

17311

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI ÇAMURUN DEĞERLENDİRİLMESİ

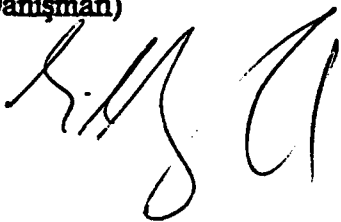
Yunus ÇENGELOĞLU

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

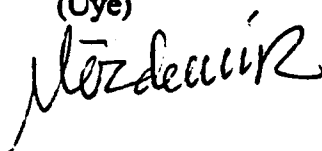
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 24/04/1991 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir

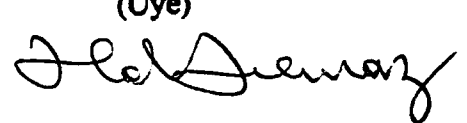
İmza
Prof. Dr. Ramazan MİRZAOĞLU
(Danışman)



İmza
Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR
(Üye)



İmza
Doç. Dr. Hamza YILMAZ
(Üye)



ÖZET



Doktora Tezi

KIRMIZI ÇAMURUN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yunus ÇENGELOĞLU

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr.Ramazan MIRZAOĞLU

1991, Sayfa : 78

Jüri : Prof.Dr.Ramazan MIRZAOĞLU

Prof.Dr. Mustafa. ÖZDEMİR

Doç.Dr. Hamza. YILMAZ

Bu çalışma kırmızı çamurun değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır.

Kırmızı çamurun HCl ve H₂SO₄'de çözünürlüğü asit konsantrasyonuna bağlılığı yönünden incelenerek en iyi çözünme şartları tespit edilmiştir.

Demiri ayırmak amacıyla numune H₂SO₄ ile çözülmüş ve çözeltiliye metalik demir ilave edilip Fe⁺³ iyonları Fe⁺² iyonlarına indirgendikten sonra soğutulmak suretiyle FeSO₄.6H₂O kristallendirilmiştir. Kristallendirmeden arta kalan çözeltiden ise pH ayarlaması ve hidrolizle TiO₂ elde edilmiştir.

TiO₂'in ayrılmasından sonra çözeltiliye etanol (veya aseton) ilavesiyle NH₄.Al(SO₄)₂.12H₂O kazanılmıştır.

Elde edilen TiO₂ örneklerinin U.V. Spektrofotometre ile analizleri yapılmış ve ayrıca difraksiyon pikleri alınarak ASTM standartları ile karşılaştırılmıştır.

Deney ve analiz sonuçları kırmızı çamurdan demirin % 69 verimle FeSO₄.6H₂O olarak, titanın % 51 - % 64 verimle TiO₂ olarak, alüminyumun % 83 - % 86 verimle NH₄Al(SO₄)₂.12H₂O olarak elde edilebileceğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER : Kırmızı çamurun değerlendirilmesi, demir, titan ve alüminyumun elde edilmesi

ABSTRACT



Doctora Thesis
UTILIZATION OF RED MUD

Yunus ÇENGELÖĞLU
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Prof.Dr.Ramazan MIRZAOĞLU

1991, Page : 78

Jury : Prof.Dr.Ramazan MIRZAOĞLU

Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Assoc. Prof. Dr. Hamza YILMAZ

This study was carried out in order to utilization of red mud.


Depending on acid concentration the optimum conditions for dissolution of red mud, was determined in HCl and H₂SO₄.

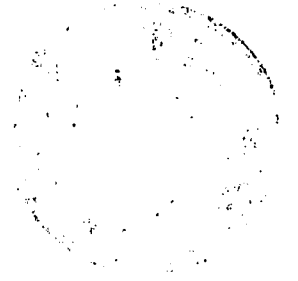
For seperation of iron, the sample was dissolved in H₂SO₄. The solution contains titanium, aluminium and iron sulfates. The ferric ions in the solution was reduced to the ferrous ions by using metallic iron thus FeSO₄.6H₂O was crystallised. TiO₂ was recovered by pH control and hydrolysis process. Al⁺³ ions was precipitated as NH₄Al(SO₄)₂.12H₂O with adding ethanol (or acetone).

Obtained TiO_2 samples have been analysed by U.V. Spectrophotometer, in additions, x-Ray diffraction analyses were obtained and compared with ASTM standarts.

The results of the experiments showed that 69 % of iron, 51 % - 64 % titanium and 83 % - 86 % aluminium were recovered as $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ respectively from the red mud.

KEY WORDS : Utilization of red mud, recover of iron, titanium and aluminium.





ÖNSÖZ

Seydişehir - Akseki bölgesinde 44 milyon ton boksit rezervi vardır. Etibank Seydişehir Aluminyum Tesisleri'nde alumina bu bölgeden temin edilen boksitin Bayer Prosesi'ne göre işlenmesiyle elde edilmektedir. Boksitten alumina ayrıldıktan sonra kalan kısma kırmızı çamur denilmektedir. Tam kapasite ile çalışıldığında yıllık 200 bin ton kırmızı çamur birikimi söz konusudur. Çalışmamız bu atığın değerlendirilmesi yönündedir.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr.Ramazan MIRZAOĞLU'na şükranlarımı sunarım. Ayrıca "A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü" Öğretim Üyelerinden Sayın Doç.Dr.Hamza YILMAZ'a, "Bölümümüz" Öğretim Üyelerinden Sayın Doç.Dr.Mustafa YILMAZ'a "Bölümümüz Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı" Sayın Yard. Doç.Dr.Emine ÖZCAN'a, Sayın Arş.Gör.Ersin GÜLER'e, şekillerin çizilmesinde yardımcı olan Sayın Arş.Gör. Ahmet AYAR'a ve yardımlarını gördüğüm Bölümümüzün diğer elemanlarına teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışma S.Ü. Araştırma Fonu'nca desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER



1. GİRİŞ	
1.1. Boksit ve Boksitten Alumina Üretimi.....	3
1.1.1. Boksitin Çözünürleştirilmesi.....	5
1.1.2. Kırmızı Çamur.....	9
1.2. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi.....	12
1.3. Titanın Özellikleri ve TiO ₂ Üretimi.....	20
1.4. Aluminyum Sülfat ve Şap.....	26
2. MATERYAL ve METOD	29
2.1. Denemeler.....	34
2.1.1. Çözünürlük Çalışması Denemeleri.....	34
2.1.1.1. HCl ile Çözünürlük Denemeleri.....	34
2.1.1.2. H ₂ SO ₄ Çözeltilerinde Çözünürlük Denemeleri.....	37
2.1.2. Ayırma İşlemleri.....	41
2.1.2.1. Demirin Ayrılması.....	42
2.1.2.2. Titanın Ayrılması.....	44
2.1.2.3. Aluminyumun Ayrılması.....	46
2.1.3. Asit Artığı Çökelekten TiO ₂ Elde Edilmesi.....	49
2.1.4. TiO ₂ 'in Saflaştırılması.....	50
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	53
3.1. Çözünürlük Çalışması Sonuçları.....	53
3.2. Demirin Kazanılması Sonuçları.....	54
3.3. TiO ₂ 'nin Elde Edilmesi.....	56
3.4. Aluminyumun Ayrılması.....	59
3.5. Genel Sonuç.....	63
KAYNAKLAR	72



1.GİRİŞ

Kırmızı çamur, Bayer Prosesiyle (1) alumina (Al_2O_3) üretiminde atık maddedir. Bu proseste bir ton bok-sitin yaklaşık 0,45 tonu kırmızı çamur olarak atılmaktadırdır (2,3).

Ülkemizde aluminyum, Seydişehir Aluminyum Tesislerinde üretilmektedir. Tam kapasite ile çalışıldığında her yıl 200.000 ton kırmızı çamur birikimi söz konusudur (2). Böylesine büyük bir atığın bertaraf edilmesi için yer temini mecburiyeti vardır. Prosesin niteliğinden dolayı kırmızı çamur bünyesinde kostik (NaOH) bulunmakta, bu da ekolojik problemlere sebep olmaktadır. Gerek depolama problemini çözmek ve gerekse içindeki Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O gibi maddeleri kazanmak amacıyla birçok araştırma kuruluşu kırmızı çamur üzerinde çalışmalar yapmaktadır (4,5,6,7). Kırmızı çamur bünyesindeki maddelerden özellikle TiO_2 memleketimiz ekonomisi bakımından önem arz etmektedir. Zira MTA tarafından şimdiye kadar yapılan araştırmalarda daha fazla titan ihtiva eden başka bir kaynak bulunamamıştır (2).

Titan filizleri, dünyada geniş alanlara yayılmış olmalarına rağmen metalik titan ve titan bileşiklerinin üretimi teknolojik alanda ileri ülkeler tarafından yapılmaktadır. Bilhassa metalik titanın, çok önemli kullanılmaya sahalarına sahip olması ve elde edilmesindeki güçlük sebebiyle pahalı olduğu göz önüne alınırsa, ekonomik bakımdan önemli olduğu görülür. Henüz teknolojik gelişimini tamam-



layamamış ülkeler titan metalini üretecek ve kullanacak teknige ve güce sahip olmadıkları için, metalik titan önemli olmayabilir; ancak titandioksit (TiO_2) gerek pigment olarak gerekse diğer amaçlar için her ülkenin ihtiyaç duyduğu bir maddedir. Ülkemiz de alıcı ülkelerden biridir. Bu sebeple satıcı ülkelere yıllık yaklaşık 5500 ton titandioksit ve titan cevheri için 3 milyon dolar civarında para ödemek mecburiyetindedir (8). Halbuki kırmızı çamur içinde yıllık olarak atılan TiO_2 , bu ihtiyacı karşılayacak ölçüdedir.

Kırmızı çamur, içerisindeki titanı kazanmak için, titan mineralleri ile boy ölçüşecek durumda değildir (9). Bu sebeple çalışmamız kırmızı çamur içerisindeki titanı kazanırken bununla birlikte demir, alüminyum ve sodyumun da değerlendirilmesi imkanlarını araştırma yönünde yapılmıştır. Böylece hem çevre problemleri meydana getiren bir atığın ortadan kaldırılması, hem de aynı atığın bir cevher gibi kullanılması mümkün olabilir.

1.1.Boksit ve Boksitten Alumina Üretimi

Aluminyum metali, aluminanın uygun katkı maddeleri ile karıştırıldıktan sonra eritilerek elektrolizinden; alumina ise Bayer Prosesi'yle boksitten elde edilmektedir. Değişik kaynaklı boksitlerin kimyasal ve minerolojik analizleri Tablo 1'de görüldüğü gibidir (10).

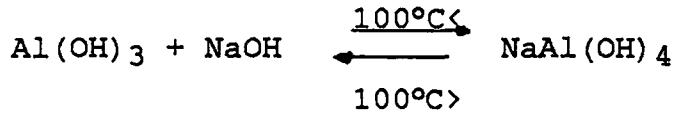
Tablo 1. Boksitin Kimyasal ve Minerolojik Bileşenleri

Bileşen	%	Mineralojik Adı	Yaklaşık Yapısı
Al ₂ O ₃	40-65	Gibbsit Boehmit Diaspor	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O Al ₂ O ₃ ·H ₂ O
SiO ₂	0,5-10	Kaolinit Quartz	Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀ SiO ₂
Fe ₂ O ₃	3-30	Hematit Goethit	Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O
TiO ₂	0,5-8	Anatas Rutil	TiO ₂
H ₂ O	10-34	Gibbsit, Boehmit Diaspor, kaolinit ve Goethit içinde	
Mn, P, V, Cr, Ni, Ga, Ca, Mg Eser			

Boksitteki aluminyum, Bayer Prosesinde cevherin otoklavda derişik NaOH ile muamelesiyle NaAl(OH)₄ halinde çözeltilmeye alınır. Çözelti ve çözünmeyen kısmın ayrılmasından sonra çözeltiden pH ayarlaması ile Al(OH)₃, Al(OH)₃'in kalsinasyonu ile Al₂O₃ elde edilir. NaOH ile çözünmeyen kısma kırmızı çamur denmektedir. Kırmızı çamur sodyum aluminyum silikatlar yanında ana bileşen olarak

demir ve titan oksitlerini, tesise beslenen boksitin yapısına ve proses teknolojisine bağı olarak da düşük oranda Ga,V,P,Ni,Cr,Mg gibi elementleri ihtiva eder.

Bayer prosesinin basit akım şeması Şekil 1'de görüldüğü gibidir. Ocaktan çıkarılıp kırılan boksitin parça büyüklüğü, öğütülerek 50 mikrona kadar küçültülür. Öğütme 300-1000 g/l katı ihtiva eden bir pulp meydana getirilerek yaş metodla yapılır. Öğütmeden sonra, silisin ürün kalitesindeki ve ısı transferindeki zararlı etkilerini bertaraf etmek amacıyla 100°C sıcaklıkta 6-10 saat süre beklemekle sodyum alüminyum silikat halindeki silisin çökmesi sağlanarak desilikasyon işlemi yapılır. Boksitin ekonomik olarak işletilebilmesi için SiO₂'in mümkün olduğu kadar az (en fazla % 6,5-7) olması istenir (11,12). Desilikasyon işleminden sonra pulp otoklavlara beslenir. Otoklavlarda 100-250°C sıcaklıkta 40-50 dakikada çözünürleştirilir. Çözünme reaksiyonu;



şeklindedir. Çözünmeden sonra pulpun basıncı, gerekiyorsa atmosfer basıncına düşürülerek alüminat hariç diğer maddeleri çöktürmek için gereken Na₂O konsantrasyonuna (yani uygun pH değerine) seyreltilir ve kırmızı çamurun alüminat çözeltisinden çöktürme ile ayrıldığı dinlenme kaplarına beslenir. Çöktürücü alt akımı 200-500 g/l katı ihtiva eder. Alt akım bir seri yıkayıcıdan geçirildikten sonra kırmızı çamur barajına pompalanır (13).

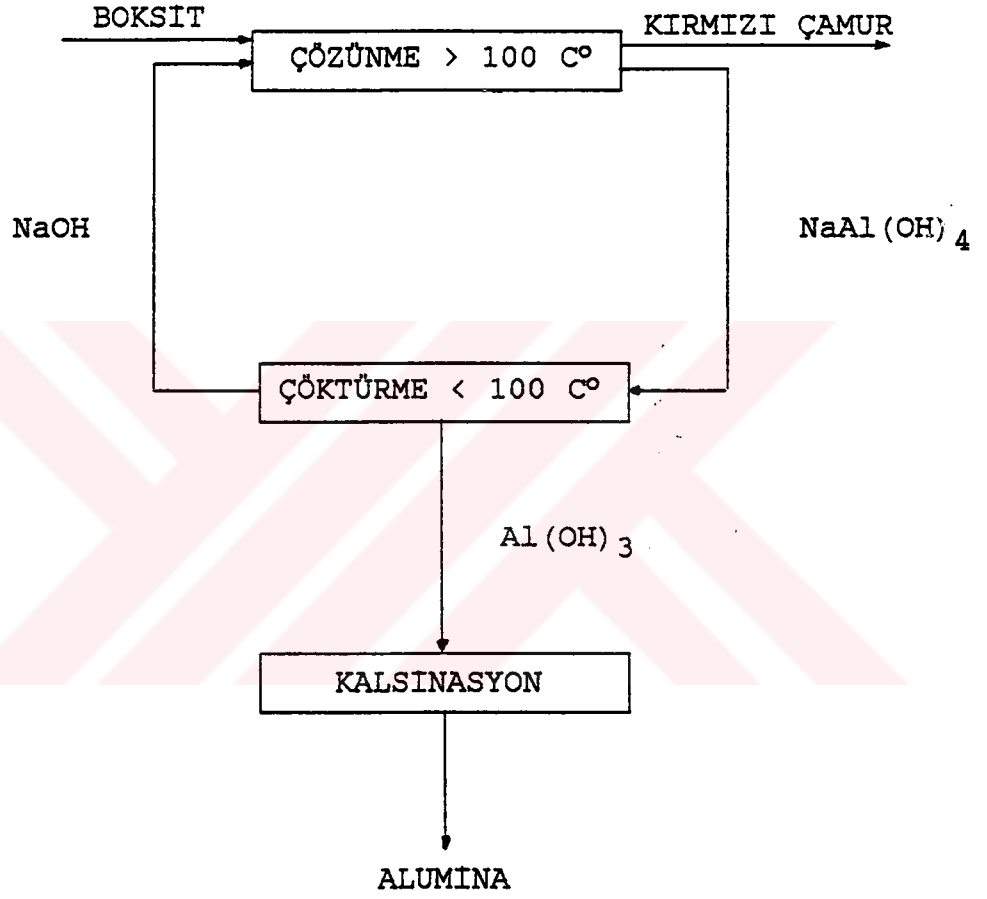
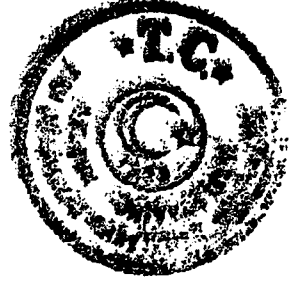
Kırmızı çamur ayrıldıktan sonra alumina kontrol filtrasyonu ve çöktürücü üst akımın soğutulmasından sonra aluminat çözeltisinden çöktürülür. Çöktürme için sıcaklık 45-75°C ve Na₂O konsantrasyonu 90-150 g/l olmalıdır (14). Al(OH)₃ zayıf bazik çözeltiden ayrılır, yıkanır, süzülür ve 1000-1200°C'de kalsine edilerek alumina elde edilir. Şekil 2'de Bayer Prosesinin temel işlemleri görülmektedir.

1.1.1. Boksitin Çözünürleştirilmesi

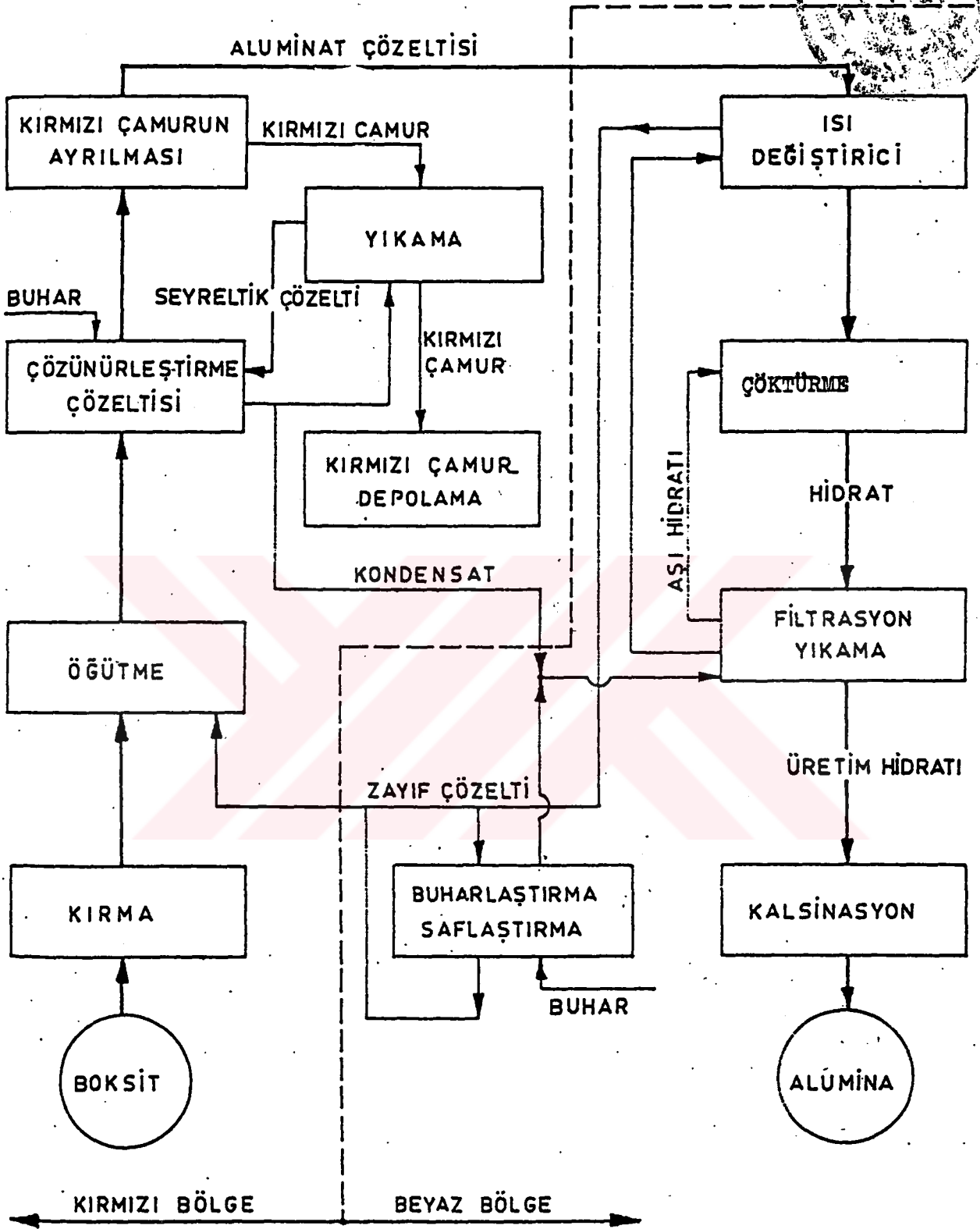
Çözünürleştirme teknolojisini, temel olarak boksitin bileşimi ve bileşenlerin minerolojik yapısı belirler.

Boksitin alumina üretiminde kullanılmasını belirleyen en önemli faktör Al₂O₃ muhteviyatıdır ki maksimum %65 oranında bulunur. Ekonomik olarak işletme için en az %44 Al₂O₃ bulunmalıdır (11). Boksitler ihtiva ettikleri Al₂O₃'un durumuna göre gibbsitik (Al₂O₃.3H₂O), boehmitik (Al₂O₃.H₂O) ve diasporik (Al₂O₃.H₂O) boksitler olarak üç grupta toplanırlar. Gibbsitik (trihidrat) boksitler 140-145°C'de ve 120-140 g/l Na₂O çözünürleştirme çözeltisinde kolaylıkla çözünürler. Halbuki boehmitik ve diasporik (monohidrat) boksitler 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda (modern fabrikalarda 240-250°C) ve daha yüksek çözelti konsantrasyonlarında (180-250 g/l Na₂O) çözülür (15).

