

TÜRKİYEDEKİ TİTANLI DEMİR CEVHERLERİNDEN YARARLANMA YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

Karadeniz Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesince

« Fen Doktoru »

Ünvanı verilmesi için kabul edilen tezdır.

Hasan Basri ŞENTÜRK

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 8.9.1982

Sözlü İmtihan Tarihi : 12.1.1983

Doktorayı Yöneten : **Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ**
Doktora Komisyonu Üyesi : **Prof. Dr. Türkan BALKIŞ**
» » » : **Prof. Dr. Atilla YILDIZ**

TEŞEKKÜR

Tez konusu seçiminde ve çalışmalarım süresince çok yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli bilgileriyle bana yön veren Sayın Hocam Prof.Dr. Turgut GÜNDÜZ'e teşekkürü borç bilirim.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Kürsüsü Araştırma Laboratuvarlarından yararlanmam konusunda devamlı destek olan ve yardımlarını esirgemeyen başta değerli hocam Prof.Dr. Turgut GÜNDÜZ ve tüm kürsü mensuplarına şükranlarımı sunarım.

Ayrıca yardımlarından dolayı Dr. Güleren Alsancak (Özkan) Dr. Ali Demircioğlu, Dr. Gültekin Elgin ve Dr. Erdoğan Tülümen'e teşekkür ederim.

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. TİTANIN BULUNUŞU, ÖZELLİKLERİ, ELDE EDİLMESİ VE KULLANILDIĞI YERLER.....	5
2.1.1. BULUNUŞU VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1.2. KULLANILDIĞI YERLER.....	8
2.1.3. METALİK TİTAN ELDE EDİLMESİ.....	9
2.2. TİTAN DİOKSİT ÖZELLİKLERİ, KULLANILMASI VE ELDE EDİLMESİ.....	10
2.2.1. ÖZELLİKLERİ.....	10
2.2.2. KULLANILDIĞI YERLER.....	13
2.2.3. TİTAN DİOKSİT ÜRETİMİ.....	14
2.3. DEMİR SÜLFAT ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ELDE EDİLiŞİ VE KULLANILDIĞI YERLER.....	23
2.4. TÜRKİYEDE TİTAN KAYNAKLARI.....	25
3. DENEL KISIM.....	31
3.1. NÜMUNELERİN TEMİNİ, HAZIRLANMASI VE ANALİZLERİ.....	31
3.1.1. ÜNYE NÜMUNESİ.....	31
3.1.2. EFİRLİ NÜMUNESİ.....	32
3.1.2.1. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI.....	35
3.1.2.2. ELEK PRAKSİYONLARININ ÇÖZÜNME ARTIĞI ÇÖKELEKLERİNDE VE ÇÖKELEKLERİN $KHSO_4$ ERİTiŞİYLE ÇÖZÜNÜRLÜŞTİRİLMESİNDE ÇÖZELTİYE GEÇEN KISIMLARINDA TİTAN VE SİLİS DAĞILIMI.....	44
3.1.3. HAKKARİ NÜMUNESİ.....	49
3.2. DEMİR-TİTAN AYRILMASI.....	54
3.2.1. DEMİRİN İNDİRGENMESİ.....	55
3.2.2. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, AMORF DEMİR SÜLFATIN ELDE EDİLMESİ, ANALİZLERİ VE KARŞILAŞTIRILMASI.....	58
3.2.2.1. KRİSTAL $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ELDE EDİLMESİ VE ANALİZİ.....	58

3.2.2.2. AMORF DEMİR SÜLFAT ELDE EDİLMESİ VE ANALİZİ.....	65
3.2.3. DEMİRİN EKSTRAKSİYONLA AYKILMASI.....	66
3.3. TiO_2 ELDE EDİLMESİ.....	73
3.3.1. ÇÖZELTİDEN TİTAN DİOKSİT ELDE EDİLMESİ.....	73
3.3.1.1. ÇÖZÜCÜ OLARAK H_2SO_4 İN KULLANILMASI HALİNDE.....	73
3.3.1.2. ÇÖZÜCÜ OLARAK HCl İN KULLANILMASI HALİNDE.....	75
3.3.2. ASİT ARTIĞI ÇÖKELEKTEN TiO_2 ELDE EDİLMESİ.....	77
3.4. HAZIRLANAN TiO_2 ÖRNEKLERİN SAFLAŞTIRILMASI VE ANALİZLERİ....	79
3.4.1. TRIETANOL AMİNLE SAFLAŞTIRMA.....	79
3.4.2. KUPFERRON İLE SAFLAŞTIRMA.....	84
3.4.3. HİDROLİZ İLE SAFLAŞTIRMA.....	84
3.5. TİTAN TETRAKLORÜR ELDE EDİLMESİ VE BARYUM TİTANAT ELDESİNDE KULLANILMASI.....	90
4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	92
LİTERATÜR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	101

Ö Z E T

Bu çalışma, yerli kaynaklardan TiO_2 elde edilmesi amacıyla yapılmıştır. Bu nedenle önce kaynak araştırması yapılmış ve tesbit edilen kaynaklar içersinde TiO_2 miktarı en yüksek olan Doğu Karadeniz sahil plaserleri ile Hakkari Çukurca demir cevherleri deneylerde kullanılmıştır.

Yaş magnetik ayırma ile sahil plaserlerinden oldukça saf magnetik konsantre elde edilmiştir. Bu konsantrenin HCl ve H_2SO_4 de çözünürlüğü tane büyüklüğü ve asit konsantrasyonuna bağlılığı yönünden incelenerek en iyi çözünme şartları tesbit edilmiştir.

Demiri ayırmak amacıyla numune H_2SO_4 ile çözülmüş ve çözeltiliye hurda demir ilave edilip Fe^{+3} iyonları, Fe^{+2} iyonlarına indirgendikten sonra soğutulmak suretiyle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallendirilmiştir. Kristallendirmeden arta kalan çözeltiden ise pH ayarlaması ve hidrolizle TiO_2 kazanılmıştır.

Asitle çözmeden arta kalan çökelek miktarları numune ve kullanılan asit cinsine göre değerlendirilmiş ve bu çökelekler $KHSO_4$ eritisiyle çözünürleştirilerek ihtiva ettikleri TiO_2 çözeltiliye alınmıştır. Çözeltideki Ti^{+4} hidroliz veya $NaOH$ ile çöktürülerek yeniden TiO_2 kazanılmıştır.

Hazırlanan TiO_2 örneklerinin AAS ile analizleri yapılmış ve ayrıca X-Ray difraksiyon pikleri alınarak ASTM Standartları ile karşılaştırılmıştır. Bu örneklerden $TiCl_4$ elde edilmiş, bundan çıkılarak hazırlanan baryum titanattan istenilen sonuçlar elde edilmiştir.

Deney ve analiz sonuçları sahil plaserlerinden temiz olarak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve TiO_2 elde edilebileceğini ve bunun için en uygun metodun sülfat metodu olduğunu göstermiştir.

SUMMARY

This study has been carried out in order to obtain titanium dioxide from our own resources, therefore, which have first been searched.

Among the sources found placer deposits of eastern part of Black Sea Coast and Hakkari-Gökureca iron ores having the most TiO_2 have been used in these experiments.

From the placer deposits, rather pure magnetic concentrate has been got by magnetic separation. The best conditions for dissolution of the concentrated sample, depending on particle size and acid concentrations, have been determined in HCl and H_2SO_4 .

For the purpose of iron separation, the sample has been dissolved in H_2SO_4 . The solution of titanium and iron sulfates thus obtained has been treated with scrap iron to reduce the ferric iron to the ferrous state and then $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ has been crystallized. From residual solution, TiO_2 has been recovered by adjusting pH and hydrolysis.

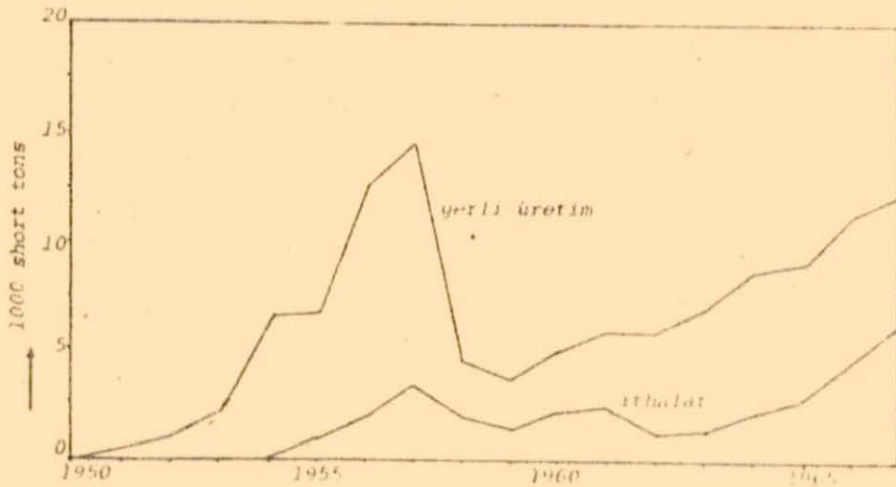
According to the sample and acids used, the amounts of residual precipitates have been evaluated, and dissolved with K_2SO_4 fusion and their TiO_2 contents have been taken into solution. TiO_2 has been recovered by precipitating Ti^{+4} ions in the solution with NaOH or hydrolysis.

Prepared TiO_2 samples have been analysed by AAS, in addition, their X-Ray diffraction peaks have been obtained and compared with ASTM standards. From these samples, $TiCl_4$ has been got and used to prepare barium methatitanate which has been given desired results.

The results of the experiments and analyses have shown that pure $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and TiO_2 can be obtained and also most suitable method is a sulphate method.

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiye yeni yeni sanai ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. Şüphesiz ki, teknolojik gelişim bu gelişmeye ayak uydurabilecek nitelikte malzeme yapımına, daha önemlisi yeni hammadde kaynaklarının bulunması ve değerlendirilmesine bağlıdır. Gerek metalik titan, gerekse titan dioksit (TiO_2), sahip oldukları özellikleri nedeniyle çok aranan ve endüstride geniş kullanım sahaları bulunan iki sanai üründür. Bu sebeple bunlara duyulan ihtiyaç sürekli artmaktadır. (Şekil 1)^{1,2}. Özellikle metalik titanın değişik etkenlere karşı daya-



Şekil 1. Amerika Birleşik Devletlerinde metalik titan (sünger) üretim ve ithalatının yıllara göre değişimi.

naklı malzeme yapımında başarıyla kullanılmış olması daha fazla önem kazanmasına sebep olmuştur.

Titan filizleri, dünyada geniş alanlara yayılmış olmalarına rağmen metalik titan ve titan bileşiklerinin üretimi teknolojik alanda

ileri ülkeler tarafından yapılmaktadır. Bu ülkelerin başında Amerika Birleşik Devletleri, Sovyetler Birliği, Japonya ve İngiltere gelmektedir. (Tablo 1³). Bu dört ülkeyi daha az miktarlarla Kanada, Hollanda ve Batı Almanya takip etmektedir. Gelişmiş ülkeler ihtiyaçlarını karşılamak için varsa kendi kaynaklarını kullanmakta veya ham maddeyi dışardan almak suretiyle işlemektedir. Hatta diğer ülkelere mamül madde satarak kazanç sağlamaktadır. Bilhassa metalik titanın çok önemli kullanım sahalarına sahip olması ve elde edilmesindeki güçlük sebebiyle pahalı olduğu düşünülürse, ülke ekonomisindeki yeri daha iyi anlaşılır. Henüz teknolojik gelişimini tamamlayamamış ülkeler açısından onu kullanacak tekniğe ve güce sahip olmamaları sebebiyle metalik titan önemli olmayabilir. Ancak titan dioksit (TiO₂) gerek pigment olarak gerekse diğer amaçlar için her ülkenin ihtiyaç duyduğu bir maddedir. Bu nedenle ülkeler varsa kendi kaynaklarından üretmek yoksa dışarıdan almak zorundadır.

TABLO 1. 1968 DÜNYA TİTAN (SÜNCER) TAHMİNİ ÜRETİM KAPASİTESİ

Ülke	Miktar (Short tons) ⁴
A.B.Devletleri	19.000 -25.000
Sovyetler Birliği	10.000 -20.000
Japonya	8.800
İngiltere	1.700

Ölkemiz de alıcı ülkelerden biridir. Bu nedenle satıcı ülkelere milyonlarca lira ödemek zorundadır (Tablo 2)^{4,5,6}. Çünkü ekonomik değere sahip bir kaynak yoktur. Belki bundan sonraki çalışmalar böyle

* Short tons = 2000 lb = 970,2 kg.

TABLO 2.YILLARA GÖRE TİTAN CİVHERİ VE TİTAN OKSİJENLERİ İTHALATI (TOPLAMI)

YILLAR	TİTAN OKSİJENLERİ			TİTAN CEVHERİ		
	MİKTAR(kg)	DEĞER (Tl)	DEĞER (\$)	MİKTAR(kg)	DEĞER (Tl)	DEĞER (\$)
1976	2.148.076	24.557.612	1.520.001	2.349.689	16.668.735	1.028.451
1977	3.121.147	43.139.268	2.401.761	3.226.359	21.205.971	1.239.811
1978	999.639	20.261.456	855.876	669.680	6.720.748	263.558
1979	3.321.314	82.122.958	2.231.409	1.929.774	37.194.289	1.038.561

bir kaynağın varlığını ortaya çıkarabilir.

Ekonominin dışa bağımlı oluşu gelişmeyi ters yönde etkileyen bir durumdur. Herhangi bir sebeple dış alımlar durduğunda buna bağlı olarak tüm sanayide durmak zorundadır. Ölkemiz bu gerçeği yakın zamanda yaşamış ve sıkıntıları çökmüştür. Bu nedenle kendi öz kaynaklarımıza dönüp, en az olanı dahi kendi imkanlarımızla değerlendirmeliyiz. Yapılacak en doğru iş, bugün için maliyetleri çok yüksek de olsa, birgün kullanılabilirliği gözönüne alınarak kendi kaynaklarımızdan yararlanma yollarını aramaktır.

Çalışmamız ise bu amaca yöneliktir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. TİTANIN BULUNUŞU, ÖZELLİKLERİ, ELDE EDİLMESİ VE KULLANILDIĞI YERLER

2.1.1. BULUNUŞU VE ÖZELLİKLERİ

Titan, ilk defa William Gregor adındaki İngiliz Minerolojisti tarafından 1790 yılında magnetik siyah kumlar (ilmenit) içersinde bulunmuştur. Sonra Alman kimyacısı Martin Klaproth yeni elementin oksitini (Rutil) keşfetmiştir. Bulunan bu elemente mitolojideki tanrıların adına izafeten Klaproth tarafından titan (titanyum) adı verilmiştir^{7,8}.

Atom numarası 22, atom ağırlığı 47,90 olan titan, periyodik sistemin IVB grubunda Zr ve Hf ile birlikte bulunur ve bu gruba titan alt grubu elementleri denir⁹. Geçiş elementlerinden olup en dış elektron tabakasında iki s elektronu ondan sonraki ikinci dış tabakada da iki d elektronu ihtiva ettiği için genel olarak +3 ve +4, daha az olarak da +2 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Saf hâlde beyaz ve parlak olan titanın atom kütlesi 46 dan 50 ye kadar değişen beş izotopu vardır. En önemli izotopu çokluk bakımından % 73 ile Ti^{48} dir. Diğerleri % 5 ile 8 arasında değişen miktarlarda bulunurlar. Bunların dışında radyoaktif özellik gösteren 4 ayrı suni izotopu daha yapılabilmektedir¹⁰ (Tablo 3).

TABLO 3. TİTANIN İZOTOPLARI VE BOLLUK YÜZDELERİYLE YARI ÖMÜRLERİ

KÜTLE NUMARASI	% BOLLUK	YARI ÖMÜR
43		0,6 dakika
44		> 20 sene
45		3,08 saat
46	8,0	
47	7,4	
48	73,8	
49	5,5	
50	5,3	
51		5,8 dakika

Diğer bazı fiziksel özellikleri de Tablo 4 de verilmiştir.

TABLO 4. TİTANIN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Atom Numarası	22
Atom ağırlığı	47,9
Erime noktası °C	~ 1680
Kaynama noktası °C	> 3000
Yoğunluğu gr/cm ³	5,4
Kristal sistemi	Hekzagonal
Rockwell sertliği	63

Aktif bir element olması sebebiyle tabiatta saf halde bulunmaz. Yerkabuğunda çokluk sırasında 9., metalik elementler içinde ise alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra 4., sıradadır. Ancak yerkabuğunda çok dağılmış bir durumda olduğundan işletmeye elverişli cevherleri çok azdır^{9,11}. Çeşitli filizlerinden en önemlisi rutil (TiO₂) ve ilmenit (FeTiO₃ veya FeOTi₂) dir. Diğerleri titanomagnetit (Fe₃O₄. TiO₂), anatase (TiO₂), brookite (TiO₂), perovskit (CaTiO₃), sphene (CaOTiSiO₄) dür. Genellikle ilmenit demir titanat, perovskit kalsiyum titanat sphene de titanit olarak isimlendirilir. Bunların dışında ise birçok demir filizlerinde ve boksit yataklarında bulunur. Tablo 5 de bazı titan filizleri ve ihtiva ettikleri titan yüzdeleri verilmiştir.

TABLO 5. TİTAN FİLİZLERİNDEKİ TİTAN MİKTARLARI

FİLİZ ADI	FORMÜLÜ	Z Ti
Ilmenit	FeOTiO ₂	32
Rutil veya anatase	TiO ₂	60
Titanomagnetit	Fe ₃ O ₄ TiO ₂	10-15

Titan mineral yatakları dört ayrı grupta toplanmıştır¹².

1. Magma kökenli yataklar,
2. Sedimanter yataklar,
3. Kalıntı yataklar,
4. Metamorfize olmuş yataklar.

Titan, hemen hemen magmatik (volkanik) kayalarda ve bunlardan meydana gelen tortullarda (sedimanter) mevcuttur. Magma kökenli yataklarda genellikle demirlidir. Sedimanter yataklarda ise diğer sahil plaserleri ile birlikte bulunur. Bazı hallerde ise titan mineralleri tabii etkenler vasıtasıyla sahil kumları içerisinde konsantre olur. Bu tür yataklar genellikle ilmenit ihtiva etmekte olup, titan ve titan dioksit üretimi için en önemli kaynaklardır.

Boksit yatakları içerisindeki titan, alüminyum eldesi sırasında kırmızı çamurda toplanır. Ayrıca kömür külünde, bitkilerde ve insan vücudunda da titana rastlanır. Gökteşleri (meteor) ve güneşte de mevcuttur. Son uzay araştırmalarında Apollo-17 vasıtasıyla ay kayalarında % 12,1 TiO_2 tespit edilmiştir. Bazı yıldızların spektrumlarında ise açık bir şekilde TiO_2 bantları görülmektedir^{8,9,12}.

Önemli titan filizlerinin yeryüzündeki dağılımları ise şöyledir;

Titan dioksit (TiO_2)

Rutil, anatase ve brookite adı altında değişik kristal yapılarında bulunur. En bol ve yaygın olanı ise rutildir. % 94-98 TiO_2 ihtiva eder. Ekonomik değere sahip önemli yataklar, ABD., Norveç ve Avustralya'dadır. Avustralya % 63 ilmenit, % 10-30 rutil ihtiva eden sahil kumlarıyla en büyük yatağa sahip olup üretimde birinci sırayı almaktadır.

Ilmenit ($FeTiO_3$)

Esas kaynak Sovyetler Birliğindeki Ilmen Dağlarıdır. İsmi de buradan almaktadır. Siyah sahil kumları veya ana kayalar içerisinde hematit ve magnetitle birlikte rastlanır. Bu tip filizler ilmenit-magnetit ve titanoferez-magnetit olarak isimlendirilir.

Ilmenit kumları Java, Avusturalya, Yeni Zelanda, Senegal, Malaya, Seylan, Brezilya ve Hindistanda bulunur. Dünyanın en zengin ilmenit yatakları ise % 80 ilmenit ve % 57-61 TiO_2 ile Hindistanın Güneybatı sahillerindeki Travancore'dadır. II. Dünya Savaşından önce dünyanın ilmenit ihtiyacının büyük bir kısmı bu yataklardan karşılanmıştır.

Ilmenit-hematit filizi Kanada'da Allard Çölü bölgesinde geniş yataklar halinde, titanoferoz magnetitler ise ABD (New York, Arkansas, Kuzey Carolina, Virginia, Wyoming ve Minnesota), Norveç, Kanada, Madagaskar, Avusturalya ve Romanya'da bulunur.

Tablo 6 da bazı ülkelerin sahip olduğu titan filizlerinin tahmini rezerv durumları gösterilmiştir¹³.

TABLO 6. DÜNYA TiO_2 REZERVLERİNİN 1954 YILINDAKİ HESAPLANAN DURUMLARI

1000 Short tonda kazanılabilir TiO_2				
ÜLKE ADI	İLMENİT	RUTİL	İLMENİT-HEMATİT	TOPLAM
Avustralya	2.230	2.554		4.784
Kanada alt sınır	417		35.904	36.321
üst sınır	417		70.064	70.481
Mısır	3.855			3.855
Fillandiya	6.750			6.750
Hindistan	30.000	1.900		31.900
Japonya	3.539			3.539
Meksika		4.812		4.812
Norveç	24.361			24.361
Güney Afrika Cum.	1.100	167		1.267
ABD. alt sınır	26.027	769		26.796
üst sınır	40.647	1.087		41.734
TOPLAM alt sınır	98.279	10.202	35.904	144.985
üst sınır	112.899	10.520	70.520	193.483

2.1.2. KULLANILDIĞI YERLER

Metalik titan, sahip olduğu önemli özellikleri sebebiyle metaller içerisinde müstasna bi. yer sağlamıştır. Hem çeliğin hem de alüminyumun en çok aranan özelliklerini bünyesinde toplamıştır. Kendisine değer kazandıran da bu özellikleridir¹⁴. Düşük yoğunluğa ve iyi bir sertliğe sahiptir. Dayanıklılığı ve esnekliği fazladır. Isı iletkenliği ve genleşme katsayısı düşük, erime noktası yüksektir. Korrozyona karşı mükemmel direnç gösterir. -240 °C ile 540 °C arasında kolaylıkla işlenebilir. Bütün bu özelliklerin birleşmesi teknikte titanın deniz, hava ve uzay sanayinde kullanılmasını sağlamıştır.

Metalik titanın başlıca kullanım sahaları şöyledir;

1. Alaşımları genellikle uçak ve mermi yapımında,
2. Gemilerin suya temas eden (pervane mili) kısımlarının yapımında,
3. Platin ile kaplanarak tuzlu suyun aşındırmasına karşı katodik korumada,
4. Platinle kaplanarak klor ve kostik üretiminde anot olarak,
5. Sıcaklığa dayanıklı alaşım yapımında kaynak çubukları ve kalıbcı mıknatıslarda,
6. Klor endüstrisinde, metal klorürler ve klorlu organik bileşiklerin hazırlanmasında,
7. Tanklarda, soğutucularda, ısı değiştiricilerde,
8. Organik asitlere, sülfürlere ve kuvvetli ağartıcılara dayanıklılığı nedeniyle kağıt endüstrisinde,
9. Sıcak nitrik asitle çalışmaların yapılacağı tankların yapımında kullanılır.

Tablo 7 de ise iş kollarına ve yıllara göre dağılım verilmiştir.

TABLO 7. BAŞLIKA TİTAN TÜKETİM SAHALARI VE TÜKETİM ORANLARI

KULLANIM SAHASI	Z TOPLAM METAL/YIL		
	1965	1966	1967
Uçak motorları	40	51	52

Uçak çatıları (gövdesi)	30	23	34
Mermi (füze, roket) ve madeni eşya sanayi	15	20	8
Kimyasal proses ekipmanları	10	5	4
Muhtelif	5	1	2
Üretim (ton)	9,484	14,017	13,635

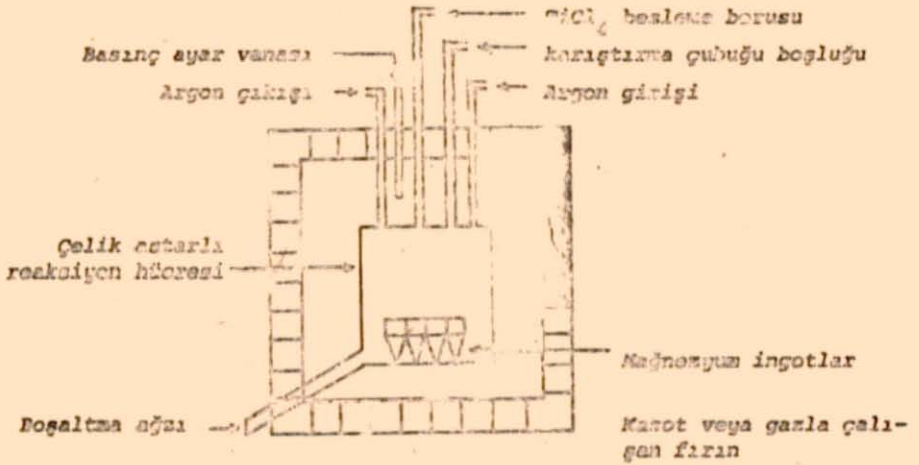
2.1.3. METALİK TİTAN ELDE EDİLMESİ

Saf metalik titanın yüksek kimyasal aktifliği nedeniyle elde edilmesi oldukça güçtür. Bilhassa oksijen, azot ve hidrojene karşı çok hassastır. Bunun için inert atmosferde çalışılır.

İlk metalik titan elde etme çalışmaları 1887 yılında Nilson ve Petterson tarafından yapılmıştır. 1906 yılında ise M.A. Hunter, çelik bir bomba içerisinde $TiCl_4$ ü metalik sodyum ile indirgeyerek % 99,9 saflıkta titan elde etmiştir. Hunter'in buluşu 1913 yılında ticarileştirilmiş, ancak üretim düşük seviyede kalmıştır (2 kg civarında). 1925 yılında Van Arkel ve arkadaşları titan'ı TiI_4 den saf olarak elde etmişlerse de, pahalı oluşu nedeniyle tekniğe uygulanmamıştır¹⁵.

Endüstride geniş çapta uygulanabilen metod ise Wilhelm J. Kroll tarafından geliştirilmiş olup, Kroll Prosesi olarak bilinir. 1932-1940 yıllarında Kroll, kapalı bir devrede $TiCl_4$ ü magnezyum ile indirgeyerek oldukça saf titan metali elde etmiştir. Böylece titanın zarar verici elementlerle buluşması önlenmiş ve kalitesinin yüksek olması sağlanmıştır. Son yıllardaki çalışmalar, proseste magnezyum yerine sodyumun da kullanılabileceğini göstermiştir.

Proseste saflaştırılmış titan tetraklorür çelik bir reaktör (Şekil 2) içine magnezyum veya sodyumla alınır. Bundan evvel reaktörün havası boşaltılarak inert bir gazla (Helyum veya Argon) doldurulur. 850-900 °C ye kadar ısıtılarak $TiCl_4$ metalik titana indirgenir. $MgCl_2$ ün erime noktası 712 °C, titan-demir eutektik karışımın erime noktası ise 1025 °C dir. Bu nedenle sıcaklık 1000 °C nin üstüne çıkarılmaz.



Şekil 2. $TiCl_4$ ün Magnezyumla indirgenmesinde kullanılan reaktör

Sünger metal içerisinde hesaplanmış vaziyette Mg ve $MgCl_2$ bulunur. Bunları temizlemek için vakum destilasyonu yapılır. Şayet indirgemede sodyum kullanılmış ise seyreltik HCl ile liç edilerek temizlenir.

