

# Yüksek viskoziteli endüstriyel uygulamalarda sepiyolit in öğütme mekanizması

Mustafa ÇINAR\*, Mehmet Sabri ÇELİK

İTÜ Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

*Bu çalışmada yaş ve kuru olarak uygulanan farklı öğütme tekniklerinin sepiyolit liflerini serbestleştirmedeki etkinliği boyut kontrolü ile birlikte araştırılmıştır. Katı konsantrasyonu, karıştırmanın şiddeti-süresi ve öğütme şeklinin sepiyolit in reolojik özellikleri üzerinde önemli etkisinin olduğu görülmüştür. Kuru öğütme işlemlerinin öğütme süresindeki artışla beraber sepiyolit in yapısına zarar verdiği ve 2 saatlik öğütme süresinden sonra tekrar floklaşmadan dolayı tane boyutunun irileştiği ve lifsi yapısının kaybolduğu, yerini şekilsiz kürelerin aldığı görülmüştür. Yaş öğütmede ise sepiyolit in lifsi yapısının korunduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesinde zeta potansiyel, yüzey alanı ve SEM (taramalı elektro mikroskop) görüntülerinden faydalanılmıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** Sepiyolit, öğütme, viskozite.

## Grinding mechanism of sepiolite for high viscosity industrial applications

### Abstract

*Clay minerals have a wide range of industrial applications including thickeners and flow regulators which are known as rheological additives. For this purpose, bentonite type layered smectite group clays and needle structured sepiolite and attapulgite type clays are used. The mechanisms of gelling for both clays are different due to their unique structures. The rheological properties of these suspensions depend on such parameters as concentration, the intensity of agitation and pH. These properties make sepiolite suspensions very useful thixotropic materials and thickeners. In this study, the effect of mode of grinding, dry and wet on disintegration of sepiolite fibers was investigated under controlled particle size. Physical parameters are shown to impart a pronounced effect on the viscosity of sepiolite; the viscosity increases with increasing the energy of agitation, but increase in viscosity against solids concentration is not linear but polynomial. The results were interpreted with zeta potential, surface area measurements and SEM photographs. It is shown that the mode of grinding has a significant effect on the rheological properties of sepiolite. Dry grinding process adversely affects the structure of sepiolite and after 2 hours of grinding, the grain size is enlarged due to agglomeration of fibers into spheres. In wet grinding, the fiber structure of sepiolite was preserved along with a plausible size reduction. These results were also corroborated with zeta potential results.*

**Keywords:** Sepiolite, grinding, viscosity.

---

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa ÇINAR. cinarmu@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 61 35.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Maden Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Sepiyolit in reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve su bazlı sepiyolit üretimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 12.07.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 02.09.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## **Giriş**

Öğütmenin çeşitli mineral maddelerin yapısal stabilitesi ve yüzey özelliklerine etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiş, fakat killerin öğütme sonucu, yüzey özellikleri ve yapılarında meydana gelen değişimler çok az araştırılmıştır.

Mekanik aktivasyonun kil minerallerinin davranışına olan etkisini ortaya koymak için montmorillonit (Blahoslov ve Kranz, 1981; Keller, 1955), bentonit (Mingelgrin vd., 1978; Perkins ve Dragsdorf, 1952), imogolit (Henmi ve Yoshinaga, 1981), kristolit (Suquet, 1989; Papirer ve Roland, 1981) ve sepiyolit (Cornejo ve Hermosin, 1988) gibi kil mineralleri ile çalışmalar yapılmıştır. Perez-Rodriguez vd. (1988) ve Wiewiora vd. (1993) pirofillit üzerine öğütmenin etkisini araştırdıkları çalışmada öğütmenin ilk aşamalarında mineralin yüzey alanında bir artışın olduğunu ve bunun da tabakaların birbirinden ayrılması, kayması ve tabakalar halinde dizilim sonucu olduğunu, sürekli öğütmenin ise yüzey alanında bir azalmaya ve tanelerin aglomerasyonuna neden olduğunu belirlemiştir.

Schrader vd. (1970), alimünyumun asitte çözünmesini kolaylaştırmak için kaolenin mekanik aktivasyonunu çalışmışlar ve kristal yapının c-eksen boyunca deforme olduğunu gözlemlemiştir. Shaw (1942) kaolende öğütmenin etkisini araştırmıştır. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen elektronmikroskop ölçümleri, yaş öğütmenin klivaj düzlemleri boyunca kesmeye yardımcı olduğunu, buna karşılık kuru öğütmenin kristalin kırılmasına neden olduğunu göstermiştir. Shaw (1942), kuru öğütme ile yaş öğütme karşılaştırmış, kuru öğütmenin malzemenin yapısal özelliklerindeki değişimi artırdığını ve buna yeni oluşan kristal kenarlarının sayısındaki artışın neden olduğunu belirtmiştir. Hlavay vd. (1977), Aglietti ve diğerleri (1986a, 1986b) ve Juhasz ve Opoczky (1990), killerin -OH gruplarında mekanik işlemler sonucu dönüşü olmayan değişimlerin olduğunu savunmuşlar, öğütme esnasında -OH, Al-OH, Al-O-Si ve Si-O bağlarının kırıldığını belirtmişlerdir.

Suraj vd. (1997) tarafından yapılan diğer bir çalışmada da kaolinin kristal yapısına mikronize

öğütmenin etkisi araştırılmıştır. Bilyalı değirmende yaş ve kuru öğütme işlemleri sonucu elde edilen ürünlere yapılan XRD analizleri, kuru öğütmenin yaş öğütmeye kıyasla parçacıklar üzerine etkisinin daha büyük olduğunu göstermiştir. Kuru öğütme işlemlerinde pik şiddeti öğütme süresindeki artışa paralel olarak büyük oranlarda değişirken yaş öğütme işlemlerinde hemen hemen hiç değişime uğramamıştır. 5 saatlik kuru öğütme sonucu tane boyutu küçülürken yapının bozulduğu, aynı süreli yaş öğütme sonucunda ise yapının korunduğu görülmüştür. Papirer ve Roland (1981), yaş öğütmede yeni oluşturulan yüzeylerin su moleküllerini absorblayarak yüzeylerini ince bir su tabakası ile kapladığını ve böylece koruduğunu savunmuştur.

