Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi

Utku Çağlar

DOKTORA TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2019

Enrichment of Sepiolite by Wet Grinding and Acid Leaching Methods and Modelling of its Rheological Behavior

Utku Çağlar

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Mining Engineering

April 2019

Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi

Utku Çağlar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Kemal Bilir

Nisan 2019

ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Utku Çağlar'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Dr. Öğr. Üyesi Kemal Bilir

İkinci Danışman **: -**

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Kemal Bilir

Üye : Prof. Dr. Yaşar Ucbaş

Üye : Prof. Dr. A. Hakan Benzer

Üye : Prof. Dr. M. M. Volkan Bozkurt

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hakan Dündar

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet Erşahan
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Kemal Bilir danışmanlığında hazırlamış olduğum "Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi" başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 29/04/2019

Utku Çağlar

İmza

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında; fillosilikat grubuna ait, sulu magnezyum silikat bileşimli doğal bir kil minerali olan sepiyolitin, rotor-stator homojenleştirici ile mekanik olarak aktivasyon ve asit liçi yöntemleri ile zenginleştirilebilme performansları incelenmiştir. Ayrıca, rotor-stator homojenleştirici ile yapılan mekanik aktivasyon çalışmalarında, çeşitli işlem ve aktivasyon parametrelerinin sepiyolit süspansiyonlarının reolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Çalışma kapsamında değerlendirilen rotor-stator işlem değişkenleri, çevresel hız ve aktivasyon süresi iken, aktivasyon parametreleri ise, rotor tarafından süspansiyona aktarılan kesme kuvveti, birim hacim başına aktarılan kinetik enerji ve akış hızı bir başka deyişle rotor kanadı – stator deliği etkileşim sayısıdır.

Sonuçlar, görünür viskozite, dispersiyon kalitesi, tane boyut dağılımı, jel duraylılığı, reolojik akış eğrileri, elastik modül, plastik modül, kompleks modül, faz açısı ve doğrusal viskoelastik bölge değişimleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

Asit liçi ile zenginleştirme çalışmalarında, nitrik asit kullanılmış, farklı molar derişimlerde zenginleştirme verimleri değerlendirilmiştir.

Çalışmada sepiyolit süspansiyonlarının kayma gerilmesi, düşük kayma hızlarında (10^{-4} to 10^{0} s^{-1}) yapılan ölçümlerde, önce artış, sonra bir azalma eğilimi görülmüştür. Yüksek kayma hızlarında (10^{0} to 10^{4} s^{-1}) yapılan ölçümlerde ise tekrar artış eğilimi görülmüştür. Mevcut kabul görmüş reolojik modellerin matematiksel bağıntıları incelendiğinde, gözlemlenen değişken akış eğrisini tahmin edebilmelerinin mümkün olmadığı görülmüştür. Gözlemlenen değişken akış davranışı, işletme parametreleri ile ilişkilendirilerek iki parçalı bir reolojik model geliştirilmiştir. Geliştirilen model kullanılarak rotor-stator homojenleştirici ile mekanik olarak aktive edilen sepiyolit süspansiyonlarının işletme parametrelerine bağlı akış eğrisi tahminleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Reolojik Model, Asit Liçi, Yaş Öğütme

SUMMARY

In this thesis, the mechanical activation of sepiolite with rotor-stator homogenizers and its enrichment with acid leching method was investigated. Furthermore, the effect of process and activation parameters of rotor-stator homogenizers on sepiolite suspension rheology were examined.

The investigated process variables were; Rotor tip speed and activation time. And activation parameters were; rotor nominal shear rate, the amount of kinetic energy dissipated inside the control hacim and rotor–stator cavity interaction frequency.

The results were evaluated based on the variations and change on the apparent viscosity, dispersion quality, particle size distribution, gel stability, flow curves (rheogram), elastic modulus, plastic modulus, complex modulus, phase angles and linear viscoelastic regions. Different nitric acid solutions with a variety of molar concentrations were used during acid leaching enrichment studies, and the enrichment yields were evaluated.

Sepiolite suspension rheology measurements have shown that at low shear rates (10^{-4} to 10^{0} s^{-1}) flow curves had an initial tendency to increase and then decrease. At higher shear rate measurements (10^{0} to 10^{4} s^{-1}) flow curves had a tendency to increase with increasing shear rates. When mathematical equations of present rheological flow curve models were reviewed, it was seen that the prediction of multistage variable flow curves was not possible.

Within the scope of this thesis, a two phase piece wise rheological model of this multistage variable flow curves were developed by correlating with process parameters. By using this model, it is possible to estimate the process parameter dependent flow curves of sepiolite suspensions which are mechanically activated with rotor-stator homogenizers.

Keywords: Sepiolite, Rheologic Model, Acid Leaching, Wet Grinding

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Kemal BİLİR'e, kendi tez öğrencisiymiş gibi sahip çıkan, yardımlarını esirgemeyen ve emek veren değerli hocalarım Prof. Dr. Yaşar UCBAŞ ve Prof. Dr. M. M. Volkan BOZKURT'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde yer alan, sağladığı önemli değerlendirme, uyarı ve düzeltmeler ile çalışmam sırasında karşılaştığım sorunların aşılmasında yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet Hakan BENZER'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının her aşamasında yanımda olan, her anlamda desteğini esirgemeyen, yakın arkadaşım Dr. Serkan GÖKÇEN'e, teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda kullandığım malzemelerin temininde ve analizlerinde sağlamış oldukları imkânlardan dolayı KYK Yapı Kimyasalları San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük özveri gösteren, anneme, babama ve kardeşime, çalışmalarımda desteğini hiç esirgemeyen ve büyük bir sabır ve şefkatle herzaman yanımda olan biricik eşim ve kızıma, sonsuz sevgi ve minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 5
2.1. Sepiyolit Hakkında Genel Bilgi 5
2.1.1. Tanımı ve oluşumu 5
2.1.2. Mineralojik özellikleri 6
2.1.3. Kimyasal ve fiziko-kimyasal özellikleri 7
2.1.3.1. Sepiyolitin reolojik karakteri ve jelleşme özelliği 10
2.1.4. Sepiyolitin endüstriyel önemi ve kullanım alanları 13
2.1.4.1. Türkiye'de ve dünyada sepiyolit oluşumları 13
2.1.4.2. Sepiyolitin kullanım alanları 15
2.2. Sepiyolitin Öğütülmesi ve Mekanik Aktivasyonu 16
2.2.1. Rotor stator homojenleştiriciler hakkında genel bilgi 21
2.3. Rotor-Stator homojenleştiricilerde nominal kesme kuvveti 26
2.3.1.1. Rotor-Stator homojenleştiricilerde akış hızı 26
2.3.1.2. Rotor-Stator homojenleştiricilerde kinetik enerji aktarımı 27
2.3.1.3. Rotor-Stator homojenleştiricilerde P_o sabitinin anlamı ve belirlenmesi 27
2.4. Sepiyolitin Zenginleştirilmesi 28
3. REOLOJİNİN TANIMI VE SÜSPANSİYON REOLOJİSİ 34
3.1. Kabul Görmüş Reolojik Modeller 36
3.2. Süspansiyonların Reolojik Özellikleri 40
3.2.1. Süspansiyon reolojisini etkileyen faktörler 42
3.2.2. Kolloidal süspansiyonlar ve reolojik özellikleri 43
3.3. Tanecikler Arası Kuvvetlere İyonların Etkisi ve Dispersiyon Duraylılığı 44

3.4. Dispersiyon Duraylılığı ve Reolojisine Ortam pH'ının Etkisi 48
3.5. Reolojik Analiz ve Karakterizasyon Metotları 49
3.5.1. Akış eğrisi (viskometri) testleri 50
3.5.2. Genlik taraması testi (osilasyon) 51
3.5.3. Frekans tarama testi (osilasyon) 52
3.5.4. Sabit frekans testi 54
4. MATERYAL VE YÖNTEM 55
4.1. Materyal 55
4.2. Yöntem 60
4.2.1. Mekanik aktivasyon çalışmaları 63
4.2.2. Rotor-Stator geometrisinin tanımlanması 64
4.2.3. Görünür viskozite ölçümü 66
4.2.4. Optik mikroskop incelemesi 66
4.2.5. Jel duraylılığı ölçümü 68
4.2.6. Tane boyutu ölçümü 70
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 73
5.1. Asit Liçi Öncesi Mekanik Aktivasyon Deneyleri 73
5.1.1. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametrelerinin görünür viskozite üzerine etkileri 74
5.1.2. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametrelerinin tane boyutu üzerine etkileri 76
5.1.3. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametre değişimlerinin dispersiyon kalitesi üzerinde etkilerinin optik mikroskop ile incelenmesi 79
5.1.4. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametre değişimlerinin jel duraylılığı üzerine etkilerinin incelenmesi 84
5.2. Asit Liçi Deneyleri 88
5.3. Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Reolojik Davranış Üzerine Etkileri 92
5.3.1. Akış eğrisi ölçümleri 94
5.3.2. Genlik ve frekans taraması (osilasyon) ölçümleri 104
5.3.2.1. Genlik taraması ölçümleri 105
5.3.2.2. Frekans taraması ölçümleri 116
6. MODELLEME ÇALIŞMALARI 134

6.1. Akış Eğrisi Ölçümlerinin Mevcut Kabul Görmüş Reolojik Modeller ile Uyumunun İncelenmesi 136
6.2. Sepiyolit Süspansiyonlarının Rotor-Stator Homojenleştirici İşletme Parametrelerine Bağlı Reolojik Değişiminin Parçalı Modellemesi 142
6.2.1. Sepiyolit süspansiyonlarının düşük kayma hızı bölgesi reolojik modelinin geliştirilmesi 143
6.2.2. Sepiyolit süspansiyonlarının yüksek kayma hızı bölgesi reolojik modelinin geliştirilmesi 147
6.2.3. Sepiyolit süspansiyonlarının düşük kayma hızı ve yüksek kayma hızı bölgesi reolojik modellerinin birleştirilmesi ve model tutarlılığının değerlendirilmesi 150
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 157
7.1. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları 157
7.1.1. Görünür viskozite, jel duraylılığı, tane boyutu ve optik mikroskop analizleri 157
7.1.2. Reolojik analiz ve karakterizasyon çalışmaları 159
7.2. Asit Liçi Yöntemi ile Zenginleştirme Deneyleri 163
7.3. Reolojik Model Geliştirme Çalışmaları 163
7.3.1. Düşük kayma hızı bölgesi reolojik akış eğrisi modeli 164
7.3.2. Yüksek kayma hızı bölgesi reolojik akış eğrisi modeli 165
7.4. Öneriler 165
KAYNAKLAR DİZİNİ 167
ÖZGEÇMİŞ 173

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Sepiyolit Kristalinin Şematik Görüntüsü (Murray, 2007). 6
2.2. Tüvenan Sepiyolit Cevheri (Beyaz, Kahverengi ve Siyah) 8
2.3. Sepiyolitin Mekanik Aktivasyonun ve Jelleşme Davranışının Şematik Gösterimi 11
2.4. Dünya ve Türkiye Sepiyolit ve Paligorskit Rezervlerinin Harita Üzerinde Gösterimi (Karakaş ve Kadir, 1998) 13
2.5. Dünya Ham Sepiyolit (sep) ve Ham Atapuljit (at) Üretim Kapasiteleri (Diğer: Ukrayna, Türkiye, Çin) (DPT, 2001, 2007) 15
2.6. Sepiyolitin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması (Sabah ve Çelik, 1998). 16
2.7. Rotor Stator Homojenleştirici Görselleri 22
2.8. Süspansiyon Slotlu Rotor – Stator Kafasından Geçişinde Akış Modeli ve Akış Hızı Vektörleri (Utomo vd., 2008) 23
2.9. Slotlu Rotor – Stator Kafası Çevresinde Enerji Aktarımı (Utomo vd., 2008) 23
2.10. Rotor Kanatlarının – Stator Deliklerine göre Konumsal Değişiminin Hız Vektörlerine Etkisi (Utomo vd., 2008) 25
3.1. Dilatant ve Psödoplastik Davranış 35
3.2. Reopektik ve Tiksotropik Davranış 36
3.3. Elektrostatik İtme ve Van der Waals Çekme Kuvvetleri 46
3.4. V(1) Duraylı ve V(2) Duraylı Olmayan Dispersiyonlar 46
3.5. Kolloid Sistemlerde Elektriksel Çift Tabaka 48
3.6. pH, elektrolit ve kesme kuvvetlerinin Sepiyolit Süspansiyonlarına Etkileri (Santaren, 1993) 49
3.7. Kayma Gerinimine Karşı Elastik Modülü ve Doğrusal Viskoelastik Bölge (LVER) (Malvern Instruments Ltd., 2014a) 51
3.8. Osilasyon Testlerinde Malzemenin Viskoelastik Tepki Örnekleri (Malvern Instruments Ltd., 2014b) 52
3.9. Elastik ve Viskoz Davranış Profilleri 53
3.10. Frekans Taraması ve Malzeme Parmak İzi Spektrumu Örnekleri (Malvern Instruments Ltd., 2014b) 53

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

3.11. Sabit Frekans Testi ile Malzemenin Reaksiyon, Kuruma, Faz Değişim Özellikleri (Malvern Instruments Ltd., 2014b) 54
4.1. XRD Analizi 56
4.2. Örneğin Tane Boyut Dağılımı 58
4.3. SP-01 AKM, Sıcaklığa Bağlı Kütle Kaybı 60
4.4. Çalışmada Kullanılan Rotor-Stator Görselleri 64
4.5. Çalışmada Kullanılan Rotor-Stator Plan ve Kesit Görünüş Çizimleri 65
5.1 Nominal Kesme Kuvveti, Görünür Viskozite İlişkisi 74
5.2. Birim Hacim Başına Aktarılan Kinetik Enerji Miktarı, Görünür Viskozite İlişkisi .. 74
5.3. Sepiyolit Konsantrasyonu, Görünür Viskozite İlişkisi 75
5.4. Aktivasyon Süresi, Görünür Viskozite İlişkisi 75
5.5. Rotor Kanadı – Stator Deliği Etkileşim Sayısı, Görünür Viskozite İlişkisi 75
5.6. Tip -1 Rotor-Stator Deneyleri Optik Mikroskop Görselleri 81
5.7. Tip -2 Rotor-Stator Deneyleri Optik Mikroskop Görselleri 82
5.8. Sepiyolit Konsantrasyonu Değişim Deneyleri Optik Mikroskop Görselleri 83
5.9. Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin, Görünür Viskozite ve Sinerezis Üzerine Etkisi 87
5.10. HNO_3 Molar Oranı, Zenginleştirilmiş Konsantre Katıda; Magnezyum Oksit ve Silisyum Oksit İçeriği Değişimi 91
5.11. 24000 rpm, 15,95 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 95
5.12. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 96
5.13. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 97
5.14. 30 s Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 97
5.15. 60 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 98

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.16. 120 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 99
5.17. 180 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 99
5.18. 240 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 100
5.19. 420 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 100
5.20. 660 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 101
5.21. 960 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 101
5.22. 1320 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri 102
5.23. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 120 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Akış Eğrisi Değişimi 103
5.24. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 420 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Akış Eğrisi Değişimi 103
5.25. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 660 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Akış Eğrisi Değişimi 104
5.26. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Doğrusal Viskoelastik Bölge Genişliği ve Elastik Modülü Üzerine Etkileri 106
5.27. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Doğrusal Viskoelastik Bölge Genişliği ve Elastik Modülü Üzerine Etkileri 106
5.28. 24000 rpm, 15,95 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Doğrusal Viskoelastik Bölge Genişliği ve Elastik Modülü Üzerine Etkileri 107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.29. 30 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 108
5.30. 60 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 109
5.31. 120 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 109
5.32. 180 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 110
5.33. 240 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 110
5.34. 420 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 111
5.35. 660 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 111
5.36. 960 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 112
5.37. 1320 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri 113
5.38. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 120 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Elastik Modül Değişimi 114
5.39. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 420 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Elastik Modül Değişimi 114
5.40. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 660 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Elastik Modül Değişimi 115
5.41. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun, Elastik ve Viskoz Modülleri Üzerine Etkileri. 117

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.42. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun, Elastik ve Viskoz Modülleri Üzerine Etkileri 117
5.43. 24000 rpm, 15,95 m/s, Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun, Elastik ve Viskoz Modülleri Üzerine Etkileri 118
5.44. G' ve G'' ile Faz Geçiş Açısı İlişkisi 120
5.45. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modül Üzerine Etkileri 122
5.46. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modül Üzerine Etkileri 123
5.47. 24000 rpm, 15,95 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modül Üzerine Etkileri 123
5.48. 30 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 125
5.49. 60 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 125
5.50. 120 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 126
5.51. 180 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 127
5.52. 240 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 127
5.53. 420 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 128

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

5.54. 660 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 128
5.55. 960 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 129
5.56. 1320 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri 130
5.57. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 120 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Kompleks Modül Değişimi 131
5.58. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 420 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Kompleks Modül Değişimi 131
5.59. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 660 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Kompleks Modül Değişimi 132
6.1. Boya ve Kaplamaların Üretim ve Uygulama Safhalarında Maruz Kaldığı Mekanik Etkilerin Reolojik Profilleri 134
6.2. Deneysel Verileri İle Kabul Görmüş Model Uyumunun Grafiksel Gösterimi 137
6.3. Deneysel Verileri İle Herschel-Bulkley Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Ölçekte Gösterildiği Grafiksel Gösterimi 138
6.4. Deneysel Verileri İle Bingham Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi 138
6.5. Deneysel Verileri İle Casson Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi 139
6.6. Deneysel Verileri İle Ellis Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi 139
6.7. Deneysel Verileri İle Moore Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi 140
6.8. Deneysel Verileri İle Üs Yasası Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi 140
6.9. Farklı Kıvam Ayarlayıcı Malzemelerinin Akış Eğrisi Ölçümleri 141
6.10. Aktivasyon Süresi ile “b” parametresi değişimi 144

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.11. Rotor Çevresel Hızı ile “b” parametresi değişimi 144
6.12. Eşitlik 5.2’den Elde Edilen Aktivasyon Süresi "$x2$" ile “b” parametresi değişimi .. 145
6.13. Eşitlik 5.2’den Elde Edilen Rotor Çevresel Hızı "$x1$" ile “b” parametresi değişimi 146
6.14. Ölçülen “b” parametresine karşılık, hesaplanan “b” parametresi..... 146
6.15. Aktivasyon Süresi ile “c” parametresi değişimi 147
6.16. Rotor Çevresel Hızı ile “b” parametresi değişimi 148
6.17. Eşitlik 5.4’ten Elde Edilen Aktivasyon Süresi "$x2$" ile “c” parametresi değişimi ... 149
6.18. Eşitlik 5.2’den Elde Edilen Rotor Çevresel Hızı "$x1$" ile “c” parametresi değişimi 149
6.19. Ölçülen “c” parametresine karşılık, hesaplanan “c parametresi..... 150
6.20. 180 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 151
6.21. 240 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 151
6.22. 420 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 152
6.23. 660 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 152
6.24. 960 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 153
6.25. 1320 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 153
6.26. Geliştirilen Model ile Hesaplanan Değerlere karşılık Ölçülen Değerler..... 154
6.27. Herschel-Bulkley Modeli ile Hesaplanan Değerlere karşılık Ölçülen Değerler 155
6.28. 120 saniye Aktivasyon Süresi ve Değişken Rotor Çevresel Hız Parametrelerinde Geliştirilen Model ile Hesaplanana karşılık Ölçülen Değerler 156
6.29. 120 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri 156

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Sanayi Sepiyolitinin Fiziksel Özellikleri 8
2.2. Bazı Lületaşı ve Sepiyolit Çeşitlerinin Kimyasal Bileşimleri (Çınar, 2005) 9
2.3. Sepiyolitin farklı metot ve absorbantlar ile ölçülmüş yüzey alanı değerleri (Van Scoyoc vd., 1978; Alvarez, 1984; Sabah ve Çelik, 1998) 10
2.4. Rotor-Stator Homojenleştirici'nin Enerji Aktarımının Bölgesel Dağılımı (Utomo vd., 2008) 24
4.1. Kimyasal Analizi 55
4.2. SP-01 AKM Mineralojik İçeriği (Tüvenan) 56
4.3. SP-01 AKM Elek Analizi (Kuru) 57
4.4. Tane Boyutuna Göre Elenerek Sınıflandırılmış Örneklerin Kimyasal Analizleri 57
4.5. Tane Boyutuna Göre Sınıflandırılmış Örneklerin Mineralojik Analizleri 57
4.6. Stator Kafası Tasarım Parametreleri 65
5.1. İşletme ve Rotor–Stator Aktivasyon Parametrelerinin Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri 76
5.2. Sabit Aktivasyon Süresi, %3 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin VWM Üzerine Etkileri 77
5.3. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin VWM Üzerine Etkileri 78
5.4. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-2 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin VWM Üzerine Etkileri 78
5.5. Sabit Aktivasyon Süresi, , Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, Sabit İşletme Parametreleri ve Sabit Mekanik Aktivasyon Parametreleri, Değişken Sepiyolit Konsantrasyonları koşullarında, VWM'de Değişim 78
5.6. Sabit Aktivasyon Süresi, %3 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Jel Duraylılığı Üzerine Etkileri 84

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

5.7. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Jel Duraylılığı Üzerine Etkileri 85
5.8. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-2 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Jel Duraylılığı Üzerine Etkisi 85
5.9. Sabit Aktivasyon Süresi, , Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, Sabit İşletme Parametreleri ve Sabit Mekanik Aktivasyon Parametreleri, Değişken Sepiyolit Konsantrasyonları koşullarında, Sinerezis'te Değişim 85
5.10. Nitrik Asit Liçi pH değerleri ve Katı Geri Kazanım Oranları 89
5.11. Geri Kazanılan Konsantre Katının XRF Kimyasal Analiz Sonuçları 90
5.12. Atık Çözeltinin AAS Kimyasal Analiz Sonuçları 90
5.13. Zenginleştirilme Numunelerinin XRD Mineralojik Analiz Sonuçları 91
5.14. Asit Liçi Zenginleştirme Verimi 92
5.15. IKA T-18 Ultra-Turrax Rotor-Stator Kafası Tip-3 Tasarım Parametreleri 93
5.16. Farklı Rotor-Stator Tasarımlarının Eşit Çevresel Hızda Mekanik Aktivasyon Parametreleri 103
5.17. İşletme Parametrelerinin G'=G'' Olduğu Faz Geçiş Noktası Üzerime Etkileri 119
5.18. İşletme Parametrelerinin Faz Geçiş Açısı Üzerime Etkileri 121
6.1. Model-Veri Uyumu Korelasyon Katsayıları 136

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
N	Rotor Çevresel Hızı
δ	Rotor-stator arası gap
D	Rotor dış çapı
γ	Rotor-stator arası gap'te oluşan kesme kuvveti
Re	Reynolds sayısı
η	Süspansiyon viskozitesi
ρ	Süspansiyon yoğunluğu
d	Karıştırıcı ucun çapı / Stator delik çapı
G	Merkezkaç kuvveti
τ	Kayma Gerilmesi
τo	Akma Gerilimi
η∞	Kayma hızının sonsuza gittiği yerde limit viskozite
n	Üs yasası katsayısı
K	Kıvamlılık parametresi
α	Kayma incelmesinin ölçüsü
$\tau_{½}$	Kayma hızının sıfır olduğu, viskozite değerinin yarısındaki kesme değeri
η_0	Kayma hızının sıfır olduğu yerde limit viskozite
λ	Doğal zaman, viskozitenin azalmaya başladığı kayma hızının tersi
Φ	Faz Açısı
V_A	Çekme enerji eğrisi
V_R	İtme enerji eğrisi
V_T	Toplam enerji eğrisi
G'	Elastik modülüs
G''	Plastik modülüs
D1	Stator dış çap
D2	Stator dış çapı
D3	Rotor iç çap
I	Stator delik genişliği
Wx	Stator kanat genişliği

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
Wy	Stator kanat uzunluğu
Sq	Stator delik sayısı
Rq	Rotor kanat sayısı
Ha	Stator deliklerinin toplam alanı
Sa%	Stator açık alan (toplam delik yüzey alanı) oranı
Po	Stator kafası güç sabiti / Reynolds sayısının bir fonksiyonu
G*	Kompleks modülüs
d_{10}	Malzemenin %10'unun geçtiği tane boyutu
d_{50}	Malzemenin %50'sinin geçtiği tane boyutu
d_{90}	Malzemenin %90'ının geçtiği tane boyutu
$N_{interactions}$	Akış hızı yani rotor kanadı – stator deliği etkileşim sayısı
$E_{rotor/hacim}$	Birim hacim başına aktarılan kinetik enerji miktarı
E_{zaman}	Mekanik aktivasyon süresi
S_{kons}	Süspansiyon katı konsantrasyonu
N_{sr}	Rotor Nominal Kesme Kuvveti

Kısaltmalar	Açıklama
DIN	Alman Standardizasyon Enstitüsü
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Derneği
A.Z.	Ateş Zayiatı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BET	Brunauer–Emmett–Teller metoduyla ölçülen yüzey alanı
DLVO	Derjaguin-Verwey-Overbeek teorisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
LVER	Doğrusal viskoelastik bölge
VWM	Hacimce ağırlıklı ortalama tane boyutu
MGS	Multi gravite sepereratörü
PAA	Poliakrilik asit
SHT	Rotor Tasarımı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
SHMF	Sodyum hekza meta fosfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termo gravimetrik analiz
XRD	X ışını toz kırınımı metodu
XRF	X ray floresans metodu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sepiyolit ($Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 8H_2O$), fillosilikat grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının dizilimi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. (Rodriguez vd., 1994)

Sepiyolit, tabiatta iki farklı poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için Almanca "Meerschaum", Osmanlı Türkçesi ile "Derya köpüğü" ve günümüzde "Lületaşı" adı ile bilinen A-sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve lifsi tanecikler veya amorf agregalar halinde oluşan sanayi sepiyoliti diğer bir adı ile ß-sepiyolittir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Günümüzde sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, gözenekli yapısı, kristal morfolojisi, yüzey aktivitesi, düşük derişimlerde yüksek viskoziteli kararlı süspansiyonlar oluşturması, teknolojik uygulama alanları yaratan sorptif, katalitik ve reolojik özellikleri sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir.

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden minerallerde; genellikle dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Dolomitik sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler.

Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir, yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliği kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemelerde sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyolit içeriği %50'nin altındaki sepiyolitlerin reolojik özelliğinin geliştirilmesi amacıyla zenginleştirilmesi gerekmektedir.

Türkiye dünyanın ikinci en büyük sepiyolit rezervine sahiptir. Sepiyolitin zenginleştirilmesi ve uygun mekanik metotlar kullanılarak aktive edilmesi sayesinde tüvenan cevherin doğrudan hammadde halinde değil kullanım yeri ve amacına uygun şekilde değerlendirilmesi mümkün olacaktır.

Sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri kullanılan sepiyolitin saflığı, lif boyutu ve liflerin serbestleşme derecesine bağlıdır.

Bu tezde, Sivrihisar Türktaciri bölgesinden alınan sepiyolit numunelerinin, rotor-stator homojenleştirici ile öğütülererek ve dağıtılarak mekanik aktivasyonu, reolojik karakterizasyonu ve modellenmesi ile birlikte asit liçi yöntemiyle zenginleştirilmesi araştırılmıştır.

Sepiyolitin asit liçi ile zenginleştirilmesi konusunda ulusal ve uluslararası birçok çalışma yapılmıştır. Hidroklorik asit, sülfürik asit, asetik asit, sitrik asit vb. ile yapılan çalışmaların sonucunda belirli bir noktaya kadar zenginleştirme ve yüzey alan değişimi gözlenmiş ancak devamında sepiyolitin magnezyum silikat yapısının zarar gördüğü belirlenmiştir. Kullanılan asitler silikat yapılarına ya doğrudan ya da süreye bağımlı olarak zarar vermektedir. Zayıf asitler kullanıldığında hem liç süresi hem de verimliliği yetersiz kalmaktadır. (Franco vd., 2014).

Bu tezde, kısa sürede, silikat yapısına zarar verilmeden, sepiyolit içerisinde asitte çözünen safsızlıkların uzaklaştırılması amacı ile nitrik asit kullanılması hedeflenmiştir.

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda sepiyolitin mekanik aktivasyon için çeşitli ekipman ve yöntemler ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Bunlar, öğütme, dağıtma ve karıştırma gibi temel mekanik yöntemlerdir. Yöntemlerin tümü, özgül yüzey alanında artış, lif boyutunda küçülme, yüzey erozyonu sonucu liflerin incelmesi, serbestleşme, ayrışma, tüpsü yapıda bozulma gibi çeşitli sonuçlara yol açmıştır.

Her ne kadar sepiyolitin, serbestleşme derecesi ve lif boyutu sepiyolit süspansiyonlarının jel duraylılığı ve viskozitesini arttırsa da yüksek enerji aktarımlı mekanik aktivasyon kuvvetleri sonucu lif yapısının ve kararlılığının bozulması da muhtemeldir.

Bir takım çalışmalarda bilyalı değirmen, jet değirmen, kolloid değirmen, karıştırmalı dik değirmen ile öğütme ve mekanik aktivasyon sonucu sepiyolitin reolojik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiş fakat bu çalışmaların tamamı, farklı oranlarda olmak kaydı ile sepiyolitin lif yapısının bozulmasına ve tüpsü yapının çökmesine sebep olmuştur (Vučelić vd., 2002).

Bu sebeple, darbe, sıkıştırma ve aşındırma etkileri yaratan yüksek enerji aktarımlı boyut küçültme teknikleri yerine daha çok kesme kuvveti etkisi yaratan düşük enerji aktarımlı bir aktivasyon yönteminin kullanılmasının daha etkili sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Yüksek kesme kuvvetli rotor-stator homojenleştiriciler katı ve sıvı fazları dağıtarak yüksek viskoziteli ve kararlı emülsiyonlar elde edilmesini sağlamaktadır. (Myers vd., 1999).

Bu cihazların çalışma prensibi hareketli rotor ve sabit stator arasında 100 – 3000 μm civarında olan dar bir açıklıktan katı sıvı karışımın sıkıştırılarak yüksek kesme kuvvetleri altında geçirilmesine dayanmaktadır. Rotor'un çevresel hızı 10 m/s ile 50 m/s arasında değişim göstermekte ve rotor-stator arasında açıklıktan geçerken malzeme 100.000 s^{-1} 'e kadar kesme kuvvetlerine maruz kalmaktadır (Atiemo-Obeng vd., 2004).

Bu özellikleri nedeni ile rotor-stator homojenleştiriciler, yüksek kesme kuvvetli dağıtıcı, öğütücü ve emülsifiyerler olarak da adlandırılmaktadır. Dişli, kafesli, slotlu, aksiyal ve radyal çıkışlı gibi çeşitli geometrilere sahip rotor-statorlar ile tasarlanabilmektedir (Atiemo-Obeng vd., 2004).

Bu çalışmada, sepiyolitin yapısına hasar vermeden reolojik özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile yüksek kesme kuvvetleri ve düşük darbe etkili, parametrik kontrollerinin kolaylığı, ölçek büyütmeye uygunluğu ve enerji aktarım mekanizması gibi avantajları nedeniyle rotor-stator homojenleştiricilerin kullanılmasına karar verilmiştir.

Rotor-stator homojenleştiriciler ile mekanik olarak aktifleştirilecek olan farklı derişimlerdeki sepiyolit süspansiyonlarının, dispersiyon kalitesi, jel duraylılığı, tane boyut dağılımındaki değişim ve görünür viskozite gibi özelliklerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu özelliklerin tamamı sepiyolit liflerinin serbestleşme derecesi ve kalitesi hakkında doğrudan ya da dolaylı yorum yapılmasını sağlayacaktır.

Ek olarak bu süspansiyonların reolojik karakterizasyonunun yapılması için akış eğrisi testleri, frekans taraması ve genlik taraması testlerinden faydalanılarak, reolojik akış eğrileri, elastik modül, plastik modül, kompleks modül, faz açısı ve doğrusal viskoelastik bölge değişimlerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Yukarıda bahsedilen incelemelerin ardından, günümüze kadar geliştirilmiş olan reolojik akış eğrisi modelleri ile uyum analizleri yapılmış ve sepiyolit süspansiyonlarının karakteristik akış eğrileri rotor-stator işlem parametreleri ile ilişkilendirilerek, yeni bir akış eğrisi tahmin modelinin önerilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Sepiyolit Hakkında Genel Bilgi

2.1.1. Tanımı ve oluşumu

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat ($Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_{48}H_2O$) bileşiminde doğal bir silikat mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifler boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Nagy ve Bradley, 1955).

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen β-sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak sedimanter oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α-sepiyolitten (lületaşı) ayrılır. β-sepiyolit daha çok Eskişehir'in Sivrihisar ve Yunusemre yöreleri başta olmak üzere İç Anadolu ve Marmara bölgelerinde ağırlıklı olarak yataklanma göstermektedir. α-sepiyolit ise ağırlıklı olarak Eskişehir çevresinde ve Konya-Yunak civarlarında geniş rezervlere sahiptir.

Sepiyolit, yüzey ayrışması ve hidrotermal mekanizmalar ile ortaya çıkan bir endüstriyel mineraldir. Oluşumu özel koşulların bir araya gelmesine bağlı olup serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir.

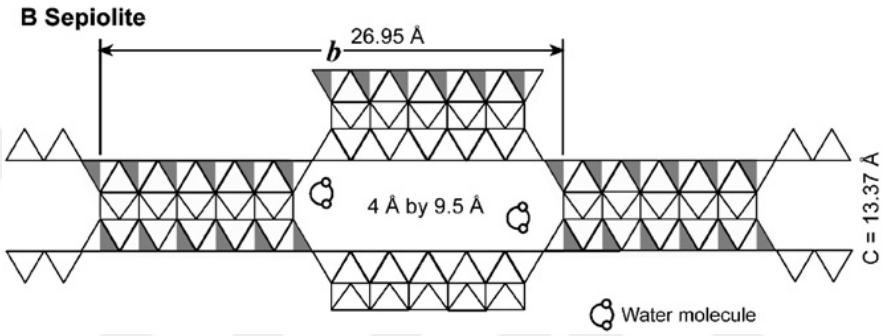
Kristalize olmuş kil mineralleri arasında yer alan tabakalı silikatlar grubuna ait sepiyolit, amfibol cinsi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi ve tüpsü yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelmiş şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedral (dört yüzlü) ve brusit benzeri oktehedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, oksijenleri zıt yönde olan tetrahedronlar ise oktahedral katyonlara bağlanarak lif

doğrultusunda x-ekseni boyunca sürekli ve y-ekseni boyunca sınırlı boyutta (dik 4 doğrultuda) 2:1 katmanlı yapı oluştururlar.

Sepiyolite şeritlerin birbirine bağlanması üç piroksen zinciri ile olur. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur.

Şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'lar ise formülde OH_2 olarak gösterilen su molekülleri ile koordine olurlar (Murray, 2007).



Şekil 2.1. Sepiyolit Kristalinin Şematik Görüntüsü (Murray, 2007).

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır;

- Higroskopik su: Mineral yüzeyine emilmiş su molekülleri
- Zeolitik su: Hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde bulunan su molekülleridir.
- Kristal suyu: Oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir.
- Bünye suyu: Oktahedral tabakanın merkezinde magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.

2.1.2. Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip formasyonlarda saflık derecesi %90'ın üzerindedir.

Sepiyolite eşlik eden ikincil mineraller ve safsızlıklar ise genelde dolomit ya da smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir.

Sepiyolit içerisinde karbonatlı mineraller ile birlikte, kuvars, feldspat ve fosfat içeren safsızlıklara da rastlamak mümkündür. Ayrıca, sepiyolite koyu renk veren organik maddeler de yer alabilmektedir. Ancak bu oran genellikle %10'un altındadır.

Masif yapılı sepiyolitlerde ise hem çimentolaşma maddesi hem de intraklastlar, sepiyolitten oluşur. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit saflığı %90'dan fazladır.

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yeniyol, 1992).

2.1.3. Kimyasal ve fiziko-kimyasal özellikleri

Sepiyolit, doğada genellikle beyaz, krem, gri veya pembenin yanı sıra organik madde içeriğine bağlı olarak koyu kahverengi ve siyahımsı olarak da Sivrihisar güneyindeki neojen havzasındaki bazı türlerde bulunabilmektedir. Bazı uzun lifsi formlar ise Madagaskar ve Çin sepiyolitlerinde olduğu gibi krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir.

Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan α-sepiyolitin lif uzunluğu 100 Å ile 5μm, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Formasyona ve jeolojik oluşumuna göre değişmek üzere farklı uzunluklara lif kesitlerine sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Madagaskar sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise 8000 × 250 × 40 Å'dur (Jones ve Galan, 1988).

Polatlı (Ankara) güneyindeki Türktaciri bölgesinden alınan orijinal kahverengi, beyaz ve siyah sepiyolitin lif uzunluğu da 5-10µm olarak belirlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tüvenan Sepiyolit Cevheri (Beyaz, Kahverengi ve Siyah)

Sepiyolit, gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 Å, mezopor yarıçapı ise 15-45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2.5 g/cm^3 arasında olup monoklinik veya psödorombusal sistemde kristallenir. Mohs sertliği 2- 2.5 civarında ve ortalama kırılma indeksi ise 1.50'tir (negatif biaksiyal optik işaret verir). Nemli olduğunda tırnakla çizilebilmekte ve dile dokundurulduğunda yapışmaktadır. Sepiyolit'in genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sanayi Sepiyolitinin Fiziksel Özellikleri

Özellik	**İçerik**
Tane Şekli	Lifsi, kanallı
Mohs sertliği	2.0–2.5
Yüzey Alanı	150–320 m^2/g
Katyon Değişim kapasitesi	30–50 meq /100 g
Yoğunluk	2 – 2.5 gr/cm^3
Kırılma İndeksi	1.5
Ergime Noktası	1550 °C

Teorik olarak saf bir sepiyolitte %55,60 SiO_2 ve %24,99 MgO bulunduğu kabul edilmekte olup SiO_2/MgO oranı 2,33 tür. Su hesaplama dışında bırakıldığında bu oranlar %53,90±1,9 SiO_2 ve %21–25 MgO arasında değişmektedir.

Doğrudan mikro yapısıyla ilişkili olan fiziko-kimyasal özellikler olan sorptif davranışı ve yüzey alanı, sepiyolitin değişik teknolojik uygulamalardaki yerini belirlemektedir.

Sepiyolit kendi ağırlığının 200 ila 250 katı kadar su tutabilir. 100 °C de başlamak üzere ısıtıldığında yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmaya başlar ve 300 °C'nin üzerine çıkıldığında sorpsiyon kapasitesi ciddi oranda azalır.

Sepiyolit ayrıca, polar moleküllerin (su, amonyum vb.) yanı sıra polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda alkolleri de adsorplayabilmektedir. Polar olmayan bileşiklerin söz konusu olduğunda ise adsorpsiyon yetisi dış yüzeylerle sınırlıdır ve tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Çınar ve Çelik, 2011).

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı Lületaşı ve Sepiyolit Çeşitlerinin Kimyasal Bileşimleri (Çınar, 2005)

Bileşim	**Lületaşı**		**Sedimanter Sepiyolit**					**Hidrotermal Sepiyolit**	**Aluminyum lu Sepiyolit**	**Laflinit**
	%	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
SiO_2	52,90	54,02	53,7	55,97	60,6	52,05	52,5	57,00	52,43	50,80
MgO	25,89	23,13	23,31	22,81	22,45	23,74	21,31	10,10	15,08	16,18
Al_2O_3	0,27	0,19	1,15	1,56	1,73	1,03	0,6	8,50	7,05	0,66
Na_2O	-	0,02	0,67	0,12	0,16	-	-	3,70	-	8,16
K_2O	-	0,02	0,61	0,27	0,58	-	-	1,20	-	-
Fe_2O_3	0,36	0,51	0,64	0,77	0,62	0,04	2,99	2,50	2,24	1,05
FeO	-	-	0,02	-	-	0,01	0,7	-	2,40	1,51
MnO	-	-	-	0,02	-	-	-	0,20	-	-
TiO_2	-	-	-	0,12	-	-	-	0,30	-	-
CaO	0,01	0,06	0,03	0,57	0,40	0,51	0,47	2,00	-	0,12
A.Z.	20,55	21,63	19,59	17,75	13,22	21,71	21,27	13,35	19,97	22,6

1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğ. , 1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyol ve Öztunalı, 1985); 3. Konya (Stoessel ve Hay, 1978); 4. Eskişehir-Sivrihisar (ITIT, 1993); 5. İspanya-Vallecas (Singer ve Gallan, 1984); 6. Japonya-Kuzuu District (Imsi ve diğ. , 1969); 7. Madagaskar (Caillere, 1951); 8. Bolu-Kıbrıscık (İrkeç, 1992); 9. Avustralya-Tintinara (Rogers ve diğ. , 1956); 10. USA-Wyoming (Fahey ve diğ., 1960).

Sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur.

Birinci merkez tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.

İkinci merkez yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olan ve her iki H_2O molekülünün Mg^{+2} iyonu bağlayan su moleküllerıdir.

Üçüncü ve ana merkez, lif ekseni boyunca uzanan, 5 Å aralıklarla dizilim gösteren ve kristalin doğal yapısı ile liflerin boyutuna bağlı olarak sıklığı değişen Si-OH gruplarıdır. Bu gruplar sepiyolitin dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolitin kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3,6×10,6 Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800–900 m^2/g'dır. Bunun 400 m^2/g'ı dış yüzey, 500 m^2/g'ı da iç yüzey alanıdır. Ancak yüzey alanı ölçümleri, kullanılan adsorbantın kristal içi kanallara nüfus edebilen moleküler kapasitesine, molekül boyutuna, polaritesine ve cinsine göre ve ölçüm metoduna göre önemli farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.3'te sepiyolitin değişik adsorbantlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri bulunmaktadır (Van Scoyoc vd., 1978; Alvarez, 1984; Sabah ve Çelik, 1998).

Çizelge 2.3. Sepiyolitin farklı metot ve absorbantlar ile ölçülmüş yüzey alanı değerleri (Van Scoyoc vd., 1978; Alvarez, 1984; Sabah ve Çelik, 1998)

Yüzey Alanı	**Absorbant**
m^2/g	**(gaz veya sıvı)**
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen Glikol
1,34	Blaine

2.1.3.1. Sepiyolitin reolojik karakteri ve jelleşme özelliği

Lifsi ve iğnemsi mineral yapısı ile birlikte, serbest katyon miktarı ve yüzey özellikleri sepiyolitin reolojik davranışı üzerinde büyük etkisi vardır. Çeşitli uzunluk ve

kalınlıkta iğne şekilli demetlerden oluşan sepiyolit mineralleri düşük katyon değişim kapasitesi ve zincirimsi yapısı nedeniyle su içerisinde plakalar arası düzlemler açılarak şişme göstermez.

Dağınık lifler halinde olan bu demetler mekanik bir aktivasyon yöntemi ile polar bir çözücüde dispersiyona tabi tutulursa dağılarak serbest hale gelir ve diğer serbest birimler ile üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak ortamdaki suyu hapseder. Bunun sonucunda dispersiyon akmaya karşı direnç gösteren bir yapı kazanır.

Yüksek enerji aktarım altında bu demetlerin boyutu ve sayısını azaltarak serbest birim sayısının daha da artarak karmaşık çoklu bir ağ oluşum sağlar. Bu durum akmaya karşı direnci arttırarak su tutma kapasitesini arttırır (Çınar, 2005).

Mekanizma şematik bir gösterilme Şekil 2.3'te verilmiştir;



Ham Sepiyolit Mekanik Aktivasyon Jelleşme

Şekil 2.3. Sepiyolitin Mekanik Aktivasyonun ve Jelleşme Davranışının Şematik Gösterimi

Su içerisinde mekanik olarak aktive edilerek serbestleşmiş sepiyolit demetleri, birbirlerini desteklemek suretiyle çökmeyi engellemektedir (Simonton vd., 1988; Santaren, 1993).

Oluşan ağ yapı, parçacıklar arası farklı kuvvetlerle silanol grupları arasında Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları vasıtası ile bir arada tutulmaktadır. Sepiyolit, bu özelliğinden dolayı süspansiyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Sepiyolitten ayrı olarak süspansiyonda başka parçacıklar varsa bu parçacıklar sepiyolit fiberlerinin oluşturduğu ağ içerisinde hapsolur. Süspansiyondaki sepiyolit harici iri taneler sepiyolit ağ yapısını koruyan parçacıklar arası güçlü kuvvetler nedeniyle askıda kalır.

Sepiyolit süspansiyonları düşük kayma hızlarında yüksek viskozite (psödoplastik), yüksek kayma hızlarında ise düşük viskozite üretirler (tiksotropik). Sepiyolitin jelleşme mekanizması, tabakalı silikatların jelleşme mekanizmasından oldukça farklıdır. Tabakalı silikatlar kristal yapısındaki katyonik içerikten dolayı yüzeyleri negatif yüke sahiptir.

Tabakalar arasında katyon olarak Na^+ bulunduran killer, elektrolit konsantrasyonu düşük çözeltiler içerisine konulduğunda, çözeltide oluşan ozmotik etki ile tabakalara ayrılırlar.

Normalde, katyonların hidratasyon enerjisi kil tabakalarının elektrostatik çekimini yenebilecek büyüklüktedir. Kil tabakaları ozmotik şişmeyle birbirinden ayrılır ayrılmaz taneciklerinin asimetrisinden dolayı düşük kil konsantrasyonlarında bile jelleşme meydana gelir.

Düzlemsel yapıdaki kil tabakalarının negatif yüklü yüzeyleri, pozitif yüklenmiş kenarları çekmesiyle “card-house” denilen yapı oluşur ve jelleşme meydana gelir (Santaren, 1993).

Sepiyolitler ise, tabakalı yapıda olmaması nedeni ile ozmotik şişme davranışı göstermez. Lifsi demetleri oluşturan tanecikler, Van der Waals kuvveti ve hidrojen bağları ile birbirine çok güçlü bir şekilde tutunmaktadır.

Lif demetlerinin mekanik aktivasyon ile serbestleşerek birbirinden uzaklaşması, tabakalı killerdeki gibi yer değiştiren ara tabaka katyonlarının hidratasyonu sonucu gerçekleşmeyeceği için sadece mekanik yöntemlerle mümkün olmaktadır.

Bu nedenle, demetlerin polar solventlerde serbest liflere dağıtılmaları için özel yöntemler ile liflere zarar vermeden öğütülerek aktifleştirilmesi gerekmektedir. Sepiyolitin bu özellikleri diğer killere göre büyük avantajlar sağlar (Simonton vd., 1988; Santaren, 1993).

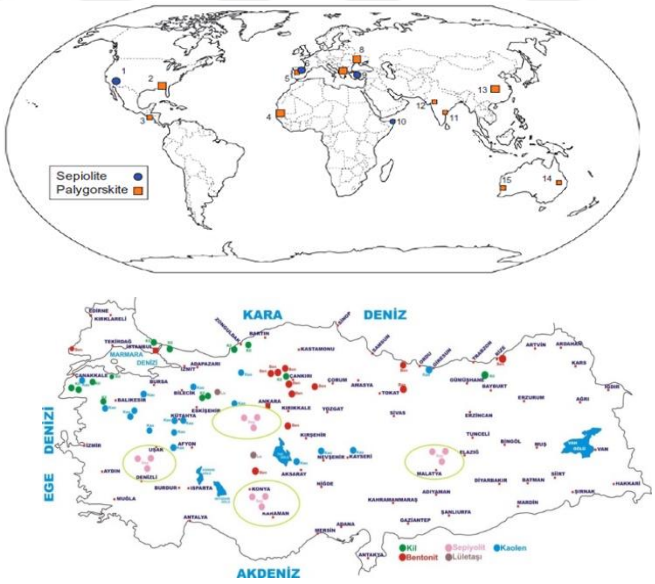
Sepiyolit türü lifsi killerin tanecikler arasındaki etkileşim ve jelleşme mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Liflerin bir arada tutulmasında silanol gruplarının

önemli bir rol oynadığı ve bunun sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Lif uzunluklarının ve kalınlıklarının, sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri üzerinde etkili olduğu, uzun lif boylarına sahip sepiyolitler ile hazırlanan süspansiyonların daha yüksek viskozite değerlerine ve kararlı jel yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir (Simonton vd., 1988).

2.1.4. Sepiyolitin endüstriyel önemi ve kullanım alanları

2.1.4.1. Türkiye'de ve dünyada sepiyolit oluşumları

Şekil 2.4 te görülebileceği gibi sepiyolit ve kardeş minerali olan paligorskit dünyada sınırlı rezerv ve dağılıma sahiptir. Sepiyolit'in üstün reolojik ve sorptif özellikleri göz önünde bulundurulduğunda dünyada sadece 4 ülkenin yüksek rezerve sahip olması ve bu rezervler içerisinde 2. en büyük hacme ülkemizin sahip olması hammaddenin stratejik önemini daha da arttırmaktadır.



Şekil 2.4. Dünya ve Türkiye Sepiyolit ve Paligorskit Rezervlerinin Harita Üzerinde Gösterimi (Karakaş ve Kadir, 1998)

Dünya'da toplam muhtemel sepiyolit rezervi, 350.000.000 ton civarındadır. Türkiye'deki sedimanter sepiyolitlerin muhtemel rezervi ise farklı kaynaklarda değişkenlik göstermek ile birlikte 56.000.000 ton civarındadır.

Dünya toplam muhtemel rezervinin %16'sı ülkemizde yer almaktadır. Sepiyolit içeriği %50'den büyük, reolojik sınıfa zenginleştirilebilecek toplam muhtemel rezerv yaklaşık 13.600.000 tondur. Görünür rezerv miktarı ise 1.500.000 ton civarındadır.

Sedimanter sepiyolit yatakları ile ilgili araştırmalar MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1990 yılında başlatılmış ve Eskişehir-Sivrihisar güneyinde yer alan jeolojik etütler bazında hemen hemen tamamlanmıştır.

Sedimanter sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer alması nedeni ile cevher kalitesi sedimantasyon şartlarına bağlı olarak değişimler göstermektedir. Sepiyolitli dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme; Türktaciri, İlyaspaşa Tatar (Yenidoğan) Kurtşeyh ve Oğlakçı Köyleri civarında ekonomik zenginleşme şeklindedir.

Yapılan incelemeler neticesinde 3 farklı sınıf sepiyolit belirlenmiş olup mineral içerikleri sırası ile % olarak > 90, 70-89 ve 50-69 arasındadır.

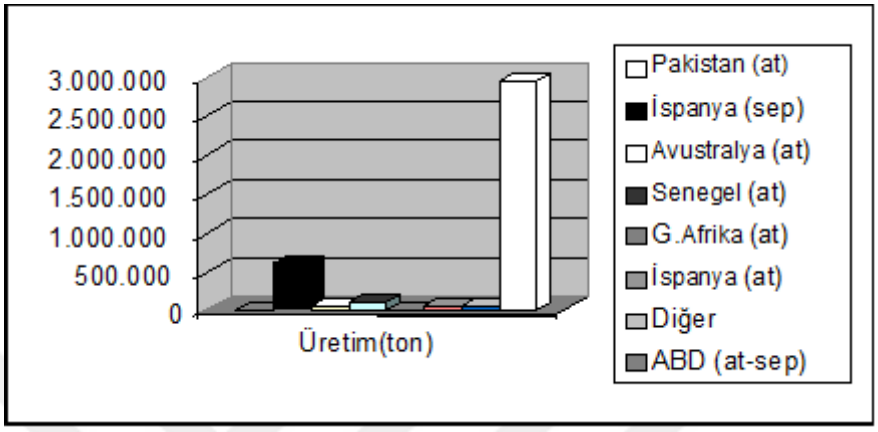
Sepiyolit içeriği %50'nin altında olan kısım hayvan altlığı olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

%50'nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Hayvan yaygısı olarak kullanılmaya elverişli sepiyolit rezervlerinin ise, bir kaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (İrkeç, 1996).

Ülkemizde tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır (İrkeç, 1995).

Bu kapsamda ülkemiz sepiyolit içeriği %50'den büyük, reolojik sınıfa zenginleştirilebilecek rezerv miktarında İspanyadan sonra dünya 2. si konumundadır. (Karakaş ve Kadir, 1998; DPT, 2001, 2007).

Fakat buna rağmen, üretim miktarları açısından değerlendirildiğinde aynı değerlendirme yapılamamaktadır. Yapılan araştırmalarda kayıtlı 18 adet maden sahası içerisinde faal olarak işletilen sadece 5 işletme mevcuttur. Bu maden sahaları da hammaddeyi tüvenan cevher olarak üretmekte ve satışa sunmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Dünya Ham Sepiyolit (sep) ve Ham Atapuljit (at) Üretim Kapasiteleri (Diğer: Ukrayna, Türkiye, Çin) (DPT, 2001, 2007)

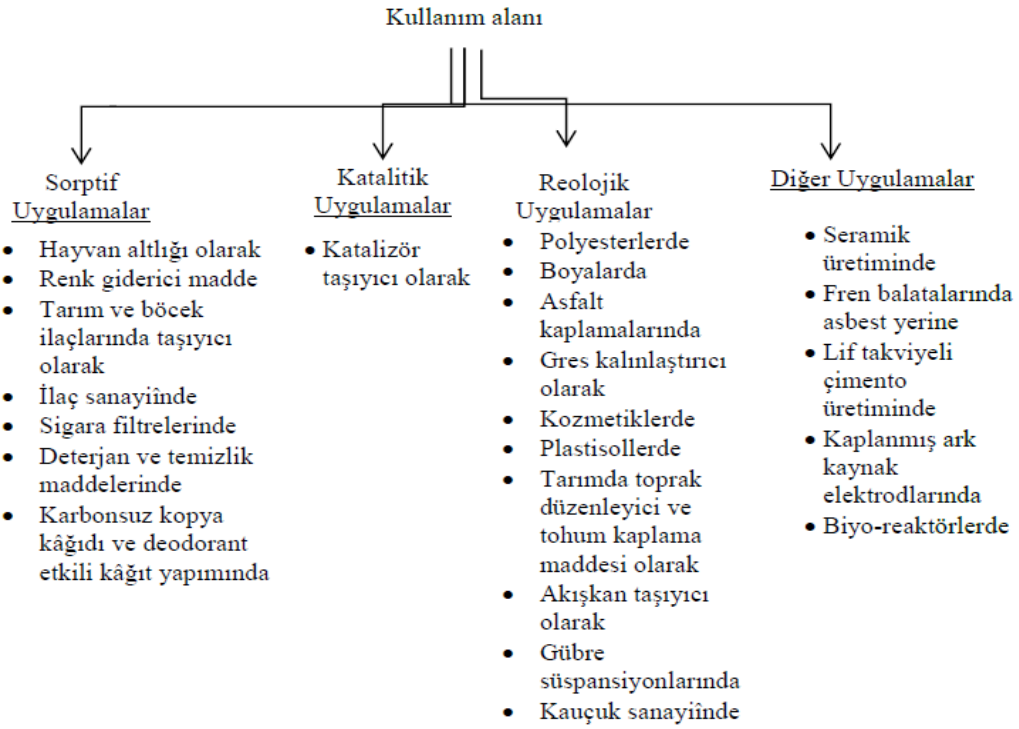
Ülkemizde sepiyolit zenginleştirilmesi hakkında yapılan endüstriyel ölçekli çalışmalar yetersiz olup, bu bilgiler yabancı ve uluslararası firmalar tarafından gizli tutulmakta ya da patentler ile korunmaktadır.

Ekonomik ve işletilebilir rezervleri tükenmeye başlayan uluslararası firmalar, ülkemizde tesis kurmaya ve hammaddeyi ön zenginleştirme ve sınıflandırma işlemleri ardından nihai zenginleştirme işlemleri için ülkelerine sevk etmeye başlamışlardır.

Bu sebeple dünyanın 2. en büyük sepiyolit rezervine sahip ülkemizde, ivedilikle tüvenan cevheri katma değerli ürüne dönüştürme yöntemlerini geliştirmek üzere çalışmaların hızlandırılması ve arttırılması gerekmektedir.

2.1.4.2. Sepiyolitin kullanım alanları

Sepiyolit saflık derecesi, mineralojik ve kimyasal yapısı, reolojik davranışı ve uygulanan ikincil proses tekniklerine bağlı olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Şekil 2.6'de sahip olduğu özelliklere göre sepiyolitin kullanım alanları özetlenmiştir.



Şekil 2.6. Sepiyolitin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması (Sabah ve Çelik, 1998).

2.2. Sepiyolitin Öğütülmesi ve Mekanik Aktivasyonu

Mekanik aktivasyon ve öğütmenin killerin fiziko-kimyasal özelliklerine etkileri üzerine birçok çalışma yapılmış fakat sepiyolit özelinde yapılan çalışmalar son derece sınırlı kalmıştır.

Sepiyolit lifsi morfolojiye sahip, anizotropik yapıda bir filosilikat mineralidir. Sedimanter sepiyolit ya da diğer adı ile sanayi sepiyolit oluşumlarının büyük bir kısmı epikontinental, iç deniz ve gölet çökelleri çevresinde yer almaktadır (Vučelić vd., 2002).

Bu sedimanter yapı genellikle düşük çimentolaşma derecesine sahip olmakla birlikte, bu durum düşük enerji aktarımları ile dahi boyut küçültme işleminin başarı ile gerçekleşebileceğini göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda polar bir solvent içerisinde yapılan mekanik aktivasyon ve öğütme çalışmalarının tanecikleri arası kayma gerilmelerini ve sürtünme kuvvetlerini azaltarak boyut küçültme işlemini kolaylaştırdığı belirlenmiştir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda sepiyolitin mekanik aktivasyon için çeşitli ekipman ve yöntemler ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler, öğütme, dispersiyon ve karıştırma gibi temel mekanik yöntemlerdir. Bu yöntemlerin tümü, özgül yüzey alanında artış, lif boyutunun küçülmesi, yüzey erozyonu sonucu liflerin incelmesi, serbestleşme, ayrışma, tüpsü yapıda bozulma gibi çeşitli sonuçlara yol açmıştır.

Her ne kadar sepiyolitin, serbestleşme derecesi ve lif boyutu sepiyolit süspansiyonlarının jel duraylılığı ve viskozitesini arttırsa da yüksek enerji aktarımlı mekanik aktivasyon kuvvetleri sonucu lif yapısının ve kararlılığının bozulması da muhtemeldir.

Bilyalı değirmen, jet değirmen, kolloid değirmen, dik karıştırmalı değirmen ile öğütme ve mekanik aktivasyon sonucu sepiyolitin reolojik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiş, bu çalışmalar neticesinde farklı oranlarda olmak kaydı ile sepiyolitin lif yapısının bozulmasına ve tüpsü yapının çökmesine sebep olmuştur.

Vučelić vd. (2002) tarafından yapılan farklı kuru ve yaş öğütme prosedürleri ile yapılan çalışmalarda ortalama tane boyutu aynı (20 μm) mertebelere kadar öğütülse de sepiyolitin lifsi yapısının farklı morfolojilerde evrildiği tespit edilmiştir.

Havalı jet değirmen ile yaptığı kuru öğütme çalışmalarında lif demetlerinin ayrıştığı, liflerin boyutlarının kırılarak kısaldığı fakat yüzey oryantasyonun değişmediğini gözlemiştir.

Bilyalı değirmende yaptığı kuru öğütme çalışmalarında ise sepiyolit liflerini ve demetlerini kırdığı, liflerin yüzey oryantasyonuna hasar verdiği, ve demetleri küre şeklinde topaklandığını tespit etmiştir.

Kolloid değirmen ile yaş öğütme çalışmalarında ise lifleri ezerek deforme ettiğini, liflerin form değiştirerek plaka ve levhalar şeklinde ezildiğini lif demetlerinin dağınık bir yapıya kavuştuğunu görmüştür.

Neticede bu üç yöntemde de BET yüzey alanında azalma, liflerin içerisinde yer alan nano kanalların çöktüğü belirlenmiştir. Yaş öğütme uygulamalarında pH'ta değişiklik ve

süspansiyon içerisinde serbest magnezyum iyonlarında artış olduğunu da gözlemiştir (Vučelić vd., 2002).

Bilyalı değirmen ile kuru öğütme çalışmalarda ise, 15 dakikaya kadar olan öğütme işlemlerinde liflerin inceldiği ve boylarının kısaldığı buna bağlı olarak BET ölçümlerinde yüzey alanının büyüdüğünü gözlenmiştir. 1 saat ile 8 saat aralığında yapılan öğütme çalışmalarında liflerin içerisinde yer alan nano kanalların çökerek tetrahedral silanol gruplarının hasar gördüğü ve neticede BET yüzey alanının azaldığını tespit edilmiştir. Süre daha da uzatıldığında sepiyolit morfolojisinin daha da bozularak amorf bir yapıya büründüğünü gözlemiştir (Cornejo ve Hermosin, 1988).

Seramik bilyalı değirmende farklı öğütme şartlarında ve farklı sürelerde öğütülen sepiyolit incelenmiş, kuru öğütme işlemi sonucu elde edilen sepiyolit numunelerinde öğütme süresi arttıkça sepiyoliti meydana getiren liflerin açılmadığı, aksine yapısının bozunduğu görülmektedir. 16 dakika süren kuru öğütme işlemi sonunda lifler belirgin olarak görülmekte, fakat liflerin birbirlerinden ayrılmadığı yani tam serbestleşmenin sağlanamadığı, demetlerin yapılarını 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 aglomere 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. 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 (Çınar ve Çelik, 2011).

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 (Çınar ve Çelik, 2011).

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 (Vučelić vd., 2002).

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 etkin olması neticesinde) daha kısa sürede daha ince boyutlara inilebilmektedir. Bunun yanı sıra 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 μm'nin altındadır. Bilyalı değirmende kuru ve atritör değirmende yaş öğütme sonucu bu boyutun 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 (Çınar ve Çelik, 2011).

Yüksek reolojik karakteristiğe sahip sepiyolit süspansiyonları elde etmek için ciddi bir öğütme enerjisine ihtiyaç vardır fakat öğütme mekanizması cinsinin burada önemli bir rolü vardır. Titreşimli değirmen ve iki farklı öğütücü ortam ve elemanı ile yapılan yaş öğütme çalışmalarında artan öğütme sürelerinin sepiyolit liflerine hasar verdiği ve öğütme

prosesinin ilk 5 dakikasının süspansiyonun reolojik davranışına pozitif etkide bulunduğu tespit edilmiştir (Koltka vd., 2012b).

Xu vd. (2011) yılında yaptığı çalışmada yüksek basınçlı Homojenizasyon yönteminin, mikro morfolojik özelliklere zarar vermeden başarılı bir şekilde sepiyolit demetlerini açtığını tespit etmişlerdir. Yazarlar 10-90 MPa basınç aralığında yapılan homojenizasyon çalışmasında basınç yükseldikçe homojenizasyon performansının arttığı,, 70 MPa basınca kadar sepiyolit morfolojisinde herhangi bir bozulma görülmediğini, yüzey alanınında artış gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Bu araştırmalar kapsamında darbe, sıkıştırma ve aşındırma etkileri yaratan yüksek enerji aktarımlı boyut küçültme teknikleri yerine daha çok kesme kuvveti etkisi yaratan düşük enerji aktarımlı bir aktivasyon yönteminin kullanılmasının daha etkili sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Bu noktada yüksek kesme kuvvetli ve düşük enerji aktarımlı bir sistemin tespiti ve tercihinin daha doğru sonuçlar vereceği düşünülerek yapılan araştırmalar sonucunda rotor-stator homojenleştiricilerin bu işlem için uygun olabileceği düşünülmüş ve çalışmalara bu kapsamda devam edilmesine karar verilmiştir.

Rotor-stator homojenleştiriciler katı ve sıvı fazları dağıtarak yüksek viskoziteli ve kararlı emülsiyonlar ve dispersiyonların elde edilmesini sağlamaktadır.

Bu makinaların çalışma prensibi hareketli rotor ve sabit stator arasında 100 – 3000 µm civarında olan dar bir açıklıktan katı sıvı karışımın sıkıştırılarak yüksek kesme kuvvetleri altında geçirilmesine dayanmaktadır. Rotor'un çevresel hızı 10 m/s ile 50 m/s arasında değişim göstermekte ve malzeme rotor-stator arasında ki açıklıktan geçerken 100.000 s^{-1}'e kadar kesme kuvvetlerine maruz kalmaktadır (Atiemo-Obeng vd., 2004).

Bu özellikleri nedeni ile bu makinelere yüksek kesme kuvvetli dağıtıcı, öğütücü ve emülsifiyerler olarak ta adlandırılmakta, dişli, kafesli, slotlu, axial ve radyal çıkışlı gibi çeşitli geometrilere sahip rotor statorlar ile tasarlanabilmektedir (Atiemo-Obeng vd., 2004).

2.2.1. Rotor stator homojenleştiriciler hakkında genel bilgi

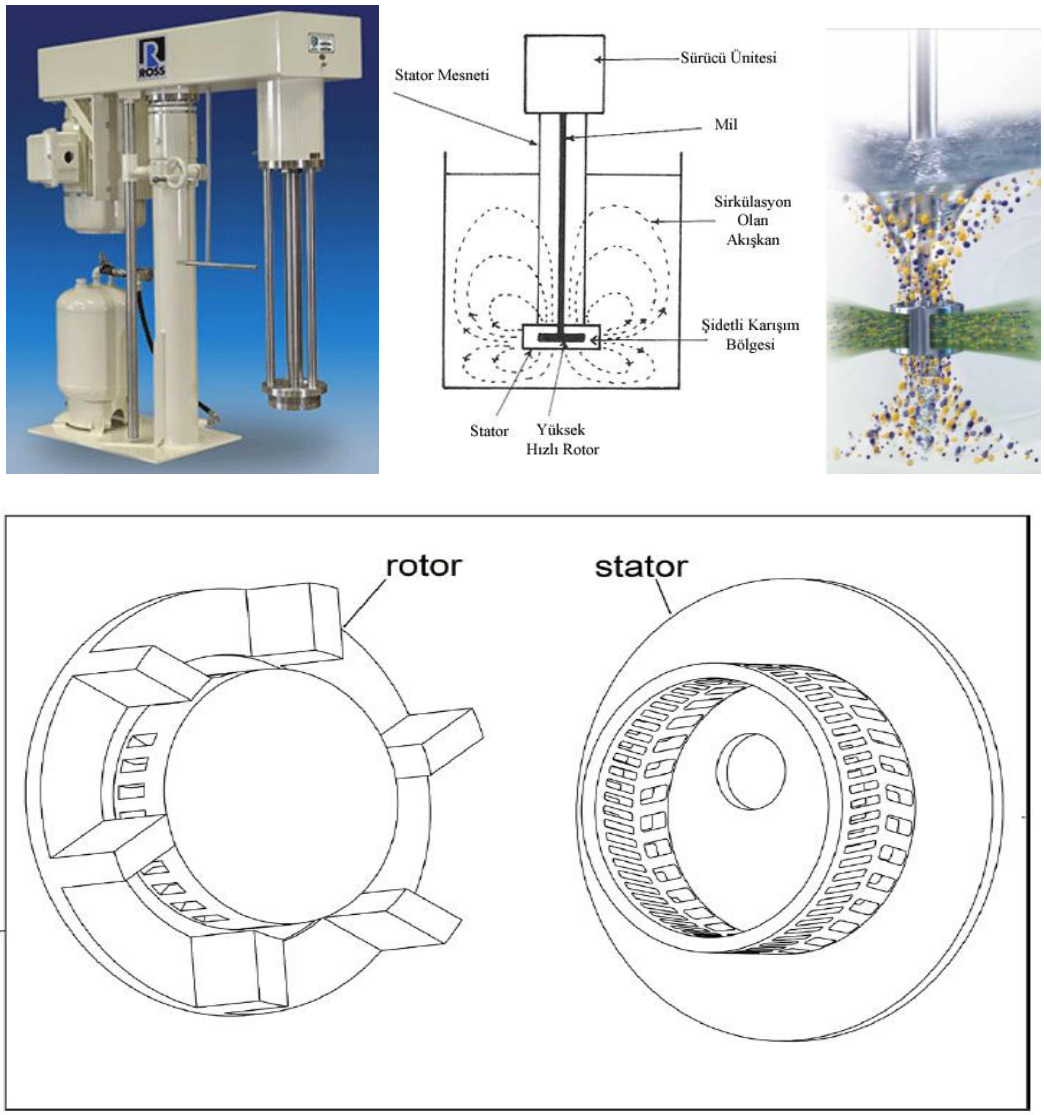
Rotor-stator homojenleştiriciler, kimya, biyokimya, tarım, kozmetik ve gıda sanayi gibi geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte geniş bir proses çeşitliliği ve kabiliyetine sahiptir. Ağırlıklı olarak;

- Homojenizasyon
- Dispersiyon
- Emülsifikasyon
- Öğütme
- Çözdürme
- Kimyasal Reaksiyon
- Hücre Dağıtımı
- Koagülasyon vb.

proses amaçları ile kullanılırlar (Paul vd., 2004).

