

Karaköy Vollaistonit Cevherinin Zenginleştirilmesi

K. Çinku, B. Ipekoğlu, A. Tulgarlar
İstanbul Üniversitesi, Maden Muh Bolumu 34850 Avcılar-istanbul

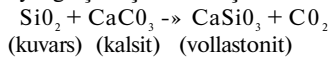
ÖZET: Bu çalışma kapsamında başta seramik sanayinde olmak üzere, dünya genelindeki kullanım potansiyeli hızla artan vollaistonit ile ilgili olarak öncelikle genel bir değerlendirme yapılmış ve MTA kayıtlarından yola çıkarak Türkiye vollaistonit potansiyeli ortaya konmuştur. Ardından Karaköy vollaistonitlerinin seramik sanayinde (özellikle duvar karosu üretiminde) kullanılabilirliğini ortaya koymak amacıyla çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kırma, öğütme ve manyetik ayırma işlemlerinin ardından yapılan flotasyon deneylerinde Oleil Sarkosin kullanılarak %57.10 SiO₂, %40.88 CaO içerikli, Oleik Asit kullanılarak %54.43 SiO₂, %41.44 CaO içerikli duvar karosu üretimi kalitesine yakın bir vollaistonit konsantresi elde edilmiştir.

ABSTRACT: This study reviews the consumption of wollastonite and their importance for the world ceramic industry. At the same time, the presence and distribution of wollastonite reserves of Turkey have been investigated. In this research, concentration possibilities of Karaköy wollastonite ore were investigated by using the crushing, grinding, magnetic separation and flotation techniques. The end of these concentration tests, wollastonite concentrate consist of 54.43 % SiO₂ and 41.44 % CaO were obtained. This wollastonite concentrate is good enough for the ceramic industry.

1. GİRİŞ

Vollaistonit doğal oluşumlu lifsi yapıda bir kalsiyum metasilikattır (CaSiO₃). Teorik bileşimi %48.3 CaO ve % 51.7 SiO₂'den oluşur. Doğada, yapısında bulunan kalsiyumun yerine kısmen demir, manganez, magnezyum yada stronsiyum gelebilir ve yaygın olarak garnet (granat), diopsit, kalsit, epidot (piroksen), kuvars, grossular ve hedenberjit gibi mineraller ile birlikte bulunur (Andrew 1980, Can 1991, Fattah 1994).

Çoğunlukla saf olmayan kireçtaşlarının kontakt metamorfizmasıyla oluşan vollaistonit, kalkerli sedimanların metasomatizması yada magmanın kristalizasyonu ile de oluşabilen bir skarn mineralidir. Vollaistonit oluşumu skarn zonu yada magmadan silikat ve kireçtaşlarından kalsitin gelmesiyle gerçekleşir. Bu oluşum kısaca;



şeklinde ifade edilebilir (Can 1991, Jain 1993). Dünyada önemli vollaistonit yatakları Çin, ABD, Hindistan, Finlandiya, Meksika, Kanada ve Özbekistan'da bulunmaktadır (Andrew 1980, DPT 1995, Xian 1996). Ticari değeri olan bazı vollaistonit yataklarının kimyasal analizleri Çizelge 1'de verilmiştir (Andrew 1980, IM. July 1975).

Çizelge 1. Ticari değeri olan dünya genelindeki vollaistonit yataklarının kimyasal analizleri.

%	1	2	3	4	5
SiO ₂	50.90	52.06	44.82	50.90	52.0
CaO	46.90	40.49	47.06	46.90	47.0
MgO	0.10	0.60	0.52	0.10	-
Fe ₂ O ₃	0.55	0.05	1.18	0.55	0.31
Al ₂ O ₃	0.25	0.51	0.84	0.25	0.14
MnO	0.10	b	b	0.10	-
TiO ₂	0.05	<0.01	b	0.05	-
CuO	-	b	b	-	-
Na ₂ O	-	0.05	b	-	-
K ₂ O	b	0.05	b	-	-
LiO	b	<0.01	b	-	-
Ateş k.	0.90	6.16	601	0.90	0.55

bbelirlenmemiş, 1. Essex County, NY, 2-3. Lappeenranta, SE Finlandiya, 4'Willsboro, ABD, 5 Belkapahar, Hindistan

Çizelge 1'de kullanılabilirliği belirleme açısından özellikle SiO₂, CaO, Fe₂O₃ ve ateş kaybı değerleri önem taşımaktadır. Örneğin, yüksek kaliteli özel seramikler için minimum SiO₂ %49, minimum CaO %45, maksimum Fe₂O₃ (toplam demir) %0.25, maksimum ateş kaybı %1.5 olmalıdır (Xian 1996).

