de yaş öğütme çalışmaları yapılmıştır. Yaş öğütme için 10 ml etil alkol kullanılmıştır. %65 katı-sıvı oranında çalışılmıştır. Boraks pentahidratın soğuk suda çözünürlüğü azdır. Ancak öğütme esnasında ısınma olacağı için ve çözünceği için etil alkol kullanılmıştır. Öğütülmüş numunenin SEM görüntüleri alınarak tane boyutu tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 Deneysel çalışma akım şeması

### **3.2.1 Boraks Pentahidrat Numunesinin Ara Öğütücüde (Mortar grinders RM 200) Yapılan Deneysel Çalışmaları**

Cihazın çalışma prensibi: Ara Öğütücü, basınç ve sürtünme yolu ile, sıyırıcı parça ve havan arasına verilen malzemeyi öğütür. Sıyırıcı parçanın görevi, havan ve tokmak arasındaki alana malzeme beslemektir. Tüm numuneler sürekli olarak öğütme işlemine tabi tutulur ve aynı zamanda yoğun bir şekilde karışım sağlar. Tokmak, dönen harç ile temas eder ve örneğin otomatik olarak dönmesine neden olur. Öğütme, kendi ekseninde hareket eden ayarlanabilir yay basıncı ile birlikte tokmak ağırlığı sonucu elde edilir. Cihazın çalışma prensibi Şekil 3.3' de gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Mortar grinders RM 200 (Ara öğütücü)'nün çalışma prensipi

Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM) laboratuvarlarında bulunan ara öğütücü cihazda kuru öğütme yapılarak -200 $\mu$  boyuta inilmiştir. Ara öğütücünün kullanılmadığında nano öğütücüden çıkan malzeme boyutu iri olduğu için ve amaç nano boyuta indirgemek olduğu için ara öğütücü kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan ara öğütücü cihazı Şekil 3.4 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Mortar grinders RM 200 (Ara öğütücü)

Çalışmalarda ağız açıklığı parametresi olarak <1mm alınıp farklı gramlarda numune çalışılmıştır. Deney çalışmaları Tablo 2.6 'da gösterilmektedir.

Tablo 2.6 Mortar grinders RM 200 öğütücüde yapılan deneyler

BESLEME MİKTARI(gr)	Ağız açıklığı<1mm	Süre(dk)
10gr	<1mm	4 dk
		12 dk
		20 dk
		36 dk
		44 dk
		52 dk
		60 dk
20gr	<1mm	4 dk
		12 dk
		20 dk
		36 dk
		44 dk
		52 dk
		60 dk
40gr	<1mm	4 dk
		12 dk
		20 dk
		36 dk
		44 dk
		52 dk
		60 dk
60 gr	<1mm	4 dk
		12 dk
		20 dk
		36 dk
		44 dk
		52 dk
		60 dk
80gr	<1mm	4 dk
		12 dk
		20 dk
		36 dk
		44 dk
		52 dk
		60 dk

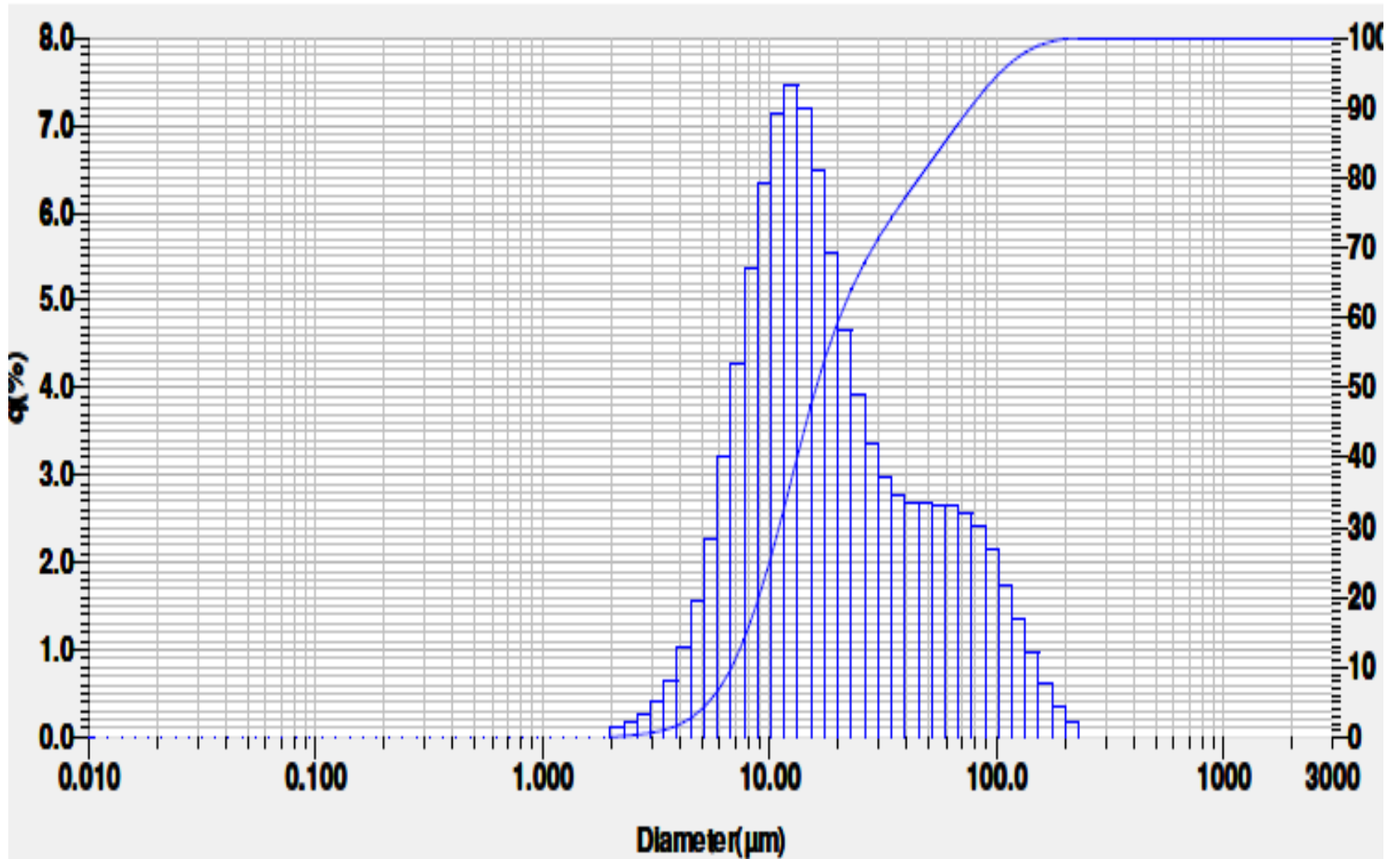
Tane boyut analizi için Dokuz Eylül Üniversitesi Kimyasal ve Çevresel Madencilik laboratuvarlarında bulunan süspansiyon, emülsiyon veya kuru tozların partikül boyut dağılımını ölçmek için Horiba Partica LA-950V2 Partikül Boyut Analizörü kullanılmıştır. Tane boyutu ölçüm cihazı Şekil 3.5 'de gösterilmektedir. Ölçüm aralığı süspansiyon içinde 10 nm ile 3 mm, kuru toz örneklerde 100 nm ile 3 mm arasındadır. Ölçüm aralığına uygun boyutta, kuru bazda 10-30 gr numune kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Horiba Partica LA-950V2 Partikül Boyut Analizörü

Numunenin kuru bazda tane boyut analizi yapılmış ve Tablo2.7 'de belirtildiği gibi numunenin %80 'i -  $200\mu$  altı tane boyutuna inilmiştir. Düşey eksen % olarak miktarı yatay eksen ise  $\mu$  olarak tane boyutunu göstermektedir (Şekil 3.6). Optimum en iyi boyut  $200\mu$  olduğu görülmüştür ve bu tane iriliği için nano öğütücü de çalışılmaya başlanmıştır.

Sample Name	: Borax Pentahydrate	Median Size	: 16.02876( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 201307111627796	Mean Size	: 29.86966( $\mu\text{m}$ )
Data Name	: 201307111627796	Std.Dev.	: 33.0481( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(R)	: 98.1(%)	Geo.Mean Size	: 19.1473( $\mu\text{m}$ )
Air	: 0.2 MPa	Geo.Std.Dev.	: 2.4722( $\mu\text{m}$ )
Feeder	: Auto	Mode Size	: 12.3824( $\mu\text{m}$ )
Form of Distribution	: Manual	Span	: OFF
Iteration Number	: 15	Diameter on Cumulative %	: (2)10.00 (%) - 6.7943( $\mu\text{m}$ )
Distribution Base	: Volume		: (3)20.00 (%) - 8.9521( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (R)	: Borax Penta[Borax Penta( 1.480 - 0.000i)]		: (4)30.00 (%) - 10.9772( $\mu\text{m}$ )
Material	: Borax Penta		: (5)40.00 (%) - 13.1995( $\mu\text{m}$ )
			: (6)60.00 (%) - 20.2585( $\mu\text{m}$ )
			: (7)70.00 (%) - 28.3786( $\mu\text{m}$ )
			: (8)80.00 (%) - 45.5626( $\mu\text{m}$ )
			: (9)90.00 (%) - 76.3514( $\mu\text{m}$ )



Şekil 3.6 20 gr,60dk <1mm açıklıkta malzeme için tane boyut dağılımı



Tablo 2.7 20 gr,60dk &lt;1mm açıklıkta malzeme için tane boyut dağılımı

No	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	Under size(%)	No	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	Under size(%)	No	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	Under size(%)	No	Diameter( $\mu\text{m}$ )	q(%)	Under size(%)
1	0,011	0,000	0,000	26	0,339	0,000	0,000	51	10,097	6,320	25,604	76	300,518	0,000	100,000
2	0,013	0,000	0,000	27	0,389	0,000	0,000	52	11,566	7,139	32,743	77	344,205	0,000	100,000
3	0,015	0,000	0,000	28	0,445	0,000	0,000	53	13,245	7,451	40,194	78	394,244	0,000	100,000
4	0,017	0,000	0,000	29	0,510	0,000	0,000	54	15,172	7,187	47,381	79	451,556	0,000	100,000
5	0,020	0,000	0,000	30	0,584	0,000	0,000	55	17,377	6,471	53,851	80	517,200	0,000	100,000
6	0,022	0,000	0,000	31	0,669	0,000	0,000	56	19,904	5,544	59,396	81	592,387	0,000	100,000
7	0,025	0,000	0,000	32	0,766	0,000	0,000	57	22,797	4,642	64,037	82	678,504	0,000	100,000
8	0,029	0,000	0,000	33	0,877	0,000	0,000	58	26,111	3,902	67,939	83	777,141	0,000	100,000
9	0,034	0,000	0,000	34	1,005	0,000	0,000	59	29,907	3,359	71,298	84	890,116	0,000	100,000
10	0,039	0,000	0,000	35	1,151	0,000	0,000	60	34,255	2,965	74,293	85	1019,515	0,000	100,000
11	0,044	0,000	0,000	36	1,318	0,000	0,000	61	39,234	2,760	77,043	86	1167,725	0,000	100,000
12	0,051	0,000	0,000	37	1,510	0,000	0,000	62	44,938	2,686	79,729	87	1337,481	0,000	100,000
13	0,058	0,000	0,000	38	1,318	0,000	0,000	63	51,471	2,665	82,394	88	1531,914	0,000	100,000
14	0,067	0,000	0,000	39	1,510	0,000	0,000	64	58,953	2,662	85,055	89	1754,613	0,000	100,000
15	0,076	0,000	0,000	40	1,729	0,111	0,111	65	67,523	2,636	87,691	90	2009,687	0,000	100,000
16	0,087	0,000	0,000	41	1,981	0,170	0,281	66	77,339	2,550	90,242	91	2301,941	0,000	100,000
17	0,100	0,000	0,000	42	2,269	0,264	0,545	67	88,583	2,436	92,647	92	2635,467	0,000	100,000
18	0,115	0,000	0,000	43	2,599	0,413	0,958	68	101,46	2,155	94,902	93	3000,000	0,000	100,000
19	0,131	0,000	0,000	44	2,976	0,550	1,608	69	116,21	1,745	96,547				
20	0,150	0,000	0,000	45	3,409	1,012	2,620	70	133,103	1,352	97,900				
21	0,172	0,000	0,000	46	3,905	1,544	4,154	71	152,453	0,966	98,855				
22	0,197	0,000	0,000	47	4,472	2,278	6,442	72	174,515	0,614	99,479				
23	0,226	0,000	0,000	48	5,122	3,211	9,655	73	200,000	0,346	99,689				
24	0,259	0,000	0,000	49	5,967	4,279	13,391	74	229,075	0,175	100,000				
25	0,296	0,000	0,000	50	8,816	5,353	19,284	75	262,376	0,000	100,000				

### ***3.2.2 Boraks Pentahidrat Numunesinin Nano Öğütücüde ( Planetary Micro Mill Pulverisette) Yapılan Deneysel Çalışmaları***

Cihazın özellikleri: Cihazda, katoluğunda belirtildiği üzere çeşitli malzemelerde çalışılmıştır. Sinterlenmiş korondum, Slikon nitrit, Zirkonyum oksit, Çelik, Tungsten karbit bunların bazılarıdır. Cihazın teknik özellikleri aşağıda verilmiştir.

Max.besleme miktarı:30 ml

Max.besleme tane iriliği:5mm

Kuru öğütme için  $d_{50} < 20\text{mm}$

Yaş öğütme için  $d_{50} < 0.1\text{mm}$

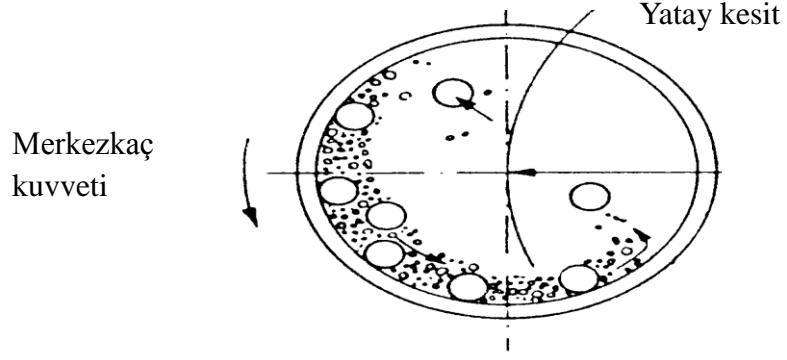
Kase iç çapı:4,8cm, Kase uzunluğu:4,2cm

Bilya çapı:10mm, Bilya yoğunluğu:5,2gr/cm<sup>3</sup>

Cihazın ses düzeyi :74 dB

Güç tüketimi :1100W

Cihazın temel prensibi ; Malzemenin taşlama kase içerisinde , bilyalar tarafından ezilmesi ve öğütülmesi esasına dayanmaktadır. Bilyalardan ve öğütülecek malzemedan oluşan kase, içerisinde hem kasenin kendi eksenleri etrafında dönmelerinden kaynaklanan merkezkaç kuvveti hem de destek diskin dönmelerinden oluşan merkezkaç kuvvetinin etkisi altındadır. Öğütme kaseleri ve destek diski zıt yönlerde dönmektedir ve zıt yönlerde merkezkaç kuvveti oluşmaktadır. Sonuç olarak bilyalar , kasenin içinde bir sürtünme etkisi ile malzemeyi ezmekte ve kasenin duvarlarına karşı çarparak darbe etkisi ile malzemeyi öğütmektedir. Nano öğütücünün çalışma prensibi Şekil 3.7 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Planetary micro mill pulverisette çalışma prensibi

Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM) laboratuvarlarında bulunan nano öğütücü cihazda kuru ve yaş öğütme çalışmaları yapılmıştır. Nano öğütücü Şekil 3.8 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 Planetary micro mill pulverisette (Nano öğütücü)

### 3.2.2.1 Şarj Oranın Hesaplanması

Öğütme çalışmalarında önemli parametrelerden birisi Şarj oranıdır. Şarj oranı genellikle değirmen hacminin %40-%45 'dir. Ancak bu değer kuru öğütme için artırılabilir. Şarj miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

Kase iç çapı:4,8cm, Kase uzunluğu:4,2cm

Bilya çapı:10mm, Bilya yoğunluğu:5,2gr/cm<sup>3</sup>

Değirmen hacmi= $\pi * r^2 * L = 3,14 * 2,4 * 2,4 * 4,2 = 75,96288 \text{cm}^3$

Şarj miktarı değirmen hacminin %40-%45 olduğuna göre  
 $75,96288 \text{cm}^3 * 0,45 = 34,18 \text{cm}^3$  bilyalar arası %40 'ı boşluk olduğuna göre;

$34,18 \text{cm}^3 * 0,60 = 20,5099 \text{cm}^3$

$d = m/v$  ,  $M = 5,2 \text{gr/cm}^3 * 20,5099 \text{cm}^3 = 106,65148 \text{gr}$

Bir adet bilyanın ağırlığı:7,8417gr ; Bilya sayısı= $106,65148 / 7,8417 = 13,6 \approx 14$  adet bilya konulmuştur.

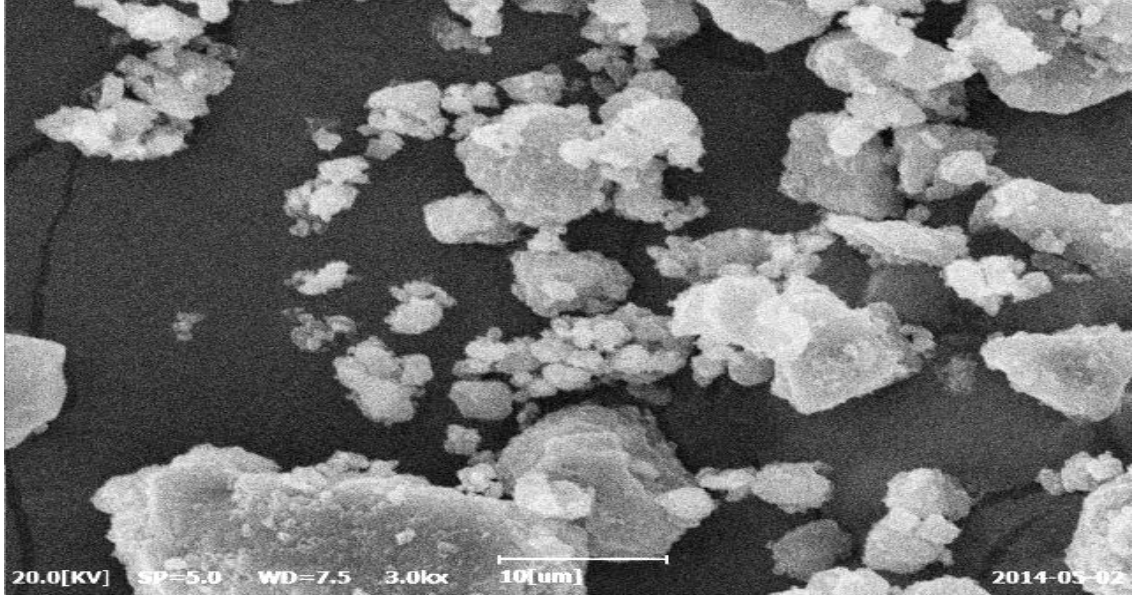
### 3.2.2.2 Kritik Hızın Belirlenmesi

Nano öğütücü max.1000 dev/dk hızda çalışmaktadır. Kritik hızı belirlemeye yönelik yapılan deneysel çalışmalar Tablo 2.8 'de verilmiştir. Kritik hızı bağı olarak yapılan deneylerin Sem görüntüleri Şekil 3.9-3.13 'de gösterilmektedir.