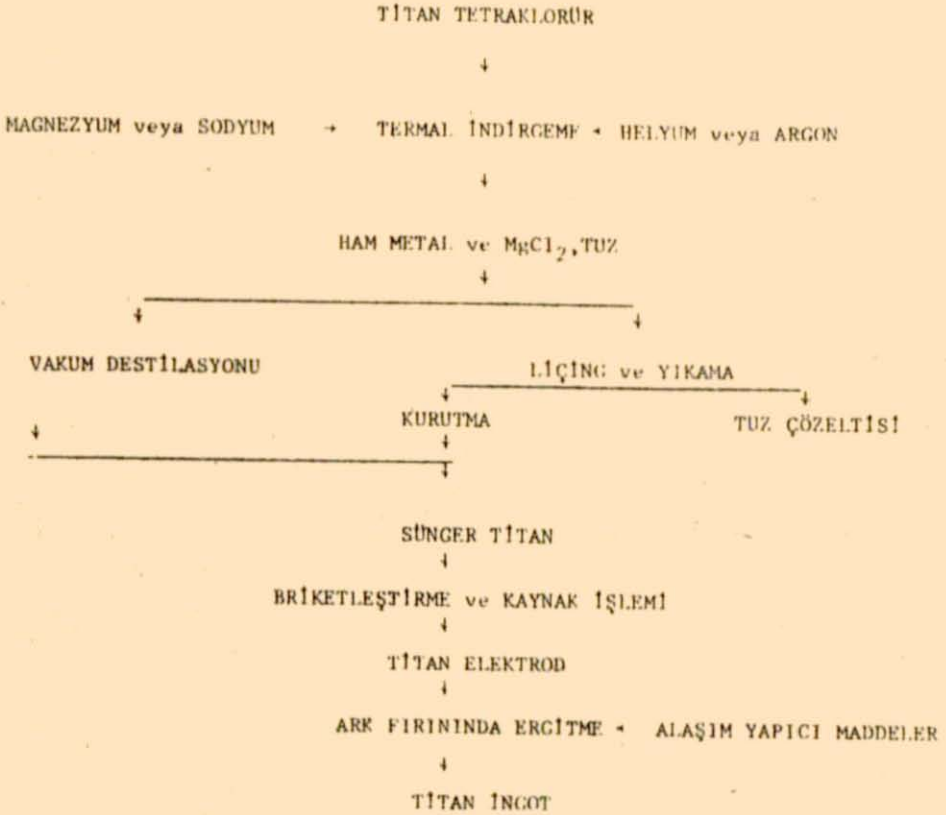
Metalik titan üretimiyle ilgili akım şeması Şekil 3 de verilmiştir.

2.2. TITAN DİOKSİT ÜZELLİKLERİ, KULLANILMASI ve ELDE EDİLMESİ

2.2.1. ÜZELLİKLERİ

Titanın aynı formül ile gösterilen üç ayrı TiO_2 bileşiği vardır. Rutil, anatase ve brookite. İyi bir kaplama gücüne ve diğer bazı özelliklere sahip olması nedeniyle aranan rutil yapısındaki TiO_2 dir. Çünkü anatase ve brookite rutilin özelliklerine sahip değildir. Oksitlerin başlıca fiziksel özellikleri Tablo 8 de, rutil ve anatase'nin kristal yapıları da Şekil 4 de gösterilmiştir.

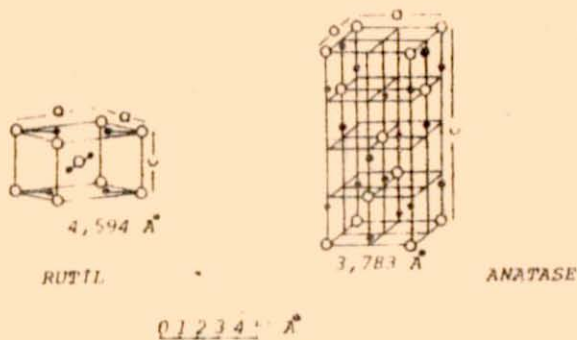
Anatase ve rutilin kırılma indisleri yüksektir. Diğer beyaz pigmentlere nazaran daha fazla saklama gücüne ve yüksek opaklığa sahip olan TiO_2 sürüldüğü yüzey üzerinde ince bir tabaka teşkil ederek hem



Şekil 3. Metalik titan üretimi akım çemesi.

TABLO 8. RUTİL, ANATASE VE BROOKİTENİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

ÖZELLİK	RUTİL	ANATAS	BROOKİTİ
Kristal sistemi	Tetragonal	Tetragonal	Örtorombik
Özgül ağırlık	4,23	3,9	4,0
Sertlik	6-6,5	5,5-6	5,5-6
Kırılma indisi	2,76	2,55	-



Şekil 4. Rutil ve anatase'nin kristal yapıları

yüzeyi korur, hemde bundan sonraki işlemler için düzgun bir yüzey sağlar. Suda, organik asitlerde, seyreltik alkalilerde ve birçok inorganik asitlerde çözünmez. Çeşitli etkenlere karşı dayanıklı ve uzun omurludur. Bu nedenle beyaz pigmentler arasında ilk sırayı alır. Tablo 9 da diğer beyaz pigmentlerle mukayesesi verilmiştir¹⁶.

X-ışınları analizi hidratize titan dioksit'in yapısını $TiO_2 \cdot xH_2O$ şeklinde verir. X in değeri maddenin hazırlanışına göre değişir. İmmorf olan hidratize titan dioksit derişik H_2SO_4 ve HCl de çözünür.

Diğer bir isimlendirme şekli de orto veya meta titanik asit şeklindedir. Az enerjili ve her TiO_2 molekülü için 1 mol su olanı meta, enerjice kuvvetli ve her molekül TiO_2 için iki veya daha fazla

su bulundurana ise orto titanik asit denir.

TABLO 9. BEYAZ PİGMENTLERİN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

PİGMENT	Kırılma indisi	100 lb hacmi (galon)	Yapı Absorb- siyonu	Kaplama gücü	Kaplama dayanıklılığı	Birim fiyatı
Bazik kurşun karbonat	1,94-2,04	1,78	8-15	15-25	120-220	0,18 $\frac{3}{4}$
Bazik kurşun sülfat	1,93-2,02	1,90	10-14	13-16	120-150	0,16 $\frac{3}{4}$
Bazik kurşun silikat	-	3,0	15	12	90	0,17 $\frac{1}{4}$
% 35 kurşunlu çinkooksit	-	2,06	12	20	175	0,1530
Çinko oksit	2,08	2,14	12-15	20	210	0,149
Çinko sülfat	2,37	3,00	22	58	640	
Litopon	1,86	2,79	12-18	27	280	0,09 $\frac{1}{3}$
Titan dioksit (Anatase)	2,55	3,08	20-25	115	1250	0,26 $\frac{1}{2}$
Titan dioksit (Rutil)	2,76	2,86	18-22	147	1600	0,27 $\frac{1}{2}$
Titan kalsiyum (R)	-	3,69	15-20	57	600	0,09 $\frac{7}{8}$

2.2.2. KULLANILDIĞI YERLER

TiO₂ in yaklaşık % 75'i boya ve vernik yapımında, % 15'i ise kağıt endüstrisinde kullanılır. TiO₂ li boyalar en çok dış kısımlarda kullanılır. Tipik bir boya % 15 TiO₂, % 25 ZnO, % 50 kurşun beyazı

ve % 10 tutturucudan meydana gelir. Genel olarak % 70 CaSO_4 veya % 75 BaSO_4 in karışımı şeklinde pazarlanır. Boya sanayi dışındaki kullanım yerleri ise şöyledir;

Vernik ve cila yapımında,

Kağıt endüstrisinde,

Dolgu maddesi olarak plastik, lastik, yer muşambası yapımında, Emaye ve sır sanayinde (porselen üzerinde sarı bir sır teşkil eder, mineli seramiklerde % 10-20 TiO_2 vardır).

BaSO_4 karıştırılarak dekoratif amaçlarla,

Deri kozmetik ve tekstil endüstrisinde,

Elektronik düzeneklerde (radyo ve televizyon) kapasitörlerinin yapımında,

Ev ve ressam boyası olarak,

Suni değerli taşların yapımında,

Cam-fiber üretiminde katkı maddesi olarak,

Infrared ışınlarına karşı iyi bir yansıtıcı olduğundan, güneş rasathanelerinde.

Son zamanlarda ise TiO_2 nin kömürün hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılabilceği iddia edilmektedir¹⁷.

TiO_2 , beyaz donuk renkte, zehirsiz ve H_2S den etkilenmeyen ve tercihan üstübec yerine kullanılan bir pigmenttir. Zehirsiz olması sebebiyle kurşun ve çinko oksite üstünlük sağlar.

Tablo 10 da kullanım sahalarına göre TiO_2 in dağılım oranları verilmiştir.

Titanın önemli bileşiklerinden olan ve titan dioksitten de elde edilebilen titan tetraklorür havada suni sis yapımında, diğer bir bileşiği titan sülfat ise tekstil sanayinde kullanılır.

2.2.3. TITAN DİOKSİT ÜRETİMİ

Titan dioksit üretimi için endüstriyel hammadde ilmenittir ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$). Ilmenit içinde yaklaşık % 32 titan vardır. Tablo 15 de titan dioksit üretiminde kullanılan bazı ilmenitlerin kimyasal analizleri verilmiştir.

TABLO 10. TiO_2 İN ENDÜSTRİDE DAĞILIM ORANLARI

ENDÜSTRİ DALI	1963	1965	1967
% Brüt ağırlık			
Boya, vernik, lak	63,3	52,9	61,9
Kağıt	12,5	12,6	14,7
Yer (zemin) kaplama	4,3	3,6	2,7
Lastik	4,0	4,2	2,8
Eşya kaplama ve tekstil (yağlı muşamba, çadır bezi, suni deri vs)	2,0	1,4	1,4
Matbaa mürekkebi	1,6	1,8	2,0
Granüle kaplama	2,1	1,3	1,1
Seramik	1,2	1,5	1,9
Plastik(zemin kaplama tekstil ha- riç)	2,9	3,6	5,1
Diğerleri	6,1	7,4	6,5
Net % TiO_2 olarak			
Boya, vernik, lak	57,0	57,4	57,5
Kağıt	15,5	15,2	17,2
Toplam US.üretimi (net TiO_2) Short toons	519,458	576,700	587,995

TABLO 11. BAZI İLMENİTLERİN ve KANADA SLAGININ KİMYASAL ANALİZLERİ

ÜLKE	NORVEÇ	ABD		HİN- DİSTAN	MALEZYA	W. AVUS- TURALYA	KANADA
		NEW YORK	FLORİDA				
% BİLEŞİM	MASİF	MASİF	KUM	KUM	KUM	KUM	SLAG
TiO_2	43,8	44,5	64,1	59,8	52,6	54,3	71,7
FeO	34,6	36,7	4,7	10,1	34,3	23,6	10,6
Fe_2O_3	12,7	6,5	25,6	24,8	6,5	18,5	yok
Fe(metalik)	-	-	-	-	-	-	0,5
SiO_2	1,9	3,6	0,3	1,0	0,7	0,5	5,2
Al_2O_3	1,2	2,0	1,5	1,1	1,3	0,4	5,7
MgO	3,2	2,4	0,35	0,8	0,1	0,1	5,0
CaO	0,5	0,5	0,13	0,15	0,1	-	1,0
MnO	0,33	0,4	1,35	0,48	2,6	1,7	0,22
P_2O_3	0,04	0,06	0,21	0,18	0,1	0,07	0,03
Nb_2O_3	0,01	0,01	-	0,17	0,27	0,16	0,01
V_2O_3	0,2	0,18	0,24	0,25	0,04	0,03	0,55
Cr_2O_3	0,02	0,01	0,01	0,13	0,02	0,06	0,23

Titan dioksit üretiminde ekonomik olarak uygulanabilen en eski metodlar sülfat ve flor metodlarıdır.^{7,18}

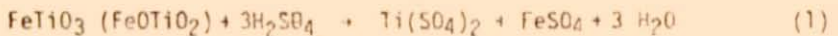
SÜLFAT METODU

Ilmenit cevherleri önce bazı ön işlemlerden geçirilmek suretiyle ilmenit bakımından zenginleştirilir. Bunun için muhtelif mekanik metodlar kombine tatbik edilir. Bu metodların tatbiki ilmenitin cevherdeki bulunuş şekline göre değişiklik gösterir. Ilmenitin kumlar içerisinde olması halinde işlemler daha basit ve kısa zaman alırken, kayalar içerisinde olması halinde işlemler daha zor ve uzun zaman alır. Kumlar elendikten sonra elektromagnetik seperatörlerden geçirilir ve % 94-98 lik ilmenit konsantrasi elde edilir. Kayalarda ise belirli boyutta öğütüldükten sonra ayırma işlemlerine geçilir.

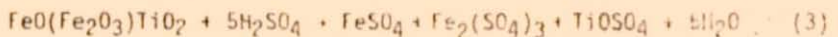
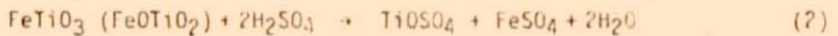
Sülfat metodu dört basamaktan oluşmaktadır;

1. Hammaddenin çözünür hale getirilmesi: Çözme için genellikle % 70-96 (66Bé) lik sülfürik asit kullanılır. Eskiden normal tuzların teşekkülüne yetecek kadar asit kullanılırken bugün H_2SO_4/TiO_2 oranı biraz daha düşük (1,2-1,8) tutulmaktadır. Böylece daha iyi hidroliz şartlarına erişmek mümkündür. Öğütülmüş cevher ağır çelik tanklarda asitle karıştırıldıktan sonra ısıtılır. Isıtma, karışıma su katılması ile meydana gelen hidrasyon ısı ile de karşılanabilir. Reaksiyon 100 °C de başlar ve 120-180 °C de devam eder. Asit konsantrasyonunu ayarlamak için reaksiyon esnasında aşırı ısıtılmış buhar gönderilir veya sıcak hava üflenir. Bu taktirde çözülme çökeltisi poröz olur ve kolay çözünür. Verimi arttırmak için reaksiyon bittikten sonra 200-250 °C ye ısıtmak uygundur. Basınc altında çalışma da verimi artırır.

Ilmenit, sülfürik asitle su reaksiyonları verir;



veya



Fakat denge ortamda $TiOSO_4$ teşekkülü yönündedir.

Çözünme işi bittikten sonra kaptaki ürün su veya sulu asit çözeltisiyle çözülür. Bu maksatla hidroliz esnasında elde edilen seyreltik asit çözeltisi de kullanılır. Çözünme, sıcaklığın yükselmesi ve karıştırma ile hızlanır. Ancak sıcaklığın fazla yükselmesi erken hidrolize sebep olur. Elde edilen bu çözeltide TiO_2 oranı % 8-15 dir. Hidroliz esnasında Fe^{+3} iyonlarının çökmesine ve titan dioksit hidrat tarafından absorblanmasına mani olmak için Fe^{+3} , Fe^{+2} indirgenir. Bu maksatla hurda demir kullanılır. Bu esnada % 1-5 arasında Ti^{+4} , Ti^{+3} e indirgenir. Ancak Ti^{+3} , reaksiyon esnasında Fe^{+2} nin Fe^{+3} e yükseltgenmesine mani olur. Ayrıca Ti^{+3} çözme işini de kolaylaştırır.

İndirgmeden sonra elde edilen sülfat çözeltisi gerek çözülmüş, gerekse kolloidal halde yabancı maddeler bulundurur. Bunlar sedimantasyon, flitirasyon veya çöktürme ile uzaklaştırılır. Çözelti kuvvetli asidik olduğundan safsızlıkların bir kısmı kolloidal halde bulunduğu için direkt ayrılmazlar. Bunları ayırmak için ortama albumin, tutkal, kazein gibi maddeler ilave edilerek pıhtılaştırılır. Sonra süzülerek ortamdan uzaklaştırılır.

Çözeltideki demirin bir kısmı 5, -15 °C ye kadar soğutulmak suretiyle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ halinde kristallendirilir ve süzülerek ayrılır ve az suyla yıkanır.

2. Sulu çözeltinin hidrolizi (titan dioksihidratın çöktürülmesi): Temizlenmiş çözelti ısıtılır ve bu esnada titan hidroliz olarak titan dioksihidrat ($TiO_2 \cdot H_2O$) şeklinde çöker. Çöken hidrat henüz pigment özelliği taşımaz. Hidroliz için titan demir ve sülfat iyonları konsantrasyonunun büyük önemi vardır. Önceleri çözeltinin konsantrasyonu %10-15 TiO_2 de tutulurken, şimdi çözeltiyi vakumda buharlaştırmakla 200-250 gr/lt konsantrasyonu tercih edilir. H_2SO_4 /titan oranı ikinin altına nekadar düşerse titani sülfat okadar kolay hidroliz olur. Hidroliz seyrine bağlı olarak devamlı ve ayarlı su akımı sevki ile sabit bir asit konsantrasyonu temin edilerek hidroliz kontrol edilir. Basıncın artması çökmeyi hızlandırır.

Basınc altında çöktürmeden daha iyi sonuç veren çöktürme filiz katılmasıyla yapılan çöktürmedir. Kaynama ile hidroliz esnasında kendi-

liğinden meydana gelen çekirdeklesmeyi kontrol etmek zordur. Katılan filizlerle (çekirdek) çukme hızı ve verim arttırılabilir. Aynı zamanda hidralizatın karakteri de tayin edilir. Filizler, ya filiz süspanسیونları halinde çözeltiye katılır veya titanın sülfat çözeltisi içinde meydana getirilir. Tanınmış filizleme metodları Blumenfeld ve Mecklenburg metodlarıdır.

Blumenfeld Metodu : Çekirdek ortamda geliştirilmektedir. Hidroliz edilecek çözelti 94-110 °C arasında ısıtılır, sonra soğuk suya veya kaynar suya dokulur. Veya sıcak suya iki tabaka olacak şekilde aktarılır. Isıtma esnasında meydana gelen kolloidal hidrolizat kısımları çökmede filiz vazifesi görür.

Mecklenburg Metodu: Çekirdekler ayrı olarak hazırlanır ve çözeltiye ilave edilir. Titan sülfat çözeltisinin az bir kısmına sodyum hidrok-sit ilave edilerek kısa müddet (n 30 dak.) 80 °C ye ısıtılır ve filiz süspanسیونu oluşturulur. Süspanسیونun pH = 2,5 - 6,0 (n 4) olmalıdır. Süspanسیون ana çözeltiye katılır ve kaynaya kadar ısıtılır. Birkaç saat sonra çökme tamamlanır.

Çöktürmeden sonra çökelek demirli, seyreltik asitli ana çözeltiden süzülerek ayrılır ve yıkanır. Ne kadar iyi yıkanırsa yıkansın çökelekte Fe, Mn, Cr, vs den gelen kirlenme vardır. TiO₂ pigmentinin beyaz rengini korumak için bunların temizlenmesi gerekir. Zira krom oksitle kirlenmiş bir pigment 1/1.500.000 oranında bile insan gözüyle farkedilir.

3. Hidratın kalsinasyonu (kızdırılması): Bu iş için döner fırınlar kullanılır. Isıtma ile titan dioksidhidrat önce kurur sonra dehidre olur uçucu maddelerden (H₂SO₄) kurtulur. Sonra pigment TiO₂ (rutil veya anatase) e dönüşür. Burada önemli olan husus pigment karakterinin teşekkülüdür. Beyazlık ve örtme kabiliyeti için önemli olan kırılma indisi amorf maddede 1,8 iken anatase'de 2,55, rutil'de 2,71 olur. Bu esnada yapılan ilavelerle (K,Na,Li karbonatları) rutilleşme teşvik edilir. Kızdırma pigmentin optik özelliklerine etki ettiği için anatase'nin rutile dönüşümü nisbeten düşük sıcaklıklarda (800-1000 °C) yapılır. Renk düzeltmek için kızdırmadan evvel hidrata silis, fosfat asidi, alkali toprak oksitleri, alüminyum oksit, çinko oksit veya antimon oksit az miktarlarda (azami % 5) katılır.

4. Bitirme işlemleri : Titan dioksit üretiminde son işlem öğütmedir. Öğütme yaş ve kuru olmak üzere iki şekilde yapılır. Öğütmeden sonra tasnif edilir. Tasnif yaş öğütmede elek, kuru öğütmede siklonlarla olur. Son işlem paketlemedir.

KLOR METODU

Klor metoduyla esas gaye, metalik titan üretimi için $TiCl_4$ hazırlanmasıdır. Bunun yanında hazırlanan titan tetraklorürden iki yolla pigment titan dioksit elde edilmektedir^{19,20,21}.

1. $TiCl_4$ ün su ile hidrolizinden: $TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl$

2. $TiCl_4$ ün oksijen ile kavrulmasından: $TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$ (600°C)

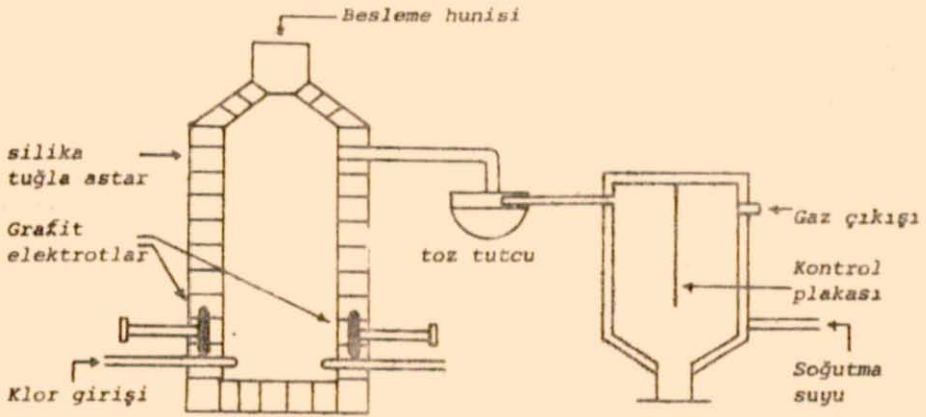
Titan tetraklorür elde etmek için rutil veya titan dioksit konsantreleri klorlanır^{22,23}. Son zamanlarda ise bazı indirgenler yardımıyla ilmenitin doğrudan klorlanması incelenmiş^{24,25,26} ve değişik metodlar geliştirilerek çok sayıda patent alınmıştır²⁷⁻³⁵.

Metodda takip edilen yol şöyledir; Rutil veya TiO_2 konsantresi kok ile birlikte öğütülür ve katran kullanılarak (bağlayıcı) briket haline getirilir. Veya doğrudan % 20-25 petrol koku ile karıştırılır. Briketler tuğla astarlı ve çelikten yapılmış fırınlar (ekil 5) içersinde elektrikle 800 °C ye ısıtılarak klor gazı geçirilir ve klorlanır. Reaksiyon sonucu $TiCl_4$, CO az miktarda CO_2 ve $COCl_2$ oluşur. Bunun yanısıra filiz içindeki safsızlıkların klorürleri tesekkül eder ($FeCl_3, SrCl_4, VCl_3$ vs. gibi).

$TiCl_4$, damıtılarak (fraksiyonlu destilasyon) diğer klorürlerden ayrılır. Çünkü bu klorürler bu tür bir ayırma uygundur (Tablo 12.) $TiCl_4$ k.n. 136 °C dir.

Damıtılarak saflaştırılan titan tetraklorürden oksijen ile kavurma veya su ile hidroliz metodlarından biriyle TiO_2 elde edilir. Bu metodda da sülfat metodunda olduğu gibi rutillesmeyi kolaylaştırıcı maddeler ilave edilerek 800-1000 °C ye kadar ısıtılır^{16,36}.

Klor metodu, sülfat metoduna göre daha yenidir. Tablo 13 de bu durum açıklıkla görülmektedir. Her iki metoda pigment TiO_2 elde etmekle birlikte, mevcut teknolojiye göre metalik titan üretimi için.



Şekil 5. TiO_2 den $TiCl_4$ elde edilmesinde kullanılan klorlama ve yoğunlaştırma Uniteleri.

TABLO 12. $TiCl_4$ DEN DESTİLAYONLA AYRILAN KLORÜRLER VE KAYNAMA NOKTALARI

I. Grup	Kaynama noktası	II. Grup	Kaynama noktası
$SiCl_4$	57 °C	VCl_3	164 °C
$GeCl_4$	84 "	$TaCl_4$	234 "
$SnCl_4$	114 "	$NbCl_3$	243 "
$AsCl_3$	122 "	$FeCl_3$	319 "

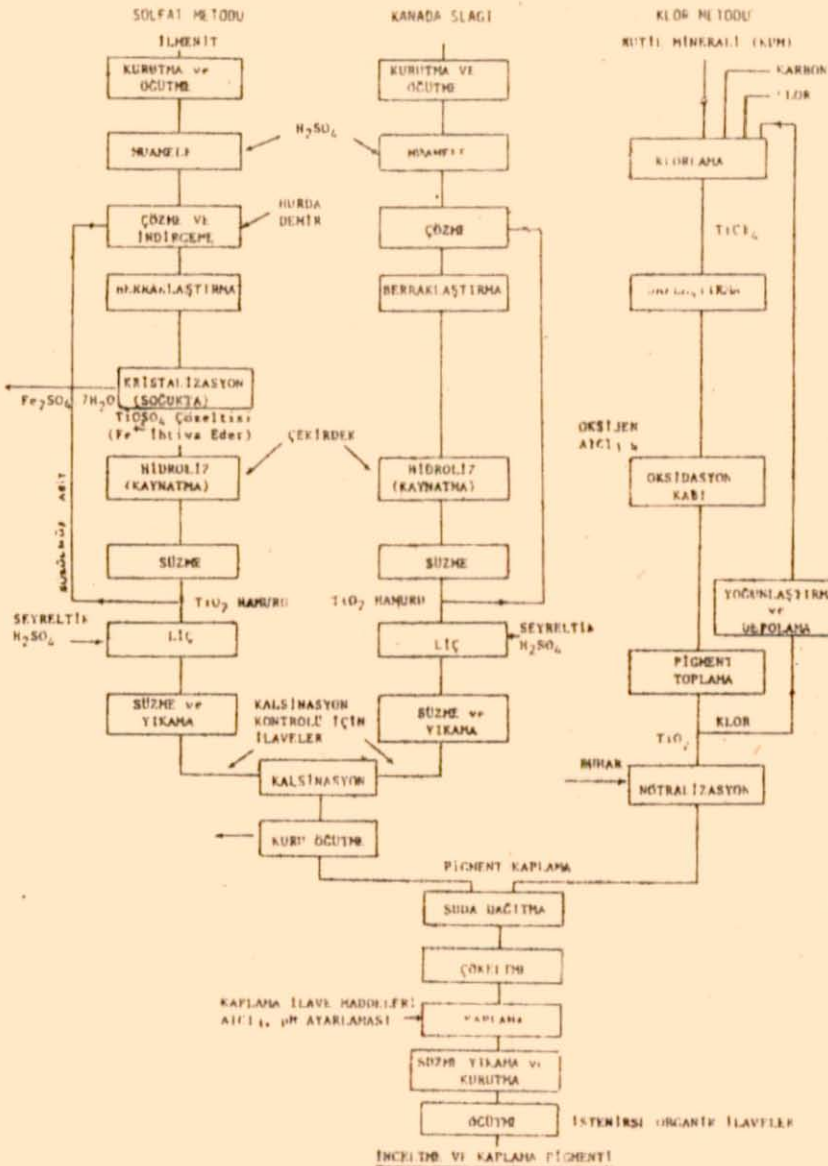
$TiCl_4$ gerekli olduğundan mutlak klor metoduna ihtiyaç vardır.

Şekil 6 da her iki metoda ait TiO_2 üretim akım şeması birlikte verilmiştir.

TABLO 13. SÜLFAT VE KLOR METODUYLA PİGMENT TiO_2 ÜRETİM KAPASİTELERİNİN ÜLKELERE DAĞILIMI

(1000 ton)

Yıllar	Ülke	1960			1964			1969		
		Sülfat	Klor	Toplam	Sülfat	Klor	Toplam	Sülfat	Klor	Toplam
Amerika Kıta	Kanada	16		16	43		43	49	9	58
	Meksika	7		7	7		7	10		10
	ABD.	505	80	585	775	82	657	546	235	781
	Belçika	10		10	10		10	15		15
	Finlandiya				15		15	24		24
Avrupa	Fransa	27		27	46		46	75		75
	Batı Almanya	111		111	150		150	205	18	223
	İtalya	27		27	45		45	45		45
	Hollanda				11		11	20		20
	Norveç				7		7	15		15
	İspanya	10		10	10		10	15		15
	İngiltere	120		120	160		160	160	8	168
	Hindistan	3		3	3		3	6		6
	Japonya	60		60	90		90	123		123
	Giney Afrika				10		10	17		17
Okyanusya Kıta	Avustralya				10		10	17		17
	Toplam	896	80	976	1192	82	1274	1461	267	1629



2.3. DEMİR SÜLFAT ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ELDE EDİLiŞİ VE KULLANILDIĞI YERLER

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yeşil vitriol olarak bilinir. Solgun açık yeşil renkte, klinorombik prizmalar halinde kristallerdir. Sudaki çözünürlüğü çok fazladır. Oda sıcaklığında 100 kısım su 61 kısım kristal sülfat çözer. 100°C de ise bu miktar 5 kat daha fazladır. Şayet havasız yerde ısıtılarak suyu uçurulursa geriye beyaz toz halinde FeSO_4 kalır. Açık havada okside olarak bozunur.