Suraj vd. (1997) oskillatori diskli değirmende yapılan kuru öğütme işleminin bilyalı değirmene göre daha hızlı olduğu için daha kısa sürede kaolenin tabaka yapısını tahrib ettiğini, XRD piklerinden elde edilen değişimlerle göstermişlerdir. Diskli değirmende 10 dakikaya kadar yapılan öğütme işlemleri sonucu boyuttaki azalışla beraber yüzey alanında artış olduğunu, bundan sonraki sürekli öğütme işlemlerinin aglomerasyondan dolayı boyut artışına neden olurken yüzey alanında azalmalar meydana geldiğini, boyut ölçümü, yüzey alanı ölçümü ve SEM fotoğrafları ile göstermişlerdir. Yüzey alanındaki artış bazal düzlemler boyunca kaolen pullarının kırılması ve ayrılması nedeniyle olurken, yüzey alanındaki azalmalar sürekli mikronizasyon ile birincil parçacıkların yüzey enerjilerindeki artış ve öğütme esnasında oluşan amorf tabaka yüzeylerinin birbirine yapışmaları sonucu tanelerin aglomera olmasına atfedilmektedir (Cornejo ve Hermosin, 1988; Perez-Rodriguez vd., 1988). Tane boyutu ve yapısındaki değişimlerin SEM analizleri incelendiğinde 10 dakikalık öğütme sonucu boyuttaki küçülmenin yapıyı oluşturan tabakaların birbirinden ayrılması ile oluştuğu, 10 dakikadan sonra yapının bozulması sonucu (tabakaların kırılıp birbiriyle karşılıklı etkileşimiyle) aglomera oldukları görülmüştür.

Sondi vd. (1997) tarafından yapılan bir başka çalışmada, amorflaşma prosesinde planet değirmenin bidellit ve ripidolit katyon değişim kapasitesi ve spesifik yüzey alanında yaptığı

değişimler araştırılmıştır. Yapılan SEM ölçümlerinde, düzenli bir tane şekline sahip olan her iki kil kristalinin 6 dakika öğütme sonunda hasar görmeye başladığı ve 300 dakika öğütme sonucu bu kristallerin (sürekli öğütmenin bir sonucu olarak) kırılıp amorfleştiği, küçük parçacıklar şeklini alan tanelerin daha sonra bir araya gelerek büyük agregalar oluşturduğu belirlenmiştir. XRD analizlerinde; 6 dakikaya kadar olan öğütme işlemlerinde yapının orjinal numunede olduğu gibi korunduğu, bundan sonra ise sürekli öğütmenin etkisi sonucu amorfleşme olduğu, hatta ripidolit için 1 saat öğütme süresi sonunda kristalen fazın tamamen kaybolduğu görülmüştür. Farklı öğütme zamanlarında elde edilen ürünlerle yapılan spesifik yüzey alanı ölçümlerinden, doğal yüzey alanlarının 6 dakika öğütme süresine kadar önemli miktarda arttığı ve sürekli öğütmenin sonucu ise yüzey alanının büyük oranlarda azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak mekanik işlemler bidellit ve ripidolitın spesifik yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesinde, alümina silikat amorf faz formunun ve kristalinitenin kaybolmasından dolayı, büyük değişikliklere neden olmuştur.

Dellisanti ve Valdre (2005), bentonitin öğütülmesi ile yapısında, morfolojisinde ve termal özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Öğütme süresine bağlı (1 ve 20 saat) meydana gelen yapısal değişimler XRD sonucu elde edilen piklerdeki şiddetin büyüklüğü ile ilişkilendirilmiştir. Bu değişimlere ara tabaka su moleküllerinin kaybının neden olduğu belirtilmiştir. Yine bu sonuçları öğütme öncesi ve sonrası çekilen FT-IR spektrumlarında elde edilen OH- gerilim bandı ve hidrojen bağ absorpsiyon bandı arasındaki farkla açıklamışlardır. Termik analizler, öğütme süresinin artışıyla yapıda meydana gelen su kaybının sürekli arttığını ortaya koymuş bu durum tetrahedral ve oktahedral yapıdaki düzenin sürekli olarak bozulması ve bağların kırılması ile açıklanmıştır.

Yapılan boyut, yüzey alanı ölçümleri ve SEM fotoğrafları öğütmeyle bentonit tane boyutlarının başlangıca göre giderek azaldığı ve yüzey alanlarının arttığını göstermiştir. Bentonitin yapısının değişerek tabaka tipi parçacıkların yarı hegzagonal morfolojiye dönüştüğü ve küçük par-

çacıkların da agregalar oluşturduğunu ve öğütme süresindeki artışa paralel olarak şişme indeksinin ve yüzey alanının giderek azaldığı ve boyutun arttığı SEM fotoğrafları ile gösterilmiştir.

Bu çalışmada, Eskişehir-Sivrihisar yöresi kahverengi sepiyolitinin yapısal alterasyonundaki değişiklikler farklı öğütme teknikleri kullanılarak araştırılmış ve bunun sepiyolit reolojik özellikleri üzerine olan etkisi incelenmiştir.

### Malzeme ve yöntem

Deneylerde, hammadde olarak Eskişehir-Sivrihisar yöresinde faaliyet gösteren MAYAŞ firması tarafından üretilen tuvenan kahverengi sepiyolit kullanılmıştır. Tuvenan sepiyolit boyutu ufalama işlemleri ile -5+2 mm'ye indirilmiş ve tüm deneylerde bu numune kullanılmıştır.