Çözünürleştirme esnasında silisin davranışı kimyasal formuna, sıcaklığa ve süreye bağlıdır. Kimyasal olarak bağlı olmayan silis, sodyum hidroksit çözeltisiyle ancak yüksek sıcaklıklarda, genellikle 150°C'nin üzerinde reak-

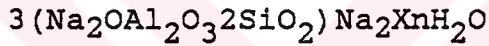


Şekil 1. Bayer Prosesinin Basit Akım Şeması



Şekil 2. Bayer Prosesi'nin Temel İşlemleri

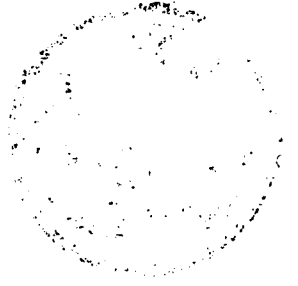
siyona girmeye başlar. Bu yüzden düşük sıcaklıkta çözünürleştirme durumunda, quartz formunda var olan SiO_2 'in bir bölümü kırmızı çamura geçerek, çözünürleştirmeden sonra ayrılmış olarak kum biçiminde atılır. Yani silis herhangi bir alumina ve kostik soda kaybına yol açmadan, kırmızı çamurla birlikte gider (16). Kimyasal bakımdan bağlı SiO_2 (kaolinit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ya da diğer alüminyum silikatlar biçiminde) desilikasyon esnasında çözeltiyle reaksiyona girer ve aşağıdaki katı bileşik teşekkül eder. Bu bileşik, desilikasyon işlemi ile dibe çöküp ortamdan ayrılır.



X: SO_4^- , 2Cl^- , 2AlO_2^- gibi toplam -2 yüklü anyon

Boksit içindeki demirin çözünürleştirme prosesi üzerine önemli bir etkisi yoktur (17).

Boksitlerin TiO_2 biçimindeki titan muhteviyatı (anatase, rutil veya brookit) çözünürleştirme sırasında sodyum titanata (Na_4TiO_4) dönüşür (18,19). Kırmızı çamurun çöktürülmesi ve yıkanması sırasında sodyum titanat hidrolize uğrayarak çeşitli sodyum-hidrotitanatlar ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{O}_5\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibi) meydana getirir. Öte yandan yüksek sıcaklıklar ve kireç bulunması durumunda titanat, kalsiyum titanat (CaTiO_3) haline dönüşebilir.



1.1.2.Kırmızı Çamur

Boksitlerin çözümlenmesi sırasında toplam alüminanın %76-93 kadari alüminat çözeltisinde sıvı faza geçer. Boksitteki silis ya SiO_2 ya da sodyum alüminyum silikatlar halinde, demir, titan ve az miktarda bulunan Ga, V, P, Ni, Cr, Mg gibi maddeler katı kısımda kalarak kırmızı çamuru oluşturur. Boksit atıklarının diğer iki ana bileşeni sodyum ve kalsiyum genellikle boksitte bulunmayıp atığa teknolojik işlemler sonucu geçerler.

Kırmızı çamurun (boksit atığı) kimyasal kompozisyonu genel olarak Fe_2O_3 %30-60, Al_2O_3 %5-20, SiO_2 %1-20, Na_2O %1-10, CaO %2-8, TiO_2 eser-%10 ve %5-15 kızdırma kaybı oranındadır. Tane büyüklüğü 1 mikronla 2 mm arasında değişir ve çoğu 100 mikronun altındadır. Yoğunluk ise 2,7-3,2 ton/m³ arasında değişir. Tablo 2'de kırmızı çamurda bulunan kimyasal maddeler ve mineraller verilmektedir (20). Tablo 3'te 1973-1983 yılları arasında tüketilen boksit, meydana gelen kırmızı çamur ve Tablo 4'de 1982 ve 1983 yıllarında tüketilen boksit ve kırmızı çamurun kimyasal analizleri görülmektedir (3).

Tablo 2. Kırmızı Çamurda Bulunan Kimyasal Maddeler ve Mineraller

Bileşen	Mineralojik Adı	Yaklaşık Yapısı ve Genel Gösterilişi
Al ₂ O ₃	Gibbsit	Al(OH) ₃ (Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O)
	Boehmit	AlOOH (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O)
	Diospor	AlOOH (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O)
	Alumagatit	Fe/AlOOH
	Sodyum alüminyum silikatlar (Sodalit)	NAS, 3(Na ₂ OAl ₂ O ₅ ·2SO ₂)Na ₂ ·xH ₂ O
	Kalsiyum alüminyum silikatlar	CAS
	Tri-kalsiyum alüminat	3CaOAl ₂ O ₃ ·6H ₂ O
Fe ₂ O ₃	Hematit	α-Fe ₂ O ₃
	Gothit	FeOOH
	Maghemit	γ-Fe ₂ O ₃
	Prit	FeS ₂
	Markasit	FeS ₂
SiO ₂	Quartz	SiO ₂
	Sodalitler	NAS
	Kalsiyum alüminyum silikatlar	CAS
TiO ₂	Sodyum Titanat	Na ₂ OTiO ₂
	Kalsiyum Titanat	CaOTiO ₂
	Sodyum meta Titanat	NaHTiO ₃
Na ₂ O	Sodalitler	NAS
	Sodyum Titanatlar	
	Diğer Sodyum Tuzları	
MgO	Mağnezyum alum. Silikatlar	MAS
	Mağnezyum hidroksit	Mg(OH) ₂
	Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂
	Magneisit	MgCO ₃
CaO	Tri-kalsiyum alüminat	3CaOAl ₂ O ₃ ·6H ₂ O
	Kalsiyum Titanat	CaOTiO ₂
	Fosforit	Ca ₃ (PO ₄) ₂
	Florit	CaF ₂
	Kalsiyum meta vanadat	Ca(VO ₃) ₂
	Kalsiyum alum. Silikat	CAS
Apatit	Ca ₅ [(PO ₄) ₃ F]	
V ₂ O ₅	Kalsiyum meta vanadat	Ca(VO ₃) ₂

Kızdırma Kaybı 1100°C'ye kadar ayrılan kristal su, ısı ile ayrılan CO₂, SO₂ ve organik maddeler.



Tablo 3. Seydişehir Alüminyum Tesislerinde Tüketilen Boksit ve Meydana Gelen Kırmızı Çamur

Yıl	Tüketilen Boksit (ton)	Meydana Gelen Kırmızı Çamur (ton)
1973	221392	99842
1974	255300	110498
1975	181287	82127
1976	293810	135392
1977	365000	166083
1978	153451	73569
1979	185928	86797
1980	314841	136815
1982	189218	89097
1983	124146	56822

Tablo 4. 1982-1983 Yıllarında Tüketilen Boksit ve Kırmızı Çamurun Kimyasal Analizi

Bileşen	%			
	1982		1983	
	Boksit	Kırmızı Çamur	Boksit	Kırmızı Çamur
Nem	2,65	-	2,79	-
K.K	12,71	6,86	12,65	6,87
Al ₂ O ₃	56,50	18,40	56,86	17,80
SiO ₂	8,29	18,16	7,45	17,00
Fe ₂ O ₃	17,32	36,10	18,00	38,57
TiO ₂	2,43	5,19	2,33	5,08
CaO	0,95	2,44	0,84	2,22
CO ₂	0,82	-	0,97	-
V ₂ O ₅	0,041	0,069	0,040	0,059
P ₂ O ₅	0,062	0,125	0,074	0,175
S	0,037	0,075	0,053	0,08
Na ₂ O	-	10,55	-	10,26



1.2.Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Kırmızı çamura bünyesindeki demir, alüminyum, sodyum, titan oksitleri gibi maddeler sebebiyle değerlendirilmesi gereken bir hammadde gözü ile bakılabilir. Bu yönde yapılan çalışmalar çoktur fakat henüz ekonomik olarak endüstriyel bir proses geliştirilememiştir (21). Yapılan çalışmaları, kırmızı çamurun tümünü veya bazı bileşenlerini hammadde olarak kullanıp kimyasal ürünler elde etme amacına dönük araştırmalar ve kırmızı çamurun inşaat sektöründe veya başka amaçlarla, olduğu gibi değerlendirilmesi yönündeki denemeler diye iki ana grupta mütalaa etmek mümkündür.

Kırmızı çamurun bütününe değerlendiren proseslerde ya kırmızı çamurun fırında indirgenerek demirin önce ayrılıp daha sonra diğer bileşenlerin curuftan kazanılması veya hiç indirgeme yapmadan bileşenlerin kazanılması şeklinde çalışmalar yapılmıştır (4,22).

Columbo, U. ve Sironi, G. (23) kırmızı çamurdan demir üretimi ile ilgili bir metod geliştirmişlerdir. Burada; kırmızı çamur %30'dan az nem ihtiva edecek şekilde kurutulur, 700°C'nin altında indirgeyici gazlarla (H_2 , CO, H_2O , CO_2 , CH_4 karışımı) akışkan yatakta kalsine edilir. Daha sonra ikinci bir akışkan yatakta 500-900°C arasında bütün demir oksitler metalik demire indirgenir, ürün soğutulur ve demir magnetik ayırma ile ayrılır. %33.5 Fe_2O_3 , %8.7 Al_2O_3 , %5.3 TiO_2 ihtiva eden 100 kg kırmızı çamurdan bu yolla 24 kg demir elde edildiği ve üründe %92.1 Fe bulun



duğu, böylece, demiri kazanma veriminin %94'ünü üzerinde olduğu belirtilmektedir. Demir ayrıldıktan sonraki magnetik olmayan kısımdan, kostik prosesiyle 8 kg Al_2O_3 ve asit muamelesi ile de 5 kg TiO_2 elde edilebileceği belirtilmiştir.

Thakur R.S. ve arkadaşları (24) %35.5 Fe_2O_3 , %16.5 TiO_2 , %20.4 Al_2O_3 , %6.6 SiO_2 ve %12 kızdırma kaybı bileşimindeki kırmızı çamuru, kütlesinin %25'i kadar aktif kömür ile karıştırarak 1050°C'de 1 saat süre ile ısıtmış ve demirin yaklaşık %71'ini metalleştirmişlerdir. Demiri indirgedikten sonra, demirle birlikte indirgenmemiş oksitler de magnetik kısma geçeceğinden, magnetik ayırmaya tabi tutulmadığı, HCl ile demirin çözeltiliye alındığı belirtilmiştir. Kırmızı çamurun aktif kömürle indirgenip HCl ile çözülmesinden sonra kalıntı yaklaşık %42 TiO_2 ihtiva etmiştir.

Gözmen, T.ve arkadaşlarının hazırladıkları rapora göre (25) Udy M.J. Kırmızı çamuru önce 800-1000°C'de sabit tartıma ulaşınca kadar döner fırında kalsine edip daha sonra kuru kalsine çamuru, kuru karbon ihtiva eden bir indirgeyici (kok, odun gibi) ile karıştırarak elektrik fırınında 1050-1545°C'de eritmiştir. Demir ve curuf ayrıldıktan sonra curuf 290°C'de en az %60 konsantrasyonda derişik H_2SO_4 ile çözölmektedir. (Asidin teorik miktardan %10 fazlası kullanılmaktadır) Ti^{+4} metalik alüminyum ile Ti^{+3} 'e indirgenmektedir. Çözelti daha sonra 20-25°C'ye



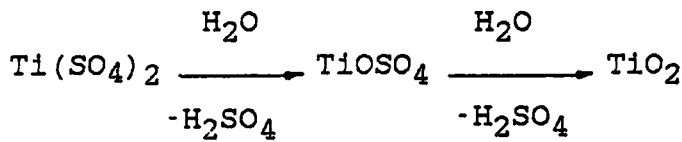
soğutularak $Al_2(SO_4)_3$ çöktürülmüştür. Aluminyumun ayrılmasından sonra çözelti su ile seyreltilip kaynatılarak titan hidroliz edilmiştir. Böylece demir ve aluminyumun %90 ve TiO_2 'in yaklaşık %93 verimle kazanılabildiği belirtilmiştir.

Yugoslavya'da yapılan bir çalışmada (26) indirgenip demiri ayrılmış çamurun %20'lik H_2SO_4 çözeltisiyle 1/10 çamur/ H_2SO_4 çözeltisi oranında kartışılıp 80-90°C'de bir saat ekstrakte edilmesi ile Al_2O_3 'ün %77 ve TiO_2 'in yaklaşık %61'inin çözeltiye geçtiği görülmüştür. Daha sonra pH=1'de di-2 etilheksil fosforik asidin (%10) ve 2-etilhekzanulun (%2) petrol eterindeki çözeltisiyle titanın %92'sinin ekstrakte edilebildiği aluminyum ve demirin asit çözeltisinde kaldığı belirtilmiştir.

Fursman, O.C. ve arkadaşları (27) karbon-kireç-soda sinter prosesinin uygulanıp, demiri ve aluminyumu ayrılmış çamurdan titani çözmek için H_2SO_4 'ün HCl'den daha iyi bir çözücü olduğu ve çözeltiden hidrolizle titanın elde edilmesinde yüksek sıcaklığın daha etkili olduğu fakat düşük sıcaklıkta uzun süreli hidrolizle elde edilen TiO_2 'in daha saf olduğunu belirtmişlerdir. Burada kırmızı çamur karbon-kireç-soda karışımı ile 800-1050°C'de sinterleştirilmiştir. Sinterleşmeden sonra 60°C'de su ile liç edilerek aluminyumun %85-90'ı sulu çözeltiye geçirilmiş ve kalıntı magnetik ayırmaya tabi tutularak %98'lik verimle pik demir elde edilmiştir. TiO_2 'in %75 kadarı magnetik olmayan kısımda kalmaktadır. Al ve Fe ayrıldıktan sonra stokiyo-

metrik oranın aşırısı H_2SO_4 konarak SO_3 buharları çıkıncaya kadar ısıtılmıştır (mak. $400^\circ C$). Numune daha sonra seyreltik H_2SO_4 çözeltisinde çözülüp Fe^{+3} 'ü indirgemek için Fe tozu ilave edilmiş, evaporatörde (maksimum $60^\circ C$) çözelti buharlaştırılarak litresinde 45 gr TiO_2 muhtevi çözelti elde edilmiştir. Daha sonra çözeltinin $102^\circ C$ 'de 5 saat hidrolizi ile TiO_2 'in, %59.3-%87.5 verim ve %94-%96,6 saflıkta, $140^\circ C$ 'de basınç altında bir saat hidrolizi ile de %72,4-%92 verim ve %87,3-%92.6 saflıkta elde edilebileceği belirtilmiştir.

Cazafura, K. ve Feges, J (28) indirgenmiş kırmızı çamurdan magnetik ayırma sonucu ayrılan curufu asit ile ekstrakte ederek titan, aluminyum ve vanadyumun ayrılmasını araştırmışlardır. İndirgenmiş kırmızı çamurun %57'si magnetik kısma %43'ü magnetik olmayan kısma geçmekte, burada magnetik kısmın %4,51 TiO_2 ve %12,57 Al_2O_3 ihtiva ettiği görülmektedir. Magnetik olmayan kısımda ise %8,76 TiO_2 ve %33,74 Al_2O_3 vardır. Magnetik olmayan kısım %98'lik H_2SO_4 'ın %10 aşırısı ile $150^\circ C$ 'de muamele edilerek Al, Ti, Fe ve Vanadyumun %95'i çözeltiye alınmıştır. Titanın normal kaynama sıcaklığı ve otoklavda hidrolizle elde edilmesi denenmiş, titanın hidrolizle elde edilmesi;



şeklinde olduğu belirtilmiştir. Kaynama sıcaklığındaki hidrolizde Ti, H_2SO_4 , Al ve Fe konsantrasyonunun etkili

olduğu, Ti'in fazla olmasının hidrolizlenme zamanını azalttığı, H_2SO_4 , Al ve Fe'in hidrolizi geciktirdiği görülmüştür. Otoklavda $120^\circ C$ - $180^\circ C$ 'de yapılan deneylerde hidrolizin çok daha kısa zamanda gerçekleştiği H_2SO_4 , Al ve Fe'in kaynama noktasındaki ($100^\circ C$) kadar etkili olmadığı, 160 - $180^\circ C$ 'de %95-98 titanın hidrolizle ayrılabilirdiği belirtilmiştir. Burada Fe^{+3} Fe^{+2} 'ye göre çok daha kolay hidroliz olacağından ($K_{sp}Fe(OH)_2: 1,64 \cdot 10^{-14}$, $K_{sp}Fe(OH)_3: 1,1 \cdot 10^{-36}$) Fe^{+3} , SO_2 ile Fe^{+2} 'ye indirgenmiştir.

Titan ayrıldıktan sonra alüminyumun $180^\circ C$ 'de uygun pH'da (pH:3) sodyum alüminyum sulfat halinde ($Na_2SO_4, Al_6O_5(SO_4)_4 \cdot 9H_2O$ veya etonal ilavesiyle alüminyum sulfat halinde çöktürüldüğü belirtilmiştir.

Yugoslavya'da (29,30) uygulanan bir diğer metotta ise, kırmızı çamur önce elektrik fırınında eritilerek elektrolizlenip demir ve curuf elde edilir. Elde edilen demir, aynı zamanda V ve Ti ihtiva etmekte olup "vantit" kalitesindedir. Curuf %30'luk H_2SO_4 ile (1/6 curuf/ H_2SO_4 çözeltisi oranında) 30-60 dk.'da çözülür ve çözünen kısım ayrılır. Çözünmeyen kısım yıkanmadan ve kurutulmadan stoikiyometrik miktarda fosfat kayası ile karıştırılarak suni gübre yapılır. "Pelefos" adı verilen bu gübre Yugoslavya, İtalya Çekoslovakya ve Hindistandaki nötr ve asit topraklarda kullanılmıştır. Çözünen kısım Ti, Zr, Al, U ve nadir elementleri muhtevlidir. Çözelti 6-8 g/l, Al_2O_3 , 3.5 g/l Fe_2O_3 ve 0.6-1 g/l, TiO_2 ihtiva edecek şekilde seyreltilir. Ekstraksiyon çalışmaları 50 litrelik karıştırıcı çök-

türücü ekstraksiyon kabında yapılmıştır. Ekstraksiyonda %5 di-2 etil hekzil fosforik asit(DEPH) ile biraz etil hekzanol muhtevi bir organik çözelti kullanılmıştır (çözelti/organik çözelti oranı 1.6/1). Ekstraksiyonun ilk aşaması pH:1'in altında ve çok kısa sürede yapılır. Sonuçta pratik olarak Ti, Zr, Th, U, La, Sc, Y'un tamamı organik faza geçer. Organik faz %10'luk soda ile tekrar ekstrakte edilir (organik faz/ Na_2CO_3 oranı 5/1). Organik çözelti yeniden ilk ekstraksiyon işlemi için geri kazanılmış olur. Organik fazda Ti dışında yukarıda sayılan diğer elementler bulunmaktadır.

İkinci ekstraksiyonda su fazına geçen titan hidroliz sonucu $\text{Ti}(\text{OH})_3$ haline dönüşerek ayrılır, kızdırılarak TiO_2 elde edilir. Curufta başlangıçta bulunan miktara göre TiO_2 verimi %85-90'dır. Ekstraksiyon çözeltileri devamlı geri döndürülür ve Zr, U, Th, Y, Sc gibi elementler belli konsantrasyonlara ulaşıncaya çeşitli metodlarla ekstrakte edilirler.

Ekstraksiyonun ilk safhasından sonra asit çözeltisinden bütün titan ve eser elementler ayrılmış olur. Asit çözeltisi kostik soda ile muamele edilir. pH:3,5'da kaynatılarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöktürülür. (Bu arada alüminyumun da epeyce çöktüğü belirtilmektedir). Demirden ayrılan ve alüminyum ihtiva eden çözeltiden pH:5'de alüminyum sülfat ayrılır ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ şeklinde kristallendirilir. Başlangıçta curuftaki miktarına göre Al_2O_3 verimi %80-90'dır.

Boksit içerisinde bulunan silis ve titan Bayer Prosesinde kostikle reaksiyona girerek Na_2O ve Al_2O_3 kayıplarına sebep olurlar. Bu şekilde reaksiyona girip sonra çöken sodyum, alüminyum, titan bileşikleri kırmızı çamurda kalır. Nitekim, Na_2O ve Al_2O_3 kayıplarının sırayla %83,9 ve %48,9'u kimyasal olarak bağlanan kayıplardır (Al_2O_3 kayıplarının %21,4'ü çözünmeyen Al_2O_3 'tür) (31). Kırmızı çamurdaki kimyasal bağlı Na_2O 'in büyük bir kısmı kostik rejenerasyonu ile geri kazanılabilmektedir. Kostik rejenerasyonu ile kırmızı çamurdaki Na-Al-hidrosilikat $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ve $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ca-Al-hidrosilikat ve $\text{CaO} \cdot 5\text{TiO}_2$, $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 'a dönüşmektedirler (7,31).

Bir Japon patentinde (7) %22,5 Al_2O_3 %39,28 Fe_2O_3 , %15,51 SiO_2 , %8,15 Na_2O , %2,81 TiO_2 ve %11,55 kızdırma kaybı muhtevi kırmızı çamur, sodyum hidroksit ve alumina elde edilmesi için kullanılmıştır. Bunun için 100 kısım kırmızı çamur 400 kısım su ve 60 kısım $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile karıştırılarak 100°C 'de 4 saat kaynatılmıştır. Çözünmeyen kısım ayrıldıktan sonra çözeltide litrede 23,1 g NaOH olduğu tespit edilmiştir. Kalıntı 200 kısım su ve 30 kısım Na_2CO_3 ile 100°C 'de 1 saat daha kaynatılarak süzülüyor ve çözelti litrede 60-62 g NaOH, 15,05 g Na_2CO_3 ve 34,4 g Al_2O_3 ihtiva ediyor. Böylece Na_2O 'in %85,4'ü ve Al_2O_3 'ün %80,3'ü kazanılabilmektedir.

Prakash, S. Horvath, Z. (31), boksitteki TiO_2 miktarını artırarak Bayer Prosesine tabi tutmuş ve daha sonra kırmızı çamura kireç sütü ile kostik rejenerasyonu uygu-

lamışlardır. Bunun için %49.5 Al_2O_3 , %15,9 Fe_2O_3 , %4 SiO_2 , %6.5 TiO_2 , %0.2 CaO , %0.04 MgO ve diğer bileşenleri muhtevi boksit ve aynı boksite %12 ve %18 TiO_2 ihtiva edecek şekilde TiO_2 karıştırılarak elde edilen boksitlere aynı şartlarda (170°C ve 80dk.) Bayer Prosesi uygulanıyor. Daha sonra her üç boksit numunesinden elde edilen kırmızı çamur, 1 ton kırmızı çamur için 2 m³ kireç sütü (90 g/l) kullanılarak 90°C'de 5 saat muamele ediliyor. Kostik rejenerasyonuna tabi tutulmuş kırmızı çamur daha sonra 90°C'de 200 ml su ile 3 defa ve 400 ml su ile 1 defa yıkanıyor. Böylece yalnız kostik rejenerasyonuna tabi tutulmuş %6.5, %12 ve %18 TiO_2 ihtiva eden boksitlerden elde edilen kırmızı çamurdan Na_2O 'in kazanılması sırayla %34, %42 ve %54 olmaktadır. Aynı TiO_2 muhtevi boksit kırmızı çamurunun 90°C'de kostik rejenerasyonundan sonra 90°C'de su ile yıkanmasıyla Na_2O 'in kazanılması sırayla %60, %69 ve %70'e çıkmaktadır.

