

T. C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI ÇAMURDAN

DEMİR, TİTANDİOKSİT VE NADİR TOPRAK

KONSANTRESİNİN KAZANILMASI

DOKTORA TEZİ

Erol ERÇAĞ

Kimya Anabilim Dalı

(Analitik Kimya Programı)

Danışman : Prof. Dr. Reşat APAK

ŞUBAT-1995

ÖNSÖZ

Bir ülkenin kalkınmasındaki en önemli etkenlerden biri de bilim ve araştırmalardaki katedilen yoldur. Kalkınmış ülkelerin seviyelerine ulaşabilmek için bilimin engin okyanusuna, ben de bu çalışmamla bir damla dahi olsun katkıda bulunabilirsem benim için bahtiyarlıktır.

Bana bu gururu tatmama vesile olup beni yönlendiren ve ilgisini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a teşekkürlerimi arz ederim. İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya ve Metallurji Fakültesi elemanlarından sayın Doç. Dr. Süheyla AYDIN'a, Akçimento A.Ş. Teknik Müdürü sayın Erol ÖZBEK'e imkanlarını kullanmama yardımcı olduklarından dolayı, Analitik Kimya'nın tüm çalışanlarına ve sevgili eşim Ayşe ERÇAĞ'a yakın ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ	VI
ABSTRACT	VII
I. GİRİŞ	1
1.1. Kırmızı Çamurlar (Kimyasal Bileşimi), Orijini, Bayer Prosesiyle Üretimindeki Yeri, Kullanılmayan Atık Karakteri, Kırmızı Çamurların Başlıca Değerlendirme Olanakları	1
1.2. Boksitten Alümina Eldesi	4
1.3. Alüminyum Metali Üretimi	6
1.4. Kırmızı Çamurun Başlıca Değerlendirme Olanakları	9
1.5. Kırmızı Çamurlara Uygulanabilen Metalurjik Prosesler.....	13
1.5.1. Karbon Kireç Soda Sinterleme Yöntemi	13
1.5.2. Elektrik Fırını İzabe Prosesi	20
1.5.3. Titan Dioksit	25
1.5.4. Türkiye’de Titan Yatakları	27
1.5.5. Titan Dioksidin Fiziksel Özellikleri	27
1.5.6. Titandioksit Üretimi	27
1.5.6.1. Titan Florür Çözeltisinin Amonyak İle Nötralizasyonu	28
1.5.6.2. Titanil Sülfat Çözeltisinin Termal Hidrolizi.....	28
1.5.6.3. Buhar Fazı Oksidasyon Reaksiyonu.....	30
1.5.7 Titanın Kullanılışı.....	30
1.5.8. Titan Dioksitin Kullanılışı.....	30
1.6. Kırmızı Çamurların İşlenmesinde Kullanılan Süreçler	31
1.6.1. Pelletleme	31

1.6.2. Peletlerin İstenen Özellikleri Sağlaması Dolayısıyla Yüksek Fırında Kullanımı	32
1.6.3. Peletlerde Aranılan Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	32
1.6.4. Yaş (ham) Pelet Oluşum Mekanizması	33
1.6.5. Peletlerde Bağlayıcılar.....	34
1.6.6. Peletlerin Pişirilmesi	35
1.7. Liçing	36
1.8. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu, Ekstraksiyonun Tanımı ve Önemi	38
1.8.1. Ekstraksiyon Operasyonunun Genel Prensipleri	38
1.8.2. Ekstraksiyon Metodları	39
1.9. Likid-Likid Ekstraksiyonu	40
1.10. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu, D2EHPA Ekstraksiyon Sistemi	47
II. MATERYAL VE METOD	50
2.1. Deneylerde Kullanılan Aletler	50
2.2. Kimyasal Maddeler	51
2.3. Hazırlanan Çözeltiler	51
2.4. Kırmızı Çamurun Hazırlanması	53
2.4.1. Peletlerin Yapılması	54
2.4.2. Peletlerin Pişirilmesi (Sinterleştirilmesi)	55
2.5. Elektrik Fırını İzabe İşlemi	55
2.6. Cürufun Liçing İşlemi	57
2.7. Çeşitli Yüzde Konsantrasyonlardaki Sülfat Asidi Konsantrasyonlarına Bağlı Olarak Kırmızı Çamurdan Doğrudan TiO_2 Liçi	58
2.8. Cüruftan Liç Edilen Toplam Demirin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini	59
2.9. Cüruftan Liç Edilen Titan Miktarının H_2O_2 Yöntemiyle Spektrofotometrik Olarak Tayini	60
2.10. Cüruf Liçatında Alizarin S Spektrofotometrik Yöntemiyle Al(III) Tayini	60
2.11. %5'lik D2EHPA/Kerosen Karışımı ile Ti(IV) Ekstraksiyonunda Zamanın Etkisi	61

2.12. Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonu	61
2.13. Demir(II) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'ın Etkisi	62
2.14. SO ₂ İle İndirgenen Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'ın Etkisi	63
2.15. Ti(IV) ve Fe(II)'i Yanyana İçeren Sentetik Çözeltilerin Farklı Konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen İle Ekstraksiyonu	64
2.16. Sentetik Liç Çözeltisinde Titanın Demirden Ayrılması İçin Optimal pH'nın Belirlenmesi	65
2.17. La(III)'ın H ₂ C ₂ O ₄ (Oksalik Asit) İşle Gravimetrik Olarak Çöktürülmesinde Uygun pH Aralığının Seçimi	65
2.18. Nadir Toprak Metallerinin Grup Ayrılması ve Toplam NTM'lerin ICP- Spektrofotometresi İle Tayini	66
2.19. Cüruf Liçatında Toplam Nadir Toprak Metallerinin Arsenazo (III) İle Spektrofotometrik Tayini	66
2.20. Stripping (Sıyırma)	67
III. BULGULAR	69
3.1. Kırmızı Çamurun Hazırlanması	69
3.3. X-Işınları Difraksiyon ve Spektroskopisi Yöntemi ile Kırmızı Çamurun Minerolojik ve Elementel Analizi Sonuçları	70
3.2. Peletlerin Yapılması	74
3.4. Çeşitli Konsantrasyonlardaki Sülfat Asidi Konsantrasyonlarına Bağlı Olarak Kırmızı Çamurdan Doğrudan TiO ₂ Liçi	78
3.5. Cüruftan Liç Edilen Toplam Demirin Atomik Absorpsiyon Yöntemiyle Tayini.	80
3.6. Cüruftan Liç Edilen Titan Miktarının H ₂ O ₂ Yöntemiyle Spektrofotometrik Olarak Tayini	81
3.7. Cüruf Liçatında Alizarin S İle Al(III) Tayini	82
3.8. %5'lik D2EHPA/Kerosen Karışımı İle Ti(IV) Ekstraksiyonunda Zamanın Etkisi	83
3.9. Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH Etkisi	83

3.10. Demir (II) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH Etkisi	85
3.11. SO ₂ İle İndirgenen Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'ın Etkisi	87
3.12. Ti(IV) ve Fe(II)'i Yanyana İçeren Sentetik Çözeltilerin Farklı Konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen İle Ekstraksiyonu	88
3.13. Sentetik Liç Çözeltisinde Titanın Demirden Ayrılması İçin Optimal pH'ın Belirlenmesi	90
3.14. Lantan (III)'ın H ₂ C ₂ O ₄ (Oksalik asit) İle Çöktürülüp Ayrılmasında Uygun pH Aralığının Seçimi	93
3.15. Nadir Toprak Metallerinin Grup Ayrılması ve Toplam NTM'lerin ICP Spektrofotometresi İle Tayini	93
3.16. Cüruf Liçatında Toplam Nadir Toprak Metallerinin Arsenazo (III) İle Tayini	94
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	96
V. ÖZET	106
V. SUMMARY	109
VI. KAYNAKLAR	112
VII. ÖZGEÇMİŞ	118

Ö Z

Kırmızı Çamurdan Demir, Titandioksit ve Nadir Toprak Konsantresinin Kazanılması

Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinin atığı olan kırmızı çamur (K.Ç.); TiO_2 ile pik demirin eldesi ve Nadir Toprak Metalleri (NTM) konsantresinin kazanılması için dolomitik kireçtaşı ve kok kömürü ile 6:6:1 oranında karıştırılarak peletlenir ve $1100^{\circ}C$ 'de sinterlenir.

Hazırlanan sinterlenmiş peletler grafit potada $1550^{\circ}C$ 'ta elektrik fırını izabe işlemiyle pik demir ve cürufa ayrılır.

Cüruf %30'luk H_2SO_4 ile $90^{\circ}C$ 'ta liçing işlemine tabi tutulur. Elde edilen asidik liç çözeltisi 1 gram TiO_2 /litre olacak şekilde seyreltilip, SO_2 gazı ile içerdiği Fe(III) indirgendikten sonra (Fe(II)), %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ile $pH < 0.8$ 'de 5 dakika süre ile (asidik faz/organik faz 1.6/1 olacak şekilde) ekstrakte edilir. Asidik fazdaki Ti(IV) organik faza %99.3 oranında ekstrakte olur.

Solvent faza geçen metaller Ti, U, Th ve NTM'ler %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile organik faz / %10 Na_2CO_3 sulu fazı 5/1 oranında stripping işlemine tabi tutulur. %10'luk Na_2CO_3 fazına geçen Ti(IV) hidrolizlenir ve süzülerek ayrılır. Kalsine edilerek TiO_2 elde edilir.

$Ti(OH)_2$ 'tin ayrılmasından sonra %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi tekrar devrettirilir ve böylece içerdiği Zr, Th, U, La, Y, Yb, Dy, Gd, Eu, Lu kısmen zenginleşir.

ABSTRACT

The Recovery of Iron, Titanium Dioxide and Rare Earth Concentrate from Red Mud

Red mud which emerge as solid wastes of alumina manufacture in Seydişehir Aluminium Plant have been mixed with dolomitic limestone and coke in the mass ratio of 6:6:1, pelletized and sintered at 1100°C for the recovery of TiO₂, pig iron and the rare earth concentrate. The pellets were smelted at 1550°C in graphite crucibles to produce pig iron and a slag product.

The slag was leached with 30% (by mass) of sulfuric acid at 90°C. The acidic leachate was diluted to a TiO₂ concentration of 1 g/L, the ferric iron was reduced by SO₂ to the ferrous state, and Ti extracted with a 5 % solution of D2EHPA in kerosene at a pH<0.8 for 5 minute using an acidic-to-organic phase ratio of 1.6:1.0. The transfer of Ti from the acidic aqueous phase to the organic phase occurred with 99.3 % yield.

When the organic phase was stripped with a 10% Na₂CO₃ solution using a phase ratio of org-to-aqueous 5/1, the stripped Ti(IV) was hydrolyzed as TiO(OH)₂, filtered and calcined to a relatively pure TiO₂ product suitable for pigment production. The remaining valuable elements at much lower concentrations such as Zr, Th, U, La, Y, Yb, Dy, Gd, Eu and Lu were concentrated in the soda-stripping solution after successive stages of stripping up to the point at which their total recovery is economically feasible.

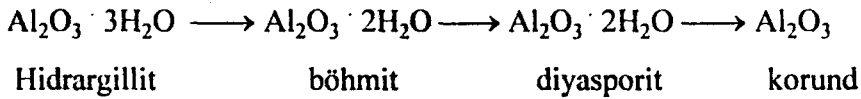
I. GİRİŞ

1.1. Kırmızı Çamurlar (Kimyasal Bileşimi), Orijini, Bayer Prosesiyle Üretimindeki Yeri, Kullanılmayan Atık Karakteri, Kırmızı Çamurların Başlıca Değerlendirme Olanakları

Alüminyum halen dünyada demir ve çelikten sonra en çok üretilen ve tüketilen metaldir. Alüminyum çoğunlukla boksit mineralinden üretilmektedir. Boksitler karışık veya saf olarak üç çeşit cevher ihtiva ederler. Bunlar, diyaspor, böhmit ve hidrargillittir. Böhmit ve hidrargillitin içindeki alümina, alüminyum üretimi için oldukça elverişli olmakla beraber diyaspor bilinen metodlarla ekonomik olarak alüminyum üretimine uygun değildir.

Yurdumuzda alüminyum üretimi için kullanılan boksit cevheri Seydişehir-Akseki bölgesindeki dokuz ayrı yöreden çıkarılmaktadır. Bu yatakların görünür rezervi 38.365.000 tondur (1993 yılı sonu itibariyle). İşletmenin tam kapasitede tükettiği yıllık boksit miktarı tüvenan 475.000 tondur. Dünyada ilk boksitin izine 1821'de Paris Madencilik Okulu'nun Kimya laboratuvarlarında Baux kasabası civarından getirilmiş ve demir cevheri olduğu tahmin edilen bir kayacın incelenmesi sırasında rastlanmıştır. Bu kayacın yaklaşık bileşimi %52 Al_2O_3 , %27.5 Fe_2O_3 , %20.5 H_2O 'dur. İlk boksit işletmesi Villeveyrak bölgesinde açıldı (1).

Alüminyum oksit üretimi için kullanılan boksitlerin elverişliliği, sıranın sağına doğru artar.



En saf boksit korund olmasına rağmen sertliği nedeni ile Al_2O_3 üretimine uygun değildir.

Alüminyum yerkabuğunda %7.45 oranında bulunur. Litosferde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan elementtir. Ülkemizde alüminyum üretimi oldukça yeni sayılır. 1964 yılında M.T.A. tarafından saptanan Seydişehir boksit rezervleri esas alınarak alüminyum tesislerinin inşasına başlanmış, 1973'te alümina ve 1974'de ise alüminyum üretimine geçilmiştir.

Tablo 1.1 : Türkiye'de boksitlerin dağılımı

Bölge adı	Cevher çeşidi	Tahmini rezervi (milyon ton)
Seydişehir-Akseki	Böhmit	45
Zonguldak	Böhmit	1
Muğla	Diyaspor	70
Alanya	Diyaspor	10
Bolkardağ	Diyaspor	10
Tufanbeyli	Diyaspor	10
Islahiye-Payas	Demirli	100-200
Beyşehir-Yalvaç	Demirli	60

Alüminyum üretiminin kostik liç atığı olarak ortaya çıkan kırmızı çamur kimyasal bileşimi incelendiğinde hammadde açısından dışa bağımlı olan birçok ülkede kaynak olarak kullanılabilir. Seydişehir alüminyum tesislerinin atığı olan kırmızı çamurlar, alüminyumoksit, titandioksit, silis, sodyum ve kalsiyum oksitleri az miktarda zirkonyum, toryum, uranyum, itriyum, seryum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, erbiyum, lutesyum gibi nadir toprak metalleri içerirler.

Çeşitli tarihlerde üretilen ve tesisin projelendirilmesinde temel alınan kırmızı çamurun kimyasal bileşimi diğer yıllarla birlikte Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2 : 1991-1992-1993 yıllarına ait kırmızı çamurun kimyasal bileşimi

Bileşenler	Üretim tarihi			
	Proje	1991	1992	1993
A.Z. %	7.76	7.53	7.94	7.93
SiO ₂ %	14.24	15.96	15.51	15.60
Fe ₂ O ₃ %	36.92	38.09	37.33	37.40
Al ₂ O ₃ %	18.47	18.34	19.40	19.40
TiO ₂ %	-	4.84	4.86	4.96
CaO %	3.54	2.13	2.86	2.17
Na ₂ O %	8.64	10.00	8.77	9.57
V ₂ O ₅ %	-	0.044	0.044	0.046
P ₂ O ₅ %	-	0.18	0.17	0.17
S %	-	0.068	0.074	0.075
CO ₂ %	-	1.83	2.24	1.43

Tablo 1.2 incelendiğinde kırmızı çamur Na₂O ve Al₂O₃ içeriğinin Seydişehir alüminyum fabrikalarının üretim projesinde öngörülen değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir. 1993 yılında tüketilen boksitin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin üretim için planlanan proje boksit değerlerine yakın olduğu hatırlanırsa Al₂O₃ değerlerinin yüksekliği düşük otoklav modülü nedeniyle (otoklav çözeltisi içinde gr/lt olarak Na₂O/Al₂O₃ oranı) hidroliz kayıplarının artışı ile açıklanabilir.

Seydişehir Alüminyum Fabrikası'nda 1993 yılında 378.921 ton boksit kullanılarak 176.609 ton fiili alümina üretimi yapılmıştır. Aynı dönemde 113.031 ton alümina kullanılarak 58.501 ton sıvı alüminyum üretimi gerçekleştirilmiştir.

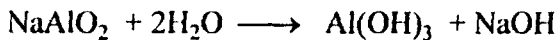
Tablo 1.3 incelendiğinde kırmızı çamur barajına ünitelerden atılan atıkların (m³) cinsinden yıllara göre dağılımı görülmektedir.

1.2. Boksitten Alümina Eldesi

Halen boksitten alümina üretimi bazik, asidik ve elektrotermik yöntemlerle yapılmaktadır.

Seydişehir Etibank Alüminyum Tesisleri'nde düşük silikatlı cevherlere uygulanan Bayer prosesiyle bazik yöntemle alüminyum üretilmektedir.

Bayer prosesinde ekonomiklik, boksitin silis modülü ($\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$) cevher stok panolarında 7 ya da 7'den büyük olacak şekilde düzenlenerek kırma ünitesine alınır ve çekiçli kırıcılarla 40 mm çapına kadar ufaltılan boksit depolarda karıştırıldıktan sonra küreli değirmenlere 80°C sıcaklıkta sıvı/katı oranı 0.60-0.90 olacak şekilde sodyum hidroksit ile yaş öğütme uygulanarak ham pulp hazırlanır. Desilikasyon tanklarında ham pulp 4-5 saat bekletilir; sıcaklık 105°C 'ye çıkarılır. Çözeltideki silikatlar sodyum alüminyum silikat halinde katı faza geçerler. Ham pulp 170°C 'ye kadar ön ısıtıcılarda dolaylı ısıtılır ve bu işlemde sonra otoklavlarda 30 atmosfer basınç altında $230-240^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 1.5 saat süre ile doğrudan buharla ısıtılarak otoklav pulpu elde edilir. Boksitteki Al_2O_3 , sodyum alüminat halinde çözeltiye geçer. Çözelti 240-250 g/L Na_2O , 230-250 g/L Al_2O_3 içerir. Buharı alınarak sıcaklık 100°C 'ye düşürülür. Çözeltinin konsantrasyonu seyrelme karıştırıcılarında çökmeyi kolaylaştıracak değere ayarlanarak 150 g/L Na_2O konsantrasyonuna düşürülür. Çözelti kırmızı çamur çöktürme tiknerlerine (kıvamlaştırıcı) gönderilir. Flokulant olarak %0.4 un ilave edilerek çökme kolaylaştırılır. Sıvı/katı oranı %2.5-3 arasında tutulur. Burada pulp alümina ve kırmızı çamur olarak ayrılır. Alt akım kırmızı çamur olup sıcak su ile ters akım ilkesine göre kademeli yıkama işlemine tabi tutulur. Üst akım 150 g/L Na_2O içeren alümina çözeltisidir. Çözelti 65°C 'ye soğutulup aşılama hidrati ile tanklarda karıştırılarak dekompozerlere (ayırıştırıcı) gönderilir. 55°C 'de 72 saat bekletilir.



reaksiyonuna göre oluşan hidroliz olayı sonucu alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir. Havalandırarak çökme önlenir. Dekompozisyon sırasında sıcaklık, kostik modülü ($\alpha = 1.645 \text{ Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), alüminat çözeltisinin konsantrasyonu, aşılama oranı, karıştırma ve zaman, özen gösterilmesi gereken parametrelerdir. Daha sonra dekompozit pulp hidroseparatorlar ve hidrat çöktürücü tiknerlerinde çöktürüldükten sonra alt akım yıkama işlemine tabi tutulup vakum filtrelerinde filtrasyon işleminden geçer. Elde edilen hidrat %0.35 Fe_2O_3 içerir. Döner fırınlarda 1250°C sıcaklıkta fiziksel nem ve kimyasal yapıya bağlı suyu uçurulur. Kalsinasyon fırınlarından yaklaşık 1000°C sıcaklıkta çıkan alümina silindirik döner soğutucularda soğutulduktan sonra elektroliz hücrelerine ya da ticari alümina sülolarına pompalanır. Alüminyum üretiminde kullanılacak alüminanın kimyasal bileşimi Tablo 1.3'te verilmiştir.

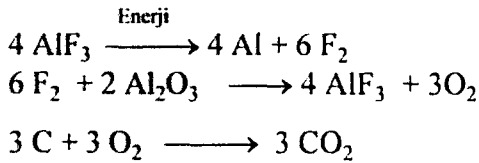
Tablo 1.3: Alüminyum üretiminde kullanılan alüminanın bileşimi

Alümina (Al_2O_3)	% 98.4
Silisyum di Oksit (SiO_2)	% 0.01-0.025
Demir (III) Oksit (Fe_2O_3)	% 0.015-0.04
Sodyum Oksit (Na_2O)	% 0.3-0.65
Kalsiyum Oksit (CaO)	% 0.015-0.07
Çinko Oksit (ZnO)	% 0.007-0.002
Titan (IV) Oksit (TiO_2)	% 0.002-0.007
Fosfor pentaoksit (P_2O_5)	% 0.0001-0.003

1.3. Alüminyum Metali Üretimi

Bütün dünyada alüminadan alüminyum üretimi için Hall - Heroult prosesi kullanılmaktadır. Erimiş tuz banyosunda elektroliz ilkesine dayanan bu proseste elektrolit temelde bir kriyolit (Na_3AlF_6) ve alümina (Al_2O_3) karışımıdır. Genellikle akımı ve enerji verimini artırmak için az miktarda AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 gibi tuzlar katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Elektroliz olayı $960-980^\circ\text{C}$ civarında reflakter tuğla tuğla ile astarlanıp karbon bloklar ile kaplanmış çelik hücreler içerisinde gerçekleştirilir. Anodlar ise karbondur. Hücre büyüklüğüne bağlı olarak akım yoğunluğu $0.6-1.0 \text{ A/cm}$ olacak şekilde verilen doğru akım ve yaklaşık $4.3-4.8 \text{ V}$ gerilim altında elektroliz olur. İşlem bir defa başladıktan sonra joule olayı nedeniyle ergimiş halde kalır. Kriyolit kararsız bir komplekstir, bu nedenle elektroliz banyosunda $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ halinde bulunur ve elektrodalara uygulanan potansiyel farkında elektroliz olmaz, olduğu gibi kalır, yalnız AlF_3 iyonlarına ayrılır. Alüminyum katoda, flor anoda gider.

Fakat florun anodda açığa çıkmasına müsaade edilmez. Banyoya elektrolit olmayan alümin ilave edilir. Anottaki flor alümine etki eder ve tekrar AlF_3 meydana gelir. Çıkan oksijen grafiten yapılmış anodu yakar. Elektroliz esnasında üç işlem oluşur.

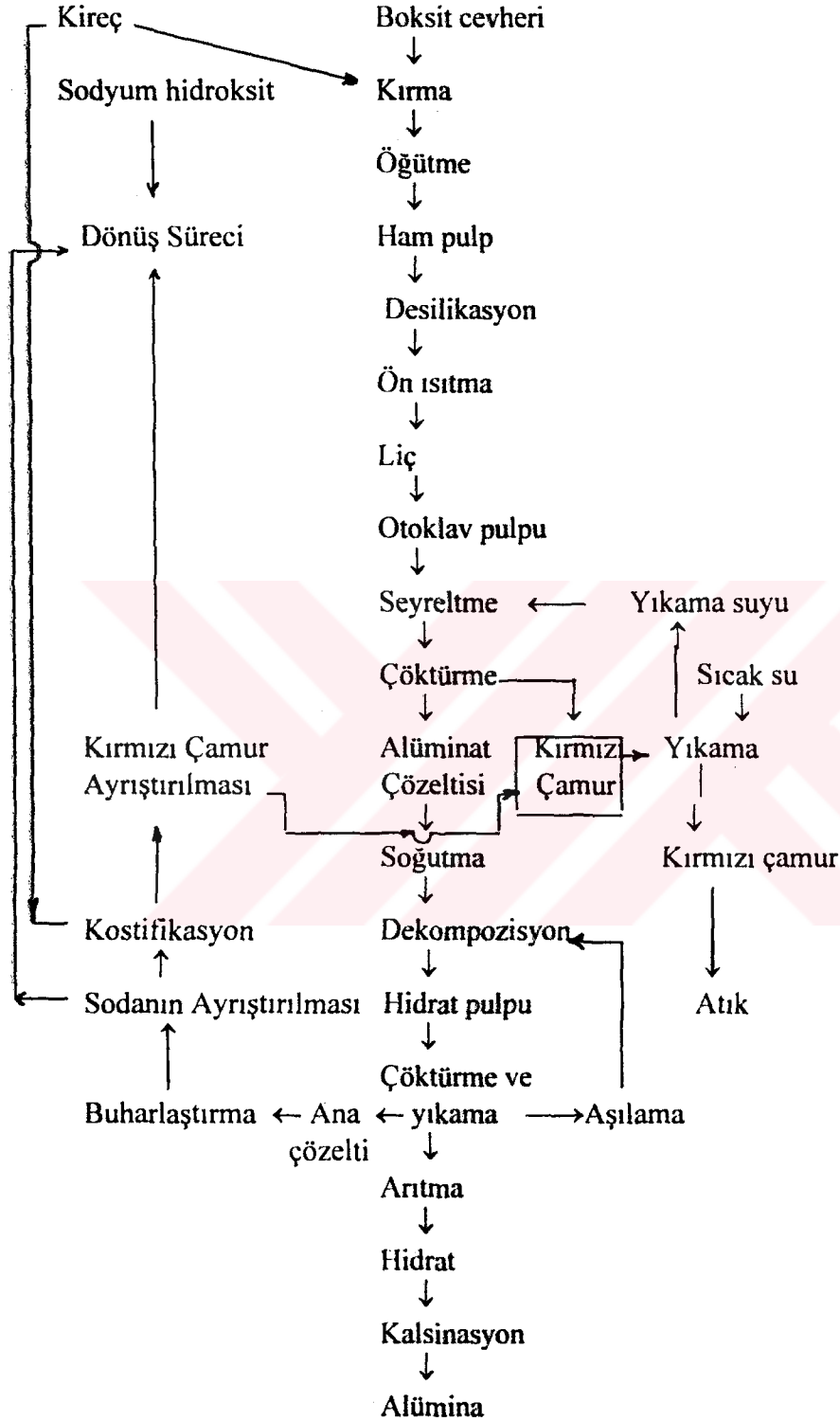


Reaksiyon sıcaklığında alüminyum yoğunluğu elektrolitin yoğunluğundan daha fazla olduğundan sıvı alüminyum hücre tabanında birikir ve aynı zamanda katod işlevi görür. Tabanda biriken alüminyum periyodik olarak vakum pompaları ile hücrelerden alınır. Üretilen alüminyum ticari saflıktadır. Yaklaşık olarak 1 ton

Tablo 1.4. Alümina fabrikasından kırmızı çamur barajına atılan ve geri alınan miktarlar

Aylar	Barajdan alınan su m ³	Baraja giden pulp				toplam atılan m ³
		Çamur ton	Çamur m ³	Çamurun sıvısı m ³	04 hat-tandan m ³	
OCAK	0	12915	4305	30221	4900	39426
ŞUBAT	0	15221	5074	36378	5600	47052
MART	0	17112	5704	41069	0	46773
NİSAN	0	10253	3418	24710	320	28447
MAYIS	0	6549	2183	14866	1600	18649
HAZİRAN	0	13742	4581	30645	560	35785
TEMMUZ	0	17078	5693	41158	0	46851
AĞUSTOS	0	18547	6181	44884	720	51785
EYLÜL	0	18593	6198	45925	1680	53803
EKİM	0	16513	5504	39466	210	45180
KASIM	0	16518	5506	40634	0	46140
ARALIK	0	16640	5547	39936	0	45483
YILLIK	0	179681	59892	429892	15590	505374
2. bölümden atılan diğerleri						111708
Yaş öğütme, buharlaştırma, su sirkülasyonu						22670
Kriyolit ünitesinden						28800
Baraja atılan genel toplam						668552
Barajda kalan net miktar						668552

Bayer Prosesi Akım Şeması



alüminyum üretmek için 2 ton alümina, 450 kg petrol koku, 200 kg taş kömürü zifti ve 100 kg florürlü bileşikler (Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2) gereklidir.

Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nde dikey pimli soderberg anodlu hücreler kullanılmaktadır. 100 KA lik hücreler yaklaşık 4.5 V gerilim ile çalışmaktadır. Toplam 248 adettir.

1.4. Kırmızı Çamurun Başlıca Değerlendirme Olanakları

Halen çok az bir kısmı değerlendirilen Türk kırmızı çamuru ana bileşenler olarak demiroksit, alüminyum oksit, silis, titandioksit, sodyum ve kalsiyum oksitler ve az miktarda Zr, Y, Th, U ve nadir toprak metalleri (NTM) içerir.

Goldschidt'in atmosferik şartlarda değişim (weathering) kuramına göre iyonik yük/iyonik yarıçap oranı şeklinde tanımlanan iyonik potansiyel, boksitlerin jeolojik oluşumu sırasında hangi elementlerin boksitte derişikleneceklerini belirten önemli bir parametredir (2). Düşük iyonik potansiyelli (Alkali ve toprak alkali metalleri, Cu, Ni, Mn, Pb, Zn vb. gibi metaller) elementler "weathering" olayında çözünen katyonlar verirler ve iyonik çözeltide kalırlar. Orta potansiyelli elementler hidrolitik olarak çökeliş boksitte derişiklenirler. Böylece iyonik yük/yarıçap oranı 3.0-9.5 arasında olan Al, Fe, V, Nb, Th, Ti, U, Zr gibi metaller boksidofil elementler sınıfına girerler. Yüksek iyonik potansiyelli (B, P, Cu, Ni, S gibi) elementler ise çözünen kompleks anyonları verirler ve boksitte derişiklenmezler. Bu kuram La için doğrulanmamıştır, yani bazı boksitlerde La için fakirleşme değil zenginleşme söz konusudur. Kırmızı çamurlarda ise boksite göre daha ileri zenginleşme olur; V, Zr, Nb, La, Ce, U, Th, Ti, Gd, Tb, Er, Dy gibi elementler boksitten alümina üretimini amaçlayan kostik liçingi sırasında kırmızı çamurda zenginleşir; buna karşılık Ga, Be gibi elementler ve kısmen V, liç çözeltisine geçerek kırmızı çamurda fakirleşir.

1976'da toplanan kırmızı çamur örneklerinde tarafımızda yürütülen analizlerde, uranyum bromo-PADAP yöntemiyle spektrofotometrik; Ga, As, Y, Zr, Nb, Th, Ce ve NTM'leri X-ışınları floresans spektrometrik (XRF) yöntemiyle tayin edilmiş olup sonuçları şöyledir : (ppm ya da $g L^{-1}$ olarak) U : 31, Ga : 4, As : 202, Y : 123, Zr : 800, Nb : 98, Th : 72, Ce ve NTM : kalitatif olarak varlıkları saptanmıştır.

Karışık yapıda çok komponentli sistemler olarak kırmızı çamurlar sodyum alüminosilikat, kaolinit, şamosit, demiroksitleri (hematit) ve hidroksitlerden oluşurlar (3).

Seydişehir kırmızı çamurlarında esas olarak demir: hematit, titan: demir titan oksitler ve alüminyum: sodyum alümino silikatlar şeklinde bulunurlar. Kırmızı çamurların %94'ü 10 mikronun altında tane boyutuna sahip olup, yoğunluğu 2.7-3.2 ton/ m^3 özgül yüzey alanı 5-30 m^2/g arasında değişim göstermektedir. Değerlerin kazanımı açısından gravitasyonel, magnetik ve boyutsal ayrımların fazla bir yarar sağlamadığı önceki çalışmalardan saptanmıştır.

Kırmızı çamurların toplu değerlendirilmesini hedef alan sinter ya da izabe yöntemiyle pik demir üretimi ve cürufun işlenmesi yolu dışında, pek çok münferit değerlendirme seçenekleri mevcuttur (4). Bu seçeneklerin başlıcaları, kırmızı çamurların atık su ve gaz arıtımı için adsorban, V-içeren konverter curufların yükseltgen kavrulmasında inert katkı maddesi, yapay agregat hammaddesi ve kömürün sıvılaştırılmasında katalizör olarak kullanılmalarıdır.

Kırmızı çamurların mineral asitleriyle ön işlem görüp kavrulması sonucu atık su ve gaz arıtım işlemlerinde adsorban ve poliakrilat türü bazı flokülasyon yardımcısı oligomerlerle karıştırılarak flokülün maddeler ele geçer. Bu maddeler, adsorpsiyon ve flokülasyon yoluyla askıdaki madde miktarı fazla, BOD'si yüksek As, P, Cr ve bazı metallerle ve tekstil boyalarıyla kirlenmiş suların tasfiyesinde (5) ve adsorpsiyon yoluyla egzoz gazlarından, atmosferik kirlenme asit yağmurları açısından büyük önem

taşıyan kükürt ve azot oksitlerinin giderilmesinde kullanılabilirler (6, 7, 8, 9). Kırmızı çamurdan elde edilen bu adsorban ve flokülünler, performans açısından kendilerinden daha pahalıya mal olan aktif karbon, silikajel, alümina gibi adsorban ve alüminyum sülfat gibi flokülünlerle yarışabilirler. Ayrıca başka yöntemlerle giderilmesi güç (örneğin radyoaktif atıklar gibi) atıkların giderilmesinde, kırmızı çamurlar hidrolik çimentoya karıştırılarak pirit sinteri yerine kullanılabilirler. Japonya'da geliştirilen bir prosese göre (10) kırmızı çamur %30 nem ortamında filtre edilmekte ve bu malzeme çimento üretiminde 30-45 kg çamur/ton oranında kullanılmaktadır. Vanadyum içeren konveter cürufları kırmızı çamur ve soda ile karıştırılarak sinterlenirse vanadyum kazanılabilir. Yükseltgen sinterleme 850-900°C'de 2.5-3.5 saatte yapılır. Soda tüketimi molce %150 - 200, granül boyutu 6-15 mm olup bu şekilde hazırlanmış sinterlenmiş ürünler suda çözülebilmekte ve bu vanadyum geri kazanılma oranı %80-90 arasındadır. Ayrıca kavrulma ürününden alümina da liç edilebilir. Kırmızı çamurların gerek alkali reaktif, gerekse inert katkı maddesi işlevi gördüğü bu yükseltgen kavurma işleminin ürünlerindeki NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13}$ ve γ veya $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bulunur (11).

Kırmızı çamurlar yapay agregatların üretiminde doğrudan kullanılmaz, çünkü kalsinasyon ürünleri gözenekli değildir, bu nedenle alkali mineralleri ve silis ile karıştırılmaları gerekir. Bu amaçla doğal silisik taşın rafinasyonundan gelen atıklar, bir miktar kırmızı çamur ile karıştırılır ve 1100-1200°C'de ateşlenerek özgül ağırlığı ve su absorpsiyon oranı uygun hafif agregat üretilir. Bu agregatlar yüksek dayanımlı bir beton ürünü yapı taşı olabilir (12).

Kurutulmuş kırmızı çamurlar dolgu maddesi, aşındırıcı (abrasiv), ya da pigment olarak kullanılabilir. Yüksek demir içeren kırmızı çamurla seramik yer karosu imalinde pigment olarak kullanılır (13). Ergimiş halde çelik yapım cürufu, ergime safhasında ağırlığının %5-50'si kadar kırmızı çamur ile karıştırılıp ısıtılma işlemine uğratılırsa serbest CaO içermediğinden dağılmayan sert bir ürün verir ve bu ürün karayolu yapımında yatak malzemesi olarak kullanılabilir (14).

Almanya'da VaW (GFR) ile Building Material Research Institute işbirliği yaparak bu malzemeye 30.000 m²'lik deneme yolu inşaatı yapılmıştır (15, 16). Elektrik fırını ve konverter cürufalarının da kırmızı çamurlarla sinterlenmesi sonucu, içeriği $3CaO \cdot Al_2O_3$, gehlenit ve az miktarda hematit olan, serbest CaO içermeyen bu nedenle kaynar suya yatırıldığında bile dağılmayan bu cüruf ürün ele geçer (17).

