

**CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> KARIŞIMLARINDAN  
SENTETİK VOLASTONİT  
ÜRETİMİ**

**Alpaslan KARĀ  
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği  
Anabilim Dalı  
Ekim 2001**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Alpaslan KARA'nın "CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Karışımlarından Sentetik Volastonit Üretimi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi ~~12.10.2001~~... tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Doç. Dr. Hasan MANDAL	
Üye	: Doç. Dr. Servet TURAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ~~17.10.2001~~ tarih ve ~~...~~ sayılı kararıyla onavlanmıştır.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> KARIŞIMLARINDAN SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ

ALPASLAN KARA

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ferhat KARA  
2001, 40 Sayfa

Yapılan tez çalışmasında; sentetik volastonitin kalsit ve kuvars karışımlarından üretimi ele alınmıştır. Deneysel çalışmalar çeşitli mineralleştiricilerin (CaMgCO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) volastonit oluşumu üzerindeki etkisinin araştırılması ve uygun mineralleştirici oranının, kalsinasyon sıcaklığının ve tane boyutunun belirlenmesi amacıyla yönelik olarak yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda; 1:1 mol oranında CaO-SiO<sub>2</sub> karışımını sağlayacak şekilde hazırlanan kalsit ve kuvars karışımlarından, mineralleştirici kullanılarak β volastonit elde edilmiştir. En uygun mineralleştirici olarak Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bulunmuştur ve mineralleştiricinin sentetik volastonit üretiminde önemli rolü olduğu görülmüştür.

Optimum kalsinasyon sıcaklığı 1150 °C olarak belirlenmiş ve kalsit ve kuvarsın ortalama tane boyutu küçüldükçe volastonit oluşumunun arttığı gözlenmiştir. Optimum ortalama tane boyutu 6µm ve mineralleştirici miktarı %2 olarak bulunmuştur. Her ne kadar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kadar efektif olmasa da, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> da volastonit oluşumunu artırmaktadır. Bunun nedeninin, Li<sup>+</sup> kationunun boyutunun, Na<sup>+</sup> kationunun boyutundan küçük olması ve/veya Li<sup>+</sup> içeren sistemde daha düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşması ve böylelikle difüzyonun kolaylaşması olduğu tahmin edilmektedir

**Anahtar Kelimeler:** Sentetik Volastonit, Kalsit, Kuvars, Mineralleştirici, Kalsinasyon

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****THE PRODUCTION OF SYNTHETIC WOLLASTONITE  
BY MIXTURE OF CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>****ALPASLAN KARA****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Ceramic Engineering Program****Supervisor: Asst. Prof.Ferhat KARA  
2001, 40 Pages**

In this thesis, the production of synthetic wollastonite from calcite and quartz mixture was investigated. The effect of various parameters such as type of mineralizers (CaMgCO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), concentration of mineralizers, calcination temperature and particle size was studied. It was found that β-wollastonite can be produced from calcite and quartz mixtures when the mole ratio of CaO and SiO<sub>2</sub> is 1 and when a suitable mineralizer is used. Mineralizers had a great influence on wollastonite formation and the most effective mineralizer was Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Optimum calcination temperature was found to be 1150 °C and the degree of wollastonite formation increased with decreasing particle size. Optimum particle size of calcite and quartz mixture was 6μm and optimum Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> content was 2% by weight. Although not as effective as Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> also increased wollastonite formation. The reason for higher mineralizing effect of Li<sup>+</sup> cation could be the smaller cation size of Li<sup>+</sup> than Na<sup>+</sup> and/or also the formation of a liquid phase at a lower temperature in the presence of a Li<sup>+</sup> so that diffusion becomes easier.

**Keywords:** Synthetic Wollastonite, Calcit, Quartz, Mineralizer, Calcination

## ÖNSÖZ

Endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olan doğal volastonitin yerine bir çok özelliğinden dolayı tercih edilen sentetik volastonitin üretimine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Ülkemizde bu konuda yapılan ve yapılacak olan araştırmalara katkı sağlamak amacıyla yapmış olduğum bu tez çalışmasında deneysel çalışmalarına ve tezi yönlendirmedeki yardımlarından dolayı değerli danışmanım Doç. Dr. Ferhat KARA'ya ve bu tezi hazırlamam için imkan tanıyan değerli Üniversitem Anadolu Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel Çalışmalarım esnasında yardımlarından dolayı Seramik Araştırma Merkezi'nin değerli çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımdaki maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve sonsuz anlayışından dolayı sevgili eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

**Alpaslan KARA**  
**Ekim, 2001**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. VOLASTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Volastonitin Kullanım Özellikleri.....	4
2.1.1. Volastonitin rutubet genleşmesi ve çekme üzerindeki etkisi.....	5
2.1.2. Hızlı pişirme.....	5
2.2. Kimyasal ve Mineralojik Özellikler.....	5
2.3. Kullanım Alanları.....	7
3. DÜNYADA MEVCUT DURUM.....	9
3.1. Rezervler.....	9
3.2. Sektörde Üretim Yapan Kuruluşlar.....	10
3.3. Dünya Volastonit Üretimi.....	10
3.4. Tüketim Miktarı ve Değerleri.....	12
3.5. Ürünün Türkiye'de Bulunma ve Tüketim Şekilleri.....	12
3.6. Çevre Sorunları.....	13
4. SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ.....	14
4.1. Sentetik Volastonit Üretim Yöntemleri.....	15
4.1.1. Katı hal reaksiyonu yoluyla.....	15
4.1.2. Kalsiyumhidrosilikat Yoluyla Sentez.....	20
4.1.3. Sinterleme Yoluyla Sentez.....	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
5.1. Uygun Mineralleştirici Seçimi ve Mineralleştiricinin Etkisi.....	22
5.2. Na <sub>2</sub> O Kaynağının Araştırılması.....	23
5.3. Kalsinasyon Sıcaklığının Tayini.....	24
5.4. Öğütme Süresi-Tane Boyutunun Volastonit Oluşumuna Etkisi.....	24
5.5. Lityum İyonunun Etkisi.....	24
5.6. Uygun Lityum Oranının Belirlenmesi.....	25
6. SONUÇLAR.....	26
6.1. Deneysel Sonuçlar.....	26
6.2. Hammadde Maliyeti.....	36
7. TARTIŞMA.....	37
8. GENEL SONUÇLAR.....	39
KAYNAKLAR.....	40

## ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1. Farklı tane boyutlarındaki hammaddelerden elde edilen vol. oranları	17
4.2. CaO-SiO <sub>2</sub> İkili sistemi	18
4.3. Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> Üçlü sistemi	19
4.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO- SiO <sub>2</sub> Üçlü sistemi	19
6.1. Mineralleştiricinin vol. oluşumuna etkisi	26
6.2. Farklı Na <sub>2</sub> O kaynaklarının vol. oluşumuna etkisi	27
6.3. Kalsinasyon sıcaklığının vol. oluşumuna etkisi	28
6.4. Kalsinasyon sıcaklığının kuvars ve larnit miktarına etkisi	29
6.5. 1 Saat öğütülmüş numunenin tanecik dağılımı	29
6.6. 2 Saat öğütülmüş numunenin tanecik dağılımı	30
6.7. 3 Saat öğütülmüş numunenin tanecik dağılımı	30
6.8. Öğütme sürelerinin karşılaştırılması	30
6.9. Öğütme süresinin tane boyutuna etkisi	31
6.10. Tanecik boyutunun vol. oluşumuna etkisi	32
6.11. Öğütme süresinin kuvars ve larnit oluşumuna etkisi	33
6.12. Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> nin volastonit oluşumuna etkisi	34
6.13. %2 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ilaveli ürünün SEM görüntüsü	34
6.14. %1 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ilaveli ürünün SEM görüntüsü	35
6.15. %1 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ilaveli üründe volastonit aglomeresinin SEM görüntüsü	35

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Ticari volastonit bileşimleri	4
4.1. Farklı hammaddelerin tane boyutları	17
5.1. Hazırlanan deney numuneleri	22
5.2. Hazırlanan deney numuneleri	23
5.3. $\text{Li}_2\text{CO}_3$ İlaveli deney numunesi	24
5.4. Farklı lityum oranlarında hazırlanan deney numuneleri	25
6.1. Ortalama tanecik boyutları	31



## 1.GİRİŞ

Seramik sanayii, tüm dünyada hızla gelişmekte ve ilerlemektedir. Ülkemizde 1960'lı yıllarda başlayan seramik sanayii bugün sıhhi tesisat, sofraya eşyası, yer ve duvar karosu, izolatör, refrakter ve diğer seramikleri üretir ve ihraç eder duruma gelmiştir. Teknolojinin ilerlemesiyle seramik malzemeler çeşitlenmiş uzay, nükleer, elektrik ve elektronik sanayiinde kullanılmaya başlanmıştır.

Volastonit'in endüstriyel bir mineral olarak tanımlanması yakın zamanlarda olmuştur. Hatta II. Dünya savaşının sonuna kadar ekonomik anlamda mineralin işletilmesi ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. Endüstriyel bir mineral olan volastonit, doğal kalsiyummetasilikat olarak tanımlanır ( $\text{CaSiO}_3$ ).

Araştırmalarda kaydedilen hızlı ilerleme, mineral için pek çok endüstriyel kullanım alanı ve geleneksel minerallerin yerine kullanıldığında, volastonitin pek çok avantaja sahip olduğunu kanıtlamıştır. İmalat esnasında karışım içindeki volastonitin birleştirici rolü, Amerikan seramik endüstrisinde geniş uygulama alanları yaratmıştır.

Volastonit kullanımı ile gelişen pek çok özellikten bazıları; ürün mukavemetinin artması ve tek pişirim karolarda pişme süresinin önemli oranda azalmasına imkan vermesidir. Endüstriyel kullanımda çok uzun bir tarihçesi olmamasına rağmen volastonit, günümüzde araçların fren pedallarından bowling toplarına, boyamada ısı izolasyonundan koruyucu endüstriyel kaplamalara kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir [1].

Isıtıldığında elde edilen yüksek derecedeki parlaklık ve düşük gaz çıkışı seramik endüstrisindeki en önemli talep sebebidir. Parlak beyazlığı ve 9,9 luk doğal pH oranıyla da kaplama endüstrisi ve dolgu malzemeleri piyasasında büyük bir önem taşımaktadır.

Doğal volastonit ilk olarak ABD ve Finlandiya'da çıkarılmaya başlanmıştır. ABD'de çıkarılan volastonitin yaklaşık %60-70'i seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Doğal volastonit oldukça pahalı bir mineraldir. Bu durum sentetik volastonit üretiminin gelişmesine yol açmıştır. Sentetik volastonit iyi tanımlanmış ve teknolojik olarak yeniden üretilebilme özellikleri ve düşük empüritesinden dolayı seramik endüstrisinde doğal volastonitin yerini almaktadır [1].

Günümüzde çeşitli sentetik üretim metodları geliştirilmekte ve ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir. Sentetik toprak alkali silikatların seramik yapılarda kullanımı rutubet genleşmesindeki azalma eğilimi ve hızlı pişirilmiş yapıların dayanıklılığı ile ilgilidir.

Volastonit, doğal kaynaklı tek beyaz iğnesel mineraldir. Tek parça özelliğinden dolayı kırma ve öğütme esnasında değişiklikler oluşmaktadır. Bu tanecik morfolojisinden dolayı volastonit, birçok pazarda dolgu malzemesi olarak kullanılan fiberglas ve asbestin yerini almaktadır.

Ticari volastonit genellikle toz olarak üretilir. Endüstrideki ana kullanım alanları; %40-45 Seramik, %12-15 Metalurji, %19-25 Plastik ve Sünger %20-25 Asbest sanayiidir.

Yapılan çalışmada birçok özelliğinden dolayı doğal volastonitin yerini almaya başlayan sentetik volastonitin, çok miktarda bulunan nispeten ucuz doğal CaO-SiO<sub>2</sub> kaynakları kullanılarak üretim yöntemlerini ve bu yöntemlerle geliştirilmiş hammaddelerin çeşitli iş alanlarında kullanılabilirliğini araştırmak amaçlanmıştır.

## 2. VOLASTONİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Doğal volastonite kimya, fizik, astronomi ve botanik alanlarındaki çalışmalarıyla bilinen İngiliz bilim adamı William Hyde WOLLASTON (1766-1828) adını vermiştir. Volastonit genellikle küçük miktardaki çökeltiler halinde bulunmasından dolayı; kuvars, kalsit, hedenberjit ve diopsit gibi mineraller tarafından kirletilmektedir. Volastonit kireç tabakası boyunca bir bölge oluşturur. Volastonit, teorik bileşimi %48,25 CaO ve %51,75 SiO<sub>2</sub> olan bir kalsiyumsilikattır. Ne doğal ne de sentetik volastonit tamamen saftır. Kalsiyumun bir kısmının yerini demir, mangan ve magnezyum almıştır [2].

Jeolojik olarak; skarn zonlarında kontakt metamorfizma ürünü olarak, genellikle kireçtaşı, granit kontaktlarında oluşur.

Skarnlar, mağmadan kireçtaşlarına silikat, alüminyum, demir ve mangan transferi ile oluşmuştur. Meydana gelen reaksiyon skarn zonlarından, silikat ya da mağmadan, silikat ve kireçtaşından kalsitin gelişi ile gerçekleşir. Kısaca aşağıda verilen denklem ile oluşum tanımlanır [1].



Kuvars ve kalsit, düşük sıcaklıkta (450-600 °C) volastoniti oluşturur. Volastonit formasyonu ile, CO<sub>2</sub> yayılımından dolayı basınç yükselir, böylece reaksiyonun devam edebilmesi için yüksek sıcaklık ihtiyacı daha da artar. Bu sırada, CO<sub>2</sub> gazının doğal kırık ve çatlak zonlarına kaçma eğiliminden dolayı basınç azalır. Bu basınç düşüşü ile reaksiyon düşük sıcaklıklarda devam eder. Fakat basınç yükseldiğinde reaksiyon sıcaklığı birdenbire artmaz. Tersine reaksiyon ve kalsit oluşumu gerçekleşir.

