

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER ATIKLARININ GEZEGENSEL DEĞİRMENDE İNCE BOYUTA
ÖĞÜTME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çimen Gül KULUŞAKLI

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ

MAYIS, 2024

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER ATIKLARININ GEZEGENSEL DEĞİRMENDE İNCE BOYUTA
ÖĞÜTME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇİMEN GÜL KULUŞAKLI
36193616020

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

MAYIS, 2024

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalıőması sűrecinde, her aőamada yardımları, önerileri, bilgi ve tecrűbeleriyle beni yűnlendiren danıőmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ'ye,

Tezin uygulama evresinde saėlamıő oldukları maddi ve manevi destek nedeniyle İnűnű Üniversitesi BAP Birimine (FYL-2021-2538),

Özellikle laboratuvar çalıőmalarında destek ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Tufan KIYAK, Ramazan AYDOėMUŐ'a teőekkűr ederim.

Mikronize kalsit konusunda bilge ve tecrűbelerini bizlerle paylaőan ve analiz desteėinde bulunan Esen Mikronize Maden San. ve Tic. AŐ'e teőekkűr ederim.

Bu alıőma boyunca, hayatımın diėer dűnemlerinde olduėu gibi, her tűrlű desteklerini esirgemeyen eőim Veysel KULUŐAKLI'ya , oėlum Yavuz Selim KULUŐAKLI'ya , kızım Defne Sare KULUŐAKLI'ya

teőekkűr ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Mermer Atıklarının Gezegensel Değirmende İnce Boyuta Öğütme Olanaklarının Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Çimen Gül KULUŞAKLI



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Mermerin Tanımı.....	3
2.2 Mermerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2.1 Mineral tane boyutuna göre sınıflandırma.....	3
2.2.2 Mineral bileşim ve oranlarına göre sınıflandırma.....	3
2.2.3 Yapı ve dokularına göre sınıflandırma.....	4
2.2.4 Jeolojik sınıflandırma.....	4
2.3 Mermer Atıkları.....	5
2.3.1 Mermer atıklarının oluşumu.....	5
2.3.2 Mermer atıklarının tane büyüklüğüne göre sınıflandırılması.....	7
2.3.3 Mermer atıklarının çevreye olan etkisi.....	8
2.4 Mermer Atıklarının Değerlendirilmesi.....	9
2.5 Öğütme İşleminde Kullanılan Başlıca Değirmen Tipleri.....	13
2.5.1 Çubuklu Değirmen.....	14
2.5.2 Bilyalı değirmen.....	15
2.5.3 Otojen değirmen.....	16
2.5.4 Yüksek basınçlı merdaneli değirmen.....	16
2.5.5 Valsli değirmen.....	16
2.5.6 Jet değirmen.....	17
2.5.7 Titreşimli değirmen.....	17
2.5.8 Sarkaç değirmen.....	18
2.5.9 Halkalı değirmenler.....	18
2.5.10 Çivili değirmen.....	19
2.5.11 Karıştırırmalı değirmenler.....	20
2.5.12 Gezegensel (Planet) Bilyalı Değirmen.....	21

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.2 Yöntem.....	27
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1 Mermer Atığının Karakterizasyonu.....	30
4.2. Mermer Atığının Geleneksel Bilyalı Değirmende İnce Boyuta Öğütülmesi.....	31
4.3 Mermer Atığının Gezegensel Bilyalı Değirmende İnce Boyuta Öğütülmesi.....	32
4.3.1 Değirmen hızı=150 rpm için öğütme sonuçları.....	33
4.3.2 Değirmen hızı=200 rpm için öğütme sonuçları.....	35
4.3.3 Değirmen hızı=250 rpm için öğütme sonuçları.....	37
4.3.4 Değirmen hızı=300 rpm için öğütme sonuçları.....	39
4.3.5 Değirmen hızı=350 rpm için öğütme sonuçları.....	41
4.4 Elde Edilen En İnce Ürünün Analizi.....	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 : Ocaklarda oluşan atıklar (kapaklar).....	6
Şekil 2. 2 : Mermer fabrikası genel iş akım şeması ve atık oluşum noktaları.....	6
Şekil 2.3: Paledyen atıklar	7
Şekil 2.4: Çubuklu değirmen ve öğütme mekanizması.....	15
Şekil 2.5: Bilyalı değirmen ve değirmen en kesitinde öğütme mekanizması	15
Şekil 2.6: Valsli değirmen ve öğütme mekanizması.	17
Şekil 2.7: Jet değirmen ve çalışma prensibi	18
Şekil 2.8: Laboratuvar ölçekli halkalı değirmen ve öğütme elemanları	19
Şekil 2.9: Çivili değirmen tipleri.....	19
Şekil 2.10 : Karıştırmalı değirmen ve karıştırma mekanizması şekilleri.	21
Şekil 2.11 : 1, 2 ve 4 hazneli gezegensel değirmen görüntüsü.....	23
Şekil 2.12: Gezegensel bilyalı değirmen öğütme mekanizması: normal ve karşı yönde hareketli gezegen diski şeması (hazne yüksekliği h, hazne çapı dp ,dönüş yarıçapı r). normal ve karşı yönde hareketli gezegen diski şeması (pot yüksekliği h; pot çapı dp; dönüş yarıçapı r).	24
Şekil 3.1: Deneysel çalışma numunesinin hazırlanması.....	25
Şekil3.2 :Çeneli kırıcı çıkışı malzemenin kümülatif elek altı eğrisi	26
Şekil 3.3 :Porselen değirmen ve ekipmanları(a), öğütme tamburu(b), öğütülmüş malzeme(c)	26
Şekil 3.4: Porselen değirmende öğütülmüş malzemenin kümülatif elek altı eğrisi	27
Şekil 3.5: Gezegensel bilyalı değirmen ve öğütücü ortam (a), mastersizer 2000 tane boyu analiz cihazı (b)	28
Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan mermer örneğinin xrd kırınım deseni.	30
Şekil 4.2 : Orijinal mermer atığı plaka üzerinde ölçülen l*, a*, b* değerleri.	31
Şekil 4.3: Mermer atığının (-1 mm) porselen değirmende farklı sürelerde öğütülmesiyle elde edilen ürünlere ait kümülatif elek altı eğrileri.....	32
Şekil 4.4: 150 rpm değirmen hızında ve 2,5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d ₉₀ , d ₅₀ , d ₁₀ değerleri.	33

Şekil 4.5 : 150 rpm değirmen hızında ve 5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	34
Şekil 4.6 : 150 rpm değirmen hızında ve 10 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	34
Şekil 4.7 : 200 rpm değirmen hızında ve 2,5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	35
Şekil 4.8 : 200 rpm değirmen hızında ve 5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	36
Şekil 4.9 : 200 rpm değirmen hızında ve 10 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	36
Şekil 4.10: 250 rpm değirmen hızında ve 2,5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	37
Şekil 4.11 : 250 rpm değirmen hızında ve 5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	38
Şekil 4.12 : 250 rpm değirmen hızında ve 10 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	38
Şekil 4.13: 300 rpm değirmen hızında ve 2,5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	39
Şekil 4.14: 300 rpm değirmen hızında ve 5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	40
Şekil 4.15: 300 rpm değirmen hızında ve 10 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	40
Şekil 4.16 : 350 rpm değirmen hızında ve 2,5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	41
Şekil 4.17: 350 rpm değirmen hızında ve 5 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	42
Şekil 4.18: 350 rpm değirmen hızında ve 10 bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.	42
Şekil 4.19: En ince ürünün renk parametreleri.....	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1 : Mermerlerin mineral tane boyutları.....	3
Çizelge 2 .2: Mermerlerin mineral bileşimine göre sınıflandırılması (Köktürk, 2002).....	4
Çizelge 2. 3: Yapı ve dokularına göre sınıflandırma (Köktürk, 2002).....	4
Çizelge 2. 4: Mermer üretim aşamalarında oluşan atık oranları (Şimşek, 2019).....	5
Çizelge 3.1: Gezegenel değirmen öğütme koşulları.....	28
Çizelge 4.1: Mermer örneğinin XRF ile elde edilen kimyasal analiz sonucu.....	30
Çizelge 4.2: Gezegenel bilyalı değirmende öğütme ile elde edilen en ince ürünün bazı önemli özellikleri.....	43



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MERMER ATIKLARININ GEZEGENSEL DEĞİRMENDE İNCE BOYUTA ÖĞÜTME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Çimen Gül KULUŞAKLI

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

50+iX sayfa

2024

Danışman: Doç. Dr. Musatafa BİRİNCİ

Bu çalışmanın konusu atık mermer parçalarının laboratuvar ölçekli gezegensel değirmende ince boyuta öğütülmesidir. Çalışmada, 1 mm'nin altına indirilmiş mermer atığının gezegensel bilyalı değirmenlerde farklı öğütme koşulları altında ince boyuta öğütülme olanakları araştırılmıştır. Öğütme deneylerinde öğütme ortamı olarak porselen bilyalar kullanılmış ve kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Öğütmede kritik öneme sahip olan değirmenin hızı, öğütme süresi ve bilya/toz oranının öğütme tane boyutuna etkileri üzerinde özellikle durulmuştur. Deneyler 5 farklı değirmen hızında (150, 200, 250, 300 ve 350 dev/dak); 3 farklı bilya/toz oranında (2,5, 5 ve 10) ve 7,5 dakikadan 240 dakikaya kadar değişen öğütme süresinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca atıkların doğal kalsiyum karbonat özelliklerini araştırmaya yönelik bazı analiz ve teknolojik testler de gerçekleştirilmiştir. Öğütme deneyleri sonucunda elde edilebilen en ince ürünün tane boyutu parametreleri $d_{90}=45$, $d_{50}=5$ ve $d_{10}=0,2$ μm olarak ölçülmüştür. Daha ince boyutlu malzeme elde edilememiştir. Bununla birlikte, elde edilen ince ürünün mineralojik yapı, kimyasal saflık, beyazlık, yağ absorpsiyon değerleri bakımından doğal kalsiyum karbaonat (kalsit, CaCO_3) içerine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Beyaz mermer atığı, İnce öğütme, Gezegensel değirmen, Tane boyu analizi

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION ON FINE GRINDING OF MARBLE WASTES USING A PLANETARY MILL

Çimen Gül KULUŞAKLI

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

50+iX sayfa

2024

Supervisor: Assoc. Prof. Mustafa BİRİNCİ

The subject of this study is the grinding of marble waste into fine size using a laboratory-scale planetary mill. The marble waste was reduced to less than 1 mm and then ground to fine size under different grinding conditions using planetary ball mills. Dry grinding experiments were carried out using a planetary ball mill with alubite balls as the grinding medium. The effects of the mill speed, grinding time, and ball/powder ratio, which are critical parameters in grinding, on the grinding particle size were particularly investigated. Experiments were carried out at 5 different mill speeds (150, 200, 250, 300 and 350 rpm); 3 different ball/powder ratios (2.5, 5 and 10) and grinding times ranging from 7.5 to 240 minutes. In addition, some analyses and technological tests were carried out to investigate the natural calcium carbonate properties of the waste. The finest product particle size that could be obtained as a result of the grinding experiments was measured as $d_{90}=45$, $d_{50}=5$ and $d_{10}=0.2$ μm . Unfortunately, finer-grained material could not be reached. However, the obtained fine product was found to be close to natural calcium carbonate (calcite, CaCO_3) in terms of mineralogical structure, chemical purity, whiteness and oil absorption values.

Keywords: White marble waste, Fine grinding, Planetary mill, Particle size analysis

1.GİRİŞ

Teknolojinin hızla ilerlemesi, plastik, kâğıt, boya, ilaç, pigment ve gıda gibi birçok farklı sektörde ince, çok ince ve süper ince boyutlu malzemelere olan talebi de beraberinde getirmektedir. Bu boyutlardaki malzemelerin kullanımı, ürünlerin kalitesini, performansını ve verimliliğini artırmaktadır. Bu nedenle, bu malzemelerin üretimine yönelik bilimsel ve teknolojik araştırmalar hızla devam etmektedir.

Doğal kalsiyum karbonat (CaCO_3), çok yönlü kullanımı, çevre dostu olması, ekonomikliği, kazandırdığı özellikler, bol ve kolay bulunabilirliği nedeniyle bu sektörler için vazgeçilmez hammadde durumundadır. Doğal kalsiyum karbonatın en önemli kaynaklarından birisi yüksek CaCO_3 içeriğine sahip saf beyaz mermer olarak tanınan gerçek mermerlerdir.

Mermer, üretim süreçlerinde önemli miktarda atık üreten bir malzemedir. Mermerin çıkarıldığı ocaktan çıktıktan sonra yapı ürününe dönüştürülmesi sürecinde bir çok işlem gerçekleşir ve çeşitli boyutlarda mermer atıkları ortaya çıkar. Onargan'a göre, üretime giren mermerin yaklaşık %30'u net ürüne dönüşürken, %70'i atık haline gelmektedir (Onargan, 2007). Ayrıca, literatürde atık miktarının üretime giren ürünün %75'ine kadar ulaştığı bilgileri de bulunmaktadır (Çitoğlu ve diğ., 2018). Mermer ocaklarından çıkarılan mermerin işlenmesinde ve blok haline getirilmesinde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Ocaklardaki atık oluşumunda, mermerin doğal yapısındaki kırık ve çatlaklar, damarlar, boşluklar, kristal doku, foliasyon (tabakalanma /yapraklanma) düzlemleri ve fosillerin yanı sıra ocağın jeolojik yapısına uygun olmayan üretim yöntemlerinin seçilmesi gibi faktörler etkilidir (Dağlı, 2014).

Öncelikle, çevresel sorunların azaltılması gibi birçok bakımdan, ortaya çıkan mermer atıklarının değerlendirilmesi son derece önemli bir konudur (Ersoy vd). Yapılan çeşitli araştırmalar, mermer atıklarının beton, seramik, gazbeton, tuğla, kireç, suni mermer, boya, çelik, cam, derz dolgu malzemesi, parke taşı ve kompozit yapı malzemesi üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, mermer atıklarının zemin stabilizasyonunda, plastik malzeme üretim sürecinde, ahşap malzeme yüzeyinin şekillendirilmesinde kullanılabildiğini belirten çeşitli çalışmalar da mevcuttur. Araştırmalar, mermer atıklarının içerdikleri kalsit minerali nedeniyle çeşitli endüstrilerdeki kalsit ihtiyacını karşılamak için kullanılabildiğini de göstermektedir. Bu bağlamda, mermer atıkları metalurji, kimya, kağıt,

şeker, kozmetik sektörlerinde, zirai kireçtaşı, zirai toprak ve zemin ayarlama işlerinde, hayvan yemi ve gübre sanayiinde kullanım alanı bulabilmektedir (Karakoç, 2018).

Bu çalışmada, yerel bir mermer fabrikasından temin edilen mermer atıklarının (plaka kesim artıkları) laboratuvar ölçekli bir gezegensel bilyeli değirmende ince boyuta öğütme olanakları araştırılmıştır. Bazı kritik çalışma parametrelerinin ürün inceliğine olan etkisi tane boyutu analiz verileriyle incelenmiştir. Gezegensel değirmenler ince ve çok ince öğütme için umut vadeden bir teknoloji olmasına rağmen endüstriyel ölçekte kesiksiz/sürekli öğütme uygulamalarına rastlanmadığı bilinmektedir. Bundan dolayı, bu çalışmadan elde edilen sonuçların endüstriyel uygulamalardan daha çok mermer atıklarıyla ilgili laboratuvar araştırmalarına, pilot ölçekte sürdürülen çalışmalara katkı sunması öngörülmektedir.



2.KURAMSAL TEMELLER

2.1 Mermerin Tanımı

Jeolojik terim olarak mermer, kireçtaşı veya dolomatik kireçtaşlarının metaforfizmaya uğrayarak yeniden kristalleşmesiyle oluşan ve çoğunlukla kalsiyum karbonattan oluşan (CaCO_3) metamorfik bir kayadır. (Gökçen & Nusret, 2013).

Ticari anlamda mermer ise, jeolojik köken ve kimyasal içeriğe bakılmaksızın tel kesme ile alınabilen veya soğuma çatlaklarına göre doğal blok halinde üretilebilen, kesilip parlatılabilen ve kullanım amacına göre her türlü işleminden geçirilebilen kayadır türleridir. Bu sayede mermer kendine geniş bir alanda yer bulmaktadır (Kun, 2013).

2.2 Mermerlerin Sınıflandırılması

Mermerler, mineralojik yapılarına, jeolojik kökenlerine, sertliklerine ve ekonomik açıdan değerlendirilmelerine göre sınıflandırılmaktadır.

2.2.1 Mineral tane boyutuna göre sınıflandırma

Mermerlerdeki minerallerin tane büyüklüğüne göre dağılımı Çizelge 2.1’ de verilmiştir. Buna göre mermerler; çok ince, ince, orta ve kaba kristalli olmak üzere dört sınıfa ayrılmaktadır.

Çizelge 2. 1 : Mermerlerin mineral tane boyutları

Mermer	Mineral Tane Boyutu
Çok ince kristalli	<50 μm
İnce kristalli	50-100 μm
Orta kristalli	100-1000 μm
Kaba kristalli	>1000 μm

2.2.2 Mineral bileşim ve oranlarına göre sınıflandırma

Mermerler, mineral bileşim oranlarına göre sınıflandırılmış olup bu sınıflandırma Çizelge 2.2’ de sunulmuştur.

Çizelge 2 .2: Mermerlerin mineral bileşimine göre sınıflandırılması (Köktürk, 2002).

Cinsi	Diğer Mİneraller	Kalsit %	Yapı - Doku
Mermer	Mika, Opak, Kuvars	95	Masif- Taneli
Kalsit	Klorit, Epidot, Mika, Lepidolit	60-70	Şişt- Yönlü
Sopolen	Flogopit, Tremalit, Diyopsit, Plajiyoklas, Giono	80	Şişt -Yönlü
Skarn	Epidot, Diyopsit, Granat, Olivin, Plajiyoklas	80-90	Masif-Taneli

2.2.3 Yapı ve dokularına göre sınıflandırma

Mermerlerin yapı ve dokularına göre sınıflandırılması Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2. 3: Yapı ve Dokularına Göre Sınıflandırma (Köktürk, 2002).

Mermer	Yapı	Doku
Masif	Kompakt	İnce ve İri tanelidir.
Laminal	Renkli şeritli	ince taneli şeritler farklı ve mineral veya element içerir.
Şişt	Yapraklı	önemli miktarda mika içermektedir.
Breşik	Kırılmış, Dolgulanmış	Ana dolgular farklı renk ve mineral içerikli olabilirler.

2.2.4 Jeolojik sınıflandırma

Mermerler, jeolojik kökenlerine bağlı olarak genellikle üç ana gruba ayrılmaktadır:

- Magmatik mermerler: Bu grupta yer alanlar arasında granit, diyabaz, siyenit, serpantin ve andezit bulunmaktadır.
- Metamorfik mermerler: Hakiki mermerler bu gruba dahildir ve metamorfik süreçler sonucunda oluşur.
- Sedimanter mermerler: Travertenler, oniks mermerler, kireçtaşları ve kumtaşı gibi kayalar bu gruba aittir.