Kırmızı çamurlar mineral asitlerle muamele edilip çözeltinin kaynama noktasında yedirilir, kısmen nötrleştirilip suyu giderilir, basınç altında pelletlenir ve kalsine edilirse, adsorban, durultucu, katalizör vb gibi işlevler görebilen aktif bir materyal ele geçer. Bu tür bir kırmızı çamur katalizörü, kömürün sıvılaştırılmasında kullanılabilir. Kömürün bir kırmızı çamur katalizörü varlığında ve karbon monoksit akımında otoklav işlemine uğratılmasıyla oksijen içeriği düşer ve düşük mol tartılı bileşikler oluşur (18).

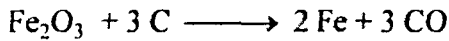
Görüldüğü gibi kırmızı çamurların zengin çeşitlilik gösteren uygulama alanları vardır; ancak bunların ortak özellikleri, kırmızı çamurların içerdikleri bütün değerlerin bir arada kazanımına olanak vermemeleridir. Bu nedenle son yıllarda giderek önem kazanan rasyonel çözüm, kırmızı çamurları sinter ve izabe işlemleriyle pik demire indirgeyerek demir değerlerini kazanmak ve izabe sırasında cürufa geçen alümina, sodyum oksit, titandioksit, Zr, U, Th ve NTM'lerini liçing, hidrolitik çöktürme, klorinasyon (19), kristalizasyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemlerle elde etmektir. Sıralanan bu değerler alındıktan sonra cürufun liç atığı yerine göre gübre (20), çimento vb yapımında kullanılmaktadır. Kırmızı çamurdan öncelikle demir ve alüminyum değerlerinin kazanımı için önde gelen iki yol; karbon-kireç-soda sinterleme prosesi ve kok ve kireç taşı (veya dolamitik kireç taşı) ile yapılan elektrik ark fırını izabe prosesidir. Sinter prosesinde demir içeren magnetik ürün ince dağılmış olup gangdan ayrılması güçtür. İzabe prosesinde ise yüksek verimle pik demir ele geçer ve ana komponenti kalsiyum alüminat olan cürufun soda ile liçinginden alüminanın büyük bir miktar sodyum oksit kaybı göze alınır.

1.5. Kırmızı Çamurlara Uygulanabilen Metalurjik Prosesler

1.5.1. Karbon Kireç Soda Sinterleme Yöntemi

Kırmızı çamurların boraks-soda karışımı ile sinterlenmesi araştırma safhasında yaygınlık kazanmamış bir uygulama olup, (21) bu işlem sırasında çözünmeyen Fe, Ti, Mg, SiO₂ ve alkali toprak oksitleri kalıntıya; alüminat, kromat, vanadat ve manganatlar liçata geçer. Kalıntı fırında indirgenerek metalik demir, fırın cürufundan titan dioksit ve liçattan karbondioksit nötralleşmesiyle alümina kazanılır.

Sinterlemede genellikle izlenen yol, kırmızı çamurların kireç ve kok ile karıştırılarak 1000-1100°C'de döner fırında ısıtmaktır. Gerek metalik demir verimi gerekse ele geçen nodüllerdeki demir içeriği %80 civarındadır ve bunun büyük kısmı, çapı 1.5 mm'den büyük olan şekilsiz nodüller (aglomeratlar) halindedir. Sinterlemede % 1.5 S içeren kok kullanıldığında kazanılan demirde % 0.6-0.7 S bulunur. Ayrıca kırmızı çamurda mevcut P'un yaklaşık %60'ı demire geçer. Genellikle semi kok ve kok artıkları gibi ucuz redüksiyon araçları kullanılır ve demir oksitlerin indirgenmesi için



denkleminin gerektirdiği stökiyometrik miktarın %170-180'i kadar kömür alınır. Sinter şarjında optimal kireç oranı, kırmızı çamurun kuru ağırlığının % 4-7'si kadardır; bu durumda şarjın yumuşama ve ergime sıcaklıkları arasındaki fark 100-120°C arasındadır. Demirin magnetik olarak ayrılmasından sonra cüruf 1250°C'de kireç-kostik karışımı ile sinterlenip liç edilebilirse kırmızı çamurun içerdiği Al₂O₃ ve Na₂O'nin %80'ine yakın bölümü kazanılabilir (22). Liç çözeltisi Bayer Proses akımına geri döndürülebilir. Demirin giderilebilmesini izleyen adımda kalan cüruf, kireç soda karışımı ile 1150-1250°C'de sinterlenebilir; sinterlenmiş kütle öğütülüp Bayer

prosesinden gelen kireç-alüminat likörüyle liç edilirse kırmızı çamurun içerdiği alümina değerleri %90'a kadar kazanılabilir.

Sinterleme sırasında sodyum alüminat ve ferritler, dikalsiyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ve Na_2O ve $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 1 ve 2 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 1 ve 2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) solid çözeltileri oluşur (23). Sinterlerin faz mineralojik bileşimleri, bunların yumuşama ve ergime noktalarını belirler, kırmızı çamurlarda mevcut zeolit ve sodalit tipi sodyum alümino-hidro silikatlar ısı bakımından kararlıdır ve 1400°C 'nin altında pek az bozunurlar. Buna karşılık bu silikatlar kok-kireç sinterleşmesinde daha düşük sıcaklıklarda ayrışır.

Sinterleme işlemi, kireç-soda karışımı yerine sadece soda ile yapılırsa kırmızı çamurdaki V. liç çözeltilisine geçer, ancak Na_2O ve Al_2O_3 liç verimleri düşer, ayrıca TiO_2 sinter liç artığından sülfat asidi ile kazanıldığından soda sinterlemesinde bir miktar sülfat asidi kaybı göze alınır.

Sinter kütlesinin hidrokimyasal olarak işlem görmesinde alümina ve sodyum oksit fraksiyonlarının kazanımı açısından silisli bileşiklerin ve TiO_2 'in varlığı olumsuz etkiye sahiptir, TiO_2 varlığında Al_2O_3 ve Na_2O liçingi, sinterleme sıcaklığının azaltılmasıyla azalır.

Sinterlenmiş kütlenin liç artığından demir aglomeratları magnetik olarak ayrılıp fırında ergitilirse, demir ürünün saflığı yükseltilir. Demirin giderilmesinden kalan cüruf kireç-soda sinterlemesini takiben öğütülüp Bayer proses ana çözeltilisi ile liç edildikten sonra kalan artık çimento imalinde kullanılabilir.

Kırmızı çamurun sinterleme etkinliğini arttırmak amacıyla ortama yüksek demir içeriğine göre kalsit ve soda katılması, solid redükleyiciye yer vermeyen indirgen atmosferli sistemler kullanılması gibi önlemlere başvurulabilir. Sinter bölgesinde cüruf oluşumunu azaltmak amacıyla kırmızı çamura eşit ağırlık oranlarında düşük evsafli boksitler karıştırılabilir (24).

Amerikan Bureau of Mines tarafından geliştirilen karbon kireç soda sinter prosesinde (25), şarj sinterlenir, soğutulup öğütüldükten sonra liç edilir ve liç artığı manyetik ayırmaya uğratılır. Bu proseste alümina verimi %85-80, metalik demir verimi %80 dolayındadır; ancak magnetik ürün ince dağılmış olup gangdan ayrılması güçtür. Sinter ürünü liç artığının magnetik olmayan kısmından sülfat asidi liçingi ile %96 TiO₂ içeren bir titanya ürünü kazanılabilir.

Pilot sinterleme araştırmalarında tam olarak amaca uygun olmamasına rağmen şaft tipi bir fırın kullanılmış olup, şaft grafit plakalarla astarlanmış, grafit astar ile çelik kabuk arasına izolasyon tuğlaları yerleştirilmiştir. Kırmızı çamur pelletleri şaft üzerindeki bir ağızdan beslenip düşerken ısıtma bölgesinin hemen altında şaftı çevreleyen bir su ceketini tarafından soğutulur ve bir kapsülün içine alınır. Yanma gazları, yanma odasının dibine yakın yerleştirilen üçgen şeklindeki açıklardan şafta geçerken, bu açıklarda şaft boyunca uzanan V şeklindeki grafit levhalar, pelletlerin yanma odasına düşmesini önler. Fırın propan yakar ve belirli bir yanma gazı bileşimini korumak üzere gaz yakıcısından hava ve propan akımları ayarlanır. Kırmızı çamur ve karbon-kireç-soda katkıları, suda çözünen sodyum karbonat ile kırmızı çamur taneleri arasında maksimum teması sağlamak için ıslak karıştırılır. 800°C'nin altındaki sinterlemelerde demir kazanımına olanak yoktur. 850°C de demir verimi %74 olup sıcaklığın 1050°C'ye kadar yükseltilmesiyle bu verim %70'e kadar düşer. Türk kırmızı çamurlarına benzerliği açısından bileşimi % olarak Al₂O₃ : 14.6, SiO₂ : 3.4, TiO₂ : 6.9, Fe₂O₃ : 50.9, Na₂O : 3.2, CaO : 4.5, K.K. : 10.9 olan Jamaika kırmızı çamurlar burada örnek olarak verilmiştir; ve bu kırmızı çamurlar uygulanan Amerikan Bureau of Mines sinter prosesinde alümina kazanımı açısından verim 800°C'de %80, 900° ve üstündeki sıcaklıkta %90'dır. %90'lık bir alümina verimine ulaşmak için gereken (Na₂CO₃ /Al₂O₃) mol oranının minimal değeri 1.15'tir. Tersine, bu mol oranında, (sinterin magnetik kısmından izole edilebilen) demir verimi düşük (%51), magnetik fraksiyonun demirce zenginliği ise yüksektir (%72). Alümina verimi yönünden CaO/TiO₂ oranı optimal 1.75 civarındadır. (Tüm deneylerde sinter sıcaklığı 1000°C, süre 1.5 h, 3C/Fe₂O₃ mol oranı 1.0 alınmıştır). Burada sıralanan tüm değişkenler, farklı orijinli kırmızı çamurlar için farklı optimal değerler alırlar.

Kırmızı çamur sinter liç atıklarının ince dağılmış magnetik fraksiyonlarında titanlı gang materyali demir ürünle iyice karışmış durumdadır. Magnetik sinter fraksiyonunu kürelî değirmende öğütmekle demir ürünündeki TiO_2 içeriği %7'den %5'e düşürülebilir, aynı şekilde fraksiyon demirce zenginleşmiş olur. Magnetik kısım tabletlerinin magnezya krözede $1500^{\circ}C$ 'de indüksiyon fırınında ergitilmesiyle %95 demir içeren bir ürüne ulaşılabilir.

Magnetik fraksiyonda ince dağılmış demir ürün beklemeye havada okside olacağından demir verimi düşer, bunun nedeni magnetik konsantre kurutulup briketlendikten sonra zaman yitirmeden ergitilmelidir. Ergitilmiş ürün ham demir olarak veya C ve P içeriğinin büyük bölümü yükseltgenip giderildikten sonra çeliğe rafine edilip pazarlanabilir.

Karbon-kireç-soda sinter prosesinde Fe ve Al_2O_3 kazanımına karşın kırmızı çamurdan nihai olarak kurtulma sorunu çözülmüş olmaz, çünkü sinter liç artığının magnetik olmayan kısmından (proses ekonomisinin elverdiği ölçüde) H_2SO_4 liçingi ile TiO_2 kazanılsa dahi, hala sinter şarj kütlesinin yaklaşık %30-35'ini kapsar.

Sinterleştirme prosesinin Türk kırmızı çamuruna uygulanışı ve asit liçi ile çözeltiye alınabilme koşulları incelenmiştir (26). Burada sinterleme işleminden amaç kırmızı çamurdaki alüminyum ve titanyum maksimum, demiri minimum oranlarda çözeltiye geçirmektir (26). Bunun için kırmızı çamur örneğinin $Na_2CO_3/Al_2O_3 = 0.5-1.0-1.5$; $CaO/TiO_2 = 1.0-1.5-2.0-2.5$; $3C/Fe_2O_3 = 1.07$ oranlarında kömür+kireç+soda ile karışımları hazırlanmış ve bunlar $700-800-900-1000^{\circ}C$ sinter sıcaklıklarında 0.5-1.0-1.5-2.0 saat süre ile sinterlenmiştir. %90'ı -200 mesh tane iriliğine kadar öğütülen her bir örnek 1.0-2.0-3.0- N H_2SO_4 ile 1 saat $60^{\circ}C$ sıcaklıkta liç edilmiştir. Denemeler sonucunda sinter sıcaklığının en düşük olduğu $700^{\circ}C$ 'de titanyum maksimum oranda çözeltiye geçtiği, sinter sıcaklığı ve sinter süresi arttıkça bu oranın azaldığı görülmüştür. Çalışmadaki bulgulara göre titanyum eldesi maksimize edilmek isteniyorsa bu sıcaklığın $700^{\circ}C$; alüminyum eldesi maksimize edilmek isteniyorsa bu sıcaklığın $900^{\circ}C$ olması

gerekmektedir. Her iki elementin de maksimum oranda çözeltilmeye alınabilmesi için uygun koşul bulunamamıştır (26). Sinter prosesinde titanın çözeltilmeye alınması CaO/TiO_2 'nin artan oranlarda zamandaki değişim incelenerek 2 saat süre ile sinterlenmiş örnekler için TiO_2 verimi, H_2SO_4 konsantrasyonu ile artmıştır. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$; $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 1.5$ oranlarında TiO_2 verimi bir maksimum göstermiş, CaO/TiO_2 oranı arttıkça verim azalmıştır.

Titanın çözeltilmeye alınması $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nın değişen oranlarında incelendiği zaman değişik sinter sıcaklıklarında 2 saat sinterlenmiş örnekler için $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 1.5$ 'ta sabit tutulduğunda $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının maksimum titan kazanımı için 1.0 olarak seçilmesi gerektiği görülmüştür.

Tablo 1.6'da $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$; $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 1.3$, $3\text{C}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.07$ oranında değişik sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş kırmızı çamur örneklerinin değişik konsantrasyonlarda H_2SO_4 ile liçi sonucu çözeltilmeye geçen TiO_2 'nin verimleri (katı/sıvı oranı : 1/25) gösterilmiştir.

Tablo 1.5. Asitliğe, zaman ve sıcaklığa bağlı olarak TiO_2 liç verimi

1 N H_2SO_4 için sinter sıcaklığına göre TiO_2 'nin verimleri

Sinter süresi (saat)	700°C	800°C	900°C	1000°C
0.5	15.56	12.96	9.51	9.51
1.0	12.97	9.51	7.78	7.78
1.5	11.24	7.78	6.05	6.91
2.0	10.37	7.78	7.55	7.01

2 N H_2SO_4

0.5	29.51	26.13	21.07	14.33
1.0	29.51	21.06	10.11	12.64

1.5	21.06	16.01	10.11	12.64
2.0	24.44	15.17	10.43	9.81
3 N H₂SO₄				
0.5	39.51	37.36	25.14	17.24
1.0	37.36	27.31	15.51	15.51
1.5	34.63	21.84	13.51	14.08
2.0	29.89	20.11	14.37	12.93

Tablo 1.6 : Na₂CO₃ /Al₂O₃ = 0.5, CaO/TiO₂ = 1.5, 3C/Fe₂O₃ = 1.07 oranında 2 saat sinterlenmiş kırmızı çamurun değişik konsantrasyondaki H₂SO₄ çözeltileri ile 65°C'de 1 saat süre ile liçi (katı/sıvı oranı 1/25)

TiO₂ 'in % verimleri

Sinter sıcaklığı (°C)	1 N H ₂ SO ₄	2 N H ₂ SO ₄	3 N H ₂ SO ₄
700	1.14	20.88	26.34
800	9.71	20.39	23.81
900	8.68	13.36	16.39
1000	7.96	12.55	13.39

Na₂CO₃/Al₂O₃ = 0.5, CaO/TiO₂ = 2.0 oranı için

700	14.45	28.13	34.45
800	7.48	17.94	21.28
900	5.63	11.48	15.09
1000	5.03	9.81	11.22

Na₂CO₃/Al₂O₃ = 0.5, CaO/TiO₂ = 2.0 oranı için

700	18.61	30.61	36.59
800	9.49	20.11	22.85
900	6.99	11.11	11.73
1000	6.37	9.62	10.87

Tablo 1.7 : $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$; $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 1.5$; $3\text{C}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.07$

oranında değişik sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş kırmızı çamur örneklerinin değişik konsantrasyonlardaki H_2SO_4 çözeltileri ile 65°C 'de 1 saat süre ile liçi (katı/sıvı oranı : 1/25)

1 N H_2SO_4 için sinter süresi (saat)	Sinter sıcaklığına göre TiO_2 'nin % verimleri			
	700°C	800°C	900°C	1000°C
0.5	18.51	10.61	8.31	7.69
1.0	18.71	13.72	12.47	12.27
1.5	20.37	14.97	11.64	11.43
2.0	18.71	16.01	11.64	10.81

2 N H_2SO_4

0.5	31.61	22.66	19.01	17.05
1.0	28.07	19.54	16.31	14.35
1.5	28.48	20.37	15.71	13.71
2.0	27.44	20.37	17.37	13.51

3 N H_2SO_4 için

0.5	26.59	28.07	23.84	22.28
1.0	34.43	26.17	21.51	19.23
1.5	34.62	26.86	21.92	19.14
2.0	34.47	28.51	24.75	17.67

1.5.2. Elektrik Fırını İzabe Prosesi

Bu alanda pekçok uygulama olmakla beraber burada sadece en karakteristik olan Yugoslav (25) ve Amerikan (27) uygulamalarına yer verilmiştir. Yugoslav uygulamasında yüksek demir içerikli sinterlenmiş ya da pelletlenmiş materyal ile zenginleştirilmiş boksit yükü ve/veya kırmızı çamurlar, elektrik fırınında izabe edilerek pik demir ve cüruf üretilir. Cüruf sülfat asidi ile liç edilir ve çözünmeyen kısım fosfat kayasıyla öğütülerek sentetik gübreye dönüştürülür; asitli ana çözeltiden ise solvent ekstraksiyon yöntemiyle TiO_2 ve Al_2O_3 başta olmak üzere değerli materyaller kazanılır. Bu yöntem, klasik Bayer prosesiyle alümina üretimine elverişli olmayan yüksek silisli Yugoslav boksitlerine de dolaysız olarak uygulanabilir. İzabe yoluyla kazanılan cüruf portland veya alümina çimentosuna katkı bileşeni, hafif konstrüksiyon agregatı ve alümina eldesi için hammadde olarak kullanım olanaklarının dışında aynı zamanda Ti, Zr, Th, V, La, Y ve NTM gibi değerli metallerin kazanımı için kullanılır.

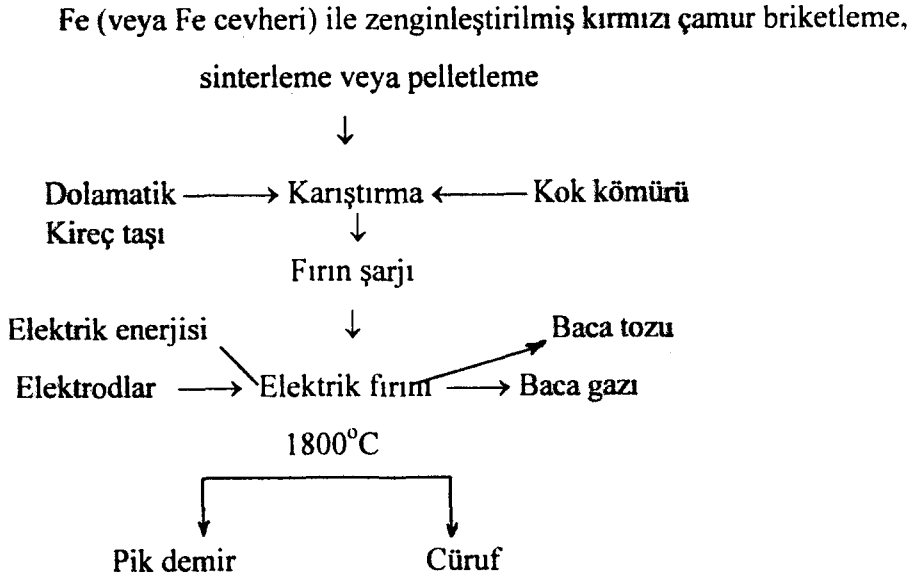
Yüksek demir içeren sinterlenmiş ya da pelletlenmiş materyal veya demir kırıntıları ile zenginleştirilmiş boksit kırmızı çamur yükü, elektrik fırınında sınav ölçeğinde ergitilir. İzabe işlemi o şekilde yapılır ki, Ti, Zr, Th, U, minör ve NTM elementleri cürufa geçerken, V, Nb, Cr ve Mo demir oksitlerin redüksiyonu sırasında pik demire indirgenir ve oluşan pik demire prosesi geliştirenlerce VANTIT adı verilir; yüksek evsftaki bu ürün yaklaşık %3 Si ve çok az S içerir. Ti, V ve Cr'un pik demire indirgenme derecesi cüruf bazikliğine bağlıdır.

İlk yıllarda boksit izabe işleminde üretilen cüruf, önce alümina daha sonra yüksek kalitede çimento ve hafif konstrüksiyon agregatı yapımında kullanılmış, en sonunda cürufun daha ekonomik değerlendirilmesi için TiO_2 , ZrO, alümina, demir, U, Th, La, Sc, Y, Eu vb metal ve oksitlerin üretimine geçilmiştir. Cürufun çözünmeyen kısmı ise sentetik gübre yapımına girdi oluşturmuştur. Bu bağlamda uygulanan proseslerin kalitatif akış diyagramları Şema 2.3.4'de gösterilmiştir.

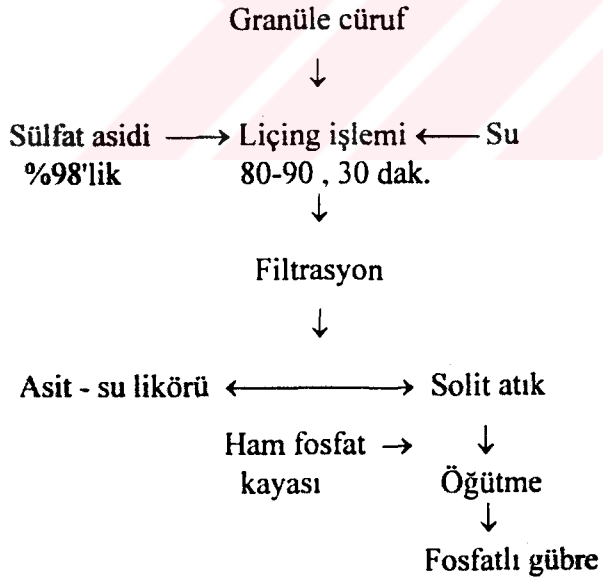
Cüruf, fırının boşaltma periyodunda su ile granüle edilip karıştırmalı bir tanka aktarılır ve sülfat asidi ile işlem görerek çözünme ısısından ötürü sıcaklık 80-90°C'ye yükselir. 30-60 dakika sonra çamurumsu sıvı seperatöre gönderilir. Süzme sırasında çözülmüş titanın hidrolizini önlemek için sülfat asidinin fazlası ortamda bulunmalıdır. Cüruf bazikliğine bağlı olarak sülfat asidi tüketimi 900-1300 kg/t cüruf düzeyindedir. Cürufun liç artığında CaSO_4 bulunur ve artığın tuttuğu az miktarda serbest sülfat asidi, öğütülmüş fosfat kayasındaki trikalsiyum fosfat [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] ile reaksiyona girerek süperfosfata benzeyen bir gübre üretilir.

Cürufun sülfat asidi liçatından değerli elementlerin kazanımı için di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA)'in kerosen içindeki organik çözeltisi ile asitli sulu faz ekstrakte edilir. Organik ekstrakt, soda çözeltisi ile sıyrılır (striplenir) ve organik faz, birincil ekstraksiyon kademesine geri gönderilir (Şema 4). Sıyrılmış sodalı çözeltiden TiO_2 'in hidrolitik olarak çöktürülüp ayrılmasından sonra Zr, Th, U, La, NTM gibi değerli elementleri içeren sodalı çözelti yeni bir sıyırma kullanılır. Bu son çözeltinin içerdiği değerli elementler ekonomik olarak kazılma konsantrasyonuna ulaşınca çözelti ayrılır ve sıyırma için taze bir soda çözeltisi hazırlanır. Birinci ekstraksiyon kademesinden gelen asitli rafinat fazı ise esas olarak Al_2O_3 ve daha az oranda Fe_2O_3 içerir ve kireç ya da soda ile pH'sı ayarlandıktan sonra atmosferik basınçta desilikasyona uğratılır.

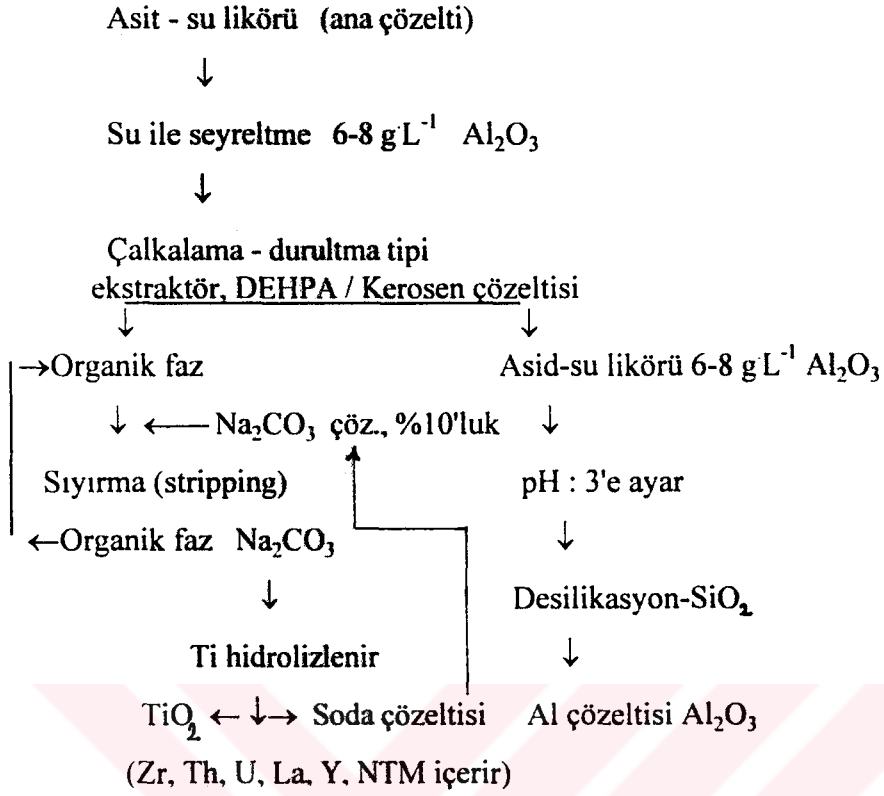
Şema 2 : Elektrik Fırını İzabe Prosesi



Şema 3. Cürufun işlenmesi



Şema 4 : Cüruf liç çözeltilisinin değerlendirilmesi



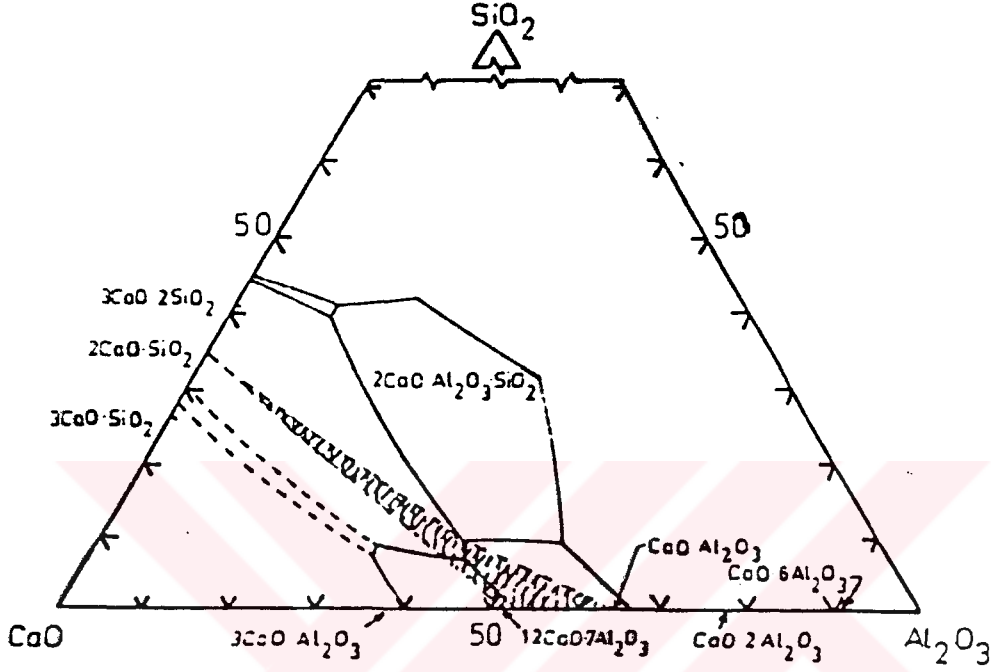
Desilikasyon sonunda Ca-alüminosilikat ve Na-Alüminosilikatlar ile %3-4 Al_2O_3 içeren bir çamuru süzerek ayırmak olanaklıdır. Bundan sonra kostik ilavesiyle pH'nın biraz daha yükseltilmesiyle ilk önce çöken kompleks yapıdaki hidrate Al-sülfat, daha sonra ya $\text{Al}_2(\text{SO}_4)18\text{H}_2\text{O}$ 'a dönüştürülür veya alüminaya kalsine ilave edilir. Al-çökeltisinin süzülmesinden arta kalan sıvı, eğer ucuz istim sağlama olanağı varsa, sodyum sülfat eldesi için buharlaştırılabilir veya artık H_2SO_4 'ın geri kazanımı da mümkün olmaktadır (28).

Amerikan Bureau of Mines izabe prosesinde ise karbon taşıyıcı içeren magnezya tuğlalarıyla astarlanmış bir çelik yapım fırını bu amaç için kullanılır; bu elektrik fırını, alümina refrakter taşıyıcı materyal ile astarlanmış bir kapağa sahiptir ve kapakta, ikisi grafit elektrodlar, biri besleme oluğu, biri de ventilasyon borusunu buldurmak amacıyla dört adet delik mevcuttur. Fırın tabanı ve yan duvarları, kırılmış grafit elektrodlerden oluşan bir yatak üzerinde kesikli olarak ark yaparak ön ısıtılır. Ön ısıtma periyodu sonunda akım kesilerek grafit elektrodlar

tabandan uzaklaştırılır. Kırmızı çamur ve öğütülmüş kireç taşından oluşan pelletlerden yeteri kadar fırın tabanını örtecek biçimde yayılır. Fırında arkın yeniden oluşturulmasını takiben sürekli pellet beslemesi yapılır ve bu pelletlerin şarj edildikçe ergimesi amaçlanır. -1/4"/+10" boyutunda kok kömürü de pelletlerle aynı anda beslenir. Kesikli rejimde çalışan fırının tüm şarjı içinde ve ergimiş halde bulunduktan sonra banyo sıcaklığı 1500^oye yükseltilir ve bu sıcaklıkta 15 dakika tutulur. Banyo sıcaklığı genişlebilen daldırma tipi termokupllarla ölçülür. Akım kesilip elektrodlar, ventilasyon borusu ve besleme oluğu çıkarıldıktan sonra kapak delikleri tıkanarak 24 h boyunca yavaş soğuması sağlanır. Yeterince soğuduktan sonra fırın açılır. Cüruf ve demir ürün alınır, soğumuş halde cüruf öğütülür ve sodyum karbonat çözeltisi ile liç edilerek kalsiyum alüminat çözülebilen sodyum alüminata dönüştürülür. Süzme sonrası sodyum alüminat çözeltisi karbon dioksit ile nötralleştirilerek alümina hidroksit çöktürülür (29, 30).

Şekil 1'de SiO₂-Al₂O₃-CaO üçlü sisteminin faz diyagramı verilmiştir. Ca-alüminat bileşiklerinin liç edilebilirliği, cüruf bileşimine bağlıdır. Soda çözeltisiyle sadece iki adet Ca-alüminat bileşiği (CaO·Al₂O₃ ve 12CaO·7Al₂O₃ bileşikleri) tam olarak liç edilebilir ve üçüncü bir bileşik (3CaO·Al₂O₃) kısmen liç edilebilir. Bu yüzden en yüksek alümina kazanımı için liç edilebilir cürufklar oluşturmak üzere fırın şarjının bileşimi dikkatle kontrol edilmelidir. Düşük miktarlarda bulunan safsızlıklar ihmal edilir, demir oksitler tümüyle metale indirgenir ve izabe sırasında oluşan CaO·TiO₂ bileşiğinin faz diyagramındaki sınırlar (31), üzerinde ancak tali etkilerde bulunabileceği varsayılırsa, Şekil 1'deki taralı bölge, denge koşullarında sadece soğumayla liç edilebilir kalsiyum alüminatları, yani CaO·Al₂O₃ ile 12CaO·7Al₂O₃ bileşiklerini içeren tüm bileşenleri temsil eder. Jamaika kırmızı çamurlarına uygulanan izebe prosesinde demir verimi %88-96, kazanılan demir ürünündeki demir yüzdesi %87-89, kırmızı çamur cürufundan alümina kazanma verimi ise %60-80 bulunmuştur. Cürufun demir içeriği en fazla %1-2'dir. Ele geçen metal ürün pik demir olarak kullanılmak üzere işlem görebilir ya da çelik bir ürüne rafine edilebilir. Pik demirlerin bilinen bileşimleriyle uyarlıkta olmaları için bu demir ürünlerin Si içeriği %1.5-2.6 oranına yükseltilmeli, P %0.07-0.8 olacak şekilde ayarlanmalı ve Mn içeriği %0.45-0.8 arasına getirilmelidir. Diğer bir

seçenek, demir ürünü yükseltgen izabe işlemine uğratarak C ve P yüzdelerini düşürmek ve gereken oranda ferro alaşımlar katarak çelik üretmektir.



Şekil 1 : SiO₂-Al₂O₃-CaO üçlü sisteminin faz diyagramı.

1.5.3. Titan Dioksit

Formül ağırlığı 79.9 olup doğada bulunuşuna göre rutil ve anatas tetragonal, ditetragonal-bipiramidal brookit rhombeder, rambobipiramidal yapıdadırlar (32).

TiO₂ doğada rutil, anatas brookite içinde ve çeşitli kristal yapılarında bulunur. İçlerinde en çok bulunanı rutildir. Ticari önemi haiz yataklar, Florida, Quebec, Norveç ve Avustralya'da bulunur. Rutil, %94-98 TiO₂ içerir. Filiz, silisli kısımların ve zirkonun uzaklaştırılmasından sonra üretime uygundur. Geri kalan kısım genellikle Fe₂O₃'dür. Titan metali için en uygun kaynak Avustralya'nın sahil kısımlarıdır.

Titan doğada titanat formu ile de yer alır. Titanat yapısındaki en önemli filiz ilmenittir. Genel olarak ilmenit $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ kaba formülüyle gösterilir, fakat demir hem 2+ hem de 3+ değerli olabildiğinden dolayı bu formül yeterince doğru değildir.

Doğadaki en önemli ilmenit kaynakları, Ukrayna'daki İlmen dağlarıdır. Mineral adını da buradan almaktadır. İlmenit yığınları, siyah sahil kısımlarında ve masif oluşumlarında hematit ve magnetitle birlikte bulunur. Bu tip filizler, İlmenit-hematit ve titanoferoz-magnetit olarak sınıflandırılırlar.

İlmenit kumları, Java, Avustralya, Yeni Zelanda, Senegal, Malaya, Seylan, Brezilya ve Hindistan'da bulunur. Özellikle Hindistan'daki yataklar çok önemlidir. II. Dünya Savaşından önce, dünyanın İlmenit ihtiyacının büyük kısmı buradan sağlanmıştır. TiO_2 oranı ilmenit içinde %30-60 civarındadır.