Bu tip karıştırıcılar in-line dinamik mikserlerle benzerlik göstermektedir. Fakat bu ekipmanlarda sistemde bir tank bulunmaktadır. Karıştırma bir rotor içinde yüksek hızlı motor ve stator için ihtiyaca göre uygun geometrik dizaynlar yapılabilmektedir. Akışkan doğrudan üniteye emilir ve kap içerisinde sirkülasyon oluşturmak için yüksek hız ile dışarıya atılır (Şekil 2.7).

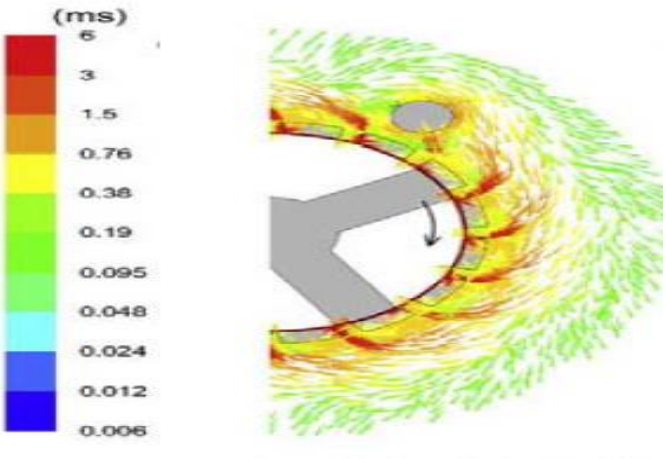
Temelde rotor-stator homojenleştiriciler, bir dispersiyon odası, konsantrik ya da paralel tasarlanmış rotor kanatları ve farklı tasarımlara, delik sayılarına ve geometrilerine sahip statorlardan oluşur. Çalışma sırasında dönen rotor dispersiyon odasında radyal bir akım oluşturur, rotor-stator arasında kalan açıklıktan ve stator deliklerinden geçerek dispersiyon odasından dışarıya püskürtülür. Dispersiyon fazı üzerindeki kuvvetler, rotor kanatları ile stator deliklerinin karşılaşması sonucu meydana gelen türbülans akım ve kesme gerilmelerinin bir sonucudur (Schönstedt vd., 2015).



Şekil 2.7. Rotor Stator Homojenleştirici Görselleri

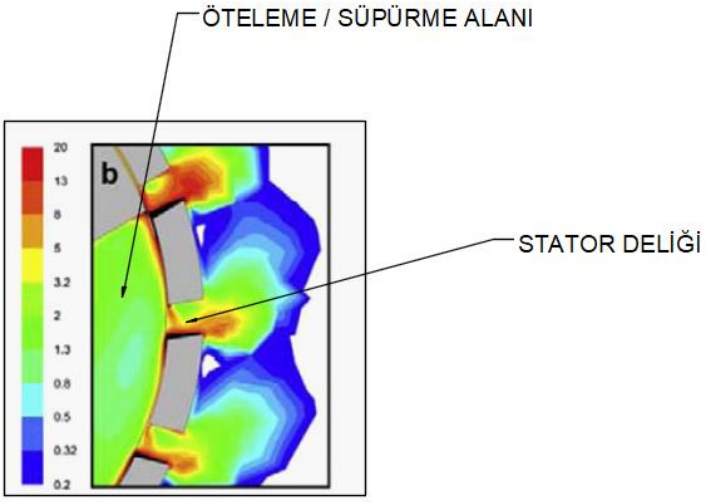
Utomo vd. (2008), rotor-stator homojenizastörlerin akış modeli ve enerji aktarım davranışı üzerine detaylı çalışmar yapmıştır. Hem simülasyon hem de ölçüm sonuçları rotor-stator deliklerinden süspansiyonun püskürtme ve akış hızının, rotor'un çevresel hızı (N) ile, kinetik enerji aktarım performansının ise (N^3) ile orantılı olduğunu tespit etmiştir.

Bununla birlikte, bir başka çalışmada ise kinetik enerji aktarımının mikro karışım modeli ile hesaplandığında çevresel hızın 2.5'inci kuvveti ile ($N^{2.5}$) orantılı olduğu belirlenmiştir. (Bourne ve Studer, 1992)



Şekil 2.8. Süspansiyon Slotlu Rotor – Stator Kafasından Geçişinde Akış Modeli ve Akış Hızı Vektörleri (Utomo vd., 2008)

Şekil 2.8 de görülebildiği gibi süspansiyonun rotor-stator deliklerinden geçerken ki akış hızı, rotor kanatlarının ve stator deliklerinin konumlanmasına göre değişkenlik göstermektedir. Dolaylı olarak , toplam akış hızı (stator deliklerinden toplam pompalanan sıvı miktarı) da doğru orantılı olarak değişkenlik gösterecektir (Utomo vd., 2008).



Şekil 2.9. Slotlu Rotor – Stator Kafası Çevresinde Enerji Aktarımı (Utomo vd., 2008)

Şekil 2.9'da görülebildiği gibi, rotor kanatlarının süpürdüğü bölgelerde orta seviyede enerji aktarımı gerçekleşirken, kanatların hareket yönünde, hemen önünde yer alan bölge ve devamındaki köşe ile stator delikleri çevresinde yüksek enerji aktarımı görülmektedir. Rotor kanatları stator deliklerinin önünden geçerken, stator deliğinin kesiti küçülür. Bu

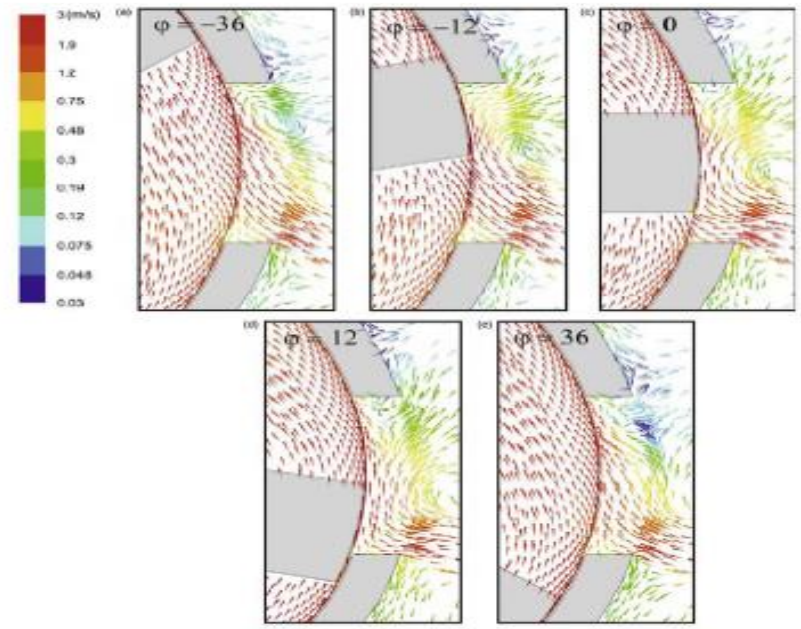
bölgelerde kinetik enerji aktarımı artarken, rotor kanatları ile kesişmeyen stator deliklerinde bu enerji aktarımı daha düşüktür (Utomo vd., 2008).

Yapılan ölçümlerde, aktarılan enerjinin büyük bir kısmı (%55), rotorun öteleme/süpürme hareketi yaptığı rotor kanatları arasında kalan bölgede iken, en yüksek enerji aktarım değerinin ise rotorun, stator delikleri ile kesiştiği bölgelerde olduğu tespit edilmiştir. Ölçümlerden elde edilen enerji denkliği incelendiğinde enerjinin %70'inin statorun içi ve çevresinde karıştırma alanında yer alan, öteleme/süpürme bölgesi, stator delikleri ve delik çıkışında yer alan sınırlı bir alan gerçekleştiği tespit edilmiştir. Detaylı dağılım oranları Çizelge 2.4'te verilmiştir (Utomo vd., 2008).

Çizelge 2.4. Rotor-Stator Homojenleştirici'nin Enerji Aktarımının Bölgesel Dağılımı (Utomo vd., 2008)

Enerji Aktarım Bölgesi	**Enerji Aktarım Oranları (%)**
Rotor Öteleme Alanı	55
Delik Bölgesi	15
Püskürme Bölgesi	25
Tankın Kalan Kısmı	5
TOPLAM	**100**

Rotor-stator homojenleştiriciler deki akış modeli, yüksek hızlı püskürtme etkisi ve bu davranışın oluşturduğu devreden çevrimler nedeni son derece karmaşıktır. Stator deliklerinden süspansiyonun çıkışı aşamasında oluşan püskürme davranışı, süspansiyonun stator içerisinde kalan süpürme bölgesinden çıkarken stator yüzeyine çarparak, tanjant akıştan, radyal akışa dönüşmesi sonucunda ortaya çıkar. Bu radyal akış davranışı tank cidarlarına kadar devam eder ve tank cidarına çarpması ardından tekrar tanjant akışa dönüşür. Buna bağlı olarak rotor, stator ve tank içerisinde farklı akış hızı vektörleri oluşur. Rotor kanatlarının dönüşü sırasında, stator deliklerinin konumuna göre oluşan hız vektörleri Şekil 2.10'da verilmiştir (Utomo vd., 2008).



Şekil 2.10. Rotor Kanatlarının – Stator Deliklerine göre Konumsal Değişiminin Hız Vektörlerine Etkisi (Utomo vd., 2008)

Rotor-stator homojenleştiricilerin, radyal akış sırasında güç tüketimi ile ilgili yapılan araştırmalarda, bunun "güç sayısı" ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Güç sayısı, reynold sayısının, makine parametreleri ile (rotor çapı, stator-rotor arası mesafe, stator delik sayısı ve tasarım) ile ilişkilendirilerek belirlenen ampirik bir değerdir. Rotor-stator homojenleştiricilerin güç tüketiminin tespiti için, standart dağıtıcı kanatlarda olduğu gibi, rotor çapının kullanılarak, Güç sayısı ve Reynold sayılarının belirlenmesinin tatmin edici sonuçlar doğuracağı önerilmiştir (Padron, 2001; Doucet vd., 2005).

Güç sayısı standart dağıtıcı kanatlarla yapılan dispersiyon işlemlerinde olduğu gibi, rotor-stator homojenleştirici kafaları içinde, laminar akış durumunda reynolds sayısı ile ters, turbulans akışta doğru orantılıdır. Turbulans akış davranışı Reyonolds sayısı 10000'in üzerinde olduğu değerlerde başlarken, laminar akış davranışı ise Reynolds sayısı 100 değerinde iken başlar (Padron, 2001; Doucet vd., 2005).

Rotor'un çevresel hızı ile güç tüketimi arasındaki ilişki değerlendirilerek, güç sayısının tespiti için yapılan çalışmalarda, rotor-stator'un güç sayısı, tasarım parametrelerine göre değişmek üzere 2,00 ile 3,45 arasında değişim göstermiştir (Padron, 2001).

2.3. Rotor-Stator homojenleştiricilerde nominal kesme kuvveti

Rotor-stator homojenleştiricilerde, rotor kanatları ile stator cidarı arasında kalan açıklık "gap" olarak adlandırılır ve bu bölgede oluşan kesme kuvveti aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\gamma = \frac{\pi N D}{\delta} \quad (s^{-1}) \tag{2.1}$$

Burada δ , gap'i , N, rotor çevresel hızını, D, rotor dış çapını, γ, ise gap'te oluşan kesme kuvvetlerini ifade eder. Daha önce de belirtildiği gibi turbulans akış davranışının geçerli olduğu durumda, rotor stator iç bölgesinde oluşan kesme kuvvetleri ağırlık olarak gap ile ilişkilidir fakat bu güç tüketimi ile doğrudan ilişkilendirilemez. Bununla birlikte, rotor'un çevresel hızı akış davranışının tipini belirlediği için, gap ve stator geometrisi sabit tutulduğunda güç tüketimi üzerinde en etkili parametredir (Paul vd., 2004).

2.3.1.1. Rotor-Stator homojenleştiricilerde akış hızı

Stator delikleri arasından geçen süspansiyonun akış hızı, rotor çevresel hızı ve stator deliklerinin alanı ile doğru orantılıdır. Akış hızı $\rho*N*D^3$ ile doğru orantılı olarak değişir (Hemrajani ve Tatterson, 2004).

Süspansiyonun kütlesel olarak stator deliklerinden pompalanarak püskürtülme sıklığı çevresel hız ile birlikte, rotor, stator ve stator deliklerinin geometrisi ile ilişkilidir. Süspansiyon rortor kanatları arasından, stator deliklerine aktarılırken momentumunu kısmen ya da tamamen kaybeder. Bu aşamada kanatlardan süspansiyona enerji aktarımı gerçekleşir. Rotor kanatları arasında kalan bölge ile, stator deliği her karşılaştığında bir miktar süspansiyon hareketlenir ve akış hızı artar. (Piela vd., 2012)

Bu etkileşimin sayısı ile akış hızı da artar ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$n_{interactions} = n_{rotor} * n_{stator} * N \tag{2.2}$$

2.3.1.2. Rotor-Stator homojenleştiricilerde kinetik enerji aktarımı

Rotor'dan süspansiyona enerjinin aktarımı kinetik enerji aktarım hesaplamaları ile aynıdır. E_{rotor} süspansiyona aktarılan enerji miktarını ifade eder. Yapılan çalışmalarda rotor'un süspansiyona aktardığı enerji aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir. (Padron, 2001)

$$E_{rotor} = P_o * \rho * N^3 * D^5 \ (J/s) \tag{2.3}$$

Burada P_o slotted tip stator tasarımları için 2.13 olarak belirlenmiş olup birimsiz bir değerdir.

2.3.1.3. Rotor-Stator homojenleştiricilerde P_o sabitinin anlamı ve belirlenmesi

Standart bir karıştırıcının enerji tüketimi genelde Reynolds Diyagramı ve sayısı ile ifade edilir. Bu diyagram bir karıştırıcının enerji tüketimini, reynolds sayısının bir fonksiyonu olan ve P_o olarak kısaltılan, güç sayısı ile ifade edilir. (Schönstedt vd., 2015)

P_o aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$Po = \frac{P - P_0}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \tag{2.4}$$

Bu eşitlikte, P süspansiyonun karışımı sırasında ölçülen enerji tüketimi, P_0 süspansiyon yokken, karıştırıcı ucun boşta döndüğü andaki enerji tüketimi, ρ, süspansiyon yoğunluğu, n karıştırıcı ucun saniyedeki tur sayısı, d ise karıştırıcı ucun çapıdır. Bu noktada karıştırıcının Reynolds sayısı, süspansiyon viskozitesine, (η) bağlı olarak değişir. Bu noktada Reynolds sayısı viskozite kuvvetlerinin eylemsizliğini temsil eder ve aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Schönstedt vd., 2015).

$$Re = \frac{\rho \cdot d^2 \cdot n}{\eta} \tag{2.5}$$

2.4. Sepiyolitin Zenginleştirilmesi

Sepiyolit ile içerdiği safsızlıkların (dolomit, kuvars, feldspat vb.) birbirinden ayrılması ve sepiyolit konsantrasyonunun arttırılması için, yoğunluk farkına bağlı birçok zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Sepiyolit ve muhteva ettiği safsızlıklar özgül ağırlık bakımından birbirlerine yakın değerlere sahiptirler. Dolayısıyla sepiyolitin özgül ağırlık farkına göre ayrılmaları zor olmaktadır.

Bununla birlikte literatürde sepiyolitlerin zenginleştirilmesi için, yoğunluğa, tane boyutuna, tane şekline bağlı sınıflandırma metotlarına bağlı birçok çalışma yer almaktadır.

Sallantılı masa ile yapılan çalışmalarda besleme boyutu ve yoğunluk farklarının düşük olması nedeni ile yeterince verimli olmadığı anlaşılmıştır (Angur, 2016).

Falcon konsantratörü ile sepiyolit örnekleri içerisindeki kil dışı safsızlıkların sepiyolitten uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Farklı katı konsantrasyon ve G kuvveti etkileri altında yapılan çalışmalarda zenginleştirilmiş ürün viskozite değerlerinde belirgin bir farklılığın oluşmadığı görülmüştür. Sepiyolitin Falcon konsatratörü ile etkin bir zenginleştirme yapılamayacağı tespit edilmiştir (Angur, 2016).

Extruder ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında sepiyolit örneklerinin ekstruderden geçirilme yani kademe sayısı arttıkça elde edilen ürünlerin viskozite değerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu extruder ile sınıflandırarak zenginleştirme yönteminin de uygun bir yöntem olmadığını göstermektedir (Angur, 2016).

Sepiyolit düşük konsantrasyonda yüksek reolojik özellik ve görünür viskozite veren bir mineraldir. Bu nedenle yaş zenginleştirme çalışmalarında oluşturulan süspansiyonun viskozitesi düşük katı oranlarında dahi çok yükselmektedir. Bunu aşabilmek için birçok araştırma çeşitli dispersant ve deflokülant ilaveleri ile viskoziteyi düşürmeyi ve ardından yoğunluğa, boyuta ya da tane şekline endeksli sınıflandırma yöntemleri ile zenginleştirme çalışmaları yapmıştır.

Sodyum hekza meta fosfat (SHMF) ve poliakrilik asit (PAA) gibi çeşitli dağıtıcı ajanlar kullanılarak yapılan dekantasyon zenginleştirme çalışmalarında alt (çöken) ve üst (askıda kalan) fazda kalan malzemeler SEM-EDS karakterizasyon sonuçlarına göre incelenmiş, PAA ile SHMF dağıtıcı ajanlarının varlığında kalsiyum elementinin bulunduğu fazlar değişmediği gözlenmiştir. Her iki örnekte de kalsiyum elementi alt fazda yoğunlaşmaktadır. Üst fazda hala bir miktar safsızlık tespit edilmiş PAA ile SHMF'ın etkisi karşılaştırıldığında PAA ajanın safsızlıkları uzaklaştırmada daha etkin olduğu tespit edilmiştir (Angur, 2016).

Killerin serbest halde tane boyutları 2 mikrometrenin altında olduğu bilinmektedir. Killi minerallerin zenginleştirilmesinde su içerisinde dağıtma ve boyuta göre ayırma ile killerin kaliteleri yükseltilebilmektedir. Bu amaca yönelik olarak hidrosiklonlar sıklıkla kullanılmaktadır (Bloodworth vd., 1989).

Başka bir çalışmada sepiyolitin zenginleştirilmesi amacıyla hidrosiklon deneyleri yapılmış, sepiyolit ve ona eşlik eden safsızlıkların boyut dağılımlarından hareketle boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirmenin mümkün olabileceği düşünülmüştür. Sepiyolit numuneleri, % 4.5 katı oranında seramik bilyalı değirmende öğütülmüş ve öğütülen malzeme % 3 katı oranına düşürüldükten sonra doğrudan Mozley marka hidrosiklona beslenmiştir. Hidrosiklon ile zenginleştirme çalışmaları İki ayrı vorteks çapında gerçekleştirilmiş, zenginleştire işlemi sonrasında elde edilen veriler karşılaştırıldığında hidrosiklon vortex çapının, sepiyolitin viskozitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Belirlenen diğer bir önemli parametre, hidrosiklon besleme basıncının uygulanış şeklidir. İyi bir ayırma için yüksek besleme basınçlarında çalışmak gerekmektedir. Boyut dağılımının görünür viskoziteye etkisi incelendiğinde malzemenin dar boyut gruplarına ayrılmasının viskozitesinin de paralel olarak artmasına; tersi durumda ise, viskozitenin önemli ölçüde azalmasına neden olduğu görülmektedir. 11.1 mm vorteks çaplı hidrosiklonda boyut ayırması 8 mm vorteks çaplı hidrosiklona göre daha iyi sonuç vermekte, 11.1 mm çaplı hidrosiklondan alınan ürünlerin viskozitesi 8 mm çaplı hidrosiklon ürününden daha yüksek çıkmaktadır. Yüksek basınçlı bir besleme ile etkin bir ayırmanın sağlanabileceğini göstermiştir. Yüksek besleme basınçlarında yapılan ayırma işlemlerinde malzeme, birbirine yakın boyutlarda sınıflandırılmış ve böylelikle daha yüksek viskozite değerleri elde edilebilmiştir. Düşükten yükseğe doğru artan basınçlarda besleme yapılması

durumunda siklonun ayırma hassasiyeti azalmış, bu durum daha geniş boyut aralığında malzeme ve düşük viskoziteli ürünlerin eldesine neden olmuştur (Sabah vd., 2007).

Hidrosiklon denemelerinde kullanılan düşük katı konsantrasyonu elde edilen ürünlerin susuzlandırılması yüksek maliyetler getirmektedir. Fakat yüksek katı konsantrasyonlarında, sepiyolitin yüksek görünür viskozite vermesi hidrosiklon ile ayırma çalışmalarına engel teşkil etmektedir. Bu yüksek maliyeti aşağı çekmek, mekanik aktivasyonun etkisiyle tüvenan sepiyolit örneklerinin lif boyutlarını birbirine yaklaştırmak ve daha yüksek viskoziteli ürünlerin elde edilmesi adına yüksek pH, SHMF ve PAA dispersantları kullanılarak %10 katı konsantrasyonunda açıldıktan sonra hidrosiklon haznesine beslenmiştir. Malzeme 14.3 vorteks çapında, farklı apeks açıklıklarda ve 0.5 bar basınçta hidrosiklona pompalanmış ve bu şartlar altında farklı kademelerde numuneler alınmıştır. Elde edilen ürünlerde ayırım başarısını tespit edebilmek adına XRD mineralojik analiz yöntemleri ile birlikte görünür viskozite ölçümleri yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan dispersant miktarı ön çalışmalarla belirlenen ve ortamın jel yapısının kırıldığı ve disperse ortamların yaratıldığı 20 mg/gr olarak belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin her iki dispersant için hepsinin viskozite okumaları yapılmış ve viskoz süspansiyonlar oluşturmadığı, viskozite değerlerinin sıfıra yakın olduğu görülmüştür. Deneyler sonrası elde edilen konsantre ürünler XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonuçlarında da tüvenan örneğinin XRD sonucu ile karşılaştırıldığında yapılan işlemlerin başlangıç içeriğine bir etkisi olmadığı görülmüş, dispersantların varlığımda hidrosiklon ile ayırma performansının yetersiz olduğu gözlenmiştir (Angur, 2016).

Farklı konsantrasyonlarda Multi Gravite Sepereratörü (MGS) ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında, sonuçlar malzemenin reolojik davranışındaki değişim açısından değerlendirilmiş, gravitasyonel zenginleştirme yöntemleriyle uzaklaştırılarak yüksek viskozite veren reolojisi geliştirilmiş sepiyolit süspansiyonları elde edilmiştir. MGS ile zenginleştirilmesinde, tambur dönüş hızının sonuca katkısı pozitif yönlü belirlenmiştir. Tambur eğimi, tam-bur genliği ve yıkama suyu miktarı artışının katkısı ise negatif yönlü olduğu tespit edilmiştir. MGS cihazının optimum parametrelerde çalıştırılmasıyla 750 cP viskoziteli tüvenan kahverengi sepiyolitten %69,6 verimle 1057,7 cP, konsantre kahverengi sepiyolit; 69 cP viskoziteli tüvenan beyaz sepiyolitten %56,2 verimle 320 cP viskozitede konsantre beyaz sepiyolit elde edilebilmiştir (Koltka vd., 2012a).

Yapılan elütriasyon ile zenginleştirme çalışmalarında, sepiyolitin suda seyreltilmiş hidrojen peroksit ve polioller ile yüzdürülerek, safsızlıkların sedimantasyon sonucu çökmesi ve bu yöntemle zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu metot kullanılarak sepiyolitin saflık derecesi %77'den %97'ye kadar çıkartılabilmiştir (Tomura vd., 1995).

%20-30 arasında kuvars ve talk safsızlıkları içeren bir sepiyolit numunesi, %25 ila %33 katı konsantrasyonunda hazırlanan süspansiyona, %0.1 ila %1 heksametafosfat ilavesi yapılarak 8-28m/s çevresel hızla dönen bir karıştırıcıda dağıtılmıştır. Ardından 1800-2000 rpm aralığında 60 saniye santrifüj edilmesi ardından sisteme flokulant olarak %1-3 arasında kireç ilave edilerek safsızlıklar çöktürülmeye çalışılmıştır. Bu sayede %70-80 aralığında seyreden sepiyolit oranı %90 seviyelerine kadar çıkarılabilmiştir (Tomura vd., 1995).

Sepiyolit yüksek özgül yüzey alanı ve morfolojik özellikleri nedeni ile çok yüksek nem muhteva etme özelliğine sahiptir. Bununla birlikte yapıyı oluşturan lifler birbirine giren demetler ve sarmallar halinde düzensiz bir şekilde dağılmış vaziyettedir ve bu demet ve sarmalların içerisinde hapsolmuş safsızlıkların lif demetleri açılmadan ortamdan uzaklaştırılması bihayli zordur. Bu nedenle kuru zenginleştirme metotları büyük oranda başarısız olmaktadır.

%40 dolamit safsızlığı içeren sepiyolit, 300 santigrat derece sıcaklığa çıkarıldıktan sonra, pinli değirmen yardımı ile 20 μm altında boyuta düşürülmüş ve havalı seperatöre beslenmiştir. Dinamik havalı seperatörle 3 μm altında kalan tanecikler sınıflandırılmış elde edilen ürünün %90'a varan saflıkta sepiyolit olduğu tespit edilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi her nekadar saflık derecesi artmış olsa da, 300 santigrat derecenin üzerinde bir ısıya maruz kalan sepiyolit zeolitik suyunu kaybederek kanal yapısının çökmesine ve reolojik özelliklerini kaybetmesine sebep olmaktadır (Tomura vd., 1995).

Yoğunluk, tane boyutu ve tane şekline dayalı zenginleştirme yöntemlerinde kısmi başarılar elde edilmiş olsa da bu yöntemlerin endüstriyel boyutta uygulanabilirliği düşüktür.

Mekanik sınıflandırma yöntemleri ile zenginleştirme çalışmaları yanında, kimyasal zenginleştirme metotları ile sepiyolit içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması içinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak sepiyolit içerisindeki safsızıkların asit ile

çözülerek uzaklaştırılması üzerine yoğunlaşmış, karbonatlar vb. safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması mümkün olsa da sepiyolitin de asit hassasiyeti olması nedeni kısmen başarılı olunabilmiştir.

Bu kapsamda farklı asitler, liç süreleri, muamele sıcaklıkları ve asit derişimlerde optimum noktanın bulunması için birçok çalışma yapılmıştır.

Dolomitik sepiyolit süspansiyonlarına kontrollü HCl ilavesi ile saflaştırılabilirliği incelenmiş, ortam pH'i, liç süresi, karıştırma devri gibi parametreler, XRD, XRF, SEM ve DTA-TGA gibi yöntemler ile incelendiğinde, en etkili parametrenin HCl miktarı olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte ortam pH'inin çok hızlı bir şekilde düşmesi durumunda, sepiyolit ana yapısında yer alan Magnezyum iyonlarının aniden çözünerek yapısının bozulduğu gözlenmiştir. HCl'in süspansiyona eklenmesi sırasında sürekli pH ölçümü yapılarak kontrol edilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde %53.4 oranında olan dolamit safsızlığı %0.6'ya kadar düşürülebilmektedir (Tomura vd., 1995).

Bir diğer çalışmada, mikrodalga destekli asit liçi yöntemi uygulanmaya çalışılmış ve standart asit liçi ile kıyaslandığında düşük asit konsantrasyonları daha yüksek başarı oranı gösterdiği tespit edilmiştir (Franco vd., 2014).

Asitle yapılan aktivasyon çalışmalarında ise, kullanılan asit konsantrasyonu ve asitle muamele sürelerine göre değişmek üzere sepiyolitin yapısının bozulduğu, ortamda serbest Mg iyonunun arttığı, süre ve konsantrasyon arttıkça serbest silika miktarında ve bir noktaya kadar yüzey alanında artış gözlendiği tespit edilmiştir (Vicente Rodriguez vd., 1994).

Sepiyolit süspansiyonları pH 4-10 arasında viskozitelerimi korusa da, HCl, H_2SO_4 ve sitrik asit kullanılarak asidik ortam elde edilmiş, ve asidik ortamda yapılan öğütme çalışmalarında sepiyolitin iskeletini oluşturan yapının çöktüğü, aynı şekilde alkali ortamda ise yüksek konsantrasyondaki hidroksil iyonları nedeni ile yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturma yeteneğini kaybettiği görülmüştür. pH 0.9'da 24 saatlik yaşlandırma sonrasında sepiyolitin yapısının bozulduğu, fakat beklenmeyen bir şekilde viskozitesinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ortamda yer alan yüksek Mg iyonu konsantrasyonu olduğu düşünülmektedir. Sepiyolitin yapısı bozulurken serbest kalan Mg iyonları elektrostatik

kuvvetler aracılığı ile tanecikler arası güçlü köprüler oluşturarak viskozite ve jel duraylılığını korunmasını sağlayabildiği düşünülmektedir. Yıkama yolu ile pH'in yükseltilerek doğal pH'a yükseltilmesi ve Mg iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması ardından viskozitenin de düşmesi bu düşünceyi doğrulamaktadır. Aynı pH seviyesinde sitrik asit ile yapılan çalışmalarda sepiyolitin yapısının HCl, H_2SO_4 ile yapılan çalışmalara kıyasla daha az hasar gördüğü, ve daha yüksek viskozite değerleri verdiği tespit edilmiştir (Çınar vd., 2009).

Bu nedenle asit liç'i metodunun temel handikapı, sepiyolit içerisinde yer alan safsızlıkların değişken ve farklı miktarlarda olabilmesidir. İçeriğinde, safsılık olarak kuvars olan bir sepiyolitin bu metot ile zenginleştirilmesi ve bu süreçte sepiyolit yapısına zarar verilmeden bunun uygulanabilmesi son derece zordur.

3. REOLOJİNİN TANIMI VE SÜSPANSİYON REOLOJİSİ

Reoloji, maddenin deformasyonu (şekil değiştirmesi) ve akışkanlığını inceleyen bir bilim dalıdır. Genel olarak katıların deformasyon ve sıvıların akış özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. Reolojinin kökeni latince "rheo"; akmak ve "logos" bilim kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur.

İlk kez profesör Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir (Barnes, 1980).

1678 yılında Robert Hooke katıların reolojik özelliklerini modelleme amacıyla yazdığı "Elastisite Teorisi" adlı kitabında bir yayda oluşan şekil değişimi ile yaya etkiyen gerilme arasında doğrusal bağıntı olduğunu, yayın ideal elastik olduğunu göstermiştir.

Isaac Newton ise 1687 yılında "Principia" adlı kitabında sıvıların kayma gerilmesi altında gecikmeli şekil değişimi gösterdiğini anlatmıştır. Bu model Newton cismi olarak da adlandırılmaktadır. Newton cisminin sabit gerilme altında şekil değişimi zamanla sürekli olarak artar. Gerilme kaldırılınca Newton cismi aldığı son şekil değişimini korur, şeklinde tariflemektedir.

Dolayısıyla, bazı maddelerin akışkanlık davranışlarının sadece Hooke'nin veya Newton'un yasalarıyla açıklanamayacağı anlaşılmış ve "viskoelastisite" kavramı ortaya atılmıştır. Buna göre, katılar, uygulanan gerilime bağlı olarak sürekli şekil değiştirmeyen, yani, belli bir gerilim sonunda nihai bir deformasyona sahip olan maddeler olarak tanımlanmış, sıvılar ise uygulanan gerilim ne kadar küçük olursa olsun sürekli bir şekil değiştirmenin olduğu maddeler olarak tarif edilmektedir.

Viskoelastisite kavramı, kayma hızı ve kayma gerilimi kavramlarını da beraberinde getirmiştir.

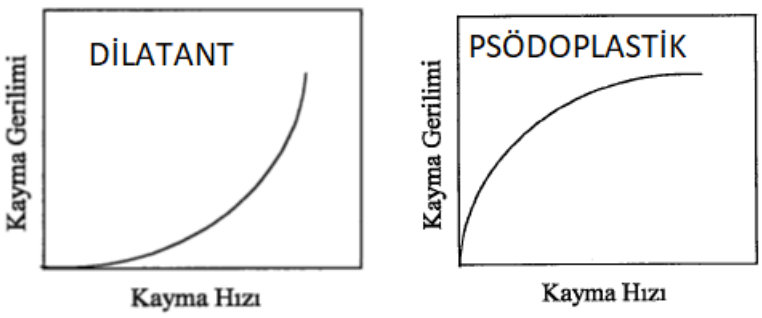
Viskozite (η), paralel tabakaların birbiri üzerinden kayması seklinde hareketleri sırasında, komşu tabakaların moleküllerinin birbirini çekmesinden kaynaklanan sıvının iç sürtünme özelliğidir. Birimi puaz veya poise'dir.

Belirli bir kayma hızında bir sıvının veya süspansiyonun kayması için gerekli olan uygulama alanı başına kayma kuvvetidir. Kayma gerilimi (τ) birbirine paralel zıt kuvvetin uygulanmasından kaynaklanan gerilimlerdir.

Bir sıvıya bir kayma gerilimi uygulandığında sıvıda sabit bir oranda deformasyon meydana gelir. Bu deformasyon oranı kayma hızı olarak bilinir. Bu kayma hızı, moleküllerin hız gradiyentinin değerine eşittir.

Hooke'nin elastisite ve Newton'un viskozite yasaları doğrudan doğruya gerilim ve kayma arasındaki orantıya bağlı doğrusal ifadelerdir. Viskoelastisite kavramının ortaya atılmasından sonra, maddenin özelliklerine bağlı olarak, uygulanan kayma gerilimine ve kayma hızına göre bu doğrusallığın bozulabildiği veya zamanla viskozitenin değişebildiği görülmüştür. Böylece akışkanlar, "Newtoniyen" ve "Newtoniyen olmayan" akışkanlar olarak temelde ikiye ayrılmışlardır.

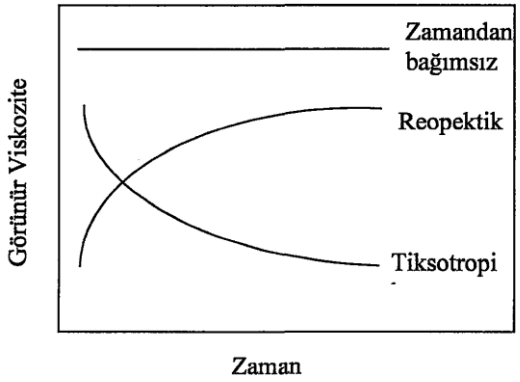
Newtoniyen olmayan akışkanlar kayma hızı ve kayma gerilmesi arasındaki ilişkiye bağlı olarak Psödoplastik ve Dilatant olmak üzere iki grupta değerlendiriler (Şekil 3.1). Artan kayma hızı ile birlikte, akışkanın viskozitesi de artıyor ise "Dilatant" (kayma kalınlaşması), tersine kayma hızı arttıkça viskozitenin azaldığı akışkanlar ise "Psödoplastik" (kayma incelmesi) olarak adlandırılır.



Şekil 3.1. Dilatant ve Psödoplastik Davranış

Bu iki akma davranışına ek olarak Psödoplastik yapıda olan fakat sıvının akmaya baslaması için uygulanması gereken bir baslangıç gerilimine ihtiyaç duyan akış davranışı mevcuttur ve Plastik (Bingham plastiği) akış davranışı olarak tanımlanır. Bu tip sıvıların akmaya başlaması için ihtiyaç duyduğu minimum gerilme değerine, sıfır kayma hızındaki kesme kuvveti de denmektedir.

Bununla birlikte kayma hızı sabitken, kayma gerilmesininde sabit kalması her zaman gerçekleşen bir durum değildir (Şekil 3.2). Uygulanan bir kuvvet altında viskozitenin zamanla ve düzenli bir şekilde azalma gösterdiği ve kuvvetin kaldırılması durumunda yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne "Tiksotropi" adı verilir. Bunun tersi duruma yani gerilim altında viskozitenin zamana bağlı olarak arttığı ve kuvvet kaldırıldığında gene zamana bağlı olarak tekrar eski haline geldiği akış türüne de "Reopeksi" denir (Barnes vd., 1989).



Şekil 3.2. Reopektik ve Tiksotropik Davranış

3.1. Kabul Görmüş Reolojik Modeller

Newtoniyen olmayan akışkanlar birbirinden çok farklı akış davranışları gösterebilirler. Bu konuda yapılan araştırmalarda newtoniyen olmayan akışkanların reolojik davranışının modellenebilmesi için farklı matematiksel denklemler geliştirilmiştir..

Bingham modelinde, τ_o olarak ifade edilen akma gerilimi, D kayma hızı sıfırken elde edilecek direnci göstermektedir. Bir defa bu eşik geçildikten sonra kayma gerilimi kayma hızına göre η_p olarak tarif edilen bir direnç ile akmaya devam edecektir. Akmaya karşı

gösterilen bu direnç Bingham plastik viskozitesi olarak tanımlanmaktadır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\tau = \tau_0 + \eta_P \dot{\gamma} \quad \tau > \tau_0 \, için$$
$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau < \tau_0 \, için \tag{3.1}$$

Casson modelinde, Bingham'dan farklı olarak bu parametrelerin karekökleri arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu denklemde eğrinin eğimini tayin eden $\sqrt{\eta}$ endüstrideki tecrübelere istinaden plastik viskozite olarak adlandırılmıştır. Casson modeli yazıcı mürekkeplerinin davranışlarını ifade etmek için geliştirilen bir modeldir. Bu iki yapılı model, aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_\infty \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}} \quad \tau > \tau_0 \, için$$
$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau < \tau_0 \, için \tag{3.2}$$

τ_o : Kritik kayma gerilimi (başlangıç gerilimi)

η_∞ : Kayma hızının sonsuza gittiği yerde limit viskozite

γ : Kayma hızı (1/s)

Üs yasası, ya da Ostwald modeli olarak isimlendirilen bu model, özellikle Amerikan petrol sondaj sektöründe sıkça kullanılmakta olan bir modeldir. Tecrübeler, üs yasasının özellikle psödoplastik akışkanları çok iyi tarif ettiğini söyler, fakat çok dar bir kayma hızı aralığında doğru akış eğilimi açıklayabilir. Bu model aşağıda ki denklem ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{3.3}$$

"n" malzemenin üs yasası katsayısını ifade eder ve pozitif ise malzemenin psödoplastik, negatif ise dilatant olduğunu gösterir.

Herschel-Bulkley modelinde viskozite parametresi aynı üs yasasında olduğu gibi n ve k parametrelerine bağlı kayma hızı karakteristiği sağlarken, denklem içerisinde yer alan τ_o akma gerilimi parametresi eklenerek Bingham modeline benzerlik sağlanmıştır. Burada

hem psödoplastik hem de plastik akış davranışlarının tanımlanabileceği matematiksel olarak daha geniş bir çerçeve sağlanmıştır. Bu model Newtonyen, Bingham Plastik ve Power-law akışkanlarını tanımlayan üç parametreye dayalı bir modeldir ve aşağıdaki eşitlilk ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\tau = \tau_0 + \mathrm{K}\dot{\gamma}^n \quad \tau > \tau_0 \, için$$
$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau < \tau_0 \, için \tag{3.4}$$

τ_o : Kritik kesme gerilimi (başlangıç gerilimi)

K : Kıvamlılık parametresi (büyükse daha viskoz) (N/m^2s^n)

n : Akış davranış sabiti

γ : Kayma hızı (1/s)

Bu model, $\tau_o = 0$ iken, üs yasası modeli, n=1 iken Bingham Plastik modeli temsil eder.

Ellis modeli düşük kayma hızlarında Üs yasasına uyum sağlamayan akışkanlar için bir alternatif olarak geliştirilmiştir. Yüksek kayma hızlarında Üs yasası modeline, düşük kayma hızlarında ise Newtonyen davranış modeline uyum sağlayabilir. Ellis modeli ağırlıklı olarak üs yasası modeli ile açıklanamayan polimerik sistemlerin açıklanmasında kullanılır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + k\left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}} \tag{3.5}$$

α : Kayma incelmesinin ölçüsü (büyükse, yüksek kesme incelmesi)

$\tau_{½}$: Kayma hızının sıfır olduğu, viskozite değerinin yarısındaki ($\eta 0 / 2$) kesme değeri

Moore modeli geniş bir kayma hızı aralığına açıklama getirebilmek için tasarlanmış bir modeldir. Hem düşük hem de yüksek kayma oranlarını temsil eden terimlere sahiptir ve aşağıdaki eşitlil ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + k(\dot{\gamma})} \tag{3.6}$$

η_0 : Kayma hızının sıfır olduğu yerde limit viskozite

η_∞ : Kayma hızının sonsuza gittiği yerde limit viskozite

Cross Modeli Newtonyen akışkanların k => 0 temsil ederken, yüksek kayma hızlarında ise üs yasası modeli ile yaklaşmaktadır. Moore modelinin 4 değişkenli geliştirilmiş halidir. Genellikle dispersiyonların psödoplastik davranışını açıklamada faydalı olur ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + k(\dot{\gamma})^2} \tag{3.7}$$

η_0 : Kayma hızının sıfır olduğu yerde limit viskozite

η_∞ : Kayma hızının sonsuza gittiği yerde limit viskozite

Carreau modeli, üs yasası modeline göre daha geniş bir kayma hızı aralığında polimer akış davranışlarını temsil eden bir modeldir. Genellikle düşük kesme hızlarında polimer eriyik viskozitelerini ifade etmekte kullanılır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Chhabra ve Richardson, 2008).

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)\left(1 + (\lambda\dot{\gamma})^2\right)^{\frac{n-1}{2}} \tag{3.8}$$

η_0 : Kayma hızının sıfır olduğu yerde limit viskozite

η_∞ : Kayma hızının sonsuza gittiği yerde limit viskozite

λ : Doğal zaman, viskozitenin azalmaya başladığı kayma hızının (-1). kuvveti yani tersidir.

Yapılan araştırmalar, su bazlı kil süspansiyonlarının genelde Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniyen) akış özelliği gösterdiğini yani, viskozite değerlerinin kayma gerilimi ve kayma hızına bağlı olduğu ve dış etkenlerle de değişebildiğini göstermiştir.

Yüksek konsantrasyonlu bentonit süspansiyonlarının Bingham plastik akış davranışına uyduğu, düşük katı konsantrasyonlu bentonit süspansiyonlarının ise üs yasası eşitliği ile ifade edilen psödoplastik davranış gösterdiği belirtilmiştir (Luckham ve Rossi, 1999).

Bentonit süspansiyonlarının 30 g katı/L gibi nispeten düşük bir konsantrasyonda hazırlanmasına rağmen, sepiyolit süspansiyonlarının, sayısız lif taneciklerinin su içinde dağılması sonucu yüksek katı konsantrasyonlu sistemler gibi davrandığı ve dolayısıyla Newton yasasına uymayan bir akış davranışı gösterdiğini tespit etmiştir. Bu araştırıcıya göre, sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan akış modelleri (Bingham, Casson, Herschel Bulkley) içerisinde, genelleştirilmiş Bingham plastik akış modeli olarak ta bilinen Herschel Bulkley modeline benzediği belirtilmiştir (Çınar, 2005).

Plastik akış özelliğine sahip akışkanlar, kayma geriliminin belli bir değere ulaşmasından sonra akmaya başlarlar. Buna akma gerilim değeri adı verilir. Kayma gerilimi - kayma hızı reogramında, eğrinin y-eksenini kestiği nokta akma gerilimini işaret eder.

Genel olarak kil süspansiyonlarında, süspansiyonun karıştırılmasıyla akma gerilimi ve viskozite düşmekte, fakat bir süre bekletildiğinde eski haline dönmektedir. Kil süspansiyonlarında bu etkinin görülmesinin sebebi, taneciklerin oluşturduğu ağ yapının uygulanan kuvvet altında bozulmasıdır. Taneciklerin yeniden birleşerek üç boyutlu ağ yapı oluşturması için belirli bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır (Luckham ve Rossi, 1999).

3.2. Süspansiyonların Reolojik Özellikleri

Süspansiyonların reolojik özelliklerinin bilinmesi endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Süspansiyonlar genellikle düşük kayma hızlarında Newtoniyen davranış gösterirken, kayma hızı arttıkça, psödoplastik ve kayma hızı daha da arttırıldığında tekrar bir Newtoniyen akış rejimine girer. Bazı durumlarda süspansiyonlarda ilk Newtoniyen bölgede, düşük kayma hızlarındaki viskozite çok yüksek olmakta neticede bu bölgede de bir akma gerilimi oluşabilmektedir.

Süspansiyonların askıda tutulan madde miktarının ölçüsü olan “faz açısı (Φ)”, tanecik yüzeyi ve agregatlar üzerine etkiyen hidrodinamik kuvvetlerin reolojiye etkilerinden dolayı önemli bir kavramdır. Faz açısı, süspansiyonların derişimini belirlemede sıkça kullanılan hacim/hacim fraksiyonu olarak ifade edilir (Yavuz, 1996).

Katı taneciklerin süspansiyonun viskozitesine etkisi ilk olarak Einstein tarafından formüle edilmiştir;

$$\eta = \eta_s (1 + k\Phi) \tag{3.9}$$

Burada; η, süspansiyonun viskozitesi; η_s, askıda tutulan ortamın viskozitesidir ve k bir sabit olmak üzere, süspansiyonun yoğunluğuna göre değerler almaktadır; seyreltik süspansiyonlar için bu değer 2,5'tir. k katsayısı, gerçek viskozite olarak tanımlanır ve katı taneciklerin spesifik katkısını gösterir (Güven, 1992).

Gerçek süspansiyonlar, genellikle konsantre olup süspansiyonu oluşturan küresel olmayan tanecikler birbirleriyle ve su molekülleriyle etkileşim içindedirler. Buna rağmen, Einstein'ın viskozite eşitliği, etkileşmeyen ve çözünmeyen sert kürelerden oluşan çok özel şartlar için türetilmiştir. Böylece, gerçek süspansiyonların viskozitesinin tanımlanabilmesi için eşitlik polinomsal bir halde yeniden düzenlenmiştir (Alemdar, 2001).

%10 ve daha düşük faz hacimli süspansiyonlar seyreltik süspansiyonlar olarak tanımlanır ve viskozite eşitliğinde k=2,5'tir. Buna göre, diğer taneciklerin etkileri ihmal edilmektedir. Tanecikler arası etkileşimin dahil edilmesi durumunda daha karmaşık bir hal almaktadır.

Derişik süspansiyonların teorik bakımdan incelenmesi daha zordur. Bu nedenle, diğer taneciklerin etkisini hesaba katan bir teknik uygulanmakta veya bilgisayarda modellemeler yapılarak sistem simule edilmektedir. Derişik süspansiyonlar için süspansiyondaki bütün taneciklerin etkisini, ilave edilen taneciklerin etkilerinin toplamı olarak hesaba dahil eden bir yaklaşım olarak Einstein denklemi yeniden düzenlenmiştir.

$$D\eta = (5 \cdot \eta / 2) \cdot D\varphi \tag{3.10}$$

Burada; Dη, süspansiyonun viskozitesinde (η) faz hacmindeki küçük bir artışın (Dφ) etkisi sonucu oluşan artıştır.

Agregat oluşturmayan katı taneciklerden oluşan derişik süspansiyonlar, genel olarak dilatant davranışı göstermektedir (Barnes ve diğ., 1989).

Dilatant davranışın özel durumları ve şiddeti faz açısına, tanecik boyut dağılımına ve sürekli fazın viskozitesine bağlıdır. Dilatant davranışın şiddeti, tanecik boyut dağılımının genişletilmesi ile azaltılabilir (Barnes vd., 1989).

Süspansiyondaki konsantrasyon artışı, viskozite artışı ile birlikte süspansiyonun plastik özellik kazanmasına da sebep olur. Bu durum faz derişiminin artması nedeni ile bir akma geriliminin ortaya çıkmasına yol açar (Çınar, 2005).

3.2.1. Süspansiyon reolojisini etkileyen faktörler

Tanecik boyutu, şekli, morfolojisi, yüzey alanı, taneciğin yüzey özellikleri ve enerjisi, sıvı fazın yapısı ve tanecik dinamiği, süspansiyon reolojisini etkileyen başlıca faktörlerdir.

Konsantrasyonun artması, süspansiyonun viskozitesinin artmasını sağlar ve akışı zorlaştırır. Bu olay maksimum dolgu fraksiyonu adı verilen (Φ m) ve tanelerin yerleşme durumuna göre değerlik kazanan bir olay ve ifadedir. Geniş boyut dağılımında taneciklerle hazırlanan süspansiyonlar yüksek, dar tane boyut dağılımına sahip tanecikler ile hazırlanan süspansiyonlar düşük, maksimum dolgu fraksiyonu değerine sahiptir (Barnes vd., 1989).

Tane boyutundaki değişim, konsantrasyon ve şekil parametreleri ile bileşik etkiye yol açtığı için, viskozite üzerind tam olarak nasıl bir etkiye yol açacağı öngörülememektedir. Yapılan çalışmlar viskozite ile tane boyutu arasında ters bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda viskozite artışı ile birlikte akış özelliklerini de azalttığı tepit edilmiştir (Alemdar, 2001).

Katı bir tanenin yüzeyi, süspansiyonun akmaya karşı direnç gösterdiği bölgedir. Tabakalı killer gibi ince ve rijit parçalardan oluşan taneler, akış yönünde kesme kuvvetleri boyunca yönlendikleri zaman süspansiyon viskozitesi azalır (Alemdar, 2001).

Sepiyolit tipi killerde ise, sepiyolitin yapısını teşkil eden iğne şeklindeki lif kümelerinin dağılması ile süspansiyonun viskozitesini artırmakta ve yine aynı şekilde bunların kesme kuvvetleri yönüne paralel dizilmeleri ile viskozite azalabilmektedir.

3.2.2. Kolloidal süspansiyonlar ve reolojik özellikleri

Kolloidal sistem bir maddenin küçük parçacıklarının başka bir madde içerisinde dağılmasını ifade etmekte olup birbiri içerisinde çözünmeyen farklı iki faz söz konusudur. Ana faz ve disperse faz olarak adlandırılan iki fazdan oluşur. Çözücü içerisinde dağılmış parçacıkların boyutları çözücü moleküllerinden çok daha büyüktür.

Kolloidal süspansiyonların tane boyutu 1 nm ile 1000 nm arasında değişmektedir. Su içerisinde dağıtılmış kolloidal süspansiyonlar "hidrofobik" ve "hidrofilik" olmak üzere iki grubu ayrılırlar. Dispersiyon ortamındaki kolloidal taneciklerin dispersiyon ortamı tarafından çekilmesi durumunda kolloidler "hidrofilik", itilmesi durumunda ise "hidrofobik" olarak tanımlanır.

Taneciklerin iyon adsorpsiyonu, kimyasal reaksiyonu ya da kristal yapıdaki izomorf yer değiştirmeleri gibi sebeplerden kolloidal tanecikler elektriksel yüke sahip olabilirler. Bu elektriksel yükler, süspansiyon duraylılığını, elektriksel çift tabaka nedeni ile oluşan zeta potansiyel ise kolloid süspansiyonun reolojisini belirlemektedir.

Kolloidler genel olarak küresel şekilli taneciklerden oluşur, ancak killer küresel yapıda olmayan önemli kolloidlerdir. Kil minerali çok küçük tane boyutuna sahip olmaları nedeniyle oldukça büyük yüzey alanına sahiptir Bu yüzeylerdeki yükler, değişebilir katyonlar ve adsorblama yetenekleri nedeniyle kil süspansiyonları sulu ortamda kolloidal davranış sergilerler. Kil tanecikleri su içerisine konulduğunda; birbirleri ile, su molekülleri ile, su içerisindeki iyonlarla ve varsa suya ilave edilen elektrolit ve benzeri katkılarla sürekli bir etkileşim halindedirler.

Kil-su kolloidal sistemlerinin değerlendirilmesinde kullanılan en önemli kavram "stabilite/duraylılık" yani kolloidin bulunduğu ortamdan ayrılmaya karşı gösterdiği

dirençtir. Duraylılık, yüzey alanı ve yüzey yükü ve değişebilir katyonlar ile ilişkilidir (Geçkinli, 1992; Alemdar, 2001; Akdemir, 2006).

Dispers kil tanecikleri rastgele yaptıkları Brownian hareketlerinden dolayı sık sık çarpışırlar ve çarpışmadan sonra tekrar ayrılırlar. Ancak bu dispersiyonlara çok az miktarda tuz ilave edildiğinde tanecikler çarpışmadan sonra birbirinden ayrılmamaya başlayarak yığınlar (aglomeratlar) oluşmaya başlar. Tuz içeren süspansiyon çıplak gözle gözlendiğinde bu yığınların daha büyük kümeler (flok) oluşturarak hızla çöktüğü görülür. Bu olay "koagülasyon" ya da "flokülasyon" olarak adlandırılır. Bu koşullardaki kolloidal dispersiyon; "floküle" ya da "koagüle" olmuş diğer bir ifadeyle "kolloidal olarak duraylı olmayan" şeklinde adlandırılır. Ortamdaki tuzun kaldırılması ile sistem eski haline dönüyorsa, dispersiyonun bu kendini yenilemesi olayına deflokülasyon, repeptizasyon ya da duraylı hale gelme denir. Böylece eski haline dönmüş olan kolloidal dispersiyonlara defloküle olmuş, ya da kısaca kolloidal olarak duraylı denir. Kolloidal durumu duraylı hale getirmek için genel olarak iki mekanizma bilinir: Elektrostatik stabilizasyon ve sterik stabilizasyon (Alemdar, 2001).

3.3. Tanecikler Arası Kuvvetlere İyonların Etkisi ve Dispersiyon Duraylılığı

Kil su sistemlerinin oluşturduğu süspansiyonlarda, tanecikler arası kuvvetlere iyonların etkisi ve etkileşimlerden kaynaklanan kuvvetlerin bilinmesi son derece önemlidir. Bu kuvvetleri iki gurupta toplamak mümkündür (Güven, 1992);

I. DLVO kuvvetleri

- Brownian hareketi ve difüzyon
- Elektrostatik çift tabaka itmesi
- Van der Waals çekmesi
- Born itmesi

II. DLVO harici kuvvetler

- Hidratasyon kuvvetleri
- Çekici çift tabaka kuvvetleri
- Sterik ve entropik itme kuvvetleri

Derjaguin-Verwey-Overbeek (1941,1948) (DLVO) teorisi kil süspansiyonlarında parçacıklar arası kuvvetlere iyonların etkisini açıklar. Bu kuvvetler kolloidal parçacıkların oluşturduğu elektriksel çift tabakanın, birbirilerine yaklaştıklarında ortaya çardığı kuvvetlerdir.

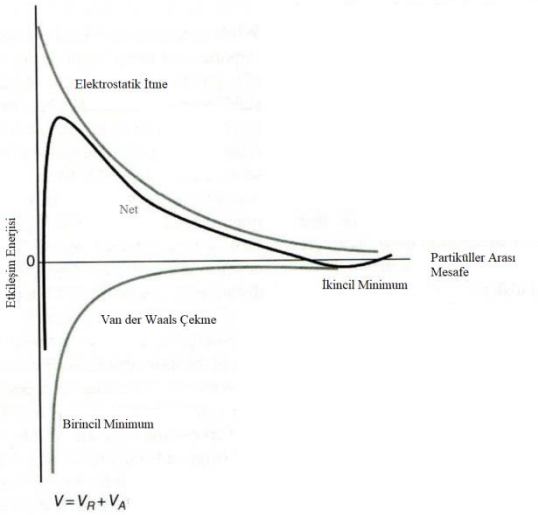
DLVO kuvvetleri Van der Waals çekmesi, elektrostatik kuvvetler, browniyen hareket, difüzyon, çift tabaka itmesi veya çekmesi olarak tanımlanırken, non-DLVO kuvvetlerine örnekler ise sterik etkiler, köprüleme etkileşimi ve hidrofobik etkiler olarak gösterilebilir. Parçacıklar arası erişim mesafelerindeki değişim neticesinde kolloidal dispersiyonlardaki kuvvetler de değişim gösterebilirler ve yapılarına göre, itici kuvvetler veya çekici kuvvetler olabilirler.

Bir kolloidal dağılımdaki tanecikler üzerindeki kuvvet, elektrostatik itme ve van der Waals çekme kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Diğer bir itme kuvveti ise Born potansiyeli olarak adlandırılır ve elektrostatik itme kuvvetlerinden daha az etkildir. Toplam etkileşim enerjisi hesaplamalarında bu kuvvet dikkate alınabilir ya da ihmal edilebilir.

Şekil 3.3'te V_A, çekme (attractive) enerji eğrisi; V_R, itme (repulsive) enerji eğrisi ve V_T, toplam enerji eğrisi görülmektedir. V_T iki tanecik arasında çekme ve itme enerjilerinin toplamıdır (Karagüzel, 2005).

$$V_T=V_A+V_R \tag{3.11}$$

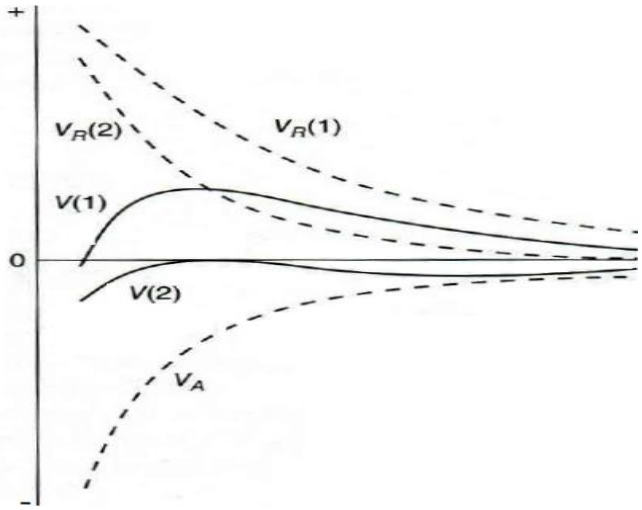
Çekme potansiyel eğrisi tanecikler arasındaki kısa mesafelerde baskındır ve bu noktada net etkileşimin potansiyel enerjisi minimumdadır (birinci minimum). Tanecikler arası mesafe arttıkça, elektrostatik itme enerjisi, van der Walls çekme enerjisinden daha hızlı bir şekilde düşer ve net etkileşim çekme enerjisi olarak görülür (ikinci minumum). Orta mesafelerde ise elektrostatik itme kuvveti baskındır ve net etkileşme maksimum itme potansiyelidir Şekil 3.3.



Şekil 3.3. Elektrostatik İtme ve Van der Waals Çekme Kuvvetleri

Tanecikler arası çekme kuvveti, taneciğin özelliğine ve büyüklüğüne bağlıdır. Bu değişkenler belirlendikten sonra enerji değişmez. Elektrostatik itme kuvveti ise, yüzey potansiyeline, yüzey yük yoğunluğuna ve çifte tabaka kalınlığına bağlıdır. Bu faktörler aynı zamanda zeta potansiyelin şiddetini de etkiler.

Şekil 3.4'te itme ve çekme kuvvetlerinin değişimine bağlı olarak dispersiyon duraylılığının şematik gösterimi yer almaktadır. V(1) ile gösterilen eğri duraylı dispersiyonları, V(2) ile gösterilen eğri ise duraylı olmayan dispersiyonu ifade etmektedir.



Şekil 3.4. V(1) Duraylı ve V(2) Duraylı Olmayan Dispersiyonlar

Bir yüzey elektriksel olarak yüklenirse yüzeye yakın bölgeler elektriksel nötraliteyi sağlamak üzere ters yüklü iyonlarla doldurulur. Yüklü yüzeyle bu yüzeyi elektriksel olarak dengeleyen zıt yüklü iyonların oluşturduğu bölgeye elektriksel çift tabaka denir. Yüzeydeki yük genellikle belirli bölgelerde lokalize olmuş olarak kabul edilmesine rağmen çözeltideki zıt yüklü iyonlar hareketlidir. Yüzeyden uzaklaştıkça elektriksel kuvvetler azaldığı için zıt yüklü iyonların konsantrasyonu giderek azalır.

Elektriksel çift tabaka iki tabakadan oluşmuştur; Yüzeye tutunmuş iyonları içeren iç tabaka (tanecik yüzeyine yakın olan kısım) ve iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz (yayılmış) kısım;

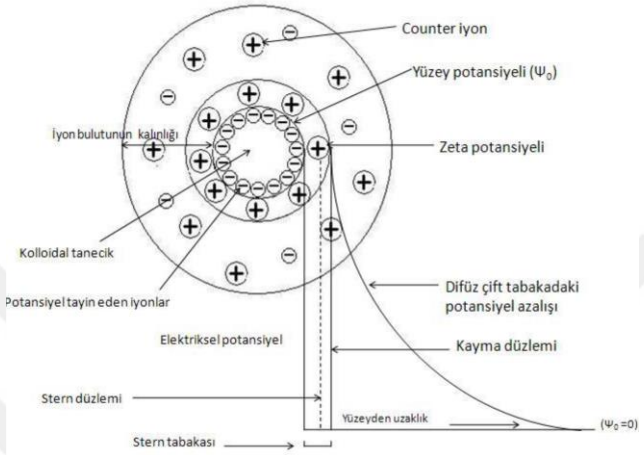
İç Kısım (Stern Modeli): İyonların belli bir boyutu vardır ve bu da yayılmış (difüz) tabakanın iç sınırını sınırlar çünkü bir iyon bir yüzeye ancak su ile karışıp bileşik meydana getirmiş (hidrate) iyon çapı kadar mesafededir. Spesifik olarak tutunmuş zıt yüklü iyonlar ise merkezi Stern düzlemi ile yüzey arasında yani Stern tabakası içindedir.

Difüz Kısım: Gouy-Chapman modeline göre, yüzey düz, sonsuz uzunlukta ve uniform olarak yüklenmiştir. Yaygın kısımdaki iyonlar nokta yük olarak kabul edilir ve Boltzman dağılımına göre dağılmışlardır. Çözücü (solvent) çift tabakayı ancak dielektrik sabiti yolu ile etkiler ve dielektrik sabiti yayılmış (difüz) kısmın her yerinde aynı değere sahiptir.

Merkezleri Stern tabakasının dışında olan iyonlar çift tabakanın yaygın kısmını oluştururlar. Çok değerlikli yüzey-aktif zıt yüklü iyonların yüzeye tutunması yüzey yükünün ters yönde değişmesine sebep olabilir. Ya da yüzey-aktif aynı yüklü iyon tutunması ters durum yaratabilir (Shaw ve Costello, 1993).

Yüzey yükü taşıyan taneciklerin birbiriyle ilişkisi tanecik yüzeyindeki potansiyelden ziyade Stern tabakası ile yaygın tabaka sınırındaki potansiyel (Stern potansiyeli) tarafından kontrol edilir. Stern potansiyelinin doğrudan deneysel ölçüm olmayıp zeta potansiyelinin bu büyüklüğü karakterize ettiğine inanılır. Stern potansiyeline yüzey potansiyeli de denmektedir (Şekil 3.5).

Yüzey yükü taşıyan taneciklerin birbiriyle ilişkisi tanecik yüzeyindeki potansiyelden ziyade Stern tabakası ile yaygın tabaka sınırındaki potansiyel (Stern potansiyeli) tarafından kontrol edilir. Stern potansiyelinin doğrudan deneysel ölçüm olmayıp zeta potansiyelinin bu büyüklüğü karakterize ettiğine inanılır. Stern potansiyeline yüzey potansiyeli de denmektedir. Çünkü iyonlar en azından yüzey tarafından dehidrolize olabilir (Reed, 1995).



Şekil 3.5. Kolloid Sistemlerde Elektriksel Çift Tabaka

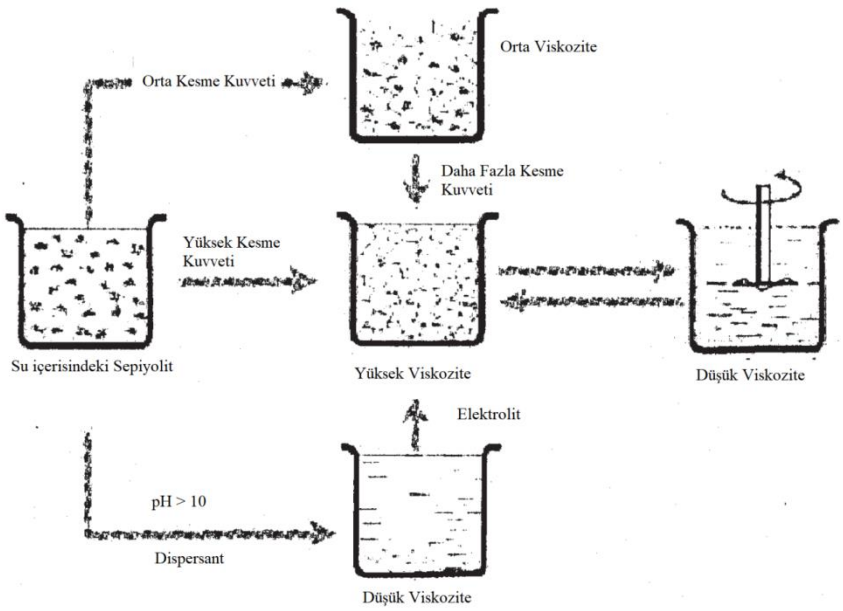
3.4. Dispersiyon Duraylılığı ve Reolojisine Ortam pH'ının Etkisi

Seyreltik bir kil süspansiyonunda, tanecikler saf suda askıda bırakıldığında yaygın çift tabaka etkileşimi nedeni ile aglomere olmazlar. Elektrolitik ortamda ise tanecikler birbirine daha fazla yaklaşarak floküle olabilirler. Kritik elektrolkit konsantrasyonunda bu durum gerçekleşir.

