

# Dolgu Minerali Kalsitin Yüzey Modifikasyonunda Kullanılan Pimli Değirmen ve Prosesi

## *Pin Mill and Process used in the Surface Modification of Filler Mineral Calcite*

M. Uçurum

*Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Bayburt*

Ö. Y. Toraman, S. Çayırılı

*Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde*

**ÖZET** Dolgu minerali olarak kaplı kalsit, hidrofobik yapısı ve kolay dispersiyon olması gibi bazı özelliklerinden dolayı başta plastik sektörü olmak üzere sanayinin birçok alanında giderek artan bir kullanıma sahiptir. Mikronize kalsit ürünlerinin modifikasyonunda (kaplanmasında) en fazla kullanılan pimli değirmen prosesi, stearik asit ergitme, mikronize kalsit ısıtma-besleme ve pimli değirmen üniteleri olmak üzere üç ana birimden oluşmaktadır. Bu çalışmada; mikronize kalsit ürünlerinin yüzey modifikasyonunda kullanılan pimli değirmen ve prosesi hakkında bilgi verilecektir.

**ABSTRACT** Because of hydrophobic structure and easy dispersion, modified calcite products are used increasingly in many industries particularly in the plastic as filler mineral. Pin mill process is widely used to the modification of micronized calcite products. It has three main units such as stearic acid melting-feeding, micronized calcite heating-feeding and pin mill units. In this study, details are given about pin mill and process used in the surface modification of filler mineral calcite.

## 1 GİRİŞ

Kalsit; kimyasal formülü  $\text{CaCO}_3$ , kristal tane boyutu 1 mm-10 cm arasında olan kireçtaşının yapıtaşı olan bir mineraldir. Mohs sertlik çizelgesine göre sertliği 3 ve özgül ağırlığı 20 °C'da  $2,7 \text{ gr/cm}^3$  ve olup romboeder yüzeylerine göre (1011) güzel dilinimleri vardır. Kolay kırılır, cam parıltılı, doğada yarı saydam ve mat olarak bulunur. Asitte eriyerek  $\text{CO}_2$  kabarcıkları çıkarır. Çift kırılması önemli bir özelliktir. Saf olanlarının bileşiminde %56 CaO, %44  $\text{CO}_2$  ve beraberinde birlikte bulunduğu kayaç ve minerallere bağlı olarak azda olsa Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Cu, Pb, Co, Ba, Cr ve As bulunabilir (Şahin, 1978). Ülkemiz kalsit rezervleri 10 milyonlarca tonla ifade edilebilir çok zengin cevherlere sahiptir. Bunların dışında henüz rezervi tespit edilmemiş Anadolu'nun hemen her bölgesinde kalsit oluşumuna rastlamak mümkündür. Bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca ton ile ifade edilebilir. Türkiye'deki kalsit rezervlerde dikkat çeken en önemli özellikler;  $\text{CaCO}_3$  yüzdesi yüksektir, silis ve demir safsızlıkları çok düşük oranlardadır ve öğütüldükten sonraki beyazlık derecesi çok yüksektir (DPT, 2001).

Kalsit, temel birçok sanayinin ana girdisi olup titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağladığı için gerek ekonomik gerekse çevre sağlığı açısından kullanımı yaygın bir ham maddedir. Boya sektöründe beyazlatıcı olarak kullanılan kalsit, daha çok 1–40 mikron boyutları arasında kuru öğütülmüş olarak kullanılmaktadır (MEGEP, 2008). Mikronize kalsit ürünleri kâğıt endüstrisinde dolgu ve kaplama maddesi olarak kullanılır. Böylece yüzey sertlenir, düzlenir ve renk düzgünlüğü elde edilir (Şahin, 1999). Kalsit, polimerik kompozit malzemelerde dolgu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanmak maliyeti önemli ölçüde azaltmakta ve çoğu durumlarda kompozit malzemenin fiziksel özelliklerini de iyileştirmektedir (Özdemir ve Özdemir, 2013).