İlmenit-hematit filizi, Kanada'da Allard gölü bölgesinde geniş yataklar halinde bulunur. Hematit, ilmenit içinde kristal yüzeyleri boyunca, damarlar halinde yer alır. Bu filizlerin (pik demir üretimi için) kömür ve az miktarda kireç ile elektrotermal ergitilmesi esnasında, geride %65-70 TiO_2 içeren artık kalır.

Titanoferoz-magnetitler, Amerika'daki New York, Arkansas, Kuzey Carolina, Virginia, Wyoming ve Minnesota'da bulunur. Geniş yataklar Norveç, Kanada, Madagaskar, Avustralya ve Rusya'da bulunur. Bu filizlerde %20 TiO_2 vardır. Filizin magnetik fraksiyonunun ayrılması ile magnetik kısımda TiO_2 %40-50'ye zenginleştirilebilir.

Daha az önemli filizler ise, sphene (kalsiyum titan silikat) ve Perovskit (kalsiyum titanat)'dir. Bunlara ilave olarak titan, oldukça geniş miktarlarda boksit içinde yer alır.

1.5.4. Türkiye'de Titan Yatakları

Yurdumuzda titan, manyetiteli sahil plasiyerlerinde, çeşitli boksit ve demir yataklarında sekonder olarak yer alır. Doğu Karadeniz manyetiteli sahil plaserlerinde, Adana - Osmaniye - Çoltudemir yataklarında, Malatya Hekimhan manyetiteli shapolitfelslerinde, Akşehir - Yalvaç - Şakırağaç ve Payas - İslahiye boksit yatakları en çok titan içeren kaynaklardır. Bu kaynaklarda % 1.80-8.75 TiO₂ bulunmaktadır. Bu yüksek değerli kaynakların çoğu, manyetik ayırma işlemi ile zenginleştirilmiş kısımlar için geçerlidir. Sahil plaserlerine magnetik ayırma işlemi uygulandığı zaman, titan, hem magnetik olarak zenginleştirilmiş kısma, hem de magnetik olmayan kısma geçer.

1.5.5. Titan Dioksitin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Anatas	Rutil	Brookit
Kristal sistemi	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Erime noktası	1847	1825	1858
Yoğunluk g/cm ³	3.90	4.27	4.13
Kırılma indisi	2.52	2.72	2.63
Mohr sertliği	5.5-6.0	7.0-7.5	5.5-6.0
Dielektrik sabiti	4.8	11.4	7.8

Buharlaşma ısısı kaynama noktasında 63'ten 77 kcal/mol kadardır.

1.5.6. Titandioksit Üretimi

Titandioksit üretimini üç ayrı grupta inceleyebiliriz:

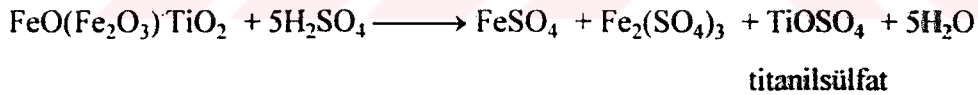
1. Titanflorür çözeltilisinin amonyak ile nötralizasyonu
2. Titaniklorür, sülfat veya nitrat çözeltilerinin, termal hidrolizi
3. Titan tetraklorürün buhar fazında, oksijen içeren gazla yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu (buhar fazı oksidasyon reaksiyonu).

1.5.6.1. Titan florür çözeltisinin amonyak ile nötralizasyonu

Florür yönteminde, ilmenit filizi NH_4F ve NH_4HF_2 ile muamele edilir. Reaksiyon kütlesi su ile ekstrakte edilir. Titan ve amonyum florür içeren çözelti az miktarda demir florürü de safsızlık olarak içerir. Çözelti çöken FeF_2 'ü uzaklaştırmak için süzülür. Daha sonra amonyak ile nötrale edilir (pH 6.8). Demiri uzaklaştırmak için H_2S geçirilir ve oluşan FeS süzülüp uzaklaştırılır. Demirsiz çözeltiye, titanı hidrate titan dioksit olarak çöktürmek için fazlaca amonyak eklenir; ısıtılır ve oluşan çökelti süzülür, yıkanır ve kalsine edilir. Ekonomik işlem için NH_3 ve F^- geri kazanılır. Ancak ticari açıdan başarılı bir yöntem değildir.

1.5.6.2. Titanilsülfat çözeltisinin termal hidrolizi

Genel olarak sülfat yöntemi olarak tanımlanır. Ençok bilinen ve kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde ençok yararlanılan filiz ilmenittir. Titandioksit elde etmek için, ilmenit cevheri ağır tanklar içinde 66 Be'lik H_2SO_4 ile ısıtılarak olgunlaştırılır. Reaksiyon ekzotermiktir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı suyu buharlaştırır. Katı reaksiyon karışımı suda çözüldüğünde çözeltide, Ti(IV) , Fe(II) ve Fe(III) sülfatlar vardır.



Titan ve demirin tamamını sülfatları haline çevirebilmek için gerekenden fazla asit kullanılır.

Çözeltide, çözünen titan ve demir sülfatlara ilaveten süspansiyon halinde silisli kısımlar ve reaksiyona girmemiş ilmenit vardır. Bu katı kısımlar, ortama koagüle edici madde ilavesi ve dinlendirme ile ayrılırlar. Çamur halindeki artık tankın dibinden alınır ve taze ilmenit ile tekrar karıştırılarak içindeki titan geri kazanılmaya çalışılır.

Temizlenmiş çözelti vakum kristalizörüne alınır ve 10°C'ye kadar soğutulur. Böylece demirin büyük kısmı $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ halinde kristallenir. Kristaller süzülür ve dikkatle az su ile yıkanır. Çözelti diatome topraklı filtreden süzülerek son kirler uzaklaştırılır. Çözelti bu basamakta, 140-150 g/L TiO_2 , 120-150 g/L FeSO_4 ve 280-330 g/L H_2SO_4 içerir. Düşürülmüş basınçta kurşun, buharlaştırıcıda yaklaşık 200-250 g/L TiO_2 'e kadar derişiklendirilir. Bu derişiklendirmenin derecesi, titandioksiin çökmesi için spesifik hidroliz şartına bağlıdır.

Hidrolizde, çözünen titanil sülfat, çözünmeyen hidratize titan oksite dönüşür. Hidroliz basamağında şartların çok iyi kontrol edilmesi gerekir. Böylece özellikle demir tuzlarından temizlenmiş, uygun parçacık boyutlarında ürün elde edilir. Verim maksimuma ulaşır. Hidroliz olayında :

- a) Çözeltinin konsantrasyonu ve H_2SO_4 'in çözeltideki TiO_2 'e oranı
- b) Sıcaklık ve ısıtmanın çözeltiliye uygulanması
- c) Çözeltide, az miktardaki Ti(III) sülfatın ilavesi ile hidroliz esnasında FeSO_4 'ün oksidasyonunun önlenmesi
- d) Bunlara ilaveten hidroliz olayının kontrol edilmesine ve çözeltideki çekirdekleşmenin hızlandırılmasına özen gösterilmelidir.

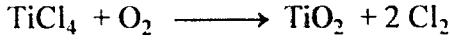
Çöken hidratize titanoksit, soğutma tankına pompalanır, daha sonra süzülür. Dönen filtre kullanılarak önce çözeltideki FeSO_4 çamurunun ayrılması sağlanır. Bu arada geniş miktarda H_2SO_4 te uzaklaşır. Çökelek yıkanır, tekrar taze su ile karıştırılır ve süzülür. Bu ameliye çökeltinin rengini doğrudan etkilediğinden dikkatlice yapılmalıdır.

Çökeltideki son demir izleri, çökeleğin seyreltik H_2SO_4 ile muamele edilmesiyle giderilir. Bu sırada karışıma Ti(III)sülfat veya Zn ilave edilerek son Fe^{3+} 'ün indirgenmesi sağlanır. Çökelek tekrar süzülür ve yıkanır.

Bir miktar H₂SO₄ içeren çökelek alkali veya toprak alkali oksitlerle karıştırılarak yaklaşık 1000°C'ye kadar çıkarılabilir ve bu esnada H₂O ve H₂SO₄ ortamdan ayrılır. TiO₂ kristallerinin boyutları büyür.

1.5.6.3. Buhar fazı oksidasyon reaksiyonu

Amerika ve Avrupa'da TiCl₄'ün gaz fazı oksidasyonu üzerinde çok durulmuş ve 1949'dan bu yana patent alınmıştır. dupont tarafından geliştirilen bu yöntemde rutil filizi veya TiCl₄ kullanılır. TiCl₄'ün oksijen içindeki homojen buhar fazı reaksiyonundan :



denklemlerle görüldüğü gibi TiO₂ elde edilir.

1.5.7. Titanın Kullanılışı

Titan oldukça yaygın ve önemli sahalarda kullanılmaktadır. Bunlar: uçak gövdesi yapımında, jet motorlarında, füzelerde, tıpta ve ortopedik uygulamalarında (implant materyali) ve x ışını tüpü hedefleri gibi özel kullanım alanlarında yararlı olan "ferrotitan" alaşımlarında, nükleer füzyon reaktörleri (Tokomak) yapımında işlevi olan değerli bir elementtir.

1.5.8. Titandioksitin Kullanılışı

Titandioksit, beyaz pigmentler içerisinde en çok kullanılanıdır. Boyaların, verniklerin ve mineli seramiklerin yapımında geniş uygulama alanı bulur. Örneğin beyaz bir boya % 15 TiO₂ , % 25 ZnO, % 50 beyaz kurşun ve diğer destekleyicilerden oluşur. Mineli seramiklerde % 10-20 oranında TiO₂ vardır. TiO₂ son yıllarda diş dolgu materyali olarak ta kullanılabilmesi için bilimsel çalışmalar devam etmektedir (33).

Titandioksitin diğerk bir kullanım sahası elektrondur. Televizyon ve radyolarda TiO_2 kapasitörleri kullanılır. Yüksek saflıktaki rutil tozu, istenen şekilde preslenerek dielektrik tabletler hazırlanır. Nem, maddenin elektriksel özelliklerini şiddetle etkilediğı için porözlüğün giderilmesi amacıyla parça, yüksek sıcaklıkta kalsine edilir.

Rutil minerali cam elyaf üretiminde katkı maddesidir. Filiz içindeki demir safsızlığı, sonuçtaki üründe sakıncalı değildir. TiO_2 'in yeni bir kullanım alanı, sentetik değerli taşların yapımıdır. Bunlarla beraber yanma geciktiriciler, su sızdırmazlık malzemeleri, kauçuk, deri ve tekstil sanayilerinde kullanılır.

1.6. Kırmızı Çamurların İşlenmesinde Kullanılan Süreçler

1.6.1. Pelletleme

Pelletleme, ince boyutlu demir cevheri veya (genellikle) konsantrelerin uygun bir bağlayıcı ve gerekli su katkısı ile, özel cihazlarda belirli boyutlarda yaş küreler haline getirilmesi ardından mukavemet kazandırmak amacıyla 1000-1250°C lerde pişirilme işlemlerini kapsar.

Pelletler; yüksek demir içerikleri, yüksek mukavemetleri, kolay taşınabilirlikleri iyi gaz geçirgenlikleri ve yüksek fırında ufalanmamaları, tanelerinin birbirlerine yakın boyutta olması nedeniyle düzgün gaz dağılımı sağlamaları, yüksek porozitelerinden dolayı iyi redüklenebilmeleri, görünür yoğunluklarının yüksek oluşu nedeniyle yüksek fırına fazlaca demirli malzeme sarjına olanak tanımaları gibi nedenlerle yüksek fırında ideale yakın şarj hammaddeleridir.

1.6.2. Peletlerin istenen özellikleri sağlanması dolayısıyla yüksek fırında kullanımı

- a) Kok tüketimini azaltmak
- b) Üretim hızını artırmak
- c) Cüruf miktarını azaltmak gibi olumlu sonuçları doğurur.

Dünya demir cevheri üretimi hızla artarken, zenginleştirilmeden kullanılacak tenördeki (% 60'dan yüksek tenörlü) cevherler gittikçe azalmıştır. Bu durum gerek düşük tenörlü, gerekse safsızlıklar bakımından kullanılmaya elverişli olmayan cevherlerin zenginleştirilerek kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu tip düşük tenörlü, büyük rezervli cevherlerin zenginleştirilmesi, peletlemenin diğer ağırlama önlemlerinden daha fazla önem kazanmasına neden olmaktadır. Çünkü cevher zenginleştirmede, çok ince boyutlara kadar öğütülmüş malzeme ancak peletleme ile değerlendirilebilir ki bu çalışmada kırmızı çamurun %94'ü 10 mikronun altında tane boyutunda olduğundan peletleme yapılmıştır.

1.6.3. Peletlerde aranan fiziksel ve kimyasal özellikler

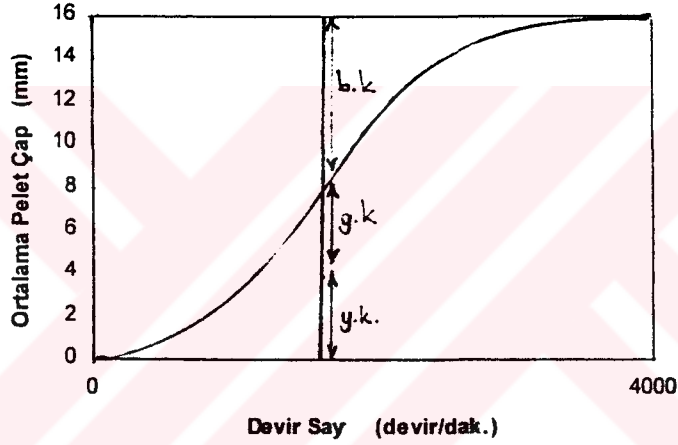
- a) Kimyasal bileşimi
- b) Hava etkilerine dayanıklılık
- c) Boyut (pelletlerin çapları 9-16 mm arasında olmalı ve çapı 5 mm'den küçük olanlar %5'ten daha az olmalı)
- d) Mukavemet
- e) Porozite (gözeneklilik)
- f) Redüklenebilirlik
- g) Yüksek fırın şartlarına dayanıklılık

şeklinde özetlenebilir.

1.6.4. Yaş (Ham) pelet oluşum mekanizması

Yaş peletler, tambur, disk, koni gibi özel cihazlarda; yeterli nem ve uygun bağlayıcı ilave edilmiş toz konsantrenin yuvarlanmasıyla üretilir.

Peletleme çalışmaları pelet oluşumunun üç kademeye ayrılabilirliğini göstermiştir. Tambur dönüş sayısı ile ortalama pelet çapı arasındaki ilişkiden doğan karakteristik "S" eğrisi bu oluşum kademelerini gösterir. Bunlar ilk yumaklama (çekirdek) kademesi, geçiş kademesi ve büyüme kademesidir.

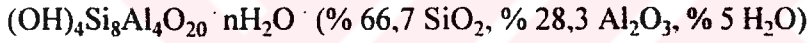


Şekil 2: Tambur Dönüş Sayısı İle Ortalama Pelet Çapı Arasındaki İlişkiden Doğan Karakteristik S Eğrisi

1.6.5. Peletlerde Bağlayıcılar

- a) Yaş pelet üretiminin kolaylaştırılması
- b) Yaş ve kuru malzeme mukavemetinin artırılması
- c) Kurutma kademesindeki problemlerin giderilmesi
- d) Daha düşük pişirme sıcaklıklarında iyi kalitede ürünlerin elde edilmesi amaçlarına hizmet eder.

Peletlemede kullanılan bağlayıcılar organik ve anorganiktir. Bu tez çalışmasında ise bentonit kullanılmıştır. Bu madde, peletleme işleminde en yaygın uygulama alanı bulan ve başarılı yuvarlama tekniklerinin gelişmesinde büyük rol oynayan, montmorillonit minerallerinin oluşturduğu bir kil çeşididir. Yüksek plastik, bağlayıcı ve kolloidal özelliklere sahiptir. Alüminosilikat yapısındaki bu maddenin teorik formülü :



olarak kabul edilmiştir.

Peletlerin kurutulmaları ve pişirilmeleri sırasında bentonit, gerekli mukavemeti sağlar ve cüruf bağlarının (katı durum bağlanması), pelet içinde ilk yumakların oluşmasına yardım eder.

Cüruf bağlarının (katı durum bağlanması : Bu bağlanmaların ilk kademesi köprü oluşumu (neck growth) ve şebeke gelişmesi hematit-hematit bağlanması olarak, pişirme sırasında oksitlenen manyetit konsantrelerinde ve çok ince hematit konsantrelerinde görülür. Sıvı faz bağlanması : Demir cevherleri peletlerinde taneler arası sıvı faz, silikat ergimesiyle oluşur.) oluşumuna yardım eder. Bentonit içeriği arttıkça basma mukavemeti artar;

% bentonit	0	0.5	1	2
basma mukavemeti (kg)	281.3	307.8	356.7	390.9

bu artışın nedeni bentonitin cüruf miktarını ve dolayısıyla pişirme sırasında cüruf bağlanmasını arttırmasıdır.

1.6.6. Peletlerin Pişirilmesi

Pelet üretiminde pişirme işlemi yaş pelet üretimini izler. Pişirme oksitleyici şartlar altında yapılır. Peletlerin pişirilmesi; kurutma, ön ısıtma, pişirme ve soğutma kademelerini izler.

Yaş peletlerin kurutulmasındaki amaç, bu peletlerin ön ısıtma kademesine dayanabilir bir mukavemete ulaştırılmasıdır. Peletlerin kurutulması üç aşamada gerçekleşir. a) Yüzeiden nemin buharlaşması, b) peletin içerisindeki nemin yüzeye taşınması, c) nemin pelet içerisinde buharlaşması ve buharın yüzeye taşınması. Burada kuruma hızı a'dan c'ye doğru azalır.

Ön ısıtma ve pişirme : Peletlerin, termal şoklar nedeniyle parçalanmadan pişirilmeye sıcaklığına ulaşmalarını sağlar. Pişirme sıcaklığı; cevher tipi, gang miktarı ve cinsine göre değişir. Düşük gang içerikli cevherlerde cevher tipine bağlı olarak pişirme sıcaklığı, 1200-1300°C civarındadır. Yüksek gang içerikli veya flaks ilaveli malzemelerde ise, gang bileşimi ve miktarına bağlı olarak bu sıcaklık düşer.

Peletlerin Soğutulması : Soğutma sistemleri çeşitli pişirme proseslerinde farklılık gösterir. Soğutmada amaç, pelet özelliklerini kötü yönde etkilemeyecek bir hızla soğutmayı gerçekleştirmektir.

1.7. Liçing

Liçing, çözeltiliye alma veya boğatalama deyimlerinin karşılığıdır. Liçing işlemine hazırlık olmak üzere cevherin genellikle kırma ve eleme safhalarından geçirilip ufak tanecikli hale dönüştürülmesi gerekir. Bazı durumlarda cevherin optimum geri kazanılabilmesi için kimyasal işlemler de gerekli olabilir. Örneğin çinko sülfür (ZnS) ve kobalt sülfür (CoS) gibi bazı cevher bileşenleri birçok çözücülerde çözünmezler fakat oksitleyici bir kavurma işlemi ile suda çözünebilir sülfat bileşiklerine dönüştürülebilirler. Eğer kavurma işlemi tuz kullanılarak yapılırsa cevherdeki metal, suda çözünebilir klorür tuzlarına dönüştürülebilir. Liçing prosesinde kullanılan cevherler genellikle düşük tenörlü olanlardır, fakat bazı durumlarda konsantreler, kalsineler (kavurma işlemiyle oksitlere dönüştürülmüş sülfürlü materyal), sülfürler, alaşımlar vs. gibi materyal de liçing prosesiyle ayrılabilir ve geri kazanılabilir.

Düşük tenörlü cevherlerin liçingi çok kapsamlı bir işlemdir ve büyük miktarlarda cevher ve büyük hacimlerde çözücü gerektirir. Liçing işleminde kullanılan çözücü pahalı olmamalı ve az bir masrafla rejenere edilmelidir. Eğer konsantre cevher kullanılırsa bu cevherden yüksek oranda verim elde edileceğinden çözücü veya reaktanların fiyatı büyük ölçüde önemli değildir. Cevher konsantrelerinin derişik asitlerle liçingi yüksek bir çözünme hızına sahiptir ve daha küçük cihazlar gerektirir.

Çözünebilen bir komponenti bir çözücü kullanarak ekstraksiyonla katıdan ayırabilme işlemi (34) ;

a) Katının sıvı faz ile teması getirilmesi

b) Sıvı fazın katı fazdan ayrılması aşamasından meydana gelir.

Bu iki aşama birbirinden ayrı cihazlarda yapılabildiği gibi, aynı cihaz içerisinde birbiri ardınca da yapılabilir. Bu iki aşamanın aynı veya ayrı cihazlarda yapılması

hesaplama yönünden bir fark yapmaz, yeter ki işlem karakteristikleri ile ilgili yeteri kadar bilgi mevcut olsun.

Endüstriyel çalışmalarda sıvı fazın katı fazdan tamamen ayrılması hemen hemen imkansızdır. Bu sebeple ikinci safhada ele geçen akımlardan biri normal olarak katı ihtiva etmeyen sıvı faz; diğeri ise, katı faz ve ona yapışmış veya onunla birlikte sürüklenen sıvı fazdan oluşmuş süspansiyon çamur fazıdır. Bu iki akımı belirtmek için üst akım ve alt akım terimleri kullanılır.

Bir liçing işleminde minerallerin liç edilmeleri aşağıdaki faktörlere bağlıdır :

- a) Cevherlerin öğütüldüğü meş ölçüsü
- b) Çözücünün bileşimi ve konsantrasyonu
- c) Cevher veya cüruf ile çözücünün temas zamanı
- d) Çözücünün ve liçing ortamının sıcaklığı.

Bunlardan başka dikkat edilecek diğer özellikler, cevherin fizik yapısı ve oluşum tarzıdır.

a) Cevherlerin tane boyutu (meş) : Liçingde gaye, çözücü ile mineral yüzeyinin temas etmesinin teminidir. Bunun oluşması için, cevherlerin belirli bir boyuta kadar öğütülmesi gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta tuvenan cevherler çok zaman kırılıp öğütülmeden liç edilir ve bakır minerallerinden bu yöntemle genellikle iyi sonuçlar alınabilmektedir. Tane büyüklüğü azaldıkça, liç zamanında kısalma olur.

b) Çözücünün bileşimi ve konsantrasyonu : Çözücünün türü ve çözelti konsantrasyonu genellikle pek çok proses faktörünü etkiler. Örneğin bakırın liçinginde kullanılan asit konsantrasyonu, çoğu kez %10'un altındadır. Cevher içindeki demir ve alüminyumun çökmesi, genellikle bir miktar Cu'da birlikte sürükleyeceğinden sakıncalıdır. Diğer yandan titanın H₂SO₄ liçinginde asit konsantrasyonunun azalmasıyla

titanil iyonunun hidrolizi verimi azaltacağından sürekli işlemlerde tüketilen asidin takviyesiyle H₂SO₄ konsantrasyonu belirli bir düzeyde tutulur (35, 36).

c) Temas Süresi : Cevherin tane büyüklüğü ile orantılı olarak artmaktadır. Bununla birlikte gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı daha büyük bir önem taşır. Gözeneklilik temas süresi ile ters orantılıdır. Gözeneklilik arttıkça temas süresi azalır.

d) Sıcaklık : Demir (III) sülfatlı asit çözeltilerinden bakır sülfürlerin çözünmeleri, temperatur artmasıyla çok hızlanmaktadır. Çözeltinin 20°C'den 35°C'ye ısıtılması, bakırın liç yoluyla çözeltiliye alınmasını %40-45'ten %75'e yükseltmektedir. Liç işleminin basınç altında yapılmasıyla verim artmaktadır.

1.8. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu, Ekstraksiyonun Tanımı ve Önemi

Herhangi bir solid veya sıvı madde karışımında bulunan bir veya birkaç maddeyi bir çözücü karışımı kullanarak ayırma işlemi olup fiziksel ayırma metodlarından biridir. Bu gibi metodların tatbiki esnasında materyal, kimyasal değişmeye uğramaz (Kompleks oluşturarak ekstraksiyon işlemleri bunun dışında kalır ve kısmen kimyasal karakterlidir). Bütün komponentler fiziksel ayırma işleminde varlıklarını korur; yan ürün teşekkül etmez. Kimyasal proseslerde ürünlerin bazısı kaybedildiği gibi genellikle uzaklaştırılması zor olan yan ürünler teşekkül eder. Bu nedenledir ki fiziksel metodlar, kimyasal metodlardan daha elverişli son ürünler verir.

Genel fiziksel ayırma işlemleri, kimyasal metotlara nazaran daha ucuzdur. Çünkü operasyonda kullanılan maddelerin geri kazanılması büyük ölçüde mümkündür.

1.8.1. Ekstraksiyon Operasyonunun Genel Prensibi

Bir veya daha fazla bileşeni çıkarılacak olan bir karışıma bir likit (çözücü) ilavesinden ibarettir. Her ekstraksiyon prosesinde çözücünün likit olması esastır.

Ekstraksiyonda kullanılacak çözücülerin karışımında bulunan komponentlerle kimyasal bir reaksiyon vermemesi ve kullanılacak çözücülerin seçimli olması gerekmektedir. Yani kullanılacak olan solvent, ayrılması istenen maddeyi fazla çözmeli. yabancı maddeleri çok az veya hiç çözmemelidir. Çözücü seçiminde çözünürlük etken olup, bu da dağılma katsayısı, dağılma hızı ve moleküller arasındaki kohezyon kuvvetlerine bağlıdır (37).

Ekstraksiyon işlemi normal basınç ve sıcaklıkta yapıldığı gibi değişik sıcaklık ve basınçta da yapılabilir. Ancak operasyon sırasında uygulanacak sıcaklık, çözücünün kaynama noktasından yüksek olmamalıdır.

1.8.2. Ekstraksiyon Metodları

Ekstraksiyonda solvent ve rafinat fazlarının birbirleriyle teması sonucu ayrılacak madde veya maddeler, bu iki faz arasında dengeli dağılıma uğrar. Buna göre ekstraksiyonu iki genel kısımda incelemek lazımdır (38) :

- a) Kesikli ekstraksiyon
- b) Sürekli ekstraksiyon.

Kesikli ekstraksiyonda kontakt metodları

1) Tek kontakt (basit temas) : Bu metodla, belli hacimdeki rafinat fazı yine belli hacimdeki çözücüyle çalkalanır.

2) Multipl-kontakt (birden fazla kademeli temas) : Tek kontakt metodunun bir çok defa tekrarlanmasıdır.

3) Ters akım metodu : Bu prensipte yalnız çözücü parçalara ayırmakla kalmaz; çözülmüş maddeyi içeren rafinat fazı da bölünür proseste çözücü akımının yönü ekstrakte edilen çözeltinininkine karşıttır (39).

1.9. Likid-Likid Ekstraksiyonu

Bu operasyonun gayesi likid bir fazda çözünmüş bulunan bir veya birkaç maddeyi bu likid fazda çözünmeyen başka bir likid faza geçirmek veya almaktır. Likit fazda çözünmüş olan maddeye “çözünen” denir. Çözünen bakımından zenginleşen likid faza ekstrakt veya çözücü fazı (alan faz) denir. Çözünen bakımından fakirleşen likid faza rafinat fazı (veren faz) denir (40).

Fazların birinde çözünmüş madde, öteki faz ile temas etmek suretiyle bir kütle transferi oluşur ve çözünen iki faz arasında “Nernst kanunu”na göre dağılır. Çözünen bir maddenin bir sıvı fazdan diğerine ekstraksiyonu pek çok bileşiğin, özellikle polar maddelerin apolar olanlardan ve kompleks halde bağlanmamış serbest iyonlardan ayrılmasında kullanılır.

Başlangıç tartısı W_0 olan bir maddenin, birbiriyle karışmayan x ve y sıvılarının V_x ve V_y hacimlerini içeren bir ekstraksiyon sisteminde bulunduğunu düşünelim. Sistem yeterli bir süre çalkalanıp dengeye getirildikten ve fazlar ayrıldıktan sonra sonra; $W_0 = C_x V_x + C_y V_y$ olur. C_x ve C_y çözünen maddenin x ve y sıvılarındaki çözeltilerinin konsantrasyonlarıdır. Çözünenin iki sıvı faz arasındaki dağılım katsayısı, K :

$$K = C_x / C_y \quad \text{olarak tanımlanırsa}$$

$$W_0 = (KV_x + V_y) C_y \quad \text{yazılabilir.}$$

Birinci ekstraksiyon sonunda y fazında kalan madde miktarı $W_1 = C_y V_y$ olur.

İkinci bir ekstraksiyon yapılırsa y fazında kalan madde miktarı

$$W_2 = W_1 \left(\frac{V_y}{KV_x + V_y} \right) \quad \text{olur.}$$

Bu işlem sürdürülürse n'inci ekstraksiyon sonunda y fazında kalan madde miktarı

$$W_n = W_0 \left(\frac{V_y}{KV_x + V_y} \right)^n \quad \text{olur.}$$

Ekstraksiyon yoluyla bir ayırımı başarmak için, ayrılacak iki türün dağılım katsayıları birbirinden oldukça farklı olmalıdır; verilen ekstraksiyon sisteminde iki türün dağılım katsayıları oranı, $\alpha = K_a / K_b$ ve hacim oranı (çoğu kez organik faz hacminin sulu faz hacmine oranı) iki türün birbirinden ayrılma derecesini belirleyen önemli faktörlerdir .

Dağılım Katsayısı ve Dağılım Oranı : Bir A türünün dağılım katsayısı (distribution coefficient), A türünün organik fazda var olan bütün kimyasal türlerinin toplam ekivalent konsantrasyonunun, A türünün sulu fazdaki toplam ekivalent konsantrasyonuna oranıdır.

$$D = \sum [A]_{\text{org}} / \sum [A]_{\text{sulu}}$$

Dağılım oranı (partition coefficient) ise, çözünen A maddesinin sulu ve organik fazdaki doğası aynı olmak koşuluyla;

$$P = [A]_o / [A]_s \quad \text{ile tanımlanır.}$$

Burada o : organik, ve s : sulu fazı simgeler.

%E. yüzde ekstraksiyon verimini sembolize eder ve başlangıçtaki maddenin hangi yüzde oranında ekstrakte edildiğini gösterir :

$$E = \frac{(\sum [A]_o) V_o}{(\sum [A]_o) V_o + (\sum [A]_s) V_s}$$

$\sum [A]_o / \sum [A]_s = D$, ve organik / sulu faz hacimler oranı, $V_o / V_s = r$ alınarak

$$E = \frac{D}{D + (1/r)} ; \quad \% E = \frac{100 D}{D + (1/r)} = \frac{100 D}{D + (V_s / V_o)}$$

ele geçer. $(R_A)_n$, n-ekstraksiyon sonunda verimi, bir başka deyişle n ekstraksiyon sonunda başlangıç miktarının organik faza çekilen fraksiyonunu sembolize etmek üzere

$$(R_A)_n = 1 - \left(\frac{1}{D_r + 1} \right)^n$$

ufak n değerleri ve $D_r > 10$ için

$$(R_A)_n \cong \frac{(D_r)^n}{(D_r)^n + 1}$$

ifadesi geçerlidir. Burada D_r : etkin dağılım (ekstraksiyon) katsayısı adını alır.

Sabit bir organik sıvı hacmi, kısımlara bölünerek ekstraksiyonda kullanıldığında r' , kullanılan organik çözücü toplam hacminin sulu faz hacmine oranını göstermek üzere,

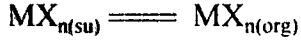
$$r' = \sum V_o / V_s$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\frac{D}{r'} + 1} \right]^n = e^{-r'D}$$

organik çözücünün sonsuz küçük kısımlarıyla çok fazla sayıda ekstraksiyon yapılırsa ekstratif geri kazanmanın sınırına ulaşılır. $R_{\max} = 1 - e^{-r'D}$ maksimum geri kazanmayı ifade eder.

Psödo-moleküler sistemler ekstraksiyon kategorisinden olan nötral metal-kelat komplekslerinin ekstraksiyonu, analitik kimyada ekstraksiyon işleminin önde gelen uygulamasıdır.

Kelat Komplekslerinin Ekstraksiyonu : Monoprotik bir asit ligandla bir metal katyonunun kelat kompleksi oluşturmasını



denge reaksiyonu ile gösterelim.

P_c, K_c : Kompleksin dağılım oranı ve assosiyasyon sabiti.

P_r, K_r : Reaktifin (ligandın) dağılım oranı ve assosiyasyon sabiti.

$$P_c = \frac{[MX_n]_{org}}{[MX_n]_{su}} ; P_r = \frac{[HX]_o}{[HX]_{su}} ; K_c = \frac{[MX_n]_{su}}{[M^{n+}]_{su} \cdot [X^-]_{su}^n}$$

$$K_r = \frac{[HX]_{su}}{[H^+]_{su} \cdot [X^-]_{su}} \text{ eşitlikleriyle tanımlıdır.}$$

Söz konusu ekstraksiyon sisteminde metalin dağılım katsayısı, D;

$$D = \frac{C_{M(o)}}{C_{M(su)}} = \frac{[MX_n]_{(o)}}{[MX_n]_{(su)} + [M^{n+}]_{(su)}}$$

$$D = \frac{P_c}{1 + \frac{[M^{n+}]_{(su)}}{[MX_n]_{(su)}}}$$

Burada $[M^{n+}]_{(su)} / [MX_n]_{(su)}$ oranı bilinen terimlerle ifade edilmelidir.

$$\frac{[M^{n+}]_{(su)}}{[Mx_n]_{(su)}} = \frac{1}{K_C \cdot [X^-]_{su}^n} = \frac{[H^+]^n \cdot K_C^n}{K_C \cdot [HX]_{su}^n} = \frac{[H^+]^n \cdot P_r^n \cdot K_r^n}{[HX]_{(o)}^n \cdot K_C^n}$$

olur. Şu halde,

$$D = \frac{P_C}{1 + \frac{[H^+]_{su}^n \cdot P_r^n \cdot K_r^n}{K_C \cdot [HX]_o^n}} \cong \frac{P_C \cdot K_C \cdot [HX]_{(o)}^n}{P_r^n \cdot K_r^n \cdot [H^+]_{su}^n}$$

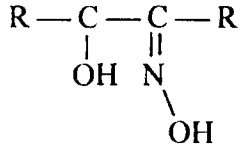
elde edilir. Bu son eşitlik, bir metal-kelat kompleksinin ekstraksiyonuna ilişkin genel ifadedir. Bu denklemden görüleceği gibi,

a) Verilen bir metal ile ekstrakte edilebilir kelat kompleksi oluşturacak reaktif seçerken P_C ve K_C büyük (yani oluşan kompleksin stabilitesi ve ekstrakte edilebilirliği yüksek), P_r ve K_r küçük (yani reaktif asidin asosiyasyonu ve dağılımı düşük) olmalıdır. Reaktif için asosiyasyon sabiti, asitlik sabitinin tersi (K_a^{-1}) olduğundan, aynı kriter, reaktifin asitlik sabitinin yüksek olması gerektiği biçiminde de ifade edilebilir.

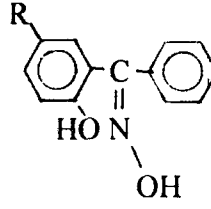
b) Seçilmiş bir reaktifle uygun ekstraksiyon koşullarını belirlerken; $[HX]_o$ büyük, $[H^+]_{su}$ küçük olmalı (yani organik faz reaktifçe zengin ve sulu faz yeterince bazik olmalı).

c) Verilen bir metal kationuna dönük spesifikliği artırmak için;

c-1 : Kelatlama aracı; kavite, sterik engelleme vb unsurlar yardımıyla istenen metale uygun biçilebilir. Örneğin, Cu seçimli ekstraksiyon araçları olan LIX 63 ve LIX 64 gibi spesifik ligandlar, cevher liçatlarından Cu(II)'in seçimli ekstraksiyonuna hizmet ederler.