Öğütme deneyleri yaş ve kuru olarak yapılmış olup, yaş öğütme işlemlerinde laboratuvar tipi seramik bilyalı değirmen ve atritör değirmen, kuru öğütme işlemlerinde ise seramik bilyalı değirmen ve bilezikli değirmen kullanılmıştır. Öğütme işlemlerinin sepiyolit reolojik özelliklerine olan etkisini belirlemek için viskozite ölçümleri Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre ile yapılmıştır. Verilerin toplanması ve değerlendirilmesi için yine Brookfield Engineering tarafından geliştirilen Wingather VI.I. adlı bilgisayar programı kullanılmıştır. Öğütme işlemi sonucu sepiyolit boyut dağılımları Fritsch analysette 22 laser particle sizer marka cihazla, liflerin yapısındaki fiziksel değişiklikler SEM analizleriyle, yüzey alanındaki değişimler Monosorb BET cihazıyla incelenmiştir. Bunların dışında, pH'nın sepiyolit reolojik özelliklerine olan etkisini belirlemek için sepiyolit numuneleri seramik bilyalı değirmende yaş olarak farklı pH'larda 30 dakika öğütülmüş pH'nın reolojik özelliklere ve zeta potansiyeline etkisi (Zeta Meter 3.0 cihazı ile) araştırılmıştır.

### Deneyel sonuçlar ve değerlendirme Öğütmenin sepiyolit zeta potansiyeline etkisi

Seramik bilyalı değirmende farklı öğütme şartlarında (kuru ve yaş) ve farklı sürelerde öğütülen sepiyolit, % 3 katı konsantrasyonu olacak

şekilde doğrudan blendıra beslenmiştir. Blendırda 17000 rpm'de 10 dak karıştırılıp jel hale getirilen malzemenin yapısındaki değişimler, zeta potansiyel ve pH ölçümleri ile incelenmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri, jel halindeki malzemenin santrifüj edilmesiyle elde edilen berrak çözeltiye, jel halindeki malzemedan az bir miktarda ilave edilmesiyle yapılmış ve daha sonra pH değerleri ölçülmüştür.

Şekil 1'den de görüldüğü gibi kuru öğütme süresi arttıkça sepiyolitin zeta potansiyelinin mutlak değeri daha da artmaktadır. pH'nın düşmesi ile yükün negatifliğinin azalması tüm katlarda beklenen bir özelliktir. Negatif yükün mutlak değerindeki artış sepiyolitin kristal yapısının öğütme sonucu bozulması, yüzeyindeki Si-O-Si bağlarının kırılması ve suyun yapısındaki OH ile Si-OH bağı meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır. Si-O-Si bağlarının kırılma oranı arttıkça Si-OH oluşumu o denli fazla olacaktır. Bu da ortam pH'sının o oranda azalmasına neden olacaktır. Suraj vd. (1997) tarafından disk değirmende kuru olarak öğütülen kaolenin yapısında meydana gelen çökme FTIR analizleri sonucu elde edilen, Si-O ve Si-O-Al bantlarının varlığı ile izah edilmiştir. Cornejo ve Hermosin (1988) sepiyolitle bilyalı değirmende yaptıkları kuru öğütme çalışmasında, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak sepiyolitin tetrahedral ve oktahedral birimleri arasındaki bağlantının zayıfladığı ve hatta yok olduğu, bunun sonucu olarak da yapılan IR analizleri ile Si-O-Mg bağlantılarının kaybolduğunu göstermişlerdir.

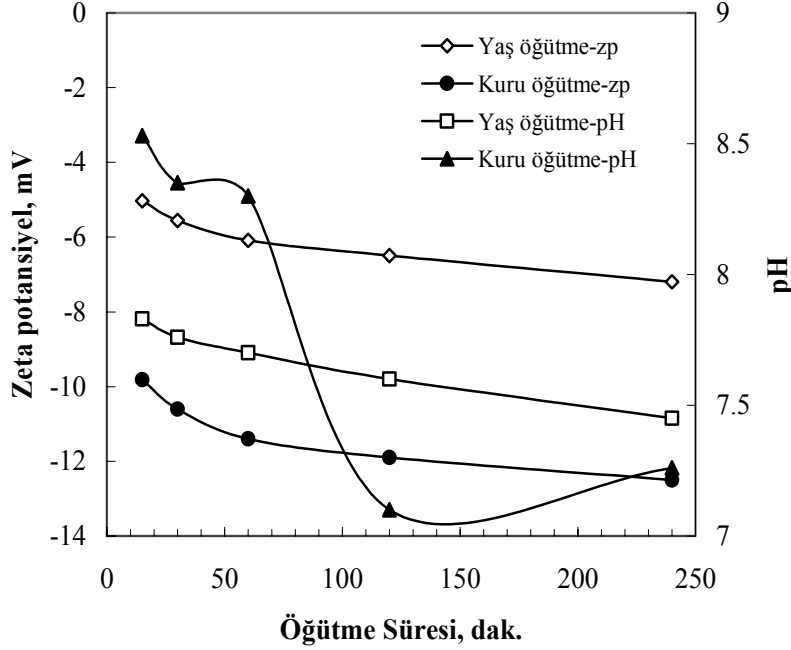
Kuru öğütme süresindeki artışa bağlı olarak daha fazla bozulmalar meydana geldiğinden zeta potansiyel de o derece negatif olacaktır. Kuru öğütmeyle yapıdaki bozunma farklı killer için Suraj vd. (1997); Sondi vd. (1997) ve Dellisanti ve Valdre (2005) tarafından yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Bu yazarlar, yapıdaki bozunmaya ara tabaka su moleküllerinin kaybının neden olduğunu söylemişlerdir. Yaş öğütmede, öğütme süresindeki artışla beraber yapıdaki bozulma kuru öğütmeye göre daha az olduğundan zeta potansiyeldeki düşüş de daha az olmaktadır. Yaş öğütmede bilyaların etkisi sıvı

ortam tarafından azaltılmakta ve mikronizasyonun etkisi gecikmektedir (Suraj vd., 1997). Papirer ve Roland (1981) tarafından yapılan bir çalışmada, yaş öğütmede yeni oluşturulan yüzeylerin su moleküllerini absorplayarak, yüzeylerinin ince bir su tabakası ile kaplandığını ve böylece yüzeylerin korunduğu belirtilmiştir.

### **Öğütme ile sepiyolitin fiziksel yapısında meydana gelen değişimin SEM ile belirlenmesi**

Sepiyolitin fiziksel yapısında meydana gelen değişiklikler SEM çalışmalarıyla izlenmiş ve elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den de görüldüğü gibi, farklı sürelerde farklı öğütme prosesleri uygulanan sepiyolit numunelerinin, uygulanan prosese göre fiziksel yapılarında meydana gelen değişimler de farklılık göstermektedir.

