

Kalsiyum Karbonatın (CaCO₃) Mikron Altı/Nano Boyutta Yaş Öğütülmesi: Öğütme Parametreleri ve Pülp Stabilitesi Aşınma İndeksi Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi
*Wet Grinding to Submicron/Nano Particle Size of Calcium Carbonate (CaCO₃): Process Parameters and Slurry Stability*Ö.Yusuf Toraman ^{1*}¹Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 51240 Niğde*Sorumlu Yazar: otoraman@nigde.edu.tr**Özet**

Mineral endüstrisi, boya, ilaç, kağıt gibi çeşitli sektörlerin çok ince tozlara olan taleplerindeki artış, yaş yöntemle çok ince öğütmenin giderek artan bir şekilde uygulanmasını zorunlu kılmaktadır. Çok ince öğütmede kullanılan değirmenler ise genellikle karıştırmalı bilyalı değirmenlerdir. Karıştırmalı bilyalı değirmenler çok ince ve mikron altı tane boyutu elde edilmesinde diğer değirmenlere göre en uygun olanıdır. Bu değirmenler ile yapılan çok ince öğütme işleminde enerji tüketimi oldukça yüksek olmakta ve değirmenin optimum işletme parametrelerinin belirlenerek enerji tüketiminin optimize edilmesi gerekmektedir. Öte yandan, malzemelerin yaş öğütülmesinde pülp reolojisinin etkinliği bilinmektedir. Bu yüzden, pülp reolojisinin öğütmeye etkisi özellikle önem kazanmaktadır.

Bu derlemede; karıştırmalı bilyalı değirmenle gerçekleştirilen çok ince yaş öğütmede, proses parametreleri ve pülp reolojisi sunulmaktadır.

Anahtar kelimeler: Mikron altı yaş öğütme, Karıştırmalı bilyalı değirmen, Proses parametreleri, Pülp reolojisi

Abstract

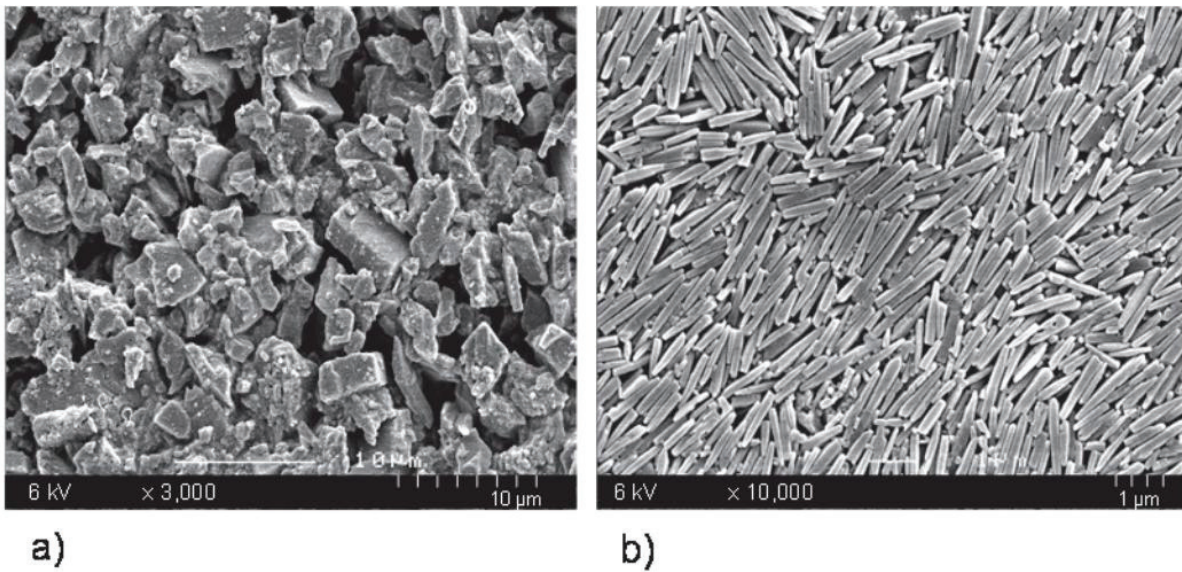
With an increasing demand for super fine powders for industries, wet ultra fine grinding has been increasingly used in various fields, such as minerals, ceramic materials, pigments, pharmaceuticals and paper-making. Most of the mills used in ultra fine grinding are stirred ball mills. Stirred ball mills are better suited than other mills for the production of ultra fine and submicron-size particles. Ultra fine and submicron grinding by means of stirred ball mill is a highly energy-intensive process, and it is necessary to optimize energy usage by determining the optimum operational parameters for the mill. On the other hand, it has been known that slurry rheology affects the wet milling of materials. Therefore, the effect of slurry rheology to the milling becomes of particular importance.