Kil–su süspansiyonlarında, sıfır yük noktası altındaki pH değerlerinde, kil partiküllerinin pozitif yüklü olan kenarları ile negatif yüklü olan yüzeyleri arasında çift tabaka çekme kuvvetleri neticesinde kenar – yüzey birleşimleri gerçekleşir. Sıfır yük noktası üstündeki pH değerlerinde ise kenarlardaki net yük dağılımı negatif olmakta ve itme kuvvetleri ile partiküller birbirinden uzaklaşarak ayrılmaktadır (Low, 1993; Missana ve Adell, 2000).

Bu nedenle ortam pH'ı kil süspansiyonlarının jel duraylılığı için önemli bir parametredir.

Sepiyolit süspansiyonlarında ortamın reolojik özelliklerine pH ve elektrolit konsantrasyonunun yanısıra uygulanan kesme kuvvetlerinin de büyük etkisi vardır. Şekil 3.6'da pH, elektrolit ve kesme kuvvetinin, sepiyolit süspansiyonları üzerine etkileri verilmiştir.



Şekil 3.6. pH, elektrolit ve kesme kuvvetlerinin Sepiyolit Süspansiyonlarına Etkileri (Santaren, 1993)

3.5. Reolojik Analiz ve Karakterizasyon Metotları

Reolojik ölçümler denildiğinde pek çok insan için viskometre ile tek noktalı görünür viskozite ölçümü kavramına odaklanmaktadır. Oysa bu yaklaşım, oldukça kısıtlı, pek çok durumda yetersiz sonuçlar vermektedir.

Rotasyonel reometreler kullanılarak malzemelerin tüm reolojik özellikleri karakterize edilebilmekte ve malzeme davranışına dair pek çok bilgi elde edilebilmektedir. Reometre testleri ikiye ayrılmaktadır;

Bunlar; malzemenin akış özelliklerini gösteren viskometri testleri ve malzemenin yapısal deformasyon özelliklerini gösteren osilasyon testleri olarak tanımlanmaktadır.

Viskometri testleri malzemeye uygulanan kayma hızı ve kayma gerilimi verilerini bir araya getirerek bir malzemenin ya da ürünün üretim, saklama, uygulama gibi süreçlerini temsil edecek verilerin üretilmesini sağlar. Bu sayede malzemenin hangi oranda Newtoniyen ya da Newtoniyen olmayan davranış gösterdiği, viskozitenin uygulama koşullarına bağlı olarak nasıl değiştiği tespit edilebilir. Durağan halde akmayan bir malzemenin akmak için hangi gerilime ihtiyaç duyduğunu gösteren akma gerilimi testleri ve malzeme üzerindeki gerilim kaldırıldığında ne sürede ne kadar toparlandığını gösteren tiksotropi testleri yapılabilmektedir.

Osilasyon testlerinde ise malzemeyi tek bir yönde sürekli kaydırmak yerine istenen frekans ve genlik (gerinim veya gerilim) değerlerinde ileri geri kaydırarak salınması sağlanır. Bu sayede malzemenin hangi oranda katı ve sıvı olduğunu gösteren viskoelastisite özellikleri incelenebilir. Malzemenin ne kadar sürede veya sıcaklıkla hangi oranda sertleştiğini veya eridiğini gösteren kürlenme ve erime testleri, mikroyapının hangi gerilim ve gerinim altında kırılacağını gösteren duraylılık durumu tespit edilebilir. Bir süspansiyonun akış ve deformasyon davranışları incelenerek duraylılığı hakkında detaylı yorum yapılabilir.

Sabit bir hacim fraksiyonunda parçacık boyutu düşürüldüğü zaman, parçacıkların sayısı ile birlikte parçacık parçacık etkileşimleri de önemli ölçüde arttırır. Her bir çekirdek parçacığı çevreleyen yüzey yükü, hidrasyon veya absorbsiyon tabakaları tarafından oluşan hidrodinamik katman bu parçacıkların sayısının da artmasına paralel olarak etkisini büyütür. Belirli bir parçacık yüklemesi için daha yüksek bir etkin hacim fraksiyonu (parçacık paketlenmesi) elde edilir ve süspansiyonun viskozitesi artmış olur. Parçacıklar arası (kolloidal) etkileşimler düşük kayma hızlarında baskın olduğundan, viskozite artışı bu aralıkta daha belirgindir (Malvern Instruments Ltd., 2014a).

3.5.1. Akış eğrisi (viskometri) testleri

Birçok malzeme Newtonyen olmayan davranış gösterir ve bu nedenle kayma hızına bağlı olarak değişen bir viskoziteye sahiptir. Belirli koşullar altında malzeme davranışını anlamak için ilgi konusu kayma hızlarında viskoziteyi bilmek önemlidir. Örneğin; düşük kayma hızı depolama ve taşıma kararlılığı ile ilgiliyken, orta kayma hızı genel olarak

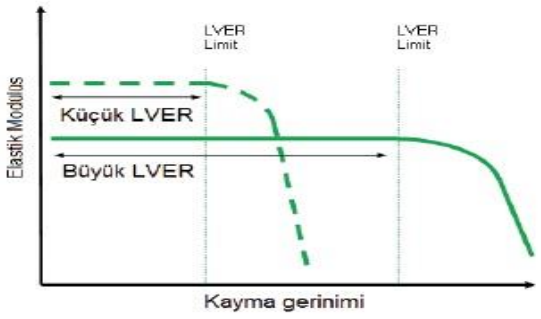
yayılma, dökme, pompalama ve yüksek kayma hızı da sürtünme ve püskürtme gibi süreçleri temsil eder.

Akış eğrisi testi, her bir örnekleme süresi için belirlenen azami kayma hızını uygularken yeniden dengelenen viskoziteyi ölçmek üzere tasarlanmıştır. Akış eğrisinin şekline bağlı olarak malzemenin saklama koşulunda katı (yield gerilim tipi) ya da sıvı (sıfır kayma viskozitesi) davranışı belirlenebilir (Malvern Instruments Ltd., 2014b).

3.5.2. Genlik taraması testi (osilasyon)

Genlik tarama testi genellikle gerilim/gerinim oranının yani modülüsün sabit kaldığı doğrusal viskoelastik bölgeyi (LVER) belirlemede kullanılır. G' (elastik modülüs) yapısal bütünlüğün bir ölçütü olduğundan, bu değerdeki düşüş yapısal bozulmayı ve doğrusal olmayan başlangıcı gösterir. Dolayısıyla bu test diğer dinamik testler (frekans taraması, sıcaklık taraması) için droğrusal bölge içinde kalan uygun gerinim değerini saptamak üzere kullanılır.

Genlik taraması bir malzemenin duraylılığına bağlı olarak ne kadar sağlam olduğunun bir ölçümüdür. Malzemenin elastik modülüs değeri ne kadar yüksekse o kadar serttir ve doğrusal elastik bölgesi ne kadar genişse artan kayma gerilimine karşı (yapısal bütünlüğünü kaybetmeden) o kadar dayanıklıdır. Malzemenin sağlamlığını, yapısal bozulmaya karşı direncini yani duraylılığını gösteren kohezif enerjisini bu test sonucunda elde edilen LVER limitindeki gerinim ve elastik modülüs değerlerini kullanılarak ortaya çıkarmak mümkündür (Şekil 3.7) (Malvern Instruments Ltd., 2014b).



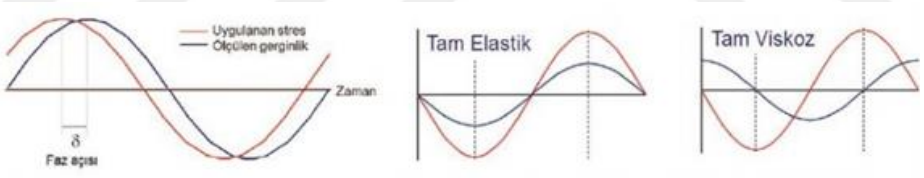
Şekil 3.7. Kayma Gerinimine Karşı Elastik Modülü ve Doğrusal Viskoelastik Bölge (LVER) (Malvern Instruments Ltd., 2014a)

3.5.3. Frekans tarama testi (osilasyon)

Frekans tarama testi, örnek malzemenin sabit gerinim altında farklı frekanslarla salınmasını içerir. Frekans olarak zamanın tersi esas olduğundan, salınım frekansı değiştirilerek bir malzemenin zamana bağlı viskoelastik karakterini değerlendirmek mümkündür. Yüksek frekanslar kısa zaman ölçeğini, düşük frekanslar uzun zaman ölçeğini temsil etmektedir (Malvern Instruments Ltd., 2014b).

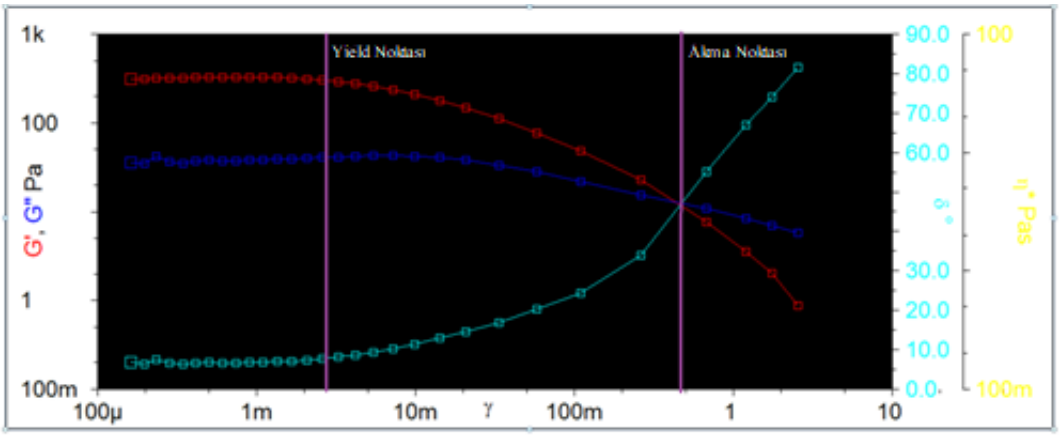
Örneğin sedimantasyon ve kremalaşma süreci uzun zaman ölçeğinde gerçekleşmekte olduğundan frekans azaldıkça malzemenin verdiği viskoelastik tepki, duraylılığı hakkında bilgi vermektedir. Farklı frekans eğrileri ve malzemelerin viskozelastik davranışları Şelkil 3.8'de şematik olarak gösterilmektedir.

Osilasyon testlerinde G' numunenin elastik özelliklerini, G'' ise viskoz özelliklerini gösterir. Yapının tekrar oluşması sürecinin başlangıcında viskoz özellikler (G'') daha baskın iken, kesişme noktasından itibaren elastik özellikler (G') daha etkin hale gelir.



Şekil 3.8. Osilasyon Testlerinde Malzemenin Viskoelastik Tepki Örnekleri (Malvern Instruments Ltd., 2014b)

Faz açısı malzemenin viskoz faz ile elastik faz arasında geçişini tarifleyen bir ifadedir ve "φ" simgesi ile gösterilir. Faz açısı 0^o olduğunda malzemenin tamamen katı gibi, 90^o olduğunda tamamen sıvı gibi davrandığını gösterir (Şekil 3.9).



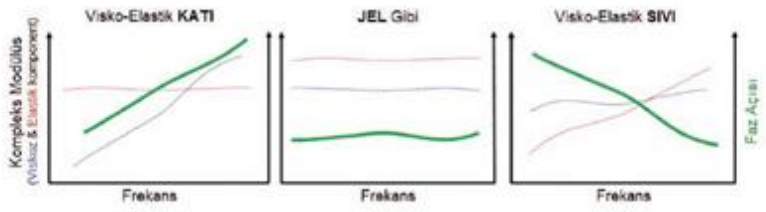
Şekil 3.9. Elastik ve Viskoz Davranış Profilleri

Şekil 3.9 üzerinden değerlendirildiğinde;

- G' (G Prime) = Elastik Modül
- G'' (G Double Prime) = Viscoz Modül'ü ifade etmektedir ve;
  - Eğer G' > G'' ➔ Malzeme katı gibi davranıyor
  - Eğer G' = G'' ➔ Malzeme akma noktasına ulaşmış
- φ = Faz açısı'nı ifade etmektedir ve;
  - Eğer φ > 45 = Malzeme sıvı gibi davranıyor
  - Eğer φ < 45 = Malzeme katı gibi davranıyor

şeklinde yorumlanabilir.

Osilasyon ölçümlerinin yapılması ve yorumlanması ardından malzemenin yapısal bütünlüğü etkilenmeden mikroyapısal parmak izi belirlenmiş olur. Test edilen malzemenin cinsine bağlı olarak birtakım farklı tepkiler gözlenebilir. Tipik olarak gözlenen üç farklı tepki türü Şekil 3.10'da gösterilmiştir (Malvern Instruments Ltd., 2014b).

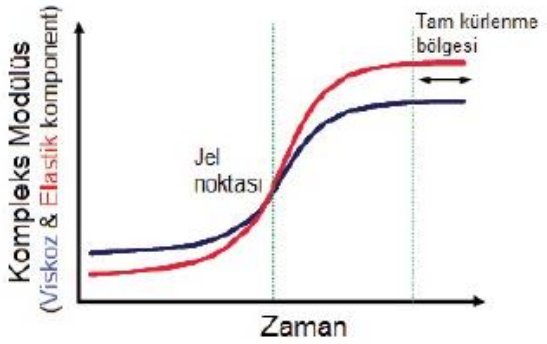


Şekil 3.10. Frekans Taraması ve Malzeme Parmak İzi Spektrumu Örnekleri (Malvern Instruments Ltd., 2014b)

3.5.4. Sabit frekans testi

Sabit frekans testi zamanla değişen viskoelastik özellikleri karakterize etmekte kullanılır. Test boyunca frekans ve doğrusal viskoelastik bölge içinde kalan gerinim değeri sabit tutulur.

Test edilen malzemenin modülüsü artıyor faz açısı düşüyorsa genellikle kuruma, reaksiyon ya da katı faza geçiş söz konusudur. Eğer modülüs düşüyor ve faz açısı artıyor ise bu durumda malzemenin ayrışması veya dengeye gelme süreci söz konusu olabilir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Sabit Frekans Testi ile Malzemenin Reaksiyon, Kuruma, Faz Değişim Özellikleri (Malvern Instruments Ltd., 2014b)

Sabit frekans testine değişen sıcaklık koşullarını eklemek mümkündür. Buna bağlı olarak katı yağın sıcaklık artışına bağlı viskoelastik özellikleri incelenebilir (Malvern Instruments Ltd., 2014b).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılmak üzere, SP-01 AKM kodlu, ticari olarak kahverengi sepiyolit olarak tanımlı örnek, Sivirhisar'ın Türtaciri bölgesinde ocak işletmekte olan Akmin Madencilik San. Tic. A.Ş. tarafından sağlanmıştır.

Alınan tüvenan SP-01 AKM hammaddesi aşağıda belirtilen aşamalardan sonra testlerde kullanıma hazır hale getirilmiştir.

- Etüvde, 70 °C' da 24 saat kurutma
- Laboratuvar tipi çeneli kırıcıda 5 mm altı boyuta indirme
- Laboratuvar tipi çekiçli kırıcıda 2 mm altı boyuta indirme
- Numune bölme ve azaltma (konileme dörtleme ve riffle)
- Numunelerin paketlenmesi ve kodlanması

4.1. Materyal

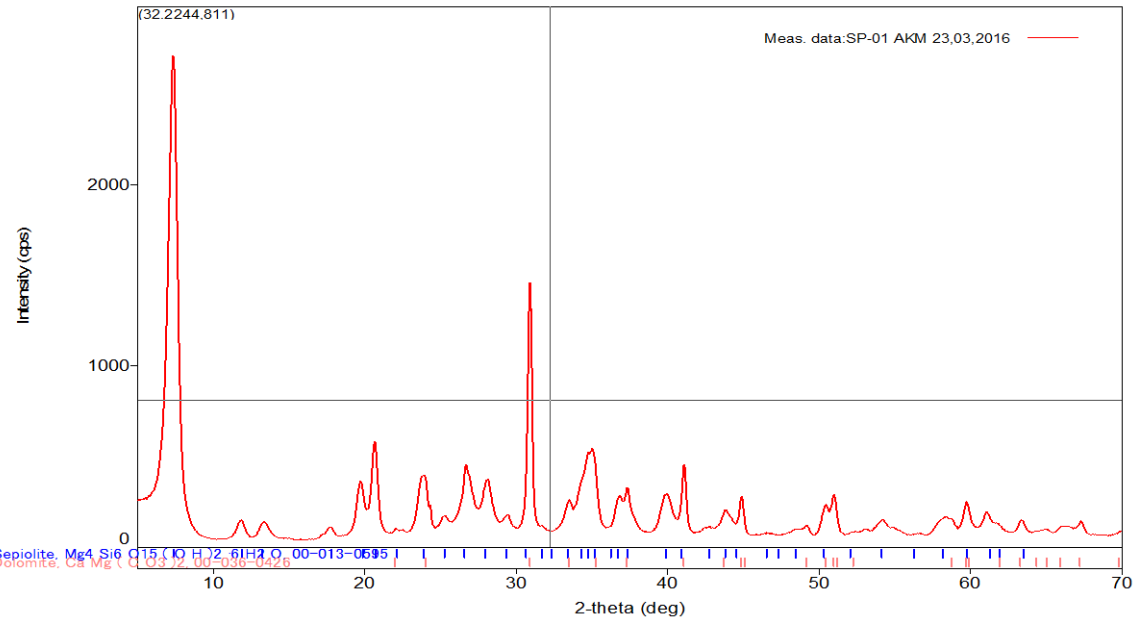
Alınan tüvenan örneğin hazırlama işlemleri sonrası, Eskişehir Seramik Araştırma Enstitüsü laboratuvarlarında XRF kimyasal analizleri ve Rietveld metodu ile kantitatif XRD analizi yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kimyasal Analizi

Kimyasal Bileşim	**İçerik (%)**
MgO	23,75
Al_2O_3	0,91
SiO_2	52,78
K_2O	0,20
CaO	4,57
Fe_2O_3	0,49
A.Z.	17,30
TOTAL	**100,0**

Çizelge 4.2. SP-01 AKM Mineralojik İçeriği (Tüvenan)

Mineral Adı	**Formülü**	**İçerik (%)**
Sepiyolit	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2{+}_6H_2O$	84,00
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	13,50
Diğer	-	2,50



Şekil 4.1. XRD Analizi

Yapılan analiz sonuçlarına göre, çalışmada kullanılacak örneğin, %84 sepiyolitten, %13,5 civarında dolomit ile birlikte %2,5 diğer safsızlıklardan oluştuğu tespit edilmiştir. Benzer safsızlık tespiti XRF kimyasal analiz sonuçlarında CaO varlığı üzerinden de teyitlenmektedir.

Örneklerin boyuta bağlı sınıflandırma metotları ile zenginleştirilebilirliğinin belirlenmesi amacı ile , 20µm yaş eleme, 63-100-600µm kuru eleme yöntemi ile boyutlandırılmış, sonrasında XRF kimyasal analiz ve kantitatif XRD mineralojik analiz çalışmaları yapılmıştır.

Kuru eleme yöntemi ile yapılan boyut analizi çalışmaları Çizelge 4.3'te yer almaktadır.

Çizelge 4.3. SP-01 AKM Elek Analizi (Kuru)

Elek Açıklığı (µm)	Birikimli Elek Altı (%)
-2000 + 1600	100,00
-1600 + 1000	88,43
-1000 + 600	65,03
-600 + 300	45,44
-300 + 100	27,22
-100 + 63	16,33
- 63	11,60

Örneklerin 20 µm altında ki kimyasal ve mineralojik içeriği hakkında bilgi edinmek için, örnekler yaş olarak 20 µm altına elenmiş, 70 ºC'de 24 saat boyunca kurutulmuş, sabit tartıma getirilmiş ve analiz edilmiştir.

Yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.4'te, mineralojik analiz sonuçları ise Çizelge 4.5'te yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Tane Boyutuna Göre Elenerek Sınıflandırılmış Örneklerin Kimyasal Analizleri

Kimyasal İçerik	-20 µm (%)	-63 µm (%)	-100 µm (%)	-600 µm (%)	-2000 µm (%)
MgO	24,52	23,74	23,93	23,89	23,75
Al_2O_3	0,68	0,89	0,93	0,96	0,91
SiO_2	47,71	50,28	52,69	53,08	52,80
K_2O	0,19	0,18	0,18	0,18	0,20
CaO	8,19	6,56	3,84	3,54	4,57
Fe_2O_3	0,71	0,47	0,47	0,48	0,49
A.Z.	18,00	17,88	17,96	17,87	17,30
TOPLAM	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Çizelge 4.5. Tane Boyutuna Göre Sınıflandırılmış Örneklerin Mineralojik Analizleri

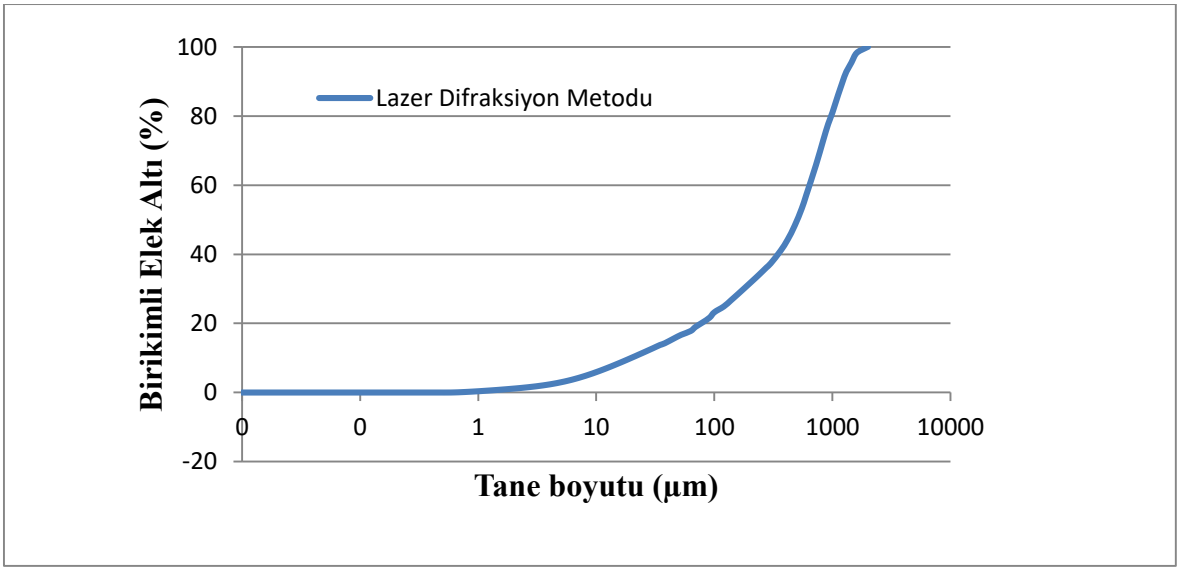
Mineralojik İçerik	-20 µm (%)	-63 µm (%)	-100 µm (%)	-600 µm (%)	-2000 µm (%)
Sepiyolit	76,00	78,00	82,50	88,00	84,00
Dolomit	19,50	17,00	14,00	9,50	13,50
Diğer	4,50	5,00	3,50	2,50	2,50
Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tane boyutuna göre sınıflandırma ardından yapılan kimyasal ve mineralojik analiz sonuçlarına göre, boyut aralığı değişiminin malzemenin kimyasal içeriği üzerine kısmen etkisi olduğu tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarında da görülebileceği gibi boyut küçüldükçe CaO oranı ile birlikte dolomitik safsızlıklarda bir artış olduğu tespit edilmiştir.

Boyuta göre sınıflandırmanın örnek üzerinde zenginleştirme anlamında kısmi fayda sağlayacağı, ince boyutu uzaklaştırmanın, ilgili boyut altı oranına endeksli etkisi olacağı düşünüldüğünde bu faydanın son derece sınırlı kalacağı tespit edilmiştir. Zenginleştirme çalışmalarının tane boyutuna bağlı olmayan bir yöntemle yapılmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür.

Kuru ve yaş elek analiz metotlarına ek olarak, daha detaylı bir boyut dağılım değerlendirmesi yapabilmek adına Malvern marka, Mastersizer 2000 modeli bir lazer difraksiyon cihazı ile hazırlanan numuneler yaş yöntemle analiz edilmiş ve elde edilen boyut dağılımı Şekil 4.2'de verilmiştir.

Yapılan ölçümlerde; D_{90}: 1211 µm, d_{50} (ortalama tanecik boyutu) : 503 µm, d_{10}: 19.74 µm, VWM (hacimce ağırlıklı ortalama): 556 µm, SSA (özgül yüzey alanı) 0.165 m^2/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Örneğin Tane Boyut Dağılımı

Elek analizi ile lazer difraksiyon ölçümleri arasındaki temel fark, balık oltası etkisi ile çok küçük partiküllerin büyük partiküllerin bir parçası gibi hareket ederek elek analiz sonuçlarında hatalara yol açtığı, lazer difraksiyon cihazı ile yaş analiz metodu ile yapılan çalışmalarda ise, ultrason ve dispersiyon etkileri ile balık oltası etkisinin azalarak çok küçük tanelerin dağıldığı ve sonuçları dolaylı olarak farklılaştığı düşünülmektedir.

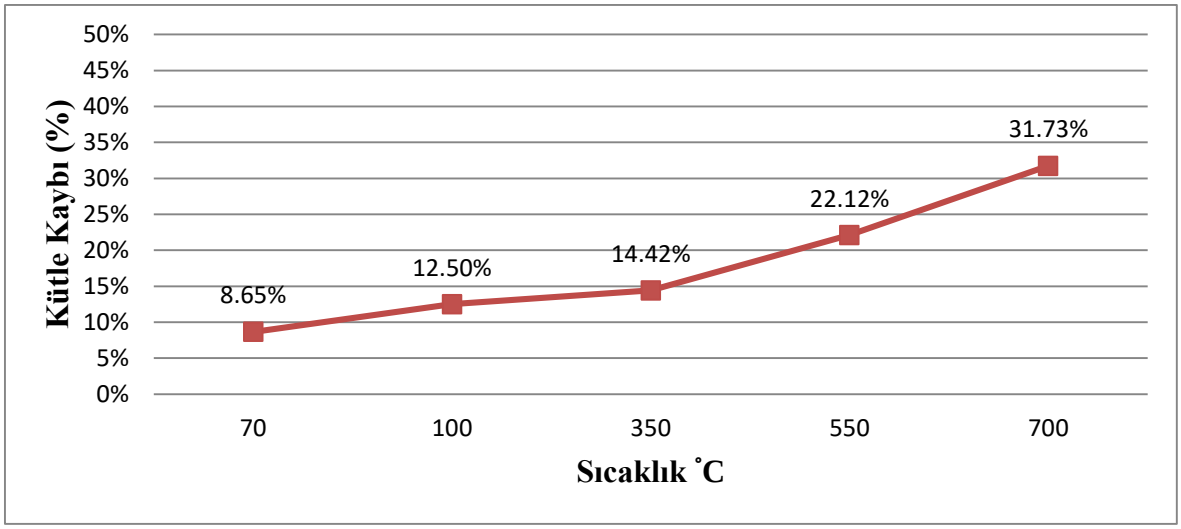
Bununla birlikte literatürde her ne kadar lazer difraksiyon lifsi ve plakalı tanelerin boyut ölçümünde kullanılsa da, metodun ölçüm ve hesaplamaları tanecikleri küresel ya da küresele yakın kabul ederek yapıyor olması neticesinde gerçek tane boyut dağılımını doğru tespit etmeyeceği bilinmektedir.

Bu nedenle tez çalışmasında yapılacak kimyasal ya da mekanik aktivasyon ve boyut küçültme çalışmaları sonucunda oluşacak tane boyut dağılımının eğilim değişimleri hakkında fikir vereceği düşünülerek yorumlar bu kapsamda yapılacaktır.

Çalışmada kullanılacak olan sepiyolitim farklı işlem sıcaklıklarında muamele edilmesi durumunda yapısal özelliklerin de ki değişimi incelemek adına sıcaklığa bağlı kütle kaybı ölçüm ve analizleri yapılmıştır.

Sıcaklığa bağlı kütle değişimi çalışmalarında 70 $^{\circ}$C ile 700 $^{\circ}$C arasında yapılan çalışmalarda, yüksek yüzey alanı ve morfolojisi nedeni ile normal ortam koşullarında dahi havadaki nemi çok yüksek oranlarda absorplayabildiği tespit edilmiştir. Absorpladığı bu su higroskopik su olarak tanımlanmaktadır.

Sepiyolit minerali, 100 $^{\circ}$C sıcaklığın üzerine çıkıldığında kademeli olarak sırası ile zeolitik su (350 $^{\circ}$C), ardından kristal suyu ve son olarak bünye suyu (700 $^{\circ}$C) yapıdan uzaklaşmaktadır. (Şekil 4.3). Fakat aynı zamanda sepiyolitin morfolojik özellikleri bozulur, kanallar çöker ve lifsi/tüpsü yapı ortadan kalkar (Murray, 2007).



Şekil 4.3. SP-01 AKM, Sıcaklığa Bağlı Kütle Kaybı

Bununla birlikte yapılan analizlerde, 70 ˚C'de yapılan kurutma (ısıl işlem) sonrası hesaplanan %8,65'lik kütle kaybının, sepiyolit dış ortamda 10 dakika kadar bekletilmesi ile havadaki nemin hızlı bir şekilde sepiyolit tanelerinin yüzeyine absorpsiyonu sonucu geri kazanıldığı yani kütlenin tekrar ilk seviyeye yükseldiği tespit edilmiştir.

Bu nedenle yapılacak çalışmalarda doğru ağırlık ölçümleri yapılabilmesi ve doğru katı madde miktarları ile çalışılabilmesi için numuneler 70 ˚C kurutulması ardından etüvden çıkartılır çıkartılmaz tartılmış ve ilgili çalışmada kullanılmıştır. Aksi durumda malzeme dış ortamda şartlanırken hızla havadaki nemi adsorplayarak hatalı tartıma dolaylı olarak hatalı katı madde miktarları ile çalışılmasına neden olacaktır.

4.2. Yöntem

Örnekler üzerinde yapılan analizler neticesinde, boyuta bağlı sınıflandırma teknikleri ile yapılacak olan çalışmaların sonuç vermeyeceği, yoğunluğa bağlı zenginleştirme çalışmalarının ise safsızlıklar ile sepiyolit mineralinin yoğunluklarının birbirine yakın olması nedeni ile (Dolomit 2,71 g/cm^3, Kuvars 2,65 g/cm^3, Kalsit 2,71 g/cm^3, Sepiyolit 2,55 g/cm^3) düşük verimde kalacağı düşünülerek alternatif zenginleştirme metotları üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Laboratuvar analizleri, sepiyolit'in lif demetleri halinde yapılanması ve safsızlıkların bu demet sarmallarının arasında hapsolmuş şekilde konumlanmış olması nedeni ile öncelikli

olarak bu demetlerin dağıtılarak liflerin ve safsızlıkların serbestleştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Geçmişten günümüze araştırmacılar çalışmalarında sepiyolitin mekanik olarak aktive edilmesi amacı ile çeşitli ekipman ve yöntemler ile denemeler gerçekleştirmiştir. Bu yöntemler, öğütme, dispersiyon ve karıştırma gibi temel mekanik yöntemlerdir. Bu yöntemlerin tümü, özgül yüzey alanında artış, lif boyutunun küçülmesi, yüzey erozyonu sonucu liflerin incelmesi, serbestleşme, ayrışma, tüpsü yapıda bozulma gibi çeşitli sonuçlara yol açmıştır. (Myers vd., 1999).

Bu sebeple, darbe, sıkıştırma ve aşındırma etkileri yaratan yüksek enerji aktarımlı boyut küçültme teknikleri yerine daha çok kesme kuvveti etkisi yaratan düşük enerji aktarımlı bir aktivasyon yönteminin kullanılmasının daha etkili sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Bu noktada yüksek kesme kuvvetli rotor-stator homojenleştiriciler katı ve sıvı fazları dağıtarak yüksek viskoziteli ve kararlı emülsiyonlar elde edilmesini sağlamaktadır (Myers vd., 1999).

Fakat sepiyolitin düşük konsantrasyonlarda yüksek viskozite vermesi mekanik yöntemler ile yüksek kapasite ve yüksek verimde bir mekanik zenginleştirme işleminin gerçekleştirilmesini son derece zorlaştırmaktadır.

Analizlerde tespit edilen yüksek dolomitik safsızlıkları uzaklaştırmanın mekanik yöntemlerin zorluk ve olumsuzlukları göz önünde bulundurulduğunda ve zenginleştirme verimi, kapasite açısından da değerlendirildiğinde kimyasal zenginleştirme yöntemlerinden biri olan asit liçi yönteminin iyi bir alternatif olabileceği düşünülmüştür.

Sepiyolitin asit ile muamelesi, zenginleştirme hedefi ile değil ağırlıklı olarak yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki değişimleri incelemek ve bu özelliklerini geliştirmek amacı ile yapılmıştır. Kimyasal aktifleştirme çalışmaları, hümik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve sitrik asit ile yapılmış, kısmen ya da tamamen sepiyolit morfolojisinde değişimlere sebep olmuştur.

Jiménez-López vd. (1978) çalışmalarında 1 M'den küçük derişimlerde nitrik asit (HNO_3) ile aktive edilen sepiyolitlerde, yüzey alanında artış tespit etmişlerdir.

Campelo vd. (1987) asit ile aktivasyondan sonra gözenek yapısındaki değişimleri incelemişlerdir.

Vicente Rodriguez vd. (1994) ise hidroklorik asit ile aktivasyondan sonra sepiyolitin morfolojisindeki değişimleri incelemiş yüksek derişimde ki hidroklorik asit muamelesi ardından, ortaya serbest silika çıktığını, düşük konsantrasyonlarda ise düşük etkisi olduğunu tespit etmiştir. HCl derişimi ve muamele süresi arttıkça yüzey alanının 298 m^2/g'dan maksimum 549 m^2/g'a çıktığı fakat bu süreçte serbest silika oranının %2'den %30,7 ye kadar yükseldiği yani sepiyolit morfolojisinin bozularak magnezyum iyonu ve serbest silika olarak süspansiyona aktarıldığını tespit etmişlerdir. İki (2) saatin üzerindeki muamele sürelerinde serbest silika miktarında sıra dışı bir artış olduğunu gözlemişlerdir.

Myriam vd. (1998) 1 N hidroklorik asit ile aktivasyon ardından sepiyolit yüzey alanının BET ölçümlerine göre 213 m^2/g'dan, 340 m^2/g'a yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Bir diğer çalışmada, mikrodalga destekli asit liçi yöntemi uygulanmış ve standart asit liçi ile kıyaslandığında düşük asit konsantrasyonlarında dahi daha yüksek başarı oranı gösterdiği tespit edilmiştir (Franco vd., 2014).

Yapılan asitle aktivasyon çalışmalarında ise, kullanılan asit konsantrasyonuna ve asitle muamele sürelerine bağlı olarak sepiyolitin yapısının bozulduğu, ortamda serbest Mg iyonunun arttığı, süre ve konsantrasyon arttıkça serbest silika miktarında ve bir noktaya kadar yüzey alanında artış gözlenmiştir (Vicente Rodriguez vd., 1994).

Hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) ve sitrik asit ($C_6H_8O_7$) kullanılarak asidik ortamda yapılan öğütme çalışmalarında sepiyolitin iskeletini oluşturan yapının çöktüğü, aynı şekilde alkali ortamda ise yüksek konsantrasyondaki hidroksil iyonları nedeni ile yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturma yeteneğini kaybettiği görülmüştür (Çınar vd., 2009).

Dékány vd. (1999) ise 0.5 M ile 2 M arasında HCl konsantrasyonu ile muamele edilen sepiyolitin, süre ve konsantrasyona göre değişmek üzere farklı oranlarda Mg, Al ve Fe iyonlarının sepiyolitin kafes sisteminden ayrılarak süspansiyona aktarıldığı tespit etmiş, konsantrasyona ve süreye bağlı olarak bu iyonların süspansiyon içerisindeki değişim eğilimini belirlemişlerdir.

Franco vd. (2014), HCl ve HNO_3 ile yaptığı aktivasyon çalışmalarında 2 ila 16 dakika mikrodalga destekli asitle aktivasyon testleri yapmış, sonuçları XRD mineralojik analiz, kütle kaybı, SEM, BET yüzey alanı ve XRF kimyasal analizleri ile değerlendirmiştir. Geleneksel metotla kıyaslandığında, iki (2) günde elde edilen yüzey alan değerlerini birkaç dakikada elde edilebildiğini tespit etmiştir. Kullandığı sepiyolit numunelerinde magnezyum iyonlarının %43'ünün çözündüğü durumda dahi kısmende olsa sepiyolit kafes sisteminin duraylılığını koruduğunu gözlemiştir. Kısa süreli testlerde nitrik asidin (HNO_3) sepiyolit morfolojisine çok daha az zarar verdiğini gözlemiştir.

Bu çalışma kapsamında, önceki araştırmalar neticesinde sepiyolit morfolojisine en az zarar verdiği netleştirilmiş olan, nitrik asidin (HNO_3) kullanılmasına karar verilmiş olup,muamele süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.

4.2.1. Mekanik aktivasyon çalışmaları

Nitrik asit liçi işlemi öncesinde doğru mekanik aktivasyon süresi ve kriterlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Yeterli mekanik aktivasyon ve kinetik enerji aktarımı sağlandığı noktada, lifler ve safsızlıklar serbestleştirilmiş ve bir sonraki adım olan zenginleştirme işleminin verimini arttıracak ortam yaratılmış olacaktır.

Her ne kadar sepiyolitin, serbestleşme derecesi ve lif boyutu sepiyolit süspansiyonlarının jel duraylılığını ve viskozitesini arttırsa da yüksek enerji aktarımlı mekanik aktivasyon kuvvetleri sonucu lif yapısının ve kararlılığının bozulması da muhtemeldir.

Daha önceki çalışmalarda bilyalı değirmen, jet değirmen, kolloid değirmen, karıştırmalı dik değirmen ile öğütme ve mekanik aktivasyon sonucu sepiyolitin reolojik

özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiş fakat bu çalışmaların tamamı, farklı oranlarda olmak kaydı ile sepiyolitin lif yapısının bozulmasına ve tüpsü yapının çökmesine sebep olmuştur.

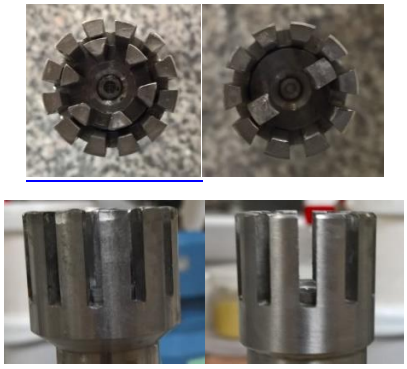
Darbe, sıkıştırma ve aşındırma etkileri yaratan yüksek enerji aktarımlı boyut küçültme teknikleri yerine daha çok kesme kuvveti etkisi yaratan düşük enerji aktarımlı bir boyut küçültme yönteminin kullanılmasının daha etkili sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Bu noktada yüksek kesme kuvvetli ve düşük enerji aktarımlı bir sistemin tespiti ve tercihinin daha doğru sonuçlar vereceği düşünülerek yapılan araştırmalar sonucunda rotor-stator homojenleştiricilerin bu işlem için uygun olabileceği tespit edilmiş ve çalışmalara bu kapsamda devam edilmiştir.

Çalışmada iki farklı tasarımda rotor ve stator kafası ile optik mikroskop ile dispersiyon değerlendirmesi, ısıl yaşlandırma ile jel duraylılığı, viskozimetri ile görünür viskozite ve lazer difraksiyon metodu ile tane boyut değişimi incelemesi yapılmıştır.

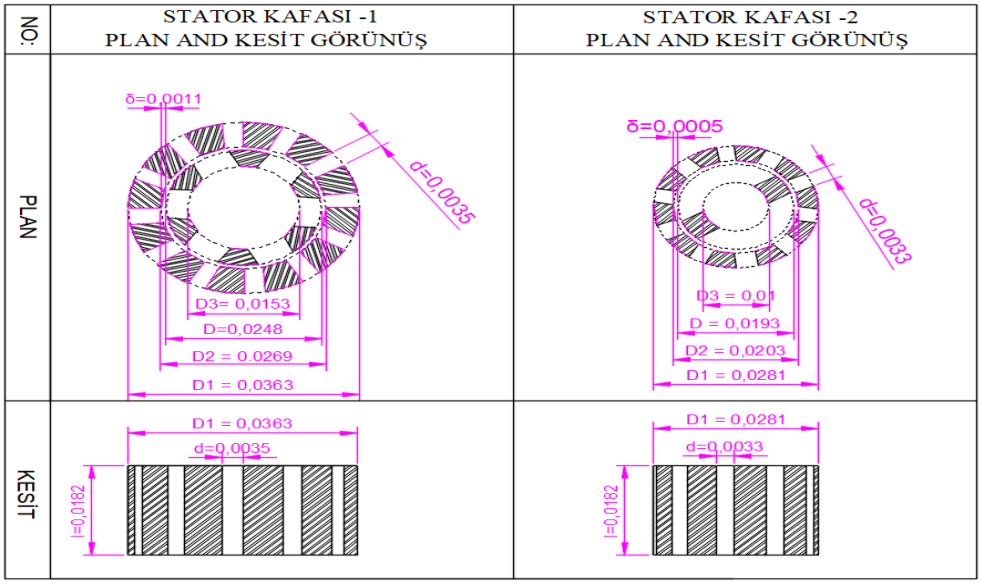
4.2.2. Rotor-Stator geometrisinin tanımlanması

Yapılan çalışmada kullanılan rotor-stator homojenleştiriciye ait tasarım parametreleri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Çizelge 4.6'da tanımlanmıştır. Kesme kuvveti, akış hızı ve kinetik enerji aktarımı hesaplamaları tasarım parametreleri ve işletme parametrelerinin fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır.



a) Stator Kafası No:1 b) Stator Kafası No:2

Şekil 4.4. Çalışmada Kullanılan Rotor-Stator Görselleri



Şekil 4.5. Çalışmada Kullanılan Rotor-Stator Plan ve Kesit Görünüş Çizimleri

Çizelge 4.6. Stator Kafası Tasarım Parametreleri

Parametre		**Stator Kafası Tip-1**	**Stator Kafası Tip -2**
Stator Tipi		Slotlu	Slotlu
D1	**Stator Dış Çap (mm)**	36,3	28,1
D2	**Stator İç Çap (mm)**	26,9	20,3
D	**Rotor Dış Çap (mm)**	24,8	19,3
D3	**Rotor İç Çap (mm)**	15,4	10,0
d	**Stator Delik Çapı (mm)**	3,5	3,3
l	**Stator Delik Genişliği (mm)**	18,2	18,2
Wx	**Stator Kanat Genişliği X (mm)**	4,8	4,0
Wy	**Stator Kanat Uzunluğu Y (mm)**	6,0	5,4
δ	**Gap Açıklığı (mm)**	1,1	0,5
Sq	**Stator Delik Sayısı (adet)**	12	10
Rq	**Rotor Kanat Sayısı (adet)**	6	2
ha	**Stator Deliklerinin Toplam Alanı ($mm^{2)}$**	764	510
Sa%	**Stator Açık Alan (Toplam Delik Yüzey Alanı) Oranı (%)**	52	49
Po	**Stator Kafası Güç Sayısı (-)**	2,29	2,13

Çizelge 4.6'da yer alan, parametreler, stator kafası üzerinde kumpas ve mikrometre ile yapılan fiili ölçümler ile elde edilmiş, P_o değeri ise enerji tüketim ölçümleri yapılması ardından eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

4.2.3. Görünür viskozite ölçümü

Çalışmada viskozite ölçümleri, Brookfield marka, DV-II+ Pro LV model döner disk viskozimetresi ile yapılmıştır. Rotor-stator homojenleştirici ile farklı konsantrasyonlarda sepiyolit süspansiyonları, farklı tasarım ve işlem parametreleri kullanılarak mekanik olarak aktive edilmiş ve boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon işleminden sonra yapılan ön çalışmalara göre belirlenen süspansiyon stabilizasyonu süresi boyunca dinlendirilmiştir (10 dakika). Ardından 600 ml cam beherde, 5 rpm dönüş hızında, no:63 uç ile, 20. saniye görünür viskozite ölçüm değerleri kayıt altına alınmıştır.

4.2.4. Optik mikroskop incelemesi

Çalışmada Bresser marka, Biolux LCD 2000x-5MP model bir dijital optik mikroskop ile dispersiyon performansı değerlendirilmeye çalışılmıştır. Çalışmada 125x ve 500x büyütme oranı standart kabul edilerek ölçümler yapılmıştır.

Her süspansiyon hazırlandıktan sonra, mikro pipet ile 100 mikrolitre numune alınmış ve cam lam üzerine damlatılmış, dikkatli bir şekilde lamel ile üzeri kapatılmıştır. Kapatma işlemi ile sepiyolit süspansiyonu lam ve lamel arasında kalan yüzeyde yayılarak tüm alanı kaplamıştır.

Hazırlanan preparatlar dış ortamda 24 saat boyunca bekletilmiş, lam ve lamel arasında kalan suyun yavaşça buharlaşması sağlanmıştır. Ardından optik mikroskop ile incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Optik mikroskop ile dispersiyon ve emülsiyon kalitesinin değerlendirilmesi ile ilgili literatürde birçok çalışma yer almaktadır.

Hazırlanan prosedür pigment dispersiyonları ve bitüm emülsiyonlar odaklı yapılan bu çalışmalardan esinlenilerek ve prosedürleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Optik mikroskop çalışmalarında pigment dispersiyonlarının boyutsal ve sistemde dağılım özellikleri incelenebilmektedir. Pigment dispersiyonları mikroskop incelemelerinde 3 faza ayrılmıştır.

- Islatma/Islanma
- Agregat ve aglomeratların dağıtılarak serbestleşmesi
- Flokülasyon

Bu faz ve kriterler göz önünde bulundurularak pigment dispersiyonlarının kalitesi hakkında yorumlar yapılmaktadır (DuPont, 2002).

Christopher ve Skip (2014) yaptığı çalışmalarda pigment dispersiyonlarının optik mikroskop analizleri ile diğer hiçbir metotla elde edemedikleri görsel veriler üretilebileceğini, fakat numune hazırlama aşamasının sonuçların performansı açısından son derece önemli olduğunu belirtmiştir.

Jorrie (2011), optik mikroskop ile partikül boyut ölçüm yöntemi geliştirmek üzere çalışmalarda bulunmuş, ultrasonik aktivasyon, dispersiyon ve farklı ekipmanlar ile hazırlanan dispersiyonlar arasındaki farkları incelemiştir.

Optik mikroskop incelemeleri pigment dispersiyonlarının partiküllerin renk, boyut ve şekil açısından tek bir yöntemle incelemesine olanak sağlamaktadır. Fakat kullanım aralığı 0.8 ile 150 mikrometre boyut aralığında başarılıdır (Erik, 1999).

Bitüm emülsiyon ve yağ/su emülsiyonlarında optik mikroskop ile emülsiyon duraylılığı tayini sıklıkla kullanılan bir metottur. Özellikle 1 mikrometre ile 100 mikrometre arasında hazırlanan emülsiyonlar için idealdir. Bu metotla yağ damlacıklarının boyutu ve dağılımı hakkında canlı ve görsel analiz yapma imkânı sunar. Damlacıkların floküle olup olmadığı, birbiri ile ne oranda bağımsız davrandığı, birbirleri arasında mesafe ve bu verilere dayanarak duraylılığı hakkında yorum yapılabilmesini sağlar (Hu vd., 2017).

4.2.5. Jel duraylılığı ölçümü

Bir jelde sıvı ve katı fazların sedimantasyon sonucu birbirinden ayrılma durumu jel duraylılığı olarak adlandırılır ve sinerezis adı verilen bir indeks ile değerlendirilir.

Jel duraylılığı testi gıda endüstrisinden boya üretimine kadar birçok alanda uygulanmaktadır (Mitchell James, 1993).

Duraylı bir süspansiyon oluşturmak kompleks ve zorlu bir işlemdir. Kekleşme, sedimantasyon ve flotasyon gibi birçok kararsızlık davranışı ile karşılaşılması muhtemeldir. Sedimantasyon ve flotasyon yoğunluk farklılıklarının varlığı durumunda gerçekleşen süspansiyon kararsızlık davranışlarıdır. Monodisperse ve küresel taneciklerden oluşan bir süspansiyonda çökme hızı Stokes yasası ile tanımlanır. Fakat Stokes yasası yüksek konsantrasyonlu (%2'den büyük) ya da yüksek yüzey alanına sahip düşük konsantrasyonlu süspansiyonlar için geçerli değildir. Bunun sebebi, yüksek konsantrasyon ya da yüzey alanının süspansiyon viskozitesini ve tanecik-tanecik etkileşimlerini arttırmasıdır. Bununla birlikte Stokes yasası, zeta potansiyelini etkileyen dielektrik sabitini de hesaba katmaz (Birk, 2015).

A. Faers vd. (2006), kolloidal süspansiyonların jel duraylılığı ve reolojik davranışları arasındaki ilişkiyi incelemiş ve kolloidal taneciklerin sedimantasyon hızını sıfır kesme kuvveti viskozitesi ile ilişkilendirmiştir. Bu ilişki süspansiyonda gözlenen sedimantasyon mekanizmasına göre değişim göstermekte, incelenen Stokes sedimantasyonu, tanecik ağına polimer difüzyonu ve tanecik ağlarının konsolidasyonuna bağlı gerçekleşen sedimantasyon mekanizmalarına bağlı olarak farklı oranda korelasyona sahip olduğu tespit edilmiştir. Sepiyolit ve attapulgit ile yaptığı çalışmalarda sedimantasyon mekanizmasının tanecik ağlarının konsolidasyonuna dayandığını görmüş, genlik taraması metodu ile yaptığı reolojik ölçümlerinde flokülasyon durumunda jel duraylılığı ile sıfır kesme kuvveti viskozitesi ile ilişkinin bozulduğunu gözlemiştir.

Grigale-Sorocina vd. (2017), çalışmasında yüksek kesme kuvvetli homojenizasyon ve yüksek basınç homojenizasyon metodu ile bentonit ve hektorit killerini farklı polar çözücüler içerisinde dağıtmış, reolojik ölçümler ve jel duraylılığı incelemeleri yapmıştır,

bentonit ile yaptığı çalışmalarda daha yüksek viskozite ve jel duraylılığı değerleri elde ettiğini belirtmiştir.

Ren vd. (2011), inorganik kil ve polimer nano kompozitlerin jelleşme mekanizmasını incelemiş, yaptığı jel duraylılığı testlerinde yüksek viskoziteli nano kompozit hidrojellerin daha yüksek jel duraylılığına sahip olduğunu tespit etmiştir.

Mekhamer vd. (2009), katyonik polietilenimin varlığında, sodyum ve kalsiyum kaolinlerin tuz (NaCl) içeren süspansiyonlarının flokülasyon davranışını incelemiş, jel duraylılığının pH ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini gözlemiştir.

W. Scherer (1989), sinerezis'in mekanizması adlı çalışmasında plaka ve silindirik yapılı malzemelerde, boyut ve konsantrasyona bağlı değişimini incelemiştir.

Ruzicka vd. (2011), mekanik aktivasyona tabi tuttuğu farklı konsantrasyonlarda sentetik laponit kil süspansiyonları için yeni bir faz diyagramı önermiştir. Çalışmada katı konsantrasyonu %1'den küçük, %1 ile %2 arasında ve %2'den büyük olan 3 bölge tespit etmiştir. Yaptığı jel duraylılığı çalışmalarında %1 den küçük konsantrasyonlarda dahi süspansiyonun duraylılığının bozulmasının yıllar sürdüğü, süspansiyonun mekanik aktivasyon sonrasında önce jel formuna ulaştığı, zamana bağlı olarak ise minimum enerji seviyesine geçerek jel duraylılığının bozulduğunu tespit etmiştir.

Kumar Pujala ve B. Bohidar (2016), farklı oranlarda hazırlanmış laponit ve montmorillonit karışımlarından oluşan jellerin mikro yapısı ve yaşlanma dinamiklerini ve nihai faz durumlarını incelemiş, süspansiyonun ilk jel oluşum anında güç yasasına uyan bir reolojik davranış gösterirken, sinerezis oluşumu ve jel duraylılığının bozulmaya başlaması ile Maxwellian bir reolojik davranışa doğru kaydığını tespit etmiştir.

Wiese ve Healy (1970), bazı durumlarda kolloidal süspansiyonların tanecik boyutu büyüdükçe jel duraylılığının arttığını bir süre sonra maksimuma ulaştığını ve tanecik boyutunun daha da büyümesi ile tekrar düşmeye başladığını tespit etmiştir.

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda sepiyolit süspansiyonları rotor-stator homojenleştiricinin farklı tasarım ve işletme parametreleri kullanılarak mekanik aktivasyona tabi tutulmuş ve bu yöntemle jelleştirilmiş sepiyolit süspansiyonları 50 ml ölçekli polietilen laboratuvar tüplerine 45 ml doldurulmuştur. Etüvde, 53 ^{o}C sıcaklıkta 48 saat ve 2 hafta şartlandırılarak katı-sıvı ayrım oranı ölçülerek jel duraylılığı belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2.6. Tane boyutu ölçümü

Tane boyutu süspansiyon karakteristiğini en fazla etkileyen parametrelerden biridir. Killer, tanecik şekilleri, µm altı boyutta olmaları, yüksek iyon değiştirme kabiliyetleri, yüksek yüzey alanları nedeni ile düşük konsantrasyonda yüksek viskozite vermeleri ve tanecik-tanecik etkileşimlerinin yoğun gözlenmesi nedeni ile tane boyut ölçümü en zor malzemelerden biridir.

Bu amaçla dinamik ışık saçınımı, akustik spektroskopi, imaj analizi, lazer difraksiyon, sedimantasyon, AFM, optik mikroskopi, elektron mikroskobu vb. birçok metot denenmiş her metodun kendi içerisinde avantaj ve dez avantajlara sahip olduğu görülmüştür.

Örneğin, imaj analiz yöntemi görsel verileri analiz ederek ölçüm yaptığı için büyük bir üstünlüğe sahiptir fakat 1 µm altı taneleri doğru analiz edememektedir. Ayrıca bu yöntem partikülleri sadece 2 boyutlu olarak değerlendirebilmekte ve 3. boyutu ölçememesi dezavantajına sahiptir.

Elektron mikroskobu ve AFM ile boyut ölçümleri, nano boyutta dahi yapılabilse de çok sınırlı bir alanı taranabilmesi ve numune hazırlamada yaşanan zorluklar sebebiyle ana kütleyi temsiliyetini azaltmaktadır.

Optik mikroskop ile yapılan ölçümler, 1 µm altı taneler için uygun olmamakla birlikte, çok sınırlı bir alanı taranabilmesi ve numune hazırlamada yaşanan zorluklar ana kütleyi temsiliyetini azaltmaktadır.

Dinamik ışık saçınımı ve akustik spektroskopi yöntemleri, birbirine çok benzeyen yöntemlerdir ve biri ışık, diğeri ise ses ile seyreltik çözeltilerde küçük parçacıklardan saçılan

ışığın veya sesin şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi ile partikül boyutunun tespiti temeline dayanır. Bu yöntemler ile geniş bir boyut aralığında ölçüm yapabilir.

Sedimantasyon ile tane boyut ölçümü, µm altı boyutta, şekilleri gereği sıvılar içerisinde askıda kalma eğilimi olan tanecikler için uygun olmayan, ölçüm süresi en uzun süren fakat en basit ve uygulanabilir ölçüm metodudur.

Lazer difraksiyon ile tane boyut ölçüm, µm altı boyuttan birkaç milimetreye kadar geniş bir aralıkta, kuru ve yaş ortamda ölçüm olanağı sağlar. Ölçüm süresi açısından avantajlı bir metot olmakla birlikte, ölçüm prosedürünün ve parametrelerinin malzemeye özel tasarlanması zorunludur.

Görüntü arabirimi ile ölçüm yapmayan bütün tane boyut ölçüm tekniklerinin temel problemi küresel olmayan tanelerin gerçek boyutlarını belirlenmesinde yaşadığı zorluklardır. Küre tek bir değer ile tüm ölçüleri belirlenebilen tek şekildir. Bu nedenle görsel analiz yapılmayan tüm metotlar tespit ettiği partikülü hacimce eş boyuttaki küre gibi kabul ederek tane boyutu hesaplar.

Bu çalışmada tane boyut ölçümleri Malvern marka, Mastersizer 2000 modeli bir lazer difraksiyon cihazı ve Fraunhofer metodu ile yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda ve farklı tasarım ve işletme parametreleri ile hazırlanan örnekler yaş yöntemle ölçülmüştür.

Bununla birlikte literatürde yer alan birçok çalışmada lazer difraksiyon metodu küresel olamayan kil süspansiyonlarının tane boyut ölçümünde kullanılmış olsa da, metodun ölçüm ve hesaplama yöntemi tanecikleri küresel ya da küresele yakın kabul ederek hacimce gerçekleştirir. Bu nedenle metodun lifsi ve plakalı taneciklerin gerçek tane boyut dağılımını doğru tespit etmeyeceği bilinmektedir.

Lazer difraksiyon metodu ile tane boyut ölçümleri bu tez çalışmasında yapılacak kimyasal ya da mekanik aktivasyon ve boyut küçültme çalışmaları sonucunda oluşacak tane boyut dağılımının eğilim değişimleri hakkında fikir vermesi açısından değerlendirilecek, yorumlar bu kapsamda yapılacaktır. Ölçümlerde d_{10}, d_{50}, d_{90} ve VWM (hacimce ağırlıklı ortalama) parametreleri kayıt altına alınmıştır.

Yaş yöntemle lazer difraksiyon ölçüm metodu, dağıtıcı devri, dispersant tipi, obskurasyon (karartma) değeri, ultrason anı ve süresi gibi parametrelere bağlı olarak yapılmaktadır. Bu nedenle ölçümler öncesinde bu ölçüm parametrelerinin optimizasyonu yapılmıştır.

Ölçümler 1000 ml'lik cam beherde, her ölçüm için sabit olarak 800 ml seviyesine kadar filtre edilmiş su ile doldurularak yapılmıştır.

Ön çalışmalarda lazer difraksiyon cihazı dağıtıcı devri farklı değerlerde test edilmiş, 1500 rpm'in altında yeterli sirkülasyon sağlanamadığı için, 2500 rpm'in üstünde ise ölçüm haznesinde fazla girdap ve yüksek türbülans nedeniyle mikro baloncuk oluşumu neticesinde sonuçlarda tutarsızlıklar gözlenmiştir. Lazer difraksiyon cihazının ultrasonik destek ünitesi ile farklı şiddet ve sürelerde yapılan tane boyut ölçüm denemelerinde, ultrason etkisi 2 dakikaya kadar duraylı sonuçlar verirken 2 dakikanın üzerine çıkarıldığında aglomerasyon sonucu kararsız tane boyut ölçüm sonuçları oluşmasına sebep olmuştur. Ultrasonik destek şiddetinin 20 Hz'in üzerinde tutulması, floklaşmaya sebep olmuş ve tutarsız tane boyut ölçüm sonuçları elde edilmesine sebep olmuştur.

Ölçüm öncesinde numune besleme miktarını sabitlemek adına cihazın ölçüm parametrelerinden biri olan obsküresyon (karartma) parametresi ise tüm ölçümlerde %8-10 arasında tutulmuştur.

Neticede ölçüm modeli, 2000 rpm dağıtıcı devrinde, 20 Hz ve 2 dakika ultrason desteği ile oluşturulmuştur. Ultrason desteği numune hazneye beslendikten 30 saniye sonra devreye sokulmuştur.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Rotor-stator homojenleştiriciler ile mekanik olarak aktifleştirilen süspansiyonların özelliklerinin ;

- Rotor Tasarımı (S_{HT})
- Nominal Kesme Kuvveti (N_{sr}) (s^{-1})
- Birim Hacim Başına Aktarılan Kinetik Enerji Miktarı ($E_{rotor/hacim}$) (J/s)/litre
- Katı Konsantrasyonu (S_{kons})(%)
- Aktivasyon Süresi (E_{zaman})(dakika)
- Akış Hızı yani Rotor kanadı – Stator deliği etkileşim sayısı ($N_{etkileşim}$) (sefer)

ile ilişkili olduğu bilinmektedir.

5.1. Asit Liçi Öncesi Mekanik Aktivasyon Deneyleri

Bu çalışmada işletme parametrelerinin, süspansiyon görünür viskozitesi, sepiyolit tane boyut dağılımı ve bunlara bağlı süspansiyon duraylılığı ölçümleri ve dispersiyon kalitesi değerlendirmeleri yapılmıştır.

Nominal kesme kuvveti (N_{sr}) ve birim hacim başına aktarılan kinetik enerji miktarı ($E_{rotor/hacim}$) , rotor-stator tasarımı ve rotor çevresel hızının bir fonksiyonu olarak hesaplanır.

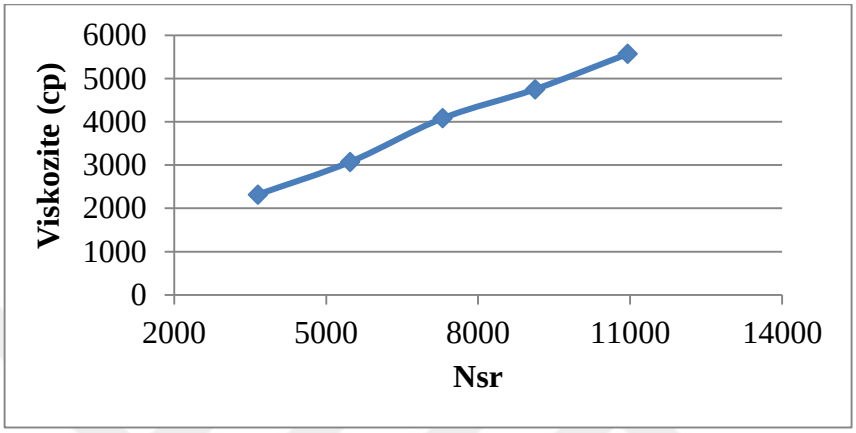
Bu kapsamda, daha önce belirtilmiş olan iki farklı rotor-stator tasarımı ile ayrı ayrı,

- Rotor Devri; 1500 rpm, 3000 rpm, 4500 rpm, 6000 rpm, 7500 rpm, 9000 rpm, 12000 rpm,
- Süspansiyon Katı Konsantrasyonu; %3, %6, %9 ve %12
- Aktivasyon Süresi; 3 dakika, 6 dakika, 12 dakika, üç farklı işletme parametresi ve alt kriterleri kullanılarak deneysel çalışmalar, 600 ml'lik cam beher içerisinde yapılmıştır.

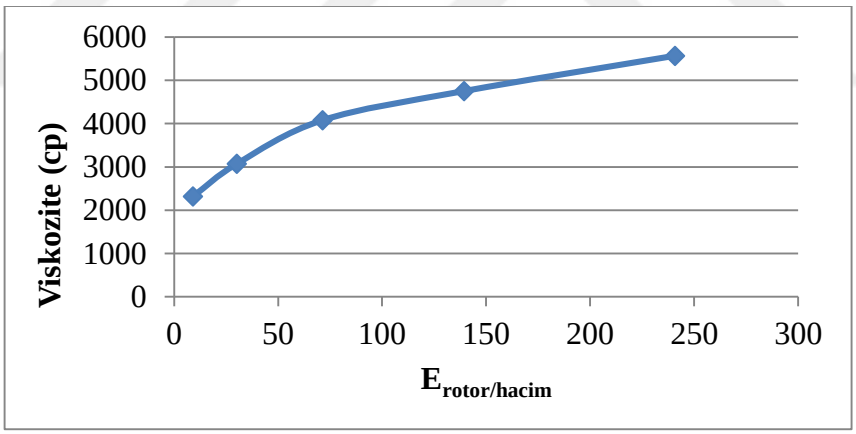
Çalışmada rotor-stator homojenleştiriciye ait işletme parmetreleri eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3 ten yararlanılarak, hesaplanmış rotor-stator aktivasyon parametrelerine dönüştürülmüştür.

5.1.1. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametrelerinin görünür viskozite üzerine etkileri

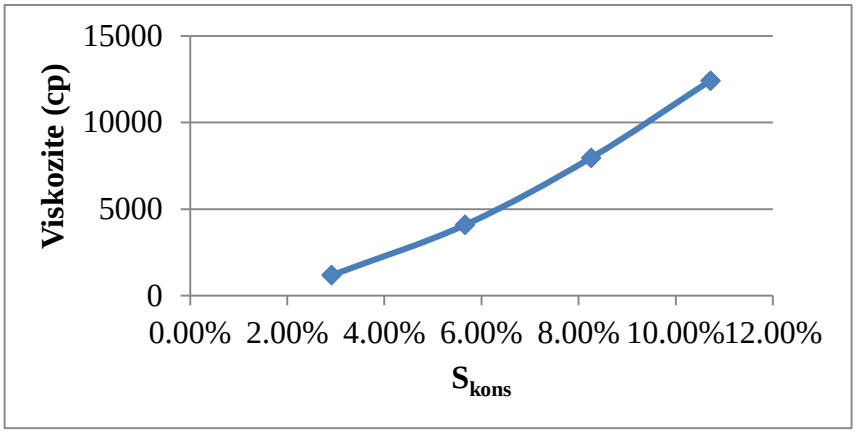
Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te yer alan sonuçlar elde edilmiştir.