SEM görüntüleri teker teker incelendiğinde, kuru öğütme işlemi sonucu elde edilen sepiyolit numunelerinde öğütme süresi arttıkça sepiyoliti meydana getiren liflerin açılmadığı, aksine yapısının bozulduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde, 16 dakika süren kuru öğütme işlemi sonunda lifler belirgin olarak görülmekte, fakat liflerin birbirlerinden ayrılmadığı yani tam serbestleşmenin sağlanamadığı, demetlerin yapısını koruduğu gözlenmektedir. 30 dakikalık öğütmeden sonra liflerin yapısının bozulmaya başladığı 16 dakikalık öğütmede belirgin olarak görülen liflerin kırıldığı ve ezildiği görülmektedir. 60 dakikalık öğütmede lifsi yapının tamamen ortadan kalktığı ve tane yapısının bozulduğu, 240 dakikalık öğütmeden sonra tanelerin şekilsiz kürelere dönüştüğü görülmektedir. Bilyalı değirmende yaş öğütme işleminde ise, 16 dakikada liflerin kabardığı, 30 dakikada bu liflerin belirginleştiği yani bir miktar serbest hale geldiği, 60 dakikada ise kısmen serbestleşen liflerin yassı tanelere ve pullara dönüştüğü (flake) yani fiberlerin aglomera olduğu görülmektedir. Bu pullar suda dağıtıldıklarında serbest lif halini alacaktır. Yani yaş öğütme işlemi sonucu liflerin yapısının korunduğu bir bozunmanın olmadığı, lif serbestleşmesinin kuru öğütmeye göre daha da iyileştiği görülmektedir.



Şekil 1. Bilyalı değirmende yaş ve kuru olarak öğütülen sepiyolit in öğütme süresine ve pH'ya bağlı yapılan zeta potansiyel ölçüm sonuçları

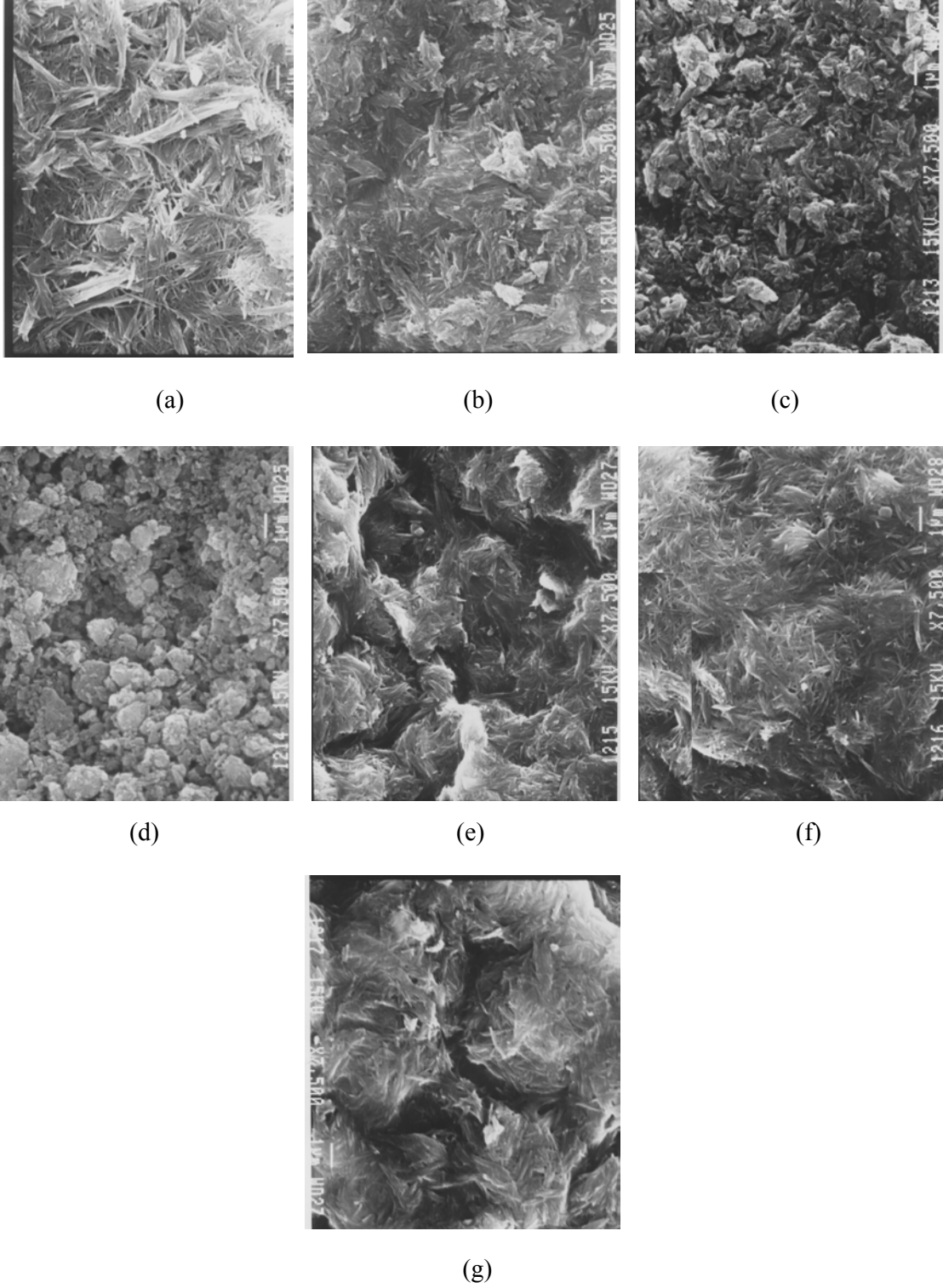
SEM görüntülerinden de açıkça görüldüğü gibi kuru öğütme işlemi sepiyolit in fiziksel özelliklerini önemli derecede etkilemekte ve sepiyolit in lifsi yapısını değiştirmektedir. Cornejo ve Hermosin (1988) sepiyolit in bilyalı değirmende kuru öğütülmesi sonucu meydana gelen yapısal değişimi üç nedene bağlı olarak, i) 15 dakika gibi kısa öğütme sonucunda lifsi parçacıklarda yapısal bir değişim olmadığını ve sadece yüzey alanında artış olduğunu, ii) 1-8 saat arası öğütme zamanlarında sepiyolit liflerinin paralel birimlerinde bir bozunmanın olduğunu, bunun da yapısal birimin bozunmasına ve yüzey alanında azalmaya neden olduğunu ve iii) 14-24 saat öğütme zamanlarında oktahedral tabakanın çöktüğünü, amorf bir faz oluştuğunu ve prototropy etkisinin gözlemlendiğini, açıklamışlardır. Yaş öğütme işleminde ise, öğütmeden çok dağıtma yapıldığı için sepiyolit in lifsi yapısının fazla etkilenmediği ve serbest hale gelen liflerin bir araya gelip pullar oluşturduğu görülmüştür (Vucelic vd., 2002). Aynı zamanda yaş öğütmede bilyaların etkisi sıvı ortam tarafından azaltıldığından mikronizasyonun etkisi gecikmekte ve bunun sonucu olarak da yapı daha az hasar