Mikronize kalsitin özellikleri genel olarak aşağıda sıralandığı şekliyle karakterize edilebilmektedir (Gema, 2009):

- Ağır metalleri içermemesi ve yüksek kimyasal saflığa sahip olması özelliği ile polimer yaşlanmasına sebep olacak herhangi bir katalitik etkiyi ortadan kaldırır,
- Yüksek beyazlık derecesi ile pahalı beyaz pigmentlerden tasarruf sağlar,
- Düşük refraktif indeks, pastel ve beyaz tonları mümkün kılar,
- CaCO<sub>3</sub>'ün şekli, düşük sertliği, düşük yüzey sürtünmesi etkisi ile makinelerin aşınmasını minimize eder,
- Kokusuz tatsız ve non-toksit özelliği ile gıdaya uygundur ve plastik ambalajlarında kullanılabilir,
- Kullanım oranına göre ürün maliyetine etki eder,
- Nihai ürünlerin yüzey sertliğini artırır,
- Kullanılan kalsitin tane boyutuna bağlı olarak ürünlerin darbe mukavemetini artırır,
- Stabiliteyi ve yaşlanmaya karşı dayanımı artırır,
- Nihai malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirir.

Mikronize kalsit üretim tesislerinde anahtar proseslerden birisi de yüzey modifikasyonu yani kaplama işlemidir (Hao ve ark., 2007). Mikronize kaplı kalsitin malzemelere kazandırdıkları avantajlarını; hidrofobik yapı, düşük yüzey enerjisi, kolay dispersiyon, yüksek homojenizasyon, mukavemet artışı, kimyasal dayanım, organik ortamlara uyumluluk, daha parlak ve düzgün yüzey, daha az kalıp aşınması ve makine verimliliklerinde artış olarak sıralamak mümkündür ([www.hisarmaden.com](http://www.hisarmaden.com)).

Bu çalışmada; kalsitin kaplanmasında (yüzey modifikasyonunda) en fazla kullanılan pimli değirmen ve prosesi hakkında bilgi verilecektir.

