

## KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE ÇOK İNCE YAŞ ÖĞÜTME: BÖLÜM II. PALP REOLOJİSİ VE DURAYLILIK

### *ULTRA FINE WET GRINDING in STIRRED BALL MILL: PART II. SLURRY RHEOLOGY and STABILITY*

Ö.Yusuf TORAMAN\*

#### ÖZET

Mineral endüstrisi, boya, ilaç, kağıt gibi çeşitli sektörlerin çok ince tozlara olan taleplerindeki artış, yaş çok ince öğütmenin giderek artan bir şekilde uygulanmasını sağlamaktadır. Çok ince öğütmede kullanılan değirmenler ise genellikle karıştırmalı bilyalı değirmenlerdir. Bu değirmenlerin temel öğütme mekanizması kayma, baskı ve burulma gerilmelerden oluşmaktadır. Karışımının (tane ve öğütücü ortam) etkin bir şekilde hareketi, öğütme haznesi içindeki akış alanı ile ilişkilidir. Malzemelerin yaş öğütülmesinde palp reolojisinin etkinliği bilinmektedir. Bu yüzden, palp reolojisinin öğütmeye etkisi özellikle önem kazanmaktadır.

Bu derlemede; karıştırmalı bilyalı değirmenle gerçekleştirilen çok ince yaş öğütmede, palp reolojisi ve duraylılık ile ilgili temel prensipler ve yapılan çalışmalar sunulmaktadır.

**Anahtar Sözcükler:** Çok İnce Yaş Öğütme, Karıştırmalı Bilyalı Değirmen, Palp Reolojisi, Duraylılık

#### ABSTRACT

With an increasing demand for super fine powders for industries, wet ultra fine grinding has been increasingly used in various fields, such as minerals, ceramic materials, pigments, pharmaceuticals and paper-making. Most of the mills used in ultra fine grinding are stirred ball mills. The basic grinding mechanisms in stirred mills are dependent on shear, compressional and torsional stresses. The effective motion of the mixture (particles and grinding media) is much related to the flow field in the grinding chamber. It has been known that slurry rheology affects the wet milling of materials. Therefore, the effect of the slurry rheology to the milling becomes of particular importance.

The aim of this review is to present main principles and some previous work with respect to the slurry rheology and stability in ultra fine wet grinding with stirred ball milling.

**Keywords:** Ultra Fine Wet Grinding, Stirred Ball Mill, Slurry Rheology, Stability

\* Doç.Dr., Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., NİĞDE, otoraman@nigde.edu.tr

## GİRİŞ

Reoloji bir sıvının kuvvet altında nasıl aktığını ve deforme olduğunu gösterir. Mineral palpının reolojik davranışı ise oldukça karmaşık olup, bu davranışı açıklayan tek bir parametre yoktur. Palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri (katı yoğunluğu, tane boyutu ve dağılımı, tane şekli, pH, kayma hızı, palp sıcaklığı ve dağıtıcı kimyasal ilavesi gibi) tanenin yüzey özelliklerinde değişime sebep olduğundan palp reolojisinden etkilenmektedir. Öte yandan, palpın reolojik davranışı optimize edilerek; enerji tüketiminde azalma, enerji verimliliğinde ve kapasitede artış sağlanabilmektedir (Ohenoja, 2014). Palp duraylılığında optimum dağıtıcı kimyasal miktarını belirlemek ve palpın topaklanıp topaklanmadığına ilişkin bilgileri elde etmek üzere reolojik ölçümler yapılmaktadır. Reolojik ölçümler palpın kayma gerilmesi değerini tespit etmek için kullanılabilir. Palp reolojisinin belirlenmesi, zeta potansiyelinin ölçülmesi ile de mümkün olabilmektedir (Bernhardt vd, 1999).

Bu çalışmada; karıştırmalı bilyalı değirmenle gerçekleştirilen yaş çok ince öğütmede, palp reolojisi ve duraylılık ile ilgili temel prensipler ve yapılan çalışmalar sunulmaktadır.

## 1. PALP REOLOJİSİ

Bilindiği gibi reoloji, malzemelerin akışını ve deformasyonunu (şekil değiştirme) inceleyen bir bilim dalıdır (Tanner, 2000). Reolojide prensip olarak kinematik (malzeme akışını ve deformasyonu geometrik bakış açısı ile ele almaktadır), koruma kanunları, kuvvetler, gerilme (stres) ve enerji değişimleri gibi bazı teorik yaklaşımlar mevcuttur. Gerilme, kayma ve zaman arasındaki ilişkiyi esas alan iki türlü akış vardır: Newton tipi (basit) ve Newton tipi olmayan (kompleks) akış. Akışkanlar için önemli bir parametre olan ve "palpın içsel sürtünmesi veya akışkanlık direnci" olarak ifade edilen viskozite ( $\eta$ ) ise şu şekilde tanımlanır:

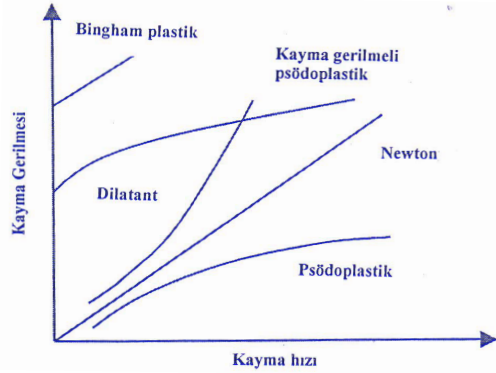
$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

$\tau$  : kayma gerilmesi

$\dot{\gamma}$  : kayma (deformasyonunun değişme) hızı

Newton tipi akışlarda viskozite sabitken (deformasyon hızı ile kayma gerilmesi doğrusal), mineral palpları gibi yarı katılarda gerçekleşen *Newton tipi olmayan* akışlarda viskozite değişken olmaktadır (Wang ve Forsberg, 1995). Zaman bağımsız *Newton tipi olmayan* mineral

palplarının reolojik özellikleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Ancak ince ve konsantr katı palplarda genellikle zamana bağlı *Newton tipi olmayan* akışlar rastlanmaktadır (Papo vd, 2002). Bu akışlar "sabit kayma hızında zamanla viskozitedeki değişim" olarak ifade edilmektedir.



Şekil 1. Zamandan Bağımsız Newton Tipi Olmayan Palplar İçin Kayma Gerilmesi ve Kayma Hızı Arasındaki İlişki (Klimpel, R., 1982)

Zamana bağlı akış türü iki kategoride ele alınabilir: Tiksotropik ve reopektik. Tiksotropik akışta sabit kaymada zamanla viskozitede azalma görülürken, reopektik akışta ise bunun tersi gerçekleşir ve bu yüzden reopektik akışın viskozitesi zamanla artar. Mineral palpının reolojik davranışı, palpteki yığılma (agregasyon) veya taneler arası etkileşim seviyelerinin bir göstergesidir ve palpların taşınmasından, susuzlandırma ve yaş öğütmeye kadar pek çok uygulamada kontrol edilmesi gereken bir değişken olarak değerlendirilmektedir (Muster ve Prestidge, 1995). Ancak, mineral palpının reolojik davranışı oldukça karmaşık olup, bu davranışı açıklayan tek bir parametre yoktur. Palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri tane yüzey özelliklerinde değişime sebep olduğundan palp reolojisinden önemli oranda etkilenirler (He vd, 2004).