The aim of this review is to present some of the previous work with respect to the process parameters and slurry rheology in ultra fine wet grinding with stirred ball milling.

Keywords: Sub micron wet grinding, Stirred ball mill, Process parameters, Slurry rheology

1. Giriş

Çoğunlukla kalsit ve aragonit mineralleri ile bilinen kireçtaşı, doğada bol bulunmakta ve yer kabuğunun yaklaşık %4'ünü oluşturmaktadır (Lui ve ark., 2008). Ayrıca, ticari olarak en ucuz inorganik (mineral) dolgu malzemelerinden birisidir (Kumar ve ark., 2014) ve bu sayede boya, mürekkep, kaplama, kağıt ürünleri, plastik gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir (Garcia ve ark., 2002). Mikronize CaCO_3 genellikle kireçtaşının mekanik yolla (değirmen) öğütülmesi ile (“top down” yukarıdan aşağı proses) keskin kenarlı tane şekline sahip öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) olarak (Şekil 1a) veya yaş kimyasal çöktürme tekniği ile (“bottom-up” aşağıdan yukarı proses) iğnemsiz tane şekline sahip çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) olarak (Şekil 1b) elde edilebilmektedir (Tsuzuki ve ark., 2000). Çöktürme tekniklerinin işlem adımları çok fazla olduğundan, karıştırmalı bilyalı değirmenlerde öğütme işlemi nanopartikül üretimi için uygun bir yöntem olmaktadır (Breitung-Faes ve Kwade, 2008; Ohenoja, 2014).



Şekil 1. a) öğütülmüş ve b) çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Tsuzuki ve ark., 2000)

CaCO_3 'ün kağıt sektöründe dolgu minerali olarak kullanılması, daha dayanıklı ve daha parlak kağıt üretilmesine olanak vermektedir. Yine, plastiğe ısı direnci ve sertlik kazandırmak için mineral dolgu olarak kullanılmaktadır (Garcia ve ark., 2002). Plastik (PVC) boru için nanometrik kalsitin teknik özellikleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

Parametre	Nano- CaCO_3
CaCO_3 içeriği (kuru bazda), %	≥ 98
pH	8-10
Nem içeriği, %	≤ 0.5
En iri tane boyutu (d_{97}), μm	≤ 2
Ortalama tane boyutu (d_{50}), μm	≤ 0.08 (80 nm)
Fe, %	≤ 0.1
Mn, %	≤ 0.006
Beyazlık (R457), %	≥ 97
DOP yağ emme, ml/100 g	32

Tablo 1. PVC boru için nano-kalsit teknik özellikleri (ortalama) (factory.dhgate.com)

Kağıt ve plastik endüstrisine ilave olarak, nano-boyutlu $CaCO_3$ aşağıdaki uygulamalarda da ürün özelliklerini geliştirmeye yardımcı olmaktadır:

- İzolasyon malzemesi
- Nanokompozit
- Yağlama yağı
- Beton

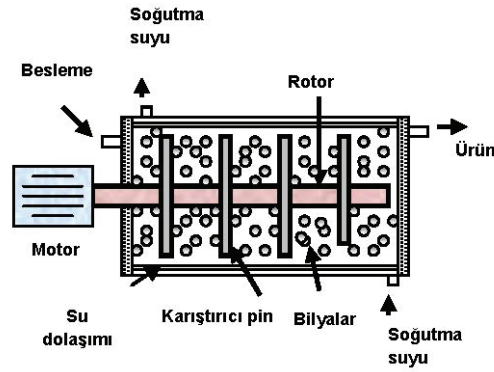
Kalsiyum karbonatın aşağıdaki özellikleri değiştirilerek ürün çeşitliliği sağlanabilir:

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

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

2. Yaş Öğütme

İlk endüstriyel karıştırırmalı bilyalı değirmenler ince öğütme yapan değirmenlere ihtiyacın artmasıyla birlikte 1950'lerde kullanılmaya başlanmış (Jankovic, 2003) olup, günümüzde ince ve hatta mikron altı/nano öğütme için tercih edilir hale gelmiştir (Kwade ve Schwedes, 2007). Bu değirmenler öğütülecek taneleri içeren pülp ve öğütücü bilya ile doldurulan dik veya yatay silindir haznedan (Şekil 2) oluşmaktadır. Öğütücü hazne; çelik, cam, seramik veya plastikten yapılabilen 0,05-3 mm boyutunda bilyalar ile yaklaşık %60-85 (hacimsel) oranında doldurulmaktadır.



Şekil 2. Yatay karıştırırmalı bilyalı değirmenin şematik gösterimi

Üretilen ilk ekipmanlar, düşük hızlarda çalışmakta (< 6 m/sn), aşındırıcı (attritor) olarak adlandırılmakta ve çoğunlukla, flotasyon öncesinde mineral yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla kullanılmaktayken, sonraki yıllarda değirmen gövdesinin boy/çap oranının artması ile yüksek karıştırma hızına sahip değirmenler geliştirilmiştir. Bu ekipmanların ulaştıkları en yüksek hız 20 m/sn'dir (Dikmen ve Ergün, 2004).

Öğütme prosesinin maliyetleri ise:

- değirmen aşınması
- bakım ve tamiri

- bilya aşınması
- enerji
- personel
- yatırım maliyeti

şeklinde. Ürün fiyatının bu maliyetlerden daha yüksek olması gerekmektedir. Bu giderleri dengelemek için, yeni makineler tasarlanarak proses optimize edilebilir veya proses parametreleri ile bilya aşınması ve enerji tüketimini azaltma yolları bulunabilir (Breitung-Faes ve Kwade, 2008).

Karıştırmalı değirmenlerle mikron altı/nano öğütme, enerji tüketimi yüksek bir işlemdir ve değirmen için optimum işletme parametrelerinin belirlenmesiyle enerjinin mutlaka optimize edilmesi gerekmektedir. Enerji verimi, hedeflenen ürün boyutuna bağlı olarak en yüksek katı konsantrasyonu kullanılarak da arttırılabilmektedir. Katı oranı mikronize öğütmede ağırlıkça %70'lere kadar çıkabilmekteyken, nano-öğütmede sadece %5-20 civarındadır (He ve ark., 2006). Küresel tek bir tanenin boyutunu 1 mm'den 100 nm'ye öğütmenin 1 trilyon küresel parça ürettiğini ifade edilmiştir (Kwade ve Schwedes J., 2007). Bu da mikron altı/nano öğütmede tane-tane etkileşiminin ve bu etkileşimin kontrolünün ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu etkileşim ayrıca polimerler veya polielektrolitler gibi çeşitli kimyasal dengeleyiciler eklenerek kontrol edilebilmektedir (Ohenoja, 2014).