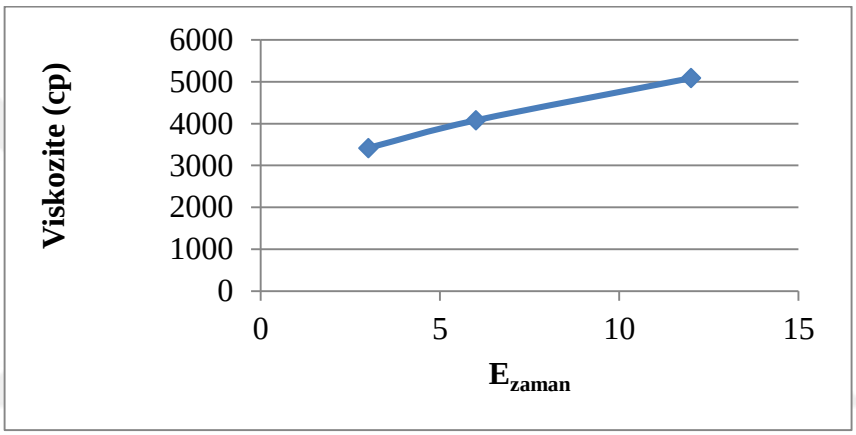
Şekil 5.1 Nominal Kesme Kuvveti, Görünür Viskozite İlişkisi



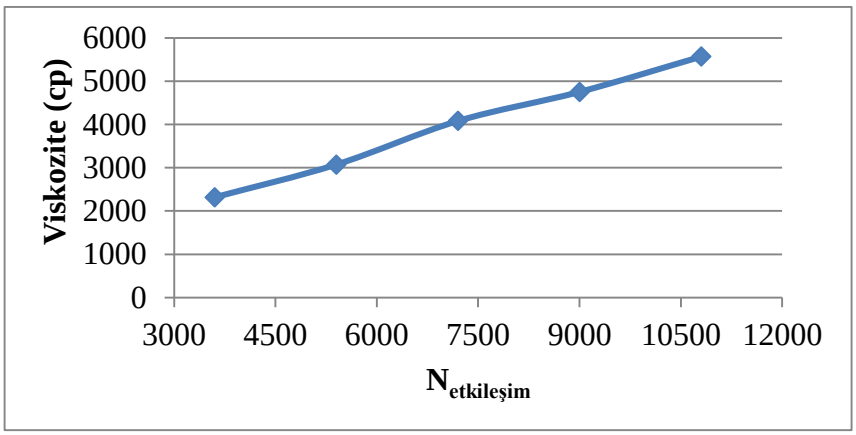
Şekil 5.2. Birim Hacim Başına Aktarılan Kinetik Enerji Miktarı, Görünür Viskozite İlişkisi



Şekil 5.3. Sepiyolit Konsantrasyonu, Görünür Viskozite İlişkisi



Şekil 5.4. Aktivasyon Süresi, Görünür Viskozite İlişkisi



Şekil 5.5. Rotor Kanadı – Stator Deliği Etkileşim Sayısı, Görünür Viskozite İlişkisi

Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te yer alan sonuçlar incelendiğinde tüm işletme ve mekanik aktivasyon parametreleri ile viskozitenin doğrusal ya da doğrusala yakın bir değişim gösterdiği,

5.1.2. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametrelerinin tane boyutu üzerine etkileri

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde Çizelge 5.1, Çizelge 5.2, Çizelge 5.3, Çizelge 5.4, Çizelge 5.5'te yer alan sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.1. İşletme ve Rotor–Stator Aktivasyon Parametrelerinin Tane Boyut Dağılımı Üzerine Etkileri

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	d_{10}	d_{50}	d_{90}	VWM
	dakika	%	rpm	m/s	units	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm	µm	µm	µm
Tip -1	12,00	3	1500	1,94	1800	1,1	1824	263	2,53	8,61	22,66	10,54
Tip -1	12,00	6	1500	1,94	1800	1,1	1824	1272	2,63	9,19	22,41	10,79
Tip -1	12,00	3	3000	3,89	3600	8,6	3648	720	2,41	8,86	21,87	10,43
Tip -1	12,00	6	3000	3,89	3600	8,9	3648	3031	2,03	8,45	21,45	10,09
Tip -1	12,00	3	4500	5,83	5400	29,0	5472	1356	1,73	7,63	20,44	9,50
Tip -1	12,00	6	4500	5,83	5400	30,1	5472	4015	1,74	8,02	20,73	9,63
Tip -1	12,00	3	6000	7,77	7200	68,8	7297	1612	1,44	7,27	18,99	8,77
Tip -1	12,00	6	6000	7,77	7200	71,3	7297	5087	1,50	7,31	19,11	8,88
Tip -1	12,00	9	6000	7,77	7200	73,6	7297	9142	1,02	6,56	18,01	8,96
Tip -1	12,00	12	6000	7,77	7200	75,7	7297	14041	1,46	7,69	19,01	8,88
Tip -1	12,00	6	7500	9,71	9000	139,3	9121	5639	1,44	7,54	19,09	8,33
Tip -1	12,00	6	9000	11,66	10800	396,6	10945	5971	1,13	6,64	18,85	7,51
Tip -1	12,00	6	12000	15,54	14400	570,6	14594	7270	0,91	6,00	17,13	7,26
Tip -2	12,00	6	3000	3,03	1000	2,6	6060	1471	2,55	10,63	22,06	11,67
Tip -2	12,00	6	4500	4,55	1500	8,7	9090	1860	1,82	8,48	19,98	9,78
Tip -2	12,00	6	6000	6,06	2000	20,6	12120	2699	1,44	7,40	19,37	8,92
Tip -2	12,00	6	7500	7,58	2500	40,2	15150	3615	1,31	7,15	19,18	8,71
Tip -2	12,00	6	9000	9,09	3000	69,4	18180	4247	1,08	6,87	19,38	8,57
Tip -2	12,00	6	12000	12,12	4000	164,5	24240	5687	0,94	6,32	18,48	8,05
Korelasyon – d_{10}		**-0,36**	**-0,90**	**-0,89**	**-0,60**	**-0,60**	**-0,79**	**-0,62**	**1,00**	**0,93**	**0,96**	**0,93**
Korelasyon – d_{50}		**-0,19**	**-0,84**	**-0,85**	**-0,64**	**-0,63**	**-0,72**	**-0,53**	**0,93**	**1,00**	**0,88**	**0,94**
Korelasyon – d_{90}		**-0,41**	**-0,87**	**-0,90**	**-0,69**	**-0,65**	**-0,69**	**-0,67**	**0,96**	**0,88**	**1,00**	**0,91**
Korelasyon - VWM		**-0,23**	**-0,90**	**-0,94**	**-0,74**	**-0,76**	**-0,73**	**-0,56**	**0,93**	**0,94**	**0,91**	**1,00**

Çizelge 5.1 de yer alan sonuçlar incelendiğinde, analiz edilen hiçbir mekanik aktivasyon parametresi, tane boyutu ile tek başına yüksek doğrusal ya da tersine bir ilişkiye sahip değildir.

Sepiyolit lif demetlerinin serbestleşmesi, nominal kesme kuvveti, birim hacim başına aktarılan kesme kuvveti ve rotor kanadı – stator deliği etkileşim sayısının bir fonksiyonu olan rotor çevresel hızı ve tasarımı ile yüksek korelasyona sahiptir.

VWM (hacimsel ağırlıklı ortalama) değeri, d_{10}, d_{50} ve d_{90} gibi boyut dağılım parametrelerinin ortaklaştığı spesifik bir ölçüdür. Yani d_{10}, d_{50} ve d_{90}'ı parametrelerini tek bir parametrede temsilini sağlamaktadır. Tüm boyut fraksiyonlarının ağırlıklı ortalaması alınarak hesaplanır. Bu nedenledir ki tüm işletme ve mekanik aktivasyon parametreleri ile en yüksek korelasyon VWM ile bulunmuştur.

Takip eden paremetrik ilişki incelemelerinde, işlem ve aktivasyon parametreleri ile VWM arasında ki ilişki tespit edilmeye ve yorumlanmaya çalışılacaktır.

İşletme parametreleri ve mekanik aktivasyon parametreleri ile tane boyut dağılımı arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi için, diğer tüm parametreler sabit tutularak tek parametrenin değiştirildiği durum analizleri yapılmıştır.

Çizelge 5.2. Sabit Aktivasyon Süresi, %3 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin VWM Üzerine Etkileri

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	VWM
	dakika	%	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm
Tip -1	12	3	1500	1,94	1800	1,07	1824,3	263	10,54
Tip -1	12	3	3000	3,89	3600	8,60	3648,6	720	10,43
Tip -1	12	3	4500	5,83	5400	29,01	5472,9	1356	9,50
Tip -1	12	3	6000	7,77	7200	68,76	7297,2	1612	8,77
Korelasyon - VWM			- 0,96	-0,96	-0,96	- 0,98	- 0,96	-0,95	1,00

Çizelge 5.3. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin VWM Üzerine Etkileri

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	VWM
	dakika	%	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm
Tip -1	12	6	1500	1,94	1800	1,11	1824	1272	10,79
Tip -1	12	6	3000	3,89	3600	8,91	3648	3031	10,09
Tip -1	12	6	4500	5,83	5400	30,09	5472	4015	9,63
Tip -1	12	6	6000	7,77	7200	71,32	7297	5087	8,88
Tip -1	12	6	7500	9,71	9000	139,30	9121	5639	8,33
Tip -1	12	6	9000	11,66	10800	396,63	10945	5971	7,51
Tip -1	12	6	12000	15,54	14400	570,56	14594	7270	7,26
Korelasyon - VWM			-0,98	-0,98	-0,98	-0,89	-0,98	-0,97	1,00

Çizelge 5.4. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-2 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin VWM Üzerine Etkileri

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	VWM
	dakika	%	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm
Tip -2	12.00	6	3000	3,03	1000	2,57	6060	1471	11,67
Tip -2	12.00	6	4500	4,55	1500	8,68	9090	1860	9,78
Tip -2	12.00	6	6000	6,06	2000	20,56	12120	2699	8,92
Tip -2	12.00	6	7500	7,58	2500	40,17	15151	3615	8,71
Tip -2	12.00	6	9000	9,09	3000	69,41	18181	4247	8,57
Tip -2	12.00	6	12000	12,12	4000	164,52	24241	5687	8,05
Korelasyon - VWM			-0.87	-0,87	-0,87	-0,69	-0,87	-0,84	1,00

Çizelge 5.5. Sabit Aktivasyon Süresi, , Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, Sabit İşletme Parametreleri ve Sabit Mekanik Aktivasyon Parametreleri, Değişken Sepiyolit Konsantrasyonları koşullarında, VWM'de Değişim

S_{HT}	E_{zaman}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	S_{kons}	Görünür Viskozite	VWM
	dakika	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	%	cp	µm
Tip -1	12	6000	7,77	7200	68,76	7297	3	1612	8,77
Tip -1	12	6000	7,77	7200	71,32	7297	6	5087	8,88
Tip -1	12	6000	7,77	7200	73,62	7297	9	9142	8,96
Tip -1	12	6000	7,77	7200	75,70	7297	12	14041	8,88
Korelasyon - VWM							0,68	0,62	1,00

Çizelge 5.1, Çizelge 5.2, Çizelge 5.3, Çizelge 5.4, Çizelge 5.5'te yer alan sonuçlar incelendiğinde, VWM'in, tüm işletme parametreleri ve mekanik aktivasyon parametreleri ile ters orantılı kuvvetli ilişkiye sahip olduğu görülebilmektedir. Tüm çalışmalarda en kuvvetli ilişkinin rotor çevresel hızı ile VWM arasında olduğu tespit edilmiştir.

Tüm işletme, tasarım ve mekanik aktivasyon parametreleri sabit tutularak, sadece sepiyolit konsantrasyonunun değiştirildiği durumda yapılan tane boyut ölçümlerinde, viskozite değişimi görülmesine rağmen, VWM ölçümlerinde büyük ölçekli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum viskozite üzerinde sepiyolit konsantrasyonunda ki artışın, tane boyutunda ki değişimden daha etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.5'te yer alan birim hacim başına kinetik enerji aktarımındaki kısmi farklılıkların sebebi, enerji hesaplamalarında kullanılan eşitlikte yer alan yoğunluk değişkenidir. Katı konsantrasyon arttıkça süspansiyonun yoğunluğu dolaylı olarak süspansiyona aktarılan kinetik enerji miktarı da kısmi olarak değişmektedir.

Yapılan çalışmalarda görünür viskozite ölçümleri ile VWM ölçümleri arasında anlamlı bir ilişkinin varlığı gözlense de, Çizelge 5.2, Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te yer alan sonuçlara göre görünür viskozitenin, VWM üzerinde hiç etkisi yoktur ya da çok sınırlı etkisi olduğu söylenebilir.

5.1.3. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametre değişimlerinin dispersiyon kalitesi üzerinde etkilerinin optik mikroskop ile incelenmesi

Mikroskop incelemeleri için hazırlanan preparatlardan alınan görüntüler, bütünleşik bir matris haline getirilmiş ve dispersiyon içerisindeki sepiyolit liflerinin konumlanış şekilleri incelenmeye çalışılmıştır.

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görülebileceği gibi kesme kuvveti ve birim hacme aktarılan kinetik enerji miktarı arttıkça dispersiyon ve lif demetlerinin serbestleşme oranı artmaktadır.

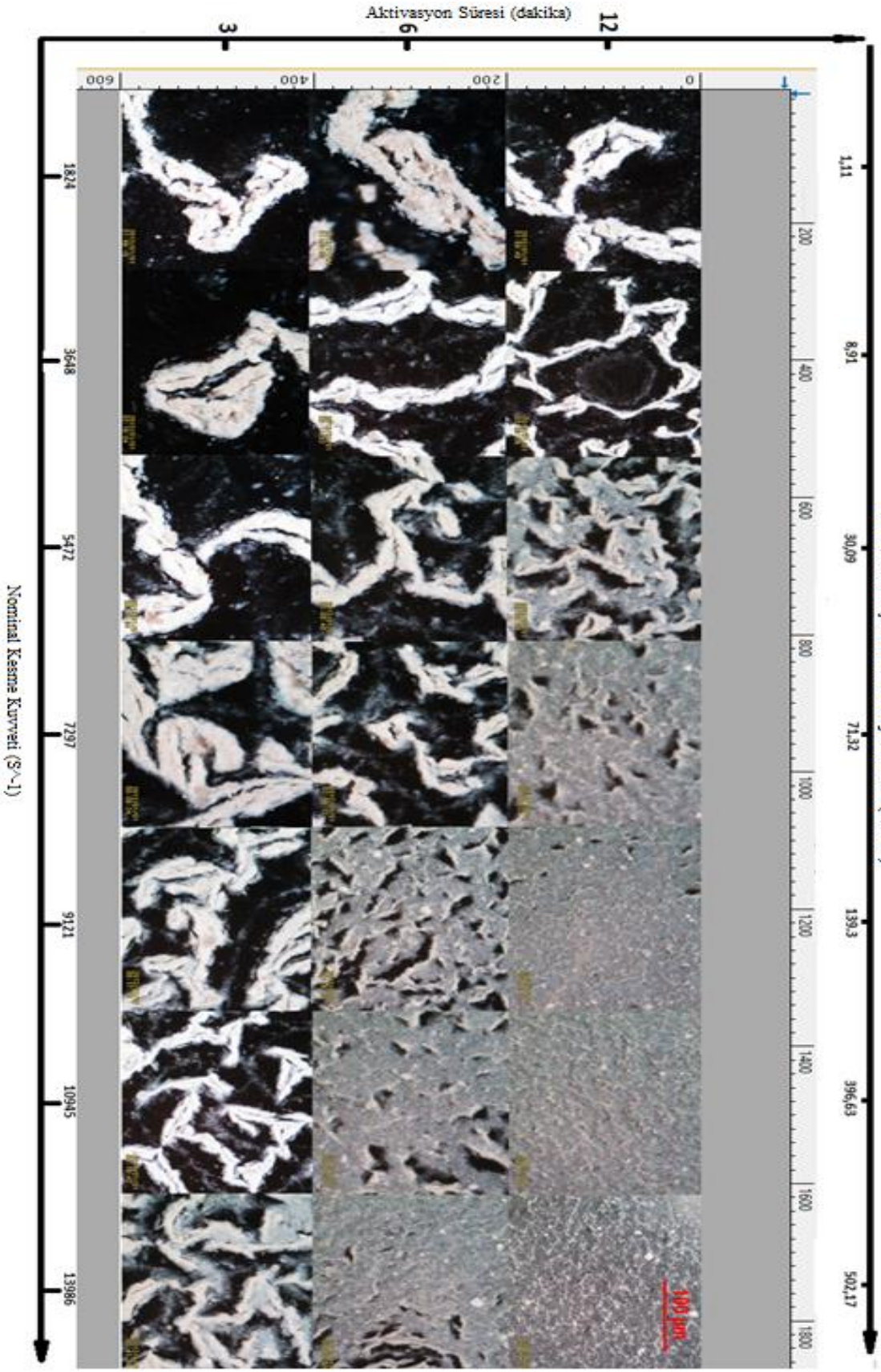
Görseller üzerinden net olarak yorumlanması zor olsa da Şekil 5.8'de görülebileceği gibi sepiyolit miktarındaki artış tanecik-tanecik etkileşimlerini artırmakta, ve dolaylı olarak

kesme kuvvetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bunun aynı zamanda makro ölçekte, tanecik serbestleşmesi ve lif demetlerinin açılmasına da pozitif katkı sağladığı yorumu yapılabilmektedir.

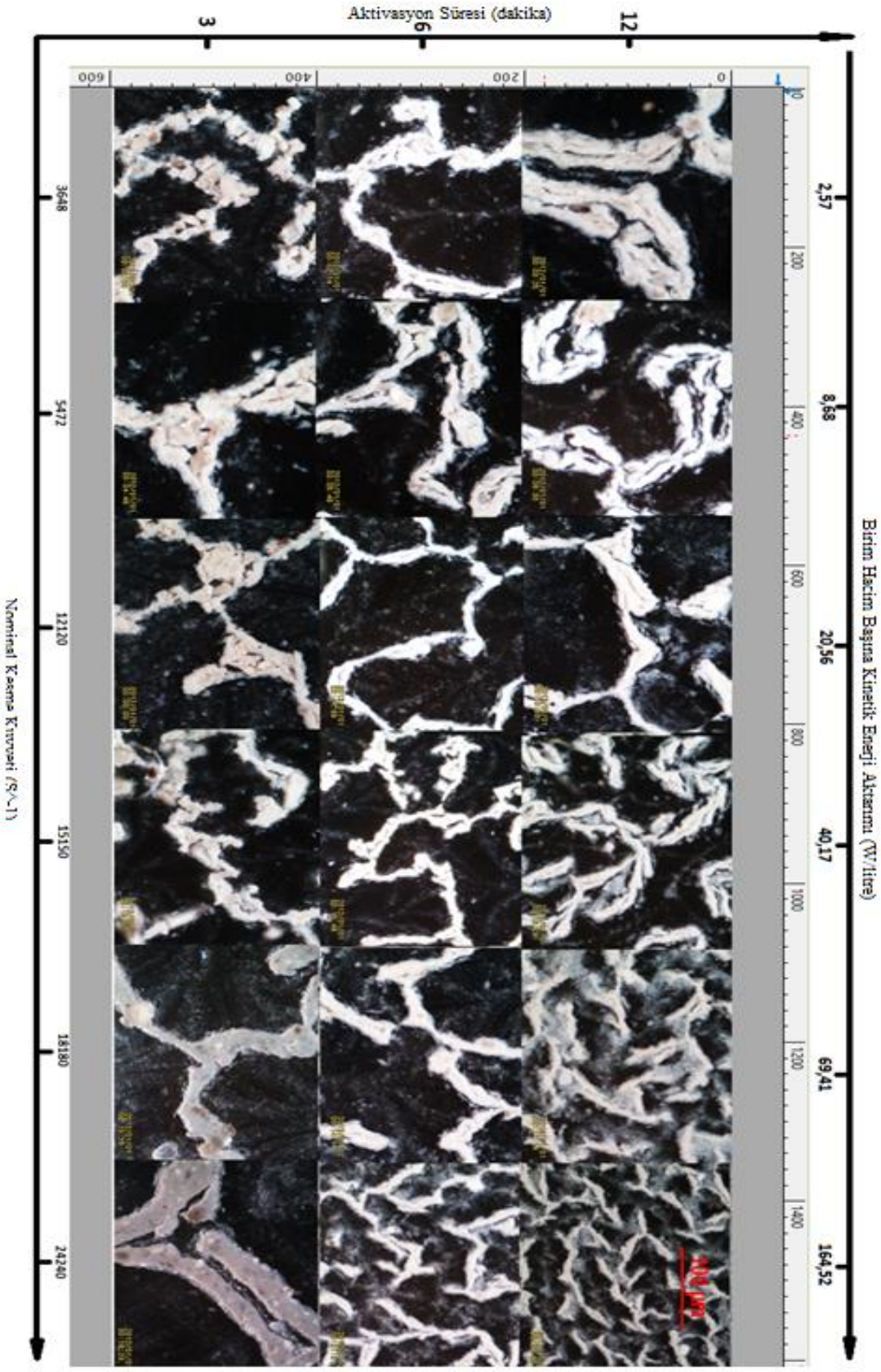
Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de görülebileceği gibi sepiyolit lif demetlerinin serbestleşmesi, 3 parametreli bir fonksiyondur. Bu parametreler viskozite ve tane boyut değişim çalışmalarında belirlenmiş olan, nominal kesme kuvveti, aktivasyon süresi ve birim hacim başına aktarılan enerji miktarıdır. Zaman ve kinetik enerji aktarımı kavramları, birim hacim başına aktarılan kinetik enerji miktarının alt parametreleri olduğu düşünüldüğünde, lif demetlerinin serbestleşmesi, spesifik kesme kuvvetleri altında aktarılan kinetik enerji miktarı ile açıklanabilir.

Sepiyolit liflerinin serbestleşme derecesinin ve dispersiyon kalitesinin, 8000 s^{-1} 'in üzerindeki kesme kuvvetleri ve 80 (J/s)/litre, birim hacim başına kinetik enerji aktarımının üzerindeki aktivasyon koşullarında hızlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.

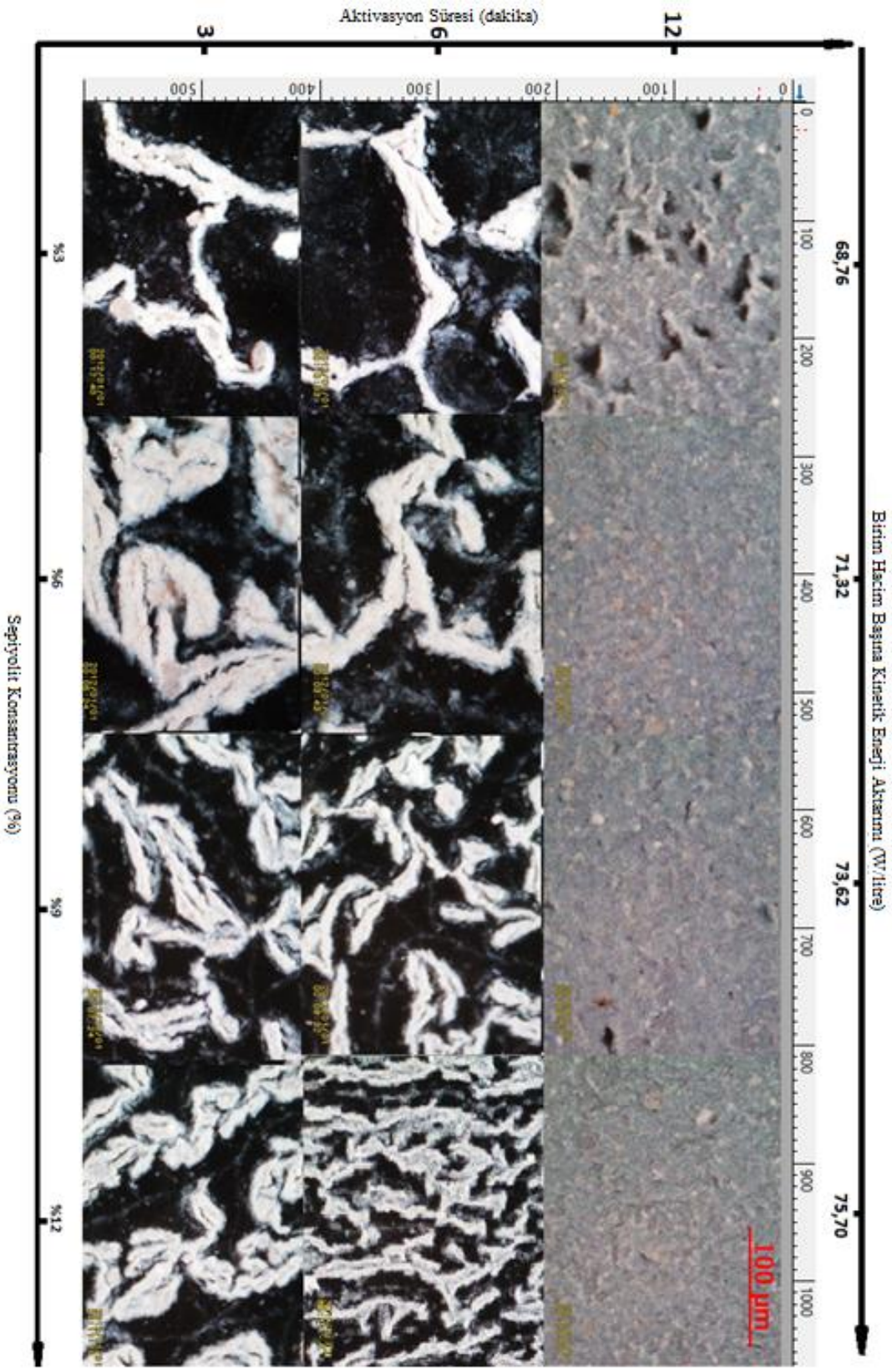
Sepiyolit konsantrasyonunun ise %9'un altındaki konsantrasyonlarda tek başına çok sınırlı etkisi olduğu gözlenmiştir. %9'un üzerindeki konsantrasyonlarda ise tanecik-tanecik etkileşimleri neticesinde süspansiyon içi kesme kuvvetlerini arttırdığı ve lif demetlerinin serbestleşmesine yardımcı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.6. Tip -1 Rotor-Stator Deneyleri Optik Mikroskop Görselleri



Şekil 5.7. Tip -2 Rotor-Stator Deneyleri Optik Mikroskop Görselleri



Şekil 5.8. Sepiyolit Konsantrasyonu Değişim Deneyleri Optik Mikroskop Görselleri

5.1.4. İşletme ve rotor-stator aktivasyon parametre değişimlerinin jel duraylılığı üzerine etkilerinin incelenmesi

Daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi jel duraylılığının bir göstergesi olan sinerezis, bir jelde sıvı ve katı fazların sedimantasyon sonucu birbirinden ayrılma durumunu belirleyen bir indekstir. Sinerezis oranı azaldıkça jel duraylılığı artmaktadır.

Jel duraylılığı ölçümleri, ile aktivasyon mekanizması parametreleri arasındaki ilişki, Çizelge 5.6, Çizelge 5.7, Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9 'da yer almaktadır.

Analiz edilen parametrelerin hiçbirinde doğrusal ya da tersine kuvvetli bir ilişki tespit edilememiştir. İşletme parametreleri ve mekanik aktivasyon parametreleri ile sinerezis arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi için, diğer tüm parametreler sabit tutularak tek parametrenin değiştirildiği durum analizleri yapılmıştır.

Çizelge 5.6. Sabit Aktivasyon Süresi, %3 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Jel Duraylılığı Üzerine Etkileri

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	VWM	Sinerezis
	dakika	%	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm	%
Tip -1	12	3	1500	1,94	1800	1,07	1824	263	10,54	50
Tip -1	12	3	3000	3,89	3600	8,60	3648	720	10,43	12
Tip -1	12	3	4500	5,83	5400	29,01	5472	1356	9,5	13
Tip -1	12	3	6000	7,77	7200	68,76	7297	1612	8,77	13
Korelasyon - Sinerezis			**-0,76**	**- 0,76**	**-0,76**	**-0,55**	**-0,76**	**-0,77**	**0,56**	**1,00**

Çizelge 5.7. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Jel Duraylılığı Üzerine Etkileri

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	VWM	Sinerezis
	dakika	%	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm	%
Tip -1	12	6	1500	1,94	1800	1,11	1824	1272	10,79	22
Tip -1	12	6	3000	3,89	3600	8,91	3648	3031	10,09	7
Tip -1	12	6	4500	5,83	5400	30,09	5472	4015	9,63	3
Tip -1	12	6	6000	7,77	7200	71,32	7297	5087	8,88	2
Tip -1	12	6	7500	9,71	9000	139,30	9121	5639	8,33	1
Tip -1	12	6	9000	11,66	10800	396,63	10945	5971	7,51	0
Tip -1	12	6	12000	15,54	14400	570,56	14594	7270	7,26	0
Korelasyon - Sinerezis			**-0,76**	**-0,76**	**-0,76**	**-0,54**	**-0,76**	**-0,89**	**0,81**	**1,00**

Çizelge 5.8. Sabit Aktivasyon Süresi, %6 Katı Konsantrasyonu, Tip-2 Rotor-Stator Tasarımında, İşletme Parametreleri ve Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Jel Duraylılığı Üzerine Etkisi

S_{HT}	E_{zaman}	S_{kons}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	Görünür Viskozite	VWM	Sinerezis
	dakika	%	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s^{-1}	cp	µm	%
Tip -2	12	6	3000	3,03	1000	2,57	6060	1471	11,67	17
Tip -2	12	6	4500	4,55	1500	8,68	9090	1860	9,78	13
Tip -2	12	6	6000	6,06	2000	20,56	12120	2699	8,92	11
Tip -2	12	6	7500	7,58	2500	40,17	15151	3615	8,71	10
Tip -2	12	6	9000	9,09	3000	69,41	18181	4247	8,57	9
Tip -2	12	6	12000	12,12	4000	164,52	24241	5687	8,05	7
Korelasyon - Sinerezis			**-0,96**	**-0,96**	**-0,96**	**-0,84**	**-0,96**	**-0,95**	**0,97**	**1,00**

Çizelge 5.9. Sabit Aktivasyon Süresi, , Tip-1 Rotor-Stator Tasarımında, Sabit İşletme Parametreleri ve Sabit Mekanik Aktivasyon Parametreleri, Değişken Sepiyolit Konsantrasyonları koşullarında, Sinerezis'te Değişim

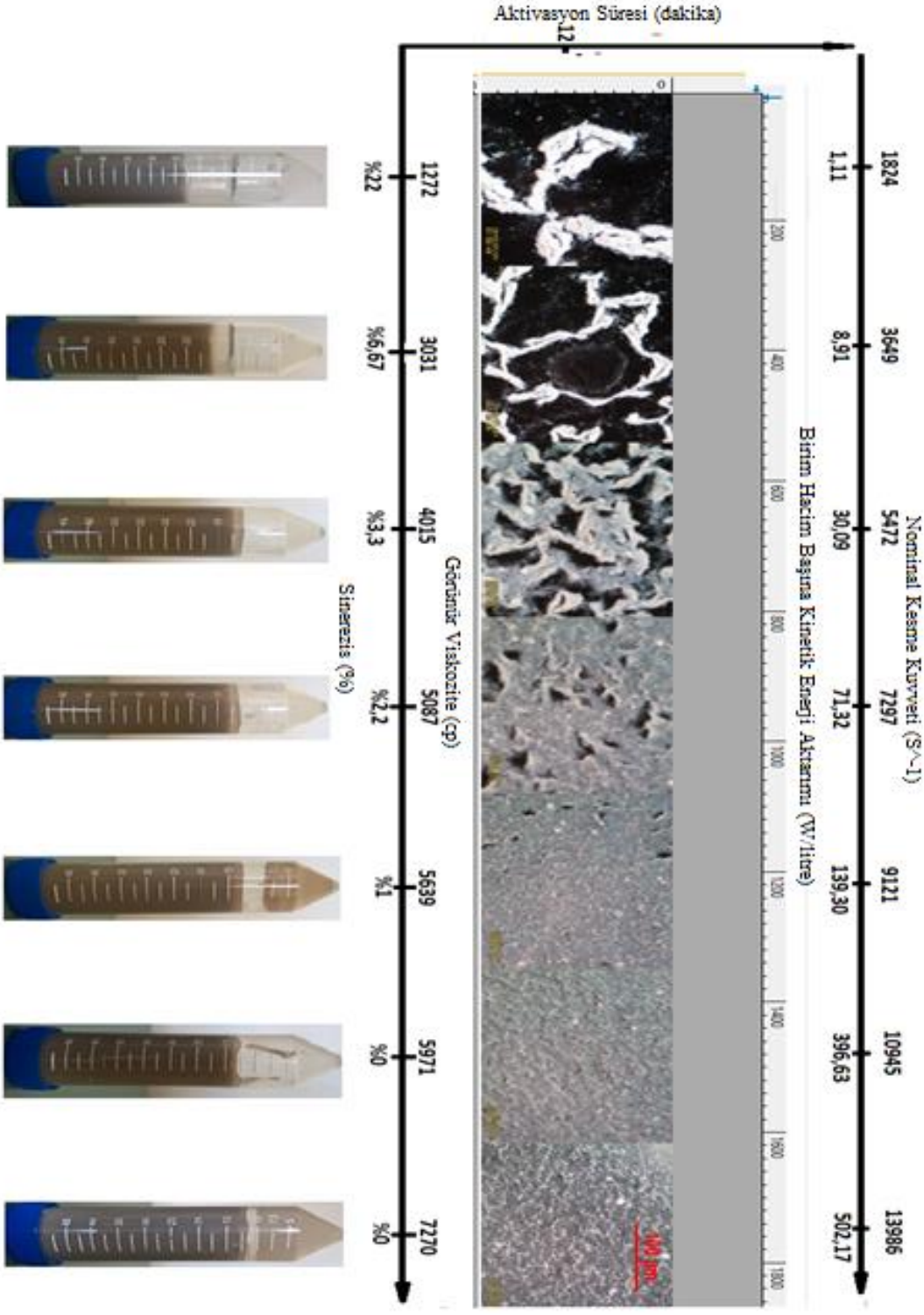
S_{HT}	E_{zaman}	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	$N_{etkileşim}$	$E_{rotor/hacim}$	N_{sr}	S_{kons}	Görünür Viskozite	VWM	Sinerezis
	dakika	rpm	m/s	sefer	(J/s)/litre	s-1	%	cp	µm	%
Tip -1	12	6000	7,77	7200	68,76	7297	3	1612	8,77	13
Tip -1	12	6000	7,77	7200	71,32	7297	6	5087	8,88	2
Tip -1	12	6000	7,77	7200	73,62	7297	9	9142	8,96	2
Tip -1	12	6000	7,77	7200	75,70	7297	12	14041	8,88	2
Korelasyon - Sinerezis							**-0,77**	**-0,73**	**-0,88**	**1,00**

Jel duraylılığının, 3600 s^{-1} 'in üzerindeki nominal kesme kuvvetleri ve 396 (J/s)/litre, birim hacim başına kinetik enerji aktarımının üzerindeki aktivasyon koşullarında hızlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.

VWM (hacimce ağırlıklı ortalama) tane boyutu, Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'da görülebileceği gibi, göreceli olarak sinerezis ile kuvvetli ilişkiye sahiptir. Buradan sepiyolit lif demetlerinin serbestleşme derecesinin artışı ile jel duraylılığının arttığı söylenebilir.

Sepiyolit konsantrasyonu ve görünür viskozite parametreleri ise jel duraylılığı üzerinde sınırlı etkiye, tersine zayıf ilişkiye sahip olduğu görülmektedir. Her ne kadar Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8'de görünür viskozite ile sinerezis arasında kuvvetli bir ilişki var gibi görünse de, Çizelge 5.9'da görünür viskozitenin, sinerezis ile arasında sınırlı, tersine ve zayıf bir ilişki olduğu görülmektedir. Çizelge 5.9'da görülebileceği gibi sepiyolit konsantrasyonuna bağlı olarak görünür viskozite artmakta, fakat sinerezis oranı değişmemektedir. Aynı şekilde Çizelge 5.6'da sinerezis görünür viskozitedeki artış ve VWM tane boyutundaki azalışa rağmen marjinal bir değişim göstermemektedir.

Mekanik aktivasyon parametreleri ile sinerezis arasındaki ilişki Şekil 5.9'da optik mikroskop görüntüleri ve polietilen laboratuvar tüp görselleri ile birlikte verilmiştir.



Şekil 5.9. Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin, Görünür Viskozite ve Sinerezis Üzerine Etkisi

Yapılan mekanik aktivasyon çalışmaları neticesinde, Nitrik asit liçi ile zenginleştirme işlemi öncesinde doğru mekanik aktivasyon süresi ve kriterleri belirlenmiş, çalışmalara, Tip-1 rotor-stator kafa tasarımı, %6 sepiyolitı konsantrasyonu, 15,54 m/s rotor çevresel hızı, 570,56 (J/s)/litre birim hacim başına kinetik enerji aktarımı, 14594 s^{-1} nominal kesme kuvveti ve 12 dakika aktivasyon süresi ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Bu kriterlerin belirlenmesindeki temel sebep, jel duraylılığı ve VWM tane boyutunu minimize eden, aynı zamanda optik mikroskop görsellerinde dispersiyon performansının maksimize eden işletme ve mekanik aktivasyon parametrelerinin bu değerlerde kesişmesidir.

Yukarıda belirtilen işlem parametrelerinin kullanılması ile, lifler ve safsızlıklar serbestleşerek bağımsız hareket eder hale gelecek ve bir sonraki adım olan zenginleştirme işleminin verimini arttırmak için uygun ortamın yaratılması sağlanacaktır.

5.2. Asit Liçi Deneyleri

Belirlenen işletme ve mekanik aktivasyon parametrelerine uygun şekilde sepiyolit süspansiyonları hazırlanmıştır.

Belirlenen nitrik asit derişimlerinde, mekanik olarak aktive edilmiş sepiyolit süspansiyonu manyetik karıştırıcı ile 300 rpm karışım hızında karıştırılırken, sürekli pH kontrolü yapılarak ve kademeli olarak nitrik asit ilave edilerek ulaşılmıştır.

Daha önce yapılan asitle aktivasyon çalışmalarında ortam pH'inin çok hızlı bir şekilde düşmesi durumunda, sepiyolit ana yapısında yer alan magnezyum iyonlarının aniden çözünerek yapısının bozulduğu gözlenmiştir. HCl'in süspansiyona eklenmesi sırasında sürekli pH ölçümü yapılarak kontrol edilmesi gerekmektedir (Tomura vd., 1995).

Karışım süresi daha önce yapılan literatür araştırmaları ve ön çalışmaları neticesinde 1 saat olarak belirlenmiş ve bu şekilde uygulanmıştır (Vicente Rodriguez vd., 1994).

1 saat karışım ardından, reaksiyon ürünü distile su ile yıkanmış, pH nötralize olması ardından kurutulmuş ve seramik havanla öğütülerek XRF kimyasal analiz ve XRD

mineralojik analiz çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen XRF kimyasal analiz ve XRD mineralojik analiz sonuçlarına göre zenginleştirme verimi hesaplanmıştır.

Yukarıda uygulanan deney prosedürlerden elde edilen zenginleştirilmiş katı ürün, çalışmada "SP-01 AKM - X%" olarak isimlendirilecektir. İsimlendirmede yer alan "X", 1 mol dolomiti çözmek için ihtiyaç duyulacak HNO_3 ün molar oranının 4 katını ifade eder. Bu "4" çarpanı aşağıdaki kimyasal reaksiyon eşitliğinden elde edilmektedir.

$$CaMg(CO_3)_2 + 4HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Örneğin, "SP-01 AKM – 100%", sepiyolit içerisinde yer alan dolomitin tamamını çözmek için ihtiyaç duyulan HNO_3 miktarının deneyde kullanıldığını, "SP-01 AKM – 40%" ise sepiyolit içerisinde yer alan dolomitin %40'sini çözmek için ihtiyaç duyulan HNO_3 miktarının deneyde kullanıldığını ifade eder.

Çizelge 4.2'de yer alan XRF kimyasal analiz verilerine bağlı kalarak, ve yukarıdaki hesaplama modeli üzerinden sepiyolit içerisinde ana safsızlık olan dolomitin uzaklaştırılması için gerekli olan nitrik asit miktarı hesaplanmıştır.

Yapılan deneysel çalışma ve sonuçları Çizelge 5.10, Çizelge 5.11, Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13'te yer almaktadır.

Çizelge 5.10. Nitrik Asit Liçi pH değerleri ve Katı Geri Kazanım Oranları

SP-01 AKM - X% (X%=)	**0%**	**40%**	**60%**	**80%**	**100%**	**140%**
pH	7,72	7,22	6,91	6,44	5,51	2,45
Katı Geri Kazanım Miktarı (% Ağırlıkça)	100	88,30	84,66	75,75	67,50	33,20

Çizelge 5.10'da görülebileceği gibi, asit konsantrasyonundaki artış ile birlikte pH düşmektedir Artan asit miktarına bağlı olarak, katı geri kazanımı azalmaktadır. SP-01 AKM içerisindeki dolomit miktarının %13.5 seviyelerinde olduğu düşünüldüğünde, bu miktarın üzerindeki kütle kayıplarının görüldüğü durumlarda, sistemde çözünmesi istenmeyen sepiyolitin hasar görmeye başladığı anlaşılmaktadır.

pH değeri 6'nın altına düştüğünde kütle kayıplarının çok hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu literatürde belirtilen sepiyolit çözünme diyagramlarına uymaktadır (Tomura vd., 1995; Özdemir ve Kıpçak, 2004; Çınar, 2005).

Bu çalışmada liç işleminin amacı, maksimum katı konsantrasyonunda, minimum safsızlık değerine ulaşmaktır. Geri kazanılmış olan katı ve yıkama ardından elde edilen çözelti sıvısının kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de yer almaktadır.

Çizelge 5.11. Geri Kazanılan Konsantre Katının XRF Kimyasal Analiz Sonuçları

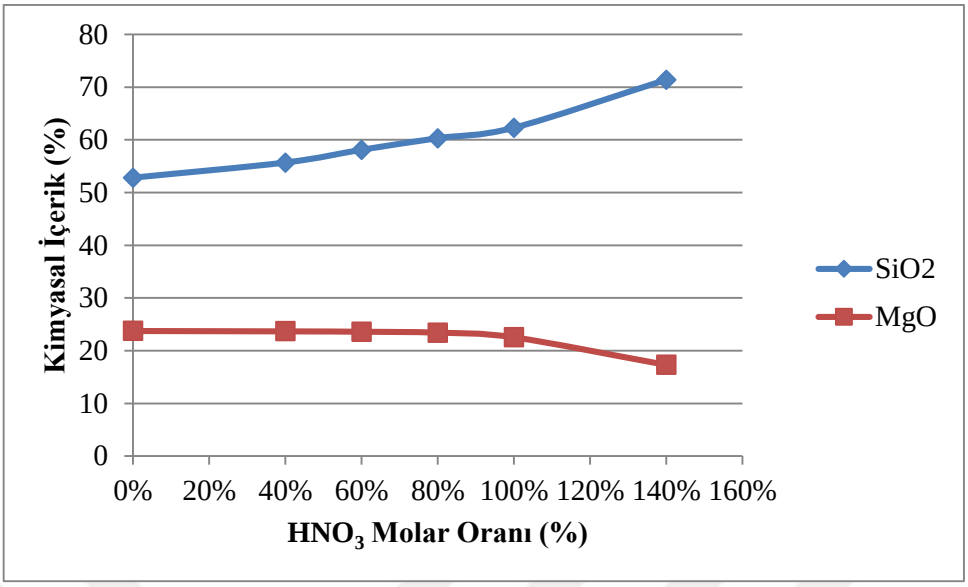
SP-01 AKM - X% (X%=)	**0%**	**40%**	**60%**	**80%**	**100%**	**140%**
Kimyasal İçerik	**%**					
SiO_2	52,80	55,68	58,10	60,30	62,29	71,40
Al_2O_3	0,91	0,88	0,89	0,90	0,89	0,80
Fe_2O_3	0,49	0,50	0,50	0,51	0,50	0,41
MgO	23,75	23,68	23,61	23,43	22,54	17,32
CaO	4,57	2,91	1,53	0,39	0,11	0,03
K_2O	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	0,11
LOI	17,30	16,17	15,18	14,28	13,49	9,93

Çizelge 5.12. Atık Çözeltinin AAS Kimyasal Analiz Sonuçları

SP-01 AKM - X% (X%=)	**0%**	**40%**	**60%**	**80%**	**100%**	**140%**
Kimyasal İçerik	**Ppm**					
Al_2O_3	0,15	1,34	1,85	2,44	1,97	92,60
Fe_2O_3	0,59	0,59	0,60	0,61	0,69	91,59
MgO	1,79	779,72	1275,70	1826,39	2608,56	12597,36
CaO	2,14	2745,22	4386,48	5088,32	5155,31	5170,98

Geri kazanılan konsantre katının XRF kimyasal analiz sonuçlarında görülebileceği gibi, asit konsantrasyonu arttıkça, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit bileşiklerinde azalma gerçekleşirken, silisyum dioksit oranında artış söz konusudur. Tam tersine atık çözelti içerisinde de magnezyum ve kalsiyum elementlerinde hızla bir artış söz konusudur.

Şekil 5.10'da görülebileceği gibi, asit konsantrasyonu mineral içerisindeki tüm dolomiti çözmek için ihtiyaç duyulan molar oranının üzerine çıkmış, SP-01 AKM - 140% kodlu deney sonuçlarında görüldüğü gibi, silisyum oksit oranında ani artış, magnezyum oksit oranında ise ani düşüşe sebep olmuştur.



Şekil 5.10. HNO_3 Molar Oranı, Zenginleştirilmiş Konsantre Katıda; Magnezyum Oksit ve Silisyum Oksit İçeriği Değişimi

Bu ani değişim katı geri kazanım oranında da benzerlik göstermektedir ve mineral içerisinde dolomit içeriğinin minimum seviyeye indiği ve asit moleküllerinin sepiyolit yapısına hasar vermeye başladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Sadece katı geri kazanım oranları ve kimyasal analiz verileri ile zenginleştirme performansı hakkında yorum yapmak pek mümkün değildir. Bu nedenle zenginleştirilmiş numunelerde kantitatif XRD analizi yapılmıştır (Çizelge 5.13).

Çizelge 5.13. Zenginleştirilme Numunelerinin XRD Mineralojik Analiz Sonuçları

SP-01 AKM - X% (X%=)	**0%**	**40%**	**60%**	**80%**	**100%**	**140%**
Mineralojik İçerik	%					
Dolomit	9,50	5,90	3,00	1,00	0,00	0,00
Sepiyolit	84,4	87,7	90,3	91,9	88,3	65,6
Diğer (Serbest Silika vb,)	6,1	6,4	6,7	7,5	11,6	34,4
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Kimyasal analiz ve mineralojik analiz verileri bir arada değerlendirildiğinde, sepiyolit içerisindeki dolomitin %80'ini çözmek için ihtiyaç duyulacak molar oranda nitrik asit ile, %84,4'ten %91,9'a yükseltilebildiği, bu molar oranın üzerine çıkıldığında ise sepiyolit içeriğinin hızla düşerek, SP-01 AKM - 140% numunesinde yapılan ölçümlerde %65,6'ya kadar düştüğü görülmüştür.

Çizelge 5.13'te, nitrik asit derişimi arttırılarak, %60'tan %80 molar orana çıkarılmış, buna paralel olarak dolomit içeriği azalmış, sepiyolit içeriği ile birlikte serbest silika içeriği de artış göstermiştir. Bu sonuç kimyasal analiz sonuçları ile birlikte yorumlandığında %60 molar orandan itibaren nitrik asit moleküllerinin, sepiyolitin yapısına zarar vermeye başladığı ve ortamda serbest silika mineral fazının artmaya başladığı tespit edilmiştir.

Hem tenörün hem de katı miktarının maksimize edildiği optimum zenginleştirme koşullarının tespiti için yapılmış olan zenginleştirme verimi hesabı sonuçları Çizelge 5.14'te yer almaktadır.

Çizelge 5.14. Asit Liçi Zenginleştirme Verimi

Örnek Adı	Zenginleştirme Sonrası Konsantre Katı Miktarı (%)	Zenginleştirme Sonrası Sepiyolit Tenörü (%)	Zenginleştire Verimi (%)
Hammadde	100	84	0
SP-01 AKM - 40	88	88	92
SP-01 AKM - 60	85	90	91
SP-01 AKM - 80	76	92	82
SP-01 AKM - 100	68	88	71
SP-01 AKM - 140	33	66	26

Çizelge 5.14'te görülebileceği gibi, molar oran %40 seviyesinde iken sepiyolit tenörü %88'e çıkmakta ve zenginleştirme verimi %92 seviyesine ulaşmaktadır. Molar oran %80 seviyesinde iken ise sepiyolit tenörü %92 ye yükselmekte, zenginleştirme verimi ise %82'ye düşmektedir.

Molar oran %80'in üzerine çıktığında ise hem zenginleştirme verimi hem de sepiyolit tenörü düşmektedir.

5.3. Mekanik Aktivasyon Parametrelerinin Reolojik Davranış Üzerine Etkileri

Sepiyolitin reolojik karakterizasyonu anlamında yapılan çalışmalar büyük oranda kayma gerilimi ile kayma hızının ilişkilendirilmesi ile sınırlı kalmıştır. Bu çalışmada kayma gerilimi ile kayma hızı ilişkisine ek olarak osilasyon testleri ile malzemenin viskoz ve elastik

davranışı ile birlikte sedimantasyon ve jelleşme özelliklerini belirleyen faz açısı ölçümleri yapılarak daha geniş bir perspektifte değerlendirme yapılmaya çalışılmıştır.

Yapılan ölçümler uygulanan mekanik aktivasyonun işletme parametreleri ile ilişkilendirilmiş, işletme parametrelerindeki değişimin reolojik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Mekanik aktivasyon çalışmaları sırasında kullanılan rotor-stator homojenleştirici, tasarım parametreleri açısından sınırlı kesme kuvveti aralığında çalışma yapmaya imkan vermektedir. İşletme parametrelerini daha geniş kesme kuvveti aralığında incelemek amacı ile reolojik karakterizasyon çalışmaları IKA marka, T-18 Ultra-Turrax model rotor-stator homojenleştirici kullanılarak yapılmış ve rotor-stator tasarımı "Tip-3" olarak isimlendirilmiştir.

Reolojik karakterizasyon ve modelleme çalışmalarında kullanılan rotor-stator kafası tasarım parametreleri Çizelge 5.15'te verilmiştir.

Çizelge 5.15. IKA T-18 Ultra-Turrax Rotor-Stator Kafası Tip-3 Tasarım Parametreleri

Parametre		**Stator Kafası Tip -3**
Stator Tipi		Slotlu
D1	**Stator Dış Çap (mm)**	18,95
D2	**Stator İç Çap (mm)**	13,25
D	**Rotor Dış Çap (mm)**	12,70
D3	**Rotor İç Çap (mm)**	6,89
d	**Stator Delik Çapı (mm)**	2,10
l	**Stator Delik Genişliği (mm)**	11,48
Wx	**Stator Kanat Genişliği X (mm)**	2,72
Wy	**Stator Kanat Uzunluğu Y (mm)**	8,00
δ	**Gap Açıklığı (mm)**	0,2
Sq	**Stator Delik Sayısı (adet)**	12
Rq	**Rotor Kanat Sayısı (adet)**	6
Sha	**Stator Deliklerinin Toplam Alanı ($mm^{2)}$**	289
Sa%	**Stator Açık Alan (Toplam Delik Yüzey Alanı) Oranı (%)**	62%
Po	**Stator Kafası Güç Sayısı (-)**	2,21

Çalışmada rotor-stator homojenleştiriciye ait işletme parmetreleri eşitlik, 2.1, 2.2 ve 2.3 ten yararlanılarak hesaplanmış ve rotor-stator mekanik aktivasyon parametreleri elde edilmiştir.

Hesaplanan mekanik aktivasyon parametreleri, nominal kesme kuvveti (N_{sr}), birim hacim başına aktarılan kinetik enerji miktarı ($E_{rotor/hacim}$) ve Rotor kanadı – Stator deliği etkileşim sayısı ($N_{etkileşim}$)'dır.

Yapılan deneysel çalışmalar, farklı işletme parametreleri ile, 300 ml hacimli, 10 cm çaplı, polietilen silindirik numune kapları kullanılarak, %6 katı konsantrasyonunda hazırlanmış süspansiyonlar ile gerçekleştirilmiştir.

Bu süspansiyondan bir şırınga yardımı ile 13 ml örnek alınmış ve Bohlin marka CVO 120 model reometre cihazı, Bob and Cup ölçüm aparatı, C25 DIN 53019 normu ile ölçülmek üzere sistemine beslenmiştir.

Kullanılan Bohlin marka CVO 120 model reometre cihaza akuple peltier sıcaklık regulasyon unitesi ile ölçüm öncesi ve süresince numunelerin 25 ^{o}C sıcaklıkta sabitlenmesi sağlanmıştır.

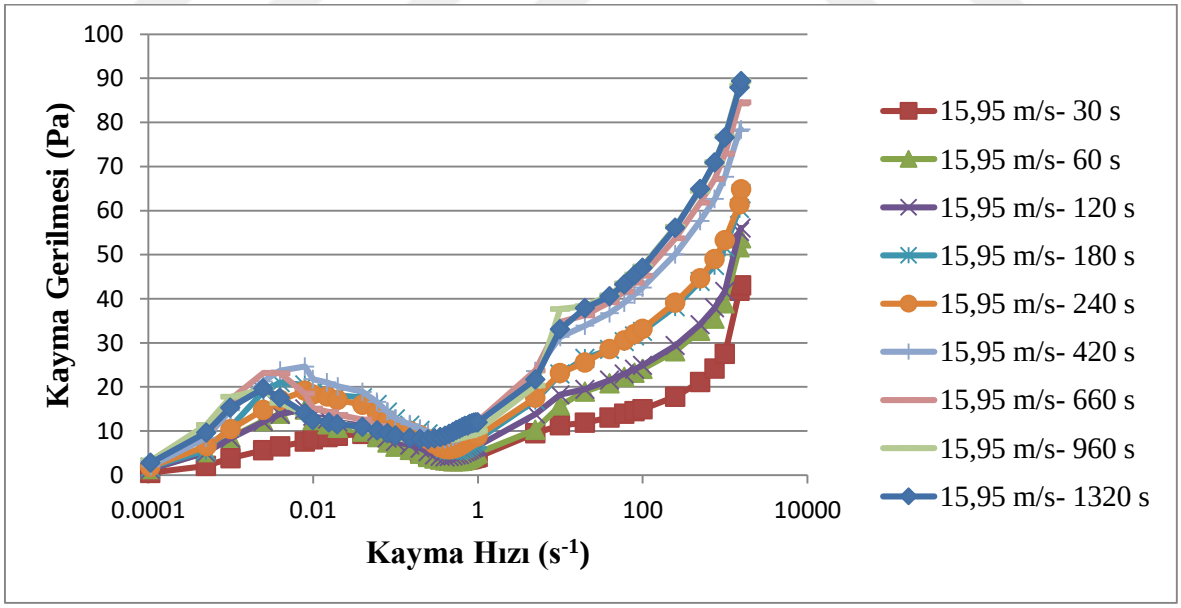
Reometre cihazı ile yapılan ön çalışmalar neticesinde, numunelerin reolojik açıdan kararlı hale 10 dakika dinlendirilmesi ardından geldiği tespit edilmiştir. Bu sürenin beklenmesi ardından cihaz yazılım aracılığı ile sunduğu viskozimetri ve osilasyon test prosedürleri ile ölçümler yapılmıştır.

5.3.1. Akış eğrisi ölçümleri

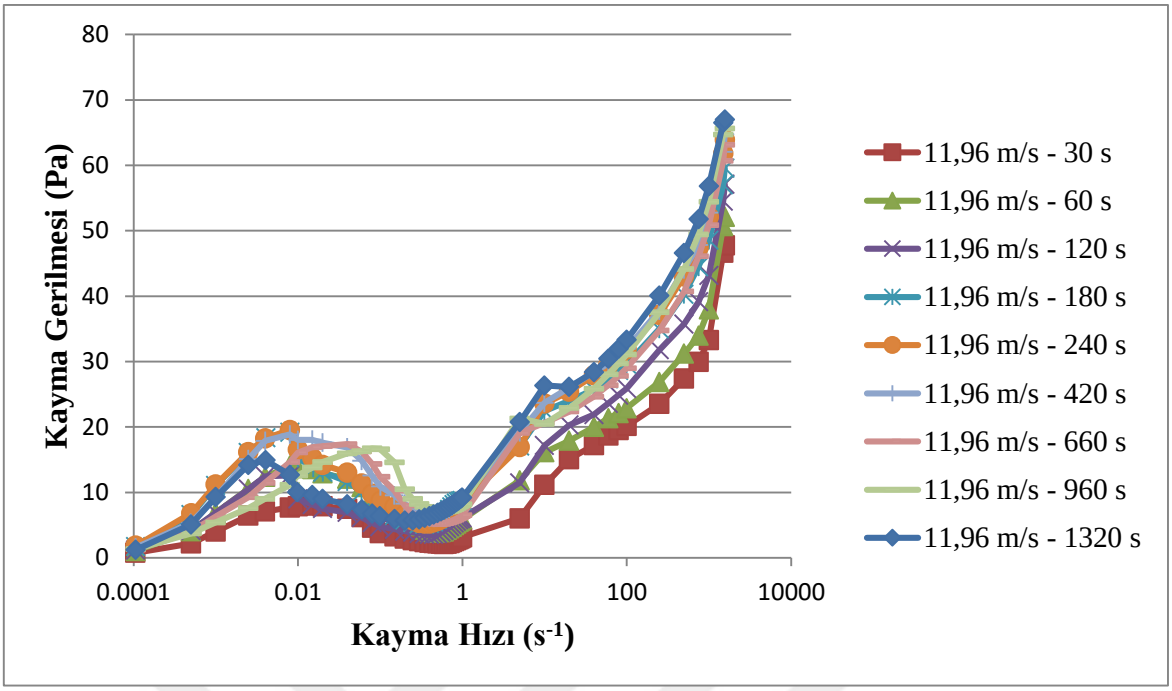
Bu başlık altında rotor-stator homojenleştiricinin farklı işletme ve mekanik aktivasyon parametreleri altında muamele gören sepiyolit süspansiyonlarının akış eğrisindeki değişim tariflenmeye çalışılmıştır. Akış eğrisi deney ve analizleri sepiyolit süspansiyonlarının reolojik davranışını anlayabilmek için son derece önemlidir.

Şekil 5.11'de görülebileceği gibi, mekanik aktivasyon süresi arttıkça 10^0 ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında, kayma gerilmesinde bir artış söz konusudur. 10^{-4} ile 10^0 s^{-1} kayma hızı aralığında ise önce kademeli olarak bir artış ardından tekrar kademeli olarak bir düşüş gerçekleşmiştir.

Newton kanunlarına göre her cisim hareket halindeyken minimum enerji düzeyine doğru yönelir. Süspansiyonlarda kayma hızı arttışı öncelikle taneciklerin birbirlerinden uzaklaşması ve kayma hızının daha da artması ile akış ekseninde minimum dirençle karşılaşacakları eksene yönelimleri ve dizilimleri ile sonuçlanır. Akış eğrisi ölçümlerinde gözlenen, 10^{-4} ile 10^{-2} s^{-1} kayma hızı aralığında taneciklerin birbirinden uzaklaşması ile öncelikle kayma gerilmesinde artış, kayma hızının 10^{-2} ile 10^0 s^{-1} 'e doğru yükselmesi ile taneciklerin minimum enerji düzeyine doğru yönelmesi sonucu kayma gerilmesinde düşüş, kayma hızının daha da artarak 10^0 ile 10^4 s^{-1} aralığına çıkması durumunda ise sepiyolit lifleri duraylı bir ağ (matris) oluşturmaya başlaması sonucu kayma gerilmesinde tekrar bir artışa yol açtığı düşünülmektedir. Bu olaylar dizini Newtonun eylemsizlik kanunundan esinlenilerek yorumlanmıştır.



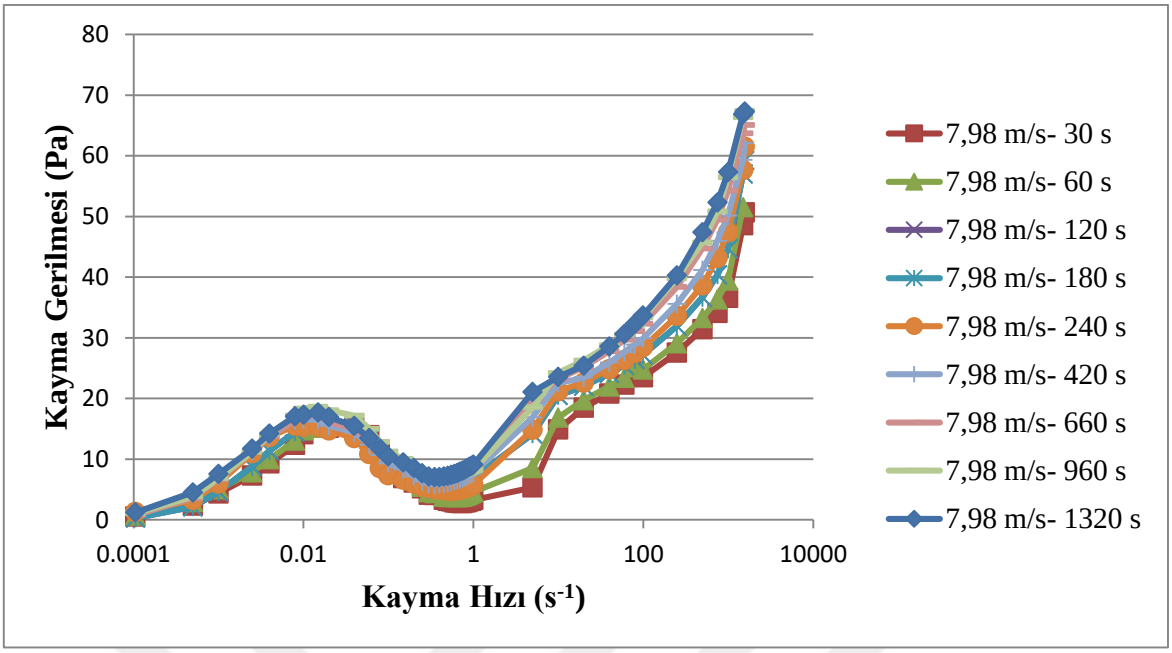
Şekil 5.11. 24000 rpm, 15,95 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri



Şekil 5.12. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

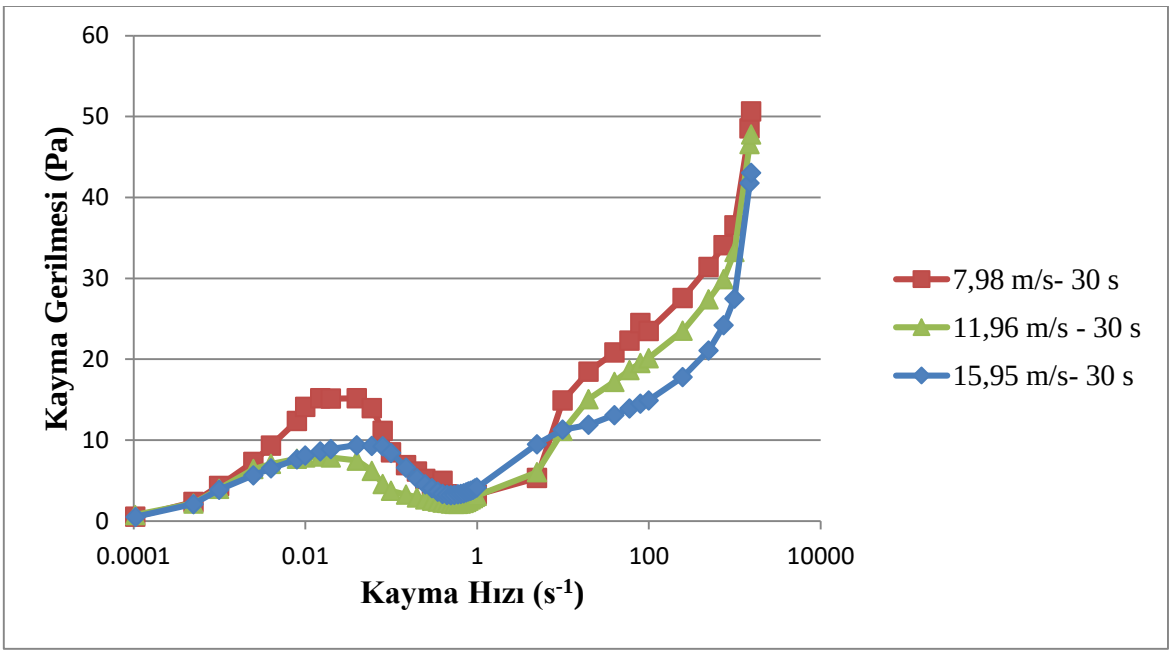
Şekil 5.12'de görülebileceği gibi, mekanik aktivasyon süresi arttıkça 10^0 ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında, 15,95 m/s rotor çevresel hızındaki kadar olmasa da kayma gerilmesinde bir artış söz konusudur. 10^{-4} ile 10^0 kayma hızı aralığında ise önce kademeli olarak bir artış ardından tekrar kademeli olarak bir düşüş gerçekleşmiştir.

Şekil 5.11'de görülebileceği gibi, 15.95 m/s çevresel hızda, 420 s, 660 s, 960 s ve 1320 saniyelik aktivasyon sürelerinde, 10^0 ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında gözlenen kayma gerilmesinde artış yönünde sıçrayış, 11,96 m/s çevresel hız ile yapılan ölçümlerin aynı mekanik aktivasyon süresinde yapılan ölçümlerinde gözlenmemiştir. Bunun temel sebebinin süspansiyona akrtarılan kinetik enerji miktarının ve rotor-stator püskürtme bölgesinde oluşan kesme kuvvetlerinin yetersiz kalmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



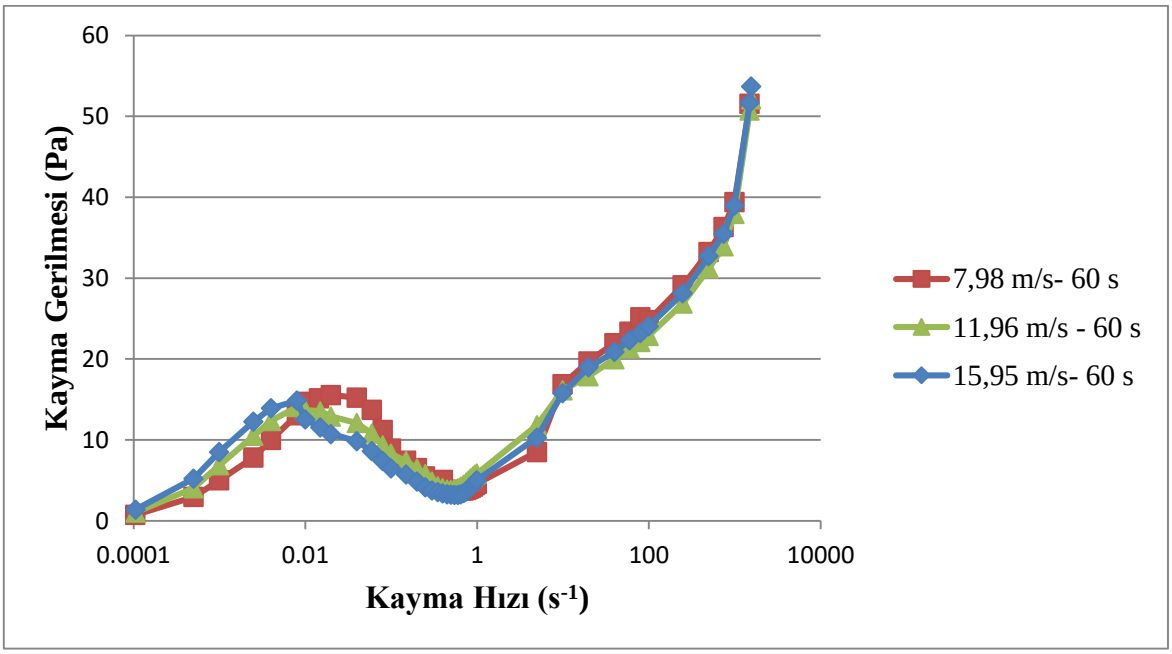
Şekil 5.13. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

Şekil 5.13'te görülebileceği gibi, mekanik aktivasyon süresi arttıkça 10^0 ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında, kayma gerilmesinde bir artış söz konusudur. 10^{-4} ile 10^0 s^{-1} kayma hızı aralığında ise 15,95 m/s ve 11,96 m/s rotor çevresel hızı ölçümlerinden farklı olarak sürekli ve kademeli bir artış gözlenmektedir.