Tablo 2.8 Nano öğütücüde kritik hızı bağı yapılan deneyler

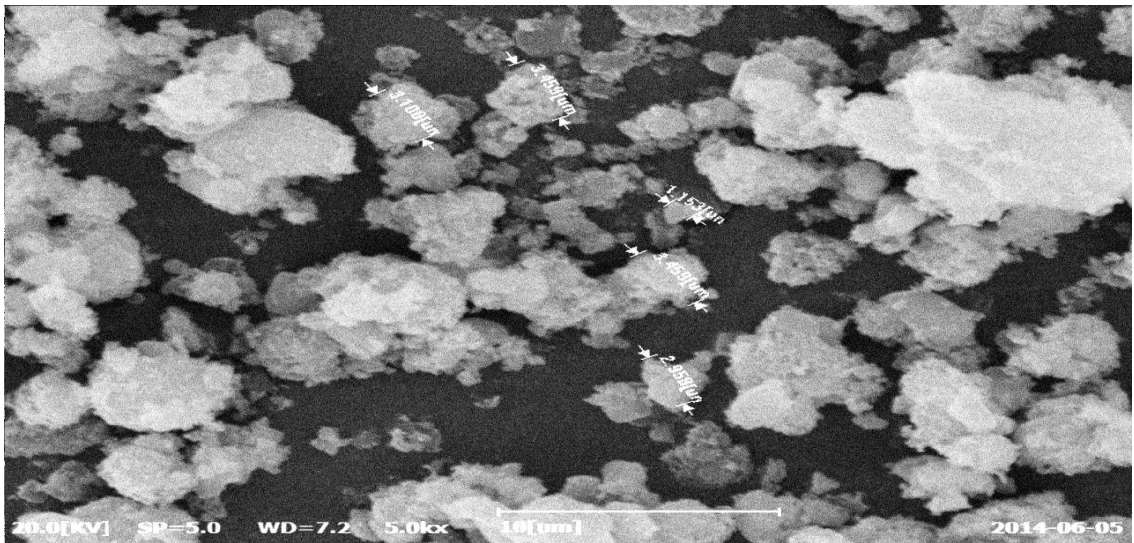
Hız(dev/dk)	Zaman(dk)
200	30
300	60
400	120
500	240
600	360
700	480
	720

Taneler ince boyuta indirilememiştir % 80'i 100  $\mu$  üzeridir. Bu kritik hızda istenilen sonuç elde edilememiştir. İnce taneler yumrumsu yapıda iken iri taneler düzensiz yapıdadır. Tanelerin aglomera olarak iri taneleri oluşturduğu Şekil 3.9'de görülmektedir.



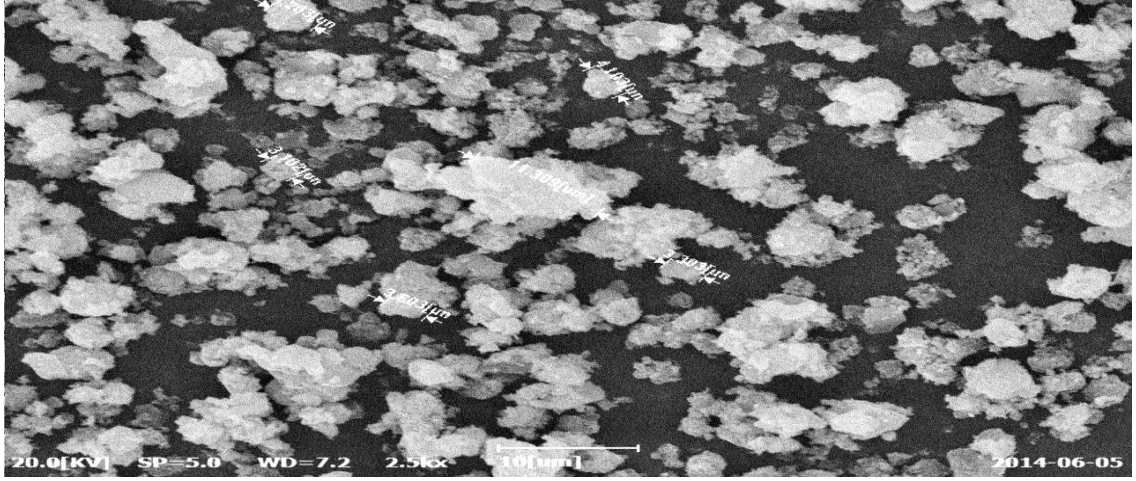
Şekil 3.9 400 dev/dak. hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Taneler süngerimsi ve aglomera şekilde görülmektedir. İnce taneler aglomera olarak iri taneleri oluşturmaktadır. İri taneler süngerimsi yapıda ince taneler ise düzensiz şekilde görülmektedir. En ince tane 1mikron boyuttadır. 500 dev/dak. hızda öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şekil 3.10' da gösterilmektedir.



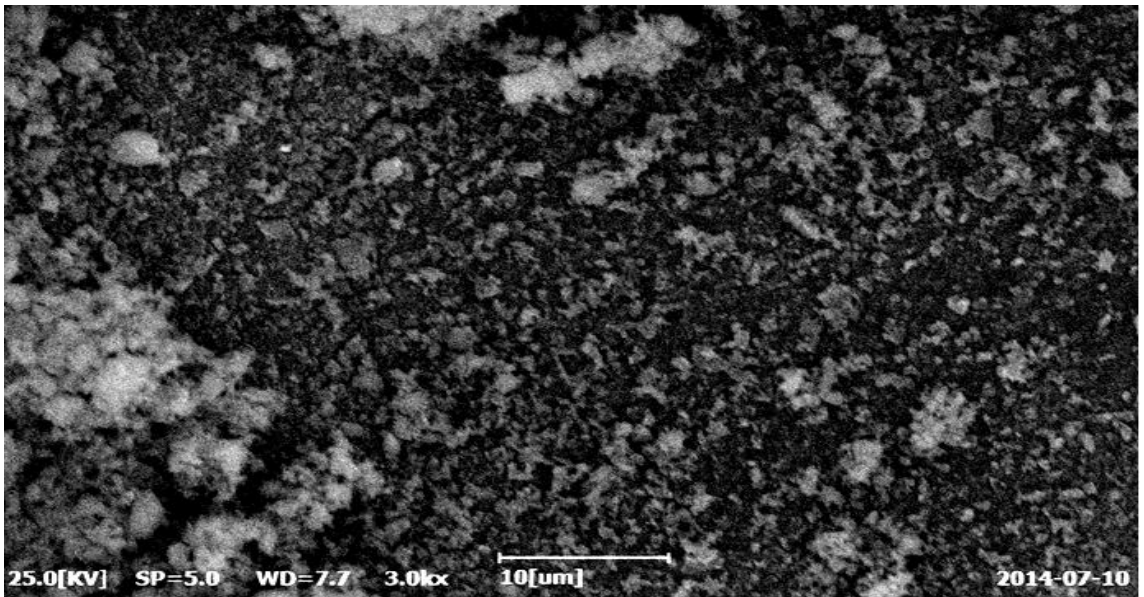
Şekil 3.10 500 dev/dak. hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Hem iri hem de ince taneler mevcuttur. İri taneler düzensiz yapıda ince taneler ise yumrumsu şekilde görülmektedir. En ince tane 3mikron boyuttadır. 600 dev/dak. hızda öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şekil 3.11' de gösterilmektedir.



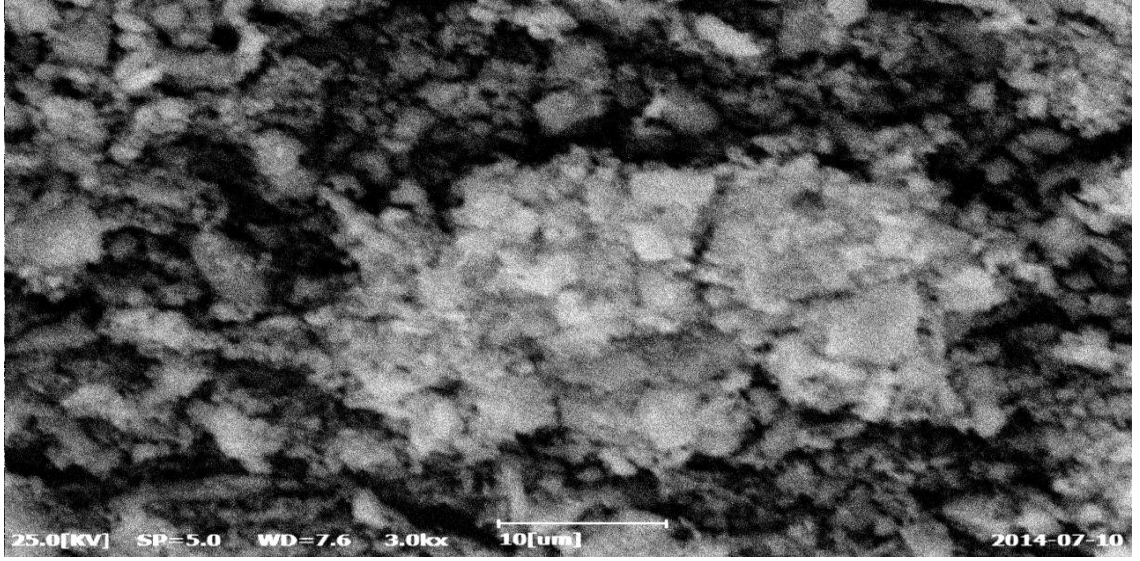
Şekil 3.11 600 dev/dak. hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Az miktarda iri tanelere rastlanılmaktadır.İri taneler düzensiz şekillidir. Bu kritik hızda daha ince boyuta ulaşılmıştır. En ince tane 436 nm boyuttadır. Numune nanosizer cihazı ile ölçülmüştür. Optimum kritik hız 700 dev/dak. olduğu görülmektedir. 700 dev/dak. hızda öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şekil 3.12' de gösterilmektedir.



Şekil 3.12 700 dev/dak. hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Taneler öğütme hızına bağlı olarak aglomera şeklinde görülmektedir. İri taneler nispeten sümgerimsi şekildedir. Beslenen numune boyutunda bile tanelere rastlanmaktadır. Bu kritik hızda tanelerin daha fazla aglomera olduğu ve bu yüzden tane boyutunun da arttığı görülmektedir. 800 dev/dak. hızda öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şekil 3.13' de gösterilmektedir.

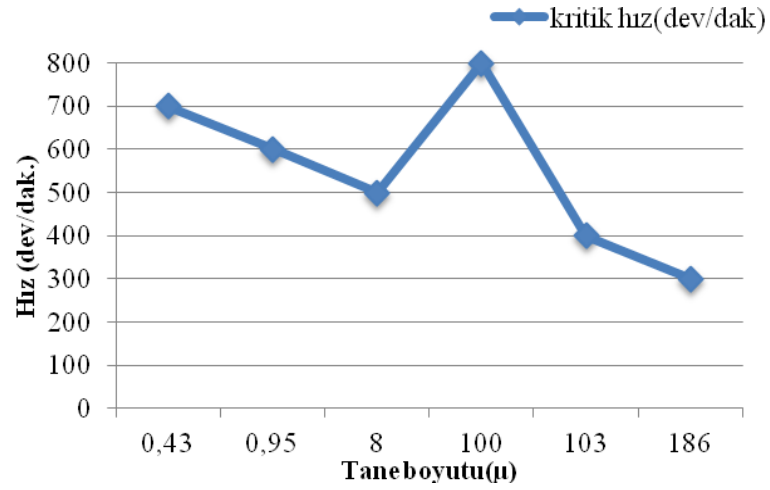


Şekil 3.13 800 dev/dak. hızda öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Tablo 2.9 Nanosizer ölçüm cihazından alınan tane boyut dağılımı

kritik hız(dev/dak)	tane boyutu( $\mu$ )
300	186
400	103
500	8
600	0,95
700	0,436
800	100

Optimum öğütme hızı olarak 700dev/dak. kritik hız belirlenmiştir. Bu hızda ortalama 436nm boyutta taneler elde edilmiştir. Kritik hıza bağlı tane boyutunun dağılımı Tablo 2.9 'da ve tane boyut değişim grafiği Şekil 3.14 'de gösterilmektedir. (Nanosizer ile ölçülen ortalama tane iriliğidir.) Ancak 100nm ve 10nm boyutunda tanelerde mevcuttur.



Şekil 3.14 Tane boyutunun kritik hıza bağlı değişimi

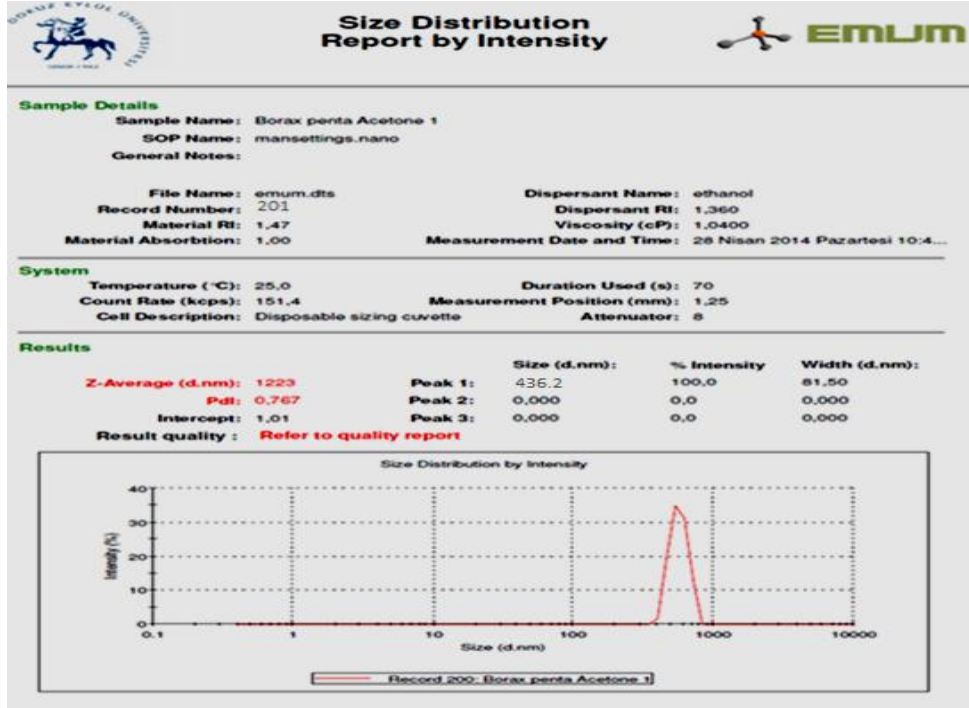
Deneylerde öğütülmüş numunenin tane-boyut analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM) laboratuvarlarında Nanosizer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Nanosizer cihazı üretilen nanopartiküllerin 0.5 nano ile 10 mikron aralığında boyutlarının belirlenmesi için kullanılmaktadır. Şekil 3.15 'de nanosizer ölçüm cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.15 Tane ölçüm cihazı nanosizer



Şekil 3.16'de gösterilen nanosizer diyagramında düşey eksen şiddeti yatay eksen ise nm olarak ortalama tane boyutunu vermektedir.



Şekil 3.16 Nanosizer cihazında ölçülen 700dev/dak. hızda öğütülmüş numunenin tane boyut diyagramı

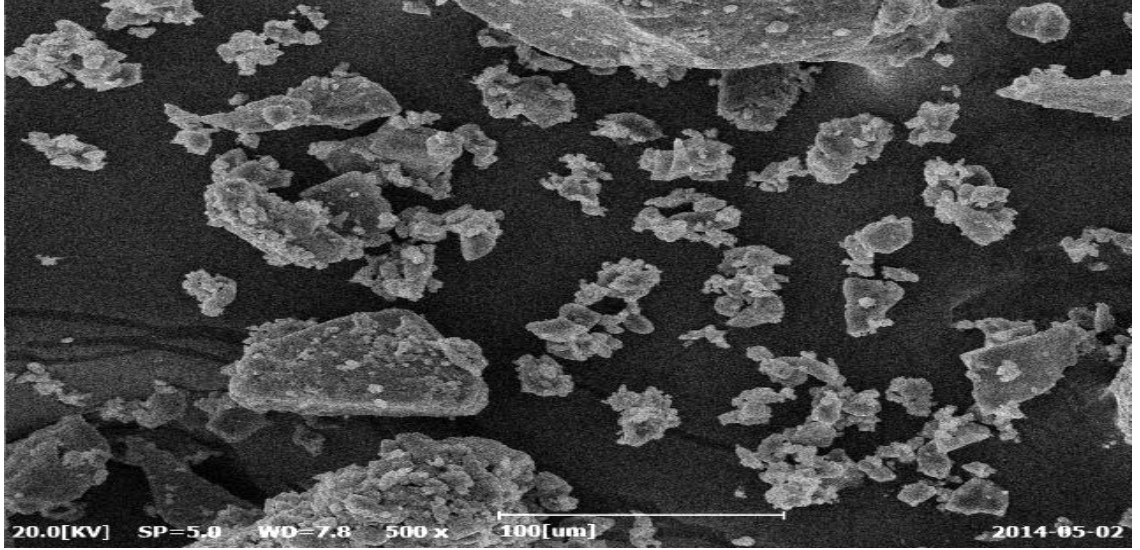
### 3.2.2.3 Besleme Malının Belirlenmesi

Nano öğütücüde farklı gramlarda öğütme gerçekleştirilerek optimum besleme miktarına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Nano öğütücüde miktara bağlı olarak yapılan deneysel çalışmalar Tablo 2.10 'da ve yapılan çalışmaların Sem görüntüleri Şekil 3.17-3.20 'de gösterilmektedir.