Dünya vollastonit üretimine bakıldığında 1986-1993 yılları arasında Çin'in üretimdeki payının %9'dan %33'lere çıkması nedeniyle önemli değişiklikler olmuş, öyle ki 1986 yılı dünya vollastonit üretimi 145000 ton iken bu kısa zaman sürecinde 365 000 ton'a çıkmıştır Şubat 1997 itibarıyla vollastonitin satış fiyatı spesifikasyonlarına bağlı olarak 180 \$ ile 620 \$ arasında değişmektedir (Fattah 1994, İM. February 1997).

2. TÜRKİYE'DE VOLLASTONİT

Türkiye'de Balıkesir, Çanakkale, Bursa, Akdağmadeni, ve Kırşehir'de vollastonit oluşumları bilinmektedir. MTA Genel Müdürlüğü kayıtlarına geçmiş olan Türkiye'deki bilinen vollastonit yataklarının rezerv durumu, oluşum/özellik ve kimyasal bileşimleri Çizelge 2'de verilmiştir.

3. VOLLASTONİTİN KULLANIM ALANLARI

Vollastonit bir endüstriyel hammadde olarak çok kısa bir geçmişe sahiptir. Başlıca seramik sanayinde kullanılan vollastonit, dolgu malzemesi olarak boya, plastik, lastik sanayilerinde bunun yanında metalürji, cam sanayilerinde ve kaynak elektrodu yapımı ile Portland çimentosunda kullanılmaktadır.

Seramik sanayinde vollastonit çeşitli seramik ürünlerinin (sofratakımı, çanak-çömlek, elektrik izolatör malzemesi vs.) imalinde, sır yapımında, yer ve duvar karosu üretiminde; ürünlerin mekanik mukavemetini arttırdığı, pişme küçülmesini azalttığı, kurumayı çabuklaştırdığı, gaz çıkışı ve gözenek oluşturmadığı (iğnemsisi yapısı ve ateş kaybının düşük olması nedeniyle), bir defada pişirmeye imkan sağladığı ve şekillendirmede laminasyonu önlediği için kullanılmaktadır. Öyle ki seramik hamuruna %50 vollastonit katıldığında pişme süresi 20-70 saatten 1 -2 saate düşerek hızlı pişirme ve soğutmaya imkan sağlayarak büyük bir enerji ve zaman tasarrufu sağlanabilmektedir.

Seramik sanayinde kullanılan vollastonitler minimum %49 SiO₂ ve %43-45 CaO, maksimum %0.25-0.50 Fe₂O₃ içermeli ve en çok %1.5-4 ateş

Çınku, K İpekoğlu B, Iulgurlar, A.

kaybına sahip olmalı ayrıca maksimum tane boyu 44 mikron olmalıdır. Bunlara ilave olarak vollastonit tenörü, CaSiO₃ olarak, en az %90 (eğer sır için kullanılacaksa en az %95 tenörlü) ve %90 beyazlıkta olmalıdır (Andrews 1980, DPT 1995, Irkeç 1985, Xian 1996).

Boya ve astar sanayinde vollastonit; başlıca yağ ve su bazlı iç-dış cephe boyaları, latex boyaları, yol çizgi boyaları gibi bazik özellikteki boyalarda düşük yağ absorpsiyonu, yüksek beyazlıkta ve parlaklıkta iğnemsisi taneleri, kimyasal inertliği sebebiyle kullanılmaktadır. Bu sanayide kullanılacak vollastonitlerin tenor ve beyazlığı %90'ın üzerinde olmalıdır (Can 1991, DPT 1995, Irkeç 1985, Xian 1996).

