

**T.C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İLMENİT KONSANTRESİNDEN TİTANYUM DİOKSİT  
PİGMENTİNİN ELDESİ VE SANAYİYE  
UYGULANMASI**

**Buket TAŞTAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
Prof.Dr.Halim AYRANCI**

**İSTANBUL 2009**

**T.C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İLMENİT KONSANTRESİNDEN TİTANYUM DİOKSİT  
PİGMENTİNİN ELDESİ VE SANAYİYE  
UYGULANMASI**

**Buket TAŞTAN  
( 141520520089001 )**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
Prof.Dr.Halim AYRANCI**

**İSTANBUL 2009**

# TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam boyunca bilgi, emek ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Halim AYRANCI'ya saygı ve minnetle teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında her konuda bana yardımcı olan, tezimin hazırlanması aşamasında katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Araő. Gör. Ali Sadi BAŐAK ve Araő. Gör. Hakan KARABULUT'a, varlıklarıyla bana her zaman destek ve moral olan tüm arkadaşlarıma ve eğitim hayatım boyunca bana emeği geçmiş tüm öğretmenlerime sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Son olarak da eksilmeyen sevgi, ilgi ve desteğiyle bana güç veren ve attığım her adımda büyük payı olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

**Kasım 2009**

**Buket TAŞTAN**

# İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER.....	vii
TABLolar.....	viii
BÖLÜM I.GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
I.1.GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II.GENEL BİLGİLER.....	2
II.1.TİTANYUMUN TANIMI VE TARİHÇESİ.....	2
II.1.1.Titanyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
II.1.1.1.Titanyumun Fiziksel Özellikleri.....	3
II.1.1.2.Titanyumun Bazı Önemli Reaksiyonları.....	4
II.1.1.3.Önemli Titanyum Bileşikleri.....	5
II.1.2.Titanyum Mineralleri.....	5
II.2.İLMENİTİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	6
II.3.İLMENİTİN MİNEROLOJİK ÖZELLİKLERİ.....	6
II.4.TİTANYUM YATAKLARININ OLUŞUMU VE ÖZELLİKLERİ.....	7
II.5.DÜNYADA ÖNEMLİ TİTANYUM YATAKLARI.....	8
II.5.1.Magmatik Titanyum Yatakları.....	9
II.5.2.Alkali Kayaçlara Bağlı Yataklar.....	10
II.5.3.Metamorfik Titanyum Yatakları.....	11
II.5.4.1.Sahil Plaserleri.....	13
II.5.4.2.Alüvyal Plaser Yataklar.....	15
II.5.5.Alterasyon Tipi Titanyum Yatakları.....	16
II.5.6.Volkano-Sedimanter Yataklar.....	16

II.5.7.Titanyumun Yan Ürün Olarak Kazanıldığı Yataklar.....	16
<b>II.6.TİTANYUM MİNERALLERİNİN KULLANIM ALANLARI VE</b>	
<b>ÖNEMİ.....</b>	<b>16</b>
II.6.1.Uçak Endüstrisi.....	17
II.6.2.Kimya Endüstrisi.....	17
II.6.3.Pigment Endüstrisi ve Diğer Kullanım Alanları.....	17
<b>II.7.TİTANYUM MİNERALLERİNİN NİTELİKLERİ VE</b>	
<b>SINIRLAMALAR.....</b>	<b>19</b>
<b>II.8.TİTANYUM MADENCİLİĞİ VE ÇEVRESEL ETKİLER.....</b>	<b>20</b>
<b>II.9.DÜNYA'DA TİTANYUM.....</b>	<b>22</b>
II.9.1. Dünya Titanyum Rezervleri.....	22
II.9.2.Dünyada Titanyum Üretimi, Tüketimi ve Ticareti.....	23
II.9.3.Titanyumun Pazarlanması ve Fiyatları.....	25
<b>II.10.TÜRKİYE'DE TİTANYUM.....</b>	<b>26</b>
II.10.1.Türkiye'de Titanyum Yatakları ve Rezervleri.....	27
II.10.2.Türkiye'de Titanyum Üretimi, Tüketim ve Ticareti.....	27
<b>II.11.OKSİDASYON VE LİÇ.....</b>	<b>29</b>
<b>II.12.İNDİRGEME VE LİÇ PROSESLERİ.....</b>	<b>31</b>
<b>II.13.TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİ ÜRETİMİ.....</b>	<b>36</b>
II.13.1. Sülfat Prosesi.....	37
II.13.2.Klorid Prosesi.....	39
<b>II.14.İLMENİT İYİLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>43</b>
II.14.1.İlmenit Konsantrelerinden Empüritelerin Uzaklaştırılması.....	43
II.14.2.İlmenitin Doğal Alterasyonu.....	44
II.14.3.Katı Fazdaki İlmenitte Meydana Gelen Reaksiyonlar.....	45
II.14.4.Doğrudan Liç Prosesleri.....	45
II.14.4.1. Hidroklorik Asit Liçi.....	46
II.14.4.2.Basınç Liçi Prosesleri.....	47
II.14.4.3.Karbonat Liçi Prosesleri.....	47
<b>BÖLÜM III.ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>49</b>
<b>III.1.ÖN İYİLEŞTİRME VE LİÇ İŞLEMLERİ.....</b>	<b>49</b>
<b>III.1.2.HCL-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liç Düzeneği.....</b>	<b>49</b>
<b>III.1.2.1.İlmenit Konsantresinin Özellikleri ve XRF Analiz</b>	
<b>Sonuçları.....</b>	<b>49</b>

<b>III.2.İLMENİT KONSANTRESİ LİÇ DENEYLERİ.....</b>	<b>52</b>
<b>III.2.1.HCl İle Doğrudan Liç Deneyleri ve Sonuçları.....</b>	<b>52</b>
<b>III.3.İLMENİT ÖN İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİ.....</b>	<b>59</b>
<b>III.3.1.Ön Isıtma İşlemleri Sonrası Faz Değişimleri.....</b>	<b>59</b>
<b>III.3.2.1.İlmenit Ön İyileştirme İşlemleri - Liç Deneyleri.....</b>	<b>64</b>
<b>III.3.2.2.Ön İyileştirme İşlemlerinden Geçmiş ve Liç Edilmiş Numunelerin</b>	
<b>X-Ray diffraksiyon Yöntemi İle Faz Değişimlerinin Belirlenmesi.....</b>	<b>67</b>
<b>III.3.NaOH LİÇİ DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>71</b>
<b>III.4.İLMENİT KONSANTRESİNDEN SÜLFAT YÖNTEMİ İLE TİTANYUM</b>	
<b>DİOKSİT PİGMENTİ ELDESİ.....</b>	<b>72</b>
<b>III.4.1.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Çözünürlük Deneyleri.....</b>	<b>72</b>
<b>III.4.2.Kademe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Deneyleri.....</b>	<b>74</b>
<b>BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>80</b>
<b>BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER.....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>82</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	

# ÖZET

## İLMENİT KONSANTRESİNDEN TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİNİN ELDESİ VE SANAYİYE UYGULANMASI

Dünyanın titanyum dioksit pigmenti ihtiyacının giderek artmaktadır. Bununla birlikte ilmenit cevherlerinden  $TiO_2$  pigmentinin saf olarak kimyasal eldesi, bu yöntemin sanayiye uygulanmasının incelenmesi gerekliliği giderek önem taşımaktadır. Bu çalışmada, bu ayrıntılar araştırılmıştır.

Bu tezde, ilmenit minerali ve  $TiO_2$  pigmenti ile ilgili genel özellikler, bulunduğu yerler, ülkemiz ve dünya için önemi belirtilmiş; ilmenit mineralinden  $TiO_2$  pigmenti eldesi olanakları araştırılmıştır. Belirtilen deney koşullarında sülfat ve klorid prosesleri uygulanmıştır. Analizler sonucunda sülfat metodu uygulanmasının daha uygun olacağı görülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen  $TiO_2$  pigmentinin verileri, Western Australian ilmenit konsantresinden elde edilen  $TiO_2$  pigmenti verileri ile karşılaştırılmıştır.

Titanyum dioksit dünyada en geniş çapta kullanılan beyaz pigmenttir. Ülkemiz ilmenit cevherleri bakımından zengin olup, diğer dünya ülkeleri arasında ön sıralarda bulunmaktadır. Bu cevherin değerlendirilmesinin ülkemiz ekonomisine önemli katkı sağlayacağı düşünülebilir.

Kasım,2009

Buket TAŞTAN

# **ABSTRACT**

## **THE POSSESSION OF TITANIUM DIOXIDE BY CONCENTRATED OF ILMENITE AND ITS APPLICATION TO INDUSTRY**

The need of titanium dioxide of the world is increasing day by day. Besides, the need of investigation of the application to the industry by the chemical possession of TiO<sub>2</sub> pigment as pure by ilmenite is increasing, too.

In this thesis, the general features of ilmenite and TiO<sub>2</sub> pigment and their importance for our country and the world are emphasized; also, the possibilities of TiO<sub>2</sub> pigment by ilmenite are investigated. Throughout the conditions of the experiments, the processes of sulfate and chloride are applied. At the end of the analysis, it is understood that the application of sulfate-method is more suitable. It is also understood that TiO<sub>2</sub> pigment is possessed according to the experimental datum. The datum of TiO<sub>2</sub> pigment, possessed from ilmenite concentration of Western Australian, is compared with this datum.

Titanium dioxide is world-wide-most-used white pigment. Our country has rich ilmenite resources, and so is ahead of other world countries. It is clearly seen that utilization of this substance will contribute to our country's economy.

**November, 2009**

**Buket TAŞTAN**

# ŞEKİLLER

<u>NO</u>	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1. İlmenit Kristal Kafes Sistemi.....	7
Şekil II.2. İlmenitten Sülfat Prosesi ile Titanyum Dioksit Pigmenti Eldesi Akım Şeması	
Şekil.II.3. İlmenitten Klorid Prosesi ile Titanyum Dioksit Pigmenti Eldesi Akım Şeması.....	42
Şekil III.1. İlmenit Konsantresinin XRD sonuçları.....	51
Şekil III.2. 1 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan XRD Analiz Sonuçları.....	56
Şekil III.3. 2 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan XRD Analiz Sonuçları.....	57
Şekil III.4. 4 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan XRD Analiz Sonuçları.....	57
Şekil III.5. 6 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan XRD Analiz Sonuçları .....	58
Şekil III.6. Oksidasyon Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazları.....	61
Şekil III.7. İndirgenme Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazları.....	62
Şekil III.8. Oksidasyon + İndirgenme Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazlar..	63
Şekil III.9. Doğrudan Liç Sonrası Elde Edilen Numunenin XRD Analiz Sonuçları.	67
Şekil III.10. Oksidasyon Isıtması + HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar.....	68
Şekil III.11. İndirgenme Isıtması + HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar.....	69
Şekil III.12. Murso Isıtması + HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar.....	70
Şekil III.13. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Liç Deneyleri Sonrasında Çözünmeyen Katının XRD Analizi.....	76
Şekil III.14. İlmenit Konsantresinden Üretilen Titanyum Dioksit Pigmentinin IFESEM Karakteristiği.....	79

# TABLolar

	<u>SAYFA NO</u>
<b>Tablo II.1.</b> Çeşitli Titan Mineralleri ve Kimyasal Formülleri .....	5
<b>Tablo II.2.</b> Metamorfik Kayaçlarda Titanyum İçeriği.....	12
<b>Tablo II.3.</b> Plaser Kayaçlarda Titanyum İçeriği.....	15
<b>Tablo II.4.</b> Dünyada Titanyum Pigmentinin Endüstride Kullanımdaki Dağılımı .....	19
<b>Tablo II.5.</b> Rutil Üretim Standartları .....	20
<b>Tablo II.6</b> Sentetik Rutil Üretim Standartları .....	20
<b>Tablo II.7.</b> İlmenit Üretim Standartları .....	21
<b>Tablo II.8.</b> İlmenit ve Rutilin Dünya Rezervleri.....	22
<b>Tablo II.9.</b> Yıllara Göre Dünya İlmenit, Rutil ve Ferrotitanyum Üretimi (ton).....	23
<b>Tablo II.10.</b> Dünya Titanyum Ticareti (2007) .....	24
<b>Tablo II.11.</b> ABD'de Tüketim için Titanyum Konsantrelerinin Ülkelerden İthalatı ...	24
<b>Tablo II.12.</b> A.B.D. Titanyum Ürünlerinin Farklı Sınıflara Göre İhracatı .....	25
<b>Tablo II.13.</b> Titanyum Konsantrelerinin ve Ürünlerinin Fiyatları.....	26
<b>Tablo II.14.</b> Türkiye'de Yıllara Göre Titanyum Cevherinin İthalatı .....	28
<b>Tablo II.15.</b> Kullanılan Rutilin Spesifikasyonları.....	28
<b>Tablo II.16.</b> Oerlikon'da Kullanılan Rutilin Spesifikasyonları.....	29
<b>Tablo II.17.</b> Quilon ilmenitlerinin Hidrojen ile İndirgenmesinden Sonra Yapılan Liç Sonuçları.....	33
<b>Tablo II.18.</b> Becher Prosesine Göre Çalışan Tesislerden Örnekler.....	35
<b>Tablo III.1.</b> XRF Analiz Sonuçları.....	50
<b>Tablo III.2.</b> % 20 w/v HCl Liç Deney Koşulları Karşılaştırılması.....	53
<b>Tablo.III.3.</b> Beslenen ve % 20 HCl İle Liç Edilmiş İlmenit Konsantrelerinin XRF Sonuçları.....	54
<b>Tablo III.4.</b> İlmenit Ön İyileştirme Deney Sonuçları .....	64
<b>TabloIII.5.</b> Ön İyileştirme İşlemleri Yapılan İlmenit Konsantrelerinin XRF Analiz Sonuçları.....	65

<b>TabloIII.6.</b> Çeşitli Koşullarda Yapılan HCl Liçi Verimleri.....	66
<b>TabloIII.7.</b> NaOH Liçi Deney Koşulları.....	71
<b>Tablo III.8.</b> NaOH Liçi XRF Sonuçları.....	72
<b>Tablo III.9.</b> Çözünürlük Deney Koşulları.....	73
<b>TabloIII.10.</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözünürlük Testi XRF Sonuçları.....	73
<b>TabloIII.11.</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liç Çözeltisi Analizi.....	74
<b>TabloIII.12.</b> Farklı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Konsantrasyonunda Liç Deney Koşulları.....	74
<b>TabloIII.13 .</b> Farklı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Konsantrasyonunda Liç XRF Sonuçları.....	75
<b>TabloIII.14 .</b> TiO <sub>2</sub> Pigmentinin Kimyasal Analizi.....	77

# BÖLÜM I.GİRİŞ VE AMAÇ

## I.1.GİRİŞ

Ülkemiz cevher rezervlerinde ilmenit konsantresi  $TiO_2$  cevherlerinin içinde ham cevhere oranla %1-6 oranında bulunmaktadır. Bu özellikteki cevherler işletilebilir nitelik taşımaktadır. Bu tür cevherlerin fiziksel zenginleştirme işlemleri sonucu ilmenit konsantresi  $FeTiO_3$  elde edilir. Bu konsantrenin çeşitli kimyasal yöntemlerle çözünme ve çöktürme işlemleri sonucu  $TiO_2$  pigmenti sanayi üretiminde esas olacak şekilde laboratuvar şartlarında geliştirilebilir.

Başlangıç maddesi olarak bütün kimyasal yöntemlerde ilmenit kullanılmaktadır. Sahil kumlarından olduğu kadar diğer cevher yataklarından da elde edilebilmektedir. İlmenit 3 inorganik maddenin bileşiminden meydana gelen siyah bir maddedir. Ti, Al, Fe ve binde mertebelerinde Ca, Mg, Zn... vs. den oluşmaktadır. Kimyasal formülü  $FeTiO_3$  olup  $FeO.TiO_2$  açık formülünde bir çift oksittir.

$TiO_2$  inorganik beyaz bir pigmenttir. Dünya'da araştırması ve geliştirmesi devam etmektedir. İnorganik maddelerin organik sentezi yapılabildiği halde beyaz  $TiO_2$ 'in organik sentezi yapılamamaktadır.  $TiO_2$ 'in yaklaşık %95'i boya, kağıt, plastik, tekstil ve ilaç sanayisinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır.

Ülkemizdeki ilmenit cevherlerinden  $TiO_2$  pigmentinin saf olarak kimyasal eldesi, bu yöntemin sanayiye uygulanması ve ekonomiye kazandırılması hedef alınmıştır. Bu pigmentin son yıllarda yıllık Türkiye tüketimi 250-300 milyon dolar civarında olup ithalatla karşılanmaktadır. Ülkemiz ilmenit cevherleri bakımından zengin olup diğer dünya ülkeleri arasında ön sıralarda bulunmaktadır. Bu cevherin değerlendirilmesinin ülkemiz ekonomisine önemli katkı sağlayacağı açıktır.

## **BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER**

### **GENEL BİLGİLER**

#### **II.1. TİTANYUMUN TANIMI VE TARİHÇESİ**

Titanyum kütle halinde mineraline güç rastlanan bir metaldir. Kullanılan mineralleri ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) ile rutil ( $\text{TiO}_2$ )'dir. İlmenitteki titanyum dioksit saf değildir. Ayrıca titan az oranda bazı demir cevherlerinde ve boksitte de vardır[1].

Titanyumun varlığı 1795 yılında Klaproth tarafından saptanmış ise de metalik halde elde edilmesi ancak 30 yıl sonra gerçekleşmiştir. Titanyumun başlıca özelliği, önemli ölçüde mukavemet ve korozyona karşı dayanım göstermesine rağmen ağırlığının, çeliğin ağırlığının ancak yarısına eşit olmasından ileri gelir. Titanyum oldukça yüksek mukavemet / ağırlık oranına sahiptir. Korozyona karşı dayanım yönünden titan, 18 / 8 ostenitik paslanmaz çeliklerle mukayese edilebilir; aynı zamanda bu metal tuzlu su korozyonuna karşı da direnç gösterir. Bu özelliklerin birleşmesi titanyumu teknolojiye, deniz ve hava sanayinde kullanılmaya uygun çoğu kendine özgü bir sınıfa dahil eder [2].

Saf titanyum, yüksek sıcaklıklarda oksijen, azot ve hidrojenle birleşir ve bu durum, sahip olduğu özellikler üzerinde belirgin bir etki yaratır. Örneğin, % 0.25 oranına kadar olan oksijen miktarı titanın sertliğini farkedilir derecede yükseltirken, hidrojen bu özelliği azaltır. Azot ve oksijen titanyumu mekanik özellikleri üzerine kuvvetli bir şekilde etki eder. Azot, titanın mukavemetini arttırması ve sürekliliğini azaltması bakımından çok daha fazla etkilidir. Bu durum, metalin söz konusu bu iki gazla birleşmesinin mutlaka zararlı olacağı anlamına gelmez zira, belirli sınırlar içinde kalmak kaydıyla, azot ve oksijen titanın mukavemetini arttırırlar. Ancak

çalışmaya uyum olmayan kırılma mertebesine, her iki gazın ağırlık konsantrasyonlarının % 0.5 'in üzerinde olması halinde erişilir [3].

Tabiiatta alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en fazla rastlanan dördüncü metalik element titanyumdur. Birçok hallerde mineraller konsantre edilmiş durumda sahil kumları içinde bulunur; orijinal kayaların tabii etkenlerin yardımıyla ufalanması sonucu serbest kalan mineraller, deniz veya nehirlerle kayarlar ve gel-git hareketi etkisiyle konsantre hale gelirler. Hindistan, Avustralya ve Brezilya'da bulunur. Hindistan'ın batı kıyısındaki Travancore sahil kumları en zengin mineral yataklarından biri olup yılda 200.000 ton civarında ilmenit üretimine imkan verirler. İlmenit ile birlikte zirkon, rutil, gröna ve monazit de bulunur. Kumlarda mevcut ilmenit minerali, manyetik metodlarla ayrılır ve elde edilen konsantre ortalama olarak % 95-98 oranında ilmenit ihtiva eder. Rezervlerin 20 ile 200 milyon ton arasında değiştiği tahmin edilmektedir [4].

## **II.1.1 Titanyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

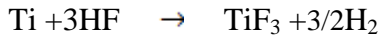
### **II.1.1.1 Titanyumun Fiziksel Özellikleri**

Saf titanyum, dimorf bir maddedir. Hegzagonal ve kübik sistemde iki modifikasyonu vardır. Titanyum kırılma bir metaldir. Erime noktası 1668 °C, kaynama noktası ise 3260 °C'dir. Gri renkli olup, özgül ağırlığı 4.54 g/cm<sup>3</sup>'tür. Titanyumun belli başlı fiziksel özellikleri aşağıda belirtilmiştir [5].

- Özgül Ağırlık : 4,54 g/cm<sup>3</sup>
- Isı İletkenliği : 0,16 cgs birimi
- Özgül Isı : 0,13 cal/g<sup>0</sup>C
- Erime Sıcaklığı : 1668<sup>0</sup>C
- Isıl Genleşme Katsayısı : 9.0 x 10<sup>-6</sup> ( °C başına )
- Elektrik Direnç : 11,5 µΩ/cm<sup>3</sup>
- Elastikiyet Modülü : 16,8 x 10<sup>-6</sup> Ib/inç<sup>2</sup>

### II.1.1.2. Titanyumun Bazı Önemli Reaksiyonları

Titanyum havada kolay bozunmaz, ancak 600 °C'nin üstünde TiO<sub>2</sub> ve 800 °C'nin üstünde TiN verir. Halojenlerle de reaksiyon vererek halojenürleri oluşturur. Ti<sub>4+</sub> /Ti çiftinin potansiyeli – 1.24 voltur. Titanyum en kolay florür asidinde çözünerek TiF<sub>3</sub> oluşturur, bu da havada kolayca yükseltgenerek Titan (IV) florür verir.



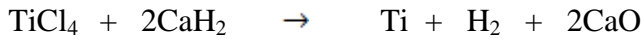
Yükseltgenme sonucu oluşan Titan(IV) florür, HF'ün fazlası ile,



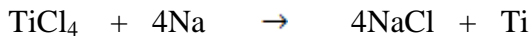
reaksiyonu vererek hekzaflorürtitanat asidi oluşturur. Titanyum, sıcak sülfat asidinde Titanilsülfat asidi vermek üzere çözünür.



Altın suyunda koruyucu TiO<sub>2</sub> tabakasının oluşması ile pasifleşerek çözünmez hale geçer. Titanyum, TiO<sub>2</sub>'in indirgenmesi ile;



meydana gelmektedir. Reaksiyonundan elde edildiği gibi, Titan(IV)klorürün Sodyum ile indirgenmesinden de;



oluşmaktadır. Reaksiyonuna uygun olarak elde edilir. Bu işlem 700 °C'de kapalı çelik reaktörlerde yapılmaktadır. Titanyum halojenürlerinin 750 °C'de inert gaz atmosferinde yapılan elektrolizden de titan elde edilmektedir [6].

### II.1.1.3. Önemli Titanyum Bileşikleri

Titan (IV) oksit (TiO<sub>2</sub>) : Doğada rutil adı altında filiz olarak bulunur. Erime noktası 1740 °C ve d=4.33 g/cm<sup>3</sup> olan beyaz bir katıdır. Sanayide titanyum beyazı adıyla boya olarak kullanılır. Amfoter karakterli bir maddedir.

Titanatlar : Titanat asidi TiO<sub>2</sub>'den türeyen zayıf bir asittir. Titan (IV) hidroksit, [Ti(OH)<sub>4</sub>] zayıf asidik özellik gösterir.

Halojenürler : Titanyumun çeşitli oksidasyon basamaklarına karşılık olan halojenürleri vardır. Bunlar Titan (IV) florür (TiF<sub>4</sub>), Titan (IV) klorür (TiCl<sub>4</sub>), Titan (IV) bromür (TiBr<sub>4</sub>) ve Titan (IV) iyodür (TiI<sub>4</sub>)'dür [7].

### II.1.2. Titanyum Mineralleri

Dünya yüzeyinde çok fazla ve yaygın şekilde olan titanyum, birçok mineralle beraber yataklanmaktadır. Bunlardan sadece rutil, ilmenit, titan (sfen), perouskit, lökoksen endüstriyel öneme sahiptir. Aşağıdaki Tablo II.1 'de çeşitli titan mineralleri ve kimyasal formülleri belirtilmiştir [7].

**Tablo II.1.** Çeşitli Titan Mineralleri ve Kimyasal Formülleri [4]

MİNERAL	FORMÜL	MİNERAL	FORMÜL
Rutil	TiO <sub>2</sub>	Sfenol	SiO <sub>2</sub> .TiO <sub>2</sub> .CaO
Anatas	TiO <sub>2</sub>	Geikielit	MgTiO <sub>3</sub>
Brukite	TiO <sub>2</sub>	Narsarsvkit	Na(Ti.Fe)Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub>
Arizonit	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Brannerit	(Si.Ti) <sub>5</sub> O <sub>16</sub> (U,Fe,Pb,Ca,Y,Sn <sub>3</sub> )
İlmenit	FeTiO <sub>3</sub>	Titromanyetit	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )FeTiO <sub>3</sub>
Washingtonit	TiO <sub>3</sub> Fe.nFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kromrutil	(Ti,Cr)O <sub>2</sub>
Krichtonit	6TiO <sub>3</sub> Fe.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Öksenit	(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CaUO)(NbO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (TiO <sub>3</sub> )
Psüdo-Brokite	(TiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub>	Froşlar	3(NbO <sub>3</sub> )CaNaF.Ti <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (CeY) <sub>2</sub>
Iserin	(FeTi) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Disanalit	6TiO <sub>3</sub> (Fe.Ca)(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe.Ca
Pikroilmenit	TiO <sub>3</sub> (Fe, Mg)	Ossenit	2(NbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Ca.Fe).(TiTh) <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Ce <sub>2</sub>
Warvikite	TiO <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe,Mg)	Perovskite	CaTiO <sub>3</sub>
Frophanit	MnTiO <sub>3</sub>	Eisennos	(Fe.Ti) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## II.2. İLMENİTİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Kimyasal Formülü:  $\text{FeTiO}_3$ , Demir Titanyum Oksit.

Sınıf: Oksitler ve Hidroksitler.

Grup: Hematit.

Renk: Siyah.

Metalik Parlaklık: Nadiren opak.

Opak kristaller halinde.

Kristal Sistemi: Trigonal.

Dilinin Özellikleri: İnce veya kalın romboedral kristaller formunda bulunmaktadır. Aynı zamanda granüler ve masif de olabilir. Plaser yataklarda ise yuvarlağımsı ve ince boyuttur.

Konkoidal bir kırılmalığa sahiptir.

Sertlik: 5-6 (mohs).

