

ZİRKONYUM VE ZİRKON

Şefik Ramazanoğlu

Özet- Bu çalışmada zirkonyum (Zr) ve en önemli Zr minerali olan zirkon, teknik ve ticari açıdan incelenmiştir. Zr periyodik cetvelin IV. Grubunda bulunur ve yer kabuğundaki ortalaması 200 ppm dir. Zirkonyumun 14 minerali olmasına rağmen bunlardan en önemlisi zirkondur (ZrSiO₄). Zirkon ve Zr kimyasalları; demir-çelik, döküm, seramik, refrakter malzeme, boya, kağıt, gübre ve kimya sanayii ile nükleer santrallerde kullanılır. Dünya konsantre zirkon üretimi 522.000-745.000 ton/yıl arasındadır ve zirkon fiyatları arz ve talebe göre ton başına 139.2 ile 522.0 USD arasında değişir.

Anahtar Kelimeler- Zirkonyum, zirkon.

Abstract- In this study, zirconium (Zr) and zircon, which is the most important mineral of zirconium, were examined as technical and commercial. Zirconium exists in the Group IV of the Periodic Table and it's average of the Earth Crust is 200 ppm. Although zirconium has 14 minerals, the most important of them is zircon (ZrSiO₄). Zircon and Zr chemicals are used in iron-steel, casting, refractories, ceramic, painting industries, paper, manure, chemical industries and nuclear power plants. The world concentrated zircon production is between 522.000 and 745.000 tons per year and according to supply and demand, it's prices vary between 139.2 and 522.0 USD per ton.

Keywords- Zirconium, zircon.

I. GİRİŞ

Zirkonyum (Zr) elementi periyodik cetvelin 4. grubunda olup, atom numarası 40, atom ağırlığı 91.22 dir. Yoğunluğu 6.5 gr/cm³, valansı 2 ve 4, ergime sıcaklığı 2430 °C, kaynama sıcaklığı > 2900 °C ve yüzey merkezli kübik yapıdadır. Zr aynı grupta bulunan Hf ile benzer kimyasal özelliklere sahiptir ve bu yüzden minerallerde

belli oranlarda birlikte bulunurlar. Zr; ultramafitlerde 45 ppm, mafitlerde 140 ppm, granitoidlerde 175 ppm, kireçtaşlarında 19 ppm, kumtaşlarında 220 ppm, şeyllerde 160 ppm oranında bulunur [1]. Zirkonyumun yer kabuğundaki ortalaması ise 200 ppm' dir [2]. Zr litofil bir elementtir ve yer kabuğunu oluşturan kayaçlar içinde (ultramafitler ve kireçtaşları hariç) hemen hemen homojen dağılım gösterir. Bu yüzden büyük miktarlarda zirkonyum yataklarına rastlanmaz, plaser adı verilen ve ağır mineral içeren kumlardan elde edilir. Buna karşılık yer kabuğunda zirkonun yaklaşık dörtte biri (47 ppm) oranında bulunan Cu elementi milyonlarca tonluk maden yatakları oluşturmuştur.

Zirkonyum, element olarak Zr bileşiklerinin redüklenmesi ile elde edilir [3].