Vollastonit bir çok plastik-lastik ürünlerinde iğnemsisi yapıda parlak ve beyaz taneli olması, düşük su ve plastik absorpsiyonu, düşük viskozitesi, boyutsal duraylılığı sağlaması nedeniyle dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu sanayide kullanılacak vollastonitler en az %90 tenörlü ve %85-90 beyazlıkta olmalıdır (DPT1995, Fattah 1994, Xian 1996).

Metallürjik uygulamalarda ise vollastonit; düşük sıcaklıklarda eriyerek cüruf oluşturmaması, döküm çeliğinin düzgün yüzeyli olmasını sağlaması, çok az miktarlarda S,P ve Al₂O₃ içeriği olması sebebiyle kullanılmaktadır. Metallürjik kalite vollastonit'in spesifikasyonları ise: SiO₂ en az %49, CaO en az %44.5, Fe₂O₃ en az %0.5, Al₂O₃ en az %0.8, S ile P maksimum %0.02 olmalı ayrıca en az %80 vollastonit içermelidir (Fattah 1994, Xian 1996).

4. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın yapıldığı Çanakkale-Bayramiç-Karaköy vollastonit yatağı, Biga yarımadası Evciler plütunu Karakaya serisi içindeki sahada yer almaktadır. Bayramiç ilçesinin Karaköy köyünün 3km kuzeydoğusunda yer alan Kurcatepe-Katırlıkuyu mevkiindeki cevher yatağında esas cevher minerali lifsi yapıdaki vollastonit olup diğer mineraller: vollastonit ile aynı kristal yapıdaki (triklinal) elma yeşili renkli aktinolit, 0.1-1 mm tane boyutlu garnet ile epidot ve kontakt metamorfizmadan etkilenmeden orijini korumuş veya metasomatik ikinci kristallenmeye uğratılmış kalsittir. 1996 yılında yapılan çalışmalarla yatağın görünür rezervi 7500 ton olarak belirlenmiştir "(Kale Maden 1995, Ongen 1995). Çizelge 2'de Karaköy vollastonit yatağının kimyasal analiz değerleri verilmiştir.

Cizelge 2. Türkiye Vollaistonit Yataklarının Rezerv, Oluşum/Ozellik ve Kimyasal Bileşimleri

%	1	2	3	4	S	6	7	8
SiO ₂	47.56	47.95	79.64	55.11-75	52.65	49-35	44.50	45.00
CaO	39.86	47.50	1.50	46-48	46.35	30.30	39.50	45-32
Fe ₂ O ₃	1.33	0.58	0.99	<1	0.53	4.80	b	b
Al ₂ O ₃	4.76	2.37	11.31	b	-	b	b	b
Na ₂ O	0.34	0.47	b	b	-	b	b	b
TiO ₂	0.08	0.05	b	b	-	b	b	b
MgO	10.6	0.78	0.25	b	0.90	b	b	b
K ₂ O	0.05	0.14	b	b	-	b	b	b
Ateş Zayıfatı	10.6	0.52	b	b	-	1.20	b	b
Rezerv (ton)	7500	1 073 000	5000	3357.9	500 000	5600	belirsiz	5000
Turu		(D)	d + II)	(I + II + III)	(III)	d)		
Oluşum/özellik	gramt-kireçtaşı kontaktında	mermer-granit kem taktında	granüdyonit-mevmer kontaktında	gtatodiyonit-mevmer kontaktında	gramt-kireçtaşı kontaktında	granüdyonit- memet kontaktında	mermer-granit kontaktında	mermer- granit kontaktında
Birliktelik	aktmolit, garnet veziryon, kalsit		kalsit, diyopsit aktmolit					

Kaynak Alp 1979, Can 1991, Çakır 1983, DPT 1995, Erdiñ 1983, Irkeç 1985, Kale Maden 1995, Kalyoncuoğlu 1978, Seymen 1981

b belirsiz, I Muhtemel rezerv, II Görünür rezerv, III Mümkün rezerv

- 1: Çanakkale-Bayramiç-Karaköy vollaistonit yatağı
- 2: Bursa-Inegöl-Mesruriye-Tahtaköprü yatağı
- 3: Çanakkale-Bayramiç-Yeşilköy yatağı.
- 4: Çanakkale*Yenice-Kurtlar yatağı.
- 5: Balıkesir-Kepsut-Sırçaören yatağı.
- 6: Bursa-Mustafakemalpaşa-Paşalar köyü-Farafat yatağı
- 7: Çanakkale-Çan-Btili yatağı.
- 8: Çanakkale- Yenice-Kireçlitepe yatağı