Bilindiği gibi, palptaki 1  $\mu$ m altı çok ince taneler viskoziteyi artıran agregat (küme) veya flok oluşturmak üzere birbirlerini *van der Waals* çekim kuvvetleriyle çekerler. Ayrıca; çok ince tane boyutu ve yüksek katı yoğunluğu ile karakterize edilen yaş çok ince öğütmede ürün inceliği öğütme süresiyle arttığından tane yüzey özellikleri sistemde baskın olma eğilimindedir (Bernhardt vd, 1999; Zheng vd, 1997; Gao ve Forsberg, 1993). Taneler arası elektrostatik kuvvetler de topaklanmaya (aglomerasyon) ve yığılmaya sebep olmaktadır (Gregory, 1987). Palpın reolojik davranışı optimize edilerek;

- enerji tüketiminde azalma
- enerji veriminde artış (özellik enerji tüketimi başına özgül yüzey alanı)
- kapasitede artış

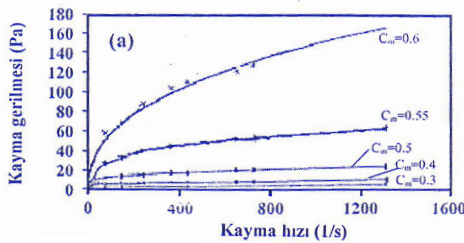
sağlanabilmektedir. Örnek olarak, palpa optimum dağıtıcı kimyasal ilave edilerek kayma gerilmesi hızla düşürülür (hatta ortadan kaldırır) ve bu sayede daha yüksek palp yoğunluklarında çalışma imkanı elde edilir. Karıştırmalı değirmende çok ince öğütmede dağıtıcı kimyasal olmadan ulaşılabilecek katı oranı yaklaşık %50 iken, optimum dağıtıcı ilavesi ile bu oran %80'lere kadar çıkarılabilmektedir (Greenwood vd, 2002).

## 2. PALP REOLOJİSİNİ ETKİLEYEN PARAMETRELER

Daha önce de belirtildiği gibi, mineral palpının reolojik davranışı oldukça karmaşık olup, bu davranışı açıklayan tek bir parametre yoktur. Tane yüzey özelliklerinde değişime sebep olan, dolayısıyla reolojik davranışları etkileyen palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda açıklanmaktadır.

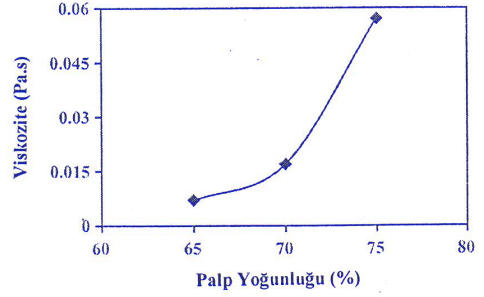
### 2.1. Katı Oranı

Düşük katı oranlarında kayma gerilmesinden bağımsız Newton akış söz konusuysen, konsantrasyonun artmasıyla birlikte kayma hızının azalması ve artan viskoziteyle birlikte kademeli olarak daha güçlü bir "Newton tipi olmayan akış" görülmektedir. Yine katı yoğunluğunun artmasıyla ortalama kayma hızlarının üzerinde belirgin bir psödoplastik özellik görülmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Çeşitli Palp Yoğunluklarının Palp Reolojisine Etkisi ( $c_m$ : Katı Oranı, Kireçtaşı) (Bernhardt vd, 1999)

Gao ve Forsberg (1993) palp yoğunluğunun %65'ten %75'e artırılmasıyla viskozitenin üssel olarak arttığını (Şekil 3), bu sonucun ister dağıtıcı kimyasal kullanılsın ister kullanılsın değişmediğini diğer araştırmacılar da belirtmiştir (Tangsatitkulchai ve Austin, 1988; Velamakanni ve Fuerstenau, 1987).



Şekil 3. Farklı Katı Yoğunluklarında Viskozitedeki Değişim (<30 µm Dolomit, %1.0 Dispex N40)

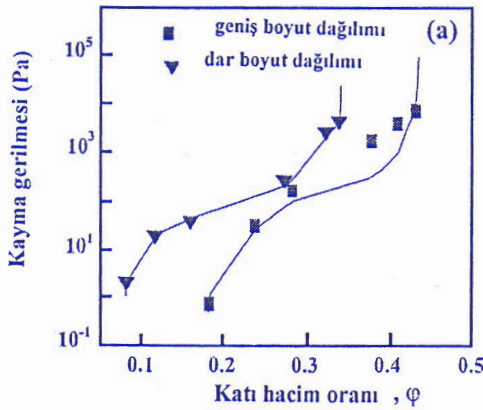
Bernhardt vd. (1999) etkin bir öğütme işlemi ve enerji kullanımı için kireçtaşının katı oranının palp reolojisine etkisini araştırmış, palpın psödoplastik -kayma ile incelenen yani kayma hızı ile viskozitesi azalan- özellik gösteren tipik *Newton tipi olmayan* bir davranış sergilediğini ve her ikisinin de katı konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Öte yandan, enerji kullanımı düşük katı yoğunlukları için enerji tüketiminden neredeyse bağımsızken, yüksek katı oranlarında konsantrasyonun artmasıyla daha düşük enerji tüketimine dönüşmektedir. Düşük özgül enerjili bölgede (veya kısa öğütme süresi) tanelerin sayısı öğütme süresiyle artmakta ve gerilme şartları iyileşerek enerji verimi artmaktadır. Ancak öğütülmüş taneler palp viskozitesini bir noktada öylesine genişletir ki bu taneler hızın azalmasına ve öğütücü ortam bilyanın kinetik enerjisinin artmasına sebep olur. Üstelik daha yüksek katı oranlarında daha erken maksimum değişim gerçekleşir.

Yaklaşık %65'ten düşük katı oranlarında palp zayıf dilatant akış gösterir. Seyreltik yoğunlukta palp içindeki taneler arası mesafe öylesine büyüktür ki kireçtaşı taneleri *van der Waals* kuvvetine karşı koyamaz. Düşük kayma hızlarında taneler birbirlerinin üzerine kaymak için yeterince fırsat bulurlar. Kayma hızı daha da artarsa kayma işlemi çok daha hızlı olur ki taneler artık serbestçe hareket edemez ve katı tanelerin lokal birikmesi palpa "*katı bir sistem gibi*" davranış kazandırır. Katı oranı %70'ten daha fazla ise palp içinde taneleri bir arada tutan güçlü etkileşimler vardır ve içlerinde bir miktar suyu hareketsiz tutan gevşek şekilde istiflenmiş floklar oluşur. Daha yoğun palpta taneler arasındaki mesafe daha az olduğundan tanelerin birbirlerini çekme olasılığı daha yüksektir. Flok oluşturan taneler arasındaki içsel sürtünmeyi yenmek ve akışı yeniden devam ettirmek için palpa belirli kayma gerilmesi üzerinde kayma kuvveti uygulanır. Palp akmaya başlayınca floklar daha küçük akış birimleri

ayrılır (parçalanır) ve içerisindeki su artan kayma hızı ile serbest kalır. Bu durum palpın akmasına ve viskozitesinin azalmasına sebep olur. Ayrıca, %75 ve üzeri katı oranlarında palp tiksotropik özellikler gösterir. Belirli bir katı yoğunluğunda belli bir kayma hızında palp viskozitesi zamanla azalır (He vd, 2004).