2.3 Mermer Atıkları

2.3.1 Mermer atıklarının oluşumu

Mermer ocaklarında üretimin ortalama %40-70'ı mermer atığı olarak atılmaktadır. (Çizelge 2.4). Bu atığın büyük bir bölümü blok çıkarma sürecinde meydana gelmektedir. Blok çıkarmayı sınırlayan en önemli etken, mermer yatağındaki kırık ve çatlaklardır. Atık oluşumunu etkileyen diğer faktör ise ocağın jeolojik yapısının yanı sıra yanlış üretim yönteminin seçimidir (Akbulut & Güler, 2006). Meydana gelen mermer atıkları, mermer üretim sürecinin farklı aşamalarında ve değişen oranlarda ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu atıklar bilinçli veya bilinçsiz olarak çevreye bırakılmakta ve başta çevre kirliliği olmak üzere birçok sorunu beraberinde getirmektedir.

Çizelge 2. 4: Mermer üretim aşamalarında oluşan atık oranları (Şimşek, 2019).

Toplam atık oranı	Mermer ocağında meydana gelen atık oranı	Cila-parlatma aşamasında meydana gelen atık oranı	Mermerin kesimi ve ebatlanması aşamasında oluşan atık oranı	Üretilen net ürünün oranı	Üretime giren mermer oranı
%70	%50	%5	%15	%30	%100

Mermer atıkları değişik özellikleri bakımından sınıflandırılmaktadır. En yaygın olanı oluşum yerine (kaynağına) ve tane boyutuna göre yapılan sınıflandırmadır.

2.3.1.1 Ocaklarda oluşan atıklar

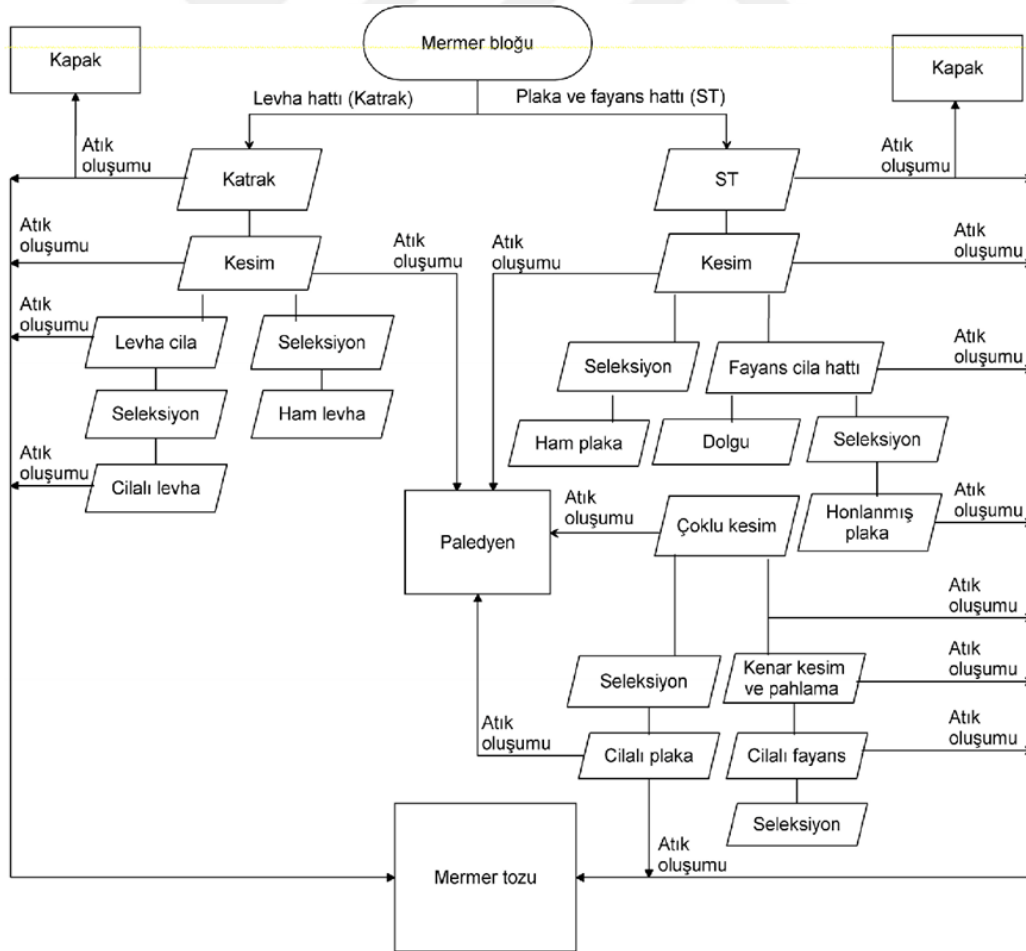
Mermer ocaklarının yapısında bulunan fay, yarık, çatlak gibi hasarlar nedeniyle mermer çıkarılırken düzgün bir blok elde edilemeyebilir. Bu durum, ocağın jeolojik yapısına uygun olmayan yanlış üretim yöntemlerinin uygulanmasından kaynaklanmaktadır. Ortaya çıkan bu atığa "ocak pasası" denilmektedir. Ocakta ana kütlede koparılan ve oldukça büyük boyutlarda olan blokların sayıldığı sırada ortaya çıkan parçalara ise "kapak" adı verilmektedir. Şekil 2.1'de, kapak adı verilen parçalar gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Ocaklarda oluşan atıklar (kapaklar).

2.3.1.2 Fabrikada oluşan atıklar

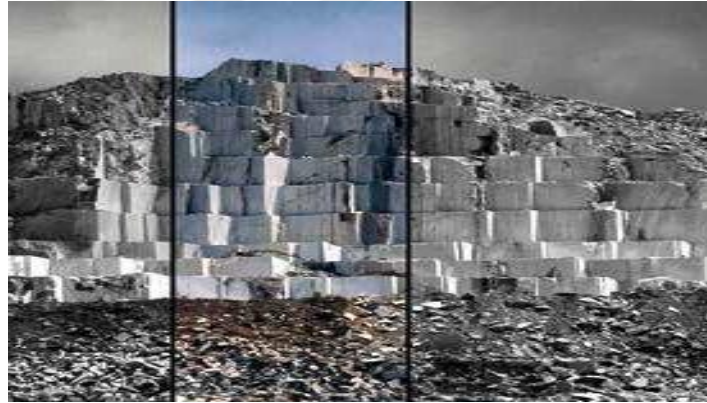
Tipik bir mermer fabrikasında blok işleme yöntemleri ve atık oluşum noktaları Şekil 2.2’te görülmektedir.



Şekil 2.2 : Mermer fabrikası genel iş akım şeması ve atık oluşum noktaları (Şimşek, 2019).

Mermercilik sektörü için en kritik sorunlardan biri, mermerin kesilmesi sırasında kullanılan kesme makinelerinden kaynaklanan çok küçük boyutlu mermer tozu atıklarının oluşmasıdır. Kesme işlemi genellikle su eşliğinde gerçekleştirildiği için, ortaya çıkan tozlar suyla birlikte taşınmakta ve çökeltme havuzlarında biriktirilmekte ya da daha yeni yöntemlerle kullanılan çökeltme tanklarında susuzlaştırılarak presleme makinelerinde sıkıştırılarak kek formuna getirilmektedir. Her iki durumda ortaya çıkan atıklar, presleme makinelerinde sıkıştırılarak kek formuna getirilmekte ve daha sonra çevreye zarar vermemesi için uygun bir şekilde bertaraf edilmekte ve daha sonra çevreye zarar vermemesi için uygun bir şekilde bertaraf edilmektedir (Dağlı, 2014).

Mermer işleme endüstrisinde, fabrikasyon aşamasında belirli boyutlarda plakalar elde edilmektedir. Başlangıçta plakaların boyutları istenilen ölçülerde olmadığından, ölçüm ve kesme işlemleri esnasında kenarlarından parçalar çıkmaktadır. Buna ek olarak, blok ve parçalarda bulunan çatlak ve kırıklar da plakaların kırılmasına neden olmaktadır. Bu kırılmalar sonucunda küçük boyutlarda plaka atıklar oluşmaktadır. Mermercilikte bu atıklara "paledyen" adı verilmektedir(Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Paledyen atıklar

2.3.2 Mermer atıklarının tane büyüklüğüne göre sınıflandırılması

2.3.2.1 Kapaklar

Mermer işleme alanlarında mermeri işleme aşamasında kalan atıklar ile monolama ve montel (tek lama veya tel takılarak bloklara şekil vermek için kullanılan taş kesme makinası) kesme işlemi sonrasında oluşmaktadır. Mermer ocaklarında büyük boyutlu blokların sayılanması

işlemi esnasında, mermer bloğunun alt, üst ve yan yüzeylerinde kapak olarak adlandırılan parçacıklar oluşmaktadır. Bu parçacıklar, bloğun kesilmesi ve işlenmesi sırasında meydana gelen talaş ve kırıntılardan oluşmaktadır (Bilgin ve Öztürk, 2019).

2.3.2.2 Molozlar

Mermer ocaklarının jeolojik ve tektonik özelliklerinin bir sonucu olarak mermer bloklarda fay, kırık ve çatlaklar oluşabilir. Bu kusurlar, blok üretimi sırasında bloğun parçalanmasına neden olarak şekilsiz ve değişik boyutlarda mermer parçalarının ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Ortaya çıkan bu atıklar moloz olarak adlandırılır (Çitoğlu ve Bayraktar, 2018).

2.3.2.3 Paledyenler

Fabrikalarda bloklardan belirli ebatlarda plakalar elde edilmektedir. İlk aşamada, bu plakaların boyutları uygun ölçülerde olmadığından, ebatlandırma işlemi sırasında kenar bölgelerinden parçalar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, bloklar ve plakalardaki çatlaklar veya kırıklar nedeniyle plakalar kırılabilen, böylelikle küçük boyutlu parça plaka artıkları oluşmaktadır. Bu tür atıklara genellikle "Paledyen" adı verilmektedir (Ünlü, 2019).

2.3.2.4 Tozlar

Fabrikada mermerin makinalarda kesilip işlenmesi sırasında ortaya çıkan, çoğunluğu 150 µm'nin altında olan ve genellikle tamamı 1 mm'nin altında olan mermer tanecikleri ifade edilmektedir (Dağlı, 2014).

2.3.3 Mermer atıklarının çevreye olan etkisi

Mermer endüstrisinin küresel pazarı son derece geniştir ve mermer, endüstri lideri ülkelerin ekonomileri için büyük öneme sahiptir. Bugünün dünyasında, atık maddelerin depolanması ve bu atıkların etkili bir şekilde kullanılması, çevre açısından en önemli sorunlardan biridir. Özellikle mermer gibi doğal taşlarda (%40 mermer çamuru ve %30 mermer parça atığı olarak ifade edilen) üretim ve kullanım süreçlerinde %70'e kadar varan oranlarda atık oluşumu, çevreye önemli zararlar vermektedir. Ülkemizde de mermer atıklarının miktarı milyonlarca tonu aşmaktadır. Mermer atıkları, çevresel problemlerin yanı sıra malzemenin

büyük bir kısmının israf edilmesinden kaynaklanan ekonomik kayıplara da neden olmaktadır. (Alyamaç ve diğ. 2016).

Mermer ocağı işletmelerinin yeryüzünün genel yapısı, bitki örtüsü, hava, yer altı ve yer üstü suları gibi çevre elemanlarına olumsuz yönde etkisi bulunmaktadır. Mermer ocağı işletmelerinin çevreye olan zararları sorunun bilinmesi, zararlı etkilerin derecesi, bunlardan korunması ve giderilmesi kriterleri göz önüne alındığında diğer endüstrilere göre daha az zararlı olup sadece görsel etki yönünden dezavantajlı olduğu görülmektedir (Çelik ve diğ. 2003; Bilgin ve Koç, 2013). Ancak bu atıkların uygun şekilde yönetilmemesi, çevreye ve insan sağlığına önemli zararlar verebilmektedir. Mermer atıklarının çevre üzerindeki başlıca etkilerini dört grupta özetlemek mümkündür:

Toprak ve bitki örtüsü üzerine etkileri: Mermer atıkları, toprağın su emme kapasitesini önemli ölçüde azaltarak toprak verimliliğini düşürür. Bu durum, bölgedeki bitki örtüsüne büyük zarar verir. Atıklardan sızan kimyasallar toprak kirliliğine neden olur ve topraktaki mikroorganizmaların faaliyetlerini olumsuz etkiler.

Hava kirliliği üzere etkileri: Mermer tozu partikülleri atmosferde dağıldığından hava kirliliğine neden olur ve insan sağlığını olumsuz etkiler. Solunum yolu hastalıklarına, alerjilere ve diğer sağlık sorunlarına yol açabilir.

Su kalitesi ve su kaynakları üzerine etkileri: Mermer çamuru, su kaynaklarına karışarak su kalitesini bozar ve su depolama süreçlerini zorlaştırır. Sudaki canlıların yaşamını olumsuz etkiler ve su kaynaklarının kirlenmesine yol açar.

Gürültü ve görsel kirlilik: Çevrede biriken atıklar görsel kirlilik oluşturur, bu durum ise bölgenin turistik ve endüstriyel kapasitesini olumsuz bir şekilde etkiler. Bölgenin estetik değerini düşürür ve cazibesini azaltır (Bilgin & Koç, 2013).

2.4 Mermer Atıklarının Değerlendirilmesi

Gerçekleştirilen araştırmalarda, mermer atıklarının hem parça halinde hem de mikronize öğütülmüş toz olarak çeşitli endüstri alanlarında kullanıldığı tespit edilmiştir. Özellikle mermer toz atıkları, doğal kalsiyum karbonat kaynağı olarak kalsit yerine kullanılmaktadır. Mermere olan talebi karşılamak üzere, ülkemizdeki mermer işleme tesislerinin sayısında artış gözlemlenmektedir. Bu doğal bir sonuç olarak, mermer işleme tesislerinin yoğunlaştığı bölgelerde, çevresel etkileri ve doğal güzellikleri bozan mermer atık sahalarının olumsuz bir

görüntüye neden olduğu gözlemlenmektedir. Küresel kaynakların hızla azalması, çeşitli uluslararası kuruluşları, mevcut kaynaklardan nasıl en verimli şekilde yararlanılacağı ve kullanılan kaynaklardan nasıl maksimum verim elde edileceği konularında çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir. Atık sahalarına atılan malzemelerin değerlendirilebilirliği üzerine yapılan literatür çalışmaları, mermer işleme tesis atıklarının sadece yapı malzemesi olarak değil, aynı zamanda farklı boyut fraksiyonlarına indirilmiş toz atıkların mimari süsleme hammaddesi, dolgu malzemesi veya tarımsal amaçlı katkı malzemesi gibi çeşitli alanlarda kullanımını göstermektedir. Mermer işleme tesislerinden çıkan mermer atıkları, parça boyutlarına göre iki farklı ürün olarak ayrılmaktadır. Birinci ürün, iri boyutlu parça mermer atıklarıdır, ikinci ürün ise maksimum parça boyutu 2 mm'ye kadar ulaşabilen kesim toz artığıdır. Bu iki tür atığın değerlendirme alanları önemli ölçüde farklılık göstermektedir. İri boyutlu parça atıklar, inşaat sektöründe yapı elemanı olarak kullanılabilirken, toz atıklar doğrudan farklı endüstri dallarında kullanılma potansiyeline sahiptir. Parça mermer atıkları, beton agregası, döşeme plağı agregası, sıkıştırılmış yol zemini, baraj inşaatlarında dolgu malzemesi, demiryolu zemin malzemesi, paledyen yer döşeme malzemesi gibi alanlarda değerlendirilebilmektedir. Toz mermer atıkları ise zirai kireçtaşı, zirai toprak ve zemin düzenleyici, yem ve mineralli besinler, sıva katkı malzemesi, çimento üretimi, kireç üretimi, kalsine dolomit üretimi, cüruf yapıcı malzeme, refrakter malzeme, asit nötrleştirmede, cam üretiminde, kağıt üretiminde, şeker rafinasyonunda ve baca gazından kükürdün gideriminde kullanılabilir(Bilgin ve Öztürk, 2019; Çitoğlu ve Bayraktar, 2018).

2.4.1 Parça mermer atıkların kullanımı

İnşaat sanayi: Mermer, inşaat sektörü için çok yönlü bir malzemedir. Mozaik, yapı taşı, çimento, harç ve sıva gibi ürünlerin yanı sıra önemli bir hammadde olan kireç elde etmek için kullanılır. Aynı zamanda, suni mermer olarak da bilinen yer karolarının imalatında, doğal mermerler ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Uygun boyuttaki mermer parçalarının bağlayıcılarla birleştirilmesiyle, mermer, agregalı karo üretiminin temelini oluşturur. Bu süreçte, mermer parçalarının yanı sıra boyutu 0,5 mm'nin altında olan mermer tozu da %10-12 oranında kullanılmaktadır (Külhan & Kaya, 2021).

Yol yapımı: Yol inşaatında stabilizasyon malzemesi olarak kullanılan mermer, yol zeminindeki kil mineralleri ile etkileşime girerek plastisite, genleşme ve kabarma katsayıları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca, mıcır olarak da yol yapımında kullanılmaktadır (Çitoğlu & Bayraktar, 2018).

Demiryolu zemin malzemesi: Demiryolu altyapısında sağlam bir zemin oluşturmak amacıyla, başlangıçta zemine, yeterli sağlamlığa ve belirli boyutlara sahip granül taşlardan oluşan balast döşenir. Bu sayede demiryolu üzerindeki yükler etkili bir şekilde dağıtılır ve demiryolu inşaat malzemeleri olan traversler ile raylar suyun olumsuz etkilerinden korunmuş olur. Mermer parçalarının da balast olarak kullanılacak özelliklere sahip olduğu göz önüne alınmalıdır (Bilgin & Öztürk, 2019).

2.4.2 Toz mermer atıkların kullanımı

Çimento sanayi: Çimento, temel olarak CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve az miktarda MgO içeren, genellikle kalker ve kil karışımından oluşan ve klinkerleşme sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra alçı ve diğer katkı maddeleri eklenip öğütülerek elde edilen bir malzemedir. Önemli bir özelliği, %11 ila 15 arasında su ile karıştırıldığında, belirli bir süre içinde sertleşerek karışımdaki diğer malzemelerin birbirine bağlanmasını sağlamasıdır. Çimento sanayisinde genellikle CaCO_3 içeren hammaddeler kullanılmasına rağmen, mermer sadece beyaz portland çimentosu üretiminde kullanılır. Normal portland çimentosu bileşimindeki kalker yerine mermer ve kil yerine kaolen kullanılarak beyaz portland çimentosu elde edilir. Küçük boyuttaki kireç taşı (mermer), portland çimento klinkeri ile birlikte çok ince boyutta öğütülerek çimentonun tane büyüklüğü dağılımını ince aralıkta değiştirir. Bu ince tanecikler, betonda büyük taneler arasındaki boşlukları doldurarak çimento pastasının, harcın ve betonun kıvamını azaltır ve istenilen kıvamı daha az su kullanarak elde etmeyi sağlar. Çimento üretiminde kullanılan kireç taşı katkı maddesi, CaCO_3 'ün %75'ten fazla, MgO 'nun %5'ten az, kil bileşeninin %1,2'den az ve organik bileşenin %0,2'den az içermelidir (Bilgin & Koç, 2013).