MTA tarafından (32) kireçle yapılan kostik rejenerasyonunda %6.42 ve %6.2 Na_2O ihtiva eden kırmızı çamurlar 95±5°C'de kireçle muamele edilmişlerdir. Bu çalışmalarda Na_2O 'in %60 ile %86 arasında değişen verimlerle geri kazanılması mümkün olmuştur. ALUTERV-FKI'nın %6.42 Na_2O ihtiva eden kırmızı çamurla, benzer bir çalışması ile Na_2O 'in %70'i Seydişehir Aluminyum Tesislerinde 1974 yılında pilot çapta yapılan bir denemede ise %60'ı geri kazanılabilmıştır (33).

Seydişehir kırmızı çamuru ile yapılan başka bir ça-

lişmada kırmızı çamurun soda, kireç ve karbonla sinterlenme şartları araştırılmıştır. En uygun sinterleşmenin 950°C sıcaklık ve $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3:1,8$, $2\text{CaO}/\text{SiO}_2:1,3$, $\text{CaO}/\text{TiO}_2:1,3$, $5\text{C}/3\text{Fe}_2\text{O}_3:2,0$ mol oranlarında gerçekleştiği, sinterlenen artıklardaki alüminyumun %90-95'inin 65°C'de yaklaşık bir saatte su ile ekstrakte edilebildiği belirtilmiştir (2).

Yukarıdaki değerlendirme çalışmaları dışında kırmızı çamurun çimento sanayiinde demir cevheri yerine, inşaat ve yapı malzemesi olarak, toprak ıslahında ve yol yapımında kullanımı, baca gazındaki SO_2 'nin tutulması ve SO_2 gazı ile kırmızı çamurdaki Na_2O ve Al_2O_3 'in çözeltilmeye alınması yönünden çalışmalar yapılmıştır (6,34,35).

Seydişehir kırmızı çamuru ile yapılan bir çalışmada %36,91 Fe_2O_3 , %18,17 Al_2O_3 , %18,19 SiO_2 , %5,30 TiO_2 , %1,82 CaO , %11,00 Na_2O ve %6,24 kızdırma kaybı ihtiva eden kırmızı çamur SO_2 'nin tutulmasında kullanılmış ve Na_2O 'ın %54'ü ve Al_2O_3 'ün %46,74'ü SO_2 'nin kırmızı çamurdan geçirilmesi ile çözeltilmeye geçmiştir (36).

1.3.Titanın Özellikleri ve TiO_2 Üretimi

Atom numarası 22, atom ağırlığı 47,9 olan titan periyodik sistemin IV B grubunda bulunur. Geçiş elementlerinden olup elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ şeklindedir (37).

Aktif bir element olması sebebiyle tabiatta serbest halde bulunmaz. Yerkabuğundaki bolluk sırasında, genelde



9. metalik elementler içinde ise alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra 4. sıradadır. Ancak yer kabuğunda çok dağılmış bir durumda olduğundan işletmeye elverişli cevherleri çok azdır (37,38). Çeşitli filizlerinden en önemlileri rutil (TiO_2) ve ilmenit ($FeTiO_3$ veya $FeTiO_2$)'dir. Diğerleri, titanomagnetit ($Fe_3O_4.TiO_2$), anatas (TiO_2), brookit (TiO_2), perovskit ($CaTiO_3$), sphene ($CaOTiSiO_4$)'dir. Bunların dışında ise birçok demir filizlerinde ve boksit yataklarında bulunur (38,39,40).

Titan hemen hemen her türlü magnetik (volkanik) kayalarda ve bunlardan meydana gelen tortullarda (sedımant) mevcuttur. Magma kökenli yataklarda genellikle demirle beraberdir. Sedımanter yataklarda ise diğer çökeltiiler ile birlikte bulunur. Bazı hallerde ise titan mineralleri tabii etkiler vasıtasıyla sahil kumları içerisinde konsantre olur. Bu tür yataklar genellikle ilmenit ihtiva etmekte olup, titan ve titandioksit üretimi için en elverişli kaynaklardır (9,37).

Önemli titan filizlerinin yeryüzündeki dağılımları ise şöyledir;

Titan Dioksit (TiO_2)

Tabiatta rutil, anatas ve brookit adı altında değişik kristal yapılarında bulunur. En bol ve yaygın olanı ise rutildir. %94-98 TiO_2 ihtiva eder. Ekonomik değeri haiz önemli yataklar, ABD, Norveç ve Avustralya'dadır. Avustralya %63 ilmenit, %10-30 rutil ihtiva eden sahil



kumlarıyla en büyük yatağa sahip olup üretimde birinci sırayı almaktadır.

Ilmenit (FeTiO_3)

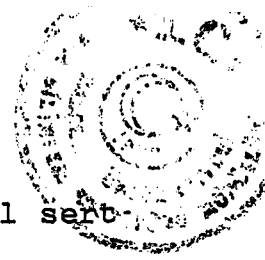
Esas kaynak Sovyetler Birliği'ndeki Ilmen Dağları'dır. İsmi de buradan almaktadır. Siyah sahil kumları veya ana kayalar içerisinde hematit ve magnetit birlikte rastlanır. Bu tip filizler ilmenit-magnetit ve titanoferoz-magnetit olarak isimlendirilir.

Ilmenit kumları Java, Avustralya, Yeni Zelanda, Senegal, Malaya, Seylan, Brezilya ve Hindistan'da bulunur. Dünyanın en zengin ilmenit yatakları ise %80 ilmenit ve %57-61 TiO_2 ile Hindistan'ın güneybatı sahillerindeki Travancore'dadır. Ilmenit-hematit filizi Kanada'da Allard Gölü bölgesinde geniş yataklar halinde, titanoferoz magnetitler ise ABD (New York, Arkansas, Kuzey Carolina, Virginia, Wyoming ve Minnesota), Norveç, Kanada, Madagaskar, Avustralya ve Romanya'da bulunur. Tablo 5'de muhtelif Tablo 5. Titan Cevherlerindeki Titan Miktarları.

Cevher Adı	Formülü	% Ti
Ilmenit	FeOTiO_2	32
Rutil veya anatas	TiO_2	60
Titanomagnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{TiO}_2$	10-15

titan cevherlerinin ortalama yapıları ve titan oranları verilmiştir (41)

Metalik titan hem çeliğin hem de alüminyumun en çok aranılan özelliklerini bünyesinde toplamıştır. Düşük



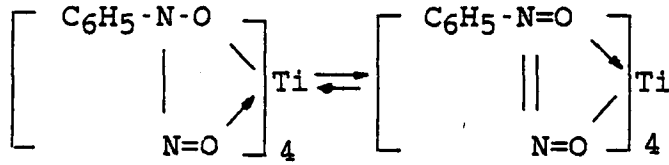
yoğunluğa ($5,4 \text{ g/cm}^3$) ve iyi bir sertliğe (Rockwell sertliği 63) sahiptir. Isı iletkenliği ve genleşme katsayısı düşük, erime noktası ($= 1680^\circ\text{C}$) yüksektir. Korazyona karşı mükemmel direnç gösterir. -240°C ile 540°C arasında kolaylıkla işlenebilir. Bütün bu özelliklerin birleşmesi teknikte titanın deniz, hava ve uzay sanayiinde kullanılmasını sağlamıştır (41).

Titan (IV) tuzları suda hidroliz olur. Çökelti $\text{TiO}_2\text{XH}_2\text{O}$ şeklindedir. Hidroliz, çözeltide bulunan rutil veya anataz gibi titan oksitlerin orjinal yapısına ve hidroliz şartlarına bağlıdır. $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ya meta titanik asit (H_2TiO_3), $\text{TiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ya da orta titanik asit (H_4TiO_4) denmektedir. Titan hidroksitler soğukta sülfat veya klorür çözeltilerinden amonyak, alkali hidroksit veya alkali karbonatlarla çöktürülerek ayrılabilirler. Bu şekilde elde edilen çökelti seyreltik asitte çözünür. Sıcakta hidrolizle çöktürülen çökelekler suda çözünmez, seyreltik asitte az, fakat derişik sülfirik asitte bol çözünürler. Titanın alkali çözeltilerine tartarat, sitrat veya hidrojen peroksit gibi reaktiflerin ilavesiyle kompleks oluşturarak çökeltme önlenir.

Titanın sülfatlı bileşikleri arasında titanil sülfat ($\text{TiOSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) önem arzeder. Bu, sülfirik asidin aşırısını muhtevi çözeltiden çökebilir.

Titan tetraklorür, oksidinden klorlama ile elde edilebilir ve sıvıdır. Titan tetraklorür magnezyum veya alüminyum gibi metallerle indirgenerek triklörür elde edilebilir. Titan tetra-, tri-, di-bromür ve iyodürler katıdır.

Ti(IV)'ün en-diol veya bir veya daha fazla hidroksil grubuna bağlanmış, doymamış karbon-karbon zinciri ihtiva eden kompleksleri vardır. Kupferon kuvvetli asit çözeltisinden sarı renkli Ti(IV)-kupferat halinde çöker.



Titan kupferat

Titan metalini ve oksitlerini çözmek için HF, HCl ve H₂SO₄ kullanılabilir. HF kullanıldığı zaman, metalin çözünme reaksiyonu çok hızlıdır. Oksitleri çözmeye daha çok H₂SO₄ kullanılır.

Titanı seyreltik HCl, H₂SO₄ veya asetik asit çözeltilerinden hidrolizle ayırmak mümkündür. Bunun için her 200 ml çözeltide yaklaşık 0,2 g titan bulunmalıdır. Numunede Fe⁺⁺ varsa çözelti kaynayan suya karıştırılarak titan Fe⁺⁺'den ayrılabilir (42).

Titanın aynı formül ile gösterilen üç ayrı TiO₂ bileşiği vardır. İyi bir örtme yeteneğine ve diğer bazı istenir özelliklere sahip olması sebebiyle aranılan rutil

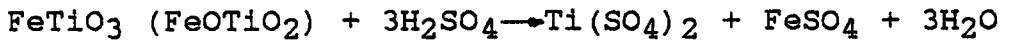
Tablo 6. Rutil, Anatas ve Brookitin Bazı Fiziksel Özellikleri

Özellik	Rutil	Anatas	Brookit
Kristal Sistemi	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	4,23	3,9	4,0
Sertlik (Rockwell)	6-6,5	5,5-6	5,5-6
Kırma İndisi (Na' ın sarı ışığı için)	2,76	2,55	-

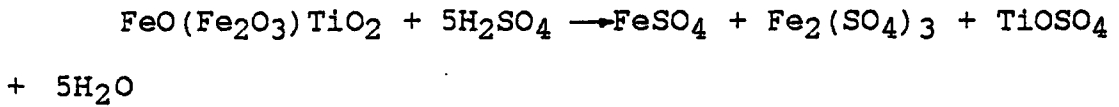
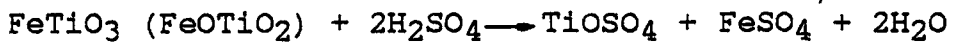
yapısındaki TiO_2 'dir. Oksitlerin fiziksel özellikleri Tablo 6'da verilmiştir.

Anatas ve rutilin kırma indisleri yüksektir. Diğer beyaz pigmentlere nazaran daha fazla örtme gücüne ve yüksek opaklığa sahip olan TiO_2 , sürüldüğü yüzey üzerinde ince bir tabaka teşkil ederek hem yüzeyi korur, hem de bundan sonraki işlemler için düzgün bir yüzey sağlar. Suda, organik asitlerde, seyreltik alkalilerde ve bir çok inorganik asitlerde çözünmez. Dayanıklı ve uzun ömürlüdür (41).

Titandioksit üretimi için endüstriyel hammadde rutil ve ilmenittir ($FeOTiO_2$). Ilmenit içinde yaklaşık %32 titan vardır. Öğütülmüş ilmenit nimerali geniş, konik, beton veya kalın çelik bir tank içerisinde %70-96 sıcak sülfirik asit ile reaksiyona sokulur. Eskiden normal tuzların teşekkülüne yetecek kadar asit kullanılırken günümüzde H_2SO_4/TiO_2 oranı biraz daha düşük (1,2-1,8) tutulmaktadır. Böylece daha iyi hidroliz şartlarına erişmek mümkündür (43). Karışım karıştırılır ve su buharı ile 110-120°C sıcaklığa ısıtılır. Ilmenit sülfirik asitle şu reaksiyonları verir;



veya



Reaksiyonlar ekzotermiktir ve oluşan ısı suyu buharlaştırmaya yardımcı olur. Böylece oluşan pratikçe katı re-

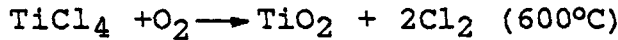


aksiyon karışımı su veya sulu asit çözeltisiyle Fe^{+3} hurda demirle Fe^{+2} 'ye indirgenir. Çözeltideki yabancı maddeler süzülerek uzaklaştırılır, 5,-15°C'ye kadar soğutulmakla demirin %50 kadarı demir (II) sülfat kristalleri halinde ayrılır. Çözelti kurşun astarlı sürekli çalışan bir buharlaştırıcıda yaklaşık 200 g/l TiO_2 konsantrasyonuna kadar deriştirilir. Çözeltinin ısıtılmasıyla titan hidroliz olarak titan dioksihidrat ($TiO_2.H_2O$) şeklinde çöker. Hidroliz reaksiyonu, taneciklerin (TiO_2 'ın kolloidal süspansiyonu) sayı ve kalitesi, konsantrasyon, ısıtma hızı ve çözelti pH'sı gibi pekçok faktöre bağlıdır. Basıncın artması çökmeyi hızlandırır. Daha sonra hidrat, döner fırınlarda ısıtılarak TiO_2 elde edilir.

TiO_2 üretiminde diğer bir metod olan klor metodunda titan minerali veya curuftan $TiCl_4$ elde edilir ve $TiCl_4$ 'in su ile hidrolizinden;



veya hava ile kovrulmasından;



TiO_2 elde edilir (44,45).

1.4.Aluminyum Sülfat ve Şap

Şap terimi çok geneldir. Gerçek şap aluminyum veya kromun bir değerlikli metalle (veya amonyum gibi bir radikalle) oluşturduğu bir çifte sülfattır. Şapların üretimi aluminyum sülfat prosesine sadece bir adım ilavesini gerektirir. Bunun yanında aluminyum sülfat ve şapların kul-



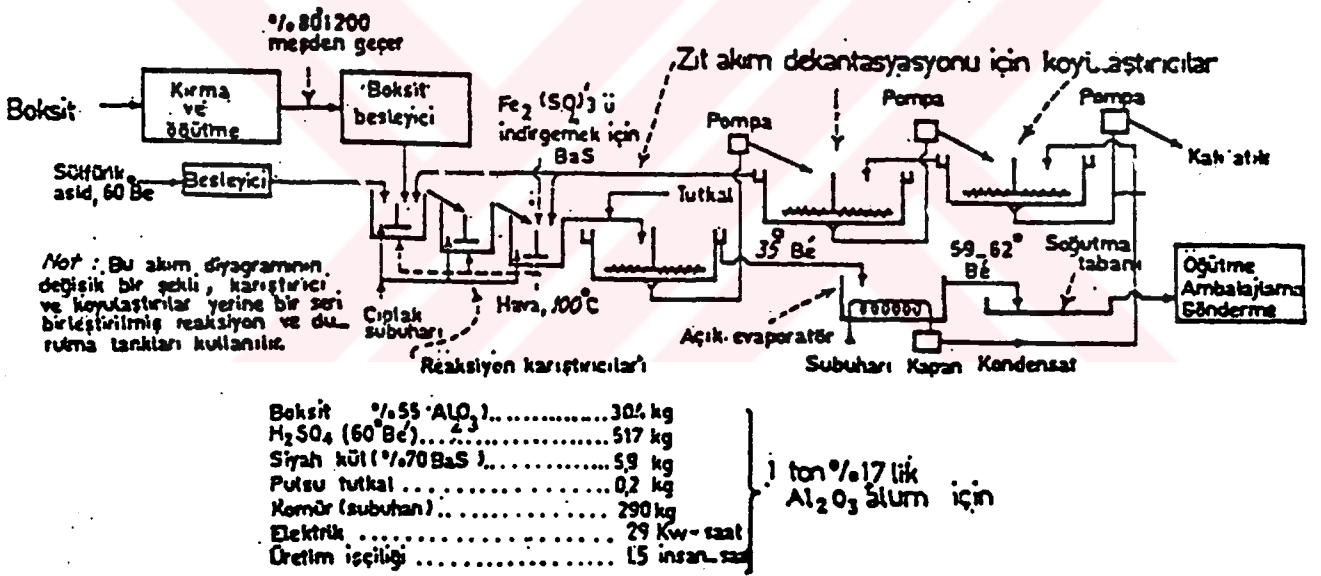
lanım alanları da benzerdir ve biri yerine diğeri kullanılabilir. Aluminyum sülfat endüstriyel yönden (deri, kağıt, boyama ve su arıtım teknolojileri gibi) çok önemlidir.

Şaplar su saflaştırmada, kumaş ve iplik boyamada kullanılırlar. Seyreltik aluminyum sülfat çözeltisi eczacılıkta, deri hastalıkları için antiseptik ve büzücü ilaç olarak kullanılır.

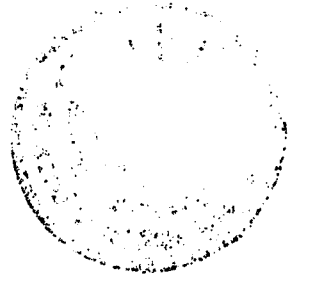
Aluminyum sülfatın ikinci önemli kullanılma alanı, kağıt dolgu maddesi olarak kullanılmasıdır. Tuzdaki Al^{+3} iyonu, kağıt hamurundaki sodyum rezinat ile reaksiyona girerek suda çözünmeyen aluminyum rezinat verir. Aluminyum sülfatın kağıt dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için Fe^{+3} iyonu bulundurmaması gerekir, aksi halde kağıt renklenir, Fe^{+2} iyonunun bir zararı yoktur; çünkü suda çözünebilen ve renksiz olan rezinat oluşturur.

Bugün hemen hemen bütün şaplar ve aluminyum sülfat 60° Bè sülfirik asit ile reaksiyona sokarak boksitten üretilmektedir. Şekil 3 boksitten aluminyum sülfat üretimini göstermektedir. Boksit %80'i 200 mesh'den geçebilecek şekilde öğütülür ve sonra depolama silolarına gönderilir. Reaksiyon kurşun kaplanmış çelik tanklarda yürütülür. Bu tanklar içerisindeki reaksiyon karışımı sıcak buhar ile ısıtılır ve karıştırıcılar ile iyice karıştırılır. Son reaktöre demir (III) sülfatı Fe (II) sülfata indirgemek ve demiri çöktürmek için baryum sülfür katılır. Reaktörden alınan karışım bir seri oluşturan ve zıt akımla çalışan deriştiricilere gönderilir. Burada çözünmeyen mad-

deler uzaklaştırılır ve iyi bir şekilde yıkanır. Bu şekilde oluşan atık, pratik olarak hiç şap bulundurmaz. Berraklaştırılmış alüminyum sülfat çözeltisi açık, buhar borulu bir buharlaştırıcıda 35-59 veya 62° Bè'ye deriştirilir. Derişik çözelti tavalara alınır, orada soğutularak tamamen katılaşması sağlanır. Şapların yapımı için alüminyum sülfatın sulu çözeltilerine sadece yeterli miktarda tek değerlikli metal sülfatın katılması gerekmektedir. Karışık çözeltinin deriştirilip soğutulmasıyla şap kristalleri teşekkül eder (46).



Şekil 3. Dorr İşlemiyle Boksitten Alüminyum Sülfat Üretimi



2.MATERYAL ve METOD

Kullanılan aletler:

- 1- Evoparatör: Buchi, Rotavapor-R
- 2- pH metre: Orion, model SA 720
- 3- UV-Visible spektrofotometre: Shimatzu, UV-160A
- 4- Alev fotometre: Jenway Pep7.
- 5- X-Ray toz difraktometresi: Philips PV 4631/00
- 6- AAS cihazı: Varian, Tectron A-175

Kullanılan kimyasal maddeler

- 1- TiO_2 : Merck-808
- 2- H_2SO_4 : Merck-713
- 3- NH_3 : Merck-5432
- 4- HCl : Merck-314
- 5- HF : Merck-337
- 6- Fe : Merck-3800
- 7- H_3PO_4 : Merck-563
- 8- H_2O_2 : Merck-8600
- 9- $KHSO_4$: Merck-4883
- 10- C_2H_5OH : Tekel
- 11- C_3H_6O : Merck-2500
- 12- $KMnO_4$: Rhone-Poulence
- 13- $(HOC_2H_4)_3N$: Pancreac

Kırmızı çamur numunesi Seydişehir Alüminyum Tesisle-
rinde, kırmızı çamurun, çamur barajına pompalandığı yer
olan 6. yıkayıcı altından alınmıştır. Numune bir iki saat

dinlendirilerek kırmızı çamurun çökmesi beklenmiş ve sulu kısım atılmıştır. Çamur daha sonra etüvde 105°C'de sabit tartıma gelinceye kadar tutulmuş ve bütün analizler ve deneyler bu kurutulmuş kırmızı çamurla yapılmıştır.

Kırmızı Çamur Analizleri

SiO₂

Kırmızı çamurdaki SiO₂ kırmızı çamurun H₂SO₄, HNO₃ karışımında çözülüp kalıntınının 900°C'de sabit tartıma getirilip bu kalıntıdan silisin HF ile H₂SiF₆ halinde uçurulup ağırlık farkından bulunmuştur (47).

Fe₂O₃

Kırmızı çamur asitle çözülerek pembe renk elde edilinceye kadar KMnO₄ ilave edilmiş, sonra Fe⁺³ SnCl₂ ile Fe⁺²'ye indirgenmiş ve ayarlı KMnO₄'la titre edilmiştir (48,49).