İlişkili olduğu diğer mineraller; diopsit (CaMgSiO<sub>2</sub>), tremolit (Ca<sub>2</sub>(MgFe) 5Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>), grossular tipinde granat (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ve andradit tipi granat (Ca<sub>3</sub>Fe (SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)'tür. Ticari volastonit bileşimleri Çizelge 1.1. de verilmiştir [2].

Çizelge 1.1 Ticari Volastonit bileşimleri

	Teorik Bileşim	DOĞAL VOLASTONİT		SENTETİK VOLASTONİT			
		ABD	FİNLANDİYA	1) $\alpha$ Volastonit	2) $\beta$ Volastonit	3) Düşük Fe $\alpha$ Vol.	4) Düşük Fe $\beta$ Vol.
SiO <sub>2</sub>	51,75	50,90	51,96	51,70	51,60	51,66	50,86
CaO	48,25	46,82	45,80	46,30	44,90	48,47	45,22
MgO	-	1,85	0,55	0,70	2,70	0,35	3,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,78	0,58	0,70	0,20	0,03	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,64	0,24	0,60	0,30	0,08	0,09
MnO	-	0,20	-	0,00	0,00	0,00	0,00
GIV	-	-	0,48	0,10	0,30	0,10	0,30
Toplam	100,00	100,19	99,61	100,10	100,00	100,69	100,50

### 2.1. Volastonitin Kullanım Özellikleri

Volastonit hızlı pişirmeye uyumlu karo-fayans yapılarda kullanımı amacıyla araştırılmış bir hammaddedir. Duvar karolarında kullanımı özel bir dikkat gerektirir. Vitrikiye yapılar konusunda tecrübeyle elde edilmiş sonuçlar bu bileşimin kısa bir pişirme süresine uygun olduğunu göstermektedir. Volastonit içeren porselenin kısa pişirme süresi vitrifikasyon esnasında düşük viskoziteli bir camsı fazın ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır [3].

Sırlanmış yapılarda, volastonit kullanımı aşağıdaki faydaları sağlamaktadır; [3]

- İğnesel şeklinden dolayı, kuru mukavemetteki artış,
- Serbest kuvarsın bulunmamasından dolayı termal gerilimdeki azalma,
- Uygun bir lineer termal genleşme katsayısı,
- Pişirme esnasında anortit yapıların termal genleşmesinin hesaplanabilmesi.

Volastonit içeren vitrikiye yapılar üzerinde gerçekleştirilen araştırmaların birçoğu nominal mühendislik özellikleri göstermektedir. Pişirme esnasındaki fazı ve mikroyapıdaki gelişimi gösteren araştırmalar çok sınırlıdır.

Volastonit seramik endüstrisinde, yapıların hızlı pişirmeye uyumlu hale gelmesi sebebiyle önemli bir ürün olarak pazar bulmuştur. Seramik bünyelerde

volastonit kullanımı önemli bir enerji tasarrufuna yol açmaktadır. Geleneksel yöntemlerle birkaç saatte üretilen ürünlerin pişirme süreleri, volastonit sayesinde bir saatin altına düşürülmektedir [4].

### 2.1.1. Volastonitin rutubet genişmesi ve çekme üzerindeki etkisi

Volastonitin pratik uygulamasında önemli olan nokta, seramik yapılarıdaki rutubet genişmesinde yarattığı kayda değer azalmadır. %20 sentetik  $\alpha$ -volastonit eklenmesiyle, mutfak seramiklerinin rutubet genişmesinde %0,09 ile %0,006 arasında bir azalma sağlanmıştır. Bunun sebebi, kil minerallerinin ayrıştırılması ve camsı faz esnasında ortaya çıkan amorf maddelerin rutubet genişme eğilimini artırırken, kristalin malzemelerin ise rutubet genişmesine çok az katkıda bulunmasıdır [2].

Bünyedeki camsı fazın içerdiği alkali oranının düşmesi, toprak alkali oranının yükselmesi rutubet genişmesinin daha da azalmasına neden olmaktadır.

Volastonit içeren yapıların, pişirme ve kurutma çekmelerinde değişik oranlarda azalma görülmektedir.

### 2.1.2. Hızlı pişirme

Volastonit, seramik yapıların pişirme hızı üzerinde arzu edilen bir etkiye sahiptir. Bünyesinde % 50 den daha fazla volastonit içeren yapılar, hızlı pişirmeye uygundur ve hızlı pişirme fırınlarında pişirme periyodu bir saatten daha az olabilmektedir [2].

Volastonitin hızlı pişirme işlemine tabi tutulacak yapılardaki uygunluğu lineer termal genişleme özelliği ve pişirme ile reaksiyon işlemi esnasında kimyasal bağlı suyunu vermemesinden kaynaklanmaktadır [5].

Volastonit içeren yapıların pişirme hızı 1000 °C/saat civarındadır.

## 2.2. Kimyasal ve Mineralojik Özellikler

Mineralojik bir bakışla volastonitin üç değişik modifikasyonu tanımlanmaktadır;

a) Pseudovolastonit:  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> (Yüksek sıcaklık formu)

Kristal yapı: Triklirik-pseudoheksagonal, kısa prizma veya lif formunda

$$\begin{aligned} \text{Latis parametreleri: } a &= 6,90 \text{ \AA} & b &= 11,78 \text{ \AA} & c &= 19,69 \text{ \AA} \\ \alpha &= \gamma = 90^\circ & \beta &= 90^\circ 48' \end{aligned}$$

b) Volastonit :  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>;

Kristal yapı: Triklirik-Asimetrik, iğnesel kristal formda,

$$\begin{aligned} \text{Latis parametreleri: } a &= 7,94 \text{ \AA} & b &= 7,32 \text{ \AA} & c &= 7,07 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90^\circ 02' & \beta &= 95^\circ 22' & \gamma &= 103^\circ 20' \end{aligned}$$

c) Paravolastonit:  $\beta'$ -CaSiO<sub>3</sub>;

Kristal yapı: Monoklinik-Prizmatik,

$$\begin{aligned} \text{Latis parametreleri: } a &= 15,42 \text{ \AA} & b &= 7,32 \text{ \AA} & c &= 7,07 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90^\circ & \beta &= 95^\circ 24' \end{aligned}$$

Volastonit ve pseudovolastonitin özgül ağırlıkları 2,87 ile 3,09 g/cm<sup>3</sup> arasındadır. Saf volastonitin ergime sıcaklığı 1540 °C dir. Empüritelere ergime noktasını aşağı çeker çizelge 1.1 de verilen 1 ve 2 nolu sentetik volastonitin ergime sıcaklığı saf kalsiyummonosilikattan yaklaşık 100 °C daha düşüktür. Çizelge 1.1. deki 3 nolu sentetik volastonit her zaman ergime noktası olarak 1530 °C lik teorik bir değere ulaşır. 1 ve 2 nolu sentetik volastonitin rengi gri-beyazdan beje doğrudur. 3 ve 4 nolu ürünler yüksek derecede beyazlığa sahiptirler [2].

Monoklinik sistemde oluşan paravolastonitin volastonite dönüşümü mümkündür. Volastonit oluşumları, çoğunlukla triklirik sistemlidir. Wonte Somma, Vesuvius, Crestmore, California ve Csiklova-Romanya'da paravolastonit oluşumları tanımlanmıştır. İki volastonit tipi de bazen benzer koşullar altında kristalleşerek bir arada oluşum gösterirler.

İri yapraklı kütleler halinde oluşan volastonit arasına iyi bir kristal yapı gösterir. Genellikle iğne uçlu gibi sivri görünümlü ya da küçük parçacıklar içinde lifli bir yapıda gözlenir.

$\beta$ -Volastonit 1125 +/- 10 °C de yüksek sıcaklık formulu  $\alpha$  volastonite dönüşür ve bu dönüşüm sıcaklığı yabancı iyonlardan etkilenir. Özellikle Lityum iyonu bu dönüşüm eğilimini artırmaktadır [2].

Uluslararası Mineraloji Birliđi'nin Yeni Mineraller ve Mineral İsimleri Komisyonu, volastonit tipleri için yeni bir isimlendirme sistemi tavsiye etmiştir.

Bu sisteme göre;

a) Paravolastonit (monoklinik modifikasyon) için ; Volastonit-2M,

b) Triklirik modifikasyonlar için ; Volastonit-1T, -3T, -4T, -5T, -7T

Olarak önerilmiştir [6].

### 2.3. Kullanım Alanları

Volastonitin başlıca kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

a) Seramik Sanayii : Volastonitin ana kullanım alanı seramik sanayiidir. Seramik malzemeler üretimde feldspat, kalsit, kuvars, dolomit, talk gibi hammaddeler yerine veya seramik mamulün belirli özelliklerinin düzenlenebilmesinde volastonit kullanılmaktadır. Bu sanayiide volastonit sıhhi tesisat ve çinilerde çatlamayı, sıkıştırmayı, kırılmayı ve mamuller üzerindeki ısı genleşmesini önlemesi bakımından aranan bir katkı maddesidir.

Volastonit başka madenlerin yerini alıcı olarak diğer malzemelere oranla daha büyük bir potansiyele sahiptir. Volastonit kullanıldığında seramik ürünün gerek plastik halde, gerekse kurutulmuş halde iken dayanımı çok yüksektir. Volastonit ayrıca kurumayı hızlandırır, nemlilik genişlemelerini asgariye indirir. Reçetede ki oranı arttıkça pişirme sürecinde kılma söz konusu olduğundan yakıtta da tasarruf sağlar.

b) Boya Sanayii : Volastonit, boya endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılır. Amerika'da seramik sanayiiden sonra en çok bu alanda tüketilmektedir. Bu endüstri dalında genellikle binaların kaplama boyasında; astar, emisyon boya ları ile yağlı ve sulu boyalarda da kullanılmaktadır. Bu sanayiide kullanılması rengi, çubuksu özelliği ve düşük yağ absorpsiyonu gibi özelliklerindedir. Çok parlak beyazlığı dolayısıyla beyaz ve renkli boyaların elde edilmesinde kullanılır. Volastonit boyalar, asidik ortamlar için uygun değildir. Volastonit katkılı boyalar düzgün bir yüzey sağlar ve küflenmeye karşı dayanıklıdır.

c) Plastik Sanayii : Volastonit, plastik ve kauçuk sanayiinde yarı mukavim katkı maddesidir. Sentetik volastonit bu alanda daha çok kullanılır. Fakat doğal volastonit genellikle sakız, lastik, suni kösele (poliüretan) ve ayrıca siyah olmayan

değişik lastiklerin (kauçukların) elde edilmesinde kullanılır. Volastonit katkılı plastikler daha az absorpsiyonu, daha düşük dielektrik katsayısı ve daha düşük viskozite gösterir. Volastonit ısı ile sertleşen, nemsiz emici, astara ve yine ısı ile yumuşayan kalıba şekil vermeyi şiddetlendirici özelliği nedeniyle plastikte kullanılmaktadır.

d) Aşındırıcı olarak : Volastonit, aşındırıcı özelliği olan seramikler ve disk şeklindeki bileme taşlarının imalinde, çabuk aşınıp tükenmeyi engellemek için kullanılır. Böyle bir karışımda dayanım artar, fakat yoğunluk değişmez. En yüksek dayanım böyle bir karışımın 1200 °C sıcaklığa tabi tutulup soğutulması ile elde edilir.

e) Mineral yünü eldesinde: volastonit mineral yünü eldesinde de kullanılır. Bu kullanım için hammadde öğütülür, sonra macun haline gelene kadar suda karıştırılarak 1500 °C'deki fırınlara gönderilir. Bu fırınlarda viskoz kütleler yerine gayet ince fiberler elde edilir. Bu fiberler bir başka bölümde tabakalanır, sarılır, ambalajlanır ve ses ve ısı izolasyonlarında çok geniş bir uygulama alanı bulur. Bu lifli yapısı ve asbestin yarattığı sağlık sorunları nedeniyle, asbestli ve lifli talkı ikame etmek üzere kullanılır. Fakat lif boyu ve esnek olmayışı yüzünden bu görevi tam bir asbest gibi üstlenemez. Ancak lifli yapısı dolgu maddesi olarak çok uygundur. Bu uygulamasıyla da asbesti ve talkı ikame eder. Ayrıca volastonit asbesti Portland çimentosu için avantaj sağlar.

f) Kaplama ve tarım işlerinde: Volastonit ayrıca kaplama ve kağıt endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılır. Sentetik kalsiyum silikat, toprak düzenleyici ve verim arttırıcı olarak kireçtaşı yerine tarımda kullanılmaktadır.

g) Cam sanayii: Volastonit mineral özelliği nedeniyle cam sanayiinde, parlaklığı ve sağlamlığı ile naylon sanayiinde kalıplama işlerinde kullanılabilir. Kuzey Amerika'da cam yapımında kireçtaşı ve kum yerine volastonit kullanma çalışmaları yapılmaktadır. 1936'da özellikle kırılmaz ve ateşe dayanıklı cam türlerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

h) Diğer kullanım alanları: Volastonit ayrıca yer ve duvar karolarında, elektrik izolatörleri ile abrazif disk imalinde, ateşe dayanıklı (refrakter) mamul üretiminde, yapışkanlarda, sulayıcılarda kullanılır.



### 3- DÜNYADA MEVCUT DURUM

#### 3.1. Rezervler

Dünyanın önemli volastonit yatakları ABD, Rusya, Finlandiya, Romanya, İsveç, Meksika, Yugoslavya, Japonya, Avusturalya, Hindistan ve Kanada'da bulunmaktadır. Volastonit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı ve bunların bazı önemli özellikleri aşağıda verilmiştir.

ABD'nin New York eyaletindeki Fox Knoll yatağı dünyanın en büyük volastonit yatağıdır. % 55-65 volastonit içeren bu kayaç saf volastonitten saf granata kadar değişmektedir. Görünür rezervi 7 milyon tondur. Yine New York eyaletinde, Levis yakınlarındaki Oak Hill'de 1986'da başlayan araştırmalar 1988 boyunca sürmüştür. % 60 volastonit, % 30 granat, % 10 diopsit içeren yatakta 1992'de yeraltı işletmeciliğine başlanmıştır. Böylece 6 milyon tonluk bir rezervden daha söz edilebilecektir. Kaliforniya eyaletinde de çeşitli yataklar bulunmaktadır.