görmektedir (Suraj vd., 1997). Bununla beraber, yaş öğütmede yeni oluşturulan yüzeylerin su moleküllerini absorplamaları sonucu, yüzeylerini kaplayan ince bir su tabakası oluşarak bilyaların etkisine daha az maruz kalmaktadır (Papirer ve Roland, 1981).

#### Öğütme süresinin sepiyolit in boyut dağılımı ve yüzey alanına etkisi

Sepiyolit in fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimi incelemek amacıyla yaş ve kuru öğütme deneyleri sonucu elde edilen ürünlerde boyut analizi ve yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Her öğütme süresinden sonra malzemenin tane boyutu ve yüzey alanı ölçülmüştür. Şekil 3'te malzemelerin öğütme süresine bağlı olarak  $D_{50}$  boyutlarındaki ve özgül yüzey alanlarındaki değişim görülmektedir. Şekil 3'te görüldüğü gibi, yaş ve kuru öğütme sonucu öğütme süresindeki artışa paralel olarak malzemenin boyutu azalmaktadır.

Kuru öğütme işleminde zamana bağlı olarak elde edilen boyut küçülmesi yaş öğütme işlemine göre daha belirgindir. Kuru öğütmede 16. dakikada



*Şekil 2. Sepiyolitin kuru ve yaş öğütülmesine müteakip elde edilen SEM görüntüleri, a) 15 dakika kuru öğütme, b) 30 dakika kuru öğütme, c) 60 dakika kuru öğütme, d) 240 dakika kuru öğütme, e) 15 dakika yaş öğütme, f) 30 dakika yaş öğütme, g) 60 dakika yaş öğütme*

dakikada 10.92 mikron olan  $D_{50}$  boyutu, 240. dakikada 6.8 mikron olurken yaş öğütmede bu değişim sırasıyla 11 ve 8 mikrondur. Öğütme işleminde -5+2 mm besleme boyutu 15 dakika gibi bir kısa sürede 10.92 mikrona inerken, daha küçük boyutlara inmesi için gerekli süre gittikçe artmaktadır. Bu da malzemenin boyutunun daha fazla küçültülmesi için gerekli enerjinin arttığını göstermektedir. Kuru öğütme işleminde ilginç olan bir nokta; 120 dakika öğütme süresinden sonra malzemenin boyutunda tekrar bir artış ve yüzey alanında ise hızlı bir azalmanın olmasıdır. Öğütmenin ilk aşamalarında (120. dakikaya kadar) tane boyutu küçülmesinin ve yüzey alanı artışının sebebi liflerin birbirinden ayrılması ile oluşan lifsi dizilimden kaynaklanmaktadır. 120. dakikadan sonra boyuttaki artış ve yüzey alanındaki azalma, sürekli öğütmenin bir sonucu olarak liflerin kırılması, amorflaşması ve yapının çökmesiyle biraraya gelerek agrega olmalarından kaynaklanmaktadır. Tanelerin aglomera olması, öğütme esnasında oluşan amorf tabaka yüzeylerinin birbirine yapışması veya öğütme sonucu yapısı bozunmuş ve boyutu küçülmüş liflerin ortamda çimento etkisi yaparak büyük boyutta aglomera olmuş taneciklerin şekillenmesine neden olmasıdır (Cornejo ve Hermosin, 1988; Perez-Rodriguez vd., 1988). Tanelerde görülen bozunma ve bunun fizikokimyasal yansımaları SEM görüntülerinden, zeta potansiyel ölçümlerinden ve viskozite ölçümlerinden de açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinde, sepiyoliti meydana getiren liflerin kırıldığı, sözkonusu lifsi yapının öğütme süresi arttıkça kaybolduğu ve düzensiz küreler şeklini aldığı görülmektedir. Sepiyolitin fiziksel yapısındaki bozunma, Vucelic vd. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada Goleş beyaz sepiyolitinin, kuru öğütme işlemi esnasında bilyalı değirmende, tanelere hem bilyaların çarpmasından hem de tanelerin öğütücü ortam içerisinde birbirleriyle çarpışmasından kaynaklanan etkileşim sonucu, yapılarının bozulduğu ve çimento etkisi sonucu aglomera oldukları sonucuna varmıştır. Literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırıldığında, bu çalışmada da sepiyolitin yapısındaki bozulmanın 120. dakikadan sonra başlamasının nedenleri; kullanılan değirmenin farklı olması, deney şartlarındaki farklılık, öğütülen numunenin

başlangıç boyutu ve beslenen malzeme miktarındaki farklılıklardır. Elde edilen verilerin literatürde yeralan verileri teyit eder mahiyette olduğu görülmektedir.