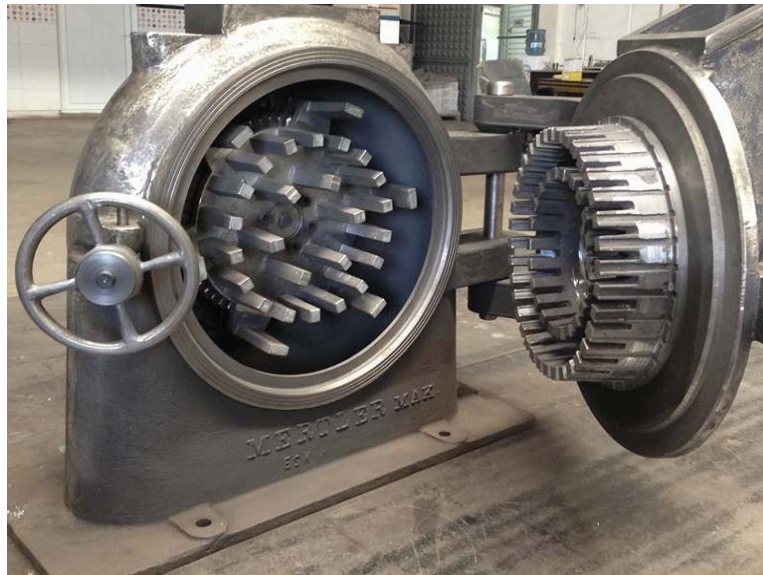
## 2 MİKRONİZE KALSİT KAPLAMADA KULLANILAN PİMLİ DEĞİRMEN VE PROSESİ

Endüstriyel mineral kalsitin gerek granül gerekse mikronize ürünleri sanayinin birçok alanında giderek artan bir kullanıma sahiptir. Günümüzde mikronize kalsit üretim tesislerinde, ufalama (kırma+öğütme) sonra en önemli proses kaplama işlemidir. Zira kalsit tesislerinde elde edilen mikronize ürünlerinin katma değerinin yükseltilmesi ve özellikle plastik gibi bazı sanayi kollarında kullanılabilmesi için hidrofil (su sever) yüzey yapısının hidrofob (su sevmez) hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için, üniform ve kaplama kalitesi yüksek ürünler verebilen pimli değirmen prosesleri tercih edilmektedir. Pimli değirmenler madencilik endüstrisinde daha çok ince kırma ve/veya kaba öğütme amacıyla kullanılan makinelerdir. Bu değirmen tipine ait bir görünüm Şekil 1’de verilmiştir. Söz konusu değirmenlerde tasarım değişikliğine gidilmek sureti ile kaplama amaçlı pimli değirmenler üretilmiştir. Modifiye pimli değirmenler mikronize kalsit ürünlerinin kaplanmasında (yüzey modifikasyonunda) özellikle ülkemizde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kaplama işlemlerinde kullanılan pimli değirmene ait görünümler ise Şekil 2-3’de sunulmuştur. Söz konusu şekillerden de anlaşılacağı üzere kaplama amaçlı kullanılan pimli değirmenlerde önemli yapı değişiklikleri gözükmemektedir. Bu değişikliklerin en önemlileri ise aşağıda sıralandığı gibidir:

-daha ince ve sık pim yapısı,

-pimlerle döşeli karşılıklı iki gövdenin birbirine zıt olarak çok yüksek hızlarda (3000 devir/dakika’ ya kadar) dönmesi,

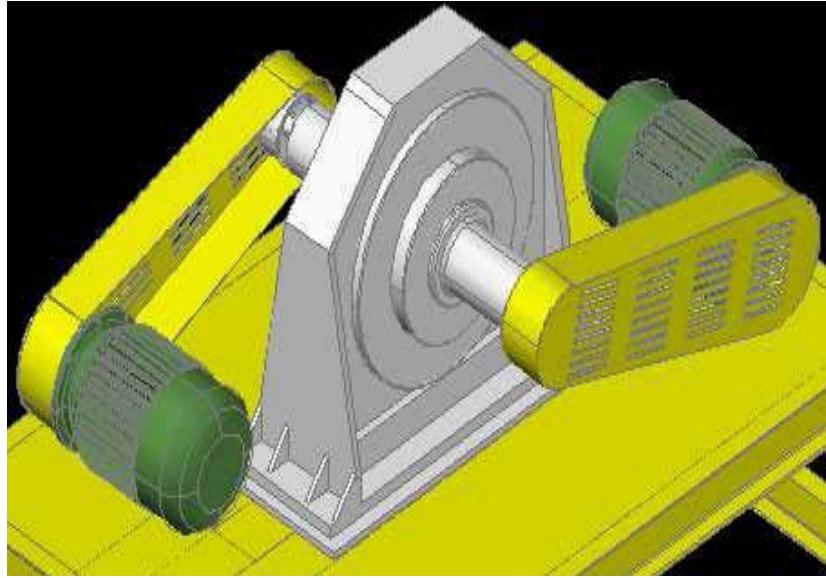
-kaplama prosesinde yağ asitleri (genellikle stearik asit) kullanımından dolayı aside dayanıklı pim ve gövde yapısı sayılabilmektedir.



Şekil 1. Ufalama amaçlı kullanılan pimli değirmen (www.mertlermakina.com)



Şekil 2. Kaplama amaçlı kullanılan pimli değirmen (www.topmachinebiz.com)