Meksika'nın Zaca Tekas eyaletinde Lablanka yöresinde granat ile birlikteki volastonit yatağının 30 milyon ton görünür, 40 milyon ton muhtemel ve 53 milyon ton da mümkün rezervi vardır. Morelas'da 200.000 ton rezervli başka yataklar bulunmaktadır. Ayrıca Chiapas'da da bazı oluşumlar bilinmektedir.

Finlandiya'da Lappeeranda Rapakivi granitinin sardığı Aveen kireçtaşları içinde büyük volastonit yatakları mevcuttur. Bu yatakların jenezi tartışmalıdır ve bu yataklarda üretim yapılmaktadır.

Çin'in Yunnan bölgesinde 50 milyon tonluk bir rezerv vardır. Bunun % 70'den fazlası kaliteli kabul edilebilir. Yatakta kaliteyi kesin belirleme problemi sürmektedir.

Rusya'da Özbekistan ve Kazakistan'da 50'den fazla volastonit zuhuru bilinmektedir. Bunların bir kısmı ekonomik büyüklüktedir. Sibiryada Yakutya bölgesinde de yüksek tenörlü (% 70-80) volastonit yatakları bilinmektedir.

G.Afrika'da metamorfik kayaçlar içinde tahmini 70.000 tonluk bir volastonit rezervi vardır. Japonya'da granit kontaktı içinde 120.000 tonluk bir volastonit rezervi saptanmıştır. Hindistan'ın Rajasthan eyaletindeki Belkapahar

yatağı 1969'da keşfedilmiş olup, görünür rezervi 50 milyon ton, muhtemel rezervi ise 200 milyon tondur.

Kanada'da Fintry'de bulunan volastonit yatakları Mesozoik granitinin Paleozoik çökelleri kestiği kontakt boyunca oluşmuştur. Volastonit tenörü % 22-52 olup diopsit-granat ve klinopiroksenler ile birlikte bulunmaktadır. Toronto ve Ottawa arasında yer alan Delora volastonit zuhuru aşağıda belirtilen dört zonda etüd edilmektedir.

- 1.zon : Kuzeydeki zon 600.000 ton ve % 38'lik toz volastonit üretebilecek zondur.
- 2.zon : Testlerde asikuler olduğu açıklanmış olup, 800.000 ton % 29 volastonit ve % 55-60 kalsit içeren bir zondur.
3. ve 4. zonlar : 500.000 ton % 28-36 volastonit içeren bir zondur.

### **3.2. Sektörde Üretim Yapan Kuruluşlar**

ABD'de NYCO ve R.J. Vanderbilt

Hindistan'da Wolken Ltd.

Finlandiya'da Partex

Meksika'da Generals de Minerals SA

Bu şirketler sektördeki üretimin önemli bir bölümünü sağlamaktadır. Ayrıca Tacikistan, Özbekistan ve Çin'de volastonit oluşumlarında başlangıç aşamasında üretimlerin varlığı bilinmektedir.

### **3.3. Dünya Volastonit Üretimi**

Dünyada volastonit üretimi talebe az çok paralel seyretmektedir. 1990'larda bu talep dünya çapında artmıştır. Avrupa'da bu sektördeki büyüme esas olarak termal panel duvar uygulamalarında meydana gelmiştir. Dünyanın volastonit üreten başlıca ülkeleri ve üretici kuruluşlarına ilişkin öz bilgiler aşağıda sunulmuştur.

ABD : Dünyanın ve Amerika'nın en büyük volastonit üreticisi New York Willsboro'daki NYCO'dur. Şirket Levis'deki Seventy Mountain açık işletmesinde volastonit üretmektedir.. Dünya pazarlarında kendine uygun bir yer edinebilmek için üretimini iyi kalite ve değişik kimyasal özellikli volastonit konusunda odaklaştıran NYCO ürünleri 100, 325 ve 400 mesh'lidir. Bir diğer Amerika'lı

üretici şirket olan R.T. Vanderbilt Co. Ltd., Harrisville'de düşük demirli, az kalsit ve prehnit ve çok az da diospit içeren volastonit üretmektedir. Üretimde öğütme ve harmanlama esastır. Şirketin 40.000 ton/yıllık üretimi seramikler için 200 mesh'lik, plastikler ve boyalar için 325 mesh'lidir. Vanderbilt ayrıca, Hollanda'daki Ankersmit Holding BV'ye 200 ve 325 mesh'e öğütülmek üzere ham malzeme de satmaktadır.

**FİNLANDİYA** : Finlandiya Avrupadaki en önemli volastonit üreticisi ülkedir. Ülkenin büyük üreticisi Partex, Avrupa pazarındaki egemenliğini sürdürürken ABD ve Hindistan üreticileri ile de yarışmaktadır. Partex, Lappeenranta'daki zengin oluşumlardan volastonit üretmektedir. 40.000 ton/yıllık bir kapasiteye sahip olan şirket % 18-20 volastonit içeren cevherlerine, kalsiti yüzdürüp volastoniti çökelten bir köpük flotasyonu tekniği uygulamakta başarılıdır. Partex'in uygulamasında volastonit konsantresi manyetik ayırmaya bağlıdır ve demirli empürterlerin ayrılmasını, sıkıştırma, vakumlu filtrasyon ve öğütme ile yüksek kaliteli demir ürünlerinin eldesi izler. Şirket 70, 200, 325, 400, 625 mesh'lik toz ve 10, 20, 40, 63'luk iğne yapısında volastonit üretmektedir. Ürünler seramik piyasası başta olmak üzere, plastik ve boya sanayiine hizmet eder.

**HİNDİSTAN** : Hindistan'daki tek volastonit üreticisi Wolken PVT'dir. Şirket Belkapahar'daki madeninden volastonit ve kalsit üretmektedir. Üretilen volastonitin bir kısmı toz, diğer bir kısmı parça şeklindedir. Toz tipi ürün (300, 200, 100, 60 mesh) Kemolit adı ile satılmaktadır. Wolkem ürünleri seramik sırlarında, sıhhi tesisatta, çatı kaplamalarında, mineral refrakterlerde ve plastiklerde hizmet verecek özelliktedir. İngiltere'deki Gorxtou & Garry ve Blue Circle şirketleri Wolkemden aldıkları ham malzemeyi kimyasal uygulamaları için işleyip Snawfort adı ile pazarlarlar.

**MEKSİKA** : Meksika'da volastonit üretimi ile uğraşan üç firma vardır. wollastonita De Mexiko S.A., Minerales Y Maquilas Del Norte S.S. ve General De Minerales.

**KANADA** : Kanada'da Toronto ve Ottawa arasındaki Delora yatağındaki volastonit varlığını işlemek üzere Cominco Ltd. (% 51) ve Platinova Resources Ltd. (% 49) şirketleri bir ortaklık kurmuşlar, pilot tesislerindeki testlerini tamamlamışlardır. Ortaklığın üreteceği volastonit özellikle seramiklerde ve

metalurjide kullanılabilir özelliktedir. Ontario'daki bir başka volastonit projesi Ram Petroleums Ltd'e aittir.

**ŞİLİ** : Ülke yüksek kaliteli volastonit içeren tek yatak Valparaiso'dadır. Toplam üretimi 500 ton/yıl olup iç pazara seramik, boya ve dolgu işleri için arz edilmektedir.

**YUGOSLAVYA** : Government Research Organisation (GRO) volastonit konusunda araştırmalar yapmaktadır. Şirket laboratuvar ölçeğinde flotasyon ve elektromekanik ayırma ile % 90'lık volastonit konsantresi elde etmektedir. Bu konsantre % 1'den az  $\text{CaCO}_3$  ve max % 0.5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içermektedir.

**YUNANİSTAN** : Ülkede, Kimmeria'daki volastonitler için Metallic-Industrials Minerals Mevior S.A. 500 ton/yıllık kapasiteli bir pilot tesis kurmuştur. Yataktaki 300.000 tonluk cevher % 60-70 volastonit yanında kalsit de içermektedir.

### 3.4. Tüketim Miktarı ve Değerleri

Yıllık tüketim miktarı yaklaşık 1.300.000 tondur.

Volastonit fiyatları;

10 mikron	FOB	610	-\$/ton
200 mesh	FOB	166	-\$/ton
325 mesh	FOB	210	-\$/ton dur.

### 3.5. Ürünün Türkiye'de Bulunma ve Tüketim Şekilleri

Türkiye'de Bursa, Çanakkale, Balıkesir'de volastonit oluşumları bilinmektedir. Bunlar kireçtaşı, mermer ve granit kontaktlarında düzensiz yataklar şeklinde oluşmuştur. Büyük yataklanmaların olmayışı beraberinde işletmecilik problemlerini ve istenilen düzeyde üretimin yapılmayışını getirmektedir.

MTA Genel Müdürlüğü kayıtlarına geçmiş bulunan Türkiye'deki bilinen yataklarının rezerv durumu şöyledir; [7]

<u>Yeri:</u>	<u>Rezerv:</u>
Çanakkale Bayramiçi	5.000 ton
Çanakkale Çan	Belirsiz
Çanakkale Yenice	5.000 ton
Balıkesir-Kepsut	500.000 ton

Serçeören

Belirsiz

Bursa İnegöl

Belirsiz

Sektörde Bayramiç-Karaköy volastonit ocağını çalıştıran Kale Madencilik Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş. tek üretici kuruluştur.

Ülkemizdeki volastonit üretimi dünyadaki rakip denebilecek firmalarla kıyaslanamayacak düzeydedir. Türkiye'de şu anda fayans imalatında az miktarlarda kullanılmaktadır. Diğer endüstri dalları ile birlikte yaklaşık 2.000 ton/yıl tüketim yapılmaktadır. Volastonitin ihracatı veya ithalatı yapılmamaktadır. İnegöl civarındaki bir ocakta ihracat amaçlı üretim yapılmış ancak henüz ihracat gerçekleşmemiştir [7].

Yurt içinde bilinen başkaca ekonomik olarak değerlendirilebilecek rezervlerin mevcut olmaması nedeniyle üretimler arttırılamamaktadır.

### 3.6. Çevre Sorunları

Volastonit ocaklarındaki ve zenginleştirme çalışmalarındaki en büyük sorun lifsi yapıdan dolayı, silikozis ve asbestozis gibi solunum yolu ve sindirim hastalıklarına neden olmasıdır. Ocak işletmeciliğinde tozsuzlaştırma işlemlerinin iyi yapılması, atıkların yeraltı suyunu etkilemeyecek şekilde depolanması gerekmektedir. Öğütme ve zenginleştirme çalışmalarında da tozsuzlaştırma ve su kaynaklarının etkilenmemesi sağlanmalıdır.

#### 4. SENTETİK VOLASTONİT ÜRETİMİ

Doğal volastonit oldukça pahalı bir mineraldir. Bu durum sentetik volastonit üretiminin gelişmesine yol açmıştır. Sentetik volastonit iyi tanımlanmış ve teknolojik olarak yeniden üretilme özellikleri ve düşük empüritesinden dolayı seramik endüstrisinde doğal volastonitin yerini almaktadır [1].

Günümüzde çeşitli sentetik üretim metotları geliştirilmekte ve ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir. Yıllardır ABD, Danimarka, İtalya, Almanya ve Rusya sentetik volastonit üretmektedirler. Sentetikler çoğu zaman sulu olup susuz tiplerinin hiçbiri doğal volastonitin kristal yapısında değildir.

Danimarka'da sentetik volastonit ülkede çok bulunan tebeşir ve kumdan elde edilir ve synopal ticari adını alırlar. Tebeşir ve kum, mineralleştirici rolü gören az miktarda dolomit ile karıştırılır. Bu karışım 1560 °C'de kavrulur. Katılınca elenir ve ikinci bir fırında 1250 °C sıcaklıkta tekrar kavrulur. Nihai ürün hemen hemen köşeli, beyaz renkli ve opak olup % 50 kadar volastonitten ibarettir. Ayrıca yanında  $Ca_2Al_2SiO_7$  (gehlenit) ve  $MgCa_2SiO_7$  (akarmanit) de vardır. Sentetik üretilen "synopal" mozaik yapımına, yer ve çatı kaplamalarındaki kullanıma uygundur.

İtalya'da sentetik volastonit "wollanita" diye bilinir ve silis, kum, tebeşir ve dolomitten Danimarka'dakine benzeyen bir teknikle üretilir. Wollanita yol malzemesi, aşındırıcı olarak ve seramiklerde kullanılır.

Almanya'nın Rheinische Kalksteinwerke GmbH (RKW) şirketi, Wulfrac'da uzun yıllardır kireçtaşı ve kireç üretmekte olup 1970'lerde deneysel olarak sentetik volastonit üretimine başlamıştır. Kalsiyum karbonat, kalsiyum silikat ve sönmemiş kireç gibi malzemeler kuvars ile karıştırılır. Bu homojen karışım 1450 °C'nin üzerinde kavrulur ve sonra öğütülür. Ürünler içerdikleri  $Fe_2O_3$  yüzdelerine göre değişik alanlarda kullanılır.

Belçika'da Eternit Group'un bir teknik kolu olan Redco SA., kalsiyumhidrosilikat yöntemiyle, kristal yapısı volastonite çok benzeyen xonotlite minerallerini oluşturdu. Ülkede üretilen sentetik volastonit "promaxon" ticari adı ile bilinmektedir.