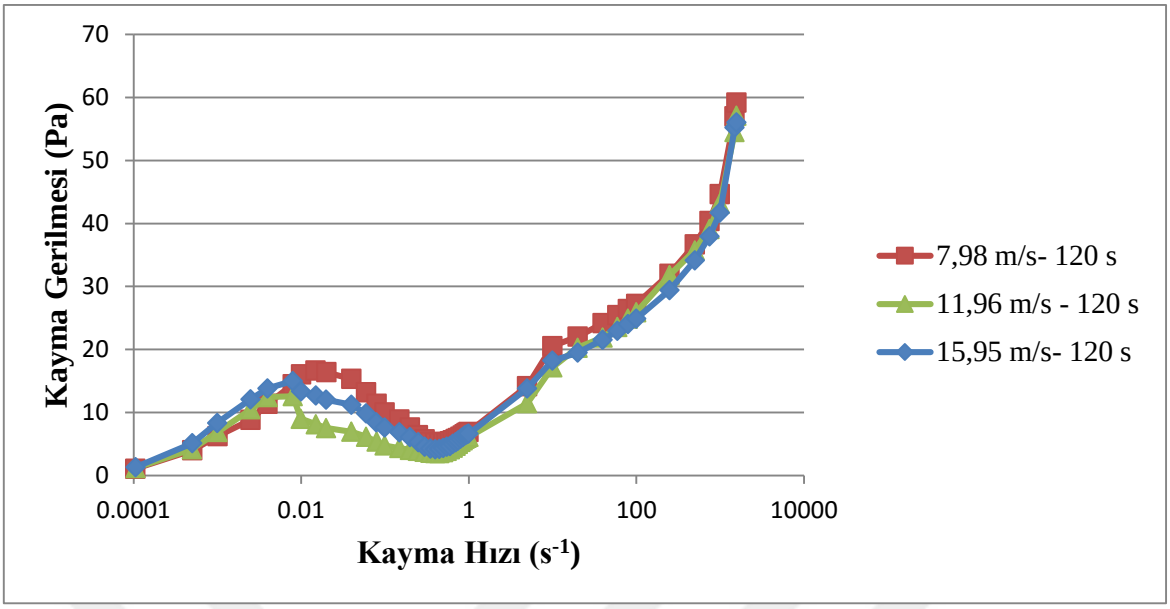
Şekil 5.14. 30 s Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

Şekil 5.14'te görülebileceği gibi, rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı arttıkça 10^0 ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında, kayma gerilmesinde bir artış söz konusudur. Kayma hızı 10^3 s^{-1} 'e yaklaştıkça kayma gerilmeleri birbirine yaklaşmaktadır. 10^{-4} ile 10^0 s^{-1} kayma hızı aralığında ise rotor çevresel hızından bağımsız bir değişim gözlenmektedir. Bu olayın uygulanan mekanik aktivasyon süresinin, süspansiyonun tamamının rotor-stator homojenleştirici kafasından geçmesi için yeterli olmaması sonucu sepiyolit liflerinin homojen bir şekilde aktive edilememesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



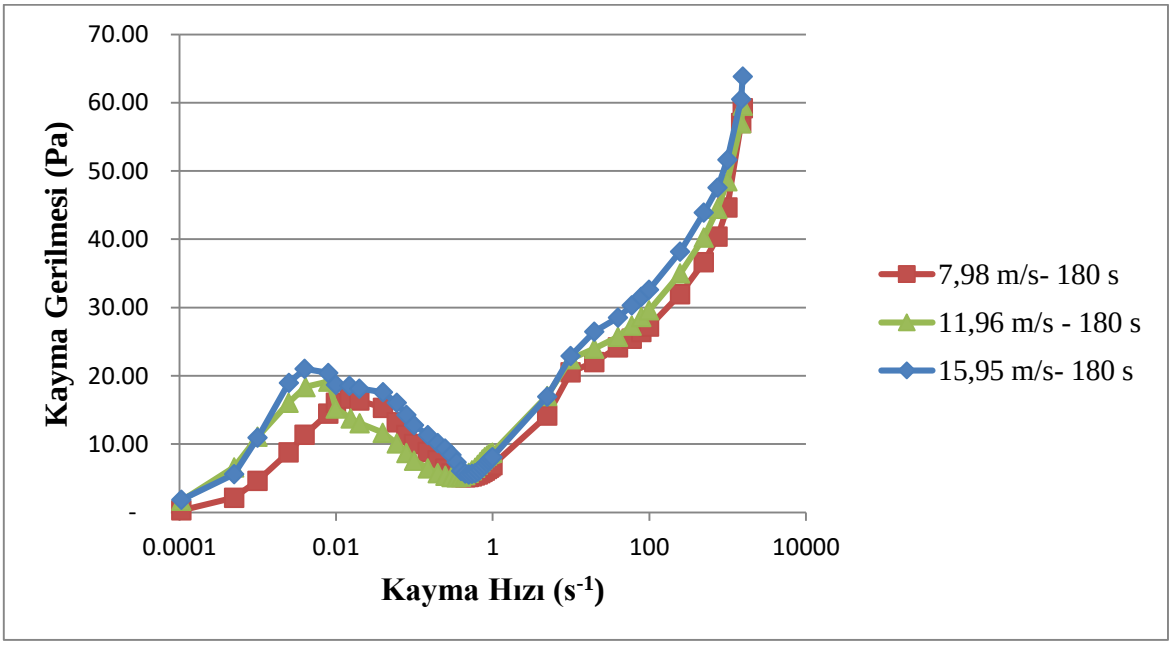
Şekil 5.15. 60 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

Şekil 5.15'te görülebileceği gibi, rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı artsa da 60 saniye aktivasyon süresinde kayma gerilimi eğrilerinde marjinal bir fark oluşmamaktadır.



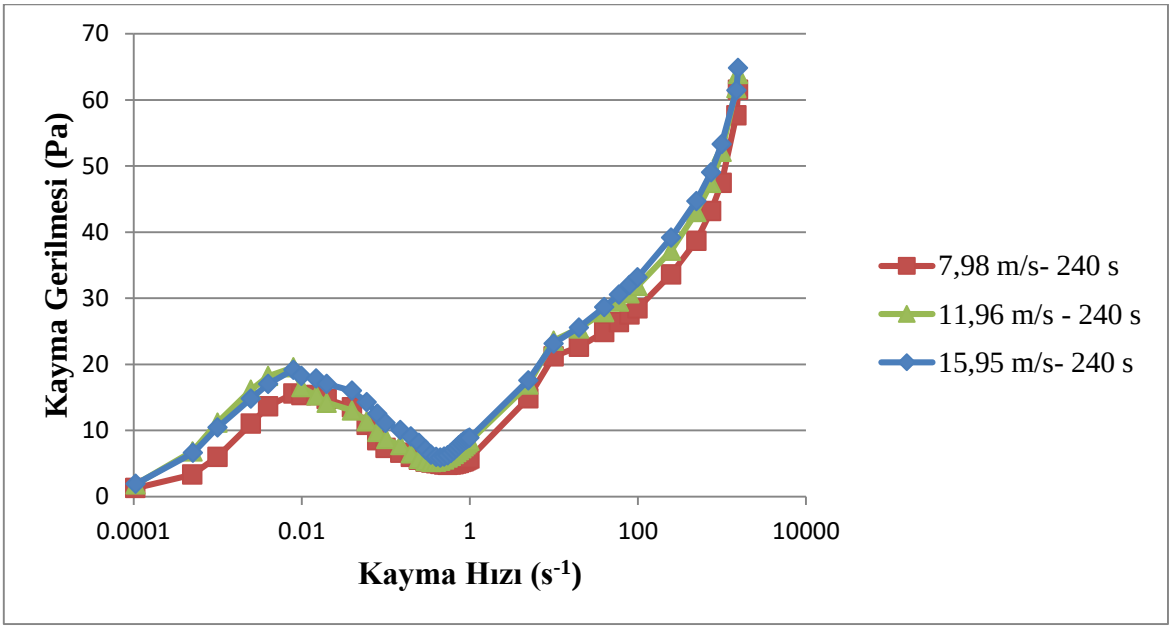
Şekil 5.16. 120 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

Şekil 5.16'de görülebileceği gibi, rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı artsa da 120 saniye aktivasyon süresinde kayma gerilimi eğrilerinde marjinal bir fark oluşmamaktadır.

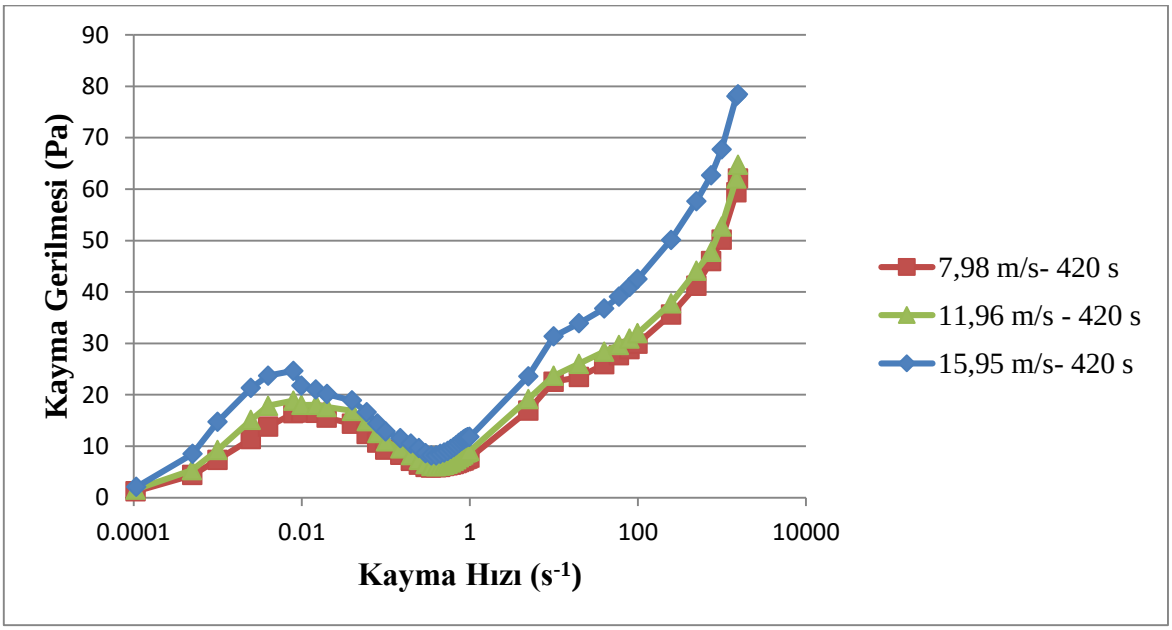


Şekil 5.17. 180 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

Şekil 5.17'de görülebileceği gibi, rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı artışı 180 saniyelik aktivasyon süresinden itibaren tekrar etkili olmaya başlamıştır. 180 saniye aktivasyon süresi öncesinde, gözlenen ölçüm kararsızlıklarının süspansiyonda yeterli sirkülasyon ve dolaylı olarak homojen kinetik enerji aktarımı olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

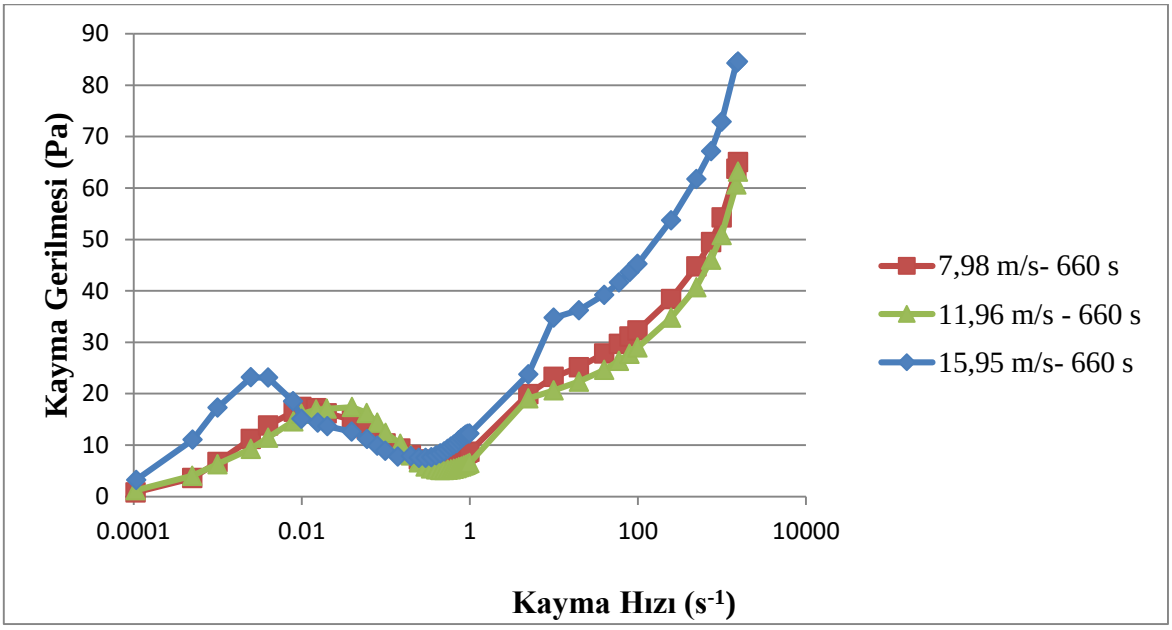


Şekil 5.18. 240 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

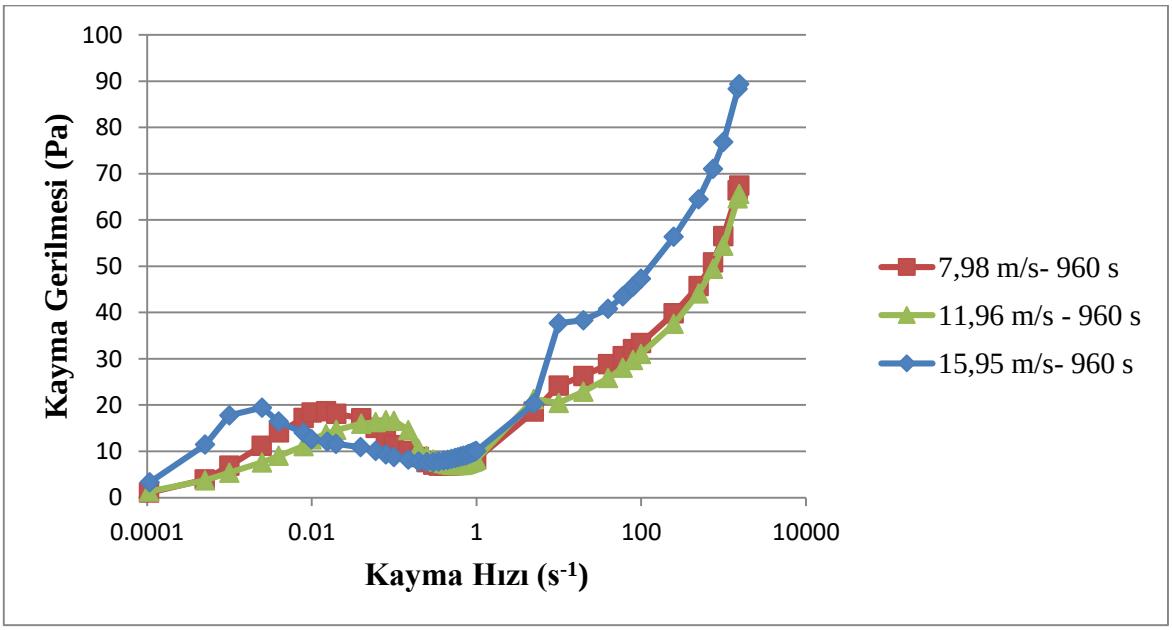


Şekil 5.19. 420 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

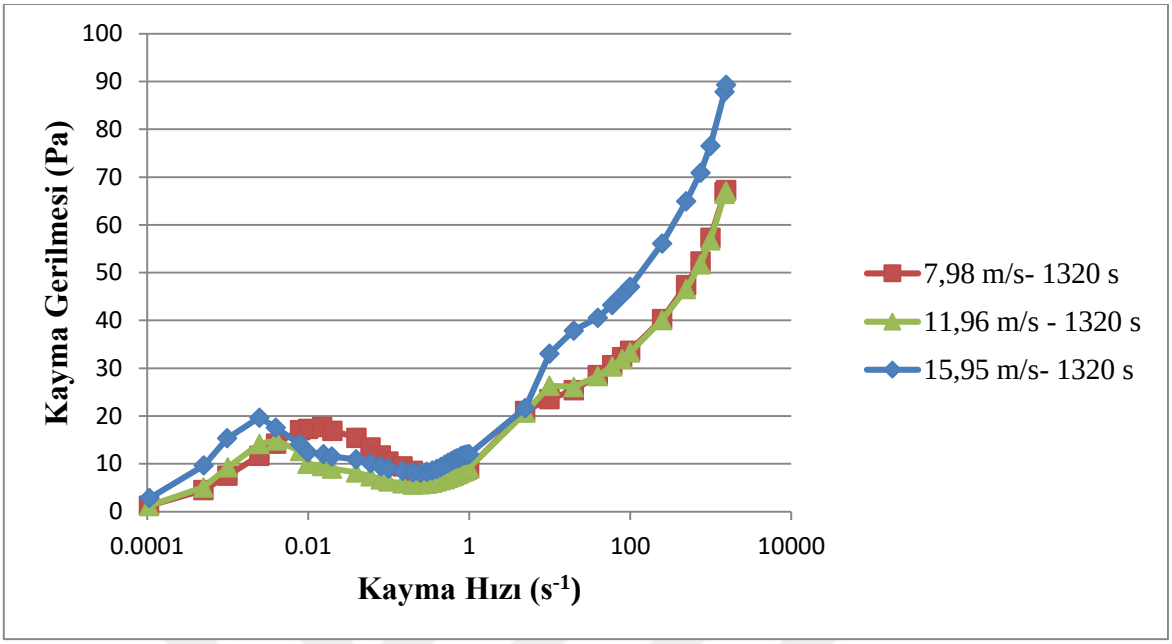
Şekil 5.19'da görülebileceği gibi, rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı artışı 420 saniye aktivasyon süresi itibari ile belirgin bir şekilde akış eğrileri üzerinde etkisini göstermeye başlamıştır. Süspansiyonda homojen sirkülasyon ve kinetik enerji aktarımının bu aşamadan sonra oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 5.20. 660 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri



Şekil 5.21. 960 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri



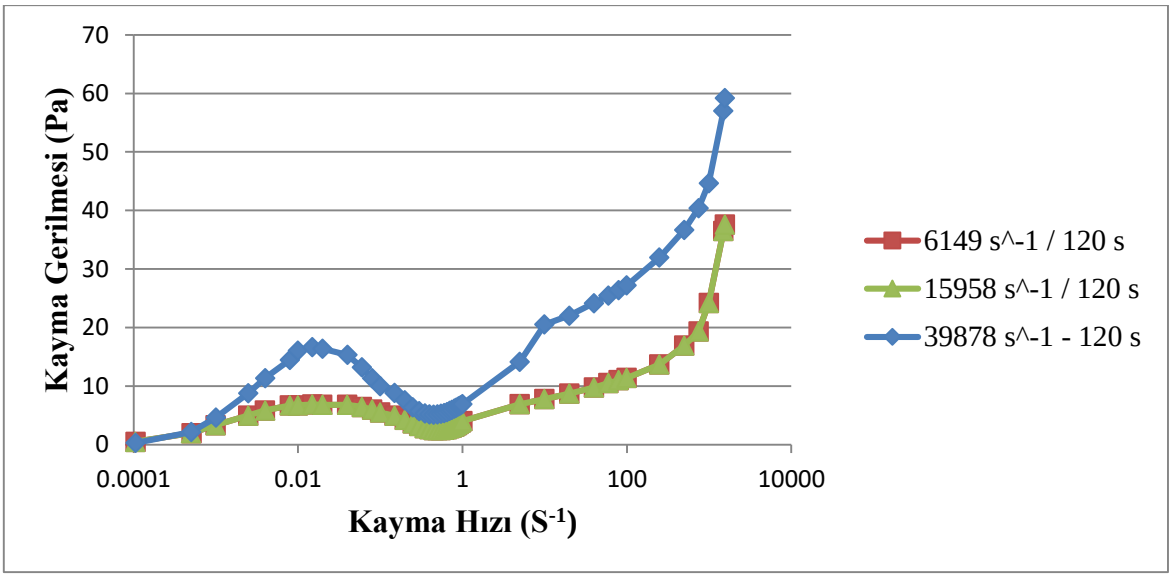
Şekil 5.22. 1320 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Akış Eğrisi Üzerine Etkileri

Şekil 5.20, Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'de görülebileceği gibi, rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s ile 11,96 m/s ölçümleri için çok yakın değerler verirken, 15,95 m/s rotor çevresel hızı ölçümlerinde artış göstermiştir.

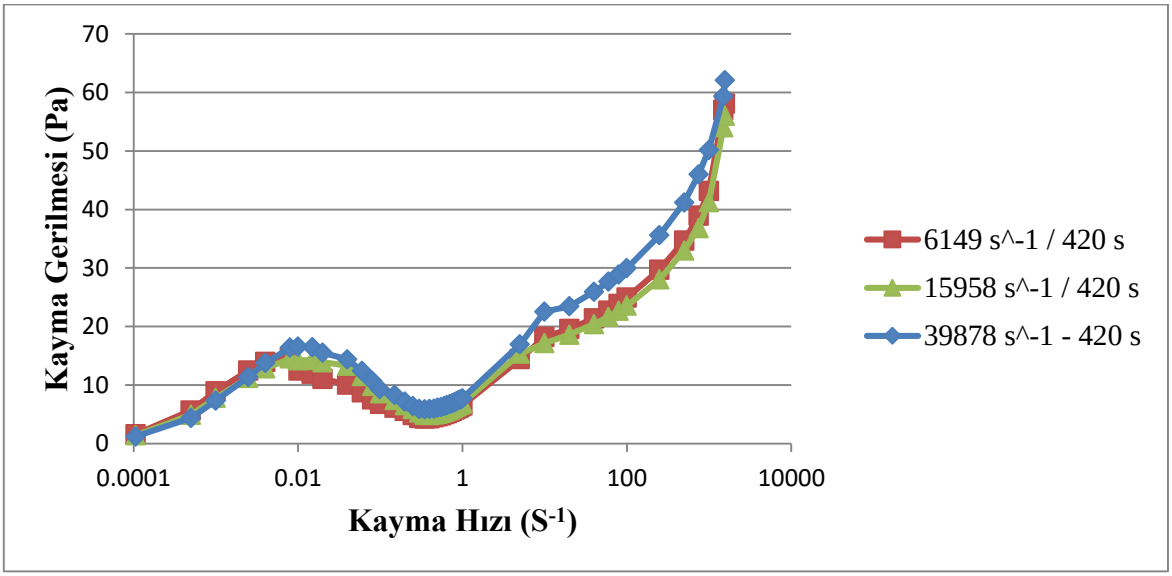
Tasarım ve dolaylı olarak mekanik aktivasyon parametrelerinin akış eğrileri üzerinde etkilerinin incelenebilmesi için farklı rotor kafası tasarımları ile ölçümler yapılmasına karar verilmiştir. Ölçümlerde rotor çevresel hızları, rotor devir oranları hesaplanıp ayaralanarak eşit değere getirilmiş, farklı tasarımda rotor-stator üniteleri kullanılarak eşit rotor çevresel hızında, mekanik aktivasyon ve tasarım parametrelerinde ki değişimin süspansiyonun reolojik davranışı üzerine etkileri incelenmiştir.. Farklı rotor tasarımlarında çevresel hız sabit tutulduğunda, mekanik aktivasyon parametrelerindeki değişim Çizelge 5.16, Şekil 5.23, Şekil 5.24, ve Şekil 5.25'de yer almaktadır.

Çizelge 5.16. Farklı Rotor-Stator Tasarımlarının Eşit Çevresel Hızda Mekanik Aktivasyon Parametreleri

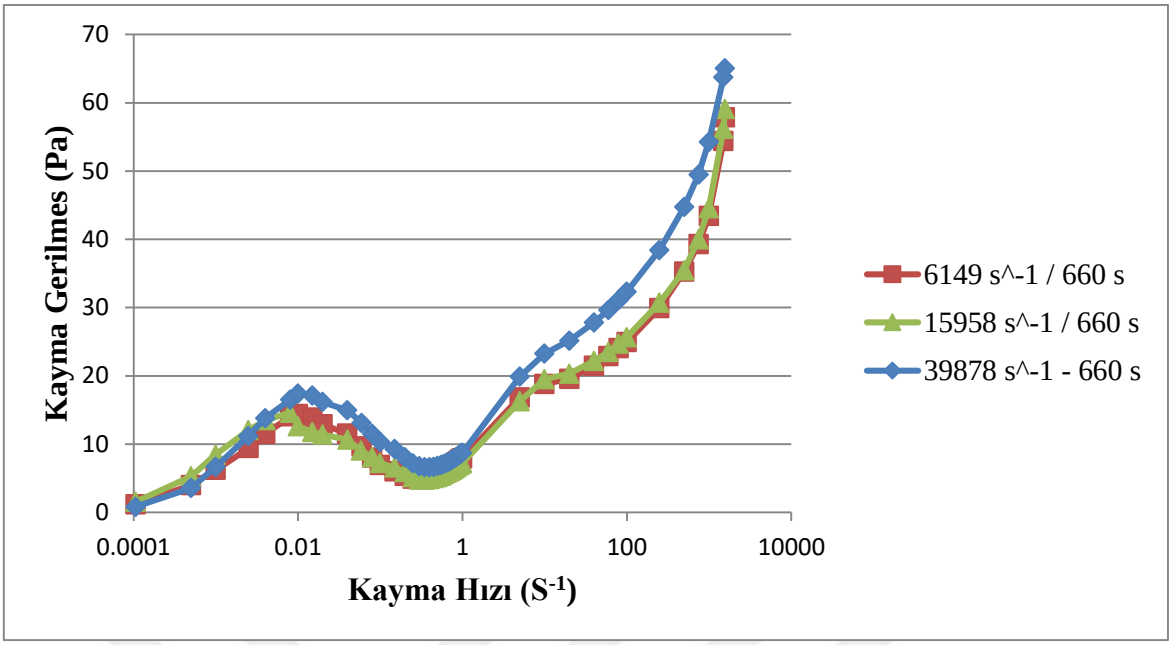
Rotor Kafası Tasarımı	Rotor Devri	Rotor Çevresel Hızı	Nominal Kesme Kuvveti (N_{sr})	Birim Hacim Başına Kinetik Enerji Aktarımı ($E_{rotor/hacim}$)	Rotor kanadı – Stator deliği etkileşim sayısı ($N_{interactions}$)
	rpm	m/s	s^{-1}	(J/s)/litre	sefer
Tip-1	6500	7,98	6149	70,0	7800
Tip-2	7900	7,98	15958	46,9	2633
Tip-3	12000	7,98	39878	20,3	14400



Şekil 5.23. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 120 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Akış Eğrisi Değişimi



Şekil 5.24. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 420 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Akış Eğrisi Değişimi



Şekil 5.25. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 660 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Akış Eğrisi Değişimi

Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te görülebileceği gibi, hem 10^{-4} ile 10^{3} kayma hızı aralığında 120 saniye mekanik aktivasyon süresinde, nominal kesme kuvveti arttıkça, kayma gerilmesi de artmaktadır. 420 saniye ve 660 saniye ölçümlerinde ise 15958 s^{-1} nominal kesme kuvveti ile 6149 s^{-1} nominal kesme kuvveti arasındaki kayma gerilmesi farkı kademeli olarak azalıp eşitlenirken, 39878 s^{-1} nominal kesme kuvveti altında mekanik aktivasyona tabi tutulan süspansiyon daha yüksek kayma gerilmesi vermektedir. Burada nominal kesme kuvvetlerindeki artış ile kayma gerilmesinin arttığı fakat bu etkinin aktivasyon süresi uzadıkça azaldığı söylenebilir.

5.3.2. Genlik ve frekans taraması (osilasyon) ölçümleri

Bu başlık altında farklı işletme parametreleri ve mekanik aktivasyon parametreleri ile sepiyolit süspansiyonlarının zamana bağlı viskoelastik karakterindeki değişim değerlendirmeye çalışılmıştır.

Frekans taraması ölçümlerinde yüksek frekanslar kısa zaman ölçeğini, düşük frekanslar uzun zaman ölçeğini temsil etmektedir (Malvern Instruments Ltd., 2014b).

Bu kapsamda frekans taraması testi öncesinde sepiyolitin faz değiştirme eğiliminde olduğu frekans aralığını bulmak adına genlik taraması testi yapılmıştır. Genlik taraması testinde belirlenen frekans değeri ve gerilme aralığı frekans taraması testlerinde kullanılmıştır.

Frekans taraması testlerinde G' numunenin elastik özelliklerini, G'' ise viskoz özelliklerini gösterir. Yapının tekrar oluşması sürecinin başlangıcında viskoz özellikler (G'') daha baskın iken, kesişme noktasından itibaren elastik özellikler (G') daha etkin hale gelir.

Faz açısı ise malzemenin viskoz faz ile elastik faz arasında geçişini tarfileyen bir ifadedir ve "φ" simgesi ile gösterilir. Faz açısı 0^o olduğunda malzemenin tamamen katı gibi, 90^o olduğunda tamamen sıvı gibi davrandığını gösterir.

5.3.2.1. Genlik taraması ölçümleri

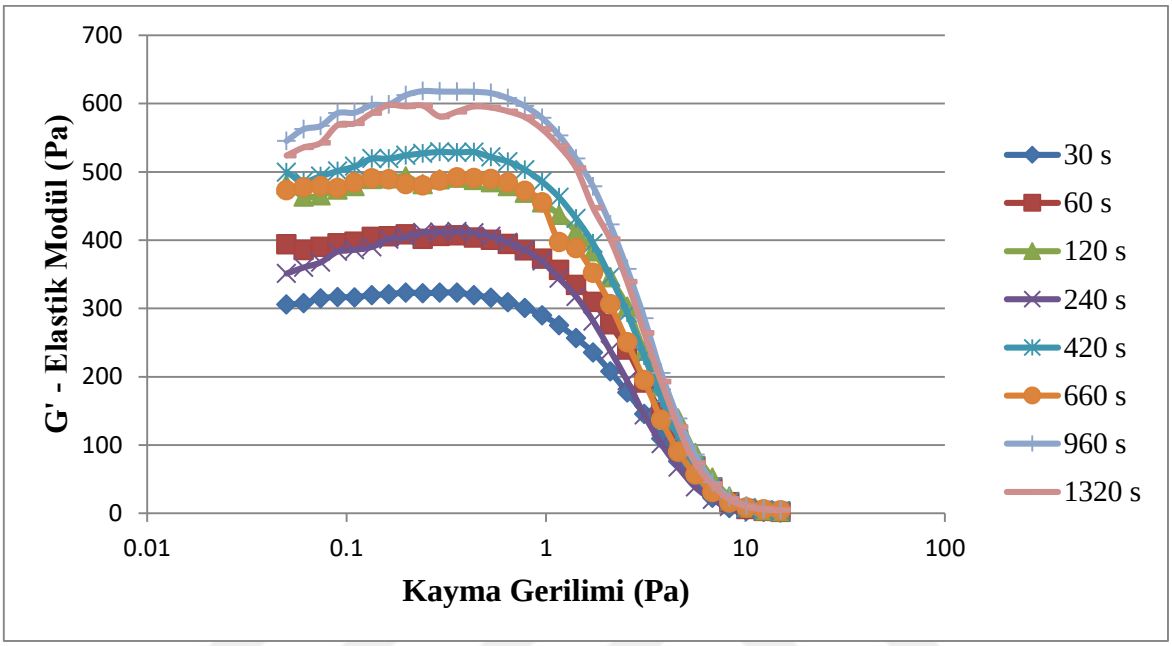
Genlik taramasıda ana amaç bir süspansiyonun ne kadar kararlı olduğunu tespit etmektir. Malzemenin elastik modülüs (G') değeri ne kadar yüksek ölçülürse ve doğrusal elastik bölgesi ne kadar geniş ise artan kayma gerilimine karşı o kadar duraylıdır.

Süspansiyonun kararlılığını belirleyen kohezif enerji, bu test sonucunda elde edilen doğrusal viskoelastik bölgedeki gerinim ve elastik modülüs değerlerini kullanılarak ortaya çıkarılır (Malvern Instruments Ltd., 2014b).

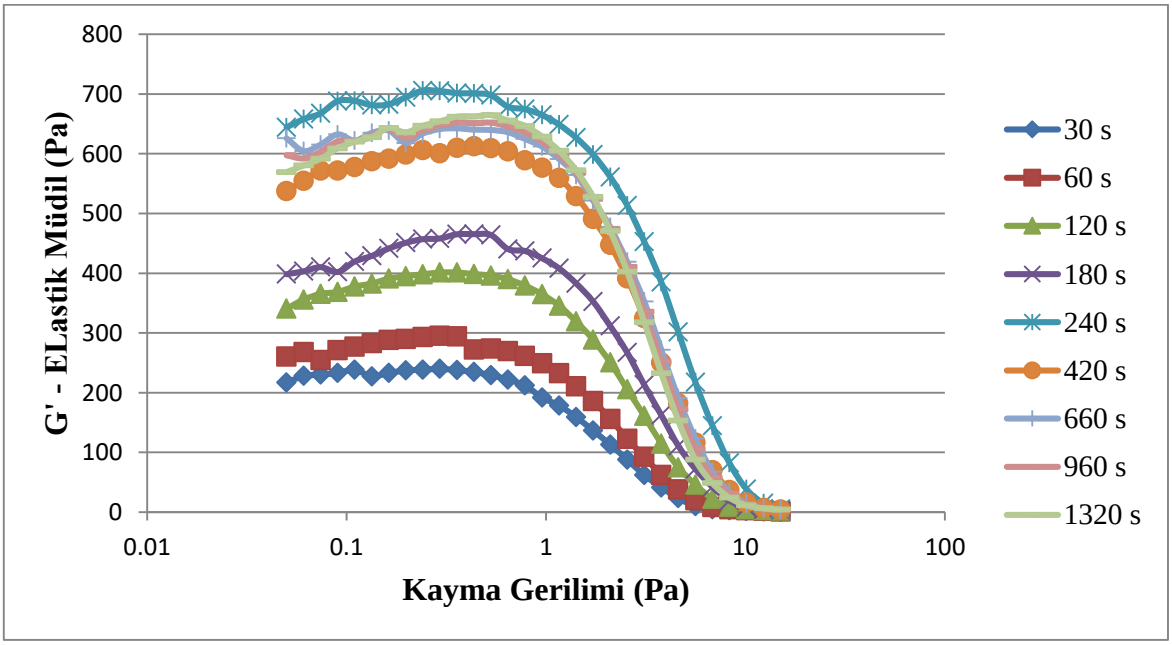
Bu ölçüm metodunda sadece tek bir frekans değerine karşılık gerilim ya da gerinim kontrolü ile malzemenin davranışı incelenmektedir. Yani farklı frekans değerlerinde malzemenin elastik ve viskoz davranışındaki değişim bu ölçüm metodu ile belirlenemez.

Bu metot özellikle davranışı tanımlanmamış, ilk defa çalışılan örnekler üzerinde çalışıldığında mutlaka kullanılmalıdır. Genlik taraması ile elde edilen doğrusal viskoelastik bölge genişliği frekans taraması testlerinde hangi kayma gerilimi ve hangi frekans aralıklarında tarama yapılacağını işaret eder.

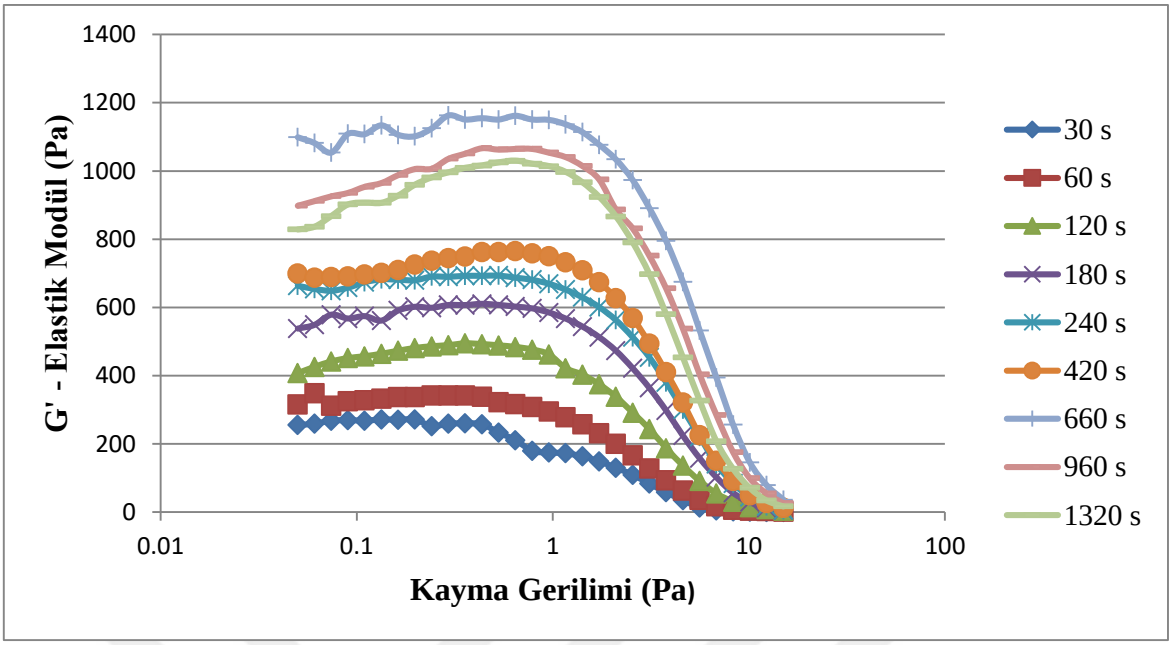
Bu başlık altında rotor-stator homojenleştiricinin mekanik aktivasyon parametrelerindeki değişimin, süspansiyonun doğrusal viskoelastik bölge genişliği ve elastik modülüs değerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.26. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Doğrusal Viskoelastik Bölge Genişliği ve Elastik Modülü Üzerine Etkileri



Şekil 5.27. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Doğrusal Viskoelastik Bölge Genişliği ve Elastik Modülü Üzerine Etkileri



Şekil 5.28. 24000 rpm, 15,95 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Doğrusal Viskoelastik Bölge Genişliği ve Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de görülebileceği gibi, sabit rotor devri altında artan süre ile Elastik modül artarken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliğinde sadece kısmi bir değişiklik söz konusudur.

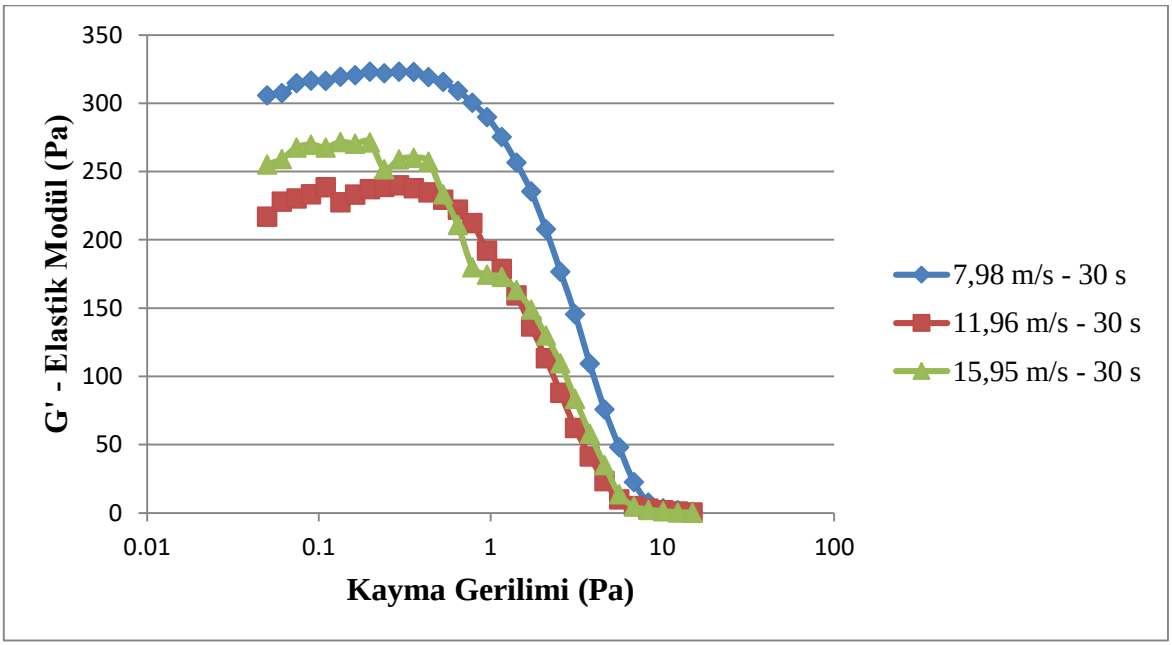
Elastik modül Şekil 5.26'da görülebileceği gibi 300 Pa ile 600 Pa arasında değişim gösterirken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliği 0,9 Pa – 1 Pa aralığında değişim göstemiştir. 960 saniye mekanik aktivasyon süresi ardından artış eğilimi durmuş, elastik modül değerinde marjinal bir değişim gözlenmemiştir.

Elastik modül Şekil 5.27'de görülebileceği gibi 200 Pa ile 700 Pa arasında değişim gösterirken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliği 0,9 Pa – 1 Pa aralığında değişim göstemiştir. 240 saniye mekanik aktivasyon süresi maksimum elastik modül değerini vermiş, ardından artış eğilimi durmuş, bir miktar düşüş yaşanmış, 420 saniye ve sonrasında elastik modül değerinde marjinal bir değişim gözlenmemiştir.

Elastik modül Şekil 5.28'de görülebileceği gibi 200 Pa ile 1200 Pa arasında değişim gösterirken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliği diğer rotor devirlerinde aktivasyon çalışmalarında olduğu gibi 0,9 Pa – 1 Pa aralığında değişim göstemiştir. 660 saniye mekanik

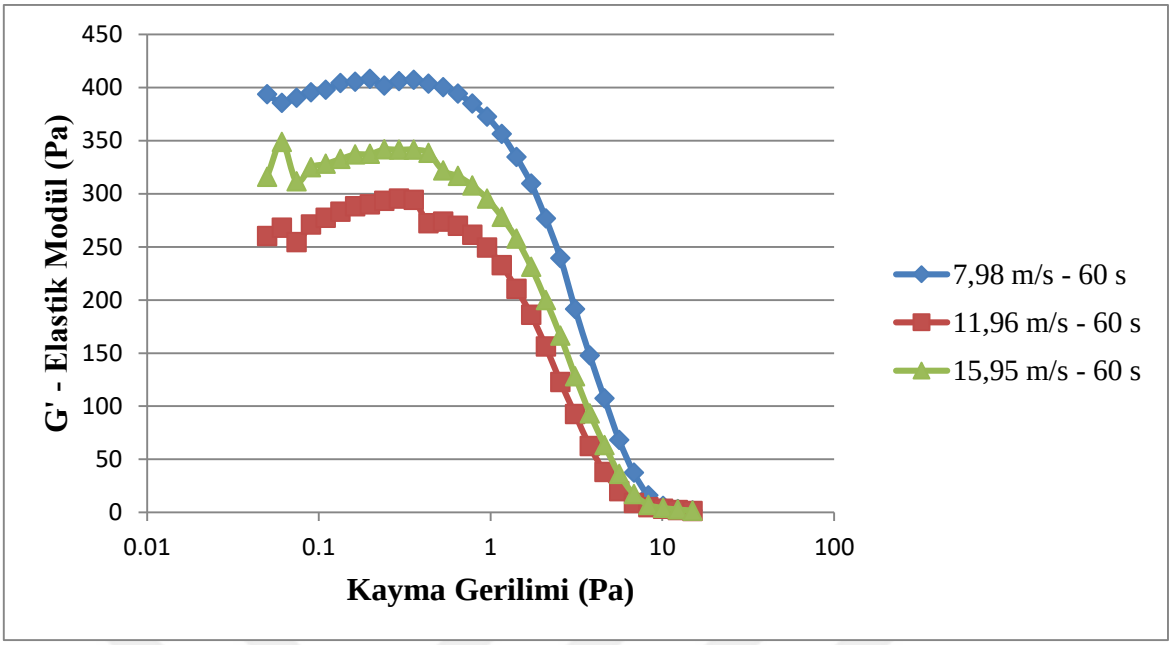
aktivasyon süresi maksimum elastik modül değerini vermiş, ardından artış eğilimi durmuş, bir miktar düşüş yaşanmış, 960 saniye ve sonrasında elastik modül değerinde marjinal bir değişim gözlenmemiştir.

Elastik modüle etki eden parametrenin daha iyi anlaşılabilmesi için aynı ölçümlerin birde sabit süre ve değişken rotor devirlerinde incelemesi yapılmıştır.



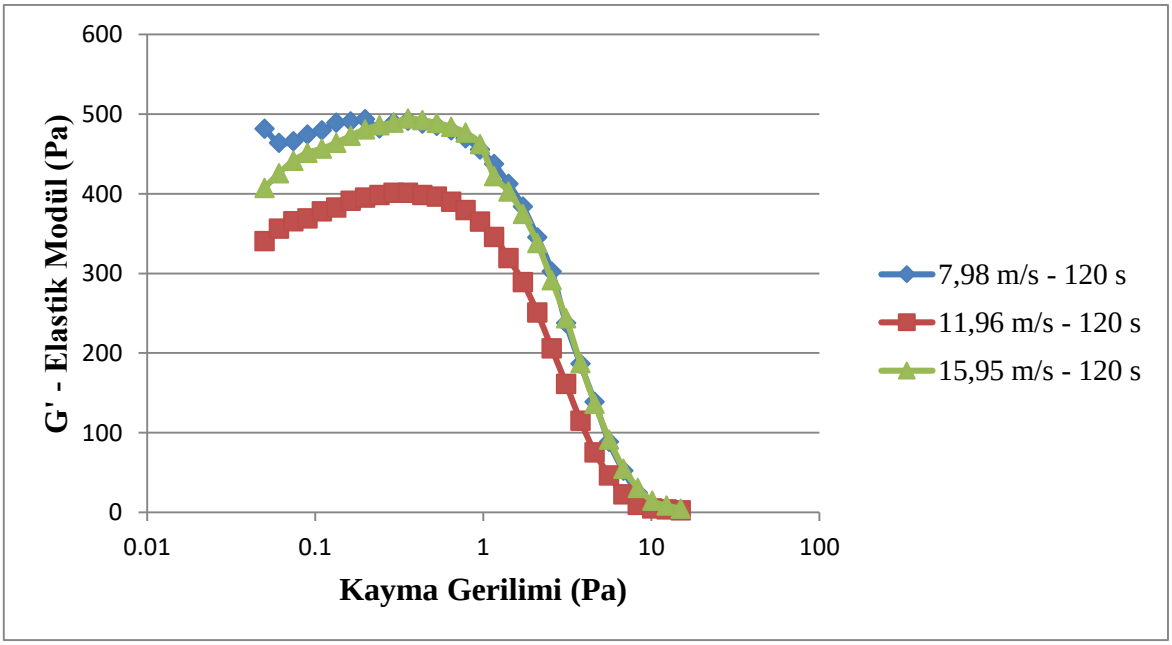
Şekil 5.29. 30 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.29'da görülebileceği gibi, 30 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül düşmüş, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığında ise sadece kısmi bir değişim gözlenmiştir. Aktivasyon süresi dolaylı olarak sirkülasyon ve kinetik enerji aktarım miktarının yetersiz kalması sonucu homojen olmayan süspansiyonların oluştuğu ve bunun Şekil 5.29'da ki gibi ölçüm tutarsızlıklarına yol açtığı düşünülmektedir.



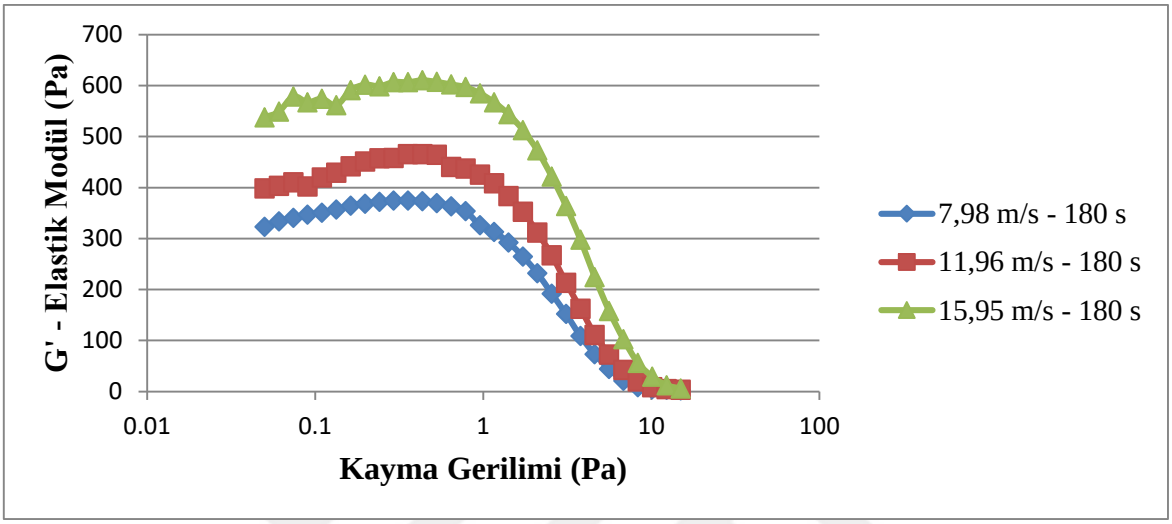
Şekil 5.30. 60 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.30'da görülebileceği gibi, 60 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül düşmüş, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığında ise tekrar artış eğilimi göstermiştir.



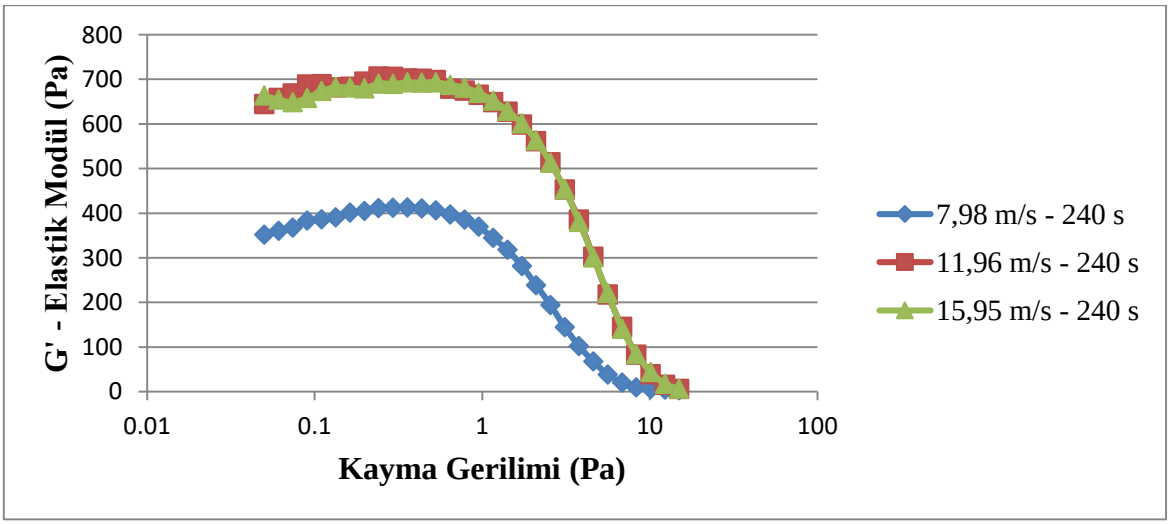
Şekil 5.31. 120 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.31'de görülebileceği gibi, 120 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül düşmüş, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığında ise tekrar artış eğilimi göstermiş, 7,98 m/s'de elde edilen elastik modül değerine ulaşmıştır.



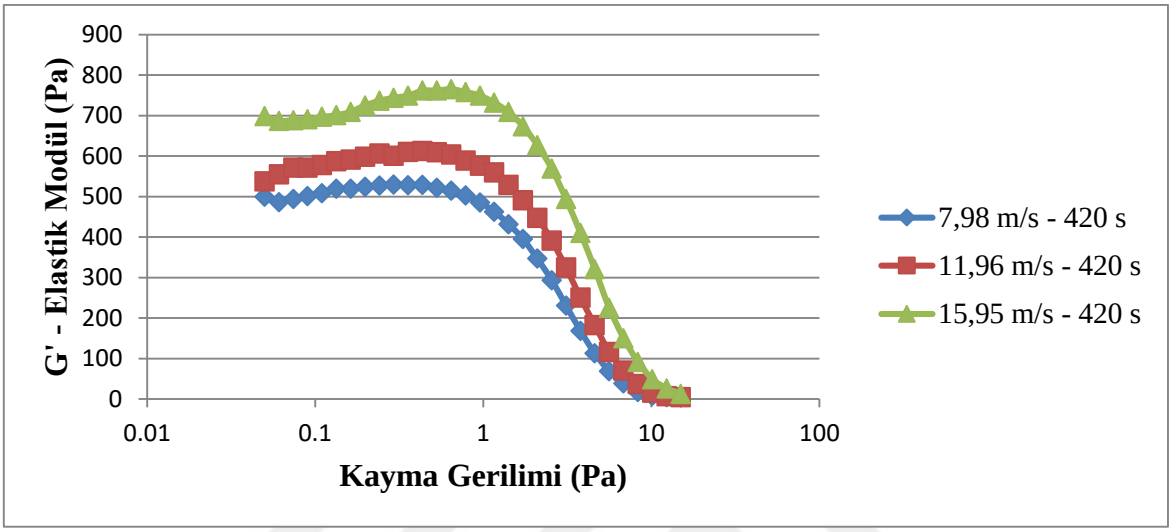
Şekil 5.32. 180 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.32'de görülebileceği gibi, 180 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül 30 saniye ile 120 saniye arasındaki aktivasyon sürelerinin tersine artmış, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığındada bu artış eğilimi devam etmiştir.



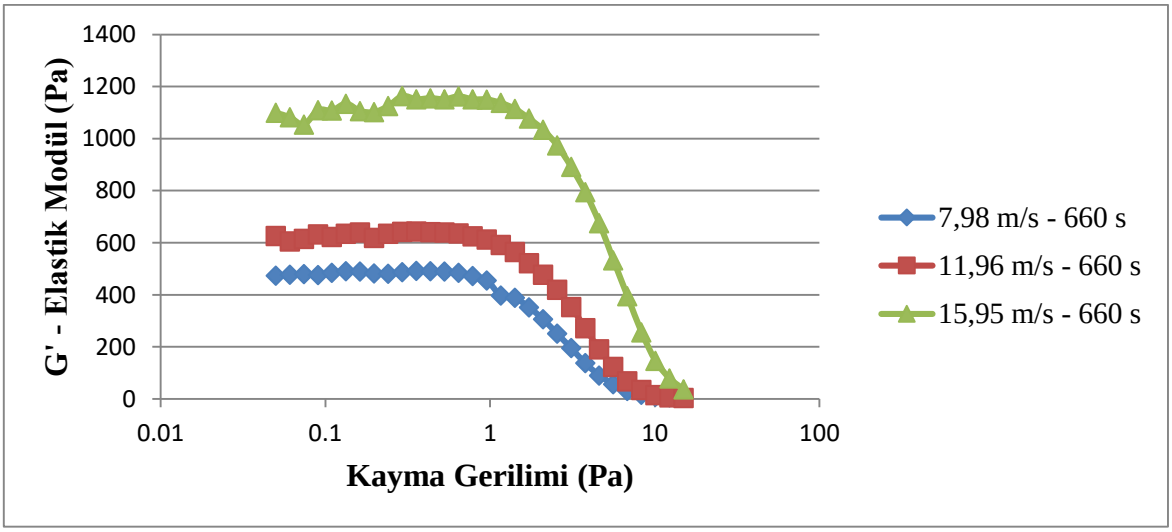
Şekil 5.33. 240 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.33'te görülebileceği gibi, 240 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül artmış, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığında ise artış olmamış çevresel hızın elastik modül artışı üzerine bir etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 5.34. 420 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

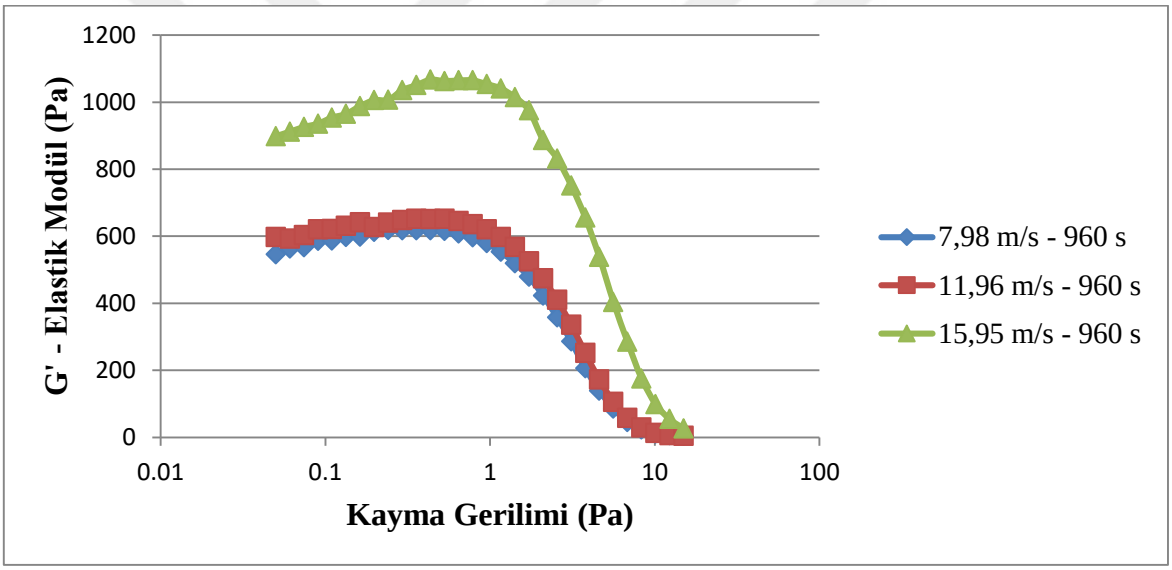
Şekil 5.34'te görülebileceği gibi, 420 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül artmış, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığındada artış eğilimi devam etmiştir.



Şekil 5.35. 660 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

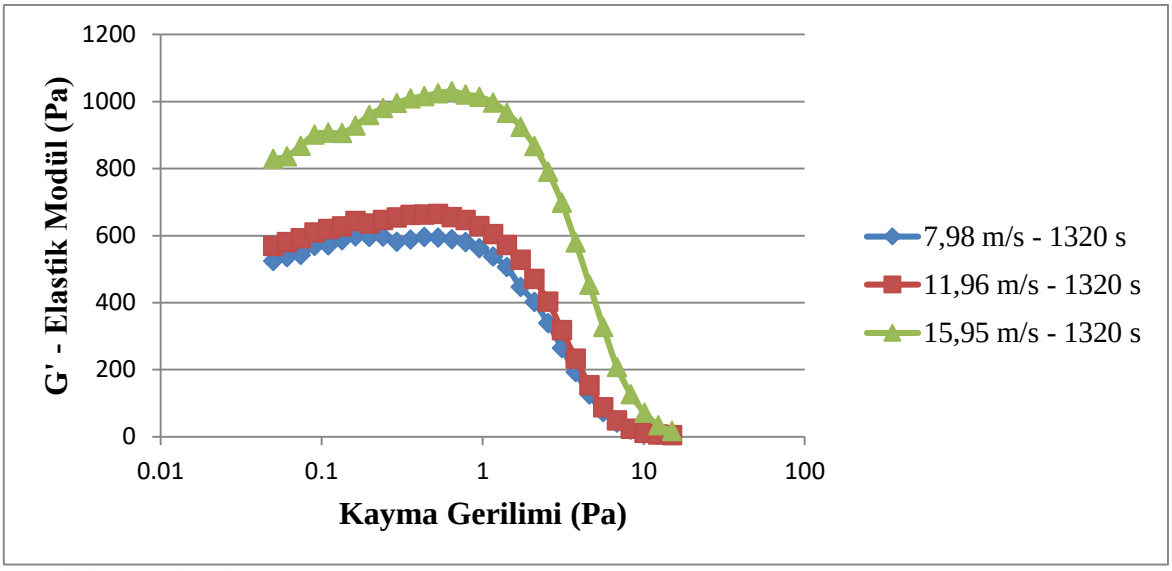
Şekil 5.35'te görülebileceği gibi, 660 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modül artmış, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığındada bu artış eğilimi devam etmiştir.

Mekanik aktivasyon süresinde artış ile elastik modülün kısmende olsa paralellik göstererek artması beklenir. Bunun sebebi sepiyolit lif demetlerinin aktivasyon süresi uzadıkça serbestleşerek açılması ve süspansiyon kararlılığının artmasıdır. 30 saniye ile 240 saniye mekanik aktivasyon sürelerinde elastik modül değerlerinde görülen kararsız davranışın kaynağının mekanik aktivasyon süresinin, kinetik enerji aktarım performansının ve bu aktarılan enerjinin tüm süspansiyon hacmine yeterince dağıtılacak akış rejimine ulaşılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.36. 960 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.36'de görülebileceği gibi, 960 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken elastik modülde bir artış görülmezken, 15,95 m/s çevresel hıza çıkıldığındada elastik modül artış göstermiştir.

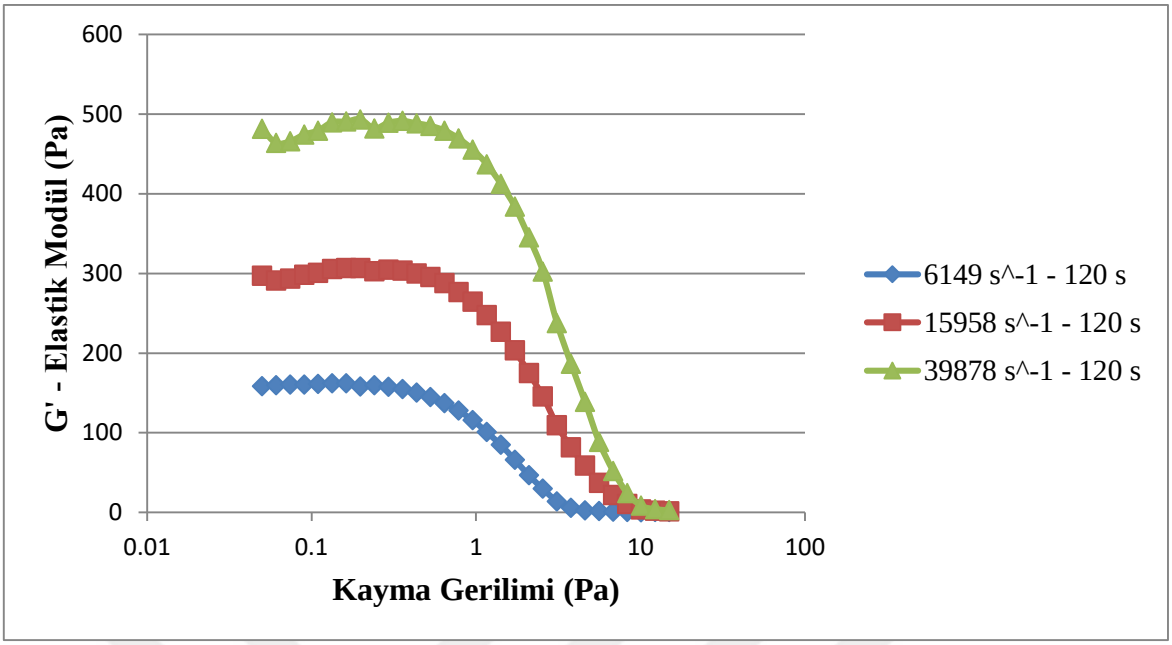


Şekil 5.37. 1320 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Elastik Modülü Üzerine Etkileri

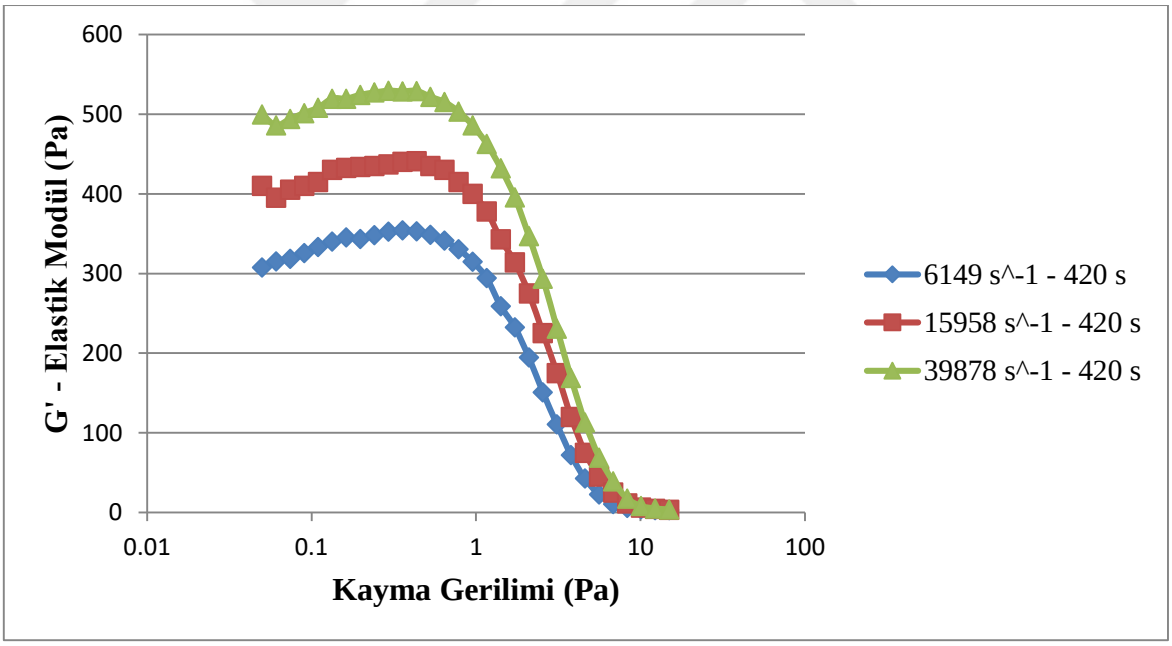
Şekil 5.34, Şekil 5.35, Şekil 5.36 ve Şekil 5.37 birlikte değerlendirildiğinde, 7,98 m/s çevresel hız ile 11,96 m/s çevresel hızda elde edilen elastik modül değerlerinin birbirine yaklaştığı, 960 saniye ve sonrasında eşitlendiği gözlenmiştir. 660, 960 ve 1320 saniye aktivasyon sürelerinde, 15,95 m/s çevresel hızda elde edilen elastik modül değerleri birbirine çok yakındır.