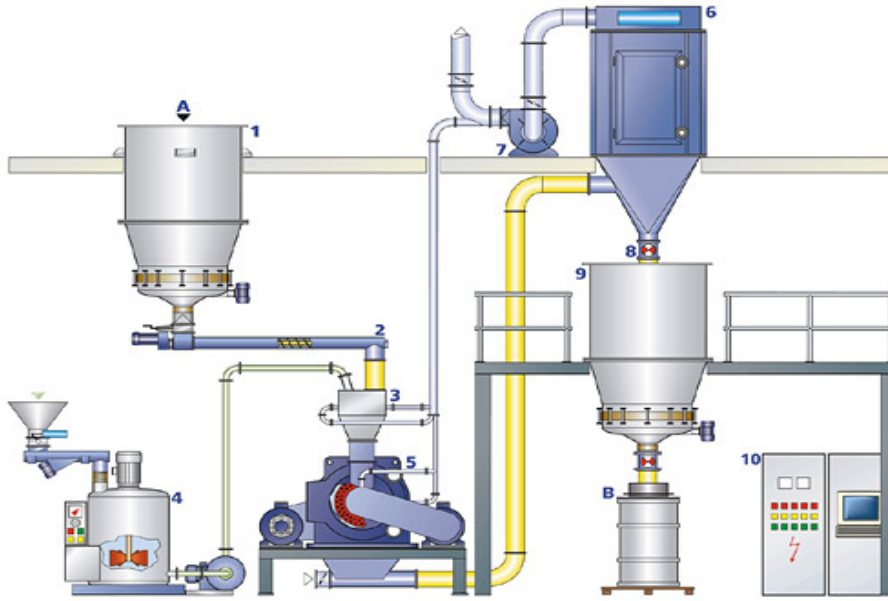


Şekil 3. Kaplama amaçlı kullanılan pimli değirmenin dış görünüşü (Mikrokal, 2012)

Mikronize kalsit ürünlerinin pimli değirmende kaplanmasını gösteren proses ise Şekil 4’de verilmiştir. Bu proses temelde üç ana üniteden oluşmaktadır. Bunlardan birincisi granül formdaki stearik asit  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$  ergitme ünitesidir. Bu ünite de asit  $100\text{-}110^\circ$  derecede ısı ceketli kazanlarda ergitilmektedir. Stearik asidin ergime sıcaklığının yaklaşık  $70^\circ\text{C}$  civarında olmasına karşın kazanlarda  $100^\circ\text{C}$  ve üzerinde ergitilmesinin temel nedeni viskozitesinin düşürülmesi amaçlıdır. Ergitme ünitesinden stearik asit ısısı korunarak pimli değirmene kadar ulaştırılması büyük önem taşımaktadır. Zira taşıma borularındaki sıcaklık düşüşü ( $69^\circ\text{C}$  ve aşağısı) söz konusu asidin boru içerisinde kristalleşmesine, dolayısı boru akışlarında sıkıntılarının doğmasına neden olmaktadır. Kaplama prosesinin ikinci temel birimi ise mikronize kalsit besleme ve ısıtma ünitesidir. Buradan belirli bir hızda mikronize kalsit ürünleri ısıtılmak suretiyle (genellikle  $70^\circ\text{C}$ ) kaplamanın gerçekleştirileceği pimli değirmen ünitesine kadar taşınmaktadır. Mikronize kalsit ürünlerinin oda sıcaklığında beslenmesi durumunda, yüksek sıcaklığa sahip ergitilmiş stearik asit ile kalsit taneleri arasında meydana gelmesi beklenen kimyasal adsorpsiyonun istenilen derecede gerçekleşmediği görülmektedir. Bu durum ise düşük kaplama oranına sahip ürünlerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

Pimli değirmende kaplama prosesinin son birimi ise aside dayanıklı bir yapıya sahip pimli değirmen ünitesidir. Burada ergitilmiş stearik asit pulverize olarak ısıtılmış kalsit üzerine beslenerek değirmen içinde yüksek hızlarda karıştırma sonrası kimyasal adsorpsiyon ile kaplama yani yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirilmektedir. Elde edilen kaplı mikronize kalsit ürünleri ise filtreye gönderilmektedir.

Pimli değirmen kaplama proseslerinde, beslemenin öğünmeye maruz kalmaması yani boyut dağılımında kaplama sonrası çok büyük değişikliklerin meydana gelmemesi gerekmektedir. Zira bu durumda, kaplama prosesinde bir seperasyon işlemine ihtiyaç duyulacaktır. Buda, üniform ürün elde etmede sıkıntıların yaşanmasının yanında kapasite düşüşlerini de beraberinde getirecektir. Bu durumun optimizasyonu daha çok pim sayısı ve kalınlığı ile değirmen dönüş hızı parametreleri kullanılarak sağlanmaktadır. Kaplama işlemlerinde genellikle stearik asit kullanılması nedeni ile pimlerde kısa sürelerde (ortalama 2-3 ay) aşınmaların meydana gelmesi nedeniyle sürekli kontrol edilerek değiştirilmeleri gerekmektedir. Farklı tane iriliğine sahip mikronize kalsit ürünlerinin pimli değirmende yüzey modifikasyonunda, yaklaşık %0,8-1 (8-10 kg/ton) oranlarında stearik asit kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir. Kullanılan stearik asit miktarı kaplama işlemine tabi tutulan kalsitin boyut dağılımı diğer bir deyişle toplam yüzey alanına bağlıdır. Zira ince boyutlara inildikçe toplam yüzey alanındaki meydana gelen artışlar nedeni ile kullanılan reaktif miktarında da artışlar meydana gelmektedir.