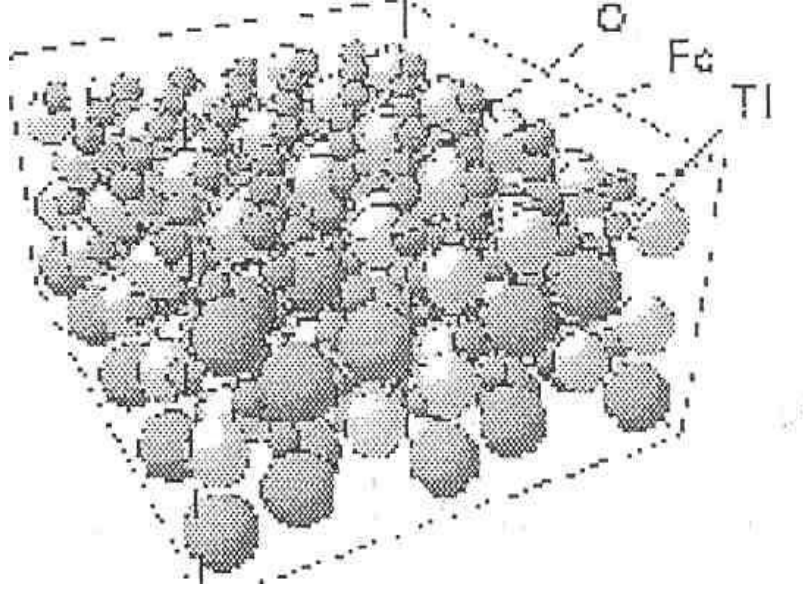
Özgül Ağırlık: 4.5 – 5.0

Çizgi Rengi: Kahverengimsi siyah [7].

## II.3.İLMENİTİN MİNEROLOJİK ÖZELLİKLERİ

İlmenit, trigonal sistemde kristalleşmektedir. Kristalleri genellikle kalın levhamsıdır. Küçük romboedral yüzeylerde yontulmuş belirgin bazal yüzeyler mevcuttur. Sıkça kütleli, kompakt, keza taneli veya kum gibidir. Cevher mikroskobu ile yapılan incelemelerde ilmenit şu özellikleri göstermiştir: Grimsi kurşuni bazen mavimsi renklerde görülür, kuvvetli anizotropudur. (Mikroskop tablası 360 çevrildiğinde renk değişimleri gösterir.) Fakat sık sık iç yansıma ile maskelenir, zaman zaman çift yansıma belirgindir. İlmenit kristal kafes şekli Şekil II.1'de verilmektedir [8].

Brizit,  $\text{NaSbO}_3$  ve melanostibit,  $\text{Mn}(\text{Sb}, \text{Fe})\text{O}_3$  de ilmenit grubundaki mineralleri arasında yer almaktadır.



**Şekil II.1.** İlmenit Kristal Kafes Sistemi

#### **II.4.TİTANYUM YATAKLARININ OLUŞUMU VE ÖZELLİKLERİ**

Titanyum minerallerinin en önemli birincil yatakları bazik kayaçlar, ikincil ve ekonomik değer taşıyan yataklar ise kıyı kumları içinde yer almaktadır. Rutil açısından kıyı kumları büyük önem taşımaktadır [9]. Litofil bir element olan ve oksijen ile diğer bazı elementlere karşı son derece kuvvetli bir afiniteye sahip olan titan doğada metal halinde bulunmamaktadır. Titanın ana cevherini ilmenit ve rutil oluşturmaktadır.

Kayaç oluşturan silikat mineralleri oksit minerallerle karşılaştırıldığında kayacın titanyum toplamının büyük bir kısmını verirler. Kristal yapılarında titanyum bulduran başlıca silikat mineralleri biotit, hornblend ve sfen oluştururken bunlara granat, klorit, muskovit ve titanlı ojit gibi mineraller eşlik etmektedir. En yüksek titanyum oksit içerikleri bazik ve alkali kayaçlarda görülür. Ultrabazik kayaçlarda toplam  $TiO_2$ 'in %90'ı bazik volkaniklerde yaklaşık yarısı, karbonatlarda tamamı, feslik intrüsif kayaçlarda ise %60'ı silikatlardan kaynaklanırken metamorfik kayaçlarda bu oran değişkenlik göstermektedir [8].

Rutil genel olarak doğal halde ve yaygın olarak aksesuar minerali olarak yüksek dereceli metamorfik gnaylarda, şist ve volkanik kayaçlarda görülmektedir. Rutil açısından önem taşıyan ve ikincil yataklar olan plaser yataklarda tenör, malzemenin ufalanmış olmasındandolayı % 0.5-1.0  $TiO_2$ 'ye kadar düşer. Günümüz

madenciliğinde titanyum minerallerinin büyük çoğunluğu ise bu yolla elde edilmektedir.

Gelecekte, dünya titanyum üretimini etkileyecek ve milyonlarca ton titanyum kazanılmasını mümkün kılacak diğer bir kaynak ise yan ürün madenciliğidir. Doğada çok sayıda titanyum minerali bulunmakla beraber, bunlardan bazıları yukarıda belirtilmiştir. Titanyum minerali içinde, kimyasal etkilere karşı yüksek dayanıklılık özelliği gösteren başlıca mineraller, anatas ve brukit  $TiO_2$  polimorfları oluşturan rutildir. Bu özelliğinden dolayı titanyum minerallerini her yaşta kayalar içinde görmek mümkündür [9].

## **II.5.DÜNYADA ÖNEMLİ TİTANYUM YATAKLARI**

Avustralya'nın doğu kıyıları boyunca önemli sahil plaserleri 900 km kadar uzanır. Bunlar özellikle rutil ve zirkon üretimi açısından önemlidir. Plaserler 13 km genişliğinde bir kıyı kuşağı şeklinde kuvarterner sedimanlar içinde bulunurlar. Sedimanların kalınlığı genellikle 30-40 m kadardır. Plaser titan yatakları güncel kumullarda ve bunun gerisindeki pleyistosen yani daha yaşlı kumullarda bulunurlar. Bu kumlar, yay şekilli alçak sırtlarla karakterize olurlar ki, muhtemelen eski koyların şeklini belirlemektedirler. En fazla kalınlığa sahip rutil birikimleri genellikle sahilin güney kenarını takip etmektedir [8].

Sierre Leone, Togo ve A.B.D.'de alüvyal kökenli ilmenit, rutil ve zirkon yatakları bulunmaktadır.

Florida (A.B.D) kıyı plaserlerinde Trail Ridge yatağında rutilden başka zirkon, turmalin, kyanit, sillimanit, staurolit, andoluzit, epidot, hornblend ve sfen de bulunmaktadır.

Avustralya'nın batısında, kıyı plaserlerinden olan Enabba yatağı rutil-ilmenit plaseri bir fosil alüvyol yelpazenin yeniden işlenmesiyle oluşmuş olan tersiyer sahil plaseridir. Ana kayacın kum taşları oluşturmaktadır.

Virginia magnetik kökenli; roselant anortozitine bağlı titanyum yatakları görülür. Arkansas'daki Magnet Cove alkali kompleksindeki titanyum cevherleşmeleri magmatik yataklanmadır.

Urallardaki eklojitler içinde bulunan titanyum içerikli Shubinsk yatağı metamorfik yataklardandır. Orta Urallar'da titan içerikli Kuzneçhikna yatağı bu tür yataklardandır. Bunun yanı sıra Colorado Front Range gnayslarında; belirli miktarda

titan vardır. Hindistan, Yeni Zelanda, Brezilya, Malezya ve Güney Afrika Cumhuriyeti'nde de titanyum içeren sahil plaserleri görülmektedir. Ayrıca Sri Lanka ve B.D.T'de titan yataklanmaları gözlenmektedir [10].

Titanyum yatakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Magmatik yataklar,
2. Alkali kayalara bağlı yataklar,
3. Metamorfik yataklar,
4. Plaser yataklar,
5. Alterasyon yataklar,
6. Volkano-sedimanter yataklar,
7. Yan ürün olarak kazanıldığı yataklar.

### **II.5.1. Magmatik Titanyum Yatakları**

Anortozik masifler dünyanın en önemli birincil titanyum yataklarını oluştururlar. Pek çok anortozik türü andezin-anortozit masifler, diğerlerine oranla hem daha yaygındırlar, hem de daha zengin titanyum cevherleşmeleri içermeleri ile belirginler. Kimyasal bileşimleri dikkate alındığında anortozit masiflere bağlı iki farklı titanyum yatak tipi gözlenir [10].

\* Alkali özellik göstermeyen anortozit masiflere ilişkin gabrolar içinde yer alan ilmenit yatakları,

\* Alkali andezin-anortozitler içinde bulunan disemine ilmenit ve rutil yatakları.

Ultrabazik ve bazik komplekslerden gravite etkisiyle ayrılmış, bütünüyle kalsik veya nötr plajioklaslardan meydana gelen anortozitler, masif ya da strafiform olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yapılan çalışmalar magmatik titanyum yataklarının büyük bir çoğunlukla masif tip anortozitlere bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu tür yataklara örnek olarak verilebilecek bazı rutil yatakları; ABD'de Virginia'daki Roselant anortozitine bağlı rutil yataklarıdır. Anortozitlerdeki titanyum cevherleşmesi tamamıyla anortozit magması içinde kristallenmiş ya da kayal içinde uygun alanlara yerleşmiştir [11].

Titanyum anortozitler içerdikleri plajioklaz ve oksit mineralleri türüne göre de iki gruba ayrılırlar:

- Labrodorit-anortozit masifler; bu tür anortozitler  $An_{68-45}$  plajioklaz oranlıdır ve titano-magnetit, ilmenit, magnetit içerikleri ile belirgindir.

- Andezin-anortozit masifler; An<sub>65-25</sub> plajioklaz oranlı ve hema-ilmenit içerirler. Ortopiroksen / plajioklaz oranı diğer gruptan daha fazladır. “Adirondack tipi” adı verilen bu kayalar aralarında Roseland, Pluma Hidalgo ve St. Urbain gibi yataklarında bulunduğu dünyanın en önemli titanyum cevherleşmelerini içerirler. Kimyasal bileşimlerinde % 3-4 oranında K<sub>2</sub>O bulunması nedeniyle alkali tip anortozitler olarak da adlandırılan bu kayalar tek düze olmayan bir mineral bileşimi ve ilmenit eşlik eden rutil içerikleriyle belirgin bir ayrıcalık gösterirler.

Andezin-anortozitler çoğunlukla üst amfibolit ya da granulit fasiyesi kayaların egemen olduğu metamorfik sahalarda, şarnokitik kayalarla ilişkili oluşumlar sergiler. Hem stratiform hem de diğer tür anortozitlerden daha yüksek titanyum içeriğine sahiptirler. Ekonomik yatakların andezin-anortozitlerle yakından ilişkisi vardır.

Bu yataklar cevherleşmenin magmatik orjinli olduğunu ve daha sonraki bir evrede metamorfizmadan farklı oranlarda etkilenen oluşumlar için önemlidir.

#### **II.5.2. Alkali Kayalara Bağlı Yataklar**

Pek çok alkali özellikli kayaç, yer kabuğunun ortalama içeriğinden daha fazla titanyum değeri içerir. Bu türden en büyük cevherleşme Brezilya'nın Tapira bölgesinde yer alan, karbonatit komplekslerine bağlı ve titanyum içeriği on milyon tonun üzerindeki yataklardır. Titanyum konusundaki çalışmalarıyla tanınan “Force” alkali kayaların titanyum içeriğinin ortalama % 1.4 - 3.3 arasında olduğunu ileri sürmektedir. Ülkemizde yapılan araştırmalarda da magmatik kayalarda bu orana yakın değerler saptanmıştır.

Alkali komplekslerin kristalizasyonu sürecinde Ti-oksit minerallerinin çoğu geç kristallenmektedir. Magmada beliren sıcaklık ve basınç koşulları altında Fe, Ti ve P'ca zenginleşen ve sıvı karışmazlığı gösteren eriyikler, alkali kayalara bağlı Fe-Ti oksit mineralleri ile apatit içeren bazı dayklarla ilişkili cevherleşmelerden sorumludur. Magmatik, ilmenit ve apatitçe zenginleşen bu tür eriyikler çoğunlukla yüksek Na içerir ve dioritik bir bileşim sergiler. Dioritik bileşimli bu tür magmalar, kuvvetli bir differansiyona uğradıklarında titanyumca zengin esas olarak rutilin yanı sıra ilmenitin de görüldüğü yatakların oluşumunu sağlamaktadır [7].

Nefelinli siyenitler, karbonatitler, trakit ve fonalitler, fenit türü feldspatik kayalar ile feldspat içermeyen ijolit türü alkali kayaç toplulukları damar tipi yataklanma veya dissemine cevherleşme vermektedir.

Örneğin; rutilin egemen olduğu sfen, magnetit, brukit ve perouskutinin de görüldüğü Arkansas'daki Magner Cove alkali kompleksi bir çember daykın çekirdeğine ijolik ve karbonatlarla başlayarak dışa doğru trakit ve fonalite devam eder, en dışta nefelinli siyenitle son bulur. Kompleks içindeki feldspat-karbonat, feldspat ve fluorit bileşimli damarlar tipik rutil cevherleşmeleri içerirler [11].

### **II.5.3. Metamorfik Titanyum Yatakları**

Yüzeysel koşullarda farklı türdeki kayaçların atmosferik ayrışması ile başlayan titanyum çevrimi, serbestleşen kırıntılı malzemenin sedimantayon havzasına taşınması, yığılması ve gömülmesi ile devam eder. Sonunda gömülen malzemenin yüksek sıcaklık ve basınç altında başkalaşım geçirmeye başlaması, çevrimin son ve en önemli kısmını oluşturur. İlerleyen metamorfizmayla birlikte, yeni şartlar altında duyarsız olan titanyum içerikli bazı silikat minerallerinin, kayaç kimyasal bileşim ve oksijen basıncına bağlı olarak Ti-oksit minerallerine dönüşmesi ile tamamlanmış olur.

Metamorfik kayaçlarda rutil, ilmenit, anatas, lokoksen (ilmenit ve sfenin ayrışması ile oluşur), sfen, biotit ve hornblend yapılarında titanyum içeren ve yaygınca gözlenen minerallerdendir.

Metamorfik safhalarda porfiroblastlar halinde bulunan grönaların titanyum içeriği çoğunlukla bünyelerinde bulunan rutil kapanımlarından kaynaklanmaktadır. Ancak kayaçların yapısında bulunan silikat mineralleri oksitlere kıyasla kayacın toplam  $TiO_2$ 'sinin büyük çoğunluğunu verirler [12].

Sfen ve hornblendin yapısında bulunan titanyum ilerleyen metamorfizma ile birlikte rutil ve ilmenitin yapısına girmeye başlar. Genel olarak çok düşük bir metamorfizma bile kayaçta veya mineralde bulunan titanyumu etkileyebilir.

Metamorfik kayaçlardan, başta mavi şist ve ilişkili yüksek basınç fasiyesi kayaçlardan olmak üzere, üst amfibolit ve daha yüksek derecede metamorfizmaya uğramış kayaçlar titan açısından en umutlu olanlarıdır. Bu ise yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında rutil ve ilmenitin davranışıyla ilişkilidir.

Metamorfik kayaçlarda titan detritik karakterli olabileceği gibi, doğrudan metamorfik orjinli de olabilir. Detritik karakterli rutil, yeşil şist fasiyesi kayaçları ile sınırlıdır. Ülkemizde Menderes Masifi metamorfik kayaçlarında, biotit-gfanat şistler içinde bu tür titana rastlanmış ancak ilerleyen metamorfizmayla birlikte ditsen-granat şist ve gnayslar içinde metamorfik orjinli titanyum görülmüştür.

Yüksek dereceli metamorfizma koşullarını temsil eden kayaçların (mavi şist, gnays, amfibolit gibi) titan içermeye yatkın olduğu söylenebilir. Dünyanın birçok yerinde gnayslar içinde % 5-6 oranında titanyum varlığı saptanmıştır.

Günümüzde yüksek maliyet nedeniyle titanyum işletmeciliğinin yapılamadığı bu tür kayaçlar gelecekte ekonomik değerler taşıyabilecek potansiyellerdir.

Titanyum içeren metamorfik kayaçlar yüzeysel etkiler sonucu ayrıştıklarında, serbest hale geçen rutil plaser yatakları oluşturabilir. Akarsu alüvyonları ve kıyı kumları dünyada üretilen titanın tamamına yakınına sağladıklarından büyük önem taşırlar. Metamorfik kayaçlar plaser titan yataklarının büyük çoğunluğu için kaynak oluştururlar. Metamorfik kayaçlarda titanyum dağılımı Tablo II.2’de verilmektedir.

**Tablo II.2.** Metamorfik Kayaçlarda Titanyum İçeriği [13]

<b>Kayaç Tipi</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (% Ağırlık)</b>	<b>Analiz Sayısı</b>
Amfibolit	1.37	370
Gnays	0.58	410
Şist	0.60	538
Yeşil Şist	1.64	13
Kuarsit	0.23	7
Serpantinit	0.015	91
Glokofan Şist	0.78	5
Eklojit	1.27	16
Sleyt	0.80	8

Plaser yatakları, yüzeysel etmenlerin etkisi ile kayaçların veya eski maden yataklarının parçalanıp ufalanması sonucu yabancı katkılardan ayrılan yakın yoğunluklu minerallerin, belirli bir taşıma evresinden sonra uygun koşullarda birikmesi ve zenginleşmesi ile oluşan yataklardır [13].

Plaser yataklarının oluşumunda iki safha söz konusudur. İlki ayrışmaz veya ayrışması güç minerallerin içinde buldukları kayaçlardan serbest kalmasıdır. Bu genel ayrışma olaylarının sonucu olarak meydana gelir. İkincisi ise, serbest kalan minerallerin özellikle su ve diğer atmosferik olayların etkisiyle taşınarak birikimidir. İkinci safhada bir plaser oluşabilmesi için serbest kalan minerallerin sahip olması gereken başlıca özellikler:

- Yüksek özgül ağırlık,
- Ayrışma ve kimyasal olaylara dayanıklılık,
- Sert ve dövülebilir olma.

Bir plaser yatağının oluşumuna etki eden diğer faktörler ise şöyle sıralanabilir:

- Ana kaynağın büyüklüğü,
- Ana kaynağın içerisindeki kıymetli mineral miktarı,
- Gangın sertliği ve direnci,
- Orijinal tane boyutu,
- İklim şekli ve iklim duyarlılığı,
- Oragrafi ve eğim,
- Hidrografik sistemler,
- Tektonik olaylar.

Plaser yataklar titanyum açısından dünyanın en önemli yatak tiplerini oluştururlar. Ticari değeri olan tüm rutil plaserleri ya tümüyle rutil ya da rutil ile birlikte ilmenit üretiminin yapıldığı kaynaklardır [14].

Plaser yatakları oluşumlarına göre:

- Yamaç plaser yatakları,
- Akarsu plaser yatakları,
- Kıyı plaser yatakları,
- Rüzgar plaser yatakları,
- Buzul plaser yatakları olarak sınıflandırılabilir.

Plaser titanyum yatakları çoğunlukla kıyı, alüvyal ve fluvial oluşumlar şeklinde görülmektedir. Fakat sahil plaserleri diğer oluşumlara oranla çok daha fazla önem taşımaktadır [14].

#### **II.5.4.1. Sahil Plaserleri**

Çoğunlukla onlarca metre kalınlık ve birkaç kilometre uzunluğunda mercek örtü veya tabaka şekilli yapılar gösteren titanyum plaserleridir. Cevherli seviyeler birbiri ardınca yataklanmış kıyıya paralel şeritler halinde veya fosil içerikli taraçalar şeklindedir. Zaman zaman deniz seviyesinin altında olanlarına da rastlanmaktadır. Büyük yataklar çoğunlukla fosil ve teras plaserlerinin yeniden işlendiği, dalga hareketi ile kıyı akıntılarının etkili olduğu sahillerde oluşur. Kıyı plaser yataklarında yüksek boylanma özelliği kazanmış ağır ve hafif mineral tanelerinden oluşan

kırıntıların taşınma ve yer değiştirmesi esas olarak deniz tabanıyla temas halinde gerçekleşir. Taşınma eşdeğerliliği olarak da tanımlanan hareket mekanizması kumlardaki eř boyutlu sedimanların çökelimini sağlayan önemli faktördür [15].

Sahil plaserleri kıyı çizgisi boyunca dalga, gel-git, kıyı akıntılarının meydana getirdiği cevher yoğunlaşması şeklinde oluşmuştur. Dalgalar ağır ve hafif tanelerden oluşan malzemeyi kıyıya sürükler. Dalganın şiddeti ve ivmesi giderek azaldığında bu taneler açıktan kıyıya doğru bir dizi oluştururlar. Dalganın şiddeti daha az olan kıyıda dönüş hareketi sırasında da hafif tanelerin yanı sıra taşıma gücü oranında belirli oranda ağır taneyi de açığa eker. Dalgaların bu esasları taşıyan hareketleri sonucunda ağır-hafif, ince-kaba taneler birbirinden ayrılmış olur.

Ağır mineral birikimleri güncel plajlarda da gözlenebilir. Bunlar özellikle fırtınalara bağlı dalga hareketleri esnasında gelişmektedir. Tabanda ince taneli ve-veya ağır mineralce zengin tabaka olup, bu yukarıya doğru iri taneli ve-veya ağır mineralce fakir kumlara geçer. Dalganın geri çekilmesi sırasında ince tabakalanmalar oluşmaktadır. Kırılan dalga kumu bünyesine alır ve sahile doğru taşır, sahilde dalga hızının azalması ile taşıdığı taneler depolanır. Sonrasında ise suyun geri çekilmesiyle yüzey tabakası tahrip olur ve akıntı taban akıntısı haline geçer, bu esnada küçük ve daha yoğun taneler akıntının tabanına doğru çöker ve ters derecelenme oluşturur. Ağır tanelerin zenginleşmesine de yardım eder. Buna göre ağır mineral yönünden fakir kumlar yüzeye en yakın olanlardır ve ikinci dalga hareketi ile taşınırlar [16].

Güncel olarak ağır mineral birikimlerinin oluştuğu sahiller rüzgarın etkilediği ve okyanus akıntılarının paralel geldiği sahiller olup, bu şartlar uzunlamasına sahil plaserleri oluştururlar.

Sahil titanyum yatakları büyük boyutlu ve rezervlidir. Bu yataklar mercek veya tabakalar şeklinindedir. Cevherli seviyeler çoğunlukla üst üste gelecek şekilde birbiri ardınca yataklanmıştır. Yatak kalınlığı onlarca metre, uzunluğu kilometrelerce, yatak genişliği ise bir kilometreyi bulabilir. Hafif mineral olarak kuvars hakimdir, daha az olarak kil mineralleri olabilir. Kumlar genellikle iyi boylanmıştır.

Bu tür yataklarda titanyum ticari içeriği metreküpde 10 kg ile daha fazla değerdedir. Yataklarda titanyum kıyının içerinde bulunan bir kaynaktan veya kıyı boyunca yer alan birincil kaynaklardan taşınmıştır. Zenginleşmelerinde, dalgaların,

gel-gitlerin ve kıyı akıntılarının önemli etkisi vardır. Regresyon, transgresyon olaylarına bağlı olarak kıyıdan daha içlerde ya da tabanında bulunabilirler.

#### II.5.4.2. Alüvyal Plaser Yataklar

Bu yataklardatitanyum farklı renk ve boyutlu, çoğu zaman birincil kayaçtaki kristal şeklini koruyan taneler halinde gözlenmektedir. Çok ince boyutta iğnemsî ve saç teli şekiller gösteren titanyum, kıyı plaserlerinden farklı olarak 5-6 cm'yi bulan iri kristallenmiş taneler şeklinde olabilir. Esas olarak titan için işletilen fluviyal yataklar bazen önemli ilmenit değişimleri içerir. Titanyum minerali çoğunlukla iri-orta taneli kum ile çakıllı sedimanlar içinde, farklı kalınlık gösteren seviyeler ya da serpinti taneler halinde izlenir. Fluviyal mineral derişimleri en iyi şekilde kaynaktan itibaren 10 km'lik bir uzaklıktan sonra ortaya çıkmaktadır [15].

Ticari değeri olan sahil ve plaser rutil yatakları özellikle rezerv miktarına bağlı olarak işletilebilir.  $TiO_2$  değeri (tenörü) % 0,5- 1,0 değerindedir. Hatta Avustralya'nın doğu kıyıları boyunca yataklanmış olan kumlar % 0,25  $TiO_2$  içermelerine rağmen rutil ve zirkon için işletilmektedir.

Titanyum plaserlerinde, özellikle de fluviyal titan oluşumları metamorfik masiflerle ilişkilidir. Birçok yatak içinde metamorfikler, plaser titanyum derişimlerine kaynak teşkil eder ve bu nedenle araştırmalar esnasında dikkate alınmalıdır.

Plaser titanyum yataklarında ilmenit, zirkon, monazit, manyetit, garnet rutil ile birlikte bulunabilen başlıca ağır minerallerdir. Bu tür yataklarda hafif mineral olarak kuvars hakimdir, ayrıca kil mineralleri de hafif mineral olarak yatakta bulunabilir [17].

**Tablo II.3.** Plaser Kayaçlarda Titanyum İçeriği

<b>Kayaç Tipi</b>	<b><math>TiO_2</math> (%)</b>
Kumtaşları	0,25-0,50
Grovak	0,60
Silttaşı	0,59
Kireçtaşı	0,07-0,2
Şeyl	0,65

### **II.5.5. Alterasyon Tipi Titanyum Yatakları**

Alterasyon tipi yataklar titanyum açısından büyük önem teşkil etmezler. Ancak alterasyon tipi titanyum yatakları çoğunlukla gabro, anortozit türü magmatik kayalar, daha az olarak metamorfik kayalar üzerinde atmosferik ayrışma sonucu oluşan ticari yönden fazla bir önem taşımayan yataklardır. Alterasyon sonucu gelişen zenginleşmeler ve oluşan yan ürünler daha sonraki bir evrede metamorfizma sürecine dahil olursalar Colorado titan içeren sillmanitli gnays örneğinde olduğu gibi önem taşıyabilir. İlmenit ya da anatas alterasyonu ile rutil oluşur. Bu tür yataklarda rutil içeriği metreküpte birkaç kilogram kadardır [17].

### **II.5.6. Volkano-Sedimanter Yataklar**

Ticari değer taşımayan yataklardır.

### **II.5.7. Titanyumun Yan Ürün Olarak Kazanıldığı Yataklar**

İşletilen bazı madenlerden yan ürün olarak titanyumun kazanılmasıyla dünya titanyum üretiminin yaklaşık olarak % 12 civarında artabileceği Force tarafından belirtilmektedir.

Rutil, porfirik bakır yataklarında bakırın oluşumundan sorumlu hidrotermal solüsyonların kayada oluşturduğu alterasyon sonucunda oluşan minerallerden biridir. Bazı araştırmacılar hidrotermal alterasyona uğramış kayalarda titanın oluşumunun iki farklı reaksiyonun sorumlu olduğunu ileri sürerler. Birinci reaksiyon doğrudan sülfür girişi sonucu hornblend ve mafik minerallerin sülfür basıncı etkisiyle parçalanarak pirit, manyetit, rutil ve bazı çubuk şekilli silikatlere dönüşmesiyle belirginleşir. İkinci reaksiyon büyük ölçüde yüksek CO<sub>2</sub> basıncının etkisiyle gelişmektedir. Bu modele göre rutil, sfen ve karbonattan oluşan üçlü bir sistemle reaksiyon dengesi CO<sub>2</sub> basıncının bir fonksiyonu olup, yüksek CO<sub>2</sub> basıncı rutilin oluşumundan sorumludur. Ayrıca bazı denizel fosfatlar içerisinde, feldspat yataklarının bir kısmında ve alüminyum üretiminde kullanılan oksitlerde rutil az da olsa görülebilmektedir [17].