## 2.2. Tane Boyutu ve Boyut Dağılımı

Yang vd. (2001) aynı katı hacim oranında geniş tane boyut dağılıma ( $PSD_{geniş}$ ) sahip  $TiO_2$  palplarının daha dar boyut dağılımına ( $PSD_{dar}$ ) sahip palplara göre daha düşük kayma gerilmesi ve daha düşük viskoziteye sahip olduğunu belirtmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Tane Boyut Dağılım Şeklinin Kayma Gerilmesine Etkisi (Yang vd, 2001)

Taneler arası etkileşimler daha ince taneli palp-larda daha güçlü olmaktadır. Ayrıca, sabit katı oranlarında dar PSD'li malzemede sıkışma verimi düşmekte ve taneler arası boşlukları doldurmak için daha fazla su gerekmektedir (He vd, 2004).

## 2.3. pH Değeri

Yapılan çalışmalar çok ince palplarda (<5 μm, galen ve sfalerit gibi sülfür mineralleri) pH değerinin reolojik davranışları oldukça etkilediğini göstermektedir (Muster ve Prestidge, 1995). Kayma gerilmesinin tanelerin yüzey özelliklerinden dolayı pH değerine bağlı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, çeşitli minerallerin (oksitler, kaolen vb.) izoelektrik noktasına (IEP) yakın pH değerlerinin olduğu bölgede en yüksek kayma gerilmesi değerinin oluştuğu belirtilmektedir. Galen minerali

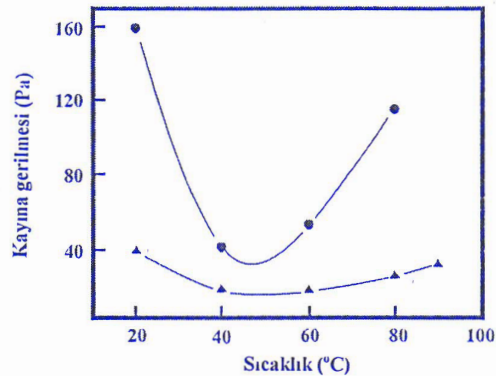
üzerinde yapılan çalışmada ise palpın plastik viskozitesinin pH'ya bağlı olduğu, alüminyum palpları için de pH=7.3-10.8'te benzer sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Zhou vd, 2001). Ancak,  $TiO_2$  ile yapılan bazı çalışmalar ise pH'nın palpın akış şeklini ve böylece viskozitesini değiştirdiğini göstermiştir. Sonuçta pH değerleri veya pH ile diğer faktörler arasındaki etkileşimlerin palp reolojisine etkisinin yeterince açık olmadığı ifade edilmektedir.

## 2.4. Kayma Hızı

Karıştırmalı bilyalı değirmende kayma hızının karıştırma hızı ile yakın bir ilişkisi olduğu, böylece dönüş hızının palpın akış davranışını doğru bir şekilde ortaya koyma ve ticari üretim için uygun veri sağlama bakımından palp reolojisine etkisinin önemli olduğu belirtilmiştir. Ancak, şu anda değirmende gerçek kayma hızını doğru tespit edecek bir metod olmadığı, bu yüzden farklı noktalardaki kayma gerilmesi dağılımının CFD akış dinamiği yöntemi ile belirlenmesi gerektiği belirtilmektedir (Lane, 1999).

## 2.5. Sıcaklık

Palpın görünür viskozitesini ve kayma gerilmesini etkileyen bir diğer faktör sıcaklıktır. Artan sıcaklıkla birlikte viskozite azalmaktadır. Daha düşük sıcaklık aralığında sıcaklığın artması ile kayma gerilmesi azalırken, yüksek sıcaklıkta kayma gerilmesi artar (Şekil 5). Yaş çok ince öğütmede palp sıcaklığı öğütlemeyle birlikte belirgin bir şekilde değişmektedir. Örneğin farklı şartlarda 14-60 °C'ye kadar sıcaklık artışı gözlenebilmektedir (Gao ve Forssberg, 1993).



Şekil 5. Farklı Sıcaklıkta Elde Edilen Kayma Gerilmesi Değerleri (Katı Hacim Oranı: ●, 0.282 ve ■, 0.238) (Yang vd, 2001)

## 2.6. Tane Şekli (Kristal Morfolojisi)

Tane şeklinin palpın reolojik davranışına etkisinden literatürde pek bahsedilmemiştir. Sadece Yuan ve Murray (1997) yüksek katı oranında kaolen palplarında bu etkiyi araştırmış, küresel halloysitin daha düşük viskozite sergilediği, bunu sırasıyla tabakamsı kaolinit ve boru şekilli halloysitin takip ettiğini belirtmiştir. Bu sonuçlar tane şeklinin palp reolojisini etkilediğini ortaya koymaktadır. Öte yandan, Racz (2014) karıştırmalı değirmende kireçtaşı tanelerinin yüzey pürüzlülüğünün azaltılması üzerine yaptığı araştırmada, öğütülmüş malzemenin davranışı ve uygulanan prosesin sadece tane boyutu veya yüzey alanından değil aynı zamanda tane şeklinden de etkilendiğini, dar boyut dağılıma sahip kireçtaşı taneleri için farklı öğütme parametreleri uygulanabileceği, ürünle ilgili stres modelinin tane şeklinin tanımlanmasında kullanılabileceği, belli bir şekil elde etmenin belirli bir stres yoğunluğu (SI) seçilerek gerçekleştirilebileceği, ölçüm ve değerlendirme metodu olarak tane şekil parametreleri ile ürünle ilgili stres modelinin temel parametreleri arasında bir ilişki geliştirilebileceği belirtilmiştir.

## 2.7. Dağıtıcı Kimyasal (Dispersant) İlavesi

Öğütme davranışı genelde öğütme prosesi boyunca uygulanan güce ve tüketilen enerji miktarına göre açıklanmaktadır (Choi vd, 2007). Öğütme yardımcısı vb. kimyasalların kullanılması tanelerin topaklanmasını önlediği gibi enerji tüketiminde de azalmaya sebep olmaktadır. Enerji tüketiminde düşüşün sebebi ise daha iri tanelerin bilyalar arasına kolayca girmesi ve ince tanelerden oluşan tabakayla yastıklanma eğiliminden kaynaklanmaktadır (Choi vd, 2010).