% 3 katı konsantrasyonunda gerçekleştirilen yaş öğütme işleminde yukarıda verilen öğütme sürelerine bağlı kalınarak yapılmış ve Şekil 3'te görüldüğü gibi, öğütme süresindeki artışa bağlı olarak  $D_{50}$  boyutlarında bir azalmanın meydana geldiği belirlenmiştir. Buna göre, tane boyutunda meydana gelen küçülme kuru öğütmeye göre daha azdır. Bunun muhtemel sebebi, yaş öğütme işlemi çok düşük katı konsantrasyonunda yapıldığından, burada öğütme işleminden çok dağıtma işleminin söz konusu olmasıdır. Yaş öğütmede, bilyalar direkt olarak taneyle temas yerine taneleri bir arada tutan Si-O-Si bağlarını kırmak için gerekli enerjiyi sağlamakta, bununla beraber belirli bir boyuta kadar öğütme işlemi gerçekleşmektedir. Bu sonuçlara SEM görüntüleri, zeta potansiyel ve viskozite ölçümleri ile varılmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında, tanenin fiziksel yapısında kuru öğütmeye göre çok az bozunmanın olduğu, hatta tüm öğütme sürelerinde lifsi yapının korunduğu görülmektedir.

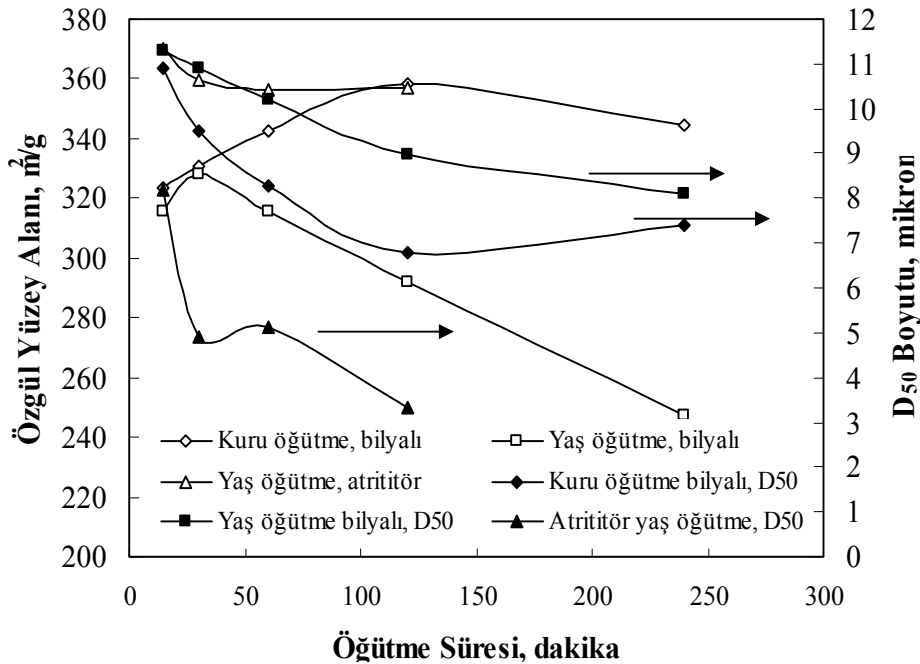
Şekil 3'te görüldüğü gibi, seramik bilyalı değirmende gerçekleştirilen kuru öğütme işleminde öğütme süresindeki artışa paralel olarak azalan boyutla beraber yüzey alanı 120. dakikaya kadar artmakta ve daha sonra tekrar azalmaktadır. Yaş öğütmede ise boyuttaki azalmaya paralel olarak 30. dakikaya kadar yüzey alanı artmakta, bundan sonra ise azalmaktadır. Yapılan reolojik ölçümler de benzer sonuçlar elde edilmiş ve görünür viskozite değerleri yaş öğütme işlemlerinde 30. dakikadan sonra azalmıştır. Yaş öğütme işleminde anılan süre sonunda (30 dak.) elde edilen bu sonuç kuru öğütmedeki kadar olmasa da, yapının bozunmaya başladığını göstermektedir. Killerin bir çok özellikleri (kimyasal kompozisyonları ve yapılarından başka), kation değişim kapasitesi ve spesifik yüzey alanları, mikroyapı-akış özelliklerinde çok önemlidir. Örneğin, flokülasyon ve çökme hızları, birbiriyle etkileşim içinde olan parçacıkların şekil, boyut, yüzey yükü ve spesifik yüzey

alanlarını etkilemektedir (Lagaly, 1989; Lagaly, 1993; Permien and Lagaly, 1994, Keren, 1991 ).

Atritör değirmenle yaş olarak yapılan öğütme işlemi sonucunda tane boyutu, öğütme süresindeki artışla küçülmekte bununla beraber yüzey alanı da 30. dakikaya kadar azalmakta bundan sonra ise sabit kalmaktadır. Kuru ve yaş öğütme işlemleri karşılaştırıldığında, kuru öğütmede boyut küçülmesine bağlı olarak yüzey alanı belirli bir öğütme süresine kadar (120 dak.) artarken, yaş öğütmede yüzey alanı 30 dakikalık bir öğütme sonrası azalmaktadır. Vucelic vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, kuru öğütmede belirli bir öğütme süresinden sonra yüzey alanında meydana gelen azalma yapının bozunmasından, yaş öğütmede ise yüzey mikro porlarının sayısının kısmi amorflaşmasından dolayı olduğu öne sürülmüştür. Öğütme işlemleri sonucunda süreye bağlı en fazla boyut küçülmesi ve en büyük yüzey alanı da yine atritör değirmende elde edilmiştir. Atritör değirmen bilya boyutuna bağlı olarak bilyalı değirmene göre daha ince bir öğütme tekniğine sahip olduğundan ve öğütme sistemi bilyalı değirmene göre farklı

olduğundan dolayı (kesme kuvveti daha etkindir) daha kısa sürede daha ince boyutlara inilebilmektedir. Bunun yanısıra elde edilen ürünlerin yüzey alanları daha büyük olmasına rağmen reolojik ölçümler sonucu elde edilen görünür viskozite değerlerinin daha düşük olması yüzey mikroporlarının daha fazla amorflaşmasından ve yüzey Si-O bağlarının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Sepiyoliti oluşturan liflerin boyutu yaklaşık 5 mikronun altındadır. Bilyalı değirmende kuru ve atritör değirmende yaş öğütme sonucu bu boyuttan altına inilmesine rağmen elde edilen viskozite değerlerinin daha düşük olması boyut küçültme işleminin fiberlerin serbest hale gelmesi için yeterli şart olmadığını hatta seçimli olmayan boyut küçültme işleminin yapıya hasar verdiğini göstermektedir. Yine ilginç bir durum, yaş öğütme işlemlerinde öğütme süresindeki artışla boyuttaki azalışa paralel olarak yüzey alanı azalırken, kuru öğütmede boyuttaki azalmayla yüzey alanında bir artış meydana gelmesidir.