## **II.6. TİTANYUM MİNERALLERİNİN KULLANIM ALANLARI VE ÖNEMİ**

Titanyum diğer metallerle birlikte endüstride kendisine en geniş uygulama alanını alaşımlar halinde bulur. Titanyumun yüksek olan elastikiyet modülü,

alüminyumun ( $Al_2O_3$ ) ve magnezyumun ( $MgO$ ) elastikiyet modülleri ile kıyaslandığında, titanyumun avantajlı bir duruma sahip olduğu anlaşılır. Bu yüksek rijitlik, eğilme gerilmelerine maruz kalacak titanyum alaşımlı yapıların, diğer çoğu metallerle mümkün olmayan incelikteki kesitler halinde olmasına imkan verir. Söz konusu bu özelliklerinden ötürü titanyum, uçak endüstrisinde, süpersonik (ses üstü) uçuşların gerektirdiği zorlanma ihtiyaçlarını karşılayabilen bir yapı malzemesi olarak ilgi çekmiştir. Bununla beraber, mukavemetin  $500^{\circ}C$ 'in üzerindeki sıcaklıklarda düşmeye karşı gösterdiği direnç nedeniyle titanyum, uçak gaz türbinlerinin sıcak bölgelerinde kullanılmıştır [18].

Yukarıda belirtildiği gibi stratejik bir öneme sahip titanyum, uçak endüstrisi ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca aircraft imalinde de kullanılmaktadır.

### **II.6.1. Uçak Endüstrisi**

Erime sıcaklığı  $1668^{\circ}C$  olan titanyum ilk defa yüksek sıcaklıklarda çalışan modern motorların yapımında kullanılmıştır. Halen titanyum üretiminin % 45'lik bölümü modern motor yapımcıları tarafından kullanılmaktadır. Ayrıca Amerikan Hava Kuvvetleri hızlı soğuma teknolojisini kullanarak az yoğunluklu yüksek sıcaklığa dayanıklı titanyum üretmeyi planlamıştır [18].

### **II.6.2. Kimya Endüstrisi**

Titanyum kimya ve elektrokimya sanayiinde birçok aşındırıcı ortamda (nitrik asit, klor, metalik klorürler ve organik asitler) yüksek korozyon ve erozyona karşı gösterdiği dayanıklılık nedeniyle önemli bir yer tutmaktadır [18].

### **II.6.3. Pigment Endüstrisi ve Diğer Kullanım Alanları**

Titanyum dioksit boya, vernik ve cila sanayilerinde renk verici madde (pigment) olarak kullanılmaktadır. Titanyum pigmentine (titanyum beyazı) parlak beyaz rengi ve koruyucu üstün özellikleri nedeniyle, bu sanayi dallarında büyük bir talep vardır. Titanyumun bir diğer kullanım sahası ise kağıt sanayiidir. Burada titanyumdan dış tabaka (karton tabaka) ve astar yapımı için yararlanılmaktadır. Titanyum pigmenti kağıdın parlaklığını arttırarak saydamlığını azaltmaktadır. Böylece pigment resim basmada kolaylıkla kullanılabilir. Fotoğraf kağıdı sanayii de büyük bir titanyum pigmenti tüketicisidir. Plastik sanayii üçüncü derecede önemli bir pazardır. Bu

sanayide titanyum pigmenti, özellikle mor ötesi ışınlarla karşı olan direnci, çok düşük kimyasal tepkime oranı ve yüksek kırılma katsayısı nedeniyle kullanılmaktadır.

Sanayide kullanılan titanyumdioksidin genellikle aşağıda verilen özelliklerinden faydalanılmaktadır:

- a) Opak olması,
- b) Kırılma indeksinin yüksek olması,
- c) Fazla toz bırakmaması,
- d) Kimyasal bakımdan inert olması,
- e) Daha iyi disperse olması,
- f) Kaplama gücünün fazla olması.

Rutil, titanyum metali ve tozları yapımında kullanılan en önemli hammaddedir. Titanyum başlı başına metal olarak kullanılabilmesi gibi alaşımlarda da kullanılabilir.

Toz titanyum elektrik ve radyo mühendisliğinde, gaz absorblayıcı parçaların imalatında kullanılmaktadır. Titanyum tozları yine elektrik teknolojisinde gazların absorblanmasında kullanılan baryum redükienmesinde de kullanılmaktadır. Ayrıca titanyum tozları metaloseramik alaşımlarının pişirilmesinde koruyucu bir atmosfer oluşturmak için hidrojen kaynağı olarak kullanılır.

Metal titanyum hafiftir, elastikiyet modülü Al ve Mg'a göre daha fazla olduğu için yüksek rijitlik ve eğilmeye maruz kalacak titan alaşımlarının diğer metal alaşımlarında mümkün olmayan ince kesitler halinde olmasına imkan verir. Titanyum ve alaşımlarının metal yoğrulmasının çoğu demir dışı metallerinkinden yüksek olması uçak, uzay ve aircraft endüstrisinde kullanılmasında önemli rol oynamaktadır. Yüksek mekanik mukavemetli ve korozyona karşı dayanıklıdır [18].

Titanyum; TiC, TiN, TiB<sub>2</sub> gibi aşındırıcı alaşımların eldesinde, Ti-Zr alaşımları ise roket yapımında, denizaltı yapımında kullanılmaktadır. Titanokarbit (TiC) özellikle sondaj aletlerinin kesici kısmında, metal makaslan ve torna kesikleri gibi makine aksesuarlarının kesici ağızlarının yapımında kullanılmaktadır. Titanyumun önemli bir özelliği de kaynak bağlantısına gerek kalmaksızın birbirine kaynaştırılma imkanının bulunmasıdır.

Erime sıcaklığı 1668°C olan titanyum ilk olarak yüksek ısıya maruz kalan modern motorların yapımında kullanılmaya başlanmış daha sonra mekanik özelliklerini 500°C'ye kadar koruyabilmesi nedeniyle askeri ve sivil uçakların, uzay araçlarının, roketlerin çeşitli yerlerinde (motor, dış yüzey, çeşitli parçalarında), aircraft

yapımında kullanılmıştır. Ayrıca denizaltı yapımında kullanılmaya başlanmasıyla normal denizaltıların inebileceği derinliğin 3 katına inebilmesine imkan sağlamıştır. Tablo II.4'de titanyum dioksit pigmentinin endüstride dağılımı verilmektedir.

**Tablo II.4.** Dünyada Titanyum Pigmentinin Endüstride Kullanımdaki Dağılımı

Endüstri Dalı	2006(%)	2007(%)
Zemin Kaplama	0,3	0,9
Vernik,Cila,Boya	48,1	49,8
Kağıt	0	25,3
Plastik	19,0	18,0
Matbaa	0,4	0,5
Lastik	1,2	1,6
Diğer	31,0	5,9
Toplam	100,0	100,0

## II.7.TİTANYUM MİNERALLERİNİN NİTELİKLERİ VE SINIRLAMALAR

Cüruf için kullanılacak ilmenit konsantresi minimum % 44  $TiO_2$  içeriğine sahip olmalıdır. Pigment üretimi için sülfat prosesinde (rutil veya sentetik rutil kullanılmaz) kullanılacak ilmenit düşük Fe, Cr, V, Nb, Ca, P, U, Th içerikli olmalıdır. Klorür prosesinde kullanılacak cevher ise düşük CaO (max %2), MgO (max %1), Cr, Fe, Cr, V, Sn, As, $SiO_2$  içeriklerinde olmalıdır. Tablo II.5 ve II.6'de rutil, sentetik rutil ve ilmenite ait üretim standartları verilmiştir [19].

**Tablo II.5. Rutil Üretim Standartları [19]**

%	Avustralya Mineral Deposits Ltd.	Avustralya Consolidate Rutile Ltd.	Avustralya Twest	Avustralya Mineral Sands	Avustralya Westralian Sands Ltd.
TiO <sub>2</sub>	95,2	95,5	95,8	95,5	91-92
ZrO <sub>2</sub>	0,5-0,95	0,69	0,8	0,95	1,5-2,5
SiO <sub>2</sub>	0,7-1	0,72	0,8	0,8	1,1-1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-0,9	0,53	0,94	0,9	1,5-3,5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	D,T8-0;2r	0,16	0,15	0,15"	0:07-0,15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58-0,65	0,75	0,43	0,68	0,02-0,05

**Tablo II.6 Sentetik Rutil Üretim Standartları [19]**

%	Avustralya RGC~Premium Sr	Avustralya Twest	Avustralya Westralian Sands Ltd.	Avustralya Cable Sands.Ltd.	Hindistan Dhrang	Malasia Titanium Corp.	Amerika Kerr McGee
TiO <sub>2</sub>	92,5	93,5	92,5-93,5	95	91,8	95	94,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	3,1	2,3-3,0	2	4,6	<1,5	2,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	0,9	1,4-1,6	-	0,4	<55	0,48
SiO <sub>2</sub>	1,4	-	-	-	-	-	1,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,23	0,08	-	0,06	<0,5	0,16
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26	0,37	0,25	-	0,2	<0,14	0,16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	-	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	003	-	-	-	-	-	-
MnO	0,9	-	-	-	-	-	0,04
S	0,5	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0,1	0,06	-	-	0,24	<0,11	-

## II.8. TİTANYUM MADENCİLİĞİ VE ÇEVRESEL ETKİLER

Titanyum madenciliğinin ve teknolojisinin tedbir alınmazsa çeşitli çevre sorunlarına neden olabileceği bilinmektedir. Fakat alınacak tedbirlerle çevreye verilebilecek zamların ortadan kaldırılması mümkündür.

Titanyum minerallerinin plaser yataklarda zenginleşmesi nedeniyle bu yatakların işletilmesi sırasında topografyada çeşitli değişikliklere yol açılır. Özellikle sahillerin, plajların bozulması önemli sorunlar oluşturur. Bu nedenle bozulan kıyıının yeniden eski haline getirilmesi gerekmektedir. Bu ise; yapılan zenginleştirme işlemlerinin ardından geri kalan paşanın alındığı yere geri koyulması ve yeniden düzenlenmesi çalışmalarıyla sağlanabilmektedir.

Tedbir alınmaması halinde ortaya çıkması muhtemel ve daha tehlikeli olan sorunlara ise pigment üretim tesisleri sebep olabilir. Özellikle Klorür prosesi ile pigment üretimi, titanyum metali üretimi sırasında kullanılan HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'ün dikkatlice depolanması, kullanımları sırasında ise dikkatle çalışılması, oluşan asitli buharların varlığına dikkat edilmesini gerektirir. Ayrıca bu teknolojiler sonunda oluşan atıklarda bazı çevre sorunlarına neden olabilir. Özellikle oluşan metal klorürler, klorlu sular (metal iyonu içeren) çevre sorunlarına (suların kirlenmesinin civardaki arazilere ve canlılara zarar verme) neden olabilmektedir. Bu atıkların uygun şekilde depolanmaları ve çeşitli yollarla etkilerinin azaltılması sağlanarak çevreye zarar verilmemesi kolaylıkla sağlanabilir.

Amerikan pigment üretici şirketi olan Du Pont'un geliştirdiği yöntemle önemli bir atık olan; Fe(III)klorür (FeCl<sub>3</sub>) içerisinde bulunan kloru geri kazanarak içme suyuna katılması amacıyla bir proses geliştirmiş, bunun yanı sıra FeO üretmeyi planlamıştır. Avustralya'nın doğu kıyısı ağır mineral üreticileri, çevre korumacılar tarafından korumaya alınan kıyı park alanları nedeniyle, rezerv azalması problemi ile karşı karşıyadır. Halen ellerindeki rezervlerin ağır mineral oranları azalmakta ise de batı ve güneybatı Avustralya üretimindeki artış doğu yakasındaki artıştan fazladır [20]. (TabloII.7)

**Tablo II.7.** İlmenit Üretim Standartları [19]

%	Avustralya ISK Minerals Pty.Ltd.	Avustralya a RGC Mineral Sands Ltd.	Avustralya Twist	Avustralya a Cable Sands Pty Ltd.	SriLank a Ceylon Mineral Sands	Hindistan Indian Rare Earths Grade	Amerika du Pont
TiO <sub>2</sub>	60	55,5	61	54,6	61,95	60	64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	28,9	32,5	16,8	-	25,54	28,48
FeO	6	20,7	3,6	23,2	-	-	1,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	1,3	1,2	-	1,57	1,1	1,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03	0,1	0,0	0,47	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	0,38	-	-
SiO <sub>2</sub>	0,4	0,85	0,9	0,7	0,57	0,9	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. 0,014	0,03	0,1	0,035	-	-	-
U+Th	210	<70	140	<85	-	-	-

## II.9. DÜNYA'DA TİTANYUM

. Dünya titan yataklarına sahip başlıca ülkeler, önem sıralarına göre, Avustralya, Brezilya(başlıca anatas), Hindistan, Güney Afrika Cumhuriyeti, B.D.T, Sierra Leone, Sri Lanka, A.B.D. ve Mozambik'tir.

Günümüzde titanyuma olan talebin sürekli artması nedeniyle önemi gittikçe artmaktadır. Titan minerallerinden olan rutilin diğer titan minerallerine göre rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle uluslararası alanda talebin sentetik rutil, ilmenit, şlamlara(çamurlara), yönebileceği dikkate alınmalı, dolayısıyla yeni kaynakların araştırılıp bulunması ve işletilmesi gerekmektedir [8].

### II.9.1. Dünya Titanyum Rezervleri

Dünya toplam titan rezervi kesin bilinmemekle beraber 200-250 milyon ton arasındadır. Titan rezervlerinin ve üretiminin önemli bir kısmını Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahil plaserleri oluşturmaktadır. Avustralya'yı Brezilya, Hindistan, Güney Afrika Cumhuriyeti, B.D.T, Sierra Leone, Sri Lanka, A.B.D. rezervleri izlemektedir [8]. Tablo II.8.'de ilmenit ve rutilin ait Dünya rezervleri görülmektedir.

**Tablo II.8.** İlmenit ve Rutilin Dünya Rezervleri

ÜLKELER	İLMENİT		RUTIL	
	(Mt)	(%)	(Mt)	(%)
Avustralya	24	12.0	5.3	6.3
Kanada	27	13.4	-	-
Finlandiya	1	0.5	-	-
Norveç	32	15.9	-	-
Güney Afrika	36	17.9	2.9	3.4
Amerika Birleşik Devletleri	8	4.0	0.3	0.4
Brezilya	2	1.0	66.0	78.4
Hindistan	31	15.4	4.4	5.2
Sierra Leone	-	-	2.0	2.4
Sri Lanka	4	2	0.8	0.9
Çin	30	14.9	-	3.0
BDT	36	3.0	2.5	3.0
TOPLAM	201	100.0	84.2	100.0

## II.9.2. Dünyada Titanyum Üretimi, Tüketimi ve Ticareti

En önemli titan üretici ülke konumunda Avustralya yer almaktadır. Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti Sierre Leone, Hindistan gibi önemli titan üretici ülkeler daha çok dış pazarlar için üretim yaparlar. En büyük üretici olan Avustralya, ürettiği titanı kullanarak pigment ve titanyum metali üretmekte ve bu ürettiği titanın büyük kısmını ihraç etmektedir. Tablo.II.9’de ülkelerde bir yıl içerisinde üretilmekte olan ilmenit,rutil ve ferrotitanyumun konsantre olarak dağılımı belirtilmiştir.

İhraç- edilen titanın büyük bir çoğunuluğunu A.B.D. kendi kaynakları ve ithal ettiği titanı kullanarak TiO<sub>2</sub> pigment ve titanyum metali üretiminde dünya ülkeleri arasında başı çekmektedir.

Günümüzde titanyuma olan talebin sürekli artması nedeniyle önemi gittikçe artmaktadır. Titan minerallerinden olan rutilin diğer titan minerallerine göre ve rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle uluslararası alanda talebin sentetik rutil, ilmenit, şlamlara, yenebileceği dikkate alınmalı dolayısıyla yeni kaynakların araştırılıp bulunması ve işletilmesi gerekmektedir [20].

**Tablo II.9.** Yıllara Göre Dünya İlmenit, Rutil ve Ferrotitanyum Üretimi (ton) [20]

<b>İlmenit</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>
Avustralya	1.980.000	2.028.000	2.233.000
Brezilya	97.955	97.955	98.000
Çin	165.000	165.000	170.000
Hindistan	300.000	300.000	300.000
Malezya	244.642	244.642	167.504
Norveç	746.583	746.583	750.000
Sri Lanka	49.655	62.810	18.970
Ukrayna	359.033	250.000	250.000
Toplam	3.942.868	3.930.000	3.987.474
<b>Rutil</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>
Avustralya	195.000	180.000	235.000
Sri Lanka	108.625	134.352	129.970
Ukrayna	112.000	50.000	50.000
Toplam	415.625	364.352	414.970
<b>Ferrotitanyum</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>
Kanada	815.000	825.000	850.000
G.Afrika	990.000	1.000.000	990.000
Toplam	1.805.000	1.825.000	1.840.000

**Tablo II.10.** Dünya Titanyum Ticareti (2007)

ÜLKELER	İHRACAT (T)	İTHALAT (T)
Güney Amerika Birleşik Devletleri	1.056.086	781.060
Kuzey Amerika Birleşik Devletleri	1.108.561	781.657
Avrupa	468.686	-
Avustralya	29.087	14329
Afrika	29.087	556.719

Tablo II.10’da A.B.D’nin tüketim için diğer ülkelerden yaptığı titanyum konsantrelerinin ithalat durumu ve bu ithalatın ülkeye olan maliyeti belirtilmiştir

**Tablo II.11.** ABD’de Tüketim için Titanyum Konsantrelerinin Ülkelerden İthalatı [4]

	YILLAR	2006	2007
	Miktar	Değer	Değer
Konsantre ve Ülke	Metrik Ton	1000	1000
İlmenit:		\$	\$
Toplam	522.000	34.600	37.200
Titanyum Cürufu:			
Toplam	430.000	149.000	168.000
Rutil,doğal:			
Toplam	183.000	71.800	79.600
Rutil,sentetik:			
Toplam	153.000	46.700	65.000

Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Sierre Leone, Hindistan gibi önemli titan üretici ülkeler daha çok dış pazarlar için üretim yaparlar. En büyük üretici olan Avustralya, ürettiği titani kullanarak pigment ve titanyum metali üretmekte fakat ürettiği titanın büyük kısmını ihraç etmektedir. Tablo II.12'de ise A.B.D'de üretimi yapılan farklı titanyum ürünlerinin diğer ülkelere yapılan ihracat değerleri verilmiştir [20].

**Tablo II.12.** A.B.D. Titanyum Ürünlerinin Farklı Sınıflara Göre İhracatı [4]

		2006	2007
	Miktar Metrik Ton	Değer 1000	Değer 1000
<b>Metal:</b>			
Sünger	976	\$2.820	\$3.980
Küçük Parça	5.500	9.050	12.900
<b>Diğer İşlenmemiş:</b>			
Dövme	666	11.300	17.000
Çubuk Levha	3.030	59.300	70.200
Külce	613	4.520	10.800
<b>İşlenmiş:</b>			
Çubuk Levha	1.340	46.100	61.000
Diğer	3.860	157.000	208.000
Toplam	16.400	299.000	396.000
Maden Cevheri ve Konsan.	23.800	5.890	11.400
<b>Pigment ve Oksitler:</b>			
Titanyum Dioksit Pigmentleri-	362.000	460.000	510.000
Titanyum Oksitler	42.800	66.700	66.500
Toplam	405.000	526.000	576.000

### II.9.3. Titanyumun Pazarlanması ve Fiyatları

Üretilen titanyum minerallerinin ülkeler arasındaki ticareti genellikle büyük tonajlı (50.000 ton ve üzeri) gemiler vasıtası ile taşınarak yapılmaktadır [21]. Tablo II.13 'de titanyum konsantre ve ürünlerinin yıllara göre fiyatları belirtilmiştir.

**Tablo II.13.** Titanyum Konsantrelerinin ve Ürünlerinin Fiyatları [21]

YIL	2005	2006	2007
<b>Konsantreler:</b>	(\$)	(\$)	(\$)
Ilmenit, F.O.B.Avustralya Limanı	68.00-81.00	67.00-80.00	70.00-83.00
Rutil,çuvalla F.O.B. Avustralya Limanı	650.00-	610.00-	665.00-
Rutil,hacim,F.O.B. Avustralya Limanı	500.00-	510.00-	515.00-590.00
Titanyum cürufu, % 80 TiO <sub>2</sub> Kanada	309.00	307.00	312.00
Titanyum cürufu,% 85 TiO <sub>2</sub> G.Afrika	391.00	385.00	396.00
<b>Metal:</b>			
Sünger	4.25-4.50	4.00-4.60	4.35-4.70
Ferrotitanyum	1.98-2.08	2.0-2.25	2.1-2.30
işlenmemiş külçe	0.70-0.73	0.60-0.80	0.75-0.88
<b>Pigment:</b>			
Titanyum Dioksit Pigment,F.O.B. U.S.anatas	1.01-1.03	1.05-1.09	1.04-1.14
Titanyum Dioksit Pigment. F.O.B. U.S.rutil	1.04-1.06	1.0-1.05	1.09-1.13

## II.10. TÜRKİYE'DE TİTANYUM

Titanyum ve titanyum mineralleri çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Yakın zamana kadar daha çok beyaz pigment olarak kullanılan titanyumdioksit, özellikle uzay endüstrisinin çok ilerlemesi sonucu, metalik titan eld esinden de küçümsenmeyecek miktarlarda tüketilmeye başlamıştır.

Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kağıt, plastik elektrot vb. sanayi dallarında tüketilmekte olan titan oksitler yanında yakın bir gelecekte kurulması planlanan uçak ve ağır sanayi tarafından da metalik titana gereksinme duyulacaktır. Ülkemizde henüz ticari önemde bir titan cevheri bulunamamıştır, ilgili kuruluşlar tarafından cevher arama çalışmalarının hızlandırılması yanında en kısa sürede dünyada bir patent yarışı şeklinde sürdürülen titan mineralleri ve metalik titan üretimi teknolojisine geçmek çok faydalıdır.

Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>)'den cevher hazırlama ve metalurjik işlemler sonrasında hem titanyum metali hem de saf demir eldesi mümkündür. Dünyada bunun pek çok

uygulanmasına rastlanmaktadır. Sahil kumlarındaki ilmenitlerden titan ve demir başta Avustralya ve Güney Afrika'da olmak üzere pek çok ülkede başarıyla yapılmaktadır [20].

### **II.10.1. Türkiye'de Titanyum Yatakları ve Rezervleri**

Üç tarafı denizlerle çevrili ülkemiz sahil şeridinin 8333 km'dir. Son yıllardaki teknolojik gelişmeler sahil plaserlerinin denize doğru uzanımının da işletilebilmesini mümkün kılmaktadır. Türkiye yüzölçümünün % 8'i kadar bir alanı kapsayan kontinental- shelf ve plajlar içerisinde karalardan taşman ve mekanik yolla zenginleşen ağır mineraller ekonomik miktarda uygun yerlerde yataklanmıştır.

Ülkemizde bugüne kadar yapılan etütlerin kısa özeti şöyledir; İstanbul-Şile sahil kum etütlerinde (RTolun, 1951) 500 ton zirkon, ilmenit ve rutü rezervi saptanmıştır. Sahil plaserleri etütleri (M.Köksoy-G.Uncugil, 1972) sonucu titanyum mineralleri, zirkon, monazit ve diğer ağır ve nadir toprak elementlerinin önem taşıdığı vurgulanmıştır. Sinop-Hopa, Sinop-İstanbul arasında yer alan kumların (W.Walk, 1960-1961) ekonomik önem taşımadığı belirtilmiştir. Çanakkale-Geyikli sahil kumlarının (G.Uncugü,1968) özellikle titanyum mineralleri ve zirkon açısından önem taşıdığı ifade edilmiştir. Manisa-Salihli yöresinin (T.Alpan,EgeÜnv, 1975-1978) altın, rutil, ilmenit, zirkon, manyetit ve apatit gibi ağır minerallerce önem taşıdığı saptanmıştır. Manisa-Demirci (A.Kurt) yöresi etütlerinde 100-700 ppm zirkona rastlanmıştır. Karadeniz, deniz dibi sedimanlarının etütlerinde (M.T.A) 53 lokasyondan alınan karotlardan 40 element olduğu ve bu elementler içerisinde 40-100 ppm zirkon bulunduğu belirlenmiştir.

İstanbul-Şile bölgesinde (İpekoğlu,1988) yapılan çalışmaya göre zirkon, manyetit, ilmenit, rutü, kromit gibi ağır mineraller içeren geniş rezervlere sahip plaj kumları mevcuttur. Ayrıca MTA Genel Müdürlüğü'nce Küçük Menderes ve Gediz havzalarında metamorfik kayalar kesen derelerin alüvyonlarında yapılan araştırmalarda önemli rutil ve ilmenit zenginleşmeleri tespit edilmiştir. MTA Hakkari ve Yozgat civarında titanyum rezervlerinden bahsetse de tenörleri ve tam rezervleri belirgin değildir. Ağır mineral açısından etüt edilmemiş pek çok saha da mevcuttur [22].

### **II.10.2. Türkiye'de Titanyum Üretimi, Tüketim ve Ticareti**

Türkiye tüm titanyum mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsünün 2003-2007 yılları arasındaki dış ticaret yıllık istatistik

sonuçlarına göre, titan cevheri ve titan oksitleri ithalatı Tablo II.14'de verilmektedir [23].

**Tablo II.14.** Türkiye'de Yıllara Göre Titanyum Cevherinin İthalatı [23]

Miktar ,Kg					
	2003	2004	2005	2006	2007
Titan Cevheri	2 249 689	3 226 359	699 680	1 929 774	2 110586
Titan Oksitlen	2 148 076	3 321 314	60 639	3 321 314	1 680 773

Türkiye'nin titanyum cevherleri ve pigment ithalatı ile ilgili olarak verilen Tablo II.14 incelenecek olursa; ithalat miktarlarının yıllara göre artış gösterdiği gözlenmektedir.

Türkiye'de titanyum mineralleri kullanan şirketler ile ilgili bilgiler ise aşağıda verilmektedir.

Böhler Kaynak Elektrodları San. ve Tic. A.Ş.

Rutil kullanım amacı, elektrik ark kaynağında kullanılacak olan örtülü elektrodun örtü malzemesinin yapımıdır. Kullanılan rutilin kimyasal analiz değerleri Tablo II.15'de verilmektedir. Fosfor ve kükürtün varlığı; elektrota, kaynak metalinde çatlama, gevreklik ve mukavemet azalmasına neden olmaktadır. Kullanılan rutilin elek analizi; +0,075mm %60-85; +0,45mm %10; +0,3mm %5'dir.

**Tablo II.15.** Böhler'de Kullanılan Rutilin Spesifikasyonları

Kimyasal İçerik	%
TiO <sub>2</sub> (min.)	95-96
FeO (min.)	1,4-1,5
SiO <sub>2</sub> (min.)	2,5-6,6
P (max.)	0,015
S (max.)	0,015

Kiminvest San. Tic. A.Ş

Kiminvest firması; pigment üretici Amerikan Kerr McGee şirketinin Türkiye temsilciliğini yapmaktadır. Pigment üretim tesisi maliyeti 300 milyon dolar, TiO<sub>2</sub> pigmentinin fiyatı: 1600 euro/kg.

Oerlikon Kaynak Elektrodları San. Tic. A.Ş.

Rutilin kullanım amacı elektrik ark kaynağında örtülü elektrodun örtü malzemesi yapımıdır. Örtü malzemesinin ana girdilerinden biridir. Örtü malzemesi içine %5-50 arasında rutil katılır. Rutilin temin edildiği ülke Avustralya'dır. Yıllık rutil tüketim miktarı 1000 tondur. Kullanılan rutilin kimyasal analiz değerleri Tablo II.16'de verilmektedir.