Tablo 2.10 Nano öğütücüde miktara bağlı yapılan çalışmalar

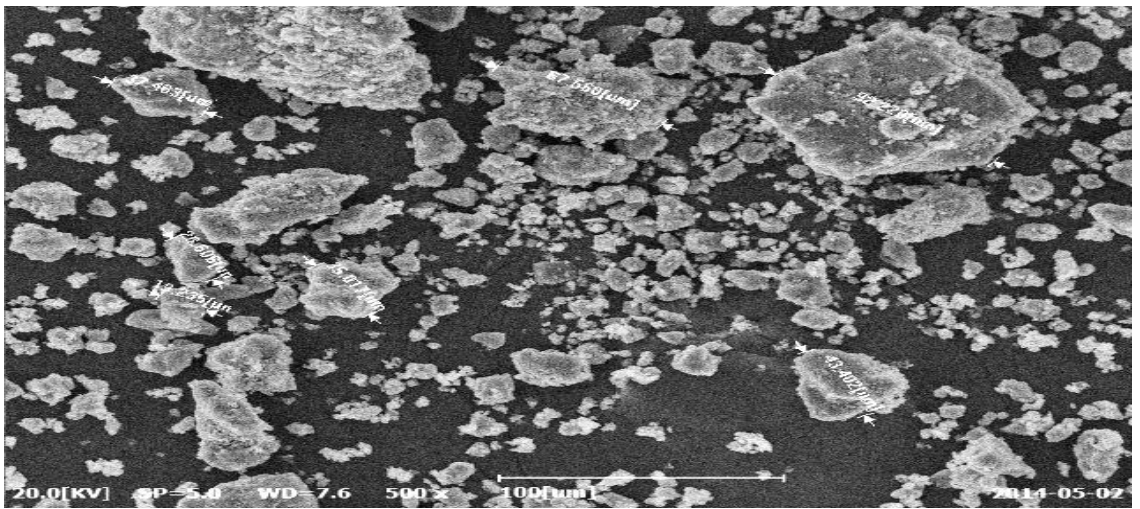
Miktar(gr)	Zaman(dk)
10,12,14,18,20,24	15
	30
	60
	120
	240
	360

Tanelerin aglomera olarak iri taneleri oluşturduğu görülmektedir. İnce taneler yaprakçık şekilde görülmektedir ve aglomera olmuş iri taneler yoğunluktadır. 10 gr öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şeki 3.17' de gösterilmektedir.



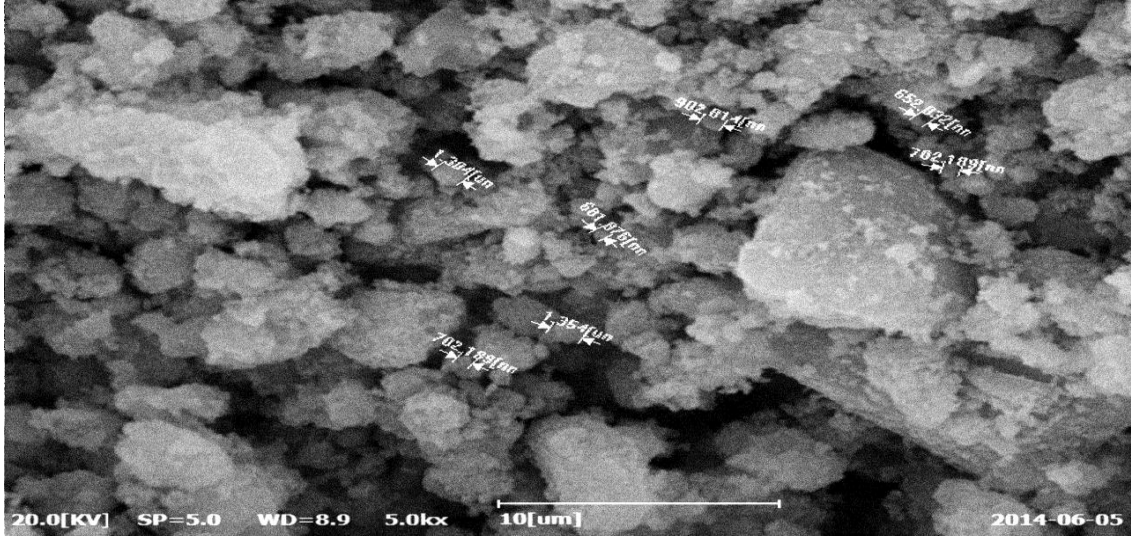
Şekil 3.17 10 gr. öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

12 gr numune homojen olarak öğütülmemiştir hem iri taneler hem de ince taneler mevcuttur. İnce taneler yumrumsu şekilde görülmektedir. En ince tane ortalama 968nm boyutundadır. İri taneler ise belirli bir şekle sahip değildir. 12 gr öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şeki 3.18' de gösterilmektedir.



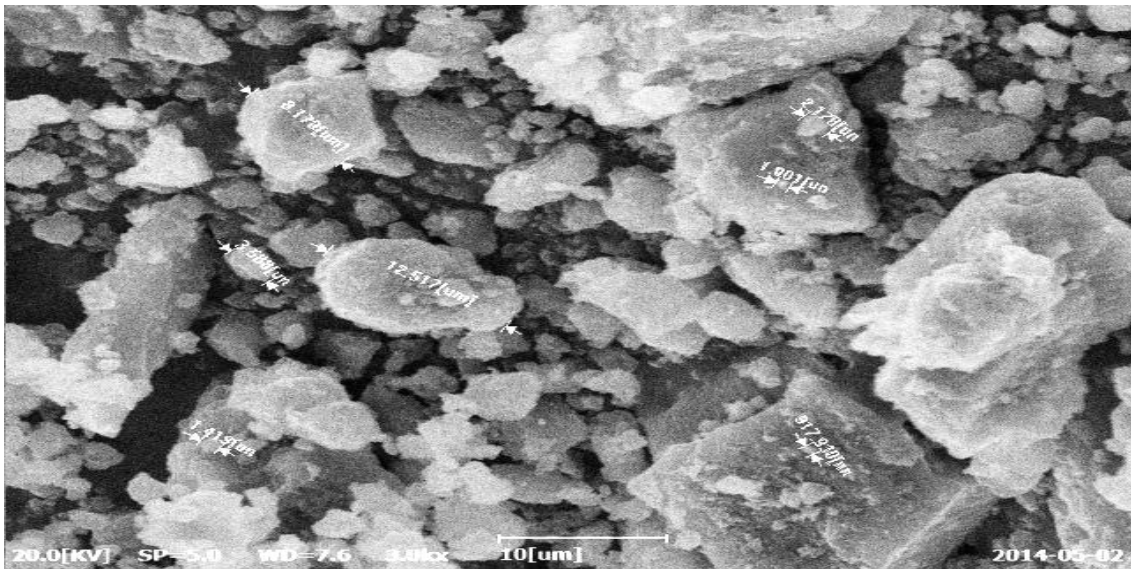
Şekil 3.18 12 gr. öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Taneler düzensiz yapıda görülmektedir. En ince tane 600nm boyutundadır. İnce taneler aglomera olarak iri taneleri oluşturmaktadır. Optimum öğütme miktarının 18 gr olduğu tespit edilmiştir. 18 gr öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şeki 3.19 'da gösterilmektedir.



Şekil 3.19 18 gr. öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

Öğütme veriminin oldukça düşük olduğu ve tam öğütmenin gerçekleştirilmediği görülmektedir. 300 µ üzerindeki tanelere bile rastlanılmaktadır. 20 gr öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şeki 3.20 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.20 20 gr. öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin Sem görüntüsü

### 3.2.3 Kalsit Numunesinin Ara öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları

Kalsit numunesi ilk aşamada Ara öğütücüde öğütülerek en ince boyuta inilmiştir. Ara öğütücüde yapılan deneysel çalışmalar Tablo 2.11 'de gösterilmiştir.

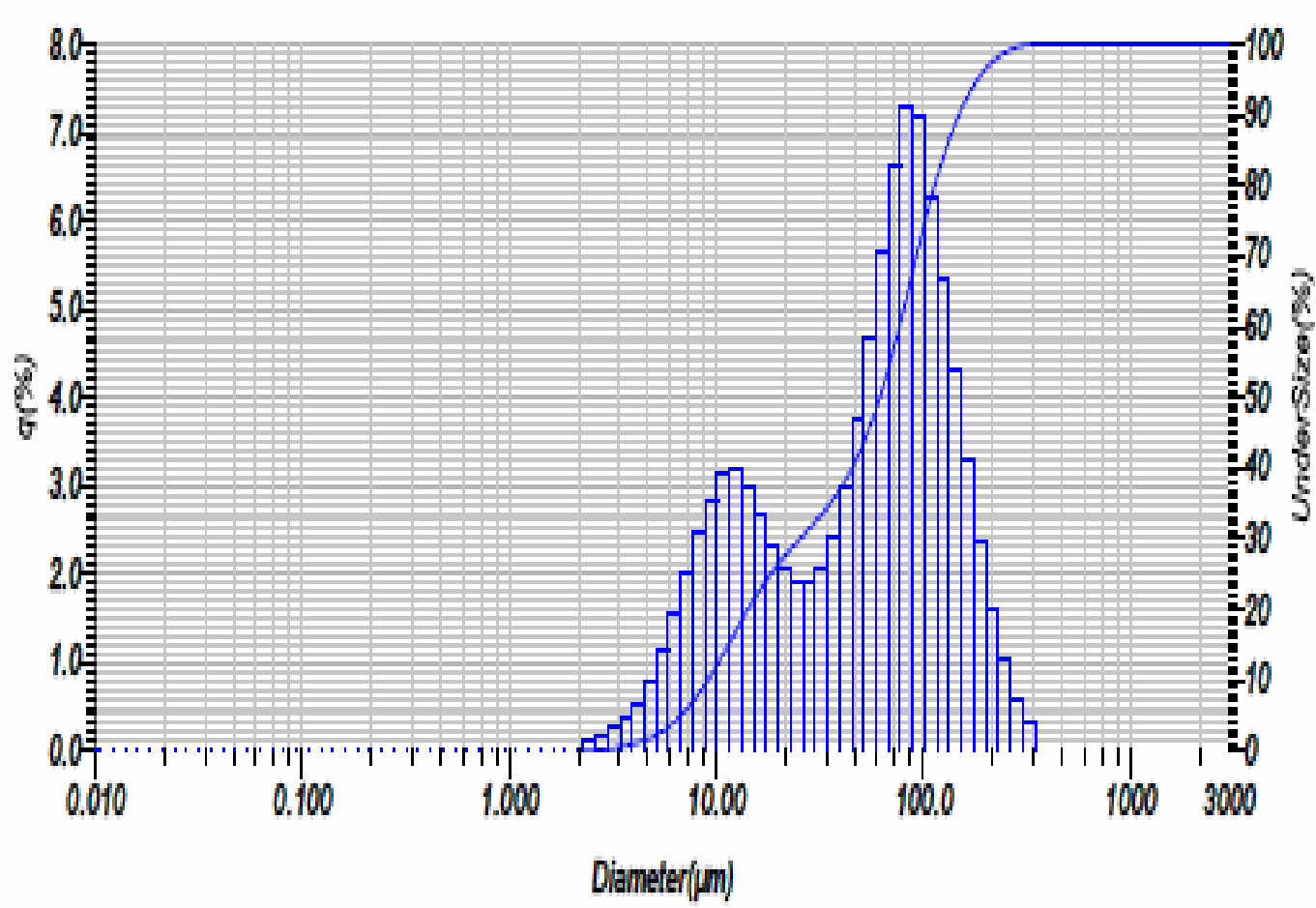
Tablo 2.11 Kalsit numunesinin Ara öğütücüde miktara bağlı yapılan çalışmaları

Miktar(gr)	Zaman(dk)
10,12,14,18,20,24	15
	30
	45
	60
	75
	90

12 gr kalsit numunesi 45 dk öğütülerek -200 $\mu$  boyuta inilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 3.21 'de gösterilmiştir. Düşey eksen % ağırlığı yatay eksen ise tane boyutunu göstermektedir.

# HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: Kalsit	Median Size	: 61.53761( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 201407121600132	Mean Size	: 70.57466( $\mu\text{m}$ )
Data Name	: Kalsit	Std.Dev.	: 58.3153( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(R)	: 91.3(%)	Geo.Mean Size	: 45.2611( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(B)	: 91.7(%)	Geo.Std.Dev.	: 2.8964( $\mu\text{m}$ )
Circulation Speed	: 5	Mode Size	: 83.2316( $\mu\text{m}$ )
Agitation Speed	: 5	Span	: 2.2648
Ultra Sonic	: 00:08 (4)	S.P.Area	: 2446.7( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )
Form of Distribution	: Manual	Diameter on Cumulative %	: (1)5.000 (%) - 6.7754( $\mu\text{m}$ )
Distribution Base	: Volume		: (2)10.00 (%) - 9.0983( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (R)	: Kalsit/Calcium carbonate ( 1.580 - 0.0000),Wate		: (3)20.00 (%) - 14.2147( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (B)	: Kalsit/Calcium carbonate ( 1.580 - 0.0000),Wate		: (4)30.00 (%) - 25.3858( $\mu\text{m}$ )
Material	: Kalsit		: (5)40.00 (%) - 45.3037( $\mu\text{m}$ )
Source	: Kiraz		: (6)60.00 (%) - 76.6028( $\mu\text{m}$ )
Lot Number	:		: (7)70.00 (%) - 92.4375( $\mu\text{m}$ )
Test or Assay. Number	: 1		: (8)80.00 (%) - 113.2099( $\mu\text{m}$ )
			: (9)90.00 (%) - 148.4688( $\mu\text{m}$ )
			: (10)95.00 (%) - 183.5336( $\mu\text{m}$ )



Şekil 3.21 12 gr, 45dk <1mm açıklıkta öğütülmüş kalsit numunesinin tane boyut dağılımı

### 3.2.4 Kalsit Numunesinin Nano öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları

Kalsit numunesi ara öğütücüde  $-200\mu$  boyuta indirildikten sonra ikinci aşamada nano öğütücüye beslenmiştir. 18 gr kalsit numunesi 700dev/dak. hızda öğütülmüştür. Nano öğütücüde yapılan çalışmalar Tablo 2.12' de gösterilmektedir.

Tablo 2.12 Kalsit numunesinin Nano öğütücüde yapılan deneysel çalışmaları

Hız(dev/dak.)	Zaman(dk)
700	15
	30
	45
	60
	75
	180
	300

### 3.2.5 Talk Numunesinin Ara öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları

Talk numunesi ara öğütücüde farklı gramlarda ve farklı zaman dilimlerinde öğütülerek nano öğütücüde çalışmak için en ince boyuta inilmeye çalışılmıştır. Ara öğütücüde yapılan deneysel çalışmalar Tablo 2.13 'de gösterilmektedir.

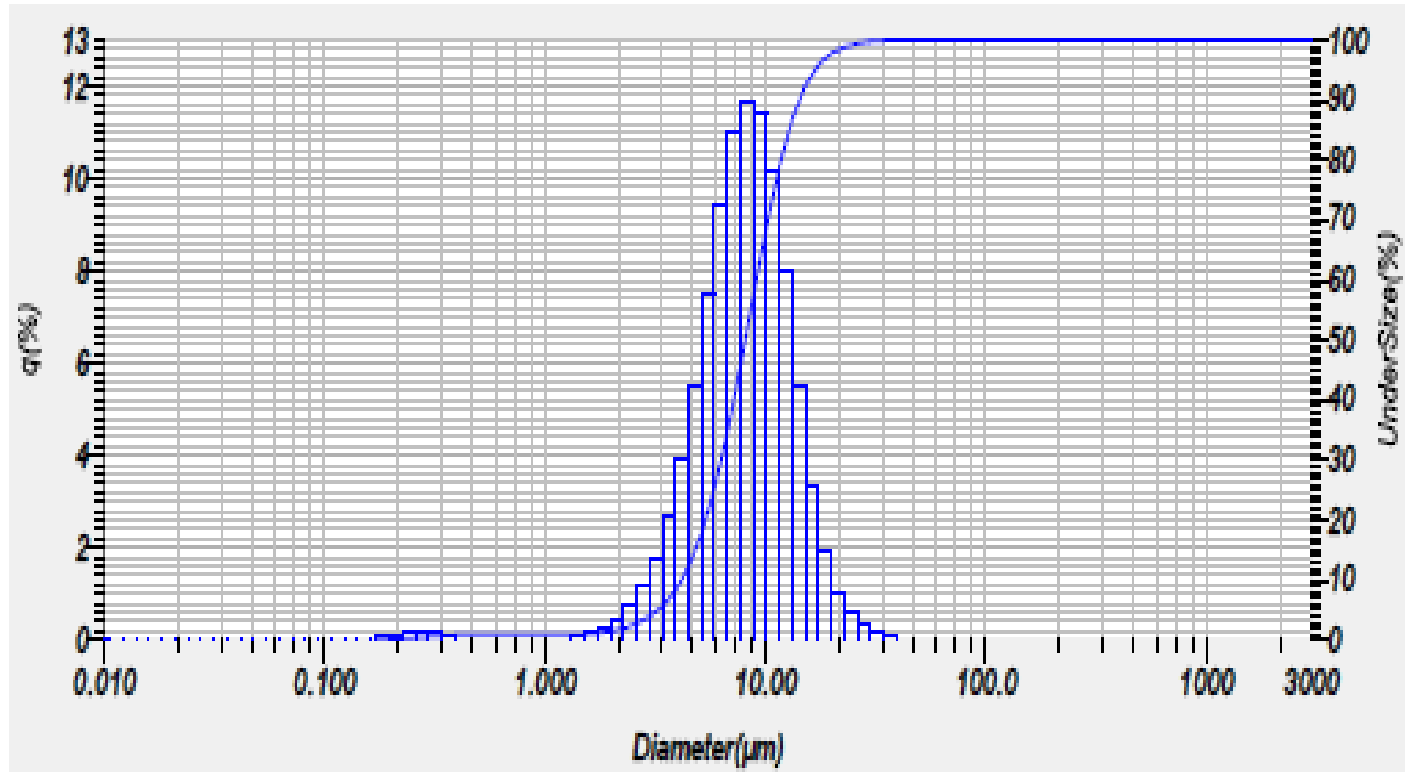
Tablo 2.13 Ara öğütücüde miktara bağlı yapılan çalışmalar

Miktar(gr)	Zaman(dk)
10,12,14,16,18,20	15
	30
	45
	60
	75
	90

Ara öğütücüde yapılan analiz sonuçları Şekil 3.7'de gösterilmiştir.  $-20\mu$  boyuttaki 12 gr talk numunesi 30 dk öğütülerek elde edilmiştir.

# HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: Talk	Median Size	: 8.09580( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 201407121612135	Mean Size	: 8.82096( $\mu\text{m}$ )
Data Name	: Talk2	Std.Dev.	: 4.4238( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(R)	: 90.0(%)	Geo.Mean Size	: 7.7099( $\mu\text{m}$ )
Transmittance(B)	: 88.3(%)	Geo.Std.Dev.	: 1.7840( $\mu\text{m}$ )
Circulation Speed	: 6	Mode Size	: 8.2592( $\mu\text{m}$ )
Agitation Speed	: 5	Span	: 1.2537
Ultra Sonic	: 00:59 (4)	S.P.Area	: 10534( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ )
Form of Distribution	: Manual	Diameter on Cumulative %	: (1)5.000 (%) - 3.2405( $\mu\text{m}$ )
Distribution Base	: Volume		: (2)10.00 (%) - 4.1387( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (R)	: 1.57-0.20i(1.33)[1.57-0.20( 1.570 - 0.200i),1.33(1		: (3)20.00 (%) - 5.3337( $\mu\text{m}$ )
Refractive Index (B)	: 1.57-0.20i(1.33)[1.57-0.20( 1.570 - 0.200i),1.33(1		: (4)30.00 (%) - 6.2835( $\mu\text{m}$ )
Material	: Talk		: (5)40.00 (%) - 7.1781( $\mu\text{m}$ )
Source	: Kiraz		: (6)60.00 (%) - 9.0985( $\mu\text{m}$ )
Lot Number	:		: (7)70.00 (%) - 10.2622( $\mu\text{m}$ )
Test or Assay. Number	: 1		: (8)80.00 (%) - 11.7693( $\mu\text{m}$ )
			: (9)90.00 (%) - 14.2887( $\mu\text{m}$ )
			: (10)95.00 (%) - 16.8247( $\mu\text{m}$ )



Şekil 3.22 12 gr, 30dk <1mm açıklıkta öğütülmüş talk numunesinin tane boyut dağılımı

### 3.2.6 Talk Numunesinin Nano öğütücüde Yapılan Deneysel Çalışmaları

Talk numunesi  $-20\mu$  boyuta ara öğütücü ile öğütüldükten sonra ikinci aşamada nano öğütücüde 18 gr numune 700dev/dak öğütülerek Tane boyutunun nasıl değiştiği tespit edilmeye çalışılmıştır. Nano öğütücüde yapılan deneysel çalışmalar Tablo 2.14 ' de verilmektedir.

Tablo 2.14 Talk numunesinin nano öğütücüde yapılan deneysel çalışmaları

Hız(dev/dak.)	Zaman(dk)
700	15
	30
	45
	60
	75

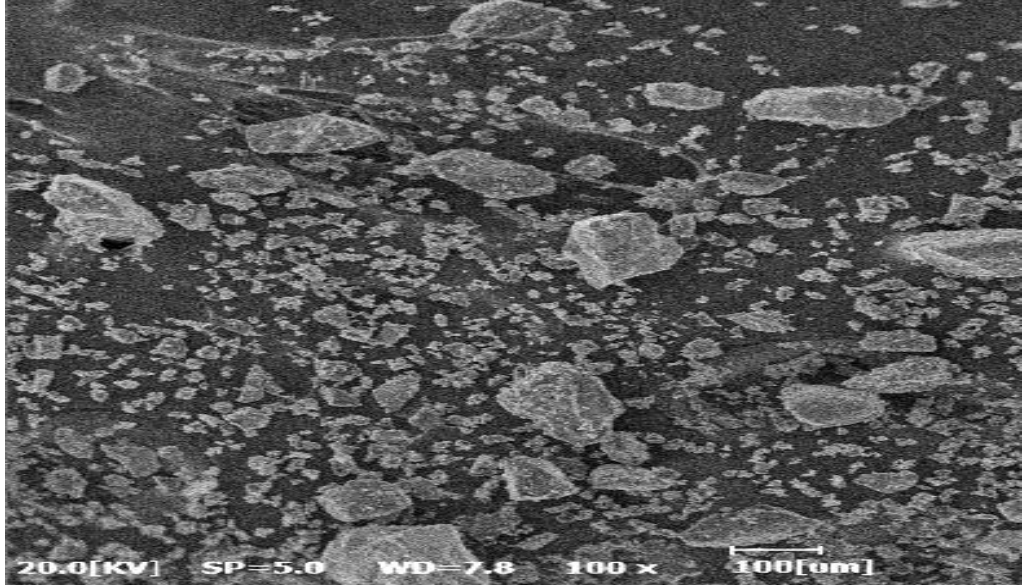


## BÖLÜM DÖRT

### BULGULAR

#### 4.1 Boraks Pentahidrat Numunesinin Kuru Öğütme Deneylelerinin SEM Analizleri

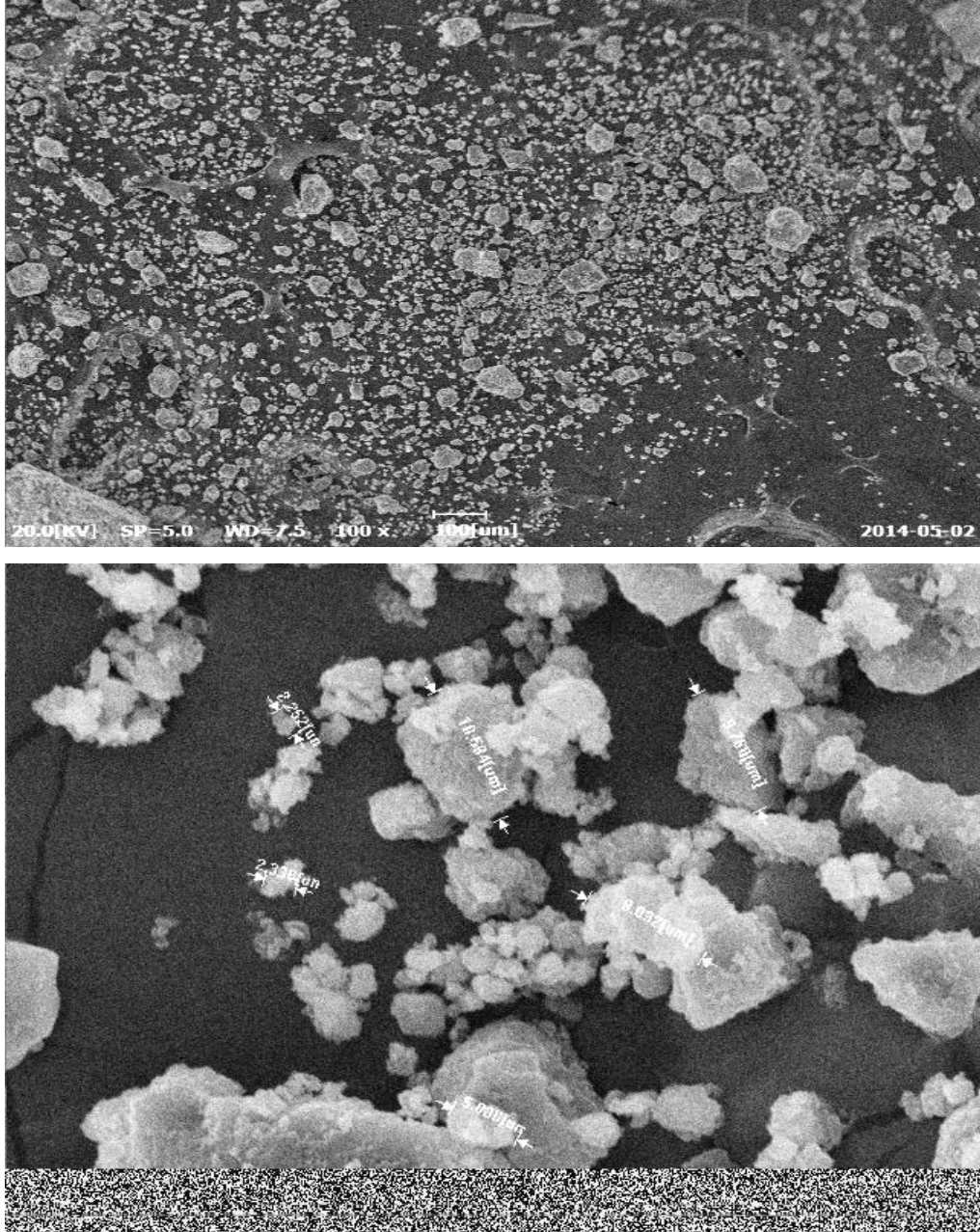
Deneylelerde öğütölmüş numunenin tane-boyut analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, taneciklerin yüzeyleri 20-25 kV bir hızlandırma voltajı ile çalışan Coxem SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyler iletken olması için altın ile kaplanmıştır. Malzemeler 1000- 5000 büyütme altında incelendi. Nano öğütücüde yapılan kuru öğütme deneyleleri Sem analizleri Şekil 4.2- 4.5 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 200µ boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

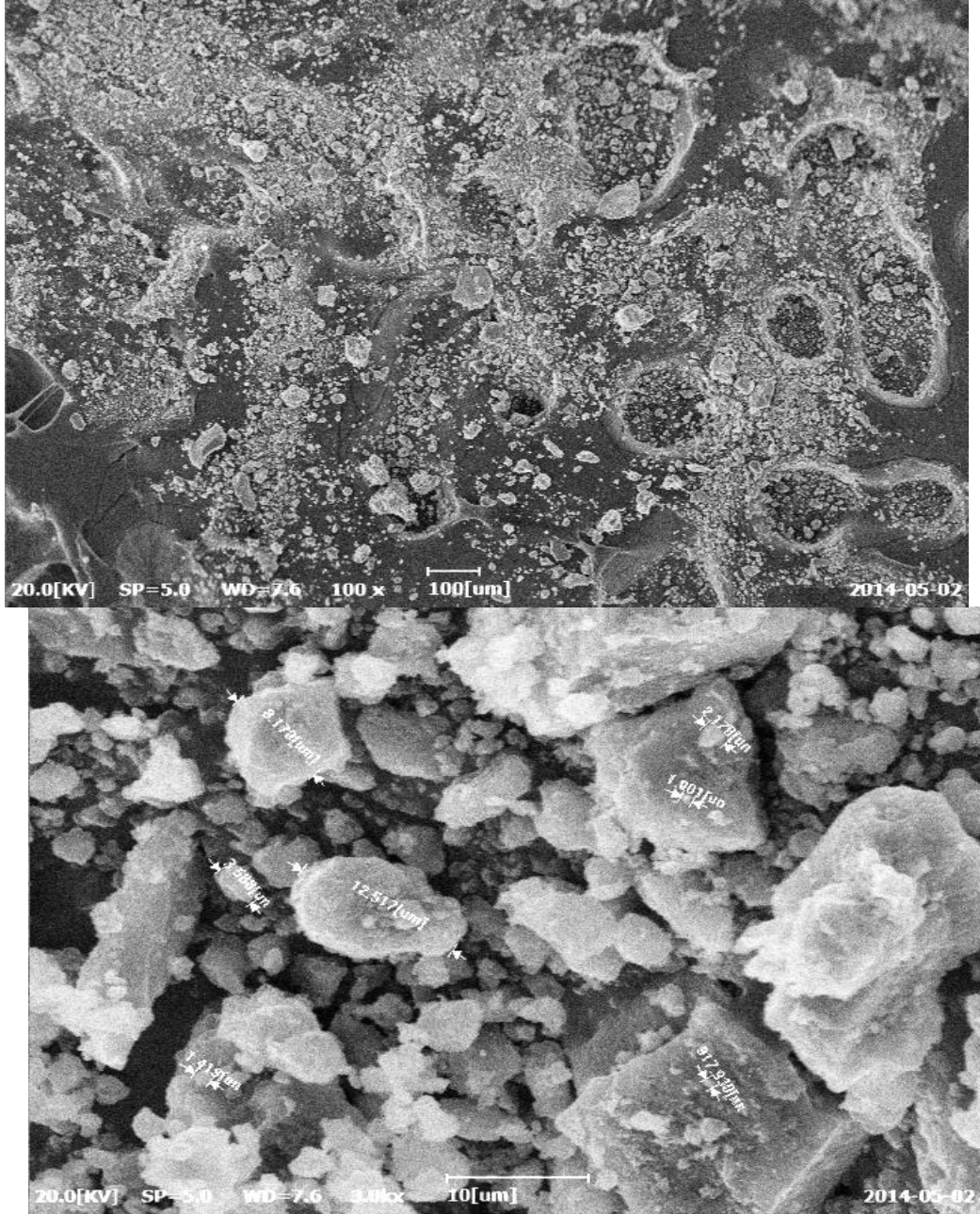
Genel anlamda matriks yapıdadır. Yaklaşık %30 fenokristaller mevcuttur. Aynı oranda da mikrokristaller mevcuttur. Fenokristaller 100-300µ boyutundadır. Mikrokristaller %30' u çeşitli ebatlarda olmakla birlikte genel olarak 10x10µ boyutundadır. Hem fenokristaller hem de mikrokristaller matriks içinde yüzerler. Nano öğütücüye beslenen numunenin SEM görüntüsü Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Fenokristaller yakından bakıldığında karnıbahar şeklinde görülmektedir. Çökeltme şartları stabildir. Homojen görüntü elde edilememiştir. Küçük tanelerin aglomera olduğu görülmektedir. En ince tane boyutu ortalama 647nm boyutundadır. Ancak 100-10nm boyutundaki tanelerde mevcuttur. Boraks pentahidratın 30dk. kuru öğütülmüş numunenin Sem görüntüsü Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



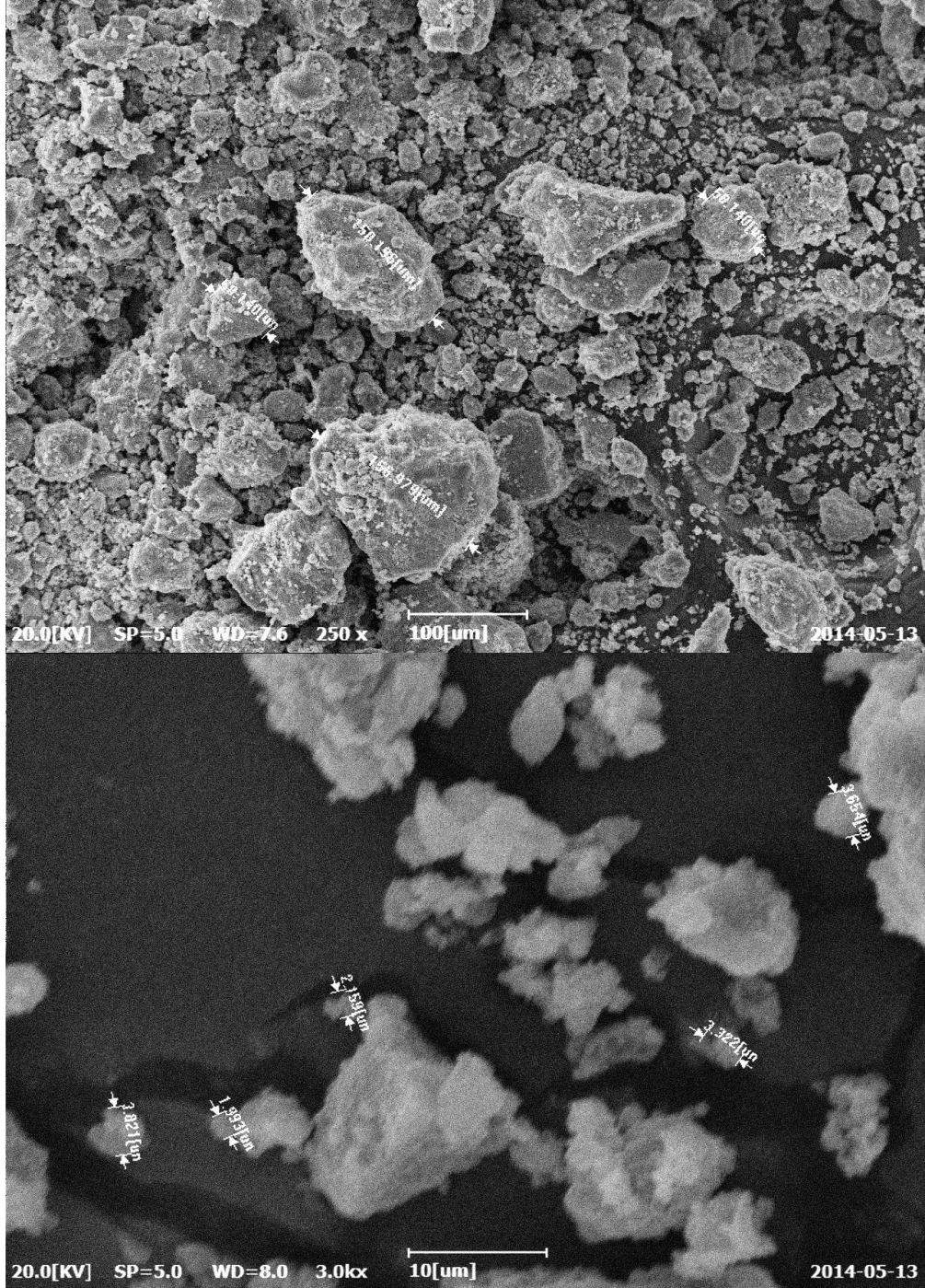
Şekil 4.2 30 dk kuru öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

Küçük taneler aglomera olarak büyük taneler oluşturmuştur. Küçük taneler kübik yapıdadır. En ince tane boyutu ortalama 900nm boyutundadır. Büyük taneler düzensiz bir şekil oluşturmuştur. Boraks pentahidrat numunesinin 60dk. öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