2.1. Öğütme Parametreleri

Değirmen için optimum parametreler seçilerek tane ufalaması için gerekli enerji optimize edilebilir. Öğütme prosesini etkileyen bu parametrelerin sayısı, çoğunluğu daha az önemli olmak üzere, 44'e kadar çıkmaktadır. Bunlardan değirmen çap/boy oranı, karıştırıcı tipi, konumu ve sayısı, karıştırıcı şaft üzerindeki disk veya çubuklar arasındaki mesafe, disk veya çubukların boyutları ve şaft üzerindeki konumları vb. tasarımıyla ilgili değişkenler bulunmaktadır. Önemli olarak değerlendirilecek 7 temel işlem parametresi ise şu şekildedir:

- Bilya boyutu
- Bilya malzemesi
- Bilya şarj oranı
- Karıştırma hızı
- Öğütme süresi
- Pülp formülasyonu
 - Katı konsantrasyonu
 - Stabilizasyon kimyasalları/öğütme yardımcıları

Genellikle bilya boyutu ve karıştırıcının dönüş hızı nihai ürün tane boyutunu etkileyen önemli işlem parametresi olarak değerlendirilmektedir.

2.2. Öğütme Limiti

Öğütme limiti; "belirli bir öğütücüyle elde edilmesi muhtemel en küçük tane boyutu" olarak ifade edilmektedir (Jimbo, 1992). Öğütme limiti:

- değirmenden kaynaklanan sınırlamalar
- işlem parametreleri
- pülpün zayıf stabilitesi sonucu olabilmektedir.

İşlem parametreleri ve süspansiyon özellikleri (katı konsantrasyonu, stabilite seviyesi ve viskozite) ulaşılabilecek inceliği sınırlayabilir. Bu limitler sırasıyla şu şekildedir (Knieke, 2012;

Knieke ve ark., 2009; Knieke ve ark., 2010);

- Pülp stabilitesine bağlı (“görünür öğütme limiti”)
- İşlem parametrelerine bağlı
- Viskoziteye bağlı

“Gerçek öğütme limiti”ne ise tanelerin mükemmel mono-kristal olduğu ve enerji aktarımından sonra kusurları artık kalmadığında ulaşılır (Knieke ve ark., 2009; Knieke ve ark., 2010; Gryaznov ve ark., 1991; Wang ve Forssberg, 2006).

Öğütme limiti hesap yoluyla teorik olarak tahmin edilebilir. Çeşitli malzemeler için gerçek öğütme limitleri ise deneysel verilerden hesaplanarak tahmin edilebilir (Knieke, 2012; Breitung-Faes ve Kwade, 2013). Ayırma mesafesi aşağıdaki formülden hesaplanabilir:

$$L=3.G.b/ [\pi.(1-\nu)].H \quad (1)$$

- L : minimum ayırma mesafesi (nm)
G : kayma modülü (GPa)
b : Burger vektör uzunluğu (nm)
 ν : Poisson oranı (-)
H : sertlik (GPa)

Deneysel öğütme limiti 2 grup araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Kireçtaşı için elde edilen öğütme limitleri şu şekildedir: 1-Knieke grubu: 55 nm; 2-Wang ve Forssberg grubu: 50 nm. Ancak, etanolle öğütüldüğünde bu değer 30 nm’ye yaklaşmaktadır. Böyle olsa bile, bu öğütme limitlerinin işletme parametreleri ve kullanılan analitik cihazlara bağlı olarak değişebileceğini unutmamak gerekir. Minimum ayırma mesafesi için eşitlik yardımıyla $CaCO_3$ ’ün teorik öğütme limiti için yaklaşık bir tahmin yapılabilir (Tablo 2). $CaCO_3$ için hesaplanan minimum ayırma mesafesi 17 nm’dir.