Literatürde belirtilen en etkili dağıtıcı kimyasallar şunlardır (Wang ve Forssberg, 1995):

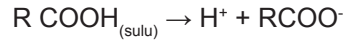
- Polimerler (düşük molekül ağırlıklı ve suda çözünen)
  - Anorganik dispersantlar
1. Sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )
  2. Sodyum metafosfat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )
  3. Sodyum tripolifosfat ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )
  4. NaOH veya KOH gibi.

Çizelge 1'de palp reolojisini kontrol etmek için kullanılan polimer esaslı bazı öğütme yardımcıları verilmektedir.

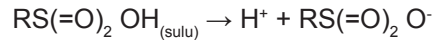
Çizelge 1. Polimer Esaslı Bazı Öğütme Yardımcıları (Klimpel, 1999)

Poliakrilik asit $-\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{H}$	Polivinil amin
Polimetalkali asit	Polivinil alkol $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Polifosfatlar	Poliakrilamid $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)$
Polyester sülfonik asit $-\text{RSO}_3\text{H}$	Polioksietilen $-\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$

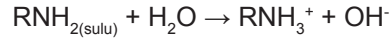
Sulu palplarda genellikle  $-\text{O}-$  ve  $-\text{OH}-$  içeren *iyonik olmayan* dağıtıcılar nispeten pH'ya duyarlıdır ve özellikle nötre yakın tane yüzeyine oldukça etkilidirler. İyonik olmayan dağıtıcı kimyasalların en yaygın olanları karboksilik asitler ve bunların tuzlarıdır. Bu tür organik asitler sulu çözeltide  $\text{pH}=5$  ve üzerinde negatif yüklü karboksilat iyonlarına ayrılırlar (Klimpel, 1999).



Bu yüzden bu tür kimyasallar genellikle  $\text{pH}=5$ 'ten az olduğundan genellikle etkin değildir. Daha düşük pH'larda ise sıklıkla sülfonik asit esaslı dağıtıcılar kullanılır.  $\text{pH} \sim 2$ 'de aşağıdaki gibi iyonlarına ayrılır:



Kasyonik dispersantlar genellikle aminlerdir. Aminler şu şekilde iyonize olurlar:



$\text{pH}=10$  ve üzeri iken iyonize olmaya başlayan bu tür dağıtıcılar pratikte  $\text{pH} 10$ 'un altında uygulanırlar. Yaş çok ince öğütme uygulamalarında uygun kimyasal seçiminde, tanelerin yüzeylerindeki elektrik yükünün türü ve büyüklüğüne ilave olarak, dağıtıcı kimyasalın ürün özellikleri ve enerji tüketimine olan bazı etkilerinin de bilinmesi gerekmektedir (Klimpel, 1999; Zheng vd, 1997). Ayrıca öğütücü ortam olarak özellikle yitriya stabilize zirkonya ( $\text{ZnO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) bilyaların kullanılması durumunda  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 'ün çözelti ile reaksiyonunun ürün kompozisyonlarında belirgin değişikliklere sebep olacağı belirtilmektedir (Lartiges ve Somasundaran, 1992). Dağıtıcı olarak kullanılan uygun viskozite kontrol kimyasallarının tespit edilmesinde aşağıdaki bazı şartların karşılanması gerekmektedir (Wang ve Forssberg, 1995):

- Palp viskozitesine etki etmek için tanelerin yüzeylerine yeterince soğurulmalıdır.
- Kimyasal madde kullanımı ile viskozitenin kontrolü veya düşürülmesi için palp viskozitesi yeteri kadar yüksek olmalıdır.
- Değişen kimyasal derişim, pH değeri, su ka-

litesi ve kayma gerilmesinin bir fonksiyonu olarak daha düşük viskoziteler için uygun olmalıdır.

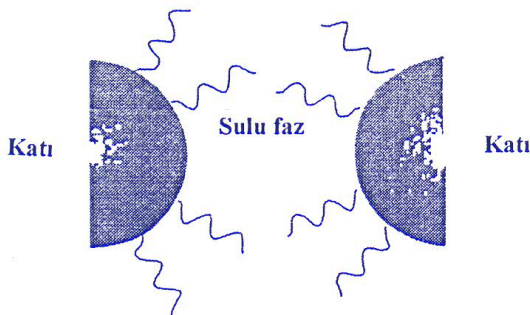
- Kimyasal madde zehirli olmamalı ve bozulmamalıdır.
- Kimyasal madde flotasyon, koyulaştırma ve peletleme gibi işlemleri veya nihai ürün konsantrasyonlarını olumsuz etkilememelidir.
- Kimyasal madde kullanımı öğütme işlemlerinde ekonomik olarak uygun olmalıdır.

### 2.7.1. Dağıtıcı Kimyasalın Etki Mekanizması

Öğütme sıvısı veya dağıtıcı kimyasalların rolü esas olarak palpin kayma gerilmesini tümüyle ortadan kaldırmak veya en aza indirmektir (Klimpel, 1999). Genellikle sulu mineral palplarında taneler arası çekim kuvvetleri şunlardır;

- *van der Waals*
- Elektrostatik ve
- Sterik (polimer esaslı dağıtıcı kullanıldığında)

*van der Waals* çekim kuvvetleri, özellikle 1 µm'den daha ince tane aralığında çok etkilidir. Agregatlar veya floklar oluşturur. Elektrostatik çekim kuvveti, tane yüzeylerindeki elektriksel çift tabakanın oluşması ve tanenin yüzey yükünden kaynaklanan bir kuvvettir. Yüzey yükleri zeta potansiyel değeri ölçülerek belirlenmektedir. Sterik kuvvet ise absorbe olan polimerik moleküllerin taneler arasında yeterince kısa mesafeler olduğunda itme kuvvetleriyle etkisini gösterir (Şekil 6) (Stenkamp ve Berg, 1997).



Şekil 6. Polimer Esaslı Dağıtıcı Kimyasalın Soğurulması İle Tanelerin Sterik Duraylılığı (Klimpel, 1999)

Polimer esaslı dağıtıcılar kullanılarak elektrostatik ve sterik kuvvetler etki edebilir (Velamakanni vd, 1993). Elektrostatik kuvvette tane yüzey yükündeki artış pH değişimiyle veya çok değerlikli

kation ve anyonların adsoplanmasıyla elde edilebilir. Sterik kuvvetin takviyesi molekül ağırlığı birkaç binden 100.000'e kadar değişen molekül ağırlığındaki;

- Poliakrilamid veya poliakrilat
- Dispex N40

gibi hidrofilik makro-moleküllerle yerine getirilir (Reinisch vd, 2001). Polielektrolitlerle duraylı hale getirilen palplar için henüz yeterli bir teori yoktur ancak palpların davranışı nitel olarak elektrostatik ve sterik etkileşimlerin birlikte etkisi olarak açıklanabilir.