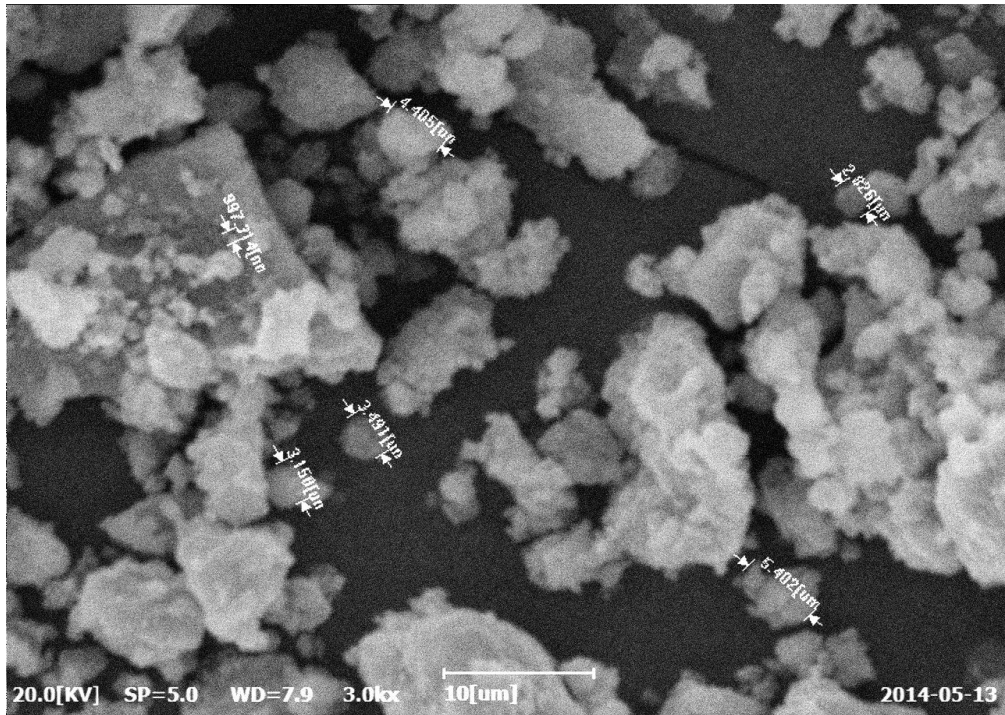
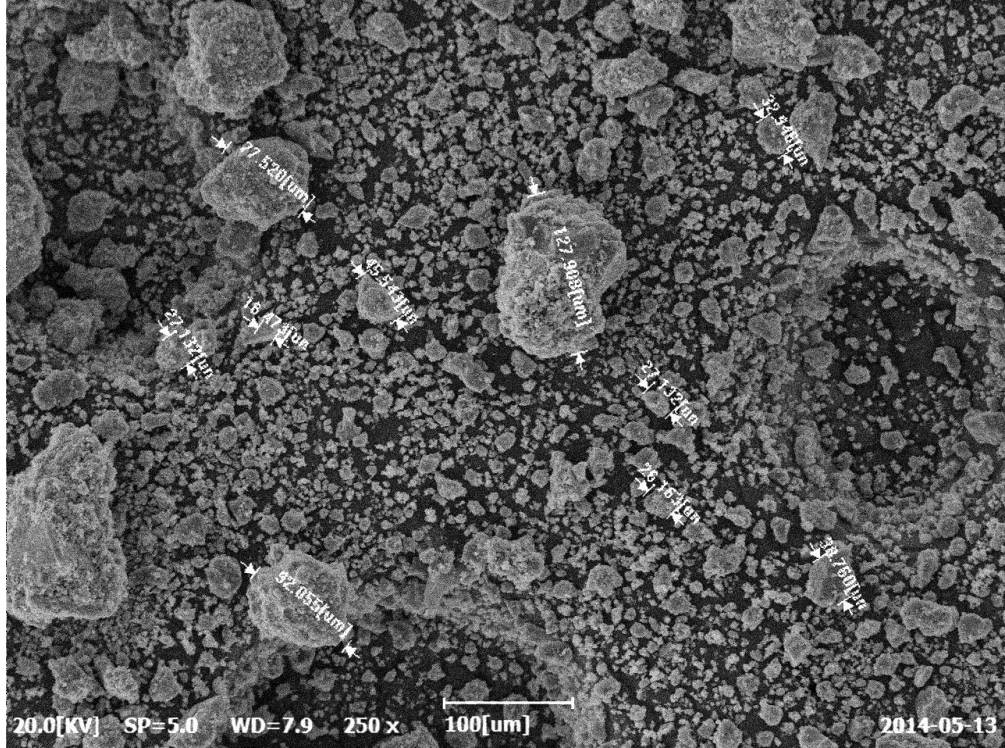
Şekil 4.3 60 dk kuru öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

Öğütme süresi arttıkça tane boyutunun arttığı net bir şekilde görülmektedir. Taneler yaklaşık %30'u besleme boyutundadır. Boraks pentahidrat numunesinin 120dk. öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.4 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 120 dk. kuru öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

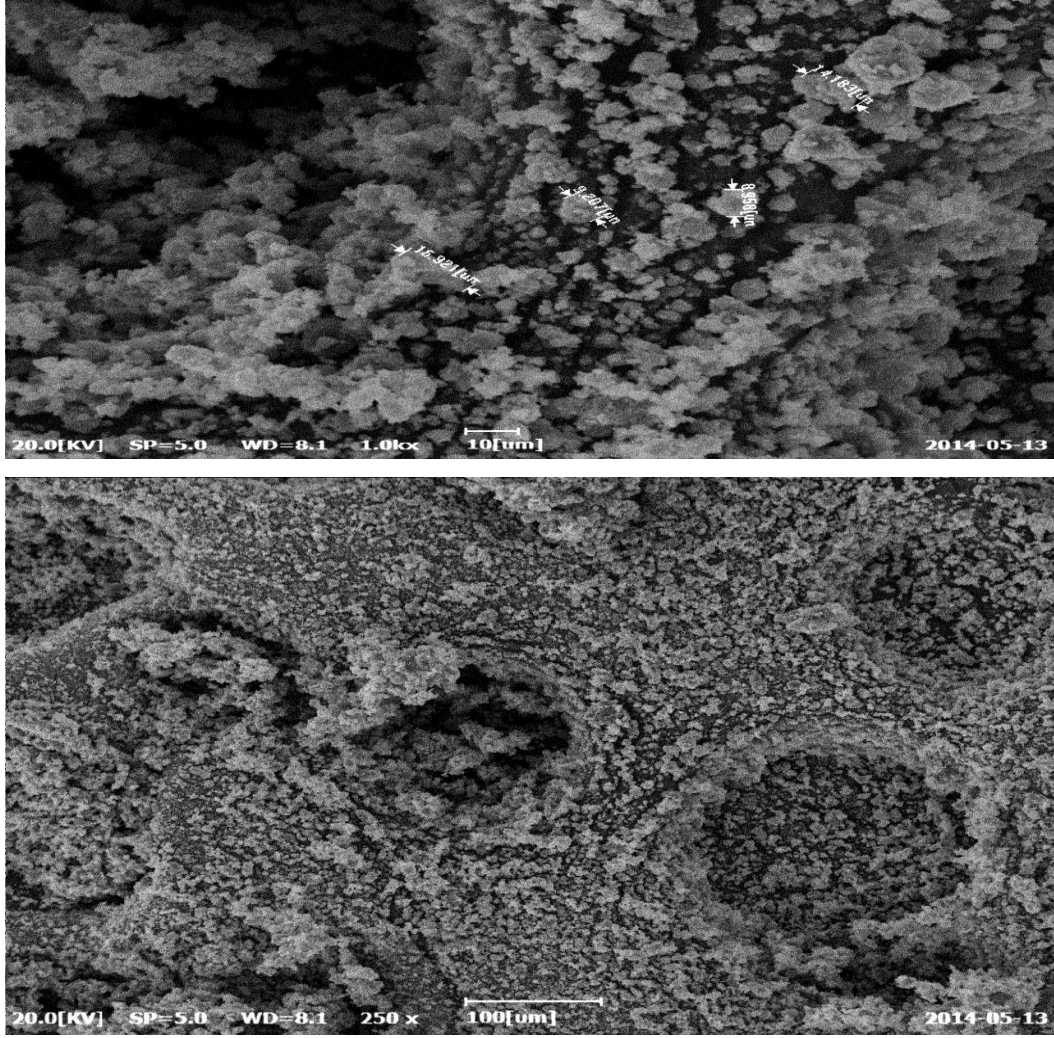
Öğütme süresi arttıkça tane boyutunun arttığı net bir şekilde görülmektedir. Taneler yaklaşık %40'ı besleme boyutundadır. Boraks pentahidrat numunesinin 360dk. öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.5 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.5 360 dk. kuru öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

#### 4.1.1 Boraks Pentahidrat Numunesinin Yaş Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri

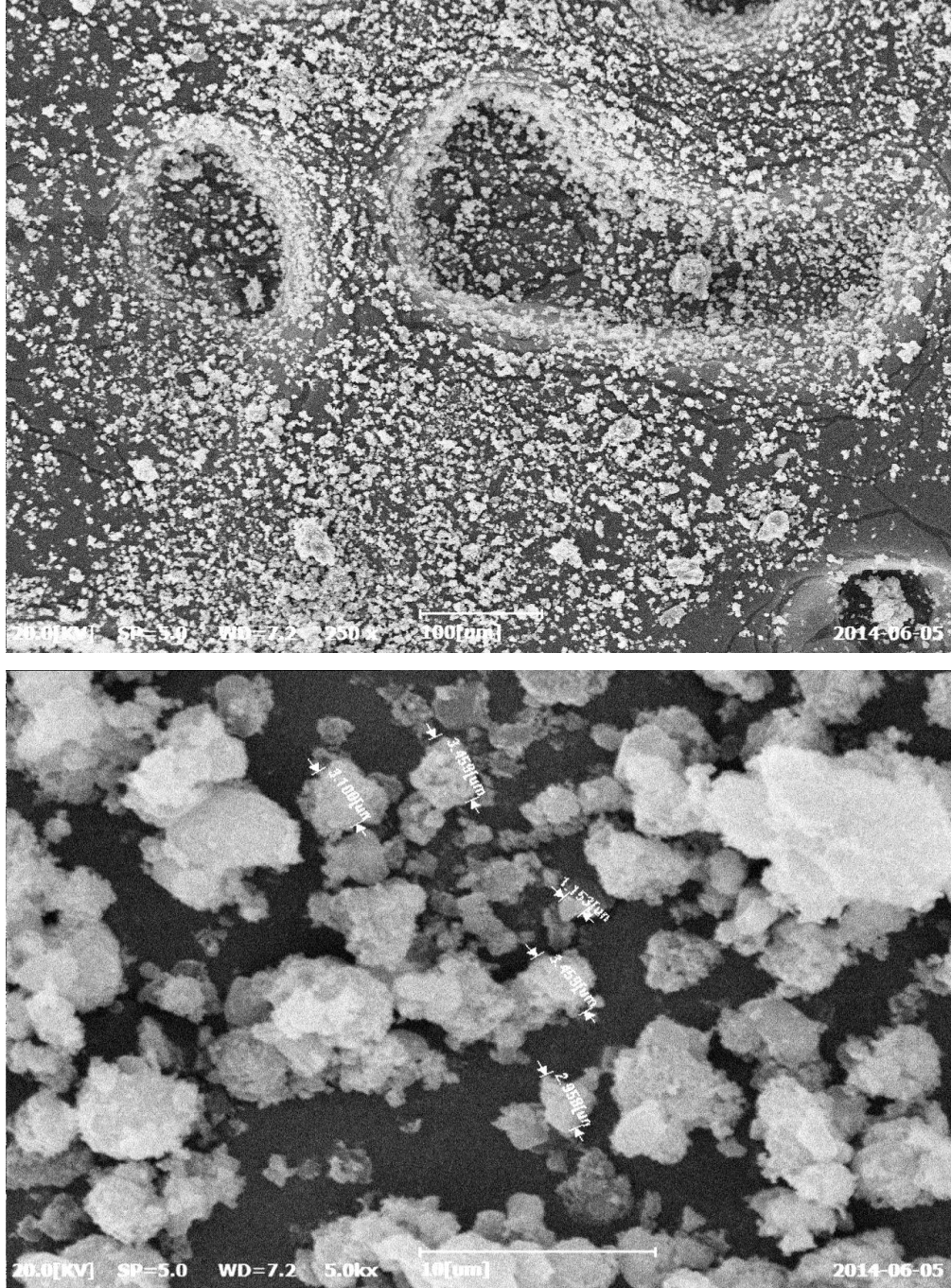
Nano öğütücüde yapılan yaş öğütme deneyleri Sem analizleri Şekil 4.6- 4.12 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.6 15 dk. yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

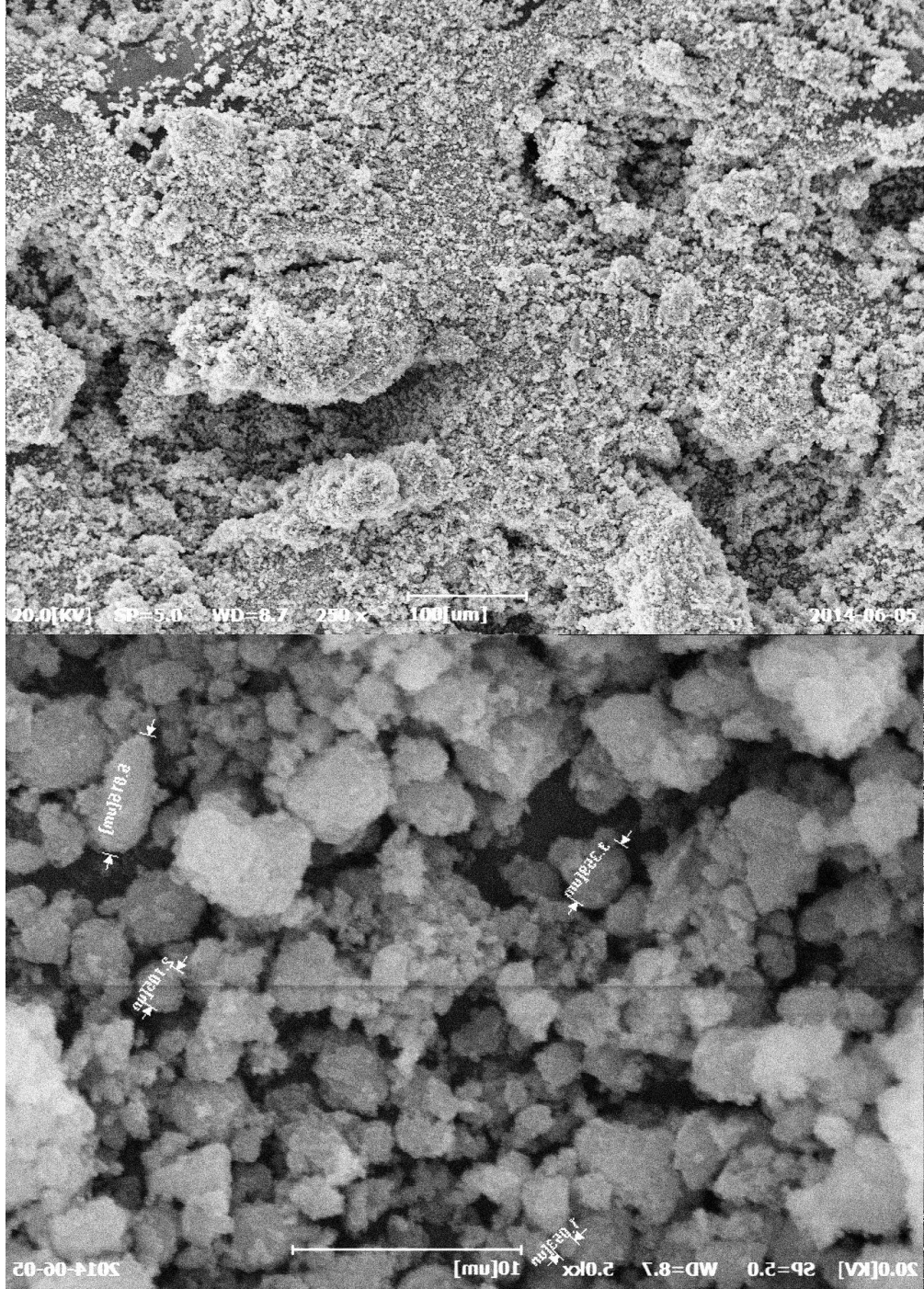
Büyütülmüş kristallerin belirgin izleri mevcuttur. Kuru öğütmeye göre tane boyutu birbirine daha yakındır ve daha ince boyut elde edilmiştir. En ince boyuttaki taneler ortalama 437nm boyutundadır. Ancak 10nm- 1nm boyutunda tanelere bile rastanılmaktadır. Boraks pentahidrat numunesinin 15dk. yaş öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.6' de gösterilmektedir.