Seramik sektörü: Seramik üretiminde genellikle %5-6 oranında mermer atık tozu kullanılmaktadır. Seramik yapıları ve sırlarındaki CaO içeren hammadde kaynakları genellikle kalsit, dolomit ve mermerdir. Karışık ve kalsit içeren kil çamurlarının mineralojik bileşiminde genellikle %5-20 arasında CaCO_3 bulunmaktadır. Çok ince öğütülmüş mermer tozları CaCO_3 kaynağı olarak bileşenlere eklenir. Büyük taneli ve homojen olmayan kalsit, çamur içinde hatalara neden olabilir. Seramik hammaddesi olarak kullanılan kalsit türleri, seramik çamurlarının artan sıcaklığıyla birlikte koruyuculuğunu azaltır. CaO sırrındaki SiO_2 ile reaksiyona girerek ara bir tabaka oluşturur. Bu ara tabaka, seramik teknolojisi açısından büyük öneme sahiptir. Ayrıca, CaO sırrındaki diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumunu destekler (Çitoğlu ve Bayraktar 2018).

Plastik sanayi: Mermer tozu, plastik sanayinde dolgu maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, plastiğin bazı özelliklerini değiştirmek ve maliyetini düşürmek için plastik ürünlere eklenen ucuz, inert malzemelerdir.

Kağıt sanayi: Mikronize kalsiyum karbonat veya kalsit (CaCO_3), özellikle sigara kağıdı, gazete kağıdı ve kaliteli dergi üretiminde kullanılmaktadır. Matbaa mürekkebinin hızlı kurummasını sağlayarak özellikle yağ emme özelliğinden faydalanılır. Kağıt sektöründe dolgu veya kaplama malzemesi olarak kullanılan öğütülmüş doğal kalsiyum karbonatın kağıda kazandırdığı özellikler arasında yüksek beyazlık, yüksek katı oranı sağlaması, kaplama makinelerinin hızını arttırma, düşük enerji tüketimi, bağlayıcı tüketiminde azalma ve yüksek baskı kalitesi bulunmaktadır. CaCO_3 veya MgCO_3 , kağıdın daha düzenli yanmasını sağlamaktadır ancak CaCO_3 ile yapılan kağıtlar genellikle daha dayanıklıdır.

Tarım ve gübre sanayi: Toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik ve pH değeri gibi özellikleri yetişen ürünlerin kalitesi ve verimi açısından büyük önem taşır. Toprağın katı kısmı, %1,5-5 oranında organik madde ve %95-99 oranında mineral maddeler içerir. Kalsiyum oranı, toprağın yapısı üzerinde etkili olduğu gibi, kimyasal niteliklerini de etkiler. Bu nedenle, toprakta yeterli kalsiyum düzeyini sağlamak önemlidir. Doğal olarak yağmurlarla yıkanma sürecinden dolayı toprak, sürekli olarak kireç kaybına uğradığından, belirli aralıklarla (genellikle 3-6 yılda bir) toprağa kireçli malzeme eklenmesi gereklidir. Ayrıca asidik topraklarda pH düzenleyici olarak tercih edilen maddeler arasında doğal kalsiyum karbonat (mermer tozu) önemli yer tutmaktadır (Aydın, 2016).

Yem sanayi: Özellikle yumurta yemlerinde, 2 mm altındaki boyuta sahip tozlar (genellikle CaO veya CaCO_3 şeklinde) yem karışımına katılmaktadır. Bu katkının oranı genellikle %10 ila %12 arasında değişmektedir. Düşük kalsiyum içeriğine sahip yemler, tavuklarda yumurta verimini önemli ölçüde etkileyebilir. Türk Standartları Enstitüsü'nün TS60 standardına göre, mermer tozu hayvan yemi olarak kabul edilmektedir. Bu standarta göre, bileşimlerinde en az %92 CaCO_3 içeren mermerler bu amaçla kullanılabilir (Ergün, 2013)

Boya sanayi: Boya sektöründe genellikle 1-40 mikron arasında değişen boyutlarda kuru öğütülmüş kalsit kullanılmaktadır, ki en yaygın kullanım boyutu 5 mikrondur. Türkiye'de boya sektöründe yılda toplam 80,000 ton ve dünya genelinde yaklaşık 8 milyon ton çeşitli boyutlarda kalsit kullanılmaktadır. Kalsit (CaCO_3), özellikle sulu boyalar için kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle, genellikle 10 mikronun altında olan ve yüksek saflıkta kalsit kullanılmaktadır (Akçakaya E. T., 2020).

Cam sanayi: Magnezyum ve kalsiyum bakımından zengin kireçtaşları, özellikle cam sanayisinde kullanılmaktadır. Kalsiyum bakımından zengin olan malzemeler, genellikle şişe ve pencere camı üretiminde tercih edilirken, magnezyum bakımından zengin olanlar özel cam imalatında kullanılır. Cam endüstrisinde kullanılacak kireçtaşlarının genel olarak aşağıdaki özelliklere sahip olması istenmektedir: CaCO_3 içeriği en az %95, Fe_2O_3 içeriği %0,1'in altında, organik madde içeriği %0,3'ün altında olmalıdır (Akturan, 2014).

Kimya sanayi: Kimya sanayisinde karpit üretiminde kullanılan kireçtaşı, bu süreç için özellikle saf ve yüksek kalsiyum içerikli olmalıdır. Kullanılacak kireçtaşı, belirli safsızlık kriterlerini karşılamalıdır. Bu kriterlere göre, kireçtaşı içeriğindeki SiO_2 oranı en fazla %1,5 olmalıdır. Ayrıca, MgO içeriği de %1,0'u geçmemelidir. Bu şartlar, karpit üretim işleminin sağlıklı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesi için gereklidir (Demir 2019).

Kozmetik sanayi: Kalsiyum karbonat, özellikle kozmetik sektöründe yaygın bir şekilde kullanılan bir bileşiktir. Bu madde, yüz pudralarının üretiminde geniş ölçüde kullanılır ve pudraların içinde değişen oranlarda karıştırılarak kullanımını bulur. Kalsiyum karbonatın tercih edilmesinin arkasında saflığı, renk özellikleri, parça boyutu, ekonomik avantajları ve kolay elde edilebilirliği gibi faktörler etkilidir. Kalsiyum karbonatın mat bir yapısı olduğu için, talkın parlaklığını alabilir ve cildin üzerinde pürüzsüz bir tabaka oluşturabilir. Ayrıca, teri emme özelliğine sahiptir ve yağa karşı direnç gösterir. Bu özellikleri sayesinde, kalsiyum karbonat yüz pudralarında kullanıldığında cilde kayganlık kazandırabilir ve pürüzsüz bir örtü sağlayarak cilde kuru bir görünüm kazandırabilir. Kalsiyum karbonatın genellikle 2-10 mikron arasında değişen bir parça boyutuna sahip olduğu göz önüne alındığında, yüz pudralarının istenilen estetik ve işlevsel özellikleri elde etmede etkili bir bileşen olduğu belirtilmektedir (Akçakaya E. T., 2020).

2.5 Öğütme İşleminde Kullanılan Başlıca Değirmen Tipleri

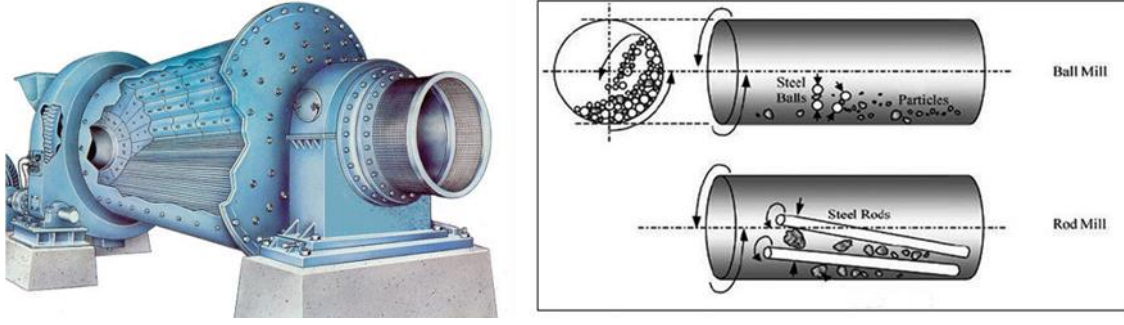
Tane boyutunun küçültülmesi amacıyla gerçekleştirilen işleme "öğütme" denir. Öğütme, boyut küçültme süreçlerinin son adımını oluşturur ve işlemin sulu ya da kuru olarak yapılması, proses akışı ile malzemenin durumuna bağlıdır. Bu işlem, "öğütücü" ya da "değirmen" adı verilen cihazlar aracılığıyla gerçekleştirilir. Öğütme işlemi, birçok farklı alanda ve değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Öğütme işleminin gerçekleştirildiği başlıca sektörler şunlardır: madencilik, seramik, çimento, kimya, gıda, ilaç, tarım vd. söz konusu bu

sektörlerde öğütmenin amaçları farklılaşabilmektedir. Bununla birlikte, tane serbestleşmesinin sağlanması, yüzey alanının artırılması, istenilen tane boyutunun elde edilmesi, homojen karışım, taşıma ve nakliyede kolaylık vb. öğütmenin başlıca amaçları arasındadır.

Yapı ve çalışma mekanizması bakımından çok sayıda değirmen tipi geliştirilmiştir. Aktarılan ortamla çalışan konvansiyonel tambur değirmenler başta madencilik olmak üzere birçok sektörde hala başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde özellikle ince ve çok ince öğütme için geleneksel tamburlu değirmenlere alternatif olarak geliştirilmiş bazı değirmenler endüstriyel uygulamalarda önemli yer tutmaktadır. Bu bölümde geleneksel tamburlu değirmenler ile ince öğütmede kullanılan bazı önemli değirmen tipleri genel özellikleri bakımından tanıtılmıştır.

2.5.1 Çubuklu Değirmen

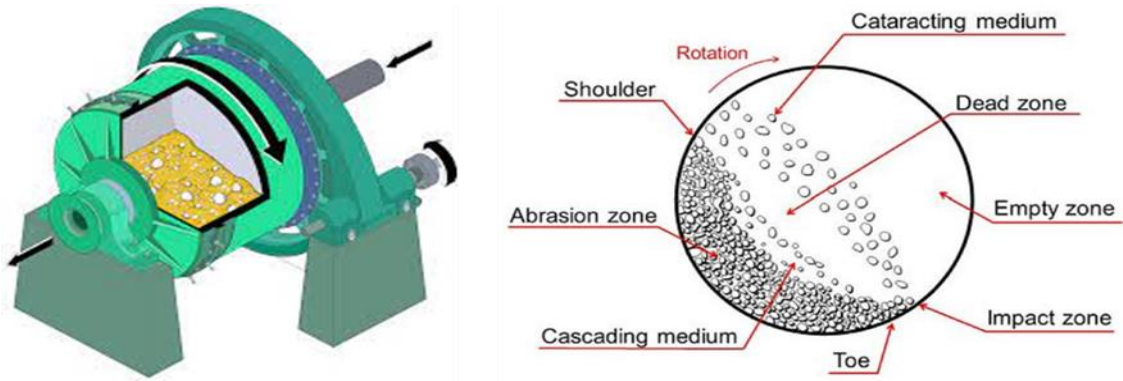
Çubuklu değirmenler genel olarak iri/kaba öğütmede kullanılırlar. Çubuklu değirmenler, dönen bir gövde içinde bulunan çubuklar vasıtasıyla malzemeyi öğütür. Değirmen gövdesi döndükçe, çubuklar malzemeye çarparak ve birbirine sürterek onu daha küçük parçalara ayırır. Öğütme işleminin inceliği, çubukların boyutuna ve değirmenin dönüş hızına bağlıdır. Bu öğütücülerin önemli bir özelliği, 50 mm boyutundaki malzemenin 300 mikrona kadar öğütülebilmesidir. Bu değirmenlerin en tipik özelliklerinden biri, uzunluklarının çaplarının 1,5 ile 2,5 katı arasında olmasıdır. Çubukların bükülmemesi için 6 metreden uzun olmamaları tercih edilir. Değirmen içine yerleştirilen çapları 25-150 mm arasında değişen çubuklar kullanılır. Çubuk şarj oranı, hacmin %35'i olduğunda en etkili öğütme elde edilir. Çubuklu değirmenlerin iç yüzeyleri, aşınmaya karşı dayanıklı astarlarla kaplanır. Bu değirmenlerin diğerlerine göre önemli bir avantajı, çubuklar arasındaki boşluğun az olması nedeniyle öğütme veriminin yüksek olmasıdır(Ergül ve diğ.2013).



Şekil 2.4: Çubuklu değirmen ve öğütme mekanizması (Mertest, 2023).

2.5.2 Bilyalı değirmen

Bilyalı değirmen, birim ağırlık başına daha fazla bilya yüzey alanına sahip olduğu için ince öğütme işlemleri için daha uygundur. Uzunluk/çap oranı genellikle 1-1,5 arasındadır. Bu değirmen, öğütme işlemini hem yaş hem de kuru olarak gerçekleştirebilir. Bilyalar, mümkünse en küçük olmalı ve öğütülen malzemenin en büyük boyutunu öğütebilecek boyutta seçilmelidir. İri öğütme için 10-2 cm bilyalar, ince öğütme için ise 5-2 cm çapında bilya karışımı kullanılır. Şarj miktarı, değirmen iç hacminin genellikle %40-50'si kadardır. Verilen enerji miktarı, şarj miktarıyla artar; ancak değirmenin hacminin %50'si kadar şarj verildiğinde, gerekli enerji miktarı maksimuma ulaşır. Bilyalı değirmenler, silindirik gövdeli, silindirokonik gövdeli ve konik gövdeli olmak üzere farklı gövde şekillerine sahip olabilirler (Demir, 2019).



Şekil 2.5: Bilyalı değirmen ve değirmen en kesitinde öğütme mekanizması

2.5.3 Otojen değirmen

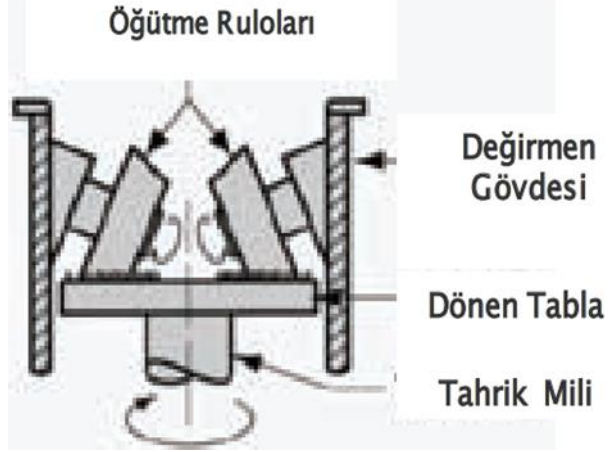
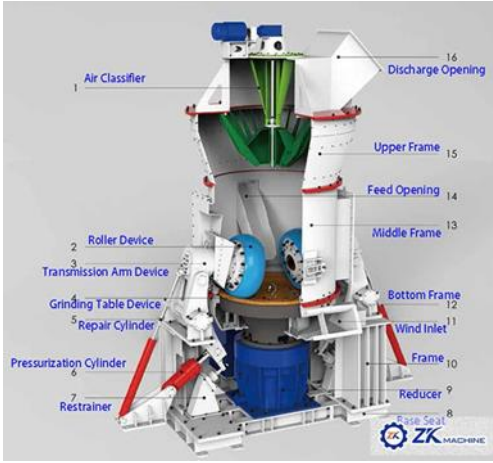
Otojen öğütme, tüvenan veya iri kırılmış cevherin, herhangi bir öğütücü ortam kullanılmadan, bir değirmende öğütülmesini ifade eder. Yarı otojen öğütme ise tüvenan veya ince kırılmış cevherin, bir değirmende bilyaların da kullanılmasıyla öğütülmesini içerir. Otojen öğütme yaş veya kuru olarak uygulanabilir. Değirmen içindeki öğütme olayı çatlatma, kesme ve aşındırma kuvvetleri tarafından gerçekleştirilir. Kuru öğütme, killi malzeme için uygun değildir, çevre sorunları daha fazla olabilir ve öğütme kontrolü yaşa nazaran daha zordur. (Ergül İ. A., 2013).

2.5.4 Yüksek basınçlı merdaneli değirmen

Yüksek basınçlı merdaneli değirmenler, ters yönde dönen iki merdaneye sahip öğütme cihazlarıdır. Bu değirmenlerde bir merdane sabit bir yatağa oturtulmuşken, diğeri hidrolik bir sistem aracılığıyla sabit merdaneye doğru itilmektedir. Bu süreçte iki merdane arasına besleme yapılır ve taneler ezilerek ufalanır. Boyut küçültme işleminin kontrol edilmesinde en önemli parametre basınçtır. Yüksek basınçlı merdaneli değirmenler, bilyalı değirmenlerle karşılaştırıldığında %50 enerji tasarrufu sağlar, astar aşınması daha azdır ve ömürleri bilyalı değirmenlere göre 10-20 kat daha uzundur. Ayrıca, gürültü problemi daha azdır ve işletmeleri oldukça kolaydır. Ancak, bu tip öğütücülerin yalnızca gevrek ve yumuşak ile orta sertlikteki aşındırıcı olmayan malzemelere uygulanabilmesi bir dezavantaj olarak belirtilmektedir (Çetin & Düzgün, 2022).

2.5.5 Valsli değirmen

Valsli değirmenler, kömür, fosfat, kireçtaşı gibi kırılabilir malzemelerin öğütülmesinde kullanılan bir değirmen türüdür. Bu değirmenlerde öğütücü rulolar sabit veya hareketli bir tabla üzerinde dönmekte, tabla ile rulo arasında sıkışan malzeme öğütülmektedir. Öğütülen malzeme, havalı separatörlerin oluşturduğu hava akımıyla ortamdan ayrılır. Valsli değirmenlerin avantajları arasında düşük enerji maliyeti ve yüksek kapasite bulunmaktadır. Ancak, yalnızca kuru öğütme yapabilmesi ve aşınma sorunları dezavantajları olarak belirtilmektedir (Demir, 2019).



Şekil 2.6: Valsli değirmen ve öğütme mekanizması.