LIX 63



LIX 64

c-2 : ekstraksiyon koşulları değiştirilebilir [Örneğin temperatur, reaktif konsantrasyonu, (organik faz / sulu faz) hacim oranı vb..].

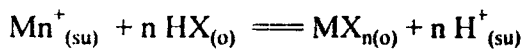
c-3 : Ortamın pH'sı değiştirilebilir.

c-4 : Metalin oksidasyon basamağı değiştirilebilir Örneğin, n_1^+ ve n_2^+ yüklü kanyonlar veren ($n_1 > n_2$) 1 ve 2 metalleri için verilen bir ekstraksiyon sisteminde ayırma faktörü.

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_1 \cdot [\text{HX}]_o^{n_1-n_2}}{K_2 \cdot [\text{H}^+]_{\text{su}}^{n_1-n_2}}$$

c-5 : Maskeleye araçları kullanılabilir. Örneğin, metal ditizonatların ekstraksiyonunda maskeleye aracı olarak EDTA kullanıldığında, çoğu metal kasyonu yanında yalnızca Ag-ditizonat ekstrakte olur.

Kelat Komplekslerinin Ekstraksiyonunda Yarı-ekstraksiyon pH'sını Veren İfadenin Çıkarılması :



reaksiyonu için (fazların farklı oluşu dikkate alınmadan) karışık denge sabiti yazılabilir.

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{H}^+]^n [\text{MX}_n]_{(\text{o})}}{[\text{HX}]^n [\text{M}^{n+}]_{\text{su}}}$$

burada K_{ex} verilen ekstraksiyon sisteminin karışık denge sabitidir. Şimdi $[MX'_n]_{(o)} =$ türüne bakılmaksızın organik fazda varolan toplam metal konsantrasyonu ve $[M']_{su} =$ sulu fazda varolan toplam metal konsantrasyonu olarak tanımlanırsa, koşullu denge sabiti, K'_{ex} ;

$$K'_{ex} = \frac{[H^+]_{su}^n [MX'_n]_{(o)}}{[HX']_{(o)} [M']_{su}} \text{ olarak tanımlanır.}$$

Metal katyonu için dağılım katsayısı, D;

$$D = [MX'_n]_{(o)} / [M']_{su} \text{ olduğundan}$$

$$\log D = \text{Log } K'_{ex} + n \log [HX']_{(o)} + n \text{ pH}$$

organik ve sulu fazların eşit hacimlerinde, metalin %50'sinin ekstrakte olduğu pH ($\text{pH}_{1/2}$) değeri;

$$\text{pH}_{1/2} = - 1/n \text{ Log } K'_{ex} - \log [HX']_{(o)}$$

$$\text{pH}_{1/2} = 1/n \text{ p}K'_{ex} + \text{p}C_{HX'(o)} \text{ olur.}$$

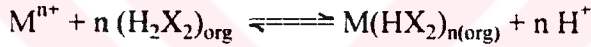
Verilen bir ekstraksiyon sisteminde, iki metal katyonu için $\text{pH}_{1/2}$ değerleri farkı, bu metallerin birbirinden ayrılmasının olanaklı olup olmadığını belirtir ($\text{pH}_{1/2}$: yarı ekstraksiyon pH'sı). Ekstraksiyon derecesi artan pH ile artar. pH'da 1 birimlik artma $n=1$ için E'yi 10 kat, $n=2$ için 100 kat ve $n=3$ için 1000 kat artırır.

Belirli bir metalin izolasyonu (yalnız bırakılması) pratikte şöyle yapılabilir; sulu faz pH'sı ve (kelatlayıcı) reaktif konsantrasyonu öyle bir değere ayarlanır ki istenen metal ve $\text{pH}_{1/2}$ değerleri istenen metalden ufak olan diğer metaller organik faza ekstrakte olsunlar. Bu olaydan sonra, kompleks organik fazdan sulu faza sıyrılarak (stripping) geri ekstrakte edilir. Sıyırma işleminde sulu faz pH'sı, istenen metalin sulu faza geri döneceği, buna karşılık $\text{pH}_{1/2}$ değerleri daha düşük olan metallerin organik fazda kalacağı bir üst sınıra ayarlanır.

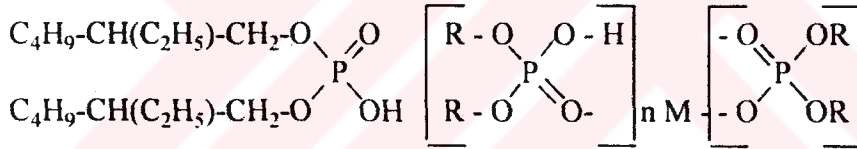
Bu çalışmada Ti(IV)'ün, cüruf liçatındaki diğer metallere sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla ayrılması için asidik sulu faz pH'sı önemli bir parametre olarak kullanılacaktır.

1.10. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu, D2EHPA Ekstraksiyon Sistemi

Di-(2-etilheksil) fosforik asit (HDEHP veya D2EHPA); dialkil hidrojen fosfat tipi bir ekstraksiyon aracı olup pek çok metalin çözücü ekstraksiyonlarında kullanılmaktadır. Dialkilfosforik asitler (HX) kerosen gibi inert seyrelticiler içinde 0.005 mol fraksiyonunun üzerinde dimerik olduklarından düşük metal yüklemesi değerlerinde M^{n+} metal kationunun temel ekstraksiyon denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (41, 42, 43).



Ekstraksiyon aracı ve oluşan kelatın formülleri aşağıdaki gibidir :



Ekstrakte olan M-DEHPA dimerik

R : 2-etilheksilradikali

DEHPA hem metali kelatlama (kelat kompleksi halinde bağlama) hem de oluşan kelatı daha fazla solvatize etme yeteneğine sahiptir. Ekstraksiyon aslında ekstraksiyon aracının değiştirilebilir bir H^+ iyonu ile sulu fazdaki metal iyonu arasında bir kation değişim işlemi olarak ekstraksiyon reaksiyonları sonunda organik fazda farklı metal kompleksleri oluşabilir (44).

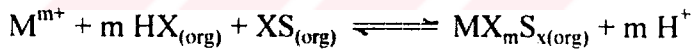
Yüksek organik faz yükleme koşullarında organik faz komplekslerine en fazla katkıda bulunan tür, monomerik asit esterleridir (45).



Bu sistemde metalin estere oranı 10^{-3} 'ün üzerinde olup polar bir seyreltici kullanılır; böylelikle DEHPA'nın monomer \rightleftharpoons dimer dengesi sola kayar. Bu seçeneklerin dışında anorganik ligandları kapsayan karma organik kompleksler ile kuvvetli asidik çözeltilerden iyonlaşmamış ester aracılığıyla solvent ekstraksiyonu da mümkündür (46, 47, 48).

DEHPA ile yapılan ekstraksiyonların hızları bir kaç istisna dışında yüksektir. Dengeye varılma süresi çözeltilerin asitliğine bağlıdır; ancak 0.8 moların üzerindeki reaktif konsantrasyonlarında fazlar arası kütle aktarımı hız belirleyici adım olur ve dolayısıyla bu türlü hızlı reaksiyonlar için yukarıdaki faktör önem taşımaz. Ancak reaktif konsantrasyonunu düşükse ekstraksiyon hızı difüzyon tarafından kontrol edilir (49, 50).

DEHPA ekstraksiyonlarında sinerjizm nötral bir organofosfor sinerjist bileşiğin (S) ortama ilavesiyle ortaya çıkar. Bu durumda metal, ligand (HX) ve sinerjist (S) üçlü bir katılma bileşiği oluştururlar ve böylece ekstraksiyon verimi yükselir. Bu reaksiyon şöyle gösterilebilir (51) :



Nötral esterin (S)'in etkinliği donör fosforil ($\overset{\ominus}{P}=O$) grubunun bazlığına bağlıdır ve aşağıdaki sıraya göre artar (52) :



fosfat < fosfonat < fosfinat < fosfin oksit

DEHPA özellikle fisyon ürünlerinden lantanit ve nadir toprak elementlerinin kazanımı gibi uygulamalarda çok fazla ticari kullanım alanı bulmuştur. Periyodik tabloda birbirinin komşusu olan lantanitler 2.5'a yakın bir ayırım faktörüyle

farklılandırılabilir ki böylece lantanitlerin fraksiyonel ekstraksiyon ile birbirinden ayrılması mümkün hale geçer (53, 54).

Bunlara ek olarak uranyum madenciliğinden kazanılan liçatlardan DAPEX prosesi ile Uranyum eldesi de DEHPA ile mümkündür (55, 56, 57, 58).

DAPEX Prosesi : Dialkil fosfat ekstraksiyonu sözcüklerinin başlıklarından oluşan DAPEX prosesi uranyum madenciliğinde Di-2-hekzil fosforik asit yardımıyla çözücü ekstraksiyonu ile uranyum kazanımına ait bir prosestir. Bu proseste Fe(III) ile birlikte ekstrakte olacağından besleme akımındaki demir ekstraksiyon öncesi kantitatif olarak Fe(II)'ye indirgenir (59).

II. MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Aletler

- Çözeltilerin pH'larının ölçülmesinde ve ayarlanmasında. Metrohm E-512 pH metre kullanıldı.

- Spektrofotometrik ölçümlerde Hitachi 220A-UV görünür alan çift-ışın spektrofotometresi, Beckman DB-GT UV-Görünür alan spektrofotometresi ve QS marka kuvarz küvetler kullanıldı.

- Atomik Absorpsiyon tekniğiyle ölçümlerde Perkin Elmer 200 alevli sistem atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı.

- Elektrik fırını izabe prosesinde Nabertherm, supertherm HT 40/16 High-temperature furnace (Max 1700°C) fırını kullanıldı.

- Peletlerin sinterlenmesi işleminde Elektro-mag 1200°C kül fırını kullanıldı.

- Elektrik fırını izabe prosesi ve sinterlenmiş peletlerin izabe işlemi TACO-grafit (No:18) potalarda gerçekleştirildi.

- Kırmızı çamurdaki metallerin başlangıç, kantitatif analiz değerlendirmeleri ve Nb, Th, Ce ve NTM'leri X ışınları fluoresans spektrometrik (XRF) yöntemiyle Phillips 1410 X-ray spektrofotometresinde yapıldı.

- Pik demirin elementel analizi optik emisyon spektrometresi ile (Spekro Lab) yapıldı.

- Peletler İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi'nde özel yapım pelet cihazında gerçekleştirildi.

- Cürufa dağılmış indirgenmiş ve ince dağılmış pik demirin ayrımı manyetik separatör KHD Humbolt VEDAK AG ile gerçekleştirildi.

- Peletlerin ön kurutması Elektromag etüvde gerçekleştirildi.

- Cürufun liç çözeltisindeki nadir toprak metalleri analizi ICP-ARL 3520 plazma spektrometresi cihazı ile yapıldı

2.2. Kimyasal Maddeler

H₂SO₄ (Sülfat asidi, Merck, teknik), H₂O₂ (Hidrojen peroksit, Merck), D2EHPA (Di-2-etilhegzil, Merck), Titanyum titrisol (Merck 9946), NaOH (Sodyum hidroksit, Merck), Na₂CO₃ (Sodyum karbonat, Merck), H₃PO₄ (Fosfat asidi, Merck), Kerosen (teknik), HCl (Hidroklorik asit, Merck), N₂ (Azot gazı, Habaş), FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O (Demir(III)amonyumsülfat.12 hidrat, Panreac Purisimo), Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (Demir (II) amonyum sülfat hegza hidrat, Merck), H₂C₂O₄·2H₂O (okzalik asit di hidrat, Merck), SO₂, Dolamitik kireç taşı (Marmara adası meşeli), Kok kömürü, kırmızı çamur, ksilenol orange (Merck), Arsenazo(III) (Merck), Sitrik asit (Merck), La(NO₃)₃·6H₂O (Merck), Alizarin-S (Merck), Kalsiyum klorür (CaCl₂, Merck), Sodyum asetat (NaCH₃COO, Merck).

2.3. Hazırlanan Çözeltiler

Titan (IV) tayinlerinde kullanılmak üzere standart stok çözeltisi, 9946 Titrisol Merck kullanıldı. 1.000 g ± 0.002 g Ti/L çözeltisi, %6'lık HCl çözeltisi ile litreye tamamlanarak hazırlandı.

Çözücü ekstraksiyonu işleminde, demir(II) ekstraksiyonu için standart stok demir(II) çözeltisi 1000 ppm Fe konsantrasyonunda $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlandı. Kaynatılmış ve içerisinde azot gazı geçirilmiş distile su çözücü olarak kullanıldı.

Çözücü ekstraksiyonu işleminde, demir(III) ekstraksiyonu için standart stok demir(III) çözeltisi 1000 ppm Fe konsantrasyonunda $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'ın distile suda çözülmesiyle hazırlandı ve üzerinde 25 ml derişik sülfat asidi ilave edilerek litreye tamamlandı.

Çözücü ekstraksiyonunda Ti(IV) yanındaki Fe(II)'in davranışını izlemek üzere Fe(III) stok çözeltisinden alınan 97 mL'lik kısım, derişik sülfat asidi ilavesiyle 0.5 N H_2SO_4 'li yapıldı. Bu çözeltinin üzerine 10 mL 0.1 M KSCN ilave edilip SO_2 gazı geçirilerek demir(III)-rodanür kompleksinin kan kırmızı rengi tam olarak kayboluncaya kadar demir(III), demir(II)'ye indirgendi. Bu çözelti kaynatılmış ve N_2 geçirilerek dengeye getirilmiş oksijeni giderilmiş distile suyla son hacme 500 mL tamamlandı. Çözeltinin kapağı açılmaksızın uzun süre kararlı olduğu görüldü.

Ti(IV) tayinlerinde reaktif işlevi gören hidrojen peroksit, %35'lik Merck H_2O_2 çözeltisinden %3'lük olarak seyreltilerek hazırlandı ve alüminyum folye ile sarılmış koyu renkli şişede karanlıkta saklandı.

Çözücü ekstraksiyon işleminde kullanılmak üzere hacimce %5'lik D2EHPA çözeltisi 5 hacim D2EHPA'nın 95 hacim kerosende çözülmesiyle hazırlandı.

%3-5-8-10-15-20-25 D2EHPA/kerosen çözeltileri de aynı şekilde hazırlandı.

Arsenazo(III) çözeltisi, NTM'lerinin tayininde kullanılmak üzere %0.1'lik olarak suda çözülerek hazırlandı.

Sitrik asit çözeltisi : Liç çözeltisindeki toplam demir iyonuna ekivalent olarak 0.0312 mol/L konsantrasyonunda hazırlandı.

Liç çözeltisindeki Al(III) tayininde kullanılmak üzere Na-Alizarin sülfonat çözeltisi %0.04'lük olarak hazırlandı.

HCl 0.375 N olarak hazırlandı.

Sodyum asetat çözeltisi (NaCH₃COO) 0.625 M olarak hazırlandı.

Kalsiyum klorür çözeltisi (CaCl₂) : 1 mg/ml Ca²⁺ içeren çözelti olarak hazırlandı.

Asidik liç çözeltisindeki Alüminyumun tayininde kullanılmak üzere 1000 ppm'lik Al(III) çözeltisi, hidroliz olasılığından dolayı her seferinde taze olarak yeniden hazırlandı.

Kırmızı çamurdan titanın doğrudan liçingi için çeşitli konsantrasyonlarda (ağırlıkça %98, %70, %50, %25, %10 ve 1 mol/L) H₂SO₄ çözeltileri hazırlandı.

2.4. Kırmızı Çamurun Hazırlanması

Etibank Seydişehir Alüminyum üretme fabrikalarından getirilen kırmızı çamur (K.Ç.) üst faz olarak oldukça bazik olan alüminat likörü de içermektedir; bu nedenle alüminat likörü önce dekante edilerek ortamdan uzaklaştırıldı. K.Ç. daha sonra büyük plastik kaplarda bir kaç defa saf su ile karıştırıldı ve durulmaya bırakılarak dibe çökmesi beklendi. Üst sulu faz dekante edilerek uzaklaştırıldı. Daha sonra 30x50 cm boyutta emaye tavaya serilerek hot-plate üzerinde kurutuldu ve nem almayacak şekilde naylon kaplarda saklandı. Toplam demiroksit ve TiO₂ kantitatif analizleri ve X-Ray ile minerolojik yapı aydınlatılması yapıldı ve sonuçları "Bulgular" kısmında verildi .

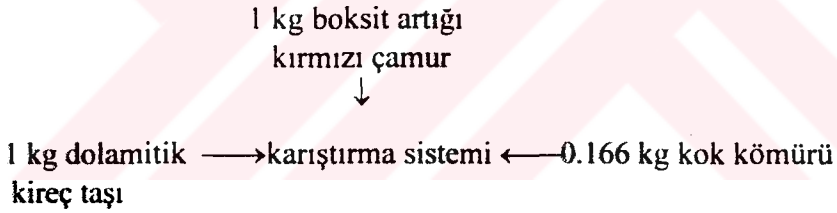
2.4.1. Peletlerin Yapılması

Yukarıda yıkanıp kurutulan K.Ç. önce depolandığı havzada içine karışabilen yabancı cisimlerin uzaklaştırılması ve tane boyutunun homojenleştirilebilmesi için elenerek 50 meş'in altındaki tane boyutlu fraksiyon çalışma için alındı. (Gerçekte kırmızı çamur ıslak elendiğinde daha küçük tane boyutludur; 50 meşlik boyut ise tanelerin laboratuvar şartlarındaki aglomerasyonundan ötürüdür.)

Peletlerin yapımında kullanılan kok kömürü analiz edilerek sonuçları "Bulgular" bölümünde verilmiştir.

Peletlerin yapılmasında kullanılan dolamitik kireç taşı Marmara Adası kökenli olup ince kesitleri alınarak yapısı aydınlatılmıştır.

Pelet şarjı için aşağıdaki karışım oluşturuldu :



Bu sisteme %0.3 olacak şekilde (19.5 g) bentonit bağlayıcı olarak katıldı ve karışım homojen olana kadar mekanik olarak karıştırıldı.

Karıştırılarak oluşturulan bu karma sistem, dakikada 600 devir dönme hızı ve 45°'lik eğim açısına ayarlanan peletleme cihazında yavaş yavaş ilk pelet çekirdeklerinin oluşması için ilave edildi ve bir enjektör yardımı ile çok ince olarak karışımın üzerine saf su püskürtüldü. İlk pelet yumaklarının oluşmaya başlaması ile birlikte yavaş yavaş hazırlanan cevher karışımının ilave edilmesine devam edildi; bu işlemler yapılırken sistemdeki suyun miktarında ve ortamda bulunması gereken hazırlanmış cevher

karışımının pelet cihazında bulunmasına oldukça dikkatli davranıldı; aşırı nem oluşmaya başlayan pelet yumaklarının çamurlaşmasına ve biçimsiz şekillenmesine neden olmakta, ortamda aşırı cevher karışımı bulunması ise hem çekirdeklerin büyümesini engellemekte, hem de sıyrıcıda oluşan peletlerin kırılıp deformasyonuna sebep olmaktadır. Oluşan peletler, peletleme cihazının döner tamburundan istenen tane boyutuna (~6-9 mm ϕ) geldiklerinde alınarak yüzey sinterleşmesi yapılmak üzere biriktirildi;

2.4.2. Peletlerin Pişirilmesi (Sinterleştirilmesi)

Peletlerin üretiminde, pişirme işlemi yaş pelet üretimini izler. Peletlerin pişirilmesi; ön kurutma, ön ısıtma ve pişirme, soğtma kademelerinden meydana gelir.

Yaş Peletlerin Kurutulması : Kurutma kademesindeki amaç, yaş peletleri ön ısıtma kademesine dayanabilir bir mukavemete ulaştırmaktır. Pişirme proseslerinde kurutmanın kısa sürede yapılması ekonomik açıdan önemlidir. Bu çalışmada peletler önceden $\pm 5^\circ$ ile 100°C ısıtılan etüvde 16 dakika süre ile ısıtıldı. Minimum kurutma süresi ve optimum kurutma süresi; deneysel olarak bulundu.

Peletlerin ön ısıtma işlemi yukarıdaki süreçlerin oluşabilmeleri açısından önceden ısıtılmış fırında 500°C 'de birinci basamak olarak gerçekleştirildi; daha sonra $880-900^\circ\text{C}$ sıcaklıklara çıkıldı ve bu işlem bileşik sulu oksitler ve karbonatların parçalanma sıcaklıkları gözönüne alınarak 15 dakikanın biraz üstünde bir süre ile gerçekleştirildi. Daha sonra sıcaklık 1100°C 'ye çıkarılarak pişirmenin tamamlanması sağlandı ve bu işlem 60 dakika süre ile gerçekleştirildi.

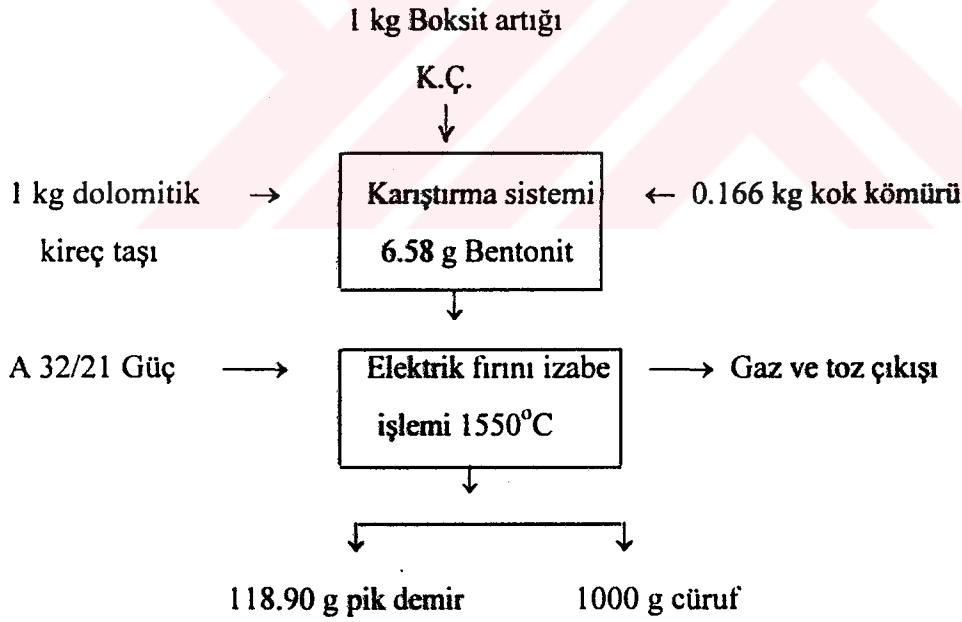
2.5. Elektrik Fırını İzabe İşlemi

Kırmızı çamur (K.Ç.), doalmitik kireç taşı ve kok kömürünün ağırlıkça 6:6:1 oranındaki karışımının peletlenmesinden ve bunların sinterlenme işleminden sonra

peletler grafit potaya konularak üzerleri 0.5 cm kalınlığında aynı kok kömürü tozu ile örtülerek fırına yerleştirildi. Potanın teknik özelliğinden dolayı fırın 300°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta 5 dakika süre ile bekletildi. Bundaki amaç potanın yapısındaki nemin yüksek sıcaklıkta aniden buhar olarak çıkmasıyla potayı çatlatmasını önlemektir.

Pik demir verimini arttırmak için kısa bir süre 300°C'de bekletilen ortam sıcaklığının yaklaşık 30 dakika içerisinde 500°C'ye yükseltilmesi sağlandı. Bundan sonra 33 dakikada alıkonma sıcaklığı olan 1550°C'ye çıkıldı ve bu sıcaklıkta 60 dakika kalındı; fırın içindeki kütle, fırının kapak ve deliklerinin kapatılmasıyla (dakikada 4-6°C) 24 saat süre ile soğumaya bırakıldı.

Kırmızı çamur peletlerinin deneysel olarak maruz bırakıldığı işlemler ve diğer şarj komponentleri şematik olarak şöyle gösterilebilir :



Soğuma işlemi bittikten sonra, pota içerisine konan pelet ürünlerinin hacimce hayli küçülerek potanın dibinde yığıştıkları görüldü.

Potanın alt kısmına vurulmak suretiyle çöken yığılmanın potadan ayrılması sağlandı. Isıl işleme uğrayan kütlede altta pik demir fazının üstte ise cüruf fazının birbirinden belirgin fazlar olarak ayrılmış oldukları görüldü (Bakınız fotoğraf 1.2.3., Bulgular).

Daha sonra “vantit” adı verilen pik demir ark kıvılcım emisyon spektroskopisi yardımıyla kantitatif analiz edilerek sonuçları bulgular kısmında verilmiştir.

Elde edilen pik demirin yüzey fotoğrafları, 3 ayrı çekirdeğe ait olmak üzere elektron mikroskobu yardımıyla 100-200-500 defa büyütülmek suretiyle çekilmiştir (Bkz. fotoğraf 4-5-6, Bulgular).

Cüruf ise oldukça ince öğütülerek önce içerisinde ince dağılmış bulunan pik demirden manyetik separatör yardımıyla arındırılmıştır ve son ürün cüruf X-ışını floresans spektrofotometresi yöntemi ile analizlenerek sonuçları bulgular kısmında verildi.

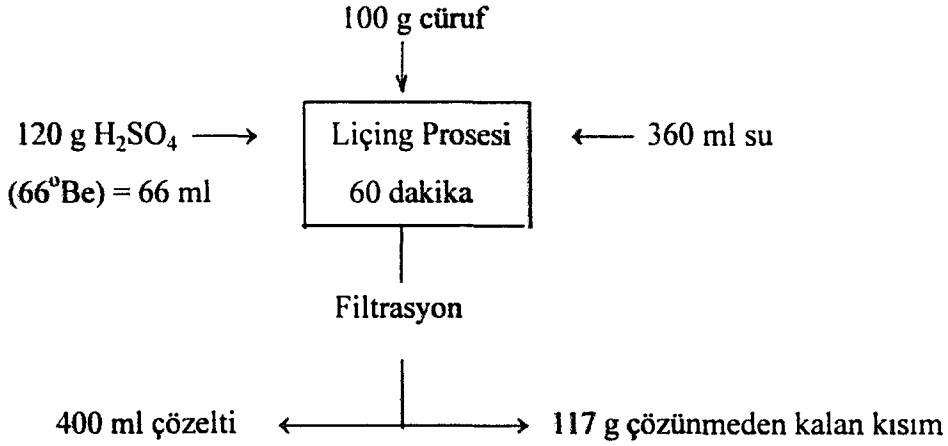
2.6. Cürufun Liçing İşlemi

Elektrik fırını izabe işleminden sonra üretilen cüruftan, manyetik ayırıcıda demirden arındırıldıktan sonra 100 g bir tartım alındı. 1000 ml’lik bir cam behere 66 ml (66 Be, %98’lik) derişik H_2SO_4 + 360 ml su karışımı konuldu ve cam pervaneli bir karıştırıcı vasıtasıyla karıştırıldı. Daha önce tartılan cüruf ufak miktarlar halinde asit-su karışımına ilave edildi; bu esnada bir civalı termometre vasıtası ile ortamın sıcaklığı kontrol edildi. Bu işlem bir hot plate üzerinde sistem sıcaklığının $90\pm 5^\circ C$ ’de kalması sağlanarak karıştırma ve ısıtma işlemine 1 saat devam edildi. Son karışım titanın hidrolizini önlemek için %30 sülfat asidi içermektedir.

Cürufun 1 saatlik liçing işleminden sonra vakum pompasına bağlı bir porselen nuçe yardımıyla süzme materyali olarak kuvars cam pamuğu kullanılarak vakum altında

süzme işlemi gerçekleştirildi. Çözünmeyen kısım suda zaman zaman bir cam bagetle karıştırılarak ve bastırılarak mümkün olduğu kadar sıvıdan kurtarılmaya çalışıldı.

Cürufun asit liçi şematik olarak şöyle gösterilebilir :



Elde edilen berrak asidik su likörü ilerdeki işlemlerde kullanılmak üzere içerisindeki titan konsantrasyonunu belirli bir düzeye indirmek için su ile 600 ml'ye seyreltildi. Daha sonra bu çözeltide titan, demir ve alüminyum tayinleri yapıldı, sonuçları bulgular kısmında verildi.

2.7. Çeşitli Yüzde Konsantrasyonlarındaki Sülfat Asidi

Konsantrasyonlarına Bağlı Olarak Kırmızı Çamurdan

Doğrudan TiO₂ Liçi

Çeşitli yüzdelerde hazırlanan sülfat asidi (H₂SO₄) çözeltileri ile kırmızı çamurun doğrudan liçi, alınan sabit tartımdaki kırmızı çamur örneklerinin önceden ısıtılmış (~110°C) 75.0 ml'lik asit çözeltilerine yavaş yavaş ilave edilerek, karıştırıcılı bir cam beherde hot plate üzerinde 1 h süreyle gerçekleştirildi. Karıştırma işlemine ilk 1/2 h sonunda son vererek, beherlerin üstleri saat camı ile kapatıldı. Daha sonra soğutulan asitli kırmızı çamur süspansiyonu önce dekante edilerek, daha sonra kalan kısmı vakum pompasına bağlı porselen nuçede cam pamuğu üzerinden süzülerek sıvı liçat toplandı.

Çözünmeyen kısım ve cam pamukları aynı konsantrasyondaki sıcak asit çözeltilerinin azar azar ilave edilmesiyle yıkandı ve distile su ile 250.0 ml'ye tamamlandı.

Çalışma eğrisinin çizimi : 1000 ppm'lik stok Ti(IV) çözeltilerinden alınan 0.1 ve 1.1 ml arasındaki kısımların üzerine sırasıyla 15 ml 6 N H₂SO₄, 5 ml (1:1) H₃PO₄, 1 ml %3'lük H₂O₂ ve son hacimlerini 25 ml'de eşitlemek üzere distile su katıldı. Referans çözeltileri ise reaktif körüne karşı hazırlandı. Spektrofotometrede $\lambda = 410$ nm'de absorbansları okundu ve ppm ile absorpsiyon arasında çalışma eğrisi çizildi (Şekil 3).

Örneklerde titan tayini : Asidik liç çözeltilerinin 250 ml'ye tamamlanmasından sonra her birinden 0.6 ml'lik kısımlar alındı ve üzerlerine sırasıyla 15 ml 6 N H₂SO₄, 5 ml (1:1) H₃PO₄, 1 ml %3'lük H₂O₂ ve son hacimlerinin 25 ml olabilmesi için yeterince distile su konuldu ve $\lambda=410$ nm'de reaktif körüne karşı absorbansları okunarak çalışma eğrisinden Ti konsantrasyonları bulundu.

2.8. Cüruftan Liç Edilen Toplam Demirin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayini

100 g Cüruf, ~90°C'de 120 g (65.15 ml) derişik sülfat asidi (d=1.82) ve 360 ml su karışımında 60 dakika süre ile karıştırıcı bir cam reaktörde karıştırılarak liçing işlemine tabi tutuldu. Daha sonra vakum pompasına bağlı bir porselen nuçe yardımıyla süzöldü ve ele geçen asidik liç çözeltilisi diğer işlemlerde kullanılmak üzere distile su ile 600 ml'ye seyreltildi.

Asidik su çözeltilisine geçen toplam demirin tayini için önce çalışma eğrisi çizildi. Bunun için 1000 ppm'lik stok demir çözeltilerinden 0.5-1.0-1.5-2.0-3.0 ml alınıp distile su ile 50 ml'ye tamamlandı ve atomik absorpsiyon spektrofotometresinde absorbanslar okunarak ppm konsantrasyon ile absorbans arasında çalışma eğrisi çizildi (Şekil 4).

Örneğin konsantrasyonu, asidik liçatın 10-20 defa seyreltilmesi ve çalışma eğrisindeki lineer bölgeye rastlayacak absorbanlar okumasıyla bulundu.

2.9. Cüruftan Liç Edilen Titan Miktarının H₂O₂ Yöntemiyle Spektrofotometrik Olarak Tayini

Asidik liçata geçen titanın tayini için önce çalışma eğrisi çizildi. Metodun hassaslık sınırları dahilinde sırasıyla 1000 ppm'lik stok çözeltisinden 0.1-0.2-0.4-0.6-0.8-1.0 ml hacimlerinde alınarak her birine 15 ml 6 N sülfat asidi, 5 ml 1:1 fosfat asidi, (asidik liçat demir iyonu içerdiğinden) ve %3'lük H₂O₂'den 1 ml ilave edildi. Bütün standart çözeltilerinin son hacimlerinin eşit olabilmesi için hepsi distile su ile 22 ml'ye tamamlandı ve spektrofotometrede 410 nm'de absorban değerleri okundu. Bu değerler yardımıyla çalışma eğrisi çizildi (Şekil 3).

Asidik liçatta Ti tayini için bu çözeltiden alınan 0.3-0.5 ml'lik kısımlara da aynı katkı ve işlemler uygulanarak A₄₁₀ nm değerlerinin çalışma eğrisine yerleştirilmesiyle konsantrasyon hesapları yapıldı.

2.10. Cüruf Liçatında Alizarin S Spektrofotometrik Yöntemiyle Al(III) Tayini

Elektrik fırını izabe işleminden elde edilen cürufun sülfat asidi liçatı, yaklaşık 1:1000 - 1:1250 oranında su ile seyreltildi. Bu seyreltilmiş çözeltiden 1.0-1.5-2.0 ml alınarak, 1 M sodyum hidroksit çözeltisi ile nötrleştirildi. Her bir nötral çözeltiye 1 ml HCl, 1 ml CaCl₂ ve pH 4.55'e getirecek kadar (yaklaşık 1 ml) NaAc çözeltisi her defasında karıştırılarak katıldı. Son olarak 1 ml Na-alizarin sülfonat çözeltisi katılıp tüm çözeltiler distile su ile 10'ar ml'ye tamamlandı. 60°C'deki su banyosunda 1/2 h tutuldu. 1/2 h boyunca 20°C'a soğuması beklendi ve reaktif körüne karşı 485 nm'de absorbanları okundu.

Çalışma eğrisinin çizimi : 1000 ppm'lik Al(III) çözeltisinden 2.5 ml alındı ve 250 ml'ye seyreltildi. Buradan alınan 0.1-0.2-0.4-0.6-0.8 ml hacimler üzerine aynı katkılar yapıp aynı işlemlerden geçirilerek köre karşı 485 nm'de absorbanları kaydedildi ve bu değerler yardımıyla çalışma eğrisi çizildi (Şekil 5).

2.11. %5'lik D2EHPA/Kerosen Karışımı ile Ti(IV) Ekstraksiyonunda Zamanın Etkisi

Solvent ekstraksiyonunda önemli etkenlerden biri olan zaman, prosesin hızlı ilerleyişi açısından irdelendi.

Deneyin Yapılması : 1000 ppm'lik stok Ti çözeltisinden alınan 5 ml'lik kısımlar şilifli ekstraksiyon tüplerine konularak üzerlerine 6 N H₂SO₄ asidi çözeltisinden 1 ml ilave edildi ve son hacimleri 10 ml'ye tamamlandı. Daha sonra üzerlerine %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisinden 6.25 ml ilave edildi ve bütün tüplere ekstraksiyon sonrası fazların kolaylıkla ayrılabilmesi için 1 ml 1-hekzanol çözeltisi ilave edildi; tüpler sırasıyla 5-8-10-15-20-25-30 dakika süre ile çalkalandı. Fazların ayrılabilmesi için karışım 50 ml'lik ayırma hunisine konuldu ve asidik su ve organik fazlar ayrı ayrı alındı.

Asidik su fazında Ti(IV) tayini yapabilmek için 5 ml'lik örnek alındı. Üzerine 15 ml 6 N H₂SO₄ asidi, 1 ml %3'lük H₂O₂ ilave edilerek spektrofotometrede $\lambda=410$ nm'de absorbanları okundu ve cihazın hassasiyet sınırları dahilinde -0- absorbanlar okundu.