Tane boyutları birbirinden farklı olmakla birlikte düzgün yüzeyli taneler elde edilmiştir. Topaklaşma net bir şekilde görülmektedir. Kristaller yassı ve kubik formdadır. En ince taneler 1mikron boyuttadır. Boraks pentahidrat numunesinin 30dk. yaş öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.7 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 30 dk. yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

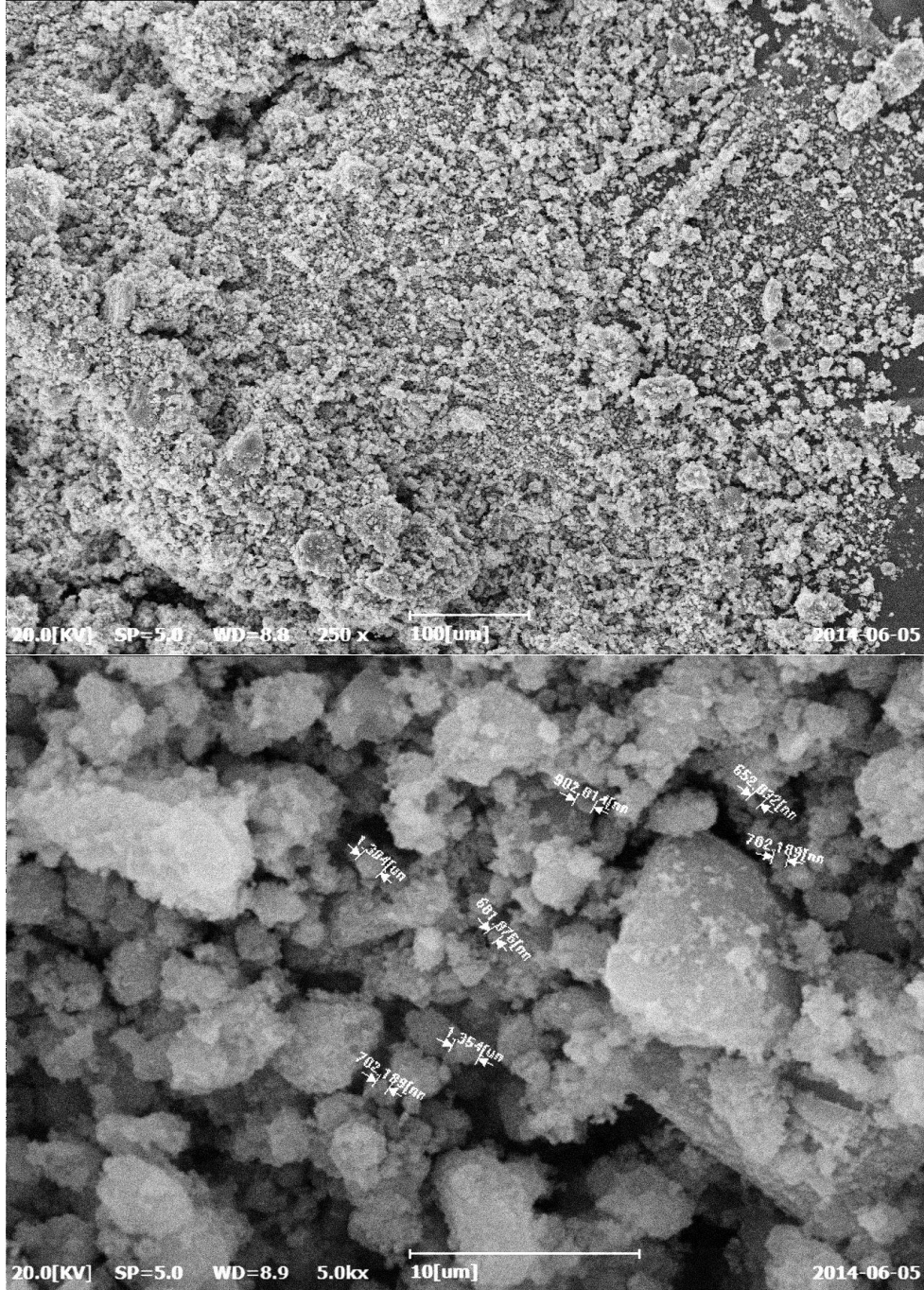
Taneler patlamış mısır görünümündedir. Tane boyutları birbirinden farklıdır. Nispeten daha homojen bir görünüm söz konusudur. En ince taneler 800nm boyutundadır. Boraks pentahidrat numunesinin 45dk. yaş öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.8 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8 45 dk. yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

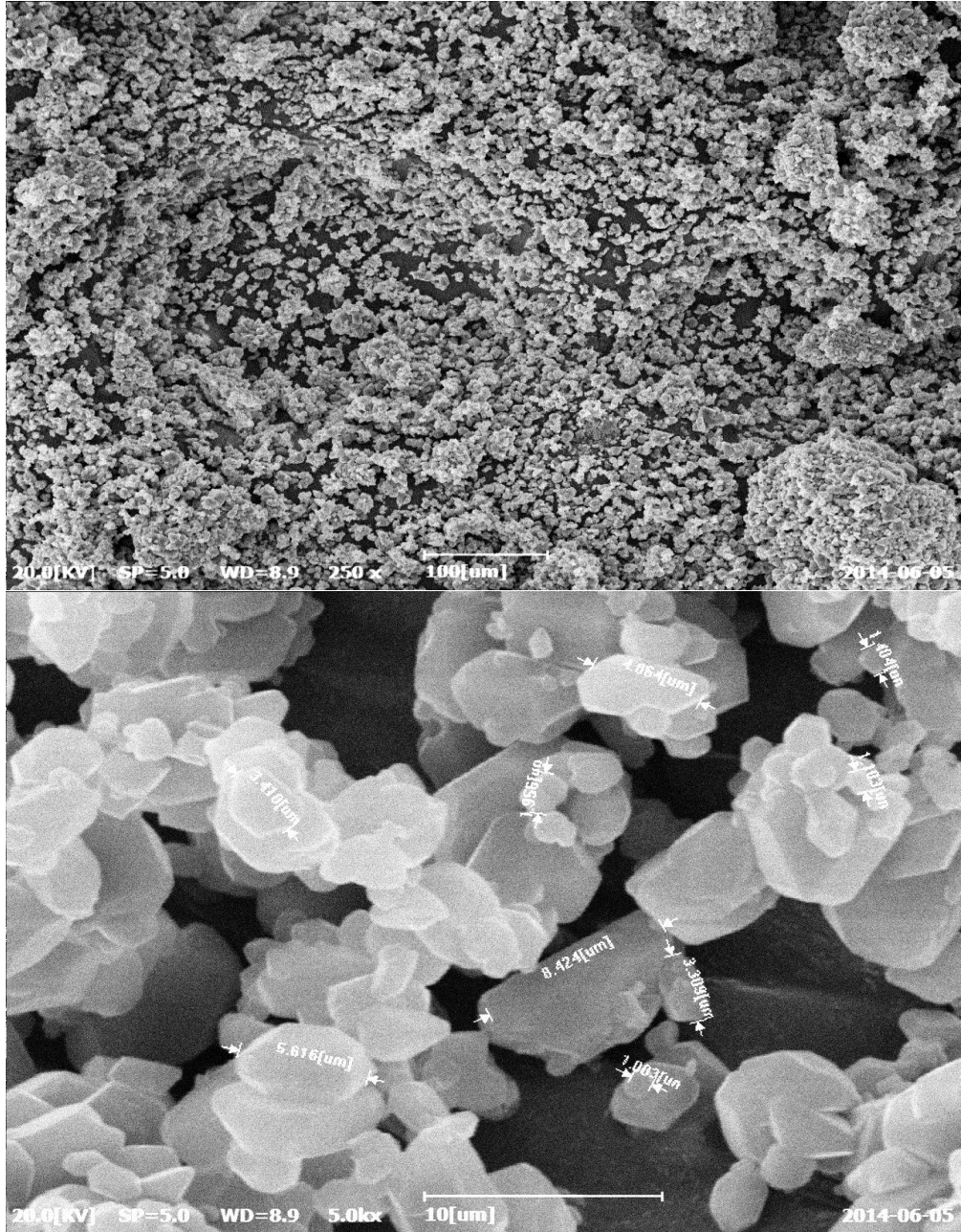


Küçük taneler aglomera olarak iri taneler oluşturmuştur. Heterojen görünümündedir. Tane boyutları birbirinden oldukça farklıdır. En ince tane -1mikron boyutundadır. Boraks pentahidrat numunesinin 60dk. yaş öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.9' da gösterilmektedir.



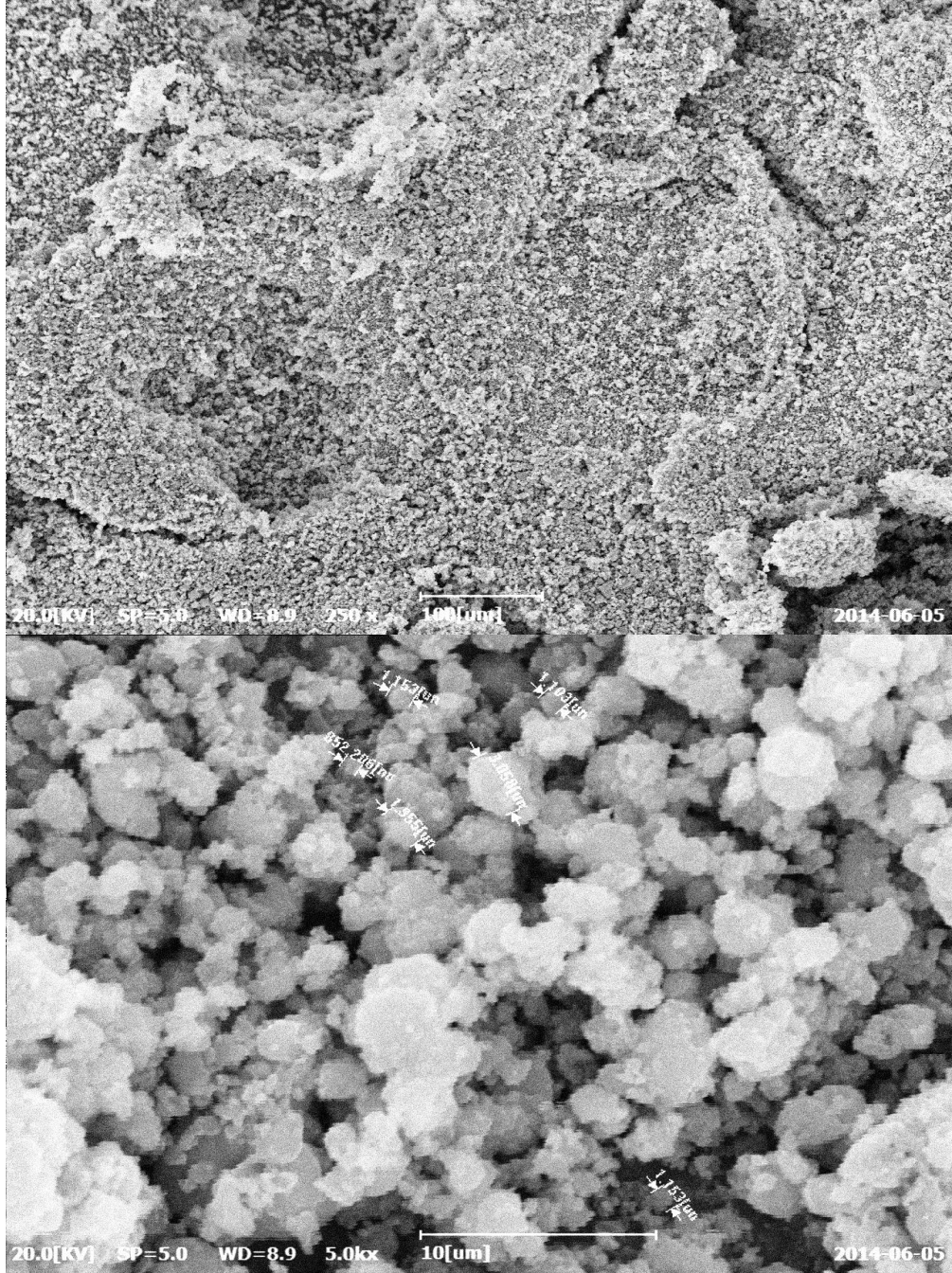
Şekil 4.9 60 dk.yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

Tane boyutları birbirinden farklı olmakla birlikte düzgün yüzeyli taneler elde edilmiştir. Aglomerasyon net bir şekilde görülmektedir. En ince taneler 1 mikron boyutundadır. Kristaller yassı ve kubik formdadır. Boraks pentahidrat numunesinin 75dk. yaş öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.10 'da gösterilmektedir.

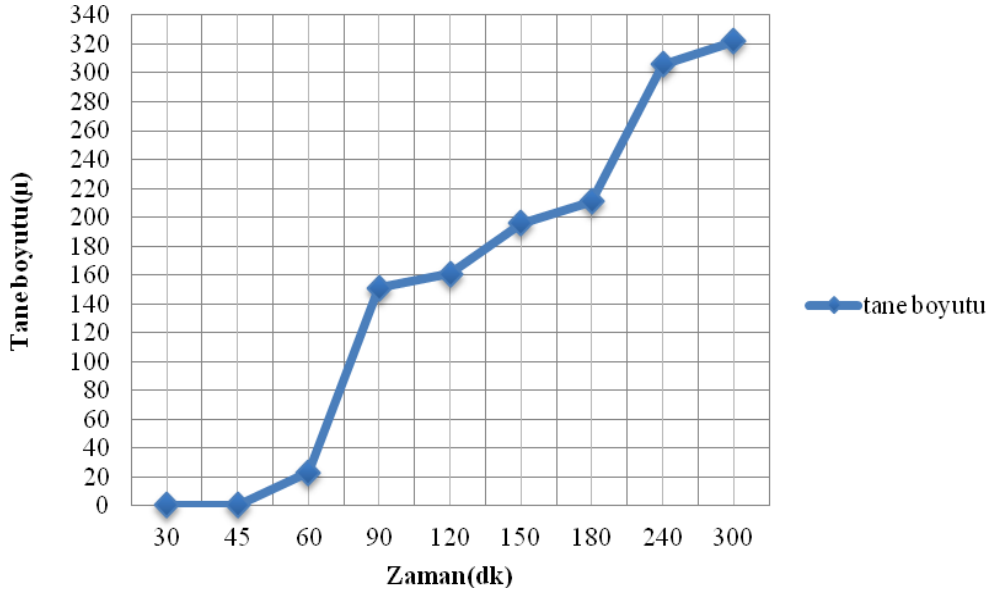


Şekil 4.10 75 dk.yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü

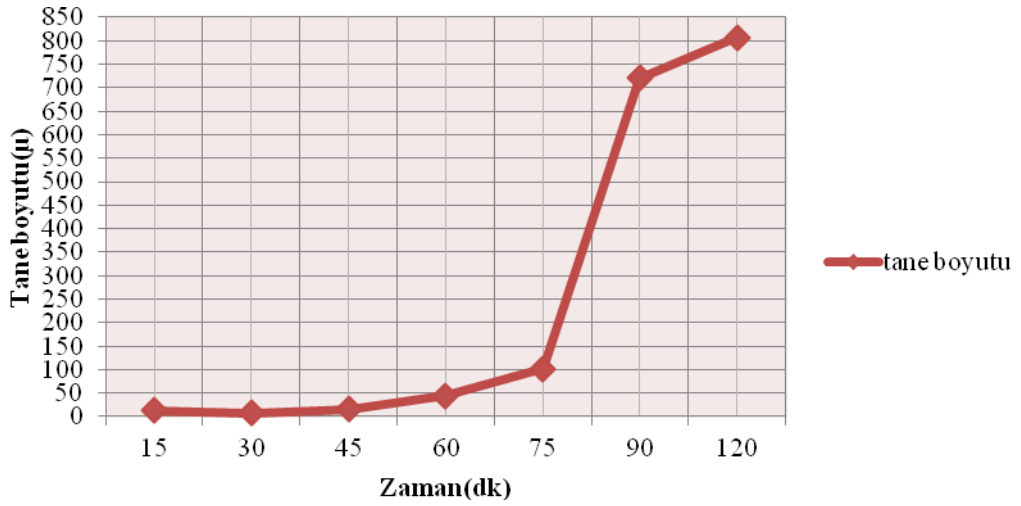
İnce tanelerin aglomera olarak iri taneler oluşturduğu net bir şekilde görülmektedir. Tane boyutları birbirinden farklıdır. 100 $\mu$  boyuta kadar tane mevcuttur. Boraks pentahidrat numunesinin 90 dk. yaş öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.11 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11 90 dk. yaş öğütülmüş boraks pentahidrat numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 4.12 Tane boyutunun zamana bağlı değişimi (kuru öğütme )

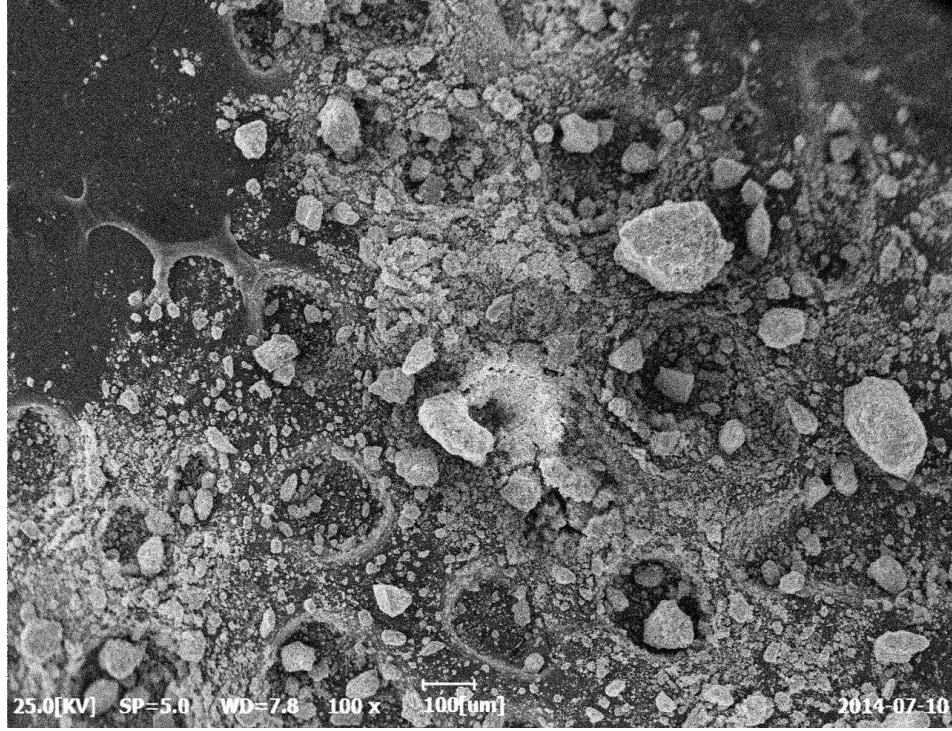


Şekil 4.13 Tane boyutunun zamana bağlı değişimi (yaş öğütme)

Boraks pentahidrat numunesinde kuru ve yaş öğütmede zaman arttıkça taneler aglomera olmuş ve bu yüzden tane boyutları da artmaktadır. Tane boyutunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 'de gösterilmektedir. Yaş öğütme deneylerinde daha ince boyuta inilmiş ve homojen bir görüntü elde edilmiştir.

## 4.2 Kalsit Numunesinin Kuru Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri

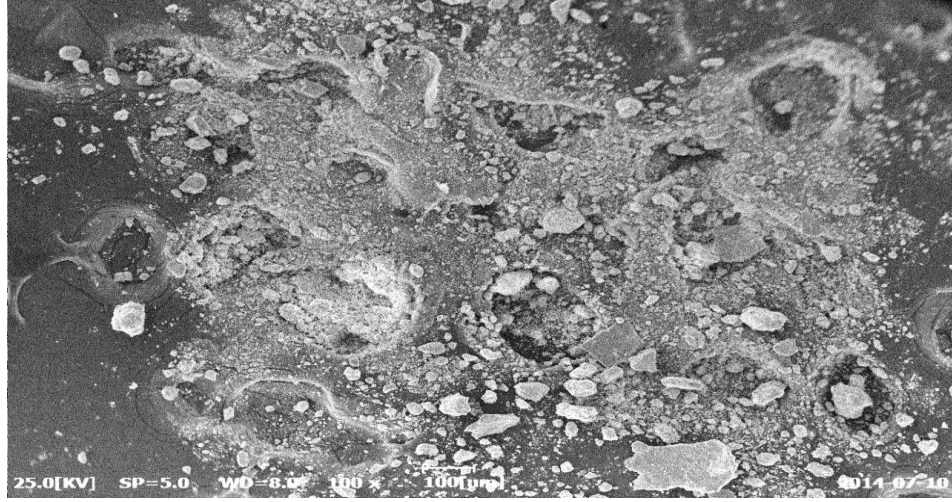
Kalsit numunesinin Nano öğütücüde öğütüldükten sonra tane boyutunu belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.14- 4.16 'de gösterilmektedir.