TiO₂

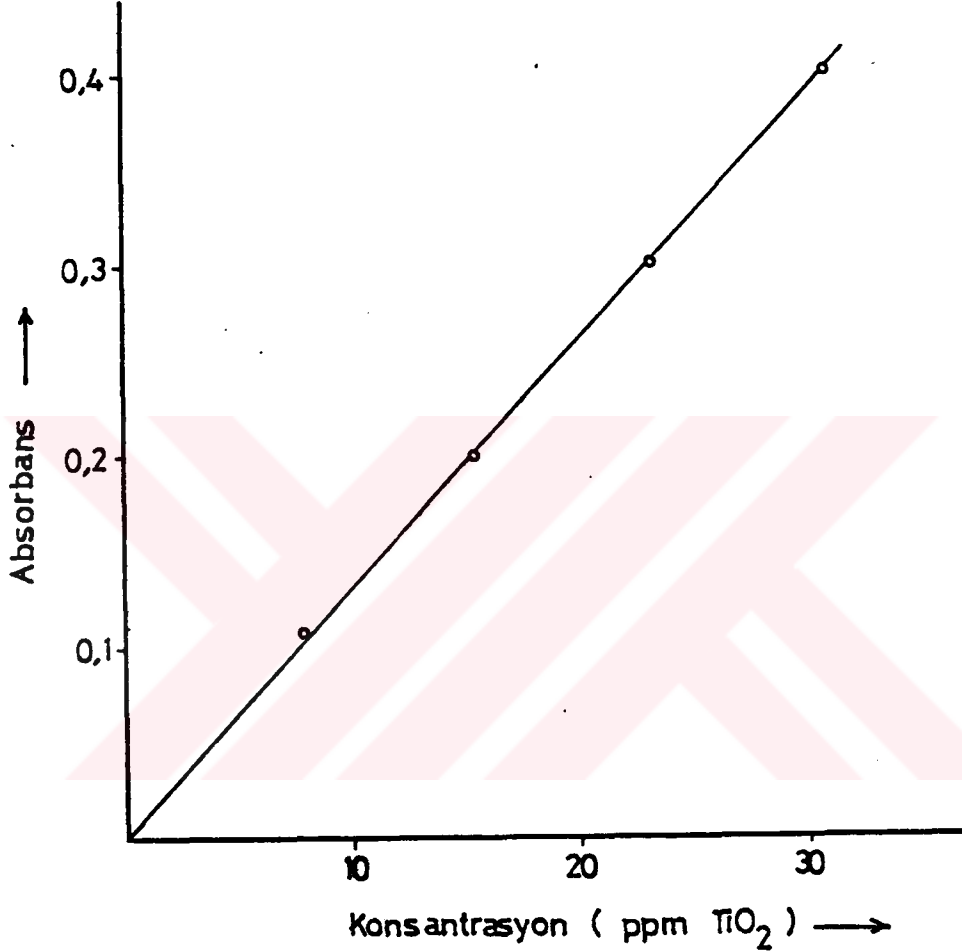
Kırmızı çamur önce H₂SO₄, HNO₃ karışımında çözülmüş, kalıntıdan daha sonra silisin uçurulması ve kalan kısmın da KHSO₄ eritişi ile çözülerek elde edilen çözeltiler karıştırılmış, demir, H₃PO₄ ile tutulup titan H₂O₂ ile TiO₂SO₄ haline getirilmiş ve 410 nm'de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (50,51). Saf TiO₂'in KHSO₄ eritişi ile elde edilen konsantrasyon-absorbans grafiği Şekil 4'te görülmektedir.

Al₂O₃

Asitte çözülmüş kırmızı çamur çözeltilisinde Al(OH)₃,



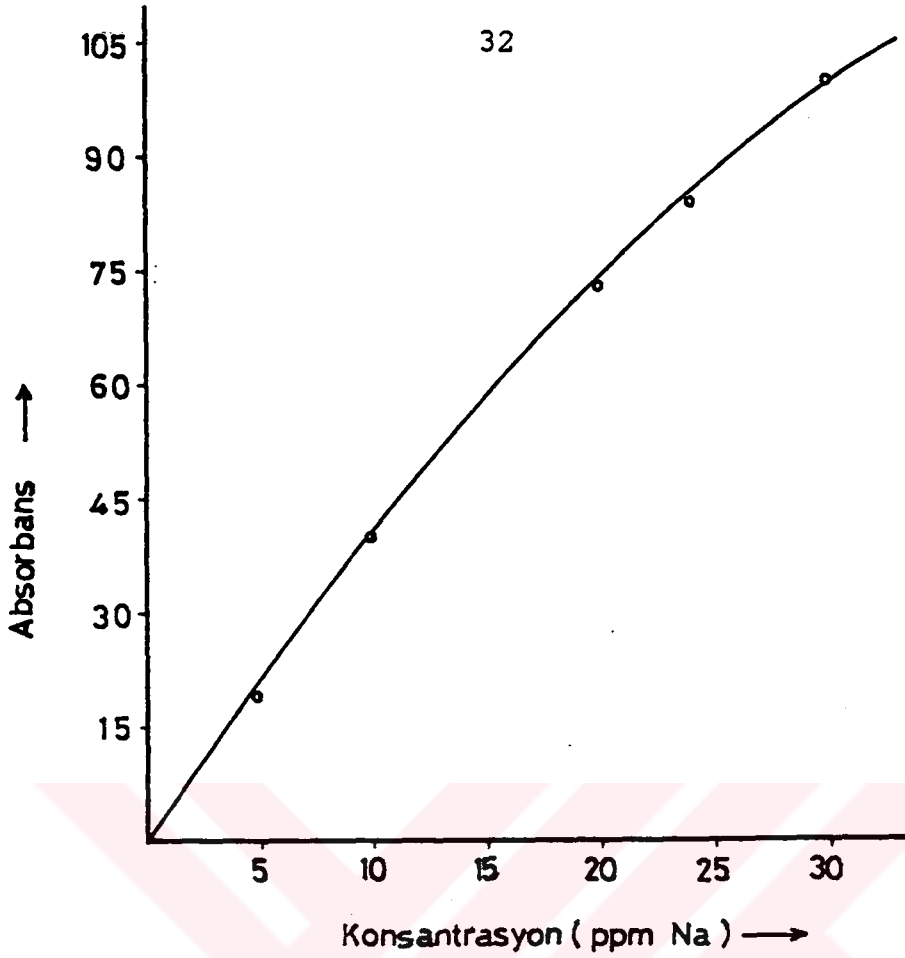
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 'in çöktürülerek 800°C 'de R_2O_3 haline getirilip R_2O_3 miktarından toplam Fe_2O_3 ve TiO_2 miktarının çıkarılması ile Al_2O_3 tayin edilmiştir (52).



Şekil 4. Saf TiO_2 'in KHSO_4 Eritişi ile Çözülmesinden Elde Edilen Konsantrasyon-Absorbans Grafiği.

Na_2O

Kırmızı çamur HCl 'de çözülmüş ve alev fotometrede spektrofotometrik yolla Na_2O tayin edilmiştir (53). Standart NaCl çözeltisinden hazırlanarak elde edilen konsantrasyon-absorbans grafiği Şekil 5'da gösterilmiştir.



Şekil 5. Standart NaCl Çözeltisinden Hazırlanarak Elde Edilen Konsantrasyon-Absorbans Grafiği.

CaO

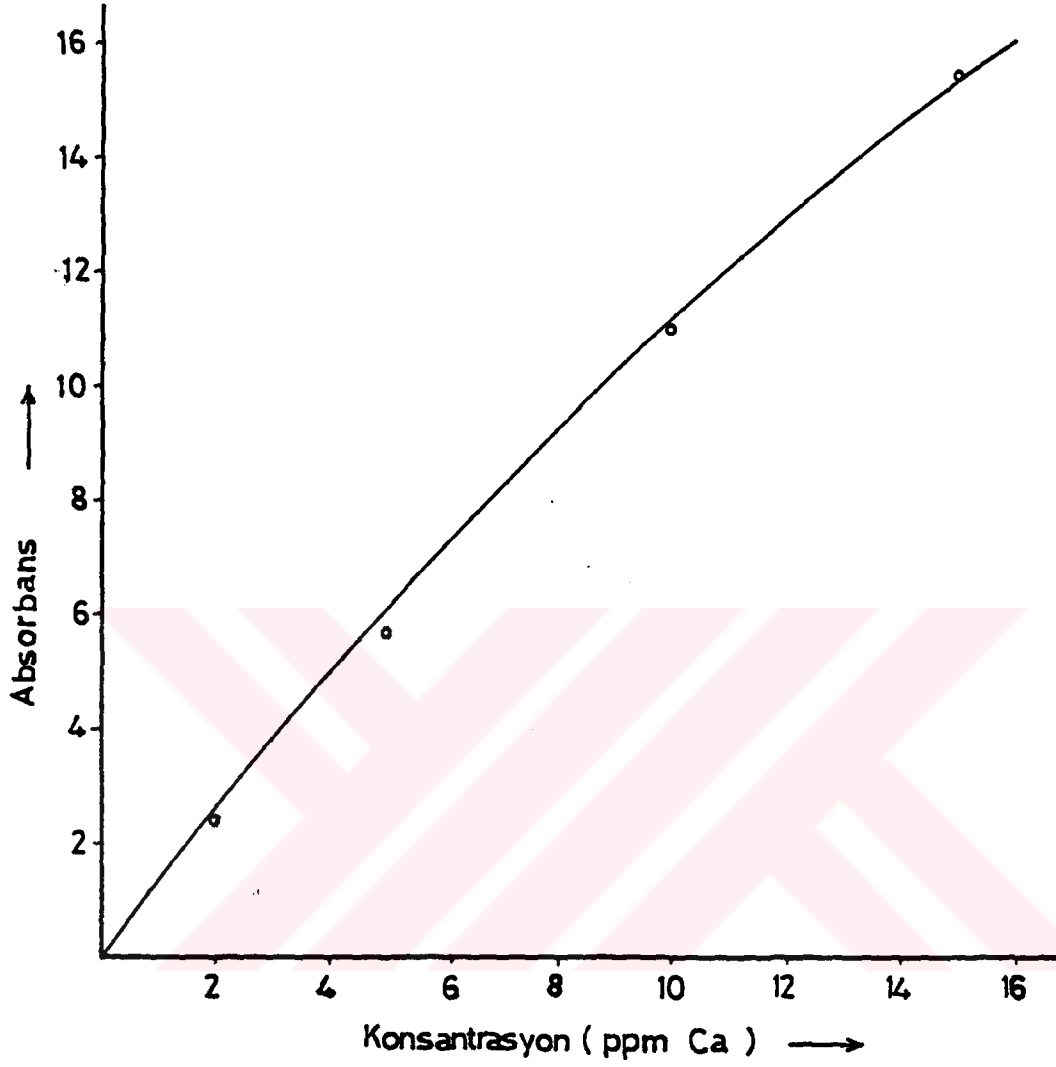
HCl'de çözülen kırmızı çamur alev fotometrede spektrofotometrik yolla tayin edilmiştir. Standart Ca çözeltisinden hazırlanarak elde edilen konsantrasyon-absorbans grafiği Şekil 6'de gösterilmiştir(53).

Kızdırma Kaybı

Etüvde kurutulmuş kırmızı çamurun 1100°C'de 2 saat bekletilmesiyle meydana gelen ağırlık kaybı yüzdesi olarak verilmiştir (54).

Yapılan analizler sonucu bulunan kırmızı çamur analiz neticeleri Tablo 7'de verilmiştir.

Numunenin kristalografik analizi Etibank Seydişehir



Şekil 6. Standart Kalsiyum Çözeltisinden Hazırlanarak Elde Edilen Konsantrasyon-Absorbans Grafiği.

Tablo 7. Kırmızı Çamur Analizi

Bileşen	Kızdırma Kaybı	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
%	7,91	16,81	33,36	5,22	21,30	12,43	2,35

Alüminyum Tesislerinde yaptırılmış ve netice Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Kullanılan Kırmızı Çamurun Kristalografik Analizi

Faz bileşeni	Kimyasal Formülü
Hematit	α -Fe ₂ O ₃
Sodalit	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .1/7SiO ₂ .H ₂ O
Kankrinit	3 Na AlSiO ₄ .NaOH
Boehmit	γ -AlOOH
Bayerit	β -Al(OH) ₃
Rutil	TiO ₂
Kalsit	CaCO ₃
Diaspor	AlOOH
Quartz	α -SiO ₂

2.1. Denemeler

2.1.1. Çözünürlük Çalışması Denemeleri

Seydişehir kırmızı çamurunu çözmede en uygun asidi ve bu asidin konsantrasyonunu tesbit etmek için HCl ve H₂SO₄ çözeltileriyle çözünürlük çalışmaları yapılmıştır.

2.1.1.1. HCl ile Çözünürlük Denemeleri

Bunun için Tablo 9'da gösterilen asit çözeltileri hazırlandı. HCl çözeltileri d:1,19 olan %36.5'lük derişik

Tablo 9. HCl ile Çözünürlük Denemelerinde Kullanılan Asit Çözeltileri

No	HCl (ml)	H ₂ O (ml)	HCl/H ₂ O	M
1	4	6	1/4	2,38
2	8	12	2/3	4,76
3	12	8	3/2	7,14
4	16	4	4/1	9,52
5	20.	-	Derişik	11,90



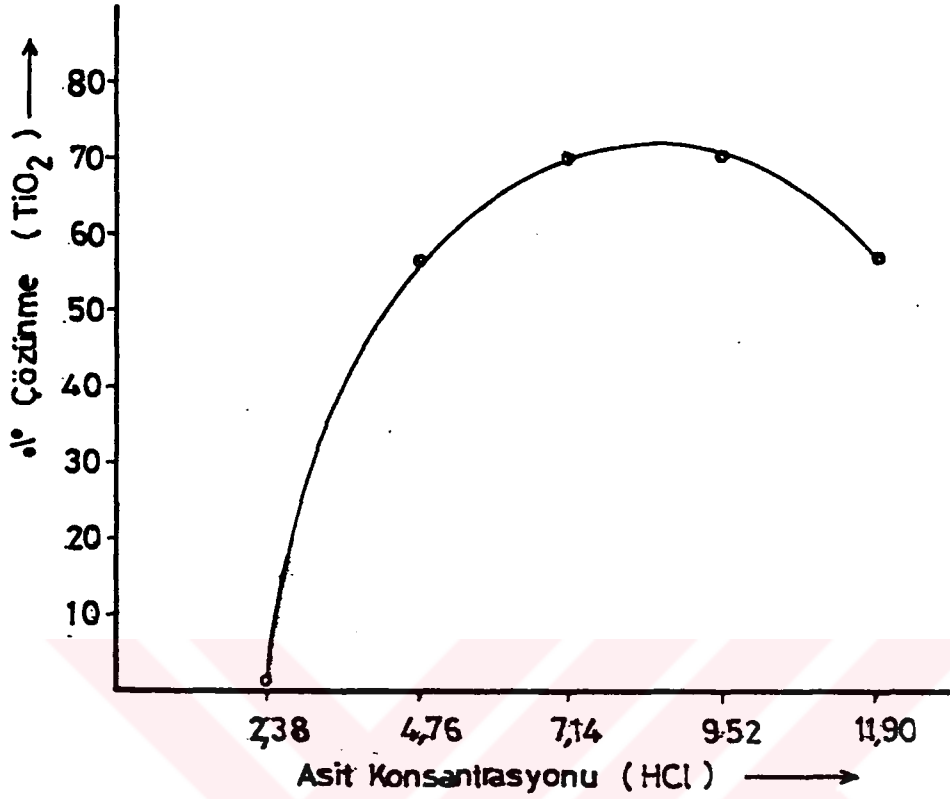
HCl çözeltilisinden hazırlandı. Asit çözeltilerine ml'lik beherlerde 2'şer g kırmızı çamur ilave edilerek çeker ocakta aynı şartlarda kuruluğa gelinceye kadar ısıtıldı. Kuruluğa gelen numunelere 50'şer ml H₂O ilave edildi ve 15 dk daha ısıtıldı. Daha sonra siyah bant süzgeç kagıdından süzüldü ve süzüntünün hacmi 250 ml'ye seyreltildi. Süzüntüde daha önce verilen metoda göre TiO₂ tayini yapıldı. Sonuçlar Tablo 10'da, bu değerlerle çizilen asit

Tablo 10. HCl Çözeltileriyle Çözünen TiO₂ ve TiO₂ Çözünme Yüzdesi

No	Çözünen TiO ₂ (g)	% Çözünme
1	0,0011	1,02
2	0,0590	56,51
3	0,0730	69,92
4	0,0730	69,92
5	0,0590	56,51

konsantrasyonuyla TiO₂ çözünme yüzdesinin değişimi Şekil 7 de görülmektedir.

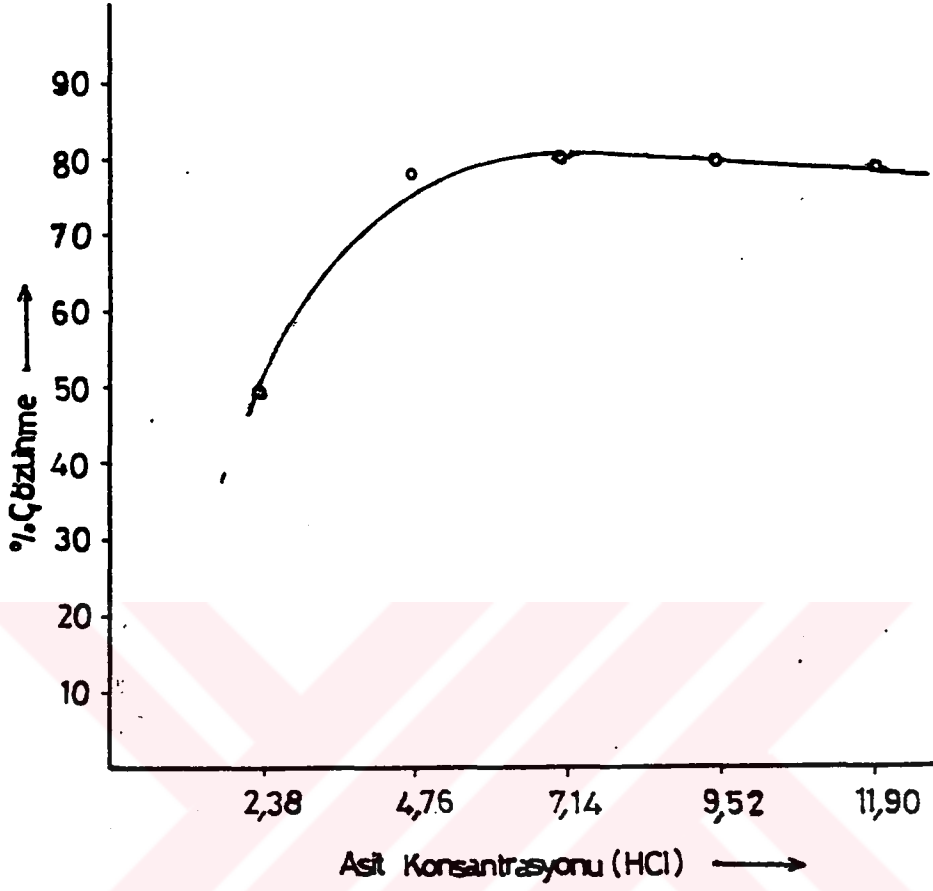
Asit çözeltilerinde çözünmeyen katı kısımlar kurutulup süzgeç kagıtları yakıldı ve 900°C'de sabit tartıma getirildi. Tablo 11'de HCl asit çözeltilerinde çözünmeyen katı miktarları toplam çözünen miktarlar ve çözünen toplam miktarların %'leri, Şekil 8'de kırmızı çamurun çözünme yüzdesinin HCl konsantrasyonuyla değişimi görülmektedir.



Şekil 7. HCl Konsantrasyonu ile TiO₂ Çözünme Yüzdesinin Değişimi.

Tablo 11. HCl Çözeltilerinde Çözünen Miktar, Çözünmeyen Miktar ve Kırmızı Çamur Çözünme %'leri.

No	Çözünen Miktar (g)	Çözünmeyen Miktar (g)	Çözünme %'si
1	0,9848	1,0152	49,24
2	1,5648	0,4352	78,24
3	1,5848	0,4152	79,74
4	1,5840	0,4160	79,20
5	1,5778	0,4222	78,89



Şekil 8. HCl Konsantrasyonu ile Kırmızı Çamurun Çözünme Yüzdesinin Değişimi.