4.1. Numunenin Özellikleri

Karaköy vollastonit ocağından temsili olarak alınan 500 kg'lık numuneden konileme ve dörtleme ile kimyasal analiz, mineralojik analiz, boyut dağılımı ve teknolojik çalışmalar için numuneler

Çmku, K. Ipekoğlu B, 'ulgarlar, A hazırlanmıştır. Numunenin komple kimyasal analizi Çizelge 3'te verilmiştir. Mikroskop altında ve XRD kullanılarak yapılan incelemeler sonucu numune içinde vollastonit, kuvars, kalsit, grossular, hedenberjit ve diopsit minerallerinin varlığı belirlenmiştir.

Çizelge:3 Tüvenan Numunenin Kimyasal Analizi

Bileşen	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ateş zarfı
%	47.56	39.86	1.33	4.76	0.34	0.08	1.06	0.05	106

4.2. Uygulanan Deneyler

Bu çalışmada Karaköy vollastonit cevheri içerisinde bulunan kalsit, kuvars, grossular, hedenberjit, diopsit gibi mineraller uzaklaştırılarak seramik sanayine, özellikle duvar karosu üretimine uygun nitelikte vollastonit konsantresi elde edilmeye çalışılmıştır.

Tamamı lcm'nin üzerinde olan numune kademeli boyut küçültme ile -1mm altına kırılmış ve elek analizi yapılmıştır. Çizelge 4'te elek analiz sonuçları verilmiştir.

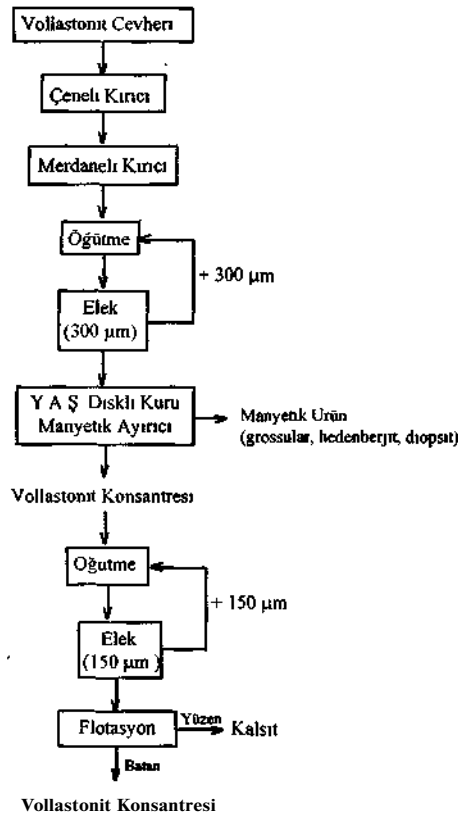
Çizelge:4 Kırma Sonrası Elek Analiz Sonuçları

Tane Boyutu (mm)	Miktar (gr)	Miktar (%)
+2	8	0.67
-2 +1	70	5.83
-1 +0.5	180	15
-0.5 +0.3	343	28.58
-0.3 +0.212	187	15.58
-0.212 +0.150	90	7.5
-0.150 +0.106	63	5.25
-0.106 +0.075	50	4.17
-0.075 +0.053	43	3.58
-0.053 +0.038	25	2.09
-0.038	141	11.75
Toplam	1200	100

Tüm boyut küçültme işlemleri mikroskop incelemeleri ile paralel şekilde yürütülmüş ve manyetik minerallerin çoğunun serbestleşme boyutu 0.3mm olarak belirlendikten sonra numunenin tamamı 0.3mm altına öğütülmüştür. Öğütülen cevher Boxmag tipi yüksek alan şiddetli diskli kuru manyetik ayırıcı kullanılarak manyetik ayırmaya tabi tutulup cevher içerisinde bulunan grossular, hedenberjit, epidot uzaklaştırılmaya çalışılmıştır.

