

İlmenitin Rutile Dönüştürülmesi Yöntemleri

(Methods of Conversion of Ilmenite into Rutile)

İsmail GİRGIN*

ÖZET

Dünyada titan dioksit pigment tüketiminin giderek artmasına karşın doğal rutil üretiminin azalması üreticileri yapay rutil eldesi için yeni prosesler geliştirmeye zorlamaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda başlangıç maddesi olarak hemen her zaman ilmenit kullanılmıştır. Bu derlemenin amacı ilmenitin titan dioksit (rutile) dönüştürülmesi yöntemlerini özetlemektir.

ABSTRACT

The Increase In world consumption of titanium dioxide pigment *and* shortage in natural rutile production have led the producers to find out new processes for making rutile substitutes. In the studies that have been carried out In this field, always ilmenite has been used as an original material. This paper aims at summarising the methods of converting ilmenite Into titanium dioxide (rutile).

(*J Dr. H. t). Mühendislik Fakültesi, ANKARA.

1. GİRİŞ

Titan, mühendislikte kuBamian metallere arasında doğadaki yaygınlığı bakımından alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sıradadır. En önemli titan cevherleri rutil (TiO_2) ve ilmenittir ($FeTiO_3$). Rutil cevheri yaklaşık % 95 TiO_2 ilmenit cevheri ise yapısındaki farklılıklara baêu olarak % 40 - % 60 arasında TiO_2 içerir.

Doğada ticari önemde rutil cevherinin çok az olmasına karşın ilmenit cevheri bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Rutilin hemen tümü sahil kumlarından, ilmenit ise sahil kumlarından olduğu kadar diğer tür cevher yataklarından da elde edilmektedir. Başlıca rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da; ilmenit yatakları da Avustralya, Norveç, SSCB, ABD, Kanada ve Brezilya'dadır.

İlmenit cevherinden aşağıda belirtilen aşamalardan geçilerek metalik titan elde edilmektedir.

- İlmenit cevheri üretimi
- İlmenit konsantresi üretimi (Cevher zenginleştirme)
- İlmenit konsantresinin titan dioksit konsantresine dönüştürülmesi
- Titan dioksit konsantresinden pigment kalitede titan dioksit eldesi
- Pigment kalitede titan dioksitten metalik titan alaşımları eldesi.

Bu derlemede pigment titan dioksit üretiminden önceki aşama olan ilmeni-

zin titan diokside (rutüe) dönüştürülmesi anlatılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Türkiye'deki Titan Kaynakları ve Titan Mineralleri Tüketimi

KÖKSOY (1975) ve AKAR (1974) Türkiye Doğu Karadeniz Sahil plaserlerinde yaklaşık % 6 TiO_2 . GİRGİN (1980) Seydişehir kırmızı çamur artıklarında yaklaşık % 5.5 TiO_2 , ÇAĞATAY (1979) da Hakkari - Çukurca - Taşbaşı fosil plaser zuhurunda yaklaşık % 15 TiO_2 bulunduğunu belirtmektedir. En son anılan cevher üzerinde Ma* den Tetkik ve Arama Enstitüsü laboratuvarlarında cevher zenginleştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Ayrıca, ülkemizdeki demir ve boksit cevherleri önemsiz miktarda titan içermektedir.

Türkiye tüm titan mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü'nün 1976 - 1980 yılları arasındaki dış ticaret yıllık istatistik sonuçlarına göre, titan cevheri ve titan oksitleri ithalatı Çizelge 1'de verilmektedir.

2.2. Dünya Titan ve Titan Mineralleri Üretim, İhracat ve İthalatı

Institute of Geological Sciences'm 1976 - 1980 yılları arasındaki dünya mineral istatistikleri sonuçlarına göre, başlıca titan ve titan mineralleri üretici, ihracatçı ve ithalatçı ülkeler Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 1. Türkiye'nin Titan Cevheri ve Titan Oksitleri İthalatı

Madde	Miktar, Kg.				
	1976	1977	1978	1979	1980
Titan Cevheri	2 349 689	3 225 359	699 680	1 929 774	2 110 586
Titan Oksitleri	2 148 076	3 121 147	999 639	3 321 314	1 680 770