240 saniye ve altındaki aktivasyon sürelerinde, yeterli ve homojen kinetik enerji aktarımı sağlanamadığı için elastik modül ölçümlerinin kararsız sonuçlar verdiği, 420 saniye ve sonrasında bu kararsızlığın ortadan kalktığı 660 saniye mekanik aktivasyon süresinden sonra ise aktivasyon süresinin elastik modüle etkisinin hızla azalarak minimuma indiği, çevresel hızın ise 11,96 m/s'ye kadar sabit etki gösterdiği bu değerin üzerinde elastik modülde çevresel hız ile birlikte artış olduğu tespit edilmiştir.

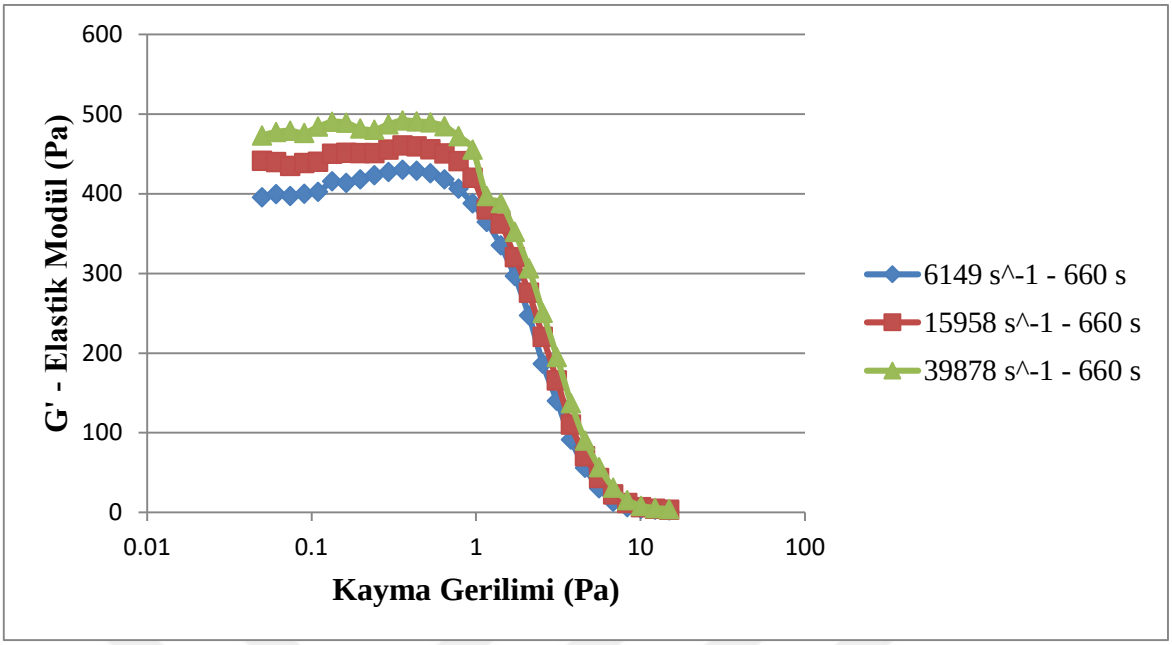
Tasarım ve dolaylı olarak mekanik aktivasyon parametrelerinin elastik modül üzerinde etkilerinin incelenebilmesi için farklı rotor kafası tasarımları kullanılarak ölçümler yapılmasına karar verilmiştir. Ölçümlerde rotor çevresel hızı 7,98 m/s'de eşitlenmiş, fakat rotor kafası tasarım değişiklikleri neticesinde değişken kesme kuvvetleri oluşmuştur. Farklı rotor tasarımlarında çevresel hız 7,98 m/s'de sabit tutulduğunda, mekanik aktivasyon parametrelerine bağlı olarak elastik modül'de değişim Şekil 5.38, Şekil 5.39, ve Şekil 5.40'ta yer almaktadır.



Şekil 5.38. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 120 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Elastik Modül Değişimi



Şekil 5.39. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 420 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Elastik Modül Değişimi



Şekil 5.40. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 660 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Elastik Modül Değişimi

Şekil 5.38, Şekil 5.39 ve Şekil 5.40'ta görülebileceği gibi kesme kuvveti arttıkça süspansiyonun elastik modülü artmaktadır. Fakat bu fark mekanik aktivasyon süresinin artışı ile azalmakta, 660 saniye ve sonrasında kesme kuvveti değişiminin elastik modül üzerine etkisi yapılan inceleme aralığında minimum seviyeye düşmektedir.

Genlik taraması ile ilgili yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde, süspansiyon duraylılığının maksimum olduğu nokta, elastik modülün ve doğrusal viskoelastik bölge genişliğinin maksimize edildiği bölgedir.

Rotor nominal kesme kuvvetinin ve çevresel hızın maksimumda (Tip 3 Rotor kafası, 24000 rpm rotor devri, 15,95 m/s rotor çevresel hızı, 79756 s^{-1} nominal kesme kuvveti) tutulduğu koşullarda, 660 saniye mekanik aktivasyon süresinde elastik modül maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu işletme parametrelerinde aktivasyon süresi arttıkça elastik modül kısmende olsa düşmeye başlamıştır. Bunun kaynağının bu işletme parametrelerinde aktarılan kinetik enerji miktarı ve kesme kuvvetlerinin sepiyolitin lif yapısına zarar vermeye başlamasında kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yapılan reolojik karakterizasyon çalışmaları, jel duraylılığı deneyleri ile de tutarlılık göstermektedir.

240 saniyenin altındaki mekanik aktivasyon sürelerinde ve deneylerde kullanılan işletme parametre aralığında kararlı bir jel yapısı oluşturulamamış, tutarlılığı düşük sonuçlar elde edilmiştir. Bunun sebebinin süspansiyona aktarılan enerjinin tüm taneciklere homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacak duraylı akış rejimine ulaşmaya yetmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bununla birlikte doğrusal viskoelastik bölge genişliğinin işletme parametrelerinden kısmen ya da hiç etkilenmediği gözlenmiş, 0,9 Pa ile 1.1 Pa arasında bir salınıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Uluslararası normlarda (ASTM D7605-11) bu salınımın +/- %10 seviyesinde olması olağan kabul edilmektedir.

Bu ölçüm ve değerlendirmeler neticesinde, bir sonraki reolojik ölçüm parametresi olan frekans taraması ölçüm metodu için maksimum kayma gerilimi aralığı tespit edilmiş, bu aralıkta değişken frekansta malzemenin elastik modülü, viskoz modülü ve faz açısındaki değişimler incelenmiştir.

5.3.2.2. Frekans taraması ölçümleri

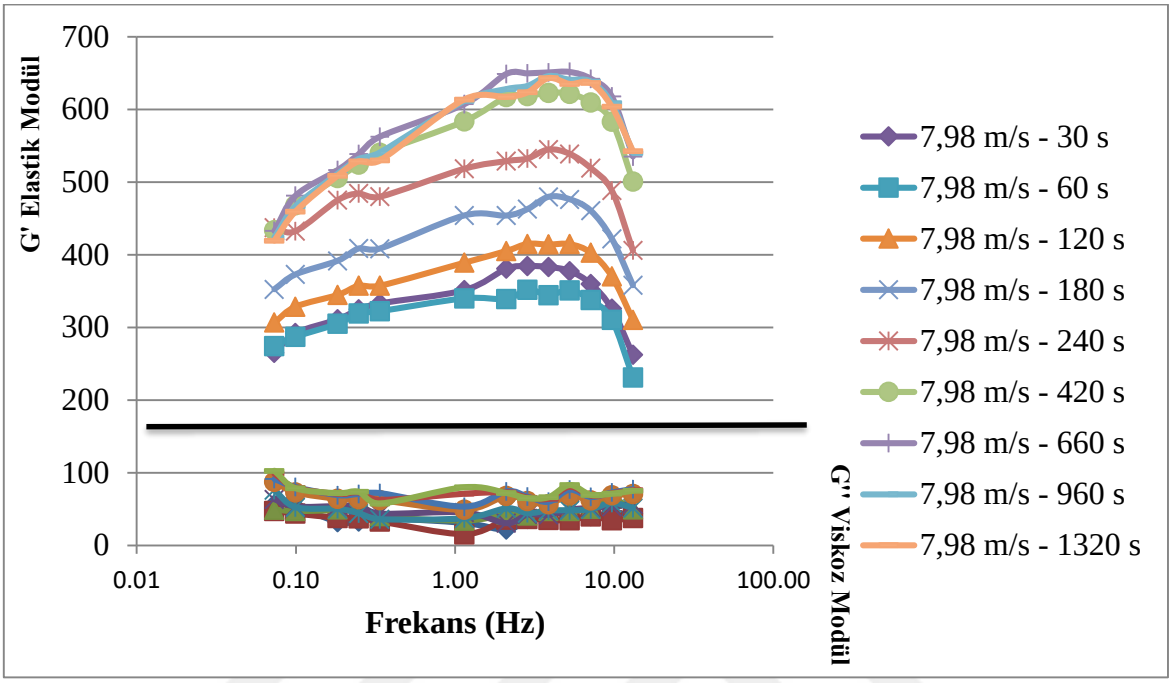
Genlik taraması testleri ile doğursal viskoelastik bölge sınırlarının tanımlanması ardından, kritik gerinim (malzemenin deformasyona uğramaya başladığı gerinim) değerinin altında ki aralıkta yapılacak frekans taraması testleri ile süspansiyondaki değişim ve süspansiyonun yapısı hakkında daha fazla bilgi edinilmesi mümkündür.

Yapılan bu çalışma sayesinde tanecikler üzerinde etkili olan kolloidal kuvvetler hakkında daha fazla bilgi edinmek mümkün olacaktır.

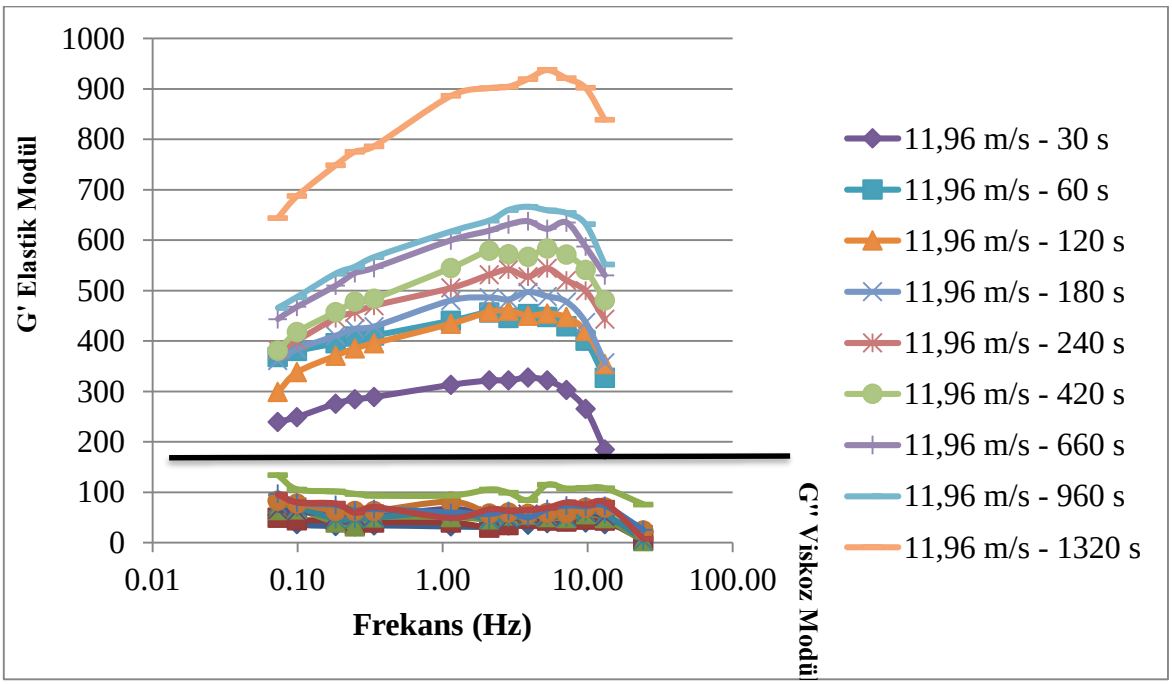
Kritik gerinim seviyesinin altında süspansiyon frekans değişimlerinden ne kadar az etkileniyor ise o kadar yüksek jel duraylılığına sahiptir. Frekansa bağlı elastik ve viskoz modülde değişimler artmakta ise süspansiyonun faz değişitirme eğilimi daha yüksektir.

Bu kapsamda mekanik aktivasyon çalışmaları sonucunda hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının, frekans değişimine karşı (G’) elastik modülü ve (G’’) viskoz modülündeki değişim incelenmiştir. G’ > G’’ dan büyük olduğu durumlarda malzeme katı

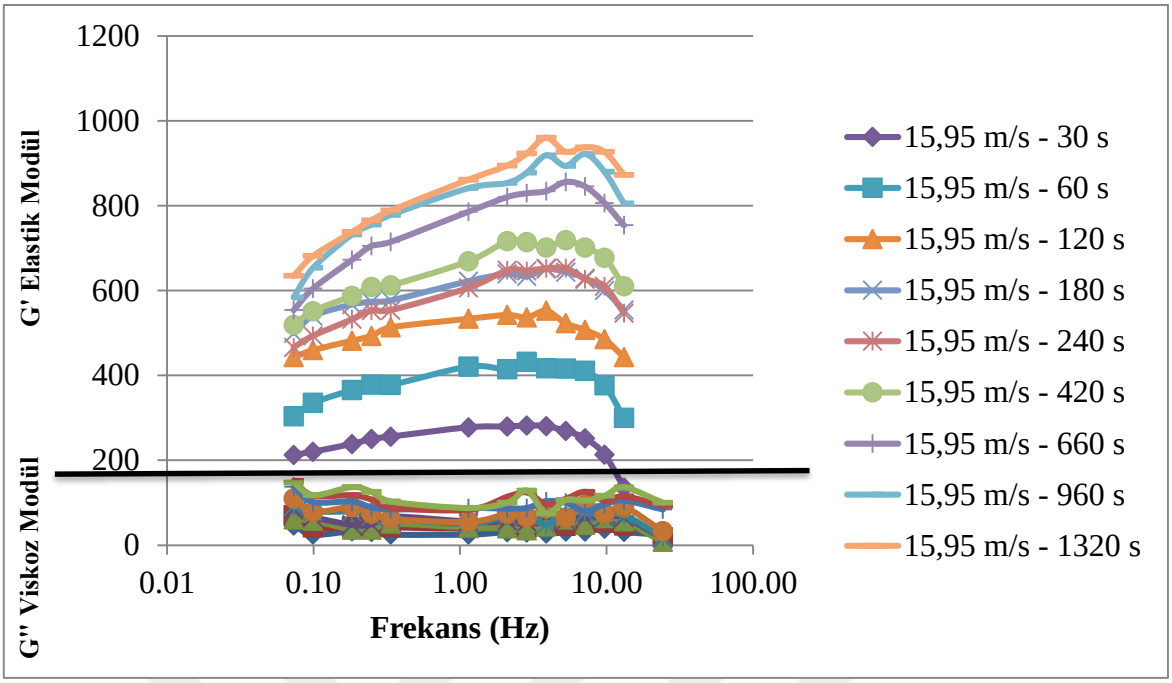
gibi davranırken, G’ = G’’ olduğu durumda malzeme faz değiştirme aşamasına yani akma noktasına ulaşmış demektir.



Şekil 5.41. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun, Elastik ve Viskoz Modülleri Üzerine Etkileri.



Şekil 5.42. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun, Elastik ve Viskoz Modülleri Üzerine Etkileri



Şekil 5.43. 24000 rpm, 15,95 m/s, Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun, Elastik ve Viskoz Modülleri Üzerine Etkileri

Yapılan frekans taraması deneylerinde Şekil 5.41, Şekil 5.42 ve Şekil 5.43'te görülebileceği gibi, frekans değeri 5,5 Hz seviyesine kadar G' artış eğilimi gösterirken, frekans değeri 5,5 Hz'in üzerine çıktığında tam tersine düşüş eğilimine geçmiştir. Bu nokta malzemenin eşik değeri noktasıdır.

17,5 Hz seviyesine kadar yapılan analizlerde G' her zaman G'' dan büyük değerlik almıştır. Bu noktaya kadar malzemenin jel duraylılığını koruduğu ve katı gibi davranmaya devam ettiği gözlenmektedir.

17,5 Hz'in üstüne çıkıldığında ise G' hızla düşerken, G'' ise hızla artmaya ve değersel olarak birbirine yaklaşmaya başlamıştır. Bu frekans aralığının grafiksel gösterimi anlaşılır olmadığı için, G'=G'' durumunun gözlendiği frekans değerleri Çizelge 5.17'de yer almaktadır.

Çizelge 5.17. İşletme Parametrelerinin G’=G’’ Olduğu Faz Geçiş Noktası Üzerime Etkileri

Rotor Çevresel Hızı	**Mekanik Aktivasyon Süresi**	**G' = G'' olduğu Frekans Değeri**
m/s	**saniye**	**Hz**
7,98	30	81
7,98	60	91
7,98	120	92
7,98	180	88
7,98	240	92
7,98	420	90
7,98	660	97
7,98	960	99
7,98	1320	100
11,96	30	102
11,96	60	107
11,96	120	>110
11,96	180	110
11,96	240	>110
11,96	420	106
11,96	660	>110
11,96	960	108
11,96	1320	>110
15,95	30	108
15,95	60	>110
15,95	120	>110
15,95	180	>110
15,95	240	>110
15,95	420	>110
15,95	660	>110
15,95	960	>110
15,95	1320	>110

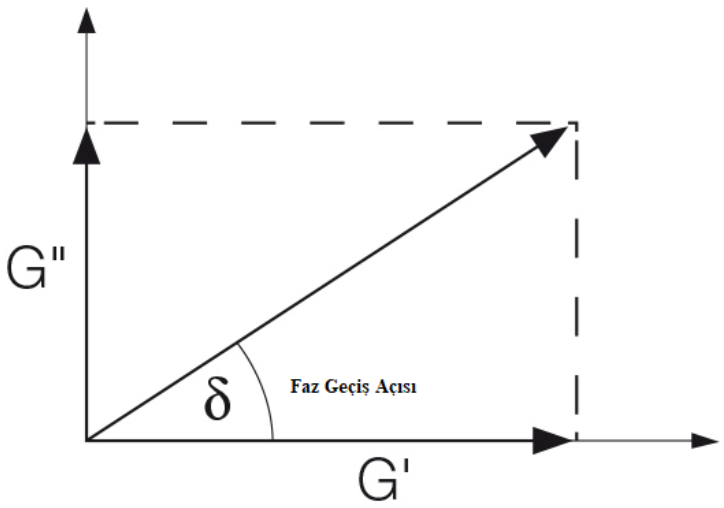
Çizelge 5.17’de görülebileceği gibi, çevresel hız arttıkça G’=G’’ olduğu frekans değeri yükselmektedir. Bu malzemenin jel duraylılığının yükseldiğinin bir göstergesidir. Fakat aynı ilişki elde edilen verilerden mekanik aktivasyon süresi için tespit edilememiştir. Bunun sebebi G’ ve G’’ ın eşitlendiği noktanın genlik taraması testlerinde belirlenen ve frekans taraması testleri için maksimum tarama alanını belirleyen doğrusal viskoelastik alan genişliğinin dışında kalması ile birlikte ölçümde kullanılan maksimum frekans değerinin üzerinde bir değere sahip olmasıdır.

Frekans taramalarında temel amaç malzemenin yapısal deformasyona uğramadan jel duraylılığını koruduğu frekans aralığında G’ ve G’’ değerlerindeki değişimin tespiti olması nedeni ile bazı işletme ve mekanik aktivasyon parametrelerinde süspansiyonun deformasyon noktasının yani G’ = G’’ oldu noktanın ölçüm aralığının dışında kalması beklenen bir durumdur.

Malzemede katı davranış şeklinden sıvı davranış şeklinde geçtiği noktanın diğer bir ölçüm ya da gösterimi faz açısıdır. Faz açısı 0^o ye yaklaştıkça, süspansiyon katı, 90^o ye yaklaştıkça sıvı gibi davranma eğilimdedir. Bu açısal değer aşıldıktan sonra malzemenin akma noktasını aştığı kabul edilir.

İşletme parametreleri ve mekanik aktivasyon süresinin faz geçiş açısı üzerine etkileri Çizelge 5.44’te yer almaktadır.

Faz açısı; Şekil 5.44’te yer alan grafiksel gösterim şekliyle belirlenir ve frekans tarama testlerinde G’ ve G’’ değerleri eşitlendiği nokta ölçüm aralığının dışında kalsa dahi hesaplanabilir.



Şekil 5.44. G’ ve G’’ ile Faz Geçiş Açısı İlişkisi

Çizelge 5.18. İşletme Parametrelerinin Faz Geçiş Açısı Üzerime Etkileri

Rotor Çevresel Hızı	**Mekanik Aktivasyon Süresi**	**Faz Geçiş Açısı**
m/s	**saniye**	**(º)**
7,98	30	32,31
7,98	60	46,45
7,98	120	48,03
7,98	180	54,87
7,98	240	53,25
7,98	420	53,61
7,98	660	53,75
7,98	960	56,18
7,98	1320	57,40
11,96	30	39,99
11,96	60	39,40
11,96	120	43,05
11,96	180	46,45
11,96	240	51,29
11,96	420	51,25
11,96	660	57,47
11,96	960	56,20
11,96	1320	62,66
15,95	30	46,45
15,95	60	48,52
15,95	120	47,86
15,95	180	48,21
15,95	240	47,50
15,95	420	51,06
15,95	660	52,28
15,95	960	53,82
15,95	1320	63,25

Çizelge 5.18'de görülebileceği gibi, hem çevresel hız hem de mekanik aktivasyon süresi arttıkça faz geçiş açısı yükselmektedir. Fakat bu işletme parametrelerinin faz geçiş açısı üzerine etkisi doğrusal değildir. 30 ile 180 saniye arasındaki mekanik aktivasyon sürelerinde çevresel hızdaki değişim, eş mekanik aktivasyon süreleri için anlamlı bir ilişki vermemektedir. Kararsız faz geçiş açısı değerlerinin kaynağının diğer reolojik karakterizasyon çalışmalarında da tespit edilen, 30 ile 180 saniye arasında gerçekleştirilen mekanik aktivasyon çalışmalarında, kinetik enerji aktarım performansının yetersiz kalması

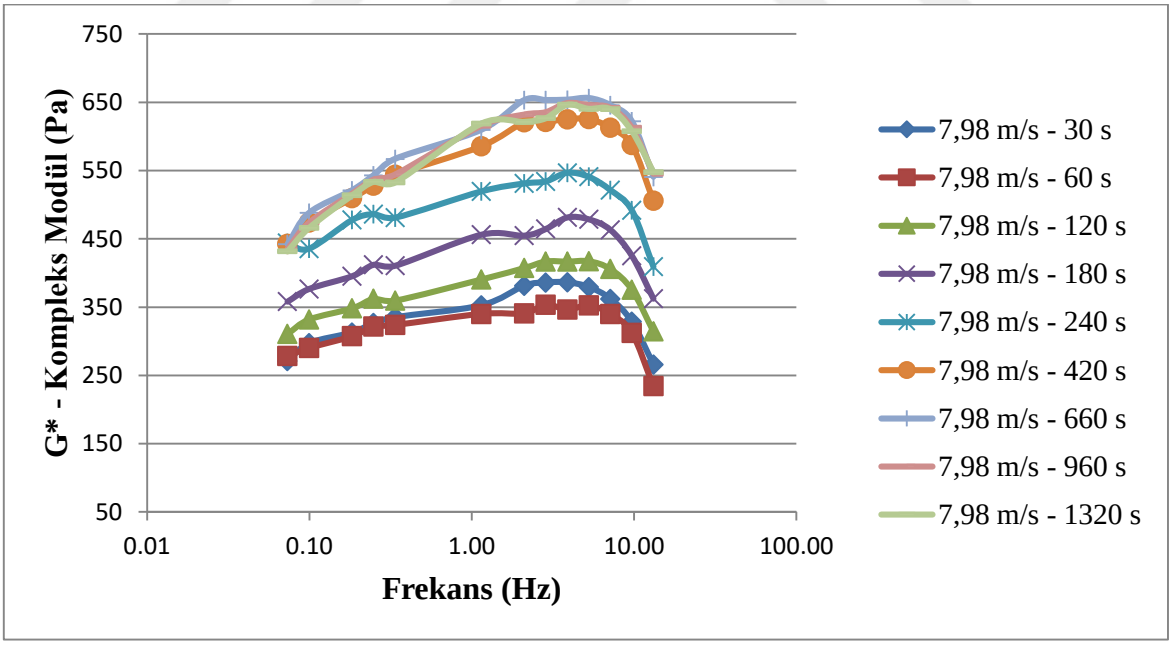
ve bu aktarılan enerjinin tüm süspansiyon hacmine yeterince dağıtılacak akış rejimine ulaşılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel olarak G' (Elastik modül) ve G'' (Viskoz Modül) değerlerinin aynı grafiksel gösterim üzerinde incelenmesi ve eğilim takibi yapılması zordur. Bununla birlikte G' ve G'' in birbiri üzerine etkilerini yorumlamak ve malzemenin deformasyona karşı toplam direncini belirlemek adına G* (Kompleks Modül) verisinden faydalanılmaktadır.

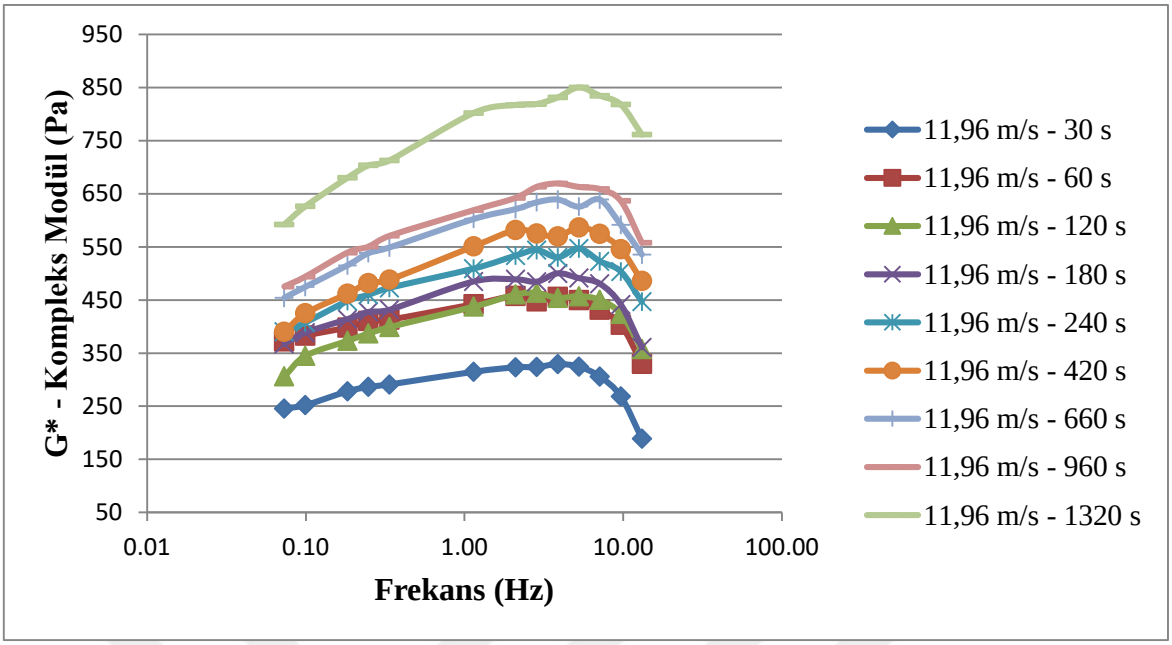
Kompleks modül, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \tag{4.1}$$

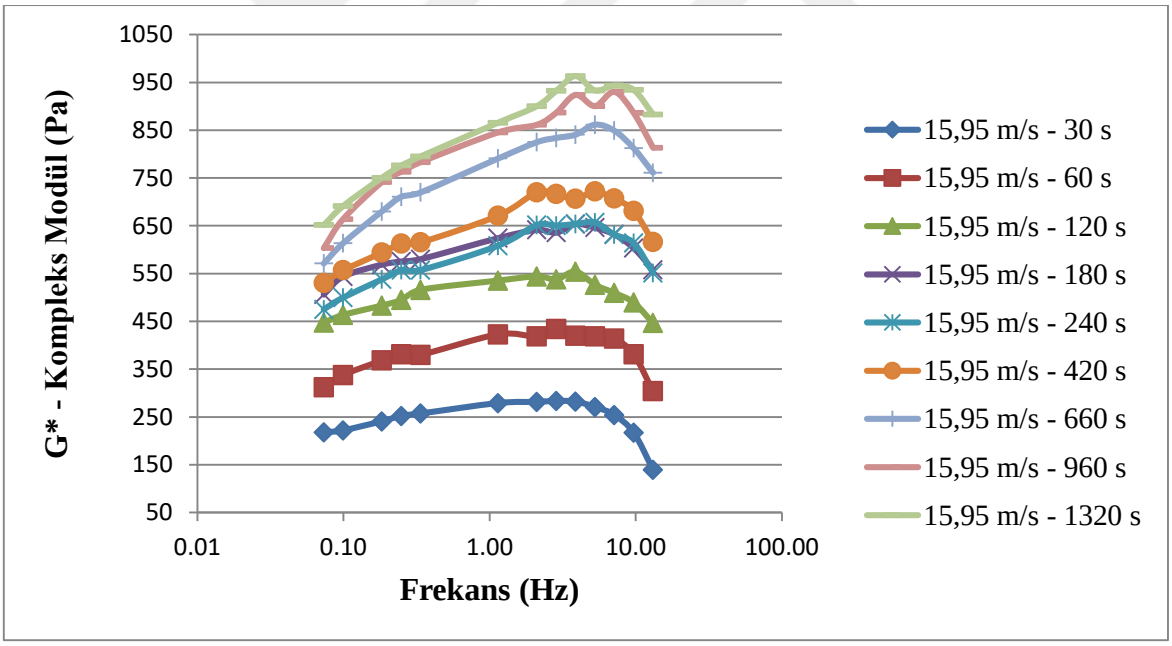
Bu başlık altında rotor-stator homojenleştiricinin mekanik aktivasyon parametrelerindeki değişimin, süspansiyonun "Kompleks modül" değerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.45. 12000 rpm, 7,98 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modül Üzerine Etkileri



Şekil 5.46. 18000 rpm, 11,96 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modül Üzerine Etkileri



Şekil 5.47. 24000 rpm, 15,95 m/s Sabit Rotor Devri ve Çevresel Hızda, Değişken Mekanik Aktivasyon Süresinin Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modül Üzerine Etkileri

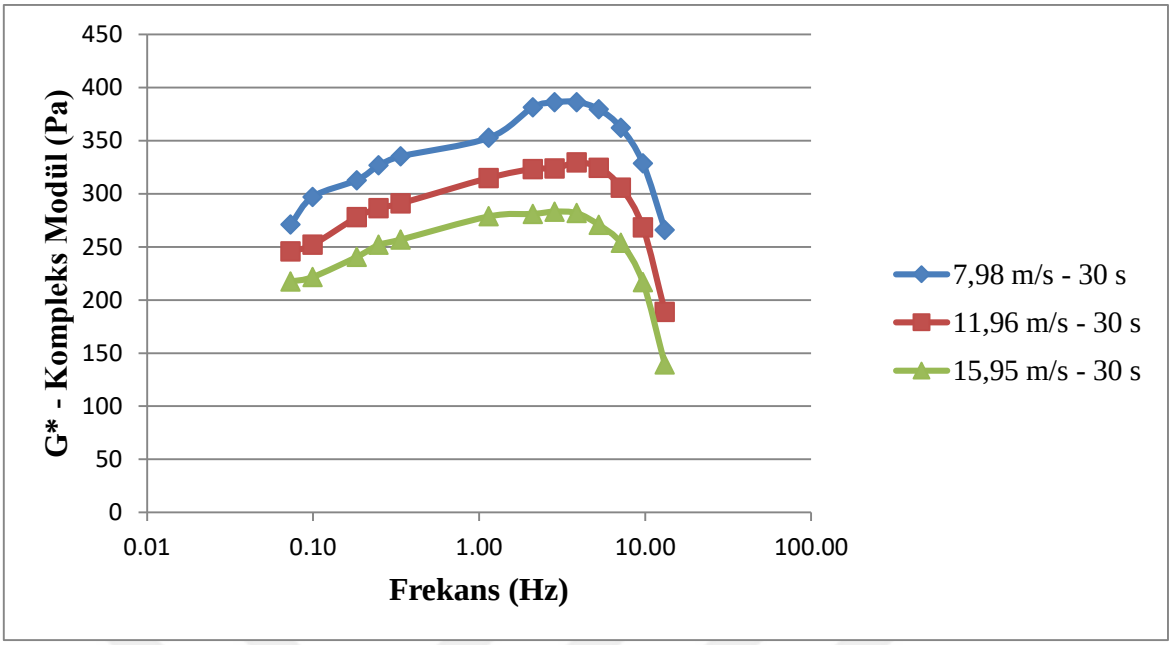
Şekil 5.45, Şekil 5.46 ve Şekil 5.47'de görülebileceği gibi, sabit rotor devri altında artan süre ile kompleks modül artış göstermektedir. Kompleks modülün artışı süspansiyonun değişken frekans aralıklarında da deformasyona karşı direncinin artış eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Kompleks modül Şekil 5.45'te görülebileceği gibi 7,98 m/s rotor çevresel hızı ile aktiasyon durumunda 250 Pa ile 650 Pa arasında değişim gösterirken, 120 saniye mekanik aktivasyon süresine kadar birbirine yakın değerler vermekte, 180 saniye – 420 saniye arasında artış eğilimine girerken 420 saniye ve sonrasında tekrar yakın değerler göstermektedir.

Kompleks modül Şekil 5.46'da görülebileceği gibi 11,96 m/s rotor çevresel hızı ile aktivasyon durumunda 250 Pa ile 850 Pa arasında değişim gösterirken, 60 saniye ve sonrasında kısmi artışlar ile aktivasyon süresine bağlı olarak artmakta, 960 saniye sonrasında hızlı bir artış göstermektedir.

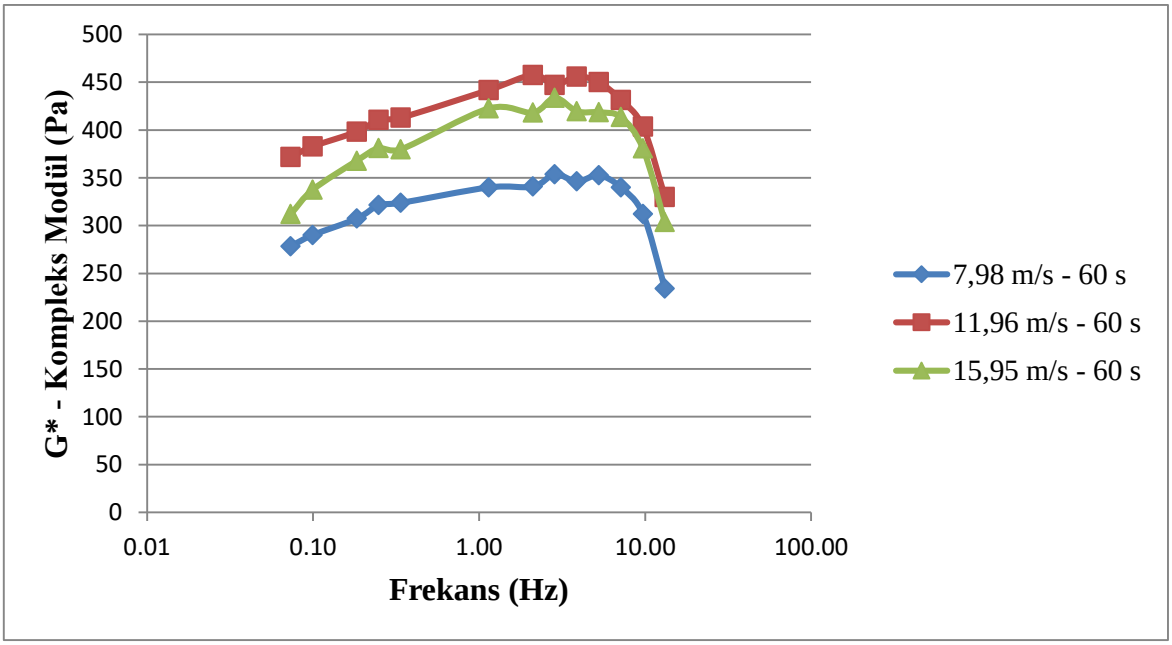
Kompleks modül Şekil 5.47'de görülebileceği gibi 15,95 m/s rotor çevresel hızı ile aktivasyon durumunda 250 Pa ile 950 Pa arasında değişim gösterirken, 60 saniye ile 120 saniye arasında birbirine yakın artış eğilimi ile yükselmekte, 180 saniye ile 660 saniye arasında kısmi artış eğilimi ardından, 960 saniye ve 1320 saniye mekanik aktivasyon sürelerinde birbirine yakın kompleks modül değerleri vermiştir.

Bu noktada tüm çevresel hız değerlerinde mekanik aktivasyon süresi arttıkça değişken oranlarda kompleks modül artışı olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon süresinden bağımsız olarak çevresel hız değişimi ile kompleks modül değişiminin nasıl gerçekleştiğinin daha iyi anlaşılabilmesi için sabit süre ve değişken rotor devirlerinde kompleks modül değişimi incelenmiştir.



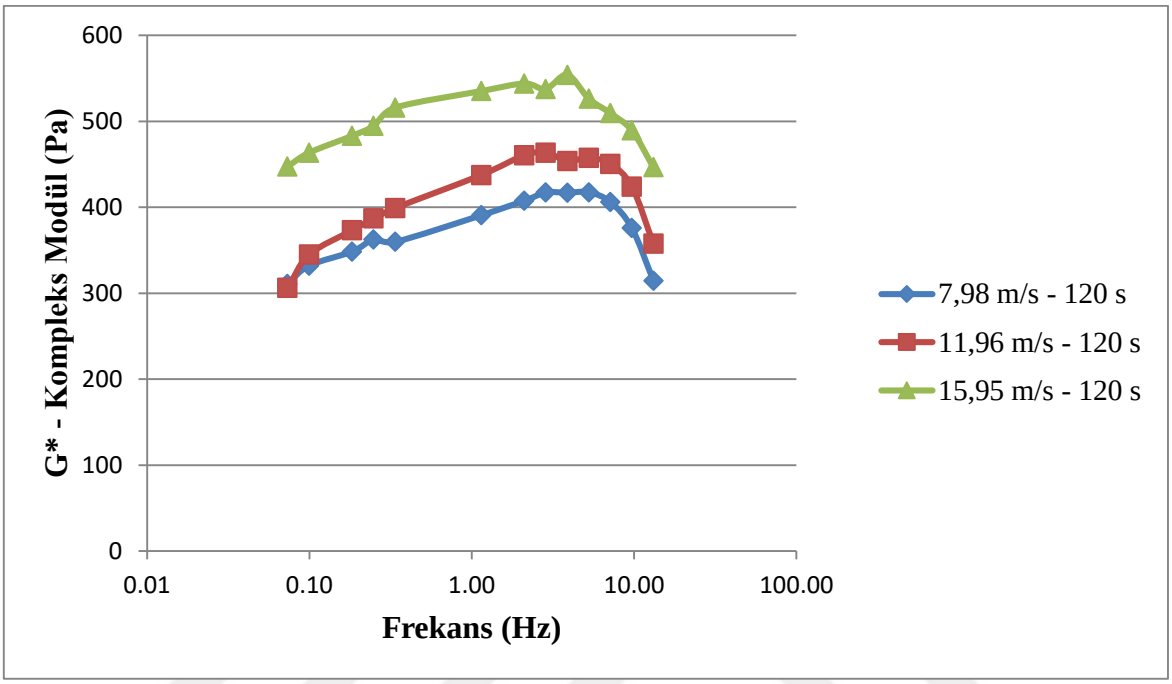
Şekil 5.48. 30 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.48'de görülebileceği gibi, 30 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 15,95 m/s'ye çıkarken kompleks modül düşüş göstermiştir.



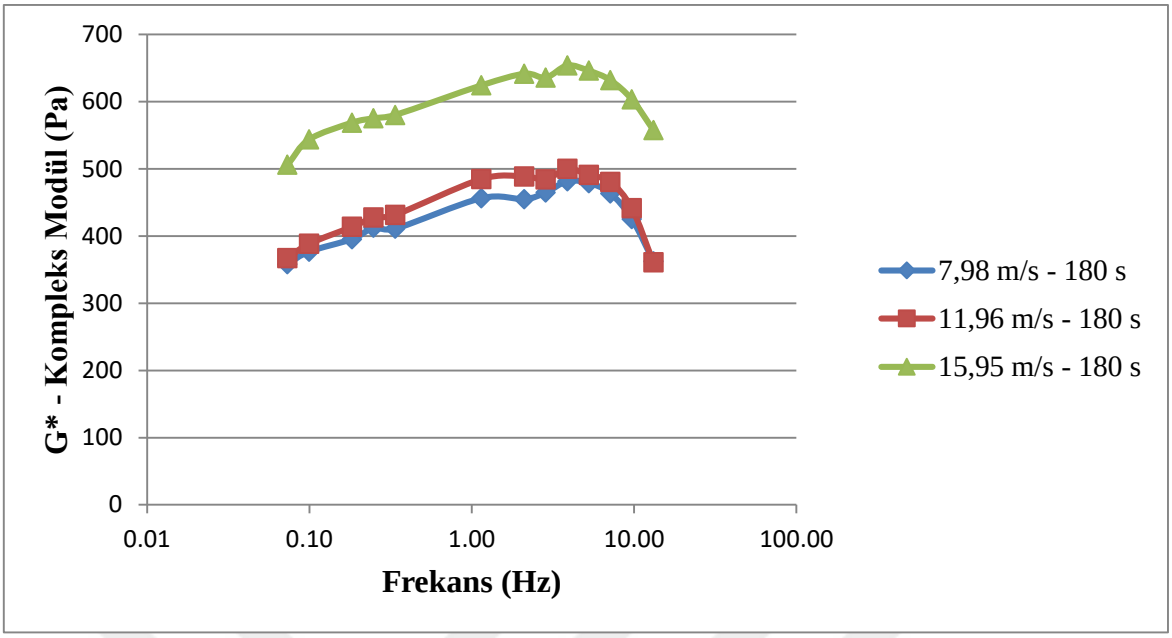
Şekil 5.49. 60 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.49'da görülebileceği gibi, 60 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 11,96 m/s'ye çıkarken kompleks modül artmış, 15,95 m/s çevresel hızda ise tekrar düşmüştür.



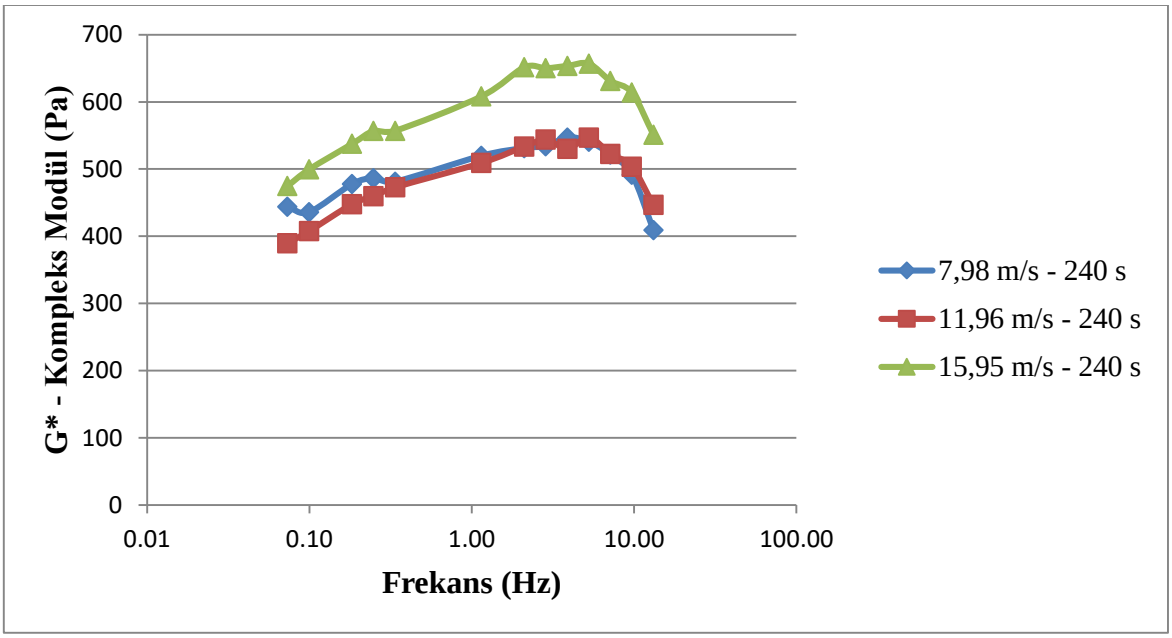
Şekil 5.50. 120 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.50'de görülebileceği gibi, 120 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den, 15,95 m/s'ye çıkarken kompleks modül kademeli bir artış göstermiştir. Çevresel hız ve aktivaston süresinde artış ile sepiyolit lif demetlerinin daha iyi açılacağı olağan kabul edildiğinde 30 saniye ve 60 saniye aktivasyon sürelerinde gözlenen değişken ölçüm sonuçları bu sürelerde kinetik enerji aktarımı ve akış rejiminin homojen olarak gerçekleştirilemediğinin bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.

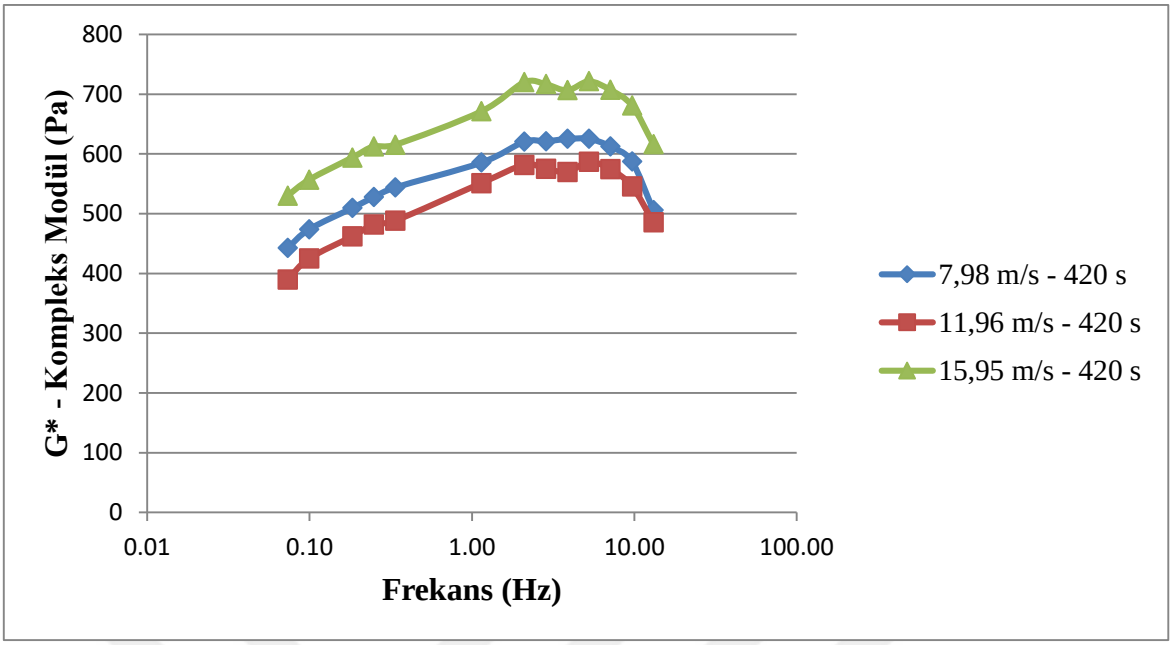


Şekil 5.51. 180 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

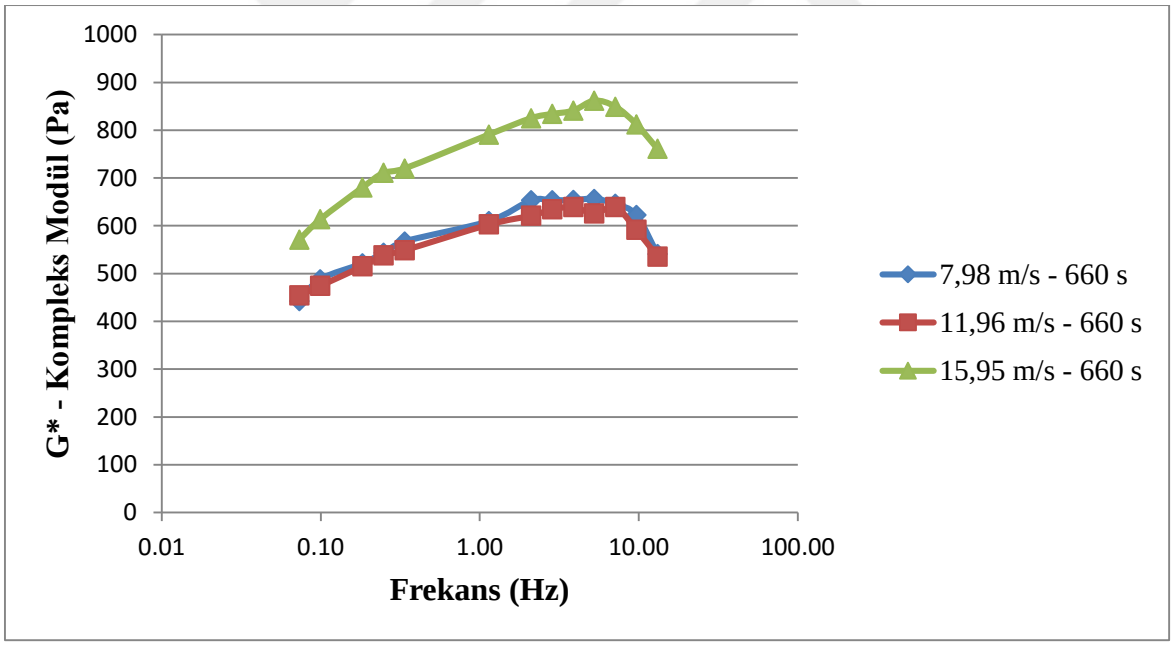
Şekil 5.51'de görülebileceği gibi, 180 saniye mekanik aktivasyon süresinde rotor devri ve dolaylı olarak rotor çevresel hızı 7,98 m/s'den 11,96 m/s'ye çıkarken kompleks modül neredeyse hiç değişim göstermemiş, 15,95 m/s rotor çevresel hızına çıkıldığında ise ani bir artış göstermiştir.



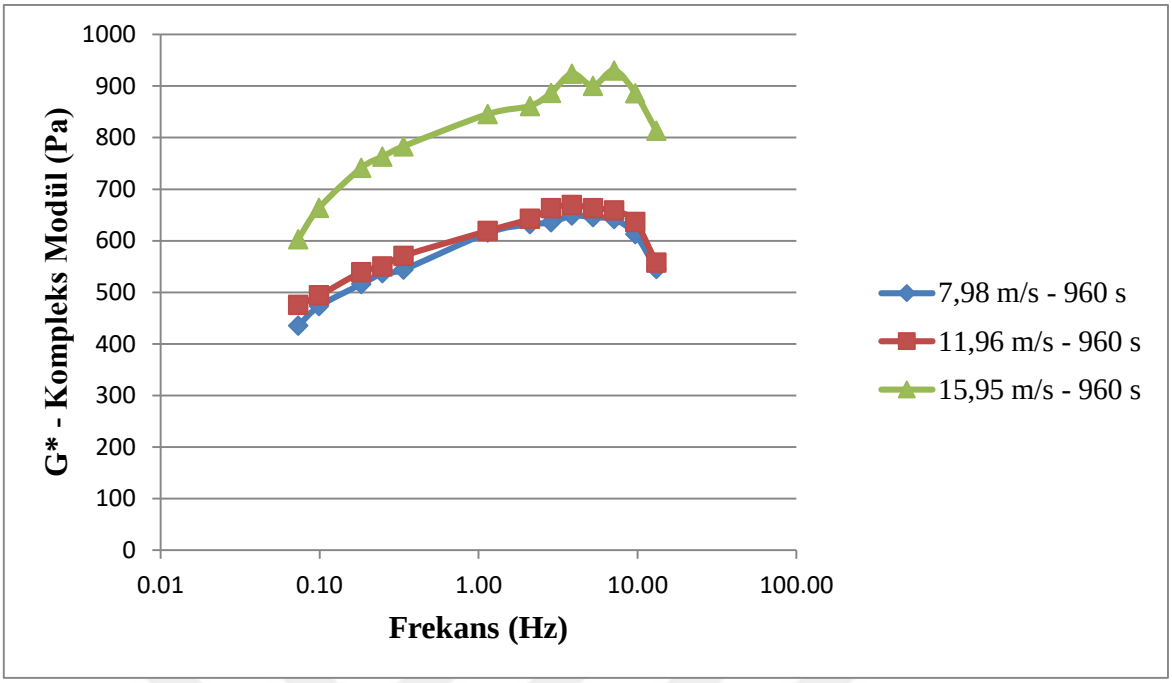
Şekil 5.52. 240 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri



Şekil 5.53. 420 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

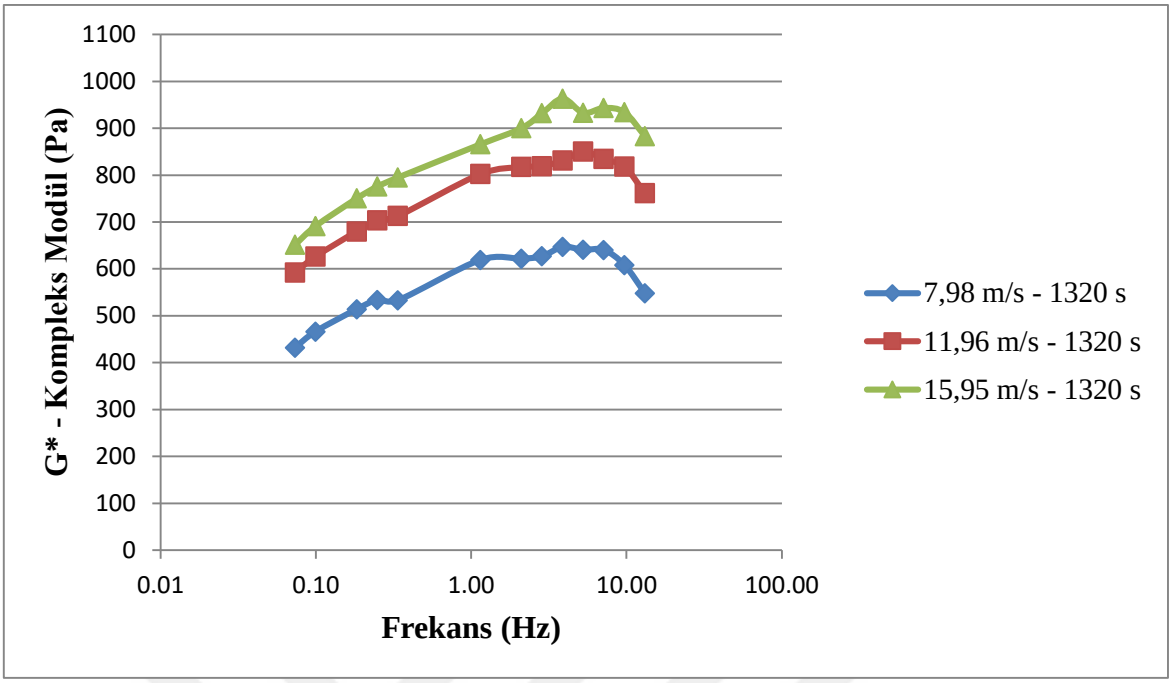


Şekil 5.54. 660 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri



Şekil 5.55. 960 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

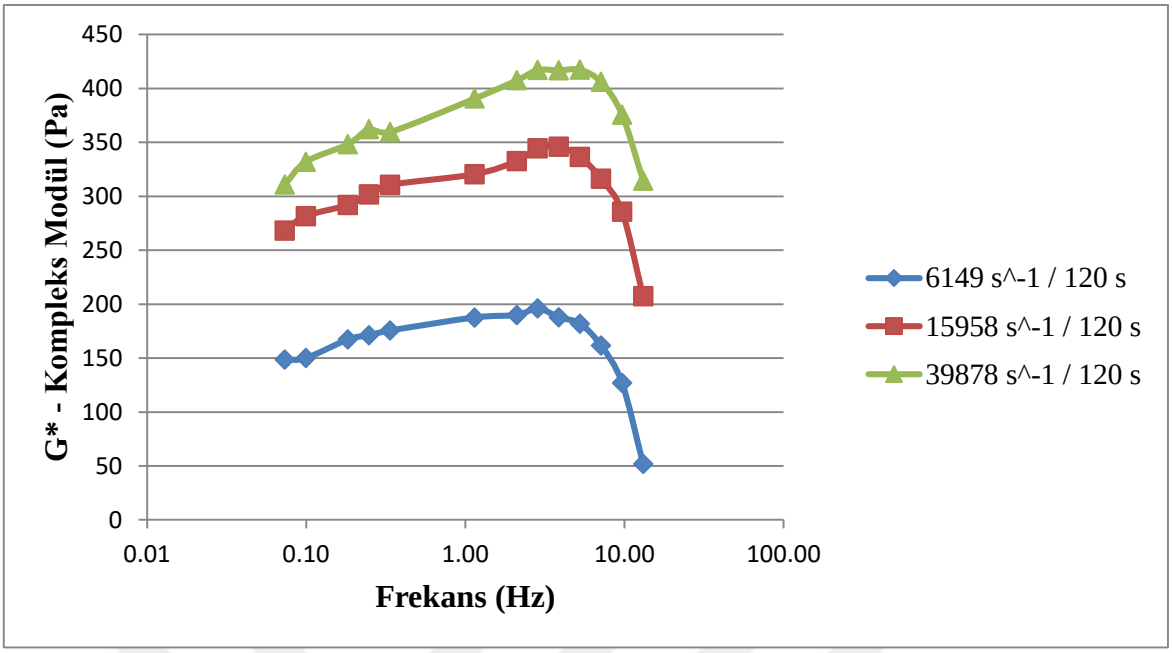
Şekil 5.52, Şekil 5.53, Şekil 5.54 ve Şekil 5.55 incelendiğinde 240 saniye ile 960 saniye mekanik aktivasyon süresi aralığında 7,98 m/s ve 11,96 m/s çevresel hız değerlerinde kompleks modülün tüm aktivasyon süreleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde birbirine yakın değerler verdiği gözlenmektedir. 15,95 m/s rotor çevresel hızına çıkılırken ise kompleks modülün gene tüm aktivasyon süreleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde ani bir sıçrayış ile artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sıçrayış 7,98 m/s ve 11,96 m/s çevresel hız değerlerinde aktarılan kinetik enerji ve rotor tarafından uygulanan nominal kesme kuvvetlerinin sepiyolit lif demetlerinin dağıtılması için yeterli seviyeye çıkmadığı, 15,95 m/s de ise tüm aktivasyon sürelerinde bu eşik değerin aşılarak sepiyolit lif demetlerinin açılmaya devam ettiği gözlenmektedir.



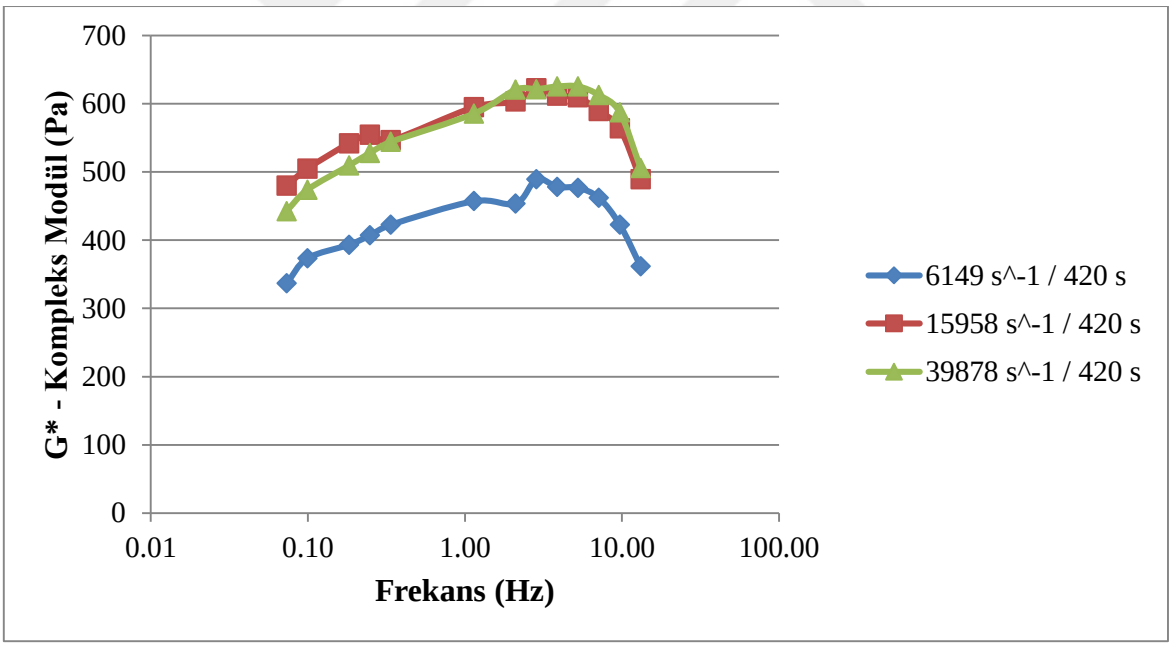
Şekil 5.56. 1320 saniye Mekanik Aktivasyon Süresi ve Değişken Çevresel Hızın Sepiyolit Süspansiyonunun Kompleks Modülü Üzerine Etkileri

Şekil 5.56'da görülebileceği gibi, 1320 saniye mekanik aktivasyon süresinde, 7,98 m/s rotor çevresel hızından, 15,95 m/s rotor çevresel hızına çıkılırken kademeli olarak kompleks modül artmıştır.

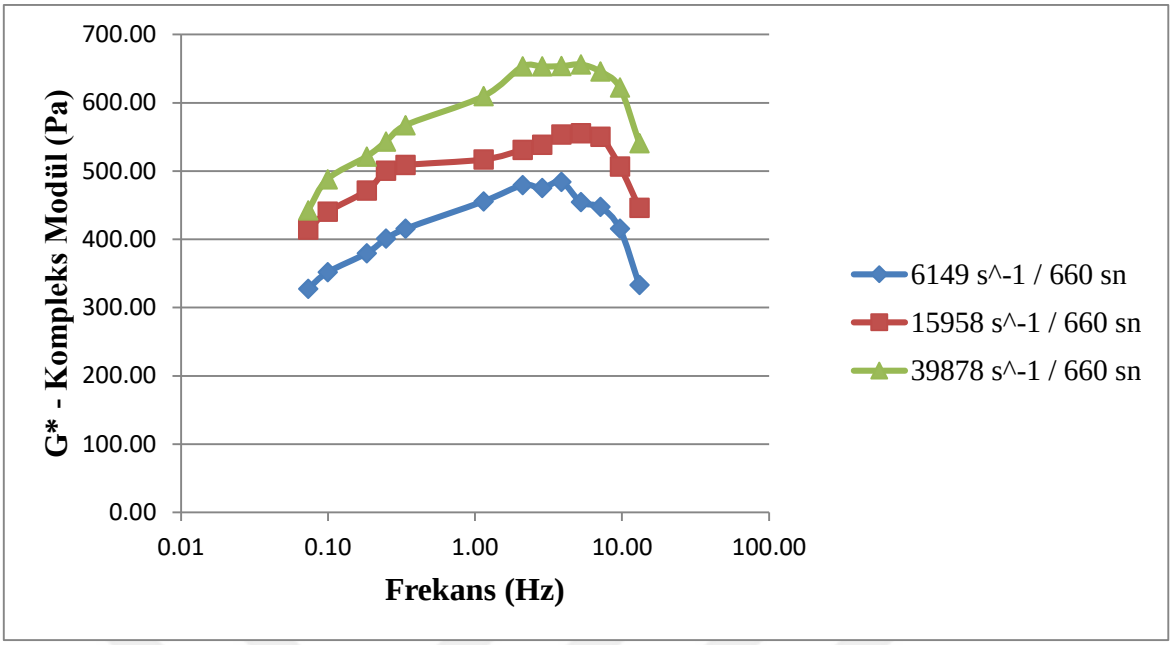
Tasarım ve dolaylı olarak mekanik aktivasyon parametrelerinin kompleks modül üzerinde etkilerinin incelenebilmesi için farklı rotor kafası tasarımları kullanılarak ölçümler yapılmasına karar verilmiştir. Ölçümlerde rotor çevresel hızı 7,98 m/s'de eşitlenmiş, fakat rotor kafası tasarım değişiklikleri neticesinde değişken nominal kesme kuvvetleri oluşmuştur. Farklı rotor tasarımlarında çevresel hız 7,98 m/s'de sabit tutulduğunda, mekanik aktivasyon parametrelerine bağlı olarak kompleks modül'de değişim Şekil 5.57, Şekil 5.58, ve Şekil 5.59'da yer almaktadır.



Şekil 5.57. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 120 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Kompleks Modül Değişimi



Şekil 5.58. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 420 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Kompleks Modül Değişimi



Şekil 5.59. Farklı Rotor-Stator Tasarımı ve Nominal Kesme Hızlarında, 660 saniye Mekanik Aktivasyon Ardından Kompleks Modül Değişimi

Şekil 5.58 ve 5.59'da görülebileceği gibi kesme kuvveti arttıkça süspansiyonun kompleks modülü artmaktadır.

Frekans taraması ile ilgili yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde, 7,98 m/s rotor çevresel hızında 240 saniye aktivasyon süresinden sonra 1320 saniye aktivasyon süresine kadar kompleks modül hiç ya da kısmen değişim göstermiştir. 7,98 m/s çevresel hızda rotor-stator'un oluşturduğu nominal kesme kuvvetleri ve kinetik enerji aktarımının sepiyolit lif demetlerini sadece kısmen dağıtabildiği, aktivasyon süresinin 240 saniyeden itibaren etkisini kaybettiğini ve kompleks modülün dolaylı olarak değişmediği tespit edilmiştir.

Aynı durum 11,96 m/s rotor çevresel hızında 960 saniye mekanik aktivasyon süresine kadar gözlenmekte olup, kompleks modül bu ana kadar aktivasyon süresinden etkilenmemiştir. 1320 saniye aktivasyon süresinde ise tekrar artış göstererek 15,95 m/s çevresel hızın oluşturduğu kompleks modül değerlerine yaklaşmıştır.

15,95 m/s mekanikrotor çevresel hızında ise 30 saniye ile 120 saniye arasında hızlı bir artış gösteren komplesk modül, 180 saniye ile 420 saniye aralığında birbirine çok yakın değerler vermiş, 660 saniye ve sonrasında ise kademeli olarak kısmi artışlar göstermiştir.

Tüm bu yapılan kompleks modül ile işletme parametresi değişim incelemeleri hem çevresel hız, hem aktivasyon süresinin, hem de rotor tasarımı ile değişen kesme kuvvetlerinin kompleks modül üzerinde değişken oranlarda etkili olduğunu göstermektedir.

Rotor nominal kesme kuvvetinin ve çevresel hızın maksimumda (Tip 3 Rotor kafası, 24000 rpm rotor devri, 15,95 m/s rotor çevresel hızı, 79756 s^{-1} nominal kesme kuvveti) tutulduğu koşullarda, 1320 saniye mekanik aktivasyon süresinde kompleks modül maksimum seviyeye ulaşmıştır.

Yapılan reolojik karakterizasyon çalışmaları, jel duraylılığı deneyleri ile de tutarlılık göstermektedir.

Reolojik analiz ve karakterizasyon metotları başlığı altında bahsi geçen bir diğeri ise sabit frekans testidir. Bu test zamanla değişen viskoelastik özellikleri karakterize etmekte kullanılır. Test boyunca frekans ve doğrusal viskoelastik bölge içinde kalan gerinim değeri sabit tutulur. Test edilen malzemenin modülüsü artıyor faz açısı düşüyorsa genellikle kuruma, reaksiyon ya da katı faza geçiş söz konusudur. Eğer modülüs düşüyor ve faz açısı artıyor ise bu durumda malzemenin ayrışması veya dengeye gelme süreci söz konusu olduğu kabul edilir. Sepiyolit süspansiyonlarında reolojik olarak incelenebilir, zaman aralığına bağlı herhangi bir kimyasal ya da fiziksel değişim söz konusu değildir. Bu nedenle bu metot deneysel çalışmalarda kullanılmamıştır.

Tüm bu deneysel çalışmalar tasarım, işletme ve aktivasyon parametrelerinin sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri üzerinde değişken oranlarda etki sahibi olduğunu göstermektedir. Fakat bu etkilerin hangi oranda olduğu sayısal ifadeler ve istatistiksel ilişkiler ile sayısallaştırılmamıştır.

Yapılan deneylerden elde edilen veriler ile sepiyolit süspansiyonlarının düşük (%6) katı konsantrasyonda reolojik davranışındaki değişimin sayısal olarak değerlendirilmesi amacı ile modelleme çalışmaları yapılmıştır.

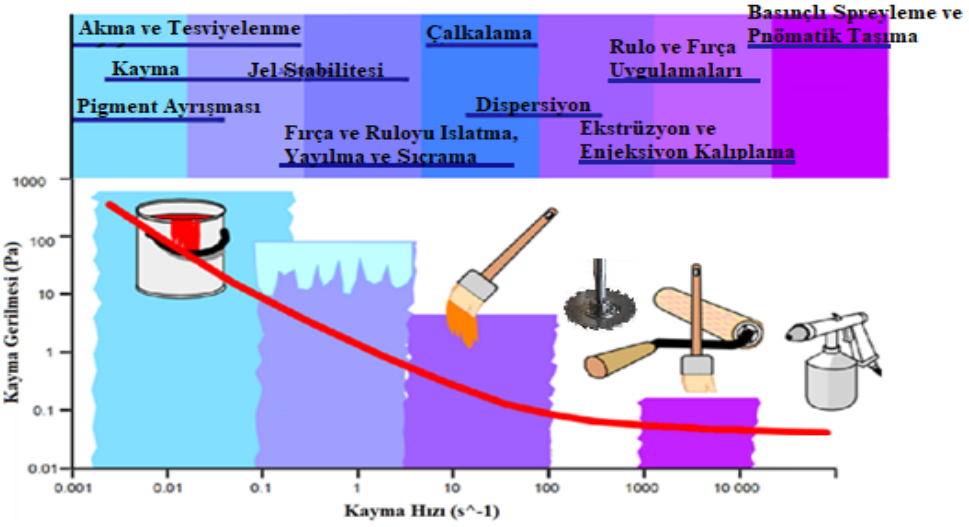
6. MODELLEME ÇALIŞMALARI

Süspansyionların reolojik özelliklerinin tespiti için reogramlar (akış eğrileri) kullanılır. Reogramlar, kayma gerilmesine karşılık gelen kayma hızı değerlerinin grafiğe aktarılması sonucunda olusturulur. Bu eğriler akışkanın hangi reolojik karaktere sahip olduğunun tespitinde kullanılmaktadır.

Örneğin, boya ve kaplamaların üretim ve uygulama safhalarında, dispersiyon, öğütme, sedimantasyon, spreyleme, yayılma vb. dış etkiler söz konusudur.

Bu dış etkilerin tamamı bir dispersiyon ya da süspansiyon üzerine etki ettiği farklı kayma hızı ve kayma gerilmesi koşullarının gerçek hayatta yer bulmuş halleridir.

Konunun daha iyi anlaşılabilmesi için boya ve kaplama ürünlerinin üretiminden, uygulama aşamasına kadar geçen süreçte maruz kaldığı farklı mekanik etkiler ve buna karşılık gelen kayma hızı aralıkları Şekil 6.1'de yer almaktadır.



Şekil 6.1. Boya ve Kaplamaların Üretim ve Uygulama Safhalarında Maruz Kaldığı Mekanik Etkilerin Reolojik Profilleri

Şekil 6.1'de görülebildiği gibi dispersiyon ve süspansiyonlara endüstriyel üretim ve uygulama safhalarında mekanik etkilerin geniş bir kayma hızı aralığında farklı reolojik

karşılıkları bulunmaktadır. Malzemenin düşük kayma hızındaki reolojik özelliklerinin en az yüksek kayma hızındaki reolojik özellikleri kadar detaylı incelenmesi gerekmektedir.

Dispersiyon ve süspansiyonların endüstriyel üretim ve uygulama safhalarında yaşadığı reolojik davranış değişiklikleri, proses tasarımı ve ekipman seçimi anlamında son derece önemlidir.

Bu reolojik davranış değişikliklerini tanımlamak ve endüstriyel uygulamalara ışık tutmak amacı ile geçmişten günümüze birçok matematiksel model ortaya konmuştur.

Kabul görmüş reolojik modeller başlığı altında detaylı bir şekilde bahsedildiği gibi en çok kullanılan reolojik matematiksel modellerden bazıları;

- Bingham (1916)
- Casson (1959)
- Üs yasası (Ostwald) (1925)
- Herschel-Bulkley (1926)
- Ellis (1967)
- Moore (1975)
- Cross (1965)
- Carreau (1972)’ dur.

Bu modeller çeşitli endüstri kollarının kullandıkları hammaddeler ve bu hammaddelerden elde edilen ürünlerin çeşitli mekanik etkiler altında davranış şekillerinin anlaşılabilmesi için geliştirilmiştir.

Sepiyolit süspansiyonları, boya ve kaplama sektöründen, seramik endüstrisine geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle hem yüksek hem de düşük kayma hızı etkileri altında reolojik davranışının karakterizasyonu bu açıdan son derece önemlidir. Bugüne kadar yapılan karakterizasyon ve model uyum incelemelerinde farklı yaklaşımlar ve değerlendirmeler yapılmış, teze konu sepiyolit numunesi içinde benzer bir çalışma yürütülmüş ve tez çalışması kapsamında elde edilen akış eğrisi verilerinin bu matematiksel modellerle uyumu değerlendirilmiştir.

6.1. Akış Eğrisi Ölçümlerinin Mevcut Kabul Görmüş Reolojik Modeller ile Uyumunun İncelenmesi

Yapılan reolojik karakterizasyon çalışmaları ardından elde edilen akma eğrisine ait tüm veri tabanı verileri bir arada ve ayrı ayrı değerlendirilerek mevcut kabul görmüş reolojik modellerin hangisine en yüksek benzerliğe sahip olduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışada model veri uyumu analizleri yapılmış, tüm modeller ile akış eğrisi verileri kıyaslandığında en yüksek korelasyona sahip model tespit edilmeye çalışılmış ve sonuçları Çizelge 6.1'de yer almaktadır.

Çizelge 6.1. Model-Veri Uyumu Korelasyon Katsayıları

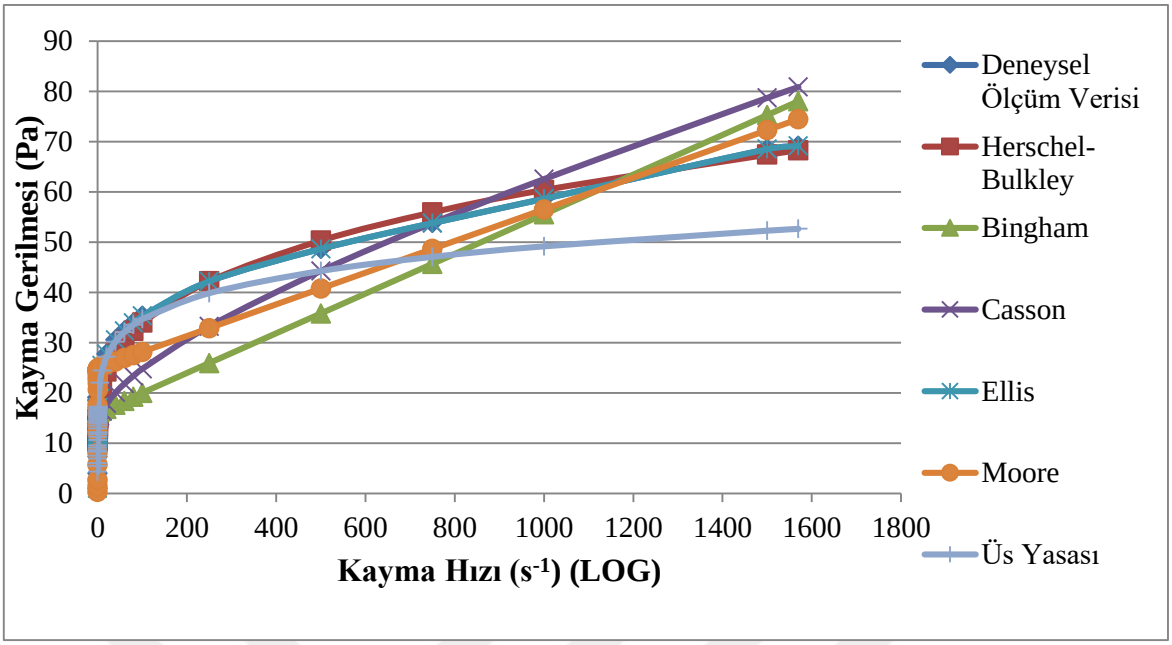
Model	**Korelasyon Katsayısı (r)**
Herschel-Bulkley	0,90
Bingham	0,83
Carreu	-0,61
Casson	0,87
Cross	0,74
Ellis	0,85
Moore	0,74
Üs Yasası	0,86

Akış eğrisi verileri ile kabul görmüş modellerin ilişkisi incelendiğinde en yüksek korelasyona sahip modelin Herschel-Bulkley olduğu tespit edilmiştir.

Modellerden elde edilen akış eğrilerini, deneylerden elde edilen her akış eğrisi ile tek tek kıyaslamak grafiksel gösterimde anlaşılır olmamaktadır.

Bununla birlikte mekanik aktivasyon ve tasarım parametreleri ile kayma gerilimi değerinde değişime sebep olduğu fakat bunun oluşan kayma hızı – kayma gerilimi eğrisinin formunda bir değişime sebep olmadığı tespit edilmiştir.

Bu nedenle deneylerden elde edilen verileri temsil edecek tek bir eğri ile modellerden elde edilen eğrilerin kıyaslamalı grafikleri Şekil 6.2'de yer almaktadır.



Şekil 6.2. Deneysel Verileri İle Kabul Görmüş Model Uyumunun Grafiksel Gösterimi

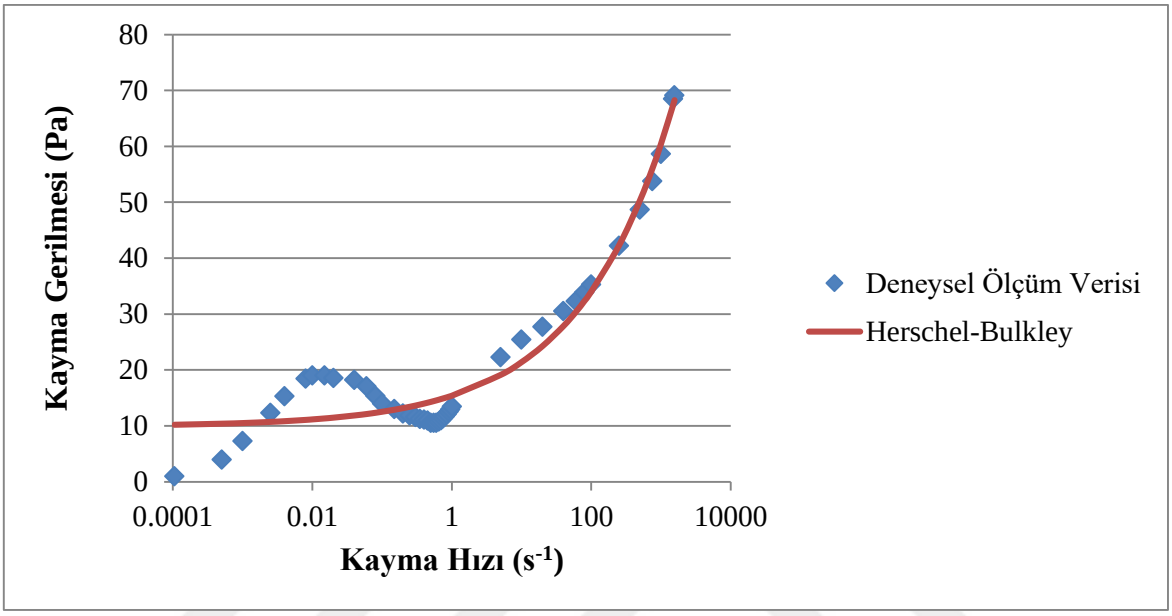
Şekil 6.2 incelendiğinde model verileri ile deneysel verileri grafiğin "X" ekseni olan kayma hızı doğrusal ölçekte incelendiğinde yüksek benzerlik göstermektedir. Fakat akış eğrisi ölçüm çalışmalarında "X" eksenini belirleyen kayma hızı çok geniş bir değersel aralığa sahiptir.

Doğrusal ölçekte yapılan incelemelerde aslında çoğu malzemenin birçok düşük kesme kuvvetli uygulamadaki davranış şeklinin eksik değerlendirmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle doğrusal ölçekte bu verileri incelemek yüksek benzerliğe sahip sonuçlar elde edildiği izlenimine yol açsada aslında yetersizdir.

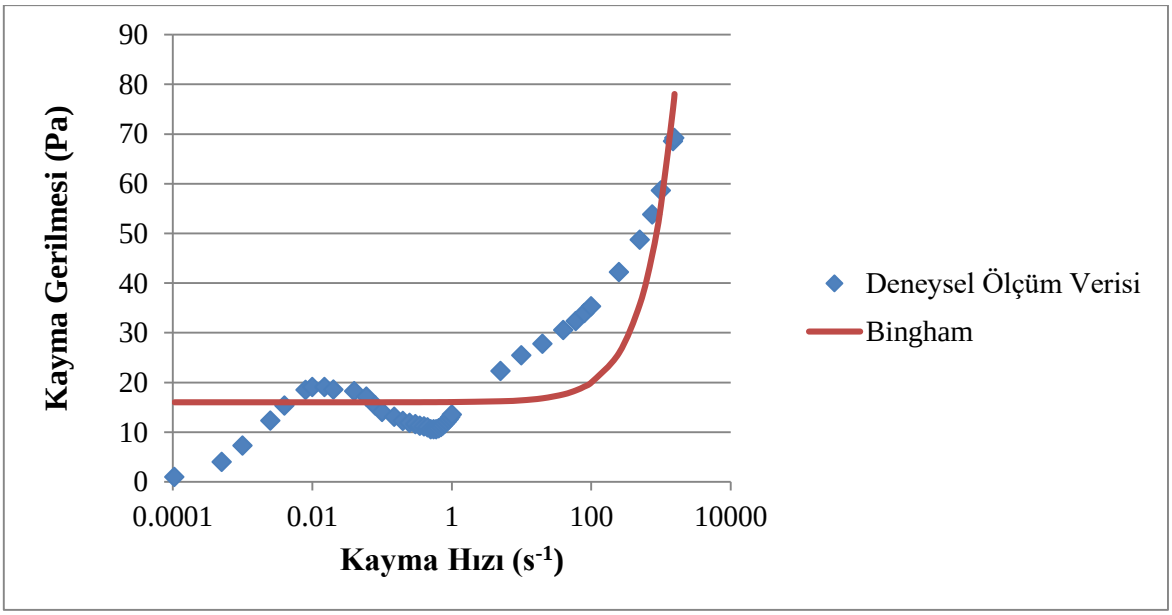
Günümüzde yapılan bir çok akademik ve endüstriyel analizde Şekil 6.2'de yer alan doğrusal ölçekli kayma hızı gösterimi üzerinden karakterizasyon ve model uyumu incelemeleri yapılmaktadır.

Şekil 6.1'de görülebileceği gibi endüstriyel uygulamalarda bir dispersiyon ya da süspansiyonun 10^0 s^{-1} kayma hızının altında maruz kaldığı mekanik etkiler, 10^0 s^{-1} ve üzerindeki kayma hızlarında maruz kaldığı etkilerden sayıca çok daha fazla, sürece çok daha uzundur.

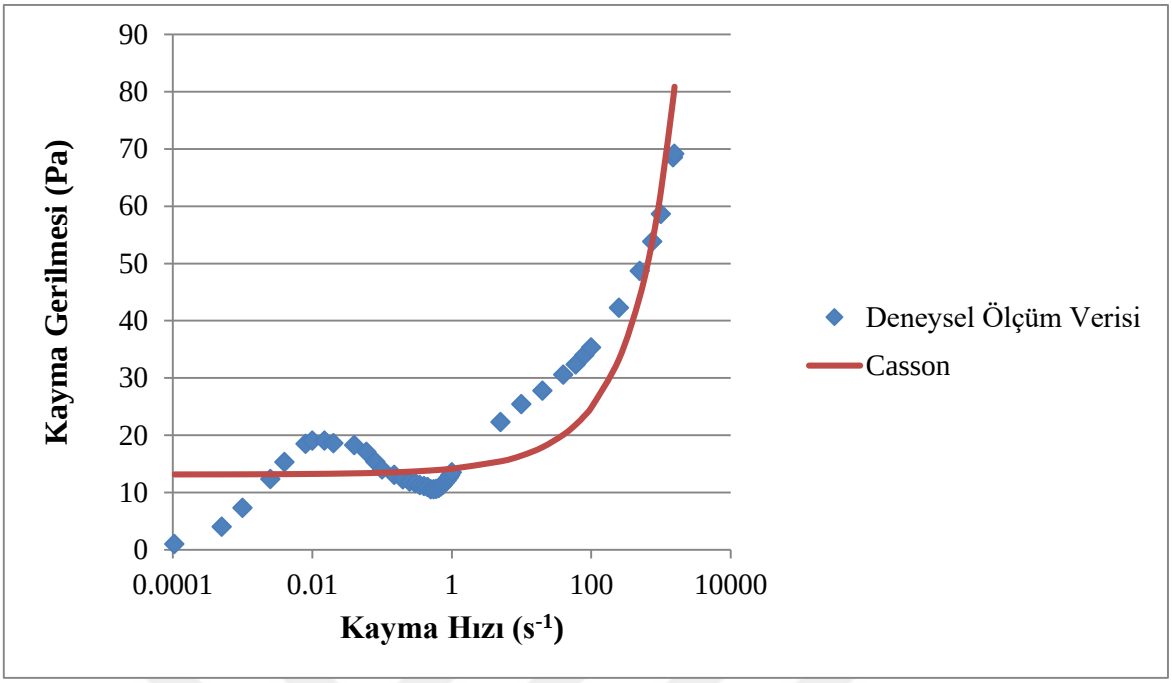
Bunu daha anlaşılır kılmak için Şekil 6.2'de yer alan model uyum inceleme grafiklerinin "X" ekseninde yer alan kayma hızı değer aralığı doğrusal ölçekten logaritmik ölçeğe geçirilmiş ve her bir modelin deneysel veriler ile uyumu tek tek inceleme altına alınmıştır (Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8)



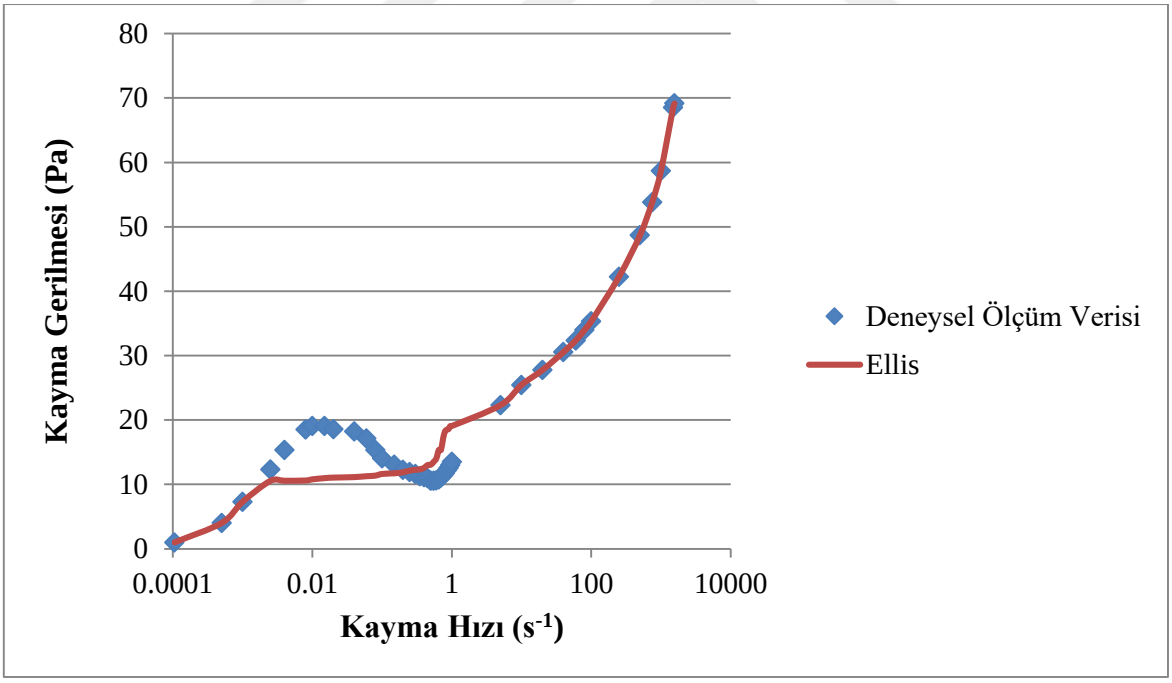
Şekil 6.3. Deneysel Verileri İle Herschel-Bulkley Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Ölçekte Gösterildiği Grafiksel Gösterimi



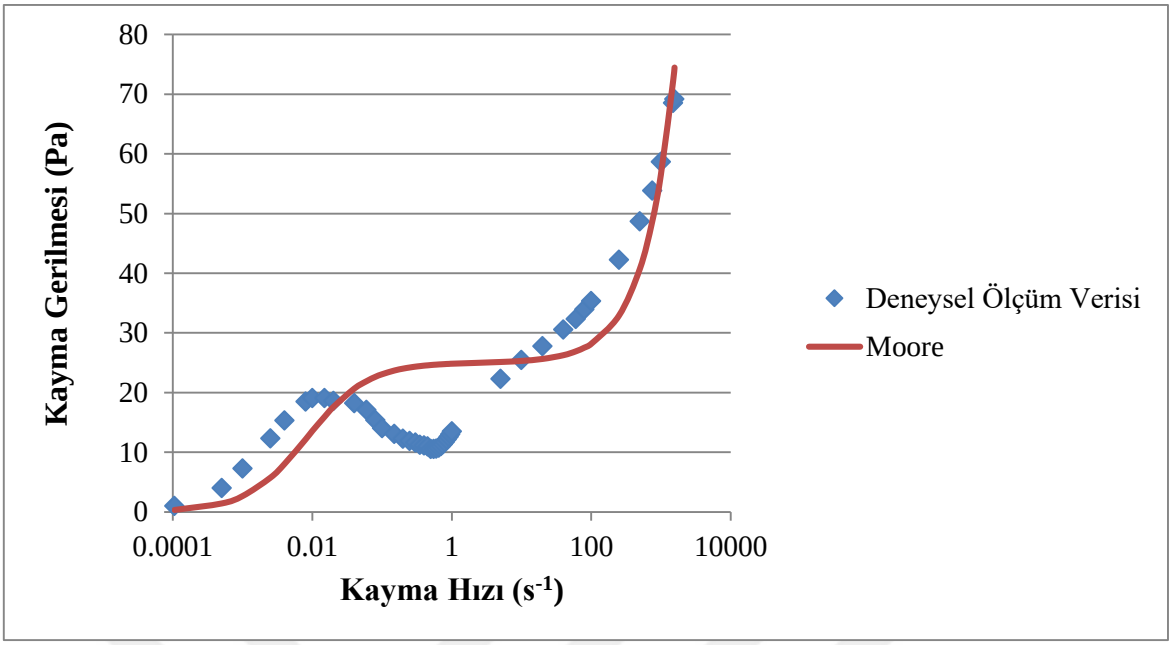
Şekil 6.4. Deneysel Verileri İle Bingham Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi



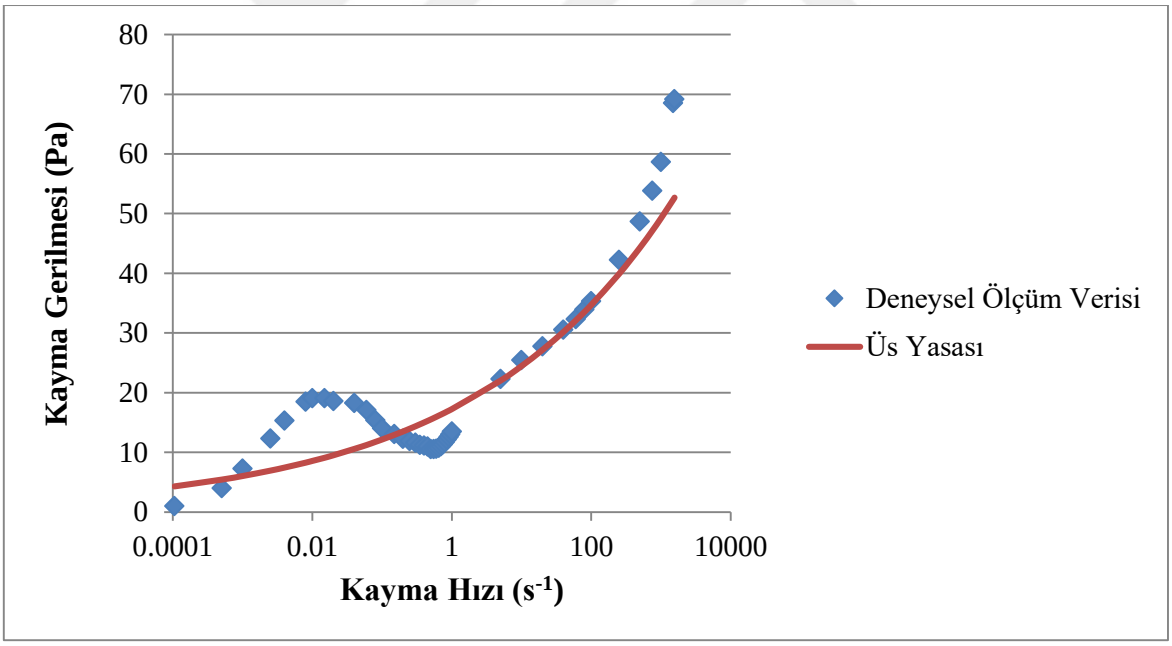
Şekil 6.5. Deneysel Verileri İle Casson Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi



Şekil 6.6. Deneysel Verileri İle Ellis Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi



Şekil 6.7. Deneysel Verileri İle Moore Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi



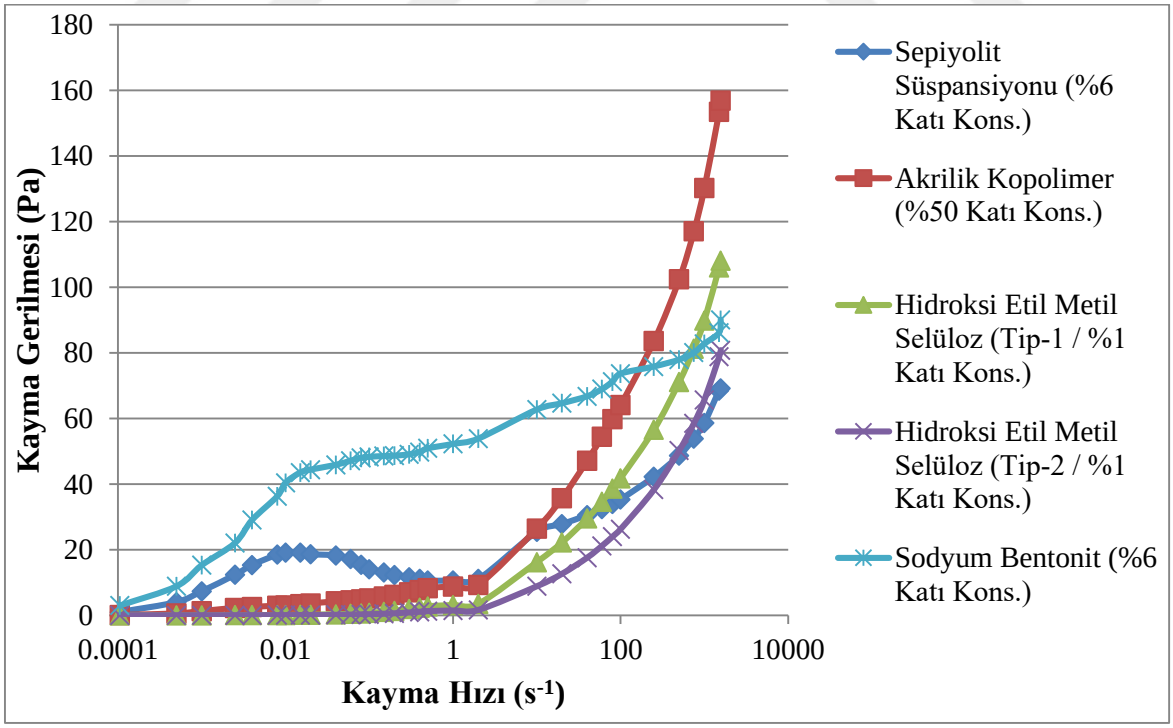
Şekil 6.8. Deneysel Verileri İle Üs Yasası Model Uyumunun Kayma Hızının Logaritmik Olarak Ölçeklendirildiği Grafiksel Gösterimi

Logaritmik ölçekte yapılan grafiksel incelemelerde görülebileceği gibi doğrusal ölçekte yüksek benzerlik gösterdiği düşünülen model uyum verilerinin logaritmik ölçeğe geçildiğinde düşük kayma hızı aralığında çok düşük benzerliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.3 ve Şekil 6.6'da yer alan Herschel-Bulkley ve Ellis reolojik matematiksel modellerinin 20 s^{-1} ve üzerindeki kayma hızlarında ölçüm değerleri ile yüksek tutarlılıkta tahminleme yaptığı fakat, 20 s^{-1}'in altında kalan kayma hızlarında ölçüm değerleri ile tutarsız olduğu görülebilmektedir.

Tez kapsamında farklı işletme, tasarım ve mekanik aktivasyon parametreleri ile hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarına ait deneysel verilerin kayma hızı ile kayma gerilim davranışı incelendiğinde 10^{-4} s^{-1} ile 10^{-2} s^{-1} kayma hızı aralığında artan kayma gerilimine, 10^{-2} s^{-1} ile 10^{0} s^{-1} kayma hızı aralığında azalan kayma gerilimi ve 10^{0} s^{-1} ile 1500 s^{-1} aralığında ise tekrar artan kayma gerilimine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Modelleme çalışmaları öncesinde su bazlı boya ve kaplama malzemelerinde tıpkı sepiyolit gibi kıvam ayarlayıcı katkı olarak kullanılan diğer endüstriyel mineral ve hammaddelerin reolojik akış eğrileri birbiri ile kıyaslanmış ve sepiyolit süspansiyonlarında gözlenen 3 kademeli, önce artan, sonra azalan ve sonra tekrar artarak değişen bir reolojik profile sahip olup olmadıkları belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 6.9).



Şekil 6.9. Farklı Kıvam Ayarlayıcı Malzemelerinin Akış Eğrisi Ölçümleri

Şekil 6.9'da görülebileceği gibi, sepiyolit süspansiyonları dışında endüstriyel ölçekte kullanılan tüm kıvam ayarlayıcı malzemelerin akış eğrisi ölçümlerinde, kayma hızı artışı ile farklı oranlarda ve sürekli bir kayma gerilmesi artışı gözlenmektedir. Bu tip akış eğrisine sahip dispersiyon, emülsüyon ya da süspansiyonlar mevcut kabul görmüş modeller ile izah edilebilmektedir.

Fakat sepiyolit süspansiyonları gibi düşük kayma hızlarında önce artan, sonra azalan ve yüksek kayma hızlarında ise tekrar artışa geçen bir akış eğrisi gösteren malzemeler için mevcut kabul görmüş reolojik modellerin matematiksel ifadeleri incelendiğinde bu üç aşamalı akış davranışı değişimini tahminlemelerinin mümkün olmadığı görülmektedir.

Bu nedenle modelleme çalışmalarında mevcut kabul görmüş reolojik modellerin dışına çıkılarak farklı matematiksel fonksiyonlarla ifade edilmeye çalışılmasına karar verilmiştir.

6.2. Sepiyolit Süspansiyonlarının Rotor-Stator Homojenleştirici İşletme Parametrelerine Bağlı Reolojik Değişiminin Parçalı Modellemesi

Mekanik aktivasyon ve öğütme işlemlerinde maksimum verimliliğin elde edilmesi, uygun ekipmanın seçimi, işletme parametrelerinin doğru belirlenmesi ve işletme sırasında bu parmetrelerin davranışsal değişiminin işlem üzerindeki etkisinin doğru belirlenmesi ile sağlanabilir.

Tasarım, kontrol ve optimizasyonun sağlanması ancak bu işletme değişkenlerini güvenilir bir şekilde tanımlayabilecek matematiksel eşitliklerin geliştirilmesi ile mümkündür.

Önceki bölümlerde rotor-stator homojenleştiricinin işlem ve tasarım parametrelerindeki değişimin, hazırlanan sepiyolit süspansiyonunun çeşitli reolojik özellikleri üzerine etkileri verilmiştir.

Fakat elde edilen akış eğrileri birden fazla artış ve azalış noktasına sahip olması ile birlikte farklı işletme, tasarım ve mekanik aktviasyon parametreleri ile de ilişkilendirilerek tek bir matematiksel ifade ile tutarlı bir şekilde modellenmesi son derece güçtür.

Bununla birlikte akış eğrilerinde yer alan kayma hızına bağlı, kayma gerilmesi ölçüm eğiliminin yön değiştirdiği kırılma noktaları incelenmiş ve tüm işletme, tasarım ve mekanik aktivasyon parametreleri değişimlerinde kırılma noktası benzerlik gösteren kayma hızı bölgesi tespit edilmiştir.

Neticede modelleme çalışmalarının 10^{-4} s^{-1} ile 10^{0} s^{-1} düşük kayma hızı bölgesi ve 10^{0} s^{-1} ile 1500 s^{-1} yüksek kayma hızı bölgesi olmak üzere iki parça halinde yapılmasına karar verilmiştir.

6.2.1. Sepiyolit süspansiyonlarının düşük kayma hızı bölgesi reolojik modelinin geliştirilmesi

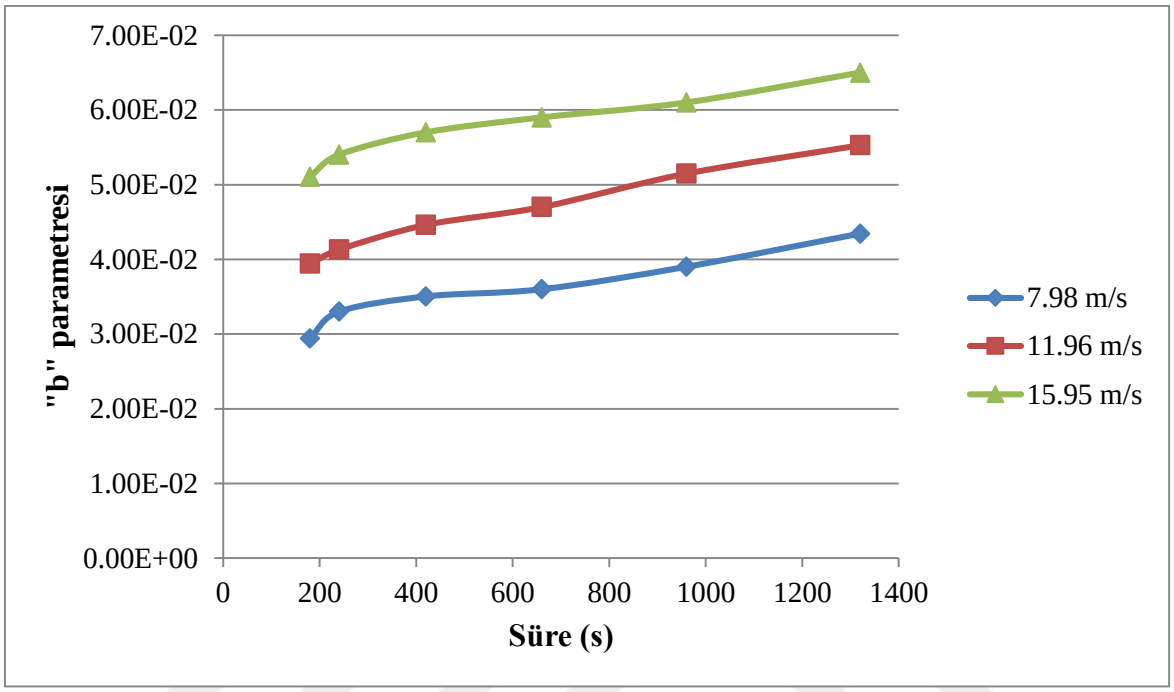
Yapılan çalışmalardan elde edilen kayma hızına karşılık kayma gerilmesi verileri öncelikle düşük ve yüksek kayma hızı bölgesi olmak üzere iki ayrı parçaya bölünmüştür. 10^{-4} s-1 ile 10^{0} s^{-1} arasında kalan düşük kayma hızı bölgesi verilerinin "Curve Expert" yazılımı yardımı ile doğrusal olmayan model uyum analizi yapılarak hangi matematiksel ifadeye karşılık geldiği tespit edilmeye çalışılmıştır.

Yapılan analizler neticesinde en yüksek korelasyon değeri aşağıdaki eşitlik ile elde edilmiştir.

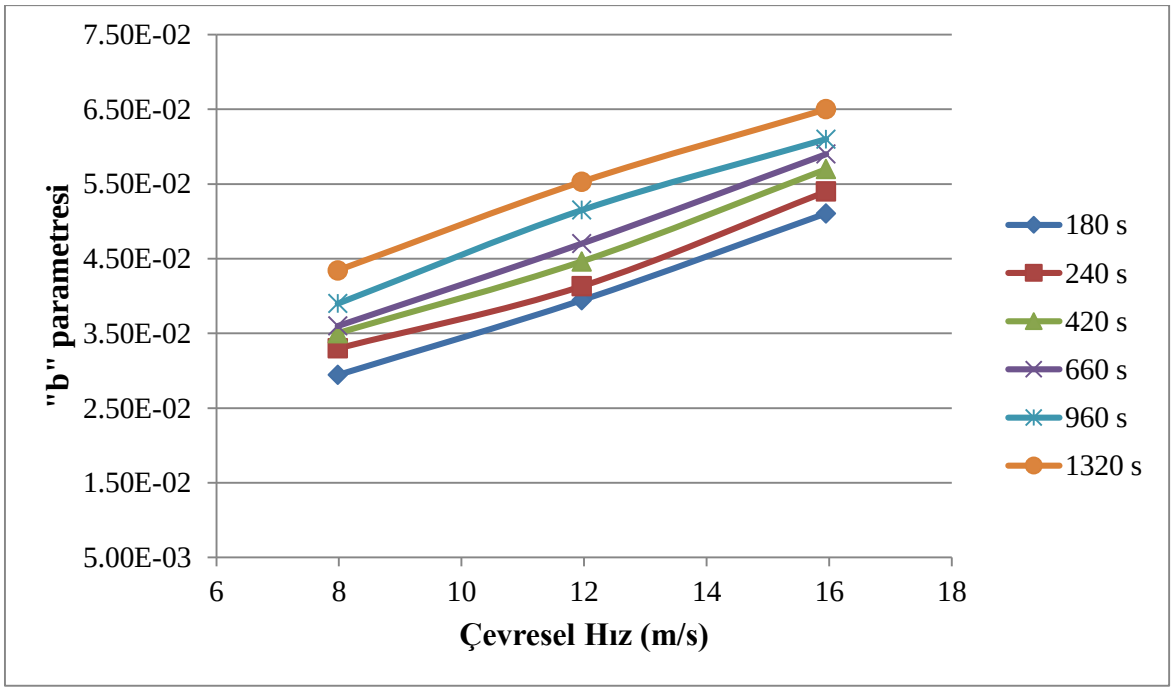
$$y = x/(a + bx + cx^2) \tag{6.1}$$

Eşitlikte yer alan "y" kayma gerilmesi, "x" değişkeni kayma hızı verilerine karşılık gelirken, eşitlikte yer alan diğer katsayıların ise çalışmada kullanılan işletme parametreleri olan rotor çevresel hızı ve aktivasyon süresi ile tek tek değişimleri incelenmiş ve neticede;

"a" parametresinin başlangıç viskozitesi ile ilişkili olduğu, "b" parametresinin işletme parametreleri ile ilişkili olduğu görülmüş ve "c" parametresinin ise test edilen işlem parametreleri ile değişmediği tespit edilmiştir Şekil 6.10, Şekil 6.11.



Şekil 6.10. Aktivasyon Süresi ile "b" parametresi değişimi



Şekil 6.11. Rotor Çevresel Hızı ile "b" parametresi değişimi

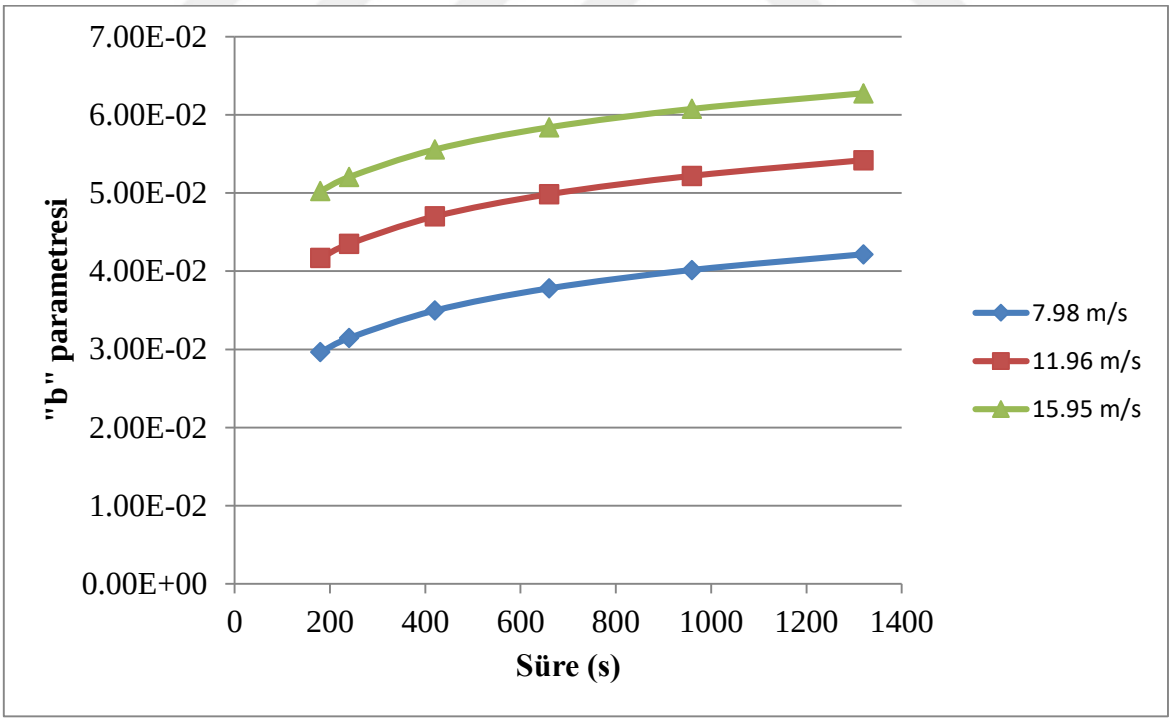
Bu nedenle çalışmada, “a” katsayısı başlangıç viskozitesi olarak alınmış, “c” katsayısı sabit tutulmuş ve “b” katsayısının işletmem parametreleri ile ilişkileri incelenmiştir.

Yapılan analiz ve hesaplamalarda “b” katsayısının işletme parametreleri ile ilişkisinin aşağıda yer alan eşitlik ile ifade edilebileceği görülmüştür.

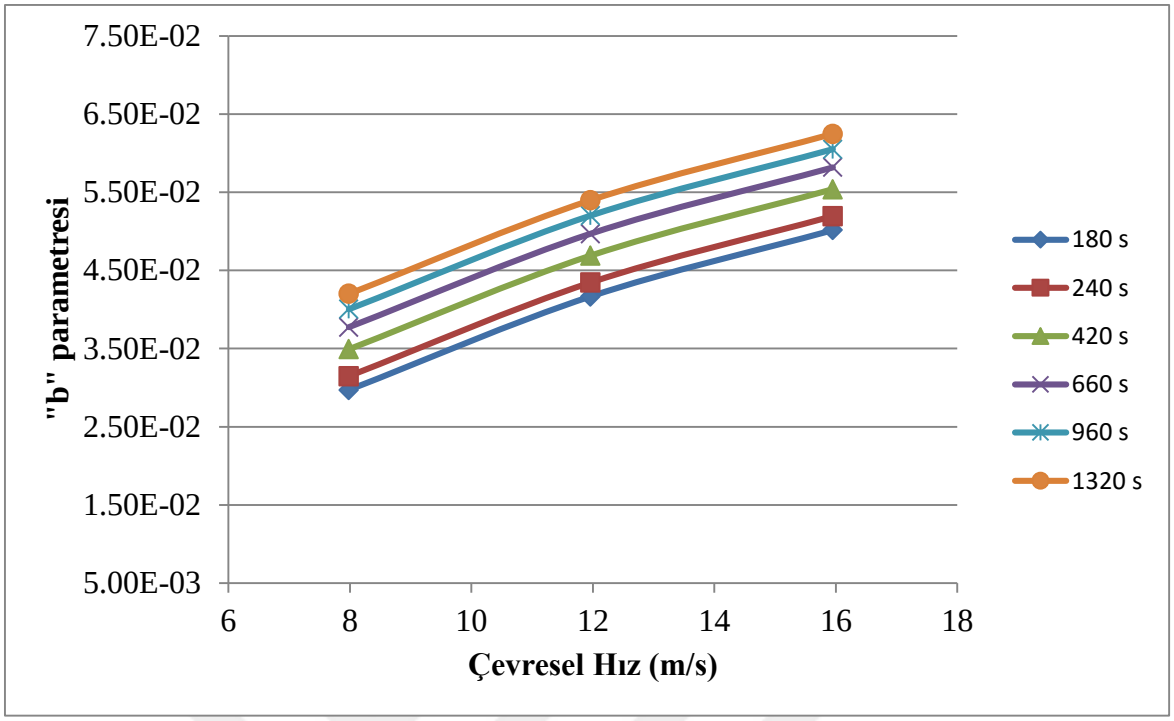
$$b = \iota + j(\ln x_1) + k(\ln x_2) \tag{6.2}$$

Bu eşitlikte “ı”, “j” ve “k” katsayıları sabit değerlere sahip olmakla birlikte, "x_1" değişkeni rotor çevresel hızını, "x_2" değikeninin ise aktivasyon süresi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar ardından "x_1" ve "x_2" işletme parametrelerindeki değişim ile “b” katsayısının değişimi hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.12 ve Şekil 6.13’de verilmiştir.

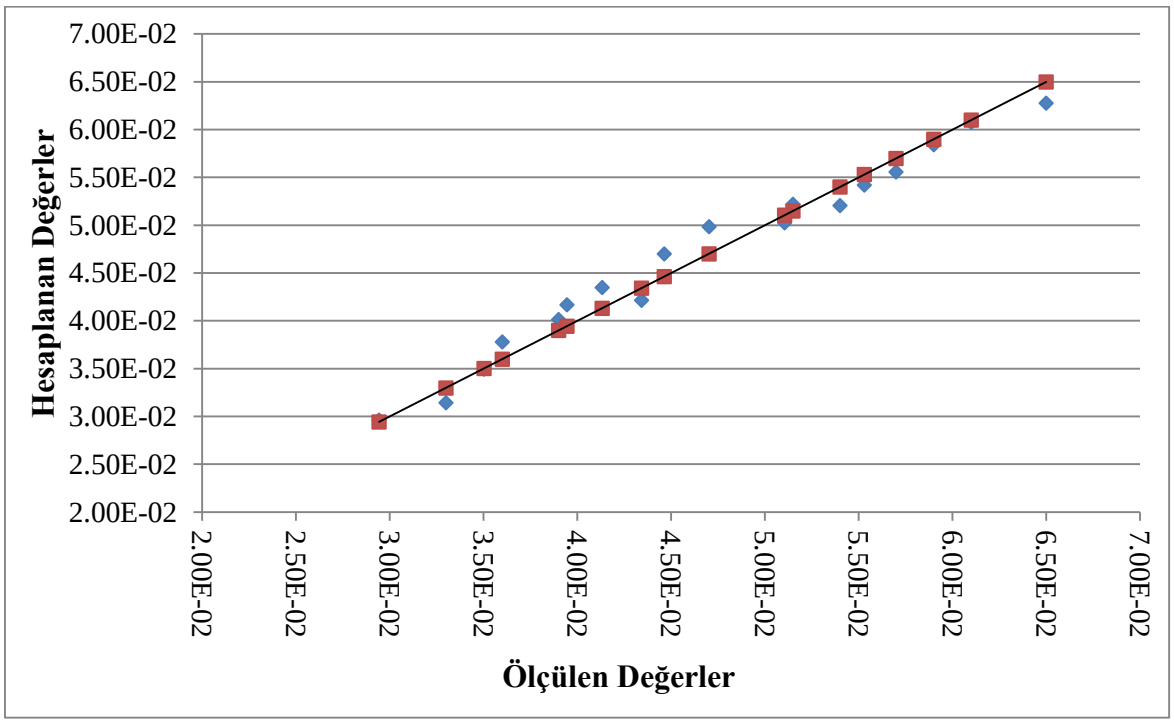


Şekil 6.12. Eşitlik 5.2’den Elde Edilen Aktivasyon Süresi "x_2" ile “b” parametresi değişimi



Şekil 6.13. Eşitlik 5.2'den Elde Edilen Rotor Çevresel Hızı "x_1" ile "b" parametresi değişimi

"b" katsayısı, rotor çevresel hızı ile aktivasyon süresinin iç içe etkileşimi sonucunda oluşan bir katsayı olduğu görülmüştür. Ölçülen "b" parametresine karşılık, hesaplanan "b parametresi değerleri Şekil 6.14'te yer almaktadır.



Şekil 6.14. Ölçülen "b" parametresine karşılık, hesaplanan "b" parametresi

6.2.2. Sepiyolit süspansiyonlarının yüksek kayma hızı bölgesi reolojik modelinin geliştirilmesi

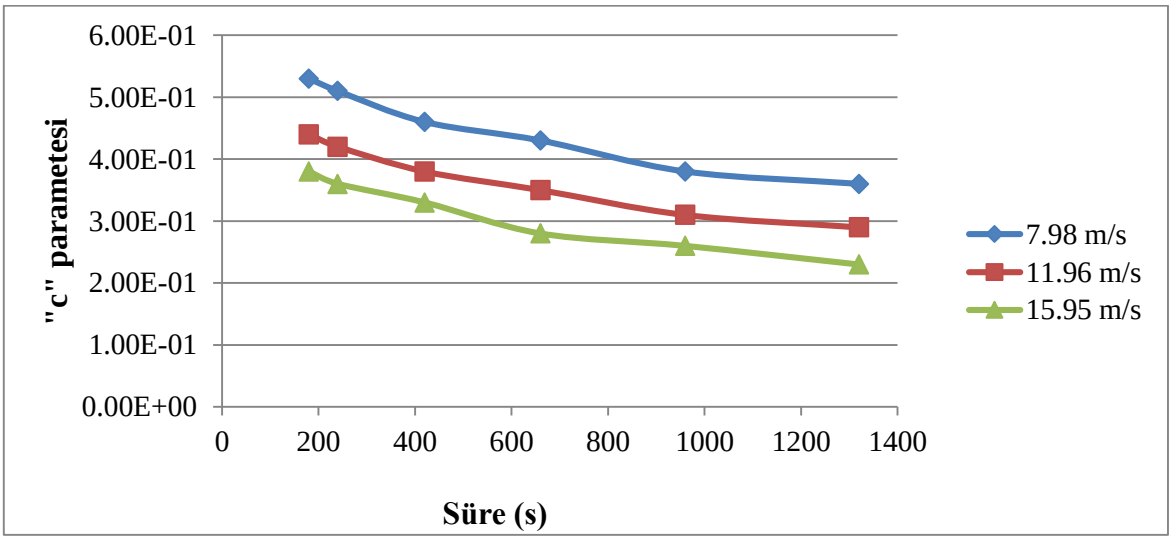
Yapılan çalışmalardan elde edilen kayma hızına karşılık, kayma gerilmesi verileri öncelikle düşük ve yüksek kayma hızı bölgesi olmak üzere iki ayrı parçaya bölünmüştür. 10^0 s^{-1} ile 1500 s^{-1} arasında kalan yüksek kayma hızı bölgesi verilerinin "Curve Expert" yazılımı yardımı ile doğrusal olmayan model uyum analizi yapılarak hangi matematiksel ifadeye karşılık geldiği tespit edilmeye çalışılmıştır.

Yapılan analizler neticesinde eğrilerin en yüksek korelasyon değeri aşağıdaki eşitlik ile elde edilmiştir.

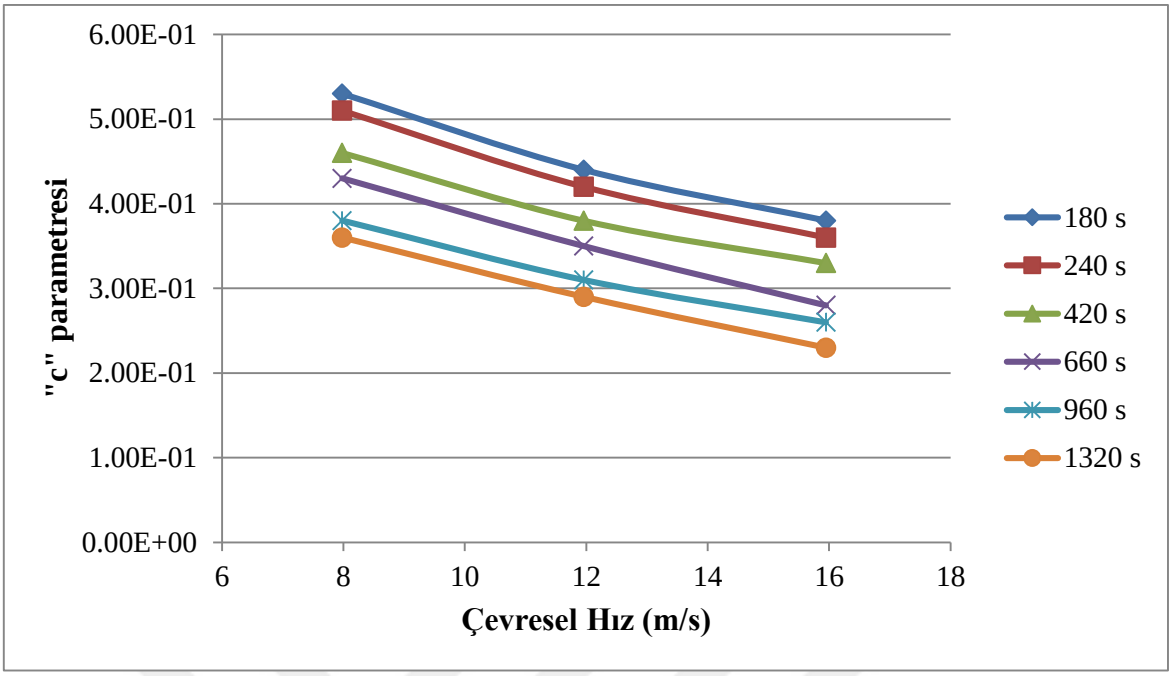
$$y = (a + \left(\frac{((3.39b)-a)}{(1+cx)}\right)x \tag{6.3}$$

Eşitlikte yer alan "y" kayma gerilmesi, "x" değişkeni kayma hızı verilerine karşılık gelirken, eşitlikte yer alan diğer katsayıların ise çalışmada kullanılan işletme parametreleri olan rotor çevresel hızı ve aktivasyon süresi ile tek tek değişimleri incelenmiş ve neticede;

"a" parametresinin test edilen işlem parametreleri ile değişmediği tespit edilmiştir. "b" parametresinin başlangıç viskozitesi ile ilişkili olduğu görülmüş, "c" parametresinin ise işletme parametreleri ile ilşkili olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.15 ve Şekil 6.16)



Şekil 6.15. Aktivasyon Süresi ile "c" parametresi değişimi



Şekil 6.16. Rotor Çevresel Hızı ile “b” parametresi değişimi

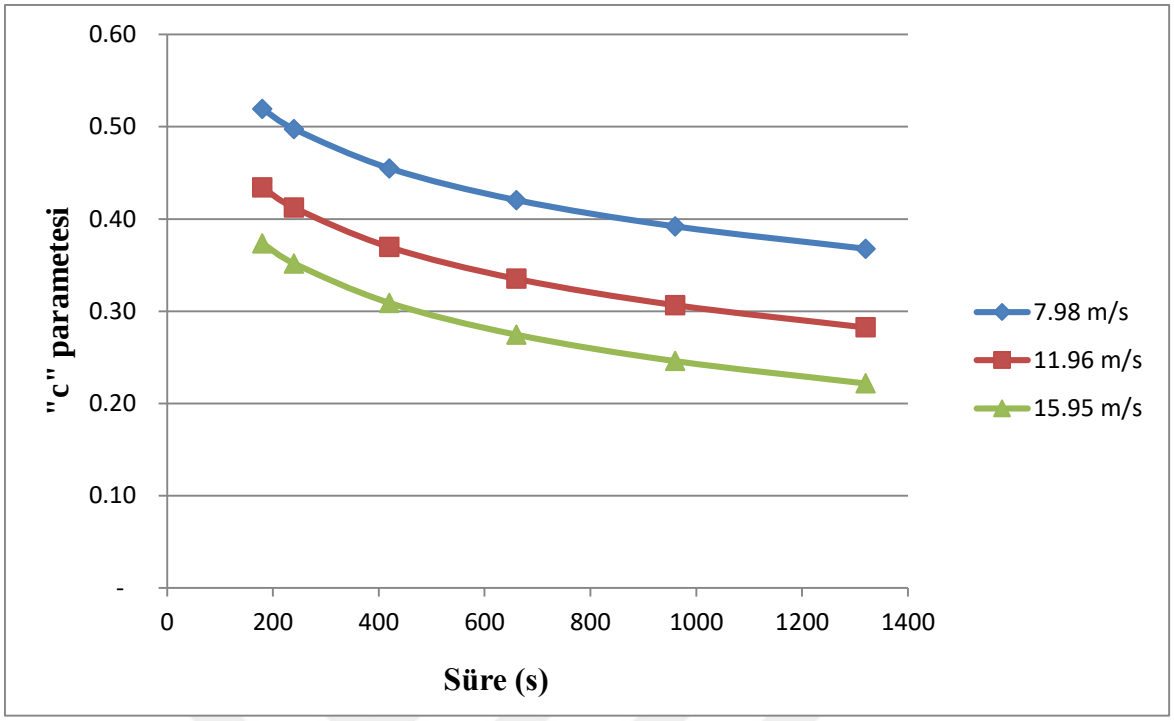
Bu nedenle çalışmada “b” parametresi başlangıç viskozitesi olarak alınmış, “a” katsayısı düşük etkisi nedeni ile sabit tutulmuş ve “c” parametresinin işletmem parametreleri ile ilişkileri incelenmiştir.

Yapılan analiz ve hesaplamalarda “c” parametresinin işletme parametreleri ile ilişkisinin aşağıda yer alan eşitlik ile ifade edilebileceği görülmüştür.

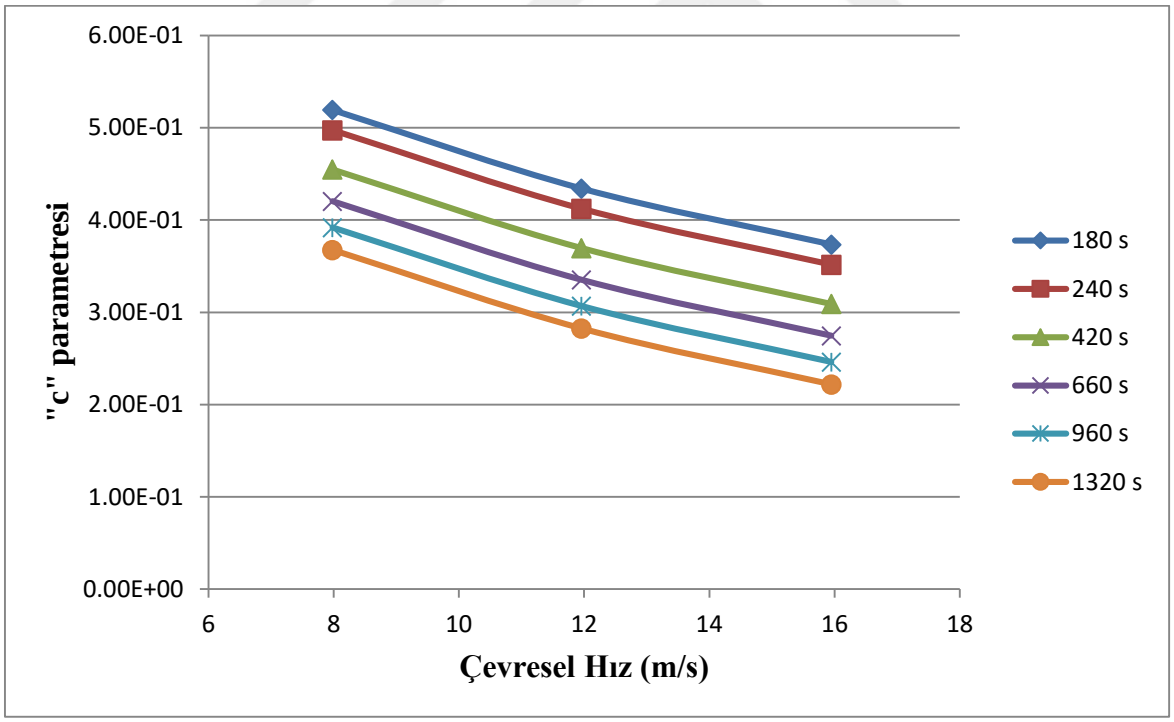
$$c = \imath + j(\ln x_1) + k(\ln x_2) \tag{6.4}$$

Bu eşitlikte “ı”, “j” ve “k” katsayıları sabit değerlere sahip olmakla birlikte, "x_1" değişkeni rotor çevresel hızını, "x_2" değikeninin ise aktivasyon süresi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar ardından "x_1" ve "x_2" işletme parametrelerindeki değişim ile “c” katsayısının değişimi hesaplanmış, ve sonuçlar Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de verilmiştir.