2.12. Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA / Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonu

Demir (III) stok çözeltisi olarak Fe(NH₄)(SO₄)₂·6H₂O'dan hazırlanan asidik 1000 ppm'lik çözeltiden alınan 5 ml'lik hacimler doymuş sodyum karbonat çözeltisi ilavesiyle pH-metre yardımıyla pH = 0.5-1.0-1.5-2.0-2.5-3.0'a ayarlandı ve son

hacimlerinin aynı olması için distile su ile 10 ml'ye tamamlandı. Daha sonra bu 10 ml'lik örnekler üzerine 6.25 ml D2EHPA/Kerosen çözeltisi ilave edildi ve ekstraksiyon sonunda fazların kolay ayrılabilmesi için 1 ml 1-hekzanol katıldı. Herbir örnek şilifli tüplerde 5'er dakika süre ile çalkalanarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Ekstraksiyon işleminin sonunda örnekler 50 cm³'lük ayırma hunilerine konularak asidik su fazı ile organik fazlar birbirinden ayrıldı.

Örneğin Çalışılması : Ekstraksiyon sonunda ayrılan 10 ml'lik asidik su fazından 2 ml alındı ve 50 ml'ye tamamlandı. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde absorbanslar okundu ve çalışma eğrisinde (Şekil 4) yerine konularak değerlendirildi. Ekstrakte edilen miktarlar, çözeltinin başlangıç konsantrasyonuyla ekstraksiyon sonrası sulu rafinat konsantrasyonu arasındaki farktan bulundu.

2.13. Demir (II) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'ın Etkisi

Yanyana titan ve demir içeren asidik bir çözeltiden ekstraksiyonla titan elde edilmesinde, titanla birlikte kısmen de olsa demir [Fe(II), Fe(III)] ekstrakte olmaktadır. Özellikle demir(II) iyonu, demir (III) iyonundan belirli pH'da daha az ekstrakte olduğundan dolayı çözeltideki demirin (II) değerlikte olması tercih edilir.

Bir demir (II) çözeltisi hazırlanarak çeşitli pH'larda ekstraksiyonları incelendi. Kaynatılıp azot gazı geçirilerek oksijeni giderilmiş distile sudan bir miktar alınarak üzerine 6.8 ml %98'lik sülfat asidi ilave edildi ve bu asidik çözeltide 3.511 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O çözülerek yine yukarıda hazırlanan distile su ile 500 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan bu stok demir (II) çözeltisi 0.5 N sülfat asidi ve 1000 ppm demir(II) içerir; bundan alınan 5 ml'lik kısımların pH'ları doymuş sodyum karbonat çözeltisi ile 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0'e ayarlandı ve azot geçirilmiş distile su ile son hacimleri 10 ml'ye tamamlanarak her birine 6.25 ml %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi

ve 1 ml 1-hekzanol ilave edilip şilifli tüplerde beş dakika çalkalanarak demir ekstrakte edildi. Ayırma hunisinde ayrılan asidik su fazından alınan 2 ml, distile su ile 50 ml'ye seyreltilerek atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile demir tayinleri yapıldı. Sonuçlar çalışma eğrisi (Şekil 4) yardımıyla değerlendirildi.

2.14. SO₂ İle İndirgenen Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA / Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'ın Etkisi

Cürufun sülfat asidi ile liçing işleminde çözeltiliye geçen demirin, Fe(III) iyonu halinde olduğu saptandı. Fe(II) iyonunun aynı ortamda Fe(III) iyonuna göre ekstraksiyonunun daha az olduğu ön deneme sonuçlarından ve literatürden bilindiği için, demir ekstraksiyonunun minimum olması amacıyla gereken pH şartları incelendi. Hazırlanan Fe(III) çözeltisinin SO₂ gazı ile Fe(II) iyonu haline indirgenmesi incelendi. Bunun için Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O'ın 4.3171 g'ının az miktarda distile suda çözülüp 6.8 ml %98'lik H₂SO₄ ile asitlendirildikten sonra 10 ml 0.1 N KSCN çözeltisi katılarak 500 ml'ye tamamlanmasıyla hazırlanan çözelti kullanıldı. Bu çözeltide KSCN indirgenmenin tamamlandığını ve çözeltinin yararlı ömrünü göstermesi amacıyla bulunmaktadır.

Bu şekilde hazırlanan Fe(III) çözeltisinden SO₂ gazı geçirilerek Fe(II)'ye indirgenmesi sağlandı. 1000 ppm Fe(II) ve 0.1 N H₂SO₄ (60) içeren bu çözeltiden alınan 5 ml'lik kısımların pH'ları doymuş sodyum karbonat çözeltisi ile 0.5-1-1.5-2-2.5-3 olacak şekilde ayarlandı ve azot gazı geçirilmiş distile su ile hacimleri 10.0 ml'ye tamamlandı; her birine 6.25'er ml %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ve 1 ml 1-hekzanol ilave edilip şilifli tüplerde beş dakika çalkalanarak demir ekstrakte edildi. Ayırma hunisinde ayrılan asidik su fazından 2 ml, azot geçirilmiş distile su ile 50 ml'ye seyreltilerek AAS ile demir tayinleri yapıldı.

Sülfat asidi konsantrasyonunun 0.1 N seçilme nedeni daha düşük asit konsantrasyonlarında SO₂ gazı ile indirgenme olayının gerçekleşmemesidir (60).

2.15. Ti(IV) ve Fe(II)'i Yanyana İçeren Sentetik Çözeltilerin Farklı Konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen İle Ekstraksiyonu

Titan ve demir (II) birlikte içeren 1000 ppm'lik asidik stok çözeltisinden şilifli deney tüplerine 5'er ml konuldu. Daha sonra doymuş sodyum karbonat çözeltisi ile pH'ları 1.0'e ayarlandı ve hacimlerinin eşitlenmesi için, içerisinden azot gazı geçirilmiş distile su ile 10 ml'ye tamamlandı. Daha sonra 6.25 ml D2EHPA/Kerosen çözeltilerinin %2-5-8-10-15-20'lik çözeltilerinden konuldu ve 1 ml 1-hekzanol ilavesiyle 5 ve 20 dakika çalkalanarak titan ve demir(II) ekstrakte edildi. 50 ml'lik ayırma hunisinde ayrılan asidik su ve organik fazlar ayrı ayrı alındı ve asidik su fazından alınan 2 ml'lik kısımlar, içerisinden azot gazı geçirilmiş distile su ile 50 ml'lik balonjojelerde çizgiye seyreltilerek AA spektrofotometrik demir tayinleri yapıldı.

Ekstraksiyon verimlerinin saptanması için Fe(II) stok çözeltisinden (1000 ppm) 0.5-2.0 ml'lik kısımlar alınıp 50 ml'ye seyreltilerek AAS yöntemiyle demir; Ti(IV) stok çözeltisinden (1000 ppm) 0.1-1.0 ml'lik kısımlar alınıp 15 ml 6 N H₂SO₄, 5 ml 1:1 H₃PO₄, 1 ml %3 H₂O₂ katılıp distile su ile 25 ml'ye seyreltildikten sonra görünür alan spektrofotometrik yöntemiyle A_{410 nm} değerleri okunarak titan tayinleri yapıldı.

Gerçek örneklerde Fe yanında ekstraktif yöntemle Ti tayini için aynı koşullarda (eşit pH ve süre) ekstrakte edilmiş asidik rafinat fazının 4 ml'sine, yukarıda anlatıldığı gibi, H₂SO₄, H₃PO₄ ve H₂O₂ katılarak $\lambda=410$ nm'de okunan absorbanlar çalışma eğrisinde yerine kondu ve Fe(II) yanında Ti ekstraksiyonu incelenmiş oldu.

2.16. Sentetik Liç Çözeltisinde Titanın Demirden Ayrılması İçin Optimal pH'nın Belirlenmesi

Sentetik olarak hazırlanmış liç çözeltisinde titanın demirden ayrılması için optimal pH'nın belirlenmesi amacıyla cüruftaki demirin tamamının liç edildiği varsayılarak sentetik bir asidik sulu çözelti hazırlandı. Bunun için stok çözeltisi olarak

$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.838 gramı az miktarda distile suda çözülüp 6.8 ml %98'lik H_2SO_4 ile asitlendirildi; daha sonra 10 ml 0.1 N KSCN çözeltisi katıldı ve 500 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan Fe(III) çözeltisinden SO_2 gazı geçirilerek Fe(II) indirgenmesi sağlandı. 194 ppm Fe(II) ve 0.1 N H_2SO_4 asidi içeren bu çözeltiden alınan 5'er ml'lik örneklerin pH'ları doymuş sodyum karbonat çözeltisi ile 0.3, 0.5, 0.8, 1.2, 1.4 değerlerine ayarlandı ve azot gazı geçirilmiş distile su ile son hacimleri 10 ml'ye tamamlandı. Her birine 6.25 ml %5'lik D2EHPA/kerosen çözeltisi ve 1 ml 1-hekzanol ilave edildi. Şilifli tüplerde 5 dakika süre çalkalanarak demir ekstrakte edildi ve ayırma hunisinde asidik su ile ve organik fazlar ayrıldı.

Asidik su fazından alınan 8 ml distile su ile 500 ml'ye tamamlanarak A.A.S. ile demir tayinleri çalışma eğrisi yardımıyla yapıldı.

2.17. La(III)'ın $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Oksalik Asit) İle Gravimetrik Olarak Çöktürülmesinde Uygun pH Aralığının Seçimi

Deneyin Yapılışı : 1000 ppm'lik stok La(III) çözeltisinden alınan 50 ml'lik örnekler 400 ml'lik beherlere konularak pH'ları, 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile sırasıyla 1.0, 1.5, 2.0'ye ayarlandı. Bu çözeltilere 60°C'lik su banyosunda, 60°C'ye ısıtılmış oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinden damla damla katıldı ve bu sistem bir cam baget yardımıyla arasına karıştırıldı. Katma işlemi bittikten sonra 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile ortam pH'ları bir pH-metre yardımıyla 1.0, 1.5, 2.0'ye ayarlandı. Beherlerin üzeri saat camı ile kapatılarak su banyosu üzerinde 24 saat bekletildi. Daha sonra örnek çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntülere ksilenoranj indikatöründen 50 mg kadar katıldı ve çözeltilerin renkleri kontrol edildi.

2.18. Nadir Toprak Metallerinin Grup Ayrılması ve Toplam NTM'lerin ICP-Spektrometresi İle Tayini

Elektrik fırını izabe işlemi sonucu elde edilen cürufun sülfat asidi (H_2SO_4) ile liçing işlemine tabi tutulması ile liç çözeltisine geçen NTM'lerinin toplam olarak birlikte tayin edilebilmeleri için grup ayırması işlemi uygulandı. Bunun asidik su liç çözeltisinden 50 ml alındı; üzerine 1000 ppm'lik La^{3+} çözeltisinden 10 ml katıldı. Carrier (taşıyıcı-sürükleyici olarak) katıldı ve sistemin pH'sı 1 M NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisi ile pH-metrede 15'a ayarlandı. Bu karışımın bir su banyosunda 400 ml'lik cam beherde sıcaklığı $60^{\circ}C$ 'ta ayarlandı; karışımın üzerine aynı sıcaklıktaki 1 M oksalik asit ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) çözeltisinden damla damla katıldı, bir cam baget yardımıyla ve aralıklarla karıştırıldı. Katma işlemleri tamamlandıktan sonra 1 M NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisi katılarak ortamın pH'sı 1.5'a ayarlandı. Beherler saat camı ile kapatılarak su banyosu üzerinde 24 saat bekletildi. Daha sonra La^{3+} sürükleyicisi ile birlikte çöken kısım mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek; ele geçen beyaz çökelti soğuk distile su ile yıkandı; süzgeç kağıdı üzerinden sıyrıldı ve %10'luk HCl ile çözülerek çözeltiye alındı. (Bu ele geçen 55 ml'lik son çözeltide NTM analizleri ICP spektrometresi ile yapıldı. Sonuçları bulgular kısmında verildi.) Süzgeç kağıdı üzerine ksilenoranj indikatör çözeltisinden damlatılarak spot test yapıldı ve kağıtta NTM kalmadığı saptandı. Aynı test süzme işleminden sonra çözeltiye de uygulandı.

2.19. Cüruf Liçatında Toplam Nadir Toprak Metallerinin Arsenazo(III) İle Spektrofotometrik Tayini

Elektrik fırını izabe işlemi sonunda elde edilen cürufun H_2SO_4 (sülfat asidi) ile liçing işlemine tabi tutulmasıyla, liç çözeltisine geçen NTM'lerinin arsenazo (III) reaktifi ile tayin edilmesi için asidik liç çözeltisi distile su ile 600 ml'ye seyreltildi.

Örneğin Çalıtılması : 600 ml'ye seyreltilen stok liç çözeltisinden 3 ve 5 ml'lik kısımlar alındı ve 2 M NaOH çözeltisi ilavesiyle pH-metre yardımıyla önce pH'sı 2'ye

ayarlandı, 2 ml 0.01154 M sitrik asit çözeltisi, ve 1 ml %0.1'lik arsenazo (III) çözeltisi ilave edildi. Karışım 2 M NaOH çözeltisi ile pH=3.8'e ayarlandı; her katmadan sonra örnekler çalkalandı ve distile su ile bütün örnekler 25 ml'ye tamamlandı. $\lambda=662$ nm'de spektrofotometrede nadir toprak elementi-arsenazo(III) komplekslerinin absorpsanları okundu.

Çalışma Eğrisinin Çizimi : 1000 ppm'lik asidik Lantan stok çözeltisinden 2.5 ml alındı ve distile su ile 250 ml'ye seyreltildi ve buradan 1 ila 10 ml'lik kısımlar alınarak pH'sı 2.5'a ayarlandı, 20 ml 0.01154 M sitrik asit çözeltisi (demir enterferansının giderilmesi için), 1 ml $0.577 \cdot 10^{-3}$ Fe(III) çözeltisi 1 ml %0.01'lik arsenazo (III) çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın pH'sı 3.8'e ayarlandı (Ca^{2+} 'nın enterferansı giderildi pH>4'te enterferans etkisi var), distile su ile son hacmi 25 ml'ye tamamlandı. $\lambda=662$ nm'de spektrofotometrede absorpsanları okunarak, ppm ile absorpsan arasında çalışma eğrisi çizildi (Şekil 13).

Arsenazo (III) spektrofotometrik yöntemi, tüm NTM'lerinin örneğin La(III) cinsinden ifadesine olanak vermektedir.

2.20. Stripping (Sıyırma)

Solvent ekstraksiyonu işlemi sonucu organik faza geçen Ti, Zr, Th, U, La ve diğer NTM'leri (Ce, La, Y, Yb, Dy, Gd, Eu, Lu) organik fazdan %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile uzaklaştırılıp sıyırma (stripping) işlemine tabi tutuldu.

Organik faz %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile 5:1 (org:sulu) hacim oranında sıyırıldı. Pratikçe organik faz ekstraksiyon ve sıyırma işlemi esnasında (63) kayba uğramaz ve tekrar solvent ekstraksiyonu işleminde kullanılmak üzere devrettirildi.

Sıyırma işleminde organik fazda yer alan Ti(IV), $Ti(OH)_4$ olarak (65-70°C arasında) hidrolizlendi ve hidrolizlenen $Ti(OH)_4$ bir vakum pompasına bağlı filtre ile

süzülerek %10'luk Na_2CO_3 çözeltisinden uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün distile su ile yıkandı, kurutuldu ve kalsine edilerek TiO_2 elde edildi.

1. sıyırma basamağında oldukça berrak olan %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi sıyırma işlemi için devrettikçe organik fazdaki metalleri sıyırarak zenginleştirdi ve Na_2CO_3 'lu sıyırma çözeltisinde ThO_2 , ZrO_2 , U, La ve diğer NTM'leri üretim için gerekli konsantrasyona eriştiklerinde yeni bir %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile değiştirildi.

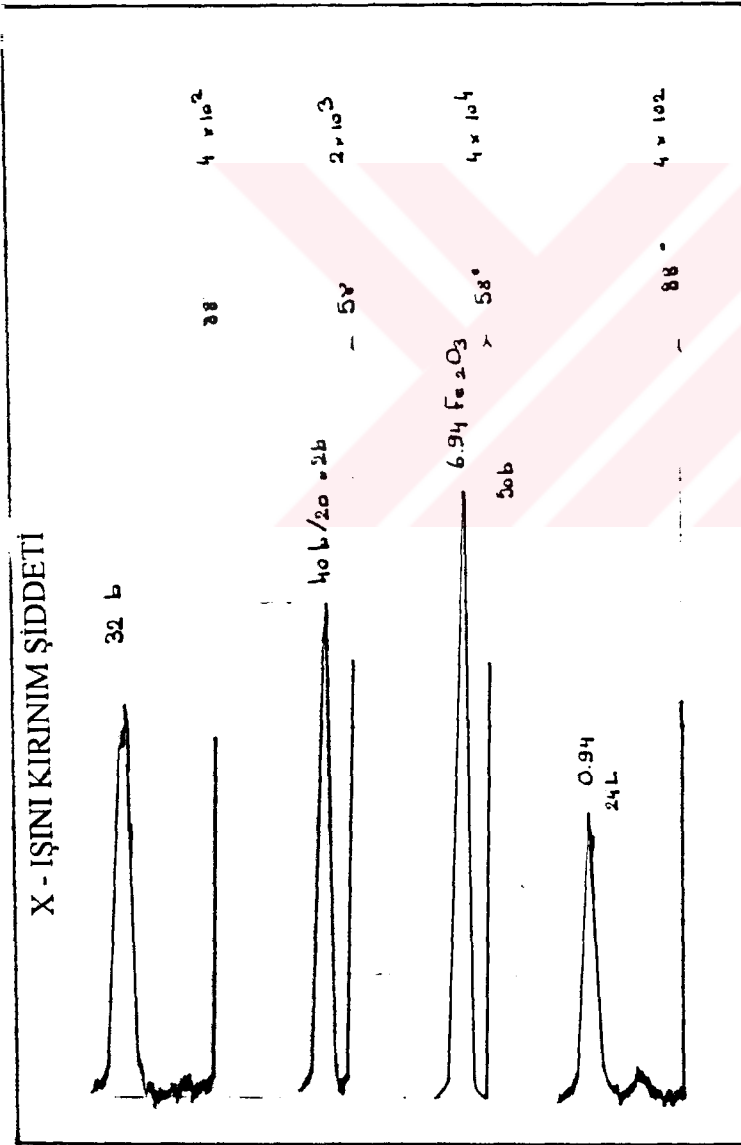


III. BULGULAR

3.1. Kırmızı Çamurun Hazırlanması

Kırmızı çamurun hazırlanması Bölüm 2.4'de açıklandığı gibi yapıldı. Elde edilen ürün kırmızı çamur özelliğini kaybetmemesi için nem almayan naylon torbalarda saklandı; toplam demir oksit ($\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3$) ve TiO_2 kantitatif analizleri ve X-ışınları difraktometresi ile minerolojik yapı aydınlatılması çalışmaları yapıldı.

Elektrik izabe işlemi sonucu elde edilen cürufun XRY Analizi: W-L γ ışını (tüp) LiF_{200} kristal.

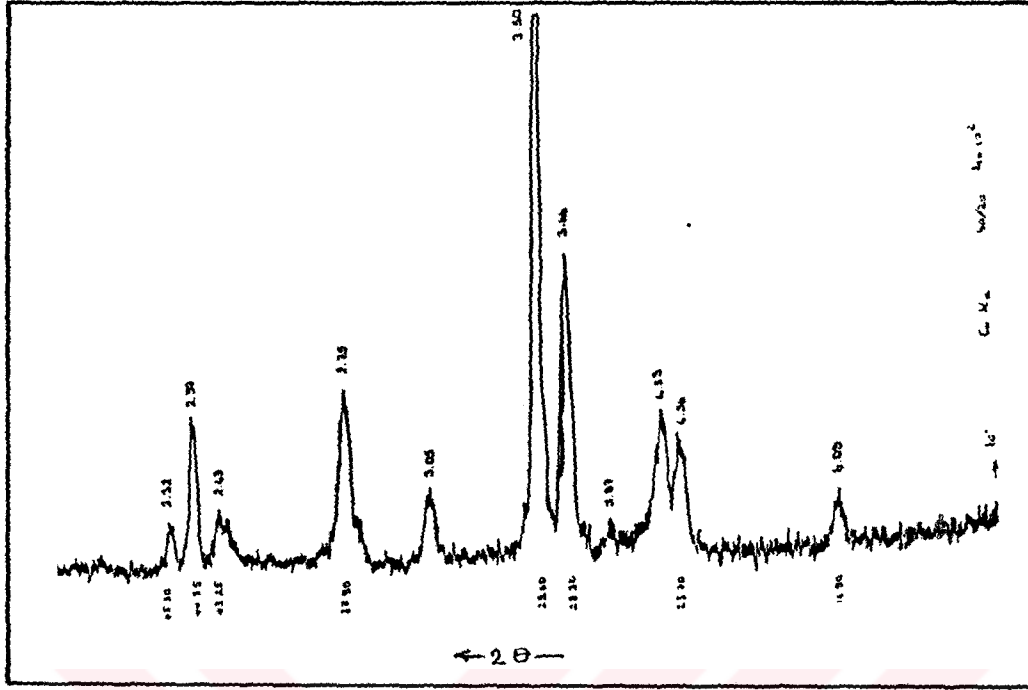


$$\text{TiO}_2 = C_N = \frac{J_n \times C_{st}}{J_{st}} = \frac{32 \times 0.94}{24} = \% 1.2533$$

$$\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3 = C_N = \frac{J_n \times C_{st}}{J_{st}} = \frac{2 \times 6.94}{50} = \% 0.2774$$

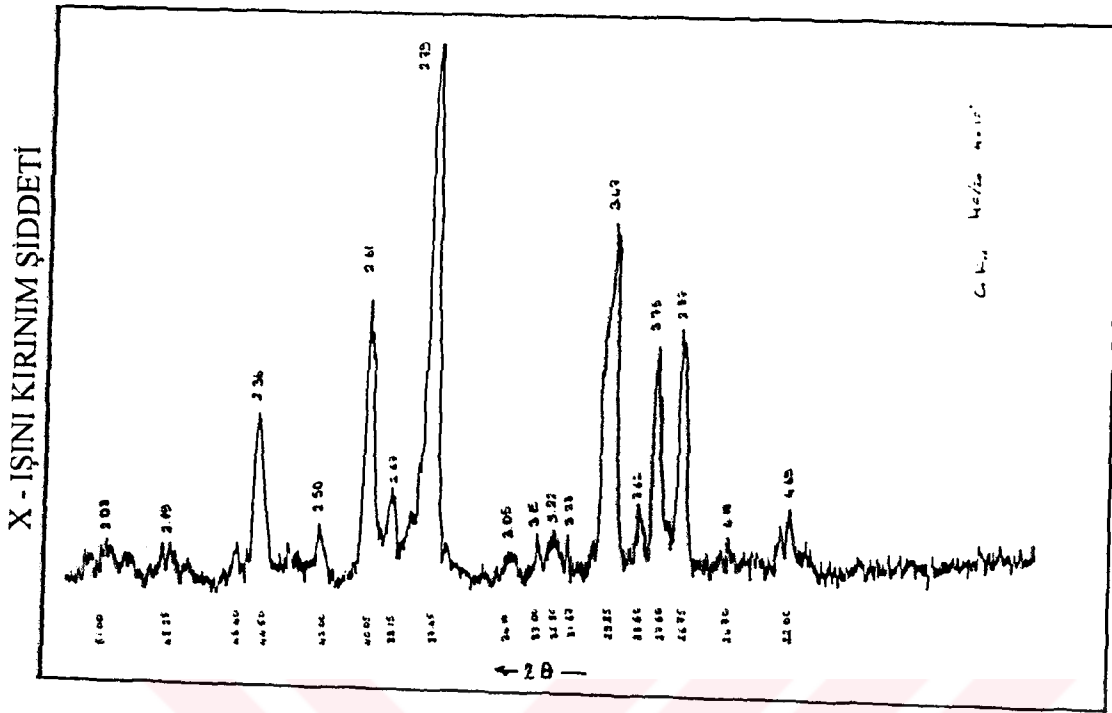
1/2 oranlarında Cüruf/Boraks alınarak hazırlandı.

X - IŞINI KIRINIM ŞİDDETİ



	KART NO	BRAGG AÇISI, 2θ	d DEĞERİ
ANATAS	21-1272	45.30	2.32
		45.35	2.37
		43.25	2.43
		29.60	3.50
Na ₂ SO ₄	8-31	27.00	3.87
		34.10	3.05
FeSO ₄	17-873	28.30	3.66
		16.90	6.09

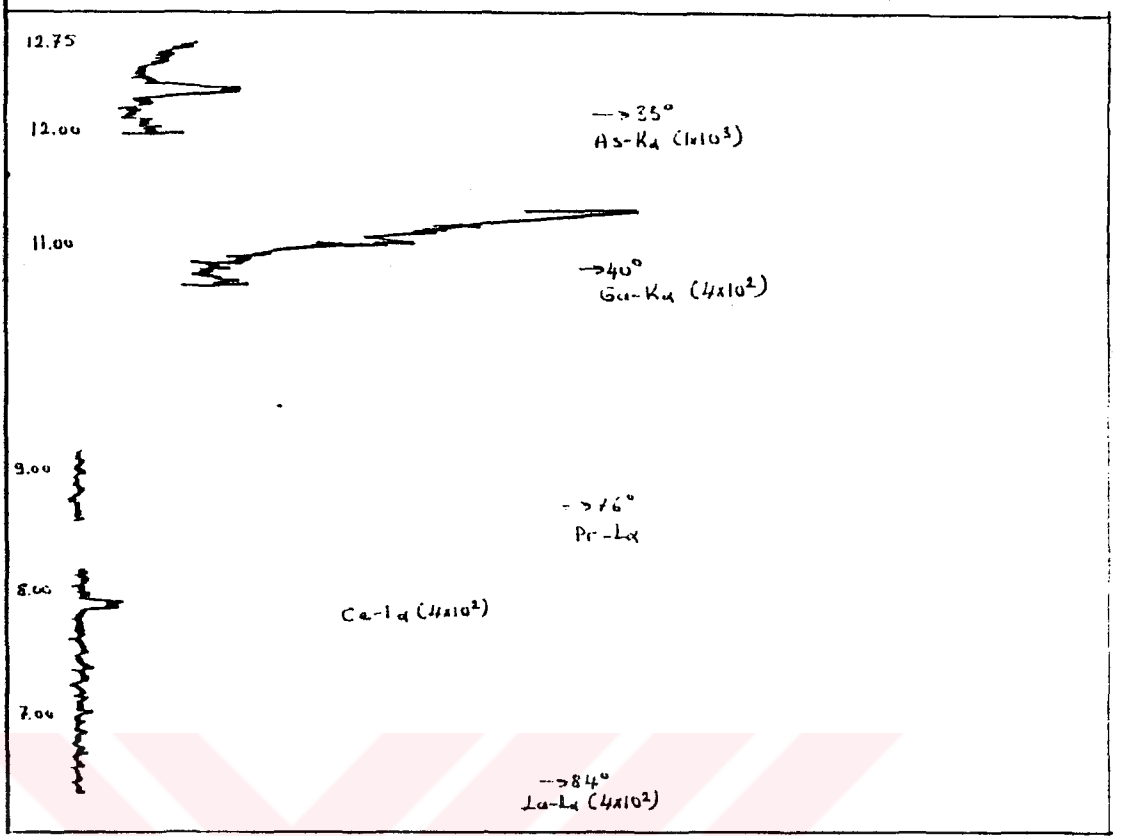
% 100 oranında kırmızı çamur içeren örneklerin XRD desenleri



	KART NO	BRAGG AÇISI. 2θ	d DEĞERİ
ANATAS	21-1272	44.50	2.36
		29.85	3.47
Na ₂ SO ₄		39.15	2.67
		37.45	2.79
		34.10	3.05
		33.00	3.15
		32.30	3.22
		31.65	3.28
		26.75	3.87
		22.00	4.69
FeSO ₄		51.00	2.08
		44.60	2.38
		40.05	2.61
		30.15	3.42
		28.60	3.62

% 100 oranında kırmızı çamur içeren örneklerin XRD desenleri

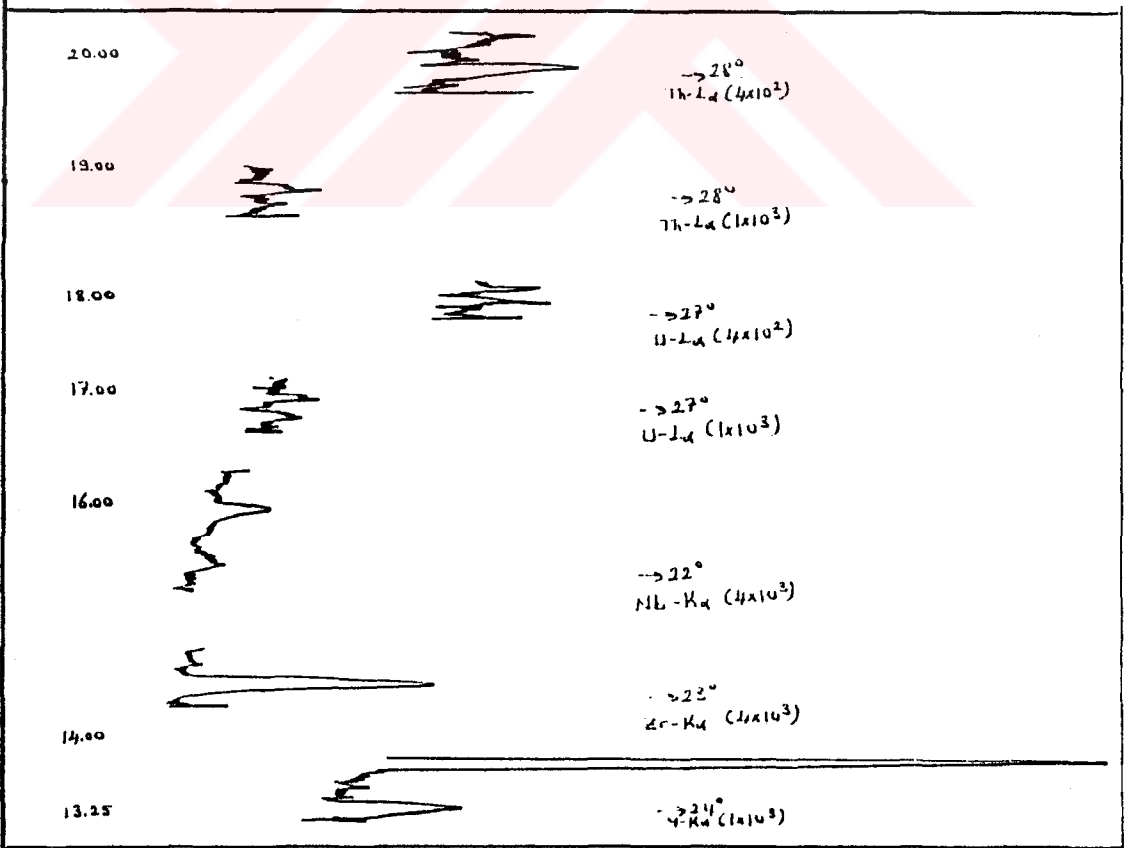
X - IŞINI KIRINIM ŞİDDETİ



BRAGG AÇISI, 2 θ

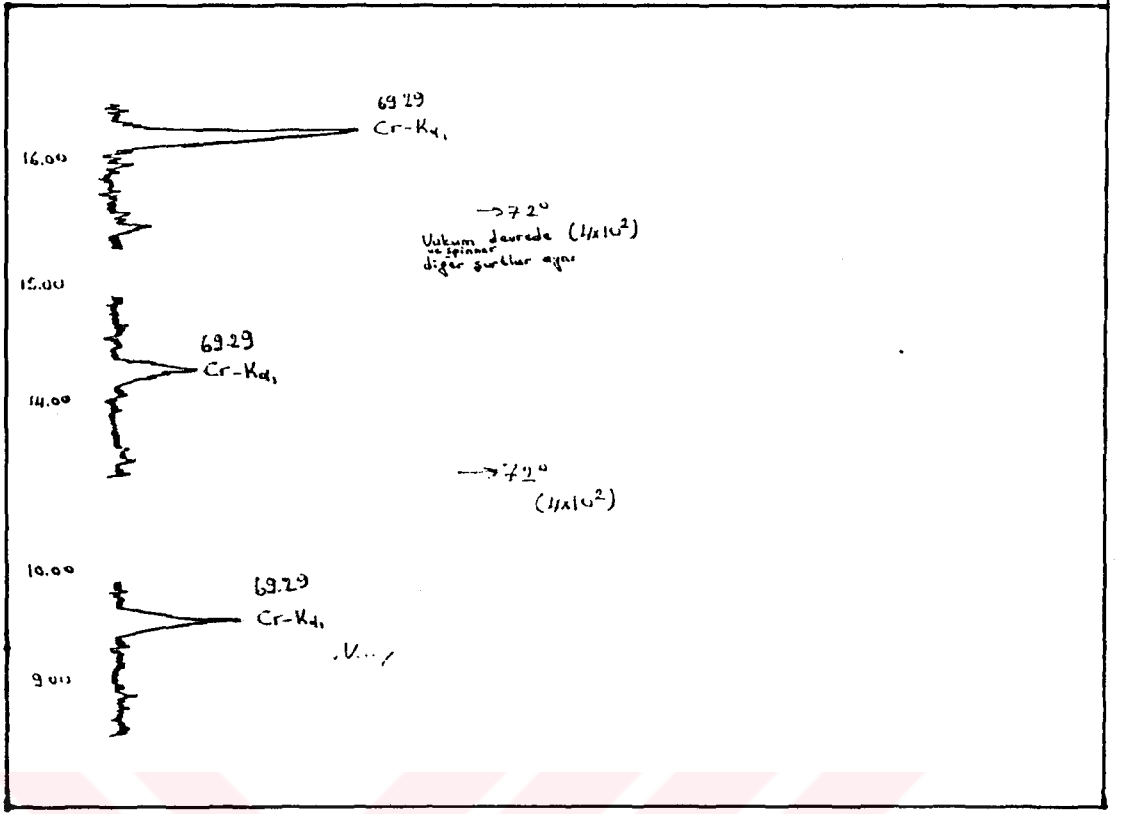
XRD ile Kırmızı Çamurun ağır metal ve eser elementi yapı aydınlatması. Tüp=CoK α 20 kilovat/20 Amper.
Numune doğrudan çalışıldı. 2 θ açısı karşılığı d değerleri.