#### 4.1.Sentetik Volastonit Üretim Yöntemleri

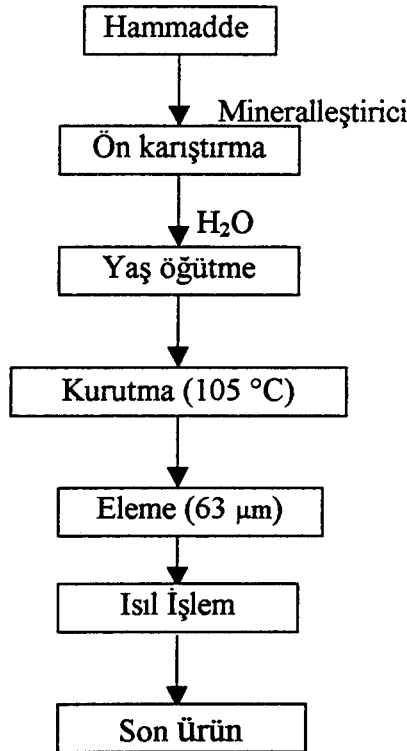
Teorik bir yaklaşımla, sentetik volastonit üretim yöntemleri üç başlıkta incelenebilir; [1]

- Katı hal reaksiyonu yoluyla,
- Kalsiyumhirdosilikat yoluyla,
- Sinterleme yoluyla.

##### 4.1.1. Katı hal reaksiyonu yoluyla

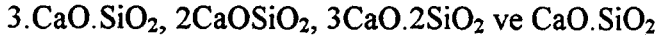
Katı hal reaksiyonu ile kastedilen; ergimiş toz dışındaki katı hal bileşenleri arasındaki reaksiyondur.

Üretim sırasında izlenecek akış şeması;



Hedwall [8]'a göre kireç ve iyi öğütülmüş silikanın homojen karışımı 700-800 °C de bir reaksiyon gerçekleştirmektedir. Bununla birlikte Cobb [9] ise 800 °C de ilk etkileşimin görüleceğini gözlemlemiştir. Jander ve Scheele [10]'e göre gerçek reaksiyon kireç ve silikanın etkileşim içinde bulunduğu noktalardaki katmanlarda monomoleküler amorf reaksiyonun gelişimi ile başlamaktadır.

Difüzyonla bu reaksiyon katmanı diğer kafes yapılarına yayılır. Amorf katmanda yeni kristal yapılar oluşturulur ve sonuçta ilk bileşenlerin karışımının oranına dayanarak şu bileşikler elde edilir;



Jander [11] tarafından yapılan çalışmalarda kireç ve silika karışımı kullanılıp 1200 °C deki yanma periyodunun incelenmesiyle ilk önce görülenin Ortasilikat ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) olduğu gözlenmiştir.

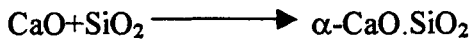
Hedwall [12], Cobb [9] ve Jander [11] kireç ve silikanın 1/1 oranında karıştırıldığında volastonit yerine dikalsiyumsilikat elde edilebileceğini iddia etmektedirler. Bunun sebebi kuvars ve kireç arasındaki yoğunluk farkı ile açıklanabilir.

Kuvars ve kalsine edilmiş kirecin temel durumları arasındaki uygun karıştırma oranının 1:1 alınmasıyla oluşan reaksiyondan termodinamik sayımlarda da tahmin edildiği gibi volastonit elde edilebileceği umulmaktadır.

Volastonitin katı hal reaksiyonuyla en uygun üretimi ilk bileşenler olan özel yüzeylere sahip CaO ve SiO<sub>2</sub> nin kullanımıyla elde edilmektedir. Kuvarsın partikül durumundan öğütülmüş hale dönüşmesi için gerekli olan enerji tüketimi fazladır, bu da üretim maliyetini yükseltmektedir.

Bu yöntemde Kuvars ve CaO 1:1 oranında karıştırılır, su ilave edilerek bilyalı değirmende öğütülür. Sonunda 1240 °C de 2 saat kalsine edilir. 20-1240 °C arasındaki ısıtma periyodu 6 saattir [2].

Bu reaksiyon sonucunda;



Elde edilir.

1930 lu yıllarda Hedwall [8] ve Jander [10], katı hal reaksiyonunun uzun zaman aldığı ve reaksiyon hızının büyük ölçüde temel bileşenlerin spesifik yüzey alanına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Temel bileşenlerin 2 m<sup>2</sup>/g den daha aşağıda öğütülmesi gerekmektedir. Bu da üretim maliyetini kabul edilemez bir seviyeye çıkartmaktadır.

Bu temel bileşenlerden kuvars tane boyutlarına göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır (Çizelge 4.1.). Bu sınıflara göre de kuvarstan değişik miktarlarda volastonit elde edilmektedir [2].



Çizelge 4.1. Farklı hammaddelerin tane boyut analizleri

TİPİ	TANE BOYUT ANALİZİ					SPESİFİK YÜZEY ALANI BET m <sup>2</sup> /g
	100μ	63μ	40μ	10μ	6μ	
N 300			%0,1-0,5	%55-65	%80-90	1,36
V 12	%0,5	%2	%10			
V 10	%1	%6	%20			
V 8	%2	%14	%34			0,66
V 6	%7	%28	%49			0,58
V 3	%45	%66	%70			0,46

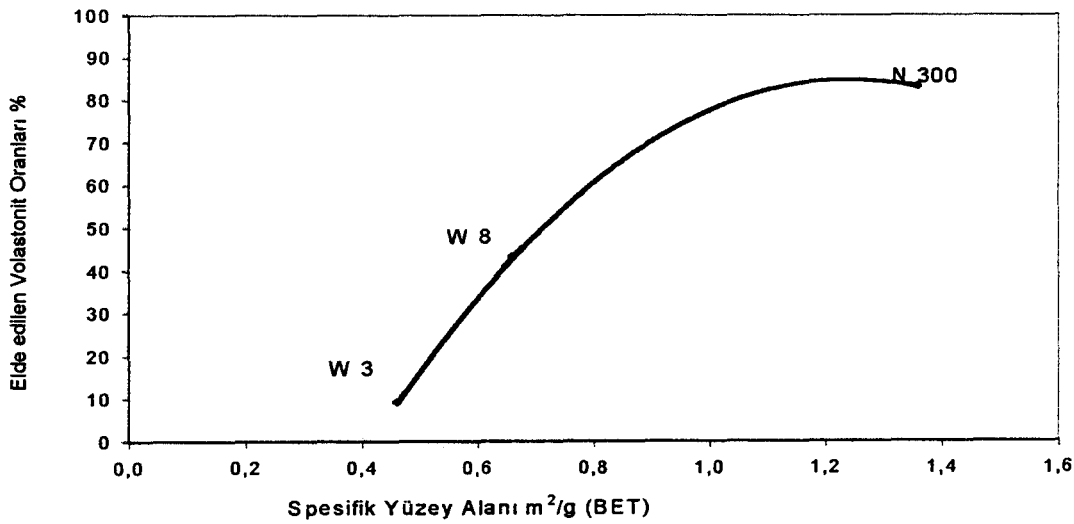
Buna göre elde edilen volastonit oranları;

N 300 - % 83 volastonit ( $\alpha$ )

V 8 - % 43 volastonit ( $\alpha$ )

V 3 - % 9 volastonit ( $\alpha$ )

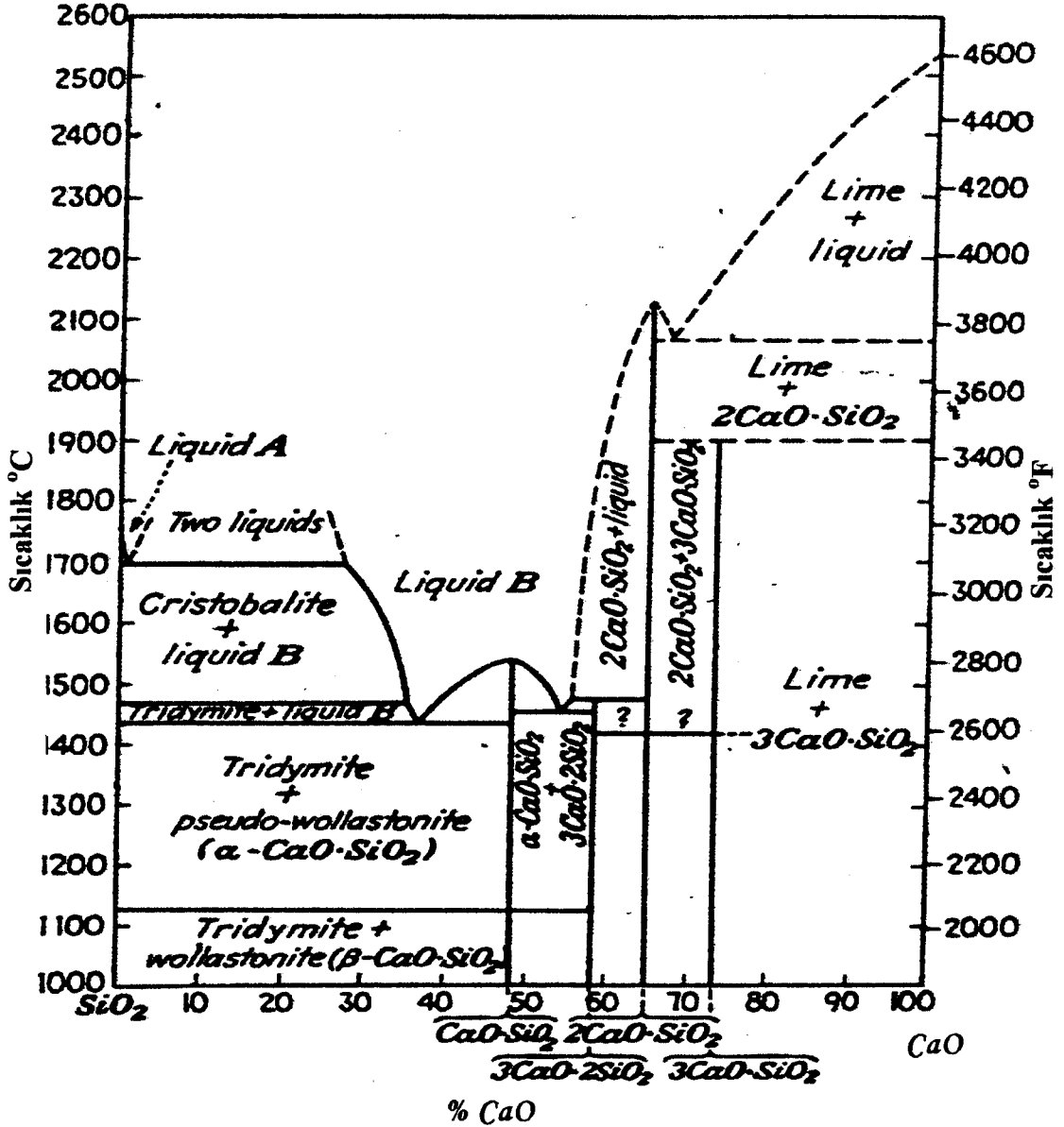
Olarak verilmiştir.



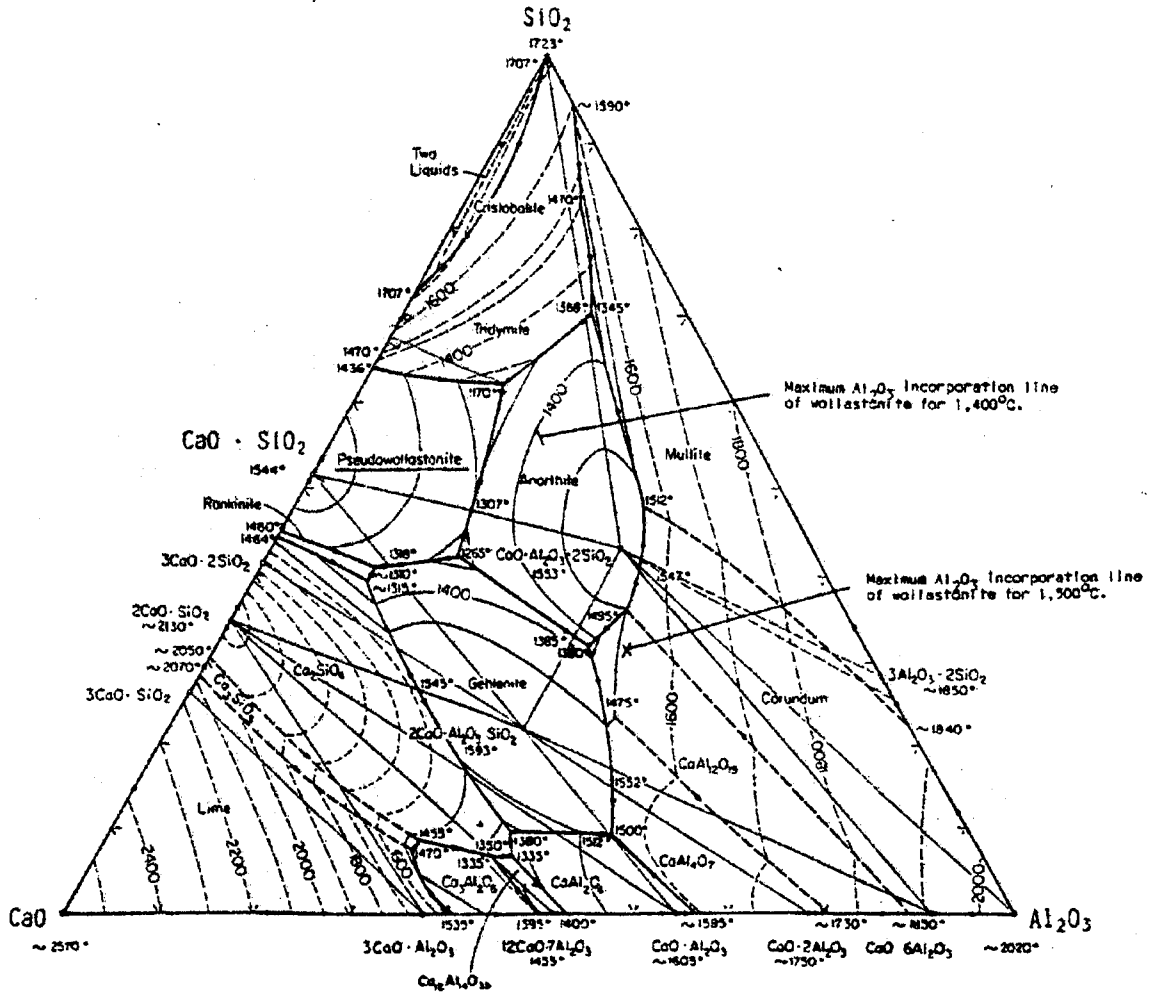
Şekil 4.1 Farklı tane boyutlarındaki hammaddelerden elde edilen volastonit oranları

Volastonit; 5-100μm arasındaki kristallerden yada iyi öğütülmüş parçacıklardan elde edilebilir. Doğal kaynaklardan elde edilmiş değişik oranlardaki CaO/SiO<sub>2</sub> karışımlarına teorik CaO/SiO<sub>2</sub> oranına getirmek için CaO-MgO ca zengin ilaveler (Kalsit, Dolomit, Magnezit gibi) yapılabilir [6].