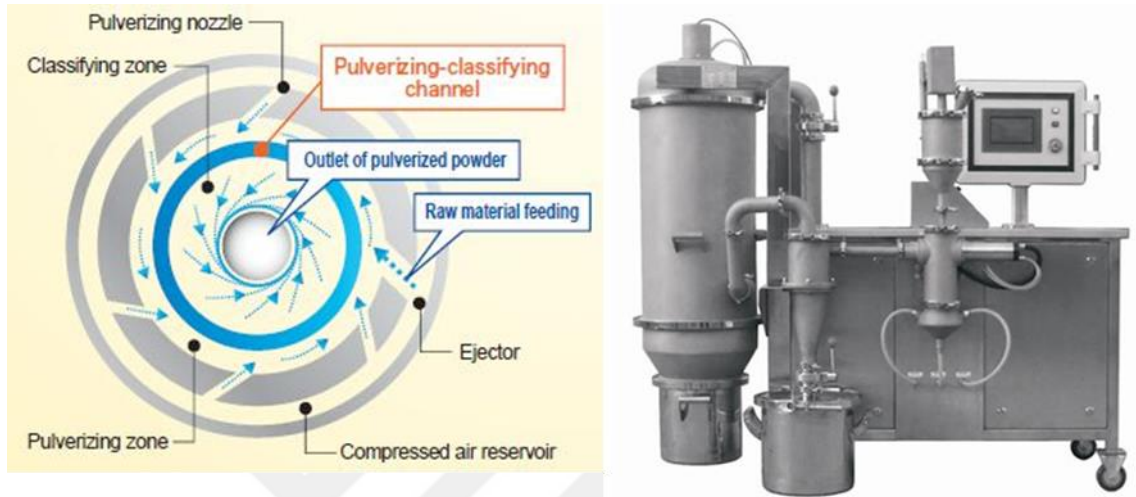
2.5.6 Jet değirmen

Jet değirmenlerinde, değirmen gövdesi içine uygulanan çok yüksek basınçlı hava ile tanelerin birbirine ve değirmen gövdesine çarpması sonucu darbe ve aşınma etkisiyle öğütme işlemi gerçekleşir. Bu tip değirmenlerde genellikle besleme boyutu 0,5 mm'nin altında olup, birkaç mikron düzeyinde öğütme yapılabilmektedir. Sistemde öğütülmüş malzeme, akışkanın hareketiyle taşınarak havalı bir separatörden geçer ve ince taneler ayrıldıktan sonra iri tanelerle birlikte tekrar sisteme geri döner. Jet değirmenlerinde akışkan ortam olarak genellikle sıcak basınçlı buhar, hava veya inert gazlar kullanılabilir. Jet değirmenleri endüstriyel ölçekte geniş bir kullanım alanına sahip olmasa da , bazı tesislerde silis, feldspat, cam ve zirkon gibi aşındırıcı malzemelerin öğütülmesinde kullanılmaktadır. Daha çok plastik, polimer, pigment ve pestisit gibi malzemelerin mikron boyutuna öğütülmesi için tercih edilmektedir. Kapasiteleri ise 0,5 ile 5000 kg/saat arasında değişmektedir (Ergül & Akbaş, 2013).

2.5.7 Titreşimli değirmen

Titreşimli değirmenler, üst üste yerleştirilmiş öğütme odalarından oluşmaktadır. Bu odalar, lastik bir takoz veya yaylar üzerinde konumlandırılmıştır ve belirli bir hızda titreşim ile hareketlendirilerek içerisindeki malzeme ve bilyaların hareket etmesi sağlanır. Hareket eden bilyaların cevherleri ezmesi ve sıkıştırması sonucunda taneler ufalanır. Bilya şarj oranı hacimce %60-70 arasında değişmektedir ve bilyaların boyutları genellikle 10-15 mm arasında yer almaktadır. Titreşimli değirmenler

kullanılarak 10 mikron boyutuna kadar öğütme gerçekleştirilebilir. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri, ince öğütme aşamalarında yüksek enerji verimliliği sağlaması ve başlangıç yatırım maliyetinin düşük olmasıdır. Genellikle linyit, taşkömürü, kireçtaşı, bentonit, jips, boksit, bakır, demir, ferrosilikon ve alüminyum oksitlerin ince öğütülmesinde kullanılmaktadır (Taner, 2012).



Şekil 2.7: Jet değirmen ve çalışma prensibi

2.5.8 Sarkaç değirmen

En yaygın bilinen sarkaç değirmeni türü, yüksek yoğunluğa sahip, yarıküresel bir öğütme odasına sahip olan Hikom değirmenidir. Hikom değirmeninde öğütme odası, askıda tutulur ve kendi eksenini etrafında ivmeli bir hareketle 600-800 devir/dakika hızında döndürülür.

2.5.9 Halkalı değirmenler

Bilezikli değirmenler, laboratuvar ölçeğinde ince ve ultra ince boyutlarda malzeme öğütmek için kullanılan özel bir değirmen türüdür (Şekil 2.8). Bu değirmenler, iç içe geçmiş halkalardan oluşan özgün bir tasarıma sahiptir ve bu da onlara "halka değirmen" adını da kazandırmıştır (B. Karahan, 2010).



Şekil 2.8: Laboratuvar ölçekli halkalı değirmen ve öğütme elemanları

2.5.10 Çivili değirmen

Öğütme, yüksek hızda dönen çivili gövdenin tanelere uyguladığı kesme kuvvetleri ile sağlanır (Şekil 2.9). Yalnızca çivilerin bulunduğu rotorun hareket ettirilmesi ile önemli ölçüde enerji tasarrufu sağladığı bilinmektedir. Çivili değirmenler, genellikle maksimum besleme boyutu 30-40 mm olan kuru veya az nemli malzemelerin yüksek kapasiteyle 100 mikron'a kadar öğütülmesinde kullanılan öğütme makineleridir. Bu tip değirmenler, genellikle kimyevi ve gıda maddelerinin öğütülmesinde tercih edilmektedir. Saatlik kapasiteleri 5 ton'a kadar çıkabilmektedir. (Hacıfazlıoğlu, 2009).



Şekil 2.9: Çivili değirmen tipleri

2.5.11 Karıştırılmalý deęirmenler

Dar boyut gruplarındaki ürünlerin tercih edildiği endüstriyel alanlarda karıştırılmalý değirmenler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mikronize malzeme üretiminde büyük etkiye sahip olan bu değirmenler, mineral, seramik, metalurji, elektronik, kimya, boya, ilaç ve kömür endüstrilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca cevher hazırlama sektöründe de ince boyutlu ürünlerin hazırlanmasında tercih edilmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte, plastik, seramik, boya, gıda ve kozmetik gibi farklı endüstri kollarında, özellikle ince (<100 µm), çok ince (<10 µm) veya süper ince (<1 µm) boyutlardaki malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Karıştırılmalý değirmenler, bu tür ince boyutlu ürünlerin üretiminde önemli bir araç haline gelmiştir.

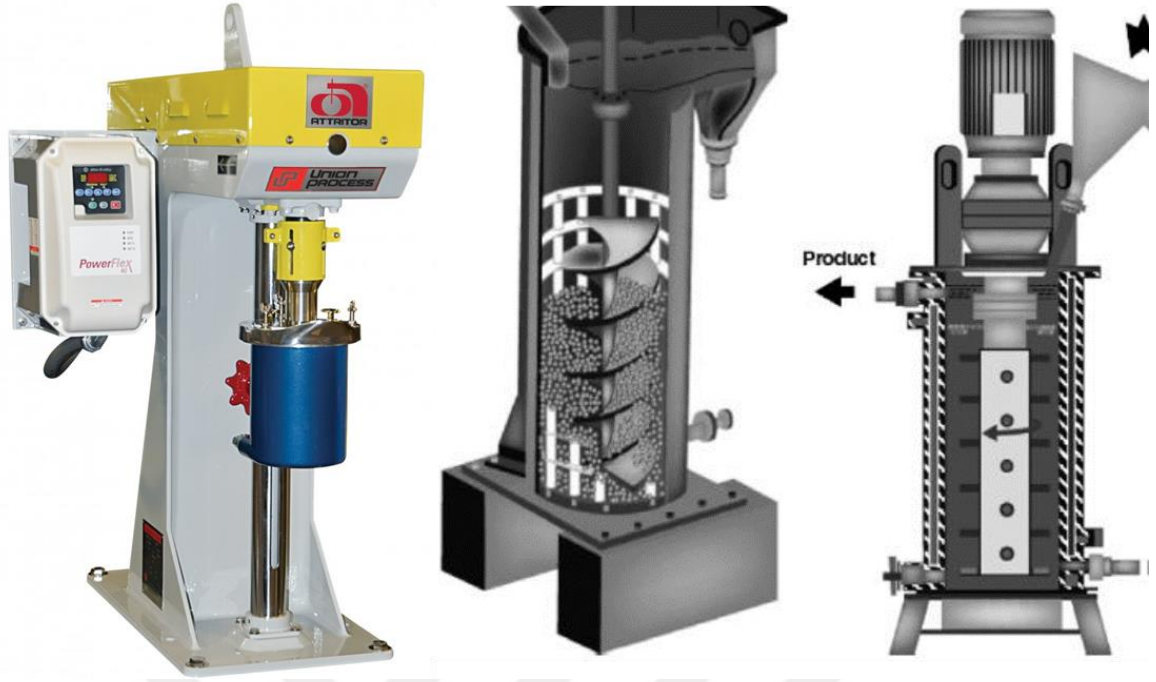
Karıştırılmalý değirmen, sabit bir silindirik yapı içinde dönen bir rotor üzerinde oluşan bir makinedir. Rotor, belirli aralıklarla yerleştirilmiş çubuklar aracılığıyla silindiri dolduran ortamı hareket ettirerek öğütme işlemi gerçekleştirir. Çubuklu ve bilyalı değirmenlerde tambur hareket ettirilirken, karıştırılmalý değirmenlerde yalnızca bir karıştırıcı yardımıyla ortam hareket ettirilir. Karıştırma ünitesi, diskli, pinli ve halkalı olmak üzere üç tip içerir. Bu değirmenler yatay veya dikey olarak kullanılabilirdiği gibi, yaş veya kuru olarak da farklı cevherlerin öğütülmesinde kullanılmaktadır.

Karıştırılmalý Deęirmenlerin Avantajları:

Geniş bir boyut aralığında öğütme imkanı sunar, yüksek enerji verimliliği sağlar ,düşük aşınma ve yıpranma oranına sahip ,kolay kurulum ve bakım imkanı sunar , farklı malzeme türleri için kullanılabilir.

Karıştırılmalý Deęirmenlerin Dezavantajları:

Diğer değirmen türlerine göre daha pahalı olabilir, ince öğütme işlemleri için uzun süreli öğütme gerekir ,gürültü seviyesi yüksek olabilir (Çetin & Düzgün, 2022).



Şekil 2.10 : Karıştırma değirmeni ve karıştırma mekanizması şekilleri.

2.5.12 Gezegenel (Planet) Bilyalı Değirmen

Gezegensel bilyalı değirmenler, ultra ince öğütme, mekanik aktivasyon, mekanik alaşımlama, mekano-kimyasal sentez ve mekanik kaplama gibi farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca metalürji, maden, seramik, kimya, biyoloji, eczacılık gibi çok geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Bu değirmenler, disk tablası ve bir veya daha fazla sayıda öğütme kabından (havan) oluşur (Şekil 2.11). Gezegenel hareketi sağlamak için ana disk tablası ve havan yatağı aynı anda, yüksek hızda zıt yönlerde döndürülmektedir. Böylece diskin dönüşünün yarattığı merkezkaç kuvvetinin üzerine havanın kendi eksenini etrafında ters yönde dönmesinin yarattığı merkezkaç kuvvetinin de eklenmesiyle yüksek enerji yoğunluğu sağlanmış olmaktadır. Bu yüksek enerji yoğunluğu, basınç ve çok yüksek darbe kuvveti şeklinde bilyalara aktarılmaktadır. Ayrıca, yüksek santrifüj alanının da etkisiyle birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarının çok yüksek olması nedeniyle, klasik bilyalı değirmenlere göre daha kısa sürelerde çok ince boyutlu malzeme elde etmek mümkün olmaktadır. Bununla birlikte, diğerleriyle kıyaslandığında gezegenel değirmenler kesikli öğütme yaparlar, yüksek maliyetlidir, öğütme kapasiteleri düşüktür ve enerji yoğunluğu fazladır. Bu dezavantajlarından dolayı endüstriyel uygulamaları sınırlı olmakla

birlikte, bazı özel alanlarda kullanımları mevcuttur. Örneğin, baharatlar, kozmetik ürünler ve elektronik bileşenler gibi ürünlerin üretim aşamasında bu değirmenlerden faydalanılmaktadır. Gezegenel değirmenlerin daha çok laboratuvar araştırmalarında, küçük ölçekli üretimlerde, hassas malzeme hazırlama gibi alanlarda kullanıldıkları görülmektedir.

Literatürde gezegenel, yörüngesel, planetary, planet değirmen olarak geçen bu değirmenler mikron ve mikronaltı boyutlarda öğütme işlemleri için özel olarak geliştirilmiş bir bilyalı değirmen türüdür (Hacıfazlıoğlu, 2009). Bu değirmenler, ultra ince öğütme, mekanik aktivasyon, mekanik alaşımlama, mekano-kimyasal sentez ve mekanik kaplama gibi farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Gezegenel değirmenler, adını çalışma prensibinden alan, disk tablası ve bir veya daha fazla öğütme kabından (havandan) oluşan öğütme sistemleridir (Şekil 2.11). Bu değirmenlerde, yüksek enerji yoğunluğu ve darbe kuvveti elde etmek için disk tablası ve havan zıt yönlerde yüksek hızda döndürülür. Bu iki dönüşün etkileşimiyle, bilyalar hem aksel olarak döner hem de disk tablası üzerinde dairesel bir hareket çizer. Bu karmaşık hareket, bilyalara yüksek basınç ve darbe kuvveti uygular. Böylece diskin dönüşünün yarattığı merkezkaç kuvvetinin üzerine öğütme kabının kendi eksenine etrafında ters yönde dönmesinin yarattığı merkezkaç kuvvetinin de eklenmesiyle yüksek enerji yoğunluğu sağlanmış olmaktadır. Bu yüksek enerji yoğunluğu, basınç ve çok yüksek darbe kuvveti şeklinde bilyalara aktarılmaktadır. Ayrıca, yüksek santrifüj alanının da etkisiyle birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarının çok yüksek olması nedeniyle, klasik bilyalı değirmenlere göre daha kısa sürelerde çok ince boyutlu, homojen malzeme elde etmek mümkün olmaktadır. Ancak gezegenel değirmenler kesikli öğütme için tasarlanmıştır ve bu nedenle daha çok laboratuvar araştırmalarında ve pilot ölçekli çalışmalarda kullanılmaktadır.

Geleneksel ve kimyasal işleme yöntemlerine kıyasla gezegenel bilyalı değirmelerin kullanım avantajları arasında reaktan miktarının azaltılması ve arıtma ihtiyacının olmaması gibi hususlar bulunmaktadır. Ayrıca, reaksiyon süresinin azaltılması ve dolayısıyla daha yüksek verim elde edilmesi, bu da malzemelerin ve enerjinin daha etkili bir şekilde kullanılmasına yol açar. Ayrıca, geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen veya iyileştirilmiş özelliklere sahip ürünlerin işlenmesi mümkündür.

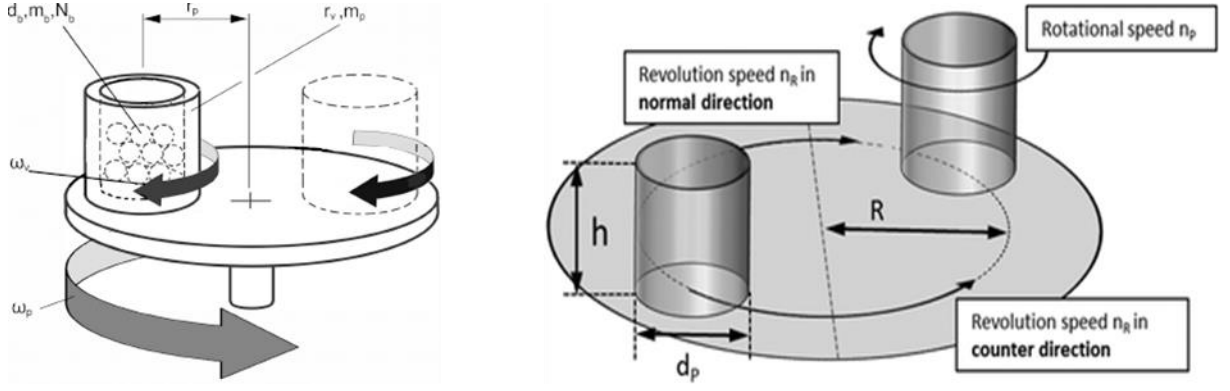


Şekil 2.11 : 1, 2 ve 4 hazneli gezegensel değirmen görüntüsü

Gezegen bilyalı değirmenler, öğütme , kolloidal öğütme ve malzeme geliştirme uygulamalarında kullanılmaktadır çünkü bunlar iyi tekrarlanabilirlik, güvenli kullanım ve kısa öğütme süreleri sağlar. Genellikle 2 veya 4 hazneden oluşurlar ve bu hazneler bir disk üzerine monte edilmiştir. Hazneler , ortak bir merkezi eksen etrafında dönerken kendi eksenini etrafında da dönerler. Haznelerin ve diskin yüksek dönme hızı, bilyalı değirmen içindeki bilyaların etkili bir öğütme performansı elde etmek için oluşturduğu büyük darbe enerjilerine neden olur. Mekanik alaşım süreçlerinde öğütülen malzemeler genellikle toz partikülleridir ve bu partiküller, çarpışmaların etkisi ve sürtünme kuvvetleri nedeniyle ezilir. Diskin ve haznenin hızları arasındaki ilişki, potun dönme hızı (n_P) ile diskin devir hızı (n_R) arasındaki oran (k) tarafından belirlenir.

$$k = \frac{n_P}{n_R}$$

Bu oran, diskin ve haznenin hareket yönüne bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir.



Şekil 2.12: Gezegenel bilyalı değirmen öğütme mekanizması: Normal ve karşı yönde hareketli gezegen diski şeması (Hazne yüksekliği h , hazne çapı d_P , dönüş yarıçapı R). Normal ve karşı yönde hareketli gezegen diski şeması (Pot yüksekliği h ; pot çapı d_P ; dönüş yarıçapı R).

Şekil 2.12 'de, hazne ve diskin normal ve karşı yönlü olduğu bir gezegen bilyalı değirmen kurulumu gösterilmiştir. Haznenin dönmesi, tozun içindeki bilya hareketini etkiler. Toz partikülleri çarpışan bilyalar arasına sıkışır ve çarpışma daha az elastik hale gelir, bu nedenle bilya hareketi yavaşlar ve enerji kaybı azalır. Bilyaların hareketi, çarpışmaların sayısını, bilya hızını ve dolayısıyla bilyelerin etki şiddetini etkiler, bu da toz yüküne enerji girişine katkıda bulunur. Bilyalar, Öğütme sırasında öğütme haznesi içerisinde karmaşık bir davranış sergiler ve hareket modeli işlem parametrelerine bağlı olarak değişir. Dolum oranı arttıkça ve dönüş hızı arttıkça kaskatlamadan katartmaya kadar santrifüjleme veya dönüşü ile değişir. (Friederike & Kwade, 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

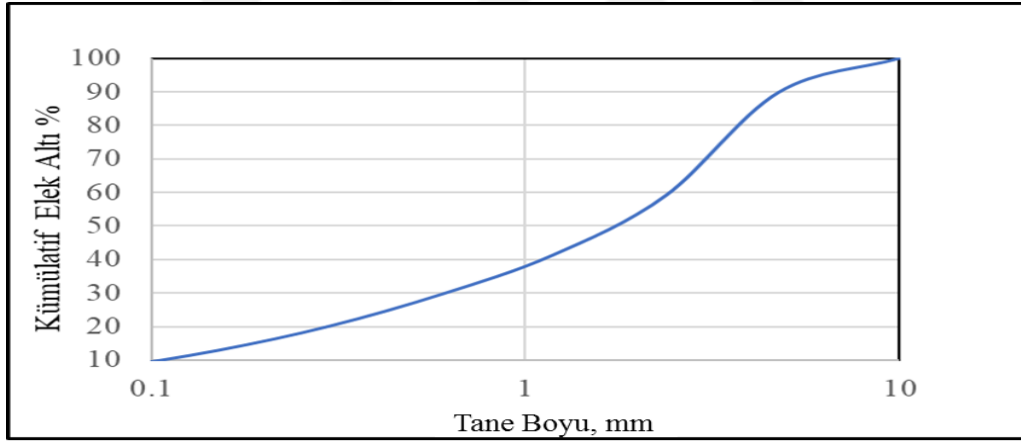
Bu çalışmada kullanılan mermer atıkları, özel bir mermer işleme atölyesinden (Porga Mermer & Granit, Malatya) temin edilmiştir. Mermer plaka kesim işlemi sırasında oluşan atık parçalardan (aynı tür mermer plakadan üretilmiş olmasına dikkat edilerek) yeterli miktarda toplanmıştır. Atık parçaların kaynağını oluşturan plakaların, mermer piyasasında Uşak Beyazı olarak bilinen beyaz mermer bloklardan üretildiği bilinmektedir. Çeşitli büyüklüklerdeki parça mermer atıkları İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir

Numune Hazırlama: Mermer işleme atölyesinden alınan parça mermer atıkları, gezegensel değirmenler için tavsiye edilen besleme boyutuna (~1 mm) getirilmesi için birtakım boyut küçültme işlemlerinden geçirilmiştir. Ayrıca ham mermer örneğini karakterize etmek amacıyla analiz numunesi hazırlanmıştır. Numune hazırlama işlemleri aşağıda özetlenmiştir.