X - IŞINI KIRINIM ŞİDDETİ



BRAGG AÇISI, 2 θ

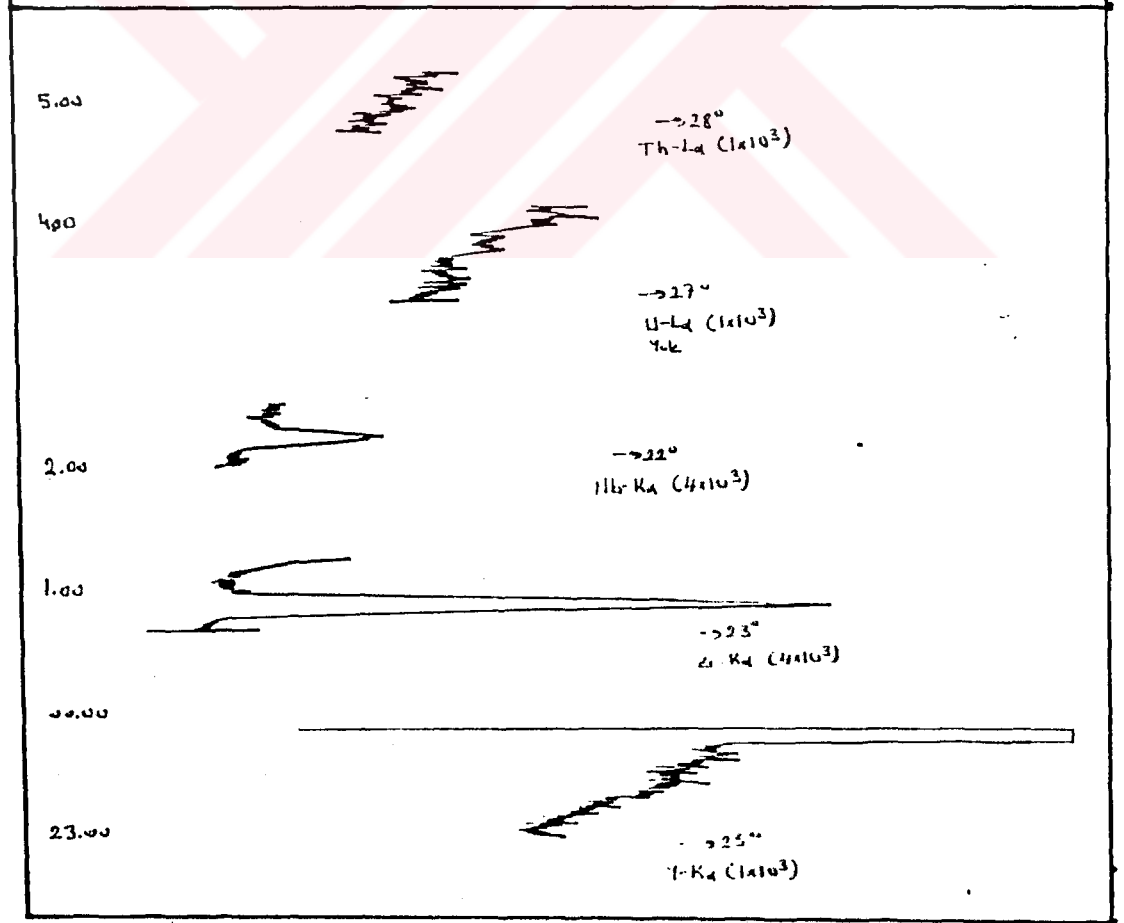
X - IŞINI KIRINIM ŞİDDETI



BRAGG AÇISI. 2θ

XRD ile Kırmızı Çamurun ağır metal ve eser element yapı aydınlatması. T_{tip}=Co_{Kα} 20 kilovat/20 Amper.
Numune doğrudan çalışıldı. 2θ açısı karşılığı d değerleri.

X - IŞINI KIRINIM ŞİDDETI



BRAGG AÇISI. 2θ

3.2 Peletlerin Yapılması

Peletlerin yapılması Bölüm 2.4.1'de anlatıldığı gibi önce depolandığı açık arazide içine karışabilecek yabancı cisimlerin uzaklaştırılması ve tane boyutlarının homojenleş-tirilebilmesi için elenerek, 50 mesh'in altındaki tane boyutundakiler çalışmada kullanılmak üzere alındılar.

Peletlerin yapımında kullanılan kok kömürünün analiz değerleri aşağıda verilmiştir.

Orijinal kömürdeki nem % 3.14

Orijinal kömürdeki uçucu madde % 5.90

Orijinal kömürdeki kül % 9.87

Temel = 100 g orijinal kok kömürü

% 100 - % 3.14 = % 96.86 kuru kömür

Kuru kömürde uçucu madde = $\left(\frac{5.90 - 3.14}{96.86} \right) \times 100 = \% 3.03$

Kuru kömürdeki kül $\frac{9.87}{96.86} \times 100 = \% 10.18$

Kuru kömürdeki kok = $100 - 3.03 = \% 96.97$

Kuru kömürdeki sabit C = $96.97 - 10.18 = \% 86.79$

$97 / 12 = 8083 \text{ cal/g}$ (sabit C için)

$Q = (8083 \cdot 0.8679) + (9615 \cdot 0.030) = 7303.68$

Elektrik fırını izabe işlemi sonunda "Vantit" adı verilen pik demirin, ark kıvılcım emisyon spektroskopisi yöntemiyle kantitatif analiz edilerek bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

C : %2.11, Si : %0.357, Mn : %0.063, P : %0.0019, S : %0.0005, Cr : %0.238, Cu : %0.023, Mo : %0.050, Ni : %0.127, Ti : %1.10, V : %0.208, Fe : %95.68, W : %0.0094, Al : %0.0066, Ce : %0.027.

Cüruf 100 meşin altına öğütülerek, içerisine ince dağılmış bulunan pik demirden manyetik separatörle arındırılmış ve X-ışınları fluoresans spektrofotometresi yöntemi ile analizlenerek içerdiği $TiO_2 = \% 1.2533$, $\Sigma Fe_2O_3 = \% 0.2776$ olarak bulunmuştur (Grafik 1).

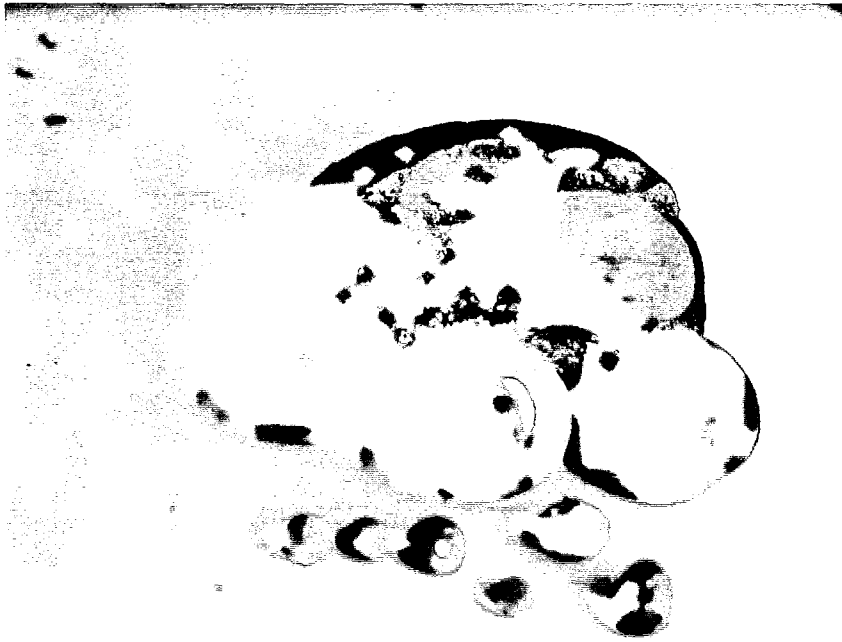
Cüruf % 30'luk sülfat asidi ile liçing işlemine tabi tutulduktan sonra vakum altında filtre edildi ve elde edilen 400 ml'lik asidik liç çözeltisinin hacmi titan konsantrasyonunu belirli bir düzeye indirebilmek için distile su ile 600 ml'ye seyreltildi. Daha sonra bu çözeltide yapılan titan, demir ve alüminyum tayinlerinde:

$$TiO_2 = 0.17823 \text{ g/100 ml}$$

$$Fe^{3+} = 0.04616 \text{ g/100 ml}$$

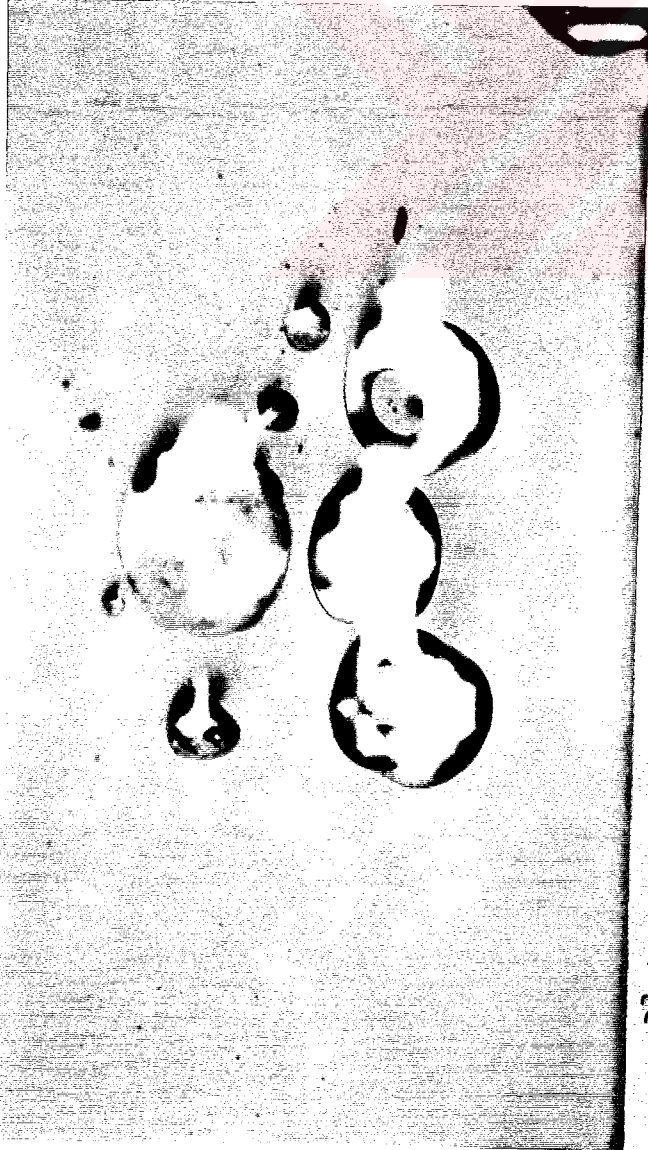
$$Al^{3+} = 0.313 \text{ g/100 ml bulundu.}$$

Buradan cüruftaki TiO_2 'in %85.33'nün asidik su liçat çözeltisine geçtiği bulundu.



I

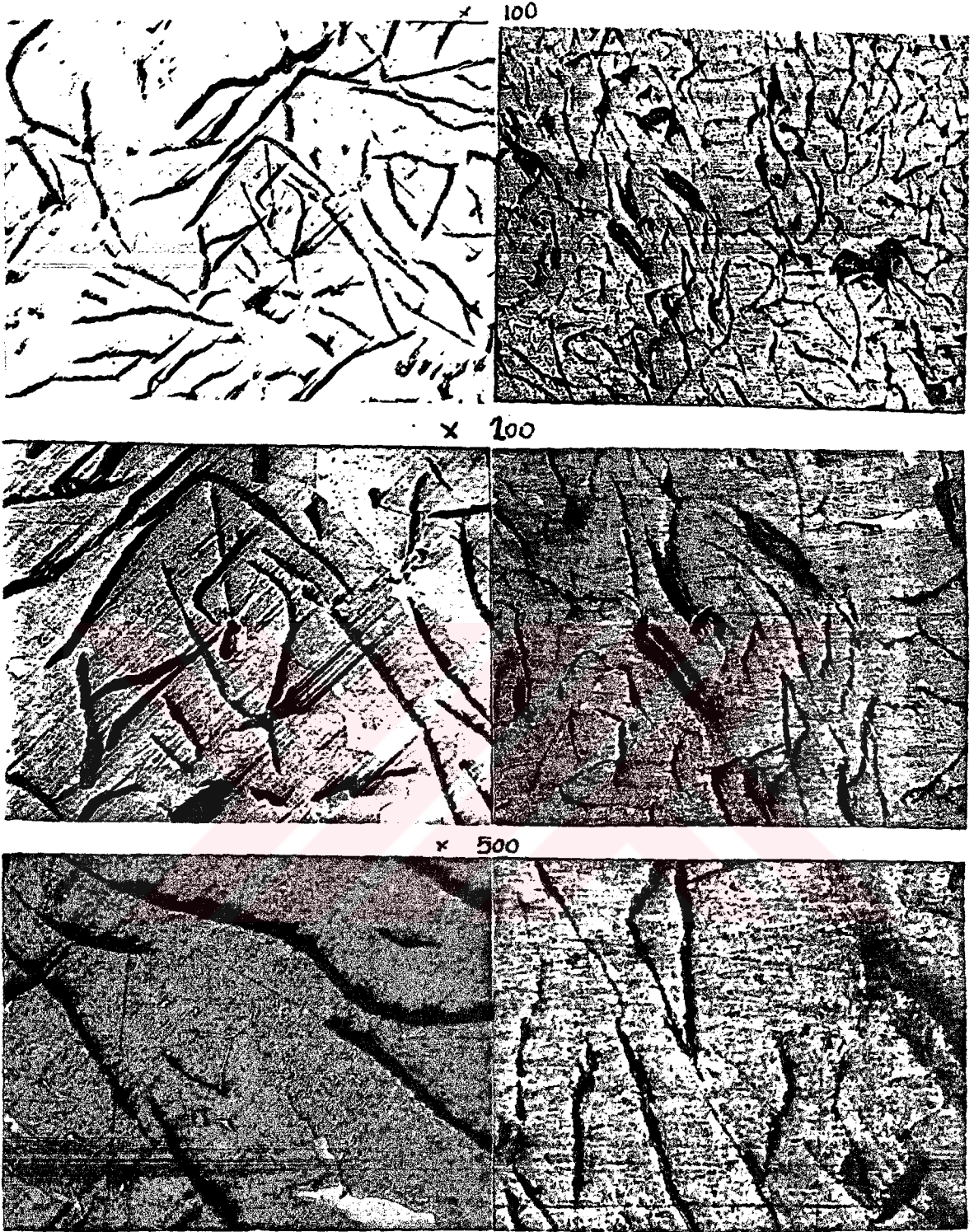
Elektrik fırını izabe işlemi sonucunda ayrılan pik demir ve curüf fazlarının görünümü. Not: Mavi baget içine gömülü ve parlatılmış yüzeyli pik demirler (Resim 1-2) optik emisyon spektrometresi için hazırlanmış numunelerdir.



76

3





Elektrik fırını izabe işlemi sonucunda ayrılan pik demirin elektron mikroskobu ile çekilmiş fotoğrafları (yüzeydeki siyah izler karbon dağılım bölgelerinin göstermektedir.)

3.4. Çeşitli Konsantrasyonlardaki Sülfat Asidi Konsantrasyonlarına Bağlı Olarak Kırmızı Çamurdan Doğrudan TiO₂ Liç'i

Tablo 3.1: H₂O₂ Spektrofotometrik yönteminde stok Ti(IV) çözeltisinden alınan hacimlere karşı ölçülen absorbanlar ve ppm değerleri

1000 ppm Ti ml	6 N H ₂ SO ₄	(1:1 H ₃ PO ₄)	% 3 H ₂ O ₂	Dist. su	V _{top}	Abs	ppm
0.1	15	5	1	3.9	25	0.028	4.00
0.3	15	5	1	3.7	25	0.082	12.03
0.5	15	5	1	3.5	25	0.137	20.03
0.7	15	5	1	3.3	25	0.192	28.03
0.9	15	5	1	3.1	25	0.247	36.03
1.1	15	5	1	2.9	25	0.302	44.04

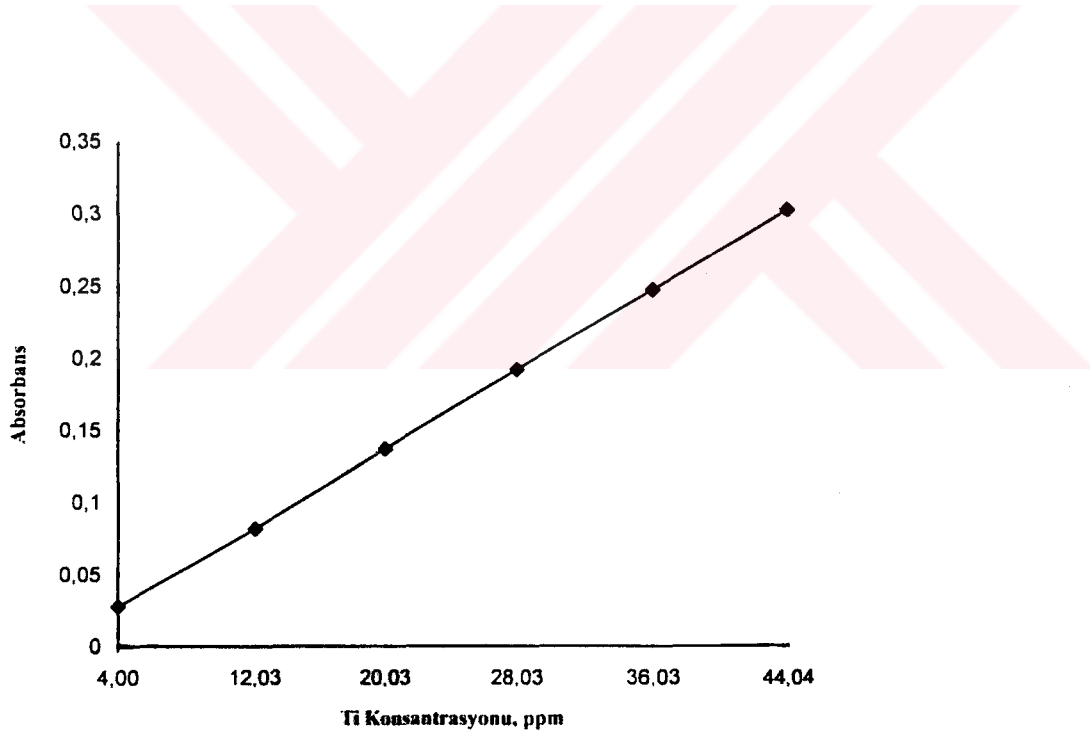
Tablo 3.2 : Çeşitli % konsantrasyonlardaki H₂SO₄ ile kırmızı çamurdan Ti liç verimi (ppm)

% H ₂ SO ₄	250 ml'lik örnekten alınan ml	6 N H ₂ SO ₄ ml	1:1 H ₃ PO ₄ ml	%3 H ₂ O ₂ ml	Dist su ml	V _{top}	Abs	Son çöz. de Ti(IV) ppm	Ana çöz. de Ti(IV) ppm
98	0.6	15	5	1	3.4	25	0.120	17.56	731.67
70	0.6	15	5	1	3.4	25	0.151	22.07	919.58
50	0.6	15	5	1	3.4	25	0.168	24.54	1022.50
25	0.6	15	5	1	3.4	25	0.112	16.39	682.92
10	0.6	15	5	1	3.4	25	0.050	7.37	307.08
1 M	0.6	15	5	1	3.4	25	0.052	7.66	319.17

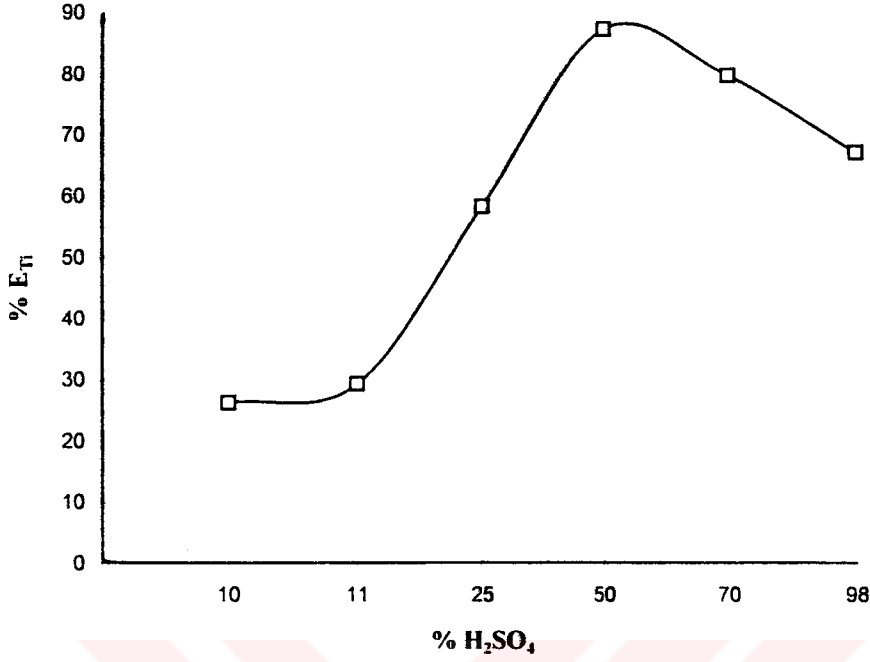
Tablo 3.3 : Kırmızı Çamurdan doğrudan sıcakta liç edilen % TiO₂-Ti kazanım verimleri

K.Ç.dan alınan tartım g.	Tartılan K.Ç. daki TiO ₂ g.	Liç'te kul. %H ₂ SO ₄	mg Ti 250 ml	mg TiO ₂ 250 ml	% Liç TiO ₂
9.336	0.454	98	182.9	305	67.2
9.885	0.480	70	229.9	383	79.8
10.050	0.488	50	255.6	426	87.3
10.016	0.487	25	270.7	284	58.3
10.032	0.488	10	76.8	128	26.2
10.021	0.454	1 M	79.8	133	29.3

K.Ç.'da başlangıçta mevcut olan TiO₂ = % 4.86



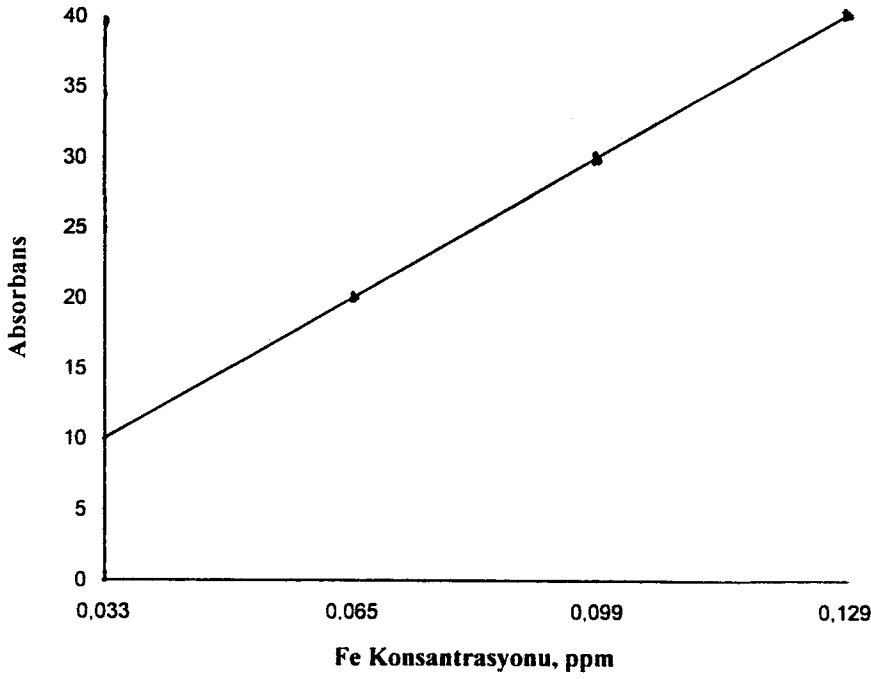
Şekil 3 : H₂O₂ spektrofotometrik yöntemiyle Ti(IV) için absorpsiyon-konsantrasyon eğrisi (lineer bağımlılık katsayısı : r = 0.9997).



Şekil 6 : Sülfat asidinin % konsantrasyonuna karşı % Ti ekstraksiyon verimi

3.5. Cüruftan Liç Edilen Toplam Demirin Atomik Absorbsiyon Yöntemiyle Tayini

100 Gram cürufun %30'luk sülfat asidi ile liçing işlemi sonucunda elde edilen 600 ml'lik asidik su liç çözeltisinden alınan 20 ml çözeltisi, 100/20 oranında seyreltilerek, bilinen A.A.S.'de 0.197 abs ölçülmüştür. Şekil 4'deki kalibrasyon doğrusundan cüruf liçatının demir konsantrasyonu 182.76 mg Σ Fe /600 ml olarak bulundu. Cüruftaki Σ Fe = 194.32 mg/100 g., $(182.5 / 194.32) \times 100 = \% 93.92$ Σ Fe'in cüruftan asidik liç çözeltisine geçmiştir.



Şekil 4: A.A. Spektrofotometrik yöntemi ile Fe için Abs.-Kons. eğrisi
(Lineer bağımlılık katsayısı: $r=0.999$)

3.6. Cüruftan Liç Edilen Titan Miktarının H_2O_2 Yöntemiyle Spektrofotometrik Olarak Tayini

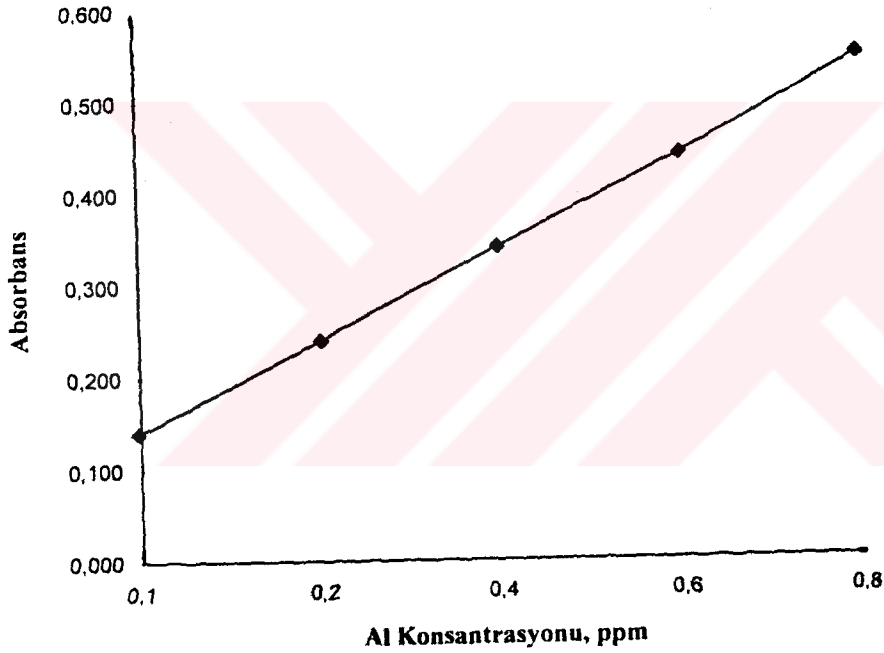
Titan için H_2O_2 spektrofotometrik yöntemiyle kalibrasyon doğrusu ($A_{410\text{ nm}}$ -ppm Ti doğrusu) Şekil 3'de verilmiştir. 100 gram cüruf liçatının 0.5 ml'si gerekli katkılardan sonra 22/0.5 oranında seyreltilerek bilinen spektrofotometrik yöntem uygulanmış ve $A_{410\text{ nm}} = 0.166$ Abs ölçülmüştür. Kalibrasyon doğrusundan cüruf liçatının Ti konsantras-yonu 641.66 mg Ti/600 ml veya 1.07 mg TiO_2 /600 ml bulundu.

Başlangıçta cürufta varolan $TiO_2 = \% 1.2533$

$(1.07 / 1.2533) \times 100 = \% 85.38$ TiO_2 cüruftan liç edildi.

3.7. Cüruf Liçatında Alizarin-S İle Al(III) Tayini

Al için alizarin-S spektrofotometrik yöntemiyle kalibrasyon doğrusu ($A_{410\text{nm}}$ - ppm Al doğrusu) Şekil 5'de verilmiştir. 100 g Cürufun %30'luk sülfat asidi ile liç edilmesi sonucu elde edilen asidik cüruf liçatından alınan 2 ml çözeltisi 250/2 oranında seyreltilerek son çözeltilerden alınan 2 ml'lik kısma bilinen spektrofotometrik işlem uygulanmış ve $A_{485\text{nm}} = 0.562$ ölçülmüştür. Kalibrasyon doğrusundan cüruf liçatının Al konsantrasyonu 3130 ppm bulunmuştur.



Şekil 5: Alizarin-S spektrofotometrik yöntemiyle Al(III) için Abs.-Kons. eğrisi (Lineer bağımlılık katsayısı: $r=0.9999$)

3.7. %5'lik D2EHPA / Kerosen Karışımı İle Ti(IV) Ekstraksiyonunda Zamanın Etkisi

Ekstraksiyon hızının belirlenebilmesi için, ekstraksiyon işlemi, 5-10-15-20-25-30-45-60 dakikalık zaman dilimlerinde sabit asidik su / organik solvent (1.6/1) oranlarında yapıldı ve en yüksek ekstraksiyonun gerçekleştiği en kısa süre tespit edildi.

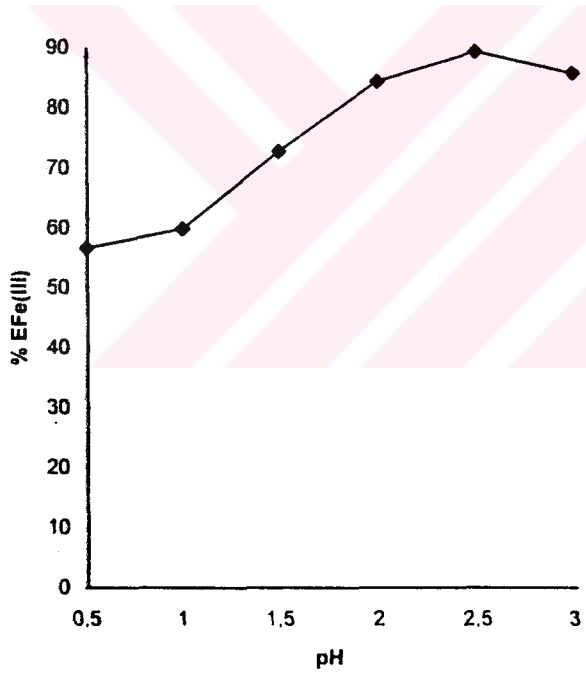
Bu amaçla 1000 ppm Ti(IV) stok çözeltisinden alınan 5 ml'ye 1 ml 6 N H₂SO₄ katılıp sulu faz distile su ile 10 ml'ye tamamlanmış, bunun üzerine %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisinden 6.25 ml 1-heksanolden 1 ml katılarak 5-60 dakika ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası asidik sulu fazdan alınan 5 ml'ye 15 ml 6 N H₂SO₄ ve 1 ml %3'lük H₂O₂ katılarak (A_{410 nm}) değerleri kaydedildi. 5. Dakikadan itibaren sulu fazda halen Ti'in 0 ppm olduğu yani pratikçe hiç Ti kalmadığı görüldü.

3.9. Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH Etkisi

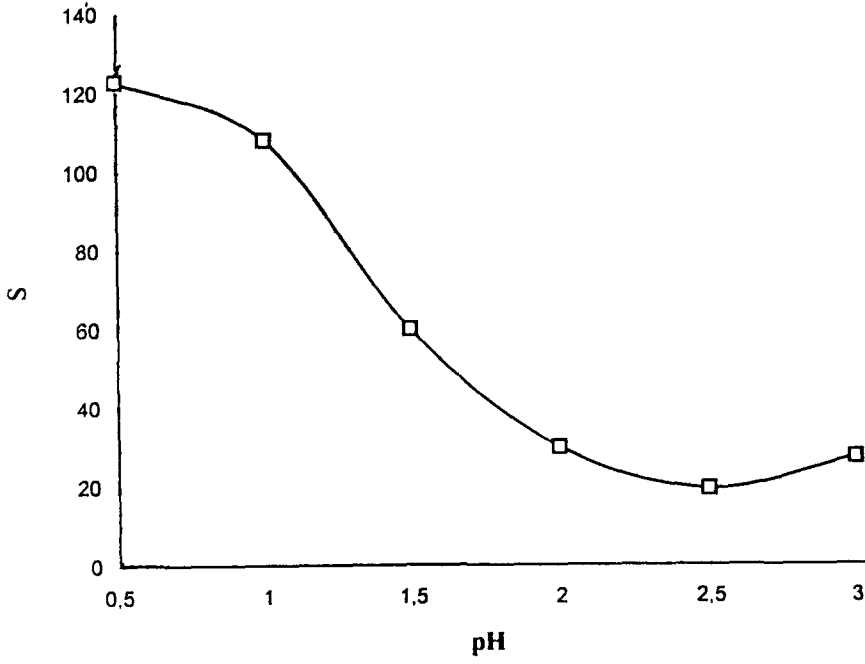
Sentetik olarak hazırlanmış Fe(III) çözeltisi, çeşitli pH'larda organik solvent ile ekstrakte edilerek, asidik su fazında ekstrakte olmadan kalan Fe(III) miktarını AAS ile okunan Abs değerleri (Şekil 4) çalışma eğrisinde yerine konularak tayin edildi ve buradan % ekstraksiyon hesaplandı.

Tablo 3.1. Demir (III)'ün A.A.S. ile okunan Absorbansları ve buna bağlı olarak ppm, %E_{Fe(III)}, D_{Fe(III)} ve D_{Ti(IV)} bağlı seçicilik verileri.

pH	Asidik su baş. bas Fe(III) ppm	Asidik su faz Ekson. Abs.	Eks. sonrası asit-su fazı ppm Fe(III)	%E _{Fe(III)}	D _{Fe(III)}	$\frac{D_{Ti}}{D_{Fe(III)}}$
0.5	20	0.028	8.67	56.65	1.31	122.9
1.0	20	0.026	8.03	59.85	1.49	108.1
1.5	20	0.018	5.44	72.80	2.68	60.1
2.0	20	0.010	3.12	84.40	5.41	29.8
2.5	20	0.007	2.13	89.35	8.39	19.2
3.0	20	0.009	2.85	85.75	5.95	27.1



Şekil 6 : 500 ppm konsantrasyonundaki Fe(III)'ün %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ile ekstraksiyonunda, %E. veriminin pH'a bağımlılığı



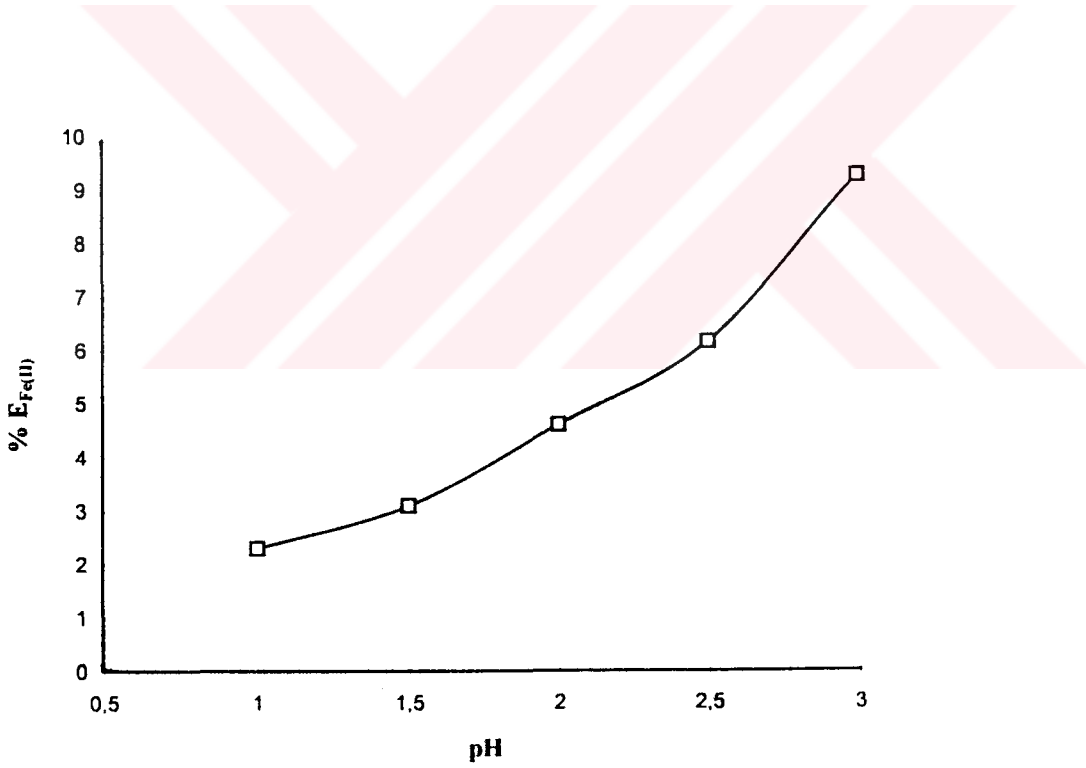
Şekil 7: Fe(III) iyonunun, Ti(IV) ile birlikte ekstraksiyonunun dağılım katsayılarına bağlı seçimlilik eğrisi

3.10. Demir(II) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'nın Etkisi

Sentetik olarak hazırlanmış bir demir(II) çözeltisinin, 0.5-3.0 pH'ları arasında %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ile ekstraksiyonu incelendi. Asidik su fazında ekstrakte olmadan kalan Fe(II) miktarları AAS yöntemiyle tayin edildi. Okunan Abs. değerleri Şekil 4'deki Fe için abs.-konsantrasyon ppm eğrisinde yerine konularak buradan $\%E_{Fe(II)}$ hesaplandı.