Karışımların oranları üçlü sistemler ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  veya  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ ) hakkında detaylı bilgiye dayanılarak seçilmelidir ve ileri teknolojiden faydalanılmalıdır. Mineralleştirici ilaveler az miktarda kullanıldıkları halde mineral üretiminde önemli rol oynarlar. Avrupa'da çok miktarda bulunan nispeten ucuz ametalik hammaddeler kullanılarak sentetik volastonit geliştirilmektedir. Ve bu geliştirilmiş hammaddeler çeşitli iş alanlarında kullanılabilir [6].



Şekil 4.2. CaO-SiO<sub>2</sub> ikili sistemi

Şekil 4.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> Üçlü Sistemi

#### 4.1.2. Kalsiyumhidrosilikat Yoluyla Sentez

1000-1250 °C de katı hal reaksiyonuyla volastonit elde edilebilmesi için uzun bir süre ve iyi niteliklerde kuvars gereklidir. Bu da üretim maliyetlerini yükseltmektedir. Karşılaştırma yapmak için kalsiyumhidrosilikat yöntemiyle volastonit üretimi araştırılmıştır.

Volastonit içindeki tetrahedro  $\text{SiO}_4$  üçlü bir zincir yapıya sahiptir. Bu zincirler arasındaki bağların uzaklığı 7,3 Å dur. Kalsiyumhidrosilikatlar da üç zincirli bir yapıya sahiptir [1].

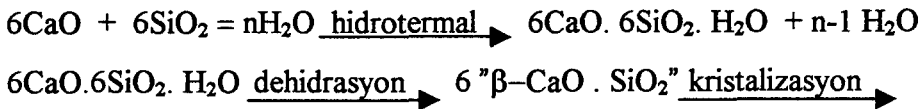
Bunlar da

Nekoite	$\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Okenite	$\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Xonotlite	$\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$
Foschagite	$\text{Ca}_4(\text{SiO}_3)_3(\text{OH})_2$
Hilhebrandite	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$
Tobermonite	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)4\text{H}_2\text{O}$

Şeklinde sıralanabilir.

Buradan  $\beta$ -volastonit ile kalsiyumhidrosilikat arasındaki yapısal ilişkiye bakılarak maddelerin bileşenleri arasındaki ilişki kolayca anlaşılır. Bu ilişki CSH yöntemiyle volastonit üretimin temelini oluşturur. Örneğin Xonote dehidrasyon yöntemiyle 800°C de bir ürün oluşturmaktadır. Bu ürünün yapısı  $\beta$  volastonite çok benzerdir. Bu ürüne mineralleştiriciler ilave edilip sıcaklık yükseltirse  $\beta$  volastonite dönüşür. Bu yolla üretilen volastonit doğal volastonitten farklı yönde büyüme gösterir [1].

Kalsiyum hidrosilikat yoluyla yapılan üretim şematik olarak aşağıdaki gibi belirtilebilir;



Sentetik Volastonit

Bu yöntemde kuvars tane boyutlarına göre elde edilen volastonit oranları;

N300 - % 100 volastonit ( $\alpha$ ),

W8 - % 95 volastonit ( $\alpha$ ),

W3 - % 20 volastonit ( $\alpha$ ),

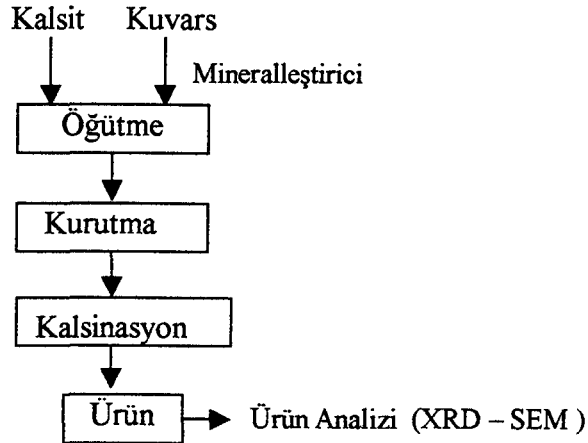
Şeklindedir.

#### 4.1.3.Sinterleme Yoluyla Sentez

Bu yöntemde CaO : SiO<sub>2</sub> 1:1 oranında karıştırılır. Karışım su ilave edilerek bilyalı değirmende öğütülür. Öğütülen karışım, volastonitin ergime noktasının (Saf volastonitin ergime sıcaklığı 1540 °C dir) altında bir sıcaklığa ısıtılır. Bu noktada hammaddede bulunan empüritelere dolay kısmi ergime oluşur ve soğutma esnasında volastonit kristalleri oluşur. Esas karışıma mineralleştiriciler eklenerek soğutulduğunda sinterlenmiş ürün kolayca  $\beta$ -volastonite dönüşür [1].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sentetik volastonit üretimi deney çalışmalarına başlarken izlenecek yöntem üzerine bir akış şeması hazırlandı;



Yapılan tüm deneylerde, kalsinasyon sıcaklığına ısıtma hızı 4 °C/dk kalsinasyon süresi 2 saat olarak seçilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığından oda sıcaklığına soğutma fırın içinde bekletilerek yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin mineralojik analizleri x-ışınları difraktometre (XRD) cihazı (Rigaku, Tokyo, Japonya) ile yapılmıştır. Oluşan volastonitin morfolojik analizi taramalı elektron mikroskobu (CamScan C4) ile yapılmıştır.

### 5.1.Uygun Mineraleştirici Seçimi ve Mineraleştiricinin Etkisi

Yapılan literatür araştırması sonucunda elde edilen bilgiler ışığında uygun karıştırma oranının (CaO:SiO<sub>2</sub>) 1:1 olduğu görülmüştür. Mineraleştirici, % 2 olarak ilave edildi. CaO kaynağı olarak, CaCO<sub>3</sub> kullanılmıştır.

Buna göre, üç deney numunesi hazırlanmıştır;

- Mineraleştiricisiz,
- %2 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ilaveli,
- 2% MgCO<sub>3</sub> ilaveli (MgCO<sub>3</sub> kaynağı olarak Dolomit).

(Numunelerde kullanılacak Dolomitin analizi sonucunda 59% MgCO<sub>3</sub>, 41% CaCO<sub>3</sub> içerdiği belirlenmiştir. Hesaplamalarda dolomitden gelecek CaO ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> den gelecek SiO<sub>2</sub> göz önünde bulundurulmuştur.)

Yapılan hesaplamalar sonucu oluşan numune karışımları ve ağırlıkları Çizelge 5.1. de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hazırlanan Deney Numuneleri

Hammadde	Mineralleştiricisiz	%2 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ilaveli	%2 MgCO <sub>3</sub> ilaveli
CaCO <sub>3</sub>	312.5 gr	307.63 gr	297.32 gr
SiO <sub>2</sub>	187.5 gr	177.04 gr	183.56 gr
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-	15.31 gr	-
Dolomit	-	-	19.10 gr
TOPLAM	500 gr	499.98 gr	499.99 gr

Hazırlanan numuneler 500 g. numune için 500 ml. saf su ilavesiyle 2 saat süre ile bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme işlemi Ceramic Instrument marka bilyalı değirmende yapılmıştır.

Öğütülen numuneler etüvde kurutulduktan sonra 1100 °C de kalsinasyona tabi tutulmuştur.

## 5.2. Na<sub>2</sub>O Kaynağının Araştırılması

Uygun mineralleştirici olarak Na<sub>2</sub>O nun seçilmesinden sonra uygun Na<sub>2</sub>O kaynağının belirlenmesi için bir dizi deney yapılmıştır.

Na<sub>2</sub>O ilavesini sağlamak amacıyla hammaddelerde Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanılarak hazırlanan üç ayrı numune ile deneylere devam edilmiştir. Hazırlanan numunelere ilişkin hammaddeler ve hammadde ağırlıkları Çizelge 5.2. de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Hazırlanan Deney Numuneleri

Hammadde	NaCl İlaveli	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> İlaveli	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> İlaveli
SiO <sub>2</sub>	184.76 gr	184.99 gr	307.63 gr
CaCO <sub>3</sub>	307.94 gr	308.33 gr	177.04 gr
NaCl	7.29 gr	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	6.67 gr	-
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-	-	15.31 gr
TOPLAM	499.99 gr	499.99 gr	499.98 gr

Hazırlanan numuneler 500 gr için 500 ml saf su ilavesiyle sır değirmenlerinde 2 saat süreyle öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütülmüş numuneler etüvde kurutulduktan sonra kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı 1100 °C olarak seçilmiştir.

### 5.3. Kalsinasyon Sıcaklığının Tayini

Elde edilen bilgiler ışığında en uygun kalsinasyon sıcaklığının tespiti amacıyla hazırlanan numuneler 1000-1300 °C arasında kalsine edilmiştir. Bu amaçla Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren numuneler kullanılmıştır.

### 5.4. Öğütme Süresi-Tane Boyutunun Volastonit Oluşumuna Etkisi

Tanecik boyutunun etkisini araştırmak için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesiyle hazırlanan numuneler sır değirmeninde 1, 2, 3 saatlik sürelerle öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Etüvde kurutulan numunelerin tane boyut analizleri alınmıştır. Tane boyut analizleri MALVERN 2000 Particle Sizer cihazı ile yapılmıştır.

Hazırlanan numuneler 1150 °C' de kalsinasyona tabi tutulmuştur.

### 5.5. Lityum İyonunun Etkisi

Lityum iyonunun etkisini araştırmak amacıyla %2 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilaveli deney numunesi hazırlanmıştır. Numune reçetesi Çizelge 5.3.de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Li<sub>2</sub>O ilaveli deney numunesi

Hammadde	Ağırlık (g)
CaCO <sub>3</sub>	153.20
SiO <sub>2</sub>	91.92
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.87
TOPLAM	249.99

Hazırlanan numune 250g için 250 ml saf su ilavesiyle bilyalı değirmende 2 saat öğütülmüştür. Öğütülen numune etüvde kurutulduktan sonra 1150 °C' de kalsinasyona tabi tutulmuştur.



### 5.6. Uygun Lityum Oranının Belirlenmesi

Lityum iyonunun olumlu sonuç vermesi üzerine uygun lityum oranının belirlenmesi için farklı oranlarda lityum ilavesiyle deneylere devam edilmiştir.

%0.5, %1  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ilaveli iki deney numunesi hazırlanmıştır. Hazırlanan numune reçeteleri çizelge 5.4. de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Farklı Lityum oranlarında hazırlanan deney numuneleri

Hammadde	%1 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ilaveli (g)	%0.5 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ilaveli (g)
$\text{CaCO}_3$	154.80	155.52
$\text{SiO}_2$	92.88	93.31
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	2.31	1.15
TOPLAM	249.99	249.98

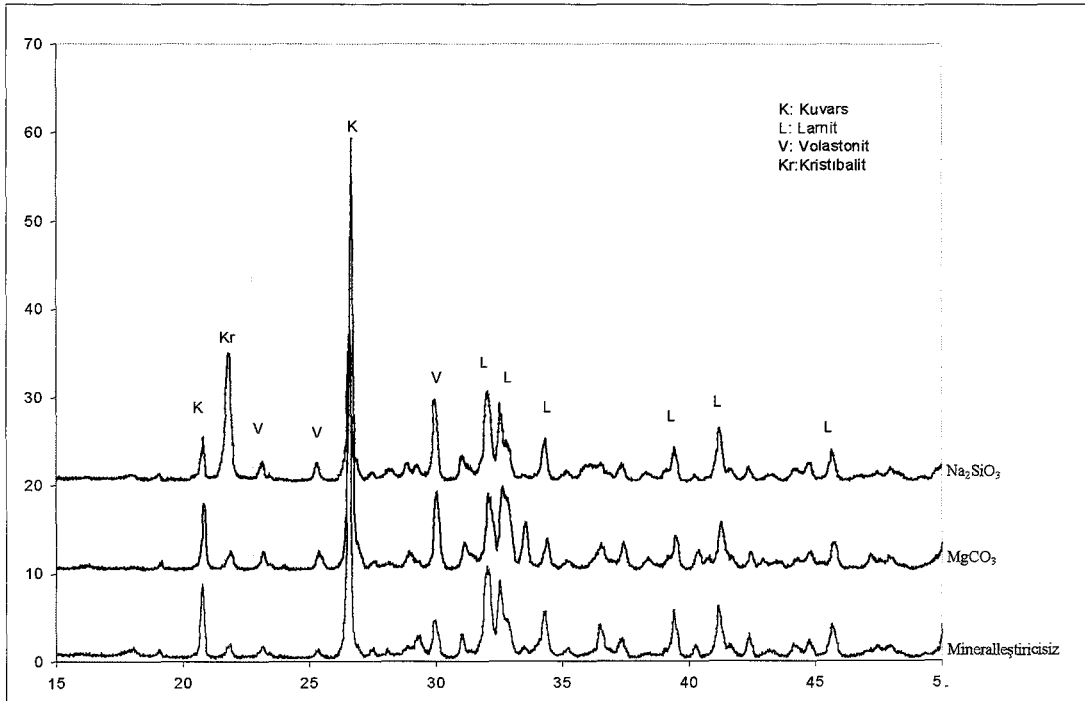
Hazırlanan numuneler 250g için 250 ml saf su ilavesiyle bilyalı değirmende 2 saat öğütülmüştür. Öğütülen numuneler etüvde kurutulduktan sonra 1150 °C' de kalsinasyona tabi tutulmuştur.