**Tablo II.16.** Oerlikon'da Kullanılan Rutilin Spesifikasyonları

Kimyasal İçerik	%
TiO <sub>2</sub> (min.)	95
FeO (min.)	1,2
SiO <sub>2</sub> (min.)	1
P (max.)	0,05
S (max.)	0,05

ısıtma ile ilmenit liç veriminin artırılarak empüritelerin uzaklaştırılması konusu tartışılacaktır.

Isı ile iyileştirmenin en önemli amacı ilmenit içindeki demirin liç işleminde daha çözünebilir hale getirilmesidir. Bu işlemler :

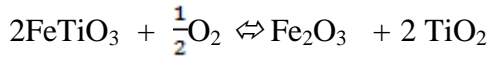
1. Oksidasyon ve liç,
2. İndirgeme ve liç,
3. Oksidasyon, indirgenme ve liç,
4. Isıtma ve liç işlemlerinde akışkan ilavesi.

## II.11.OKSİDASYON VE LİÇ

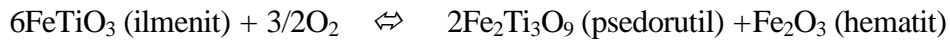
Titanyum mineralleri için oksidasyon ısıtması sonrasında yapılan liç işlemi önemli bir faktördür. Ancak tek başına hiç bir zaman yeterli olmamaktadır. Çünkü atmosferik koşullarda yapılan kavurma ve oksidasyon işlemleri asit liçiyle tüm demirin uzaklaştırılmasında yeterli değildir. Genellikle bu yüzden oksitlenmeyi

izleyen aşamalarda -atmosferik koşullarda yapılan bir indirgeme ısıtması uygulanmaktadır. Tikkanen (1959) oksidasyon ısıtması ve izleyen aşamadaki liç deneyleri için bazı aşamalardan bahsetmektedirler. Tikkanen (1959) 850 °C'de 15 dakika boyunca yapılan oksidasyon işlemi sonucunda demir(II) demir(III) fazına dönüştürülmüş ve ürün % 3-20'lik sülfürik asit çözeltisinde 200 C'de liç edilmiştir. Karışım lcm'lik porselen bilyalarla 20 rpm dönüş hızında döndürülmüştür. Mekanik aşınma sonucu numunenin taze yüzeyleri ortaya çıkmıştır. Elde edilen veriler göstermektedir ki liç ve atmosfer koşullarında öğüterek indirgeme ile numunedeki toplam demirin %99'u 3 saatlik liç işlemi sonucunda uzaklaştırılabilmektedir [19].

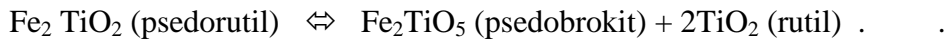
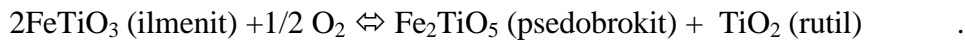
Bracanin ve arkadaşları (1972) Grey ve Reid (1975) oksidasyon ısıtmasının teorisi üzerine çalışmışlardır. Aldıkları sonuçlara göre ilmenit atmosferik koşullarda ısıtıldığında ve sıcaklık 750°C'nin altında şu reaksiyon meydana gelmektedir [19]:



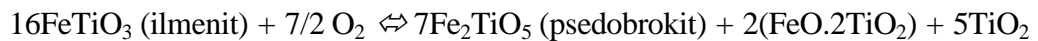
Bununla birlikte Grey ve Reid (1975) 770°C'de yapılan ısıtma işlemi sonucunda psedorutii oluşumunu belirlemişlerdir:



Jones (1973) 800°C'nin üzerinde yaptığı oksidasyon ısıtması sonrasında aşağıdaki tepkimeleri önermiştir.



Khairy, Hussein and El-Tawil, 1966'da yaptığı çalışmalarda, ilmenitin 900°C'de oksidasyon ısıtması sonucunda:



Tüm çalışmalar özet olarak göstermektedir ki oksidasyon ısıtması sonucunda ilmenitteki faz değişimi ısıtma derecesi ve süresine bağlıdır [24].

## II.12.İNDİRGEME VE LİÇ PROSESLERİ

İndirgeme kavurması ile iyileştirme asit ile ilmenitin liçi esnasında ilmenitin reaktive özelliğini arttırmaktadır. İndirgenmiş üründe demir tamamıyla metalik hale indirgenmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, kullanılan kimyasallar, ilmenitin yapısı denetlenmesi gereken önemli faktörlerdir.

550 - 900°C sıcaklıklar arasında kullanılan pek çok indirgeyici mevcuttur. Hidrojen, fuel oil, karbon monoksit, metan, doğal gaz ve kok kömürü en yaygın olarak kullanılanlardır ilmenit içindeki demir oksitlerin indirgenmesinde eğer indirgeyici olarak hidrojen özellikle alçak sıcaklıklarda daha verimlidir.

Titan minerallerinin içindeki demir oksitlerin indirgenmesinde demir iyonlarının valansının büyüklüğü önemli bir faktördür. Demir (III)'ün baskın olduğu ilmenit numunelerinde demir (II) ile karşılaştırıldığında, 700°C de 15 atm basıncında 1 saatlik sonuçlar göstermiştir ki demir indirgenmesi tamamlanmış ancak TiO<sub>2</sub> indirgenmemiştir. Bununla beraber, ilmenit cevherleri, mesela MacIntyre depositinde olduğu gibi divalent iron demir ile alman sonuçlarda sadece demirin %65'i aynı koşullarda indirgenmiştir.

Demir ve diğer safsızlıkları indirgenmiş ilmenitten uzaklaştırabilmek için liç işlemi veya havalandırma uygulanabilir. Demir içeren çözelti asit iyileştirme işlemlerinden sonra tekrar beslenebilir [25].

İndirgeyici ısıtmanın uygulanacak liç işleminin verimini arttırdığı daha önceki pek çok çalışmada belirtilmiştir. İndirgeme ısıtmasının amacı ilmenit içindeki Fe<sup>3+</sup> formundaki ilmeniti Fe<sup>2+</sup>ye, ya da tamamıyla metalik demir haline dönüştürmektir. Kullanılan indirgeyici, reaksiyon ısı ve ilmenitin yapısı indirgemeye etken olan parametrelerdir [26].

550° - 900°C sıcaklıklar arasında pek çok indirgeyici kullanılabilir. Hidrojen, fuel oil, karbon monoksit, metan, doğal gaz ve karbon en sık kullanılan indirgeyiciler arasındadır.

Eğer indirgeme akışkan yatakta yapılırsa indirgeyici olarak genellikle hidrojen gazı tercih edilir. Akışkan yatakta indirgeyici olarak gaz kullanmanın avantajı düşük sıcaklıklarda bile indirgeyici gazın karbona nazaran çok daha kolay taşınabilmesidir.

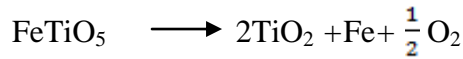
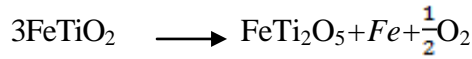
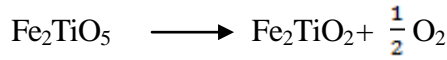
İlmenit içindeki empüritelerin uzaklaştırılmasında oksidasyon ve indirgeme ısıtması birbirleriyle beraber de farklı koşullarla uygulanabilmektedir. Oksidasyon ısıtması sırasında Th yani 700-1000°C arasında ilmenit içindeki pek çok demir demir

(II) formuna dönüştürülmektedir. Aynı zamanda taneciklerin mikropor yapısının artması liç edilebilme özelliklerini de geliştirmektedir, indirgeme aşamasında ise tüm demir içeriği metalik hale getirilmektedir.

600 - 1200°C arasındaki indirgeme işlemleri kömür, karbon ya da hidrojen gazı ile yapılmaktadır.

Aramendia ve Armant (1969) birincil oluşumlu ilmenitlerle %45.6 TiO<sub>2</sub>, %4.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %40.4 FeO ve %2.5 MgO ile indirgeme deneyleri yapmışlardır. İndirgeyici olarak hidrojen gazı kullanmış, 750°C de 4 saat boyunca indirgeme işlemlerini akışkan yatakta yapmıştır. Daha sonra elde edilen ürünü ilk önce %10 daha sonra %20'lik HCl çözeltisinde liç etmiştir.

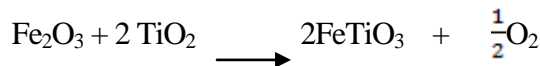
El-Tawil, Morsi ve Francis (1993) [Ti]/[Ti+Fe] atomic oranı 0.427 olan ilmenit üzerinde 1000° - 1200°C sıcaklıklar arasında bir dizi deneysel çalışmalar yapmıştır. İndirgemedeki ilk oluşan ürünün Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> olduğu ve aşağıdaki reaksiyonların yürüdüğünü belirtmişlerdir. [27]



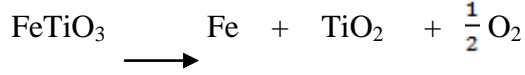
Altere olmuş ilmenitlerin indirgenme mekanizmaları birincil oluşumlu ilmenitlerin indirgenmesinden farklıdır. Jones (1973) 0.556 - 0.559 [Ti]/[Ti+Fe] arasında atomik oranı sahip altere olmuş ilmenitlerle bir dizi indirgenme deneyleri yapmıştır. İndirgeme deneylerini doğal ve oksitlenmiş ilmenitlerle yapmıştır. Jones doğal ilmenitin indirgenmesi sonucu psedorutil oluşumunu belirtmiştir:



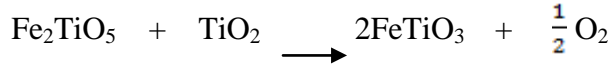
Ayrıca her serbest hematit taneciğinin ilmenitteki TiO<sub>2</sub> ile reaksiyonunda,



İkinci kademedeki indirgenme işlemleri 900° - 1000°C arasındaki sıcaklıklarda yapılmıştır:



Okside edilmiş ilmenitin indirgenmesinde ise aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir.



Quilon ilmeniti: Volk (1968) ve Stotler (1971) yaptıkları indirgenme deneylerine göre Quilon ilmenitleri hidrojen kullanılarak 10 atmosfer basınçta 600-800°C sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgenmiş ilmenit daha sonra %10-30'luk sülfürik asit çözeltisinde atmosferik basınçta üç işlemine tabi tutulmuştur. Liç sonucu elde edilen kömürün %1.5 Fe içermektedir [27].

Mackey (1974) Quilon ilmenitlerini hidrojen ile 900°C'de 6 saat indirgeme işlemine tabi tutarak tüm demir (III)'ü demir (II)'ye dönüştürmüştür. Daha sonra HCl kullanılarak 105-125°C'de liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç sonrasında elde edilen veriler karşılaştırılmalı olarak Tablo' II.17'da verilmektedir [27].

**Tablo II.17.** Quilon ilmenitlerinin Hidrojen ile indirgenmesinden sonra yapılan Liç Sonuçları

	TiO <sub>2</sub> (%)	Fe (%)	MgO (%)
Beslenen Numune	59.5	24.6	0.83
HCl Liçi	68.6	15.6	0.44
İndirgeme ve HCl Liçi	88.2	1.00	0.07
İndirgeme ve Basınç Altında HCl Liçi	90.1	0.78	0.04

Benelite Prosesi: İlmenitteki demir(III)'ün demir (II)'ye 700-900°C sıcaklıkta liç öncesinde dönüştürülmesi Chen (1974) tarafından önerilmiştir. Çünkü FeO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e nazaran daha çözünürdür ve daha seyreltik asit çözeltiye almak için yeterli olmaktadır, (%20 HCl) ayrıca liç süresi de kısalmaktadır. İndirgenme kademesi döner fırınlarda kömür kullanılarak yapılmakta daha sonra indirgenen malzeme liç edilmektedir. Bu prosesin patenti Benelite Corporation of America (1973)'de ümenitin indirgenmesi sırasında petroleum coke kullanılması ve bir miktar elementel sülfür ilavesi (% 0.2-2.0 ağırlıkça) indirgenmeyi daha efektif hale getirdiği saptanmıştır. Demir klorür olarak elde edilen liç liköründen ise daha sonra HCl üretilmektedir.

Kerr-McGee prosesinde indirgeyici olarak kömür yerine fuel oil kullanılmıştır. İndirgeme işlemi 900 C'de yapılmıştır. İndirgenmiş ilmenit daha sonra % 20

hidroklorik asit konsantrasyonunda 143°C ve 2.5 atm basımda liç işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen son ürün % 93-94 TiO<sub>2</sub> içermektedir [7].

Malaysian Titanium Corporation Benelite prosesi ile işleyen 65,000 tpa kapasiteli tesisi 1976'dan bu yana işletmektedir. Ancak tesis 1977'de rutil fiyatlarının düşmesi ve bazı teknik problemlerden dolayı kapanmıştır. Taiwan Alkali's 30,000 tpa kapasiteli tesisini Benelite prosesiyle işletmektedir.

İshihara Prosesi: Ishihara Sangyo Kaisha Ltd sentetik rutil üretim tesisi 1971'den bu yana Yokkaichi, Japonya'da faaliyetini sürdürmektedir. Proses 5 ana kademe içermektedir. İlk kademede ilmenit döner fırında. 900°C'de 20 dakika indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. Daha sonra manyetik ayırma ile kok kömüründen ayrılmaktadır. İndirgenmiş ilmenit 130°C'de 8 saat boyunca sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. Ürün filtrasyon, yıkama ve kalsinasyon işlemlerinden sonra kalsinasyon 900°C'de yapılmaktadır. Elde edilen son ürün % 95 TiO<sub>2</sub> içermektedir.

Wah Chang Prosesi: Dhrangahadra Chemical Works (Sahnpurassa, India) Benelite prosesine benzer bir kademeli liç prosesi geliştirmiştir. Lo ve Mackey (1965) Wah Chang Corporation kömür ile ilmeniti indirgemıştır [28].

ERMS Prosesi: ERMS (Kavurma ve manyetik ayırma) prosesi kavurma ve daha sonrasında fraksiyonel olarak uygulanan manyetik ayırma ile krom gibi empüritelerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Bu aşamada verim % 97 civarındadır. Kavurma 750-850°C'de 0.5-2 saatte kömür kullanılarak yapılmaktadır.

Manyetik ayırmadan sonra ilmenit %20'lik HCl çözeltisi ile üç işlemine tabi tutulmakta ve empüritelerinden uzaklaştırılmaktadır. Daha sonrasında kostik soda liçi hala bünyede bulunması muhtemel silikat ve aluminat empüriteleri için yapılır [28].

Becher Prosesi: İlmenit içindeki katı demirin metalik demir haline indirgenmesi ve arkasından liç ile çözeltiye alınarak ilmenitten uzaklaştırılması en çok kullanılan sentetik rutil eldesi prosesidir. Bunların içinde Becher prosesi özellikle Avustralya'da pek çok tesiste kullanılan önemli bir prostedir. Lurgi Metallurgie GmbH, Germany Becher prosesini biraz geliştirerek havalandırma kademesinden sonra manyetik ayırma kademesini de ekleyerek prosesin yeni adı SL/RN Becher Process olmuştur.

Bu proseslerde ilmenit kok kömürü ya da karbon kullanılarak demir içeriği metalik demir haline indirgenmektedir. Metalik demir çok daha kolay çözünerek ilmenitten

uzaklaşmaktadır. Alternatif olarak demir magnezyum klorür çözeltisi veya amonyum klorür, amonyum karbonat ile karıştırılarak uzaklaştırabilmektedir.

1960'larda proses West Australian ilmenitleri için uygulanarak % 55 TiO<sub>2</sub> içeriği %90 TiO<sub>2</sub>'ye yükseltilmiştir. Bu işlem Western Australian Hükümeti Kimya Laboratuvarlarında Mr. Becher ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Sonuçta ilmenit kömür ile 1100-1150°C'de indirgenerek psedobrokit ve rutil formlarına dönüştürülmüştür. Havalandırma ürünü % 5'lik sülfürik asit çözeltisi ile tekrar yıkanarak kalan empüriteler uzaklaştırılmıştır. Sonuç olarak % 90-93 TiO<sub>2</sub> içerikli bir son ürün elde edilmiştir.

**Tablo II.18.** Becher Prosesine Göre Çalışan Tesislerden Örnekler [29]

ŞİRKET	LOKASYON	KAPASİTE tpa SR
Westralian Sands	Capel	100.000
AMC	Capel	15.000 ve 15.000
AMC	Narngulu	112.000
Tiwest	Muchea	130.000

Becher prosesinin kademeleri şunlardır:

#### 1.İndirgeme

İndirgeme işlemi 1150 °C'nin üzerinde döner fırınlarda gerçekleştirilmektedir. İlmenitteki demir içeriği karbon monoksitle indirgendikten sonra ürün olarak karbon monoksit, metalik demir ve rutil oluşur.



Metalik demir numunede kum boyutundadır. Demirler porlu ve oksijenini kaybetmiş durumdadır.

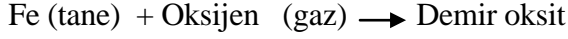
#### 2.Kuru Ayırma

İndirgenme süresince elde edilen ilmenitten yanmış kömür ve kömür küllerinin uzaklaştırılması için manyetik ayırıcılar veya titreşimli elekler kullanılır.

#### 3.Havalandırma

Bu aşamada kum taneciklerinden demir uzaklaştırılmaktadır. Bu aşama büyük tanklarda indirgenmiş ilmenite su, hava ve tuzların (amonyum klorür) ilavesi ile gerçekleştirilmektedir.

Reaksiyon kademeleri ise :



#### 4.Yaş Ayırma

İşlem sonrasında kum tanecikleri orijinal boyutlarını korumaktadır. Tane boyutu 100-300 mikron arasındadır. Ancak porozite oluşumundan dolayı ağırlığı % 45 oranında azalmıştır. Böylece boyutu 10 mikrondan az olan demir oksitlerden hidrosiklonlarla ayrılırlar.

#### 5. Asit Liçi

Yüksek içerikli ve ekonomik sentetik rutil üretimi için sülfürik asit liçi yapılabilir.

#### 6. Kurutma

Asit yıkandıktan sonra kurutularak sentetik rutil elde edilir [29].

## II.13.TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİ ÜRETİMİ

Titanyum dioksidin yaklaşık %95'i boya, kağıt, plastik ve tekstil sanayinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Titanyum dioksit aşağıdaki özelliklerinden dolayı bu sanayi dallarında bazik kurşun karbonat, çinko oksit ve litopon gibi pigmentlere tercih edilmektedir [20].

- a) Opak olması,
- b) Kırılma indeksinin yüksek olması,
- c) Fazla toz bırakmaması,
- d) Kimyasal bakımdan inert olması,
- e) Daha iyi disperse olması,
- f) Kaplama gücünün fazla olması.

Rutil ve ilmenit, önemli kullanım alanlarına sahip titan ve alaşımlarının,  $\text{TiO}_2$  pigmentinin en önemli hammadde olması nedeniyle büyük önem taşır.

Titanyum dioksit pigmenti üretiminde başlıca üç tip hammadde kullanılmaktadır:

1. İlmenit,
2. Doğal veya sentetik rutil,
3. İyileştirilmiş titanyum cürufu.

Başlıca iki prosesle titanyum dioksit pigmenti üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu prosesler:

1. Sülfat prosesi,
2. Klorür prosesidir.

### II.13.1. Sülfat Prosesi

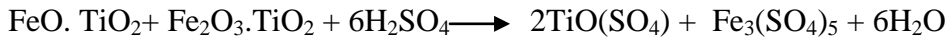
Sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretimi Norveçli kimyacı G. Jehsen ve P. Farup tarafından 1915 yılında geliştirilmiştir. Bu proseses göre beslenen ilmenit ya da cüruf sülfürik asitte çözünerek, demir veya diğer çözünmeyen empüritelere uzaklaştırılabilir. Daha sonra çözelti hidrolize edilir ve TiO<sub>2</sub> formunda çöktürülür.

Genel olarak sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretim kademeleri:

1. Titanyum minerallerinin sülfürik asitle liç edilerek, titanil sülfat oluşumu,
2. Hidroliz ile titanyum dioksidin çöktürülmesi,
3. Yıkama ve ayırma,
4. Kalsinasyon ve termal işlemler ile saf TiO<sub>2</sub> kristallerinin oluşması.

Sülfat prosesinde öğütülmüş ilmenit güçlü sülfürik asit çözeltisinde liç edilerek titanyum sülfat solüsyonu elde edilir. Daha sonra ise hidroliz ve çöktürme kademeleriyle titanyumdioksit pigmenti elde edilebilir. Sülfürik asit ile ilmenitin muamelesinde aşağıdaki reaksiyonlar geçerlidir :

ilmenit + sülfürik asit → Titanil sülfat + Demir sülfatlar+ Su

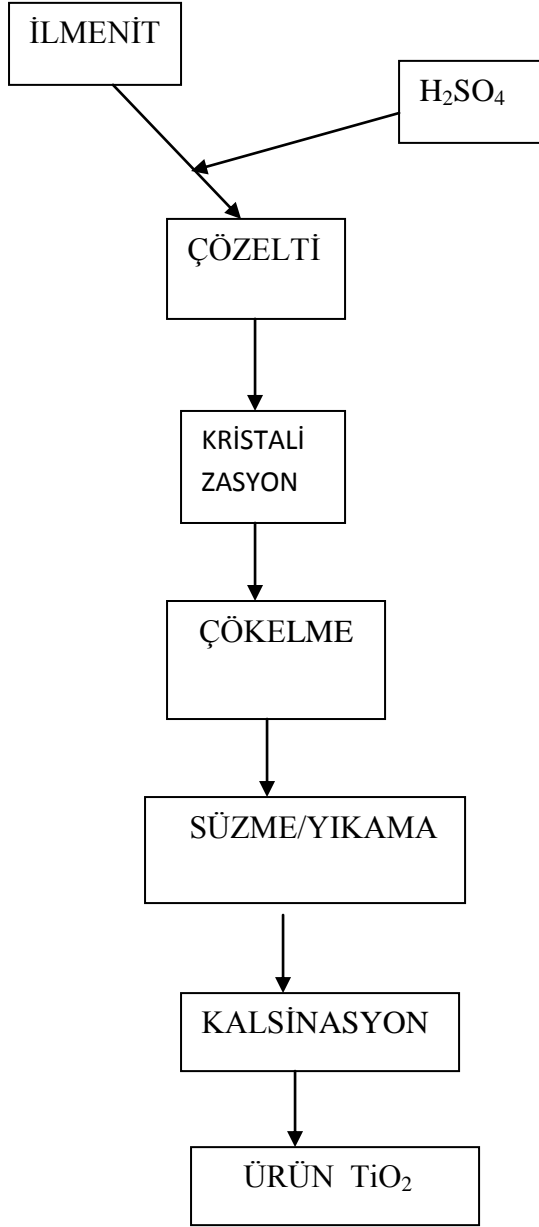


Katı fazdaki demir (III) sülfat indirgenerek demir (II) sülfat haline gelmektedir. Daha sonra soğutmayla kristallenerek tüm demir içeriği (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) formunu almaktadır.



Çökmüş titanyum dioksit pigmenti kolloidal ve çok ince boyuttadır. ( $TiO_2$ ) Tekrar tekrar yıkama ile hala bünyesinde kalmış olabilecek demir ve diğer empüriteler uzaklaştırılır. Döner fırınlarda yıkama sonrasında elde edilen pigmentin kalsinasyonu yapılır ve bu esnada su ilavesiyle optimum kristal boyutuna getirilmesi mümkündür. Daha sonrasında elde edilen ürünün hidroklasifikatörlerde sınıflandırılması yapılır. Rutıl, sentetik rutıl ve lökoksen sülfürik asitte çözünmez. Bu nedenle sülfat prosesi ile pigment üretiminde ilmenit veya titanyum cürufları beslenir.

Burada önemli olan, kimyasal açıdan pigmentin standartlara uygun olmasının yanı sıra, fiziksel özellikler açısından da uygun olmasıdır. Çünkü kalsinasyon sırasında elde edilen pigment tane boyutu küçük ve birbirine yakın boyutlarda dağılım göstermelidirler. Bunu sağlamak için öğütme esnasında ortama kimyasal ilavesi yapılabilmektedir[30]. Sülfat prosesi ile pigment üretimi genel akım şeması Şekil II.2'de verilmektedir.



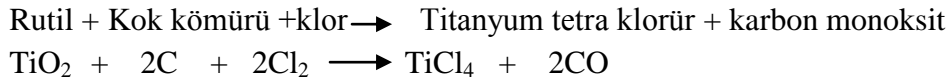
**Şekil II.2.**İlmenitten Sülfat Prosesi ile Titanyum Dioksit Pigmenti Eldesi Akım Şeması

### II.13.2. Klorür Prosesi

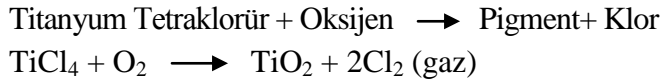
Rutilden TiO<sub>2</sub> pigmenti üretilmesi "klorür prosesi" yoluyla yapılmaktadır. Titan tetraklorürün oksidasyonu suretiyle titandioksite dönüştürülmesi işlemini kapsar. Bu proses üstün kalitede, alevde oluşmuş kristaller verir. Rutil cevheri kurutulur ( %95 TiO<sub>2</sub> içerikli rutil konsantresi) ve kok ile karıştırılır. Karışım bir reaksiyon kabına yüklenir ve buraya klor gönderilmesi, 900°C civarındaki sıcaklıklarda bir reaksiyon ve titan tetraklorür, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşumu ile sonuçlanır. Bu

proseslerle kullanılacak rutilin Mg, Ca içeriğinin düşük olması istenir. Çünkü Mg ve Ca yumuşak olduğu için akıcı yatak içinde tıkanmalara neden olabilir. Ayrıca en büyük TiO<sub>2</sub> pigment üreticisi Amerika Du Pont Şirketi rutil-lökokslen (%68-92 TiO<sub>2</sub>) karışımı kullanılarak titanyum dioksit pigmenti üretme çalışmalarını sürdürmektedir [31].

Sülfat prosesi ile karşılaştırıldığında çok az bir artık (demir klorür) ortaya çıkmaktadır. Yani çevre açısından daha avantajlıdır. Klorür prosesi iki ana kademe içermektedir. Birinci aşamada rutil veya sentetik rutil indirgeyici olarak kok kömürü ve gaz olarak klorür kullanılarak aşağıdaki tepkimeler oluşturulmaktadır:



Reaksiyon sonucu elde edilen titanyum tetraklorür yüksek sıcaklıklarda oksidasyon işlemine tabi tutularak TiO<sub>2</sub> pigmentine aşağıdaki reaksiyonları takip ederek dönüşmektedir:



Klorür prosesi ile pigment üreticileri başlıca su ana problemlerle karşı karşıyadır:

1. Rutil rezervlerinin kısıtlı olması,
2. Düşük tenörlü rezervlere karşın, yüksek üretim maliyetleri,
3. İlmenit ile karşılaştırıldığında rutil fiyatlarının çok yüksek olması [31].