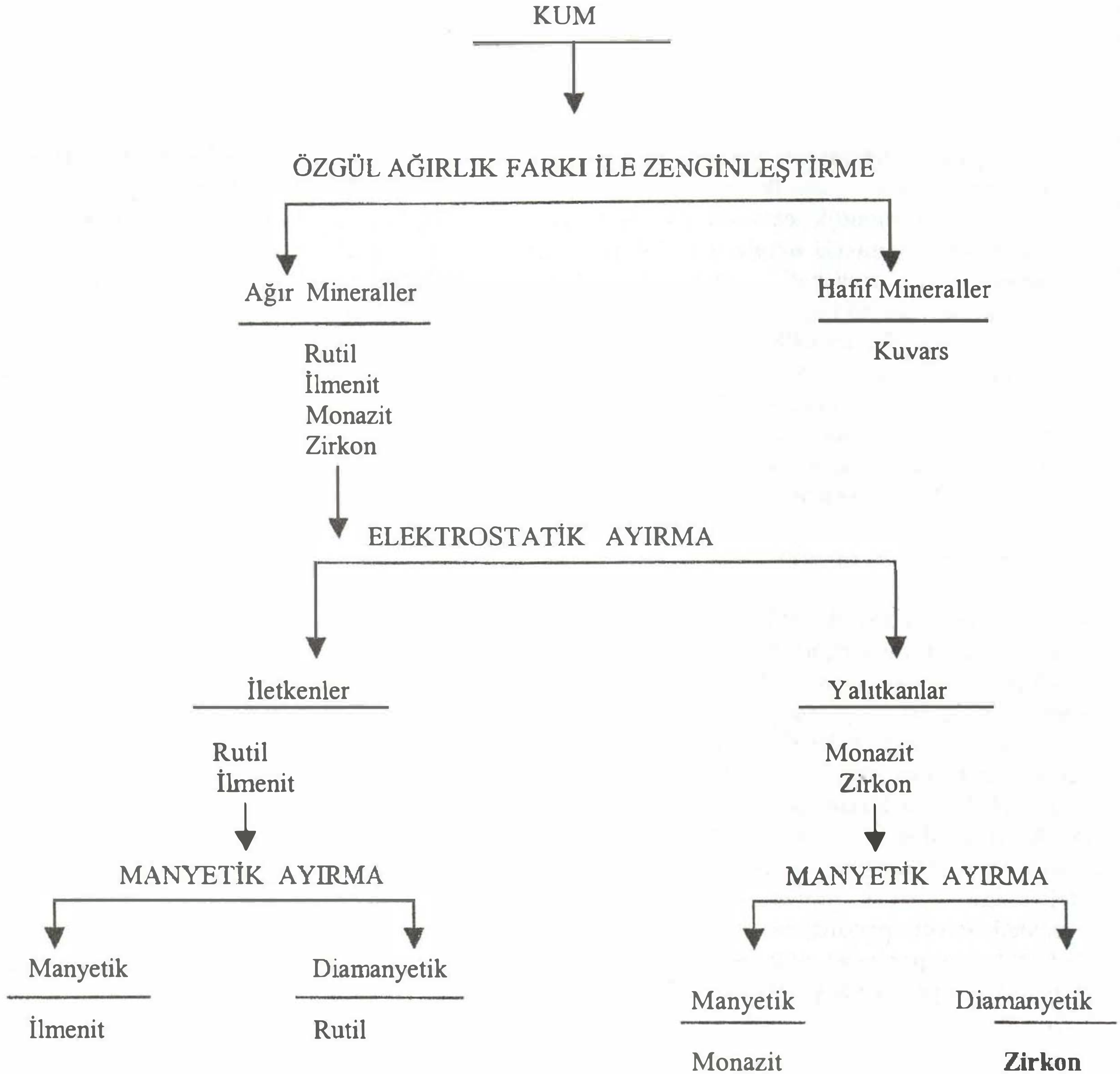


Metalik Zr kimyasal bakımdan çok aktiftir. Özelliklerini farkedilir derecede bozan N, O, H ve diğer elementler ile çok kolay reaksiyona girer. Bu yüzden metalik Zr üretimi, özel metal kaplar içerisinde inert gaz ortamında gerçekleşir [3].

Doğada toplam 14 Zirkonyum minerali bulunmakla birlikte, ekonomik bakımdan en önemlileri zirkon (ZrSiO₄) ve baddeleyit ((Zr,Hf) O₂ . SiO₂) ' tir. Zirkonun teorik bileşimi % 67.2 ZrO₂ ve %32.8 SiO₂ şeklinde olup ayrıca % 1-4 oranında Hf 'da bulunur. Bu küçük miktar zirkonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bir azalma meydana getirmez. Malzemenin ticari değeri ZrO₂ oranına bağlıdır. Zirkon adı, Farsça zar (altın) ve gun (renk) kelimelerinden türetilmiştir. [4]. Zirkon, küçük kristaller halinde mağma kristallenmesinin ilk evresinde katılan bir mineraldir. Tam şekilli ve iri kristallerine pegmatit ve nefelinli siyenitlerde rastlanır. Zirkon en çok, sodyumca zengin asidik magmatik kayalarda (SiO₂ oranı % 66 dan fazla), özellikle granit

ve granodiyorit, gibi granitoidlerde bulunduğundan, bu kayalardan kaynaklanan plaser birikimlerinde ilmenit ve rutile birlikte ekonomik yataklar oluşturmaktadır. Bu kayalar zaman içerisinde hava ve su etkisi altında ayrışır. Özellikle feldspat mineralleri kil minerallerine, Fe ve Mg' lu mineraller de klorit ve kil mineralleri ile Fe oksitlerine dönüşürler ve su ile ortamdan ayrılırlar.