Şekil 3. Öğütmenin sepiyolitin boyut dağılımına ve yüzey alanına olan etkisi



### Öğütme süresinin viskoziteye etkisi

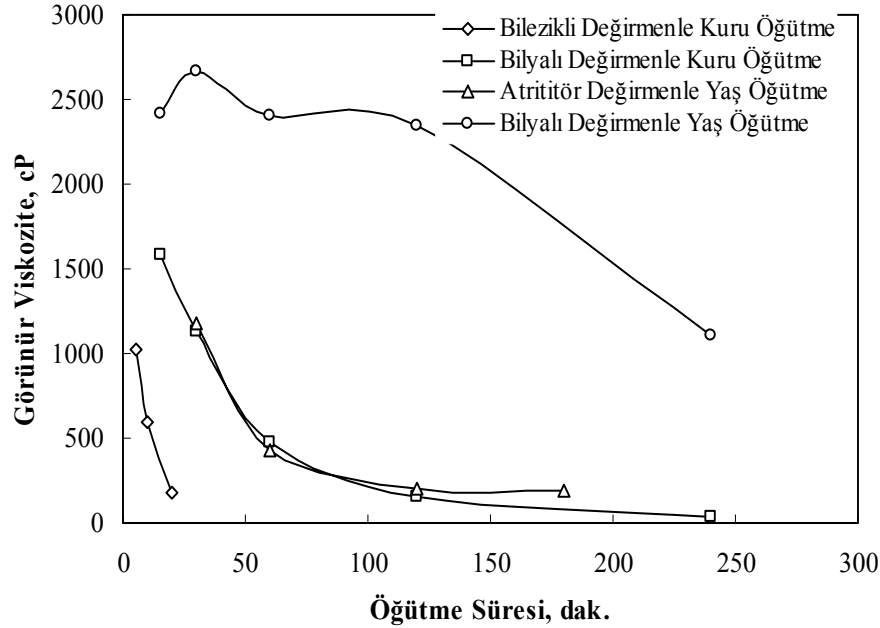
Kuru ve yaş olarak öğütülen sepiyolit, öğütme işleminden sonra blendırda %3 katı konsantrasyonunda 17500 D/D karıştırma hızında 10 dakika kıvamlandırılarak jel hale getirilmiştir. Daha sonra jel halindeki malzemenin görünür viskozite değişimi Brokfield Programmable DV-II+ Viscometer marka cihazı ile 5 rpm de süreye bağlı olarak ölçülmüş, 15. dakikadaki viskozite değerleri baz alınarak her malzeme için öğütme süresine göre görünür viskozite-öğütme süresi eğrileri çizilmiştir.

Şekil 4'te dört farklı öğütme işlemi sonucu elde edilen malzemenin öğütme süresine bağlı görünür viskozite değişimleri görülmektedir. Şekil 4'te görüldüğü gibi, yaş öğütme işleminin kuru öğütmeye göre daha iyi sonuç vermektedir. Bilyalı değirmen ve bilezikli değirmen ile yapılan kuru, atritör değirmen ile yapılan yaş öğütme işlemlerinde öğütme süresi arttıkça viskozite, hızlı bir şekilde düşerken; bilyalı değirmende gerçekleştirilen yaş öğütme işleminde 30 dak. öğütme süresine kadar viskozite artmakta, daha sonra ise yavaş bir şekilde azalmaktadır.

Kuru öğütmede öğütme süresindeki artışa bağlı olarak sepiyolitik yapının bozulması, bu liflerin

boyut küçültme esnasında hasar verilmeden serbest hale getirilmesinin kuru öğütmeyle mümkün olmadığını göstermektedir. Bilindiği gibi, sepiyolitın iyi viskozite vermesi için bu liflerin mümkün olduğunca orijinal yapıları bozulmadan serbest hale getirilmesi gerekmektedir. Ne kadar fazla serbest lif meydana gelirse bu lifler suda dağıldıklarında uygulanan kesme kuvvetiyle daha fazla ağ yapısı oluşturacak ve bu da yapıda daha fazla suyun lifler arasında hapsedilmesini sağlayarak viskozite artışına neden olacaktır (Santaren, 1993; Simonton vd., 1988).

Yaş öğütme işlemi ile sepiyolitın lifleri kuru öğütmede olduğu gibi hasar görmediğinden kuru öğütmeye göre daha iyi viskozite elde edilmektedir. Ancak Şekil 4'den de görüldüğü gibi bilyalı değirmende yaş öğütme ile viskozite değeri 30. dakikaya kadar artmakta ve daha sonra düşmekte; 120 dakikadan sonra ise keskin bir düşüş göstermektedir. Bu düşüş, yaş öğütmeyle belirli bir süreden sonra liflerin yapısında kısmi amorflaşmanın başladığını göstermektedir. Nitekim SEM görüntüleri (Şekil 2)'de bunu teyit etmektedir. Bilyalı değirmende yapılan yaş öğütme işlemi sonucu viskozitenin kuru öğütmeye göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir (Şekil 4). Kuru öğütmenin aksine yaş öğütmede viskozitedeki



Şekil 4. Farklı öğütme işlemlerinin sepiyolitın viskozitesine etkisi

artışın nedeni burada değirmenin öğütme işleminden çok dağıtma yapması ve tanelerin sulu ortamda birbiriyle kenetlenme ihtimalinin daha az olmasıdır. Yaş öğütmede kuru öğütmenin aksine küresel tanecikler yerine pullar oluşmaktadır. Muhtemelen bu pullar liflerin aglomera olmuş şeklidir ve dağıtma esnasında ayrılmaları mümkün olmaktadır (Vucelic vd., 2002). Atritör değirmen bir yaş öğütme tekniği olmasına rağmen, viskozitedeki keskin düşüşün nedeni, yüksek bilya şarjı ve karıştırma sonucu (600 D/D) tanelerin hem birbiriyle hem de bilyalarla temasının sürekli olmasından dolayı lifsi yapının bozularak viskozitenin, bilyalı değirmende kuru öğütmeye benzer şekilde, hızla azalmasıdır.