2.1.1.2. H_2SO_4 Çözeltilerinde Çözünürlük Denemeleri

H_2SO_4 ile çözünürlük denemelerinde d:1.84 olan %98'lik H_2SO_4 'den bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler Tablo 12'de görülmektedir. Bu çözeltiler 250 ml'lik beherlere alınmış, hepsine 2'şer g kırmızı çamur ilave edilmiş ve çeker ocakta aynı şartlar altında kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Daha sonra numunelerin hepsine 50'şer ml su katılarak 15 dk daha ısıtılmıştır. Siyah bant süzgeç kağıdında süzülerek sıcak su ile kalıntı üçer defa

Tablo 12. H_2SO_4 İle Çözünürlük Denemelerinde Kullanılmak Üzere Hazırlanan Asit Çözeltileri

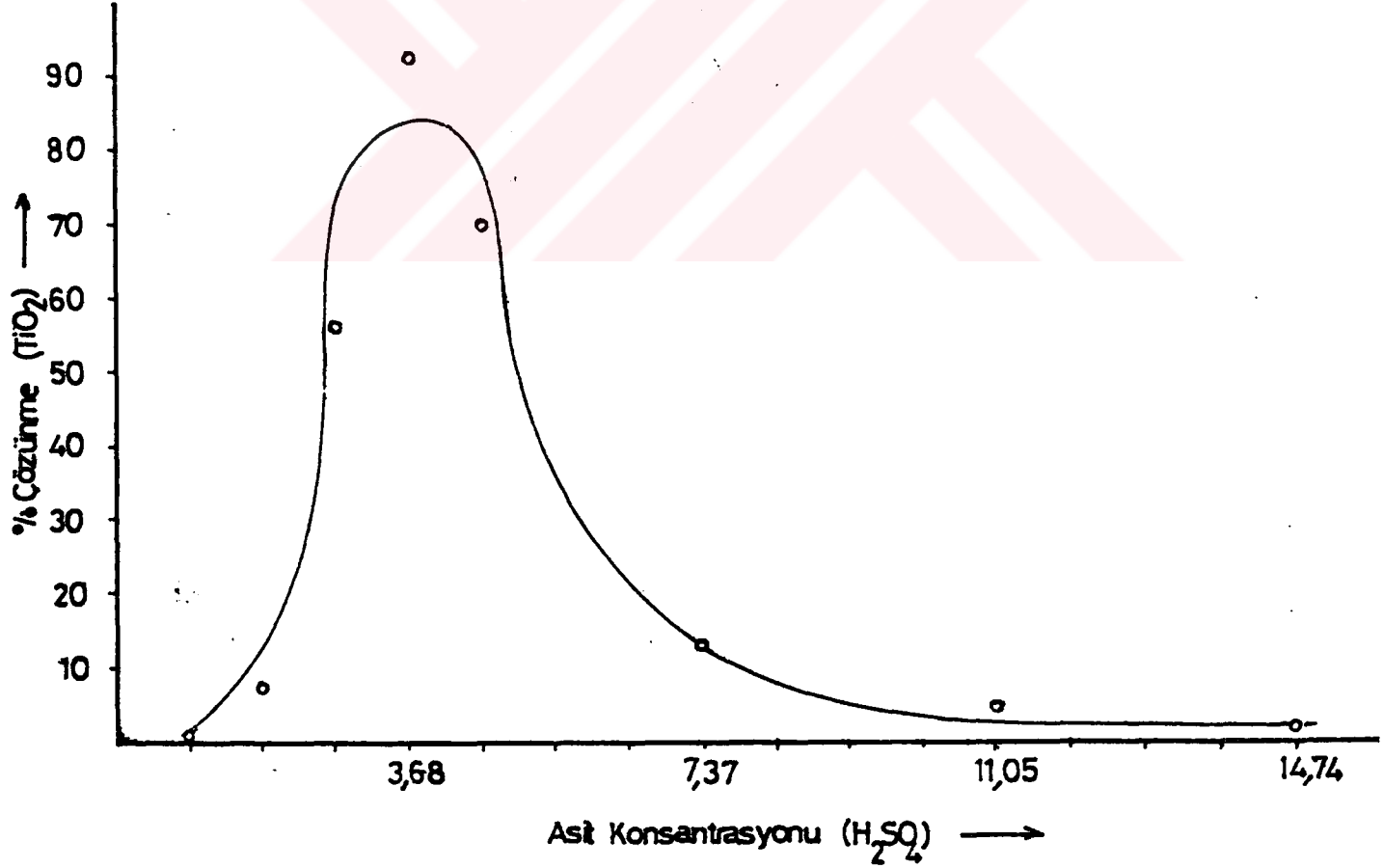
No	H_2SO_4 (ml)	H_2O (ml)	H_2SO_4/H_2O	M
1	1	19	1/19	0,92
2	2	18	1/9	1,84
3	3	17	3/17	2,76
4	4	16	2/8	3,68
5	5	15	5/15	4,60
6	8	12	4/6	7,36
7	12	8	6/4	11,04
8	16	4	4/1	14,74

yıkılarak süzüntüler 250 ml'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltilerden 5'er ml. alınıp 10 ml yarı yarıya seyreltilmiş H_2SO_4 , 10 ml yarı yarıya seyreltilmiş H_3PO_4 ve 5 ml %3'lük H_2O_2 ilave edilip hacim 100 ml'ye seyreltilmiş ve 410 nm'de absorbanslar okunarak çözünen TiO_2 miktarları tayin edilmiştir. Tablo 13'de çözünen TiO_2 miktarları ve % çözünen TiO_2 miktarları, Şekil 9'da H_2SO_4 konsantrasyonuyla TiO_2 'nin çözünme yüzdesinin değişimi görülmektedir.

Çözelti ayrıldıktan sonra katı kısım kurutulup süzgeç kağıtları yakılmış ve 900°C'de sabit tartıma getirilerek toplam çözünen ve çözünmeyen miktar bulunmuştur. Tablo 14'de H_2SO_4 çözeltilerinde toplam çözünen, çözünmeyen ve % çözünen kırmızı çamur miktarları, Şekil 10'da

Tablo 13. H_2SO_4 Çözeltilerinde Çözünen TiO_2 Miktarları ve Çözünen % TiO_2 Miktarları.

No	Çözünen TiO_2 (g)	TiO_2 'ın çözünme %'si
1	0,0010	0,96
2	0,0075	7,18
3	0,0587	56,23
4	0,0966	92,53
5	0,0729	69,83
6	0,0133	12,74
7	0,0050	4,79
8	0,0020	1,92

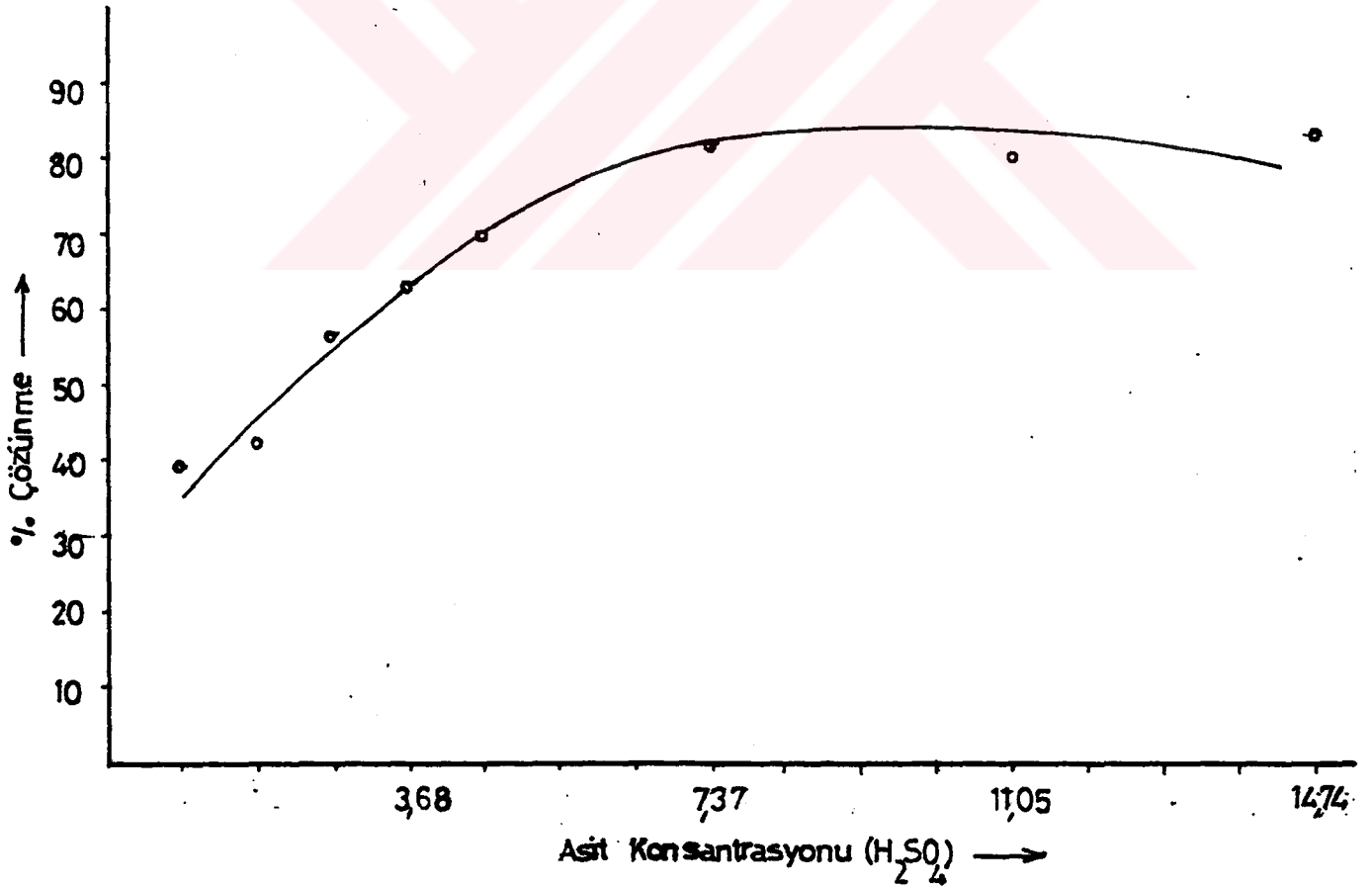


Şekil 9. H_2SO_4 Konsantrasyonu ile TiO_2 'nin Çözünme Yüzdesinin Değişimi.



Tablo 14. H_2SO_4 Çözeltilerinde Çözünen, Çözünmeyen
Çözünen Kırmızı Çamur Miktarları.

No	Çözünen Miktar (g)	Çözünmeyen Miktar (g)	% Çözünme Miktarı
1	0,7878	1,2122	39,39
2	0,8468	1,1534	42,33
3	1,1356	0,8644	56,78
4	1,2694	0,7306	63,47
5	1,3964	0,6036	69,82
6	1,6380	0,3620	81,90
7	1,6116	0,3884	80,58
8	1,6638	0,3362	83,19



Şekil 10. H_2SO_4 Konsantrasyonuyla Kırmızı Çamur Çözünme
Yüzdesinin Değişimi.



H_2SO_4 konsantrasyonu ile kırmızı çamurun çözünme hızı ve çözünme oranları değişimi görülmektedir.

2.1.2. Ayırma İşlemleri

Titanı çözeltiliye alabilmek için en uygun çözücünün 3.68 M konsantrasyonunda H_2SO_4 çözeltisi olduğu Şekil 9'da görülmektedir. Bunun için 30 gr kırmızı çamur 300ml 3,68 M H_2SO_4 çözeltisiyle 500 ml'lik balon jofede geri soğutucu altında kırmızı çamurun rengi açılincaya kadar mantolu ısıtıcıda ısıtıldı (yaklaşık bir saat). Daha sonra sıcakken vakumda süzüldü ve sıcak su ile üç defa yıkandı. Çözeltinin hacmi saf su ile litreye tamamlandı ve çözünen TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O miktarları tayin edildi. Tablo 15'de bu bileşenlerin 30 gr kırmızı çamur içerisinde bulunan miktarları, 300 ml 3,68 M H_2SO_4 çözeltisinde çözünen miktarları ve % çözünme oranları verilmiştir.

Tablo 15.30 gr Kırmızı Çamur İçresinde Bulunan TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O ve CaO Miktarları, Asitle Çözünen Miktarları ve % Çözünme Oranları.

Bileşen	30 g KÇ içindeki miktarı (g)	Çözünen (g)	% Çözünme
TiO_2	1,5660	1,1450	73,1
Fe_2O_3	10,0080	8,9600	89,53
Al_2O_3	6,3900	5,7600	90,14
Na_2O	3,7290	3,3700	90,37
CaO	0,7050	0,1830	25,96



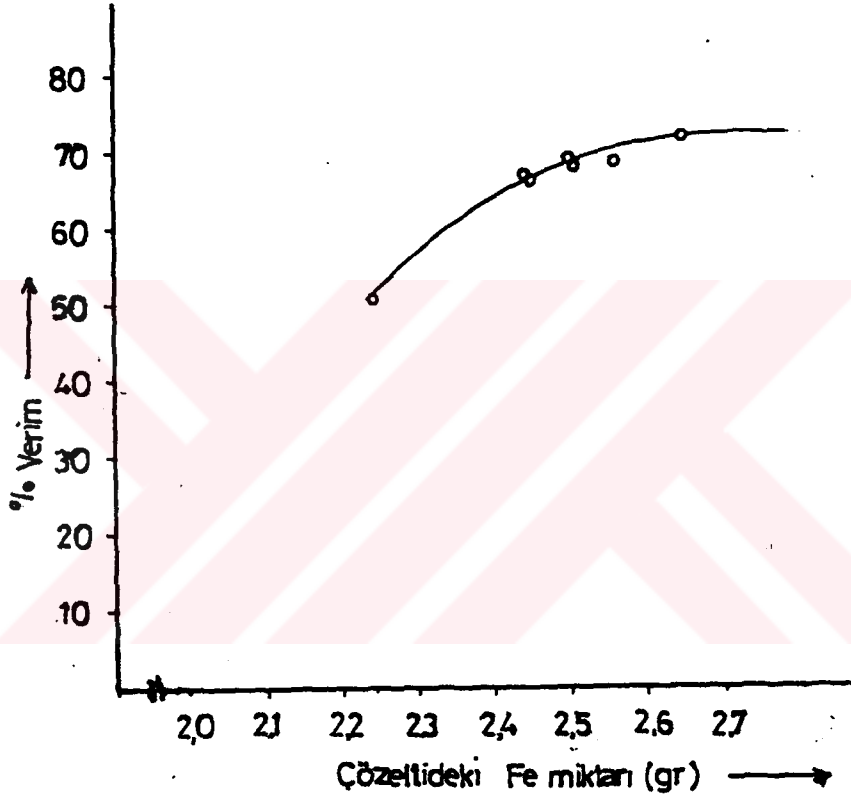
2.1.2.1. Demirin Ayrılması

30 g Kırmızı çamur 300 ml 3,68 M H_2SO_4 çözeltisinde çözümlü litreye tamamlandıktan sonra bu çözeltiden 200'er ml alınarak deneyler yapıldı. 200 ml çözelti alındı, Fe^{+3} 'ü Fe^{+2} 'ye indirgemek için demir tozu ilave edildi, zaman zaman hafif ısıtılarak ve Fe^{+3} için düzenli aralıklarla tiyosiyanat testi uygulanarak, yaklaşık 1 saatte bütün Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgendigi görüldü. Süzülüp artan demir tozu ayrıldı. Çözelti daha sonra evaporatörde maksimum $60^\circ C$ 'de yarı hacme kadar deriştirildi. Derişik çözelti 250 ml'lik behere alınarak $-5^\circ C$ 'de bir gece bekletildi ve açık yeşil renkte çökelti elde edildi. Vakumda süzülerek çökelti ayrıldı ve az bir soğuk su ile yıkanıp kurutuldu. Kristallerin x-ışınları toz difraksiyon grafiğı alındı ve $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ yapısında olduğu tespit edildi (Şekil 13) Tablo 16'da Fe^{+3} 'ü Fe^{+2} 'ye indirgemek için ilave edilen demir

Tablo 16. İlave Edilen Fe Tozu, Çözletideki Toplam Fe, Elde Edilen $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ve Fe'yi Kazanma %'si

No	İlave edilen Fe tozu (g)	Çözeltideki toplam Fe (g)	Elde edilen $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (g)	Fe'yi $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ halinde kazanma %'si
1	1,3200	2,5744	8,1300	68,86
2	0,9900	2,2444	5,3200	51,05
3	1,1800	2,4344	7,6300	67,51
4	1,1900	2,4444	7,5600	66,61
5	1,5200	2,5044	8,9100	69,17
6	1,2600	2,5144	7,9400	68,01
7	1,4000	2,6544	8,9200	72,38

miktarı, çözeltideki toplam demir miktarı (Kırmızı çamurdan çözünen + ilave edilen), elde edilen $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı ve çözeltiden demir kazanma yüzdesi, Şekil 11'de çözeltideki demir miktarı ile demiri kazanma yüzdesinin değişimi görülmektedir.



Şekil 11. Çözeltideki Demir Miktarıyla Demiri Kazanma Yüzdesinin Değişimi

Bu tabloda demiri kazanma % hesabı için 4 nolu deneyi ele alalım; 200 ml kırmızı çamur çözeltisinde:

$$8,96 \frac{200}{1000} = 1,792 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \text{ var. Bu kadar Fe}_2\text{O}_3$$

içinde:

$$1,792 \frac{112}{160} = 1,2544 \text{ g Fe var.}$$

1,1900 g demir tozu çözüldüğüne göre toplam çözeltide $1,1900 + 1,2544 = 2,4444$ gr Fe var. Deneyde 7,56 g $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elde edildiğine göre, 7,56 g demir sülfat içinde,

$$7,56 \frac{56}{260} = 1,6283 \text{ g demir var.}$$

Şu halde demiri kazanma %'si,

$$\frac{1,6283}{2,4444} \cdot 100 = 66,61 \text{ 'dir.}$$

2.1.2.2. Titanın Ayrılması

Çözeltideki demir, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde ayrıldıktan sonra çözeltiye hacmi kadar su ilave edilerek kaynayıcaya kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye 1/1 oranında seyreltilmiş NH_3 çözeltisi (yaklaşık 7 M) ilave edilerek pH:1.5-2'ye getirildi. Bu esnada çözelti bulandı. Zaman zaman pH kontrol edilip H_2O ve NH_3 ilave edilerek bir saat kaynatıldı. Bir gece bekletildi ve kirli beyaz sarımsak renkte çökeltme olduğu görüldü. Çökelti süzüldü, kurutuldu ve 900°C 'de sabit tartıma getirildi. Bu maddelerden bir miktar alınıp KHSO_4 eritişi ile Pt krozede çözülerek TiO_2 yüzdeleri tayin edildi.

Titanı ve demiri ayrılmış çözeltinin hacmi 250 ml'ye

seyreltildi ve çözeltide hidrolizle çökmeyen TiO_2 miktarları tayin edildi. Tablo 17'de elde edilen TiO_2 konsantreleri, bu konsantrelerin % TiO_2 muhteviyatı, çözeltide hidrolizlenmeyip kalan TiO_2 miktarı, TiO_2 'i çözeltiden elde etme verimleri ve TiO_2 'i kırmızı çamurdan elde etme verimleri görülmektedir.

Tabo 17 Hidrolizle Elde Edilen TiO_2 Konsantresi, Bu Konsantre İçindeki % TiO_2 Muhteviyatı, Çözeltide Hidrolizle Çökmeyen TiO_2 Miktarı, Hidrolizle Çözeltiden TiO_2 Elde Etme %'leri ve TiO_2 'i Kırmızı Çamurdan Elde Etme Yüzdeleri.

No	Hidrolizle Elde Edilen TiO_2 Konsantresi (g)	% TiO_2	Çözeltide Kalan TiO_2 (g)	TiO_2 elde etme %'si	
				Çözeltiden	Kırmızı çamurdan
1	0,2068	85,25	0,0125	76,99	56,29
2	0,2262	85,04	0,0106	84,02	61,42
3	0,1988	80,18	0,0113	69,61	50,894
4	0,1960	88,27	0,0175	75,55	55,24
5	0,2880	69,36	0,0175	89,20	63,78
6	0,2600	73,34	0,0060	83,28	60,88
7	0,2680	67,91	0,0137	79,48	58,11

Bu tabloda TiO_2 'in hidrolizle çözeltiden ve kırmızı çamurdan elde etme %'lerini hesaplamak için 1 nolu deneyi ele alalım. 30 g kırmızı çamur içerisinde 1,566 g TiO_2 var. Bu kadar TiO_2 'nin 1,145 gramı çözeltiye geçmiştir ve çözeltinin hacmi 1 l'dir (Tablo 15). Bu 1 l çözeltinin 200 ml'si deney için kullanıldığına göre 200 ml çözeltide;



$$\frac{1,145}{5} = 0.229 \text{ g TiO}_2 \text{ var.}$$

Eğer TiO₂'nin tamamı çözülmüş olsaydı

$$\frac{1,566}{5} = 0,3132 \text{ g TiO}_2 \text{ olacaktı.}$$

Elde edilen TiO₂; $0.2068 \times 0.8525 = 0.1763$ g. Şu halde TiO₂ 'i çözeltiden elde etme %'si :

$$\frac{0,1763}{0.229} \cdot 100 = 76.99 \text{ olur. ve kırmızı çamurdan}$$

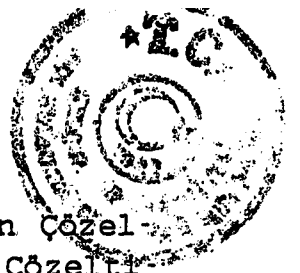
elde etme %'si,

$$\frac{0,1763}{0,3132} \cdot 100 = 56,29 \text{ olur.}$$

2.1.2.3. Aluminyumun Ayrılması

Kırmızı çamurun 3,68 M H₂SO₄ çözeltisinde çözülüp litreye tamamlanmış çözeltiden alınan 200 ml çözeltiden demir FeSO₄.6H₂O, titan TiO₂ halinde ayrıldıktan sonra çözeltinin hacmi saf su ile 250 ml'ye tamamlanmış ve alüminyum ayırmak için bu çözeltiden 30'ar ml alınarak deneyler yapılmıştır. Bunun için 5 nolu denemeden elde edilen çözelti kullanılmıştır.

250 ml'lik çözeltiden alınan 30 ml numuneye önce hiçbir işlem yapmadan oda sıcaklığında çökeltme tamamlanincaya kadar derişik etil alkol ve aseton ilave edilmiştir. Çözeltiler siyah bant süzgeç kagıtında süzölmüş alkol ve aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sonuçlar Tablo 18'de görölmektedir.



Tablo 18. $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Şap) Elde Etmek İçin Çözeltiye İlave Edilen Organik Çözelti, Çözeltideki Organik Madde %'si ve Elde Edilen Çökelek Miktarları.

No	Çözelti (ml)	İlave Edilen Org. Çözelti	Organik Çözelti Miktarı (ml)	Organik Madde %'si	Çökelek (Şap) (g)
1	30	etanol	47	61,04	1,64
2	30	aseton	35	53,85	1,78

Bir diğer denemede 30 ml çözelti kaynatılarak yaklaşık 10 ml'ye deriştirilip, bu derişik çözeltiye çökeltme tamamlanincaya kadar organik çözücüler ilave edilmiştir. Meydana gelen çökelekler süzülüp alkol ve asetonda yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Meydana gelen çökelek miktarları, ilave edilen madde miktarları Tablo 19'da gösterilmiştir.