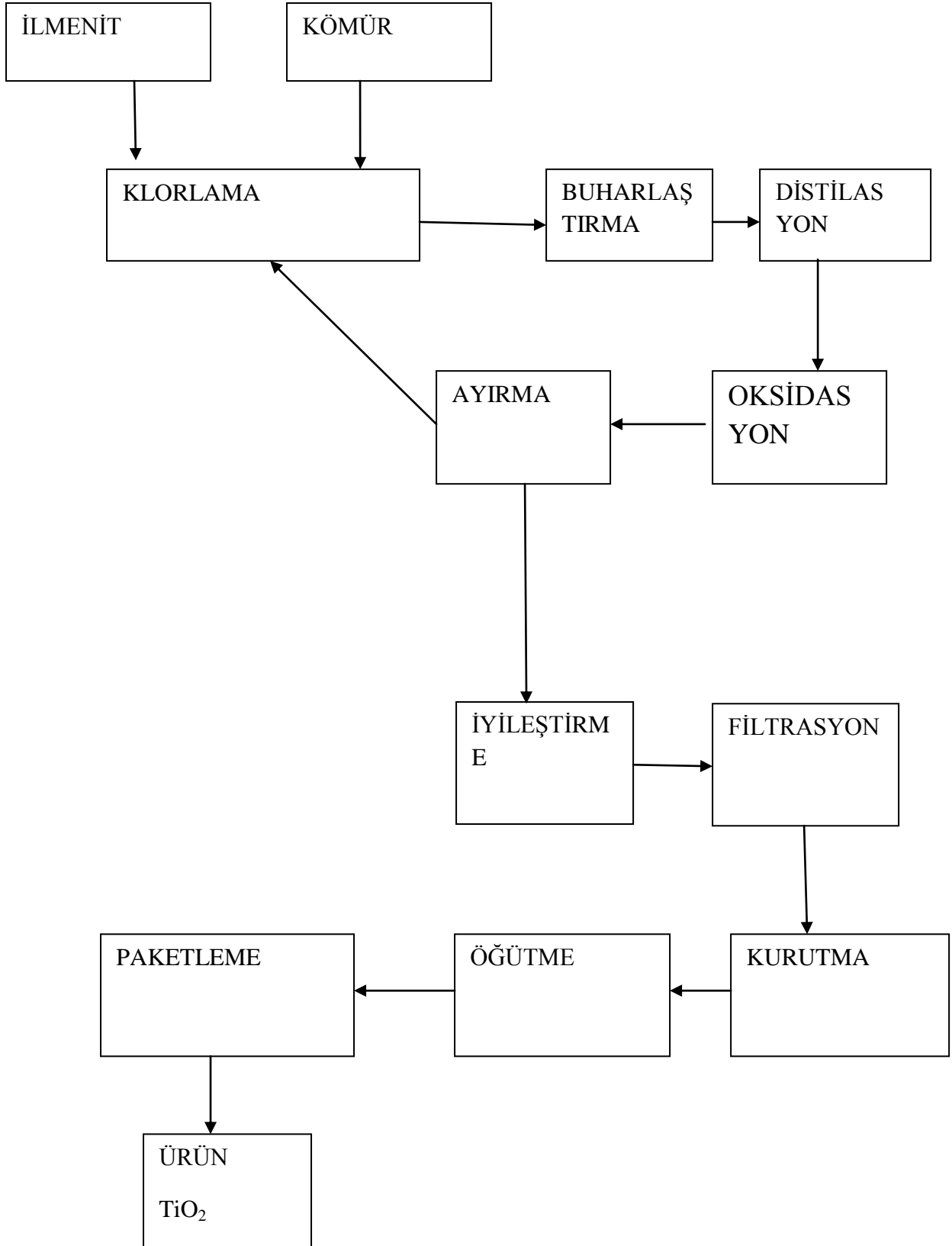
Bu nedenle klorür prosesi ile titayum dioksit pigmenti üretiminde bazı alternatifler geliştirilmiştir:

1. Cevherlerinin doğrudan klorlanmasına verilebilmesi için tekniklerin geliştirilmesi,
2. Sülfat yöntemiyle pigment üretim kapasitesinin arttırılması veya çevre problemlerine acilen çözüm bulunması,
3. Yeni rutil rezervlerinin araştırılması,

4. Mevcut ilmenitlerin iyileştirilerek edilerek sentetik rutil üretiminin sağlanarak klorlamaya girdi bulunması.

Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve diğer ülkeler mevcut ilmenit rezervlerini iyileştirerek sentetik rutil üretimini gerçekleştirmektedir. Özellikle A.B.D'de Florida, New Jersey and Georgia'daki ilmenit rezervleri iyileştirilerek ileride klorür prosesi ile pigment üretiminde kaynak olarak kullanılması planlanmıştır. Sentetik rutil üretiminde bası çeken ülkeler arasında Avustralya, Hindistan, Finlandiya, Norveç bulunmaktadır [31].

Başlıca titanyum minerallerinden olan ilmenitin sülfürik asitte çözünebilirliği sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde ana veriyi oluşturmaktadır, ilmenit sülfürik asitte çözünebilirken rutil sülfürik asitte çözünmemektedir. Ve bu nedenle sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde ilmenit kullanılmaktadır [32].Şekil II.3'de klorür prosesi verilmiştir.



**Şekil.II.3.** İlmenitten Klorür Prosesi ile Titanyum Dioksit Pigmenti Eldesi Akım Şeması

Sülfat prosesi ile pigment üretimi bilinen en eski metoddur. Ancak gerek ekonomik ve gerekse çevre açısından yarattığı problemlerden dolayı son yıllarda yerini klorür prosesine bırakmıştır. Klorür prosesinin ekonomikliği ise kullanılan hammaddenin yüksek tenörlü (90 % TiO<sub>2</sub> den fazla) olmasına bağlıdır.

## **II.14.İLMENİT İYİLEŞTİRME YÖNTEMLERİ**

Son yıllarda yapılan araştırmalar ilmenitin pek çok proste rutil yerine kullanılabilmesi için sentetik rutil üretimi yönündedir. İlmenit iyileştirerek sentetik rutil eldesi yöntemleri genel olarak şunlardır :

1. Eritme (pirometalurjik) yöntemler,
2. İlmenit içindeki demirin metalik hale getirilmesini izleyen kimyasal prosesler,
3. Doğal ilmenit veya indirgenmiş ilmenitin asit liçi,
4. İlmenitin selektif klorlaması.

Sentetik rutil kuşkusuz titanyum dioksit pigmenti üretimi için çok önemli bir girdidir. Çünkü titanium dioksit pigmenti üretiminde iki ana yöntem mevcuttur. En eski proses olan sülfat prosesinde titanium sülfürik asitle muamele edilmektedir. İkinci yöntem olan klorid prosesinde ise titanium titanyum tetraklorüre dönüştürülerek titanium dioksit pigmenti elde edilmektedir. Her iki yöntemde de beslenen malzeme içindeki empüritelere cinsi ve miktarı pigment kalitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle sülfat prosesinde krom, vanadyum ve niobyum kolayca çözeltiye geçerek, pigmente renk vermekte ve kalitesini bozmaktadır. Yine yüksek kalsiyum ve fosfat içeriği ise pigment kristal sisteminde şekil bozukluklarına yol açmaktadır. Yine demir içeriğinin demir (II) olması demir (III) olmasına (özellikle ilmenitte) tercih edilmektedir. Klorür prosesinde ise yine krom, vanadyum, mangan renk verici olduğu için istenmemektedir. Kalsiyum, magnezyum, mangan ve krom akışkan yatak performansını düşürdüğü için tercih edilmemektedir. Radyoaktif minerallerin varlığı ise (uranyum, toryum vb.) çevre ve depolanma zorluklarından dolayı istenmemektedir [30].

### **II.14.1. İlmenit Konsantrelerinden Safsızlıkların Uzaklaştırılması**

İlmenit konsantrelerinden, demir, magnezyum, mangan, alüminyum, krom ve vanadyum gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

Bunlar doğrudan liç, oksidasyon ve indirgenme ısıtmasını izleyen aşamada liç işlemleridir.

Doğrudan liç prosesindeki en büyük problem ilmenit içindeki demirin çözünürlüğü ve kullanılan asitin tekrar kazanılmasıdır.

Grey ve arkadaşlarının 1999'da Kulvrin, Wornack, Rownack ilmenit konsantreleri üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda, bu bölgede en büyük safsızlığın krom spinelleri olduğunu belirlemişlerdir. Diğer taraftan krom yanında magnezyum, manganez alüminyum da içermektedir. Yine aynı çalışma grubu tarafından Dünyanın farklı ilmenitleri üzerinde yapılan çalışmalar, safsızlıkların uzaklaştırılmasında ilmenitin alterasyonunun çok önemli rol oynadığını belirlemiştir [30].

#### **II.14.2. İlmenitin Doğal Alterasyonu**

Doğal ilmenit taneciklerinin kimyasal formülü  $FeTiO_3$ ' dür. Ancak yaygın olarak katı fazda farklı modifikasyonlarına da rastlanabilmektedir. En çok rastlanılan katı fazı hematit içinde ilmenit katı solüsyonlarıdır. Bunlar en az 30 mol ilmenoematit içermektedirler. Diğer önemli katı çözelti tipleri ise prophanit,  $MnTiO_3$ , geikelit,  $MgTiO_3$ ' dir. Bu empüriler genellikle yapısal olarak ilmenit kafesi içindeki porlarda yer almaktadır ve uzaklaştırılmaları oldukça güçtür [31].

İlmenitin  $FeTiO_3$  olan klasik formülü alterasyonun etkisi ile farklı modifikasyonlar alabilmektedir. Alterasyon prosesi üç değerlikli demirin iki değerlikli iyona dönüşmesiyle ve demirin çözünmesiyle yürümektedir. Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre ilmenitteki demir titanat fazının dönüşümü ki bu dönüşüme mineral bazında psedorutil adı verilmektedir. Psedorutil genellikle % 60-75  $TiO_2$  içermektedir.

Ancak genel olarak formülü  $Fe_{2-x}Ti_3O_{9-3x}(OH)_{3x}$  şeklinde yazılabilir. Avustralya'daki ilmenit konsantreleri genellikle ağırlıkça % 50'den fazla psedorutil içermektedir. Murray Basin'daki Kuhvin, Wornack, Rownack bölgelerindeki örnekler % 65 psedorutil % 33 ilmenit içermektedirler.

Faz değişiklikleri ve demir oksitlerin liçinde alterasyon sırasında meydana gelen mikroporların da etkisi vardır. Alterasyon ve hava koşullarıyla taşınan ilmenit taneleri mikroporik yapı kazanırken aynı zamanda bir takım safsızlıklar da içerebilir. En çok rastlanılan safsızlıklar ise alümina ve silikadır. Murray Basin ilmenit konsantrisinde, alümina ve silika oranı ağırlıkça % 0.5'dir. Bu safsızlıklar liç işlemi ile

uzaklaştırılabilir. Yine doğal alterasyon sırasında ilmenit tanecikleri ile birlikte toryum, fosfor ve krom da taşınabilir (muhtemelen mikroporların içinde) [31].

### II.14.3.Katı Fazdaki İlmenitte Meydana Gelen Reaksiyonlar

Fe-Ti-M-O (M = Mg ve Cr) faz değişimlerini anlayabilmek için hem oksidasyon hem de indirgeme reaksiyonlarını daha iyi anlamak gerekmektedir.

FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> faz sisteminde, oksit katı fazlar genellikle ilmenit-hematit, ulvospinel-magnetit psedobrokit-demirpsedobrokit şeklindedir. Magnezyum ve krom gibi safsızlıkların varlığında ise katı faz genellikle M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklinde veya romboedral faz (M<sup>2+</sup>TiO<sub>3</sub>-M<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>3</sub>) M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> veya spinel faz (M<sub>2</sub><sup>2+</sup>TiO<sub>4</sub>-M<sup>2+</sup>M<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>), M<sub>3</sub>O<sub>5</sub> veya psedobrookit faz (M<sup>2+</sup>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-M<sub>2</sub><sup>3+</sup>TiO<sub>5</sub>) şeklindedir. Her formüldeki, M<sup>2</sup> = Fe<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> ve M<sup>3+</sup> = Fe<sup>3+</sup> veya Cr<sup>3+</sup> karşılık gelmektedir. Ve bu faz değişimleri doğrudan çözündürme işlemlerine etki etmektedir.

Saf ilmenitin 800°C üstündeki sıcaklıklarda yapılan oksidasyonunda öncelikle Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeTiO<sub>3</sub> ve rutil fazı oluşmaktadır. Daha geniş dağılımlarda ise Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (psedobrokit) -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeTiO<sub>3</sub> rutil arasında dağılım göstermektedir.

1068°Cnin altındaki indirgeme işlemlerinde ise tüm demir (III) demir (II)'ye indirgenmektedir. Yani demir metalik hale gelmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda metalik demir Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formuna gelmekte Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> fazı içinde kalmaktadır. Bu şartlardaki sonuçlar demirin metalizasyonu tamamlanmadığında verilmektedir. Doğal ilmenitlerde magnezyum, krom, manganez ve alüminyum gibi empüriteler fazların stabilitesinde etkili olmaktadır. Eğer baskın safsızlık olarak magnezyum bulunuyorsa sistem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub> genel formülü içinde yer alacaktır.

Yüksek indirgenme sıcaklıklarında ise, (T > 1100 °C) M<sub>3</sub>O<sub>5</sub> yapısı, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> yapısı ile yer değişecektir [32].

### II.14.4.Doğrudan Liç Prosesleri

İlmenitten sentetik rutil eldesinde pek çok doğrudan liç prosesi uygulanmıştır. Bu proseslerin çok büyük bir kısmında konsantre asit kullanılmamaktadır. Yapılan çalışmalar hidroklorik asitin sülfürik asitten daha efektif olduğunu göstermektedir. Sinha 1979'da yaptığı çalışmada doğal ilmenitlerin çözünürlüğünün altere olmuş ilmenitlere nazaran çok daha fazla olduğunu belirtmiştir. Yani liç işlemlerinin verimliliği ilmenitin oluşum özelliklerine ve mineralojisine de bağlıdır [33].

#### II.14.4.1. Hidroklorik Asit Liçi

Hidroklorik asit ile ilmenitten sentetik rutil eldesi uzun zamandan beri yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Hidroklorik asit ile ilmenitten sentetik rutil eldesinde yaygın olarak kullanılan iki yöntem mevcuttur:

1. Hiç bir ön iyileştirme işlemi olmaksızın doğrudan hidroklorik asit ile liç,
2. Ön iyileştirme işlemleri sonrası hidroklorik asit çözeltisi ile liç.

Yapılan çalışmalar pek çok ilmenitler için ön bir iyileştirme işlemi olmaksızın yapılan liç işlemlerinin fazla efektif olmadığını göstermiştir. Gerek oksidasyon gerekse indirgenme ısıtmasının liç işlemine pozitif etkisi olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra bazı katalizör ilavesi de liç işlemini daha verimli bir hale gelmektedir. Örneğin alkol ilavesi HCl liçinde demirin uzaklaştırılmasında önemli bir etkiye sahiptir. Bunun yanında demir klorür kullanımı sonunda elde edilen ürün % 92.6 TiO<sub>2</sub> içeriklidir ve kullanılmaksızın yapılan liç işleminde elde edilen ürünün demir içeriği % 2 Fe daha azdır [31].

İlmenitin hidroklorik asit ile tepkimesinde mineralin yapısı ve alterasyona uğrayıp uğramaması çok önemlidir. Birincil oluşumlu altere olmamış ilmenitler altere olmuş ilmenitlere nazaran daha kolay liç edilebilirler.

Atmosferik basınçta yapılan doğrudan hidroklorik asitle liç işlemleri genellikle yavaş yürüyen, uzun zaman alan ve demirin tamamıyla çözünemediği liç işlemleridir. Genel anlamda hidroklorik asit ile liç aşağıdaki tepkimedeki gibi yürümektedir:



Reaksiyonda bir mol ilmenit için iki mol hidroklorik asit kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda ise katı fazda 1 mol titanyum dioksit ve demir klorür çözeltisi oluşmaktadır.

Marshall ve McMahan (1973) öğütülmüş Norveç ilmenitleri (% 45.1 TiO<sub>2</sub>, %11.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 34.5 FeO ve % 5.0 MgO) üzerinde bir dizi HCl liç deneyleri yapmışlardır. %10 HCl asitle 1 saat daha sonra %20-22 HCl asit ile 7 saat boyunca kaynama noktasında liç deneyleri yapılmıştır. Liç sonrası elde edilen son ürün %73-78 TiO<sub>2</sub> içermektedir. Kulling ve Steinhausen (1970) ilmenit üzerinde bir dizi liç deneyleri yapmışlardır. (%44.3 TiO<sub>2</sub>, %33.9 Fe, %5.3 MgO ve %0.3 CaO) Bu ilmenit %37.7 HCl asit ile 3 saat boyunca kaynama noktasında liç edilmiştir. Liç sonrası elde edilen ürün % 88.4 TiO<sub>2</sub>, %1.2 Fe ve % 0.6 MgO+CaO içermektedir.

Ancak bu son ürünlerin hiç birisi pigment kalite için gerekli olan içeriği sağlayamamışlardır. ( $\text{TiO}_2 > \%99$ )

Grohmann ve arkadaşları (1970) patent aldıkları bir çalışmada konsantre HCl asitle 65-105°C'de 4 saat boyunca liç deneyleri yapmışlardır. Elde edilen son ürün % 97 nin üzerinde titanyum dioksit içermektedir.

Menzel ve arkadaşları 1973'de tesis çapında sülfat prosesinde kullanılmak üzere planlanmış bir sentetik rutil üretimi konusunda patent almışlardır. Proses ( $< 40 \mu\text{m}$ ) boyutundaki ilmenitin ilk kademede % 10-25 sülfürik asitle kaynama noktasında liç edilmesi esasına dayanmaktadır. Burada farklı olarak ilmenit içindeki demirin daha çabuk çözeltilmeye geçebilmesi için bir indirgeyici kullanılmaktadır. Elde edilen son üründe titanyum dioksit içeriği % 45'den % 65  $\text{TiO}_2$  ye çıkartılmıştır. Demir içeriği ise % 36 dan % 13  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  'e düşürülmüştür. Bu prosesde aynı zamanda bazı safsızlıkların da uzaklaştırılması da mümkün olmuştur. Örneğin CaO içeriği % 1.9 CaO'dan 0'a düşürülmüştür. Vanadyum içeriği ise 0.2 den % 0.06  $\text{V}_2\text{O}_5$  ' ya kadar inmiştir. Bununla beraber başlangıçtaki % 2.8 MgO içeriği liç işlemi sonrasında % 2.3 MgO değerine kadar düşürülebilmektedir.

Yapılan araştırmaların sonuçları göstermiştir ki ilmenitin atmosferik basınçta doğrudan asitle liçi çok yavaş ve ancak belirli oranda safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkili olabilmektedir. Ayrıca çok uzun bir liç süresi de gerektirmektedir. Bu nedenle diğer liç yöntemleri geliştirilmiştir [33].

#### **II.14.4.2. Basınç Liçi Prosesleri**

Mackey (1974)'de yaptığı çalışmalarda atmosferik koşullarda yapılan ilmenit liçinin çok uzun zaman aldığı ve konsantre asit kullanılmasına rağmen çözünmenin tam olarak gerçekleşmediğini belirtmiştir. Daha sonra aynı ilmenit üzerinde yüksek basınçla yaptığı liç deneylerinde daha iyi sonuçlar elde etmiştir. Ayrıca deneylerinde hidroklorik asitin sülfürik asitten daha efektif olduğu da belirtilmiştir.

Wah Chang prosesine göre ki bu çalışma patent almıştır, ilmenit konsantresi % 32'lik hidroklorik asit çözeltisi 105-110°C de ve 2 - 2.5 atm basınçta liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç süresi 4-6 saat arasındadır. Liç ürünü % 93  $\text{TiO}_2$  içermektedir. Bu proses sonrası Dhrangadahra Chemical Works Wah Chang şirketi 30.000 tpa plant kapasiteli bir pilot tesis kurmuştur.

Sehra ve arkadaşları (1966) %10 hidroklorik asit kullanarak 250°C liç sıcaklığında basınç altında yaptığı liç deneylerinde Quilon ilmenitleriyle çalışmıştır.

İlmenitlerin kimyasal içeriği %60 TiO<sub>2</sub>, %25.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %10.5FeO, %0.17 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ve %0.13 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dir. Liç sonrası elde edilen ürün %98.4TiO<sub>2</sub>, %0.47 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0.019 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ve %0.013 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dir. Sonuçlardan da görülebileceği gibi ilmenitin krom içeriği oldukça düşürülmüştür.

Diğer basınç altında (otoklav) liç tekniği ise herhangi bir ön iyileştirime işlemi yapılmaksızın DuPont tarafından geliştirilmiştir. Bu prosesde %20 hidroklorik asit konsantrasyonunda, 190°C sıcaklıkta 1 saat basınç altında liç edilmiş ve % > 94 TiO<sub>2</sub> içerikli ürün elde edilmiştir.

Raicevic (1969) patent aldığı bir çalışmaya göre yüksek sıcaklık ve basınçta sülfürik asitte liç işlemi yapmıştır. İlk önce öğütülmüş titan 325 mesh altına geçirilmiştir. Daha sonra bu numune % 10-60 sülfürik asit ile karıştırılmış ve karışım ısıtılarak otoklava beslenmiştir. Liç sıcaklığı 100-250 °C arasında basınç ise 20 atm dir. Liç süresi ise 4 saattir. Malzeme otoklovdan dışarı çıkartıldığında öncelikle katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Son ürün hala içinde olması muhtemel silikatlardan arındırılmak için %5-25 alkali liçine tabi tutulmuştur. Bu liç işlemi atmosferik basınçta 100-110 °C sıcaklıkta 1.5-3 saat liç süresince yapılmıştır. Elde edilen son ürün %98.7 TiO<sub>2</sub> içeriğindedir [34].

#### **II.14.4.3.Karbonat Liçi Prosesleri**

Casey ve arkadaşlarının (1997) CSIRO Materials Science and Technology, CSIRO Minerals ile yaptıkları çalışmaya göre yüksek kalitede titanyum dioksit pigmenti kalitesinde ürün için son aşamada amonyum karbonat çözeltisiyle liç yapılmasından bahsetmişlerdir. Bu esnada oluşan çözünebilen titanyum içerikli kompleks (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Ti(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 60°C'de ısıtılarak titanyum içerikli bir jel haline getirilmektedir [30].

## **BÖLÜM III.ÇALIŞMALAR**

### **III.1.ÖN İYİLEŞTİRME VE LİÇ İŞLEMLERİ**

Oksidasyon ısıtması, indirgeme ısıtması ile liç işlemlerinin iyileştirilmesi sentetik rutil içeriğinin %95 TiO<sub>2</sub>'ye kadar çıkması için yaygın olarak uygulanmaktadır.

#### **III.1.2.HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liç Düzenegi**

Elektrostatik ayırma sonucunda elde edilen % 46.6 TiO<sub>2</sub> içerikli ilmenit konsantresine HCl liçi, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ve NaOH liçi uygulanmıştır. Liç deneylerinden amaçlanan ilmenit konsantresindeki demir, magnezyum ve kalsiyum gibi safsızlıkların çözündürülerek yüksek TiO<sub>2</sub> içerikli bir sentetik rutil konsantresinin üretilmesidir. Asit liçi deneyleri 5 litrelik bir liç reaktörü, dijital karıştırıcı, termometre ve su soğutma tertibatı içeren bir liç ünitesinde yapılmıştır. Liç işlemi sonrasında elde edilen çözelti Watman 1000 süzgeç kağıdında süzülerek 100 °C'de kurutulmuş, XRF, XRD analizlerine gönderilmiştir.

#### **III.1.2.1.İlmenit Konsantresinin Özellikleri ve XRF Analiz Sonuçları**

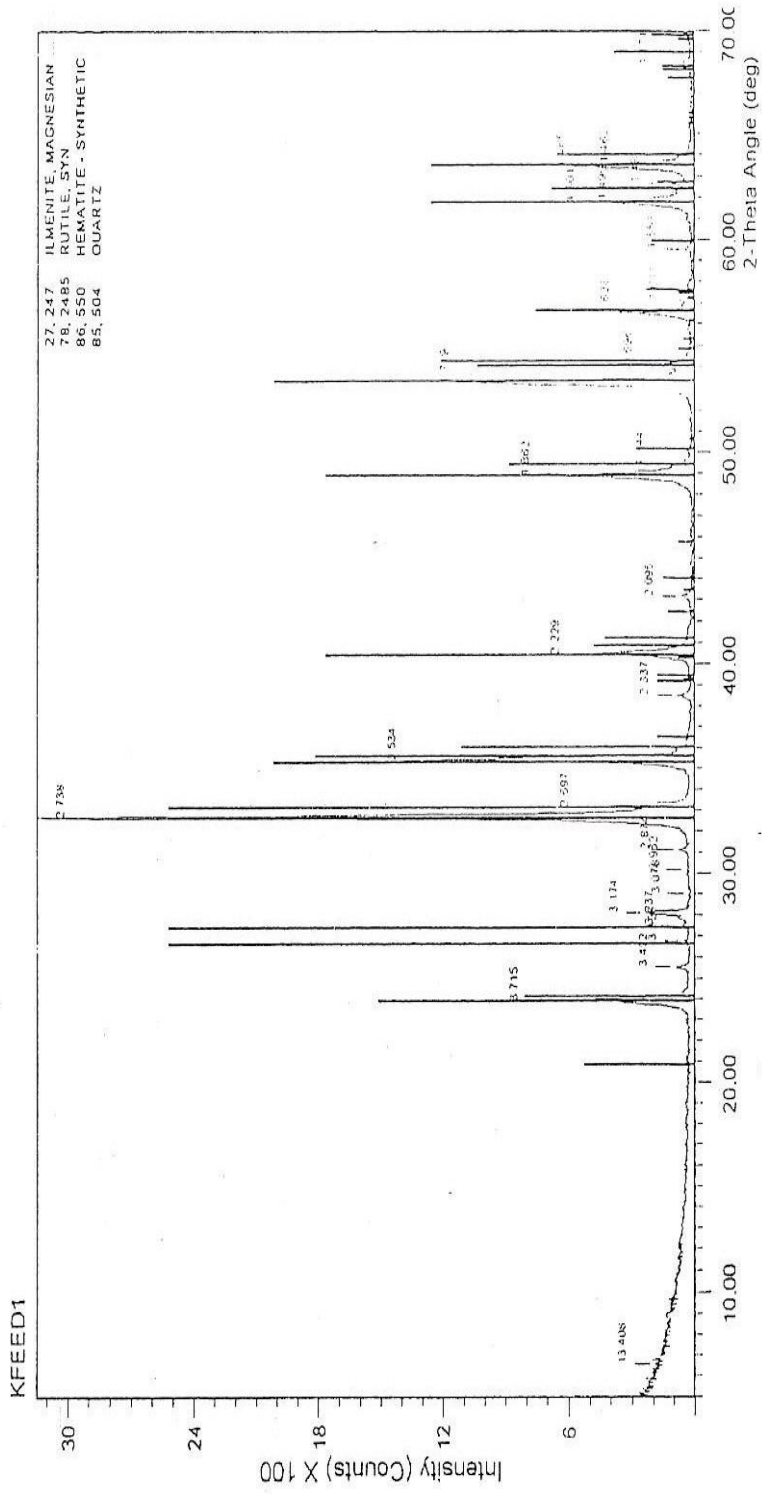
Cevher zenginleştirme işlemleri sonrasında elde edilen ilmenit konsantresinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bir dizi deneysel çalışma yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarından amaçlanan, elde edilen ilmenit konsantresinin endüstri dalında kullanımına uygun olup olmadığını belirlemek, titanyum dioksit pigmenti eldesi için uygun yöntemin belirlenmesidir. İlmenit konsantresine ait XRF sonuçları Dünyadaki diğer ilmenit konsantreleriyle karşılaştırmalı olarak Tablo III.1'de verilmektedir.