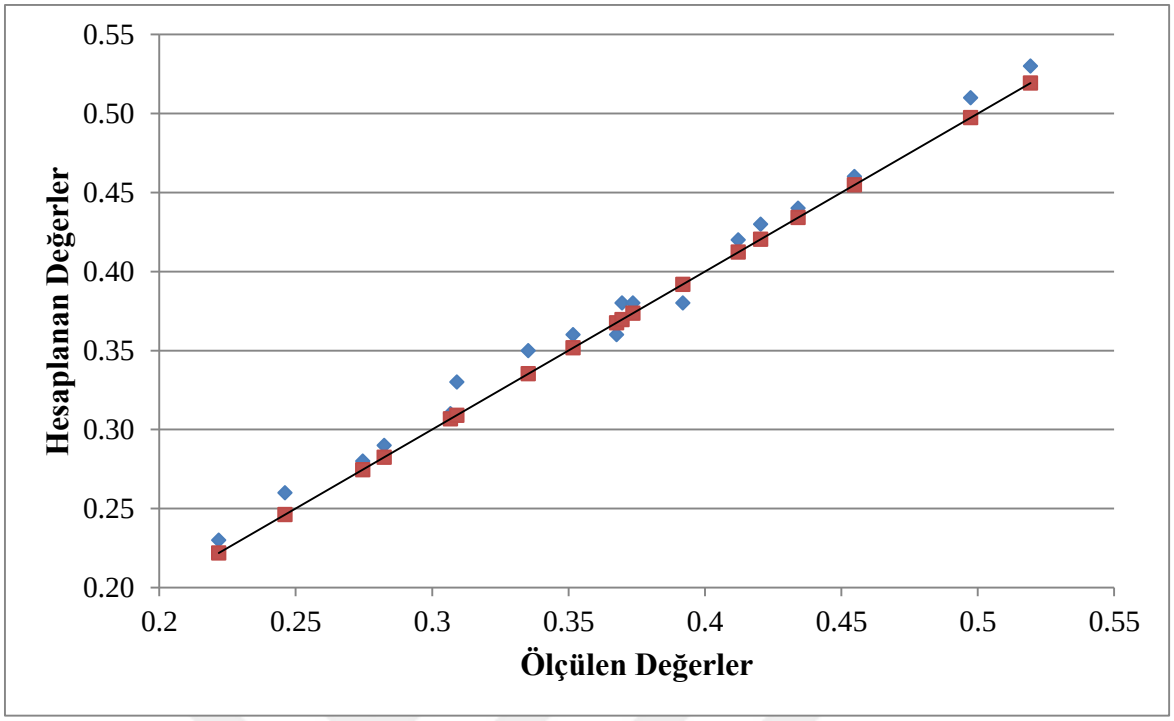


Şekil 6.17. Eşitlik 5.4'ten Elde Edilen Aktivasyon Süresi "x_2" ile "c" parametresi değişimi



Şekil 6.18. Eşitlik 5.2'den Elde Edilen Rotor Çevresel Hızı "x_1" ile "c" parametresi değişimi

"c" parametresi, rotor çevresel hızı ile aktivasyon süresinin iç içe etkileşimi sonucunda oluşan bir katsayı olduğu görülmüştür. Ölçülen "c" parametresine karşılık gelen hesaplanan "c parametresi değerleri Şekil 6.19'da yer almaktadır.

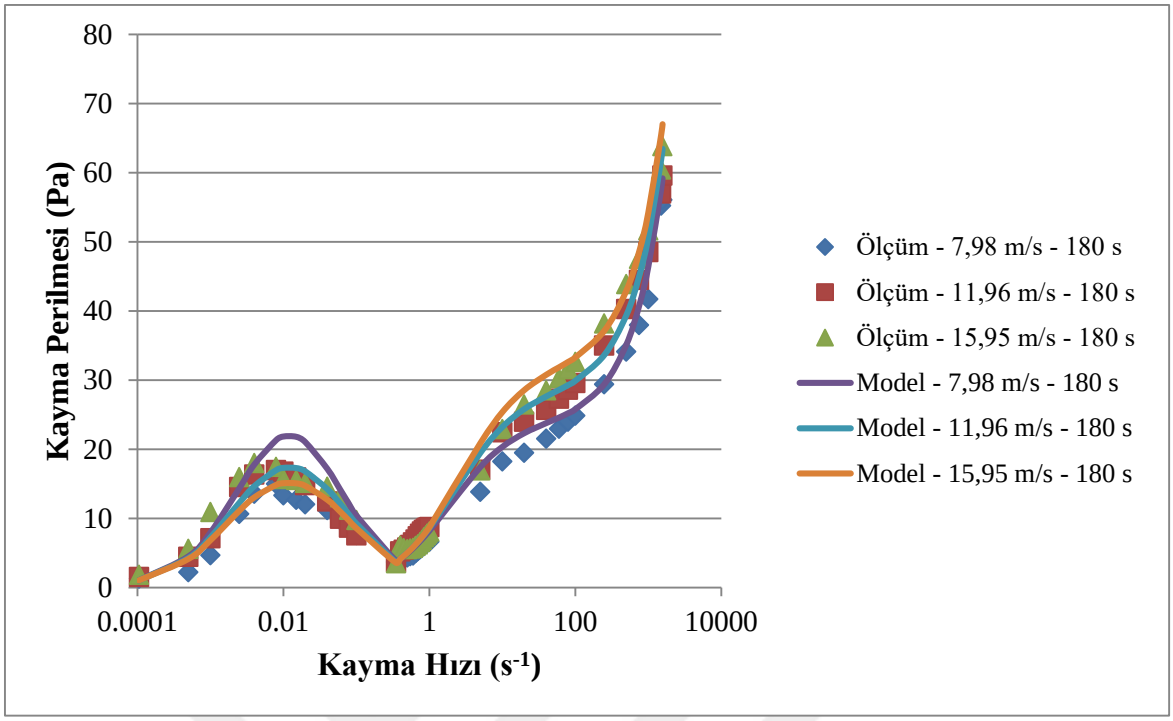


Şekil 6.19. Ölçülen "c" parametresine karşılık, hesaplanan "c parametresi

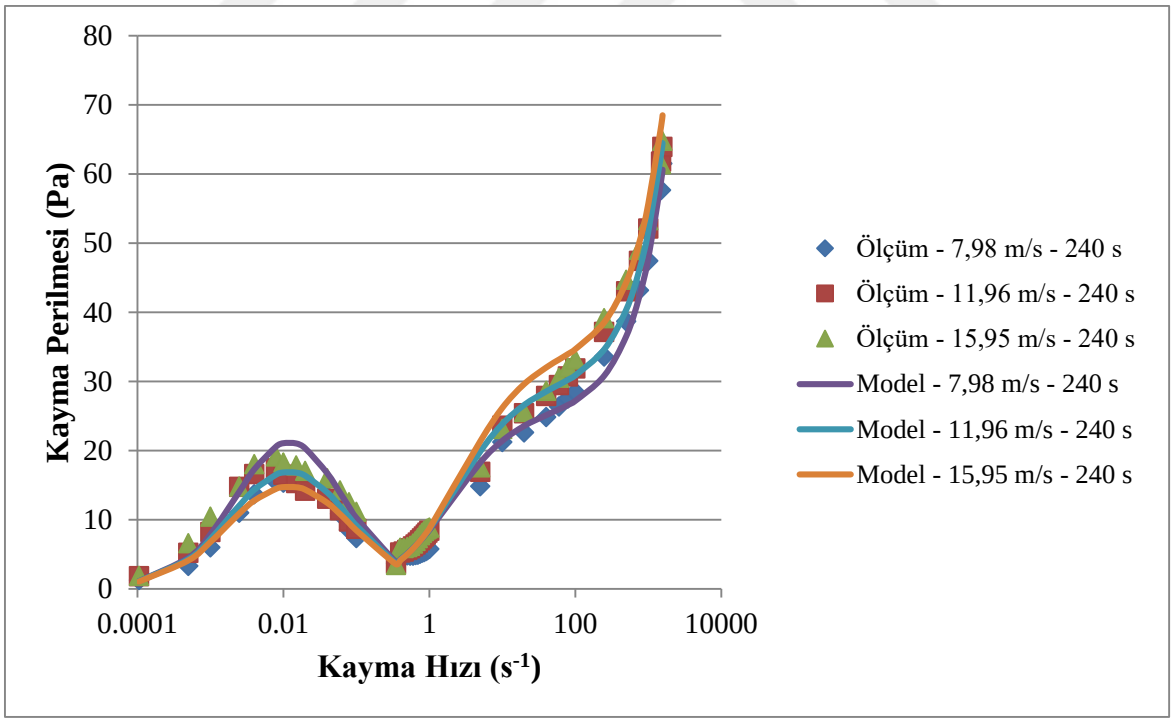
6.2.3. Sepiyolit süspansiyonlarının düşük kayma hızı ve yüksek kayma hızı bölgesi reolojik modellerinin birleştirilmesi ve model tutarlılığının değerlendirilmesi

Yüksek ve düşük kayma hız bölgelerinde yapılan modelleme çalışmalarının tamamlanması ardından bu iki bölge için geliştirilen modellerin birleştirilerek bütünsel bir akış eğrisi hesaplaması yapmak mümkün olacaktır.

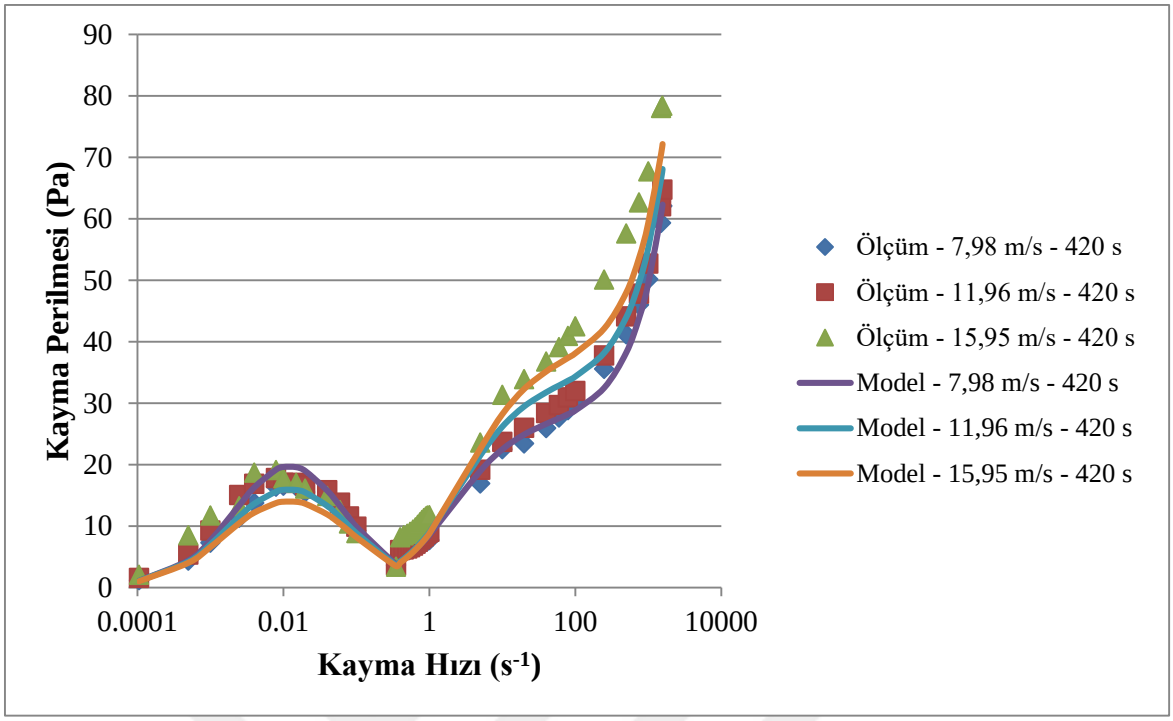
Düşük ve yüksek kayma hızlarında oluşturulan bu modeller birleştirilerek oluşan akış eğrileri farklı rotor çevresel hızlarında, sabit aktivasyon süresinde incelenmiştir. Modellerden hesaplanan akış eğrileri ile ölçülen değerlerinin kıyaslamalı grafiksel gösterimi Şekil 6.20, Şekil 6.21, Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'te yer almaktadır.



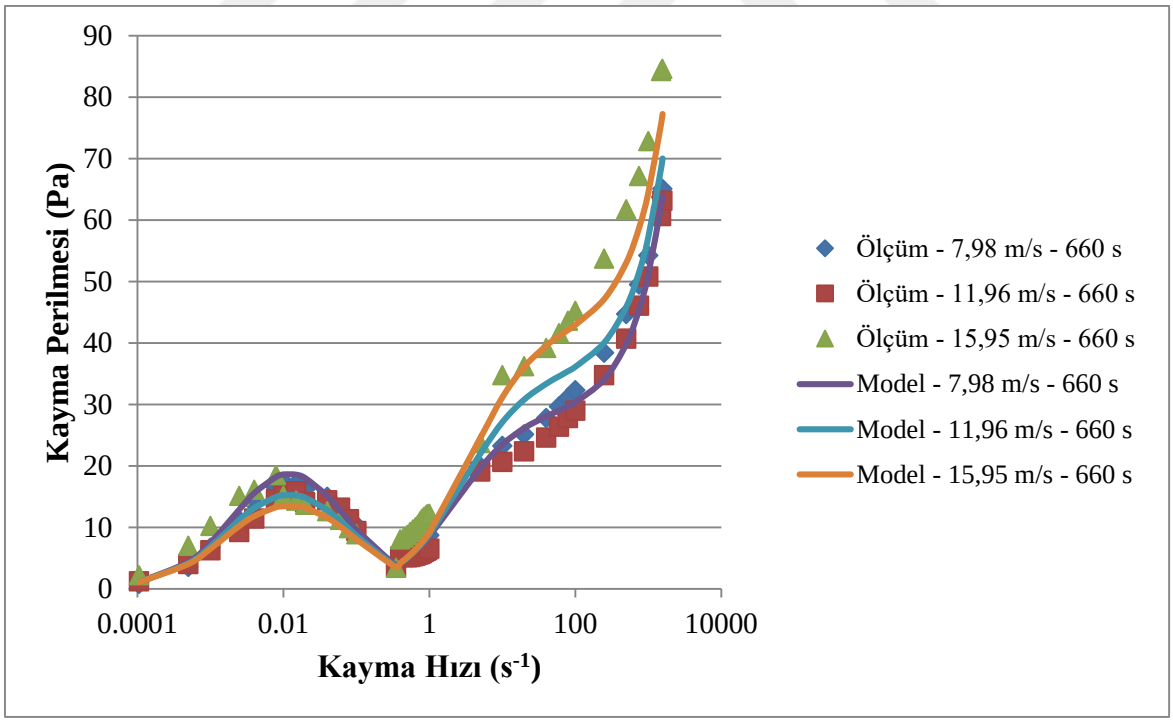
Şekil 6.20. 180 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri



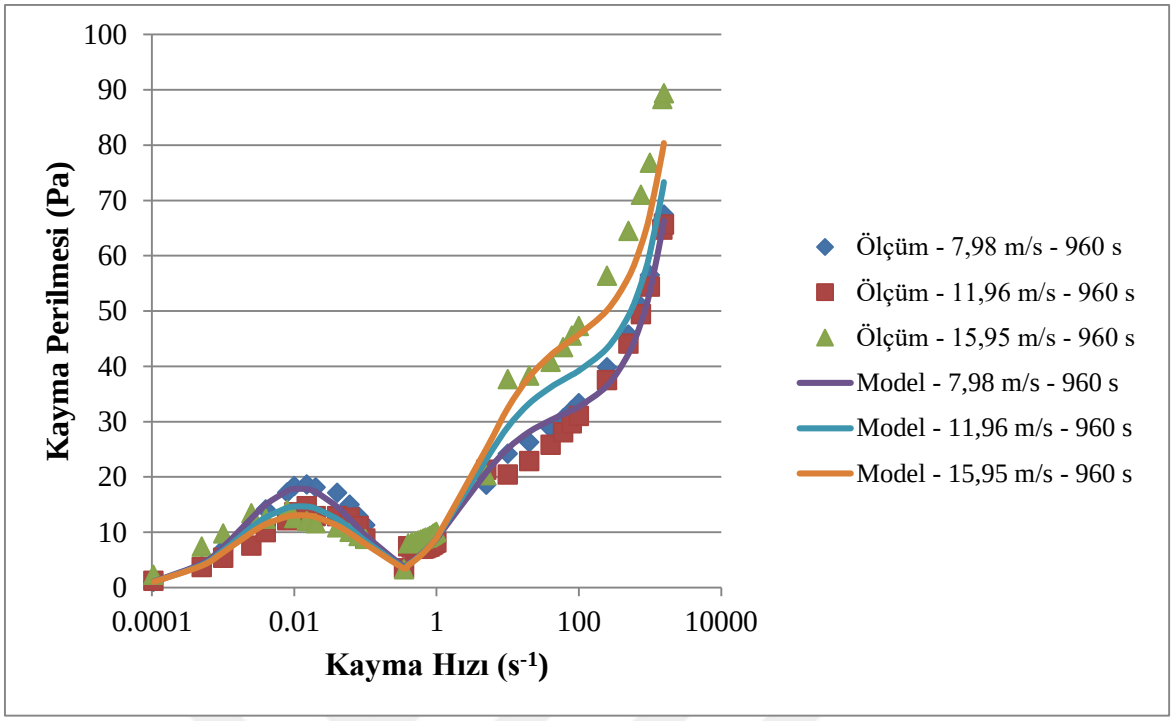
Şekil 6.21. 240 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri



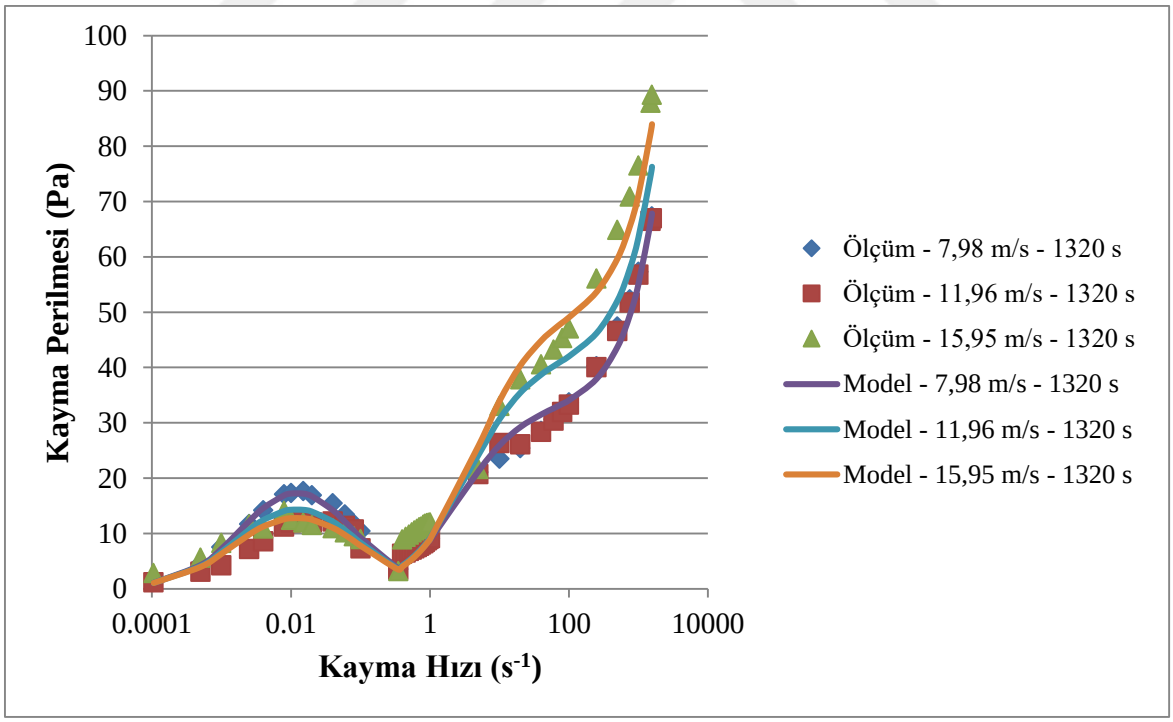
Şekil 6.22. 420 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri



Şekil 6.23. 660 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri



Şekil 6.24. 960 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri

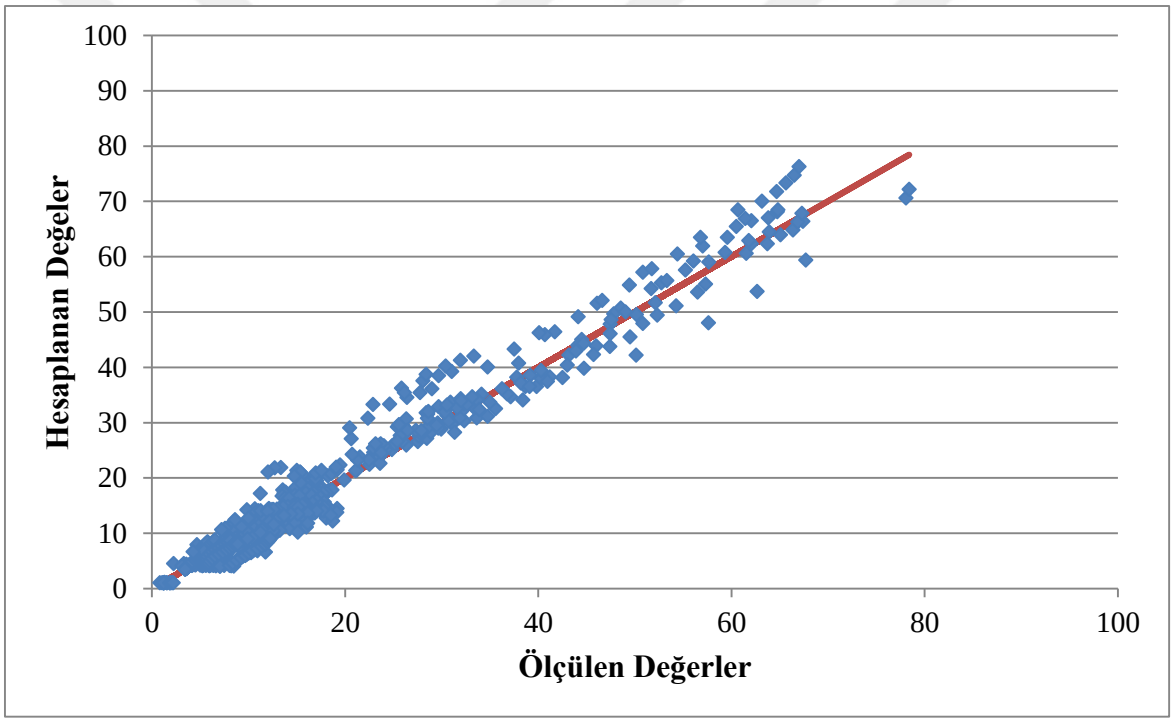


Şekil 6.25. 1320 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri

Şekil 6.20, Şekil 6.21, Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'te modelleme çalışmaları sonucunda tahmin edilen akış eğrilerinin ölçülen değerler arasındaki farkın kabul edilebilir bir aralıkta olduğunu söylemek mümkündür.

Yapılan hesaplamalarda modelleme çalışmalarından elde edilen verinin ölçülen değerler ile "0,97" değerinde yüksek bir korelasyona sahip olduğu tespit edilmiştir.

Geliştirilen modelden elde edilen kayma gerilmesi verilerine karşılık, ölçülen kayma gerilmesi değerleri Şekil 6.26'da yer almaktadır.

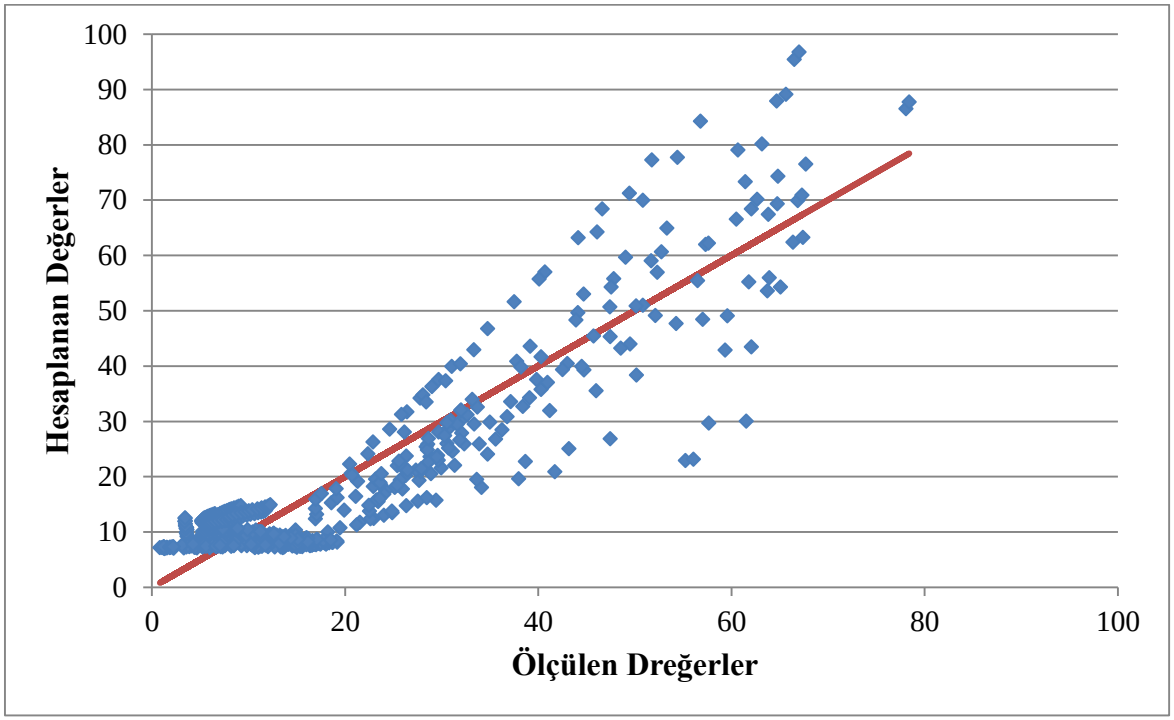


Şekil 6.26. Geliştirilen Model ile Hesaplanan Değerlere karşılık Ölçülen Değerler

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi günümüze kadar geliştirilmiş olan akış eğrisi modelleri arasında sepiyolit süspansiyonlarının akış davranışı ile en yüksek ilişkiye sahip Herschel-Bulkley modelinin korelasyon katsayısı "0.90" değerine sahiptir. Herschel-Bulkley modeli kullanılması durumunda elde edilen kayma gerilmesi değerlerine karşılık, ölçülen kayma gerilmesi değerleri Şekil 6.27'de yer almaktadır.

Günümüze kadar geliştirilmiş birçok model ağırlıklı olarak yüksek kayma gerilmesine odaklanarak geliştirilmiştir. Fakat düşük kayma hızı bölgesi endüstriyel uygulamalarda daha geniş ve yaygın bir karşılığa sahiptir. Bu nedenle düşük kayma hızı bölgesinin de tutarlı modellenmesi son derece önemlidir. Yapılan çalışma neticesinde hem yüksek hem de düşük kayma hızı bölgelerinin daha tutarlı modellenmesi mümkün olmuştur.

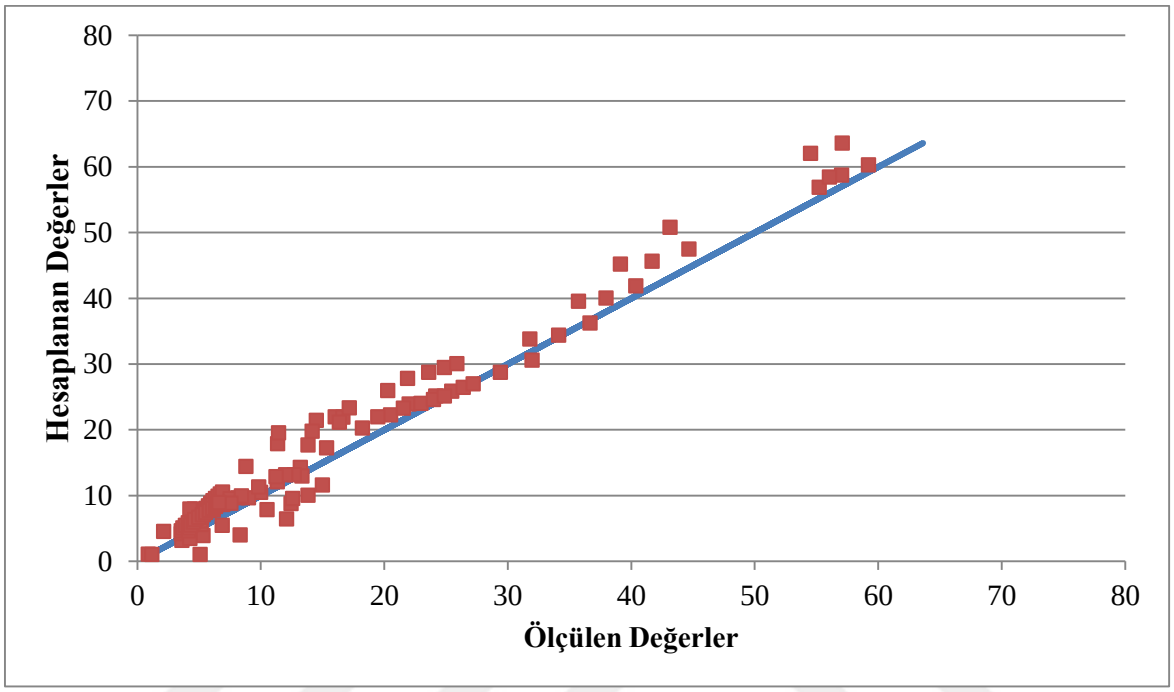
Şekil 6.27'de yer alan Herschel-Bulkley modeli ile elde edilen veriler incelendiğinde, geliştirilen modele kıyasla çok daha düşük tutarlılığa sahip olduğu görülebilmektedir.



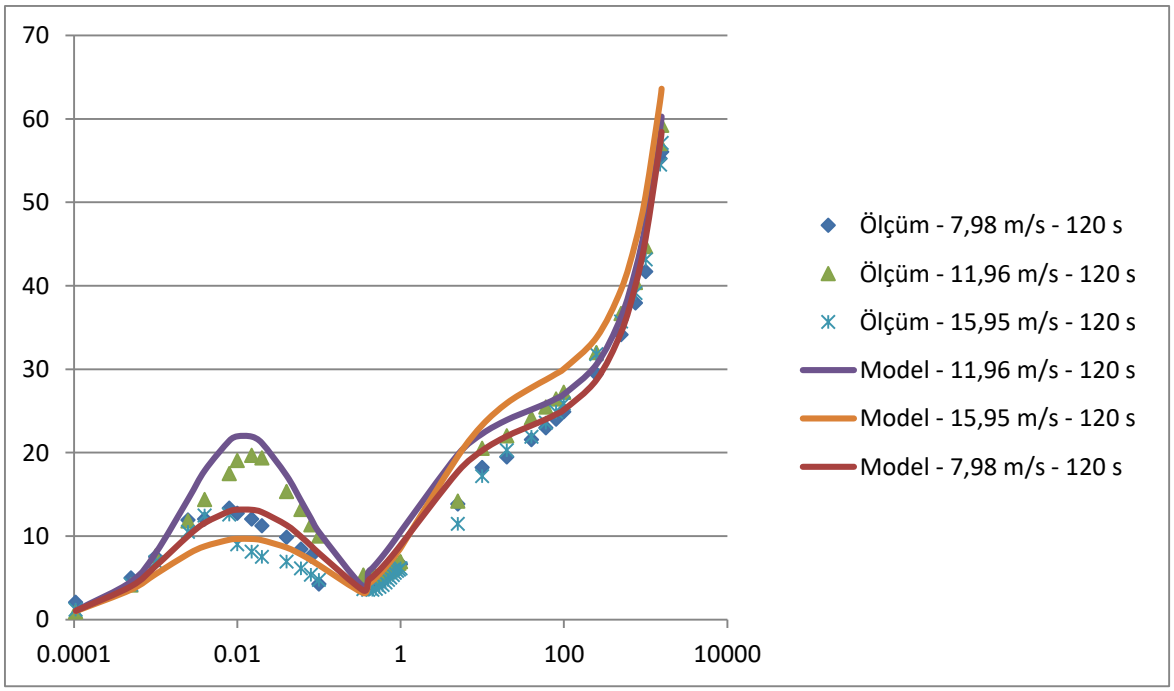
Şekil 6.27. Herschel-Bulkley Modeli ile Hesaplanan Değerlere karşılık Ölçülen Değerler

Geliştirilen model ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerim tutarlılığının kontrol edilmesi ve modelin geliştirilmesinde kullanılan işletme parametrelerinin dışında kalan alanda yapılacak ölçümlerde ne kadar doğru sonuç verdiğinin belirlenmesi adına, 7,98 m/s, 11,96 m/s ve 15,95 m/s rotor çevresel hızları ile 120 saniye aktivasyon süresinde mekanik aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolit süspansiyonu ile deneysel ölçümler yapılmıştır. Yapılan akış eğrisi ölçümleri ile hesaplanan değerlerin uyumu incelendiğinde "0.98" koralsyon katsayısı değerine ulaşılmıştır. Geliştirilen Model ile hesaplanan değerlere karşılık ölçülen değerler Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'da yer almaktadır.

Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'da görülebileceği gibi, modelleme çalışmalarında kullanılan işlem parametrele aralığının dışında kalan aktivasyon sürelerinde de geliştirilen model ile başarılı tahminler yapılabilmektedir.



Şekil 6.28. 120 saniye Aktivasyon Süresi ve Değişken Rotor Çevresel Hız Parametrelerinde Geliştirilen Model ile Hesaplanana karşılık Ölçülen Değerler



Şekil 6.29. 120 saniye Aktivasyon Süresi, Değişken Rotor Çevresel Hızlarında Modellenen ve Ölçülen Akış Eğrileri

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Yapılan deneysel çalışmalar rotor-stator homojenleştiricilerin sepiyolit süspansiyonlarının mekanik aktivasyonunda başarılı bir şekide kullanılabileceğini göstermektedir. Günümüze kadar ağırlıklı olarak yüksek enerji aktarımlı, darbe, basma ve aşındırma mekanizmalarına dayanan öğütücüler ile yaplan mekanik aktivasyon çalışmalarına çok önemli bir alternatif olmuştur.

7.1.1. Görünür viskozite, jel duraylılığı, tane boyutu ve optik mikroskop analizleri

Gözlemsel ve analitik incelemelere bir arada olanak sağlayan TEM, SEM ve AFM analiz yöntemleri sepiyolit liflerinin serbestleşme derecesi hakkında detaylı bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada optik mikroskop ile yapılan analizlerle sepiyolit liflerinin dağılma derecesi ve uygulanan mekanik etkinin süspansiyon duraylılığı detaylı bilgi edinilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Bu metodunc süspansiyonların reolojik özelliklerinden faydalanılan endüstriyel uygulamalarda, pratik, ekonomik ve hızlı bir analiz metodu olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Lazer difraksiyon metodu ile tane boyut dağılımı inceleme çalışmalarında, VWM (hacimsel ağırlıklı ortalama) ölçüm değeri, d_{10}, d_{50} ve d_{90} gibi boyut dağılım parametrelerinin ortaklaştığı bir boyut değeridir. Yani d_{10}, d_{50} ve d_{90} parametrelerinin tek bir parametrede temsilini sağlamaktadır. Her ne kadar farklı boyut dağılım alanlarındaki değişimler aynı VWM değerlerine sahip olabilse de, genel boyut dağılımı değişiminin eğilimi hakkında da önemli bilgiler sunmaktadır. Yapılan mekanik aktivasyon sonrası lazer difraksiyon metodu ile tane boyu ölçüm çalışmalarında tüm işletme ve mekanik aktivasyon parametreleri ile en yüksek korelasyon değerini “0.99” ile” VWM vermiştir. Bu nedenle takip eden akademik çalışmalarda boyut ölçüm kriteri olarak bu parametrenin de kullanılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

İşletme ve mekanik aktivasyon parametreleri ile tane boyut ölçüm verileri arasında yapılan incelemelerde en yüksek ilişkinin rotor çevresel hızı ile VWM değeri arasında olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada kullanılan işletme, tasarım ve mekanik aktivasyon parametreleri sabit tutularak, süspansiyon içerisinde ki sepiyolit konsantrasyonunun kademeli olarak arttırıldığı tane boyut ölçümlerinde, viskozite değişimi görülmesine rağmen, VWM değerinde bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu durum sepiyolit konsantrasyonunun tane boyut dağılımı üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığı, viskozite üzerinde ise yüksek etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sepiyolit katı konsantrasyonundaki artış ile tanecik-tanecik etkileşimlerinin de artarak, süspansiyonda içsel sürtünmeyi yükselttiği ve mekanik aktivasyon sırasında kesme kuvvetlerinin artmasını sağladığı tespit edilmiştir. Bunun aynı zamanda makro ölçekte, tanecik serbestleşmesi ve lif demetlerinin açılmasına da pozitif katkı sağladığı yorumlanmaktadır. Sepiyolit konsantrasyonunun %9'un altında olduğu durumlarda dispersiyon kalitesi üzerinde tek başına çok sınırlı etkisi olduğu optik mikroskop incelemelerinde gözlenmiş, %9'un üzerinde ki konsantrasyonlarda ise tanecik-tanecik etkileşimleri neticesinde süspansiyon içi kesme kuvvetlerini arttırdığı ve lif demetlerinin serbestleşmesine yardımcı olarak dispersiyon kalitesini arttırdığı saptanmıştır.

Jel duraylılığı üzerinde sepiyolit konsantrasyonunun sınırlı etkiye ve hatta tersine zayıf ilişkiye sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte görünür viskozitenin, jel duraylılığı ile arasında sınırlı, tersine ve zayıf bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Sepiyolit konsantrasyonuna bağlı olarak görünür viskozitenin arttığı, fakat jel duraylılığının değişmediği görülmüştür. Benzer şekilde jel duraylılığının görünür viskozitedeki artış ve VWM tane boyutundaki azalışa rağmen kısmi değişim gösterdiği saptanmıştır.

Sepiyolit liflerinin serbestleşme derecesinin ve dispersiyon kalitesinin, rotor-stator'un süspansiyona 8000 s^{-1} 'in üzerinde kesme kuvveti uygulandığı ve 80 (J/s)/litre üzerinde birim hacim başına kinetik enerji aktarımının sağlandığı koşullarda hızlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.

3600 s^{-1} 'in üzerindeki nominal kesme kuvvetleri ve 396 (J/s)/litre, birim hacim başına kinetik enerji aktarımının üzerindeki aktivasyon koşullarında jel duraylılığının arttığı ve maksimum seviyeye yaklaştığı tespit edilmiştir.

15,95 m/s rotor çevresel hızı, 570,56 (J/s)/litre birim hacim başına kinetik enerji aktarımı, 14594 s^{-1} nominal kesme kuvveti ve 12 dakika aktivasyon süresi ile jel duraylılığı ve VWM tane boyutununun minimum değere ulaştığı, aynı zamanda optik mikroskop görsellerinde dispersiyon performansının maksimize edildiği görülmüştür.

7.1.2. Reolojik analiz ve karakterizasyon çalışmaları

Günümüzde yapılan bir çok akademik ve endüstriyel analizde, grafiksel gösterimler doğrusal ölçekli kayma hızı ile sunulmakta, karakterizasyon ve model uyumu incelemeleri de bu şekilde yapılmaktadır.

Grafiksel gösteriminde kayma hızı ekseni doğrusal ölçekte belirtilen akış eğrisi incelemeleri, 10^0 s^{-1} ve altında kalan kayma hızı bölgesini temsil eden endüstriyel uygulamalarda ki davranış şeklinin eksik değerlendirmesine sebep olmaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda bir dispersiyon ya da süspansiyonun 10^0 s^{-1} kayma hızının altında maruz kaldığı mekanik etkiler, 10^0 s^{-1} ve üzerindeki kayma hızlarında maruz kaldığı etkilerden sayıca çok daha fazla, sürece çok daha uzundur.

Bu nedenle bu tip çalışmalarda analizlerin doğrusal ölçek yerine logaritmik ölçekte yapılması daha doğru, anlamlı ve kıyaslanabilir sonuçlar vermesini sağlamaktadır.

Sepiyolit süspansiyonlarının akış eğrisi analizlerinde 10^{-4} ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında 420 saniye ve 660 saniye ölçümlerinde, rotor-stator'un aktardığı 15958 s^{-1} nominal kesme kuvveti ile 6149 s^{-1} nominal kesme kuvveti arasındaki kayma gerilmesi farkı kademeli olarak azalıp eşitlenirken, 39878 s^{-1} nominal kesme kuvveti altında mekanik aktivasyona tabi tutulan süspansiyon daha yüksek kayma gerilmesi vermektedir. Burada numinal kesme kuvvetlerindeki artış ile kayma gerilmesinin arttığı fakat bu etkinin aktivasyon süresi uzadıkça azaldığı söylenebilir.

Mekanik aktivasyon süresi arttıkça 10^0 ile 10^3 s^{-1} kayma hızı aralığında, kayma gerilmesinde bir artış söz konusudur. 10^{-4} ile 10^0 s^{-1} kayma hızı aralığında ise önce kademeli olarak bir artış ardından tekrar kademeli olarak bir düşüş gerçekleşmiştir.

15.95 m/s çevresel hızda, 420 saniye, 660 saniye, 960 saniye ve 1320 saniye aktivasyon sürelerinde, 10^0 ile 10^3 kayma hızı aralığında gözlenen kayma gerilmesinde artış yönünde sıçrayış, 11,96 m/s çevresel hız ile yapılan ölçümlerin aynı mekanik aktivasyon süresinde yapılan ölçümlerinde gözlenmemiştir.

7.95 m/s rotor çevresel hızında elastik modül ölçüm değerleri, 960 sn mekanik aktivasyon süresine kadar, 300 Pa ile 600 Pa arasında değişim gösterirken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliği 0,9 Pa – 1 Pa aralığında değişim göstemiştir. 960 saniye mekanik aktivasyon süresi ardından bu artış eğilimi durmuş, elastik modül değerinde sadece kısmi değişimler gözlenmiştir.

420 saniye mekanik aktivasyon süresine kadar, 11.95 m/s rotor çevresel hızda yapılan çalışmalarda, elastik modül 200 Pa ile 700 Pa arasında değişim gösterirken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliği 0,9 Pa – 1 Pa aralığında değişim göstemiştir. 420 saniye ve sonrasında elastik modül değerinde sadece kısmi değişimler gözlenmiştir.

15.96 m/s rotor çevresel hızında elastik modül 200 Pa ile 1200 Pa arasında değişim gösterirken, doğrusal viskoelastik bölgede genişliği diğer rotor çevresel hızlarında aktivasyon çalışmalarında olduğu gibi 0,9 Pa – 1 Pa aralığında değişim göstemiştir. 660 saniye mekanik aktivasyon süresi maksimum elastik modül değerini vermiş, 960 saniye ve sonrasında elastik modül değerinde sadece kısmi değişimler gözlenmiştir.

Mekanik aktivasyon sırasında, kesme kuvveti arttırıldıkça süspansiyonun elastik modülünün artığı tespit edilmiştir. Fakat bu fark mekanik aktivasyon süresinin artışı ile azalmaktadır. Mekanik aktivasyon süresi 660 saniye üzerine çıktığında ise kesme kuvveti değişiminin elastik modül üzerine etkisi yapılan inceleme aralığında minimum seviyeye düşmektedir. Bunun mekanik aktivasyon süresinin, kesme kuvvetinin etkisinden daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Süspansiyon duraylılığının maksimum olduğu nokta, elastik modülün ve doğrusal viskoelastik bölge genişliğinin maksimize edildiği bölgedir.

Yeterli ve homojen kinetik enerji aktarımı sağlanamadığı için 240 saniye ve altındaki mekanik aktivasyon sürelerinde, elastik modül ölçümlerinin kararsız sonuçlar verdiği, 420 saniye ve sonrasında bu kararsızlığın ortadan kalktığı, 660 saniye mekanik aktivasyon süresinden sonra ise aktivasyon süresinin elastik modüle etkisinin hızla azalarak minimuma indiği görülmüştür. Çevresel hızın ise 11,96 m/s'ye kadar sabit etki gösterdiği bu değerin üzerinde elastik modülde çevresel hız ile birlikte artış olduğu tespit edilmiştir.

Rotor nominal kesme kuvvetinin ve çevresel hızın maksimumda (Tip 3 Rotor kafası, 24000 rpm rotor devri, 15,95 m/s rotor çevresel hızı, 79756 s^{-1} nominal kesme kuvveti) tutulduğu koşullarda, 660 saniye mekanik aktivasyon süresinde elastik modül maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu işletme parametrelerinde aktivasyon süresi arttıkça elastik modül kısmende olsa düşmeye başlamıştır. Bunun kaynağının bu işletme parametrelerinde aktarılan kinetik enerji miktarı ve kesme kuvvetlerinin sepiyolitin lif yapısına zarar vermeye başlamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yapılan reolojik karakterizasyon çalışmaları, jel duraylılığı deneyleri kıyaslandığında paralellik seyrettiği gözlenmiştir.

240 saniyenin altındaki mekanik aktivasyon sürelerinde, kararlı bir jel yapısı oluşturulamamış, ölçüm kararsızlığı yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Bunun sebebinin süspansiyona aktarılan enerjinin tüm taneciklere homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacak duraylı akış rejimine ulaşmaya yetmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan osilasyon ölçümlerinde doğrusal viskoelastik bölge genişliğinin işletme parametrelerinden kısmen ya da hiç etkilenmediği gözlenmiş, 0,9 Pa ile 1,1 Pa arasında bir salınıma sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan frekans taraması çalışmalarında, frekans değeri 5,5 Hz seviyesine kadar G' artış eğilimi gösterirken, frekans değeri 5,5 Hz'in üzerine çıktığında tam tersine düşüş eğilimine geçmiştir. Bu nokta sepiyolit süspansiyonlarının eşik değeri noktasıdır.

17,5 Hz seviyesine kadar yapılan analizlerde G’ her zaman G’’ dan büyük değerlik almıştır. Bu noktaya kadar malzemenin jel duraylılığını koruduğu ve katı gibi davranmaya devam ettiğini göstermektedir.

Çevresel hız arttıkça G’=G’’ olduğu frekans değeri yükselmektedir. Bu malzemenin jel duraylılığının yükseldiğinin bir göstergesidir. Fakat aynı ilişki elde edilen verilerden mekanik aktivasyon süresi için tespit edilememiştir. Bunun sebebi G’ ve G’’ ın eşitlendiği noktanın genlik taraması testlerinde belirlenen ve frekans taraması testleri için maksimum tarama alanını belirleyen doğrusal viskoelastik alan genişliğinin dışında kalması ile birlikte ölçümde kullanılan maksimum frekans değerinin üzerinde bir değere sahip olmasıdır.

Frekans taramalarında temel amaç malzemenin yapısal deformasyona uğramadan jel duraylılığını koruduğu frekans aralığında G’ ve G’’ değerlerindeki değişimin tespiti olması nedeni ile bazı işletme ve mekanik aktivasyon parametrelerinde süspansiyonun deformasyon noktasının yani G’ = G’’ olduğu noktanın ölçüm aralığının dışında kalması beklenen bir durumdur. Çevresel hız ve mekanik aktivasyon süresi arttıkça faz geçiş açısı yükselmektedir.

Sabit rotor devri altında artan süre ile kompleks modül artış göstermektedir. Kompleks modülün artışı süspansiyonun değişken frekans aralıklarında da deformasyona karşı direncinin artış eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Frekans taraması çalışmalarında, 7,98 m/s rotor çevresel hızında, 1320 saniye aktivasyon süresine kadar kompleks modül hiç ya da kısmen değişim göstermiştir. 7,98 m/s çevresel hızda rotor-stator’un oluşturduğu nominal kesme kuvvetleri ve kinetik enerji aktarımının sepiyolit lif demetlerini sadece kısmen dağıtabildiği, aktivasyon süresinin 240 saniyeden itibaren etkisini kaybettiğini ve kompleks modülün dolaylı olarak değişmediği tespit edilmiştir.

11,96 m/s rotor çevresel hızında 960 saniye mekanik aktivasyon süresine kadar gözlenmekte olup, kompleks modül bu ana kadar aktivasyon süresinden etkilenmemiştir. 1320 saniye aktivasyon süresinde ise tekrar artış göstererek 15,95 m/s çevresel hızın oluşturduğu kompleks modül değerlerine yaklaşmıştır.

15,95 m/s rotor çevresel hızında ise 30 saniye ile 120 saniye arasında hızlı bir artış gösteren komplesk modül, 180 saniye ile 420 saniye aralığında birbirine çok yakın değerler vermiş, 660 saniye ve sonrasında ise kademeli olarak kısmi artışlar göstermiştir.

Rotor nominal kesme kuvvetinin ve çevresel hızın maksimumda (Tip 3 Rotor kafası, 24000 rpm rotor devri, 15,95 m/s rotor çevresel hızı, 79756 s^{-1} nominal kesme kuvveti) tutulduğu koşullarda ve 1320 saniye mekanik aktivasyon süresinde kompleks modül maksimum seviyeye ulaşmıştır.

7.2. Asit Liçi Yöntemi ile Zenginleştirme Deneyleri

Sepiyolit içerisinde ki dolomitin %80'ini çözmek için ihtiyaç duyulacak molar oranda nitrik asit ile %84,4'ten %91,9'a yükseltilebildiği, bu molar oranın üzerine çıkıldığında ise sepiyolit içeriğinin hızla azalarak %65,6'ya kadar düştüğü görülmüştür.

Nitrik asit derişimi arttırılarak, %60'tan %80 molar orana çıkarıldığında ise nihai üründe dolomit içeriği azalmış, sepiyolit içeriği ile birlikte serbest silika içeriği de artış göstermiştir. Bu sonuç kimyasal analiz sonuçları ile birlikte yorumlandığında %60 molar orandan itibaren nitrik asit moleküllerinin, sepiyolitin yapısına zarar vermeye başladığı ve ortamda serbest silika mineral fazının artmaya başladığı tespit edilmiştir.

Molar oran %40 seviyesinde iken sepiyolit tenörü %88'e çıkmakta ve zenginleştirme verimi %92 seviyesine ulaşmaktadır. Molar oran %80 seviyesinde iken ise sepiyolit tenörü %92 ye yükselmekte, zenginleştirme verimi ise %82'ye düşmektedir.

Molar oran %80'in üzerine çıktığında ise hem zenginleştirme verimi hem de sepiyolit tenörü düşmektedir.

7.3. Reolojik Model Geliştirme Çalışmaları

Akış eğrisi verileri ile kabul görmüş modellerin ilişkisi incelendiğinde en yüksek korelasyona sahip modelin Herschel-Bulkley olduğu tespit edilmiştir.

Modelleme çalışmaları öncesinde su bazlı boya ve kaplama malzemelerinde tıpkı sepiyolit gibi kıvam ayarlayıcı katkı olarak kullanılan diğer endüstriyel mineral ve hammaddelerin reolojik akış eğrileri birbiri ile kıyaslanmış ve sepiyolit süspansiyonlarında gözlenen 3 kademeli, önce artan, sonra azalan ve sonra tekrar artarak değişen bir reolojik profile sahip olup olmadıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Sepiyolit süspansiyonları dışında endüstriyel ölçekte kullanılan tüm kıvam ayarlayıcı malzemelerin akış eğrisi ölçümlerinde, kayma hızı artışı ile farklı oranlarda ve sürekli bir kayma gerilmesi artışı gözlenmektedir. Bu tip akış eğrisine sahip dispersiyon, emülsüyon ya da süspansiyonlar mevcut kabul görmüş modeller ile izah edilebilmektedir.

Fakat sepiyolit süspansiyonlarına ait deneysel verilerin kayma hızı ile kayma gerilim davranışı incelendiğinde 10^{-4} s^{-1} ile 10^{-2} s^{-1} kayma hızı aralığında artan kayma gerilimine, 10^{-2} s^{-1} ile 10^{0} s^{-1} kayma hızı aralığında azalan kayma gerilimi ve 10^{0} s^{-1} ile 1500 s^{-1} aralığında ise tekrar artan kayma gerilimine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kabul görmüş reolojik modellerin matematiksel ifadeleri incelendiğinde bu üç aşamalı akış davranışı değişimini tahminlemelerinin mümkün olmadığı görülmüştür.

Bu nedenle modelleme çalışmalarında mevcut kabul görmüş reolojik modellerin dışına çıkılarak farklı matematiksel fonksiyonladan oluşan modeller geliştirilmiştir.

7.3.1. Düşük kayma hızı bölgesi reolojik akış eğrisi modeli

10^{-4} s-1 ile 10^{0} s^{-1} arasında kalan kayma hızı bölgesi “düşük kayma hızı bölgesi” olarak isimlendirilmiş ve modelleme çalışmalarında;

$$y = x/(a + bx + cx^2)$$

eşitliği ile ifade edilebileceği tespit edilmiştir.

Eşitlikte yer alan “y” kayma gerilmesi, “x” değişkeni kayma hızı verilerine karşılık gelirken, eşitlikte yer alan diğer katsayıların ise çalışmada kullanılan işletme parametreleri olan rotor çevresel hızı ve aktivasyon süresi ile tek tek değişimleri incelenmiş ve neticede;

"a" parametresinin başlangıç viskozitesi ile ilişkili olduğu, "b" parametresinin işletme parametreleri ile ilişkili olduğu görülmüş ve "c" parametresinin ise test edilen işlem parametreleri ile değişmediği tespit edilmiştir.

7.3.2. Yüksek kayma hızı bölgesi reolojik akış eğrisi modeli

10^0 s^{-1} ile 1500 s^{-1} arasında kalan kayma hızı bölgesi "yüksek kayma hızı bölgesi" olarak isimlendirilmiş ve modelleme çalışmalarında;.

$$y = (a + \left(\frac{((3.39b)-a)}{(1+cx)}\right)x$$

eşitliği ile ifade edilebileceği tespit edilmiştir.

Eşitlikte yer alan "y" kayma gerilmesi, "x" değişkeni kayma hızı verilerine karşılık gelirken, eşitlikte yer alan diğer katsayıların ise çalışmada kullanılan işletme parametreleri olan rotor çevresel hızı ve aktivasyon süresi ile tek tek değişimleri incelenmiş ve neticede;

"a" parametresinin test edilen işlem parametreleri ile değişmediği tespit edilmiştir. "b" parametresinin başlangıç viskozitesi ile ilişkili olduğu görülmüş, "c" parametresinin ise işletme parametreleri ile ilşkili olduğu tespit edilmiştir.

7.4. Öneriler

Modelleme çalışmalarına farklı rotor-stator tasarım parametreleri, değişken sepiyolit katı konsantrasyonları ve farklı karakteristik özelliklere sahip sepiyolit örneklerinin yer alacağı ek deneysel çalışmalar ile geliştirilerek, geçerlilik alanının genişletilebileceği ve bu modelin ölçek büyütme amaçlı kullanılmasının sağlanabileceği düşünülmektedir.

Mekanik aktivasyon süresi ve rotor çevresel hızı önemli işletme parametreleri olmakla birlikte, nominal kesme kuvveti, birim hacim başına aktarılan kinetik enerji miktarı, akış hızı yani rotor kanadı – stator deliği etkileşim sayısı, yüksek korelasyona sahip, teorik arka planı olan ve birçok farklı tasarımda makine ve ekipman için hesaplanabilen aktivasyon

parametreleridir. Takip eden modelleme çalışmalarında bu aktivasyon parametrelerini de dahil edilmesinde yarar görülmektedir.

Farklı gap açıklıkları, stator tasarımları, rotor kanat sayısı ve çapları gibi tasarım parametrelerindeki değişimin mekanik aktivasyon performansı üzerine etkilerinin daha detaylı bir şekilde araştırılması gerekmektedir.

Yapılacak olan deneysel çalışmaları, CFD (hesaplamalı akışkanlar dinamiği) metotları ile desteklemek modellemenin daha kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlayabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

A. Faers, M., Choudhury, T., Lau, B., McAllister, K., Luckham, P., 2006, Syneresis and rheology of weak kolloidal particle gels.

Akdemir, Z. B., 2006, Kil-su kolloidal süspansiyonlarının organik ve anorganik dispersantlar varlığında reolojik özelliklerinin İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, A.K.Ü, Y. Lisans Tezi.

Alemdar, A., 2001, Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, Doktora Tezi.

Alvarez, A., 1984, Sepiolite: Properties and uses, Developments in sedimentology, A. Singer ve E. Galan, Elsevier, 37, 253-287.

Angur, G., 2016, Çimento esaslı yapıştırıcı harçlarda sepiyolit katkılı malzeme geliştirilmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Doktora Tezi.

Atiemo-Obeng, A, V., Calabrese, R. V., 2004, Rotor-stator mixing devices, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng ve S. M. Kresta, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 479-505.

Barnes, H. A., 1980, Dispersion rheology 1980: A survey of industrial problems and academic progress, Process Technology Group, Industrial Division of the Royal Society of Chemistry.

Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K., 1989, An introduction to rheology., Elsevier.

Birk, G., 2015, Formulation development of a highly concentrated suspension of cilengitide, lmu.

Bloodworth, A., Morgan, D., Briggs, D., 1989, Laboratory processing trials on kaolin-bearing sandstones from pugu, tanzania, using conventional and new hydrocyclone bodies, 24(3), 539-548.

Bourne, J. R., Studer, M., 1992, Fast reactions in rotor-stator mixers of different size, 31(5), 285-296.

Campelo, J. M., Garcia, A., Luna, S., Marinas, J. M., 1987, Catalytic activity of natural sepiolites in cyclohexene skeletal isomerization, Clay Minerals 22(2), 233-236.

Chhabra, R. P., Richardson, J. F., 2008, Chapter 1 - non-newtonian fluid behaviour, Non-newtonian flow and applied rheology (second edition), R. P. Chhabra ve J. F. Richardson, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1-55.

Christopher, S. P., Skip, P., 2014, Seeing color: Practical methods in pigment microscopy, JASTEE 6, 51-61.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cornejo, J., Hermosin, M., 1988, Structural alteration of sepiolite by dry grinding, Clay Minerals 23(4), 391-398.

Çınar, M., 2005, Sepiyolitin reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve su bazlı sepiyolit üretimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, Doktora Tezi.

Çınar, M., Çelik, M. S., 2011, Yüksek viskoziteli endüstriyel uygulamalarda sepiyolitin öğütme mekanizması, 5(2).

Çınar, M., Can, M. F., Sabah, E., Karagüzel, C., Çelik, M. S., 2009, Rheological properties of sepiolite ground in acid and alkaline media, Applied Clay Science 42(3), 422-426.

Dékány, I., Turi, L., Fonseca, A., Nagy, J. B., 1999, The structure of acid treated sepiolites: Small-angle x-ray scattering and multi mas-nmr investigations, Applied Clay Science 14(1), 141-160.

Doucet, L., Ascanio, G., Tanguy, P., 2005, Hydrodynamics characterization of rotor-stator mixer with viscous fluids, 83(10), 1186-1195.

DPT, 2001, Madencilik özel İhtisas komisyonu raporu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri ii.

DPT, 2007, Madencilik özel İhtisas komisyonu raporu dokuzuncu kalkınma planı.

DuPont, 2002, Pigment dispersions in liquids.

Erik, K., 1999, Dispersions: Characterization, testing, and measurement, New York (N.Y.), CRC Press.

Franco, F., Pozo, M., Cecilia, J. A., Benítez-Guerrero, M., Pozo, M., vd.,, 2014, Microwave assisted acid treatment of sepiolite: The role of composition and "crystallinity", Applied Clay Science 102, 15 - 27.

Geçkinli, A. E., 1992, İleri teknoloji malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.

Grigale-Sorocina, Z., Birks, I., Kalniņš, M., 2017, Processing technology development for organic clay suspension system.

Güven, N., 1992, Molecular aspects of clay-water interactions, in clay-water interface and its rheological implications, CMS Workshop Lectures 4, 2-61.

Hemrajani, R. R., Tatterson, G. B., 2004, Mechanically stirred vessels, Handbook of industrial mixing: sciencepractice, 345-390.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hu, Y.-T., Ting, Y., Hu, J.-Y., Hsieh, S.-C., 2017, Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems, Journal of Food and Drug Analysis 25(1), 16-26.

İrkeç, T., 1995, Regresyondaki türkiye madencilik sektörü için yeni bir umut: Sepiolit, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, VI.

İrkeç, T., 1996, Lületaşı, tabakalı sepiyolit, atapulgit (paligorskit), D. E. M. Ç. G. R. DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, Ankara, DPT, 1, 5-35.

Jiménez-López, A., López-González, J. d. D., Ramīrez-Sāenz, A., Rodrīguez-Reinoso, F., Valenzuela-Calahorro, C., vd.,, 1978, Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments, Clay Minerals 13(4), 375-385.

Jones, B. F., Galan, E., 1988, Sepiolite and palygorskite, 19(1), 631-674.

Jorrie, K., 2011, Particl dispersions for size analysis, GXP 15(3).

Karagüzel, C., 2005, Na-feldspat minerallerinin flotasyon yöntemi İle ayrımında hidrofobisiteyi etkileyen parametreler, Fen Bilimleri Enstitüsü, Osmangazi Üniversitesi, Doktora Tezi.

Karakaş, Z., Kadir, S., 1998, Mineralogical and genetic relationships between carbonate and sepiolite palygorskite formations in the neogene lacustrine konya basin, turkey, 13(2), 198.

Koltka, S., Can, M., Sabah, E., 2012a, Sepiyolitlerin zenginleştirilmesi ve reolojik özelliklerinin İyileştirilmesi.

Koltka, S., Can, M., Sabah, E., Majdan, M., 2012b, The effect of grinding media type in vibrating mill dry grinding on the rheological properties of sepiolite.

Kumar Pujala, R., B. Bohidar, H., 2016, Microstructure and aging dynamics of fluorescent nanoclay co-gels of laponite and montmorillonite.

Low, P. F., 1993, Interparticle forces in clay suspensions: Flocculation, viscous flow and swelling, 157-190.

Luckham, P. F., Rossi, S., 1999, The kolloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Advances in Kolloid and Interface Science 82(1), 43-92.

Malvern Instruments Ltd., 2014a, Ten ways to control rheology by changing particle properties (size, zeta potential and shape).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Malvern Instruments Ltd., 2014b, Assessing dispersion stability using oscillation testing on a rotational rheometer, application notes, 2014.

Mekhamer, W. K., Al Andis, N., El Shabanat, M., 2009, Kinetic study on the sedimentation behavior of na- and ca-kaolinite suspension in the presence of polyethyleneimine, Journal of King Saud University - Science 21(2), 125-132.

Missana, T., Adell, A., 2000, On the applicability of dlvo theory to the prediction of clay kolloids stability, Journal of Kolloid; Interface Science 230(1), 150-156.

Mitchell James, K., 1993, Fundamentals of soil behavior.

Murray, H., 2007, Applied clay mineralogy. Developments in clay science, 2, Elsevier, Amsterdam.

Myers, K. J., Reeder, M. F., Ryan, D., Daly, G., 1999, Get a fix on high-shear mixing, Chemical engineering progress 95(11), 33-42.

Myriam, M., Su, M., M. Mart, J., 1998, Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment.

Nagy, B., Bradley, W., 1955, The structural scheme of sepiolite, American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials 40(9-10), 885-892.

Özdemir, M., Kıpçak, İ., 2004, Dissolution kinetics of sepiolite in hydrochloric acid and nitric acid.

Padron, G. A., 2001, Measurement and comparison of power draw in batch rotor-stator mixers, University of Maryland, College Park.

Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V. A., Kresta, S. M., 2004, Handbook of industrial mixing: Science and practice, John Wiley & Sons.

Piela, K., Janssen, J., Bongers, P., 2012, Power consumption of a rotor–stator mixer with cavities, Proceedings of the 14th European Conference on Mixing.

Reed, J. S., 1995, Principles of ceramics processing, second edition, John Wiley & Sons, Inc.

Ren, H.-y., Zhu, M., Haraguchi, K., 2011, Characteristic swelling–deswelling of polymer/clay nanocomposite gels, Macromolecules 44(21), 8516-8526.

Rodriguez, M. V., Gonzalez, J. d. D. L., Munoz, M. B., 1994, Acid activation of a spanish sepiolite: Physico-chemical characterization, free silica content and surface area of products obtained, Clay Minerals 29(3), 361-367.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ruzicka, B., Zaccarelli, E., Zulian, L., Angelini, R., Sztucki, M., vd.,, 2011, Observation of empty liquids and equilibrium gels in a kolloidal clay, 10(1), 56.

Sabah, E., Çelik, M. S., 1998, Sepiyolit: Oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, Afyon Kocatepe Üniversitesi.

Sabah, E., Çınar, M., Çelik, M. S., 2007, Reolojik uygulamalar İçin hidrosiklonla saf sepiyolit eldesi, XIII. Ulusal Kil Sempzyumu

Santaren, J., 1993, Sepiolite: A mineral thickener and rheology additive, Modern Paint and Coatings 98, 72.

Sarıiz, K., Nuhoğlu, İ., 1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi.

Schönstedt, B., Jacob, H.-J., Schilde, C., Kwade, A., 2015, Scale-up of the power draw of inline-rotor–stator mixers with high throughput, 93, 12-20.

Shaw, D. J., Costello, B., 1993, Introduction to kolloid and surface chemistry (4th edition), Butterworth-Heinemann, Oxford 4.

Simonton, T. C., Komarneni, S., Roy, R., 1988, Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, Applied Clay Science 3(2), 165-176.

Tomura, S., Inukai, K., Miyawaki, R., 1995, Purification of sepiolite and palygorskite, Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan 8(1), 90-98.

Utomo, A. T., Baker, M., Pacek, A. W., 2008, Flow pattern, periodicity and energy dissipation in a batch rotor–stator mixer, 86(12), 1397-1409.

Van Scoyoc, G., Serna, C., Ahlrichs, J., 1978, Structural changes in palygorskite upon dehydration.

Vicente Rodriguez, M. A., De D. Lopez Gonzalez, J., Bañares Muñoz, M. A., 1994, Acid activation of a spanish sepiolite: Physico-chemical characterization, free silica content and surface area of products obtained, Clay Minerals 29(3), 361-367.

Vučelić, D., Simić, D. S., Kovačević, O., Dojčinović, M. M., Mitrović, M., 2002, The effects of grinding on the physico-chemical characteristics of white sepiolite from golesh, Journal of the Serbian Chemical Society 67(3), 197-211.

W. Scherer, G., 1989, Mechanics of syneresis i. Theory.

Wiese, G., Healy, T., 1970, Effect of particle size on kolloid stability, Transactions of the Faraday Society 66, 490-499.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xu, J., Zhang, J., Wang, Q., Wang, A., 2011, Disaggregation of palygorskite crystal bundles via high-pressure homogenization.

Yavuz, R., 1996, Linyit-su karışımlarının İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, Doktora Tezi.

Yeniyol, M., 1992, Yenidoğan (Sivrihisar) sepiolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, Maden Tetkik ve Arama Dergisi 114(114).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Utku Çağlar
Doğum Yeri ve Yılı :Ankara, 1982
Medeni Hali :Evli
Uyruğu :T.C.
Yabancı Dili :İngilizce
e-posta :utkucaglar@gmail.com

Eğitim Durumu:

Lise ve Orta Öğretim :
Tarsus Amerikan Lisesi, 1992 1999

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü, 2000-2005

Yüksek Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü, 2007-2010

Doktora : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü, 2010–2019

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

KYK Yapı Kimyasalları San. Tic. A.Ş., 2007 - 2019