Tablo 19. 30 ml Çözelti 10 ml'ye Deriştirilerek Organik Çözelti İlavesiyle Elde Edilen Çökelek (Şap) Miktarları

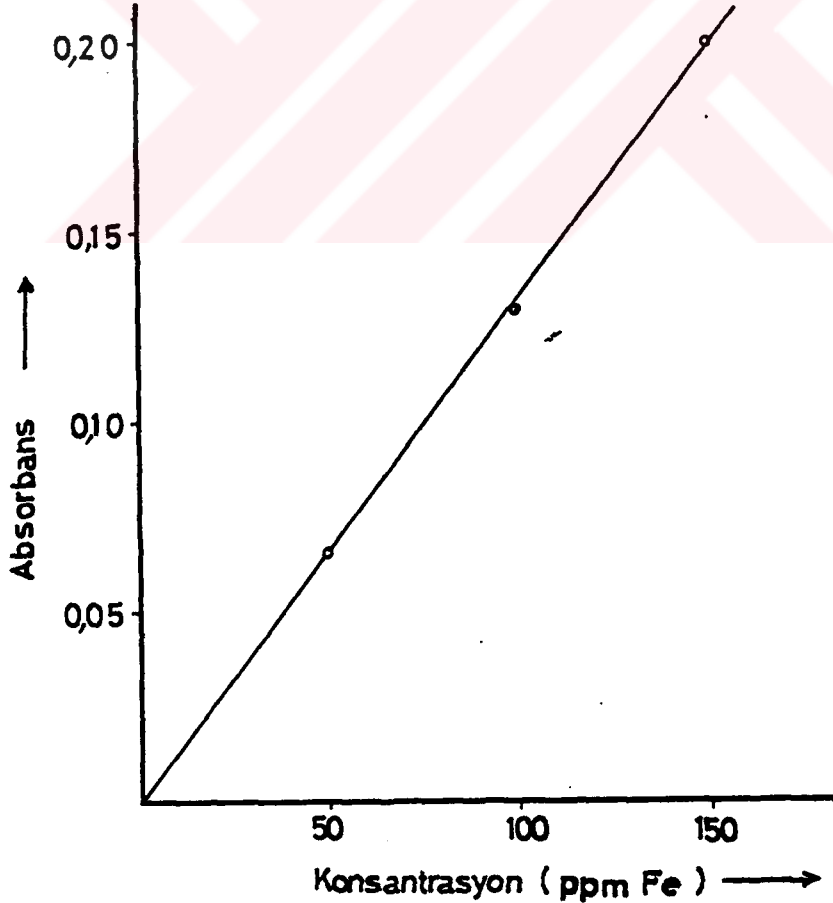
No	Çözelti (ml)	Organik Çözelti	Organik Çözelti Miktarı (ml)	Organik Çözelti %'si	Çökelek (Şap) (g)
3	10	etanol	15	60,00	1,74
4	10	aseton	11	52,38	1,56

Alkol ve aseton ilavesi ile çöktürülen çökeleklerin X-ışınları difraksiyon grafikleri alınmış ve $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yapısında oldukları tespit edilmiştir (Şekil 14 ve Şekil 15).

Elde edilen şap içerisindeki demir miktarları AAS cihazı ile tayin edilmiştir. Demir tozunun HCl'de çözülmesiyle hazırlanan çözeltilerden elde edilen konsantrasyon-absorbans grafiği Şekil 12'de görülmektedir. Analizle numunelerde bulunan demir miktarları, % demir miktarları Tablo 20'de görülmektedir.

Tablo 20. Alkol veya Aseton İlavesiyle Çöktürülen Şap İçerisinde Bulunan Demir Miktarları

No	Çökelti (Şap) (g)	Fe (mg)	% Fe
1	1,64	71	4,33
3	1,74	80	4,60
4	1,56	54	3,46



Şekil 12. AAS Cihazı İle Demir Tayininde Konsantrasyon-Absorbans Grafiği.

2.1.3. Asit Artığı Çökelektten TiO_2 Elde Edilmesi

Kırmızı çamurdan bileşenleri kazanmak için kullanılan H_2SO_4 çözeltisinde kırmızı çamurun yaklaşık %65'i çözeltiye geçmektedir (Şekil 10). Yaklaşık %35'lik çözünmeyen kısmın, kimyasal analizi Tablo 21'deki gibidir.

Tablo 21. Asit Artığı Çökeleğin Kimyasal Analizi

Bileşen	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	Na_2O	CaO
%	5,25	13,06	7,85	62,86	4,48	6,51

Görüldüğü gibi asit artığı çökelekte bol miktarda SiO_2 bulunmaktadır. TiO_2 'i kazanabilmek için SiO_2 'nin ayrılması gerekmektedir.

TiO_2 'yi silisten ayırmak için iki yol takip edildi:

1- Çökeleğin HF ile ısıtılmak suretiyle silisinin uzaklaştırılması: Çökelek az miktarda H_2SO_4 ile ısıtılıp bir miktar HF katılarak ısıtıldı. Beyaz dumanlar gittikten sonra sıcaklık $800^\circ C$ 'ye kadar çıkarıldıktan sonra soğutulan çökelekte işlem bir defa daha tekrar edildi. Böylece çökelekteki silis HF ile H_2SiF_6 halinde uzaklaştırıldı (47).

2- Çökeleğin $KHSO_4$ eritişiyile çözünürleştirilmesi: Çökelek platin krazede ağırlığınının 5-6 katı kadar $KHSO_4$ ile karıştırılarak eritiş yapıldı. Eritiş kütlesi %5'lik H_2SO_4 çözeltisi ile çözümlenerek çözünen titan iyonları çözeltiye alındı. Çözünmeyen kısımlar ise süzülerek çözeltiden ayrıldı (52).



Silisi uçurulan çökelekten geriye nisbeten TiO_2 değeri yüksek bir konsantre kalmış olmasına rağmen içinde diğer bileşenler mevcuttur (Fe_2O_3, Al_2O_3 gibi). Bu sebeple bu kısım da $KHSO_4$ eritişiyile çözünürleştirilerek titan iyonları çözeltiye alınmıştır.

Çözeltideki titan iyonlarından TiO_2 elde etmek için iki yol denenmiştir.

a- Hidroliz ile: Daha önce verilen deneylerdeki gibi (Bölüm 2.1.2.2.) yapılmıştır. Buna göre asit artığı çökelekteki TiO_2 'in %56,28'i elde edilmiş ve ürün %77,27 TiO_2 ihtiva etmiştir.

b- Trietanolamin ile ayırma: Titan iyonları bulunan çözeltiye %20'lik trietanolamin çözeltisi ilave edildi. Karıştırılan çözeltiye çökeltme tamamlanıncaya ve beyaz bir renk alınmaya kadar azar azar 2,5 N NaOH çözeltisi ilave edildi. Çözelti kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp bir kaç dakika kaynatıldı. Dinlendirilen çözeltiden çöken kısımlar siyah banttı süzülerek ayrıldı ve çökelek %1'lik trietanolamin çözeltisi ve saf su ile yıkanarak temizlendi. Önce kurutulan çökelek, sonra $900^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılarak TiO_2 elde edildi (55).

Bu yolla asit artığı çökelekteki TiO_2 'nin %70,25'i elde edilmiş ve ürün %71,66 TiO_2 ihtiva etmiştir.

2.1.4. TiO_2 'nin Saflaştırılması

Daha önce yapılan deneylerde değişik yüzdelerde TiO_2 konsantreleri elde edildi. Bu TiO_2 konsantrelerinden



daha saf TiO_2 elde edebilmek için saflaştırma işlemleri yapıldı.

Uygulanan saflaştırma metodları şöyledir:

Hidroliz ile Saflaştırma

Elde edilen TiO_2 konsantrelerinden %73,34 TiO_2 ihtiva eden numunedan alınan bir kısım $KHSO_4$ eritişine tabi tutularak eritiş kütlesi %10'luk H_2SO_4 çözeltilisi ile çözüldü ve ısıtılarak kaynatıldı. Numunede bulunan Fe^{+3} demir tozu ile Fe^{+2} 'ye indirgendi. Kaynatılarak hidrolizle çöken kısımlar ayrıldı ve yıkanan çökelek $900^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtıldı. Sogutulan çökelekten yine bir miktar alınarak $KHSO_4$ eritişiyile çözümlenerek TiO_2 tayini yapıldı. Çökeleğin %92.5 TiO_2 ihtiva ettiği görüldü.

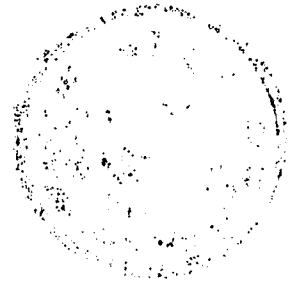
Trietanolaminle Saflaştırma

Elde edilmiş olan %69,36, %80,18 ve %85,25 TiO_2 ihtiva eden TiO_2 konsantrelerinin karıştırılmasıyla elde edilen ve ortalama %79,99 TiO_2 muhtevi TiO_2 konsantresinden bir miktar alınarak ağırlığının 5-6 katı kadar $KHSO_4$ ile karıştırılarak eritiş yapıldı. Eritiş kütlesi %5'lik H_2SO_4 çözeltilisinde çözüldü. Çözeltiyeye %20'lik trietanolamin ilave edilerek 2,5 N NaOH ile Ti^{+4} $Ti(OH)_4$ halinde çöktürüldü. Süzülerek yıkanan çökelek yarı yarıya seyreltilmiş HCl'de çözümlenerek çöktürme işlemi 4 defa tekrarlandı. Son işlemde çökelek %1'lik trietanolamin ve ba-



zik özellik göstermeyinceye kadar saf su ile yıkandı ve yavaş yavaş 900°C'ye kadar ısıtıldı ve TiO₂'e dönüştürüldü (55). Hazırlanan numuneden bir miktar alınarak yine KHSO₄ eritisiyle çözülerek TiO₂ tayini yapıldı, %98,73 TiO₂ ihtiva ettiği görüldü.





3.SONUÇLAR ve TARTIŞMA

3.1.Çözünürlük Çalışması Sonuçları

Kırmızı çamuru çözmek için HCl ve H₂SO₄ çözeltileri kullanıldı. HCl kullanıldığı zaman en uygun HCl çözeltisi 7,14 M olanıdır (Şekil 7). Bu konsantrasyondaki çözeltide TiO₂'in yaklaşık % 70'i çözünmektedir. Aynı asit konsantrasyonunda kırmızı çamurun toplam çözünmesi ise yaklaşık %80 oranındadır (Şekil 8).

H₂SO₄ çözeltileri kullanıldığında TiO₂'i en fazla çözen çözelti 3.68M H₂SO₄ çözeltisidir (Şekil 9). Bu durumda TiO₂'in yaklaşık %93'ü kırmızı çamurun tamamının ise %65'i kadarı çözeltiliye geçmektedir. Kırmızı çamurdaki bileşenlerin tamamını en yüksek verimle (%82) çözen 7,36 M H₂SO₄ çözeltisidir (Şekil 10).

Titan oksitlerinin HCl'de çözünme hızı yavaştır(42). Nitekim yapılan bir çalışmada kırmızı çamur aktif kömürle indirgendikten sonra HCl'de çözünmüş ve çözünmeyen kısımda büyük oranda TiO₂ olduğu belirtilmiştir (24).

Kırmızı çamurdaki özellikle TiO₂'i çözmek için en uygun çözücü H₂SO₄'tir. Aynı şartlarda HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde yapılan çözünürlük çalışması deneylerinde HCl çözeltilerinde en fazla %70 oranında TiO₂ çözülebilirken, H₂SO₄ çözeltilerinde %93'lük verimle TiO₂'in çözeltiliye alınması sağlanmıştır.

Çözünürlük çalışması denemeleri sonucunda tespit edilen 3,68 M H₂SO₄ çözeltisi kırmızı çamuru çözmede kul-

lanılmıştır. Geri soğutucu altında yaklaşık bir saatte yapılan çözme işleminde elde edilen sonuçlar Tablo 15'de görülmektedir. Buna göre kırmızı çamurdaki Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve Na_2O 'in yaklaşık %90'ı, TiO_2 'in %73'ü ve CaO 'in %26'sı çözeltiye geçmiştir. 30 g kırmızı çamurdan çözünenlerin toplam ağırlığı 19,418 gramdır. Bu ise yaklaşık %65'lik çözünme demektir.

3.2. Demirin Kazanılması Sonuçları

Kırmızı çamurdaki demirin indirgenerek curuftan magnetik ayırma ile ayrılması titani kazanmak bakımından avantajlı görülmemektedir. Çünkü magnetik kısma titanın da bir kısmı geçmektedir. Ayrıca demirin metalik hale indirgenmesi işlemi de çok yüksek sıcaklık istemektedir (24,28).

Fe^{+3} çeşitli ortamlarda çöktürülmek istendiğinde titan iyonu da birlikte çöker. Bilhassa amonyaklı çözeltide demir(III) sülfür bol miktarda titan iyonu sürükler. Çözeltiden titanın hidrolizi esnasında yine çözeltide bulunan demir(III) tuzlarının hidrolizinden meydana gelen demir hidroksit titanat asiti hidrojelinin kuvvetli adsorbsiyonu ile birlikte sürüklenir (56). Bu sebeple öncelikle çözeltideki Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına indirgenmesi gerekir. Çözeltiden demir ve titani kazanmak için Fe^{+3} 'ü Fe^{+2} 'ye indirgemede kullanılan en uygun metod, demir tozları ile Fe^{+3} 'ü indirgemektir (57).

Çözeltide kırmızı çamurdan çözülen demir miktarı, ilave edilen ve toplam demir miktarı, elde edilen $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarları ve demiri kazanma %'leri Tablo 16'da görülmektedir. Kırmızı çamur çözeltisinden elde edilen demir sülfat bileşiminin $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğu çekilen x-ışınları difraksiyon grafiği ile tespit edilmiştir. Şekil 13'de numunenin x-ışınları difraksiyon grafiği ve Şekil 17'de de $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun ASTM kartı görülmektedir. Bu yolla çözeltilen titani kazanırken, mikrop öldürücü olarak, tarımda zararlı bitkilerin yok edilmesi gibi birçok kullanım sahası olan demir sülfatın da elde edilmesiyle kırmızı çamur içerisindeki demirin de değerlendirilebileceği görülmektedir.

Kırmızı çamur içinde %33,36 Fe_2O_3 bulunmaktadır. 30g kırmızı çamur içerisinde 10,0080g Fe_2O_3 var. 30 g kırmızı çamur çözümlüp litreye tamamlandıktan sonra denemeler için 200 ml alındığına göre 200ml içinde 2,0016 g Fe_2O_3 bulunması gerekirdi. Fakat kırmızı çamur içerisindeki demirin tamamı çözünmemiştir. %89,53'lük çözünme ile 30 g kırmızı çamur içerisindeki Fe_2O_3 'ün ancak 8,96 g'ı çözeltilmeye geçmiştir (Tablo 15).

Kırmızı çamur çözeltisi ile ona ilave edilen demir tozu ile birlikte çözeltideki demir miktarı ile demiri $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde kazanma yüzdesinin değişimi Şekil 11'de görülmektedir. Çözeltideki demir miktarı 2,6544 g olduğu zaman demirin %72'si $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ halinde elde edilebilmektedir. Eğer çözünme %100 olsaydı çözeltide 1,4011 g Fe bulunacaktı. Maksimum verim olan %72 verimle elde edilen



$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8,9200 g. Bu kadar $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içerisinde

$$8,92 \frac{56}{260} = 1,9212 \quad \text{g} \quad \text{Fe var. Çözeltiye 1,4 g demir}$$

tozu ilave edildiğine göre toplam; $1,4 + 1,4011 = 2,8011$ g Fe var. Bu kadar demirden 1,9212 g elde edildiğine göre kırmızı çamurdan demir kazanma verimi;

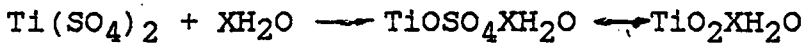
$$\frac{1,9212}{2,8011} \cdot 100 = 68,59$$

olarak bulunur.

Şu halde kırmızı çamur içindeki demiri H_2SO_4 asitle çözüp Fe^{+3} 'ü Fe^{+2} 'ye indirgedikten sonra 200 ml çözeltide 2,6544 g demir olduğu zaman en iyi verimle (yaklaşık %72) $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elde edilebilmiş, bu verim kırmızı çamurun içindeki toplam demire göre hesaplandığında kırmızı çamurdaki demirin yaklaşık %69'unun kazanılması mümkün olmuştur.

3.3. TiO_2 'nin Elde Edilmesi

Ti^{+4} tuzları suda hidroliz olur, $\text{TiO}_2\text{XH}_2\text{O}$ bileşiği meydana gelir ve çöker. Sülfatlı çözeltiden kaynama sıcaklığında veya daha yüksek basınç altında hidroliz edildiğinde;



Şeklinde $\text{TiO}_2\text{XH}_2\text{O}$ meydana gelmektedir (28,42). Çöktelti ısıtılmakla önce kurur, sonra dehidre olur, uçucu maddelerden kurtulur ve daha sonra pigment TiO_2 'e (rutil



veya anatas) dönüşür. Burada önemli olan husus pigment ka-
rekterinin teşekkülüdür. Beyazlık ve örtme kabiliyeti için
önemli olan kırılma indisi, amorf maddede 1,8 iken, ana-
tasda 2,55, rutilde 2,71'dir. Kızdırma pigmentin optik
özelliklerine tesir ettiği için anatasın rutile dönüşümü
nisbeten düşük sıcaklıklarda (800-900°C) yapılır. Titani
hidrolizle çöktürülüp 900°C'de kızdırarak elde edilen
TiO₂'nin rutil yapısında olduğu x-ışınları difroksiyonu
ile tespit edilmiştir (Şekil 16). Böylece kırmızı
çamurdaki TiO₂'i H₂SO₄ çözeltisi ile çözüp, amonyakla pH
1,5-2'ye getirilip kaynatılarak hidroliz edilen TiO₂'den
rutil yapısında TiO₂ elde edilebildiği görülmektedir.

Deneylerde kullanılan kırmızı çamur içerisinde %5,22
TiO₂ var (Tablo 7). 30 g kırmızı çamur 1,566 g TiO₂ ihtiva
etmektedir. Kırmızı çamuru 3,68 M H₂SO₄ çözeltisinde geri
soğutucu altında bir saat kaynatmakla TiO₂'in %73'ü
çözeltiye geçmiştir. Çözeltiden demiri FeSO₄.6H₂O halinde
çöktürüp ayırdıktan sonra çözeltide alüminyum, sodyum, ti-
tan ve demirin FeSO₄.6H₂O halinde çökmeyen kısmı (yaklaşık
0,8 g. Tablo 16 FeSO₄.6H₂O elde etmek veriminden) bulun-
maktadır. Çözeltide bulunan demir, alüminyum ve asit faz-
lası hidrolizi geciktirmektedir (28). Titani basınç al-
tında hidroliz etme, hidroliz hızını artırır. Tablo 17'de
hesaplanarak verilen TiO₂'i elde etme verimleri elde edi-
len çökelekten hesaplanmıştır. Halbuki çözeltide en fazla
0,0175 g TiO₂ kalmıştır. Kırmızı çamur asitte çözüldüğünde
aynı miktar çözelti içinde 0,229 g TiO₂ var. Şu halde
başlangıçtaki TiO₂'in en fazla %7,64'ü çözeltide kal-



mıştır. Aradaki %3,16 kadar fark, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içinde saflık olarak bulunmaktadır. Nitekim demirsülfat içindeki TiO_2 miktarları tayin edilmiş, ortalama 0.01 g civarında TiO_2 olduğu tespit edilmiştir.

Çözeltiden TiO_2 'i elde etme verimleri %70 (%69,61) ile %89 arasında değişmektedir. Elde edilen çökelekler %69 ile %88 arasında TiO_2 ihtiva etmektedir (Tablo 17). Şu halde çözeltideki TiO_2 'i %70'in üzerinde verimle %69 veya daha fazla saflıkta bu yolla elde etmek mümkündür. Böylece başka titan kaynağı bulunmayan memleketimizde %69 veya daha fazla TiO_2 ihtiva eden titan cevheri elde edilmiş olur. Bu yolla elde edilen TiO_2 konsantresi TiCl_4 üretilmesinde veya pigment TiO_2 üretiminde kullanılabilir (27).

Kırmızı çamurun asitte çözünmeyen kısmında da TiO_2 elde etmek amacıyla denemeler yapılmıştır. Bu kısımda büyük oranda SiO_2 bulunmaktadır (%62,86, Tablo 21). Bu kısmın silisi HF ile H_2SiF_6 halinde uçurulup KHSO_4 eritişi yapılarak veya silisi uçurmadan direk eritiş yapılarak titan çözeltiliye alınmıştır. Çözeltideki titan hidrolizle veya trietanolamin + NaOH ile çöktürülerek ayrılmıştır. Hidrolizle asit artığı kırmızı çamurdaki TiO_2 'nin %56,28'i TiO_2 olarak elde edilebilmiş ve ürün %77,27 TiO_2 ihtiva etmiştir. Trietanolamin + NaOH ortamında ise TiO_2 'nin %70,25'i %71,66 saflıkta elde edilebilmiştir. Burada hidrolize nazaran trietanolamin + NaOH ile ayırmada verim daha yüksek, buna karşılık hidroliz ile ayırma ise hem basit hem de masrafsızdır.

Kırmızı çamurun asitte çözünmeyen kısmından TiO_2 elde edilmesinde silisin HF ile uzaklaştırılması ve $KHSO_4$ kullanılması metodu pahalılaştıracaktır.

Elde edilen TiO_2 konsantrelerinden daha saf TiO_2 elde etmek için saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Konsantreleri, $KHSO_4$ eritişinde çözülüp hidrolizle saflaştırılması ile %73,34 TiO_2 ihtiva eden konsantreden %92,50 saflıkta TiO_2 elde edilmiş; trietanolaminle saflaştırılması ile de %79,99 TiO_2 ihtiva eden konsantreden %98,73, saflıkta TiO_2 elde edilmiştir. Bu saflıktaki numuneler $BaTiO_3$ elde edilmesinde kullanılabilir (55).

3.4. Aluminyumun Ayrılması

Deneylerde kullanılan kırmızı çamur içerisinde %21.3 Al_2O_3 var (Tablo.7). 30 gr kırmızı çamur içerisinde $30.0,213 = 6,39$ g Al_2O_3 bulunur. Bu kadar Al_2O_3 'ün %90,14'ü çözüldüğüne göre çözünen Al_2O_3 5,76 g, 5,76 g Al_2O_3 içinde $5,76 \frac{54}{102} = 3,0491$ g Al bulunur.

Deneylerde 30 g kırmızı çamur H_2SO_4 çözeltisinde çözülüp litreye tamamlanarak buradan 200 ml alınarak deneyler yapıldığına göre 200 ml çözeltide $3,0491: 5 = 0,6099$ g Al vardır. Fe ve Ti ayrıldıktan sonra çözeltinin hacmi 250 ml'ye tamamlanıp buradan 30 ml alındığına göre 30 ml çözelti içerisinde,

$$0,6099 \frac{30}{250} = 0,0732 \text{ g veya } 73,2 \text{ mg Al bulunur.}$$

Çözeltiye etanol veya aseton ilavesiyle elde edilen



çökelek içerisindeki Fe miktarları Tablo 20'de görülmektedir. Elde edilen çökeleğin x-ışınları difraksiyonu ile yapılan analizinde (Şekil 14 ve 15) $\text{NH}_4 \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun karışımı olduğu tespit edilmiştir. Buna göre numunedeki Fe miktarlarına tekabül eden Mohr tuzu ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) miktar ve yüzdeleri ile amonyum alüminyum sülfat şapı miktar ve yüzdeleri ve şap içerisindeki alüminyum miktarı ile alüminyumun % elde etme verimleri Tablo 22'de görülmektedir.