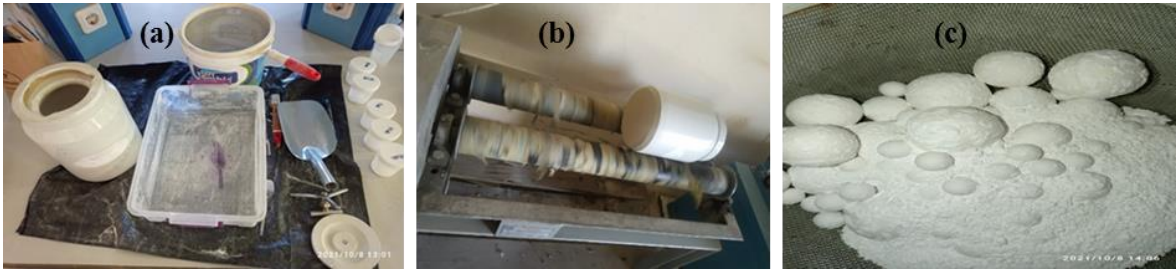


Şekil 3.1: Deneysel çalışma numunesinin hazırlanması

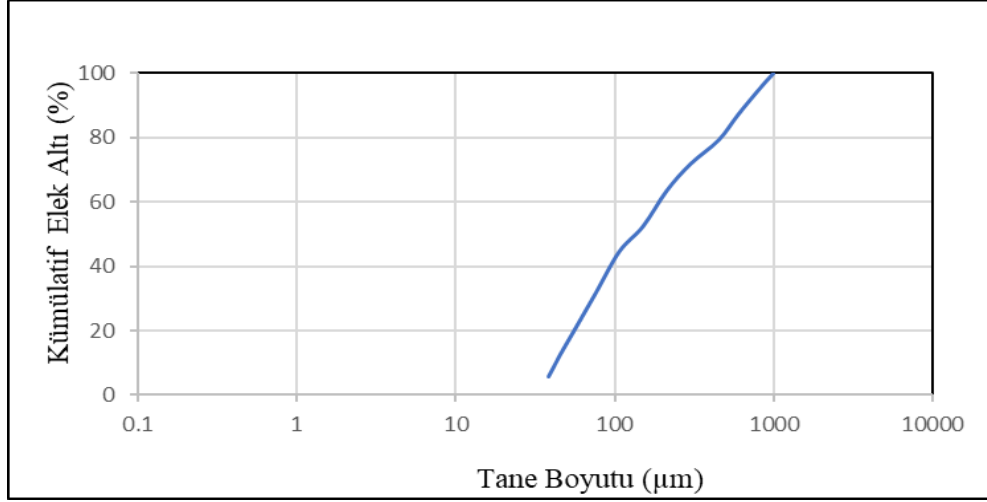
Deneysel çalışma numunesi Şekil 3.1’de verilen boyut küçültme akım şemasına göre hazırlanmıştır. İlk önce, ortalama 20x20 cm büyüklüğündeki parçalar kırıcıların kabul edeceği boyuta getirilmesi amacıyla temiz bir yüzey üzerinde bir çekiç yardımıyla yaklaşık 5 cm’nin altına kırılmıştır. Elde kırılmış bu parçalar daha sonra bir çeneli kırıcı yardımıyla kademeli olarak 10 mm’nin altına kırılmıştır. Bu numuneye ait kümülatif elek altı eğrisi Şekil 3.2’de görülmektedir. Çeneli kırıcıdan alınan numune son olarak 1 mm nin altına indirilmiştir. Bu işlem için, gövdesi ve bilyaları porselenden imal edilmiş porselen değirmen kullanılmıştır (Şekil 3.3). Ön öğütme işleminde, daha önceki öğütme tecrübelerimize dayalı olarak, %30 doluluk oranında farklı çaplarda bilyalar kullanılmıştır (30 mm çaplı 11 adet, 25 mm çaplı 22 adet, 20 mm çaplı 45 adet, 10 mm çaplı 229 adet porselen bilya). Ayrıca değirmen hızı olarak kritik hızın %80 alınmıştır. Öğütme işlemi 15 dakikalık sürelerde öğütme-eleme(1 mm) şeklinde kapalı devre gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi sonunda elde edilen malzemenin elek analizinde d_{50} değerinin ise yaklaşık 250-300 μm olduğu görülmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.2:Çeneli kırıcı çıkışı malzemenin kümülatif elek altı eğrisi.



Şekil 3.3 :Porselen değirmen ve ekipmanları(a), öğütme tamburu(b), öğütülmüş malzeme(c)



Şekil 3.4: Porselen değirmende öğütülmüş malzemenin kümülatif elek altı eğrisi

3.2 Yöntem

İnce Öğütme: İnce ve çok ince öğütme deneylerinde gezegensel bilyeli değirmen (Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill) ve 250 ml hacimli öğütme haznesi (akik havan) kullanılmıştır (Şekil 3.5a). Bu değirmen modeli tek hazneli olup, 100-650 rpm aralığında çalışma hızına sahiptir. Öğütücü ortam olarak paslanmaz çelik, agat, tungsten karbür, zirkonyum ve alümina bilyeler kullanılabilir. Maksimum bilye çapı 40 mm, besleme boyutu ise 10 mm olabilmektedir. Bu çalışma için seçilen öğütme koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir. İnce ürüne metal kirlilik bulaşma ve ürünün beyazlık derecesini düşürme ihtimali göz önünde bulundurularak öğütme işleminde metal bilye yerine alübit bilyeler (yüksek sertliğe sahip bir tür alümina bilye) seçilmiştir. Ayrıca, beyaz mermerlerin genel olarak nispeten düşük Mohs sertliğe (~3-4) sahip olduğu bilindiğinden alübit bilyeler bu tür malzemelerin öğütülmesinde kullanılabilir. Tüm öğütme deneylerinde 0,25'lik sabit bir hacimsel bilye doluluk oranında çalışılmıştır. 2,5-5 ve 10 olmak üzere üç farklı bilye/besleme oranı için sırasıyla 132, 66 ve 33 g numune kullanılmıştır. Öğütme işlemleri; 150-200-250-300-350 rpm değirmen dönüş hızlarında ve 7.5 dakikadan başlayarak 2 kat artışlarla 240 dakikaya kadar öğütme sürelerinde kuru olarak gerçekleştirilmiştir.

Tane Boyutu Ölçümü: Öğütme işlemiyle elde edilen tozların tane boyutu dağılımları Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) tane boyutu analiz cihazı kullanılarak belirlendi (Şekil 3.5b). Tane boyu ölçümü lazer kırınım tekniğine dayanmaktadır ve 0,02 ila 2000 µm'lik geniş bir boyut aralığını kapsamaktadır. Yaklaşık 0,5 g numune, cihaza entegre

edilmiş ölçüm numunesi hazırlama ünitesindeki 1 litrelik hücre içerisinde saf su ile 2500 rpm hızda karıştırılarak ölçüme hazır hale getirildi. Bu sırada tanelerin homojen dağılımını sağlamak ve topakları dağıtmak için 0.05 M sodyum hegzametafosfat/SHMP çözeltisi süspansiyona eklenerek ultrasonik dalga ortamında 3 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanmış bu sulu süspansiyon içindeki parçacıklar üzerinde ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sonunda tane boyutu dağılım eğrileri ve d değerleri (d_{90} , d_{50} ve d_{10}) Mastersizer 2000 yazılımı üzerinden otomatik olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.5: Gezegenel bilyalı değirmen ve öğütücü ortam (a), Mastersizer 2000 tane boyu analiz cihazı (b)

Çizelge 3.1: Gezegenel değirmen öğütme koşulları.

Parametre	Değeri
Değirmen hızı	150, 200, 250, 300, 350 rpm
Öğütme süresi ¹	7.5, 15, 30, 60, 120, 240 dak
Bilya/toz oranı ²	2.5, 5, 10
Bilya doluluk oranı ³	0.25
Bilya türü/çapı/yoğunluğu	Alubit/10 mm/~3,7 g/cm ³
Havan tipi/çapı/hacmi	Agat/70,5 mm/250 mL

¹Değirmen ısınmalarında fasıllı çalışma (15 dak start+5 dak stop)

²Kullanılan bilyaların toplam ağırlığı/öğütme numunesi ağırlığı

³Kullanılan bilyaların toplam hacmi/öğütme kabının hacmi

Analiz Teknikleri: Ham mermer örneğinin ve öğütülmüş ürünlerin karakterizasyonu amacıyla bazı analiz ve testler gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimi X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi ile belirlendi (ARL ADVANT'X serisi XRF Spektrometresi, Thermo Fisher Scientific, ABD). Mineralojik yapı analizi için X-ışınları difraktometresi

(XRD) kullanıldı (Rigaku RadB, Tokyo/Japan). Kırınım desenleri, $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) ışığında, $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında ve $2-80^\circ$ aralığında değişen difraksiyon açılarında elde edilmiştir. Minerallerin tanımlanması için cihazla birlikte bulunan “The International Centre for Diffraction Data/Powder Diffraction File” (ICDD/PDF) veri kütüphanesinden yararlanılmıştır.

Renk parametrelerin belirlenmesinde, CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) organizasyonu tarafından standartlaşmış (CIELAB) L^* , a^* , b^* renk değerleri baz alınmıştır. L^* sembolü: beyaz/açık ($L^*=100$) ve siyah/koyu ($L^*=0$) arasındaki farkı gösterir. L değeri ne kadar yüksek olursa, ürünün beyazlığı o derece büyük olur. a^* sembolü: yeşil ($-a^*$) ve kırmızı ($+a^*$) arasındaki farkı gösterir. a değeri ne kadar yüksek olursa, ürün o kadar kırmızıya yakın olur. b^* sembolü ise: sarı ($+b^*$) ve mavi ($-b^*$) arasındaki farkı gösterir. b değeri ne kadar yüksek olursa, ürün o kadar sarıya yakın olur (Sharafudeen, 2012). Renk parametrelerinin (L^* , a^* , b^*) belirlenmesinde Datacolor Elrepho spektrofotometresi kullanılmıştır (AKÜ Akredite Doğaltaş Analiz Laboratuvarı, Afyonkarahisar).

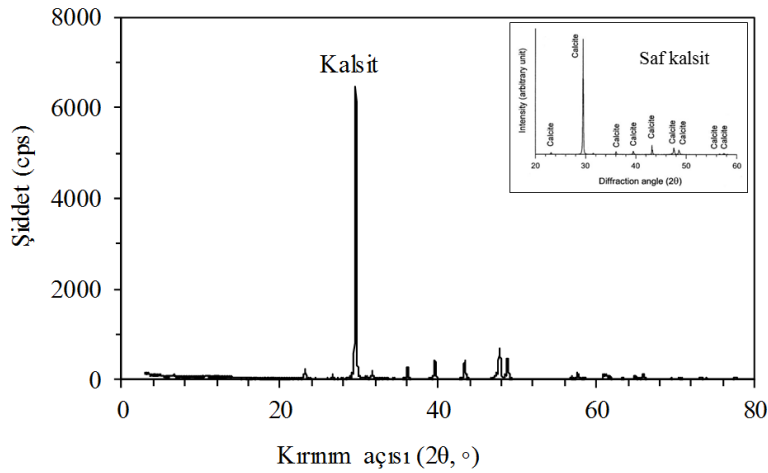
Toz numunelerin BET (Brunauer-Emmett-Teller) çok noktalı yüzey alanı ölçümleri, gaz adsorplama tekniğine dayalı olarak sıvı azot ortamında, Micromeritics TriStar II Plus model yüzey alanı analizörü (ODTÜ Merkezi Laboratuvar, Ankara) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Toz numunelerinin yağ emme değerleri ASTM D 281 standardına (ASTM, 2016) göre belirlenmiştir. Bu yöntemde, dioktil ftalat (DOP) yağı veya keten tohumu yağı kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) tozuna damla damla eklenerek ve bir spatula yardımıyla iyice ovularak macun kıvamında bir hamur oluşturulur. İstenen kıvama ulaşmak için gereken yağ miktarı değerinden gidilerek yağ emme değeri hesaplanır. Bu analizler, ESEN Mikronize Maden San. ve Tic. A.Ş. (İstanbul) Ar-Ge Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Mermer Atığının Karakterizasyonu

Ham mermer örneğinin mineralojik ve kimyasal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla XRD ve XRF analizleri yapılmıştır. Ayrıca cilalı mermer plaka yüzeyinde renk ve beyazlık testleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de verilen XRD sonuçlarına göre, mermerdeki ana mineral fazının kalsit olduğu görülmektedir. Al-Jaroudi ve diğ. (2007)’den alınan saf kalsit mineraline ait referans XRD deseniyle karşılaştırıldığında, kırınım desenlerinin neredeyse tamamen örtüştüğü görülmektedir. Dolayısıyla mermerdeki yegane mineral fazının kalsit olduğu çok nettir. Kimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 4.1’de verilmiştir. Mermer numunesinin %54,37 CaO içerdiği ve kızdırma kaybının %44,69 olduğu görülmektedir. Ayrıca asitte çözünmeyen madde miktarı (%0,51) olup, oldukça düşük orandadır. Bu sonuçların saf kalsitin teorik kimyasal bileşimine çok yakın olduğu söylenebilir. Saf kalsit teorik olarak %56,03 CaO ve %43,97 CO₂ içermektedir. Birbirini çok anlamlı şekilde destekleyen XRD ve XRF sonuçları dikkate alındığında, mermer örneğinin çok yüksek oranda CaCO₃ içeriğinden dolayı (yaklaşık %98 CaCO₃ içeriği) doğal bir kalsiyum karbonat kaynağı olduğu açıktır.



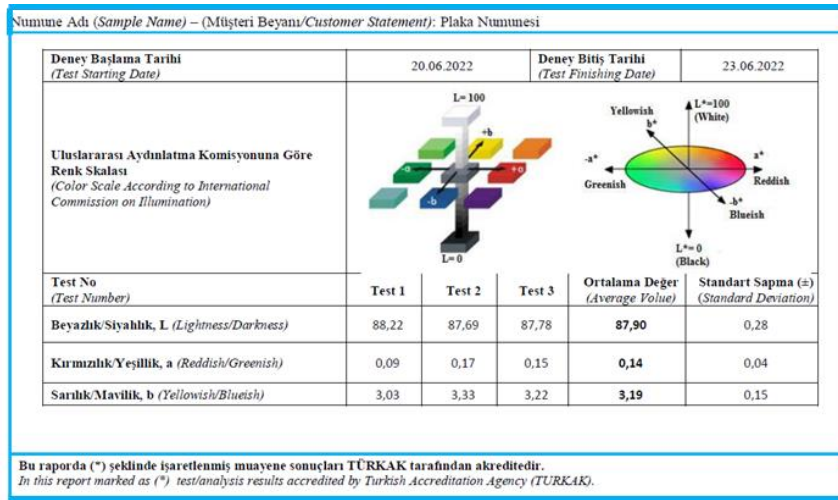
Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan mermer örneğinin XRD kırınım deseni.

Çizelge 4.1: Mermer örneğinin XRF ile elde edilen kimyasal analiz sonucu.

Ana oksitler (%)							
CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	KK	ÇM
54,37	0,65	0,024	0,12	0,015	0,041	44,69	0,51

KK: Kızdırma kaybı (1000 °C de) ÇM: Asitte (HCl) çözünmeyen madde miktarı

Mermer plaka örneğinin renk değerleri renk spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiş olup, sonuçlar orijinal haliyle Şekil 4.2'de sunulmuştur. Ortalama L^* , a^* , b^* değerleri sırasıyla 87.90, 0.14 ve 3.19 olarak belirlenmiştir. Bu değerler göreceli olarak düşük beyazlık olarak yorumlanabilir. Bununla birlikte, öğütme işlemi sonrası taze tane yüzeylerinin ortaya çıkmasıyla bu değerlerin belirgin şekilde iyileşeceği öngörülmektedir.

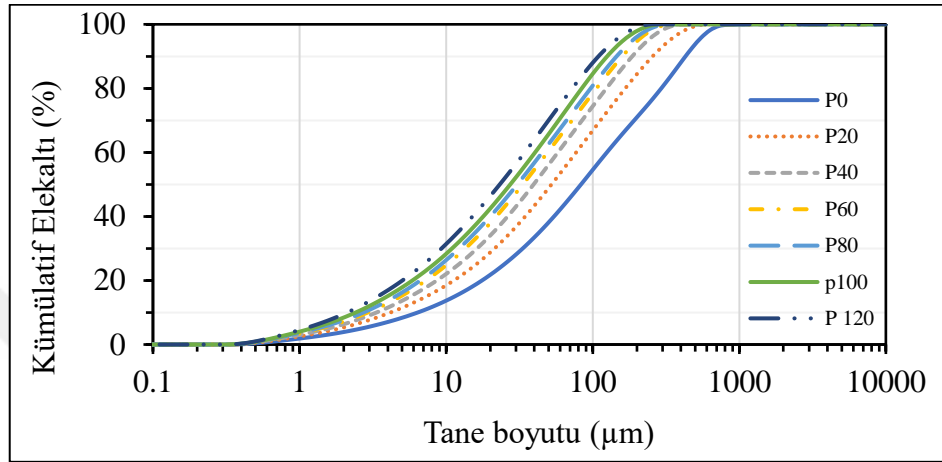


Şekil 4.2 : Orijinal mermer atığı plaka üzerinde ölçülen L^* , a^* , b^* değerleri.