Şekil 1'de yapılan deneyleri içeren zenginleştirme akım şeması verilmiştir. Manyetik ayırma deneylerinde disk yüksekliği, manyetik alan şiddeti, bant devir hızı, besleme hızı gibi parametreler optimize edilmiş ve en iyi şartların 2mm disk

yüksekliği, 17 000 gauss manyetik alan şiddeti, 5 devir/dak. bant devir hızı olduğu belirlenmiştir. Vollastonit cevherinin lifli yapıya sahip olması sebebiyle disk yüksekliği fazla tutulmaya çalışılmıştır. Çizelge 5'te optimum.- şartlar altında gerçekleştirilen manyetik ayırma deneyleri sonucunda elde edilen konsantrenin kimyasal analizi verilmiştir



Şekil 1. Zenginleştirme akım şeması

Çizelge 5. Manyetik Ayırma Sonucu Elde Edilen Vollastonit Konsantresinin Kimyasal Analizi

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ateş kaybı
Besleme	47 56	39 86	1 33	4 76	0 34	0 08	1 06	0 05	1 06
Konsantre	49 70	44 67	0 24	0 40	0 18	0 08	0 59	0 02	3 79

Çizelge 5'te görüldüğü gibi demir içeriği oldukça düşük, SiO₂ ve CaO miktarı açısından ise iyi bir vollastonit konsantresi elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün SiO₂ ve CaO içeriği bakımından ilk bakışta duvar karosu üretimine uygun gibi görülmekte, ateş kaybı oldukça yüksektir, bu ise sözkonusu konsantrenin serbest halde kalsit içermesinden kaynaklanmaktadır.

Manyetik ayırma sonucunda elde edilen konsantreye içindeki kalsit'in uzaklaştırılması amacıyla çeşitli flotasyon deneyleri uygulanmıştır.

Flotasyon deneyleri gerçekleştirilmeden önce vollastonit-kalsit serbestleşmesini sağlamak amacıyla malzeme 0.150 mm altına öğütülmüştür.

Denver tipi flotasyon makinasında gerçekleştirilen deneylerde ters flotasyon uygulanarak vollastonit bastırılıp kalsitin yüzdürülmesi yoluna gidilmiştir. Kollektör olarak Oleil sarkosin, Oleik asit gibi reaktifler aynı konsantrasyonlarda ayrı ayrı kullanılmıştır. Bastırma olarak sodyum silikat, pH ayarlayıcı olarak kostik soda kullanılmıştır. Tüm flotasyon deneyleri pH; 10-10.5 aralığında gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneyleri esnasında pülp'te katı oranı, reaktif miktarları, pH gibi parametreler optimize edilerek en iyi şartların %30 pülp'te katı oranı, 1000 gr/ton oleil sarkosin(1), 1000 gr/ton oleik asit(2), 1.7 kg/ton sodyum silikat, 500 gr/ton kostik soda, pH=10.5 belirlenmiştir. Yapılan flotasyon deneyleri sonucu elde edilen konsantrelerin kimyasal analizleri Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Flotasyon Konsantrelerinin Kimyasal Analizleri

%	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ateş kaybı
Beslenen	49 70	44 67	0 24	0 40	0 18	0 08	0 59	0 02	3 79
Konsantre (1)	57 10	40 88	0 30	0 08	0 13	0 08	1 28	0 02	0 13
Konsantre (2)	54 43	41 44	0 59	0 08	0 09	0 20	1 94	0 02	0 97

Yapılan deneyler sırasında kollektör olarak kullanılan reaktiflerden gerek oleil sarkosin gerekse oleik asit sarfiyatının artmasının vollastonit'inde kalsit ile birlikte yüzmesine neden olduğu gözlenmiştir. Buna ilave olarak düşük kollektör sarfiyatları batan ürün olan vollastonit içerisinde yüzmesi gereken kalsitlerin kalmasına sebep olmuştur.