### 2.7.2. Farklı Dağıtıcı Kimyasalların Etkisi

Wang ve Forsberg (1995) tarafından dolomitin karıştırmalı bilyalı değirmende çok ince yaş öğütülmesinde öğütme sıvısı olarak şunlar kullanılmıştır:

- Dispex CP -Kalgon
- TSPOP -DP6-3437
- Dispex N40

Çalışma sonucunda; Dispex N40'ın palpin istenen reolojik özelliklerini elde ederek ve flokülasyonu kontrol ederek öğütme enerji veriminde (m<sup>2</sup>/Wh) en iyi performansı verdiği belirtilmiştir. Zheng ve ark. (1997) ise kireçtaşının çok ince yaş öğütülmesinde aşağıdaki kimyasalları karşılaştırmıştır:

- sodyum hidroksit
- sodyum karbonat
- sodyum oleat
- oleik asit
- poli(akrilik) asit (PAA)

PAA'nın kireçtaşı yüzey özelliklerini değiştirerek bilya ve taneler arasındaki makul bir etkileşimi sağladığı ve tıpkı Dispex N40 gibi enerji verimini artırarak en iyi öğütme sıvısı olduğu tespit edilmiştir.

### 2.7.3. Dağıtıcı Kimyasal Miktarı

Ticari olarak çok çeşitli dağıtıcı kimyasal vardır ancak en uygun kimyasalı ve uygun dozajını belirlemek kolay değildir. Öte yandan, yetersiz miktarda dağıtıcı ilavesi bazı tanelerin elektrostatik köprü mekanizması ile viskoziteyi arttırarak palpi topaklandıracaktır. Aşırı miktarda dağıtıcı ilavesi durumunda ise gereksiz israf yanı sıra palpin du-

raylılığının bozulmasına sebep olacaktır. Tanelerin etrafında elektriksel çift tabakaların sıkışmasıyla sonlanan palpın iyon gerilimini artırabilir ve taneler arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin oran ve büyüklüğünde bir azalma sağlar (Papo vd, 2002; Zhou vd, 2001). Optimum dozajı belirlemek çok ince yaş öğütmede son derece önem taşımaktadır. Gao ve Forssberg (1993) enerji verimi açısından optimum miktarın (%0.5) kayma gerilmesini ortadan kaldırdığını ve sabit bir katı yoğunluğunda taneler ile bilyalar arasında flokülasyon oluşmaksızın çok hassas sürtünme ile palpı mümkün olduğu kadar viskoz yaptığı ve böylelikle yüksek öğütme verimine ulaşıldığı belirtilmektedir. Öte yandan, Bernhardt vd. (1999) sodyum poliakrilat (SPA) ( $C_3H_3NaO_2$ ) konsantrasyonunun kireçtaşının (<10 µm) palp reolojisine etkisini araştırmış ve;

- optimum palp reolojisi için %0.5 SPA ilavesinin yeterli olduğu,
- >%40 katı konsantrasyonlarında palpın psödoplastik akış davranışı gösterdiği ve daha iyi öğütme verimi ve daha ince ürün elde edildiği,
- SPA ilavesinin tanenin negatif yüklerinde artış sağladığı ve böylece kayma gerilmesi azalarak/ortadan kaldırılarak ve uygun reolojik davranışla taneler arası itme kuvvetlerinin arttığı,
- %40 katı oranlarında ise SPA ile daha düşük viskozitede ve bazı tanelerin yaklaşan bilyalar arasında gerilme bölgesinden kurtulabileceği sonuçlarına ulaşmıştır.

Öte yandan, öğütme haznesindeki reolojik davranışlar oldukça karmaşık olup, haznenin farklı noktalarında önemli değişiklikler gösterebilmektedir. Optimum dağıtıcı kimyasal miktarını belirlemek için şu yöntemler uygulanabilir (Greenwood vd, 2002):

- sedimentasyon testleri (*zaman alıcı*)
- adsorbsiyon izotermeleri (*zaman alıcı*)
- reolojik testler
- elektroakustik yöntem

#### 2.7.4. Dağıtıcı Kimyasal İlave Yöntemi

Ürün inceliği öğütme süresi ile artmakta, ancak bu durum palpın kayma gerilmesinin ve görünür viskozitesinin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu ise öğütme inceliğinde belirgin bir azalma, daha

düşük öğütme enerji verimi ve hatta yüksek kayma gerilmesi ve kötü palp akışı dolayısıyla öğütme işleminin durmasına sebep olmaktadır. Periyodik ilave, nihai ürün alınana kadar palp reolojisini optimize eder, ayrıca öğütme hızında artış, özgül enerjide azalma (kWh/t), taneler ile bilyanın darbe ve aşınma için uygun palp viskozitesi sağlar.

#### 2.8. Reolojik Karakterizasyon

Reolojik özellikleri belirlemek, palptaki taneler arası kuvvetler veya flokülasyon seviyesi gösteren ve zamanla periyodik olarak değişen kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiyi ölçmektir. Ancak şarjın (bilya ve palp) değirmen haznesi içindeki hareketi özellikle karıştırmalı bilyalı değirmende oldukça karmaşıktır. Ayrıca, öğütmeyle birlikte mineral tanelerin yüzey özellikleri aşağıdaki sebeplerden dolayı kolayca değişebilmektedir:

- özgül yüzey alanında artış
- yüzey reaktivitesinin artması
- yüksek yüzey enerjilerinden dolayı ince tanelerin çözünmesi
- elektrokimyasal oksidasyon süreciyle kontrol edilebilen heterojen yüzey kimyası

Bu yüzden öğütme işlemi boyunca palp reolojisini doğru tahmin etmek veya ölçmek son derece güçtür.

##### 1. Doğrudan karakterizasyon:

Günümüzde palp reolojisini ölçmek için üç farklı "off-line" ölçüm sistemi uygulanmaktadır:

- Coaxial silindirik viskozimetre/reometre
  1. Bohlin Visco
  2. Brookfield viskozimetre
  3. Haake viskozimetre
  4. TA (TA Instruments, Leatherhead, UK)
  5. Debex viskozimetre
- Kapılar tüp viskozimetre/reometre
- Titreşimli küre viskozimetre/reometre
  1. Nametre viskozimetre

Bohlin Visco (Bohlin Reoloji UK Ltd., UK): Boya, gıda ve ilaç başta olmak üzere pek çok alanda yaygın olarak kullanılan bir viskozimetredir. Rotorun dönüş hızını (V, rpm) ve kayma gerilmesi ile ilişkili torku (M, mNm) doğrudan ölçmek su-

retiyle kayma gerilmesi, kayma hızı ve viskozite belirlenmektedir. Viskozimetre "viscosoft" isimli hesaplama programı ile dijital okumaları veya parametre ölçümlerini (kayma hızı, kayma gerilmesi, viskozite, tork) ekrandan göstermektedir.

$$\tau = C_1 M \quad (2)$$

$$\gamma = C_2 M \quad (3)$$

$$\eta_p = \tau / \gamma \quad (4)$$

$\tau$  : kayma hızı (s<sup>-1</sup>)

$\eta_p$  : görünür viskozite (Pas)

$\gamma$  : kayma gerilmesi (Pa)

$C_1$  ve  $C_2$  : ölçüm sistemi ile ilgili sabit

Özellikle tesis ölçeğinde "on-line" ölçüm ve kontroller yapılması konusunda yeterince araştırma bulunmamaktadır. Bunun nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz:

- Yaş çok ince öğütmede palp reolojisi son derece karmaşıktır ve *tane boyutu ve şekli, sıcaklık, katı oranı, taneler arası kuvvet, bilyanın sertliği ve yoğunluğu ile karıştırma hızı* gibi pek çok faktör etkili olmaktadır.
- Stabil olmayan mineral palpları ölçmek oldukça güçtür.
- Karıştırmalı bilyalı değirmende kayma hızının her noktada kolayca değişebilmesi ve palp akış alanının karmaşıklığı gerçek kayma hızlarını doğru olarak değerlendirmeyi zorlaştırmaktadır.