### **Genel sonuç**

Sepiyolit diğer tabaka yapılı killer gibi suda şişme özelliği olmadığından suda dağılmamakta, bunun için bir dağıtma enerjisine gereksinim duymaktadır. Sepiyoliti meydana getiren liflerin (<2 mikron) serbest hale gelmesi için bir öğütme enerjine gereksinim vardır. Uygulanacak öğütme prosesinin cinsi de büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında uygulanan öğütme proseslerinden en iyi sonuç bilyalı değirmende yapılan yaş öğütme işleminden alınmıştır. Buna rağmen reolojik açıdan istenilen ideal sonuçlara ulaşamamıştır. Kuru öğütme proseslerinin ve atritör değirmende yapılan öğütmenin sepiyoliti meydana getiren liflerin yapısına zarar verdiği dolayısıyla uygun bir proses olmadığı tespit edilmiştir. Liflere zarar vermeden daha uygun proseslerle liflerin birbirinden ayrılması için alternatif proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir.

### **Kaynaklar**

Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M. ve Pereira, E., (1986a). Mecanochemical effects in kaolinite grinding, I. Textural and physicochemical aspects, *International Journal of Mineral Process*, **16**, 125-133.

Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M. ve Pereira, E., (1986b). Mecanochemical effects in kaolinite grinding, II. Textural and physicochemical aspects, *International Journal of Mineral Process*, **16**, 135-146.

Blahoslov, C. ve Kranz, G., (1981). Mechanism of montmorillonite structure degradation by percussive grinding, *Clay Minerals*, **16**, 151-162.

Cornejo, J. ve Hermosin, M.C., (1988). Structural alteration of sepiolite by dry grinding, *Clay Minerals*, **16**, 151-162.

Dellisanti, F. ve Valdre, G., (2005). Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite, *Applied Clay Science*, **28**, 233-244.

Henmi, T. ve Yoshinaga, N., (1981). Alteration of imogolite by dry grinding, *Clay Minerals*, **16**, 139-149.

Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S. ve Inczedy, J., (1977). Characterisation of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infra red spectrophotometry and other instrumental methods, I. Investigations on clay minerals, *Clays Clay Minerals*, **25**, 451-456.

Juhász, A.Z. ve Opoczky, L., (1990). Mechanical activation of minerals by grinding, Martin V.E., Garciaes A., Martin A. et al., eds., 234-240 Pulverising and morphology of particles, Aked Kiado, Budapest.

Keller, W.D., (1955). Oxidation of montmorillonite during laboratory grinding, *American Mineralogist*, **40**, 348.

Keren, R., 1991. Adsorbed sodium fraction's effect on rheology of montmorillonite-kaolinite suspensions, *Soil Science Society of America Journal*, **55**, 376-379.

Lagaly G., (1989). Principles of flow of kaolinite and bentonite dispersions, *Applied Clay Science*, **4**, 105-123.

Lagaly, G., (1993). *Coagulation and Flocculation*, Chapter I, Eds. Dobias, B., Marcel Dekker, New York.

Mingelgrin, V., Kliger, L., Gal, M. ve Saltzman, S., (1978). The effect of grinding on the structure and behaviour on bentonites, *Clays Clay Minerals*, **26**, 299-307.

Papirer, E. ve Roland, P., (1981). Grinding of chrysotile in hydrocarbons, alcohol and water, *Clays Clay Minerals*, **29**, 161-170.

Perez-Rodriguez, J.L., Sanchez Del Villar, L.M. ve Sanchez-Soto, P.J., (1988). Effects of dry grinding on pyrophyllite, *Clay Minerals*, **23**, 399-410.

Perkins, A.T. ve Dragsdorf, R.D., 1952. Decomposition of bentonite as affected by H, Ca, Mg and dry grinding, *Soil Science Society of America Process*, **16**, 312-316.

Permien, T. ve Lagaly G., (1994). The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions

- in the presence of organic compounds: I. Flow behaviour of sodium-bentonite in water-alcohol, *Clay Minerals*, **29**, 751-760.
- Santaren, J., 1993. Sepiolite: a mineral thickener and rheology additive, *Modern Paint and Coatings*, 98-72.
- Schrader, R., Kutzer, H.Y. and Hofman, B., 1970. Über die mechanische Aktivierung von Kaolinit, Tonind, *Chemiker-Zeitung*, 94, 410.
- Shaw, B.T., (1942). The nature of colloidal clay as revealed by the electron mikroscope, *The Journal of Physical Chemistry*, **46**, 1032-1043.
- Simonton, T.C., Komarneni, S. ve Roy, R., (1988). Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, *Applied Clay Science*, **3**, 165-176.
- Sondi, I., Stubicar, M., ve Pravdic, V., (1997). Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball milling, *Colloids and Surfaces*, **127**, 141-1149.
- Suraj, G., Iyer, C.S.P., Rugmini, S. ve Lalithambika, M., (1997). The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour, *Applied Clay Science*, **12**, 111-130.
- Suquet H., (1989). Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile, *Clays Clay Minerals*, **37**, 439-445.
- Vucelic, D., Simic, D., Kovacevic, O., Dojcinovic, M. ve Mitrovic, M., (2002). The effects of grinding on the physicochemical characteristics of white sepiolite from Golesh, *Journal of the Serbian. Chemical Society*, **67**, 197-211.
- Wiewiora, A., Sanchez-Soto, P.J., Aviles, M.A., Justo, A. ve Perez-Rodriguez, J.L., 1993. Effect of dry grinding and leaching of polytypic structure of pyrophyllite, *Applied Clay Science*, **8**, 261-282.