ÇİZELGE-2
Ülkelere Göre 1980 Yılı Titan ve Titan Mineralleri
Üretim, İhracat ve İthalatı

Ülke	Madde	Miktar/ 3ton		
		İretim	İhracat	İthalat
AVUSTRALYA	İlmenit	1 309 232	1 333 800	
	Rutil	293 748	315 314	
	Lekoksen	26 797	24 207	
	Oksitler ³		14 800	
NORVEÇ	İlmenit	827 824		
	Diğer Mineraller		1 137	
ABD	İlmenit	497 937 ^u		324 308
	Rutil ^c			255 468
	İlmenit-oksitler		41 800	176 450
	Diğer Mineraller		567	
	Metallik Titan		4	
SSCB	İlmenit	40 p nnn		
	Diğer Mineraller	q nnn		
HİNDİSTAN	İlmenit	1 d RS6		
	Diğer Mineraller	7 192		
MİT. FİCTÜ	İlmenit		127 327	
SRI LANKA*	İlmenit	1 956	970	
	Diğer Mineraller	1 789		
BREZİLYA	İlmenit	14 080 ^d		5 b öl'S
	Rutil	4 b U ^d		4 9h4
	Oksitler			J.b lb£
JAPONYA	Oksitler		1 4£ 343	21 011"
	Diğer Mineraller			409 OSÜ
	Cüruf			1sa fi63
	Metallik Titan		8 065	
B. ALMANYA	İlmenit	3 149		451 OS8
	Oksitler	178 572		7Q"934
	Diğer Mineraller	6 114		33 814
	Metallik Titan	2 233 *		
İNGİLTERE	İlmenit			261 842
	Oksitler		108 155	28 302
	Diğer Mineraller		645	50 809
FRANSA	İlmenit			85 377
	Oksitler		107 598	43 887
	Diğer Mineraller		2 160	9 167
	Metallik Titan		737	2 815
İTALYA	İlmenit			25
	Oksitler		19 744	43 678
	Diğer Mineraller			5 425
	Metallik Titan		118	1 539
BELÇİKA-LÜKSEMBURG	İlmenit			33 088
	Oksitler		56 755	21 642
	Diğer Mineraller		2 814	45 020
	Metallik Titan		110	1 420
HOLLANDA	İlmenit		4 174	3'312—" "
	Diğer Mineraller		25 300	20 127
	Metallik Titan		22 212	33 826
	Diğer Mineraller		77	239
KANADA	Curut	175 00ü		

a: Tahmini Değerler b: İlmenit-iekstifesen karışını). urun de danll
c: Yapay rutil dahil u: % 70 - X 72 TiO₂ içerikli

2.3 Titan ve Titan Oksitlerin Kullanım Alanları

Titan dioksidin yaklaşık % 95 i boya, kağıt, plastik ve tekstil sanayiinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Titan dioksidin bazı kurşun karbonat, çinko oksit ve litopon (çinko sülfür - baryum sülfat karışımı) gibi pigmentlere tercih edilmesinin nedenleri aşağıda verilmektedir.

- Opak olması
- Kırılma indeksinin yüksek olması
- Fazla toz bırakmaması
- Kimyasal bakımdan inert olması
- Daha iyi disperse olması
- Kaplama gücünün fazla olması
- Toksik olmamasıdır.

Titan dioksit, rutil ve anataz halinde pigment olarak kullanılmaktadır. Ancak rutil, kaplama gücünün daha fazla olması, daha beyaz olması vb. özelliklerinden ötürü anataza tercih edilmektedir. Ticari amaçla kullanılan beyaz pigmentlerin bazı özellikleri Çizelge 3'de verilmektedir.