Şekil 4.14 60 dk. kuru öğütülmüş kalsit numunenin SEM görüntüsü

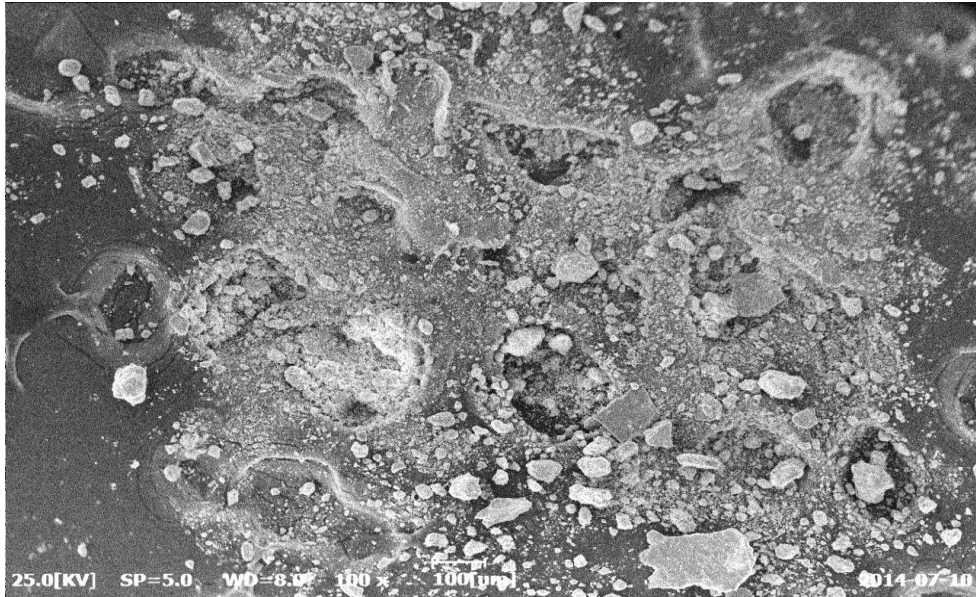
Öğütülmeyen iri tanelere rastlanılmaktadır. İnce tanelerinde aglomera olarak iri taneler oluşturduğu net bir şekilde görülmektedir. En ince taneler 100 mikron boyuttadır. Kalsit numunesinin 60 dk. öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.14' de gösterilmektedir.

Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak tane boyutunun da incelendiği görülmektedir. En ince tanenin  $10\mu\text{-}1\mu$  boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Kalsit numunesinin 180 dk. öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.15 'de gösterilmektedir.

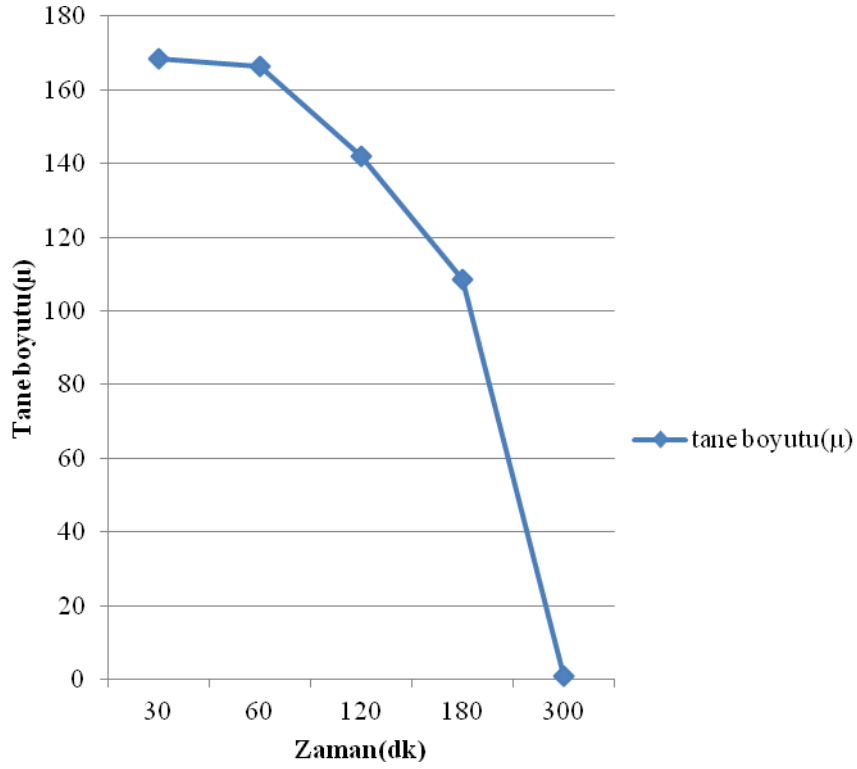


Şekil 4.15 180 dk. öğütülmüş kalsit numunenin SEM görüntüsü

Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak tane boyutunun da incelendiği görülmektedir. En ince tanenin yaklaşık olarak 987 nm boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Kalsit numunesinin 300 dk. öğütülmüş görüntüsü Şekil 4.16 'da gösterilmektedir.



Şekil 4.16 300 dk. öğütülmüş kalsit numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4.17 Kalsit numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi

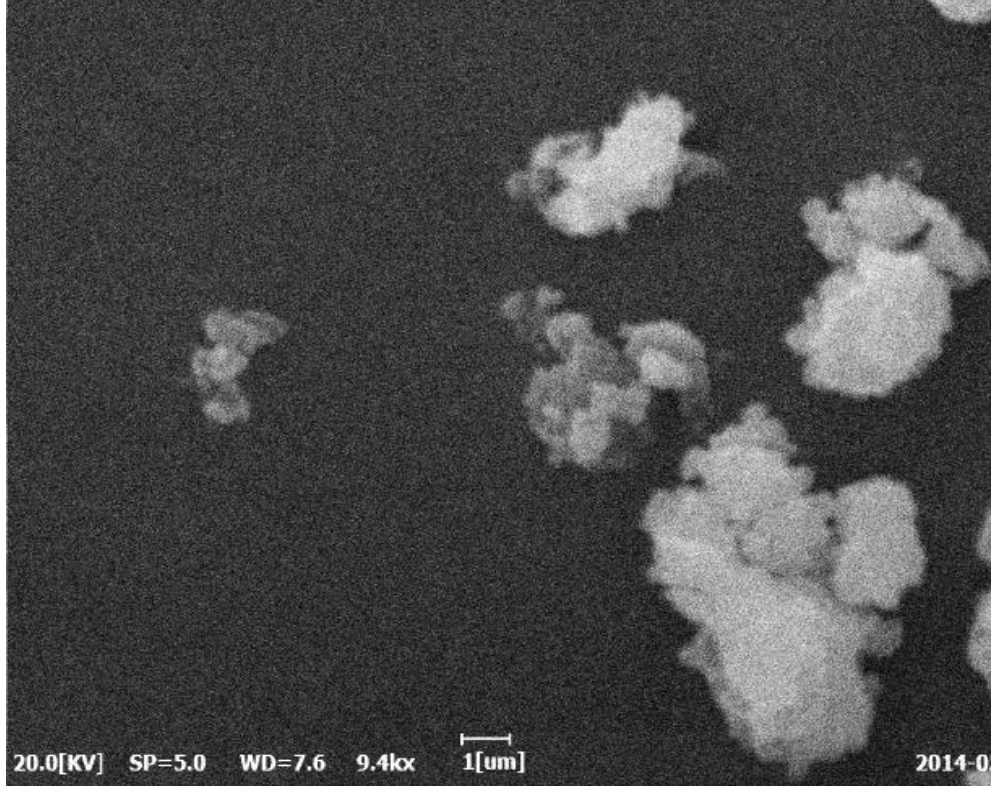
Kalsit numunesi 300dk. öğütülerek 987 nm boyut elde edilmiştir. Kalsit numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.17 'de gösterilmektedir. Süre arttıkça tane boyutunun da incelendiği görülmüştür. Boraks pentahidrat ile karşılaştırıldığında daha uzun sürede nano boyuta inilmiştir.

Tablo 4.1 Kalsit numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi

tane boyutu(μ)	Zaman(dk)
168,5	30
168,3	60
141,9	120
108,5	180
0,987	300

### 4.3 Talk Numunesin Kuru Öğütme Deneylerinin SEM Analizleri

Talk numunesinin Nano öğütücüde öğütüldükten sonra tane boyutunu belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.18- 4.20 'de gösterilmektedir.

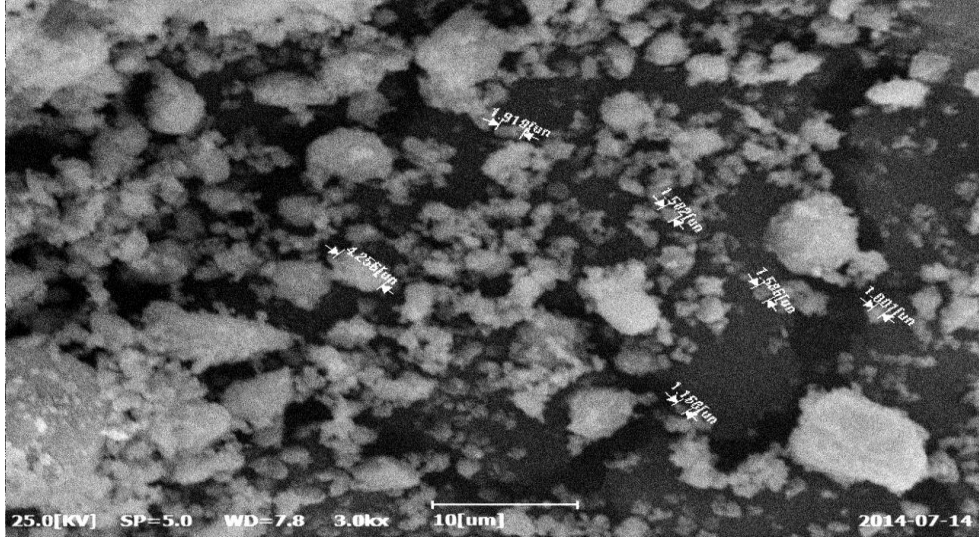


Şekil 4.18 15 dk. kuru öğütülmüş talk numunesinin SEM görüntüsü

Talk numunesinin 15 dk. öğütülmüş Sem görüntüsü Şekil 4.18 'de gösterilmektedir. En ince tane ortalama 223 nm boyuttadır. Ancak 1nm boyuttaki tanelerde rastlanılmaktadır.

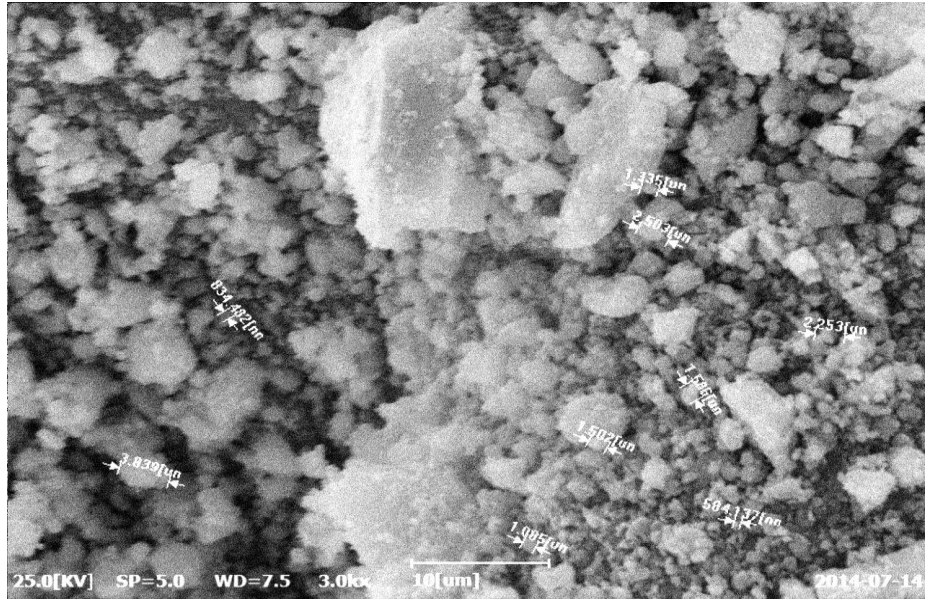


Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak ince tanelerin aglomera olarak iri taneler oluşturduğu görülmektedir. Homojen bir görünüm elde edilememiştir. En ince tane 900nm boyuttadır. Talk numunesinin 30 dk. öğütülmüş Sem görüntüsü Şekil 4.19 'da gösterilmektedir.



Şekil 4.19 30 dk. kuru öğütülmüş talk numunesinin SEM görüntüsü

Öğütme süresinin artmasına bağlı olarak ince tanelerin topaklanmasının da arttığı görülmektedir. En ince tane 10µm boyutundadır. Talk numunesinin 45 dk. öğütülmüş Sem görüntüsü Şekil 4.20 'de gösterilmektedir.

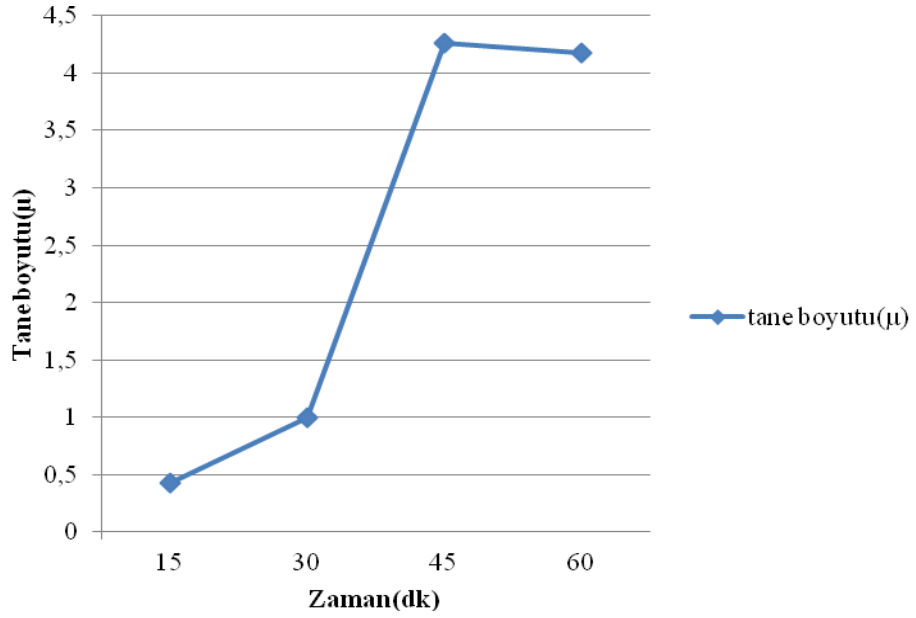


Şekil 4.20 45 dk. kuru öğütülmüş talk numunesinin SEM görüntüsü

Tablo 4.2 Talk numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi

Tane boyutu( $\mu$ )	Zaman(dk)
0,223	15
0,995	30
4,29	45
4,17	60

-200 $\mu$  boyutundaki talk numunesi 15 dk. nano öğütücüde öğütülerek ortalama 223 nm boyuta inilmiştir. Talk numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.21 ve tane boyut dağılımı Tablo 4.2' de gösterilmektedir. Kalsit ve boraks pentahidrat numunelerine göre daha kısa sürede daha ince boyuta inilmiştir.



Şekil 4.21 Talk numunesinin tane boyutunun zamana bağlı değişimi

## **BÖLÜM BEŞ**

### **SONUÇ VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada ETİ MADEN İŞLETMELERİ 'nden alınan Borax pentahidrat numunesi ve OMYA MADENCİLİK SANAYİ VE TİCARET A.Ş 'den alınan kalsit ve talk numunesinin nano boyutta öğütme parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan Deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- 1) Nano öğütücüde yapılan çalışmalarda kuru öğütmede 30 dk. 'nın sonrasındaki zaman dilimlerinde nano boyuta inilmiştir ancak aglomerasyon olduğundan dolayı iri tanelere de rastlanılmış ve homojen bir görüntü elde edilememiştir. En ince boyuta 30 dakikada ortalama 617nm boyuta inilmiştir. Ortalama 617nm boyuttaki öğütülmüş numunenin içinde 100nm-10nm arasında taneler de mevcuttur (Şekil 4.2).
- 2) Nano öğütücüde 400-900 dev/dak. hızlarda öğütme yapılarak Kritik hız belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmalarda kritik hız 700 dev/dak. olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.12).
- 3) İnce tanelerin yüzey alanları daha büyüktür. Dolayısıyla yüzey enerjileri de büyüktür ve yüksek yüzey enerjisinde tane çekim kuvveti daha yüksek olur. Taneler bu sebeble aglomera olmaktadır. Diğer neden ise taneler arası mesafenin azalması ile vanderwals kuvvetinin etkinliğinin artmasıdır.
- 4) Yaş öğütme çalışmalarında boraks pentahidratın soğuk suda çözünürlüğü az fakat öğütme esnasında ısınma olacağından çözüneceği için çalışmalarda 10ml etilalkol kullanılmıştır. %65 katı-sıvı oranında çalışılmıştır.
- 5) Değirmen bilya şarj oranı %35-%50 arasında 10mm'lik çelik bilyalar ile çalışılmıştır. Bilya boyutunun daha küçük boyutlarda seçimi halinde verimin daha yüksek olacağı öngörülmektedir.

6) Nano öğütücüde yapılan çalışmalarda yaş öğütmede kuru öğütmeye nazaran daha kısa sürede nano boyuta inilmiş ve daha homojen bir görüntü elde edilmiştir. Yaş öğütmede en ince tane boyutaki tane ortalama 437nm'dir (Şekil 4.6). Ortalama 437nm boyuttaki öğütülmüş numunenin içinde 10nm-1nm arasında taneler de mevcuttur.

7) Yaş öğütme çalışmalarında etil alkol ile çözünme olmamış ancak boraks pentahidratın dispersantı olabilecek madde kullanıldığında daha iyi bir sonuç alınacağı düşünülmektedir.

8) Öğütme süresi arttıkça kalsit numunesinin tane boyutunun incelendiği görülmektedir. Kalsit numunesi boraks pentahidrat ve talk numuneleriyle karşılaştırıldığında daha az aglomera olmuştur. Ancak zor öğütülmüş en ince tane boyuta 300dk. sürede ortalama 900nm boyuta inilebilmiştir (Şekil 4.16).

9) Öğütme süresi arttıkça talk numunesinde ince tanelerin aglomera olarak iri taneleri oluşturduğu görülmektedir. Boraks pentahidrat numunesiyle karşılaştırıldığında daha kısa sürede daha ince boyuta inilmiştir.

10) Talk numunesinde en ince tane 15 dk. öğütülerek ortalama 223 nm boyutuna ulaşılmıştır (Şekil 4.18). Ortalama 223 nm boyuttaki öğütülmüş numunenin içinde 10nm-1nm arasında taneler de mevcuttur.