## II. Dolaylı karakterizasyon:

- Zeta potansiyeli

Pek çok katı/kimyasal katkı sistemler için zeta potansiyeli ( $\zeta$ ) ve görünür viskozite ( $\eta$ ) arasındaki ilişkiyi ortaya koyarak zeta potansiyeli ile palp reolojisinin dolaylı olarak ölçülmesi mümkün olabilmektedir (Bernhardt vd, 1999). Palptaki dispersiyon hali (reolojik davranış) tanelerin yüzeyi ile dış *Helmholtz* düzlemi arasındaki potansiyel farkını gösteren zeta potansiyeli ile yakından ilgilidir. Palpın zeta potansiyeli taneler arasındaki itme kuvvetinin bir göstergesidir. Daha yüksek zeta potansiyeli taneler arasında daha baskın elektrostatik çekim anlamına gelmektedir. Zeta potansiyel izoelektrik noktasına ( $\zeta=0$ ) yaklaştıkça tane topaklanmaya meyillidir (Şekil 7). Tane sürekli bir akışkan (su vb.) içerisine konulduğunda elektriksel çift tabaka gelişir (Klimpel, 1999; Hiemenz ve Rajagopalan, 1977). Yüklü kısımlar dengeye ulaşıncaya kadar katı/sıvı arayüzüne

doğru hareket edeceklerdir. Tane yüzeyindeki yükü doğrudan arttıran iyonlar "potansiyeli tayin eden iyonlar"dır (Klimpel, 1999). Potansiyeli tayin eden iyonlar özellikle oksit, sülfür ve mineral palpları için H<sup>+</sup> veya OH<sup>-</sup>'tir. Bu durumda sıvının pH'sındaki yük tane yüzey yükünde değişime sebep olabilir. Ayrıca, belirli bir mineral palpı için zeta potansiyel değeri doğrudan palpın pH değerine bağlıdır. Visko(zi)metre veya reometre ile elde edilen pH-zeta potansiyel ilişkisi palpın reolojik davranışlarını gösterebilir.

## 3. PALP REOLOJİSİNİN MODELLENMESİ

Mineral palpının reolojik modellemesi, test edilen palpın kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki yapısal ilişkileri tanımlayan matematiksel yöntemlerin kullanılmasıdır. Ampirik reolojik modeller aşağıda verilmektedir.

*Power-law modeli* (Somasundaran ve Moudgil, 1988; Klimpel, 1982):

$$\tau = K_p \gamma^{np} \quad (5)$$

*Bingham plastik modeli* (Muster ve Prestidge, 1995; Tangathikulchai, 2002; Prestidge, 1997):

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma \quad (6)$$

*Casson modeli* (Mikulasek vd, 1997; Yang vd, 2001; Zupancic vd, 1998):

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p \cdot \gamma)^{1/2} \quad (7)$$

*Herschel-Bulkley modeli* (Muster ve Prestidge, 1995; Shi ve Nappier-Munn, 2002; Prestidge, 1997):

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot K_h \gamma^{nh} \quad (8)$$

*Sisco modeli* (Turian vd, 1997; Bailey ve Weir, 1998):

$$\tau = \eta_p \gamma + K_s \gamma^{nc} \quad (9)$$

$\tau_0$  : kayma gerilmesi (Pa)

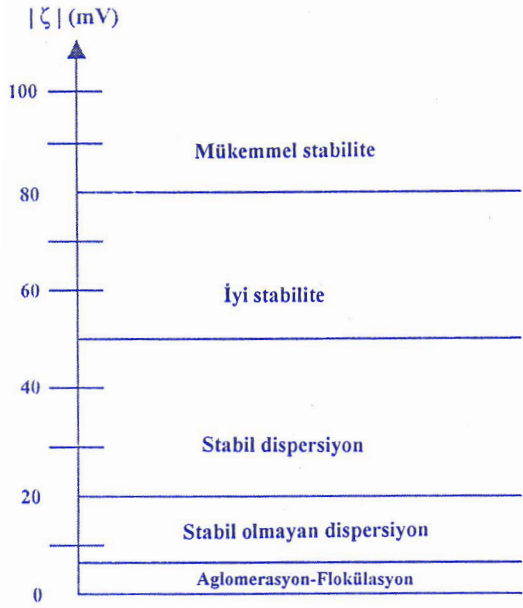
$\tau_B$  : *Bingham* kayma gerilmesi (Pa)

$\eta_p$  : plastik viskozite (Pas)

$\gamma$  : kayma hızı (s<sup>-1</sup>)

$K_p, K_h$  ve  $K_s$  : sabit (zaman boyutu)





Şekil 7. Palp Duraylılığı (Stabilite) ile Zeta Potansiyeli Arasındaki İlişki (Vallar vd, 1999)

#### 4. DURAYLILIK

Daha önce bahsedilen değirmen işletme parametrelerine ilave olarak, öğütme işleminin başarısı *Brownian* hareketinin tanelerin saçınımına neden olması ve koagülasyonu azaltmasından dolayı tane boyutunun azalması (Peukert vd, 2005), özgül yüzey alanının artması ve taneler arasındaki mesafenin azalmasıyla artan tane-tane etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler özellikle 1 µm altı tane boyutunda çok daha belirgin olmaktadır. Bu etkileşimler zayıf akıcılık dolayısıyla öğütme başarısını azaltarak palp reolojisi ve duraylılığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Yüksek viskozite bil-yaların stres enerjisinin azalmasına sebep olur. Aglomerasyon, de-aglomerasyon ve ufalanma arasında bir denge hali de mümkündür.

Özellikle palplarda mikron altı tanelerin saçınık bir fazda tutulması için genellikle *Brownian* hareketi etkili olmaktadır. Ancak saçınık ve kontinü faz arasında belirgin bir yoğunluk farkı varsa daha iri taneler için yerçekimi kuvveti etkili olacaktır. Bu durumda çökme olasılığı yerçekiminin *Brownian* kuvvetlerine oranından tahmin edilebilmektedir (Larson, 1999):

$$a^4 \Delta \rho g / k_B T \quad (10)$$

a : tane yarıçapı

$\Delta \rho$  : saçınık ve kontinü faz arasındaki yoğunluk farkı

g : ivme

$k_B$  : Boltzmann sabiti

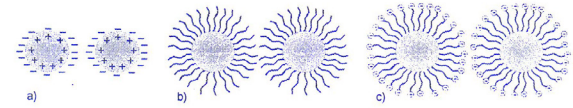
T : sıcaklık

Bu oran 1'den büyükse çökme beklenirken, oran 1'den küçükse sistemin stabil olduğunun bir göstergesidir. Ancak, bu eşitlik taneler arasındaki potansiyel etkileşimleri hesaba katmamaktadır. *Brownian* hareketinden dolayı taneler birbirleri ile sürekli olarak çarpışacak ve sonuçta *van der Waals* çekim kuvvetlerinden dolayı aglomera olacaktır. Bu başlangıçtakinden daha iri boyutlu ikincil tanelerin (flok) oluşumuna sebep olacak ve bu yüzden daha büyük bir yerçekimi kuvveti oluşacağından sonuçta tanenin çökmesine sebep olacaktır. Tane-tane etkileşimini azaltmak ve tanelerin agregat oluşturmaması için bariyer oluşturmak gerekmektedir. Bunun için 3 stabilizasyon mekanizması vardır (Şekil 8):