**Tablo III.1. XRF Analiz Sonuçları**

%	İlmenit	Australia RGC Minerals	Australia Tiwest	Australia Cable Sand.	Sri Lanka Ceylon Minerals Sands	Indian Rare Earths	United States DuPonc
TiO <sub>2</sub>	46.6	55.5	61.0	54.6	61.9	60.0	64.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.0	28.9	32.5	16.8	-	25.5	28.5
FeO	23.0#	20.7	3.6	23.2	-	-	1.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	1.3	1.2	-	1.6	1.1	1.2
MgO	4.4	0.4	0.7	0.5	0.9	0.7	1.1
CaO	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	0.3	0.4
K <sub>2</sub> O	0.02	0.1	0.2	0.05	0.09	0.07	0.9
Na <sub>2</sub> O	N/A	1	1.5	1.7	1.2	1.3	1.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.03	0.1	-	0.5	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2	0.1	-	-	0.4	-	-
SiO <sub>2</sub>	2.5	0.9	0.9	0.7	0.6	0.9	0.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.03	0.1	0.04	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0.06	0.05	0.07	1	: 0.9	0.7	0.6
U+Th ppm	15	60	140	80		-	-

\* Titrasyon yöntemi ile Ölçülmüştür <DL = ölçülebilen »mitlerden düşük

Tablo III.1'den de görülebileceği gibi ilmenit konsantresi nisbeten % 46.6. TiO<sub>2</sub> ile düşük titanyum dioksit, yüksek Mg içeriğine sahiptir. Yine konsantrenin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve U+Th içeriği düşüktür. Sadece kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkıldığında ilmenit konsantresinden titanyum dioksit pigmenti eldesinde düşük TiO<sub>2</sub>, yüksek MgO ve CaO içeriklerinin klorür prosesi kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir. BölümII 'de de anlatıldığı gibi yüksek MgO ve CaO içerikleri klorür prosesinde akışkan yatakta tıkanmalara yol açarak, tesis çapında büyük problemler yaratmaktadır. Ayrıca düşük TiO<sub>2</sub> içeriğiyle de klorür prosesiyle titanyum dioksit pigmenti üretimine uygun değildir. Bunun yanında konsantredeki Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve U+Th içeriklerinin düşük olması konsantrenin sülfat prosesi ile pigment üretimine daha uygun olduğunu göstermektedir.



File Name: a:\wfeed1.rd Şekil III. İmenit konsantrasyonunun XRD sonuçları

## III.2.İLMENİT KONSANTRESİ LİÇ DENEYLERİ

Liç deneylerinden amaçlanan ilmenit konsantresinin sentetik rutil ve pigment üretimi için  $TiO_2$  içeriğinin artırılarak, bünyesinden Fe, Mg, Ca ve silikatlı safazlıkların uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla HCl liçi,  $H_2SO_4$  liçi ve NaOH liçi deneyleri yapılmıştır.

### III.2.1.HCl İle Doğrudan Liç Deneyleri ve Sonuçları

Doğrudan liç deneyleri ilmenit konsantresi Western Australian ilmenit konsantresi ile karşılaştırılmıştır. Liç deneyi azetropik konsantrasyonda % 20.24 (w/v) HCl'nin kaynama noktasında ( $105^{\circ}C$ ) yapılmıştır. % 20.24 (basitçe %20) HCl konsantrasyonunun tercih edilmesinin sebebi ise bu konsantrasyonda üretme hazır ve ekonomik olmasıdır. Üstelik bu asit konsantrasyonunda daha önce yapılan çalışmalar titanyum kaybının minimum olduğunu göstermektedir. Diğer yandan dezavantaj olarak % 20 HCl'nin tesis çapındaki kullanımında çok yüksek konsantrasyonda demir klorür çözeltisi meydana getirmesidir.

Liç deneylerinde 50 g ilmenit konsantresi kullanılmış ve 350mL % 20 hidroklorik asit solüsyonu reaktöre ilave edilerek kaynama noktasında kaynatılmıştır. Tüm testlerde liç süresi 6 saattir. 1. 2. 4. ve 6. saatlerde liç liköründen 10 ml'lik örnekler alınarak demir ölçümleri yapılmıştır. Her örnek alımından sonra asit konsantrasyonunun sabit tutmak amacıyla taze asit çözeltisi ilave edilmiştir.

Liç işlemi sonunda sıcak liç likörü filtre edilerek filtre keki % 2 w/v hidroklorik asit solüsyonu ile yıkanmıştır. Daha sonra ise kek su ile yıkanmış ve asitten tamamiyle arındırılmıştır ve elde edilen filtre keki  $100^{\circ}C$ de 16 saat kurutularak XRF ile analizi yapılmıştır.

**Tablo III.2.** % 20 w/v HCl Liç Deney Koşulları Karşılaştırılması

	İlmenit Konsantresi	Western Australian İlmenit Konsantresi
Örnek Ağırlığı (g)	49.8	50.0
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	350mL%20(w/v)HCl	350 mL %20(w/v)HCl
Karıştırma Hızı	720 rpm	720 rpm
Liç Sıcaklığı°C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	6	6
Kurutma Sıcaklığı°C	100°C	100°C
Çözeltiliye Geçmeyen Miktar -g-	28.0	42.0

Farklı liç sürelerinde toplanan çözeltilerdeki demir içeriği örnek ilmeniti ve Western Australian ilmenitleri için aynı koşullarda liç edilmesine karşılık demir çözünümü açısından farkları görülmüştür. İlmenit konsantresi içindeki demir Western Australian ilmenitleri içindeki demirden çok daha kolay çözünebilir. Çünkü ilmenit konsantresinde demir hematit lamelleri halindedir.

Asit liçi sonrasında filtre edilmiş, yıkanmış ve kurutulmuş numune üzerinde XRF (X-ray fluorescence) metoduyla analizler yapılmıştır. Sonuçlar beslenen ve liç edilmiş ilmenitlerde karşılaştırmalı olarak Tablo.III.3 'de verilmektedir. .

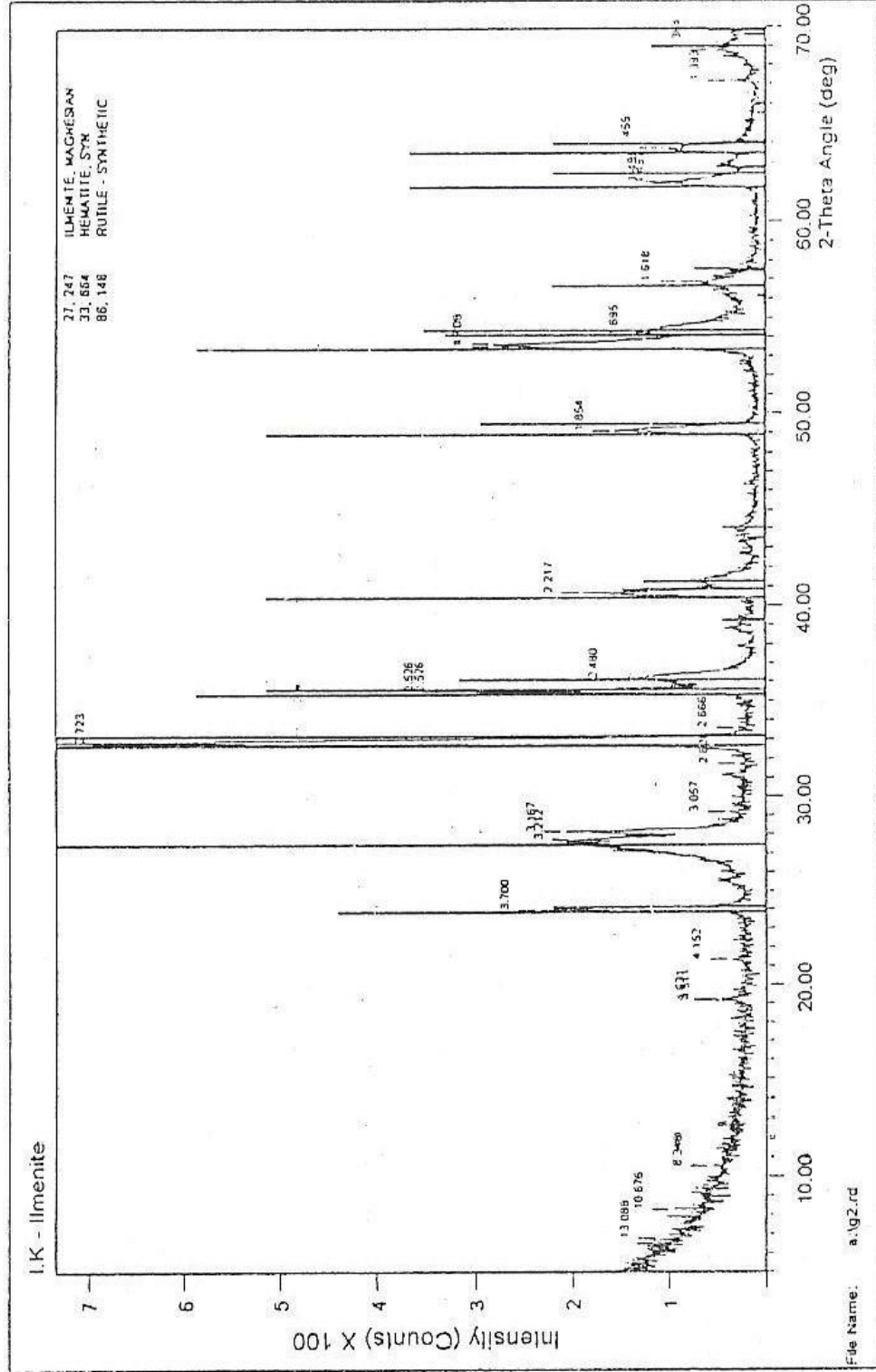
XRF sonuçlarına göre, büyük oranda demir ve az miktarda Mn, Mg, Cr ve V çözünürken son üründe Si, Zr, Nb ve P değerlerinin arttığı görülmektedir. Başlangıçta olmayan Cl'nin daha sonra olması liç sonrası yıkama işleminin daha iyi yapılmasıyla ortadan kalkabilecektir.

Verim hesapları yapıldığında demir içeriğinin %96'sı çözülmüştür. Bu değer Western Australian ilmeniti için %76'dır. Tablo.III.3'deki değerler % 100 titanium verimini göstermektedir. Bu da titanyumun hidroklorik asitte çözünmediğini açıkça göstermektedir.

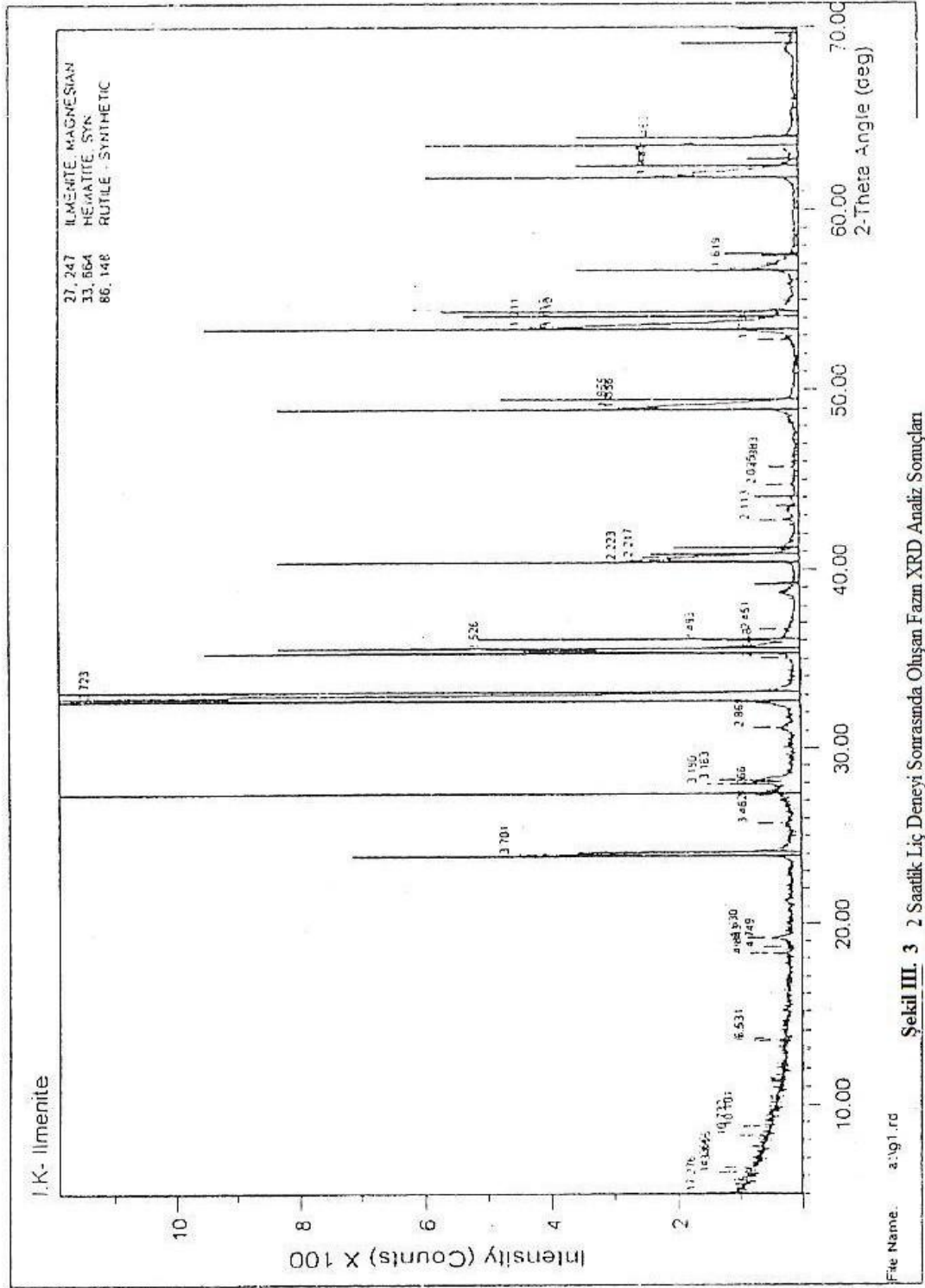
**Tablo.III.3.** Beslenen ve % 20 HCl İle liç edilmiş İlmenit Konsantrelerinin XRF Sonuçları

% İlmenit	ilmenit			Western Australia		İlmeniti
	İlmenit	Liç edilmiş ilmenit	% Verim	İlmenit	Liç edilmiş İlmenit	% Verim
TiO <sub>2</sub>	46.6	84.3	102*	76	65.0	76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.6	3.17	4	35.7	30.9	9
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.329	0.036	6	0.43	1.09	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.691	0.823	67	0.56	0.248	65
SiO <sub>2</sub>	2.51	4.48	100	3.43	0.552	78~'
MgO	4.44	1.02	13	4.23	0.23	16
CaO	0.216	0.203	53	0.34	0.005	66
K <sub>2</sub> O	0.017	0.016	53	0.012	<DL	57
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.214	<DL	0	0.123	0.178	10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.097	0.030	17	0.098	0.131	7
ZrO <sub>2</sub>	0.062	0.117	106*	0.056	0.329	80
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.013	0.022	95	0.034	0.187	70
SO <sub>3</sub>	0.077	0.096	70	0.088	0.006	60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.015	0.036	135*	0.02	0.086	65
Cl	<DL	1.34	-	-	0.152	-
Na <sub>2</sub> O	N/A	0.10	-	-	<DL	-
Th (ppm)	15	<DL	0	-	72	-
U (ppm)	<DL	,<DL	-	-	<DL	-
TOPLAM	103.9	95.8	-	-	99.1.	-

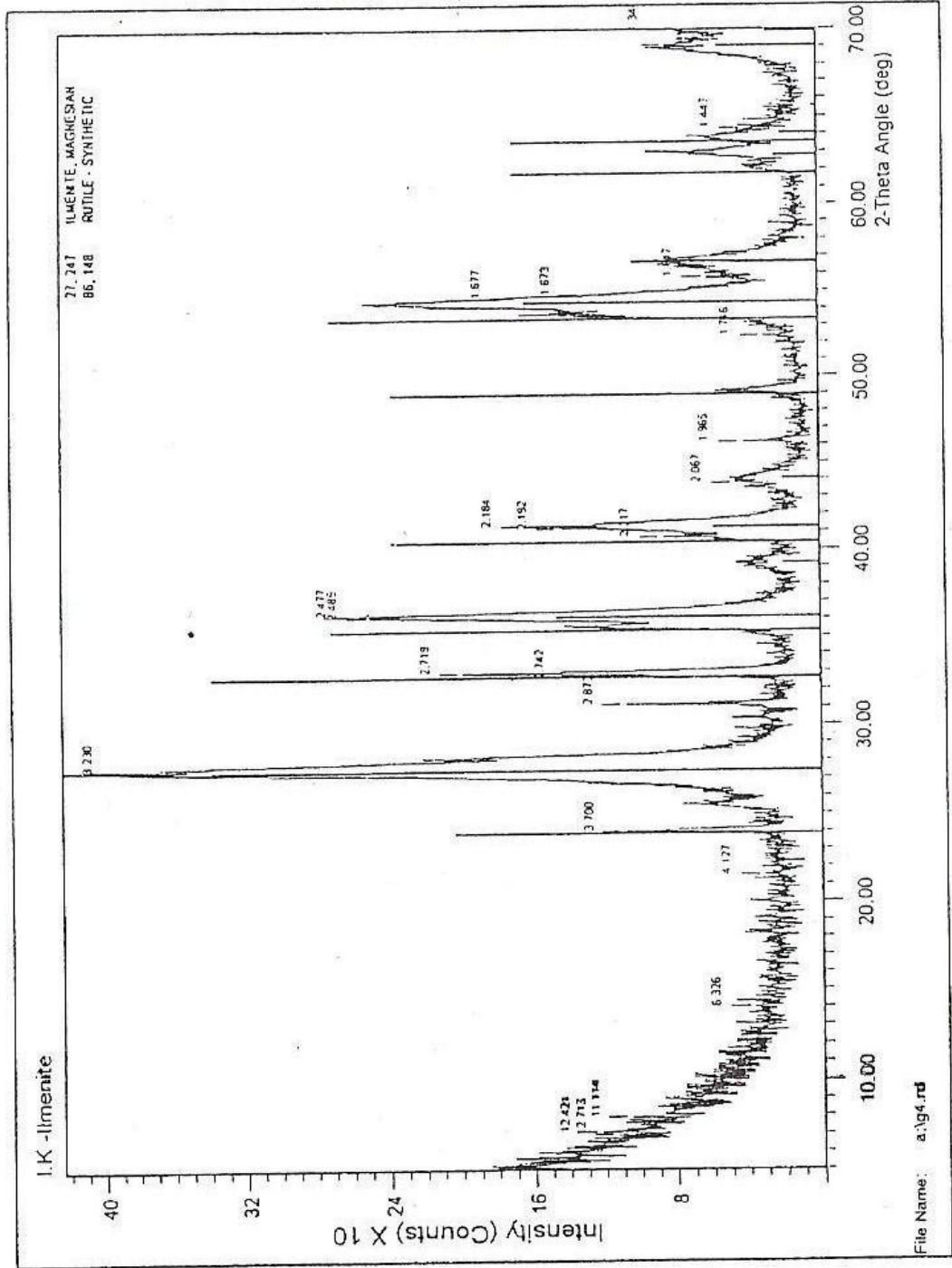
r Titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür <DL = ölçülebilen limitlerden düşü



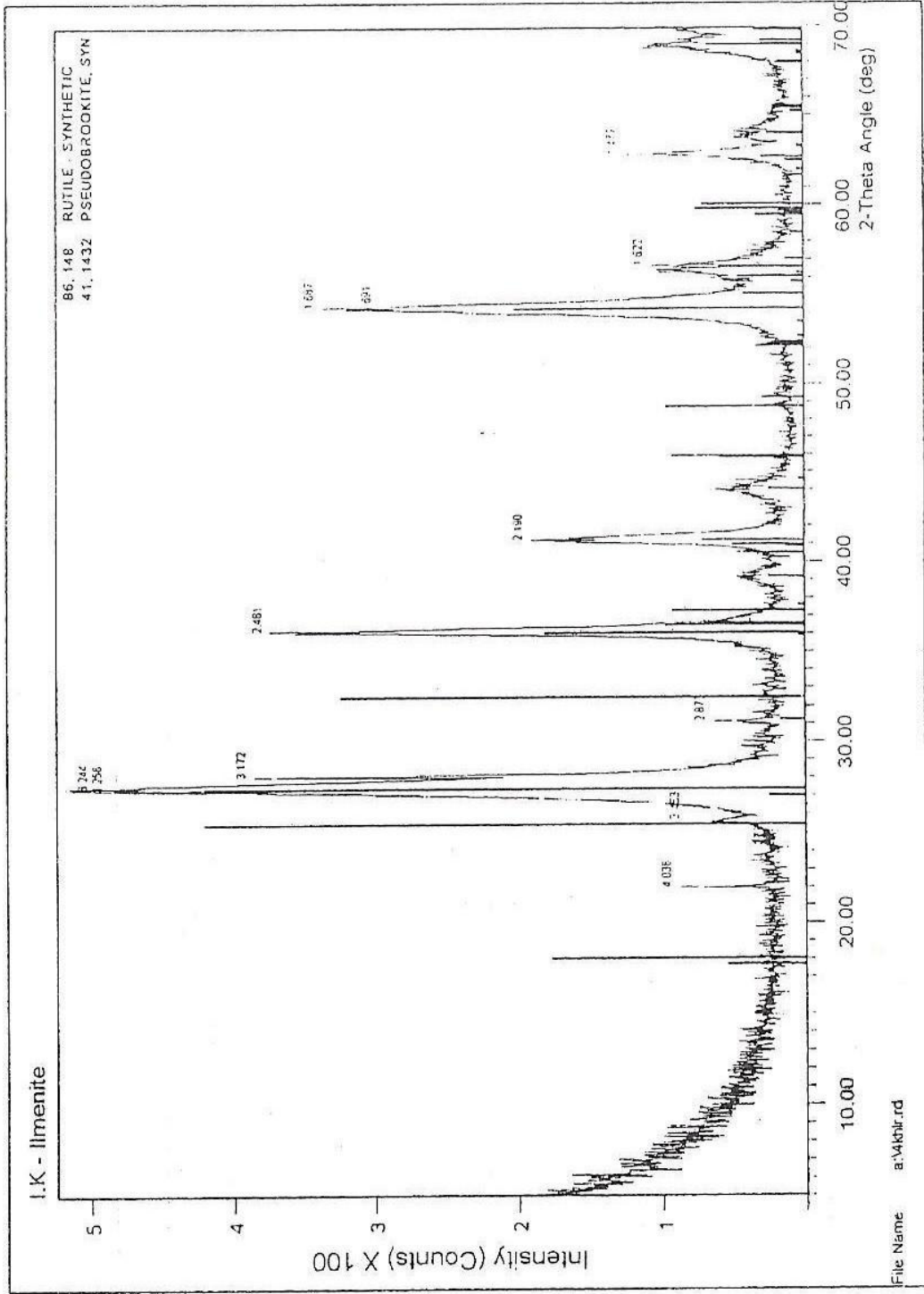
Şekil III.2. 1 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analiz Sonuçları.



Şekil III. 3 2 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analiz Sonuçları



Şekil III. 4 Dört Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analiz Sonuçları



Şekil III. 5 6 Saatlik Liç Denevi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analiz Sonuçları

### III.3.İLMENİT ÖN İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİ

. Titanyum minerallerin liçi öncesinde yapılan ön oksidasyon ısıtması ve indirgemenin etkisi oldukça önemlidir. Bu bölümde ilmenit konsantresinin HCl ile liçinde oksidasyon indirgenme işlemlerinin liç üzerindeki etkisi ve sonuçları tartışılmıştır.

İlmenit konsantresi %23.0 FeO, % 23.1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 46.6 TiO<sub>2</sub> içermektedir. Oksidasyon ısıtması ve indirgenme deneyleri yapılmıştır. Oksidasyon ısıtması fırında 950°C'da silika tabaklarda yapılmıştır. Oksidasyon ısıtması süresi 60 dakikadır.

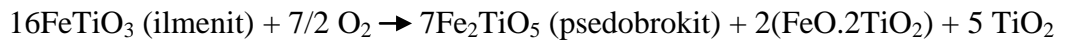
İndirgenme deneyleri 100ml'lik konteynırda yapılmıştır. Tüm deneyler 20 g karbon ile 50g örnek karıştırılarak yapılmıştır. Daha sonra karışım hava ile temasının kesilebilmesi için üstüne diğer 20 g'lık karbonun tamamen kapatılmasıyla yapılmıştır, indirgenme deneyleri 850°C'de 30 dakika boyunca tüm demir içeriğinin metalik hale indirgenmesi amacıyla yapılmıştır. İndirgenen ürün havada soğutulmuştur. Elde edilen ürün siyah renkli ve manyetik özellik taşımaktadır.