Böylece kimyasal ve fiziksel olarak dayanımlı olan kuvars, manyetit, ilmenit ve zirkon gibi mineraller, bu kayalardan türeyen arena veya kum içerisinde zenginleşirler. Zirkon Şekil 1' deki akım şeması ile gösterilen yöntemlerle kumdan ayrılarak piyasaya arz edilir [5].



Şekil 1. Kum zenginleştirilmesi için seçilen akım şeması

Zirkonun ısı iletme katsayısı 4.5×10^{-6} kcal/m² h °C, sertliği 7.5 (Mohs), yoğunluğu 4.7 gr/cm³, ışığı kırma indisi 1.9-2.0, ergime noktası 2430 °C ve rengi kahverengi, sarı, kırmızımsı, şeffaf ve diğer renklerde olabilir.

II. ZİRKON VE KULLANIM ALANLARI

ZrO₂ diğer oksitler gibi iyonik bağlı olup, saydamlık, ısı ve elektrik iletimine direnç, diamanyetizma, kimyasal kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik gibi

üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca yüksek elastik modül ve sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genişleme katsayısı, korozyona direnç ve yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncına sahip olması gibi avantajları da mevcuttur [6].

Saf ZrO₂ farklı sıcaklıklarda 3 farklı kristal yapısında bulunur. ZrO₂ oda sıcaklığından 1170 °C ye kadar monoklinik, 1170-2370°C arasında tetragonal ve 2370 °C nin üzerinde ise kübik biçimlerde bulunur. Sıcaklıkların artırılması ile bir üst kristal biçimine geçiş olur ve bu

arada % 5 hacim artışı meydana gelir. Bunu engellemek ve ZrO₂'ı kararlı hale getirmek için CaO, MgO ve Y₂O₃ ilave edilir [6].

Satılabilir kalitedeki zirkon konsantresinin kimyasal bileşimi Tablo 1. 'deki gibi olmalıdır [7].

Tablo 1. Satılabilir kalitedeki zirkon konsantresinin kimyasal bileşimi

Bileşen	ZrO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
%	66.75	32.65	0.04	0.19	0.04	0.02

Zirkon ve zirkonyum türevleri demir-çelik, refrakter malzeme, seramik, boya, kağıt, tekstil, gübre, nükleer santraller, makina, uçak, elektrik-elektronik, makyaj malzemesi, kimya ve deri endüstrilerinde gittikçe artan miktarlarda kullanılmaktadır [8].

Zirkon, demir-çelik endüstrisinde döküm kumu olarak kullanılır. Standart döküm kumu olarak ortalama % 65 ZrO₂ içeren konsantre gerekir, Fe₂ O₃ oranı % 0.06- 0.1 arasında olmalıdır. İyi dereceli ürün olarak en az % 66 ZrO₂ ve en fazla % 0.05 Fe₂ O₃ içeren konsantre anlaşılır. Zirkonun yüksek ısı iletkenliği ve yüksek yoğunluğu, ergimiş metalin daha hızlı bir şekilde soğumasını sağlar. Zirkon, silis kumunun ısı iletkenliğinin ve yoğunluğunun yaklaşık iki katına sahiptir ve ondan iki kat daha fazla ısı emebilir. Sonuçta soğuma olayı silis kumuna göre yarı yarıya daha kısa zamanda gerçekleşir. Bu nitelikler, dökümcülere yönlendirilmiş katılaşmayı kontrol etmede faydalar sağlamaktadır. Zirkon kumu çoğu zaman soğutma plakalarının yerine kullanılarak tasarruf sağlar. Zirkon kumu silis kumunun 1/3 ü kadar genişler ve genişmeden doğan bazı sakıncalar döküm kumuna zirkon katılarak giderilmiş olur. Zirkonun dökümcülükte kullanılan en büyük özelliği, ergimiş metale karşı dirençli olmasıdır. Bu yüzden zirkon ve ergimiş metal arasında sürtünme ve tutma (yapışma) meydana gelmez. Böylece düzgün ve pürüzsüz yüzeyler elde edilir. Kontinu döküm makinelerinde pota dibi tuğlaları zirkondan imal edilir.