Tablo 22. Alüminyumun Şap Olarak Değerlendirilmesinde Elde Edilen Şap Miktarları ve Alüminyum Kazanma Yüzdesi

No	Çökelek mg	Çökelekteki Mohr Tuzu Miktarı (mg)	% Mohr Tuzu	Çökelekteki Alüminyum Şap Miktarı (mg)	Al (mg)	Al'yu Kazanma %'si
1	1640	497	30,31	1143	68,13	93,07
3	1740	560	32,18	1180	70,33	96,08
4	1560	378	24,23	1182	70,45	96,24

Alüminyum sülfatla birlikte çöken demir bileşiğinde demir +2 değerlikindedir. Alüminyum sülfat bileşiğinin kağıt sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için numunede Fe^{+3} iyonu bulunmaması gerekmektedir. Aksi halde kağıt renklenir. Fe^{+2} iyonunun bir zararı yoktur, çünkü suda çözünebilir ve renksiz olan rezinat oluşturur. Alüminyum sülfatın dolgu maddesi olarak kullanılmasında, sodyum rezinat ile reaksiyona girerek suda çözünmeyen alüminyum rezinat verir (46).

Amonyum alüminyum sülfat içerisinde %4 civarında

Fe⁺² halinde demir bulunmaktadır (Tablo 20). Buna göre etanol veya aseton ilavesi ile elde edilen alüminyum şapı sanayide kullanılabilir.

Kırmızı çamur 3,68 M H₂SO₄ çözeltisinde görüldüğü zaman ihtiva ettiği Al₂O₃'in %90,14'ü çözeltiliye geçmektedir (Tablo 15). %90,14'ü çözüldüğünde 73,2 mg Al çözünürse % 100'ü çözüldüğünde 81,2070 mg alüminyum çözünür. Alüminyumu kazanma verimi çözeltiliden değil de kırmızı çamurdan hareket edilerek hesaplanırsa verim daha düşüktür. Bunun için 1 nolu deneyi dikkate aldığımızda, kırmızı çamur içerisindeki alüminyum 81,2070 mg, elde edilen alüminyum 68,133 mg, alüminyumu elde etme yüzdesi $68,1330/81,2070 \cdot 100 = 83,90$ olur. Aynı yolla, 3 nolu deney için 86,61, 4 nolu deney için 86,75'dir. Şu halde kırmızı çamur içerisindeki alüminyumu %83,90 veya daha yüksek verimle elde etmek mümkündür.

Alüminyumu kazanma deneylerinde ortama ilave edilen alkol ve aseton saftır. Alkollü ortamdan çöktürülürken alkol yüzdesi %60-61 olduğu zaman çökeltme tamamlanmakta, asetonlu ortamda ise %52-53 oranında aseton olduğu zaman çökeltme olmaktadır (Tablo 18,19).

Herhangi bir çözücüye, çözücünün dielektrik sabitinden daha düşük dielektrik sabiti olan bir madde ilave edilirse çözünürlük azalır (58). Sözcüğü suyun 25°C'deki dielektrik sabiti 78,54'tür. Çözücü ortamı su olan bir çözeltiliye dielektrik sabiti sudan daha düşük bir madde ilave edilirse çözünürlük azalacaktır. Deneylerde ortama etanol veya aseton ilave edilmesi çözünürlüğü azaltmak-



tadır. Çünkü etanolün dielektrik sabiti 24,3, asetonun dielektrik sabiti 20,7'dir (59). Ayrıca asetonun dielektrik sabiti etanolunkinden daha düşük olduğundan aseton alkole göre çözünürlüğü daha fazla azaltmakta ve daha az aseton ilavesiyle çökelti elde etmek mümkün olmaktadır.

Etanol ve aseton eklenerek çöktürülen çökeleklerden alınan x-ışınları difraksiyon grafiklerinde alkollu ortamda çöktürülen çökelekteki $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pik yükseklikleri asetonlu ortamdaki $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pik yüksekliklerinden nisbeten daha yüksektir (Şekil 14 ve 15). Bu ise alkollu ortamdan elde edilen çökelekte asetonlu ortamdan elde edilen çökelekte daha fazla demir bileşiği ihtiva ettiğini göstermektedir (60). Nitekim alkollu ve asetonlu ortamlardan elde edilen çökeleklerdeki demir muhteviyatı A.A.S. cihazı ile analiz edilmiş ve alkollu ortamdan elde edilen çökelekte %4,33 ve %4,6, asetonlu ortamdan elde edilen çökelekte %3,46 demir bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 20).

3.5. Genel Sonuç

Seydişehir Aluminyum Tesislerinde tam kapasite ile çalışıldığında yıllık 200 bin ton kırmızı çamur birikimi olacaktır. 1973-1983 yıllarında yılda ortalama 104 bin ton kırmızı çamur birikimi olmuştur. Kırmızı çamur bünyesinde %4-%5.5 TiO_2 bulunmaktadır. Bu ise yıllık yaklaşık 5 bin ton TiO_2 demektir (2,19).

Kırmızı çamurdan titani ayırmak teknolojik olarak mümkündür (6,14,23). Titanla birlikte kırmızı çamurdaki demir, alüminyum ve sodyumun hepsinin ayrıldığı bir proses henüz gerçekleştirilmemiştir. Çalışmamızda kırmızı çamurdaki demir, titan, alüminyum ayrılarak değerlendirilmiştir.

Kırmızı çamurun HCl'de çözülmesi denemelerinde 7,14 M HCl çözeltisinde TiO_2 'nin %70'i ve toplam kırmızı çamurun %80'i çözeltilmeye geçmiştir (Şekil 7 ve 8). H_2SO_4 ile çözülmesi denemelerinde ise 3,68 M H_2SO_4 çözeltisinde en fazla TiO_2 çözülmüştür (%93).

Kırmızı çamuru çözmek için 3,68 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Geri soğutucu altında yapılan çözme işleminden sonra kırmızı çamurdaki Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve Na_2O 'in yaklaşık %90'ı TiO_2 'in %73'ü çözeltilmeye geçmiştir (Tablo 15).

Kırmızı çamur içerisindeki demir $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ olarak elde edilmiştir. Çözelti içerisindeki demiri %72 verimle $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ halinde elde etmek mümkün olmuştur. Bu verim kırmızı çamura göre hesaplanırsa %69 verimle demir elde

edilmiş olur. Demirsülfat sanayide kullanılabilir.

Çözeltiden demir ayrıldıktan sonra 1/1 oranında seyreltilmiş amonyakla pH:1,5-2'ye getirilmiş ve bir saat kaynatılarak $TiO_2 \cdot xH_2O$ elde edilmiş, bu kızdırılarak $900^\circ C$ 'de rutile (TiO_2) dönüştürülmüştür. Bu şekilde çözeltideki TiO_2 'nin %70-%89'u, kırmızı çamurdan hareketle hesaplanırsa %51-%64'ü, %69-%88 saflıkta hidrolizle elde edilebilmiştir. Bu yolla elde edilen TiO_2 konsantreleri $TiCl_4$ üretiminde veya pigment TiO_2 üretilmesinde kullanılabilir (27). Memleketimize yıllık ithal edilen titan oksitleri 5 bin ton civarındadır (8). Şu halde bu metodla kırmızı çamurdaki TiO_2 'in ayrılması memleketimiz ekonomisi açısından önemli görülmektedir.

Kırmızı çamurun asitte çözünmesinden arta kalan çökelekteki TiO_2 , $KHSO_4$ eritişinde çözünürleştirildikten sonra çözeltiden çöktürülerek kazanılmıştır. Bunun için çözeltideki Ti^{+4} iyonu hidrolizle veya trietanolamin yanında 2,5 N NaOH ile çöktürülmüş, çöken kısım yıkandıktan sonra $900^\circ C$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Hidrolize nazaran trietanolamin + NaOH ile ayırmada verim daha yüksek, buna karşılık hidroliz ile ayırma ise hem basit, hem de masrafsızdır.

Elde edilen TiO_2 konsantrelerinden daha saf TiO_2 elde etmek amacıyla saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. Konsantre TiO_2 örnekleri $KHSO_4$ eritişiyle çözünürleştirildikten sonra eritiş kütlesi %5'lik H_2SO_4 çözeltisi ile çözünmüştür. Çözeltiye geçen Ti^{+4} , 2,5 N NaOH ile trietanolamin yanında $Ti(OH)_4$ halinde çöktürülerek çökelek yı-

kanmış ve HCl ile yeniden çözülerek çöktürme işlemleri 4 defa tekrar edilmiştir. En son işlemde çöken $Ti(OH)_4$, 900 °C'ye kadar ısıtılarak TiO_2 'ye dönüştürülmüştür. Bu şekilde %98,73 TiO_2 ihtiva eden ürün elde edilebilmiştir. Hidroliz ile çöktürme metoduyla da %92,50 TiO_2 muhtevi ürün elde edilebileceği görülmüştür. Bu oranlarda TiO_2 ihtiva eden saflaştırılmış ürünlerden $BaTiO_3$ elde edilebilir (55).

Çözeltiden demir ve titan ayrıldıktan sonra çözeltiliye etanol veya aseton ilavesiyle alüminyumun %93-%96'sı $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ halinde elde edilmiştir. Bu oran kırmızı çamurdaki alüminyumun %83-%86'sının değerlendirilmesi demektir. Bu yolla elde edilen alüminyum sulfat kağıt sanayiinde dolgu maddesi olarak kullanılabilir (46).

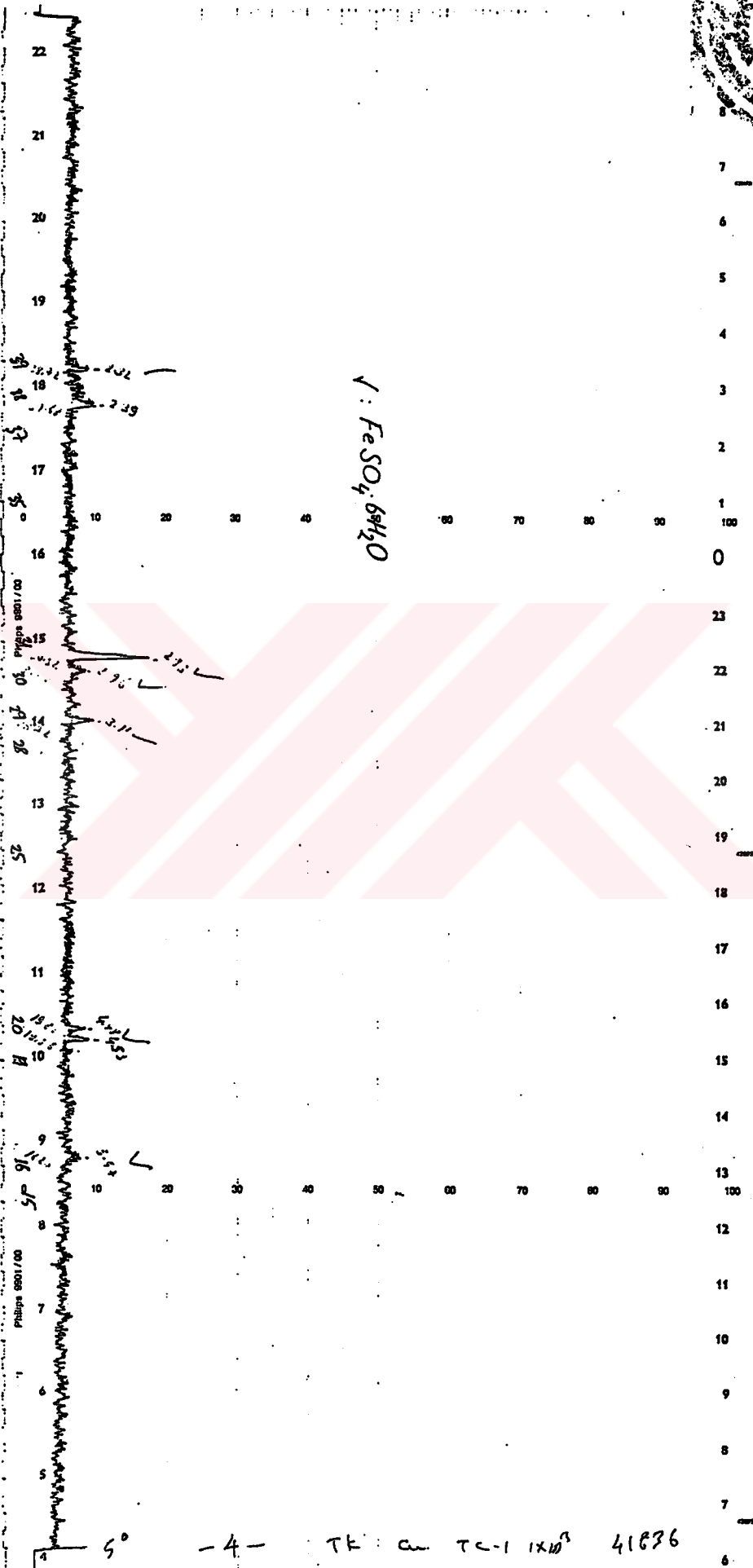
Elde edilen $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 'nun difraksiyon grafiği Şekil 13'de $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 'nun difraksiyon grafikleri Şekil 14 ve Şekil 15'de TiO_2 konsantresinin difraksiyon grafiği Şekil 16'da ve bu bileşiklerin ASTM standart kartları da Şekil 17'de görülmektedir.

Kırmızı çamurdaki Na_2O 'ın %90'nı çözeltiliye geçmiştir. Çözeltiden demir, titan ve alüminyum ayrıldıktan sonra çözeltinin buharlaştırılmasıyla Na_2SO_4 elde edilebilir.

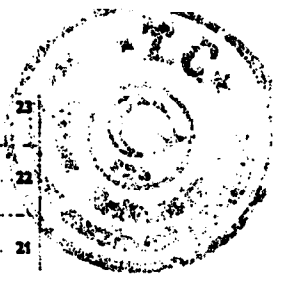
Şekil 18'de kırmızı çamurdan elde edilen ürünlerin akım şeması görülmektedir.



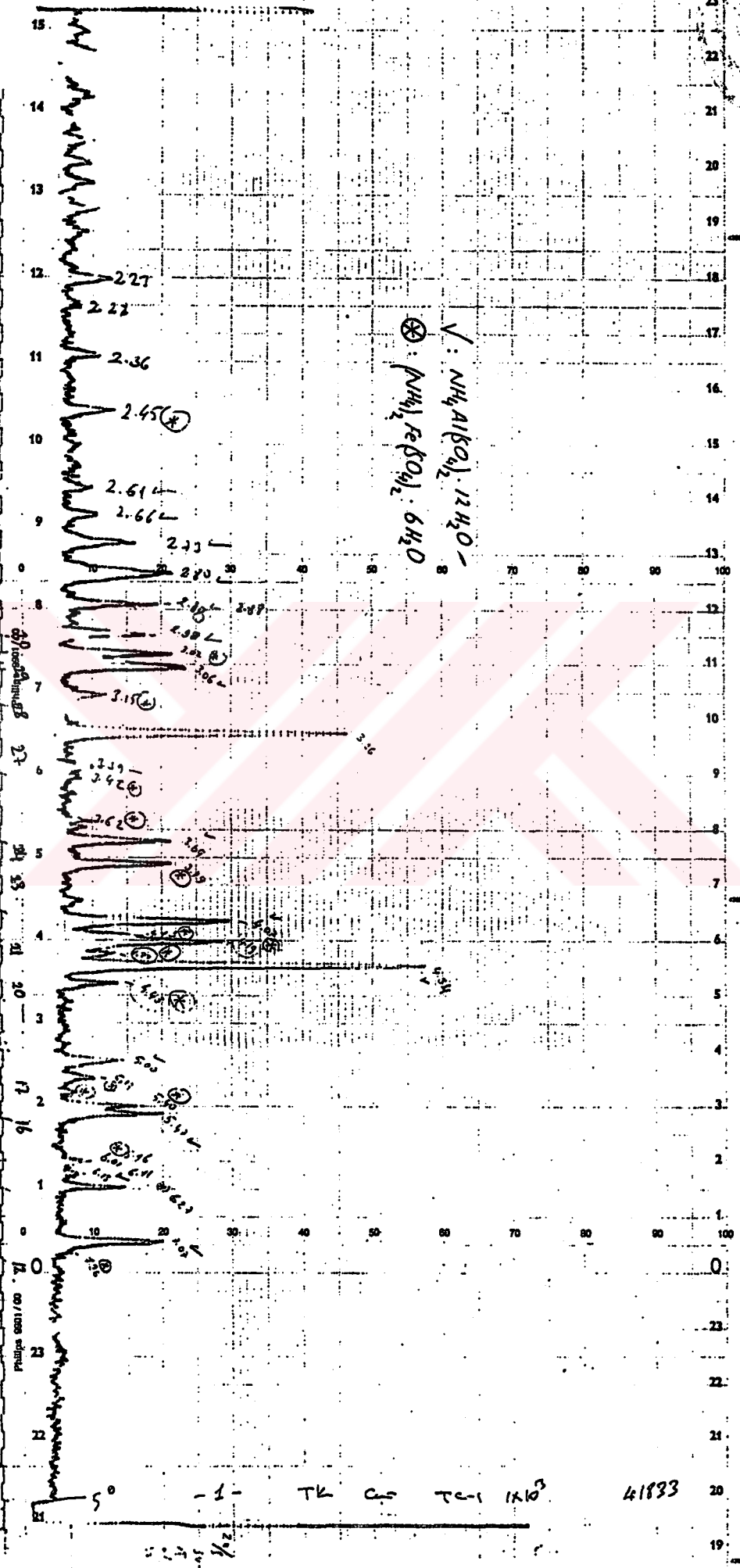
Şekil 13. Eide Edilen $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 'nun Difraksiyon Grafiği



5° -4- TK a TC-1 1×10^3 41836

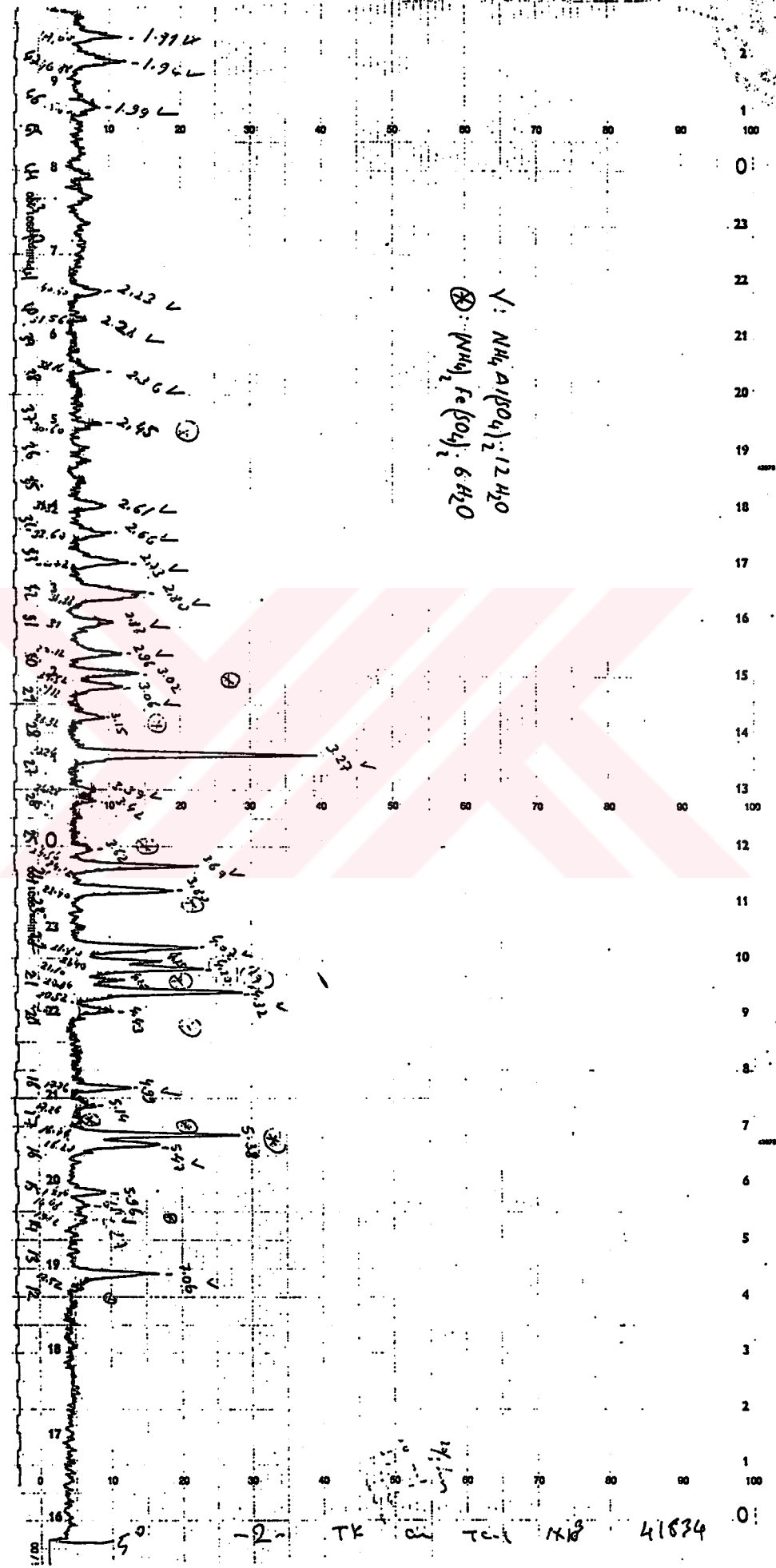


Şekil 14. Alkol Havesiyle Çöktürülen Çökeleğin Difraksiyon Grafiği

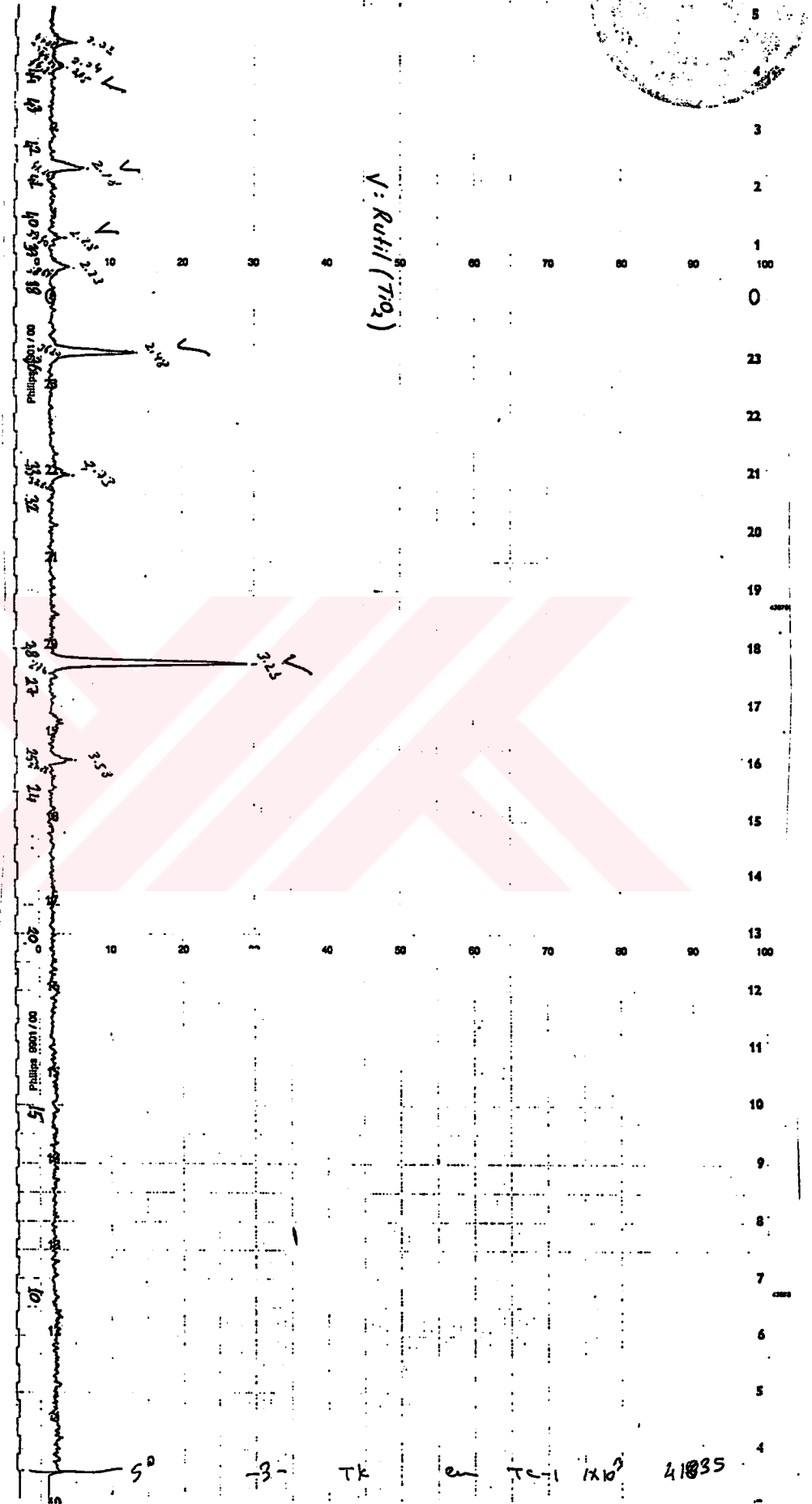
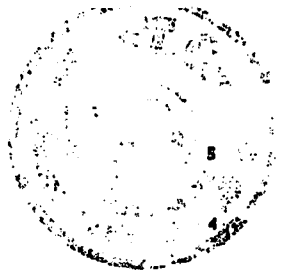