Faktör	Birim	Değer
Kayma modülü, G	GPa	30,6
Burger vektörü, b	nm	0,77
Poisson Oranı, ν	-	0,254
Sertlik, H	GPa	1,73

Tablo 2. $CaCO_3$ için teorik öğütme limiti için kullanılan faktörler (Ohenoja, 2014)

3. Pülp Stabilitesi

Pek çok yazar mikron altı partikül elde edilmesinde $CaCO_3$ partiküllerinin –diğer mineral partikülleri gibi- stabilizasyon kimyasalı gerektirdiğini göstermişlerdir. Süspansiyonun viskozitesini düşürmek veya tam tersi öğütmede katı oranının arttırmak ve böylece kapasiteyi artırmak için genellikle elektrosterik stabilizasyon kullanılmaktadır. Bu amaçla $CaCO_3$ ile kullanılmak üzere, çok çeşitli stabilizasyon kimyasalı veya öğütme kolaylaştırıcısı vardır. Bunlar:

- Amonyum poliakrilat
- Sodyum hidroksit
- Sodyum karbonat
- Sodyum oleat
- Oleik asit
- Poli(akrilik) asit
- Sodyum polyester sülfonat

- Sodyum heksametafosfat
- Polietilen oksitler
- Tetrasodyum pirofosfat

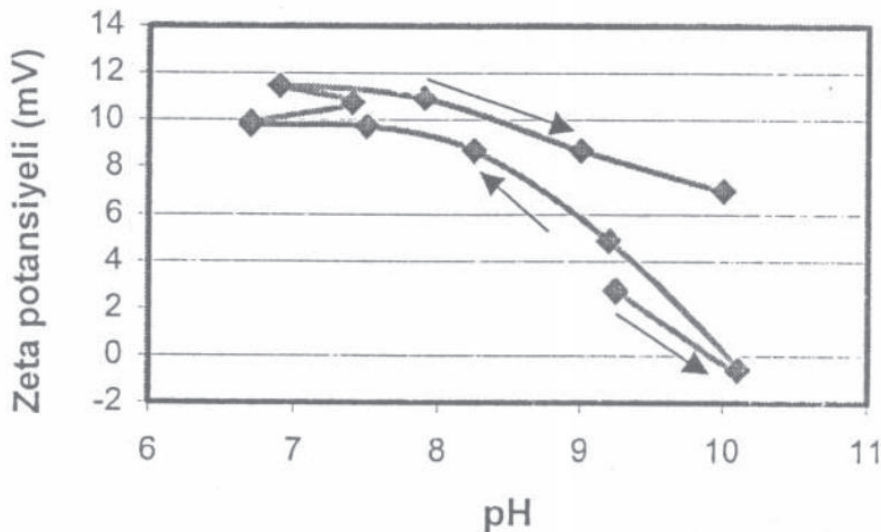
Özellikle poli(akrilik) asitlerin (PAA) artan enerji veriminden dolayı en iyi öğütme yardımcısı olduğu, yine benzer şekilde poliakrilatların kireçtaşı için iyi bir dispersant (dağıtıcı kimyasal madde) olduğu (Greenwood ve ark., 2002), ancak sodyum hidroksitinin enerji verimini düşürdüğü belirtilmiştir (Zheng ve ark., 1997). Ayrıca, dispersantların öğütme yardımcısı olarak kullanılmasında, öğütücü bilyalar üzerindeki stres yoğunluklarını azaltan tabaka oluşumundan kaçınmak için özellikle “çok noktadan” ilave edilmesi önerilmektedir (He ve ark., 2006).

CaCO₃ partiküllerinin stabilizasyonunda, bu malzemenin pH değişimlerine karşı oldukça hassas olduğu bilinmektedir. Kalsit pH=7 ve altında çözünmeye başlar, bu da katı fazın konsantrasyonunda azalmaya sebep olur. Oysaki pH 7-10 aralığında yüzey pozitifken, pH 10'un üzerinde yüzeyi negatiftir (Vdovic ve Biscan, 1998). CaCO₃'ün izoelektrik noktası pH=8,3'tedir. Böylece, stabil bir süspansiyon elde etmek ve kalsitin çözünmesini minimize etmek için pH 10'un üzerine ayarlanmalıdır (Roberts, 1996).