Seramik sanayiinde zirkon, hem bünyede hem de sırda kullanılmaktadır. Bünyede kullanıldığında çatlakları engeller ve dayanımı arttırır. Yüksek sıcaklık ve aşınmaya karşı dirençli seramikler için (özellikle uçak motorlarında) önemli hammaddelerden birisi de zirkondur. Renkli seramik sırı için istenen pek çok farklı renk, Zr 'un diğer elementler ile yaptığı kombinasyonlarla elde edilir. Sarı renk için Zr-V ile Zr-Pb-Si, turkuaz için Zr-V-Si, gri için Zr-Co-Ni-Si ve pembe renk için Zr-Fe-Si kombinasyonları kullanılır. Zirkon ayrıca, seramik boyalarını sabitleştirmede kaplayıcı madde olarak kullanılır. Böylece seramikler ultraviyole ışıklardan ve kireçlenmeden kaynaklanan deformasyonlara karşı korunurlar. Sırda kullanılacak zirkonun 15 mikrondan daha ince, tercihen 5 mikron inceliğinde olması gerekir. Bu amaçla kullanılacak

zirkonun düşük Fe ve Ti oksitleri içermesi gereklidir. Seramik sırnın zirkon kapsamı % 4-15 arasında değişir. Daha yüksek zirkon içeriği seramik yüzeyinde hafif bir pürüzlülüğe yol açar [4]. Benzer durum metaller üzerine kaplanacak Zr esaslı seramik kaplamalar için de sözkonusudur. Bunu gidermek için amonyum bikromat tuzu kullanılarak gözeneklerde Cr₂O₃ oluşturulması, pürüzlülüğün azaltılması ve bu sayede yüksek korozyon direnci sağlanması yolları denenmektedir [9].

Refrakter malzeme endüstrisinde zirkon, refrakter malzemede meydana gelen çatlakları gidermede kullanılır. Bunun için ZrO₂ , elektrik arkıyla yeniden izabe edilir veya % 10 MgO - CaO eklenerek refrakter malzeme dengeli duruma getirilir [3].

Zirkonyum kimyasalları çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Kişisel bakım malzemesi olarak ter önleyici, oje ve çeşitli kremlerin bileşiminde kullanılır. Mürekkep, boya, zehir, yapıştırıcı, gıda ambalaj, deri tabaklama, kumaş işleme gibi endüstri dallarında ve böbrek diyaliz makineleri filtrelerinde yaygın olarak zirkonyum kimyasalları kullanılmaktadır.

Yüksek fiziksel ve kimyasal dayanımı sebebi ile zirkon, nükleer santrallerin yakıt çubuklarında da kullanılmakta ve bu özelliğinden dolayı ayrı bir önemi bulunmaktadır. Ayrıca iri ve öz şekilli zirkon kristalleri yarı değerli mücevher olarak kullanılmaktadır.

III. DÜNYA ZİRKON ÜRETİMİ

Önemli zirkon üreticisi ülkeler Avustralya, G. Afrika Cumhuriyeti ve A.B.D.'dir. Daha az miktarda üretim yapan diğer ülkeler Brezilya, Çin, Hindistan, Malezya, Sri Lanka ve Tayland'dır. Tablo 2 dünyada bilinen yatakların rezervlerini ülkeler bazında vermektedir. Tablo 3' te ise üretici ülkeler ve yıllara göre zirkon üretimi ton olarak gösterilmiştir [10,11]. 1990-1997 yılları arasındaki zirkon konsantresi fiyatları Tablo 4 'te verilmiştir.

Tablo 2. Dünyada Bilinen Zirkon Rezervleri

Ülke	Rezerv (milyon ton)
Avusturalya	6.3
G.Afrika C.	14.3
A.B.D.	1.7
Ukrayna	4.0
Hindistan	3.4
Çin	0.5
Brezilya	0.4
Diğerleri	0.8
Toplam	31.4

Tablo 3. Üretici ülkelerin yıllara göre konsantre zirkon üretimi (ton)

Ülke	1976	1977	1978	1979	1980	1990	2000	2001
Avustralya	420 000	398 000	392 000	447 000	487 000	442 000	400 000	400 000
A.B.D.	80 000	90 000	75 000	70 000	70 000	102 000	100 000	100 000
G.Afrika C.	11 200	16 800	36 200	81 600	79 800	180 000	400 000	300 000
Hindistan	10 300	10 700	11 200	12 400	13 400	18 000	19 000	19 000
Brezilya	3 000	4 600	4 300	3 300	4 500	3 000	19 000	30 000
Diğerleri	3 165	1 864	4 225	2 786	2 270	---	102 000	221 000
Toplam	527 665	521 964	522 925	617 086	656 970	745 000	1040 000	1070 000

Tablo 4. 1990-1997 Yılları Arasında Zirkon Fiyatları (USD/ton,)

Yıl	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Fiyat	552.0	373.9	222.2	139.2	177.5	244.6
Yıl	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Fiyat	342.5	365.7	355.0	311.0	396.0	370.0