Tablo 3.4: Demir (II)'nin AAS ile okunan Abs'ları ve buna bağı olarak ppm, $\%E_{Fe(II)}$ ve $D_{Fe(II)}$ değerleri

pH	Eks. başlangıcında asit-su fazında Fe(III) ppm	Eks. son as. su faz ok. abs.	Eks. sonrası as. su faz kalan ppm Fe(II)	$\% E_{Fe(II)}$	$D_{Fe(II)}$
0.5	20	0.065	20.0	--	--
1.0	20	0.064	19.53	2.3	0.024
1.5	20	0.063	19.38	3.1	0.032
2.0	20	0.062	19.08	4.60	0.048
2.5	20	0.061	18.77	6.15	0.065
3.0	20	0.059	18.15	9.25	0.102



Şekil 8: Demir (II) iyonunun % 5'lik D2EHPA / KEROSEN ile ekstraksiyonuna pH'in etkisi.

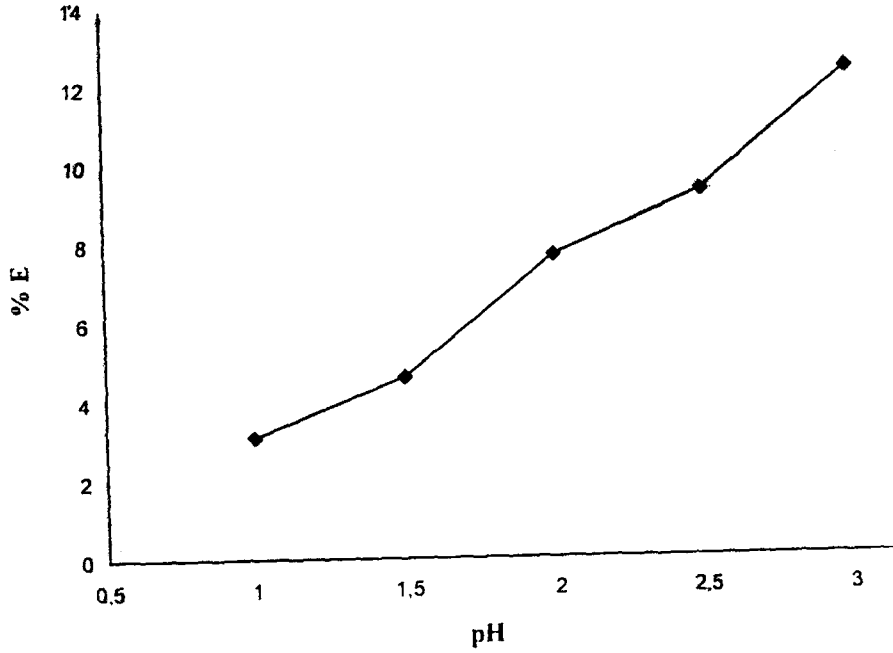
3.11. SO₂ İle İndirgenen Fe(III) İyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen Çözeltisi İle Ekstraksiyonuna pH'ın Etkisi

Daha önce yapılan çalışmalarda Fe(II)'nin, Fe(III)'e göre solvent ekstraksiyonu işlemi esnasında, solvent fazına daha az geçtiği tespit edildiğinden, asidik liç çözeltisindeki demir; Fe(III) $\xrightarrow{SO_2}$ Fe(II) işlemi ile indirgenerek, çeşitli pH'larda ekstraksiyonlar gerçekleştirildi.

1000 ppm'lik, 0.5 N H₂SO₄ ve 0.1 N KSCN içeren sentetik bir demir (III) çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiden SO₂ geçirilerek Fe(III) $\xrightarrow{SO_2}$ Fe(II) indirgendi. Bu çözeltiden alınan 5 ml'lik kısımların pH'ları 0.5-3 olacak şekilde ayarlandı ve son hacmi 10 ml'ye tamamlandı. 6.25 ml %5'lik D2EHPA/Kerosen, 1 ml 1-heksanol çözeltisi katıldı. 5 Dakika süre ile çalkalanarak ekstrakte edildi ve buradan alınan 2 ml'lik kısım 50/2 oranında seyreltilerek AAS'de Abs'ler okundu ve Şekil 3.11'deki kalibrasyon doğrusundan ekstrakte olan Fe(II)'lerin yüzde ekstraksiyonları hesaplandı.

Tablo 3.5: SO₂ ile indirgenmiş 500 ppm konsantrasyonundaki demirin 50/2 oranında seyreltildikten sonra demirin % ekstraksiyonuna pH etkisi

pH	Eks. sonrası		Org. faza geçen Fe ppm	%E _{Fe}
	As. sulu faz	Abs.		
0.5	0.065	---	---	---
1.0	0.063	---	0.62	3.10
1.5	0.062	---	0.92	4.60
2.0	0.060	---	1.53	7.65
2.5	0.590	---	1.85	9.25
3.0	0.057	---	2.46	12.30



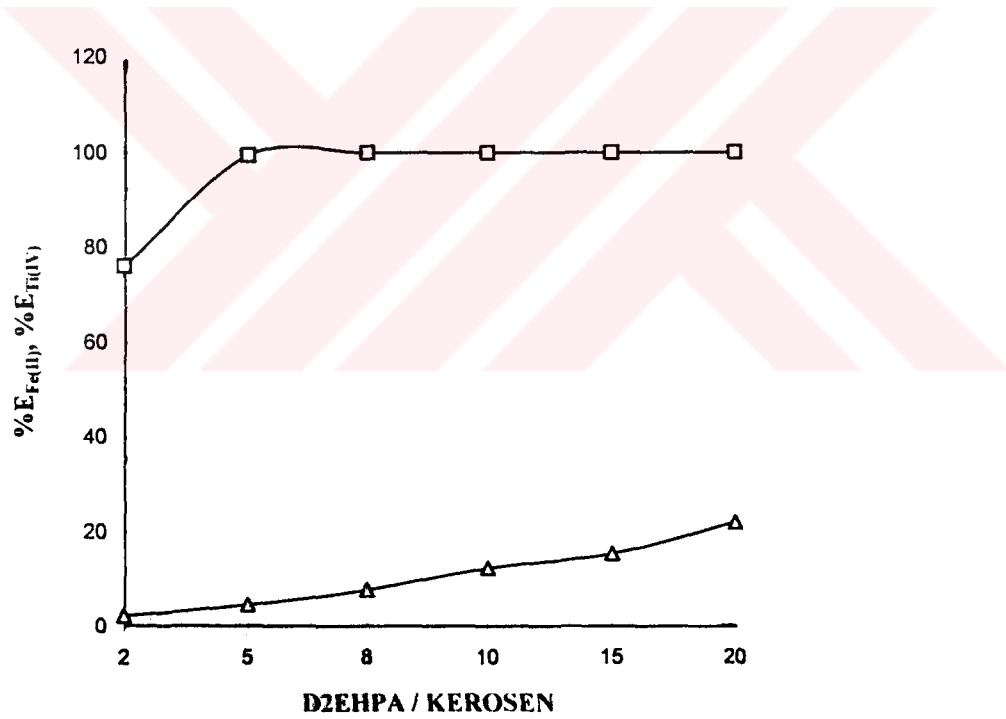
Şekil 9: Fe(III) iyonunun SO₂ ile indirgendiikten sonra % 5'lik D2EHPA / KEROSEN ile ekstraksiyonuna pH'ın etkisi

3.12. Ti(IV) ve Fe(II)'i Yanyana İçeren Sentetik Çözeltilerin Farklı Konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen İle Ekstraksiyonu

Ti(IV) ve Fe(II)'i birlikte içeren 1000 ppm'lik asidik stok çözeltisinden alınan 50 ml'lik kısımların pH = 1'e ayarlandıktan sonra azot gazı geçirilmiş distile su ile 10 ml'ye tamamlandı, bunun üzerine % 2-20'lik D2EHPA/Kerosen çözeltilerinden 6.25 ml ve 1-heksanolden 1 ml katılarak 5-13 dakika ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonrası asidik su fazından alınan 2 ml'lik kısımlar 50/2 oranında seyreltilip AAS'de absorbanslar okundu. Şekil 4'deki kalibrasyon doğrusundan asidik su fazında ekstrakte olmadan kalan Fe(II) konsantrasyonları ve buradan %E_{Fe} bulundu.

Tablo 3.6 : Farklı konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen çözeltileri ile Fe(II) ekstraksiyonunda $\%E_{Fe(II)}$ ve dengeye gelme zamanı

20 ppm Fe(II) 50 ml	Eks. sonrası As. su fazı Abs.	Eks. sonrası As. su faz. kalan ppm Fe	Eks. sonrası org. faza geçen ppm Fe	$\%E_{Fe(II)}$	pH	$\frac{\%D2EHPA}{Kerosen}$	Dengeye gelme Zamanı dak.
50	0.064	19.53	0.47	2.3	1	2	5
50	0.063	19.38	0.62	4.6	1	5	5
50	0.060	18.46	1.54	7.7	1	8	5
50	0.057	17.54	2.46	12.31	1	10	7
50	0.055	16.92	3.08	15.39	1	15	10
50	0.050	15.62	4.38	21.92	1	20	13



Şekil 10: Farklı konsantrasyonlardaki D2EHPA / KEROSEN çözeltileri ile Fe(II) ve Ti(IV) ekstraksiyonunda, $\%E_{Fe(II)}$ - $\%E_{Ti(IV)}$

Ti(IV) ekstraksiyon oranlarını belirleyebilmek amacıyla solvent ekstraksiyonu sonrası asidik su fazından alınan 4 ml üzerine gerekli katkıları yapıldıktan sonra, bilinen H₂O₂ spektrofotometrik yöntem uygulanmış ve A_{410 nm}'de absorbanlar ölçülmüştür. Bulunan değerler Şekil 3'de verilen kalibrasyon doğrusunda (A_{410 nm} - ppm Ti doğrusu) yerine konarak bulunan değerlerden farklı konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen çözeltileri ile Ti(IV) ekstraksiyonları hesaplanmıştır.

Tablo 3.7: Ti(IV), farklı konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen çözeltileriyle ekstraksiyonunda %E_{Ti(IV)} verimi

Ti(IV) 500 ppm	6 N H ₂ SO ₄ ml	1:1 H ₃ PO ₄ ml	%3 H ₂ O ₂	Abs.	V _{top} ml	Seyrelme	Asidik-su faz kalan ppm	%E _{Ti}
4	15	5	1	0.417	25	6.25	19.08	76.15
4	15	5	1	0.028	25	6.25	0.40	99.5
4	15	5	1	0.00	25	6.25	0.00	100.0
4	15	5	1	0.00	25	6.25	0.00	100.0
4	15	5	1	0.00	25	6.25	0.00	100.0
4	15	5	1	0.00	25	6.25	0.00	100.0
4	15	5	1	0.00	25	6.25	0.00	100.0

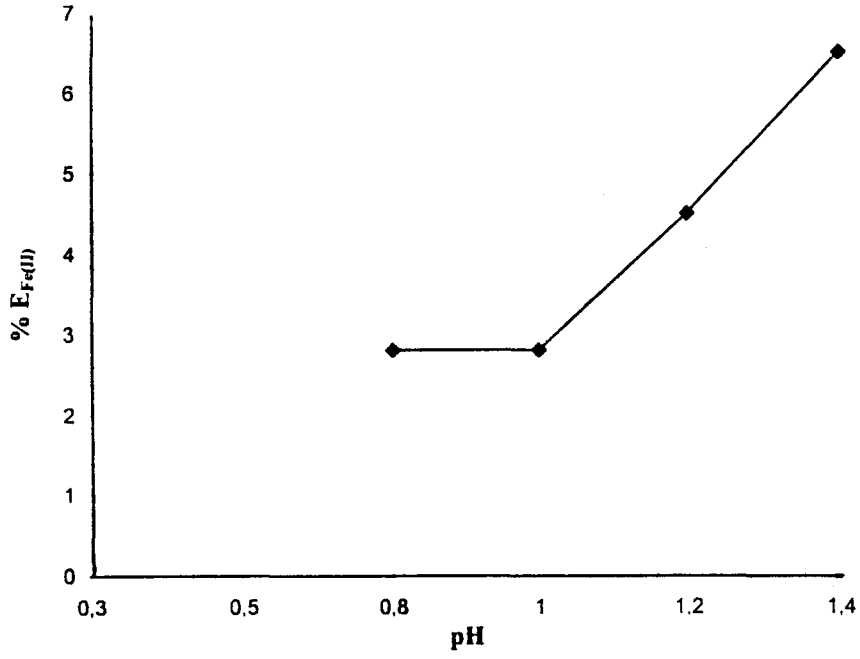
3.13. Sentetik Liç Çözeltisinde Titanın Demirden Ayrılması İçin Optimal pH'nın Belirlenmesi

Sentetik olarak hazırlanmış (asidik liç çözeltisindeki demire eşdeğer) 194 ppm'lik, 0.5 N H₂SO₄ ve 0.1 N KSCN içeren bir demir (III) çözeltisinden SO₂ gazı geçirilerek Fe(III) $\xrightarrow{\text{SO}_2}$ Fe(II) indirgenmiştir. Bu çözeltiden alınan 5 ml'lik kısımların pH'ları 0.3 ile 1.4 olacak şekilde ayarlandı ve son hacimleri azot geçirilmiş distile su ile

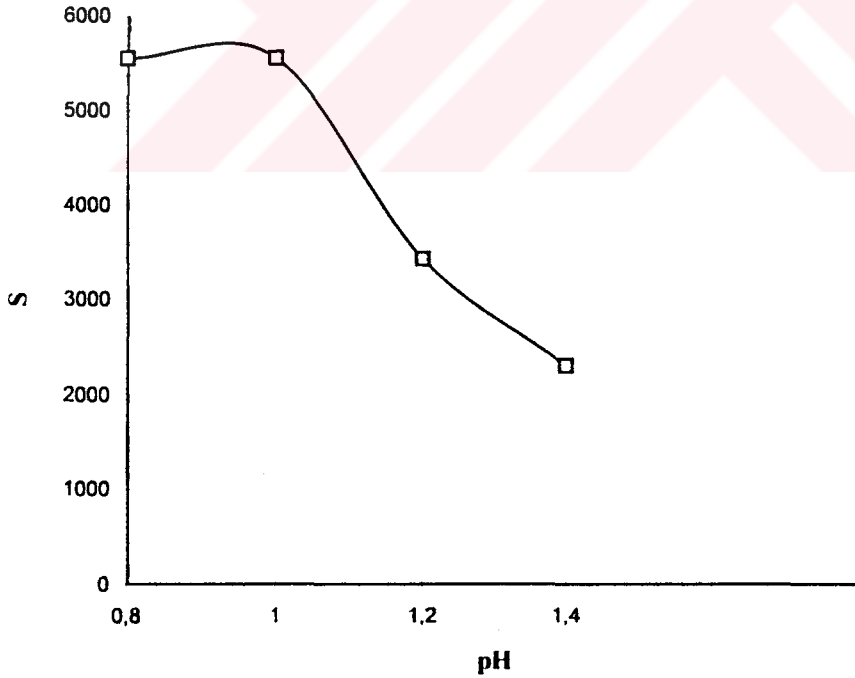
10 ml'ye tamamlandı. 6.25 ml %5'lik D2EHPA/Kerosen, 1 ml 1-heksanol çözeltisi katıldı ve örnekler 5'er dakika çalkalanarak demir (II) ekstrakte edildi ve ayrılan asidik su fazından alınan 8 ml distile su ile 50 ml'ye tamamlanarak AAS'de absorbanlar okunarak Şekil 4'deki Fe için absorban-konsantrasyon ppm eğrisinde yerine konularak buradan %E_{Fe(II)} hesaplandı.

Tablo3.8 : Farklı pH'larda ekstrakte edilen Fe(II)'nin %ekstraksiyonu ve Ti(IV)'e, Fe(II)'nin pH'a bağlı seçicilik verileri.

pH	Eks. sonrası As. su Abs.	Eks. son as. su ppm	Seyrelme	As. su faz Ek. olm. kalan top. Fe	%E _{Fe(II)}	$\delta = \frac{D_{Ti}}{D_{Fe}}$
0.3	0.050	15.47	12.5	194.0	---	
0.5	0.050	15.47	12.5	1994.0	---	
0.8	0.049	15.08	12.5	188.57	2.8	0.029
1.0	0.049	15.08	12.5	188.57	2.8	0.029
1.2	0.048	14.78	12.5	184.61	4.5	0.047
1.4	47	14.46	12.5	180.76	6.5	0.07



Şekil 11: Sentetik Liç çözeltisinde Titanın Fe(II)'den ayrılmasında optimum pH'ın belirlenmesi



Şekil 12: Fe(II) iyonununun, Ti(IV) ile birlikte ekstraksiyonunun dağılım katsayılarına bağlı seçicilik eğrisi

3.14. Lantan (III)'in H₂C₂O₄ (Oksalik asit) İle Çöktürülüp Ayrılmasında Uygun pH Aralığının Seçimi

1000 ppm'lik La(III) çözeltisinden alınan 50 ml'lik kısımlar belirli bir pH aralığında (pH = 1.0-1.5-2.0) 1 M oksalik asit ile çöktürüldükten sonra süzüldü. Geriye kalan süzüntüye ksilen oranj indikatörü katıldı ve çözeltilerin renkleri açık sarı oldu. (La varlığında renk menekşe pembesi olacaktı.) Yani çöktürme ve süzme işleminden sonra her üç pH'da da çözeltide La(III) kalmadığı bulundu.

3.14. Nadir Toprak Metallerinin Grup Ayrılması ve Toplam NTM'lerin ICP Spektrometresi İle Tayini

100 g cürufun %30'luk sülfat asidi ile liç edilmesiyle elde edilen 600 ml'lik asidik liç çözeltisinden alınan 50 ml'lik asidik su örneğinin üzerine 1000 ppm'lik La³⁺ çözeltisinden 10 ml, çökme tamamlanana kadar da 1 M oksalik asit ilavesiyle pH = 1.5'da NTM'ler oksalatları şeklinde çöktürüldü. La³⁺ ile birlikte çöken NTM'ler süzülüp, %10'luk HCl'de çözülür ve son hacimleri 55 ml olarak ICPS ile analizlendi.

Ce	3 µg/ml	→	2.96	
La	183 µg/ml	→	1.20	→ (Std. katkı payı olan 181.8 ppm değeri)
Y	1.51 µg/ml	→	2.35	düşüldüğünde örnekte 1.2 µg/ml)
Yb	0.33 µg/ml	→	0.26	
Dy	0.20 µg/ml	→	0.17	
Gd	0.18 µg/ml	→	0.16	
Eu	0.04 µg/ml	→	0.04	
Lu	0.02 µg/ml	→	0.02	
			<hr/>	
			7.12 ppm	
			7.16 x 1.1	= 7.876 ppm
			7.876 x 600	= 4725.6 µg/100 g örnek
				= 47.40 µg/g (ppm)

Gerek çözeltilerde, gerekse asitlendirilen süzgeç kağıdı üzerine ksilenoranj ile yapılan testte açık sarı renk oluştu; böylece kağıt üzerinde NTM kalmadığı ve çökmenin tam olduğu kabul edildi.

3.15. Cüruf Liçatında Toplam Nadir Toprak Metallerinin Arsenazo (III) İle Tayini

Standart kalibrasyon eğrisinin çizimi : 1000 ppm'lik Lantan çözeltisinden 2.5 ml alındı ve 250 ml'ye distile su ile tamamlandı ve buradan 1 ila 10 ml'lik kısımlar alınarak, gerekli reaktifler katıldı ve pH'ı ayarlandı ve $\lambda=662$ nm'de spektrofotometrede absorbanlar okundu. Bulunan değerler aşağıdaki tabloda verildi.

Tablo 3.9: Arsenazo(III) spektrofotometrik yönteminde stok La(III)

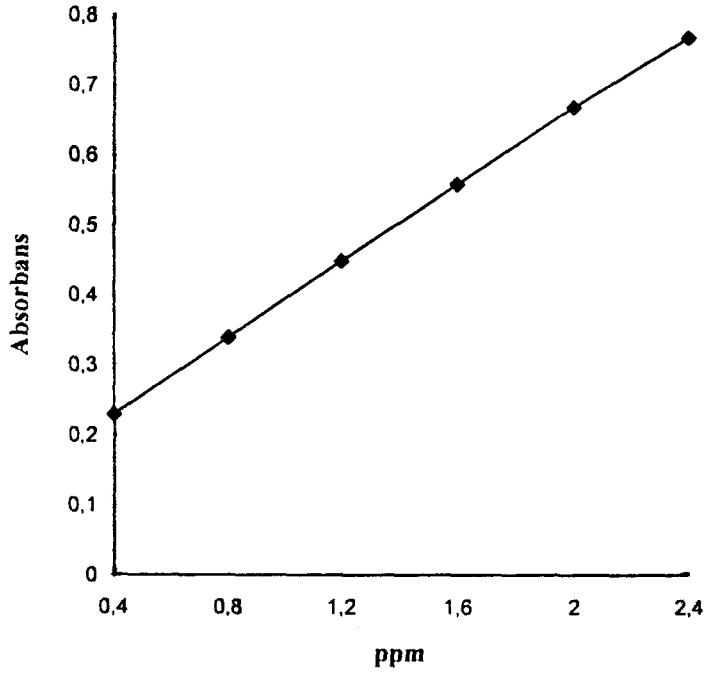
çözeltisinden alınan hacimlere karşı ölçülen absorbanlar ve ppm değerleri

10 ppm'lik La(III)	2 M NaOH ml	Sitrik asit ml 0.01157 M	Fe(III) ml $0.577 \cdot 10^{-3}$	Arsenazo(III) % 0.1 ml	Abs.	ppm
1.0	yeterince	2	1	1	0.23	0.4
2.0	"	2	1	1	0.34	0.8
3.0	"	2	1	1	0.45	1.2
4.0	"	2	1	1	0.56	1.6
5.0	"	2	1	1	0.67	2.0
6.0	"	2	1	1	0.77	2.4

Örneğin değerlendirilmesi : 600 ml'lik asidik su çözeltisinden alınan 5 ml'lik kısmın pH'sı önce 2'ye ayarlandı. Gerekli reaktifler katıldı, sonra pH'sı 3.8'e ayarlandı ve $\lambda=662$ nm'de Abs = 0.526 okundu. Lantan için çizilen standart kalibrasyon eğrisinde yerine konularak buradan örnek konsantrasyonu 1.46 ppm bulundu.

$$25/5 \times 1.46 = 7.3 \text{ ppm}, \quad 7.3 \times 600 = 4380 \mu\text{g}/100 \text{ g örnek.}$$

$$43.80 \mu\text{g}/\text{g (ppm)}$$



Şekil 13: Çüruf Liçatında toplam nadir toprak metallerinin arsenazo (III) spektrofotometrik yöntemi ile tayininde Abs.-Kons. eğrisi (Lineer bağımlılık katsayısı: $r=0.9999$)

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bayer prosesinde boksitten alümina üretimi sırasında bir ton alümina veya 0.5 ton alüminyum metali eldesi için yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur kostik liç atığı olarak ortaya çıkmaktadır.

1993 yılı verilerine göre Etibank Seydişehir Alüminyum üretim fabrikalarında 378.921 ton boksit kullanılarak 176.609 ton fiili alümina üretimi yapılmıştır. Aynı dönemde 113.031 ton alümina kullanılarak 58.910 ton sıvı alüminyum üretimi gerçekleştirildi. Bu üretim esnasında alümina fabrikasının çeşitli ünitelerinden K.Ç. barajına gelen atık miktarı toplam olarak 668.552 m³'tür.

Yukarıdaki verilerden de görüleceği gibi sadece bir yılda oldukça önemli miktarda atık K.Ç. biriktirme havzasında depolanmaktadır; buna ek olarak Bayer Prosesi'nin işletme yapısından dolayı K.Ç.'un içerdiği büyük miktardaki kostik çevresel bakımdan önemli ekolojik problemlere sebep olmaktadır.

K.Ç.'a sadece bir atık, bir sorun gibi bakmamalı, içerdiği zengin mineral yapısından dolayı işlenip değerlendirilebilecek önemli bir hammadde kaynağı olarak ta görülmelidir. Dünyada Bayer prosesiyle alümina üreten pek çok tesis bulunduğuna göre kırmızı çamur atıklarından liç yoluyla değerlerin kazanımı hala güncel araştırmalara konu olmaktadır. Vachon ve arkadaşlarının 1994 yılında geliştirilen bir liç prosesine göre (61) oksalik ve sitrik asit gibi kompleks oluşturucu asitlerle karıştırılmış sülfat asidiyle kimyasal ekstraksiyon ve *P. simplicissimum* gibi özel fungi türü mikroorganizmaların oluşturduğu asitlerle biyolojik ekstraksiyon işlemleriyle kırmızı çamurlardan 10-13 g/l düzeyinde Al(III) kazanımı mümkün olmakta ve geliştirilen proses sını ölçekte umut vaatmektedir.

Bu kapsamda Seydişehir Alüminyum Tesislerinin proses atığı kırmızı çamurlardan çok yönlü bir prosesle değerlerin geri kazanımı (recycling) ve aynı zamanda bu atıkların çevresel zarar riskinin azaltılması hedeflenmiştir.

Kırmızı çamurun oldukça ince boyutlu tanecik yapısı (%90'ı 1 µ'dan küçük) doğrudan izabe işlemi için elverişli olmadığından 3 kg kırmızı çamura karşılık 3 kg dolomitik kireçtaşı, 0.5 kg kok kömürü ve uygun bir bağlayıcı olarak ta 19.5 g bentonit kullanılarak şarj peletleme işlemine tabi tutulmuştur. Dolomitik kireçtaşının kullanım amacı asit ve alkali ile kolaylıkla özütlenebilen ve kendiliğinden parçalanabilen cüruf lar elde etmektir. Şekil 1'deki CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin faz diyagramları incelendiğinde alkali fazlası β-dikalsiyum silikatı stabilize ederek cürufun "kendi kendine parçalanabilir" olma özelliğini engeller (62). Bu yüzden cüruf içindeki alkali fazlası (62) %0.1-0.2'yi geçmemelidir. Pelet yapımında kok kömürünün kullanım amacı ise $Fe_2O_3 + 3 C \longrightarrow 2 Fe + 3 CO$ denkleminde gerekli olan karbonun aşırısını alarak demir(III) oksitteki demirin tamamının pik demire indirgenmesini sağlamaktır. Hazırlanan peletlerin 1100°C'de sinterleme işlemine tabi tutularak direnç kazanmaları sağlanmış; aynı zamanda elektrik fırını izabe işlemi sırasında belirli bir boyutta (φ=0.6-0.9 cm) bulunmaları ve yüksek porozitesi, bunların iyi gaz geçirgenliği ve kolay indirgenebilmelerine olanak vermiştir.

Elektrik fırını indirgeyici (redükleyici) ergitme prosesinde grafit potalarda sinterleştirilmiş peletlerin üzeri 5 mm kalınlığında 100 meş tane boyutundaki kok kömürü ile kapatılarak çeşitli ısıtma kademelerinde sıcaklığı 1550°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 h kalınarak fırının kapak ve delikleri tıkalı vaziyette 24 h boyunca kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Soğuma hızı yavaş olmalıdır; (4-6°C/dak.); böylece cüruf β-dikalsiyum silikatın γ-dikalsiyum silikat fazına dönüşmesiyle kolaylıkla parçalanabilir hale gelir ve pahalı öğütme masraflarından kaçınılmış olur (62).

Potalar soğutulduktan sonra, cüruf ve pik demir olarak ayrılan fazlar alınarak pik demirin emisyon spektroskopisiyle yapılan analizlerinde elde edilen metal ürünün yüzde

bileşimi : %95.68 Fe, %2.11 C, %0.357 Si, %0.063 Mn, %1.10 Ti, %0.208 V, %238 Cr, %0.127 Ni, %0.027 Co, %0.05 Mo şeklinde bulunmuştur.

Elde edilen metal ürün pik demir olarak kullanılmak üzere işlem görebilir, ya da çelik bir ürüne rafine edilebilir. Pik demirlerin bilinen bileşimleriyle uyarlıkta olmaları için bu demir ürünlerin Si içeriği %1.5-2.6 oranına yükseltilmeli, P = %0.7-0.8 olacak şekilde ayarlanmalı ve Mn içeriği %0.45-0.8 arasına getirilmelidir. Diğer bir seçenek olarak, demir ürünü yükseltgen izabe işlemine uğratarak P ve C yüzdelerini düşürmek ve gereken oranda ferro alaşımları katarak çelik üretmektir.

Yugoslav K.Ç.'da V. G. Logomerac ve arkadaşlarının elde ettiği (63) pik demirin yüzde bileşimi ise; %3.8-4.5 C, %0.5-3.0 Si, % 0.3-0.8 Mn, %0.1-0.3 Ti, %0.2-0.3 V, % 0.2-0.4 Cr, % 0.2-0.3 Ni, % 0.02-0.03 Co, %0.02-0.03 Mo, % 0.05-0.06 Nb, % 0.02-0.03 Ce olup her iki pik demirin de oldukça yakın özellikler gösterdiği görülmektedir.

Bu tez çalışmasında da görülmüştür ki izabe işleminde demir cüruftan bir faz olarak ayrılmakla beraber, az bir kısım demir cüruf içerisinde oldukça ince taneli bir yapıda dağılmış olarak kalmaktadır. Cüruf içerisinde dağılan bu demir manyetik seperasyonla giderilir.

Ayrıma işlemleri sonucunda cürufta yapılan analizlerde $TiO_2 = \%1.256$ ve toplam $Fe_2O_3 = \%0.278$ olarak bulunmasına karşılık Yugoslav K.Ç.'da V. G. Logomerac ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada cüruftaki $TiO_2 = \%1.8$ ve toplam $Fe_2O_3 = \%1.2$ düzeyindedir (64). Yugoslav cürufundaki TiO_2 'in bu çalışmadakine göre daha yüksek değerde olması çıkış maddelerinin farklı kompozisyonuna bağlanabilir; Yugoslav kırmızı çamurundaki TiO_2 %'si 8.34-10.30 aralığında, oysa Türk K.Ç.'undaki TiO_2 % 4.86 düzeyindedir. Cüruftan uzaklaştırılmak istenen demir ise cürufta Logomerac ve arkadaşlarının çalışmasında % 1.2, bu tez çalışmasında ise % 0.2776 oranında kalmıştır; bunun nedeni olarak bu çalışmanın laboratuvar ölçeğinde kilogram bazında yürütülmesi,

oysa Logomerac ve arkadaşlarının sınıai ölçekte ton bazında çalışmalar yapması gösterilebilir.

Elektrik fırını izabe işlemleri sonucu elde edilen 100 g cürufun 1 saat süre ile 480 g % 30'luk H_2SO_4 ile $90^\circ C$ 'ta liç işlemine tabi tutulması sonunda istenen komponentlerin asidik sulu fazına geçmesi sağlanmış ve liçingi takiben bir vakum pompası yardımıyla asidik su süspansiyon sistemi süzülerek çözünmeyen kısım ayrılmıştır. Burada 400 ml'lik asidik su fazı elde edilmiş, buna karşılık kuru esasta 117 g çözünmeyen kısım ayrılmıştır. Yugoslav prosesi uyarınca bu çözünmeyen kısma yeterli miktarda öğütölmüş fosfat kayası ilavesi yapılarak "pelofos" adı verilen bir gübre üretilmektedir (65).

Elde edilen asidik liç çözeltisi Ti, Fe, Al, Th, Zr ve NTM'leri içerir. Cüruf liçinginden elde edilen asidik liçat çözeltisi solvent ekstraksiyonu öncesi TiO_2 'in 1 g/L dolayında olması için distile su ile 600 ml'ye seyreltilmiş ve yapılan analizlerde $TiO_2=1.79$ g/L, $Fe(III) = 0.46$ g/L ve $Al(III) = 3.13$ g/L bulunmuştur. Bu sonuçlardan cüruftaki titanın % 85.33'ünün demir (III)'in ise %93.92'sinin asidik liçat çözeltisine geçtiği bulunmuştur.

Elde edilen 600 ml'lik asidik liç çözeltisi ve ekstraksiyon koşullarının optimize edilebilmesi için sentetik olarak hazırlanan liç çözeltilerinde yapılan çalışmalarda %5'lik D2EHPA/Kerosen karışımı ile Ti(IV) ekstraksiyonunda öncelikle zamanın etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon hızının yüksekliği (yani işlemin kısa zamanda gerçekleşmesi) yatırım maliyetini azaltacağı gibi daha küçük hacimlerdeki çalışma alanlarda yeterli verimler elde edebilmeyi olanaklı kılar. Bu tez çalışmasında ilk 5 dakikada maksimum ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. V. G. Logomerac ve arkadaşları (64) aynı şartlarda 3. dakikada maksimum ekstraksiyon verimine ulaşmışlardır. Islam ve arkadaşlarıncı 1978 yılında yapılan bir kinetik çalışmasında (66) ise ekstraksiyon hızının, organik fazdaki D2EHPA dimeri konsantrasyonunun dördüncü

kuvvetiyle doğru, sulu faz sülfat asidi konsantrasyonunun karesiyle ters orantılı olduğu ve toplu reaksiyon hız bağıntısının

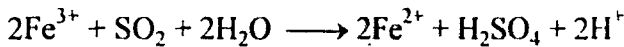
$$r \propto \frac{[\text{TiO}^{2+}]^3}{[\text{TiOA}_{2(\text{org})}]} \cdot [\text{H}_2\text{A}_{2(\text{org})}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-2}$$

şeklinde verilebileceği gösterilmiştir.

Fe(III) iyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ile ekstraksiyonuna pH etkisi incelendiğinde, Fe(III)'ün en çok ekstrakte olduğu pH değeri 2.5 olarak bulunmuştur; bu pH'daki Fe(III) ekstraksiyon verimi %89 olup dağılım katsayısı $D = 8.1$ 'dir.

Fe(II) iyonunun %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ile ekstraksiyonuna pH etkisi incelendiğinde, Fe(II)'nin pH'ının 0.8'den küçük olduğu değerlerde hemen hemen hiç ekstrakte olmadığı, daha yüksek pH'larda kısmen de olsa ($\text{pH} = 3$ 'te $\%E_{\text{Fe(II)}} = 9.25$) ekstrakte olduğu bulunmuştur.

Genelde çözelti asidik kıldıkça D2EHPA/Kerosen çözeltisiyle ekstraksiyonda titanın, demirin her iki değeri üzerindeki seçimliliği artar. Cüruftan elde edilen asidik liç çözeltisindeki titanın %5'lik D2EHPA/Kerosen çözeltisi ile ekstraksiyonu esnasında önemli miktarlarda Fe(III) iyonunun da organik faza ekstrakte olduğu bulunmuştu. Titanın (IV) ekstraksiyonu sırasında demirin sulu çözeltide kalması istendiğinden (3+) değerlikli demir,



reaksiyonu gereği indirgenmiştir; bu esnada (60) ortamdaki H_2SO_4 konsantrasyonu 0.5 N'in üstünde olursa indirgeme tam gerçekleşmemektedir.

Ti(IV) ve demir (II)'yi yanyana içeren sentetik çözeltilerin, farklı konsantrasyonlardaki D2EHPA/Kerosen çözeltileriyle yapılan ekstraksiyonlarda; % D2EHPA oranı arttıkça ekstrakte olan Fe(II) miktarı artmakta, buna karşılık %5'lik D2EHPA çözeltisiyle yapılan ekstraksiyonlarda Ti(IV) ekstraksiyonunda %99.3'lük maksimum verime ulaşılmakta ($D_{Ti(IV)} = 161$), çözücüde % D2EHPA oranı arttıkça ekstrakte olan Fe(II) iyonu miktarı da artarak %20'lik çözeltilerde %21.92 olmaktadır (pH =1'de). Yüksek D2EHPA konsantrasyonlarında fazların ayrılma süresi de artmaktadır. En iyisi demir (II) ekstraksiyonunu fazla yükseltmeden Ti'in maksimum ekstraksiyon verimini sağlayan %5'lik D2EHPA konsantrasyonunda karar kılmaktır, nitekim işlemler böyle bir organik ekstraktant çözeltisi kullanılarak yürütülmüştür.