Elde edilmesinde iki yol vardır;

1. Piritlerin oksidasyonu,
2. Sülfürik asidin demire etkisiyle.

Piritlerin oksidasyonu: Nemli havada şu reaksiyon gereğince FeSO_4



teşekkül eder. Reaksiyon sonrası maddeler suyla karıştırılarak çözeltiliye geçen sülfatın kristallenmesi beklenir. Elde edilen ürün saf olmadığından temizleme işlemleri yapıldıktan sonra birkaç defa kristallendirme yapılarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ elde edilir.

Sülfürik asidin demire etkisiyle:



reaksiyonu gereğince elde edilir. İşlem kurşun kaplı ve buharla ısıtılan kaplarda yapılır. Daha az kristal suyu ihtiva eden ve daha az çözünürlüğe sahip ürünlerin meydana gelmesini önlemek için 80°C nin üstüne çıkılmaz. Çözelti temizlenerek kristallenmeye bırakılır.

Ham madde olarak hurda demir parçaları, yonga ve talaşlar kullanılır.

Teknikte geniş çapta üretim için vakum kristalizörleri kullanılmaktadır. Bu iki metodun dışında su yollarla da $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ elde edilir.

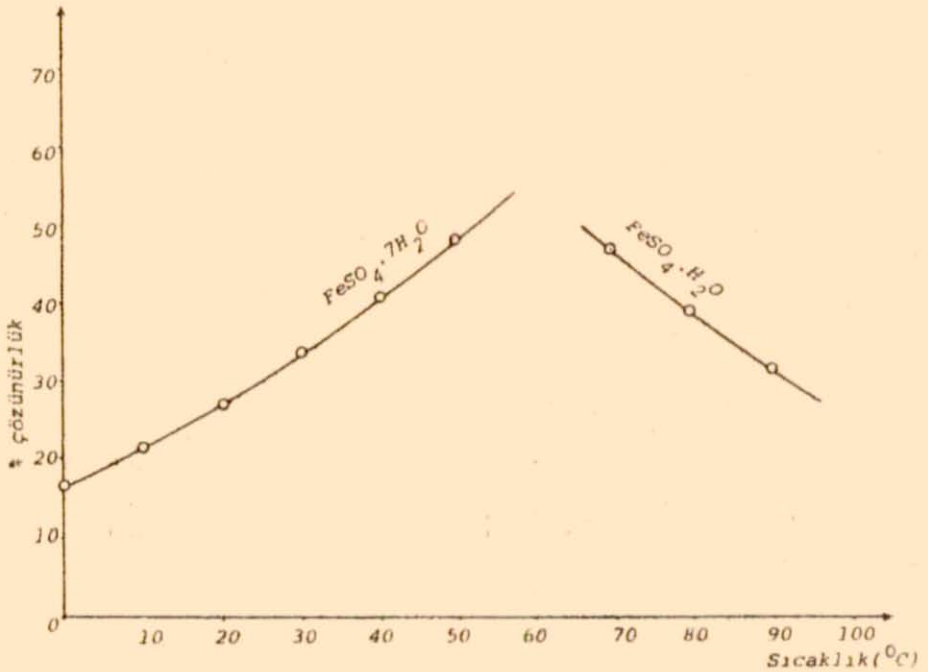
1. Sülfat metoduyla titan dioksit üretiminde yan ürün olarak,
2. Bakırlı pirit küllerinden bakır sülfat elde edilmesi esnasında,
3. Galvanizleme, elektroplatinig veya başka türlü metalik yüzey

kaplayama hazırlamak için demir ve çeliğin H_2SO_4 e batırarak yapılan yüzey temizleme ve parlatma işlemlerinden arta kalan çözülden^{37,38,39}.

Demir-II sülfatın sıcaklığa bağlı olarak sudaki çözünürlüğü Tablo 14 ve Şekil 7 de gösterilmiştir⁴⁰.

TABLO 14. DEMİR-II SÜLFATIN SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

	FeSO ₄ ·7H ₂ O						FeSO ₄ ·H ₂ O			
Sıcaklık °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Çözünürlük	15,65	20,51	26,5	32,9	40,2	48,6	50,9	43,6	37,3	



Şekil 7. Demir-II sülfatın çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi

Kullanıldığı yerler;

1. Mikrop öldürücü olarak,
2. Tarımda bazı zararlı bitkilerin yok edilmesinde,
3. Berlin mavisi ve mürekkep yapımında,
4. Kırmızı boya (pigment) yapımında,
5. Küp boyaların redüksiyonunda,
6. Deri ve yünleri siyaha boyamakta,
7. Laboratuvarlarda reaktif olarak kullanılır.

2.4. TÜRKİYEDE TITAN KAYNAKLARI

Türkiye'de işletmeye elverişli ekonomik değerde bir titan kaynağı bugüne kadar tespit edilmemiştir. Mevcut kaynaklar da titan yönünden çok fakir olup, ancak tali olarak değerlendirilebilecek kaynaklardır.

Ölkemizde titana en çok demir ve boksit yatakları içinde rastlanır. Ege bölgesinin bazı yerlerinde (Salihli, Eşme, Üdemiş, Birgi, Bozdağ, Kiraz) rutil bulunduğu yolundaki söylentilerin asılsız olduğu bu bölgede yaptığımız araştırma sonucu anlaşılmıştır. Ayrıca MTA Üdemiş Kamp Müdürlüğü ve İzmir Bölge Müdürlüğü yetkilileri de bölgede rutile rastlanmadığını bildirmişlerdir.

Sahil kumları titan filizleri yönünden dikkat çekicidir. Zonguldak Ereğlisi Göztepe yöresi kumlarında yapılan bazı zenginleştirme işlemleri sonunda Tablo 15 de verilen değerler elde edilmiştir⁴¹. Çarşamba-Ünye sahil kompozitlerinden elde edilen magnetik konsantrede ise, % 58 Fe, % 6,9 TiO₂ bulunmuştur⁴². Samsun-Ordu kıyı şeridinde

TABLO 15. ZONGULDAK EREĞLİSİ GÖZTEPE YÖRESİ KUMLARINDAN MAGNETİK AYIRMA VE WIFLEY MASASINDA YIKAMA SONUCU ELDE EDİLEN KONSANTRE MİKTARI VE BİLEŞİMİ

Y E R	Kumdan ayrılabilen Konsantre %	KONSANTRENİN BİLEŞİMİ	
		% TiO ₂	% Fe ₂ O ₃
Filtepe dereceği sol kıyısı	21,2	10,1	77,5
Filtepe dereceği sağ kıyısı	9,9	10,6	77,9
Karasakal deresi	0,4	11,8	70,3

yapılan bir seri sondaj çalışmasının analiz sonuçları ise Tablo 16 da gösterilmiştir⁴³.

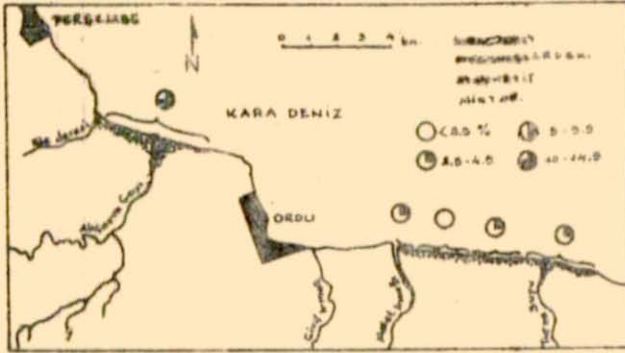
Doğu Karadeniz sahillerindeki plaj kumları ağır mineral yönünden etüd edilmiş olup, ekonomik tenör ve rezerve sahip magnetit plaser yatakları tesbit edilmiştir⁴⁴. Bu yataklardan örnek olarak alınan Perşembe-Efirli bölgesi (Şekil 8) kumlarından elde edilen magnetik konsantrenin mineralojik ve kimyasal analizleri Tablo 17 de, plaser ve magnetik konsantrelerinin tahmini rezervleri (Doğu Karadeniz Bölgesi için) Tablo 18 ve Tablo 19 da verilmiştir.

TABLE 18. SAMSUN-ORDU SAHİL ŞERİDİNDE YAPILAN SONDAJ ÇALIŞMALARININ KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI (Tabloya TiO₂ değerleri yüksek olan analizler alınmıştır).

NUMARA	DERİNLİK(m)	% Fe (HCl de çözünen)	% Al ₂ O ₃	% TiO ₂
1	0,00-0,25	22,60	10,20	3,50
2	0,25-0,50	30,65	9,00	4,10
3	0,50-0,75	18,20	12,60	3,20
4	0,75-1,00	20,26	10,90	3,50
5	1,00-1,25	11,80	13,00	2,90
6	1,25-1,50	15,50	13,25	3,20
7	1,50-1,75	26,90	9,00	4,20
8	1,75-2,00	5,03	13,25	1,00

AYNI BÖLGEDE ORDU-ÜNYE U-12 SONDAJI

		%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃ (top)	%TiO ₂
U-12	00,00-00,10	31,80	7,65	34,70	3,06
"	10,65-11,50	50,10	9,85	15,23	1,25
"	28,15-30,75	41,25	14,40	5,00	0,62
"	80,50-81,50	58,60	16,75	6,00	0,49



Şekil 8. Perşembe-Efirlı ve Ordu-Divane Burnu Plaserleri

TABLO 17. PERŞEMBE-EFİRLİ SAHİL PLASERLERİNDEN ELDE EDİLEN MAGNETİK KONSANTRENİN KİMYASAL VE MİNERALOJİK ANALİZLERİ

KİMYASAL ANALİZ	MİNERALOJİK ANALİZ
Σ 58,5 Fe	Σ 60-70 Magnetit
Σ 6,9 TiO ₂	Σ 20-25 Hematit+maghemit
Σ 0,3 Cr	Σ 5-10 Limonit
Σ 0,04 V	Σ 6-7 Titanomagnetit+Loykoksen

Bunun yanında Türkiye'nin diğer bölgelerindeki demir ve boksit yatakları içinde az da olsa titana rastlanmaktadır. Bölgelere ve yatağın cinsine göre % TiO₂ değeri 3 ile 5 arasında değişmektedir^{45,46}. Bu yataklardan bazı örnekler ve ihtiva ettikleri TiO₂ % leri Tablo 20 de verilmiştir.

Kuzeybatı Anadolu granodiyorit ve monzonitlerinde yaygın biçimde titanite, Menderes kristalin masifi ve pegmatitler içinde rutil ve titana rastlanmıştır⁴⁷. Ayrıca Ezine (Çanakkale) sahilinde de titanit

TABLO 18. DOĞU KARADENİZ SAHİL PLASERLERİNİN TAHMİNİ REZERVLERİ

Y E R İ	TENÖR % MAGNETİT	GÖRÜNÜR+MUHTEMEL		TOPLAM (GÖR+MUH+MİM.)	
		Boyutlar (m)	Miktar (ton)	Boyutlar (m)	Miktar (ton)
Ordu-Divaneburnu	3,5	7000.100.5	3.500.000	7000.200.10	14.000.000
Perşembe-Efirli	14	4000.100.10	4.000.000	4000.200.20	16.000.000
Ünye Batısı	12	9000.200.10	36.000.000	9000.300.20	108.000.000
Çarşamba	9	35000.200.10	140.000.000	35000.500.20	700.000.000
TOPLAM	3,5-14	-	183.000.000	-	816.000.000

TABLO 19. DOĞU KARADENİZ SAHİL PLASERLERİ MAGNETİK KONSANTRE REZERVLERİ

Y E R İ	% Fe	% TiO ₂	Gör+Muh (Ton Magnetit)	Toplam (Gör+Muh+MİM) (Ton Magnetit)
Ordu-Divaneburnu	58	5,9	70.000	330.000
Perşembe-Efirli	58,5	6,9	560.000	2.240.000
Ünye Batısı	58,5	6,9	4.320.000	10.800.000
Çarşamba Deltası	58	6	12.600.000	63.000.000

TABLO 20. BAZI DEMİR VE ALÜMİNYUM CEVHERLERİ İÇİNDEKİ % TiO₂ MİKTARLARI

DEMİR CEVHERLERİ		
BÖLGESİ	MEVKİİ	% TiO ₂
İskenderun	Payas	3
Gölnar	Örendüzü	0,9-0,2
Simav	Kalkan	0,36-0,49
Genç	Avnik	0,5-2,1
Osmaliye	Çotlu	1,08-8,75
ALÜMİNYUM CEVHERLERİ		
Antalya-Akseki	Toprakkapı	3,0
Elmalı	Sineklibelen	2,9
Bolkardağ	Karagedik	3,35
Ançitoros	Kızılcakaltepe	2,97
Alanya	Masadağı	5,04
Yatağan	İsmail Dağı	3,24
Muğla	İkiştepe doğusu	2,38
Milas-Bafa Gölü	Aktaş	3,25

(CaTiSO₃) ihtiva eden ve ekonomik olmayan küçük plaser yatağı bulunmuştur⁴³. Bunların dışında alüminyum eldesindeki kırmızı çamur içerisinde de % 5-6 TiO₂ vardır.

Tesbit edilebilen titanlı cevher yatakları Şekil 9 da gösterilmiştir.

Türkiye'deki mevcut kaynaklar üzerindeki çalışmalar ise sınırlıdır. Bunlardan en önemlisi, sahil plaserlerindeki titanın klorür kavurmasıyla kazanılabileceğine ilişkin olanıdır⁴⁴. Plaserlerden elde edilen artık oksitler klorür kavurmasına tabi tutulursa;

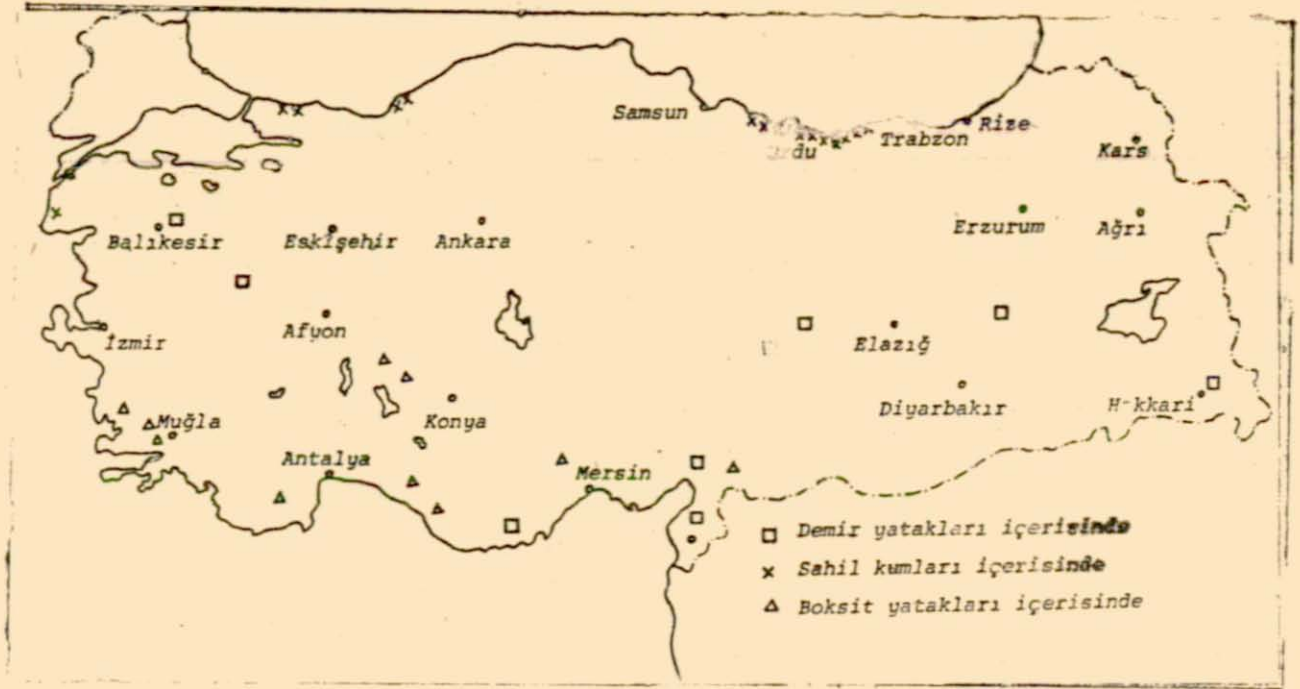


reaksiyonu gereğince meydana gelen TiCl₄ ortamdan çekilebilir.

İstanbul-Kilyos kumlarında yapılan bir araştırmada ise, bazı mekaniksel ayırma işlemleriyle ağır mineral konsantrasyonundaki ilmenit ve rutilin yaklaşık % 80-90 ın ayrılabilirdiği görülmüştür⁵⁰.

Diğer bir araştırma ise, ülke rezervinin % 36 sını teşkil eden

ve % 0,5 TiO₂ bulunduran Hasan Çelebi demir cevherleri ile ilgilidir⁵¹. Ancak bu araştırmadaki amaç, yüksek fırında demir üretimine titanın etkisinin araştırılması olup, titanın kazanılmasıyla ilgili bir görüş belirtilmemiştir.



Şekil 9. Türkiye'de tespit edilen TiO_2 değeri düşük cevher yatakları

3. DENEL KISIM

3.1. NOMUNELERİN TEMİNİ, HAZIRLANMASI ve ANALİZLERİ

Tespit edilen kaynaklar içersinde üçü çalışma için seçildi. Bunlar;

1. Onye nümunesi (kum),
2. Efirli nümunesi (kum),
3. Hakkari nümunesi (kayaç) olarak isimlendirildi.

3.1.1. ONYE NOMUNESİ

43 nolu literatürde belirtilen sondaj çalışmalarında en yüksek % TiO_2 değeri veren sondaj kuyusu Onye (Ordu)-Terme(Samsun) arasında bulundu. Söz konusu kuyu, Onye'nin 10-15 km. batısında ve denizden 400-500 m. içerdedir. Toprak, dış görünüm itibariyle kahverengi, siyah ve küçük taneciklerden mütesekkil olup, halen tarım için kullanılmaktadır. Sondaj kuyusunun 1 m kadar civarında ve 30-40 cm derinlikte 10-15 kg arası nümune bir kürek vasıtasıyla alınmıştır. Bölge iklimi itibariyle yağışlı bir mevsimde (İlkbahar-Nisan) olduğundan, nümune oldukça nemlidir.

Hazırlanışı : Nemli olan nümune etüvde 105 °C de iki saat kurutuldu. Kuru nümune magnetik separatör ve Dewis tüplerinde magnetik olan ve olmayan kısımlarına ayrıldı (MT, Teknoloji Dairesi Lab.). Ayırma işlemi herhangi bir öğütme yapılmadan orjinal haliyle yapıldı.

Çalışma laboratuvarlarımızda ise, ayırma işlemi el mıknatısları yardımıyla yaş ve kuru olmak üzere 2 yoldan gerçekleştirildi. Yaş ayırmada 2 cm çapında ve yaklaşık 1 metre boyunda cam bir boru ve ortası delik yuvarlak bir mıknatıs kullanıldı. Ortasına mıknatıs yerleştirilmiş cam boru 30° lik bir meyil verilerek spora tespit edildi (Şekil 10). Nümune su ile birlikte üst taraftan cam boru içersine aktarıldı. Magnetik kısımlar mıknatıs tatarfından tutulurken, diğer kısımlar toplama kabında birikti. Ayrılan kısımlar etüvde kurutulularak suları uçuruldu.

Kuru ayırmada ise, bir kağıt veya ince plastik torba içersine yerleştirilen mıknatıs düz bir satıh üzerine yayılmış nümuneye yaklaştırıldı

(Şekil 11). Mıknatıs tarafından çekilen magnetik kısımlar diğer kısımlardan uzaklaştırıldı ve bu şekildeki işlemler birçok kere tekrarlanarak ayırma gerçekleştirildi.

Her iki yolla da elde edilen magnetik konsantre ve artıklar aynı işlemler tekrarlanmak suretiyle temizlendi. Bu işlemler sonucu ortalama % 32 magnetik konsantre ve % 68 magnetik olmayan kısım ayrıldı.

Kimyasal analiz: Nümunenin literatürde verilen⁴³ kimyasal analizi Tablo 21 deki gibidir.

TABLO 21. UNYE NÜMUNESİNİN KİMYASAL ANALİZİ

% Bileşen Derinlik	HCl de Çözün. Fe	Al ₂ O ₃	TiO ₂	S	Cr	Cu	V	Zr	Ni
0,25-0,50 m.	30,65	9,00	4,10	0,08	0,07	0,01	0,07	0,004	0,01

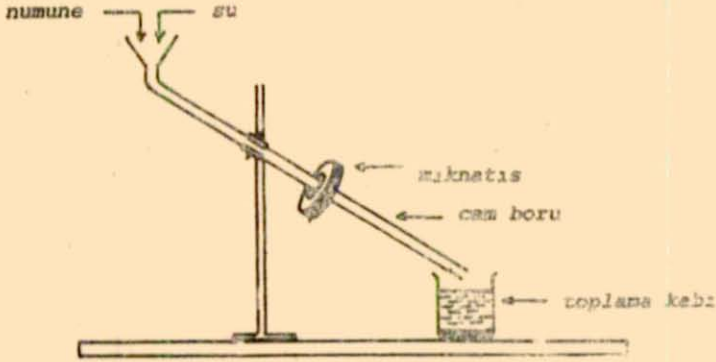
Orjinal nümunede elektrofotometre ile (Fisher, MTA Laboratuvarlar Dairesi) yapılan analizde % 5,2 TiO₂, magnetik separatörden elde edilen magnetik konsantre de ise % 3,5 TiO₂ tesbit edildi. Orjinal nümunede kolorimetrik tayinde ise, % 3,5 TiO₂ bulundu. Bu nümuneye için yapılan diğer tayinler ise şöyledir ;

% 33,7 SiO₂ % 8,3 Al₂O₃
 % 36,9 Fe₂O₃ % 1,1 TiO₂

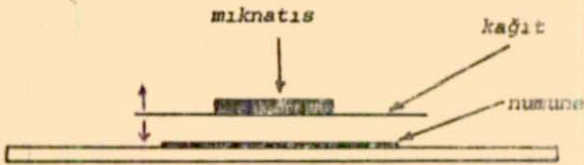
TiO₂ değerinin düşük ve zenginleştirme işlemlerinin yetersiz olması sebebiyle bu nümuneye ile yapılan çalışmalar bu kademedede bırakıldı.

3.1.2. EFİRLİ NÜMUNESİ

Temini: Doğa Karadeniz sahillerinde yer yer manyetitli kumlara rastlanmakla birlikte bunların en yoğun olduğu bölgeler Melet ırmağının denize ulaştığı yer ve Efirli sahil kumlarıdır (Şekil 8). Bu nedenle bölgede yapılan gezide alınan örneklerden TiO₂ değeri yüksek olan Efirli nümunesi çalışma için esas alınmıştır.



Şekil 10. Yağ metoduyla yapılan ayırmada kullanılan düzenek



Şekil 11. Kuru metoduyla ayırmanın yapıılışı

Ordu ile Perşembe arasında ve Devlet Karayolu üzerinde Efirlideki bir gazinonun arkasındaki plajdan nümune alınmıştır. Siyah bir görünümde olan sahil ince kumlarla kaplıdır. Siyah kumlar diğer sahil kumlarının üzerine ince bir serit şeklinde yayılmışlardır (0,5-1,5 cm). Bir kürekcik vasıtasıyla yüzeyden toplanarak alınan bu kumlar nümune kaplarına konulmuştur.

Hazırlanması: Nümune alındığı haliyle pek kirli değildir. Az kısımda magnetik olmayan kumlardan ve büyük parçalardan kurtarmak için önce elemnis ve sonra yağ manyetik ayırıcıdan (İTO, Maden Fakültesi, Cevher Zenginleştirme Kürsüsü) geçirilmiştir. Ayırma sonucu % 95-96 oranında magnetik konsantre ve % 4-5 oranında da artık elde edilmiştir. Ayrılan kısımlar etüvde kurutulmuştur. Magnetik konsantrenin Dewis Tüplerinden geçirilmesiyle su sonuçlar bulunmuştur (MTA).

Deney	Konsantre gr	Artık gr	% Konsantre
1	9,843	0,082	99,2
2	9,858	0,051	99,5

Magnetik konsantrenin elek analizi ise şöyledir; (ASTM standartlarına göre)

mm	mesh	% miktar
0,600	28	0,01
0,300	48	0,69
0,212	65	2,55
0,150	100	41,75
0,106	150	53,66
0,075	200	1,33
Alt		0,03
T o p l a m		100,00

Konsantrenin büyük bir kısmı (% 96) sı 100 ve 150 mesh arasındadır. Bu nedenle çoğu deneylerde öğütülmeden kullanılmıştır.

Mineralojik analiz: Çalışmalarımızda devamlı magnetik konsantre kullanıldığı için analizler de magnetik konsantrede yapılmıştır. Konsantre içinde tespit edilen mineraller (MTA) Laboratuvarlar Dairesi) ve bu minerallerin kimyasal bileşimleri ise şöyledir.

Mineral	Miktarı	Kimyasal Formülü	% Bileşimi
Magnetit	Çok fazla	$Fe_3O_4(FeO.Fe_2O_3)$	72,4 Fe
Hematit	Az	Fe_2O_3	70,0 Fe
Ilmenohematit	Çok az		
Ilmenomagnetit	Çok az		
Aktinalit	Eser		
Granit	Eser	} Gang mineralleri	

Kimyasal analiz: Konsantrenin X-Ray floresans spektroskopisi ile analizi yapıldı ve şu elementler bulundu (Jeol, Model SX-GO-2, KTO Yerbilimleri Fakültesi Jeoloji Bölümü) (Şekil 12). Çinko, demir, mangan, krom, titan ve vanadyum. Ancak çinko, krom ve vanadyumun miktarları çok azdır.

Konsantredeki titan miktarı değişik metodlarla tayin edildi ve şu sonuçlar bulundu ;

1. Kolorimetrik tayin^{52,58} : % 10 TiO_2
2. Elektrofotometre ile tayin (MTA) : Asitte çözünen kısımda
% 7,50 TiO_2
Asitte çözünmeyen kısımda
% 1,05 TiO_2
- T o p l a m : % 8,55 TiO_2
3. X-Ray Floresans Spektroskopisi ile : % 8,65 TiO_2
(General elektrik, Model SPG-5 MTA Laboratuvarlar Dairesi)

Güvenirliliği fazla olan son iki metodla bulunan TiO_2 değerleri çok yakındır. Bu nedenle konsantrede ortalama % 8,6 TiO_2 olduğu kabul edilmiştir.

Daha sonra konsantrede klasik metodlarla volumetrik demir, silis ve diğer tayinler yapılmış^{54,55} ve sonuçlar Tablo 22 de verilmiştir.

TABLO 22. ÇALIŞILAN MAGNETİK KONSANTRENİN KİMYASAL ANALİZİ

% Fe	% TiO ₂	% Mn	% SiO ₂	% Zn	% Cr	% V
62,1	8,6	2,1	0,1-1,0	eser	eser	eser

Bulunan bu değerlerle X-Ray Floresans spektroskopisi metoduyla bulunan değerler birbirini tutmaktadır.

3.1.2.1. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI

Mineralojik analizden de anlaşılacağı gibi, konsantre içinde serbest halde bir titan minerali (ritül veya ilmenit) yoktur. Magnetit ve hematit kristalleri içinde çok ince dağılmış titanlı demir mineralleri bulunmaktadır. Ne kadar ince öğütme yapılırsa yapılsın, bu kristallerden titan minerallerini ayırmak mümkün değildir. Bu nedenle titanla demiri ayırmak için kimyasal metodlardan yararlanılması düşünüldükçe, çalışmalar bu yönden sürdürülmüştür.

ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN TANE BOYORLUĞU İLE DEĞİŞMESİ

Çözünürlük deneylerinde çözücü olarak hidroklorik asit (HCl) kullanıldı ve iki ayrı çalışma yapıldı. Birincide elek fraksiyonları olduğu gibi alınarak, ikincisinde ise, elek fraksiyonları ayrıldıktan sonra agat havanda toz edilerek çözünürlükleri incelendi.