## 6.SONUÇLAR

### 6.1. Deneysel Sonuçlar

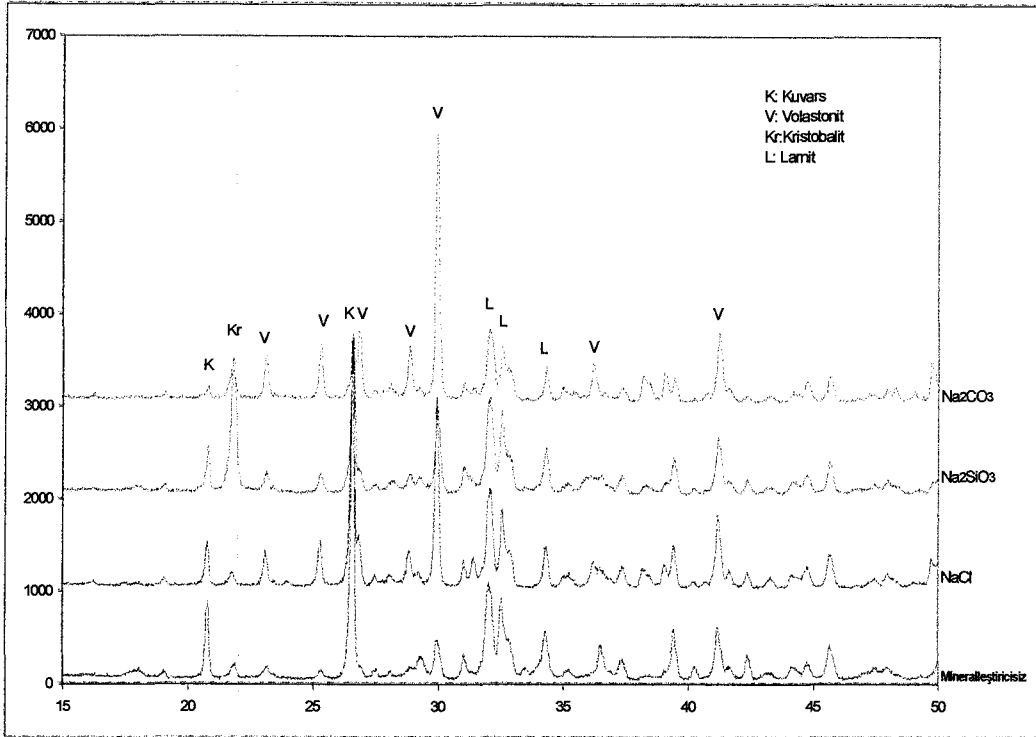
Mineralleştirici seçimi için yaptığımız deneylerde elde edilen ürünlerin XRD patternleri Şekil 6.1 de karşılaştırılmıştır. (Mevcut fazların sadece ana pikleri incelenmiştir.) XRD patternleri incelendiğinde kuvarsın büyük bir kısmının hiç reaksiyona girmediği görülmektedir. Son üründeki kuvars/volastonit pikleri karşılaştırıldığında bu oranın en yüksek olduğu numunenin mineralleştirici içermeyen numune olduğu görülmektedir. Kuvars ve volastonitin dışında elde edilen tüm ürünlerde larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) ve kristobalit fazına rastlanmaktadır. Mineralleştirici ilave edilen numunelerde volastonit oluşumunun arttığı görülmektedir. Reaksiyona giren kuvars miktarı arttığı oranda oluşan larnit miktarı azalmakta, volastonit miktarı artmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda mineralleştirici olarak  $\text{Na}_2\text{O}$  nun kullanılmasına karar verilmiştir.

Şekil 6.1.'den de görüldüğü gibi mineralleştiricinin volastonit oluşumuna olumlu yönde etkisi vardır ve en yüksek volastonit oluşumu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ilavesi yapılan numunede olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.1. Mineralleştiricinin volastonit oluşumuna etkisi. Kalsinasyon sıcaklığı 1100 °C.  
Kalsinasyon süresi 2 saat.

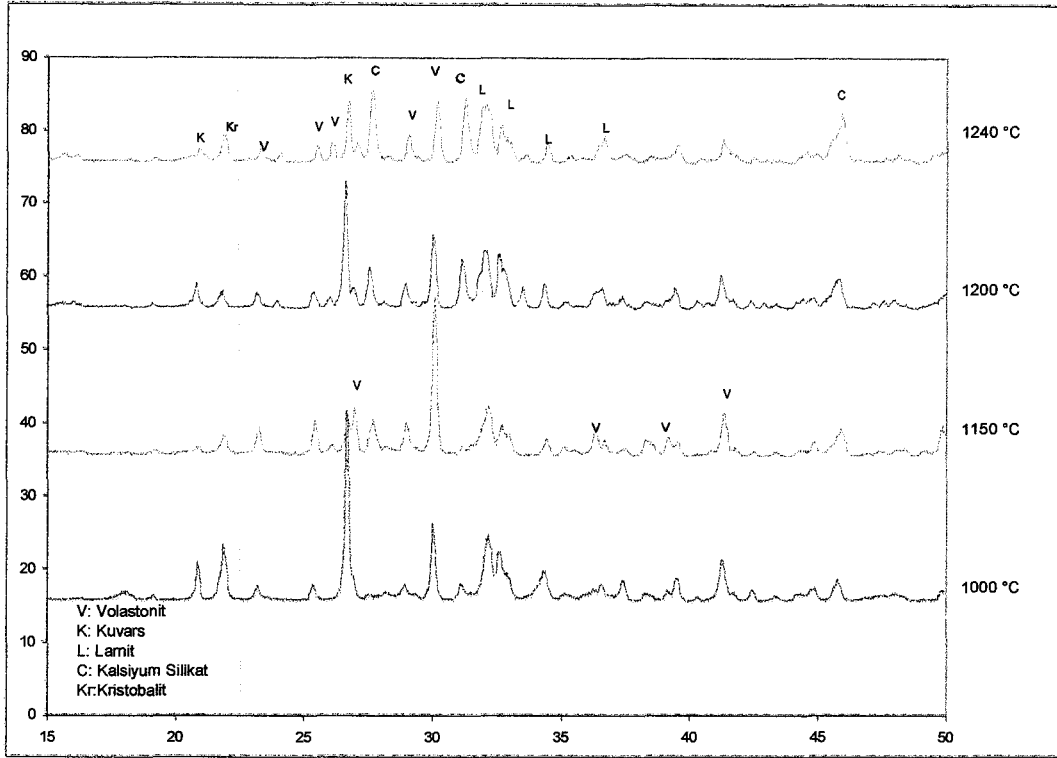
Uygun  $\text{Na}_2\text{O}$  kaynağını tespit etmek için yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin XRD patternleri Şekil 6.2. de karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.2. Farklı  $\text{Na}_2\text{O}$  kaynaklarının volastonit oluşumuna etkisi. Kalsinasyon sıcaklığı 1100 °C.

Tüm numunelerde reaksiyona girmeyen yüksek oranda kuvarsa rastlanmaktadır. Kuvars miktarına bağlı olarak larnit fazı yine tüm numunelerde son ürün olarak gözlenmektedir. Deney sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek volastonit oluşumunun  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilavesiyle hazırlanan numunede gerçekleştiği,  $\text{NaCl}$  ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ilavesiyle hazırlanan numunelerden elde edilen ürünlerde reaksiyona girmeyen kuvars miktarının,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilavesiyle hazırlanan numuneden elde edilen üründen daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında, mineralleştirici olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır.

Kalsinasyon sıcaklığının tayini için yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin XRD patternleri, Şekil 6.3. de görülmektedir.



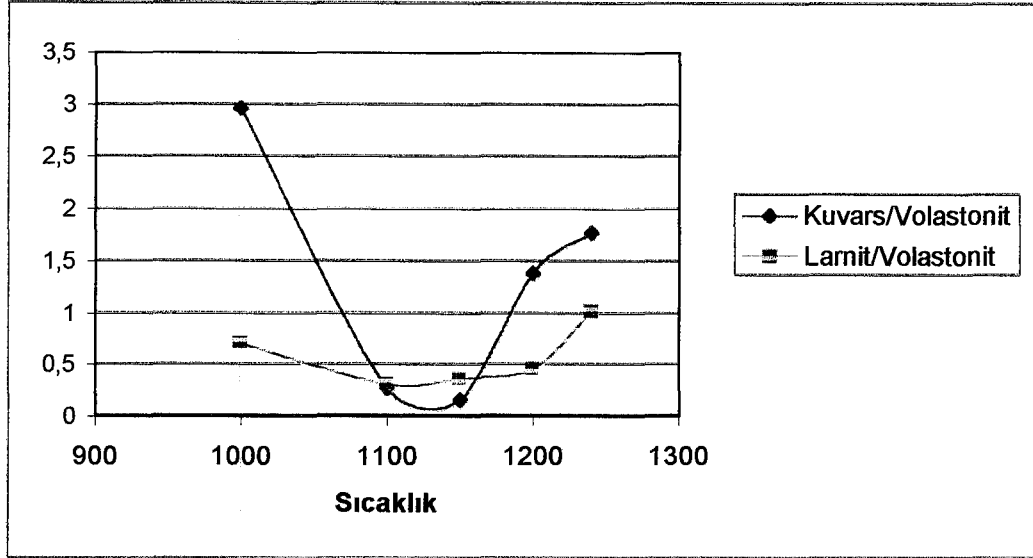
Şekil 6.3. Kalsinasyon sıcaklığının volastonit oluşumuna etkisi. %2  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mineralleştirici olarak kullanılmıştır.

1000 °C de kalsine edilen üründe volastonit oluşumunun en az oranda olduğu gözlenmektedir, numunede bulunan kuvarın büyük bölümü reaksiyona girmemiş reaksiyona giren kuvars ve kalsitin önemli bir kısmı larnit fazını oluşturmuştur. 1150' °C de reaksiyona girmeyen  $\text{SiO}_2$  miktarının ve bağlı olarak larnit fazının azaldığı görülmektedir, volastonit oluşumu en yüksek orandadır. 1200 °C' de oluşan volastonit miktarı azalmakta volastonit fazının yerine reaksiyona girmeyen kuvarın ve buna bağlı olarak larnit fazına rastlanmaktadır. 1240 °C' de reaksiyona girmeyen kuvars miktarı azalmış ancak volastonit yerine kalsiyumsilikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) oluşumu gözlenmiştir.

Optimum sıcaklığın bulunabilmesi amacıyla farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen ürünlerdeki kuvars/volastonit ve larnit/vololastonit oranlarını karşılaştırabilmek için XRD patternlerindeki pik alanları alınarak kıyaslanmıştır. Sonuçları Şekil 6.4. de görülmektedir. Reaksiyona girmeyen kuvars miktarı, kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C' den 1150 °C' ye doğru yükseldikçe azalmakta 1150 °C kalsinasyon sıcaklığındaki üründe en az miktarda

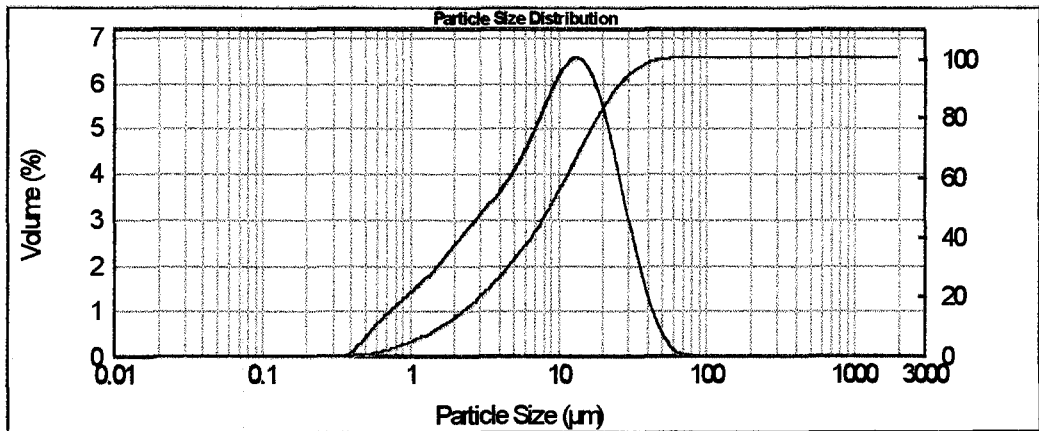
bulunmakta, kalsinasyon sıcaklığı 1150 °C den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yine artmaktadır.

Bu sonuçlara göre en uygun kalsinasyon sıcaklığının 1150 °C olduğu tespit edilmiştir.