4.2. Mermer Atığının Geleneksel Bilyalı Değirmende İnce Boyuta Öğütülmesi

Bu bölümde, daha önce Şekil 3.1 deki akış şemasına göre gezegensel değirmen beslemesi olarak hazırlanan -1 mm boyutundaki mermer tozunun klasik tamburlu değirmende ince boyuta öğütülebilirliği test edilmiştir. Başlangıçtaki öğütme koşulları sabit tutulmuştur. Ancak öğütme süresi olarak 0, 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 dk seçilmiştir. Her 20 dakika öğütme sonrasında öğütülmüş malzemeden tane boyu analizi için numune alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir. Kümülatif elek altı eğrileri incelendiğinde, eğrilerin paralellik göstererek sola kaydığı görülmektedir. Bu durum öğütme süresi arttıkça tane boyutunun belirgin bir şekilde azaldığını göstermektedir. Örneğin, başlangıç malzemenin d_{50} değeri yaklaşık 80 μm iken; 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 dk öğütme sonrası d_{50} değerleri sırasıyla 55, 40, 35, 30, 28 ve 25 μm olmuştur. Bununla birlikte 40 dk öğütme sonrasındaki daha uzun öğütmelerde elde edilen eğrilerin birbirine yaklaştığı, neredeyse çalılık duruma geldiği fark edilmektedir. Diğer bir ifade ile, tane boyutunda daha fazla ufalanma (çok ince öğütme) olmamaktadır. Sonuçta, en uzun öğütme süresi olan 120 dk sonunda elde edilen en ince ürünün ortalama tane boyutu değerleri $d_{90}=100$, $d_{50}=25$ ve $d_{10}=2$ μm olmuştur. Bu bulgu

klasik tamburlu değirmenler için beklenen bir durumdur. Çünkü bu tür değirmenlerle yapılan öğütmede kritik bir öğütme süresinden sonra öğütme verimlerinin azaldığı bilinmektedir. Ayrıca, kritik bir tane boyutundan sonraki (~100 μm) öğütmelerde konvansiyonel tamburlu değirmenlerin veriminin çok azaldığı (enerji tüketimi aşırı artmakta) ve öğütmenin ekonomik olmaktan çıktığı belirtilmektedir (Jankovic, 2003; Hacıfazlıoğlu, 2009).



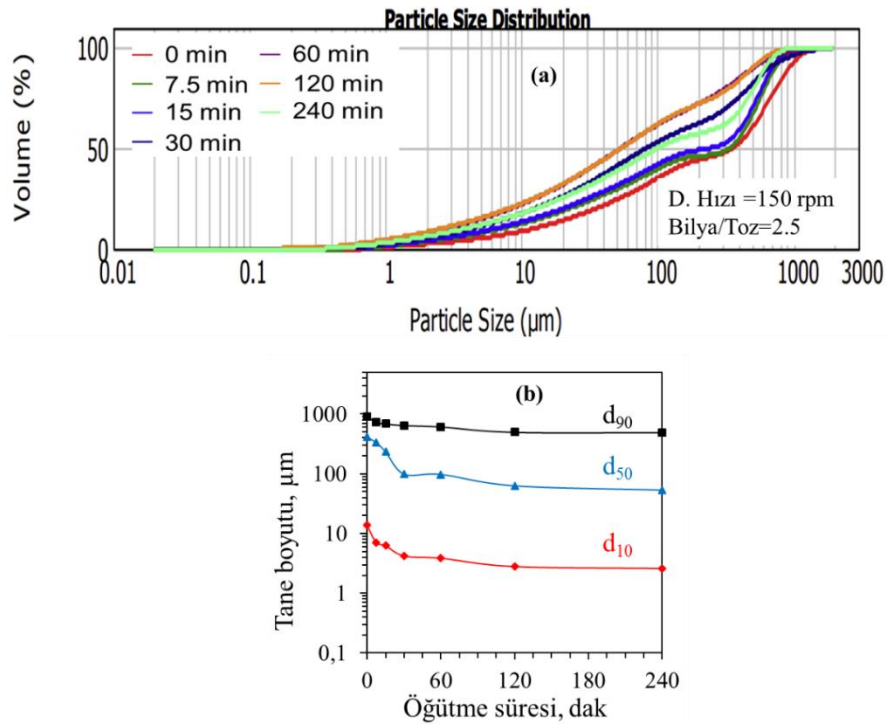
Şekil 4.3: Mermer atığının (-1 mm) porselen değirmende farklı sürelerde öğütülmesiyle elde edilen ürünlere ait kümülatif elek altı eğrileri.

4.3 Mermer Atığının Gezegenel Bilyalı Değirmende İnce Boyuta Öğütülmesi

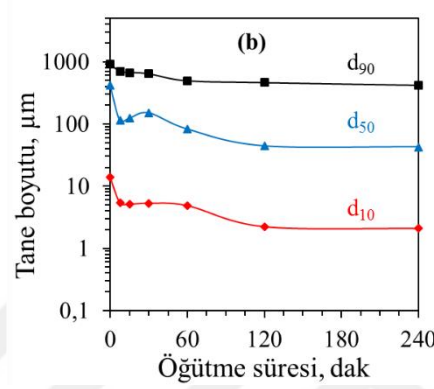
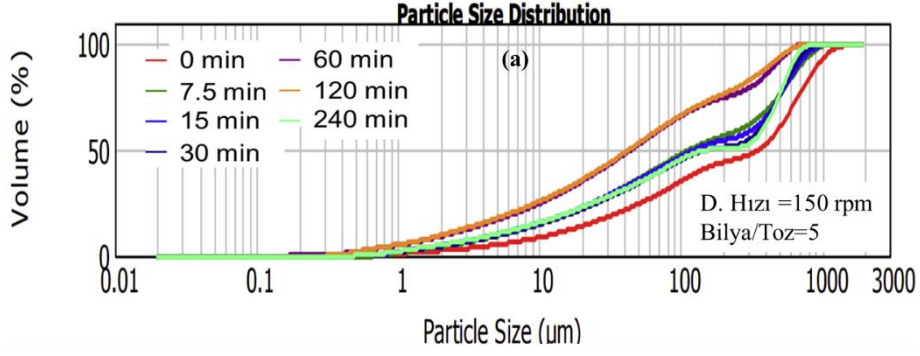
Öğütülmüş malzemenin tane boyutu dağılımını (PSD) karakterize etmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan yöntemlerden biri, kümülatif tane boyutu dağılım verilerini analiz etmektir. Bu yöntemde d_{90} , d_{50} ve d_{10} gibi istatistiksel parametreler kullanılır. Bu parametreler, kümülatif tane boyutu dağılım eğrisinden elde edilir ve bir malzemenin tane boyutunun ne kadar geniş veya dar olduğunu gösterir. d_{90} : öğütülmüş malzemede bulunan taneciklerin %90'ının d_{90} 'dan daha küçük olduğunu gösterir. d_{50} ise, malzemede bulunan taneciklerin %50'sinin d_{50} 'den daha küçük olduğunu gösterir ve bu değere ortalama tane boyutu veya medyan tane boyutu da denilmektedir. d_{10} : öğütülmüş malzemdeki tanelerin %10'unun d_{10} 'dan daha küçük olduğunu gösterir. Bu üç parametreyi birlikte kullanarak bir malzemenin tane boyutunun ne kadar homojen veya heterojen olduğu bilinebilmektedir. Örneğin, d_{90} ve d_{10} değerleri birbirine yakınsa, malzemede bulunan taneciklerin boyutları birbirine yakındır ve malzeme nispeten homojendir. Ters olarak d_{90} ve d_{10} değerleri arasındaki fark büyükse, malzemede bulunan taneciklerin boyutları geniş bir aralığa yayılır ve malzeme heterojendir. Bu çalışmada, öğütülmüş numunelere ait kümülatif geçen eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen d değerlerine ilişkin grafikler bir arada verilmiştir.

4.3.1 Değirmen hızı=150 rpm için öğütme sonuçları

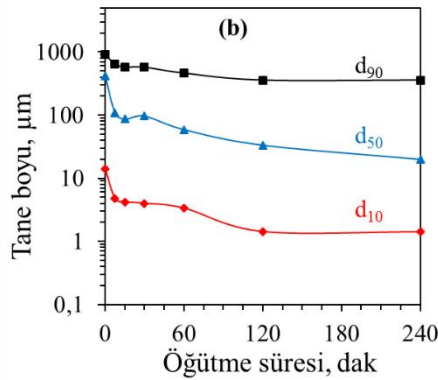
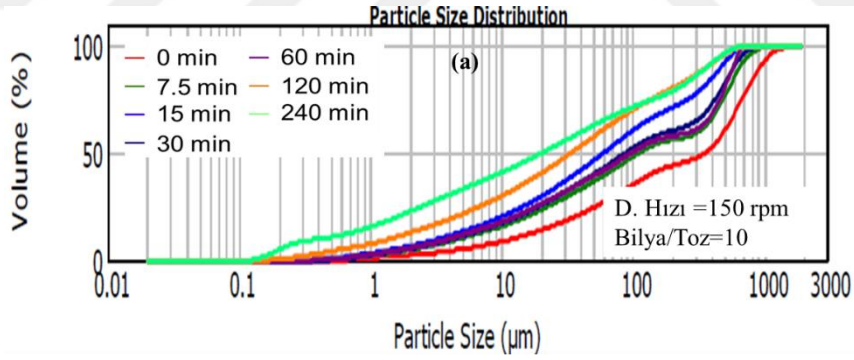
En düşük değirmen hızı olan 150 dev/dak'da elde edilen sonuçlar Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen ürünlere ait kümülatif geçen eğrileri incelendiğinde, eğrilerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da, öğütülmüş ürünlerin tane boyutunun başlangıç numunesi (besleme) boyutuna yakın olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca d_{90} , d_{50} ve d_{10} değerlerindeki değişime ilişkin grafikler dikkatlice incelendiğinde, tane boyutundaki esas azalmanın öğütmenin ilk evrelerinde gerçekleştiği açık bir şekilde görülmektedir. Yaklaşık 60 dakikadan daha uzun öğütme sürelerinde tane boyutunda az da olsa bir azalmanın devam ettiği görülmektedir. Bilya/toz oranındaki her üç durum için de benzer eğilim gözlenmektedir. Bununla birlikte, en yüksek bilya/toz oranı (10) diğerlerine kıyasla küçük de olsa daha ince ürün vermiştir (Şekil 4.6). 120 dakika öğütme sonunda elde edilen ürünün d_{90} , d_{50} ve d_{10} değerleri sırasıyla $d_{90}=350$, $d_{50}=30$, $d_{10}=1$ μm olmuştur. Sonuç olarak, 150 rpm gibi düşük değirmen hızının tane boyutunda önemli bir küçülme sağlamadığı, etkili bir öğütme işlemi için daha yüksek hızlara ihtiyaç duyulduğu açık bir şekilde görülmektedir. Gezegenel değirmenlerle öğütmede değirmen hızı arttıkça, öğütme elemanlarının malzemeye çarpma sıklığı ve şiddeti de artmaktadır. Ayrıca, malzemenin öğütme kabı içinde daha fazla hareket etmesine de yol açar.



Şekil 4.4: 150 rpm değirmen hızında ve 2,5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



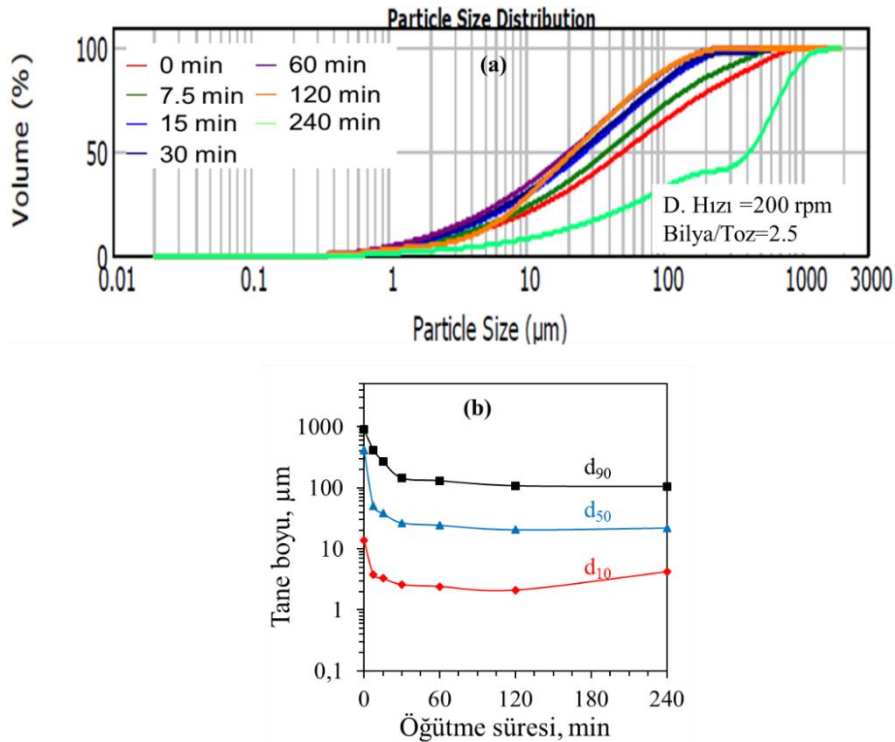
Şekil 4.5 : 150 rpm değirmen hızında ve 5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



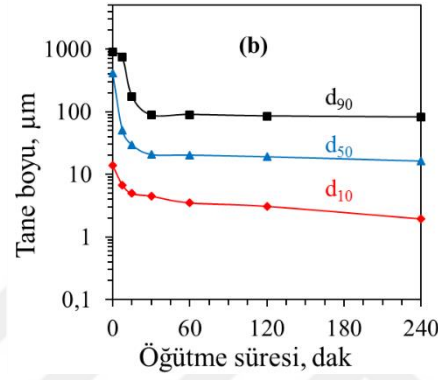
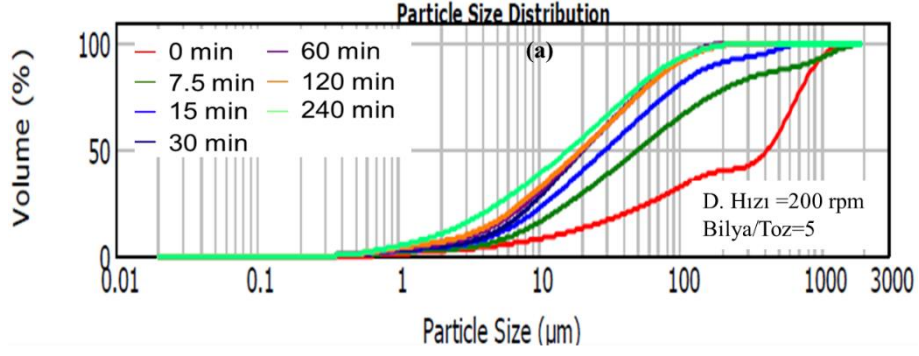
Şekil 4.6 : 150 rpm değirmen hızında ve 10 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.

4.3.2 Değirmen hızı=200 rpm için öğütme sonuçları

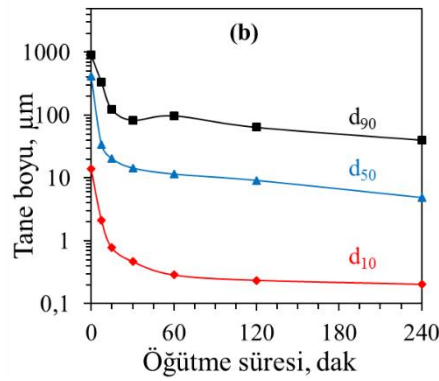
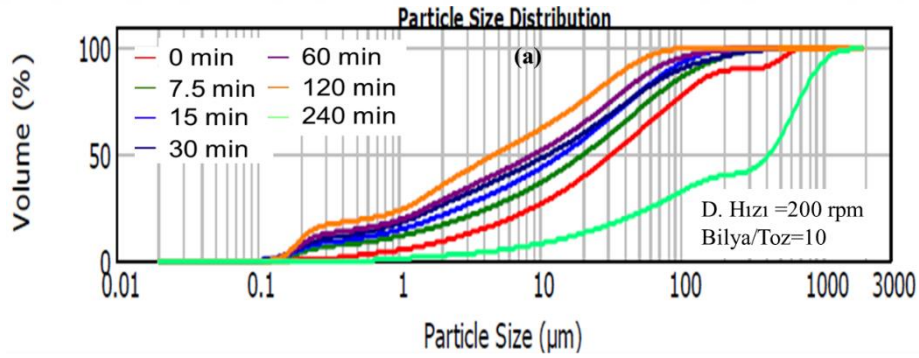
Değirmen hızının 200 dev/dak olduğu durumda elde edilen tane boyutu analiz sonuçları Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Öğütme süresi arttıkça, kümülatif geçen eğrilerinin besleme numunesine ait ilk eğriden ayrılarak hafifçe sola doğru kaydığı çok net bir şekilde görülmektedir. Eğrilerdeki bu sola kayma, tane boyutunda giderek artan bir küçülmenin meydana geldiği anlamına gelmektedir. 150 rpm'deki tane boyu grafikleriyle karşılaştırıldığında tane boyundaki bu gözle görülür azalma çok daha net olarak görülmektedir. Örneğin, 150 rpm değirmen hızı ve 15 dak öğütme süresi için 2.5, 5 ve 10 bilya/toz oranlarında elde edilen ürünlerin ortalama tane boyutu (d_{50}) sırasıyla 235, 125 ve 100 μm iken, aynı öğütme süresi ve bilye/toz oranlarında d_{50} değerleri 200 rpm için yaklaşık 38, 30 ve 20 μm ' boyutuna indiği görülmektedir. Bu sonuçlar değirmen hızının ne kadar etkili olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Diğer bir sonuç da, değirmen hızı arttıkça bilya/toz oranı etkisinin azalmasıdır. Yukarıdaki d_{50} değerlerinin artan değirmen hızıyla birlikte gideren birbirine yaklaşması bu sonucu doğrulamaktadır. Ayrıca, tane boyutundaki esas azalmanın öğütmenin ilk dakikalarında gerçekleştiği, 15. dakikaya kadarki keskin düşüşten sonra tane boyundaki azalmanın belirgin olarak yavaşladığı ve 30 dakikadan sonra çok az değişerek neredeyse sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.7 : 200 rpm değirmen hızında ve 2,5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



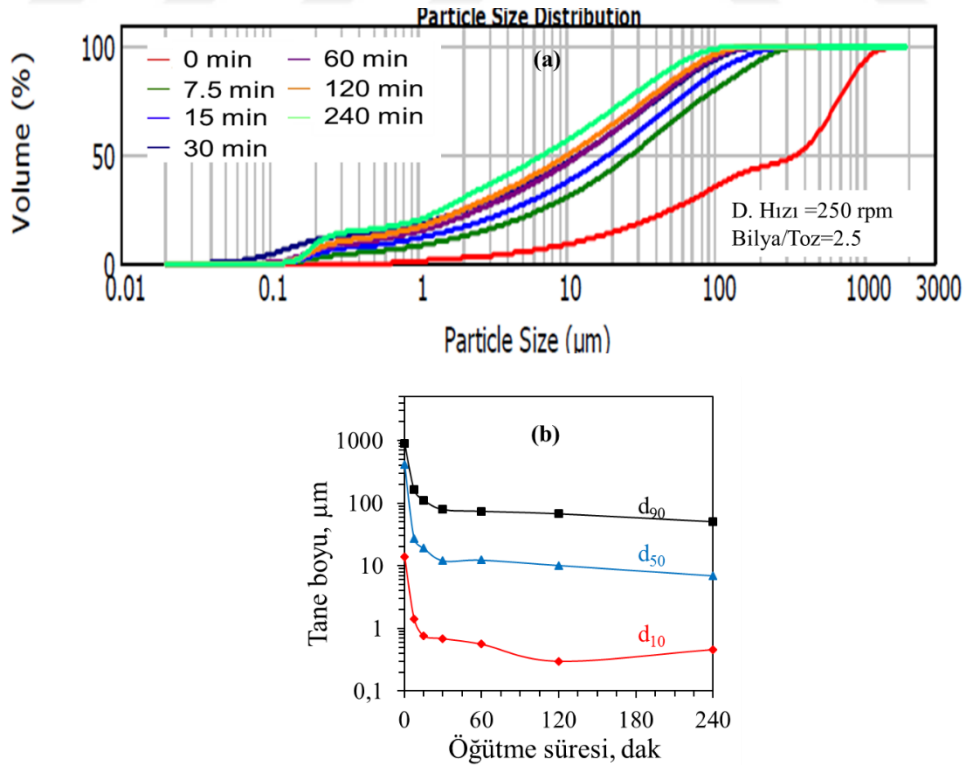
Şekil 4.8 :200 rpm değirmen hızında ve 5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