1. Elek fraksiyonlarının orjinal haliyle çözülmesi: Konsantre altılı elek takımından geçirilmek suretiyle 6. ve ayrıca konsantrenin agat havanda toz edildikten sonra elenmesiyle 3. fraksiyon elde edilerek deneyler yapıldı. Bu fraksiyonlar:

1. 28 mesh : 0,600 mm
2. 48 mesh : 0,300 mm
3. 65 mesh : 0,212 mm

4. 100	mesh	: 0,50 mm
5. 150	mesh	: 0,100 mm
6. 200	mesh	: 0,074 mm

Agat havanda toz edilerek elde edilen fraksiyonları;

7.		: 0,063 mm
8.		: 0,040 mm
9.		: -0,040 mm

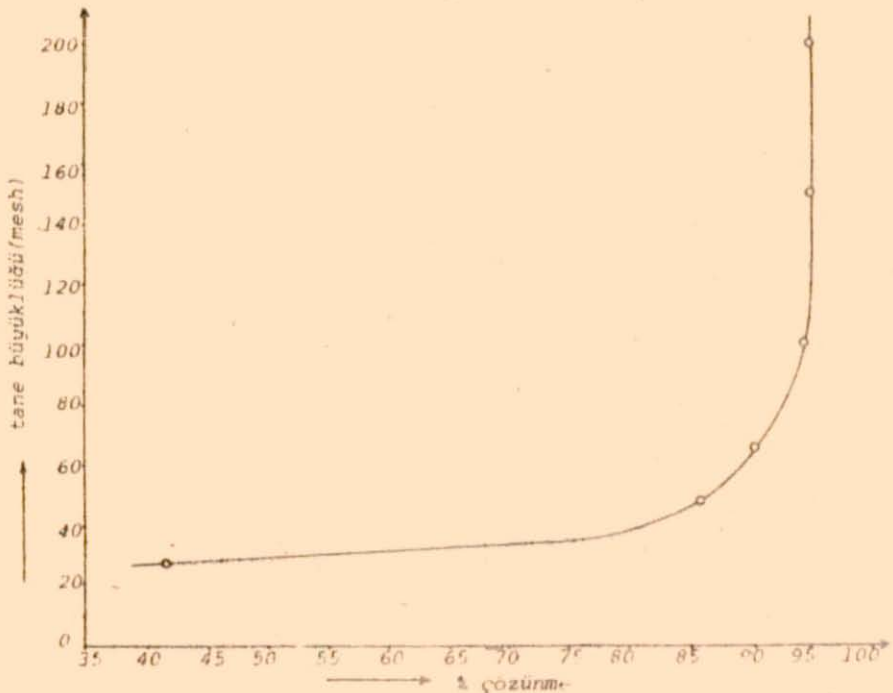
İlk altı fraksiyondan 4,00 gr., son üç fraksiyondan 2,00 gr. alınarak 400 ml'lik aynı cins beherlerde 100 ml 1/1 seyreltilmiş HCl ile ısıtılarak ve zaman zaman karıştırılarak çözüldü. Isıtma şiddeti ve karıştırma süreleri aynı tutulmakla birlikte çözünme süreleri farklı bulundu. Tane boyu küçüldükçe çözünme süresinin de kısaldığı görüldü. Bu durum ise beklenen klasik bir sonuçtur. Çünkü çözünme hızı tane büyüklüğüne bağlıdır. Deneylerde tesbite çalıştığımız çözünme hızı değil, bizzat çözünmenin kendisidir.

Çözünme bittikten sonra çözeltiler vakumda süzülerek çökelekler 1/3 HCl çözeltisi ile 10 defa yıkandı (Hidroлиз olayını önlemek için yıkama işleminde seyreltik asit veya su kullanılmadı). Çökelekler sabit tartımdaki krozelere alınarak önce kurutuldu ve sonra 900 °C ye kadar ısıtılarak sabit tartıma getirildi ve miktarları bulundu. Sonra çözünme artığı çökelekler ağırlıklarının 5-6 katı kadar $KHSO_4$ ile karıştırılarak eritme yapıldı ve soğutulan eritme kütlesi 25 ml'lik H_2SO_4 çözeltisi ile ısıtılarak çözüldü. Çözünmeyen kısımlar süzülerek ayrıldı, yıkanıp kurutulduktan sonra 900 °C ye kadar ısıtılarak sabit tartımda miktarları belirlendi. Çözeltinin hacmi ise balon jofede 250 ml'ye tamamlanarak AAS. de demir, titan, alüminyum ve sodyum tayinleri için saklandı. İşlemlerden elde edilen sonuçlar Tablo 23 de verilmiştir. Tane büyüklüğü ile çözünmenin değişimini gösteren grafik ise Şekil 13 de gösterilmiştir.

Tablo ve grafikten de görüldüğü gibi tane boyu küçüldükçe çözünürlük de artmış ve 100 mesh elek fraksiyonundan sonra hemen hemen sabit kalmıştır. En yüksek çözünme oranı ise 100 ve 150 mesh'lerde elde edilmiştir.

TABLO 23. MAGNETİK KONSANTREDEN ELDE EDİLEN ELEK FRAKSİYONLARININ
1/1 HCl'DE ÇÖZÜLMESİ DENEYLERİ SONUÇLARI

Sıra No	Mesh (mm)	Alınan Mik. (gr)	1/1 HCl'DE		Çökelek	Çözünürlük
			Çözünen	Çözünmeyen		
1	28 (0,600)	4,00	1,6608	2,3392	54,5	41,5
2	48 (0,300)	4,00	3,4373	0,5627	14,1	85,9
3	65 (0,212)	4,00	3,6263	0,3737	9,3	90,7
4	100 (0,150)	4,00	3,8081	0,1919	4,8	95,2
5	150 (0,106)	4,00	3,8030	0,1970	4,9	95,01
6	200 (0,074)	4,00	3,7968	0,2032	5,1	94,9
7	(0,063)	2,00	1,8707	0,1293	6,5	93,5
8	(0,040)	2,00	1,8778	0,1222	6,1	93,9
9	(<0,040)	2,00	1,8776	0,1224	6,1	93,9



Şekil 13. Tane büyüklüğü ile çözünürlüğün değişimi

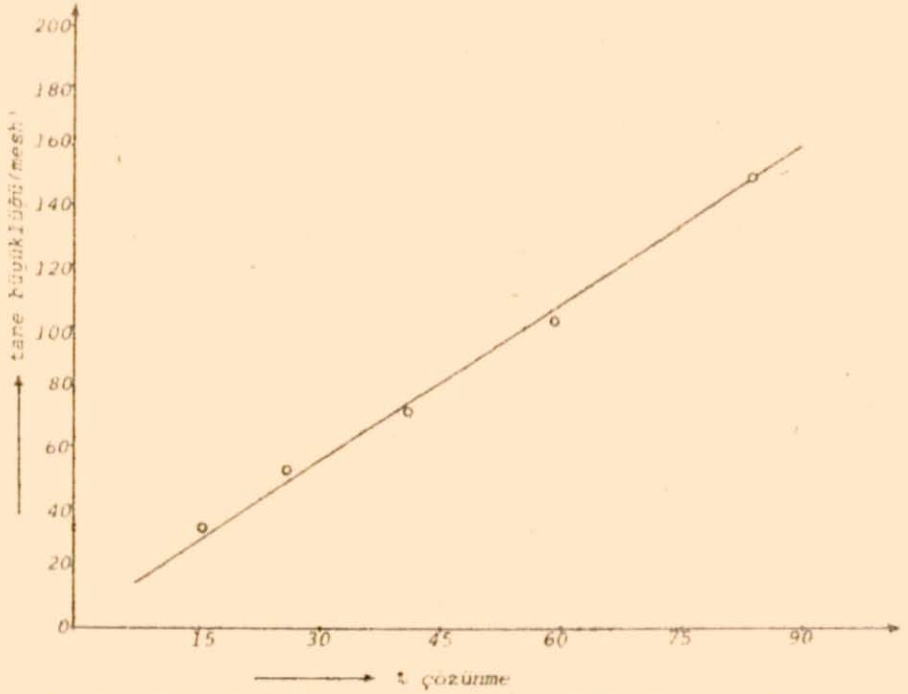
Çözünme artığı çökeleklerin $KHSO_4$ eritilmesiyle çözünürleştirilmesinden elde edilen sonuçlar Tablo 24 de verilmiştir. $KHSO_4$ eritilmesinde çözünmeyen kısımlar silis olarak kabul edilmiştir.

Görüldüğü gibi, çözünme artığı çökeleklerin $KHSO_4$ eritilmesinde çözümleri tane büyüklüğü ile değişmektedir. Tane boyu küçüldükçe çözünürlük de artmaktadır. Ancak, 150 ve 200 mesh'lerde birbirine yakın değerler bulunmuştur. İlk beş fraksiyon için elde edilen tane büyüklüğü-çözünürlük ilişkisini gösteren grafik Şekil 14 de verilmiştir. Söz konusu durum, 7, 8 ve 9 nolu fraksiyonlar için de geçerlidir.

TABLO 24. MAGNETİK KONSANTRE ELEK FRAKSİYONLARININ ÇÖZÜNME ARTIĞI ÇÖZEKLEKLERİNİN $KHSO_4$ ERİTİŞİYLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİ DENEYİ SONUÇLARI

Sıra No	(mm) Mesh	(g/l) Çökelek	$KHSO_4$ ERİTİŞİNDE		Çözünmeyen (%)	Çözünen (%)
			Çözünen	Çözünmeyen		
1	28 (0,600)	2,3392	0,3682	1,9706	84,3	15,7
2	48 (0,300)	0,5627	0,1528	0,4099	72,8	27,2
3	65 (0,212)	0,3737	0,1530	0,2207	59,1	40,9
4	100 (0,150)	0,1919	0,1152	0,0767	40,0	60,0
5	150 (0,106)	0,1970	0,1672	0,0298	15,1	84,9
6	200 (0,074)	0,2032	0,1717	0,0315	15,5	84,5
7	(0,063)	0,1293	0,0903	0,0390	30,2	69,8
8	(0,040)	0,1222	0,0870	0,0352	28,8	71,2
9	(0,040)	0,1224	0,0977	0,0247	20,2	79,8

2. Fraksiyonların ağıt havanda toz edildikten sonra çözülmesi, Fraksiyonlar ayrı ayrı ağıt havanda toz edildi ve 2 saat süre ile etüvde $105^\circ C$ de kurutuldu. Alınan belirli miktarlar 250 ml'lik beherlerde 30 ml derişik HCl ile su banyosu üzerinde çözüldü. Hısa surede çözünme tamamlandı (siyahlıkların kaybolması). Suyla az seyreltilen çözeltiler beyaz banttın süzülerek çözünmeyen kısımlar ayrıldı ve çökelekler yıkılarak $900^\circ C$ yakıldı. Sabit tartıma getirilerek miktarlı bulundu. Sonuçlar Tablo 25 de verilmiştir.



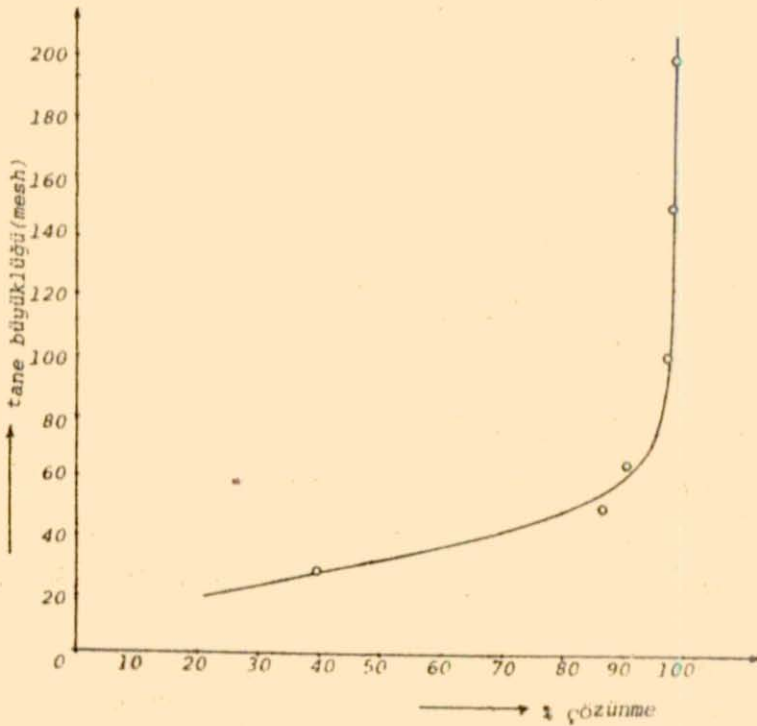
Şekil 14. Çökeleğin, $KHSO_4$ eritişiyile çözünürleştirilmesinde tane büyüklüğü ile çözünürlüğün değişimi

TABLO 25. FRAKSİYONLARIN AGAT HAVANDA TOZ EDİLMESİNDEN SONRA YAPILAN ÇÖZÜNÜRLÜK DENEYİ SONUÇLARI

Sı. No	(mm) Mesh	Alınan (gr) miktar	DERİŞİK HCl'DE		%	%
			Çözünen (gr)	Çözünmeyen (gr)		
1	28(0,600)	0,0906	0,0360	0,0564	60,3	39,7
2	48(0,300)	1,00	0,8307	0,1693	16,9	87,1
3	65(0,212)	1,00	0,9054	0,0946	9,5	90,5
4	100(0,150)	1,00	0,9744	0,0256	2,6	97,4
5	150(0,106)	1,00	0,9842	0,0158	1,6	98,4
6	200(0,074)	1,00	0,9868	0,0132	1,3	98,7
7	<200	0,2478	0,2385	0,0093	3,8	96,2

Diğer çalışmadan farkı, çözücü olarak derişik HCL'in alınması ve her fraksiyonun ağıt havanda toz edildikten sonra çözülmesidir. Deney sonuçları arasında benzerlik vardır. Sadece ikinci çalışmada çözüme süresi daha kısadır. Yaklaşık % 3 civarında çözünme miktarında bir artış olmuştur. Her iki durumda da çözünürlük eğrileri birbirine uymaktadır.

Şekil 15 de bu denemeye ait tane büyüklüğü-çözünürlük ilişkisini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 15. Fraksiyonların ağıt havanda toz edilmesinden sonra yapılan çözünürlük deneyinde, çözünürlüğün tane büyüklüğü ile değişimi

Deneylerden şu sonuçlar çıkar;

1. Magnetik konsantre öğütülmeden deneylerde kullanılabilir. Çünkü

100 mesh'den sonra çözünme eğrisi sabit kalmakta, yani 100 mesh'den sonraki tane büyüklüğü çözünmeyi etkilememektedir. Konsantrenin ise, yaklaşık % 96 sı 100 ile 150 mesh arasındadır.

2. 200 mesh'in altındaki öğütme çözünmede yaklaşık % 3 lük artış sağlamaktadır,

3. Tane boyu küçüldükçe çözünme süresi azalmaktadır,

4. En çok çözünme 100 ve 150 mesh fraksiyonlarındadır. 28 ve 48 mesh fraksiyonları elenmek suretiyle ortamdaki uzaklaştırılacak olursa, daha temiz bir konsantre elde edilebilecektir.

ÇÖZÜNÜRLEŞEN ASİT KONSANTRASYONU İLE DEĞİŞİMİ

Konsantreyi en iyi şekilde çözebilme için hangi konsantrasyondaki asit çözeltisinin uygun olduğu araştırıldı. Bu amaçla Tablo 26'daki asit çözeltileri hazırlandı.

Çözeltileri hazırlamak için yoğunluğu $1,19 \text{ gr/cm}^3$ olan % 37'lik HCl alındı. Magnetik konsantreden ise orjinal haliyle 2,50 gr'lık tartımlar alındı ve ısıtılıp karıştırılarak çözüldü. Süzülerek çözünmeyen kısımlar ayrıldı, çözünmeyen kısımlar yıkanıp kurutulduktan sonra $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar ısıtılarak sabit tartıma getirildi ve miktarları bulundu. Her deney için çözünme süresi aynı tutuldu. Sonuçlar Tablo 27'de verilmiştir.

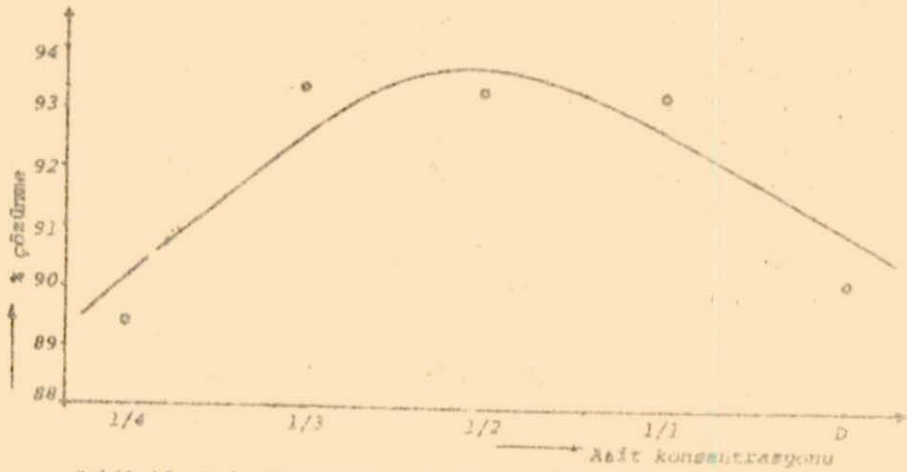
TABLO 26. DEĞİŞİK KONSANTRASYONLARDA HAZIRLANAN HCl ÇÖZELTİLERİ

NO	HCl (ml)	Su (ml)	Asit / Su
1	20	80	1/4
2	20	60	1/3
3	20	40	1/2
4	20	20	1/1
5	20	0	derişik

Elde edilen sonuçlara göre çözünürlük ile asit konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren grafik de Şekil 16'da gösterilmiştir.

TABLO 27. ASİT KONSANTRASYONU İLE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN DEĞİŞİMİ DENEYİ SONUÇLARI

No	Asit/Su	Alınan Miktar (gr)	Çökelek (gr)	Çözünen (gr)	% Çözünen
1	1/4	2,50	0,2647	2,2553	89,4
2	1/3	2,50	0,1662	2,3358	93,4
3	1/2	2,50	0,1809	2,3191	92,8
4	1/1	2,50	0,1852	2,3148	92,6
5	derişik	2,50	0,2463	2,5357	90,2



Şekil 16. Asit konsantrasyonu ile çözünürlüğün değişimi

Tablo 27'deki değerlere göre en iyi çözünme 1/3 (asit/su) karışımında elde edilmiştir. Grafikte ise bu değer 2/5 olarak bulunmuştur. Buna rağmen kullanılan değişik konsantrasyondaki asit çözeltilerinin çözme oranları çok farklı olmayıp, % 3-4 civarında değişiklik göstermektedir.

Çözünmenin asit konsantrasyonu kadar çözünmede kullanılan asit miktarına da bağlı olduğu görüldü. 10,0 gr konsantre asit havanda toz edildi ve 500 ml 1/1 HCl'de çözüldü. Geriye kalan artık % 2 dir. Az miktarda konsantre ve fazla asit miktarlarıyla tekrarlanan deneylerde

ortalama bu değer elde edildi. Ancak öğütülmeden alınan 10,0 gr konsantre 125 ml 1/1 HCl'de çözüldü ve bu defa % 7 artık bulundu. Çökelek 850 °C ye kadar kızdırılarak yeniden 100 ml 1/1 HCl ile tekrar ısıtıldı. Artık % 0,63 lük bir azalma ile % 6,37 olarak elde edildi. Bu da ikinci çözme işleminin bu şartlarda başarılı olmadığını gösterir.

Aynı şekilde orjinal konsantreden 25,0 gr 200 ml 1/1 HCl de çözüldüğünde artık % 9,68, agat havanda toz edilmiş 4,00 gr konsantre 100 ml 1/1 HCl'de çözüldüğünde artık % 6,38 olarak tesbit edildi.

Bu sonuçlardan iyi bir çözünme için çözücü miktarının stokiyo-metrik miktarı üzerinde alınması gerektiği anlaşılar.

Konsantre için en iyi çözücü asit, H₂SO₄ dür. Sülfürik asit çözücü olarak alındığında, maksimum % 2 lik artık kalmaktadır. 20 gr. orjinal konsantre 150 ml 1/3 H₂SO₄ de çözüldüğünde artık % 2, 25 gr. aynı miktar asitte çözüldüğünde artık % 2,7 olmaktadır. 150 mesh elek fraksiyonundan 20 gr. aynı miktar asitte çözüldüğünde ise bu değer % 1,4 dür.

Çalışmalarda gerek H₂SO₄ , gerekse HCl deneylerin amacına uygun olarak çözme işlemlerinde kullanıldı.

3.1.2.2. ELEK FRAKSİYONLARININ ÇÖZÜNME ARTIĞI ÇÖKELEKLERİNDE ve ÇÖKELEKLERİN KHSO₄ ERİTİŞİYLE ÇÖZÜNÖRLEŞTİRİLMESİNDE ÇÖZELTİYE GEÇEN KISIMLARINDA DEMİR, TİTAN ve SİLİS DAĞILIMI

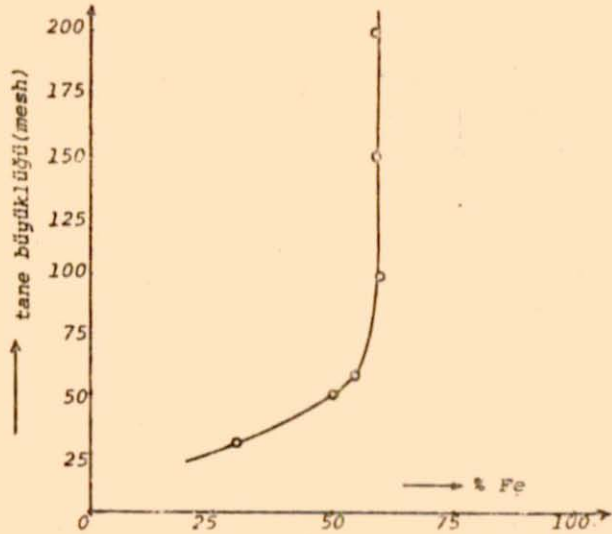
Konsantreden elde edilen elek fraksiyonlarında demir (volumetrik) ve titan (kolorimetrik) tayinleri yapıldı. Ayrıca her fraksiyonda ve bunların çözünme artığı çökeleklerinde SiO₂ miktarları bulunarak tane büyüklüğü ile değişimleri incelendi. Bulunan sonuçlar Tablo 28 de verilmistir.

Bu değerlere göre elek fraksiyonlarında tane boyu küçüldükçe demir miktarı artmakta, buna karşılık SiO₂ miktarı ise azalmaktadır. TiO₂ miktarı 1 ve 7 nolu fraksiyonların dışında değişmemektedir. Fraksiyonlarda ki demir ve SiO₂ miktarlarının tane büyüklüğü ile değişimini gösteren

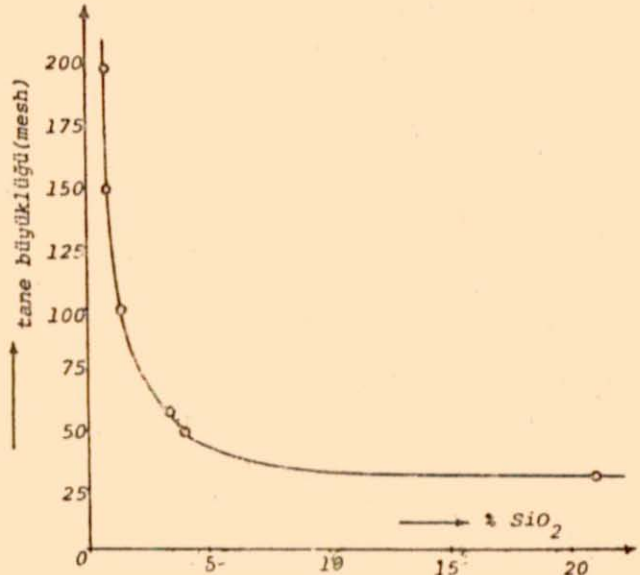
TABLO 28. KONSANTRE ELEK FRAKSİYONLARINDA DEMİR, TiO₂, SiO₂ ve HCl İLE ÇÖZÜNME ARTIĞI ÇÖKELEKLERİNDE
SiO₂ TAYINI SONUÇLARI

No	(mm) M e s h	Alınan Miktar(gr)	Çözünme %	Çökelek %	FRAKSİYONDA			% SiO ₂	
					% Fe	% TiO ₂	Fraksiyonda	Çökelekte	
1	28 (0,600)	0,0906	39,7	60,3	31,8	0,0	21,2	35,2	
2	48 (0,300)	1,00	83,1	16,9	50,7	10,0	4,0	23,4	
3	65 (0,212)	1,00	90,5	9,5	59,2	10,0	3,4	16,4	
4	100 (0,150)	1,00	97,4	2,6	65,6	10,0	1,4	52,7	
5	150 (0,106)	1,00	98,4	1,6	64,0	10,0	0,9	53,7	
6	200 (0,074)	1,00	98,6	1,4	64,1	10,0	0,9	65,2	
7	<200	0,2478	96,3	3,7	64,6	5,0	0,7	60,2	

grafikler Şekil 17 ve Şekil 18 de gösterilmiştir.



Şekil 17. Elel fraksiyonunda tane büyüklüğü ile çözeltiye geçen demir yüzdesi değişimi



Şekil 18. Elel fraksiyonunda tane büyüklüğü ile çökelekte kalan SiO_2 yüzdesi değişimi

28 mesh'lik elek dışındaki diğer fraksiyonların silis miktarı yönünden oldukça temiz olduğu görülmektedir. Bir nolu fraksiyonda % 21,2 SiO_2 varken 2 nolu fraksiyonda % 4,0 e düşmektedir. 28 mesh fraksiyonunun konsantre içindeki oranı % 0,01 dir. Bu nedenle başlangıçta konsantrenin 28 mesh'lik elekten elenmesiyle silis bakımından çok daha temiz magnetik konsantre elde edilecektir.

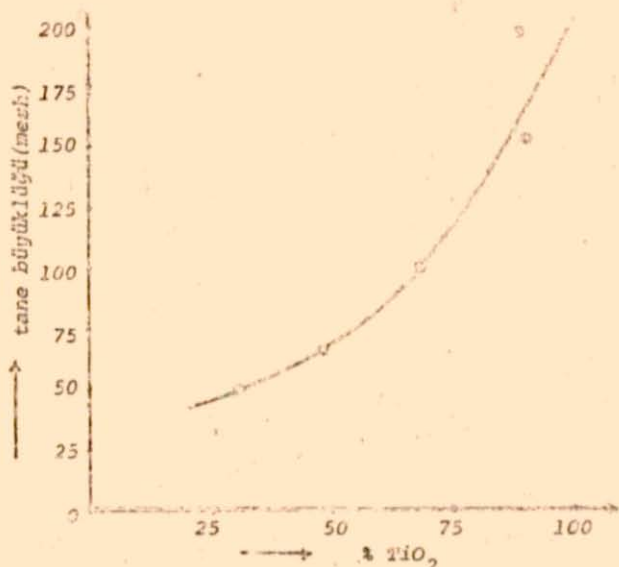
HCl ile çözmede, çözünme artığı çökelek KHSO_4 eritisiyle çözündürleştirildikten sonra çözeltiye geçen kısmında Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AO. Fen Fakültesi, Analitik Kimya Kürsüsü) ile demir, titan ve alüminyum tayinleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 29 da verilmiştir.

TABLO 28. HCl İLE ÇÖZÜNMEDEKİ ARTIK ÇÖKELEĞİN KHSO_4 ERİTİŞİYLE ÇÖZÜNÜRLEŞTİRİLMESİNDE ÇÖZELTİYE GEÇEN DEMİR, TİTAN VE ALÜMİNYUMUN AAS İLE TAYİN SONUÇLARI

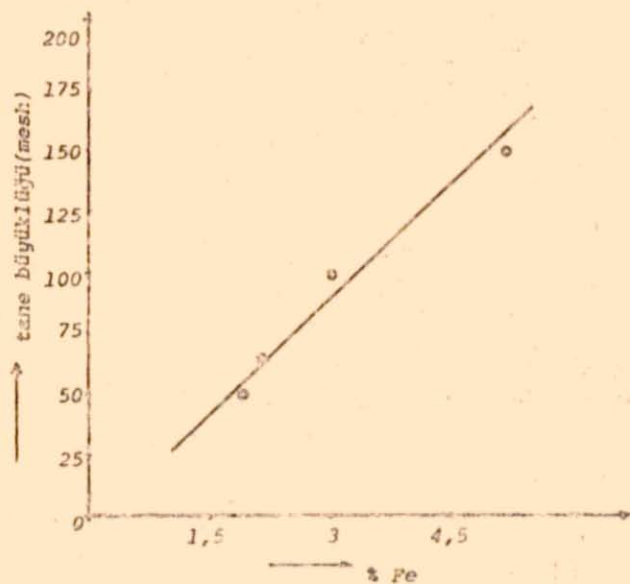
No	Mesh	% Ti	% TiO_2	% Fe	% Fe_2O_3	% Al
1	48	19,2	32,1	1,9	2,7	-
2	65	28,3	47,3	2,3	3,3	-
3	100	40,3	67,2	3,1	4,8	-
4	150	55,3	92,6	5,7	8,1	-
5	200	53,3	88,8	5,6	8,1	-
6	<200	48,6	81,1	5,4	7,7	-

Sonuçlara göre eritişle çökelekten çözeltiye geçen demir ve TiO_2 miktarları artmaktadır. Bu değişmeyi gösteren grafikler Şekil 19 ve Şekil 20 de gösterilmiştir.

Sülfürik asitle yapılan deneylerde ise şu sonuçlar bulundu; 20 gr. konsantre 150 ml $1/3 \text{H}_2\text{SO}_4$ de çözüldü (artık % 2). Çökelek yıkanıp kurutulduktan sonra 900°C ye kadar ısıtılarak sabit tartımda miktarı bulundu. Çökelek üzerine HF ve az miktarda H_2SO_4 (4-5 damla) ilave edilerek silisi düşürüldü. Tekrar 900°C ye kadar kızdırılarak sabit



Şekil 19. Asit artışı çökelikten KHSO_4 eritiği ile çözeltiye geçen TiO_2 yüzdesinin tane büyüklüğü ile değişimi



Şekil 20. Asit artışı çökelikten KHSO_4 eritiği ile çözeltiye geçen demir yüzdesinin tane büyüklüğü ile değişimi

tartıma getirildi ve uçurulan silis miktarı tayin edildi. Kalan çökelek KHSO_4 eritisiyle çözünürlleştirildi. Yüzde yüze yakın bir çözünmenin olduğu görüldü. Çözeltiye geçen titan iyonu, trietanolamin yanında NaOH ile çöktürülerek ayrıldı⁵⁶ ve TiO_2 şeklinde sabit tartıma getirilerek miktarı belirlendi. Bulunan değerler şöyledir;

	% TiO_2	% SiO_2
Konsantrrede	-	1,0
Asit artığı çökelekte	20,0	49,0

İkinci bir deneyde 25 gr. konsantr aynı miktar H_2SO_4 de çözüldü (artık % 2,74. Konsantrrede % 1,0, asit artığı çökelekte % 33,5 SiO_2 bulundu. Üçüncü deneyde ise, 450 mesh elek fraksiyonunda 20 gr. aynı miktar H_2SO_4 de çözüldü (artık % 1,4). Konsantr ve asit artığı çökeleğe göre TiO_2 ve SiO_2 değerleri şöyle bulundu;

	% TiO_2	% SiO_2
150 Mesh elek fraksiyonu	-	0,8
Asit artığı çökeleği	18,7	59,0

Deneylerden şu sonucu çıkarabiliriz. Asitte çözünme yüzdesi arttıkça çökelekte kalan TiO_2 miktarı azalmakta, buna karşılık SiO_2 miktarı ise artmaktadır. Titan büyük oranda çözeltiye geçmektedir. HCl ile yapılan deneylerde ise, asit artığı çökelekte SiO_2 miktarı daha düşük, TiO_2 oranı ise daha yüksektir. Bu ise, H_2SO_4 ün, HCl 'e nazaran konsantr için dahi iyi bir çözücü olduğunu gösterir.

3.1.3. HAKKARI NÖMUNESİ

Temini : Bu nümune, MTA Endüstriyel Hammaddeler Şubesi tarafından Van Bölge Müdürlüğü Kanalıyla Hakkari Çukurca'dan temin edilmiştir. İki ayrı nümune olup, birincisi koyukahve renkli ve öğütülmemiş, ikincisi ise gri renkte olup, öğütülmüştür. Herhangi bir magnetik özellikleri yoktur.

Kimyasal analizleri: Her iki nümunenin X-Ray spektrometresiyle yapılan spektral analizleri aynı olmakla birlikte (Şekil 21,22) ihtiva ettikleri silis yönünden farklıdırlar. Birinci nümunedeki % 15,5 SiO₂, ikinci nümunedeki % 31,1 SiO₂ vardır. Elde edilen bol miktarda ikinci nümune mevcut olduğundan, deneylerde ikinci nümune kullanılmış ve değerler ona göre hesaplanmıştır.

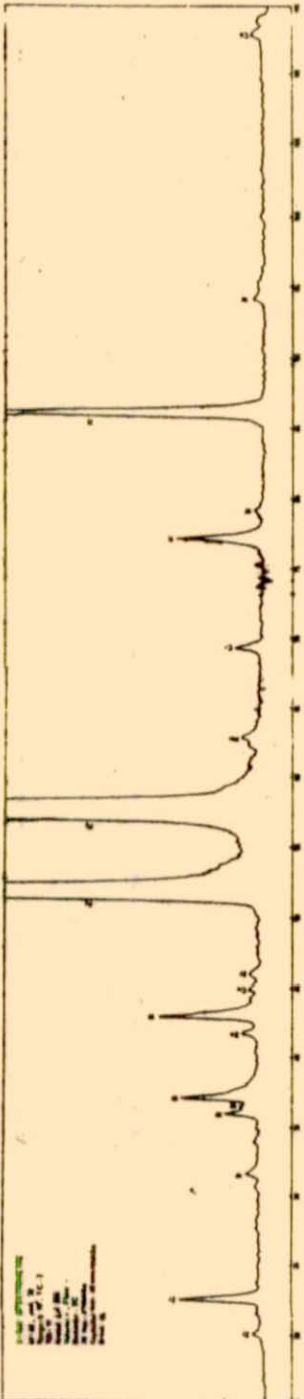
Spektral analizde zirkon, demir, çinko, manganez, krom, titan ve kalsiyum tesbit edilmiş olup, çinko, manganez, krom ve kalsiyumun çok az miktarlarına karşı titan yanında zirkon dikkat çekicidir. Bulunan analiz sonuçları Tablo 29'da verilmiştir.

TABLO 29. HAKKARI NÜMUNESİNİN KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Bileşik	%	Bileşik	%
Fe (top.)	30,4	Zr	-
SiO ₂	31,1	Cu	-
TiO ₂	10,4	Cr	-
Zn	-	Ca	-
Mn	-		

Çözünürlük deneyleri: Nümune gerek HCl, gerekse H₂SO₄ de tam çözünmemektedir. Her iki asitde de geriye yaklaşık % 58'lik çözünmeyen artı kalmıştır. Bu artı çökeleğin HF ile silisi uçurulduktan sonra KHSO₄ eritisi ile çözünürlüştürülmesinden % 99 oranında bir çözünme sağlanmıştır. Veya çökelek doğrudan KHSO₄ eritişine tabi tutularak çözünmeyen kısımlar çözeltiye alınmış, çözünmeyen kısım ise atılmıştır.

Asit artığı çökelek yıkanıp kurutulduktan sonra HF ile uçurulmak suretiyle içindeki SiO₂ miktarı, geriye kalan kısım ise KHSO₄ eritisi ile çözünürlüştürüldükten sonra çözeltiye geçen kısımda AAS ile demir ve titan miktarları tayin edilmiş olup, bulunan değerler şöyledir (değerler asit artığı çökeleğe göre verilmiştir);



Şekil 21. Hakkari-1 numunesinin spektral element analizi

- % 52,9 SiO_2
- % 37,2 TiO_2
- % 4,0 Fe(top.)

Bu nümunedede asitle çözünürleştirme işlemi ile çözeltiliye geçen titan iyonu miktarı çok az olup, (% 1,25 TiO_2 , kolorimetrik tayin) mevcut titanın büyük bir kısmı çökelekte kalmaktadır. Bu çökelti ise TiO_2 miktarı daha yüksek bir konsantrasyona iki yoldan hazırlanır:

1. Çökelekteki mevcut silisi HF ile uzaklaştırarak,
2. Çökeleği KHSO_4 eritmesi ile çözünürleştirdikten sonra çözeltiliye geçen titan iyonunu çözeltiden çöktürmek suretiyle.

Silisi birinci yolla ayrılan çökelekteki geride kalan kısım aynı şekilde KHSO_4 eritmesi ile çözünürleştirilir. Çözeltiliye geçen titan iyonu ise, değişik metodlarla çöktürülerek TiO_2 yüzdesi oldukça fazla, titan dioksit konsantrasyonu hazırlanır.

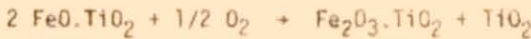
3.2. DEMİR-TİTAN AYRILMASI

Demir ihtiva eden çeşitli titan cevherlerinden demirin ayrılması teknikte genellikle mineral hazırlama olarak tanımlanır. Bunun amacı, oldukça demirsiz titan dioksit konsantresi hazırlamaktır. Bu konsantre belirli amaçlar için kullanıldığı gibi, metalik titan ve pigment titan dioksit elde edilmesinde de oldukça önemlidir.

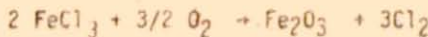
Araştırmalar sonucu, demirin ayrılması ve titan dioksit konsantresi hazırlanmasında değişik metodlar geliştirilmiş ve bunların bir kısmı tekniğe uygulanmış olup, çok sayıda patent alınmıştır.

Metodların genel esası, cevherleri önce yüksek sıcaklıklarda ön oksidasyona tabi tutup, sonra mevcut Fe^{+3} , Fe^{+2} veya metalik demire indirgedikten sonra değişik kademelerde sülfürik asit, hidroklorür asit ve Fe^{+3} tuzları vasıtasıyla ortamdaki çekmektir^{35,57,58,59,60}.

Ön oksidasyon (oksitleme veya kavurma) için genellikle hava veya oksijen ihtiva eden diğer karışımlar kullanılır. 750 ile 1200 °C arasında kavrulur. Kavrulma sonucu kullanılan cevher ilmenit ise su reaksiyon meydana gelir.



Kavrulma sonucu Fe^{+2} , Fe^{+3} e yükseltgenir. Çeşitli indirgenler yardımıyla (kok veya antrasit kömürü (C), CO, H₂, H₂+CO vs.) Fe^{+3} tekrar Fe^{+2} ye veya metalik demire⁵⁷ indirgenir. Sonra cevherin demir kısmı doğrudan klor veya klorlu hidrojen gazıyla klorlanarak⁵⁸ demir, $FeCl_3$ halinde uçurulur. $FeCl_3$ oksijenle kavrularak yeniden klor gazı kazanılır veya hidroklorik asit⁵⁹, sülfürik asit, Fe^{+3} tuzları kullanılarak kademeli olarak ekstrakte edilir. Bu işlemler sonucu geriye nispeten demirsiz ve % 94-98 oranında TiO_2 konsantresi kalır.



Bütün metodların, sınırlı bir uygulama göstermiş olmalarına rağmen bir takım zararlı yönleri de vardır. Bilhassa klor ve klorlu hidrojen kullanıldığında korozyon önemli bir unsurdur. En önemlisi ise, metodların pahalı oluşlarıdır. Bu pahalılık gerek kullanılan malzemeler, gerekse harcanan zamandan ileri gelmektedir.

Verilen bu metodlarda titan cevheri olarak genellikle ilmenit veya titan değeri yüksek diğer demirli cevherler kullanılmaktadır. Araştırmalarımızda ülkemizde bu tür bir kaynak tesbit edilemediğinden, titan değeri çok düşük (% 10 un altında), buna karşılık demir miktarı çok yüksek cevherler kullanılmıştır. Bu nedenle zaten pahalı olan metodların nümünemize uygulanması ekonomik olmayacaktır. Ancak, demirin iyi değerlendirilmesiyle kısmen bu durum ortadan kalkabilir. Bu sebeptendir ki, nümüneye uygulanacak en iyi metod sülfat metodudur.

Sülfat metoduyla TiO_2 üretiminde hidrolizden evvel çözeltideki Fe^{+3} iyonları hurda demir parçaları kullanılarak Fe^{+2} ye indirgenir. Sonra çözelti $-10\text{ }^{\circ}C$ ye kadar soğutularak ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallendirilir ve süzülerek çözeltiden ayrılır. Böylece yan ürün olarak kullanım sahası geniş olan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kazanılmış olur. Ayırma işleminden sonra bir miktar demir iyonları (120-150 gr/lt $FeSO_4$) çözeltide kalır. Bu çözeltiden hidroliz yoluyla TiO_2 elde edilir. İyi bir hidroliz çözeltideki titan, demir iyonları, asit konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle, hidroliz için gerekli şartlar sağlanmalıdır.

Araştırmalarımızda sülfat metoduyla birlikte değişik bazı metodlar da denenmiştir.

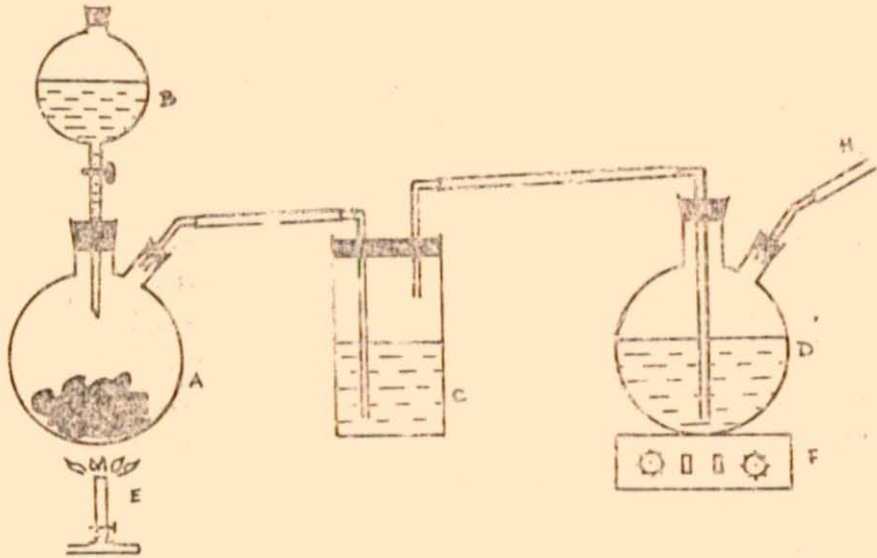
3.2.1. DEMİRİN İNDİRGENMESİ

Fe^{+3} , çeşitli ortamlarda çöktürülmek istenildiğinde, titan iyonu da birlikte çöker. Bilhassa amonyaklı çözeltide demir-3 sülfür bol miktarda titan iyonu sürükler. Çözeltiden titanın hidrolizi esnasında yine çözeltide bulunan demir-3 tuzlarının hidrolizinden meydana gelen demir hidroksit titanat'asidi hidrojelinin kuvvetli adsorbsiyonu ile birlikte sürüklenir⁵³. Bu nedenle, öncelikle çözeltideki Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına indirgenmesi gerekir.

Demirin indirgenmesi için iki yol denenmiştir :

1. Çözeltiden kükürt dioksit gazı geçirilerek,
2. Çözeltiye hurda demir ilave edilerek.

1. Çözeltiden SO_2 gazı geçirilmesi : Konsantre $1/3 H_2SO_4$ ile çözüldü ve süzülerek çözülmeyen kısımlar ayrıldı. Çözelti ısıtılarak buharlaştırıldı. Buharlaşmadan arta kalan camursu çökelek suyla çözümlenerek çözelti içinden SO_2 gazı geçirildi. SO_2 elde etmek için bakır ve H_2SO_4 den yararlanıldı (Şekil 23). Çözeltiye SO_2 gönderilmesiyle yeşil-kahverengi olan çözeltinin rengi kısa zamanda kırmızıya döndü. 30 dakika süreyle SO_2 gazı geçirildi ve 3-4 saat çözelti bekletildi. Sonra ısıtılan çözeltiden şiddetli gaz çıkışı gözlemlendi. Gaz çıkışı sona erdiğinde ise, çözelti ilk rengine döndü. Çözeltide yapılan Fe^{+3} ve Fe^{+2} tayininden indirgenmenin başarılı olmadığı görüldü.



Şekil 23. SO_2 gazı elde edilmesi ve çözeltiden geçirilmesi

A balonuna konan bakır parçacıkları üzerine B damlatma hunisinden sülfürik asit damlatılarak E bekiyle ısıtıldı. Çıkan SO_2 gazı C temizleyicisinden geçtikten sonra D balonuna Fe^{+2} çözelti içine sevkedildi. Bu esnada F magnetik karıştırıcısı vasıtasıyla çözelti devamlı karıştırıldı. Fazla SO_2 gazı ise, H borusuyla dışarı verildi.

2. Hurda demir kullanılarak yapılan indirgeme: Konsantre 1/3 H_2SO_4 ile çözüldü ve süzülerek çözünmeyen kısımlarından ayrıldı. Çözelti iki kısma bölündü ve her ikisi içine de hurda demir konuldu. Örneklerden biri hiçbir işleme tabi tutulmayıp bekletilirken, ikinci örnek zaman zaman hafif ısıtıldı. Birkaç saatte indirgenmenin tamamlandığı yapılan analizden anlaşıldı (Fe^{+2} , Fe^{+3} tayini ile). Süzülerek katı kısımlarından ayrılan çözelti ikiye ayrıldı ve bir kısmı kendi haline bırakılırken, ikinci kısım evaporatörde vakum altında yarı hacmine kadar buharlaştırıldı. Sonra $-5^{\circ}C$ ye soğutulularak, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallendirildi ve kristaller süzülerek ayrıldı. Kendi haline bırakılan kısımda ise, ancak uzun süre beklemeden sonra (25-30 gün) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallenmeye başladı. Ancak, miktarca da çok az olduğundan, soğutmayla kristallendirmenin daha avantajlı olduğu görüldü.

İndirgeme için içine hurda demir konularak bekletilen ilk çözeltide ise uzun süre bir değişiklik gözlenmedi.

İşlemler esnasında karşılaşılan güçlük, indirgeme sırasında meydana gelen ve süzme ile uzaklaştırılamayan kolloidal siyah taneciklerdir. Bu tanecikler çözeltinin bekletilmesi halinde kendiliğinden kaybolmaktadır. Ancak, hemen kristallendirme işlemlerinde $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristalleri arasında kalarak kirliliğe sebep olmaktadır.

İkinci bir deney de, konsantre çözümlü süzülükten sonra çözelti ilk çökmeler başlayıncaya kadar buharlaştırıldı. Bir gece bekletilen karışımdan katı kısımlar süzülerek ayrıldı ve su ile tekrar çözüldü. Bu çözelti içine hurda demir ilave edilerek hafif ısıtıldı. İndirgeme sonucu çözeltinin rengi viyoleye döndü (Bu da bir kısım Ti^{+4} ün Ti^{+3} e indirgendüğünü gösterir). Katı kısımları süzülerek ayrılan çözelti vakum evaporatöründe kısmen buharlandırdıktan sonra $-5^{\circ}C$ ye kadar

soğutularak bekletildi. Elde edilen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalleri parlak, açık yeşil renkte ve oldukça temiz olarak elde edildi.

Vakum evaporatörlerinde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yapısının bozulmasını önlemek amacıyla 40-50 °C arasında buharlaştırma yapılmış olup, kristallendirmeden sonraki çözeltiler TiO_2 eluosi için saklanmıştır.

3.2.2. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ AMORF DEMİR SÜLFATIN ELDE EDİLMESİ ANALİZLERİ ve KARŞILAŞTIRILMASI

3.2.2.1. KRİSTAL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ELDE EDİLMESİ ve ANALİZİ

Kristal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, önce de belirtildiği gibi Fe^{+3} iyonları Fe^{+2} iyonlarına indirgenmiş çözeltiden iki değişik yoldan elde edildi.

1. İndirgenmiş çözelti uzun süre kendi haline bırakılarak,
2. İndirgenmiş çözelti vakumda belirli konsantrasyona kadar buharlaştırıldıktan sonra -5 ile -10 °C ye kadar soğutularak.

Her iki yoldan elde edilen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ larından değişik şekillerde yıkanan ve kurutulan altı ayrı nümune analiz için hazırlandı. Bu nünuneler sırasıyla;

1. Örnek : Konsantrasi 1/3 H_2SO_4 ile çözülmesinden sonraki çözeltiden -10 °C ye kadar soğutularak kristallendirildi ve soğuk su ile yıkanarak temizlendi. Vakum desikatöründe yarım saat kurutularak azot atmosferinde saklandı.

2. Örnek : Aynı yolla elde edildi. Soğuk suyla yıkandıktan sonra süzgeç kağıdı üzerinde 2 gün açıkta bırakılarak kurutuldu. Ağız kapaklı bir kaptaki saklandı.

3. Örnek : İlk çözeltinin buharlaştırılması sonucu çöken kısmın tekrar su ile çözülmesi ve indirgenmesinden sonraki çözeltiden -10 °C ye kadar soğutularak elde edildi. Kristaller aseton ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu ve ağız kapaklı bir kaptaki saklandı.

4. Örnek : Konsantrasi 1/3 H_2SO_4 ile çözülüp hurda demir ile indirgendikten sonra uzun süre bekletilen (20-25 gün) çözeltiden elde edildi. Su ile yıkanarak açık havada kurutuldu ve ağız kapalı kaptaki saklandı

5. Örnek : 4. örneğin daha uzun süre bekletilmesinden elde edildi. Aynı şekilde su ile yıkanarak açık havada kurutuldu ve ağzı kapalı kaptaki saklandı,

6. Örnek : Konsantra çözüldükten sonra indirgendir. Birkaç gün bekletilen çözeltiden (0 °C de) kristallenen kısım süzülerek ayrıldı ve metil alkol ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Ağzı kapalı bir kaptaki saklandı.

Bu örneklerde şu tayinler yapıldı :

a) Kristal suyu tayini : Örnekler sabit tartımdaki krozelere alındı. 105 °C de sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilerek tartıldı. Bu işlem aynı sıcaklıkta 4 defa tekrar edildi. Sonra sıcaklık 150 °C ye çıkartılarak aynı süre beklenildi ve tartımlar yapıldı. 200 °C de kısmen bozunmalar (Fe^{+2} nin Fe^{+3} e yükseltgenmesi ve oksitlerin teşekkülü gibi) başladığı için işlemlere devam edilmedi. Bulunan sonuçlar Tablo 30 da verilmiştir. Sonuçlar arasında birinci örnek dışında uyum vardır. Azot atmosferi içinde saklanan 1. örneğin tam olarak kurumadığı bulunduğu kabin çeperlerinde oluşan su damlacıklarından bellidir. Diğer örneklerin ise yıkanmaları ve kurutulmaları esnasında kristal sularından çok az bir kısmını kaybettikleri düşünülebilir. Çünkü desikatörde veya açıkta uzun süre kalıcılarında $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristallerinin yüzü su kaybederek beyazlaşmaktadır.

Bir mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristalindeki hesaplanan teorik su yüzdesi % 45,3 dür. Birinci örnek için bulunan değer ise % 45,7 dir. Hesaplanan teorik değer ve deneyle bulunan değer birbirine çok yakındır. Hata sınırları içersinde eşit kabul edilebilir

Bir mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ içindeki bir mol suyun yüzdesi ise % 6,5 dir. Diğer örneklerin su kaybı dikkate alındığında teorik değerden 1 mol su yüzdesine yakın bir sapma olduğu görülür. Bu durum da belirttiğimiz gibi kurutma esnasındaki su kaybından ileri gelmektedir.

Bu durum göz önüne alındığında elde edilen demir-II sülfat kristallerinin mol başına yedi mol su ihtiva ettikleri doğrulanmış olur. Yani elde edilen kristaller $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ yapısındadır ve 150 °C de kristal suyunun tamamı uzaklaşmaktadır.

TABLO 30. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ KRİSTALLERİNDE KRİSTAL SUYU TAYİNİ

No	Alınan Miktar (gr)	S U K A Y B İ									
		1. İşlem		2. İşlem		3. İşlem		4. İşlem		5. İşlem	
		gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
1	2,3076	0,8399	36,4	0,9387	40,7	0,9480	41,1	0,9510	41,2	1,0540	45,7
2	2,2045	0,5998	27,2	0,8402	38,3	0,8435	38,3	0,8449	38,3	0,8490	38,5
3	1,1642	0,4555	39,1	0,45555	39,1	0,4565	39,2	0,4578	39,3	0,4640	39,9
4	1,3629	0,5233	38,4	0,5254	38,6	0,5270	38,7	0,5281	38,8	0,5304	38,9
5	1,5812	0,6049	38,3	0,6060	38,3	0,6072	38,4	0,6090	38,5	0,6145	38,7
6	1,0364	0,4084	39,4	0,4092	39,5	0,4096	39,5	0,4108	39,6	0,4150	40,0

Kristal suları uzaklaştırılmış örnekler fırına alınarak yavaş yavaş (5-6 saat) 800 °C ye kadar ısıtıldı ve sabit tartıma getirilerek miktarları tespit edildi. Kızdırma esnasında Fe_2SO_4 ün kalsinasyonundan Fe_2O_3 ün meydana geldiği kabul edilerek teorik değerlerle karşılaştırıldı.

Teorik olarak bir mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dan ele geçen Fe_2O_3 % 28,8 dir. Deneysel sonuçlarına göre hesaplanan değerler ise Tablo 31 de verilmiştir.

TABLO 31. HAZIRLANAN $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ÖRNEKLERİNİN KALSİNASYONUNDAN ELDE EDİLEN Fe_2O_3 MİKTARLARI ve TEORİK DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI

No	Alınan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (gr)	Elde edilen Fe_2O_3 (gr)	Deneyle Has. % Fe_2O_3	Teorik Hesap. % Fe_2O_3
1	2,3076	0,6150	26,7	28,8
2	2,2045	0,6300	28,6	
3	1,1642	0,3278	28,2	
4	1,3629	0,3865	28,4	
5	1,5812	0,4501	28,5	
6	1,0364	0,2892	27,2	

Buradaki hata da aynı şekilde kurutmanın iyi yapılamaması ve kısmen kristal sularının kaybolması gibi sebeplere dayanmaktadır. Birinci örneğin dışındaki örneklerin bulunan Fe_2O_3 değerleri teorik değere çok yakındır.

b) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve Fe_2O_3 içindeki demir miktarı tayini : Demir Zimmermann-Reinhard metoduna göre volumetrik olarak tayin edildi. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ örneği ve bunlardan elde edilen Fe_2O_3 lerde bulunan demir miktarları Tablo 32 de verilmiştir.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ içinde hesaplanan teorik demir % 20,1, Fe_2O_3 içindeki teorik demir ise % 70,0 dir.

TABLO 32. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ÖRNEKLERİ ve BUNLARIN KALSİNASYONUNDAN ELDE EDİLEN Fe_2O_3 İÇİNDEKİ DEMİR YÜZDELERİ ve TEORİK DEĞERLE KARŞILAŞTIRILMASI

No	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				Fe_2O_3 İÇİNDE			
	Alınan Miktar (gr)	Harcanan KMnO_4 (ml)	Deneyle Bulunan % Fe	Teorik % Fe	Alınan Miktar (gr)	Harcanan KMnO_4 (ml)	Deneyle bulunan % Fe	Teorik % Fe
1	0,6780	22,8	18,9	20,1	0,0620	7,6	68,8	70,0
2	0,4322	15,7	20,4		0,0815	10,2	70,3	
3	0,2090	7,5	20,1		0,0756	9,3	69,1	
4	0,2513	9,4	20,4		0,1139	14,2	70,0	
5	0,2040	8,4	20,2		0,1230	15,3	69,8	
6	0,2507	8,7	19,5		0,0760	9,5	70,1	

Sonuçlara bakıldığında 1. örneğin dışındaki örneklerde deneyle bulunan yüzdelerin teorik yüzdelerle çok yakın olduğu görülür.

c) Spektral analiz: Hazırlanan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bir miktar etüvde kurutulduktan sonra X-Ray Spektroskopisi (KTO, Jeoloji Bölümü) ile spektral analizi yapıldı (Şekil 24). Analiz sonucuna göre kristal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ın titan yönünden oldukça temiz olmasına rağmen çinko ve mangan yönünden az miktarda kirli olduğu görülür. Bu durum ise çalışmalarımızın amacı yönünden yararlı bir durumdur. Zira çözeltideki titan miktarı değişmeden demiri bu şekilde uzaklaştırmak mümkündür.

d) Verim hesabı: 20,0 gr. magnetik konsantre 150 ml T/3 H_2SO_4 de ısıtılarak çözüldü (Çözünme genellikle 118-120 °C leri arasında olmakta ve yaklaşık 1 ile 1,5 saat arasında tamamlanmaktadır). Geriye yaklaşık 1,0 çözülmeyen artık kaldı. Süzülerek ayrılan çözeltinin hacmi balon jofede bir litreye tamamlanarak bundan alınan örneklerde volumetrik olarak toplam demir, Fe^{+3} ve Fe^{+2} miktarları tayin edildi. Bulunan değerlere göre çözeltideki toplam demirin % 67,74 ünün Fe^{+3} , % 32,36 sının Fe^{+2} şeklinde bulunduğu tesbit edildi. Bulunan değerler şöyledir ;

% Fe (toplam)	= 59,2
% Fe^{+3}	= 40,1
% Fe^{+2}	= 19,1

Çözelti bir behere alınarak içine 20,870 gr.lık demir çubuk konuldu. Hafif ısıtılmak suretiyle Fe^{+3} ün Fe^{+2} ye indirgenmesi sağlanarak indirgeme işlemi sonunda çözelti süzülerek temizlendi. İndirgemenin artı kalan demir çubuk da temizlenerek tartıldı ve harcanan demir miktarı 10,93 gr. olarak bulundu. Çözelti -10 °C ye kadar soğutulularak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristallendirildi ve soğuk su ile yıkanarak açıkta kurutuldu. Tartıldı ve 100,0 gr. olduğu tespit edildi.

Magnetit konsantride ortalama % 60 Fe olduğu kabul edilirse 20 gr. konsantre için 12 gr. demir hesaplanır. İndirgeme için harcanan 10,9 gr. demiri buna ilave edersek, çözeltideki toplam demir 22,9 gr. olur. Buna tekabül eden teorik $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarı ise 112 gr. dır. Bi-

3-RAY SPECTROMETRE
Wt. 45. mA. 10
Range 8 W. 1C. 2
Tub. W.
Kontrol. L.P. 100
Yokum. - Filter -
Quartz. 1C.
20 Min. 170000
Haplıdıcı İyon Ölçüm. Tablolu
Ornek 4-05



Şekil 24. Magnetik konsantrenin H_2SO_4 te çözünmesiyle elde edilen çözültiden .
kristallendirilen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ nun spektral element analizi

zim elde ettiğimiz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ise 100,0 gr. olduğundan, verim yaklaşık % 89 olarak bulunur.

Deneyler sonucu, indirgenmiş çözeltiden soğukta kristallendirmek ve kristalleri soğuk su ile yıkamak suretiyle yaklaşık % 89 verimle ve ortalama % 98 saflıkta $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ayrılabilirdiği görülmüştür.

3.2.2.2. AMORF DEMİR SÜLFAT ELDE EDİLMESİ ve ANALİZİ

Konsantre 1/3 sülfürik asitle çözüldü ve beyaz dumarlar çıkınca-ya kadar buharlaştırıldı. Üzerine su ilave edilerek demir tuzlarının çözünmesi sağlandı ve süzülerek çözelti katı parçacıklarından temizlendi. Temizlenmiş çözelti tekrar yavaş yavaş ilk çökmeler başlayınca kadar ısıtıldı. Soğutulup bir gece bekletildikten sonra vakumda süzülerek çöken kısımlar ayrıldı ve çökelek birkaç defa soğuk su ile yıkandı. Çöktürülerek elde edilen çökeleğe amorf demir sülfat adı verildi.

Bu çökelek içinde demir-II ve demir-III sülfatları karışık halde bulunmaktadır. Çünkü herhangi bir indirgeme veya yükseltgeme yapılmadığından, bu durum magnetitin ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) doğal yapısından kaynaklanmaktadır.

Ayrılan çözelti tekrar buharlaştırılmak suretiyle yeni bir çöktürme yapıldı. Çökeleği ayrılan çözeltide işlem üçüncü olarak tekrarlandı. En son işlemden ise, çözelti tamamen buharlaştırıldı ve buradan elde edilen çökeleğe artık ismi verildi. Böylece dört amorf demir sülfat örneği hazırlandı. Bu örnekler;

1. Örnek : Birinci buharlaştırmada çöktürülen demir sülfat,
2. Örnek : İkinci buharlaştırmada çöktürülen demir sülfat,
3. Örnek : Üçüncü buharlaştırmada çöktürülen demir sülfat,
4. Örnek : En son buharlaştırmada çöktürülen demir sülfat

(artık) dır.

Bu örnekler içinde Zimmermann-Reinhard metoduyla demir ve kolorimetrik metoduyla da titanyum tayinleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 33 de verilmiştir.

Ayrıca bir ve dört no.lu örneklerin X-Ray Spektroskopisi (KTO, Jeoloji Bölümü) ile Spektral analizleri incelendi (Şekil 25,26).

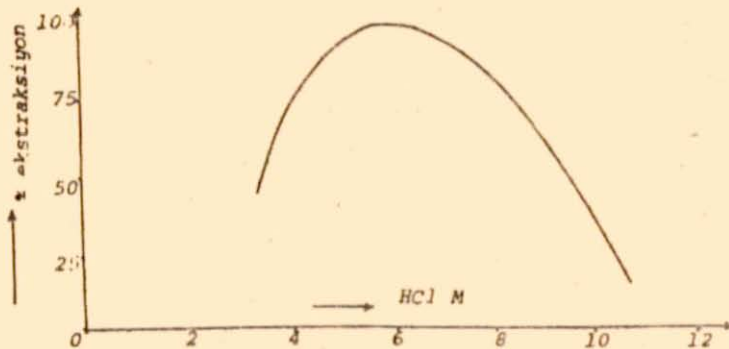
TABLE 33. DEĞİŞİK BUHARLAŞTIRMA KADEMELERİNDE ÇÖKTÜRÜLEN AMORF DEMİR SÜLFATLAR İÇERSİNDEKİ DEMİR ve TİTAN DİOKSİT TAYİNLERİ

Örnek	% Fe	% TiO ₂
1	25,3	1,25
2	25,6	1,75
3	25,2	4,5
4(artık)	27,2	0,25

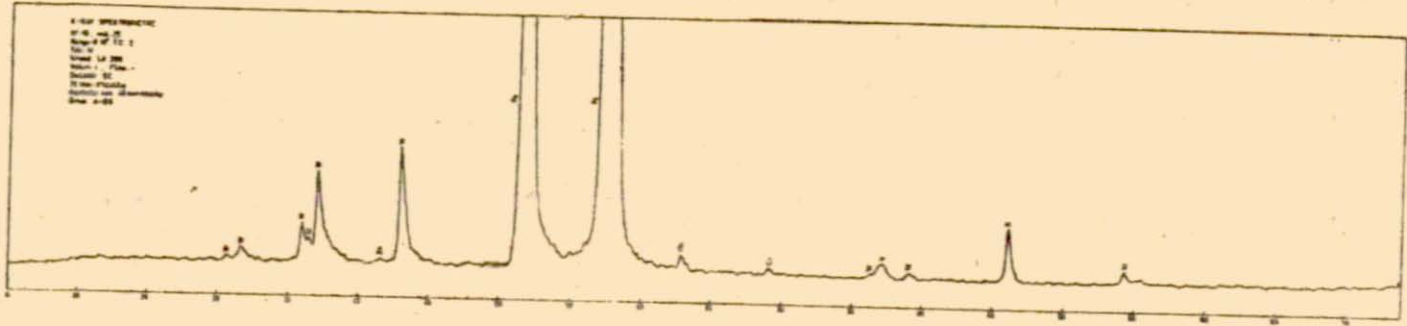
Kimyasal ve spektral analiz sonuçları bu tarz bir ayırmanın başarılı olmayacağını göstermektedir. Amorf demir sülfatın çökmesi esnasında bir miktar titan da demirle birlikte çökmektedir. Birinci çökelekte % 1,25 olan TiO₂ değeri giderek artmış, son artık kısımda ise % 0,25'e düşmüştür. Bu ise, çöktürülmek suretiyle demiri uzaklaştırılan çözeltinin TiO₂ eldesi için uygun olmadığını gösterir.

3.2.3. DEMİRİN EKSTRAKSİYONLA AYRILMASI

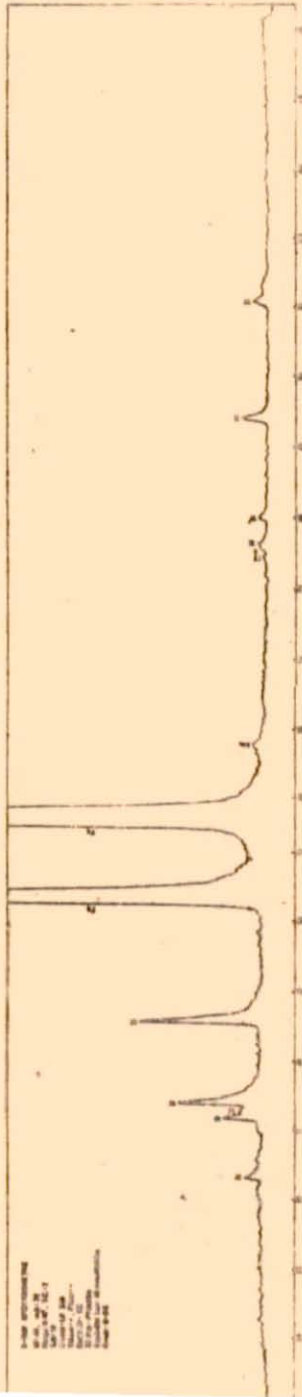
Sulu ortamdan FeCl₃, HCl yanında molariteye bağlı olarak yüzde yüze yakın bir oranda eterle ekstrakte edilebilir⁶¹. Şekil 27 de molariteye bağlı olarak ekstraksiyon yüzdesinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 27. FeCl₃ ün HCl li ortamda eterle ekstraksiyonu



Şekil 25. Magnetik konsantrenin H_2SO_4 te çözünmesinden elde edilen çözeltiden 1.kademe buharlaştırma sonucu elde edilen amorf demir sülfatın spektral element analizi



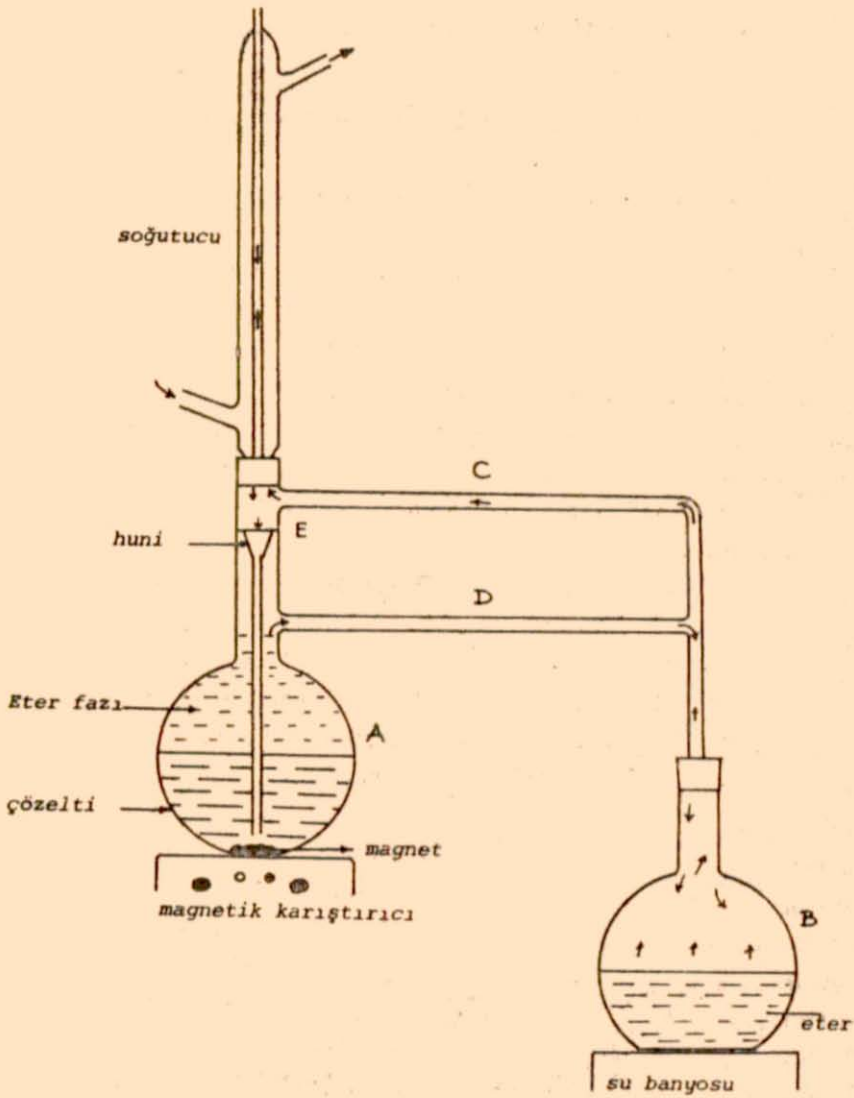
Şekil 2b. Magnetik konsantrinin H_2SO_4 ile çözünmesinden elde edilen çözeltiliden en son buharlaştırımda elde edilen-artık çökelek-in spektral element analizi

Ekstraksiyonun başarılı olabilmesi şu şartların yerine getirilmesine bağlıdır :

1. Demir iyonlarının tamamı Fe^{+3} e yükseltgenmiş olmalıdır. Ortamda Fe^{+2} kalmamalıdır.
2. Ortamda klorürden başka iyonların olmaması veya çok az olması gerekmektedir.
3. Eter içersinde demiri indirgeyebilecek alkol veya peroksit olmamalıdır.
4. Çözeltide HCl in molaritesi 5-7 arasında olmalıdır.

Ekstraksiyon için Şekil 28 deki sıvı-sıvı ekstraksiyon düzeneği kullanıldı. 10,0 gr.lık iki numune ayrı ayrı HCl de çözülerek çözeltiler süzüldü ve birleştirildi. Toplam hacim 250 ml'ye tamamlanarak A balonuna alındı. B balonuna ise 500 ml Merck eter (dietyl eter) konularak su banyosu ile ısıtıldı. Buharlaşan eter C kolundan geçerek soğutucuda yoğunlaştıktan sonra E hunisinden A balonundaki demir klorür çözeltisi içine akıtıldı. A balonuna konulan magnet, balonun altındaki karıştırıcısı vasıtasıyla döndürülerek eterin çözeltiliye karışması sağlandı. A balonu gelen eterle dolduğundan, çözelti üzerinde biriken eterli faz D kolundan geçerek tekrar B balonuna döndürüldü. Böylece sürekli bir ekstraksiyon temin edilerek çözeltideki $FeCl_3$ ün eterle B balonuna taşınması sağlandı.

Ekstraksiyona 12-14 saat süreyle A balonundaki eter fazı renksizleşinceye kadar devam edildi. Sonra sulu ve eterli fazlar ayrılarak çözelti su banyosunda hafif ısıtılarak mevcut eter uzaklaştırıldı. Yapılan tayinlerde çözeltide bol miktarda demirin kaldığı anlaşıldı. Bunun üzerine çözeltiye bir miktar derişik HNO_3 ilave edilerek kahverengi dumanların çıkışı bitinceye kadar ısıtıldı. Tekrar ekstraksiyon kabına alınarak eter fazı renksizleşinceye kadar ekstraksiyona devam edildi. Fazlar ayrıldığında, çözeltide yine bol miktarda demir tesbit edildi. Birkaç defa tekrarlanan deneylerden aynı sonuçlar alındı. Yükseltgen olarak H_2O_2 kullanılması halinde de durum değişmedi. Geriye yeşil-mavi renkli bir çözelti kalmakta olup, bu da çözelti içinde bulunan Fe^{+2} iyonlarından ileri gelmektedir. Bu şartlarda ekstraksiyonla ayırma başarılı sonuç vermedi.



Şekil 28. $FeCl_3$ ün eterle ekstraksiyon için kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon düzeneği

Demiri ayırma çalışmalarından şu sonuçlar çıkar;

Kademeli buharlaştırma ile amorf demir sülfat elde ederken birbirinci çöktürmede elde edilen demir sülfat içerisinde TiO_2 , % 1,25 dir. Bu değer 2. çöktürme demir sülfatta % 1,75, 3. çöktürme demir sülfatta % 4,50 olmaktadır. Artık içindeki değeri ise % 0,25 dir. Magnetik konsantre içindeki TiO_2 nin yaklaşık % 75-80 lik bir kısmı ilk üç çökeltik içinde mevcuttur. Böylece % 7,5 TiO_2 (kolorometrik tayine göre) ihtiva eden ve suda çözünebilen katı kısımlar elde edilmiştir. Bu katı kısımlar ise değişik amaçlı metodlar için çıkış maddesi olarak kullanılabilir.

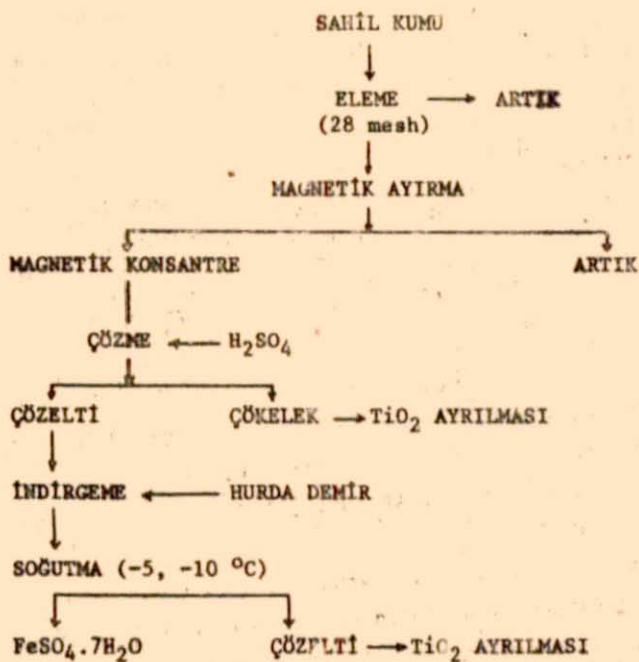
Şayet amorf katılar suda çözüldükten sonra tekrar buharlaştırılarak çöktürülür ise, mevcut miktarın yaklaşık 2/3 ü çözeltilde kalırken, 1/3 ü de demirle birlikte çökmektedir. Bu şekilde de demiri az titanlı çözeltiler ele geçmektedir.

Spektral analiz sonuçları incelenecek olursa, kristal $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ içinde çok az titan, buna karşılık biraz daha fazla çinko ve manganın olduğu görülür. Amorf demir sülfatta ise, durum bunun tersidir. Artık kısımda ise, diğer safsızlıklar çok azalmışlardır (demirin dışında titan, çinko, mangan vs.).

Eter ekstraksiyonu ile bir miktar $FeCl_3$ elde edilmekle birlikte çözeltildeki demiri tamamen uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır. Buna rağmen geriye daha az demirli çözelti kalmaktadır ki, buradan değişik metodlarla TiO_2 elde edilmesi daha kolaydır. Ancak kullanılan maddeler açısından ekonomik değildir.

Ekonomik bir değer taşıması ve titan yönünden daha temiz olarak elde edilebilmesi açısından en uygun metod demirin $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ halinden kristallendirilerek ayrılmasıdır. Böylelikle hem kıymetli bir tuz olan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ elde edilecek, hem de titanın çözeltilde kalması sağlanarak TiO_2 eldesi için metodların uygulanması kolaylaşacaktır.

Bu nedenle demirin uzaklaştırılması için indirgeme işleminden sonra çözeltilinin evaporatörde buharlaştırılması ve soğutulması suretiyle kristalizasyon yolu ile ayrılması tercih edilmiş ve magnetik konsantreden $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ eldesi için akım şeması buna göre düzenlenmiştir (Şekil 29).



Şekil 29. Sahil kumlarından kristalize FeSO₄·7H₂O elde edilmesi

3.3. TiO₂ ELDE EDİLMESİ

Çözücü olarak kullanılan H₂SO₄ ve HCl asit ile konsantreyi tamamen çözmek mümkün olmadığından, titan dioksit elde etme çalışmaları çözelti ve çökelekten olmak üzere iki ayrı yoldan yürütüldü. Çünkü kullanılan asitin cinsine göre çözelti ve çökelekteki titan dioksit miktarları değişmektedir.

3.3.1. ÇÜZELTİDEN TİTAN DİOKSİT ELDE EDİLMESİ

3.3.1.1. ÇÜZÜCÜ OLARAK H₂SO₄ İN KULLANILMASI HALİNDE

Çözünürlük deneyi sonuçlarına göre konsantré 1/3 H₂SO₄ de çözül-
düğü zaman geriye çözünmeyen kısım olarak % 1-2 oranında artık kalmak-
tadır. Bu durum magnetik konsantre içindeki titanın büyük çoğunluğunun
çözeltiye geçtiğini gösterir. Bu nedenle H₂SO₄ ün çözücü olarak kulla-
nıldığı deney çözeltileri TiO₂ eldesi yönünden daha önemlidir.

Demiri, indirgeme işleminden sonra FeSO₄.7H₂O şeklinde uzaklaştı-
rılan çözeltiden TiO₂, hidroliz yoluyla çöktürüldü. Çözeltideki demir-
rin Fe⁺² iyonları halinde bulunusu ve konsantrasyonunun düşmüş olması
hidrolizi kolaylaştırır. Ancak çalışılan numunede TiO₂ miktarının az
olması nedeniyle çözelti içindeki titan iyonları konsantrasyonu da dü-
şüktür. Bu nedenle çözeltinin doğrudan kaynatılması ile hidroliz sağla-
namadığı için yardımcı işlemlere başvurularak değişik metodlar denenmiş-
tir.

a) Kaynayan çözeltiye su ilave edilmesi : Çözelti beher içinde bu-
harlaştırılmak suretiyle deriştirildi ve kaynama devam ederken yavaş
yavaş su ilave edildi. Su ilavesiyle hidroliz için gerekli asit konsant-
rasyonunda çözeltide bulanma ve çökmeler başladı. Bir saat kadar kayna-
tılan çözelti dinlendirilerek süzüldü, çökelek yıkandı 800 °C ye kadar
kızdırılarak sabit tartımda miktarı bulundu.

Verim : % 11,2

Su ilavesiyle asit konsantrasyonu ve hidrolizin bu şekilde kontrol
edilemediği anlaşıldı. Verimin çok düşük oluşu metodun TiO₂ elde edilme-

sinde kullanılamayacağını gösterdi.

b) Kaynayan çözeltiye NH_3 ilave edilerek : Kaynamakta olan çözeltiye yarı yarıya sulandırılmış NH_3 ilave edilerek pH'sı PH metre ile (Fisher, Digital-107, KTO Kimya Bölümü) ile ölçülerek 1,5-2 ye getirildi. Bu esnada hidroliz başlayarak beyaz çökeltiler meydana geldi. Çözelti bir gece bekletilerek beyaz banttın süzülmesi ve çökelek ayrıldı. Kirli beyaz renkte ve bol miktarda çökelek elde edildi.

Verim hesabı : 20 gr. magnetik konsantre 150 ml $1/3 \text{H}_2\text{SO}_4$ de çözüldü. Süzülerek ayrılan çözelti hurda demir ilavesiyle ısıtıldı. Sonuçta $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristallendirildi, süzülerek çözelti alındı. Kaynatılan çözeltiye 1/1 amonyak ilave edilerek pH sı yaklaşık 1,5-2 ye getirildi. Bir saat kaynatılan çözelti dinlendirilerek süzülmesi ve çökelek yıkanarak kurutuldu. Fırında 850°C ye kadar ısıtıldı sabit tartımda 1,53 gr olarak bulundu.

Magnetik konsantre içindeki TiO_2 oranı $\sim 8,50$ olduğundan, 20 gr. konsantre içinde 1,70 gr TiO_2 bulunur. Elde edilen TiO_2 1,53 gr. olduğuna göre verim yaklaşık % 90 olarak hesaplanır.

Hidrolizden elde edilen TiO_2 , kirli-beyaz sarımsak renkte olduğundan KHSO_4 eritmesine tabi tutuldu. Eritiş kütlesi % 5 lik H_2SO_4 çözeltisinde ısıtılarak çözüldü. Bu esnada titanın bir kısmı hidrolizle yeniden çöktü. Çöken kısımlar tekrar çözüldü ve çözeltiden Ti^{4+} , trietanolamin yanında 2 N NaOH ile $\text{Ti}(\text{OH})_4$ halinde çöktürülerek ayrıldı. Çökelek yıkanarak kurutuldu, 850°C ye kadar ısıtılarak sabit tartımda 1,34 gr. bulundu. Bu saflaştırma işleminden sonra verim ortalama % 78,8 olarak hesap edildi.

Bu metod ile gayet iyi bir verimle TiO_2 elde edilmesinin mümkün olduğu görüldü.

Bundan sonraki metodlar konsantrenin çözülmesinden elde edilen çözeltide demir ayrılmadan uygulanmıştır.

c) Na_2SO_3 ile indirgeme : 10,0 gr. konsantre 75 ml $1/3 \text{H}_2\text{SO}_4$ de çözüldü. Süzülerek temizlenen çözelti ısıtılarak kaynatıldı. Kaynayan çözeltiye 1/1 seyreltilmiş amonyak ilave edilerek pH ~ 2 yapıldı. Tekrar kaynatılan çözeltiye 500 ml % 10 luk Na_2SO_3 çözeltisi ilave edildi.

Cözeltinin rengi yavaş yavaş yeşile döndü ve beyaz çökelmeler başladı. Bir saat kaynatılan çözelti bir gece bekletilerek çökem kısımlar ayrıldı ve yıkanarak kurutuldu. Çok beyaz olan çökelek etüvde kurutulduktan sonra tartıldı ve 1,02 gr. bulundu. Daha sonra fırında ısıtılarak 800 °C de sabit tartıma getirildi ve 0,70 gr. olduğu görüldü.

Verim : 82,4

Bu metodla doğrudan ilk çözünme çözeltilisini kullanarak yüksek verimle TiO_2 elde etmek mümkündür. Ancak indirgeme için harcanan Na_2SO_3 ün hurda demire nazaran çok pahalı oluşu ve çözeltinin Na^+ iyonlarınınca kirlenmiş olması metod için dezavantajdır. Bunun yanında laboratuvar denemelerinde başvurulabilecek bir methoddur.

3.3.1.2. ÇÜZÜCÜ OLARAK HCl KULLANILMASI HALİNDE

Çözücü olarak HCl alındığında TiO_2 elde edebilmek için hidroliz metodu denenmiştir. Zayıf asidik ortamda titan hidroliz olarak titanat asidi halinde kolloidal bir çözelti meydana getirir. Hidrolizin tamamlanması çözeltinin uzun süre kaynatılmasına bağlıdır. Çöken kısım uygun bir asit konsantrasyonunda süzülür. Bu esnada çözeltideki Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına indirgenmiş olması gerekmektedir.

İlk denemede indirgeme işlemi yapılmadan hidroliz gerçekleştirilmeye çalışıldı. Bu amaçla açat havanda toz edilmiş 10,0 gr konsantre 500 ml 1/3 HCl'de ısıtılarak çözüldü. Süzülerek çözelti ve çökelek ayrıldı (artık % 2). Çözelti bir behere alındıktan sonra ağız saat camı ile kapatılarak 1 gün süreyle kaynatıldı. Eksilen hacim devamlı su ilavesiyle giderildi. Bunun sonucu çözeltide bulanma oldu ve bir gece bekletildi. Çökelek üzerindeki berrak çözelti aktarılarak ayrıldıktan sonra kalan kısım üzerine seyreltik asit çözeltisi ilave edildi ve bir gece daha bekletildi. Berrak çözelti aynı tarzda aktarılarak ayrıldı. İşlem iki defa daha tekrarlandıktan sonra çökelek üzerine 1/1 H_2SO_4 ilave edildi ve ısıtılarak çözüldü. Çözeltiye 50 ml 2/20 lik trietanolamin çözeltisi ilave edilerek 2,5 N NaOH ile $Ti(OH)_4$ halinde çöktürüldü. Çökelek 900 °C ye kadar ısıtılarak sabit tartımda 0,400 gr. TiO_2 elde edildi.