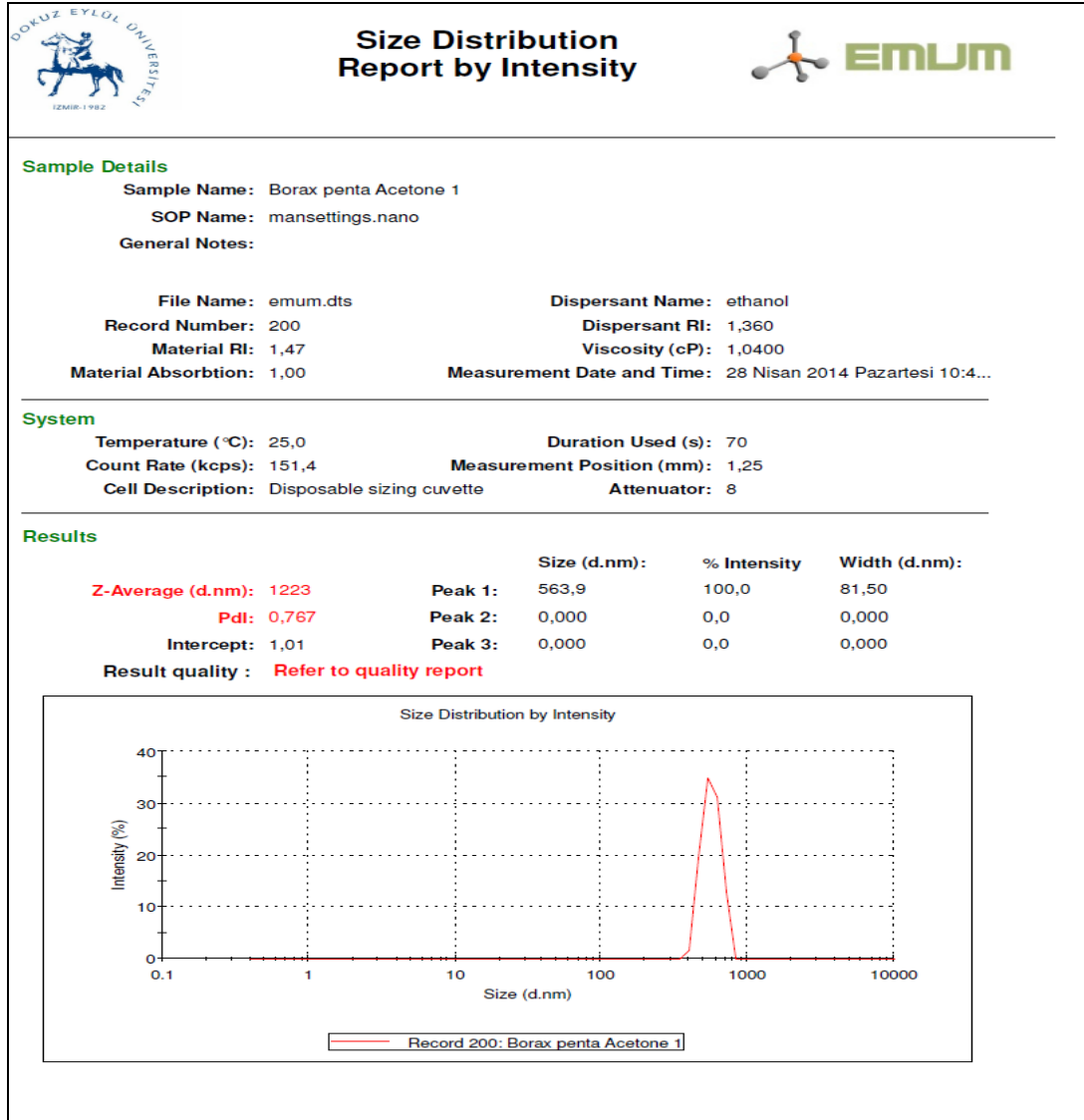
## KAYNAKLAR

- Altun, F., (2005) . *Bor karbür esaslı seramik zırh ve adhesiv aşınma uygulamaları*, BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Ankara, 7-8, 37- 39
- Averback, R.S. ve Höfler, H.J. (1991). Processing and properties of nanophase materials, microcomposite and nanophase materials, *The Mineral and Materials Society* , 27-39.
- Aydoğan, N. ve Ergün, L., (2004). Yüksek basınçlı merdaneli değirmenler, *Madencilik Dergisi*, 43, (3), 27-37
- Bayındır, M. ve Köylü, Ö. (2006). Türkiye’de nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik Dergisi Yeni Ufuklar*, 469, 1-23.
- Baykara, T. ve Erkoç, S. (2010). *Nanoteknoloji ve nano-malzeme süreçleri*. Ankara :TÜBİTAK Metalurji ve Malzeme Enstitüsü
- Bernhardt, C. ve Husemann, K. (1999). The influence of suspension properties on ultra- fine grinding in stirred ball mills, *Powder Technology*, 105, 357-361.
- Çıracı, S., (2008). 21. yüzyılda yeni bir sanayi devrimi: nanoteknoloji. *Bilim ve Ütopya Aylık Bilim,Kültür ve Politika Dergisi* 13, (152), 4-11.
- Dağ, Ö., (2006) . Kimyasal yöntemlerle nanomalzeme sentezi ve nanoteknoloji, *Kimya ve Sanayi*, 39, 20-22.
- Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L., (2004). Karıştırmalı bilyalı değirmenler , *Madencilik*,43, (4), 3-15.
- Eker, B. ve Akdoğan, E.A. (2007). *Nanoteknoloji ve nanomalzemeler ders notları*, Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü

- Gao, M.W. ve Forsberg, E. (1993) . A Study on the effect of parameters in stirred ball milling , *International Journal of Mineral Processing*, 37, 45-59
- Gao, M.W. ve Holmes, R. (2008) . *Developments in fine and ultrafine grinding technologies forth minerals industry*, 25 Haziran 2013, [http://www.iom3.org/divisions /mining\\_ technology /fine.pdf](http://www.iom3.org/divisions /mining_ technology /fine.pdf)
- Gao, M., Holmes, R. ve Pease, J. (2006). The latest developments in fine and ultrafine grinding technologies , *XXIII International Mineral Processing Congress*, 30-37.
- Hacıfazlıoğlu, H., Samanlı, S. ve Toroğlu, İ. (2008). Karıştırmalı değirmende kokaksu boksitinin oğütülmesinde bazı çalışma parametrelerinin oğütme verimine etkisi ve bond değirmeni oğütme verimliliklerini karşılaştırılması, *Madencilik Dergisi*,47, 4, 23-34.
- Hacıfazlıoğlu, H, Pilevneli, C.C. ve Toroğlu, İ. (2007). Dikey pinli karıştırmalı değirmende armutçuk kömürünün kuru oğütülmesi ve bilye boyutunun ürün inceliğine etkisi ,*Madencilik Dergisi*, 46,(1) 33-41.
- Jankovic, A. (2008) . *A Review of regrinding and fine grinding technology-The facts and myths*,25 Haziran 2014, <http://www.metsominerals.com>
- Jankovic, A., (2003) .Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills, *Minerals Engineering*, 16, 337-345.
- Jankovic, A., Valey, W. ve La Sora, D. (2008). *Fine grinding in the australian mining industry*, 25 Haziran 2014, <http://www.metsominerals.com>
- Kemal, M. ve Çiçek, T. (1996). İnce ve çok ince oğütme, *21. Yuzyıla Girerken Türkiye Madenciligi*, 97-11.

- Koch, C.C. (2000). *Nanostructured materials processing properties and potential applications*. NY: Noyes Publications William Andrew.
- Köse, S., Erdoğan, M., Güneş, İ. (2007). *21. yüzyılda nanoteknoloji dünyası*. Makine İhtisas, 25 Haziran 2014, <http://www.makineihtisas.com/detay.asp?y=393>
- Mankosa, M.J., Adel, G.T. ve Yoon, R.H. (1989). Effect of operating parameters in stirred ball mill grinding of coal , *Powder Technology*, 59,(4), 255-260.
- Markus, W. (2007). *Nanoparticles process technology*, 25 Haziran 2014, [http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis\\_nppt.shtml](http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml)
- Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. ve Kundahl, G. (2004) . *The handbook of nanotechnology*, NJ: Wiley & Sons,Inc.
- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (2003). *Bor raporu*. Ankara: TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 134: 11-14, 17-19
- Yıldız, N. (2007). Cevher hazırlama , *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi* , 17-30
- Zheng, J., Haris, C.C. ve Samasundaran, P. (1996). A Study on grinding and energy input in stirred media mills. *Powder Technology*, 86 (2), 171- 178.
- Zheng, J., Haris, C.C. ve Samasundaran, P. (1997). The effect of additives of stirred media milling of limestone. *Powder Technology*, 91, 173- 179.

## EKLER



Ek-1 Ögütülmüş borax penta hidratın Nanosizer analiz diyagramı





## Size Distribution Report by Intensity



### Sample Details

Sample Name: Borax penta Acetone 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes:

File Name: emum.dts      Dispersant Name: ethanol  
Record Number: 200      Dispersant RI: 1,360  
Material RI: 1,47      Viscosity (cP): 1,0400  
Material Absorbtion: 1,00      Measurement Date and Time: 28 Nisan 2014 Pazartesi 10:4...

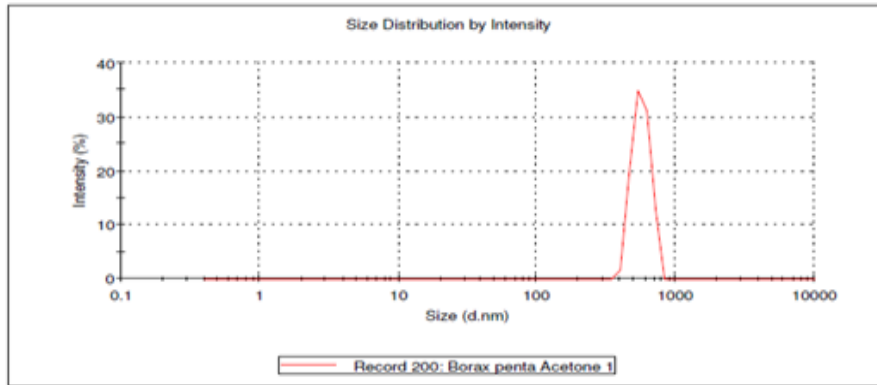
### System

Temperature (°C): 25,0      Duration Used (s): 70  
Count Rate (kcps): 151,4      Measurement Position (mm): 1,25  
Cell Description: Disposable sizing cuvette      Attenuator: 8

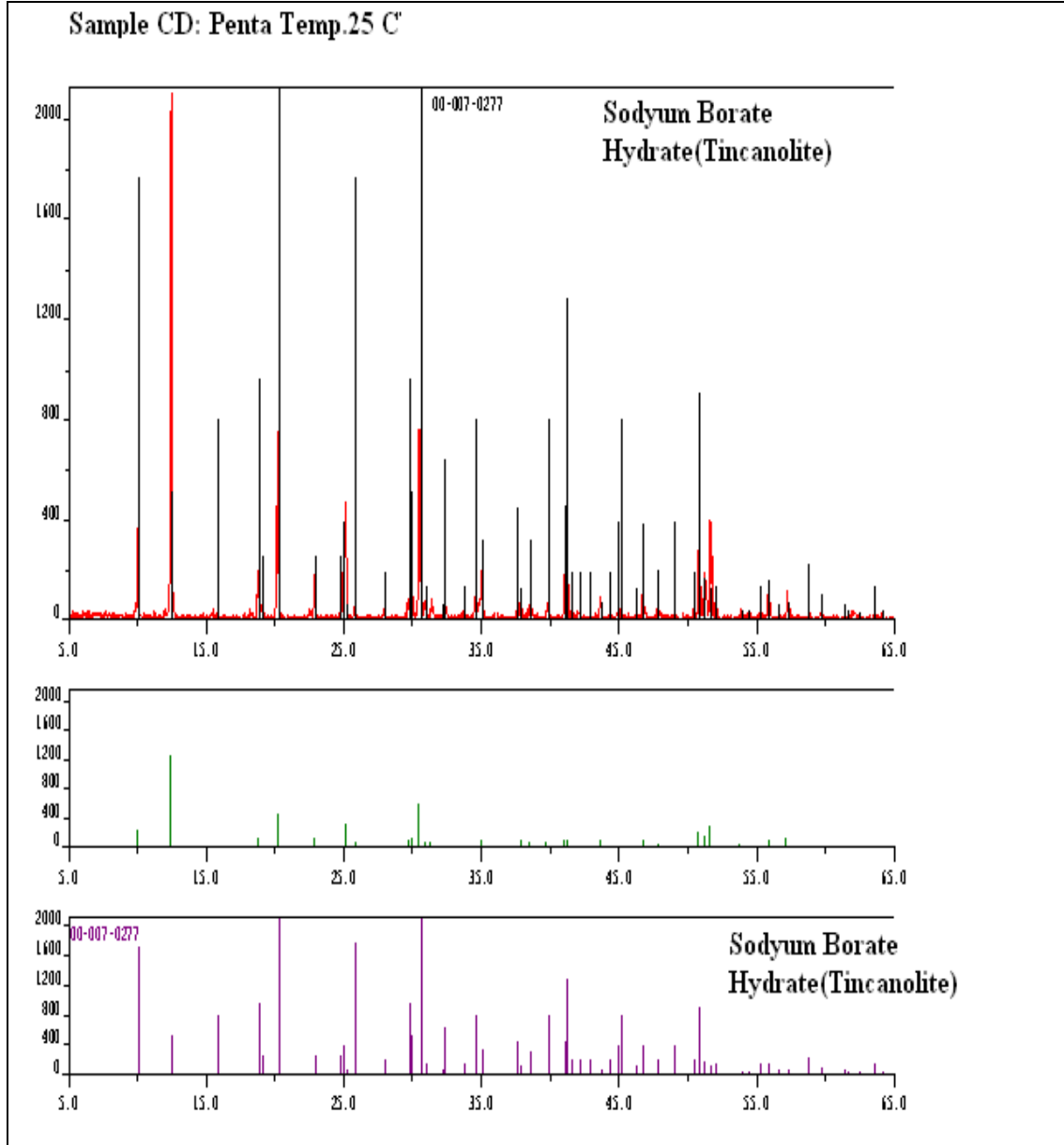
### Results

	Size (d.nm):	% Intensity	Width (d.nm):
<b>Z-Average (d.nm):</b> 1223	<b>Peak 1:</b> 601,3	100,0	81,50
<b>PdI:</b> 0,767	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Intercept:</b> 1,01	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

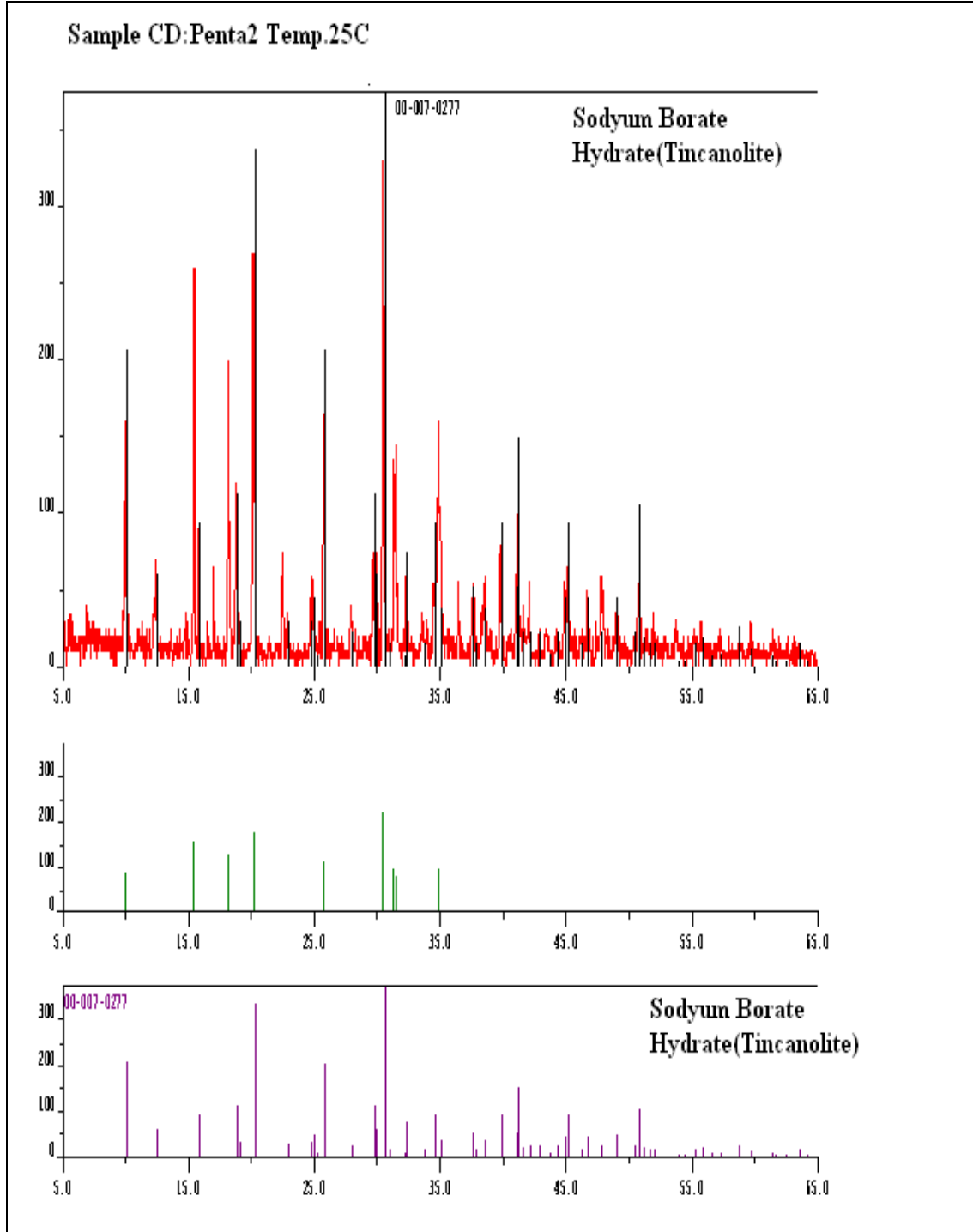
**Result quality :** Refer to quality report



Ek-2 Öğütülmüş boraks penta hidratın Nanosizer analiz diyagramı



Ek-3 Ögütülmemiş boraks penta hidratın XRD analiz diyagramı



Ek-4 Öğütülmüş boraks penta hidratın XRD analiz diyagramı