#### III.3.1.Ön Isıtma İşlemleri Sonrası Faz Değişimleri

XRD Ölçümleri:

XRD analiz sonuçları göstermektedir ki 900°C'de yapılan oksidasyon sonrasında elde edilen oksidasyon ürünü hematit, rutil ve fazlıca psedobrokit içermektedir. (Şekil III.5)

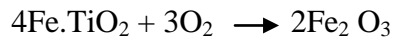
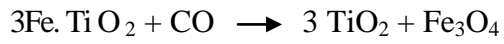
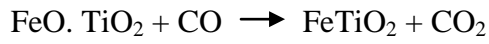
Yine oksidasyon ısıtması sonrasında beslenen üründe mevcut olan ilmenit ve hematit rutil ve psedobrokite dönüşmüştür. 900 °C'de açıklanan oksidasyon mekanizması:



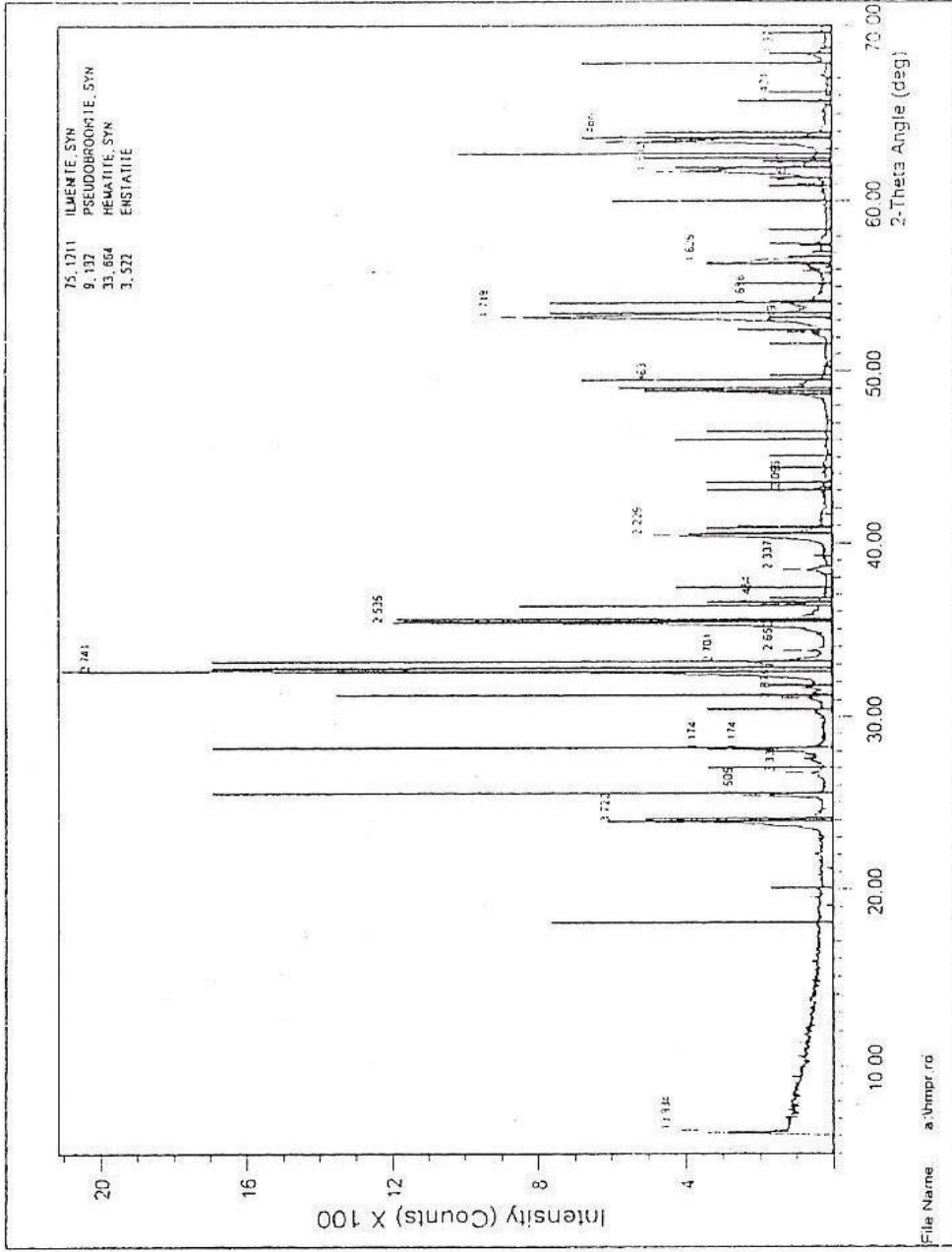
XRD analiz sonuçlarına göre indirgeme işlemleri sonucunda elde edilen ürün hala çokça ilmenite, hematit ve az miktarda psedobrokit içermektedir. Tepkime aşağıdaki kademelerde yürümektedir:



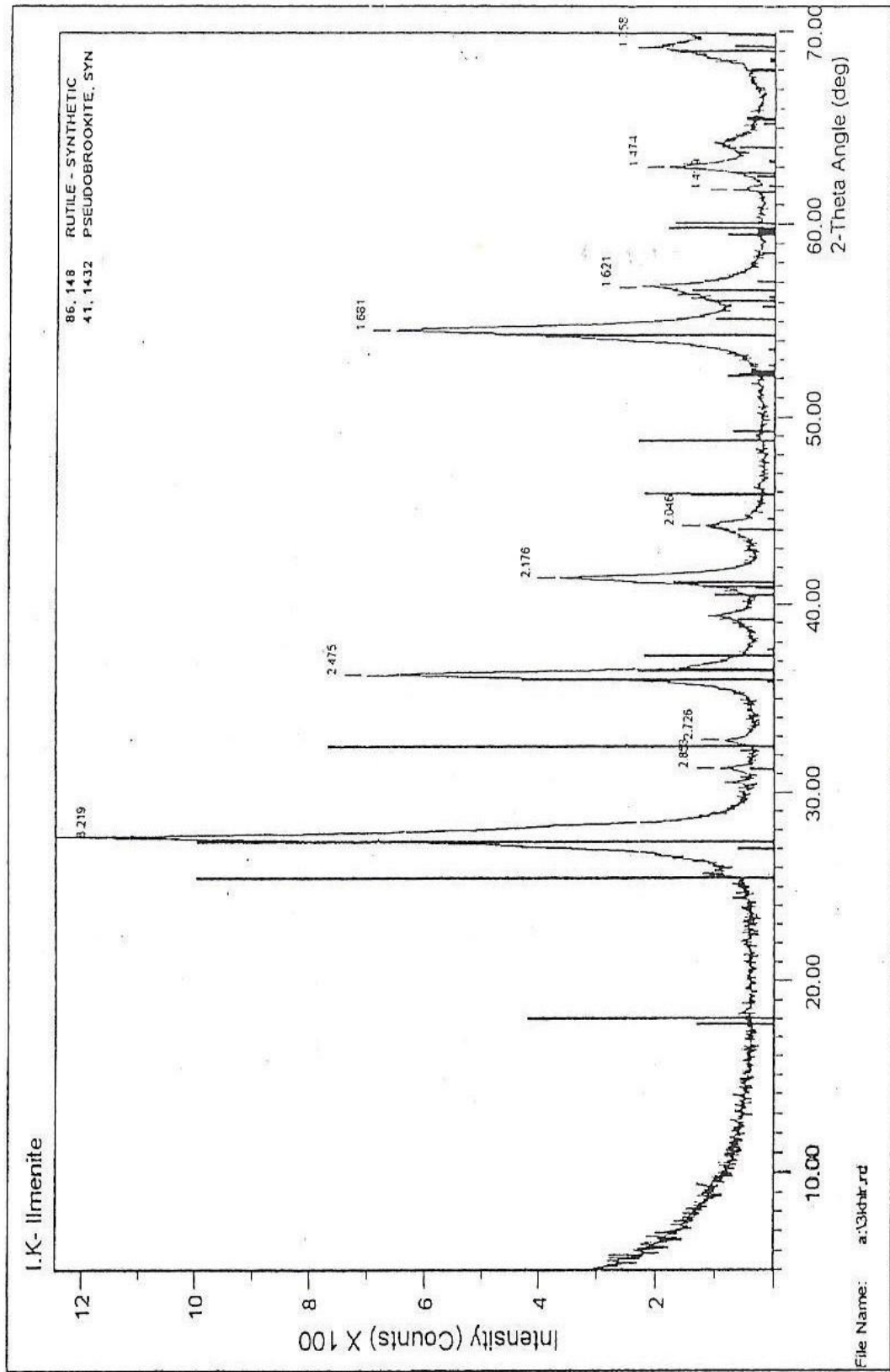
Oksidasyon sonrasında yapılan indirgeme işleminde ise, elde edilen son ürün sadece indirgeme yapılan ürün ile aynı özellikleri göstermektedir. Numune psedobrokit, ilmenit ve az miktarda hematit içermektedir. Tepkimeler ise aşağıdaki kademelerde yürümektedir:







Şekil III.7 İndirgeme İstisması Sonrasında Oluşan Mineral Fazları



Şekil III. 8 Oksidasyon+İndirgenme İstiması Sonrasında Oluşan Mineral Fazları

### III.3.2.1.İlmenit Ön İyileştirme İşlemleri - Liç Deneyleri

Tüm ön iyileştirme işlemleri sonrasında elde edilen ürün % 20 w/v HCl asit ile kaynama noktasında (yaklaşık 105°C) 6 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Deney koşulları Tablo III.4 'de verilmektedir.

**Tablo III.4.** İlmenit Ön İyileştirme Deney Sonuçları

	Oksidasyon Isıtması	Sadece İndirgeme Isıtması	Oksitleme ve İndirgeme Isıtma
Örnek Ağırlığı (g)	50.0	50.77	51.2
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	350 ml, %20 (w/v) HCl	350 ml, %20 (w/v) HCl	350 ml, %20 (w/v) HCl
Karıştırma Hızı	720 rpm	720 rpm	720 rpm
Liç Sıcaklığı °C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	6	6	6
Filtrasyon verimi	275ml veya 310g	260ml veya 301.5g	370ml veya 390g
Kurutma Sıcaklığı °C	100°C	100°C	100°C
Çözeltiye Geçmeyen Miktar -g-	34.0	22.8	23.6

Asit liçi sonrası yıkanmış ve kurutulmuş filtre kekleri XRF (X-ray fluorescence) metoduyla analiz edilmişlerdir. Analiz sonuçları Tablo III.5'de verilmektedir.

Deney sonuçlarından da görülebileceği gibi ilmenit konsantresi doğrudan HCl liçine tabi tutulduğunda % 84.3 TiO<sub>2</sub> içerikli bir sentetik rutil konsantresi elde edilirken, oksidasyon ısıtmasını izleyen HCl liçi sonrasında % 56.1 TiO<sub>2</sub>, indirgenme ısıtmasında % 86 TiO<sub>2</sub>, Murso tipi iyileştirmeyi izleyen HCl liçi sonrasında ise % 84.2 TiO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Sonuçlar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözünürlüğü açısından değerlendirildiğinde, doğrudan HCl liçi soması elde edilen sentetik rutil konsantresi % 3.17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oksidasyon ısıtmasında % 35.9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indirgenme ısıtmasında % 2.02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Murso tipi iyileştirmede ise % 4.51 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. MgO içeriği ise tüm deneylerde hemen hemen aynı kalmıştır.

**TabloIII.5.** Ön iyileştirme işlemleri yapılan ilmenit konsantrelerinin XRF analiz sonucu

İlmenit %20 HCl Liçi					
	Beslenen	Liç Edilmiş ilmenit	Oksidasyon Isıtması	İndirgeme Isıtması	Oksidasyon ve İndirgeme Isıtması
TiO <sub>2</sub>	46.6	84.3	56.1	86.0	84.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.6	3.17	35.9	3.02	4.51
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.329	0.036	0.257	0.023	0.035
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.691	0.823	0.658	0.804	0.898
SiO <sub>2</sub>	2.51	4.48	3.07	4.66 -	4.66
MgO	4.44	1.02	3.00	0.98	1.10
CaO	0.216	0.203	0.171	0.211	0.219
K <sub>2</sub> O	0.017	0.016	0.008	0.009	0.012
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.214	. <DL	0.199	0.037	0.185
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.097	0.030	0.067	0.027	0.066
ZrO <sub>2</sub>	0.062	0.117	0.081	0.118	0.200
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.013	0.022	0.016	0.024	0.025
SO <sub>3</sub>	0.077	0.096	0.048	0.025	0.086
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.015	0.036	0.022	0.035	0.032
Cl	<DL	1.34	0.040	0.474	0.713
Na <sub>2</sub> O	N/A	0.10	0.11	0.10	0.10
Th (ppm)	15	<DL	33	<DL	<DL
U (ppm)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
TOPLAM	103.9	95.8	99.7	96.5	97.1

&lt; Ölçülebilen limitlerden düşük

**TabloIII.6.** Çeşitli Koşullarda Yapılan HCl Liçi Verimleri

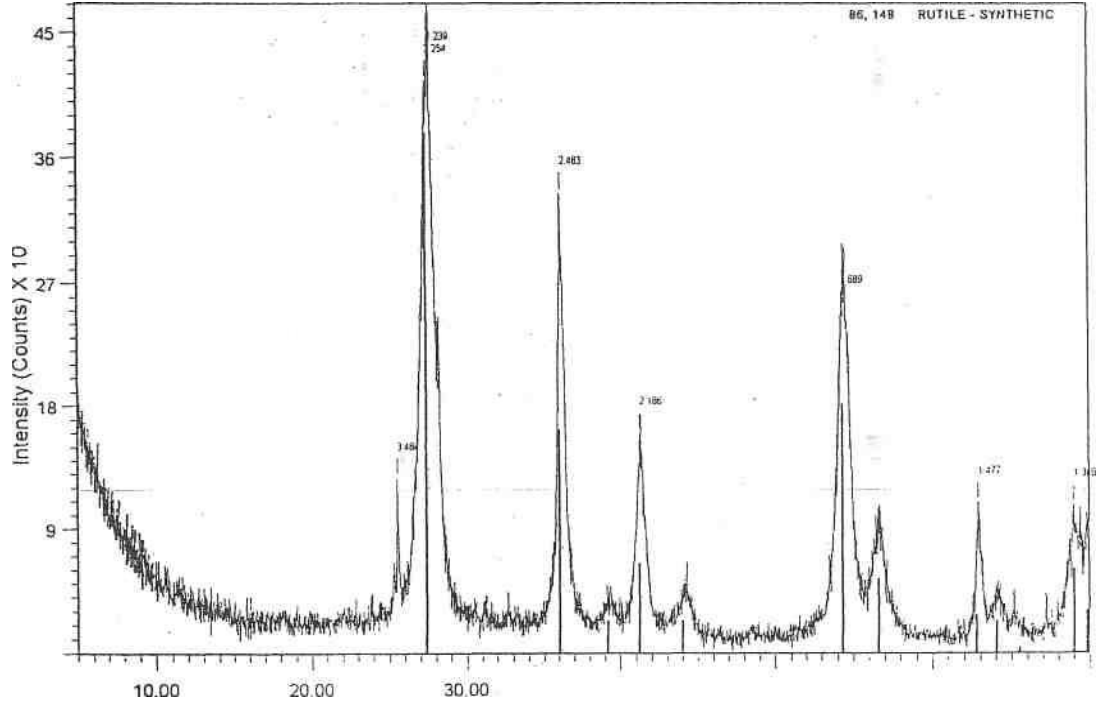
	Oksidasyon Isıtması ( % verim)	İndirgeme Isıtması (% Verim)	Oksidasyon ve İndirgeme Isıtması	Sadece HCl Liçi (% Verim)
TiO <sub>2</sub>	82	83	83	102*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	3	4	4
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	53	3	5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	52	60	67
SiO <sub>2</sub>	83	83	86	100
MgO	46	10	11	13
CaO	54	44	47	53
K <sub>2</sub> O	32	24	33	53
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	63	8	40	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	13	31	17
ZrO <sub>2</sub>	89	85	149	106*
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	84	83	89	95
SO <sub>3</sub>	42	15	51	70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	105	98	135*
Cl	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O				
Th (ppm)	0	0	0	0
U (ppm)	-	-	-	-
TOPLAM	-	-	-	-

Bu sonuçlara göre, ilmenit konsantresi, hiçbir öniyileştirme işlemi gerekmeksizin demir ve magnezyumca yüksek çözünürlüğe sahiptir.

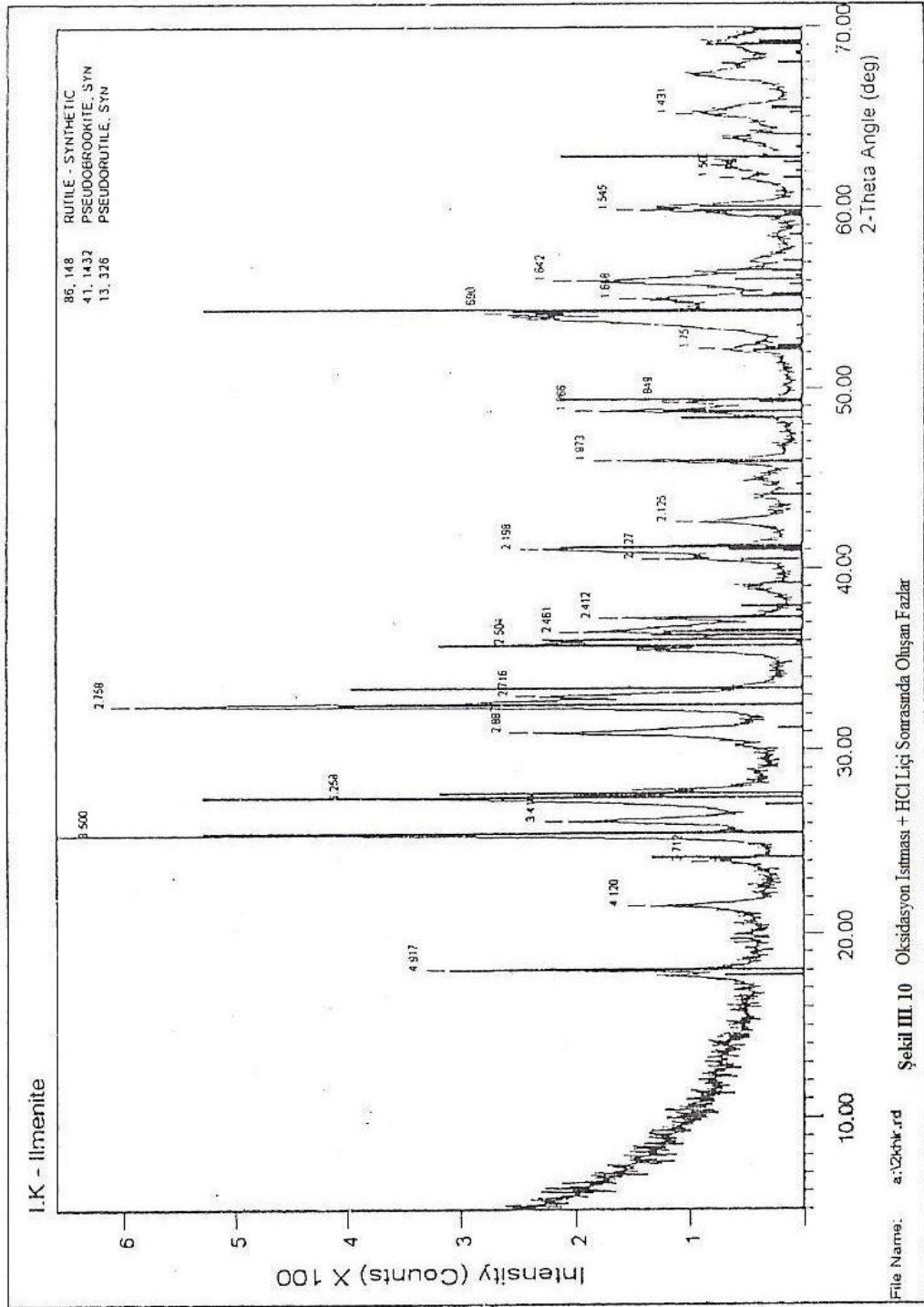
Oksidasyon ısıtması sonrasında yapılan HCl liç deneylerinde demirin ve magnezyumun çözünmemesi, oksidasyon ısıtması esnasında demir (III)'ün demir (II)'ya dönüşümünün tam gerçekleşmemesiyle açıklanabilir. Oksidasyon ısıtması sonrasında ara geçiş fazlarının oluşmaması XRD analizlerinden de açıkça görülmektedir. Yine oksidasyon sırasında mikropor ve gözenekliliğin oluşmaması da liç verimini düşüren diğer bir faktördür.

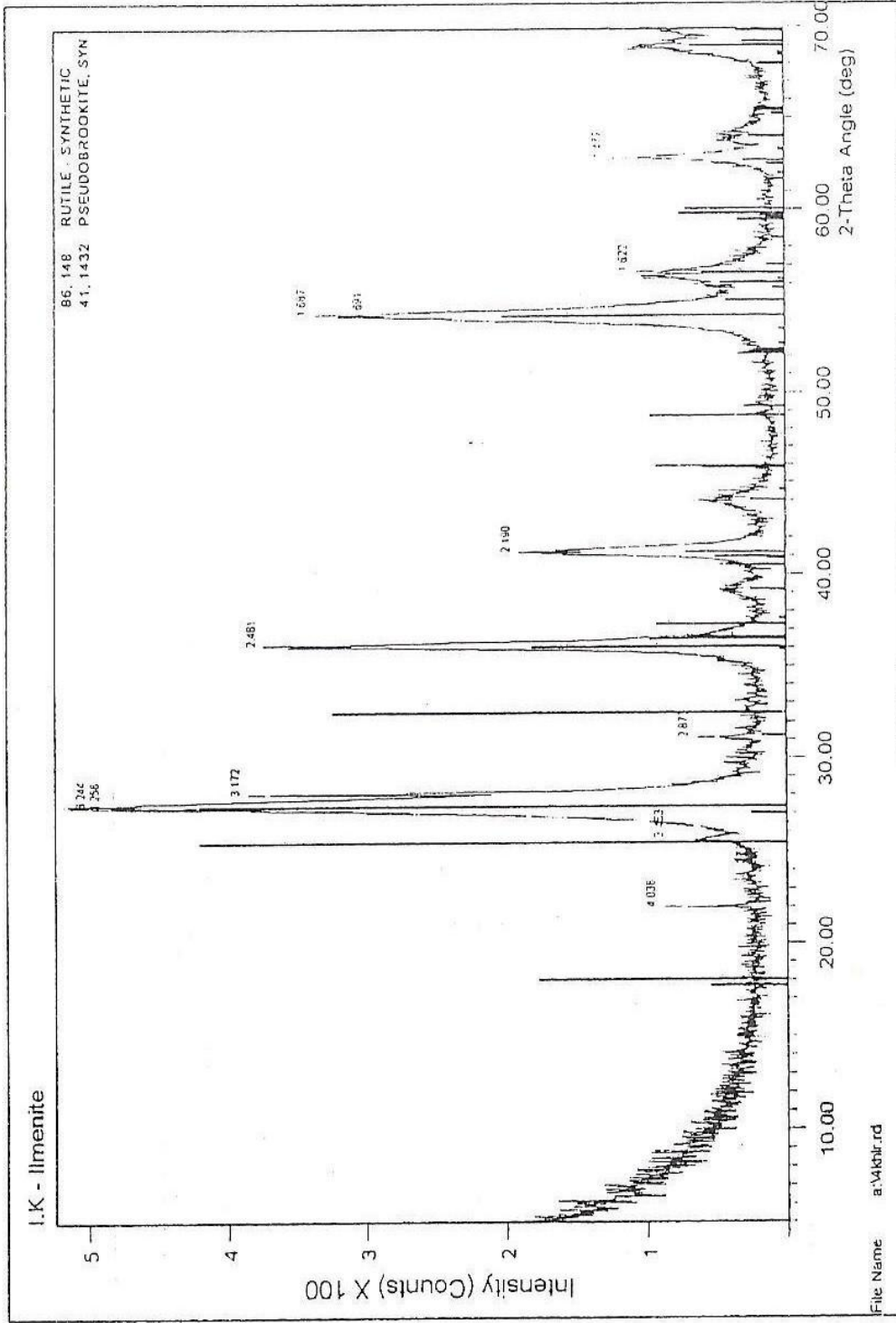
### III.3.2.2.Ön İyileştirme İşlemlerinden Geçmiş ve Liç Edilmiş Numunenin X-Ray diffraksiyon Yöntemi İle Faz Değişimlerinin Belirlenmesi

Ön iyileştirme işlemleri sonrasında liç edilmiş ürün filtre keklerindeki mineral fazlarının belirlemesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil. III.9'da verilmektedir.

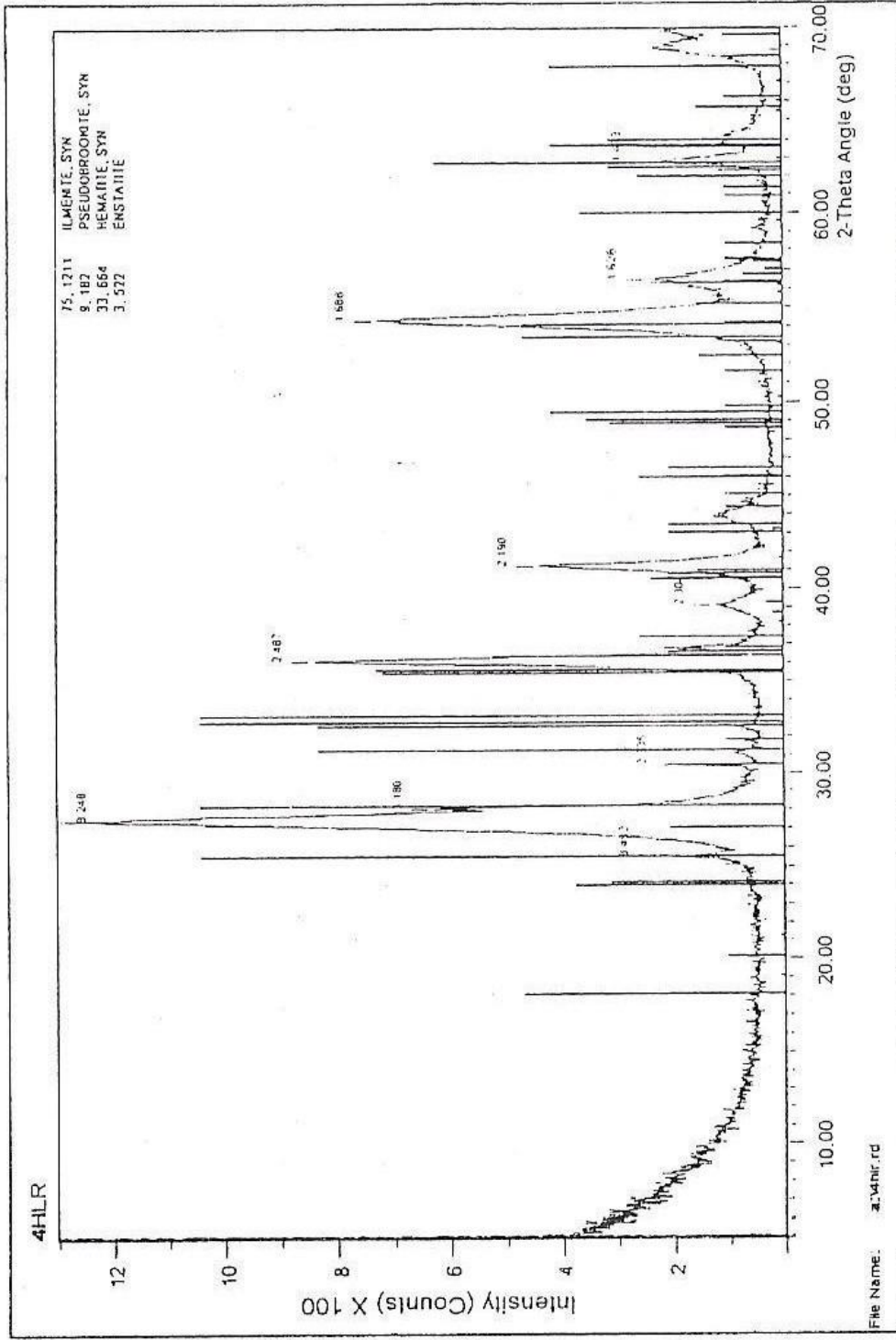


Şekil III. 9. Doğrudan Liç Sonrası Elde Edilen Numunenin XRD Analiz Sonucu





Şekil III. 11. İndirgenme İstması + HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar



Şekil III. 12. Murso İstması + HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar

Liç edilmiş numunelerin XRD analiz sonuçlarına göre, oksidasyon ısıtmasını izleyen HCl liçi sonrasında elde edilen katı faz ilmenit-rutil ara geçiş fazı olan psedorutil ve psedobrokit içermektedir. Sentetik rutil oluşumu çok azdır.

İndirgeme ısıtmasını izleyen HCl liçi sonrasında elde edilen katı fazı ise %90 oranında sentetik rutil , %10 oranında ise silikatlı ganglar ve ara geçiş fazları içermektedir. Murso (oksidasyon + indirgeme ) iyileştirmesi sonucunda yapılan HCl liçinde ise katı faz sentetik rutildir.

### III.3.NaOH LIÇI DENEY SONUÇLARI

Optimum koşullarda yapılan HCl liç deneyinde elde edilen sentetik rutil konsantresi % 85 TiO<sub>2</sub> içeriğindedir. Konsantre üzerinde yapılan XRD ve XRF analizleri sentetik rutil konsantresinin silikatlı gang mineralleri içerdiği belirlenmiştir. Feldspatik silikatlı gang minerallerinin uzaklaştırarak TiO<sub>2</sub> içeriğinin tüketilmesi için HCl liçi sonrasında elde edilmiş sentetik rutil konsantresine NaOH liçi uygulanmıştır. Deney koşulları ve sonuçları Tablo III.7 ve Tablo III.8’de verilmektedir.