Verim : % 49.

Konsantrenin doğrudan HCl'de çözülmesinden elde edilen ilk çözeltiden bu yolla TiO_2 elde edilebileceği görüldü. Ancak indirgeme işlemi yapılmadığı için titanla birlikte çöken demiri uzaklaştırmak için ikinci bir ayırma işlemi tatbik edildi. Buna rağmen son ürün TiO_2 de yapılan analizlere göre bir miktar demir bulundu.

Na_2SO_3 ile indirgeme : 20,0 gr. konsantre 200 ml 1/3 HCl de çözül-
dü ve süzülerek çözülmeyen kısımlar ayrıldı. Çözeltinin hacmi 200 ml ye kadar buharlaştırıldıktan sonra kaynayan çözeltiye 1/1 NH_3 çözeltisi ilave edildi. İlaveye çözeltinin pH ~ 2 oluncaya kadar devam edildi. Daha sonra Na_2SO_3 ün % 10 luk çözeltisi yavaş yavaş kaynayan çözeltiye aktarıldı. Koyu kahverenk önce sarıya, sonra açık yeşile dönerken bulanma meydana geldi ve beyaz çökelek oluştu. Bir saat daha kaynatılan çözelti bir gece dinlendirilerek çökelek süzülerek ayrıldı. Yıkandıktan sonra 105 °C de etüvde kurutuldu. Çökeleğin miktarı 0,500 gr. bulundu. Oldukça beyaz olan çökeleğin AAS ile yapılan analizinde % 35,0 Ti, % 0,9 Fe tesbit edildi. Alüminyum ve sodyum için bir değer elde edilemedi.

Elde edilen çökelek 105 °C de kurutulduğu için TiO_2 yapısında olmayıp, hidratı ($TiO_2 \cdot 2H_2O$) halindedir. Buna göre hesaplar yapılırsa, çökelek içinde % 85,0 TiO_2 bulunur.

Verim : % 35 dir.

Aynı metodla elde edilen bir başka TiO_2 örneğinde yapılan analiz sonuçları ise, % 35,6 Ti, % 1,0 Fe, % Al - % Na - dir.

Hidroliz ile çöken kısım içinde silis olup olmadığını ve çöken kısmın gerçekten TiO_2 olduğunu anlamak için çökelek platin krozede 900 °C sabit tartıma getirildi. Daha sonra çökelek H_2SO_4 ile ısıtılarak 20 ml HF ile yavaş yavaş ısıtıldı. Beyaz dumanların çıkışı bittikten sonra 900 °C ye kadar tekrar ısıtılarak sabit tartıma getirildi. Ancak herhangi bir ağırlık azalması tesbit edilemedi.

Bu metodla içinde azami % 1 kadar demir bulunan TiO_2 konsantresi elde etmek mümkündür. Ancak indirgeme ve pH ayarlamasında kullanılan Na_2SO_3 ün ve NH_3 ün pahalı oluşu, verimin de düşük olması metodun ekonomik olmasına engeldir.

3.3.2. ASİT ARTIĞI ÇÖKELEKLERDEN TiO_2 ELDE EDİLMESİ

Çözmede kullanılan asidin cinsine ve çalışılan numuneye göre CO_2 asitli çözünürleştirmede geriye kalan artı miktarı değişmektedir. Efirli numunesi H_2SO_4 de çözülürken % 1-2, HCl 'de çözülürken ise, % 7-9 artı miktar bırakmaktadır. Hakkari numunesinde ise her iki asit içinde geriye yaklaşık % 58'lik çözünmeyen kısım kalır.

Asit artığı çökelekler içerisindeki TiO_2 miktarı da numuneye ve kullanılan asit cinsine bağlıdır (Tablo 34).

TABLO 34. NÜMUNELERİN ASİTLE ÇÖZÜNMELENDEN ARTI KALAN ÇÖKELEKLERİ İÇERİNDEKİ TiO_2 ve SiO_2 MİKTARLARI

NÜMUNE % BİLEŞEN	E F I R A T		HAKKARI
	H_2SO_4 ARTIĞI	HCl ARTIĞI	
% TiO_2	15 - 20	45 - 55	37,2
% SiO_2	30 - 50	40 - 50	52,9

Görüldüğü gibi asit artığı çökelekler içerisinde TiO_2 yanında bol miktarda SiO_2 de mevcuttur. TiO_2 yi kazanabilmek için SiO_2 nin ayrılması gerekmektedir.

TiO_2 yi silisten ayırmak için iki yol takip edildi ;

1. Çökeleğin HF ile ısıtılmak suretiyle silisinin uzaklaştırılması: Çökelek az miktarda H_2SO_4 ile ıslatılıp bir miktar HF ile ısıtıldı. Beyaz dumanlar gittikten sonra sıcaklık $800\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar çıkarıldıktan sonra soğutulan çökelekte işlem bir defa daha tekrar edildi. Böylece çökelekteki mevcut silis HF ile SiF_6 halinde uçurularak uzaklaştırıldı.

2. Çökeleğin $KHSO_4$ eritilmesiyle çözünürleştirilmesi: Çökelek platin veya porselen bir krozede ağırlığının 5-6 katı kadar $KHSO_4$ ile karıştırılarak eritme yapıldı. Eritme kutlesi % 5'lik H_2SO_4 çözeltisi ile çözülerek çözünen titan iyonları çözeltiliye alındı. Çözünmeyen kısımlar ise, süzülerek çözeltiliden ayrıldı.

Silisi uçurulan çökelekten geriye TiO_2 değeri yüksek bir konsantre kalmış olmasına rağmen, içinde safsızlıklar mevcuttur (Fe_2O_3 gibi). Bu nedenle bu kısımda $KHSO_4$ eritisiyle çözünüleştirilerek titan iyonları çözeltiliye alınmıştır. Silisi ayrılan çökeleklerde $KHSO_4$ eritisiyle % yüze yakın çözünme sağlanmıştır.

Çözeltideki titan iyonlarından TiO_2 elde etmek için iki yol denenmiştir.

a) Hidroliz ile : Daha önce verilen deneylere benzer olarak yürütülmüştür.

b) Trietanol amin ile ayırma: Titan iyonları bulunan çözeltiliye % 20 lik trietanolamin çözeltisi ilave edildi. Karıştırılan çözeltiliye azar azar 2,5 N NaOH ilavesi yapıldı. Çözelti koyu kırmızıya ve beyaz bir renk elde edilinceye kadar karıştırıldı. Çözelti kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp birkaç dakika kaynatıldı. Dinlendirilen çözeltiden göken kısımlar siyah banttı süzülerek ayrıldı ve çökelek % 1 lik trietanolamin çözeltisi ve saf suyla yıkanarak temizlendi. Önce kurutulan çökelek, sonra 900 °C ye kadar ısıtılarak TiO_2 elde edildi.

Bu metodla asit artığı çökeleklerden % 94-96 saflıkta TiO_2 konsantreleri elde edilmiştir. Ancak silisin gerek HF ile, gerekse $KHSO_4$ eritisiyle uzaklaştırılması metodu pahalılaştırmıştır.

3. 4. HAZIRLANAN TiO_2 ÖRNEKLERİN SAFLAŞTIRILMASI ve ANALİZLERİ

Daha önce verilen metodların denenmesiyle değişik yuzdelerde TiO_2 konsantreleri elde edildi. Bu TiO_2 konsantrelerinden daha saf TiO_2 elde edebilmek ve bu elde ettiğimiz yeni TiO_2 leri, Piezzo elektrik özelliğ gösteren Baryum titanatın elde edilmesinde temel çıkış maddesi olarak kullanılmasını sağlamak üzere çalışmalar saflaştırma işlemleriyle sürdürüldü.

Uygulanan saflaştırma ve analiz metodları şöyledir;

3.4.1. TRIETANOL AMINLE SAFLAŞTIRMA

Elde edilmiş olan TiO_2 konsantrresinden bir miktar ağırlığınının 5-6 katı kadar $KHSO_4$ ile karıştırılarak eritiş yapıldı. Eritiş kütleli % 5 lik H_2SO_4 çözeltisinde çözüldü ve süzülerek çözünmeyen kısımlar atıldı. Çözeltiye % 20 lik trietanolamin ilave edilerek 2,5 N NaOH ile Ti^{+4} , $Ti(OH)_4$ halinde çöktürüldü. Süzülerek yıkanan çökelek 1/1 seyreltilmiş HCl'de çözülerek çöktürme işlemleri 3-4 defa tekrarlandı. Son işlemde çökelek yıkanarak temizlendi (süzüntü bazik özellik göstermeyinceye kadar) ve yavaş yavaş yakılarak 900 °C ye kadar ısıtıldı ve TiO_2 ye dönüştürüldü. Hazırlanan TiO_2 ö neğinden 0,2008 gr. $KHSO_4$ eritişiyile çözüldü ve çözeltinin hacmi balon jode 250 ml'ye tamamlanarak bundan alınan örnekler içersinde AAS ile demir, titan, alüminyum ve sodyum tayinleri yapıldı.

Demir için çalışma şartları:

Lamba akımı : 3 mA
Dalga boyu : 248,3 nm
Silit : 1 nm
EHT : 499,6

C_2H_2 -HAVA OKSİTLEYİCİ ALEV

Hesaplamalar, en küçük kareler metodundan (Gauss metodu) faydalanılarak yapılmış ve bulunan değerler Tablo 35 de, bu analiz için elde edilen konsantrasyon-absorbsiyon ilişkisi de Şekil 30 da verilmiştir.

TABLO 35. TRİETANOL AMİNLE SAFLAŞTIRILAN TiO_2 ÖRNEĞİ İÇİNDEKİ DEMİRİN AAS İLE TAYİNİ

x	y	xy	x^2	Düzeltilmiş x
0,2	17,5	3,5	0,04	20,4
0,5	42	21	0,25	41,2
1,0	80	80	1,0	76,0
2,0	143,5	287	4,0	154,4

En küçük kareler (Gauss) metodunda $y=ax+b$ doğru denkleminde yararlanılır ve denklemdaki a ve b sabitleri şu bağıntılardan hesaplanır;

$$a = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \quad b = \frac{\sum y \sum x^2 - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Burada ; n = deney sayısı

x = hazırlanan standartların konsantrasyonu ($\mu\text{g/ml}$)

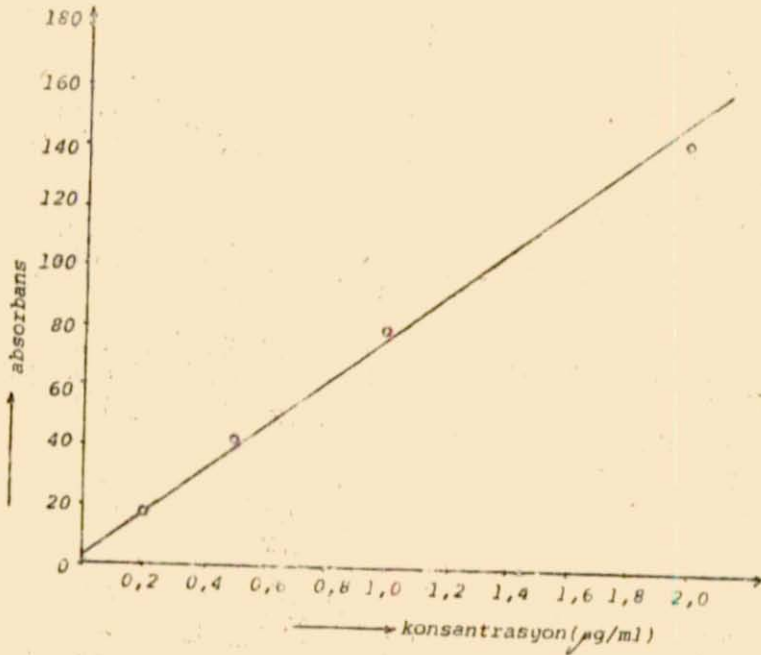
y = okunan absorbens değerleri'dir.

Bulunan a ve b sabitleri denklemden yerine konularak örnek için okunan absorbens değerinden konsantrasyon bulunur.

Deneyimiz için ;

$$\begin{aligned} n &: 4 \\ \sum x &: 3,7 \\ \sum y &: 283 \\ \sum x^2 &: 5,29 \\ (\sum x)^2 &: 13,69 \text{ dur.} \end{aligned}$$

Örnek 10 defa seyreltilerek okuma yapılmış ve absorbens için 48 değeri elde edilmiştir. Bu absorbens değerine karşılık $y = ax+b$ denkleminde hesaplanan konsantrasyon değeri $0,598 \mu\text{g/ml}$ 'dir. Örnek 250 ml hacimde ve 10 defa seyreltilmiş olduğundan ve başlangıçta $0,20\%$ or alınıldığından, TiO_2 içindeki demir miktarı $\% 0,75$ ($\% 1,02 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) olarak bulunur.



Şekil 30. Trietanol aminle saflaştırılan TiO_2 içinde AAS ile demir tagınande konsantrasyon absorbans ilişkisi

Aynı metolla, fakat birinci çöktürmede elde edilen TiO_2 içindeki demir miktarı ise 1 1,3 Fe (1 1,9 Fe_2O_3) olarak bulunmuştur. Çöktürme işleminin birkaç defa tekrarlanmasıyla demir miktarı büyük ölçüde azaltılmıştır.

Aynı örnekte TiO_2 tayini ise şöyledir ;

Çalışma şartları:

Lamba akımı : 20 mA

Dalga boyu : 364,2 nm

Silit : 0,2 nm

EHT : 394,3

$N_2O-C_2H_2$ -HAVA İNDİRGEN ALEV

Aynı metoda göre (Gauss) hesaplanan değerler Tablo 36 da verilmiştir. Bu deney için ;

n	: 6
Σx	: 1600
Σy	: 1539
Σxy	: 605280
Σx^2	: 628.000
$(\Sigma x)^2$: 2560.000 olup a ve b değerleri için

a = 0,9 , b = 24,4 değerleri bulunur.

a ve b nin değerleri $y = ax+b$ denklemlerinde yerine konularak, konsantrasyon değeri hesaplanır.

TABLO 36. TiO_2 ÖRNEKLERİNDE TİTANIN AAS İLE TAYİNİ SONUÇLARI

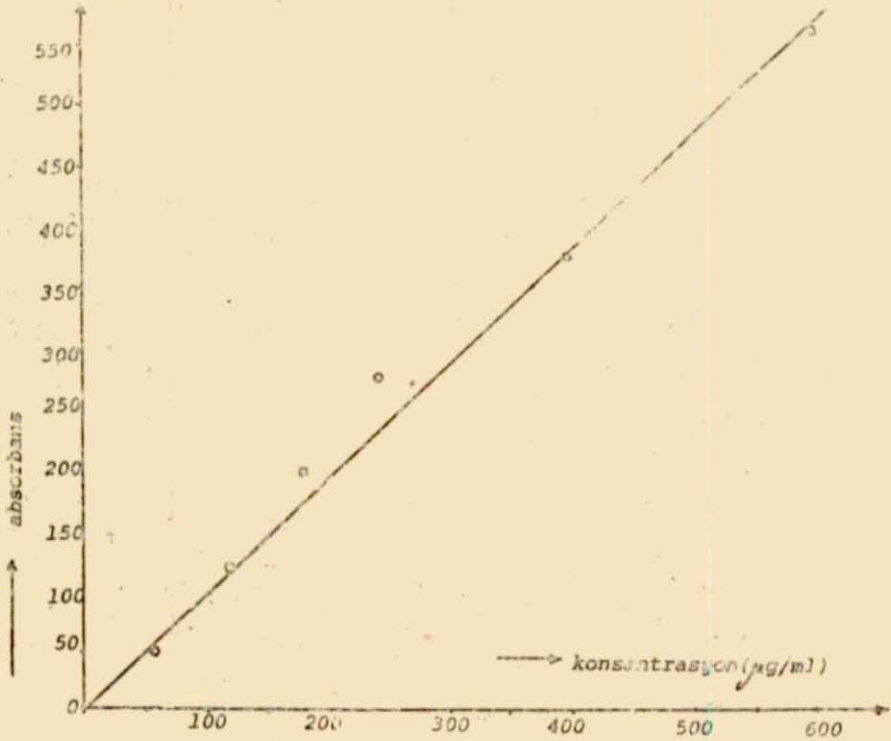
x	y	xy	x^2	Düzeltilmiş x
60	62	3720	3600	41,77
120	123	14760	14400	109,60
180	196	35280	32400	190,67
240	273	65520	57600	276,22
400	375	150000	160000	389,55
600	560	336000	360000	595,11

Aynı deney için konsantrasyon-absorbans ilişkisini gösteren grafik Şekil 31 de gösterilmiştir.

Buradan örnek için % TiO_2 değeri 98,5 olarak hesaplanır. Aynı örnek içinde alüminyum için bir değer okunamamış, sodyum için ise, % 0,77 Na_2O değeri bulunmuştur. Sonuçlar şöyledir ;

% 98,5 TiO_2	% -	Al
% 1,0 Fe_2O_3	% 0,77	Na_2O

Bunun yanısıra, elde etmiş olduğumuz TiO_2 örneklerinin X-Ray Difraktometresi ile difraksiyonu incelenmiştir (KTO, Yerbilimleri Fakültesi, Jeoloji Bölümü). Karşılaştırmada Merck TiO_2 esas alınmıştır.



Şekil 31. TiO_2 örneklerinde MAS ile titan analizinde konsantrasyon-absorbans ilişkisi

Standart olarak aldığımız Merck TiO_2 ye ait pikler Şekil 32 de, örneğimize ait pikler de Şekil 33 de gösterilmiştir.

Her iki maddede de, 2 saat etüvde $105\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulduktan sonra difraksiyon pikleri alınmış ve elde edilen pikler ASTM Standartları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir⁶². Değerlendirme sonucu örneğimizde TiO_2 nin iki ayrı şekli olan rutil ve anatase ait piklerin dışında başka pik tespit edilememiştir. Standart olarak kullandığımız TiO_2 de sadece anatase şekline ait pikler mevcuttur. Bizim örneğimizde ise rutil ve anatase şekli birlikte bulunduğuundan, grafikler arasında farklı görünüm meydana gelmiştir.

Sonuçlar, hazırlanan TiO_2 nin oldukça saf olduğunu göstermiştir. Çünkü X-Ray difraktometresi eser miktarlara dahi duyarlı olup, tesbit yapabilmektedir.

Tablo 37 de Mercek TiO_2 nin, Tablo 38 de de örnek TiO_2 nin ASTM standartları ile karşılaştırmaları verilmiştir. Verilen değerlerle bulunan değerler birbirleriyle uyumludur.

3.4.2. KUPFERRON İLE SAFLAŞTIRMA

Ham TiO_2 den bir miktar alınarak $KHSO_4$ eritisi yapıldı ve eritiş kütlesi çözüldü. Çözeltiye % 6 lık Kupferron çözeltisi ilave edilerek meydana gelen sarı çökelek dinlendirilerek süzülür ve yıkandı. Çökelek önce düşük sıcaklıkta kurutuldu ve yavaş yavaş ısıtılarak $900\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar çıkıldı. Bundan alınan bir miktar $KHSO_4$ eritisi ile çözünür hale getirildi ve AAS ile analizi yapıldı.

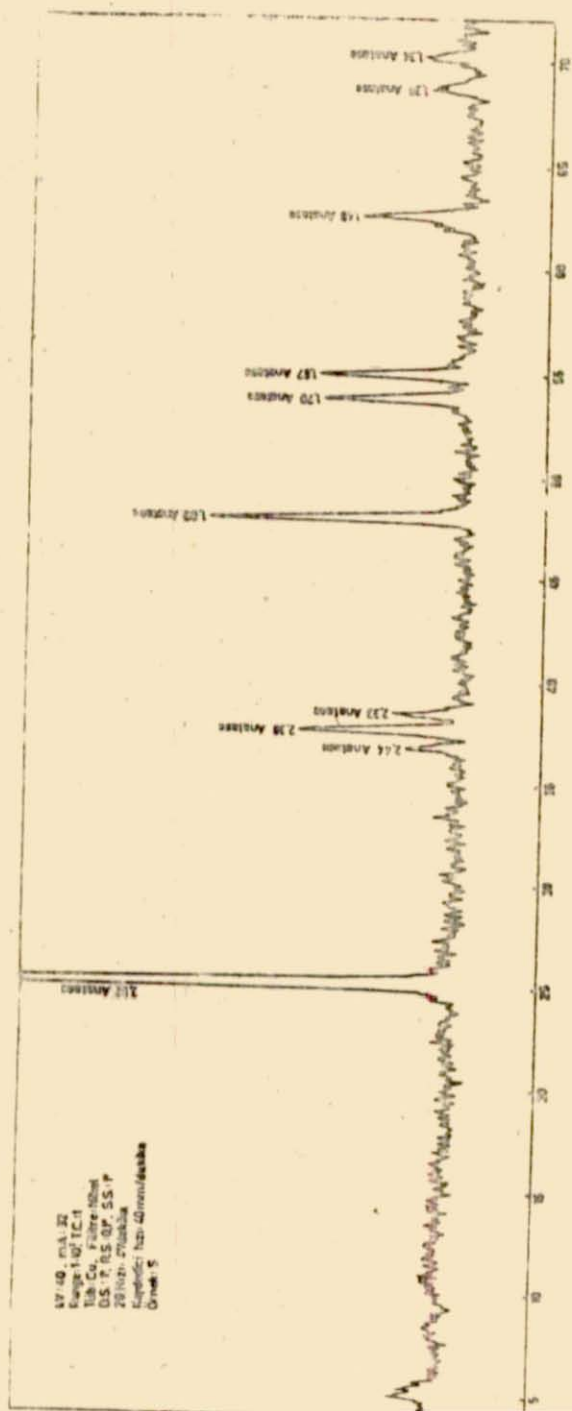
Bulunan değerler ;

% 99,1	TiO_2	% -	Al
% 0,9	Fe_2O_3	% 0,74	Na_2O dur.

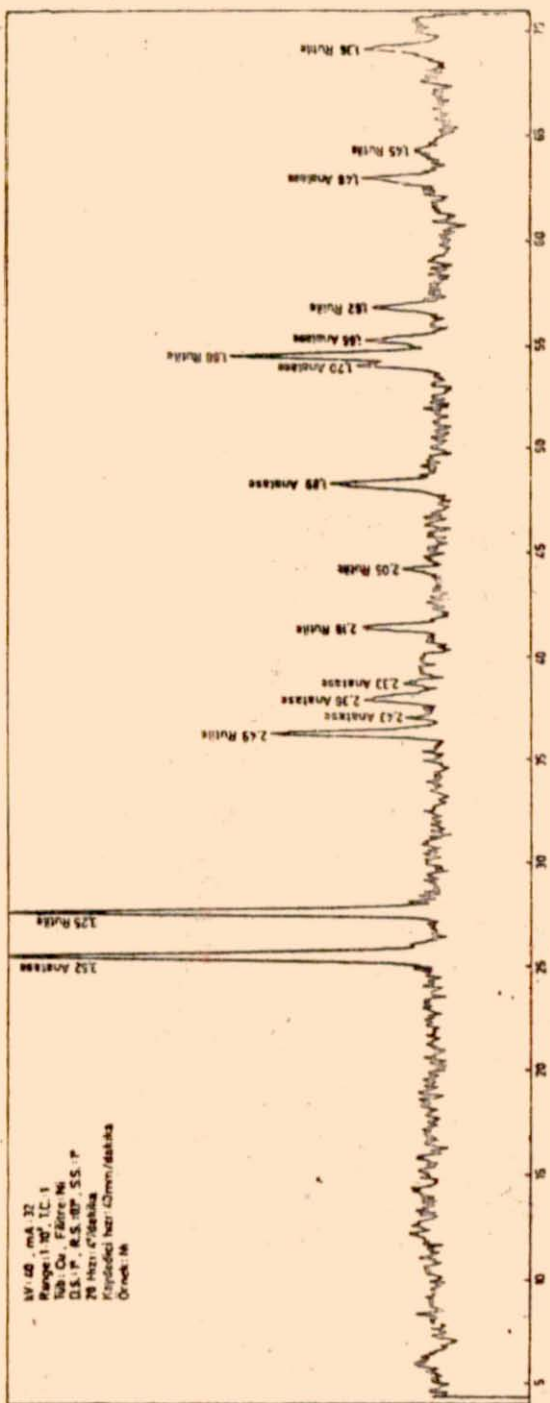
3.4.3. HIDROLİZ İLE SAFLAŞTIRMA

Ham TiO_2 den alınan bir kısım aynı şekilde $KHSO_4$ eritişine tabi tutularak eritiş kütlesi % 10 luk H_2SO_4 çözeltisi ile çözüldü ve ısıtılarak kaynatıldı. Kaynama esnasında hidrolizle çöken kısımlar ayrıldı ve yıkanan çökelek yavaş yavaş $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar ısıtıldı. Soğutulan çökelek ağıt havanda toz edilerek X-Ray difraktometresi ile analizi yapıldı ve ASTM standartları ile karşılaştırıldı (Tablo 39).