Şekil 15. Aseton ilavesiyle çöktürülen çökeleğin Difraksiyon Grafiği



TK 41834



Sekil 16. Elde Edilen TiO_2 'in Difraksiyon Grafiği

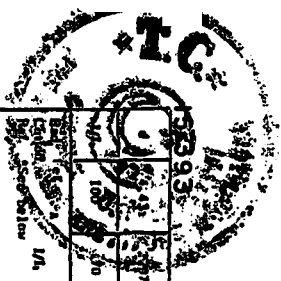
41035

TC-1 1×10^3

TK

3

5°



21-1276		Titanium Oxide		Permalloyhydrate	
d	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	I/I ₁
4	3,25	1.69	2.49	3,25	110
1-11	100	60	50	100	411
Rad. CuKα λ 1.54054 Filter Mono. Dia. 5.47 Cu Kα λ 1.54054 Filter Mono. Dia. 5.47 Ref. National Bureau of Standards, Memo. 25, Sec. 7 (1953) Sps. Tetragonal S.G. P4/m (136) C 0.6442 a c 4.593 b β Co 2.892 Z 2 D _h 4.250 Ref. Ibid.					
d	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	I/I ₁
4	3,25	1.69	2.49	3,25	110
1-11	100	60	50	100	411
No impurity over 0.001% Ref.					

© Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1972

7-22 MAJOR CORRECTION		NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		Ammonium Aluminate Sulfate Hemica Hydrate (Ammonia alum)	
d	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	I/I ₁
4	4,33	4.09	3.27	7,07	551
1/4	100	60	73	33	582
Rad. CuKα λ 1.54054 Filter Ni Dia. 5.47 Cu Kα λ 1.54054 Filter Ni Dia. 5.47 Ref. NBS Circular 537 Volume 6 (1956) Sps. Monoclinic S.G. C2/c (15) A 1.378 a b 9.23 c 24.35 A 1.365 C 3.378 Ref. U.S. by analogy with FeSO ₄ ·6H ₂ O 4.05 4c 114.006 1.591 20 60 1.02 4d 920.204 1.881 60 60 3.49 2f 116.032 1.862 60 60 3.40 2V 306 1.825 10 10 3.21 4n 116 1.805 10 10 3.05 20 311 1.743 10 10 2.47 7h 315 1.768 20 20 2.03 70 220,206 1.736 20 20 2.60 50 222,118 1.672 30 30 2.76 50 228 1.650 30 30 2.60 50 118,316 1.625 30 30 2.55 40 224 1.601 30 30 2.50 50 157,318 1.578 30 30 to 1.155					

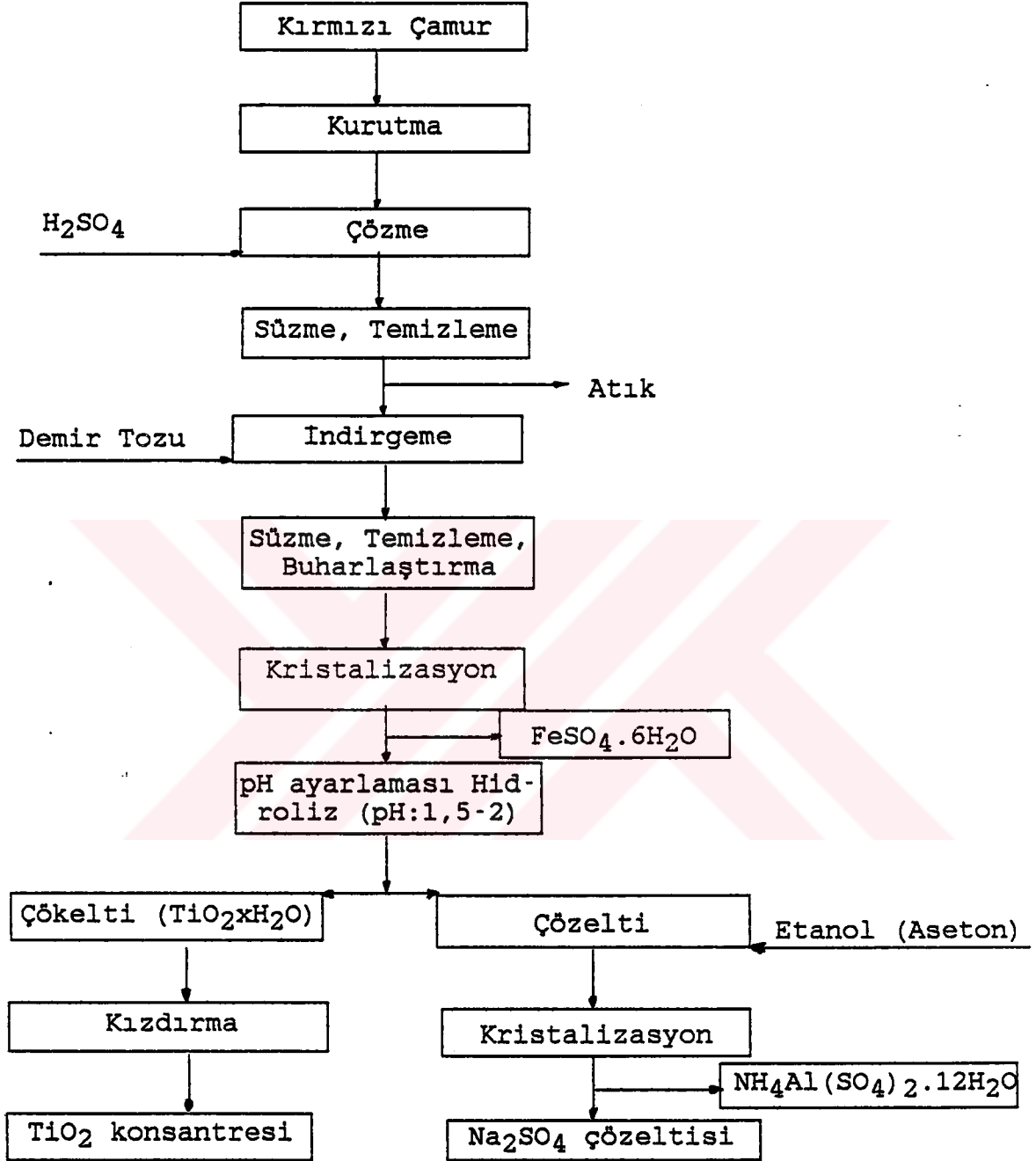
2753

© Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1971

7-481		NH ₄ 2Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O		Ammonium Iron(II) Sulfate Hexahydrate (Mohr's salt)	
d	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	I/I ₁
4	4,30	4.13	3.79	7,24	17
1/4	100	55	55	1	4
Rad. CuKα λ 1.7902 Filter Fe Dia. 7.24 Cu Kα λ 1.7902 Filter Fe Dia. 7.24 Ref. E. Kohler and W. Fenske, Mineralogisches Institut, Freie Universität Berlin, Germany Sps. Monoclinic S.G. P21/a (14) C 0.496 a b 9.28 c 12.37 β 6.22 A 0.738 D _h 2 Ref. Ibid., bychoff, "The Structure of Crystals" 2nd Ed. P. 311 4.25 100 201 2.126 20 20 4.20 100 201 2.126 20 20 4.13 55 111 2.090 8 8 3.97 55 111 2.090 8 8 3.79 55 111 2.090 8 8 3.62 25 121 2.090 8 8 3.42 10 131 2.090 8 8 3.38 10 131 2.090 8 8 3.14 18 250,211 1.901 12 12 3.05 18 250,211 1.901 12 12 3.02 10 202,012 1.874 4 4 2.850 10 202,012 1.874 4 4 Obtained by planimetry of diffractometer lines.					

21-1276		Titanium Oxide		Permalloyhydrate	
d	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	I/I ₁
4	3,25	1.69	2.49	3,25	110
1-11	100	60	50	100	411
Rad. CuKα λ 1.54054 Filter Mono. Dia. 5.47 Cu Kα λ 1.54054 Filter Mono. Dia. 5.47 Ref. National Bureau of Standards, Memo. 25, Sec. 7 (1953) Sps. Tetragonal S.G. P4/m (136) C 0.6442 a c 4.593 b β Co 2.892 Z 2 D _h 4.250 Ref. Ibid.					
d	hkl	d Å <td>I/I₁</td> <td>hkl</td> <td>I/I₁</td>	I/I ₁	hkl	I/I ₁
4	3,25	1.69	2.49	3,25	110
1-11	100	60	50	100	411
No impurity over 0.001% Ref.					

Şekil 17. Difraksiyon Grafikleri Alınan Maddelerin ASTM Kartları



Şekil 18. Kırmızı Çamurdan $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 Konsantresi ve Na_2SO_4 Elde Edilmesi Akım Şeması.

**KAYNAKLAR**

- 1-SIMOND, G., SOLYMAR, K. TOTH, P., 1979, Chemical Background and Technology of Processing Bauxite to Alumina, Group Training in Production of Alumina, Volume 2, UNIDO Budapest, 10-21.
- 2- GÜNDÜZ, T. GIRGIN, I., 1980, Seydişehir Tesisleri Artıklarından Kırmızı Çamurun Soda-Kireç-Karbonla Sinterlenmesi, VII. Bilim Kongresi, Kuşadası, AYDIN.
- 3- E.A.T. Alumina Müdürlüğü Raporları Seydişehir.
- 4- ZAMBO, J, ORBAN, F., SIGMOND, G., CSAK, J., 1980, Study on the Disposal and Utilization of Bauxite Residues Final Report, Budapest.
- 5- SOLYMAR, K., HORVATH, GY., ZOLDI, J. TOTH, L., 1979, Technological Investigations of Bauxites and Red Muds, Group Training in Production of Alumina, Vol:6, UNIDO, Budapest, 74-95.
- 6- THAKUR, R.S. SANT, B.R., 1974, Utilization of Red Mud, J.Scient Ind. Res., Vol 33, 408-416.
- 7-THAKUR, R.S., SANT, B.R., 1983, Utilization of Red Mud: Part II-Recovery of Alkali, Iron, Aluminium, Titanium and Other Constituents and the Pollution Problems, J. scinet Ind. Res. Vol 42, 456-469.
- 8- ŞENTÜRK H.B., 1983, Türkiye'deki Titanlı Demir Cevherlerinden Yararlanma Yollarının Araştırılması. Doktora Tezi, K.Ü. Fen.Ed.Fak. Trabzon, 3.
- 9- KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology,

C.H. Winter, E.A. Gee, Vol 14, 191-192.

- 10- SIGMOND, G., SOLYMAR, K., TOTH, P., 1979, Chemical Background and Technology Processing Bauxite to Alumina, Group Training in Production of Alumina Vol 2, UNIDO Budapest 2.1.
- 11- IBID, 2.19.
- 12- ZAMBO, J., ORBAN, F. SIGMOND, G.CSCAK, I., 1980, Study on the Disposal and Utilization of Bauxite Residues, Final Report, UNIDO Budapest, 2.5.
- 13- IBID, 2.10-2.11.
- 14- IBID, 2.7.
- 15- SIGMOND, G., SOLYMAR, K., TOTH, P., 1979, Group Training in Production of Alumina Vol:2, UNIDO, Budapest, 2.13.
- 16- IBID, 2.75
- 17- IBID, 2.76.
- 18- IBID, 2.78.
- 19- PRAKASH, S., HORVATH, Z., 1979, Behaviour of Titanium Minerals in the Titanium Rich Indian Bauxite during It's Digestion by Bayer's Process, Publ. Techn. Univ. Heavy Industry, Series B. Metallurgy, Vol. 34, 43-63.
- 20- ZAMBO, J., ORBAN, F., SIGMOND, G., CSCAK, I., 1980, Study on the Disposal and Utilization of Bauxite Resudies, Final Report UNIDO, Budapest, 3.1-3.12.
- 21- KIRK-OTHMER, 1978, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley, Vol:2, 140-143.

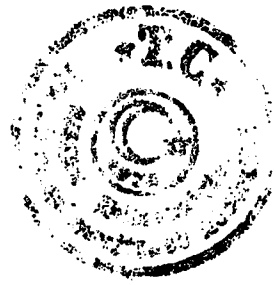
- 22- FURSMAN, O.C. et. al. 1970, Utilization of Red Mud Residues From Alumina Production Report of Investigations 7454, Washington .
- 23- COLOMBO, U. and SIRONI, G., 1967, Process For The Production of Iron Sponge and the Recovery of Titanium and Aluminum From Red Slurries of Bauxite, U.S. Patent Office 3,295,961, Patented Jan 3.
- 24- THAKUR, R.S. et al., 1977, Studies on The Metallization of Bauxite Residue (Red Mud). Reprinted from Metals and Minerals Review, Vol XVI No: 10, 16-17.
- 25- GÖZMEN, T. ve diğ erleri, 1983, Kırmızı Ç amurun Değerlendirilmesi, Proje No: 07 18 01 82 03, Yayın No: 114, 4-7.
- 26- SARGIC, V., LOGOMERAC, V., 1974, Leaching and Exraction in the Complex Processing of Red Mud, Trav. Com. Int. Etude Bauxites oxydes, Hydroxydes Alum. Vol 11, 71-78.
- 27- FURSMAN, O.C., et.al., 1970, Utilization of Red Mud Residues From Alumina Production, Report of Investigation 7454, Bureau of mines, Washington, 27-29.
- 28- CAZAFURA, K., FEGES, J. 1964, Principles for the Production of Titanium, Aluminum and Vanadium From Red Mud Acid Leaches, Rudarsko-Metalurski Zbornik No:3, 225-241.
- 29- ZAMBO, J., ORBAN, F., SIGMOND, G., CSCAK, I., 1980,

- Study on the Disposal and Utilization of Bauxite Residues Final Report, UNIDO, Budapest, 5.4-5.5.
- 30- GÖZMEN, T. ve diğ erleri, 1983, Kırmızı Ç amurun Değ erlendirilmesi, Proje no:67 18 01 82 03. Yayın no:114, 20-24.
- 31- PRAKASH, S., HORVATH, Z., 1981, Study on Caus- tificability of the Red Muds Obtained From the Digestion of Titanium Rich Bauxite Charges, Publ. Techn. Univ.Heavy Industry, Series B. Metallurgy Vol:34, 91-107.
- 32- TEMUR, C., Ç ELİK, Ö., BÜYÜKÇ INAR, O., 1983, Alumina Üretiminden Gelen Kırmızı Ç amurun Değ erlendi- rilmesi, Proje No: I/04.00000, Rapor No: 87, MTA. Ankara.
- 33- IBID, 17.
- 34- ZAMBO, J., ORBAN, F., SIGMOND, G., CSCAK, I., 1980, Study on the Disposal and Utilization of Bauxite Residues,Final Report, UNIDO, Buda- pest, 5.5-5.8.
- 35- YAMADA, K., FUKUNAKA, T., HOROTO, T., 1979, Proces of Removal from Waste Gas by Red Mud. AIME, 108th Annual Meeting of New Orleans.
- 36- Ç ENGELOĞ LU, Y., MIRZAOĞ LU R., 1987, SO₂'nin Kırmızı Ç amurla Tutulması, S.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Fen Bilimleri Dergisi. Sayı:6, 103-110.
- 37- SIENKO, M.J., PLANE, R.A., 1986, Chemistry, Principles and Properties. Ç eviri Temel Kimya, Savaş



yayınları, 362-364.

- 38- BAYKUT, F., 1979, Modern Genel Anorganik Kimya, 1-Ü.
735-736.
- 39- MELLOR, J.W., Sc.D, S.F.R., 1947, Inorganic and
Theoretical Chemistry, Vol: VII, Chapter XII,
Longmans, Green and Co. London, 1-6.
- 40- CLARK, R.J.H., 1968, The Chemistry of Titanium and
Vanadium, c hapter 1, Elsevier Publishing
Company, 1-2.
- 41-ŞENTÜRK, H.B., 1983, Türkiye'deki Titanlı Demir Cevher-
lerinden Yararlanma Yollarının Araştırılması,
Doktora tezi, K.Ü. Fen.Ed.Fakültesi, Trabzon,
4-12.
- 42- SCHEFFER, E. R., 1961, Treatise on Analytical
Chemistry, Part II, Vol:5 Interscience
Publishers, New York, 1-59.
- 43- ŞENTÜRK, H.B., 1983, Türkiye'deki Titanlı Demir Cev-
herlerinden Yararlanma Yollarının Araştırıl-
ması, Doktora tezi, K.Ü. Fen-Ed.Fakültesi,
Trabzon, 14-18.
- 44- KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology,
Blair, L.R., Beacham; H.H., Nelson, W.K.,
Vol:14, 219-231.
- 45- SHEREVE, R.N.1983, Kimyasal Proses Endüstrileri Cilt:1
(Çeviri A. ihsan Çataltaş), İstanbul, 550-552.
- 46- IBID, 458-460.
- 47- SOLYMOR, K. et.al., 1979, Manual for Laboratory, Group
Training in Production of Alumina Vol:8,



- UNIDO, Budapest. 8.43-8.45.
- 48- IBID, 8.49-8.50.
- 49- GÜNDÜZ, T., 1984, Kantitatif Analiz Lab. Kitabı A.Ü., Ankara, 106-108.
- 50- SNELL, F.D., ETTRE, L.S.1974, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Vol :19, New York 107-112
- 51- SOLYMAR, K., et.al. 1979, Manual for Laboratory, Group Training in Production of Alumina, Vol:8, UNIDO, Budapest, 8.48-8.49.
- 52- GÜNDÜZ, T., 1984, Kantitatif Analiz Lab. Kitabı A.Ü. Ankara, 242-246.
- 53- SOLYMAR, K., et.al., 1979. Manual for Laboratory, Group Training in Production of Alumina, Vol:8, UNIDO, Budapest, 8.87-8.95.
- 54- IBID, 8.41-8.42.
- 55- ŞENTÜRK, H.B., 1983, Türkiye'deki titanlı demir cevherlerinden yararlanma yollarının araştırılması, Doktora tezi, K.Ü.Fen-Ed.Fak. Trabzon, 79-85-
- 56- ERDEM, B., BAYKUT, F., 1978, Analitik Kimya I.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları No: 38, İstanbul.
- 57- ŞENTÜRK, H.B., 1983, Türkiye'deki Titanlı Demir Cevherlerinden Yararlanma Yollarının Araştırılması, Doktora tezi, K.Ü.Fen-Ed.Fak. Trabzon, 54-59.
- 58- ÖZDEMİR, M., 1984, Analitik Kimya, Atatürk Üniv. Er-



zurum., 23-44

59- CRC. Handbook of Chemistry and Physics, 1975 56th Edition, CRC Press, U.S.A.

60- CULLIYT, B.D., 1966, x-Işınlarının Difraksiyonu, (Çeviren A. Sümer), I.Ü., 400-408.



ÖZGEÇMİŞ

1963 Yılında Konya - Seydişehir Çavuş Köyü'nde doğan Yunus Çengelolu ilkokulu aynı köyde bitirmiştir. 1974 yılında Ivriz Öğretmen Lisesi'nde orta tahsiline başlamış, 1980 yılında Beyşehir Lisesi'nden mezun olmuştur. 1984 yılında S.Ü. Müh. Mim. Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirerek 1987 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansını tamamlamış aynı yıl doktora başlamıştır.

S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmakta olup evlidir ve iki çocuğu vardır.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi