



Orijinal Araştırma / Original Research

MERMER ARTIKLARINDAN ÖĞÜTÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT (GCC) ÜRETİMİ: YAŞ VE KURU ÖĞÜTME ÜRÜNLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

THE PRODUCTION OF GROUND CALCIUM CARBONATE (GCC) FROM MARBLE WASTES: COMPARISON OF WET AND DRY GRINDING PRODUCTS

Mustafa Ercan^{a,*}, Selçuk Koltka^{b,**}, Eyüp Sabah^{b,***}

^a Ermaş Madencilik San. Tur. Tic. A.Ş., MUĞLA

^b Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, AFYONKARAHİSAR

Geliş Tarihi / Received : 6 Kasım / November 2017

Kabul Tarihi / Accepted : 27 Aralık / December 2017

ÖZ

Anahtar Sözcükler:
GCC,
Mermer artığı,
Yaş/kuru öğütme

Bir çok endüstriyel uygulamada kullanılan öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC), uygun kalite/standartta üretildiğinde ve dünya pazarlarına satış için lojistik fırsatlar sağlandığında katma değeri yüksek bir üründür. Ermaş Madencilik Yatağan ocağı pasa sahasında bulunan mermer artıkları yüksek saflık ve beyazlık derecesine sahiptir. Kira ödemek suretiyle orman arazilerinde stoklanan ve estetik görünüm kadar ekolojik açıdan da kirlilik oluşturan mermer artıklarından, kâğıttan boyaya, plastikten gıda, yapı, ilaç ve kozmetiğe vs. birçok sektörde kullanım alanı bulan GCC üretmek mümkündür. Bu makalede, yüksek saflık ve beyazlık derecesine sahip Muğla Beyazı mermer artıklarından, pek çok sektörde kullanılacak GCC üretimi için karıştırmalı biyalı değirmende gerçekleştirilen yaş/kuru öğütme girdi ve çıktı değişkenlerine ait verilere (stres şiddeti, spesifik enerji tüketimi, diklik faktörü, d50) ve elde edilen mikronize GCC ürünlerinin özelliklerine (tane boyutu, beyazlık, BET özgül yüzey alanı, yağ emme) yer verilmiştir. Ayrıca; yaş (Ermaş 1, Ermaş 2) ve kuru (Ermaş 3) mikronize öğütme ürünleri, global pazarda işlem gören muadilleri ile karşılaştırılmıştır.

ABSTRACT

Keywords:
GCC,
Marble wastes,
Wet/dry grindin

Ground calcium carbonate (GCC), which is used in many industrial applications, is a high value added when it is produced in the appropriate quality/standard and the logistically conducive global markets. Marble residues stockpiled in the open marble quarry of Ermaş-Yatağan Marble have high purity and whiteness degree. Marble residues stocked in forest rented land created pollution from ecological point of view as well as aesthetic appearance. However, it is possible to produce GCC which is used in many sectors such as paper, dyes, plastic, food, building & construction, medicine, cosmetics, and others. This paper describes a study carried out to obtain data on stress intensity, specific energy consumption, steepness factor, d50 through grinding variables in a stirred media mill under wet/dry grinding. We have also determined the properties of the micronized GCC products (particle size, whiteness, BET specific surface area, oil absorption) for the production of GCC of Muğla Beyazı marble residues with high purity and degree of whiteness. Moreover; the micronized wet (Ermaş 1, Ermaş 2) and dry (Ermaş 3) grinding products were compared with their equivalents trading in global markets.

* mustafa@ermasmarble.com • <https://orcid.org/0000-0002-7561-044X>

** selcukkoltka@hotmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-7631-3829>

*** Sorumlu yazar: esabah@aku.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-5225-0891>

GİRİŞ

Günümüzde ekonomik kalkınma, ülkenin sahip olduğu maden kaynakları, miktarı ve maden ürünlerinin tüketimi ile paralellik göstermektedir. Dünyanın en zengin mermer yataklarının bulunduğu Alp kuşağında yer alan ve 13,9 milyar ton (5,1 milyar m³) muhtemel mermer rezervine sahip olan Türkiye, bu rezervi ile dünyada tahmin edilen 15 milyar m³lük rezervin %33'üne sahiptir (TC Ekonomi Bakanlığı, 2016). Bu zenginlik Türkiye doğaltaş sektörünü ülke madenciligi için umut vaat eder bir konuma getirmiş, 80'li yıllardan itibaren çok hızlı bir gelişme trendi yakalayıp gerek üretim potansiyeli gerekse ihracat ve istihdam açısından ülke ekonomisine önemli katkı sağlayan sektörlerden biri konumuna gelmiştir. Özellikle son yıllarda büyük firmaların yapmış olduğu yatırımlar, uygulamaya konulan modern ocak-üretim yöntemleri ve son teknikler, deniz ulaşımında nakliye kolaylığı ile üretim ve ihracatı düzenli bir şekilde artan sektör, dünya doğal taş piyasasında üst sıralarda yerini almıştır. Sektörün çok kısa sürede ulaştığı üretim ve buna bağlı ihracat artışı, beraberinde ciddi ve birikmiş sorunları da gündeme taşımaya başlamıştır. Bunların en önemlilerinden birisi de, işlenen malzemenin özelliklerine ve ürün tipine bağlı olarak farklı boyut ve miktarlarda açığa çıkan artıklardır.

Günümüzde doğal taş endüstrisinin geliştiği ülkelerde, diğer artıklar gibi mermer ya da doğal taş artıkları da çevresel bir sorun olarak kabul edilmektedir. Son on yıl içerisinde İtalya, İspanya, Yunanistan, Brezilya ve Hindistan'ın yanı sıra Türkiye'deki mermer ocak ve işleme tesislerinde üretim sonucu açığa çıkan artıklara yönelik toplum baskısı her geçen gün artmaktadır (Karaca, 2009). Ayrıca, mermer artıklarının uygun şartlarda depolanacağı alanlar da gittikçe daralmaktadır. Diğer yandan, ülkemizin 23 Ocak 2003 tarihinde üyeliğe kabul edildiği AB-Avrupa Çevre Ajansının uyguladığı çevre ve atıklarla ilgili stratejilere uymak zorunluluğu da bulunmaktadır. Uyum süreci ve Çevre Ajansına olan üyeliğimizin bir gereği olarak, sektörün geri dönüşüm stratejilerini uygulamak ve hayata geçirmek gibi görevleri bulunmaktadır. Bu durum karşısında, söz konusu artıkların çeşitli sektörlerde kullanılabilir şekilde endüstriye yeniden kazandırılması

çevresel, ekonomik, sosyal ve pratik en önemli çözüm yollarından birisi olarak görülmektedir.

Karbonatlı kayaçlar, kullanım alanları ve miktarları göz önüne alındığında, modern günlük yaşamın vazgeçilemez hammadde kaynakları olarak tanımlanabilir. Karbonatlı kayaçların ana minerali kalsit olup, kimyasal yapısı CaCO₃'tür; camı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır; sertliği Mohs skalasına göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2,7 gr/cm³ civarındadır. Dünyada kalsit adı altında tüketilen karbonatlı kayaçlar; kalsit (kristalin CaCO₃), kireçtaşları (sedimanter), mermer (metamorfik) ve tebeşir (sedimanter, fosilli)'dir. Kalsit olarak adlandırılan kristalin CaCO₃, dünya pigment pazarında çok az miktarda tüketilmekte olup, esas tüketim alanı bulan kalsiyum karbonat oluşumları; tebeşir, beyaz renkli saf kireç taşları ve iri kristalli mermerlerdir. Tebeşir, zayıf dayanım ve düşük beyazlığa sahip bir sedimanter kayaçtır. Kireçtaşı tebeşirden daha sert olup, beyazlığı daha yüksek (≥%95) bir kalsiyum karbonattır (Foto 1). Beyaz mermerin özellikle iri kristalli olanları yüksek saflıkta olup, beyazlık değeri %98'in üzerindedir. Sahip olduğu bu ve benzer özellikleri nedeniyle iri kristalli beyaz mermerlerden katma değeri yüksek ticari ürünler elde etmek mümkündür.

Günümüz pigment pazarında tüketim alanı bulan CaCO₃; mikronize yani doğal öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) ve sentetik yollarla elde edilen presipite yani çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC)'dir (Foto 2).

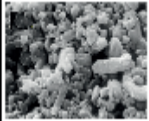
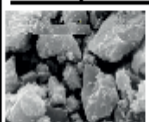
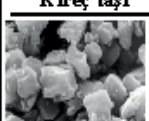
 Tebeşir	<ul style="list-style-type: none">• Zayıf dayanımlı sedimanter kayaç• Yaş: 80-110 milyon yıl	kristalin
 Kireç taşı	<ul style="list-style-type: none">• Güçlü dayanımlı sedimanter kayaç• Yaş: 110-150 milyon yıl	kristalin
 Mermer	<ul style="list-style-type: none">• Metamorfik kayaç• Yaş: 300-500 milyon yıl	kristalin

Foto 1. Doğal kalsiyum karbonatlar (Arnold, 1998; Kogler, 2000)