K.Ç.'un farklı konsantrasyonlardaki H_2SO_4 çözeltileriyle doğrudan sıcakta liçing işlemlerinde oldukça yüksek oranlarda Ti(IV) asit çözeltisine geçmektedir (%50'lik sülfat asidi çözeltisiyle liç verimleri TiO_2 için %87.3, Fe_2O_3 için ise %76.3 bulunmuştur). Ancak elektrik fırını izabe işlemleri yerine doğrudan asit liçingi ile üretilen TiO_2 ürününün demir oksit safsızlık içeriği de görece olarak yüksek olmaktadır. Buradan elde edilen TiO_2 , içerdiği yüksek orandaki demir varlığından dolayı pigment olarak kullanılamaz, fakat ferrotitanil alaşımları ürünlerine rafine edilerek kullanılabilir. Bu işlemde kullanılan kimyasal maddeler ucuz ve elektrik enerjisi tüketimi az olmakla beraber işlemin pratikte gerçekleştirilebilirliği güçtür. Son ürünü saf olarak elde edebilmek için uzun ayırma işlemleri gerekmektedir. Bu işlemlerde kullanılacak bütün cihazlar ve kaplar sıcak ve derişik sülfirik aside dayanmalı ve nisbeten büyük hacimli olmalıdır.

Cürufun sülfat asidi ile liçinginden sonra değerli elementlerin kazanımı için di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA)'in kerosen içindeki organik çözeltisi ile asitli sulu fazın ekstrakte edilmesini takiben organik ekstrakt %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi ile stripping (sıyırma) işlemine tabi tutulmuş ve gerek sıyırma çözeltisi gerekse organik faz geri devrettirilerek tekrar ekstraksiyon kademesine gönderilmiştir. Bu işlemde organik faz/karbonatlı sulu faz) hacim oranı 5/1'dir. Sıyrılmış sodalı çözeltide sıcakta Ti(IV),

TiO(OH)₂·xH₂O halinde hidrolitik olarak çöker ve vakum pompasına bağlı bir filtre üzerinde süzülüp toplandıktan sonra, önce çöken TiO(OH)₂ distile su ile yıkanmış ve ~1000°C'ta kalsine edilerek anhidrik TiO₂ elde edilmiştir. Bu işlemde elde edilen titan oksit, kırmızı çamurun doğrudan liçinginden ele geçen ürünün aksine minimal düzeyde demir safsızlığı içermektedir ve ticari titanlı pigment üretimi için uygundur.

Titanın ortamdaki uzaklaştırılmasından sonra %10'luk Na₂CO₃ çözeltisi tekrar sıyırma işlemlerinde kullanılarak asidik su fazında bulunan NTM'lerinin karbonat çözeltisinde zenginleşmesi sağlanmıştır. Devrettirilerek ardışık sıyırma kademelerinde kullanılan soda çözeltisi NTM ve Zr ile yeterince yüklendikten sonra prosesten ayrılarak bu elementlerin kazanımı cihetine gidilir.

Asidik su çözeltisinden tek kademede liç edilen NTM'lerinin miktarlarını tayin edebilmek için önce grup ayırması işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla 1000 ppm'lik bir La³⁺ taşıyıcı çözeltisi sisteme ilave edilerek onunla birlikte diğer nadir toprak metallerinin 60°C'de pH = 1.5'ta 0.1 M H₂C₂O₄ çözeltisi ile çökmesi sağlanmış ve çökelti ana çözelti içinde 24 h bekletilmiştir. Süzülerek geriye kalan çözeltiyeye ksilenoranj konularak çökeltmenin tam olduğu kontrol edilmiş ve çözeltinin sarı renkte olmasıyla çöktürmenin tam olduğu görülmüştür.

NTM'lerin grup ayırması işleminde en uygun pH'ın seçimi için, Lantan değişen pH'larda H₂C₂O₄ ile çöktürülüp süzüntüde ksilenoranj ile renk denemesi yapılmış ve 1 ≤ pH ≤ 2 aralığının NTM izolasyonu için uygun olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak Türk kırmızı çamurlarındaki değerli elementlerin kazanımı için;

- a) K.Ç.'un dolomitik kireç taşı ve kok kömürü ile izabe işlemine uğratılarak pik demir ve cürufa ayrılması,
- b) cürufun sülfat asidi ile liç edilmesi,
- c) asidik liçatın seyreltilerek D2EHPA/Kerosen organik çözeltisiyle ekstrakte edilmesi
- d) organik fazın soda çözeltisiyle sıyırılarak TiO₂'in ayrılması, hidrolizi ve

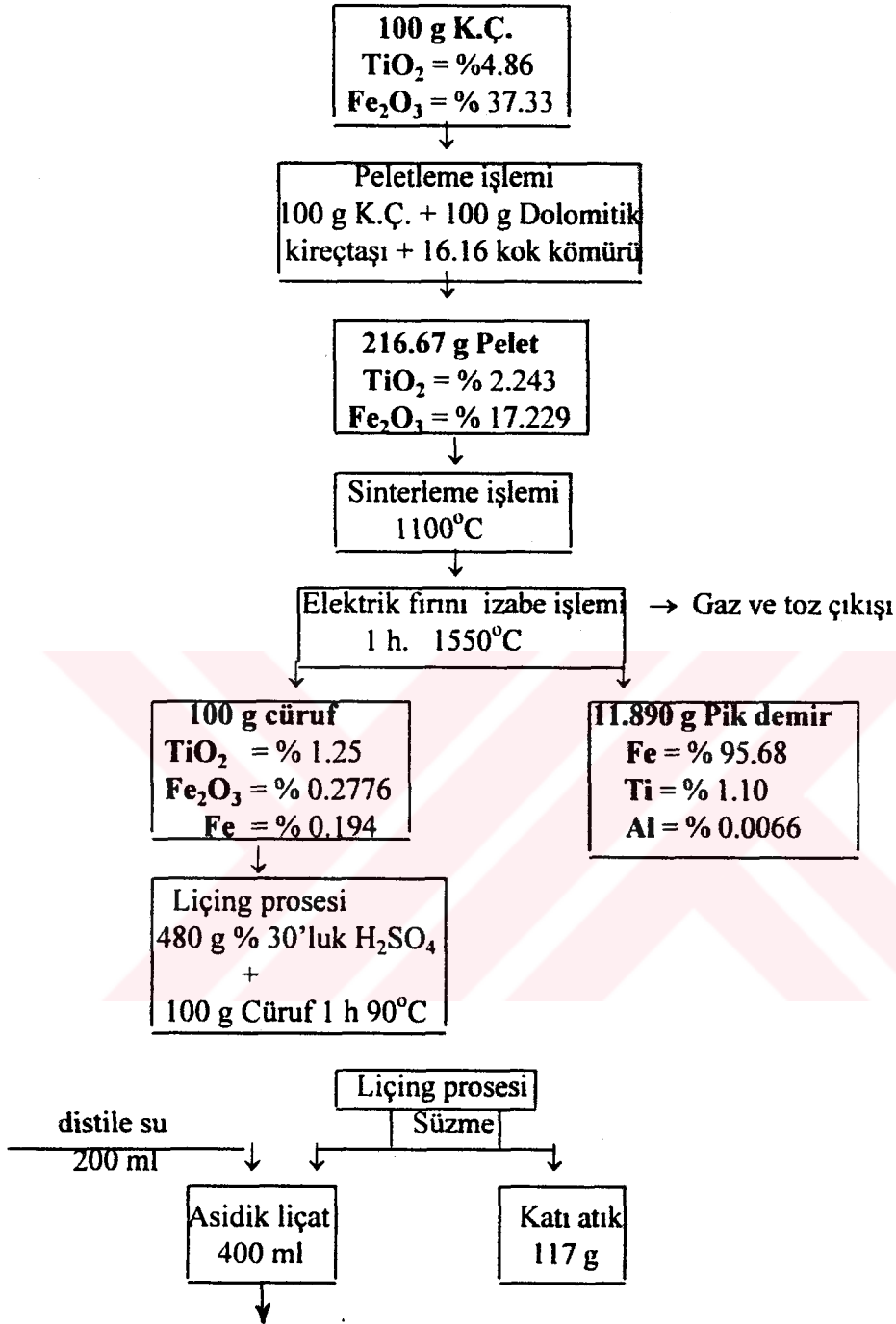
kalsinasyonu.

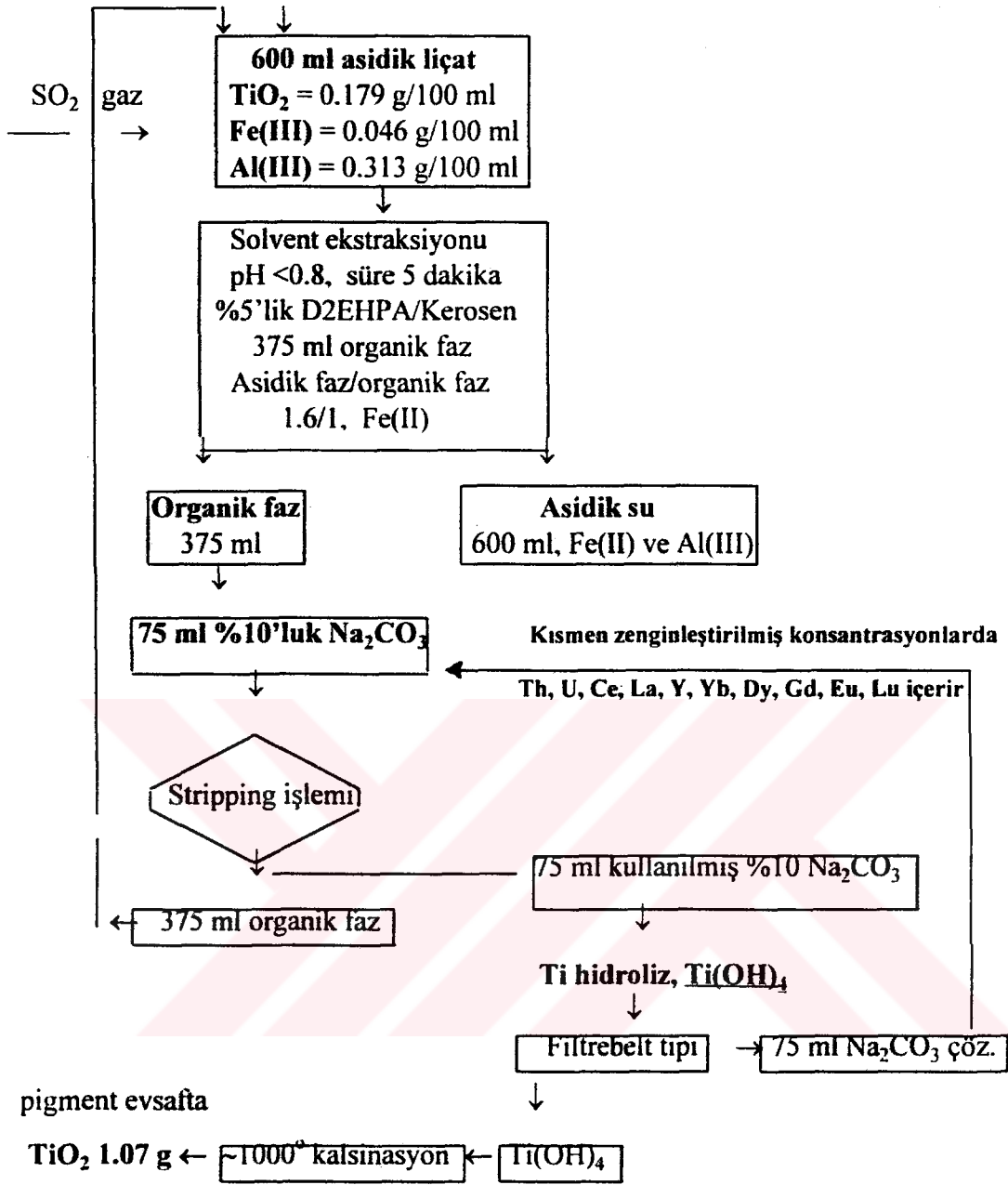
e) ardışık sıyırma kademelerinde yüklenen sodalı çözeltinin NTM ve diğer değerli elementlerin potansiyel kazanımı için elverişli kılınması,

aşamalarından geçen karmaşık bir bütünsel değerlendirme prosesi geliştirilmiş, her kademedeki hammadde, ara ve son ürünlerin analitik karakterizasyonu yapılmış ve laboratuvar ölçeğinde kırmızı çamurların çevresel risk yaratma etkinliği azaltılmıştır. Laboratuvar ölçeğinde geliştirilen bu prosesin ticari ve sınıai ölçekte verimli bir kırmızı çamur değerlendirme prosesine dönüştürülmesi için pilot ölçekli çalışmalar ve bu kapsamda ekonomik etüdler gerekmektedir.



Kırmızı Çamurdan TiO_2 kazanımına ait laboratuvar ölçekli prosesin akış şeması





V. ÖZET

Kırmızı Çamurdan Demir, Titandioksit ve Nadir Toprak Konsantresinin Kazanılması

Bu tez çalışması, Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinin atığı olarak ortaya çıkan kırmızı çamurun içermiş olduğu TiO_2 , pik demir eldesi ve NTM'lerin zenginleştirme konusu içermektedir. Kırmızı çamurun %37.40 Fe_2O_3 , %4.8 TiO_2 , %18.47 Al_2O_3 , %2.13 CaO , %10 Na_2O , % 15.96 SiO_2 ve NTM'dir.

Bu amaçla ön işlemlerden geçirilen K.Ç.; dolomitik kireç taşı ve kok kömürü ile 6:6:1 ağırlık oranlarında karıştırıldı ve uygun bir bağlayıcı olarak %0.3 bentonit kullanılarak peletlendi. Hazırlanan peletler %2.243 TiO_2 ve %17.22 Fe_2O_3 içermektedirler.

Hazırlanan peletlere elektrik fırını ergitme prosesi öncesi $1100^{\circ}C$ 'ta sinterleştirme işlemi uygulandı. Böylece dayanıklı, kolay gaz geçiren ve içerdiği demirin indirgenbilmesine, diğer metallerin cürufa geçebilmesine olanak veren bir yapı kazandırılmış oldu.

Sinterleme işlemi uygulanan peletler elektrik fırını ergitme prosesinin gerçekleştirilebilmesi için grafit potalara konarak üzerleri kok kömürü tozu ile kapatıldı. Çeşitli kademelerle fırın sıcaklığı yükseltilerek, $1550^{\circ}C$ 'ta 1 saat süre ile ergitme işlemine devam edildi. Daha sonra fırın 24 saat kapalı olarak ($4-6^{\circ}C$) soğutuldu. Böylelikle cürufun kolay çözünür Ca bileşenleri formunda kalması ve liçing işlemi esnasında istenen metallerin kolaylıkla asidik liçata geçebilmesine olanak verildi.

Elektrik fırını indirgeme işlemi sonunda pik demir ve cüruf iki ayrı faz olarak elde edilmiş olur. Fazların kesin olarak ayrılmasına rağmen bir kısım pik demir de

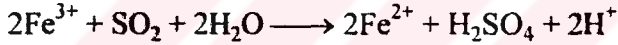
cürufun içine ince tanecikli bir yapıda dağılmıştır. Bunun için önce öğütülen cürufun içerdiği pik demir, manyetik separasyonla giderilir.

Cürufa daha sonra 90°C'ta liçing işlemi uygulanır; bunun için aside ve ısıya dayanıklı, karıştırmalı kaptan 100 g cüruf için %30'luk H₂SO₄'den 480 g katılarak cüruf/asit oranı yaklaşık, 1:5 olacak oranda ayarlandı. H₂SO₄'nin ortamda titanın hidrolizini önlemek için fazlasının bulunmasına dikkat edildi.

Liçing işlemi sonucunda çözünmeyen kısım bir vakum pompasına bağlı filtre ile süzülerek uzaklaştırıldı. 400 ml asidik liçat ele geçirildi ve son çözeltilde yaklaşık 1 g/L TiO₂ içerecek şekilde su ile 600 ml'ye seyreltildi.

Elde edilen asit çözeltisi Ti(IV), Al(III), Fe(III), Zr(IV) ve eser miktarlarda Th(IV), UO₂(II) ve NTM'ni içerir.

Asidik su fazı, pH<0.8'de Fe(II) iyonu organik faza ekstrakte olmadığından 0.5 N H₂SO₄'li ortamda SO₂ gazı geçirilerek



reaksiyonu gereği indirgenmiştir.

Ekstraksiyon işlemi için özel şilifli cam tüpler kullanıldı ve organik solvent olarak di-2-etilheksil fosforik asitin (D2EHPA) kerosendeki %5'lik çözeltisi kullanıldı. Fazların kolaylıkla ayrılabilmesi için her ekstraksiyon ortamına az miktarda 1-heksanol çözeltisi ilave edildi. Asidik su fazı / organik faz oranı 1.6/1 olacak şekilde alındı.

Organik solvent ekstraksiyonu işleminde, asidik su fazından organik faza pH<0.8'de Ti, Zr, Th, az miktardaki U ve NTM'ler 5 dakikada ekstrakte edildi. Ti ile yüklenen organik faz, kendi hacminin 1/5 katı kadar %10'luk Na₂CO₃ çözeltisi ile

sıyırıldı ve organik faz pratikçe kayba uğramadan çözücü ekstraksiyon işleminde tekrar kullanılmak üzere devrettirildi.

Sıyırma işlemi sırasında (65-70°C'de) hidrolizlenen $TiO(OH)_2$, vakum pompasına bağlı olarak filtre ile süzüldü, yıkandı, kurutuldu ve yaklaşık 1000°C'de kalsine edilerek pigment evsafına uygun TiO_2 elde edildi. Ti verimi cürufa göre %84.73 bulunmuştur. Yani 100 g K.Ç.'dan 1.07 g TiO_2 ve 11.89 g pik demir elde edilmiştir.

Sıyırmada kullanılan %10'luk Na_2CO_3 çözeltisi $TiO(OH)_2$ 'nin süzülüp ayrılmasından sonra tekrar sıyırma işlemi için devrettirilir ve içerdği Zr, Th, U, La, Y, Yb, Dy, Gd, Eu, Lu kısmen zenginleşerek konsantrasyonları artar. Böylece ele geçen Zr, Th, U ve NTM konsantresinden bu elementlerin kazanımı mümkün hale geçer ve ekstraksiyona uğramış asidik liçattan da Al_2O_3 ve SiO_2 üretimi olanağı vardır.

V. SUMMARY

The Recovery of Iron, Titanium Dioxide and Rare Earth Concentrate from Red Mud

A laboratory scale process was developed for recovering titanium dioxide and pig iron, and obtaining a rare-earth concentrate from red mud (bauxite waste) of Seydişehir Aluminium Plant with the following composition : Fe_2O_3 37.40 %, TiO_2 4.84 %, Al_2O_3 18.47 %, CaO 2.13 %, Na_2O 10 %, SiO_2 15.96 % and traces of rare-earth elements.

The pretreated red mud was mixed with dolomitic limestone and coke in the mass ratio of 6:6:1, and pelletized by adding 0.3 % bentonite as binder. The pellets contained 2.243 % TiO_2 and 17.22 % Fe_2O_3 .

Before smelting the pellets were sintered in an electric furnace at 1100°C with the purpose of being converted into a physically resistant and gas-permeable structure enabling the reduction of Fe content into a pig iron product, and isolation of most other metals in a slag.

The sintered pellets were transferred into graphite crucibles, covered with coke dust, and the furnace temperature was increased at a controlled rate up to 1550°C , a temperature at which the furnace charge was let to completely melt for 1 more hour. The furnace was left to cool to room temperature within 24 h at a rate of $4\text{-}6^\circ\text{C}/\text{in}$. Thus the easily leachable calcium aluminate and calcium silicate constituents of the slag gained majority and most of the desired metals could be leached from the slag.

Pig iron and slag were obtained as two distinct phases at the end of electric furnace smelting, however a small percentage of the reduced iron was dispersed in the slag, which was removed by magnetic separation prior to further processing of the slag.

100 g of the slag was leached at 90°C with 480 g of 30% (by wt.) H₂SO₄ solution; an excess of the acid should be present to prevent the hydrolysis of the leached TiO²⁺ cation.

The insoluble slag fraction was removed by filtration, and the 400 ml filtrate was diluted 600 ml with water so that the final solution roughly contained 1 g TiO₂ / L. This acidic solution contained Ti(IV), Al(III), Fe(III), Zr(IV) and minor quantities of Th(IV), UO₂(II) and rare-earth elements (REE).

Prior to extraction of Ti, iron (III) should be reduced to the ferrous state to prevent co-extraction at pH<0.8. The ferric iron was reduced in 0.5 N H₂SO₄ solution by saturating with gaseous SO₂.

Extractive separation of Ti was made by using 5% D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) in kerosene as the extractant. Minor quantities of 1-hexanol were added to aid phase separation. The aqueous-to-organic phase volume ratio was 1.6/1.0.

The extraction of Ti (with accompanying Zr, Th, traces of U and REE) at pH<0.8 required 5 minutes. The loaded organic phase was stripped with one-fifth (by volume) aqueous 10% Na₂CO₃ solution. No significant loss of the extractant was detected in the extraction and stripping stages. Both phases (organic and stripping solutions) were recycled to the process.

The stripped Ti was hydrolyzed as TiO(OH)₂, filtered by the aid of a vacuum pump, washed with water, dried and calcined at ca. 1000°C to an anhydrous TiO₂ product suitable for pigment manufacture. The Ti yield on the basis of slag was 84.73 %; in other words, 1.07 g TiO₂ and 11.89 g pig iron was finally obtained from 100 g of red mud.

The 10% Na_2CO_3 aqueous solution used in the stripping stage was recycled, and used in several stripping stages so that Zr, Th, U, La, Y and other REE were concentrated in the soda solution.

Thus, Zr, Th, U and REE could be potentially recovered from this concentrate, and the acidic leachate which has been subjected to solvent extraction is suitable for the recovery of Al_2O_3 and SiO_2 values.



VI. KAYNAKLAR

1. MEYER, R. J. (1974) : Titan, Gmelins handbuch der anorganischen chemie. 8. Auflage, ISBN 3-327-84102-4, System number 41. Springen Verlag, Berlin.
2. LOGOMERAC, V. G. (1971) : Smelting of Low Grada Bauxite. Proceeding of the II. Intern. Sym. of I.C.S.O.B.A., 3, 383-92, Budapest.
3. KHAZANOV, E. I., LUDANOVA, G. A. (1969) : Phase-Minerological Composition of Red Mud and Products of its Sintering with Limestone and Soda Solutions. Izv. Inst. Neffe. Vglekhim. Sin. Irkutsh. Univ., 10(2). (C.A. 75, 78667r, 1971).
4. PAREKH, B.K. (1978) : Complex Processing of Red Mud, Proc. Miner. Waste Util. Symp. 6, 122-32.
5. SHANON, E.E. (1975) : Technd. Dev. Rep., Can. Environ. Prot. Sev., EBS., 4-WP, 75(2).
6. FOREST, S.G., BERBER, J.S. (1970) : Hydrogen Sulfide Removal from Hot Producer Gas With Sintered Absorbant, J. Air Pullut Contr. Ass. 20(2), 93-6. (C.A. 72, 93133v, 1970)
7. CHARLES, W. M., HOGSTROM, R. G. (1969) : Pilot-Plant Moving-Grate Furnace Study of Limestone-Dolomite for Control of Sulfur Oxide in Cumbustion Five Gas. U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. PB. Rep. PB-184944. (C.A. 72, 14261J, 1970).
8. WHITTEN, C. M., HANGSTROM, R. G. (1970) : Sulfur Dioxide Removal from a Pilot Moving Grate Furnace Stack Gas. J. Eng. Power, 92(1), 1-4. (C.A. 72, 70340w, 1970).
9. FIED, J. H., MYENS, J. H., MULVIKILL, J. W., WAINWRIGLER, H. W. (1967) : Potential Absorbents for Sulfur Oxides Removal from Flue Gas Field, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol Chem., Preprints, 12(4), A9-A15(Eng), (C.A. 70, 99401m, 11969).
10. NLM. KOMATWORKS, T. (1978) : Red-Mud Treatment and Utilization by Way of "Red Soil" (UNIDO), Study on the Disposal and Utilization of Bauxite Residues, final Report Aluterv, F.K.I., Budapest.
11. ORALOV, T. A., MALYSHEV, V. P., BUKETOV, E. A., ZHAKUPOVA, D. Z. (1974) : Study of Oxidative Sintering of Granulated Vanadium Slags With Soda and Permutite-Based Reagents. (U.S.S.R.), Eksp. Issied. Khim. Biol., 128-33. (C.A. 86, 7473r, 1977).

12. MATSUBARA, Y. (1979) : Artificial Light Weight Aggregate, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Pat. No. 79.03.831. (C.A. 90, 141463y, 1979).
13. YANAGIDA, H., SHIMIZU, T. (1977) : Methods for Effective Treatment of Red Mud, C.A. 87, 122381s, 1977.
14. EDWARDS, J. H., SCHLUTER, K., TYLER, R. J. (1987) : Upgrading of Flash Pyrolysis Tars to Synthetic Crude Oil 4. Hydrotreatment With Iron Catalyion Slurryphase Reactor. Fuel Journal, 66(5), pp., 637-42.
15. THOME, R., (1973) : I.C.S.O.B.A. 3. Congress, International, Nice eini ausgezeichnete fullstaff Für bituminose Messen p 621-62p
16. KAZUO, A., SHING, J. (1976) : Recent Trends in Research on the Utilization of Red Mud, C.A. 85, 145225, (1976).
17. HARADA, G. (1979) : Jpn. Kokai Tokkyo Koho Pat. no. 79.10298.
18. VEDA, S. (1978) : Deoxygenation of High Molecular Weight Hydrocarbons., Jpn. Kokai Tokyo Koho. pat. no 78 44.184 (C.A. 90, 189644k, 1979).
19. MACHKASOV, and PONOMERAV, V. D. (1961) : Production of Titanium from Tailings of Alumina Production., Met. I. Khim. Prom. Kazahstana. Navchm. Tekhn., 2, 61-67. (C.A. 57, 12168e, 1962).
20. BELLER, N.N. SHABANOVA, T. R., (1962) : Control of Cement Solution Parameters at Low and High Temperatures by the Addition of Surfaces., Kuibyshevsk. Gos Navchn-Issled. Inst. Neft. Prom., No.17, 47-54. (C.A. 62, 7489g, 1965).
21. GREGORIA, A. A., RICHARD, R. (1958) : Extraction of Metal from Red-Mud and Other Residues of Metallurgical Industries. Fr. Pat. no. 1157.477., C.A. 54, 19430e, 1960.
22. DOBOS, D., ZAMBO, J., VISHNOVSKII, L. (1964) : Utilization of Bayer Process Red Mud for the Production of Iron and Aluminon., Tsvetn. Metal. 37(2), 36-40. C.A. 61, 5236e, 1964.
23. LOGOMERAG, V.G. (1971) : Complex Utilization of Red Mud., Proceeding of the II. Intern. Sym. of I.C.S.O.B.A., 3, 383-92, Budapest.
24. PAUKER, V. I., SIMAKOVA, L. G., GONCHAROV, G. G. (1976) : Increasing the Effectiveness of Sintering of High-Iron Red Mud., C.A. 84, 107784v, 1976.

25. FURSMAN, O. C. (1971) : U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. in form. F. B. Rep., No 196608, U. S. Gout. Res. Develop Rep., 71(5), p. 71-2.
26. TOPLANÜREMİŞ, N., ERBİL, Ö. (1991) : Sinterlenmiş Kırmızı Çamur Örneklerinden Asit Liçi ile Titanın Çözeltiye Alınması., Kimya Mühendisliği, T.M.M.O.B., sayı.142.
27. LOGOMERAC, V.G. (1974) : Magnetic Benefication of Bauxites in Aluminate Solns. Neve Huette, 20(3), 145-8.
28. KULLING, A., STEINHAUSEN, H. (1985) : Extensive Removal of Unwanted Metal Ions, Especially Vanadium Ions, in the Reconcentration of Diluted Iron(II) Sulfate-Containing Sulfuric Acid Solutions. Ger. Offen. DE 3,329.842
29. FURSMAN, O. C. (1970) : U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. No. 196608, U. S. Gout. Ros. Develop. Rep, 71(9), 71-2.
30. ZUYUAN, D., XIANGUI, Y., HUINAN, Z. (1982) : Extraction of Vanadium and Titanium from Slags from Reduction-Melting Separation of Titaniferous Magnetite Containing Vanadium. C.A. 101, 195777t, 1984.
31. STEINHAUSEN, H. (1985) : Extensive Removal of Unwanted Metal Ions. Specially Vanadium Ions, in the Reconcentration of Diluted Iron(II) Sulfate-Containing Sulfuric Acid Solutions. Kulling Achim. (Kronos Titan G.m.b.H.) Ger. offen. DE.3,329,842 (Cl.C01 B17/88) C.A. 102, 151526b, 1985.
32. NIGGLI, P. (1926) : Lehrbuch der Mineralogie, 2 Aufl., 230-294, Berlin.
33. DİNDAR, S., ERÇAĞ, E. (1993) : Comparison of Chemical Stability of Titanium Dioxide and Calcium Hydroxide., European Society of Endodontology, International Endodontic Journal, Oxford, London.
34. RICKLES, R. N. (1965) : Liquid-Solid Extraction, Chem. Eng., 6(72), 157-172.
35. CANKUT, S., Hidrometalurji Ders Notları, İTÜ Maden Fakültesi, Ofset Baskı Atölyesi.
36. LIDDELL, D. M., Handbook of Nonferrous Metallurgy, p.379-443, Mc-Graw Hill Book Co., 1945.
37. Dr. J. GERLACH, Metallerstellung durch Langung und fallung unter Druck., Metall, 1962, p. 1171-78.
38. ALDERS, L. (1955) : Liquid extraction, 55-6214, Elsevier-London.

39. TREYBAL, R. E. (1963) : Liquid extraction 2d. ed., Mc. M-Graw-Hill, New York.
40. BAYKUT, F., APAK, R., TOR, İ. (1987) : Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler. Ist. Acar Matbacılık, Istanbul.
41. KENEDY, J., DEAN, A. M. (1961) : The Infrared Spectra of Uranium Species in Carbon Tetrachloride Solutions of Uranium(VI), Dibutyl Phosphoric Acid and Tri-n-Octylphosphine Oxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 142-155.
42. ULYANOV, V. S., SUIRIDOVA, R. A. (1963) : Dimerisation of Dialkylphosphoric Acids in Inert Diluents. *Radiokhimiya*, 5,419-422.
43. SZABO, E., SZABO, J. (1966) : Determination of the Distributive Coefficient, Dimerisation, and Acidic Dissociation Constant of Di-(2-ethyl(hexyl) Phosphoric Acid, and the Association Constant of DEHPA and Tributyl Phosphate. *Acta Chem. Hung.*, 48, 299-307.
44. FERRARO, J. R., PEPPARD, D. F. (1963) : Proton Magnetic Resonance Studies of Acidic Organophosphorus Compounds. *J. Phys. Chem.*, 67, 2639-2643.
45. HANSON, C. (1975) : Recent advances in liquid-liquid extraction, 15-72, Oxford, Pergaman Press.
46. SCRUGGS, R. L., KIM, T., LI, N. C. (1963) : NMR and Solvent Extraction Studies, I, Complexes Involving Thenoyltrifluoroacetone and Some Neutral Organophosphorus Esters. *J. Phys. Chem.*, 67, 2194-2199.
47. KE, C. H., LI, N. C. (1966) : Adducts of Copper (II) Diketonate Chelates With Phosphorus Esters. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2255-2260.
48. HEALTY, T. V. (1961) : Synergism in the Solvent Extraction of di-, tri- and tetra-Valent Meta Ions- I, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 314-327.
49. DE, A. K., KOPKAR, S. M., CHALMERS, R. A. (1970) : Solvent Extraction of Metals, 158-200, London, Van Nostrand Reinhal Co.
50. PEPPARD, D. F., MASON, G. W., MIER, J. L. (1957) : Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cationstracter Studies.I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 334-338.
51. ROSS, W. J., WHITE, J. C. (1959) : Extraction and Determination of Thorium and Rare Earth Elements from Sulfate and Phosphate Solutions With Tri-n-octylphosphine Oxide, *Anal. Chem.*, 31, 1847-1850.

52. PEPPARD, D. F., MASON, G. W., DRISCOLL, W. J. (1958) : Acidic Esters of Orthophosphoric Acids as Selective Extractants for Metallic Cations. III., J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 276-285.
53. CROUSE, D. J., BROWN, K. B. (1959) : Usaec Report, ORNL-2820.
54. RYON, A. D., DALEY, F. L., LOWRIE, R. S. (1960) : Usaec Report, ORNL- 2951.
55. HERMAN, F. M., KETTA, J. Mc., OTHMER, D. F. (1983) : Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4, 521.
56. ZANGEN, M. (1963) : Some Aspects of Synergism In Solvent Extraction : I and II. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 581-594, 1051-1063.
57. TUCK, D. G. (1958) : Solvent extraction studies : Part II; The System Nitric Acid-Water-tri-n-butylphosphate, J. Chem. Soc., 2783-2789.
58. TAICHI, S., TAKASHI, Y., TAKATO, N., and TOMOYA, K. (1978) : The Kinetics Extraction from Sulphuric Acid Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1571-74.
59. HERMAN, F. M., KETTA, J. Mc., OTHMER, D. F. (1983) : Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Uranium and Uranium Compounds, P. 521., Third Edition, Vol 23, John Wiley & Sons. Inc. USA.
60. VOGEL'S (1986) : Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Edition, -0582 446635, Longman William Clowes Limited, London.
61. VACHON, P., TYAGI, R., AUCLAR, J. C., WILKINSON, K. J. (1994) : Chemical and Biological Leaching of Aluminium from Red Mud, Environ. Sci. Technol., Vol. 28, No.1, 26-30, 1994.
62. EREMIN, N. I.; Bauxite, Alumina, Alum, Proc., Int. Symp, ICSOBA, 2nd, 1969, (Publ. 1971) 3, 329-35, CA. 78, 1973, 87408.
63. LOGOMERAC, V. G. (1977) : Complex processing of Red Mud Asmed at Obtaining the Useful Components Rud. Metal Zb. 4(1976), C.A. 86, 143454, 1977.
64. LOGOMERAC, G. C. (1978) : Obtaining Zr from R. M. Bauxite During Complexes Processing int cont. Study Bauxites, Alumina Alum 4th (1978)3 239-51 (Eng). C.A. 90, 90469v, 1979.
65. LOGOMERAC, V. G. (1974) : Yugoslav Patent No. 26, 929 (P 112/63).

66. ISLAM, F., BISWAS, R. K. (1977) : Kinetics and Mechanism of Solvent Extraction of Ti(IV) from Acidic Aqueous Solutions With Bis-(2-ethylhexyl)Phosphoric Acid in Benzene. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, vol. 40, pp. 559-566., Pergamon Press, Printed in Great Britain.



VII. ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında Ankara'da doğdu. İlköğrenimimi 1970'de Kumburgaz İlkokulu'nda tamamladı. Orta öğrenimimi 1976'da Büyükçekmece Lisesi'nden mezun olarak tamamladı. 1977 senesinde İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi'ne girdi ve 1981 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1983 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi'nde Kimyager kadrosuyla Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda göreve başladı. 1985 yılında "Naftalinden Başlayarak α -Naftol Eldesi" başlıklı Yüksek Lisans çalışmasını tamamladı. Aynı yıl askere giderek 1987 senesinde askerlik görevini tamamladı ve aynı yıl evlendi. 1 çocuk babasıdır.