Kalsiyum karbonatın elektroakustik davranışı üzerine yapılan başka bir çalışmada (www.colloidal-dynamics.com) başlangıç pH'da (9,25) zeta potansiyeli hafif pozitifken, pH'nın 10,1'e ayarlanması ile sistem izoelektrik noktasına (IEP) yaklaşmaktadır. pH değeri düşürülmeye devam ettiğinde zeta potansiyel gittikçe daha pozitif olmaktadır (Şekil 3). Diğer sonuçlar ise şu şekildedir:

- 1-Normal şartlar altında Ca iyonunun hafif baskın olmasından dolayı yüzey yükü pozitifdir.
- 2-Yüzey yükünün büyüklüğü Ca iyon konsantrasyonu ve pH ile belirlenir.
- 3-pH 10'da yüzey yükü sıfırken, bu değer üzerinde yüzey yükü negatif olmaktadır (Şekil 3).
- 4-CaCO₃'ün sudaki pülpleri yaklaşık pH 9 değerindedir ve düşük pozitif zeta potansiyel gösterir.
- 5-pH'nın düşmesiyle birlikte zeta potansiyeli artmakta ancak ulaşılabilir minimum pH değeri yaklaşık 7'dir.
- 6-Daha düşük pH'larda CaCO₃ çözünmeye başlar ve bu HCO₃⁻ iyonunun tampon hareketinin artmasıyla birlikte pH 7 altında özelliklerini ölçmek zorlaşır.
- 7-Gerçek zeta potansiyeli belirlemek için çalışılan konsantrasyonda ölçümler yapılmalıdır.

CaCO₃'ün bir diğer karakteristik özelliği de öğütme esnasındaki faz değişimi olasılığıdır. Karıştırmalı bilyalı değirmende yaş öğütmede öğütme sıvısı olarak etanolün kullanılması



Şekil 3. Kalsiyum karbonatın titrasyonu (www.colloidal-dynamics.com)

durumunda kalsitten aragonite dönüşüm gerçekleşebilmektedir (Knieke, 2012).

Ohenoja (2014) yüksek konsantrasyonlu kireçtaşı süspansiyonlarının öğütme limitine polidispersite indisinin (PDI) etkisini araştırdıkları çalışmada, d₅₀'si 57 µm olan kireçtaşı, 2 farklı dağıtıcı kimyasalın (sodyum poliakrilat) stabilizatör olarak kullanıldığı yatay karıştırmalı değirmendeki testler sonucunda öğütme limitinin kullanılan kimyasal maddenin polidispersite indisi (PDI) kadar uygulanan dozaja da bağlı olduğu, daha yüksek dozda kimyasalın kullanımının daha düşük viskozite ve daha düşük görünür öğütme limiti sağladığı, en düşük limit değerin 284 nm olduğu, en düşük viskozite eğrisinin düşük PDI'de elde edildiği, öte yandan tane boyutunun sadece öğütme süresine bağlı olduğu, en düşük tane boyutun 74 nm olarak elde edildiği, düşük PDI'li dağıtıcının uzun sürelerde bile düşük viskozite sağladığı böylece daha uzun öğütme süresinin mümkün olduğu belirtilmiştir.

4.Sonuçlar

Araştırma sonuçlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

- Karıştırmalı değirmenlerle mikron altı ve nano öğütme, enerji tüketimi yüksek bir işlemdir ve değirmen için optimum işletme parametrelerinin belirlenmesiyle enerjinin mutlaka optimize edilmesi gerekmektedir.
- CaCO₃ için öğütme limiti 50-55 nm'ye kadar inmekte, etanolle yapılan öğütmede ise 30 nm'ye yaklaşmaktadır. Ancak bu boyutlar, işletme parametreleri ve kullanılan analitik cihazlara bağlı olarak değişebilmektedir.
- Enerji verimi, hedeflenen ürün boyutuna bağlı olarak en yüksek katı konsantrasyonu kullanılarak da arttırılabilmektedir.
- Mikron altı ve nano öğütmede tane-tane etkileşimi ve bu etkileşimin kontrolü son derece önemli olup, bu etkileşim polimer veya polielektrolit gibi çeşitli kimyasal dengeleyiciler (stabilizer) eklenerek kontrol edilebilmektedir.
- Özellikle poli(akrilik) asitler (PAA) artan enerji veriminden dolayı CaCO₃ için en iyi öğütme yardımcısı olarak kabul edilmektedir.
- CaCO₃ partiküllerin stabilizasyonunda, pH değişimlerine karşı oldukça hassas olmakta, stabil bir süspansiyon elde etmek ve kalsiyum karbonatın çözünmesini minimize etmek için pH 10'un üzerine ayarlanmaktadır.