1-Elektrostatik duraylılık

2-Sterik duraylılık

3-Elektrosterik duraylılık



Şekil 8. Palp Duraylılığı İçin Uygulanan Üç Mekanizmanın Basitleştirilmiş Gösterimi: a) elektrostatik, b) sterik ve c) Elektrosterik (Ohenoja, 2014)

İtme kuvvetleri çekim kuvvetine baskın gelirse o zaman duraylı bir sistem halini alır. Elektriksel şarj edilmiş palp DLVO teorisiyle tanımlanabilir. Bu tanıma göre toplam enerji ( $V_T$ ), itme ( $V_R$ ) ve çekme ( $V_A$ ) kuvvetlerinin bir toplamıdır. Bu teori itme kuvvetiyle sonuçlanan enerji bariyeri iki tanenin birbirine yaklaşmasını önler ve taneler bu bariyerin üstesinden gelecek kadar yeterli termal enerjiye ulaşmadıkça birbirine yapışacaktır. Bu potansiyel bariyerin büyüklüğü zeta potansiyelin büyüklüğü ile gösterilebilir. Eğer palptaki bütün taneler yüksek negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahipse, o zaman birbirlerini itme eğiliminde olacaklar ve tanelerin bir araya gelme eğilimleri olmayacaktır. Ancak, taneler düşük zeta potansiyel değerlerine sahipse tanelerin bir araya gelmesini önleyecek itme kuvveti yetersiz kalacak ve topaklanacaktır. Duraylı olan ve ol-

mayan palp arasındaki ayırım çizgisi genellikle +30 veya -30 mV iken, bu limitlerin dışındaki zeta potansiyele sahip taneler duraylı olarak tanımlanmaktadır (ASTM, 1985). Ancak bu tanımlama çoğu kez tanelerin özelliklerine bağlı olmaktadır (Larson, 1999).

#### 4.1. Elektrostatik duraylılık (iyonik yüzey aktif maddeler)

İnorganik tanelerin yüzey potansiyeli çoğunlukla pH'ya bağlıdır ve bu yüzden pH'sı ayarlanmak suretiyle palp duraylı hale getirilebilir. Taneler arasındaki etkileşimler elektrostatik çift tabakadaki yüzey potansiyeli olan zeta potansiyeli ile ölçülebilmektedir. Duraylı bir dispersiyon elde etmek için zeta potansiyeli en az  $\pm 30$  mV olmalıdır (Sentein vd, 2009; Vallar vd, 1999). Sıfır zeta potansiyelde (izoelektrik noktasında, IEP) taneler topaklanmaya meyillidir. Pek çok çalışma, izoelektrik noktasında viskozitenin en yüksek ve bu noktadan uzaklaşan değerler için viskozite değerinin daha düşük olduğunu göstermiştir (Bernhardt vd, 1999; He vd, 2004).

#### 4.2. Sterik duraylılık (iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve polimerler)

Sterik duraylılık, özellikle elektrostatik duraylılığın yeterli olmadığı (yüksek tuz konsantrasyonunda veya apolar organik solventlerde) diğer olası bir mekanizmadır. Bu mekanizma pek çok avantaj sağlamaktadır ve polimer zincirlerin tane yüzeylerine soğurulması ve böylece aglomerasyonun önlenmesi esasına dayanır. Sterik duraylılıkta tanelerin üzerine soğurulan tabakanın "kalınlığı" duraylılığın belirlenmesinde oldukça önemlidir. Gerekli polimer miktarı ise duraylı olacak mineral yüzey alanına bağlıdır. Daha küçük tane boyutu daha yüksek yüzey alanı ve böylece daha geniş polimer alanı demektir. Sterik özellikli bazı stabilizasyon kimyasalları: polietilen oksit (PEO,  $O-CH_2-CH_2$ ) ve polivinil alkol (PVA,  $(C_2H_4O)_x$ )'dir (Moudgil vd, 2002).

#### 4.3. Elektrosterik Duraylılık

- Anyonik polielektrolitler
  1. Poliakrilik asit
  2. Polifosforik asit
- Katyonik polielektrolitler
  1. Polivinil amin
- Uzun zincirli amino asitler

#### 4.4. Duraylılık Ölçümü

Palp duraylılığında kimyasalların optimum miktarı palpın topaklanıp topaklanmadığına ilişkin bilgileri elde etmek için genellikle reolojik olarak ölçülür. Reolojik ölçümler palp için kayma gerilmesi değerini tespit etmek için kullanılabilir (Klimpel, 1999). Karıştırmalı bilyalı değirmende öğütmede palp kayma gerilmesine baktığımızda, değirmenle mümkün olan optimum kapasite palpın mümkün olduğu kadar kalınken ve kayma gerilmesinin oluşmayacağı durumda gerçekleşecektir (Klimpel, 1999). Elektrostatik veya elektrosterik duraylılığın palp reolojisinin dolaylı karakterizasyonu pek çok katı/katkı maddesi sistemleri için geçerli olan zeta potansiyeli ve viskozite arasındaki ilişki olarak, zeta potansiyelinin ölçülmesi ile de mümkündür. (Bernhardt vd, 1999). Ayrıca, tane boyutu ölçümleri de öğütme süresinin fonksiyonu olarak tane boyutunda artış durumunda aglomerasyona ve dolayısıyla zayıf duraylılığa işaret ederek palpın duraylılık seviyesi hakkında bilgi vermektedir.

#### SONUÇLAR

Mineral palpların çoğu Newton tipi olmayan akış özelliği gösterir. Bu tür akışların özelliği ya viskozimetre veya reometre ile doğrudan, ya da zeta potansiyel veya tork ölçümü ile dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Mineral palplarının reolojik davranışı oldukça karmaşık olup, palpın çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (katı yoğunluğu, tane boyutu ve dağılımı, tane şekli, pH, kayma hızı, palp sıcaklığı ve dağıtıcı kimyasal ilavesi gibi) tanenin yüzey özelliklerinde değişime sebep olmasından dolayı palp reolojisinde önemli oranda etkili olmaktadır. Reolojik davranışların optimizasyonu ile kapasite, enerji verimi ve ürün inceliği artırılabilir. Sonuç olarak, çok ince yaş öğütmede; reolojik özellikler, öğütme parametreleri, uygun dağıtıcı kimyasal ilavesi, enerji verimi ve tane boyutu arasındaki ilişkiler çok önemli olmaktadır.