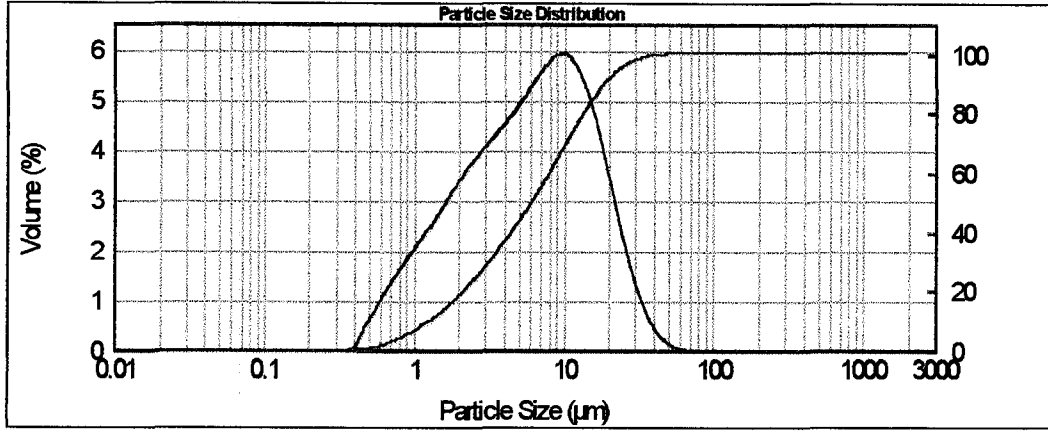


Şekil 6.4. Kalsinasyon sıcaklığının kuvars ve larnit miktarlarına etkisi

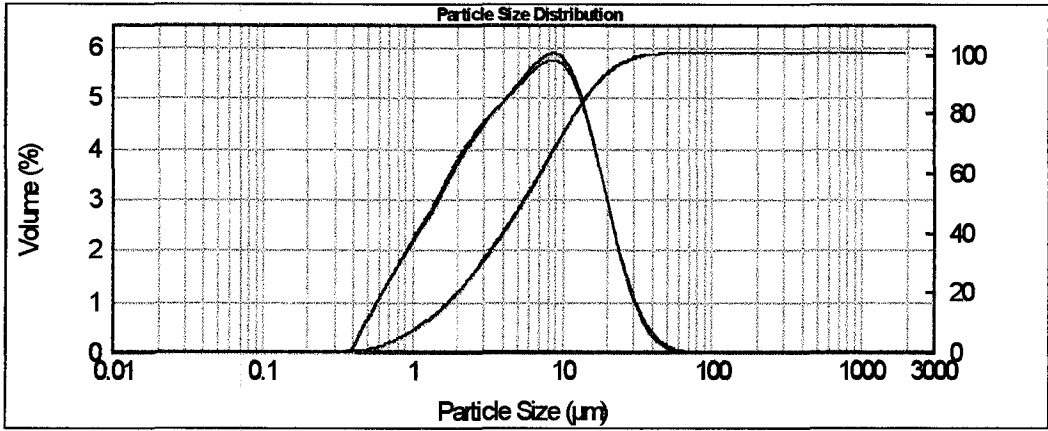
Uygun tanecik boyutunu belirleyebilmek için öğütme işlemine tabi tuttuğumuz 1, 2, 3 saatlik öğütülmüş numunelerin tane boyut analizleri şekil 6.5., 6.6., ve 6.7. de görülmektedir. Öğütme sürelerinin tanecik boyutuna etkisi şekil 6.8. de karşılaştırılmıştır.



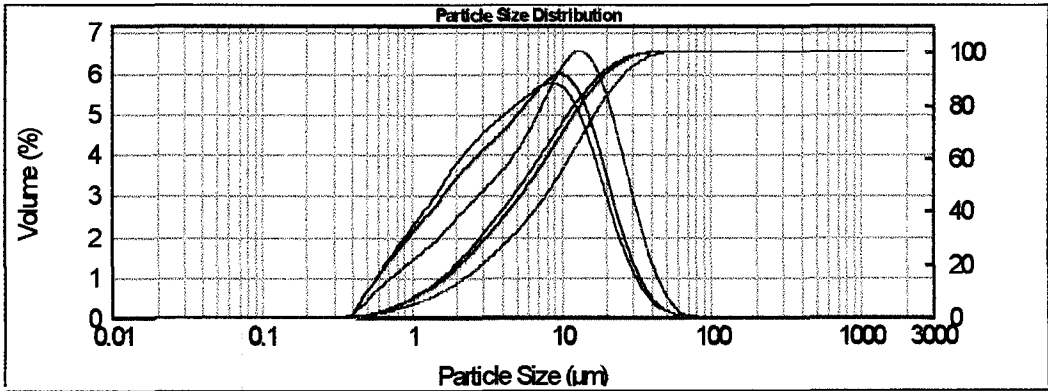
Şekil 6.5. 1 Saat öğütülmüş numunenin tanecik dağılımı



Şekil 6.6. 2 Saat öğütülmüş numunenin tanecik dağılımı



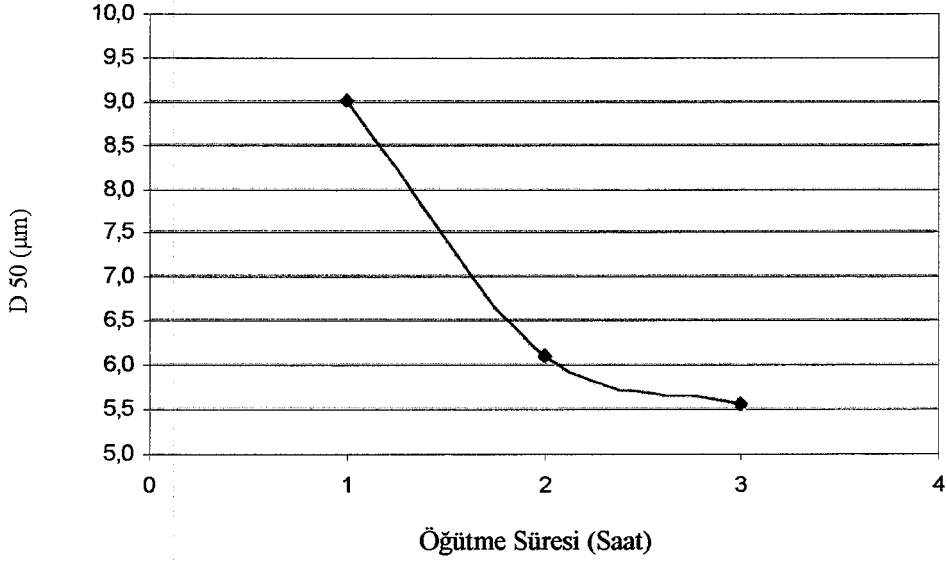
Şekil 6.7. 3 Saat öğütülmüş numunenin tanecik dağılımı



— 1 Saat öğütülmüş numune — 2 Saat öğütülmüş numune — 3 Saat öğütülmüş numune

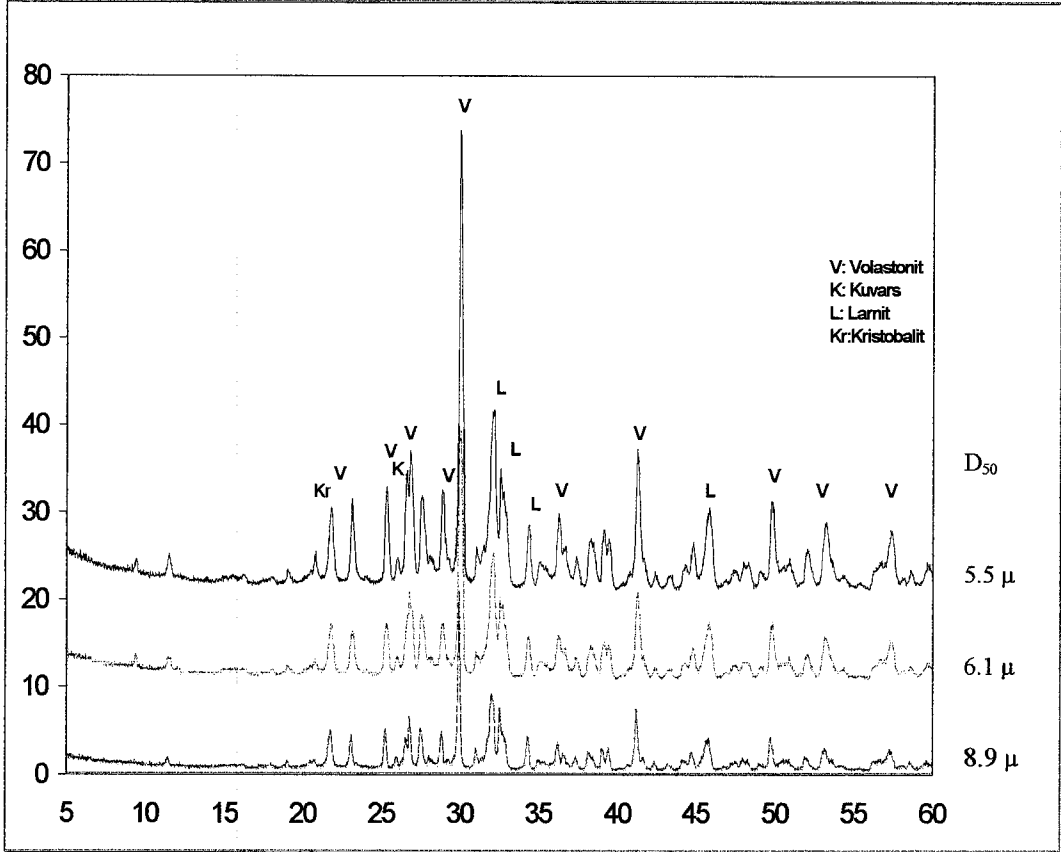
Şekil 6.8. Öğütme sürelerinin karşılaştırılması.

Öğütme sürelerinin ortalama tane boyutuna etkisi Şekil 6.9. da gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Öğütme süresinin tane boyutuna etkisi

Sentetik volastonit üretimi için en uygun tanecik boyutunu tespit edebilmek amacıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD patternlerinin karşılaştırılması Şekil 6.10 da görülmektedir.

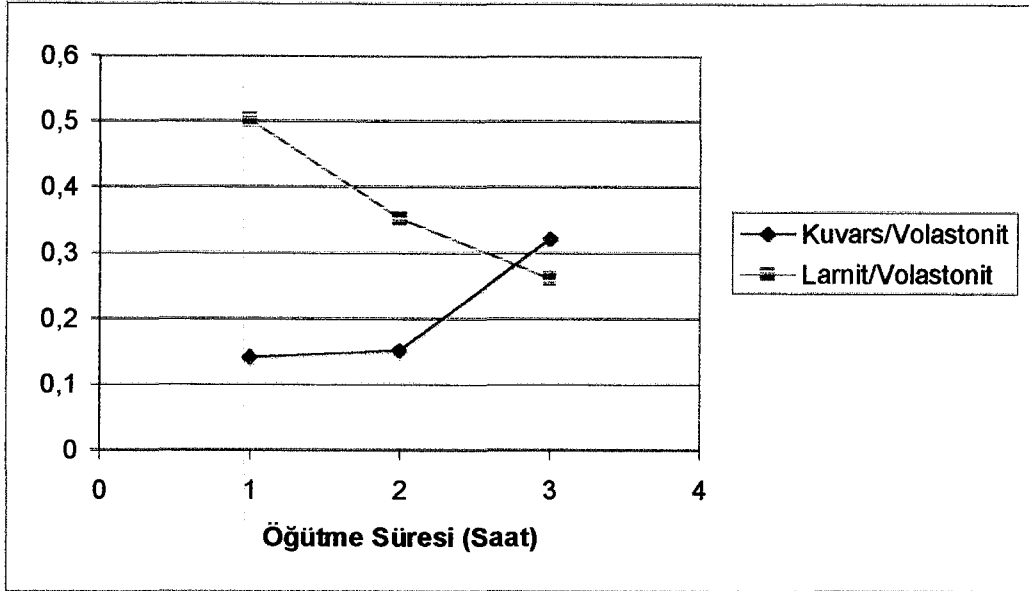


Şekil 6.10. Tanecik boyutunun volastonit oluşumuna etkisi

XRD Patternlerinde volastonit, larnit ve kuvars pikleri incelendiğinde, ortalama tanecik boyutunun küçülmesi ve yüzey alanının artmasıyla reaksiyona girmeyen kuvars oranının azaldığı saptanmıştır. Tüm ürünlerde volastonitin yanı sıra kuvars ve larnit piklerine rastlanmıştır. En yüksek volastonit oluşumu 3 saatlik öğütme sonucu elde edilen 5.5  $\mu$  ortalama tanecik boyutuna sahip numunede gerçekleşmiştir. Ortalama tanecik boyutu büyüdükçe oluşan volastonit miktarı azalmaktadır. Volastonitin yerine reaksiyona girmeyen kuvars miktarının arttığı ve reaksiyona giren kuvars ve kalsitin bir kısmının larnit oluşturdukları görülmektedir.

1150 °C de öğütme süresine bağlı olarak elde edilen ürünlerin XRD analizlerinden, kuvars/volastonit ve larnit/volastonit oranlarını bulabilmek için pik alanları alınarak kıyaslanmıştır. Kıyaslama sonuçları Şekil 6.11.de görülmektedir.