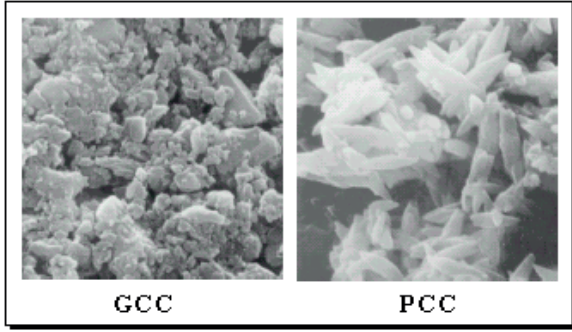


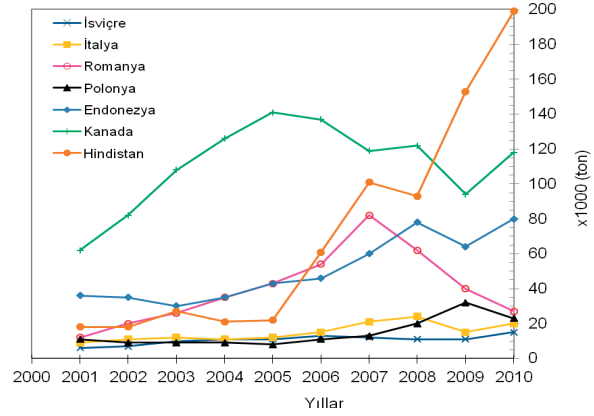
Foto 2. Doğal öğütülmüş (GCC) ve sentetik kalsiyum karbonat (PCC)'nin SEM görüntüleri

GCC'nin kullanım alanı, doğrudan doğruya hammaddenin özellikleri ile ilgili olup, tüketildiği yere göre farklılık gösterir. Ucuz olanlar asfalt, dolgu ve çimento; beyazlık ve parlaklığı %80'nin üzerinde ve orta büyüklükte tane boyuna sahip ara kalitedekiler macun ve mum üretiminde kullanılırlar. Safılık, %90'ın üzerindeki beyazlık derecesi, opaklık (opacity), tane boyutu ve dağılımı (APS: Average Particle Size & PSD: Particle Size Distribution), yüzey alanı, viskozite, su ve yağ absorpsiyonu, dökme yoğunluğuna da bağlı olarak ince ve çok ince tane boyutlu GCC; kağıt, boya, plastik ve kauçuk endüstrileri için gerçek anlamda işe yarar dolgu malzemeleridir.

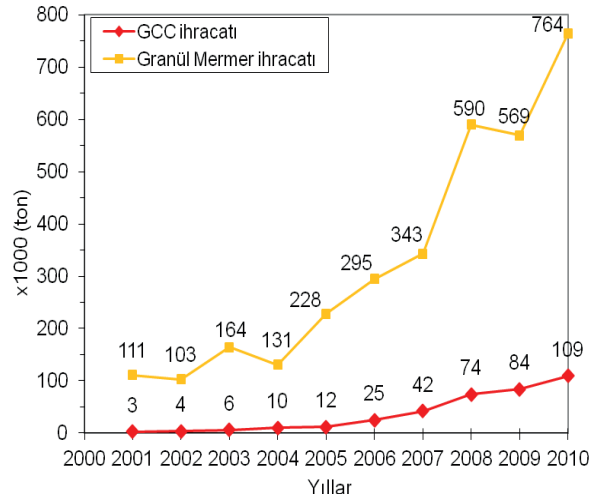
Boyutlarına (1-5 µm) ve beyazlık değerlerine (%92-98) bağlı olarak tüketildiği sektörlerle göre satış fiyatları farklılık gösteren global GCC üretim ve tüketim rakamları her geçen yıl artmaktadır. 2004 yılında 56,5 milyon ton olan GCC üretimi (Roskill, 2008) yıllık ortalama %4,5'lük bir büyümeyle 2011 yılında 74,3 milyon, 2015 yılı sonu itibarıyla da 81 milyon ton'a ulaşmıştır. Asya en önemli ve en hızlı büyüyen pazar olup, ulaştığı tonaj 41,7 milyon ton'dur (Roskill, 2016). GCC ithalatçısı Asya ülkeleri arasında Hindistan ve Endonezya başı çekmektedir (Şekil 1). İleriye dönük tahminler, global pazardaki üretim miktarının 2019 yılında 92 milyon ton olacağı yönündedir. Global pazarda görülen istikrarlı büyüme ülkemiz GCC ve granül mermer üretimine de yansımış 2001-2010 yılları arasında ihracat hızla yükselmiştir (Şekil 2).

Bu makalede ERMAŞ Mermer A.Ş. desteği ile TÜBİTAK-TEYDEB kapsamında gerçekleştirilen "Mermer Artıklarından Pigment Kalite Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (GCC) Üretimi" başlıklı projeden elde edilen verilerin; akademisyenler,

özel sektör temsilcileri ve yönetici çevreler ile paylaşılması amaçlanmaktadır. ERMAŞ Mermer A.Ş. tarafından *Muğla Beyazı* mermeri üretimi yapılan Yatağan Ocağı pasa sahasından alınan yüksek safılık ve beyazlık derecesine sahip mermer artıklarından birçok sektörde kullanım alanı bulabilen pigment kalite GCC üretimi için, karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen kuru ve yağ öğütme çalışmalarından elde edilen ürünlerin özelliklerine yer verilmiştir.



Şekil 1. Önemli GCC ithalatçı ülkeler (Roskill, 2012)



Şekil 2. Türkiye GCC ve granül mermer ihracatı (Roskill, 2012)

1. DENEYSEL

1.1. Malzeme ve Yöntem

Çalışmalarda kullanılan mermer artıkları, ERMAŞ Madencilik Turizm Sanayi Tic. A.Ş.'ye ait Muğla-Yatağan'da bulunan pasa stok sahaslarından

(Foto 3) alınmıştır. 3 ayrı sahada stoklanan mermer artığı miktarı yaklaşık 2800000 ton'dur. Numunelerin temsili olması açısından pasa sahalardan blok ve parça halinde alınan numunelerin blok olanları endüstriyel ölçekte kırıcılarda kırılarak diğer parça numunelerle paçal edilmiş, böylelikle tane boyutu 8-15 cm arasında değişen 200 kg numune temin edilmiştir.

Numune hazırlama işlemleri AKÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmiş, iki aşamalı kırma işleminden sonra karıştırmalı bilyalı değirmen için gerekli olan besleme boyutunda (< 2 mm) malzeme üretilmiştir.

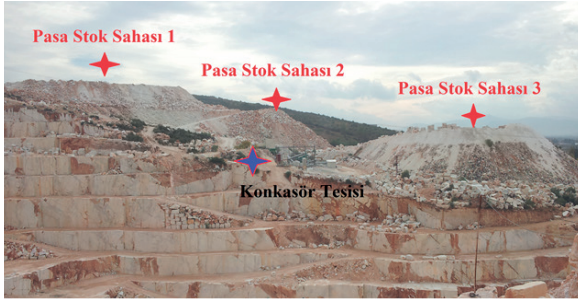


Foto 3. Numunelerin alındığı pasa stok sahaları

Muğla beyazı mermer artığının mineralojik-petrografik analizleri polarizan mikroskop ve XRD ile kimyasal analizleri ise düşük algılama limitli XRF tekniği ile tespit edilmiş, fiziksel özelliklerin belirlenmesinde boyut analizi, yoğunluk ve beyazlık yöntemleri kullanılmıştır. 38 µm'den iri tanelerin boyut dağılımı elek analizi yöntemiyle, daha küçük taneler ise nano boyuttan milimetre boyutuna çok geniş bir aralıkta ölçüm yapabilen lazer tane boyutu ölçüm cihazında belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri için helyum gazıyla hassas ölçüm yapan otomatik piknometre kullanılmış, optimum yaş/kuru öğütme ürünlerinin yağ emme testleri TS 2583 EN ISO 787-5 standardına göre yapılmıştır. Mermer artığının ve optimum yaş/kuru öğütme ürünlerinin beyazlık değerleri (CIE Whiteness; L değeri) Elprepho cihazında, özgül yüzey alanı ölçümleri ise Nova 2200e model BET özgül yüzey alanı ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.

Yaş/kuru olarak yapılan öğütme deneylerinde; TFT-LCD kontrollü kullanıcı ara yüzü kontrol ünitesi (PLC kontrollü) ile devir hızı (D/D), motor

akımı (AMP), süre (dakika) ve tork (Nm) dijital olarak kontrol edilip izlenebilen karıştırmalı bilyalı değirmen (Foto 4) kullanılmıştır. Öğütme işleminin gerçekleştiği su soğutmalı haznenin net hacmi 1400 ml olup, pinli ve diskli şaftların özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.



Foto 4. Karıştırmalı bilyalı değirmen

Çizelge 1. Kullanılan şaftlar ve özellikleri

Şaft Tipi	 Pinli
Hacim	50 ml
Çalışma Tipi	Kuru
Karıştırma Hızı	Maksimum 600 D/D
Çapı	73 mm
Şaft Tipi	 Diskli
Hacim	150 ml
Çalışma Tipi	Yaş
Karıştırma Hızı	Maksimum 2500 D/D
Çapı	70 mm

Karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen yaş/kuru öğütme deneylerinde alümina/seryum stabilize boncuklar kullanılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Boncukların özellikleri

Boncuk Tipi	Alümina/Seryum	
Boncuk Çapı (mm)	2	5
Yoğunluğu (gr/cm ³)	3,5	3,5
Boşluk Hacmi (%)	40	45
Yığın Yoğunluğu (gr/cm ³)	2,39	2,31
Sertlik (Hv)	1350	1350

Yaş öğütme deneyleri, polimerik bir dispersan ile gerçekleştirilmiştir.

Öğütme esnasında tüketilen enerji Voltcraft Energy Check 3000 model enerji ölçer ile ölçülmüş, veriler son değer okunarak kaydedilmiştir.

Karıştırmalı değirmenlerde öğütmenin gerçekleşmesi iki koşula bağlıdır. Bunlar, değirmen içinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı ve her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır. Yaş öğütmede değirmen içinde oluşacak olan stres şiddeti (SI) Eşitlik 1’de verilen denklem ile belirlenebilmektedir (Dikmen ve Ergün, 2004; Kwade, 1999).

$$SI = D_m^3 (p_m - p) V_1^2 \quad (1)$$

Burada; D_m : öğütücü ortam boyutu (m); p_m : öğütme ortam yoğunluğu (kg/m³); p : pülp yoğunluğu (kg/m³); V_1 : karıştırıcı çevresel hızı (m/s).

OMYA firması tarafından geliştirilen ve son yıllarda kullanılmaya başlayan bir diğer kalite parametresi de diklik faktörü’dür (Stepness Factor: SF). Ürünün eş boyutlu tane oranı anlamına gelen diklik faktörü hesabında, Eşitlik 2’de verilen denklem kullanılmıştır.

$$100 \times (d_{30}/d_{70}) \quad (2)$$

Çizelge 4. Kireçtaşlarının saflık sınıflaması (Industrial Minerals, 2011)

CaCO ₃ Sınıflaması	CaO (%)	CaCO ₃ (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
%100 Kireçtaşı	56,00	100,0	-	-	-
Çok yüksek saflık	>55,2	>98,5	<0,8	<0,2	<0,05
Yüksek saflık	54,3-55,2	97,0-98,5	<1,0	<0,6	<0,1
Orta düzey saflık	52,4-54,3	93,5-97,0	<3,0	<1,0	<1,0
Düşük saflık	47,6-52,4	85,0-93,5	>3,0	<2,0	>1,0
Kirli, karışık	<47,6	<85,0	-	>2,0	-

2. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

2.1. Karakterizasyon

Tamamı 2 mm altına ufalanan Muğla beyazı mermer artıklarının ortalama tane boyutu 500 µm olup, nem ve yoğunluk değerleri sırasıyla %0,38 ve 2,62 gr/cm³’dür.

Kalsiyum karbonatların (CaCO₃) kullanım alanını, doğrudan doğruya hammaddenin özellikleri belirlemektedir. Saflık, beyazlık ve tane boyu dağılımı en önemli özelliklerdendir. Saf olanlarının bileşiminde %56 CaO, %44 CO₂ ve birlikte bulunduğu kayaç ve minerallere bağlı olarak az da olsa Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Cu, Pb, Co, Ba, Cr ve As bulunabilir. Söz konusu safsızlıklar esas itibarıyla MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ olup, kullanıldığı sektöre göre kaliteyi olumsuz etkilemektedir. Bu bakış açısıyla, Muğla beyazı mermer artığının Çizelge 3’te sunulan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4’te verilen CaCO₃ saflık sınıflaması dikkate alınarak değerlendirildiğinde Muğla beyazı mermer artıklarının “çok yüksek saflıkta” kalsiyum karbonatlar (CaCO₃) sınıfında yer aldığı anlaşılmaktadır.

Nitekim, bu durumu mineralojik analiz (XRD) sonuçları da teyit etmektedir. Foto 5’de verilen yarı kantitatif XRD analizinden de görüleceği gibi, hakim pik kalsit olup, oranı %98’dir; kuvars oranı ise %2 civarındadır.

Çizelge 3. Muğla Beyazı mermer artığının kimyasal analizi

	CaO (%)	CaCO ₃ (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Muğla Beyazı mermer	55,40	98,93	0,24	0,18	0,02

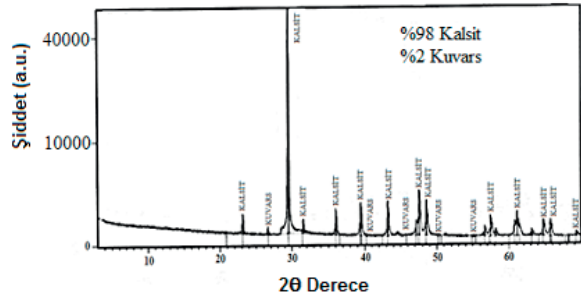


Foto 5. Muğla Beyazı mermer artığının XRD analizi

Renk, GCC'nin ihtiva ettiği safsızlıklar için bir ölçüdür. Beyazlık değeri; kağıt, plastik ve/veya boya endüstrisinde dolgu maddesi ve pigment olarak kullanılan GCC için önem arz etmekte ve beyazlık aralığının %75-98 arasında olması istenmektedir. Pasa sahasında alınıp boyutu 2 mm altına ufalanan mermer artıklarının Elprepho cihazında yapılan beyazlık ölçümü sonucu elde edilen beyazlık değeri (L değeri) yüksek olup %98,15'dir. Yüzey alanı ve yağ emme değerleri ise sırasıyla 0,227 m²/g ve 11 ml/100 g'dır.

Polarizan mikroskop görüntüsü Foto 6'da verilen Muğla beyazı mermeri, iri, eş boyutlu ve polisentetik ikizlenme gösteren birbirine kenetlenmiş kalsit kristallerinden oluşmakta ve granoblastik doku sergilemektedir. Kalsit kristallerinin maksimum tane boyutu 4,7 mm, minimum tane boyutu 168,1 µm ve ortalama tane boyutu ise 1,038 mm'dir. Muğla Beyazı mermeri kalsit kristallerinin tane sınırları düz ve iri tane boyutuna sahip olduğu için kolay öğütülebilir özellik göstermektedir (Türkmen ve Çalapkulu 1999). Öğütülebilirlik ile malzemenin sertlik değeri arasında bir ilişki vardır. Çelik vd. (2011)'ne göre Muğla beyazının Knoop sertlik değeri 135 HK, Mohs sertlik değeri ise 3 olup, kalsite eşdeğerdir.

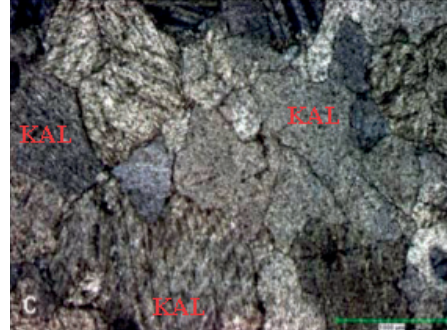


Foto 6. Muğla Beyazı mermerin polarizan mikroskop görüntüsü

2.2. Öğütme

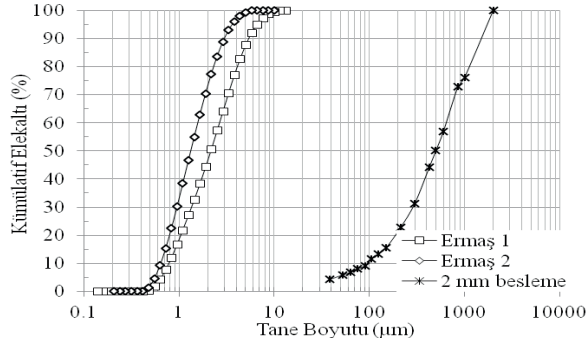
Karıştırmalı bilyalı değirmende gerçekleştirilen yaş/kuru öğütme sonucunda optimum şartlarda elde edilen GCC ürünlerinin boyut dağılımları Şekil 3'te verilmiştir.

Şekil 3'te görüldüğü gibi; en küçük ebat ve dar boyut aralığında GCC ürünleri, yaş öğütme sonucu elde edilmiştir. Yaş öğütme ürünlerinin (Ermaş 1 ve Ermaş 2) diklik faktörü ve spesifik enerji tüketimleri kuru öğütme ürününe (Ermaş 3) nazaran daha yüksektir. Kuru öğütmede 5,2 µm'den daha ince boyutlara inilmek istendiğinde, ince taneler hızla topaklanmakta, öğütücü ortamla temas kesilerek yastıklanma etkisi meydana geldiğinden aşırı enerji tüketimine neden olunmaktadır. Bu durum, ekonomik öğütme sınırını ve kapasiteyi kısıtlamaktadır. Yaş öğütmede dispersan varlığında, benzer enerji tüketimi ile, dispersansız öğütme ortamına nazaran daha dar boyut aralığında ve daha düşük ortalama tane boyutuna sahip GCC üretmek mümkün olabilmektedir (Çizelge 5).

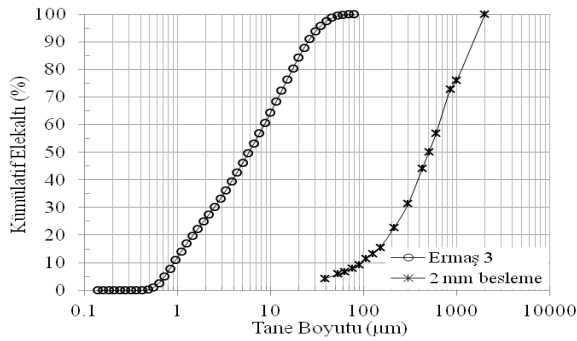
Çizelge 5. Yaş/kuru öğütme değişkenlerine ait veriler

	Ürünler (mm)	Besleme Boyutu (d ₉₈) (mm)	Ürün (d ₅₀) (µm)	SI (10 ⁻³ Nm)	Diklik Faktörü (%)	Spesifik Enerji (kWh/t)	Dispersan
Yaş	Ermaş 1	2	1,3	0,3356	47,37	318	+
	Ermaş 2	2	2,1	1,1324	39,39	318	-
Kuru	Ermaş 3	2	5,2	-	21,00	284	-

Muğla beyazı mermer artıklarının karıştırmalı bilyalı değirmende yaş öğütülmesinde yüksek öğütme süreleri, viskozite artışlarına neden olduğundan dar tane boyutunda ürün elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Artan viskozite ile tanelerin topaklanmasını önlemek, dolayısıyla da etkin bir öğütme işlemi gerçekleştirmek için dispersan kullanmak gerekmektedir (Koltka vd., 2013).



(a)



(b)

Şekil 3. Optimum şartlarda elde edilen yaş (a) ve kuru (b) öğütme ürünlerinin boyut dağılım eğrileri

Çizelge 5'de görüldüğü gibi, dispersan kullanımı ile viskozite düşerken buna bağlı olarak stress şiddeti artmakta ve aynı spesifik enerji tüketimi ile daha küçük tane boyutunda GCC ürünü elde edilebilmektedir. %90'ı 52 µm altında yer alan Marmara mermerlerinin karıştırmalı bilyalı değirmende yaş öğütülmesi ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada (Tamblyn 2009); %94'ü 2 µm altında GCC ürünü elde etmek için 200 kWh/t, 1 µm altında ürün için ise 300 kWh/t enerji tüketilmiştir.