IV. TÜRKİYE'DE ZİRKON

Türkiye'de işletilen bir zirkon yatağı bulunmamakla beraber bu yönde araştırma faaliyetleri mevcuttur. Türkiye'deki ilk zirkon araştırmalarından birisi Kumbaba-Şile (İstanbul) sahillerinde 1988 yılında yapılmıştır. Sahil kumu kuvars, feldspat, kavkı parçası, kayaç kırıntısı, manyetit, martit, ilmenit, rutil, epidot, ojit, zirkon ve garnet içerir. Kumun ZrO_2 kapsamı % 2.75 'tir. Tüvonan kumdan % 3.5 oranında ağır mineral konsantresi elde edilmiş ve bu konsantreden % 66 kazanma verimi ile % 53 ZrO_2 ve % 10 TiO_2 içeren ürün elde edilmiştir. Zirkon 0.212 mm 'nin altındaki fraksiyonlarda zenginleşmiştir [12]. 1990 yılında İTÜ ve Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi tarafından ortaklaşa bir pilot üretim tesisi yapılmıştır. Çayeli (Rize) güneyindeki İncesu Deresi havzasında sahilden 25-60 km içeride yapılan bir çalışmada; zirkon minerallerinin daha çok ince kum fraksiyonlarda bulunduğu ve 550 ppm mertebesindeki Zr oranının, 175 ppm değerindeki granitoid ortalamasının yaklaşık 3 katı olduğu belirtilerek sahil kumlarının önemine dikkat çekilmektedir [13].

Zirkon Türkiye'de ağırlıklı olarak seramik sanayiinde kullanılmakta ve yıllık ortalama 5 milyon USD değerinde ithalat yapılmaktadır [6].

V. SONUÇLAR

- Yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri ile zirkon ve Zr kimyasalları, günümüzde, gittikçe artan bir öneme sahiptirler. Üretim de buna paralel olarak artmaktadır.
- Yerkabuğunda pek çok elemente göre daha bol olan Zr, jeokimyasal özelliğinden dolayı büyük yataklar oluşturamamaktadır.
- Türkiye'de zirkon üretimi yoktur. Giderek önem kazanan bu mineral için ayrıntılı ve kapsamlı çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1].Yılmaz, O., İpekoğlu, B., Boztuğ, D., Pehlivan, R., Sezer, H.,Gürel, L., Birdane, G., “Karadeniz Bölgesi Granitoid Kuşaklarına Bağlı Zirkon Oluşumlarının Belirlenmesi”, DPT 90 K 120570 No’lu Teknolojik Araştırma Projesi, İ.Ü. Jeoloji Müh. Böl., 249 s. ,1995, (Yayınlanmamış)
- [2].Vinogradov, A.P., “The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements:”, London ,1959
- [3].Tulgar, H.E, “Ferroalaşımlarm İstihsalı, Elektrometalürji”, İTÜ Yayın No:724, 1968
- [4]. Templeton, D., “Zircon”, US Department of The Interior Bureau of Mines Special Publication, Sept.1993
- [5]. Önal, G., “Cevher hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri”, İTÜ Maden Fak., 1985
- [6]. Toplan, N., “Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği İle Seramik Esaslı Şekilli Parça (Zirkonya Esaslı Tüp) Üretimi”, Doktora Tezi, SAÜ, 2001
- [7]. DPT, “Madencilik Özel İhtisas Komisyonu , Metal Madenler Alt Komisyonu, İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu”, Yayın No:2622, 2001
- [8]. Kırıkoğlu,S., “Endüstriyel Hammaddeler”, İTÜ Yayınları No.1418, 1990
- [9]. Çevik, İ., “Zirkonya Esaslı Seramik Kaplamanın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Değiştirilmesi”, Doktora Tezi, İTÜ, 1990
- [10]. Macpherson ,M.H., “ Zircon to The Year 2000” Industrial Minerals Refractories Supplement, April Page 83-88, 1983
- [11].Temur, S., ” Endüstriyel Hammaddeler” S.Ü. Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Yayını, s.230, 1994
- [12].Önal, G., Acarkan, N., Gürkan, V., Acarkan,S.,Ipekoğlu, B., “The Benefication of Zircon Occuring In The Beach Sand At Şile Region”, II. International Mineral Processing Symposium, p. 331-340, Izmir, 1988
- [13].Ramazanoğlu, Ş., “Rize, Kaptanpaşa-İncesu-Cimilbaşköy Kesiminin Endüstriyel Hammadde Durumunun İncelenmesi”,Doktora Tezi, İ.Ü., 1996