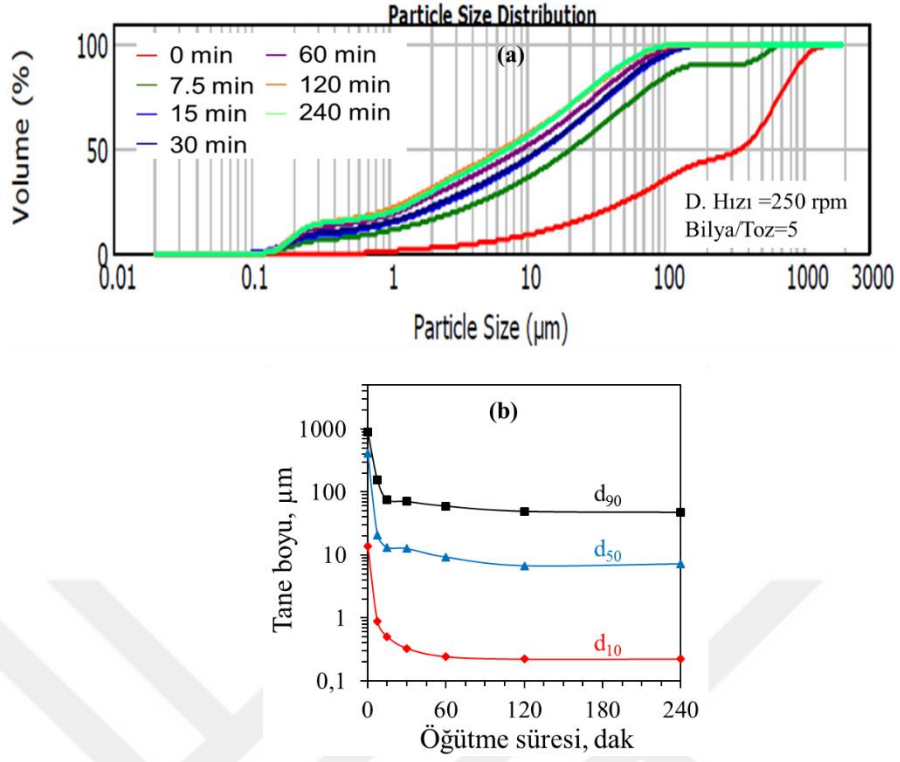
Şekil 4.9 : 200 rpm değirmen hızında ve 10 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.

4.3.3 Değirmen hızı=250 rpm için öğütme sonuçları

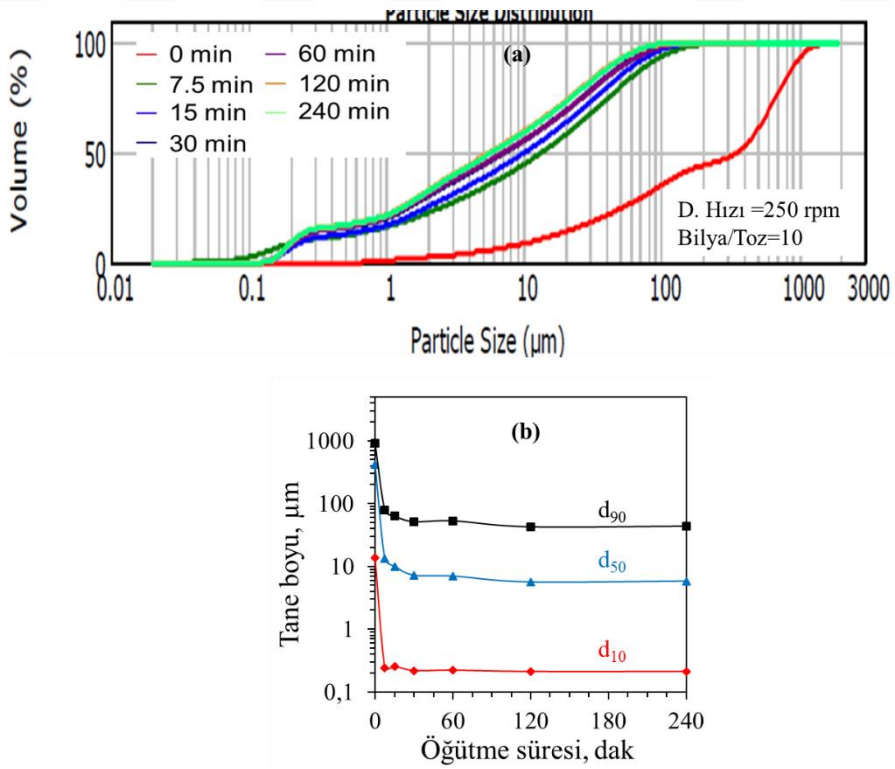
Değirmen hızının biraz daha artırılarak 250 rpm'e ulaştığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiş olup, 200 rpm'deki grafiklerle karşılaştırıldığında tane boyutundaki azalmanın az da olsa devam ettiği görülmektedir. Ayrıca, tane boyutundaki belirgin azalma öğütmenin ilk 15-20 dakikasında gerçekleşmiştir. Daha uzun öğütme süreleri için elde edilen eğrilerin birbirine daha fazla yaklaştığı; yani birbirine çok yakın tane boyutu dağılımı verdiğini fark edilmektedir. Bu durum, öğütmenin etkin olduğu (ya da öğütmenin tamamlandığı) kritik bir öğütme süresinin varlığına işaret etmektedir. 200 ve 250 rpm öğütme hızları için kritik öğütme süresinin 15-20 dakika olduğu kabul edilebilir. Daha uzun süreler için öğütmenin etkinliği azalmaktadır. Bu durumun nedeninin; malzeme özellikleri ve öğütme koşullarına bağlı olarak gelişen birtakım mekanizmaların etkisiyle tanelerin topaklanması, ince tanelerin bilye yüzeylerine sıvanması, serbest tane miktarının azalması gibi oluşumların meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim uzun öğütme sürelerinde tanelerin havan iç çeperlerine ve bilye yüzeylerine yapışmaya başladığı fark edilmiştir. Bu grup deneylerde en ince ürüne bilya/toz oranı=10 ve öğütme süresinin=15 dakika olduğu öğütme koşulunda ulaşılmış olup, elde edilen ürünün d değerleri $d_{90}=60$, $d_{50}=8$, $d_{10}=0,2$ μm olmuştur.



Şekil 4.10: 250 rpm değirmen hızında ve 2,5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



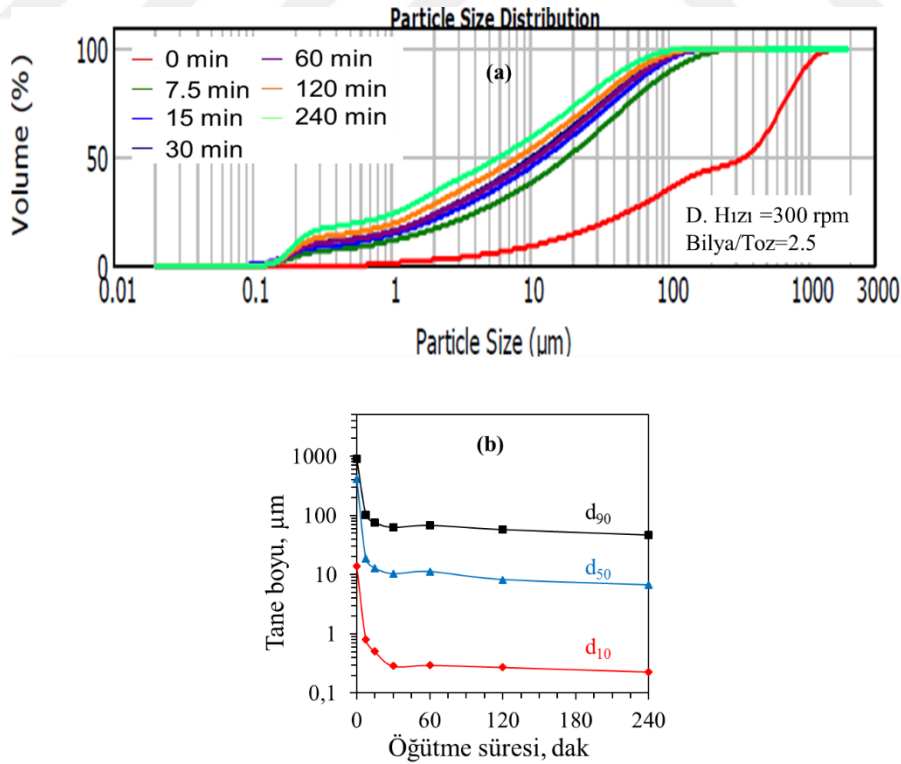
Şekil 4.11 : 250 rpm değirmen hızında ve 5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



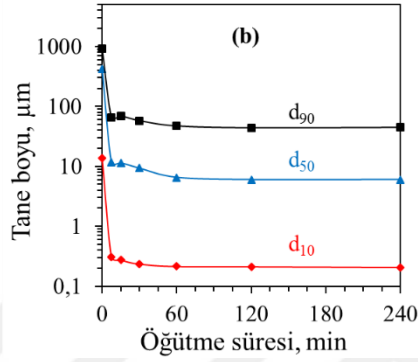
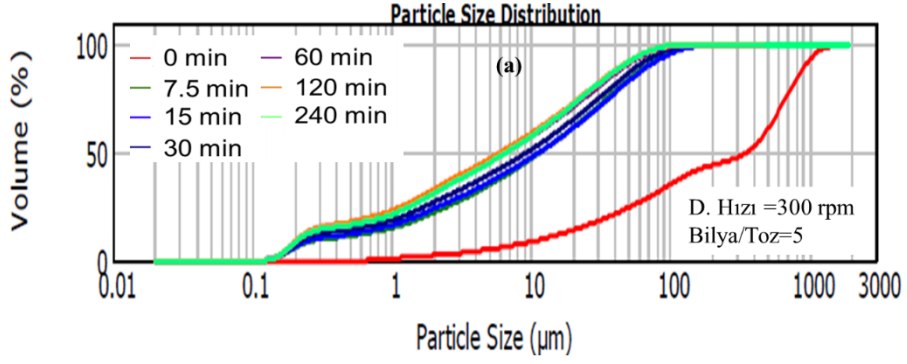
Şekil 4.12 : 250 rpm değirmen hızında ve 10 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.

4.3.4 Değirmen hızı=300 rpm için öğütme sonuçları

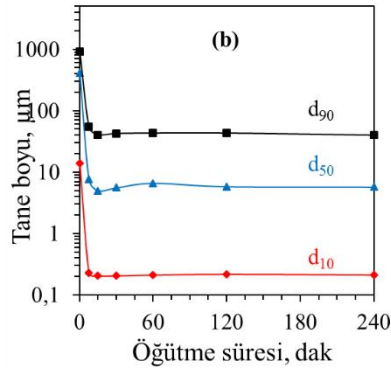
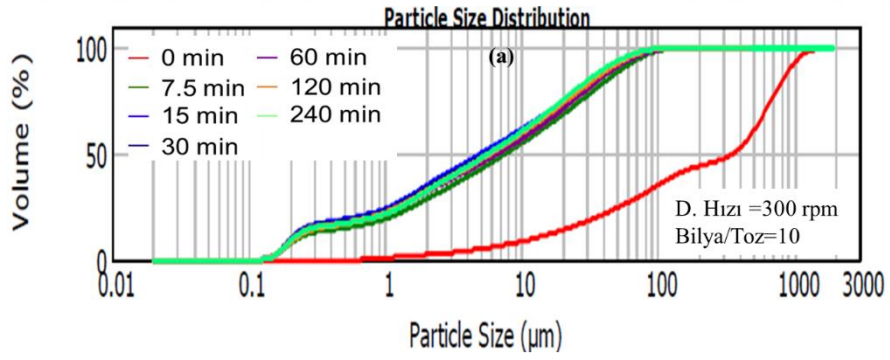
Değirmen hızının 300 rpm'e çıkarılmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Bir önceki değirmen hızlarındaki sonuçlarla kıyaslandığında, değirmen hızı arttıkça kritik öğütme süresinin bariz bir şekilde azalarak 5-10 dakikaya kadar düştüğü görülmektedir. Ayrıca tüm öğütme sürelerinde tane boyutu dağılım eğrilerinin neredeyse çakışık duruma geldikleri görülmektedir. Bunun anlamı, elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımlarının birbirine çok yakın olduğudur. Hatta 30 dakikadan daha uzun öğütme sürelerinde tanelerin aglomere olmasından dolayı elek altı eğrilerinin göreceli olarak iri boyuta kaydığı da olmuştur. Bunun başlıca nedeninin; kuru öğütmede ince tanelerin daha hızlı topaklanması ve öğütücü ortamla teması keserek yastıklama etkisi sonucunda öğütmeyi yavaşlatmasının olduğu düşünülmektedir. Nitekim, bu grup deneylerde öğütmeyi engelleyen tane topaklaşması, havan duvarlarında ve bilye yüzeylerinde kabuk oluşumu çok daha belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Değirmen hızından etkilenen bir diğer değişken bilya/toz oranındaki değişim olup, yüksek hızlara çıkıldıkça bilya/toz oranının etkisi önemli ölçüde azalmaktadır. Üç farklı bilya/toz oranında elde edilen ürünlerin d değerleri birbirine çok yakın sonuç vermiştir. Sonuç itibarıyla, bilya /toz oranı=10 için 15 dakika öğütme sonunda $d_{90}=45$, $d_{50}=5$, $d_{10}=0,2$ μm bir ince ürün elde edilebilmiştir.



Şekil 4.13: 300 rpm değirmen hızında ve 2,5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



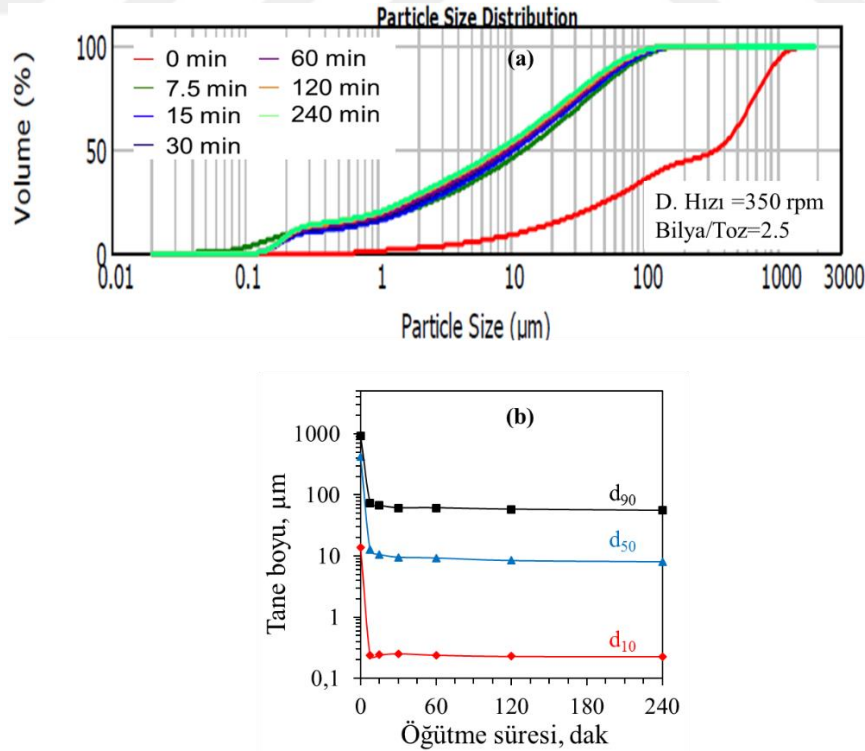
Şekil 4.14: 300 rpm değirmen hızında ve 5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



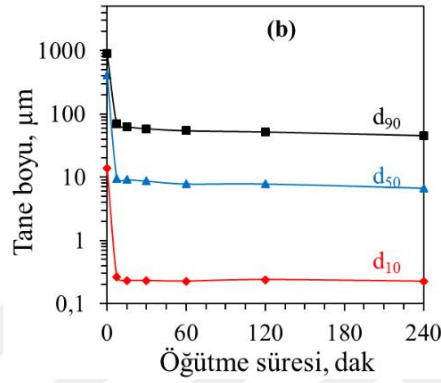
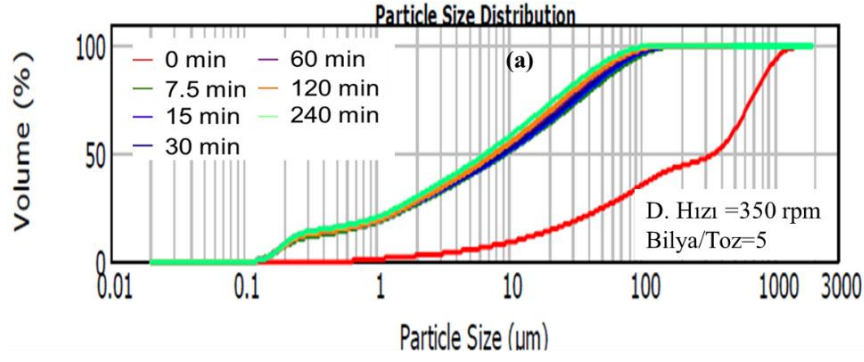
Şekil 4.15: 300 rpm değirmen hızında ve 10 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.