Kaynaklar

Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2008. Nano particle production in high-power-density mills. Chemical Engineering Research and Design. 86(4), 390-394.

Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2013. Prediction of energy effective grinding conditions. Minerals Engineering. 43-44, 36-43.

Dikmen, S., Ergün, Ş.L., 2004. Karıştırmalı bilyalı değirmenler. Madencilik. 43(4), 3-15.

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

Greenwood, R., Rowson, N., Kingman, S., Brown, G., 2002. A new method for determining the optimum dispersant concentration in aqueous grinding. Powder Technology, 123, 199-207.

Gryaznov, V.G., Polonsky, I.A., Romanov, A.E., Trusov L.I., 1991. Size effects of dislocation stability in nanocrystals. Physical Review B. 44(1), 42-46.

He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2006. Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill. *Powder Technology*. 161(1), 10-21.

Jankovic A, 2003. Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills. *Minerals Engineering*. 16(4), 337-345.

Jimbo, G., 1992. Chemical engineering analysis of fine grinding phenomena and process. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 25(2), 117-127.

Knieke, C., Sommer, M., Peukert, W. 2009. Identifying the apparent and true grinding limit. *Powder Technology*. 195(1), 25-30.

Knieke, C., Steinborn, C., Romeis, S., Peukert, W., Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2010. Nanoparticle production with stirred-media mills: Opportunities and limits. *Chemical Engineering & Technology*. 33(9), 1401-1411.

Knieke, C., 2012. Fracture at the Nanoscale and the Limit of Grinding. Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany, Universität Erlangen-Nürnberg. PhD thesis.

Kumar, V., Dev, A., Gupta, A.P., 2014. Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites. *Composites Part B*. 56, 184-188.

Kwade, A., Schwedes J., 2007. Chapter 6: Wet Grinding in Stirred Media Mills. *Handbook of Powder Technology*. 251-382.

Lui, Q., Wang, Q., Xiang, L., 2008. Influence of poly acrylic acid on the dispersion of calcite nano-particles, *Appl Surf Sci*, 254(21), 7104-7108.

Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1996, Ch.4. Ohenoja, K., 2014; Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO₃ and TiO₂, *Doktoral Thesis*, University of Oulu, Finland. 84 p.

Roberts, J.C., 1996; *The chemistry of paper*, Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry. Electroacoustic behaviour of calcium carbonate, *Colloid Dynamics Inc*, www.colloidal-dynamics.com (Erişim tarihi: 13/12/2014)

Tsuzuki, T., Pethick, K., McCormick, P.G., 2000; "Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by mechanochemical processing", *J. Nanopart. Res.*, 2(4), 375-380.

Vdovic, N., and Biscan, J., 1998; "Electrokinetics of natural and syntetic calcite suspensions", *Colloids Surf.A*, 137(1-3), 1017-1021.

Wang, Y. and Forssberg, E., 2006; "Production of carbonate and silica nano-particles in stirred bead milling", *Int. J. Miner. Process*, 81(1), 1-14.

Zheng, J., Harris, C.C., Somasundaran, P., 1997; "The effect of additives on stirred media milling of limestone", *Powder Technology*, 91, 173-179.

<http://factory.dhgate.com/carbonate/nano-calcium-carbonate-for-pvc-pipe-p43801010.html>