**TabloIII.7.** NaOH Liçi Deney Koşulları

	<b>2.5 M NaOH</b>
Örnek Ağırlığı (g)	25.5
Kullanılan Kimyasallar ve Miktarı	2.5 M NaOH 350 ml
Karıştırma Hızı	720 rpm
Liç Sıcaklığı °C	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	4
Kurutma Sıcaklığı °C	100°C
Çözeltiye Geçmeyen Miktar -g-	24

**Tablo III.8.** NaOH Liçi XRF Sonuçları

%	
TiO <sub>2</sub>	97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.027
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1
SiO <sub>2</sub>	0.7
MgO	0.9
CaO	0.03
K <sub>2</sub> O	0.002
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03
ZrO <sub>2</sub>	0.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07
SO <sub>3</sub>	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.023
Cl	0.6
Sc (ppm)	-
Ce (ppm)	24
Th (ppm)	-
U (ppm)	-
TOPLAM	100.04

### III.4.İLMENİT KONSANTRESİNDEN SÜLFAT YÖNTEMİ İLE TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİ ELDESİ

Sülfat prosesi genellikle altere olmamış birincil oluşumlu ilmenite veya düşük TiO<sub>2</sub> içerikli cürüflar için uygundur. Birincil oluşumlu ilmenitin tercih edilmesinin sebebi ise çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır.

İlmenit yüksek demir ve magnezyum, düşük ağır metal içeriğiyle sülfat prosesine uygun özellik taşımaktadır.

İlmenit konsantresi üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında konsantrenin sülfat yöntemi ile ( düşük krom, kalsiyum içeriği, ince tane boyutu ) pigment eldesinin uygun olacağı belirlenmiştir.

#### III.4.1.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Çözünürlük Deneyleri

Deney koşulları TabloIII.8 , deney sonuçları ise TabloIII.9'da verilmektedir.

**Tablo III.9.** Çözünürlük Deney Koşulları

	% 71 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% 98 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Örnek Ağırlığı (g)	3	2
Kullanılan Kimyasallar	85 ml, %71 (w/v) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85 ml, %98 (w/v) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Karıştırma Hızı	500 rpm	500 rpm
Liç Sıcaklığı °C	176 °C	176 °C
Çözünme Süresi (saat)	4	4
Kurutma Sıcaklığı °C	100°C	100°C
Çözeltiye Geçmeyen Miktar -g-	0.1269	0.314

**TabloIII.10.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözünürlük Testi XRF Sonuçları

	%71 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%98 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub>	11.4	11.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01	6.53
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.105	0.110
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.10	8.41
SiO <sub>2</sub>	52.6	47.8
MgO	9.07	9.64
CaO	2.61	2.72
K <sub>2</sub> O	0.169	0.178
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.044	0.053
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.129	0.621
ZrO <sub>2</sub>	0.644	0.669
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.015	0.018
SO <sub>3</sub>	3.08	1.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.006
Cl	0.076	0.084
Sc (ppm)		21
Ce (ppm)	58	57
Th (ppm)	39	35
U (ppm)	10	
Na <sub>2</sub> O	1.19	1.28

**TabloIII.11.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liç Çözeltisi Analizi

	Fe 234.3	Mg 279.5	Ti 337.2
	(ppm)	(ppm)	(ppm)
<b>%71 HCl</b>	3410	239	2700
<b>%98 HCl</b>	3740	263	3050

Çözünürlük deneyleri sonrasında ilmenit konsantrasyonunun %71 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlu asitte % 97 , % 98 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda % 98 değerini aldığı belirlenmiştir. Titanyum dioksit pigmenti üretiminde çözünürlük değerlerinin % 95 ve üstü olması tercih edilmektedir. İlmenit konsantrasyonu yüksek çözünürlük değerleri açısından da sülfat yöntemiyle pigment üretimine uygundur.

Sülfasyon yöntemi ile pigment eldesi deneylerinde ilmenit konsantrasyonu kullanılmıştır. Pigment üretim deneyleri akım şeması ŞekilIII.2’de verilmiştir.

#### III.4.2.Kademe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Deneyleri

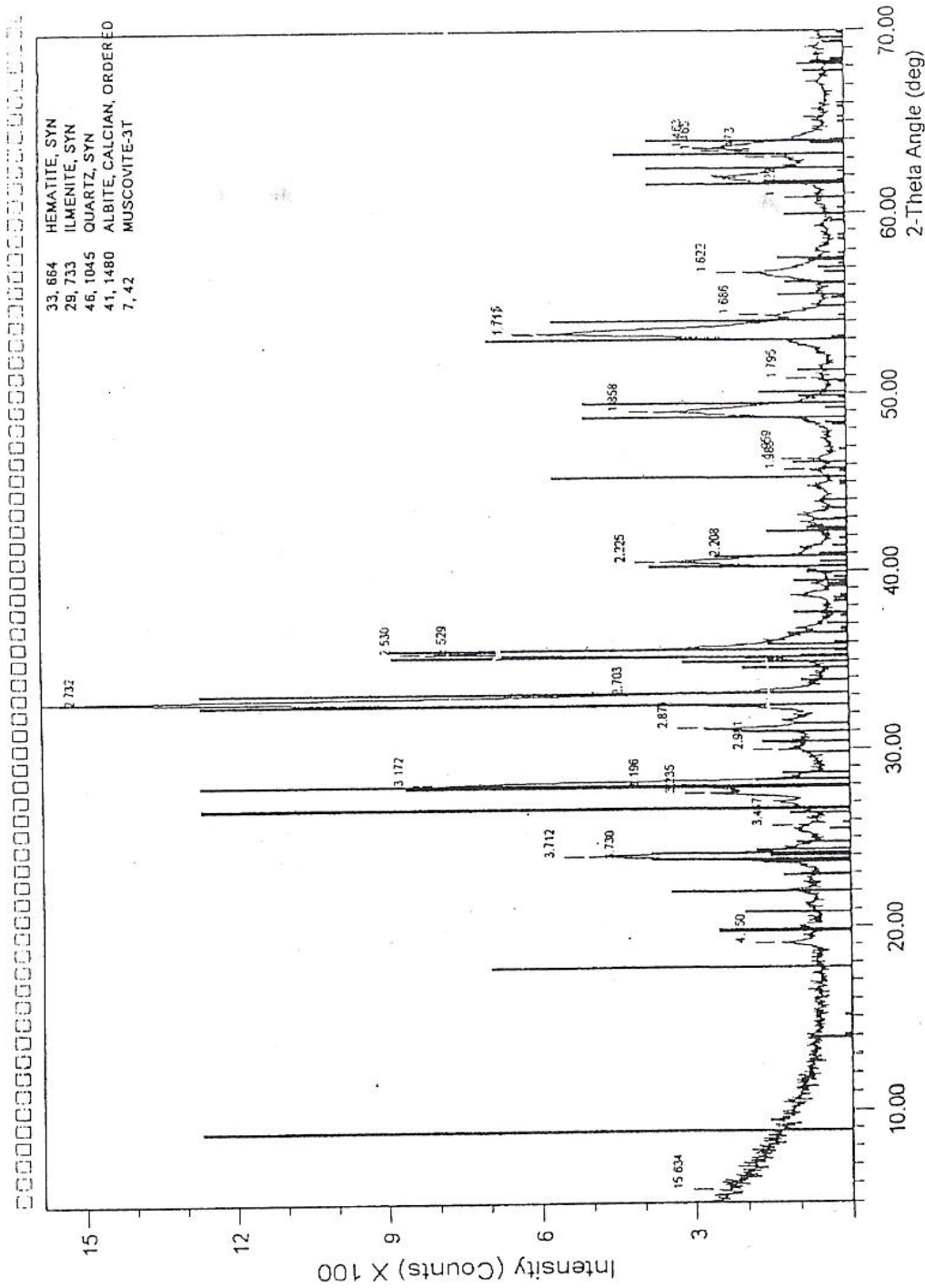
Bu aşamada ilmenit konsantrasyonu Tablo III. 12’de verilen koşullarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç deneylerine tabi tutulmuştur. Farklı asit konsantrasyonlarında liç deneyleri yapılarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu değişiminin TiO<sub>2</sub> çözünmesine etkisi incelenmiştir.

**TabloIII.12.** Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konsantrasyonunda Liç Deney Koşulları

	%25 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% 50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Örnek Ağırlığı (g)	25	25
Kullanılan Kimyasallar ve Miktarı	350 ml, 25% (w/v)	350 mL, 50% (w/v)
Karıştırma Hızı	720 rpm	720 rpm
Liç Sıcaklığı °C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	4	4
Kurutma Sıcaklığı °C	100 °C	100 °C
Çözeltiye Geçmeyen Miktar -g-	24.4	22

**TabloIII.13 . Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konsantrasyonunda Liç XRF Sonuçları**

	%25 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% 50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub>	10.4	9.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.01	5.51
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.105	0.110
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.10	8.51
SiO <sub>2</sub>	52.6	47.8
MgO	8.07	9.24
CaO	2.31	2.72
K <sub>2</sub> O	0.162	0.178
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.043	0.043
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.129	0.621
ZrO <sub>2</sub>	0.643	0.669
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.016	0.018
SO <sub>3</sub>	3.08	1.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.006
Cl	0.076	0.084
Sc (ppm)		21
Ce (ppm)	58	57
Th (ppm)	39	31
U (ppm)	10	
Na <sub>2</sub> O	1.19	1.28



File Name: Wh...d101ares.xpt Şekil III. 13. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Liç Deneyleri Sonrasında Çözünmeyen Katının XRD Analizi

Çökmüş titanyum dioksit pigmenti kolloidal ve çok ince boyuttadır. Tekrar tekrar yıkama ile hala bünyesinde kalmış olabilecek demir ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Muffle tipi fırında yıkama sonrasında elde edilen pigmentin 800 °C'de kalsinasyonu yapılmıştır. TabloIII.14'de elde edilen pigmentin kimyasal analizi verilmektedir.

**TabloIII.14 . TiO<sub>2</sub> Pigmentinin Kimyasal Analizi**

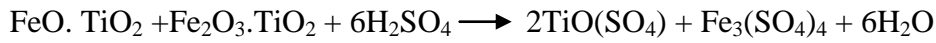
TiO <sub>2</sub>	98.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.017
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1
SiO <sub>2</sub>	0.7
MgO	0.9
CaO	0.02
K <sub>2</sub> O	0.001
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
ZrO <sub>2</sub>	0.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02
SO <sub>3</sub>	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.013
Cl	0.5
Sc (ppm)	-
Ce (ppm)	14
Th (ppm)	-
U (ppm)	-

Burada önemli olan, kimyasal açıdan pigmentin standartlara uygun olmasının yanı sıra, fiziksel özellikler açısından da uygun olmasıdır. Çünkü kalsinasyon sırasında elde edilen pigment tane boyutu küçük ve birbirine yakın boyutlarda dağılım göstermelidirler. Şekil III.14'de pigmentin IFESSEM fotoğrafları görülmektedir. Pigment kristal açısından uygun özellikler göstermektedir. Tane boyutu 24 mikron, homojen, kristallerine düzenlidir. Ancak renk açısından istenilen beyazlık sağlanamamıştır.

Liç deneyleri sonrasında asit konsantrasyonunun artışıyla çözeltiye geçen TiO<sub>2</sub> yüzdesi artmış ancak bu artış çok fazla bir oranda gerçekleşmemiştir. Fazla asit sarfiyatının getirdiği ekonomik ve çevresel faktörler de gözönüne alınarak asit konsantrasyonu % 25 olarak belirlenmiştir.

Çözünmeyen katı kısmın XRD analizlerinden katı faz olarak albit, muskovit, hematit, kuvars ve az miktarda kuvars belirlenmiştir. Aynı fazlar Şekil III.14'deki elektron mikroskopisi fotoğraflarından da görülmektedir. Sülfürik asit ile ilmenitin muamelesinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmiştir:

ilmenit + sülfürik asit ⇌ Titanil sülfat + Demir sülfatlar + Su



Daha sonra önceden belirlenmiş optimum koşullarda hidroliz ve çöktürme kademeleriyle titanyum dioksit pigmenti elde edilmiştir. Katı fazdaki demir (III) sülfat indirgenerek demir (II) sülfat haline gelmektedir. Daha sonra soğutmayla kristallenerek tüm demir içeriği ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) formunu almaktadır.

Hidroliz Deney Koşulları:

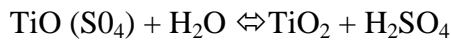
İlmenit Çözeltisi: 2 l

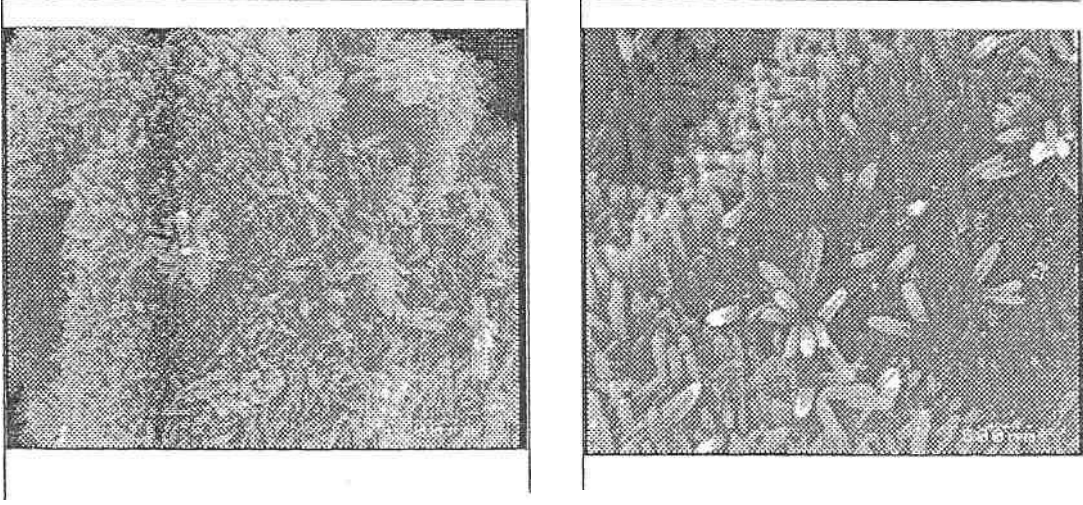
Serbest H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 383g/l

NaCO<sub>3</sub>: 5g

Oluşan tepkime ise:

Titanil Sülfat + Su ⇌ Pigment + Sülfürik Asit





**Şekil III.14.** İlmenit Konsantresinden Üretilen Titanyum Dioksit Pigmentinin IFESM Karakteristiği

## BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Doğrudan liç deneyleri sonuçlarına göre ilmenit konsantresi Westem Australian ilmenit konsantresi ile karşılaştırılmıştır. İlmenit konsantresi içindeki demir Western Australian ilmenitleri içindeki demirden çok daha kolay çözünebilir. Çünkü ilmenit konsantresinde demir hematit lamelleri halindedir. Ayrıca ilmenit konsantresinde demirin çözünme karakteristiğine bakarsak, ilk 2 saatte çözünmenin çok büyük bir oranda gerçekleştiği gözlenmektedir. XRF sonuçlarına göre, büyük oranda demir ve az miktarda Mn, Mg, Cr ve V çözünürken son üründe Si, Zr, Nb ve P değerlerinin arttığı görülmektedir. Başlangıçta olmayan Cl'nin daha sonra olması liç sonrası yıkama işleminin daha iyi yapılmasıyla ortadan kalkabilecektir. Verim hesapları yapıldığında ilmenit dönüşmüştür. 900 °C'de açıklanan oksidasyon mekanizması ilmenitlerde aynıdır. XRD analiz sonuçlarına göre, indirgeme işlemleri sonucunda elde edilen ürün hala çokca ilmenite, hematit ve az miktarda psedobrokit içermektedir. Deney sonuçlarından da görülebileceği gibi, ilmenit konsantresi doğrudan HCl liçine tabi tutulduğunda % 84.3 TiO<sub>2</sub> içerikli bir sentetik rutil konsantresi elde edilirken, oksidasyon ısıtmasını izleyen HCl liçi sonrasında % 56.1 TiO<sub>2</sub>, indirgeme ısıtmasında % 86 TiO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Sonuçlar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözünürlüğü açısından değerlendirildiğinde, doğrudan HCl liçi sonrasında elde edilen sentetik rutil konsantresi % 3.17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oksidasyon ısıtmasında % 35.9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indirgeme ısıtmasında % 2.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Murso tipi iyileştirmede ise % 4.51 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. MgO içeriği ise tüm deneylerde hemen hemen aynı kalmıştır. Bu sonuçlara göre ilmenit konsantresi, hiçbir ön iyileştirme işlemi gerekmeksizin demir ve magnezyumca yüksek çözünürlüğe sahiptir. Oksidasyon ısıtması sonrasında yapılan HCl liç deneylerinde demirin ve magnezyumun çözünmemesi, oksidasyon ısıtması esnasında demir (III) 'ün demir (II)'ye dönüşümünün, tam gerçekleşmemesiyle açıklanabilir. Oksidasyon ısıtması sonrasında ara geçiş fazlarının oluşmaması XRD analizlerinden de açıkça görülmektedir. Yine, oksidasyon sırasında mikropor ve gözenekliliğin oluşmaması da liç verimini düşüren diğer bir faktördür.

## BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Titanyum Dioksit Pigmenti Eldesi olanakları araştırılmıştır.

Üç tarafı denizlerle çevrili ve toplam sahil şeridi uzunluğu yaklaşık 8500 km olan ülkemiz sahil kumları kuşkusuz ağır mineraller açısından incelenmesi gerekli bir kaynaktır. Bu çalışma kapsamında ülkemiz sahil kumlarından elde edilen ilmenit konsantresinden[35]  $TiO_2$  eldesine çalışıldı.

Deneysel çalışmalar numune karakteristiğinin belirlenmesi ve titanyum dioksit pigmenti üretimi deneyleri ana başlıkları altında gruplandırılmıştır.

Mineralojik analizler sonucu ülkemiz sahil plaserlerinden tüvenan cevher içerisinde % 30-35 ilmenit, % 10-20 manyetit, % 20 silisyum oksit ve % 16 rutil ve zirkon bulunduğu belirtilmiştir [35].

Edinilen ilmenit konsantresinin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan analiz sonuçlarına göre (Tablo III.5) ilmenit konsantresi % 46.6  $TiO_2$ , yüksek MgO içeriğine sahiptir. Yine konsantrede  $Cr_2O_3$  ve U+Th içeriği düşüktür. Sadece kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkıldığında ilmenit konsantresinden titanyum dioksit pigmenti eldesinde düşük miktarda  $TiO_2$ , yüksek miktarlarda MgO ve CaO içeriklerinin klorür prosesi kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir. Yüksek MgO ve CaO içerikleri klorür prosesinde akışkan yatakta tıkanmalara yol açarak, tesis çapında büyük problemler yaratmaktadır. Bunun yanında konsantredeki  $Cr_2O_3$  ve U+Th içeriklerinin düşük olması konsantrenin sülfat prosesi ile pigment üretimine daha uygun olduğunu göstermektedir.

İlmenit konsantresine ait X-ray difraksiyon ölçüm sonuçlarına göre, ilmenit konsantresi ana mineral fazı olarak ilmenit, hematit ve mafik mineraller (piroksen, ferrosilit), Na-Ca feldspatlar içermektedir. Ayrıca, mineral piklerinde ilmenit-rutil ara geçiş fazı minerallerinden olan psedobrokit ve psedorutile rastlanılmıştır.

Liç deneylerinden amaçlanan ilmenit konsantresinin pigment üretimi için  $TiO_2$  içeriğinin arttırılarak, bünyesinden Fe, Mg, Ca ve silikatlı safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla HCl asit liçi,  $H_2SO_4$  asit liçi ve NaOH liçi deneyleri yapılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Anonim Cookson Ceramics & Minerals Ltd., 1995
- [2] Anonim Refrakter Sanayi Hammaddeleri T.C. Basbakanlık Alt Komisyon Raporu  
1991,D.P.T. yayın no:2287-0.1.K:399, Aralık
- [3] AKYOL, A., 1992 "Plaser Yataklar" s:86-89,
- [4] ANDIÇ E., "Ağır Minerallerin Araştırılması",1987 M.T.A. Böige Yayınları -  
12, İzmir.
- [5] Mineral Data, 06.2008.
- [6] ZHOU, L., SOHN, H. Y., WHITING, G.K. AND LEARY, K.J., 1996. Micro-  
structural Changes in Several Titaniferous Materials During Chlorination React.  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 954-962.
- [7] CHERNET, T. 2000 6th International Congress on Applied Mineralogy  
Göttingen, Germany.
- [8] STANAWAY K.J., 1994. Overview of Titanium Dioxide Feedstocks, *Mining  
Engineering* 46 ,1367-1370.
- [9] FISHER, J.R., 1997, Developments in the TiO<sub>2</sub> pigments industry which will  
drive demand for TiO<sub>2</sub> n-dneral feedstocks. *Heavy Minerals*. Johannesburg,  
South African Institute of Mining and Metallurgy, 1997. Ep. 207-218.
- [10] GREY, I.E. AND REID, A.F.,1975. The Structure of Pseudorutil and its Role  
in the Natural Alteration of ilmenit, *American Mineralogist*, 60, 898-906.
- [11] KOK H., ERIC R.H, AND FALCON , R.M.S., 1997. 'Char Reactivity during  
the Solid State Reduction of Ilmenit, Heavy Minerals.'
- [12] CLANIPEKUN, E., 1999. A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenit  
ore by hydrochloric asit. *Hydrometallurgy*, 53,
- [13] SINHA, H.N., 1972. Ilmenit upgrading by the Murso Process, in *Light Metals*  
1972 The Metallurgical Society of the AIME, New York, 261 -274.
- [14] HOLLAND-BATT, A.B. 1998. Gravity Separation: A Revitalised Technology.  
*Mining Engineering*

- [15] HORTON, N. 1995. Magnetic Separation. World Mining Equipment.
- [16] Ayrançı H., Türkiye Sahil Plaserlerinden Sanayide Ağır Mineral Konsantrelerinin Kazanılması, M.Ü. Fen. Bil. Der., 4, 1987
- [17] REAVELEY, J.R. AND RITCHIE I.C. The Development of High Efficiency Spiral Separations.
- [18] RICHARDS, R.G. AND PALMER, M.K. 1997. High Capacity Gravity Separator: A Review of Current Status. Minerals Engineering
- [19] YAMADA, S., MIYAZAWA, K., NAKA, H. AND YOSHIDA, Y., 1970. A Process for Production of a Titanium Dioxide Konsantre, South African Patent applic. No. 3,212/70
- [20] FOLMO, G. AND RIERSON, D.W, 1992. Ilmenite Direct Reduction Project in Norway using the Grate-Car Process, in 51st Ironmaking Conference Process Iron and Steel Society, Warrendale, 51, 451-457
- [21] Crimea Titane, [www.titanexport.com/eng/manufacture](http://www.titanexport.com/eng/manufacture), 25.05.2009
- [22] [www.mindat.org](http://www.mindat.org)
- [23] M. Yeniyol; Mineraloji; Bölüm 12 ; 195-196
- [24] WILLIAMS, F.R., WHITEHEAD, Y.J., MARSHALL, A.J., CONNERS, A. AND GOSDEN, D.V., 1972. A Process for the Removal of Iron in the Benefication of an Iron Containing Titaniferous Material, UK Patent 1,282,506
- [25] HEYES. G.W., 2000. The Flotation Of Chromite. A Review with Particular Reference to the Separation of Chromite from Ilmenite, DMR-1240, CSIRO Minerals, Clayton.
- [26] JOHNSON, J.A., ARAL, H., DOUGLAS, J.D. AND MALISHEV, L., 2000. Chlorination of Titaniferous Feedstocks, submitted for presentation at Minprex 2000 Conference Melbourne Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne
- [27] MARSHALL, J. AND MOMAHON, D.M., 1973. Benefication Process for Ilmenite, UK Patent 1,316,195, April 4, 1973
- [28] O'DONNELL, T.A., BESIDA, J., PONG, T.K., WOOD, D.G. COVEY, G.H., WELLWOOD, R.J. AND ADRIEN 1999. The Recovery of Value Added Prod.

- from Mineral Sands Using a Floride Route, in Murray Basin Mineral Sands Conference-Extended Abstracts, Ed. R. Steward, Australian Institute of Geoscientists, Bulletin No. 26,152-155
- [29] RHEE, K.I. AND SOHN, H.Y., 1990. The Selective Carbochlorination of Iron from Titaniferous Magnetite Ore in a Fluidized Bed,21B,341-347
- [30] FREEMAN, D.E. AND SPARROW, G.J., 1999. Processing Murray Basin Ilmenites ,in Murray Basin Mineral Sands Conference- Extended Abstracts, Ed. Stewart, Australian Institute Of Geoscientists Bulletin No. 26,125-128
- [31] HARD. R. A. AND MARTIN, A. P., 1983. Process for Making Titanium Metal from Titanium Ore. US Patent 4,390,365
- [32] JOHNSON, J.A. , ARAL, H., DOUGLAS, J.D. AND MALISHEW, L., 2000. Chlorination of Titaniferous Feedstocs, submitted for presantation at Minprex 2000 Conference, Melbourne, Australian Institute of Mining and Metallurgy, Meulbourne
- [33] RHEE, K.I. AND SOHN, H.Y. , 1990. The Selective Carbochlorination of Iron from Titaniferous Magnetite Ore in a Fluidized Bed, 21B, 341-347
- [34] VAN DEVENTER, J.S.J. , 1988. Kinetics of Selective Chlorination of Ilmenite, 124 , 205-215
- [35] Ayrancı H.,Çanakkale Yöresi Sahil Plaserlerinin Ağır Mineral Konsantrelerine Fraksiyone Edilmesi,M.Ü. Fen Bil.Der.,4,1987

## ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	22.07.1979
Doğum yeri	Burhaniye/BALIKESİR
İlköğretim	1985 - 1990 Ayvalık Altınova Merkez İ.Ö.O
Ortaöğretim	1990 - 1993 Ayvalık Altınova Lisesi
Lise	1993 - 1996 Ayvalık Altınova Lisesi
Lisans	1997 - 2001 Marmara Üniversitesi - Atatürk Eğitim Fakültesi – Kimya Öğretmenliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003 – Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı
Çalıştığı Kurum	2004 – devam ediyor Milli Eğitim Bakanlığı

T.C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KABUL ve ONAY BELGESİ**

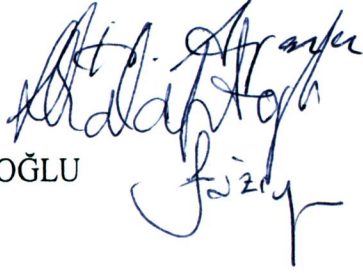
**Buket TAŞTAN**'ın **İLMENİT KONSANTRESİNDEN TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİNİN ELDESİ VE SANAYİYE UYGULANMASI** başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **23.11.2009** tarih ve **2009/27.23** sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında **YÜKSEK LİSANS** Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr.Halim AYRANCI

1. Üye : Prof.Dr.Ersan KALAFATOĞLU

2. Üye :Doç.Dr.Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

Tezin Savunulduğu Tarih : 11.12.2009



**ONAY**

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **11.01.2010** tarih ve **2010/01.09** sayılı kararı ile Buket TAŞTAN'ın Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Prof. Dr. Meral ÜNAL*