4.3.5 Değirmen hızı=350 rpm için öğütme sonuçları

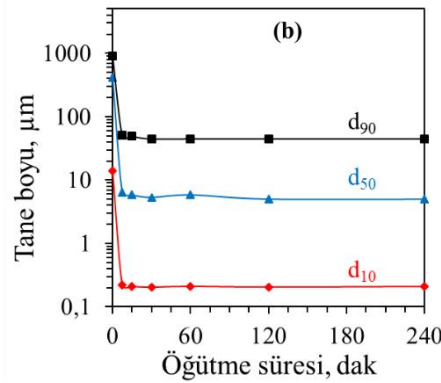
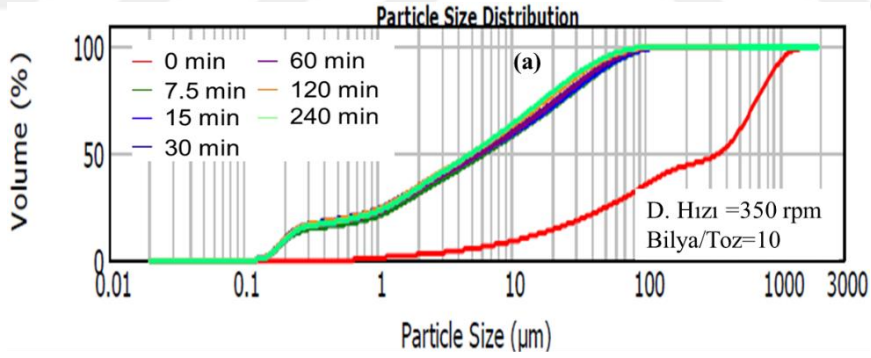
Değirmen hızının 300 rpm'den sonra 350 rpm'e ulaşmasıyla elde edilen öğütme sonuçları sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Farklı öğütme süreleri için oluşturulan kümülatif geçen eğrileri dikkatlice incelendiğinde, eğrilerin üst üste binerek neredeyse tek bir eğri formuna dönüştüğü görülmektedir. Yani tüm öğütmelerde yaklaşık aynı tane iriliğine sahip ürünler elde edilmiştir. Zaten d değerlerine ilişkin eğriler incelendiğinde, etkin öğütme süresinin 7,5 dakikaya düştüğü ve daha uzun süreli öğütmelerin bir etkisinin olmadığı çok net bir şekilde görülmektedir. Kısaca, 350 rpm değirmen hızı ve her üç bilya/toz oranında öğütme işlemi 7,5 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanmış olmaktadır. Daha düşük hızlarda gerçekleştirilen öğütmelerde, aynı tane boyutuna daha uzun öğütme sürelerinde ulaşılabilir. Bu sonuçlar, diğer parametrelere kıyasla değirmen hızının tane boyutu üzerinde çok daha belirleyici etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, 350 rpm'de 7,5 dakika öğütmeyle elde edilen en ince ürünün d değerleri $d_{90}=45$, $d_{50}=5$, $d_{10}=0,2$ μm 'dir. Bunların, daha önce 300 rpm'de 15 dakika öğütmeyle elde edilen ürünün d tane boyutu parametreleri ile tıpatıp aynı olması dikkat çekicidir. Genel olarak, "düşük değirmen hızı-uzun öğütme süresi" ile "yüksek değirmen hızı-kısa öğütme süresi"nin yaklaşık aynı tane boyutuna sahip ürün verdiği söylenebilir.



Şekil 4.16 : 350 rpm değirmen hızında ve 2,5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



Şekil 4.17: 350 rpm değirmen hızında ve 5 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.



Şekil 4.18: 350 rpm değirmen hızında ve 10 Bilya/Toz oranında elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları: a) Kümülatif geçen eğrisi, b) d_{90} , d_{50} , d_{10} değerleri.

4.4 Elde Edilen En İnce Ürünün Analizi

Bu bölümde, öğütülmüş ürünlerin doğal kalsiyum karbonat (CaCO_3) kaynağı olarak kullanım potansiyeli hakkında fikir sahibi olabilmek için bazı test ve analizler gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi, doğal kalsiyum karbonat/mikronize kalsit, boya, kağıt, plastik ve yapı kimyasalları başta olmak üzere birçok sektörde önemli bir dolgu maddesidir. Ancak her sektörün kalsit için farklı kriterleri ve talepleri vardır. Hatta aynı sektördeki farklı üreticilerin bile farklı kalsit spesifikasyonları bulunmaktadır. Bununla birlikte mikronize kalsit için tane boyutu, kimyasal içerik, renk özellikleri, yağ absorpsiyon kapasitesi, özgül yüzey alanı gibi parametreler hemen hemen her sektör için talep edilen özelliklerdir. Bunlar arasında tane boyutu en kritik parametre olup, ürün incelidikçe kullanım alanı da genişlemektedir. Stabil incelikte üretilen, beyaz renkte ve düşük sarılıktaki kalsitler üreticiler için vazgeçilmez hammadde özelliğindedir (Varela ve diğ. 2006).

Öğütülmüş ürünlerden en ince olanı temsili olarak seçildi ve yukarıda belirtilen kritik özellikleri bakımından karakterize edildi (Çizelge 4.2). Renk ölçümü sonuçları orijinal haliyle Şekil 4.19’da verilmiştir. Öğütme öncesi mermer atığının renk analiz sonuçlarıyla (Şekil 4.2) karşılaştırıldığında, bu son ürünün renk parametrelerinde çok önemli iyileşmenin olduğu görülmektedir. Şöyle ki, ilk numunenin L^* , a^* , b^* değerleri sırasıyla 87.90, 0.14 ve 3.19 iken, mikronize ürün için bu değerler 97.31, 0.03 ve 0.61 olmuştur. L^* değerinin 100’e yakın olması kalsiyum karbonat içerikli bu tozların yüksek beyazlığa sahip olduğunu, a^* ve b^* değerlerinin sıfıra yakın olması ise kırmızı, yeşil, sarı veya mavi renk içermediğini göstermektedir.

Çizelge 4.2: Gezegenel bilyalı değirmende öğütme ile elde edilen en ince ürünün bazı önemli özellikleri.

Değirmen Çalışma Koşulları			Tane Boyutu (μm)			Renk Parametreleri			Yağ Absorpsiyonu (%)		Yüzey Alanı (m^2/g)
Hız	Süre	B/T	d_{90}	d_{50}	d_{10}	L^*	a^*	b^*	DOP	LO	BET
350	7,5	10	45	5	0,2	97,3	0,03	0,61	27,78	13,90	8,575

DOP: Di-izo-oktil ftalat(Di-iso-octyl phthalate/ $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$) LO: Keten yağı(Linseed oil)

Seçilen mikronize ürün için ölçülen bir diğer özellik BET yüzey alanı olup, $8,575 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Başlangıç numunesinin yüzey alanıyla ($5,872 \text{ m}^2/\text{g}$) kıyaslandığında, %50’e varan bir yüzey alanı artışı kaydedilmiştir.

Numune Adı (Sample Name) – (Müşteri Beyanı/Customer Statement): Toz Numunesi					
Deney Başlama Tarihi (Test Starting Date)	20.06.2022		Deney Bitiş Tarihi (Test Finishing Date)	23.06.2022	
Uluslararası Aydınlatma Komisyonuna Göre Renk Skalası (Color Scale According to International Commission on Illumination)					
Test No (Test Number)	Test 1	Test 2	Test 3	Ortalama Değer (Average Value)	Standart Sapma (±) (Standard Deviation)
Beyazlık/Siyahlık, L (Lightness/Darkness)	97,31	97,31	97,31	97,31	0,00
Kırmızılık/Yeşillik, a (Reddish/Greenish)	0,04	0,03	0,02	0,03	0,01
Sarılık/Mavilik, b (Yellowish/Blueish)	0,59	0,61	0,62	0,61	0,02
Bu raporda (*) şeklinde işaretlenmiş muayene sonuçları TÜRKAK tarafından akreditedir. In this report marked as (*) test/analysis results accredited by Turkish Accreditation Agency (TURKAK).					

Şekil 4.19: En ince ürünün renk parametreleri

Kalsiyum karbonatın yağ absorpsiyon kapasitesini belirlemede DOP ve LO yağlarının yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir (Ersoy ve diğ. 2022). Yağ absorpsiyon değeri DOP ve LO için sırasıyla %27,78 ve %13,90 ölçülmüştür. Daha yüksek DOP değeri, kalsiyum karbonatın daha fazla yağ emebileceği anlamına gelir. Bu bilgi, gıda, boya, kağıt ve plastik gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Daha küçük tane boyutlu kalsiyum karbonat, daha yüksek DOP değerlerine sahip olma eğilimindedir. Daha yüksek yağ absorpsiyon değeri, daha iyi dolgu performansı sağlar. Daha yüksek yağ absorpsiyon değeri, daha düşük maliyetli bir dolgu malzemesi anlamına gelir. Genel olarak, kalsiyum karbonatın yağ absorpsiyon değeri DOP için %20-40 ve keten yağı için %30-50 arasındadır. Boya, kağıt ve plastik gibi sektörlerde dolgu malzemesi olarak kullanılan kalsiyum karbonatın yağ absorpsiyon değerleri, dolgu malzemesinin türüne ve kullanım alanına göre değişiklik göstermektedir.

Daha önce de belirtilmiş olduğu üzere, günümüzde kullanım alanı bakımından çok farklı teknik spesifikasyonlarda üretilen doğal kalsiyum karbonat için gerek yurt içi gerek yurt dışında kabul edilen tek bir standart bulunmamaktadır. Bu nedenle, yukarıda bazı önemli özellikleri ortaya konulan doğal kalsiyum karbonat içerikli ürünün doğrudan doğruya kullanılabileceği sektörü net olarak belirtmek doğal olarak zordur. Bununla birlikte bazı kritik özellikleri bakımından karakterize edilen bu ürünün iri dolgu malzemesi ve yapı kimyasalları üretimine yönelik araştırmalarda kullanım potansiyelinin yüksek olduğunu destekleyici çalışmalar ve piyasa ürün bilgileri bulunmaktadır (URL-1, 2024; URL-2, 2024).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmadan çıkarılabilecek sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1) Öğütme deneylerinde kullanılan atık mermer parçalarının mineralojik analizine göre, başlıca mineral fazı kalsittir ve neredeyse yok denecek oranda safsızlık içermektedir. Ayrıca kimyasal analiz sonuçlarına göre, mermer atığı %54,37 CaO (~%98 CaCO₃) içermekte olup, doğal kalsiyum karbonat niteliği taşımaktadır.
- 2) 1 mm'nin altına indirilmiş mermer atığının laboratuvar tipi porselen bilyalı tamburlu değirmende farklı öğütme sürelerinde kademeli olarak öğütülmüş ve en uzun öğütme süresi olan 120 dakika öğütme sonunda elde edilebilen en ince ürünün ortalama tane boyutu değerleri $d_{90}=100$, $d_{50}=25$ ve $d_{10}=2$ μm olmuştur.
- 3) Gezegenel bilyalı değirmende gerçekleştirilen öğütme deneylerinde değirmen hızı, öğütme süresi ve bilya/toz oranı başlıca parametreler olarak seçilmiştir. Tane boyutu analizi sonuçlarına göre, öğütme parametrelerinden özellikle değirmen hızı tane boyutu üzerinde belirleyici etkiye sahip olmuştur. Ayrıca değirmen hızı arttıkça etkin öğütme süresinin belirgin olarak kısaldığı görülmüştür.
- 4) Gezegenel bilyalı değirmenin çalışma hızına bağlı olarak elde edilen en ince ürünlerin tane boyutu değerleri şu sonuçları vermiştir: 150 rpm için $d_{90}=350$, $d_{50}=30$, $d_{10}=1$ μm ; 200 rpm için $d_{90}=100$, $d_{50}=15$, $d_{10}=0,7$ μm ; ; 250 rpm için $d_{90}=60$, $d_{50}=8$, $d_{10}=0,2$ μm ; 300 ve 350 rpm için ise $d_{90}=45$, $d_{50}=5$, $d_{10}=0,2$ μm .
- 5) Tane boyutundaki esas küçülmenin genel olarak öğütme işleminin ilk evrelerinde gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle 300-350 rpm aralığındaki hızlarda öğütmenin gerçekleştiği kritik öğütme sürenin 7,5-10 dakika civarlarında olduğu tespit edilmiştir.
- 6) Çok uzun öğütme sürelerinde tane aglomerasyonuna bağlı olarak tanelerin bilye yüzeyine sıvanması, havan duvarlarında gittikçe artan kabuklaşma gibi öğütmeyi engelleyen durumlara karşılaşılmıştır.
- 7) Gerçekleştirilmiş olan tüm öğütme işlemleri sonucunda ancak 45 μm 'nin altında ($d_{90}<45$ μm) bir ürün elde edilebilmiştir. Ultra ince (ya da mikronaltı/submicron) malzeme elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak, kuru öğütmede ince tanelerin daha hızlı topaklanması ve öğütücü ortamla teması keserek yastıklama etkisi sonucunda öğütmeyi yavaşlatmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

5.2 Öneriler

Bu tez konusuyla ilgilenen araştırmacılara önerilebilecek bazı çalışma konuları şunlardır:

- 1) Öğütücü ortam olarak bilya türü ve çapının öğütme boyutuna etkisi daha ayrıntılı olarak çalışılabilir.
- 2) Öğütme sırasında meydana gelen tane aglomerasyonunu önleyici bazı öğütme yardımcılarının (öğütme kimyasalları) etkisi araştırılabilir.
- 3) Mermer atıklarının gezegensel değirmende aşırı öğütülmesiyle mekanik aktivasyonu ve meydana gelen yepısal değişimler incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Akbulut, H., & Güler, C.** (2006, Ocak 1). Atık Mermerlerin Asfalt Kaplamalarında Agrega Olarak Değerlendirilmesi. *Teknik Dergi*, s. 17(84).
- Akçakaya, E. T.** (2020). Boya formülasyonlarında kullanılan mineraller. *Kozmetik ve Estetik Dergisi*, 1-10.
- Akçakaya, E. T.** (2020). Kozmetik formülasyonlarında kullanılan mineraller. *Kozmetik ve Estetik Dergisi*, , s. 1-10.
- Akturan, M. &** (2014). *Karpit üretimi*. İstanbul: Beta Yayıncılık.
- Al-Jaroudi S. S., Ul-Hamid A., Mohammed, A.R., Saner, S.** (2007). Use of X-ray powder diffraction for quantitative analysis of carbonate rock reservoir samples. *Powder Technology*,175(3):115-121.
- Alyamaç, K. E., Ghafari, E., & Ince, R.** (2016). Development of eco-efficient self-compacting concrete with waste marble powder using the response surface method. *Journal of Cleaner Production*, 192-202.
- ASTM D281-12, (2016)**. “Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-out”, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, (2016).
- Aydın, M. D.** (2016). *Toprak bilimi*. İstanbul: Beta Yayıncılık.
- B. Karahan.** (2010). "*Bilezikli Değirmenlerde Öğütme Kinetiğinin İncelenmesi*", *Yüksek Lisans Tezi*. Hacettepe Üniversitesi,.
- Bilgin, E., & Öztürk, A.** (2019). Mermer atıklarının değerlendirilmesi: Türkiye'deki durum ve öneriler. *International Journal of Engineering & Technology*, 8(1),, s. 198-206.
- Bilgin, Ö. Koç, E.** (2013). Mermer Madenciliğinde Çevresel Etkiler, *Madencilik Türkiye*, 15 Ocak 2013, 68-79.
- Çelik, M. Y., Sarıışık, A., Gürcan, S.** (2003). Mermer ve Taş Ocaklarının Çevreye Olan Görsel Etkileri, Türkiye IV. Mermer Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 463-475, Afyonkarahisar.
- Çetin, S., & Düzgün, A.** (2022). Karıştırmalı değirmenler. *Mineraller Dergisi*, 22(1), s. 41-60.
- Çitoğlu, E., & Bayraktar, M.** (2018). Mermer üretiminde atık oluşumu ve yönetimi. *Journal of Mining and Geological Engineering*, 36(1), s. 107-116.

- Çitoğlu, G. S., & Bayraktar, O. Y.** (2018). Atık Mermer Tozu ve İnşaat Sektöründeki Kullanım İle İlgili Çalışmalar. *2nd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies*, (s. 1323-1330). Samsun.
- Dağlı, Ç.** (2014). *Mermer Toz Atıklarının Derz Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması*. Diyarbakır: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi).
- Demir, M.** (2019). *Endüstriyel öğütme*. İstanbul : Beta Yayıncılık.
- Ergül, İ., & Akbaş, M.** (2013). *Endüstriyel öğütme*. İstanbul: Beta Yayıncılık.
- Ergün, İ. M.** (2013). *Hayvan yemlerinde kullanılan mineraller*. İstanbul: Beta Yayıncılık.
- Ersoy, B., Sayın, Z., Arsoy, Z., & Sayın, Ü.** (2015). Yeterince Farkında Olamadığımız Atıl Kaynağımız: Doğaltaş Ocak Ve Fabrika Atıkları. *Maden Ocak Teknolojileri*, (s. 92-100). içinde Maden Ocak Teknolojileri.
- Ersoy O., Güler D., Rençberoğlu M., (2022).** Effects of Grinding Aids Used in Grinding Calcium Carbonate (CaCO₃) Filler on the Properties of Water-Based Interior Paints, *Coatings*, 12(1), 44.
- Friederike, C., & Kwade, A.** (2012). Process Engineering with Planetary Ball Mills. *Research Gate*.
- Gökçen, D. B., & Nusret, G.** (2013). Mermer Madenciliği ve Çevre. *İstanbul Aydın Üniversitesi Dergisi* 5.20, 7-14.
- Hacıfazlıoğlu, H.** (2009). İnce ve Çok İnce Öğütme için Alternatif Değirmen Tiplerinin Tanınması. *AKÜ Fen Bilimleri Dergisi* , s. 17-30.
- Jankovic, A.** (2003). Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills, *Minerals Engineering*, 16, 337-345.
- Karakoç, M. B.** (2018). Mermer Atıklarının Beton Üretiminde Kullanımı. *İnşaat Malzemeleri Dergisi*, 21(1), , s. 1-12.
- Köktürk, U.** (2002, İzmir). Endüstriyel Hammaddeler. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mimarlık Fakültesi*.
- Kun, D. N.** (2013). Mermer Jeolojisi ve Teknolojisi. D. N. Kun içinde, *Mermer Jeolojisi ve Teknolojisi* (s. 222s.). İzmir .
- Külhan, H., & Kaya, M.** (2021, Ocak). Mermer Atıklarının Değerlendirilmesi/Evaluation of Marble Wastes.

- Onargan, T. (2007).** Mermer Madenciliginde Çevre Yönetimi. . *II. Madencilik ve Çevre Sempozyumu*, (s. 61-75). Ankara.
- Sharafudeen, R. (2012).** The manufacturing process parameters affecting color and brightness of TiO₂ pigment, *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(26), 1-7.
- Şimşek, S. (2019).** Yüksek Lisans Tezi. *Mermer Atıklarının Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanım Olanakları Üzerine Bir Araştırma*. Bursa Uludağ Üniversitesi.
- Taner, H.A. (2012).** *Mermer Atıklarının Karıştırmalı Değirmende Mikronize Öğütülebilirliğinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi)*. Zonguldak: Bülent Ecevit Üniversitesi.
- URL-1, (2024).** Zenith company, <https://mill.zenith-mills.com/solutions/materials/calcium-carbonate.html>. Erişim Tarihi: 15.05.2024
- URL-2, (2024).** Esen Mikronize, <http://esenmikronize.com.tr/icerik/mikronize-kalsit-urun-grubu.html>, Erişim Tarihi: 15.05.2024
- Ünlü, M. (2019).** Mermer Endüstrisinde atık oluşumu ve Değerlendirilmesi. *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 36(4), s. 385-394.
- Varela J.J., Petter C.O., Wotruba H., (2006).** Product quality improvement of Brazilian impure marble, *Minerals Engineering*, 19(4), 355-363.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Çimen Gül KULUŞAKLI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Ön Lisans** : 2011, İnönü Üniversitesi/Hekimhan Mehmet Emin Sungur Meslek Yüksekokulu/Geoteknik
- **Lisans** : 2019, İnönü Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Maden Mühendisliği
- **Hazırlık (İngilizce)** : Karadeniz Teknik Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/Maden Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

- 2019-2024 yılında Ender Taşocağında çalıştı.
- 2024 ve halen Altuntaş Madencilikte çalışmaktadır.