5. SONUÇLAR

Seramik sanayinde kullanılan vollastonitler minimum %49 SiO₂ ve %43-45 CaO, maksimum %0.25-0.50 Fe₂O₃ içermeli ve en çok %1.5-4 Ateş kaybına sahip olmalıdır. Dolayısıyla flotasyon işlemleri sonucunda elde edilen konsantrelere bakıldığında, oleil sarkosin kullanılarak elde edilen 1 nolu konsantrenin alkali, Fe₂O₃ ve ateş kaybı değerlerinin çok düşük, SiO₂ içeriğinin oldukça iyi olduğu, fakat CaO içeriğinin %40.88'de kaldığı görülmektedir. Oleik asit kullanılarak elde edilen 2 nolu konsantrenin alkali içeriği, Fe₂O₃ ve ateş kaybı

değerlerinin çok düşük, SiO₂ içeriğinin oldukça iyi olduğu, fakat CaO içeriğinin %41.44'de kaldığı görülmektedir. Dolayısıyla 1 ve 2 nolu konsantrelerin CaO haricindeki tüm bileşenlerinin seramik sanayinde kullanılabilirlik sınırında olduğu, sadece CaO değerlerinin %43'ten daha az olduğu ancak kullanılabilirlik sınırına oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Bundan sonraki aşamada flotasyon yoluyla elde edilen vollastonit konsantresine kuvars flotasyonu yapılması düşünülmektedir. Zira kuvars'ın uzaklaşmasıyla birlikte CaO yüzdesinin kullanılabilirlik sınırına ulaşacağı sanılmaktadır. Konu ile ilgili çalışmalar halen sürmektedir.

KAYNAKLAR

Alp, I. 1979. Bursa İli İnegöl ilçesi Tahta Köprü Bucağı Mesruriye Köyü Civarındaki Vollastonit Yatağına Ait Değerlendirme Raporu M.T.A. Rapor No, 6465.

- Andrews, R.W. 1980. Wollastonite, Natural Environment Research Council Institute of geological Sciences Mineral Reserves Division, 1980. London.
- Can, G. 1991. Dünyada ve Türkiyede Wollastonit, M.T.A. Yayını
- Çakır, A., Genç, E. 1983. Balıkesir Susurluk Yaylaçayır Köyü Bursa Mustafakemalpaşa İlçesi Paşalar Köyü Bıçkıdere Farafat Alanındaki Wollastonit Madeni Etüdü M.T.A Rapor No, 7279.
- D.P.T. 1995. Seramik ve Refrakter Hammaddeleri Raporu. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Ö.İ.K.R
- Erdinç, H. 1983". Serçeören (Kepsut Balıkesir) Wollastonit Yatağı, Uludağ Üniversitesi Balıkesir Müh. Fak.
- Fattah, H. 1994. Wollastonite, New aspects promise growth, Industrial Minerals Nov. p. 21-43
1975. Industrial Minerals, July 1975
1997. Industrial Minerals, February 1997.
- İrkeç, A.T., Yersel, G., Kırkoğlu, M., Demir, N. 1985. Çanakkale Bayramiç Yöresi (Karaköy-Yeşilköy) M.T.A. Arama Ruhsatlı Wollastonit Sahaları Ön Arama Raporu, M.T.A Yayını.
- Jain P.M. 1993. Indian Wollastonite, Industrial Minerals, December 1993.
- Kale Maden. 1995. Karaköy Wollastonit Ocağı Arama Faaliyet Raporu.
- Kalyoncuoğlu, A. M. 1978. Bursa ili İnegöl ilçesi Tahtaköprü Bucağı Mesruriye Köyü Demirtepe Wollastonit Sahasının Ön Raporu, MTA Yayını
- Kırkoğlu S. 1980. Endüstriyel Hammaddeler, İ.T.Ü Vakfı Yayını.
- Ongen, S. 1995. Petrografi ve Petroloji ders Notları, İ.Ü Jeoloji Müh. Böl. 1995, İstanbul.
- Seymen, I. 1981. Kaman (Kırşehir) dolayındaki Kırşehir Masifinin Metamorfizması. T.J.K.35. Bilimsel ve Tek. Kurultayı, İç Anadolunun Jeolojisi Sempozyumu.
- Xian, Z. M. 1996. Chinese Wollastonite, Industrial Minerals, June 1996.