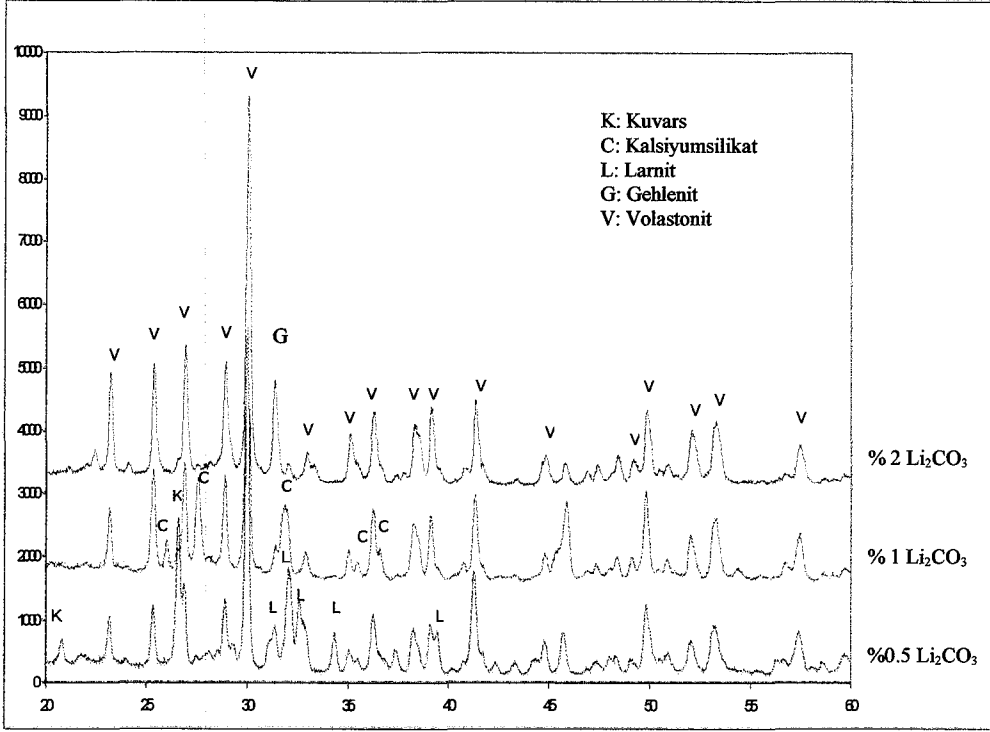


Şekil 6.11. Öğütme süresinin kuvars ve larnit oluşumuna etkisi

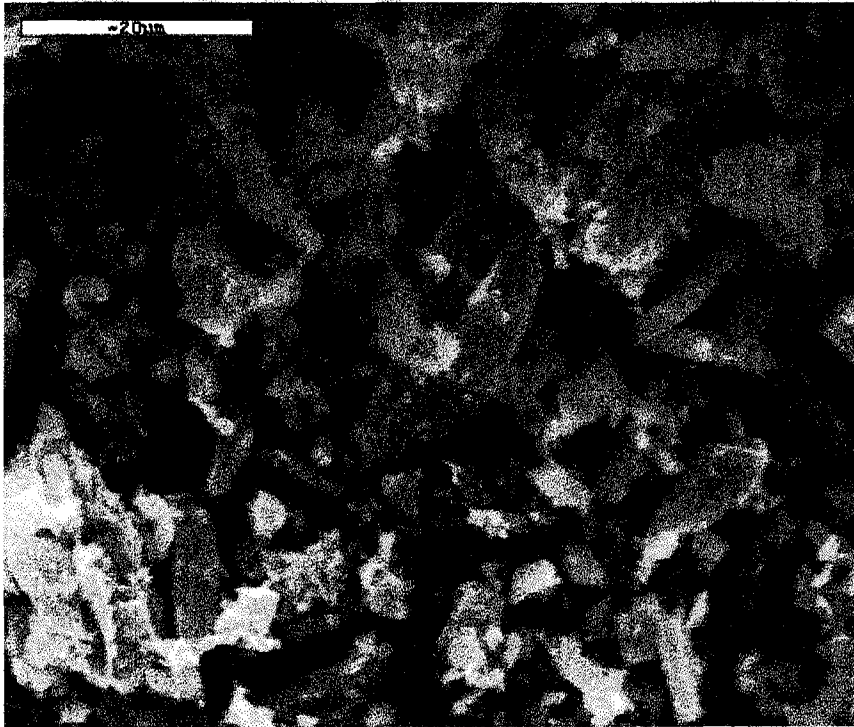
Öğütme süresi arttığında oluşan daha küçük taneli numuneler, volastonit oluşumunu artırmışlardır. Optimum sonuç ortalama tanecik boyu küçük olan numunelerde alınmıştır.

Lityum iyonunun etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD patternleri Şekil 6.12 de karşılaştırılmıştır.

XRD Patternlerinde volastonit, larnit ve kuvars pikleri incelendiğinde, %2  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ilavesiyle hazırlanan deney numunesinde tam volastonit oluşumunun gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. %1  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ilavesiyle hazırlanan deney numunesinden elde edilen üründe tam volastonit oluşumunun gerçekleşmediği, volastonit piklerinin yanısıra kalsiyumsilikat piklerinin de bulunduğu görülmektedir. Ancak üründe kuvars ve larnit fazına rastlanmamıştır. %0.5  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ilavesiyle hazırlanan deney numunesinden elde edilen üründe de tam volastonit oluşumu gerçekleşmemiş olduğu görülmektedir. Üründe volastonit pikleriyle birlikte reaksiyona girmeyen kuvars piklerine rastlanmış ve reaksiyona giren kalsit ve kuvarsın bir kısmının larnit oluşturduğu XRD patternlerinde görülmüştür.



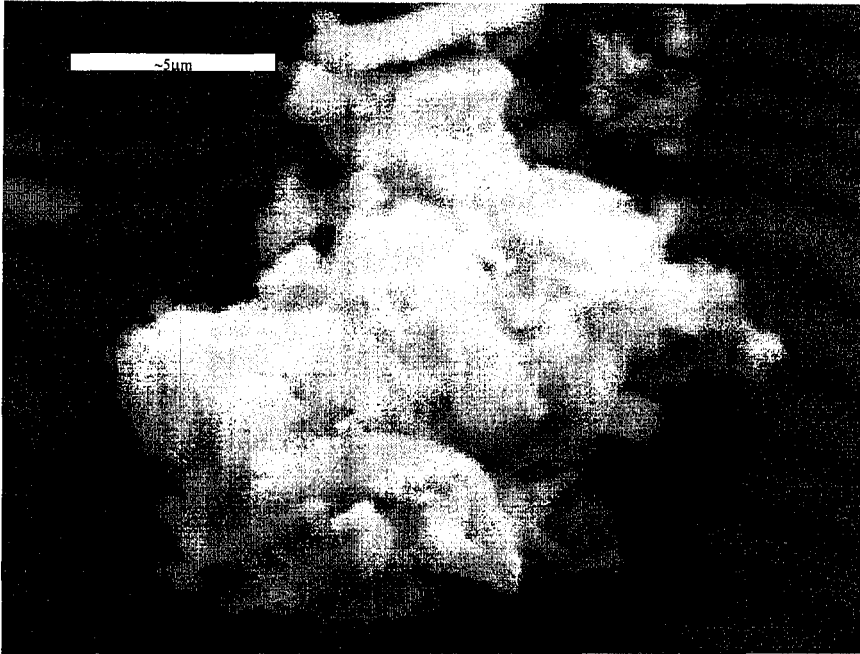
Şekil 6.12.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ' in volastonit oluşumuna etkisi



Şekil 6.13. %2  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  İlaveli numuneden elde edilen üründe iğnesel formda kristalleşmiş volastonitin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.



Şekil 6.14. % 1  $\text{Li}_2\text{O}_3$  ilaveli numuneden elde edilen ürünün Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 6.15. % 1  $\text{Li}_2\text{O}_3$  ilaveli numuneden elde edilen üründe iğnesel volasonit kristallerinin oluşturduğu aglomere

## 6.2. Hammadde Maliyeti

Hammadde fiyatları:

Kalsit	:	37 \$/ton
Kuvars	:	130 \$/ton
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	:	4500 \$/ton

1 ton volastonit üretimi için gerekli hammadde miktarı:

Kalsit	:	852,598 kg
Kuvars	:	511,559 kg
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	:	27,102 kg

Hammadde maliyeti:

Kalsit	:	31,22 \$
Kuvars	:	66,50 \$
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	:	121,90 \$

---

TOPLAM : 219,62 \$

## 7.TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmadan çıkarılan sonuçlar ışığında; sentetik volastonitin katı hal reaksiyonu yoluyla üretimi, temel bileşenler olan CaO ve SiO<sub>2</sub> nin 1:1 oranında karışımını sağlayacak, iyi öğütülmüş kalsit ve kuvarsın kullanılmasıyla mümkün olduğu görülmüştür. Küçük tüne boyutlu numunelerle yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerde daha yüksek oranda volastonit bulunması; öğütme süresinin artmasıyla elde edilen küçük tane boyutu ve yüksek yüzey alanının, difüzyon mesafesinin azalmasına ve reaktivitenin artmasına yardımcı olmasıyla açıklanabilir.

1000 °C kalsinasyon sıcaklığında ürünlerde larnit fazına rastlanması; CaO-SiO<sub>2</sub> sistemindeki CaO' ce zengin kısımlarındaki uygun bileşiğin 2CaO.SiO<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>S) olması ve volastonit fazının oluşması için gerekli difüzyonun uzun zamana gereksinimi olmasıyla açıklanabilir.

Kalsinasyon sıcaklığının 1000 °C' den 1150 °C' ye yükseltilmesiyle yapıdaki larnit volastonite dönüşmektedir. Volastonit 1125 +/- 10 °C de düşük sıcaklık formu, β volastonitten, α volastonite dönüşmektedir. Kalsiyumsilikat camlarının 1125 °C sıcaklığın altına soğutulduğunda α volastonitin, önce kristalleştiği daha sonra β volastonite dönüştüğü bilinmektedir. Bu bilgi 1150 °C sıcaklıkta kalsinasyondan sonra soğutma sırasında α volastonitin, β volastonite dönüşümünü açıklamaktadır.

Mineralleştirici ilaveler az miktarda kullanıldıkları halde mineral üretiminde önemli rol oynarlar. Yapılan çalışmada Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesiyle elde edilen ürünlerin olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Katı-katı reaksiyonlarında difüzyonun daha yüksek enerji gerektirmesi sebebiyle gerçekleşmeyen dönüşümün, ilave edilen mineralleştiricilerin bunu kolaylaştıracak akışkan bir ara yüzey oluşturmasıyla denge şartlarının sağlanmasına yardımcı olması sebebiyle daha kolay gerçekleşmesi mümkün olabilmektedir.

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan daha iyi sonuç vermiştir. Bunun sebebi lityum ve sodyum arasındaki iyon yarıçaplarının farklılığı ile açıklanabilir. Daha küçük yarıçapa sahip lityum iyonunun dönüşüm esnasında kalsiyumun yerini alması

mümkündür. Bunun yanısıra, lityum içeren sistemin daha düşük sıcaklıkta ötektik oluşturması, reaktivitenin düşük sıcaklıklarda artmasına neden olarak ilk çekirdeklerin oluşması için gerekli eşik enerjisinin aşağı çekilmesi mümkün olabilir.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  ilaveli numunelerden elde edilen ürünlerde gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) fazına rastlanması, çalışmalarda saf malzemeler kullanılmaya çalışılmasına rağmen hammaddelerden gelen safsızlıklar sebebiyle oluşmuş olabilir.

## 8.GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$  karışımlarından katı hal reaksiyonu yoluyla sentetik  $\beta$  volastonit elde edilmiş bulunmaktadır.

Volastonitin temel bileşenleri olan özel yüzeylere sahip  $\text{CaO-SiO}_2$  nin 1:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen hammaddenin 1150 °C de kalsinasyonu ile sentetik volastonit elde edilebilmektedir.

1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda kalsinasyon sonrası ürünlerde oluşan ilk ürün olarak larnit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) fazına rastlanmıştır. 1200 °C ve 1240 °C sıcaklıklarda kalsinasyon sonrası ürünlerde larnit ve kalsiyumsilikat fazı görülmektedir. Bu ürünlerde yüksek oranda kuvarsın reaksiyona girmediği görülmüştür.

Ortalama tane boyutu küçüldükçe elde edilen ürünlerdeki volastonit miktarı artmaktadır. Optimum ortalama tane boyutu  $6\mu$  civarındadır. Ortalama tane boyutu büyüdükçe son ürünlerdeki kuvars ve larnit miktarları artmaktadır.

Mineralleştiricinin sentetik volastonit üretiminde önemli rolü vardır. Az miktarda katılmasına rağmen sonucu olumlu yönde etkilemektedirler.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sentetik volastonit üretimi için uygun mineralleştiricilerdir.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mineralleştirici olarak kullanıldığında tam volastonit oluşumu gerçekleşmiştir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile elde edilen üründe bir miktar larnit ve kuvarsa rastlanmaktadır.

İlave edilecek optimum mineralleştirici oranı 2 % dir.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  in pahalı bir hammadde olması ve temel bileşenlerin ( $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ ) yüksek saflıkta ve iyi öğütülmüş halde olmaları üretim maliyetlerini yükseltmektedir. Kalsinasyon süresinin etkisinin araştırılması,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 'ın yerine kullanılacak mineralleştiriciler konusunda ilave çalışmalar yapılması ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  kombinasyonları ve bunun yanısıra lityum içeren minerallerin (spodumin gibi) mineralleştirici olarak etkisinin araştırılması optimum sonuç alabilmek için yararlı olacaktır.

İlave değişik çalışmalarla sentetik volastonit üretiminin geliştirilmesi, ülkemiz sanayii ve bilimi açısından faydalı bir hale getirilmesinin ekonomimize katkı sağlayacağı kuşkusuzdur.

## KAYNAKLAR

1. KURCZYK H.G., *Synthetic Diopside and Synthetic wollastonite-New Materials for Ceramics*, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Cimtec 3rd Int. Meeting on Modern Ceramics Technologies, 22-29 (1976)
2. KURCZYK H.G ve WUHRER J., *Synthetic Wollastonite and its Use in Ceramic Bodies*, Interceram, **2**, 119-125 (1971)
3. SLETSON L.C. ve REED J.S., *Microstructure Development in a Vitrified Anorthite Porcelain*, Am. Ceram Soc. Bull., **67**, 1403-1408 (1988)
4. SANDOVAL F. ve IBANEZ A., *Fast-Firing Wollastonite-Based Wall Tile Bodies*, Am. Ceram. Bull., **78**, 72-75 (1999)
5. SAINAMTHIP P. ve REED J.S., *Fast Fired Wall Tile Bodies Containing Wollastonite*, Am, Ceram. Soc. Bull., **66**, 1726-1731 (1987)
6. SATAMATAKIS M.G., *The Production of Synthetic Wollastonite and Diopside by Using Silica-Rich Natural Raw Materials*, Tile and Brick Int., **16**, 82-87 (2000)
7. MTA, Kaynak Haberleri Bülteni (1988)
8. HEDVALL J.A., Z. Angew. Chem. Bd. **44**, 781-788 (1931)
9. COBB J.W., J. Soc. Chem. Ind. Bd. **29**, 69, 250 (1910)
10. JANDER W. ve SCHEELE W., Z. Anorg. Allg. Chem. Bd., **46**, 55-64 (1933)
11. JANDER W., Z. Anorg. Allg. Chem. Bd., **47**, 235-238 (1934)
12. HEDVALL J.A., Z. Anorg. Allg. Chem. Bd. **28**, 57-69 (1916)
13. JEFFERSON D.A ve THOMAS J.M., *Electron Microscopic Analysis of Disorder in wollastonite*, Mat. Res. Bull., **10**, 761-768 (1975)
14. KINIKOĞLU M.S., Endüstriyel Hammaddeler (1993)
15. KINGERY W.D., BOWEN H.K. ve UHLMANN P.R., Introduction to Ceramics 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc. (1976)