Görüldüğü gibi değerler birbirlerine uymaktadır. Ancak $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar ısıtılmış olmasına rağmen örneğimizde anatase şekli rutil şekline nazaran çok daha fazladır. Buna rağmen elde edilen TiO_2 oldukça saf görülmektedir. Bu örneğe ait alınan difraksiyon pikleri ise Şeki] 34 de gösterilmiştir.



ekil 32. Standart olarak alınan Merck TiO_2 nin difraksiyon grafiği



Şekil 33. Örnek TiO_2 ye ait difraksiyon grafiği

TABLO 37.
X-RAY DİFRAKTOMETRE İLE ANALİZ SONUÇLARININ ASTM TANDARTLARIYLA
KARŞILAŞTIRILMASI MERCER TiO₂ ve ASTM STANDARTI

MERCER TiO ₂ (ANATASE)			ASTM (21-1272)		
dÅ	I/I_1	hkI	dÅ	I/I_1	hkI
3,52	100	101	3,52	100	101
2,44	5,8	103	2,43	10	103
2,38	17	0,04	2,38	20	0,04
2,33	7,3	112	2,33	10	112
1,89	27	200	1,89	35	200
1,70	15	105	1,70	20	105
1,67	15,8	211	1,67	20	211
1,48	11	204	1,48	14	204
1,36	4	116	1,36	6	116
1,34	5	220	1,34	6	220

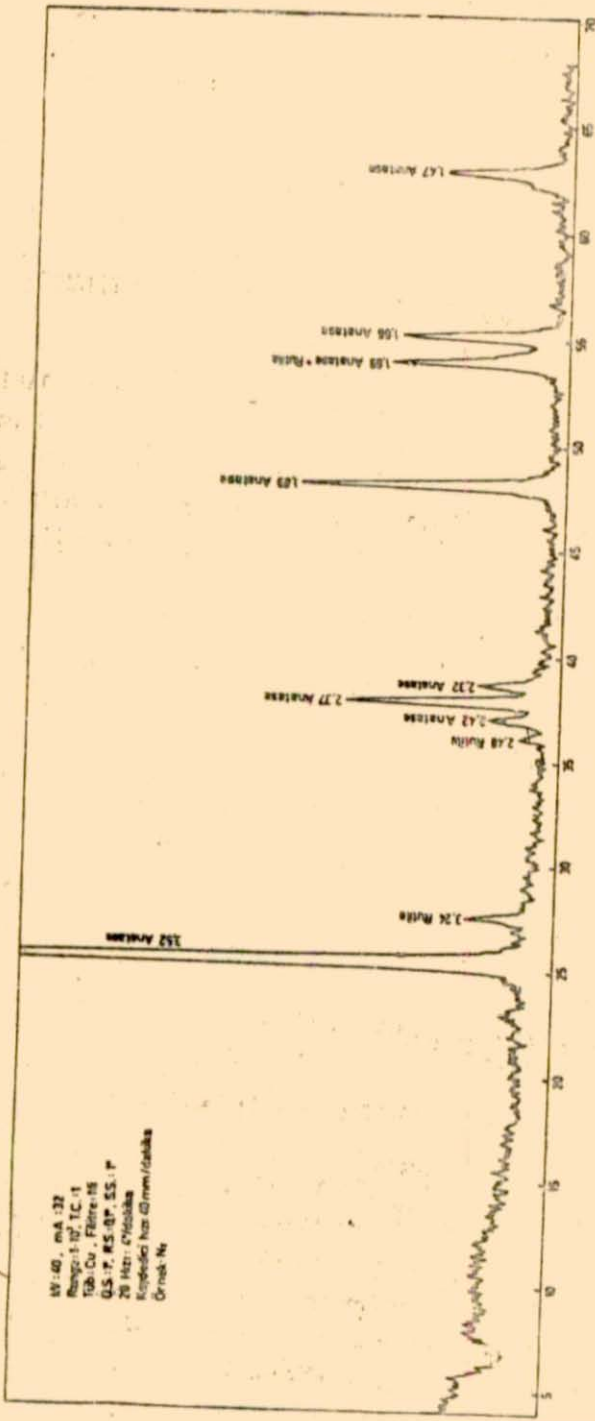
TABLO 38. ÖRNEK TiO₂ ve ASTM STANDARTI

ÖRNEK TiO ₂ (ANATASE+RUTİL)				ASTM (21-1272,21-1276)			
	dÅ	I/I_1	hkI		dÅ	I/I_1	hkI
*A	3,52	100	101	A	3,52	100	101
R	3,25	100	110	R	3,25	100	110
R	2,49	37,5	101	R	2,49	50	101
A	2,43	4,8	103	A	2,43	10	103
A	2,38	14,3	004	A	2,38	20	004
A	2,33	5,2	112	A	2,33	10	112
R	2,18	15,5	111	R	2,19	25	111
R	2,05	5,5	210	R	2,05	10	210
A	1,89	22,4	200	A	1,89	35	200
A	1,70	16,2	105	A	1,70	20	105
R	1,68	47	211	R	1,69	60	211

* Anatase

TABLO 39. HİDROLİZLE SAFLAŞTIRILAN TiO_2 NİN ASTM STANDARTI LE KARŞILAŞTIRILMASI

ÜRNE (N ₂) TiO ₂ (ANATASE+ RİTİL)				ASTM (21-1272,12-1276)			
	λ	$\sim I/I_1$	hkl		λ	$\sim I/I_1$	hkl
A	3,52	100	101	A	3,52	100	101
R	3,24	100	110	R	3,25	100	110
R	2,48	40	101	R	2,49	50	101
A	2,42	4,8	103	A	2,43	10	103
A	2,37	20	004	A	2,38	20	004
A	2,32	5,5	112	A	2,33	10	112
A	1,89	27	200	A	1,89	35	200
A	1,69	16	105	A	1,70	20	105
A	1,66	15	211	A	1,67	20	211
A	1,47	12,4	204	A	1,46	14	204

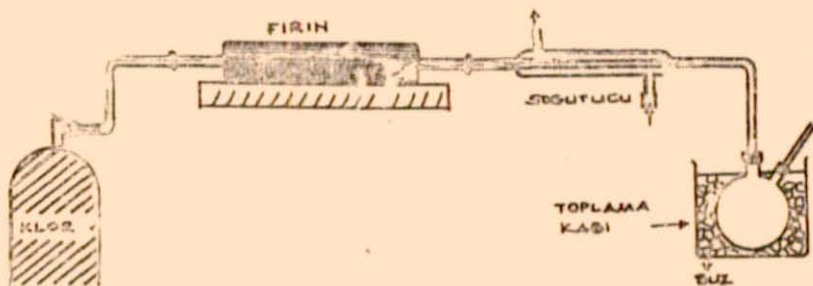


W: 40 mA 132
 Range: 1-10° TC-11
 TB: Cu, Filtre: Ni
 G.S. P: 85.0°, S.S. P:
 20 Hz - Pilsöke
 Kuvvetli hız: 0.1 mm/dakika
 Çizim No:

Bekil 34. Hidrolizle saflaştırmadan elde edilen TiO_2 ye ait difraksiyon grafiği

3.5. TİTAN TETRAKLORÜR, ELDE EDİLMESİ VE BARYUM TİTANAT ELDESİNDE KULLANILMASI

Titan dioksit saflaştırılmasının diğer bir yolu da, $TiCl_4$ elde edip bundan tekrar ya oksijen kavurması ile ya da hidroliz ile TiO_2 nin elde edilmesidir. Bu metodla elde edilecek TiO_2 yi piezoelektrik özelliği gösteren baryum titanat elde etmede kullanmak amacıyla laboratuarda bir düzenek kurulmuştur (Şekil 35).



Şekil 35. TiO_2 den $TiCl_4$ elde etmek için kullanılan düzenek

2,5 cm çapında ve 40-50 cm uzunluğundaki kuars bir boru içersine hazırlanan TiO_2 ağırlığının % 20 si kadar aktif kömürle karıştırılarak¹⁰ konuldu. Kuars boru fırın içersine yatay olarak yerleştirildikten sonra fırın 800-1000 °C ye ısıtılarak içersinden klor gazı geçirildi. Meydana gelen $FeCl_3$ ü tutabilmek için sıcak karışım bir soğutucudan geçirildi. Soğutucu çeperlerinde sarı birikimler gözlemlendi. Soğutucudan geçen $TiCl_4$, soğutulan bir kaptı yoğunlaştırılarak toplandı.

Sistem tam izole edilemediğinden bir miktar $TiCl_4$ gazı meydana geldi. Kapalı ve kuru bir sistemde çalışmak suretiyle verimin daha da yükseltilmesi mümkündür.

Bu metodla hazırlanan TiO_2 baryum metatitanat hazırlanmasında kullanılmış ve Merck TiO_2 den çıkılarak hazırlanan $BaTiO_3$ ile birlikte analiz sonuçları Tablo 40 da verilmiştir⁶³.

Ayrıca hazırlanan diğer TiO_2 örneklerinin Merck TiO_2 ile karşılaştırılması için optik yayım spektrografi ile analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 41 de gösterilmiştir.

Bu sonuçlar, hazırlanan TiO_2 örneklerinin baryum metatitanat hazırlanmasında çıkış maddesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

TABLO 40. FARKLI İKİ TiO_2 DEN HAZIRLANAN $BaTiO_3$ LARIN ANALİZİ

Z ELEMENT	MERCK TiO_2 DEN HAZIRLANAN $BaTiO_3$	ÖRNEK TiO_2 DEN HAZIRLANAN $BaTiO_3$
Sr	0,7	-
Ca	0,1	0,04
Mg	0,02	0,001
Na	0,1	-
Fe	0,015	-
Si	0,1	-
Al	0,1	-
Cu	-	0,007

TABLO 41. MERCK VE ÖRNEK TiO_2 LERİN OPTİK YAYIM SPEKTROGRAFI İLE ANALİZ SONUÇLARI

Z ELEMENT	MERCK TiO_2	ÖRNEK TiO_2
Na	-	> 1
Sr	0,04	0,03
Fe	< 0,04	0,2
Ba		0,04

4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Sunulan bu çalışmada yerli kaynaklardan TiO_2 elde edilmesi amaç edinilmiş ve bazı titanlı demir cevherleri çalışma konusu olarak seçilmiştir. Bu cevherlerde titan oranı çok küçük, demir oranı ise çok büyüktür. Bu nedenle araştırmalar cevherlerden sadece TiO_2 elde etmenin pek ekonomik olmayacağını demirin de değerlendirilmesinin gerektiği gerçeğini ortaya koymuştur. Bunun için çalışmalar TiO_2 yanında demir tuzlarının da kazanılması yönünde yürütülmüştür.

Tespit edilen titanlı kaynaklar içerisinde Doğu Karadeniz sahil plaserleri (Efirli) ve Hakkari (Çukurca) demir cevheri çalışma konusu olarak seçilmiş ve çalışmalar bu numuneler üzerinde yürütülmüştür.

Efirli sahilinden alınan plaser numunesinden manyetik ayırma yoluyla % 95 lik magnetik konsantre elde edilmiş olup, konsantre içindeki magnetit oranı % 99,3 dür. Konsantrede yapılan elek analizi ve elek analizi fraksiyonlarında silis tayini, konsantrenin 28 veya 48 mesh'lik elekten geçirilmesiyle çok daha temiz olarak elde edilebileceğini göstermiştir.

Konsantrenin yapılan mineralojik analizi titan filizlerinin demir filizleri içerisinde çok ince dağılmış olduğunu ve bunların mekanik metodlarla ayrılmalarının mümkün olmadığını ortaya koymuştur. Bu nedenle demir-titan ayırımı için kimyasal metodlardan yararlanılması uygun bulunmuştur.

Kimyasal analizde magnetik konsantre için % 62,1 Fe, % 8,60 TiO_2 , % 0,1-1,0 SiO_2 ile çok az ve eser miktarlarda mangan, çinko, bakır, krom bulunmuştur. Hakkari numunesindeki % 30,4 Fe, % 31,1 SiO_2 , % 10,4 TiO_2 (kolorimetrik tayin) ile çok az zirkon ve eser miktarlarda çinko, bakır mangan, krom tesbit edilmiştir.

Nümuneleri çözmede HCl ve H_2SO_4 kullanılmıştır. Efirli numunesi HCl'de çözülürken, tane büyüklüğü ve kullanılan asit miktarına bağlı

olarak geriye % 2-10, H_2SO_4 de çözülmediğinde ise, % 1,0-2,5 arasında çözünmeyen kısım kalmaktadır. Bu numunede çözünürlük tane büyüklüğüne bağlı olup, tane boyu küçüldükçe çözünürlük artmaktadır. Hakkari numunesinde ise, gerek H_2SO_4 , gerekse HCl çözmede kullanıldığında kalan artık miktarı yaklaşık % 50 dir.

Deneyler sonucu, konsantreyi çözmek için en uygun asit konsantrasyonunun 1/3 (bir kısım asit+3 kısım su) karışımı olduğu tesbit edilmiştir (HCl için). Çözücü olarak HCl kullanıldığında artık çökelekteki TiO_2 oranı, çözücü olarak H_2SO_4 kullanıldığında artık çökelek içindeki TiO_2 oranından büyüktür. Bu nedenle, çözeltilerden TiO_2 ayrılması amaçlanan deneylerde H_2SO_4 , çökelekten TiO_2 ayrılması amaçlanan deneylerde ise HCl çözücü olarak daha uygundur. Ayrıca HCl artığı çökelek içersindeki demir, TiO_2 ve SiO_2 miktarları tane büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

Demirin uzaklaştırılması ve TiO_2 ayrılması için denenen metodlardan amaca en uygun olanı, çözeltildeki Fe^{+3} iyonlarının hurda demir kullanarak Fe^{+2} iyonlarına indirgedikten sonra çözeltiyi soğutarak demiri $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şeklinde kristallendirerek ayırmaktır. Deneylerde kristallendirme genellikle -10 °C kadar soğutulmuş veya evaporatörde yoğunlaştırılmış çözeltinin kendi haline bırakılmasıyla yapılmış ve bu yolla % 98 saflık ve % 89 verimle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ayrılmıştır.

Demirin bu metodla ayrılması hem pratik, hem de ekonomiktir.

Demiri uzaklaştırılan çözeltilerden ise hidroliz ile % 94-96 saflık ve % 78 verimle TiO_2 elde edilmiştir. Hidroliz, kristalizasyon artığı çözeltinin pH sı 1/1 amonyak çözeltisi ile yaklaşık 2 yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Hidroliz ürünü 900 °C ye kadar ısıtılarak TiO_2 ye dönüştürülmüştür.

Gerek magnetik konsantrenin, gerekse Hakkari numunesinin asidde çözümlerinden arta kalan çökeleklerindeki TiO_2 , $KHSO_4$ (potasyum bisülfat) eritişinde çözünürlüştürüldükten sonra çözeltilerden çöktürülerek kazanılmıştır. Bunun için çözeltildeki Ti^{+4} iyonu hidroliz veya trietanolamin yanında 2 veya 2,5 N NaOH ile çöktürülmüş, çöken kısım yıkandıktan sonra 900 °C ye kadar ısıtılmıştır. Hidrolize nazaran trietanolamin+ NaOH ile ayırmada verim daha yüksek, buna karşılık hidroliz ile ayırma

ise hem basit, hem de masrafsızdır.

Elde edilen TiO_2 lerden daha saf TiO_2 elde etmek ve bunu $BaTiO_3$ hazırlanmasında kullanmak amacıyla saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. Konsantre TiO_2 örnekleri $KNSO_4$ eritisiyle çözünürleştirildikten sonra eritiş kütleleri % 5 lik H_2SO_4 çözeltisi ile çözülmüştür. Çözeltiye geçen Ti^{4+} , 2 N $NaOH$ ile trietanol amin yanında $Ti(OH)_4$ halinde çöktürülerek çökelek yıkanmış ve çökelek HCl ile yeniden çözülerek çöktürme işlemleri 3-4 defa tekrar edilmiştir. En son işlemde çöken $Ti(OH)_4$, 900 °C ye kadar ısıtılarak TiO_2 ye dönüştürülmüştür. Bu şekilde % 90,5 TiO_2 , % 1,0 Fe_2O_3 , % - Al ve % 0,77 H_2O ihtiva eden TiO_2 örnekleri hazırlanmıştır. Hidroliz ve kupferron ile çöktürme metodlarıyla da bu saflıkta TiO_2 elde edilebileceği görülmüştür.

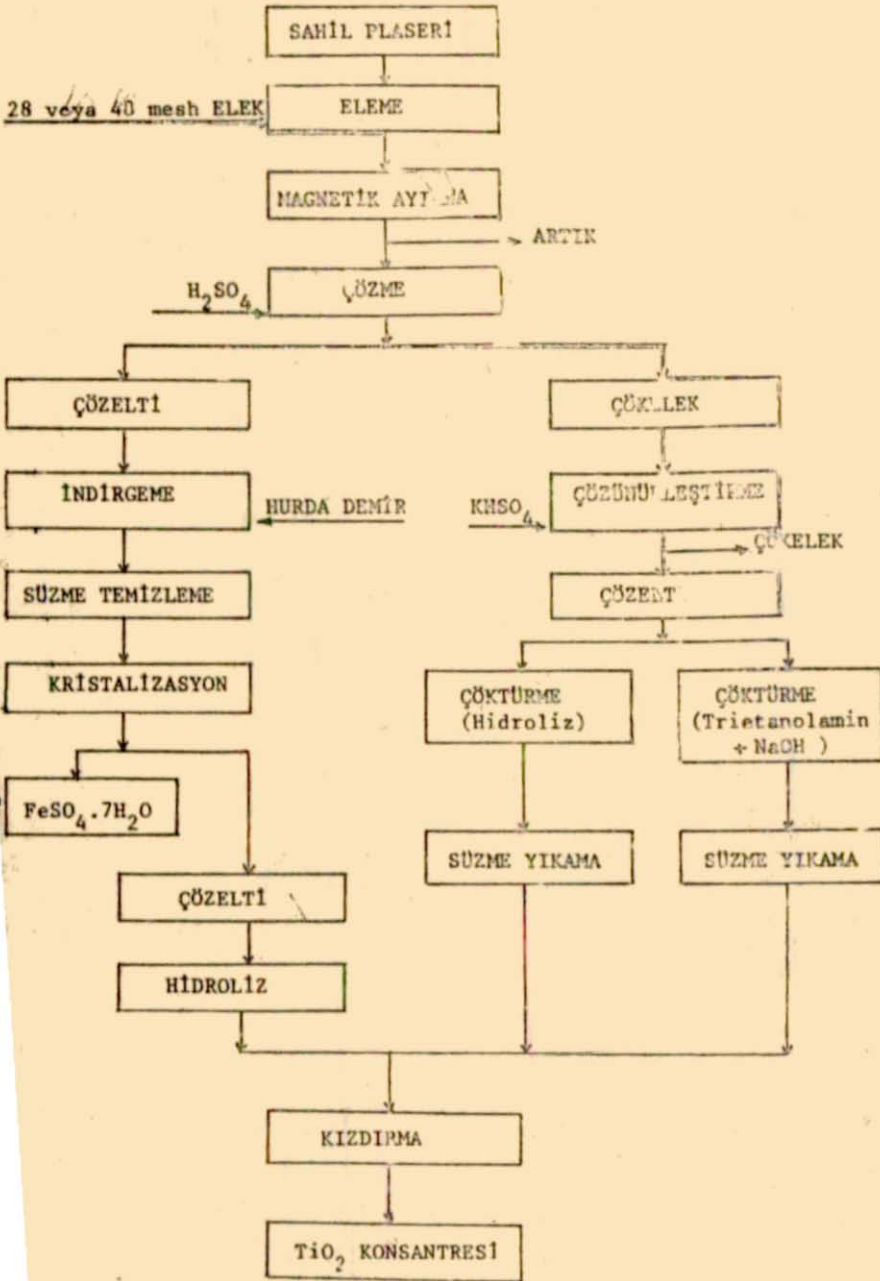
Saflaştırma işlemleriyle hazırlanan TiO_2 örneklerinin X-Ray difraktometresiyle difraksiyon pikleri Merck TiO_2 nin difraksiyon pikleri ile karşılaştırılmış ve bunların ASTM standartlarına uygunluğu tesbit edilmiştir.

Hazırlanan TiO_2 konsantrelerinden $TiCl_4$ elde edilmesi denenmiş, sistemin iyi izole edilemeyişi sebebiyle düşük verimle $TiCl_4$ hazırlanmıştır. Hazırlanan bu titan tetraklorürden çıkılarak elde edilen $BaTiO_3$ dan ise olumlu sonuçlar alınmıştır.

Elde edilen deney sonuçlarına göre sahil plaserlerinin en pratik ve ekonomik değerlendirilmesi, H_2SO_4 ile çözüldükten sonra çözeltiden $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kristalizasyonu ile demirin uzaklaştırılması, kalan çözeltiden hidroliz ile titanın çöktürülmesidir. Böylece demir de kıymetli bir tuzu halinde kazanılmaktadır.

Sahil plaseri ve Hakkari nümunesi asit artığı çökeleklerindeki TiO_2 nin kazanılması için de en uygun yol çökeleğin $KHSO_4$ eritisiyle çözünürleştirilip çözeltiden titanın hidroliz yoluyla çöktürülmesidir.

Bu işlemler sonucu değişik amaçlara uygun TiO_2 konsantreleri hazırlanabilmektedir. Şekil 34 de yapılan değerlendirmelere uygun akım seması (sahil plaserleri için) gösterilmiştir.



Şekil 34. Doğu Karadeniz sahil plasenlerinden FeSO₄·7H₂O ve TiO₂ konsantresi üretimi akım şeması

L I T E R A T Ü R

1. Mineral Industries Surveys, Titanium US Bur. Mines Quart Rept.
2. J.W. STAMPER
Titanium Preprints from Bull. 630, 1965 Minerals Yearbook,
US. Bur. Mines. Washington DC (1967),
3. R.A. WOOD
Titanium-Introduction, History and Extractive Metalurgy MEI
Titanium Course No.27, Lesson I. American Society for Metals
Park, Ohio.
4. DIE (Devlet İstatistik Enstitüsü) Dış Ticaret Yıllık İstatistik
Seri 1, 1976-1977 Yayın No.855, Ankara (1978)
5. DIE, Dış Ticaret Yıllık İstatistik, 1978 Yayın No. 893, Ankara
(1980)
6. DIE, Dış Ticaret Yıllık İstatistik, 1979 Yayın No. 953, Ankara
(1981)
7. R.E.KIRK and D.F. OTHMER
Encyclopedia of Chemical Technology 2.nd. Vol.20 347-502, John
Wiley, New York (1969)
8. R.C. WEAST
Handbook of Chemistry and Physics. 57.th. Ed., 8-54-55 CRC
Press Inc (1976-1977)
9. M.J. SIENKO, R.A. PLANE
(Chemistry, Principles and Properties), Çeviri: Temel Kimya, AÖ.
Fen Fakültesi Yayın No. 123, 362 Ankara (1975)
- 10.F.D. SNELL and H.S. ETTRE
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol-19, 81-130
New York (1974)
- 11.C.E. DULL, H.C. METALFE and J.E. WILLIAMS
Modern Chemistry, p.500, Holt Rinehart and Wiston Inc, New York
(1962)

12. I. GIRGIN
Dünyada ve Türkiye'deki Titan Kaynakları, Seminer Notu AD. Fen Fakültesi, Analitik Kimya Kİrsüsü, (Basılmamış).
13. J.A. MILLER
Titanium a Materials Surveys US. Bur. Mines Inform Circ. 7791 (Sept.1957).
14. W.H. DENNIS
Çeviri: Demirden Gayri Metaller Metalurjisi 640, İTÖ Maden Fakültesi Yayınları, İstanbul (1974)
15. R. OM
Metal Kimyası Dersleri 428-442, İO Fen Fakültesi Yayınları, No.86 İstanbul (1968)
16. R.N. SMREVE
Chemical Process Industries, 2.nd Ed. 432 Mc-Graw Hill, New York (1967)
17. K.C. PRATTAND, V. CHIRSTOVERSON
Fuel volume 61 No.5 p.460 (May.1982)
18. W. FOREST
Ullmans Ensyklopädie der Technischen Chemi, 17.Band 415 (1966)
19. G. BEDETTI
Manufacturing Titanium Dioxide Pigment by Vaporphase Oxidation of Titanium Chloride Fr. 1534.305. Chem. Abst. 71 (1969) 72013 v
20. E.S. MORRDE
Titanium Dioxide US. Pat.3.449.076 (1968)
21. E.H. ALLEN
Titanium Dioxide Belg. 638.859 (1964)
22. British Titan Ltd., Upranding Bulk Ilmenite Fr. Demande 2.131.974 (1972)
23. J.H. CHEN
Preliminary leaching or Recuding Treatment in the Enrichment of Titaniferous Iron Ores. Fr. Demande 2.132.755 (1972)
24. A.A. RABIE, M.Y. SAADA, S.Y. EZZ
Upranding of Egyptian Ilmenite by Partical Chloritaion, Advan. Extr. Met. Proc. Symp. 501-515, London (1967)
25. C. SANKARAN, R.N. MISRA, P.P. SHATNAGOR
Selective Chlorination of Iron from Ilmenite with Hydrochloric Acid Gas. Advan Extr. Med. Proc. Symp. 480-500, London (1967).

26. V.A. ALTEKAR and A.S. ATHSNALE
Selective Chlorination of Ilmenite in Fluidised Bed, Transactions of The Indian Institute of Metals 120-7 (1967)
27. T. KUPATA, S. EMI, K. OBUCHI, T. TOKUCHI, I. SONE
Purification of Titanium Ore. Japan Kokai 75.123.511 (1975)
28. S. YAMADA, K. ICHIMURA, K. SUZUKI, Y. YASHIDA
Titanium Concentre Japan Kokai 7392.212 (1973). C.A. vol 80
1974 98 638 e
29. C. KINO, T. TAKABATAKE, M. OKUI
High Quality Titanium Resudues Japan 7339.157 (1973)
30. B.O. WILCOX
Recovering TiO_2 from Ilmenite, US Patent 3,159.454 (1964)
31. H.H. KREFELD, H.Z. KREFELD
Production of Titanium Dioxide Concentrates from Materials Containing Ilmenite Germany, 135.767 (1971)
32. W.R. HENRY
Proces for Classifying Pigmentary Metal Oxide. US.3.406.012 (1966)
33. W.E. DUNN
Gross-flow Bed. Reactor for Benefication Titaniferous Ores. US. 3.713.781 (1973). C.A. 79 (1973) 44 645 z
34. A. KULLING, H. STEINHAUSEN
Titanium Dioxide Concentre, S. African 6802.226 (1958)
35. C.L. LO and T.S. MACKEY
Producing Granuler Rutile from Ilmenite by Acid Treatment. US 3.193.376 (1965).
36. W. TWIST
Pigmentary Titanium Dioxide Brit. 1.135.787 (1968). C.A. 70 (1968) 69 388 d
37. H.N. TEREM
Anorganik Sinai Kimya 4. Başkı 434. 10. Kimya Fakültesi Yayın No 29, Istanbul (1977)
38. R.E. KIRK and D.F. OTTHER
Encyclopedia of Chemical Technology 2.nd. Vol-12,40 John Wiley, New York (1959)
39. F.A. HANGLEIN
Chemical Technology 555, Pergamon Press Germany (1969)

40. J. LURIE
Handbook of Analytical Chemistry, 82, Mir. Publishers, Moscow (1975)
41. R. TOLUN
Zonguldak Ereğlisi Göztepe Kumları MTA, Derleme Rapor No. 1917
42. M. KÜKSOY
Çarşamba-Onye Sahil Kompozit Nümunerelerinin Yaş Magnetik Konsantrelerinin Kimyasal Analizleri, MTA TTL Rapor No. 25, Ankara (1975)
43. A. ACAR ve A. KAYAĞLU
MTA Jeofizik Şubesi Sayı 48/789, 662/879, 485/511, 691/713
Ankara
44. M. KÜKSOY
Doğu Karadeniz Bölgesi Magnetit Plaser Yatakları, Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Ayrı Basım, Ankara
45. MTA Yayınları Türkiye Demir Envanteri, No. 145, Ankara 1971
46. MTA Yayınları Türkiye'nin Başlıca Alüminyum Cevherleri No. 130
Ankara 1966
47. E. İZLER ve İ. ÜZGENÇ
Menderes Kristali Masifi içindeki Rutil oluşumları, TOBITAK VI. Bilim Kongresi TOBITAK yayınları, No. 257, s. 286, Ankara (1977)
48. M. KÜKSOY
HD. Yerbilimleri Entisütüs Jeoloji Bölümü Kişisel Haberleşme
49. E. YIĞIT
Karadeniz Bölgesi Kompleks Bakır, Çinko, Kuruşun cevherlerinin hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi olanakları. TOBITAK V. Bilim Kongresi Maden ve Metalurji sekiyonları TOBITAK yayınları No. 387 s.569, Ankara (1978)
50. T. YALÇIN ve V. GORKAN
Kilyos Kumlarından Ağır Minerallerin Kazanılması, Doğa Bilim Dergisi Seri B, Cilt 4, Sayı 2, 53 Ankara (1980)
51. V. AYTEKİN ve A. ATASOY
Titanlı Demir cevherlerinin Yüksek fırında izabe imkanları ve Hasan Çelebi cevherlerinin bu yönden değerlendirilmesi, İTO Maden Fakültesi İstanbul
52. E. AYÇA
Analitik Kimya İTO Kimya Fakültesi 568, İstanbul (1970)
53. B. ERDEM, F. BAYKUT
Analitik Kimya İO. Kimya Fakültesi Yayınları, No. 38, İstanbul (1978)

54. T. GONDOZ
Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, AO. Fen Fakültesi Yayınları, Genel Yayın No. 119, Ankara (1974)
55. H.N. FURMANN
Scott's Standart Methods of Chemical Analysis, 6 th. Ed. Vol-1
D. Van Nostrand Comp. In., New Jersey (1962)
56. R.PRIBIL and V. VESELY
Seperation of Titanium from iron and Aluminyum, Talanta Vol-10
233 (1963)
57. A.E. NILSEM
Extraction von Eisen aus Titanhaltigen Erzen Ger. Offen
20.038.172 (1971)
58. S. FUKUSHIMA, H. IMAAYASHI
Titanium Concontres from Titaniferous ores, Ger. Offen
2.216.549 (1972) C.A. 78 (1973) 19 167 s
59. G. LAILACH
Synthetic Rutil, Ger. Offen 2.403 458 (1975) C.A. 84 (1974)
46 716 s
60. H. BADE, A. BELLEFONTAINE, G. KIENOST
Preparation of Titanium Dioxide Concentrates ant Iron Oxide
Pigments from Ilmenite US 3 374 996 (1973)
61. T. GONDOZ
Kantitatif Analiz Ders Kitabı, AO. Fen Fakültesi Yayınları
Genel Yayın No. 122- 382, Ankara (1975)
62. Selected Powder Difrraction Data for Minerals Firs Ed. 747 USR.
(1974)
63. G. ÜZKAN
Yerli Olanaklarla Çeşitli Baryum ve Titan Tuzlarının Elde Edil-
meleri ve Bu Tuzlardan Piezzoelektrik Özelliği Gösteren Sinter-
leme Ürünlerinin Araştırılması (Doktora Tezi) AO Fen Fakültesi
Analitik Kimya Kürsüsü Ankara (1980)