Muğla beyazı mermer artıklarının karıştırmalı bilyalı değirmende yaş/kuru olarak mikronize

boyutta optimum şartlarda (Çizelge 6) öğütülmesi sonucunda, kâğıttan boyaya, plastikten gıda, yapı, ilaç ve kozmetiğe vs. birçok alanda kullanılacak özellikte pigment kalite GCC ürünleri elde edilmiştir (Çizelge 7). Ermaş 1 ve 2 olarak adlandırılan GCC ürünlerinin katma değerleri yüksek olup, kağıt kaplama, plastik, boya vs. sektörlerin ihtiyaçlarını karşılayacak nitelik ve kalitededir. Ermaş 3 ise kağıt dolgu, plastik ve kauçuk kalite bir üründür. Söz konusu GCC ürünleri, dünya standartlarına uygun nitelik ve kalitede olup, dünya ve/veya Avrupa pazarına hakim olan Omya, Imerys, Calcite gibi büyük GCC üretici firmaların halen ürün portföyünde olan ürünlere (Çizelge 8) eşdeğer düzeyde ve hatta beyazlık açısından onlardan daha üstün niteliğe sahiptir. Ocağın/stok sahalarının en yakın limana olan uzaklığı (75 km) dikkate alındığında, üretilen GCC'nin ihracat potansiyeli ve uluslararası pazarlarda rekabet gücü yüksektir.

3. SONUÇLAR

ERMAŞ Mermer A.Ş.'nin *Muğla Beyazı* mermeri üretimi yaptığı Muğla-Yatağan Ocağı pasa sahasından alınan mermer artıkları; kimyasal analiz verileri ve CaCO₃ saflık sınıflaması dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre "çok yüksek saflıkta" kalsiyum karbonatlar (CaCO₃) grubunda yer almaktadır. Bunu teyit eden XRD sonucuna göre hakim pik kalsit olup, oranı %98'dir; kuvars ise %2 oranında bulunmaktadır.

Söz konusu artıkların yüksek beyazlık (L değeri), yüzey alanı, kimyasal analiz ve düşük yağ emme değerlerinin Avrupa'da ve ABD'de satışa sunulan GCC'lere nazaran daha elverişli/rekabet edebilecek düzeyde ve ince-orta taneli kristalin yapısı ile kolay öğütülebilir olması, dış pazarlarda alıcı bulması olasılığını artırmaktadır. Üretilen GCC'nin, bu yönüyle yöredeki firmalar için yeni ve rekabetçi bir ürün olma potansiyeli yüksektir.

Muğla Beyazı mermeri artıklarından global pazarda alıcı bulan GCC özelliklerine eşdeğer düzeyde ve hatta onlardan daha üstün kalitede GCC üretimi, herhangi bir zenginleştirme işlemine başvurmadan yapılacak verimli-kontrollü bir öğütme (yaş veya kuru) ve etkin bir sınıflandırma ile mümkündür.

Öğütme şartlarının optimizasyonu için yapılan yaş/kuru öğütme çalışmalarında en küçük ebat ve dar boyut aralığında GCC ürünlerine, diskli şaftın kullanıldığı yaş öğütme deneyleri sonucunda ulaşılmıştır. Yaş öğütme sonucu elde edilen ürünlerin (Ermaş 1 ve Ermaş 2) diklik faktörü ve spesifik enerji tüketimleri kuru öğütme ürününe (Ermaş 3) nazaran daha yüksektir. Kuru öğütmede 5,2 μm 'den daha ince boyutlara inmek, topaklanma ve yastıklanma etkisi ile mümkün olmamakta, bu durum spesifik enerji tüketimini

arttırarak ekonomik öğütme sınırını ve kapasiteyi kısıtlamaktadır. *Muğla Beyazı* mermeri artıklarının karıştırmalı bilyalı değirmende yaş öğütülmesinde yüksek öğütme süreleri, viskozite artışlarına neden olduğundan dar tane boyutunda ürün elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Düşük enerji tüketimi ile ortalama tane boyutu (d_{50}) 2 μm 'nin altında ve dar bir boyut aralığında GCC üretimi, ancak yaş öğütme şartlarında ve dispersan varlığında mümkün olabilmektedir.