## KAYNAKLAR

- ASTM Standard D 4187-82, Zeta potential of colloids in water and waste water, American Society for Testing and Materials, 1985.
- Bailey, W.J., Weir, I.S., 1998; "Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation", *Journal of Petroleum Science and Eng.*, **21**, 1-13.
- Bernhardt, C., Reinsch, E., Husemann, K., 1999; "The influence of suspension properties on ultra-fine grinding in stirred ball mills", *Powder Technology*, **105**, 357-361.
- Choi, H., Lee, W., Chung, H.S., Choi, W., 2007; "Ultra fine grinding of inorganic powders by stirred ball mill: effect of process parameters on the PSD of ground products and grinding energy efficiency", *Mater. Mater. Int.*, **13(4)**, 353-358.
- Choi, H., Lee, W., Kim, D.U., Kumar, S., Kim, S.S., Chung, H.S., Kim, J.H., Ahn, Y.C., 2010; "Effect of grindings aids on the grinding energy consumed during grinding of calcite in a stirred ball mill", *Minerals Engineering*, **23**, 54-47.
- Gao, M. and Forssberg, E., 1993; "The influence of slurry rheology on ultrafine grinding in a stirred ball mill", 18th International Mineral Processing Congress, Sydney, CA (Conference Article), Australian, pp. 237-244.
- Greenwood, R., Rowson, N., Kingman, S., Brown, G., 2002; "A new method for determining the optimum dispersant concentration in aqueous grinding", *Powder Technology*, **123**, 199-207.
- Gregory, J., 1987, in: Th.F. Tadros (Ed.), *Solid/Liquid Dispersions: Flocculation by Polymers and Polyelectrolytes*, Academic Press, London, Chap. 8.
- He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2004; "Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review", *Powder Technology*, **147**, 94-112.
- He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2006; "Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill", *Powder Technology*, **161(1)**, 10-21.
- Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker Marcel, New York, 1997.
- Klimpel, R.R., 1999; "The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control", *Powder Technology*, **105**, 430-435.
- Klimpel, R., 1982; "Laboratory studies of the grinding and rheology of coal-water slurries", *Powder Technology*, **32**, 267-277.
- Lane, G.L., 1999; "CFD modeling of a stirred bead mill for fine grinding", Second International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, Melbourne, Australia, 449-454.
- Lartiges, B. and Somasundaran, P., 1992; "Ultrafine grinding of yttria stabilized zirconia in polyacrylic acid solution", *Sep. Symp. Proc. Comminution- Theory and Practice*, Phoenix, AZ, USA, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, pp. 585-598, Chap. 43.
- Larson, R.G., 1999; *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York.
- Mikulasek, P., Wakemann, R.J., Marchant, J.Q., 1997; "The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions", *Chem. Eng. J.*, **67**, 97-102.
- Moudgil, B.M., Singh, P.K., Adler, J.J., 2002; *Surface Chemistry in Dispersion, Flocculation and Flotation*. In Holmberg K (ed) *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Vol. 1-2, New York, John Wiley and Sons.
- Muster, T.H. and Prestidge, C.A., 1995; "Rheological investigations of sulphide mineral slurries", *Minerals Engineering*, **8**, 1541-1555.
- Ohenoja, K., 2014; *Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>*, Doctoral Thesis, University of Oulu, Finland. 84 p.
- Papo, A., Piani, L., Ricceri, R., 2002; "Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: Rheological characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **201**, 219-230.
- Peukert, W., Schwarzer, H.C., Stenger, F., 2005; "Control of aggregation in production and handling of nanoparticles", *Chem. Eng. Process.*, **44(2)**, 245-252.
- Prestidge, C.S., 1997; "Rheological investigations of galena particle interactions, *Colloids and Surfaces, A, Physicochemical and Eng. Aspects*, **126**, 75-83.
- Racz A., 2014, "Reduction of surface roughness and rounding of limestone particles in a stirred media mill", *Chem. Eng. Technol.*, **37(5)**, 865-872.
- Reinisch, E., Bernhardt, C., Husemann, K., 2001; "The influence of additives during wet ultra-fine grinding in agitator bead mills: Part 1. General principles and experimental", *Ceramic Forum International: Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, **78(3)**, E38-E42.
- Sentein, C., Guizard, B., Giraud, S., Yé, C., Ténégal, F., 2009; "Dispersion and stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions", *J Phys: Conf Ser* **170**.
- Shi, F.N. and Nappier-Munn, T.J., 2002; "Effects of slurry rheology on industrial grinding performance", *Int. J. of Min. Proc.*, **65**, 125-140.
- Somasundaran, P., and Moudgil, B.M. (Eds.), 1988;

- Grinding aids based on slurry rheology control, Reagents in Mineral Technology, Surfactant Science Series, New York, Vo.27, pp. 179-193.
- Stenkamp, V. S. and Berg, J. C. 1997; "The role of long tails in steric stabilization and hydrodynamic layer thickness", *Langmuir*, **13**, 3827-3832.
- Tangsathikulchai, C. and Austin, L.G., 1988; "Rheology of concentrated slurries of particles of natural size distribution produced by grinding", *Powder Technology*, **56**, 293-299.
- Tangathikulchai, C., 2002; "The effect of slurry rheology on fine grinding in a laboratory ball mill", *Int. J. of Min. Proc.*, **1587**, 1-19.
- Tanner, R. I., 2000; *Engineering Rheology*, second ed., Oxford University Press, New York, pp. 1-29.
- Turian, R.M., Ma, T.W., Hsu, F.L.G., Sung, D.J., 1997; "Characterization settling and rheology of concentrated fine particulate mineral slurries", *Powder Technology*, **93**, 219-233.
- Velamakanni, B.V. and Fuerstenau, D.W., 1987; "The influence of polymeric additives on the rheology of dense slurries", *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Elsevier Y. A, Amsterdam, pp. 211-223.
- Vallar, S.D., Houivet, J., El Fallah, D. Kervadec, J.M. Haussonne, 1999; "Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 1017-1021.
- Velamakanni, B. V. and Fuerstenau, D. W., 1993; "The effect of the adsorption of polymeric additives on the wet grinding of minerals: Part 1. Mechanisms of suspension stabilization", *Powder Technology*, **75**, 1-9.
- Yuan, J. and Murray, H. H., 1997; "The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins", *Applied Clay Science*, **12**, 209-219.
- Yang, H.G., Li, C.Z., Gu, H., Fang, T.N., 2001; "Rheological behavior of titanium dioxide suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, **236**, 96-103.
- Wang, Y. and Forsberg, E., 1995; "Dispersants in stirred ball mill grinding", *Kona*, **13**, 67-77.
- Zheng, J., Harris, C. C., Somasundaran, P., 1997; "The effect of additives on stirred media milling of limestone", *Powder Technology*, **91**, 173-179.
- Zhou, Z., Scales, P. J., Boger, D. V., 2001; "Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions", *Chemical Engineering Science*, **56**, 2901-2920.
- Zupancic, A., Lapasin, R., Kristoffersson, A., 1998; "Influence of particle concentration on rheological properties of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions", *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 467-473.