Şekil 4. Pimli değirmende kalsit kaplama prosesi (www.alpinehosokawa.com)

(1=Besleme silosu; 2=Besleme kontrol; 3=Püskürtme haznesi; 4=Ergitme kazanı; 5=Pimli değirmen; 6=Filtre; 7=Fan; 8=Döner valf; 9=İnce ürün silosu; 10=Kontrol kabini; A=Besleme; B = Ürün)

Pimli değirmenlerde mikronize kalsit ürünlerinin kaplanması en önemli avantajının yüksek kaplama oranına sahip üniform ürün elde edilebilmesi olarak kabul edilmektedir. Bu durum özellikle stabil mal arzı gerektiren plastik endüstrisi gibi sektörlerde büyük önem taşımaktadır. Zira kaplı kalsit ürünlerinin kaplama oranlarında ve boyut dağılımında meydana gelebilecek değişiklikler kullanıcılar tarafından kesinlikle istenmeyen durumlardır. Pimli

değirmende kaplama işleminin en önemli dezavantajları ise ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması sayılabilmektedir. İşletme maliyeti arasında da en dikkate değer kalem ise değirmen pimlerinin ve astarının kısa zaman dilimlerinde aşınması sebebi ile değiştirilmeleridir.

### 3 SONUÇLAR

Mikronize kalsit ürünlerinin yüzey modifikasyonunda pimli değirmen prosesi ülkemizde geniş olarak kullanılmaktadır. Ancak söz konusu değirmenin ve prosesinin iyileştirilmesi özellikle işletme maliyetlerinin azaltılması ile yoğun bir rekabetin yaşandığı kalsit madenciliğinin geleceği açısından büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda; gerek maden makineleri üzerinde çalışan akademisyenlerin gerekse sanayicilerin bu alanda da çalışmalar yürütmesi gerektiği düşünülmektedir.

### KAYNAKLAR

Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2001. *Sekizinci beş yıllık kalkınma planı plastik ürünleri sanayi özel ihtisas komisyonu raporu*, Ankara.

Gema Elektro Plastik, 2009. *Kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) dolgulu ürünler*, Basım Yeri: Yunus Matbaacılık Ltd. Sti. İstanbul.

Hao, D., Shou-ci, L., Yan-Xi, D., Gao-xiang, D., 2007. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 1100-1104.

MEGEP, 2008. Meslekî eğitim ve öğretim sisteminin güçlendirilmesi projesi, *Kimya teknolojisi polimer kavramları ve özellikleri*, Ankara.

Mikrokal Kalsit San. Ltd. Şti. 1501 Sanayi Ar-Ge projeleri destekleme programı (TEYDEB), Düşük enerjili yüksek kapasiteli kalsit kaplama prosesi geliştirme, Kuruluş Proje No: 3100352.

Özdemir K.S. ve Özdemir E., 2013. Delikli nano CaCO<sub>3</sub> üretimi, 3. Sanayi Şurası, Ankara.

Şahin, N., 1978. Türkiye kalsit olanakları ve kalsitin endüstriyel hammadde olarak hazırlanması, *Bitirme Çalışması*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Şahin, N., 1999. Endüstriyel hammadde olarak kalsit (CaCO<sub>3</sub>) ve cevher hazırlaması, *MTA Genel Müdürlüğü Derleme Rap No:10294*, Ankara.

[www.hisarmaden.com](http://www.hisarmaden.com) (Erişim tarihi 09.06.2015)

[www.mertlermakina.com](http://www.mertlermakina.com) (Erişim tarihi 09.06.2015)

[www.topmachinebiz.com/product/208736/Pin-Mill.htm](http://www.topmachinebiz.com/product/208736/Pin-Mill.htm) (Erişim Tarihi: 20.11.2013)

[www.alpinehosokawa.com](http://www.alpinehosokawa.com) (Erişim Tarihi: 18.10.2012)