Çizelge 6. Optimum öğütme parametreleri

Ürün	Öğütme Süresi (dak)	Karıştırma Hızı (D/D)	Bilya Şarjı (%)	Pülp Katı Oranı (%)	Boncuk Çapı (mm)	Dispersan Dozajı (%)
Ermaş 1	30	1200	70	70	2	0,4
Ermaş 2	30	1200	70	70	2	-
Ermaş 3	60	350	70	30	5	-

Çizelge 7. Optimum öğütme şartlarında elde edilen GCC karakteristikleri

Ürün	d_{50} (μm)	Beyazlık (%)	BET (m^2/g)	Yağ Emme ($\text{ml}/100\text{g}$)	Kağıt	Boya	Plastik	Kauçuk	Macun
Yaş	Ermaş 1	1,3	99,05	11,06	40	x	x	x	
	Ermaş 2	2,1	99,04	3,98	30	x	x	x	
Kuru	Ermaş 3	5,2	99,05	2,14	16	x	x	x	x

Çizelge 8. Optimum öğütme şartlarında elde edilen GCC ürünlerinin ticari ürünlerle karşılaştırılması

	ERMAŞ MADENCİLİK			OMYA	IMERYS	CALCITE	
	Ermaş 1	Ermaş 2	Ermaş 3	Hydrocarb 60	Carbital 110	Calplex 1	Calplex 2
CaCO_3	%98,9	%98,9	%98,9	%98	%98	%98	%98
$d_{98}\%$ (μm)	4,3	8,3	11,4	-	-	6,0	7,5
$d_{50}\%$ (μm)	1,3	2,1	5,2	1,4	2,0	1,4-1,8	2,0-2,6
Beyazlık (L)	99,05	99,04	99,04	-	95 \pm 1,5	96	95
Refraktif index	-	-	-	0,97	-		
Sarılık	0,53	0,53	0,54	-	-	<2,0	<2,0
R457	97,56	97,54	97,55	-	95	95	94
Özgül Yüzey Alanı (m^2/g)	11,06	3,98	2,14	7	5	6,34	4,87
Yağ Emme (DOP) ($\text{ml}/100\text{g}$)	40	30	16	-	18	31g/100g	30g/100g

Estetik görünüm kadar ekolojik açıdan da kirlilik oluşturan bu artıklardan, enerji dostu karıştırılabilir bilyalı değirmen kullanarak düşük üretim maliyetleri ile katma değeri yüksek GCC ürünleri elde etmek mümkündür. Bununla çevresel riskler/maliyetler de azalacağından aynı zamanda çevre dostu bir uygulamadır.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma, 3120546 no'lu TÜBİTAK-TEYDEB projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Arnold, M., 1998. Natürliches Calciumcarbonat in gestrichenem Papier und Karton. 12. Internationale Konferenz der Papierindustrie, Cesky Krumlov-Tschechien.

Çelik, M. Y., Yeşilkaya, L., Ersoy, M., Turgut, T., 2011. Karbonat Kökenli Doğaltaşlarda Tane Boyu ile Knoop Sertlik Değeri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi. *Madencilik*, 50 (2), 29-40.

Dikmen, S., Ergün, Ş.L., 2004. Karıştırılabilir Bilyalı Değirmenler. *Madencilik*, 43 (4), 3-15.

Industrial Minerals, 2011. High Purity Limestone Quest., 48-52.

Karaca, Z., 2009. Doğaltaş Endüstrisi ve Çevre. Mermer Artıklarının Değerlendirilmesi ve Çevresel Etkilerinin Araştırılması Sempozyumu, Editörler: Ayhan, M., Karakuş, A., Özdemir, M., Diyarbakır, 325-337.

Kogler, W., 2000. Streichpigmente unter dem Aspect gegenwärtiger und zukünftiger Anwendungen. Streichereifachtagung, Boppard-Deutschland.

Koltka, S., Güvercin, S., Ekelik, T., Özdemir, O., Sabah, E., 2013. The Dispersion Properties of Micronized Marble Suspensions in the Presence of Inorganic and Polymeric Dispersants. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition*. Editörler: Özdemir, S.K., Polat, M., Tanoğlu, M. Çeşme-Turkey, 686-692.

Kwade, A., 1999. Wet Comminution in Stirred Media Mills-Research and Its Practical Application. *Powder Technology*, 105, 14-20.

Roskill, 2008. The Economics of Ground Calcium Carbonate. Roskill Report, 3rd edition, London, 327 p.

Roskill, 2012. Ground & Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry, Markets & Outlook. Roskill Report, 1st edition, London, 366 p.

Roskill, 2016. Ground & Precipitated Calcium Carbonate: Global Industry, Markets & Outlook. Roskill Report, 2st edition, London, 347 p.

Tamblyn, R. J., 2009. Analysis of Energy Requirements in Stirred Media Mills. Doctor Thesis, The University of Birmingham School of Chemical Engineering College of Engineering and Physical Sciences, 178.

TC Ekonomi Bakanlığı, 2016. Doğal Taş Sektörü. İhracat Genel Müdürlüğü Maden, Metal ve Orman Ürünleri Daire Başkanlığı, Ankara, 6.

TS 2583 EN ISO 787-5, 1997. Pigment ve Dolgu Maddeleri İçin Genel Deney Metotları - Yağ Absorplama Değerinin Tayini. Türk Standartları Enstitüsü, Bölüm 5.

Türkmen, F., Çalapkulu, F., 1999. Muğla Yöresi Mermerleri. 52. Türkiye Jeoloji Kurultayı. Ankara, 39-46.