Titan dioksidin Öteki başlıca kullanım alanları kaynak elektrodlarının kaplanması, elektronik sanayii ve metalik titan eldesidir. Metalik titan erime noktasının yüksek olması, korozyona dayanıklılığı, hafifliği vb. özelliklerinden ötürü kimya endüstrisi, uzay endüstrisi, çevre kirliliği ve denizaltı uy-

gulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

3. YÖNTEMLER

Titan dioksit tüketiminin çok fazla olmasına karşın doğal rutil yataklarının çok az olması ilmenitin rutile dönüştürülmesini gerektirmektedir, limonitten üretilen rutilin doğal rutil yerine kullanılabilmesi için aşağıda belirtilen özellikleri taşıması gerekir;

- TiO₂ içeriği * *⁹⁵ ya da daha fazla olmalı
- Tane büyüklüğü dağılımı 100 um - 500 um arasında olmalı
- Akışkan yataklı klorlama prosesinde ufalanmamalı ve tepkimeye yatkın olmalı
- Cave Mg içeriği çok düşük olmalı
- Kullanılan prosesin endüstriyel uygulanabilirliği olmalı
- Proses ekonomik olmalıdır.

İlmenitin rutile dönüştürülmesi için, bir kısmı endüstriyel uygulamaya yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır. Endüstriyel uygulama bulmuş üretim yöntemleri demirin indirgenerek metalik halde ayrılması, klorlama, doğrudan asitle özütleme (yüksek sıcaklık (yükseltgeme - indirgeme) işlemlerinden sonra asitle özütleme ve diğerleri olmak üzere başlıca beş grupta toplanabilir.

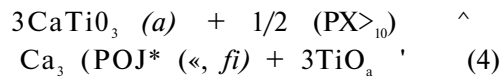
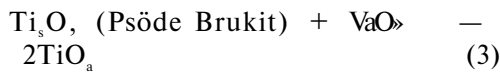
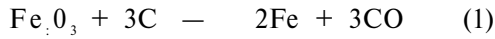
Çizelge 3 — Beyaz Pigmentlerin Bazı özellikleri

Pigment	özgül Ayrık	Kırılma İndeksi	Kaplama Gücü, n ² /Kg.
TiO ₂ Saita	42	2.72	30.1
TiO ₂ , Anataz	3.9	2.52	23.5
Çinko Sülfür	4.0	2.37	11.9
Çinko Oksit	5.7	2.00	4.1
Bazık Kurşun Karbonat	6.8	1.98	3.1
litopon	43	1.84	55

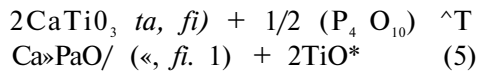
3.1. Demirin İndirgenerek Metalik Halde Ayrılması

Bu yöntemler, GREY ve diğerleri (U973) ve JONES (1973) tarafından incelenen, ilmenitin demir içeriğinin metalik hale indirgenmesi esasına dayanmaktadır. İndirgeme işlemi demirin ergime noktası altında ve Üstündeki sıcaklıklarda yapılabilir.

ELGER ve diğerleri (1974, 1976) ilmenit-kok-kireç karışımının yaklaşık 1500°C da pik demir ve kalsiyum titanatça zengin artığa dönüştüğünü belirtmektedir. Titanca zengin artık bir fosfor tuzu ilavesiyle 1000°C - 1500°C arasında yükseltgenerek rutil ve kimyasal dayanımı zayıf fosfat bazlı camı bir artık kütle elde edilmektedir. Oluşan rutil, sülfürik asit ya da fosforik asitle yıkanarak camı kütleden ayrılmaktadır. Bu yöntemle aşağıda belirtilen tepkimeler sonucu yaklaşık % 95 saflıkta pik demir ve % 86 - % 98 saflıkta rutil elde edilmektedir.



ve/veya •



RADDATZ ve diğerleri (1979) ilmenit - soda - kok karışımının yaklaşık 1300°C da pik demir ve sodyum titanatça zengin artığa dönüştüğünü belirtmektedir. Artık, su ile özütlenerek yüksek soda içerikli titanat (% 66 - % 75 TiO₂) elde edilmektedir. Yüksek soda içerikli titanat sülfürik asit ilavesiyle yaklaşık 500°C da kalsine edildikten sonra su ile özütlenerek düşük soda

içerikli titanata (% 78 - % 89 TiO₂) dönüştürülmektedir. Bu son ürünün sülfat ve klorlama prosesleriyle titan dioksit Üretiminde girdi maddesi olarak kullanılabilmesi söylenmektedir.

O'BRIEN ve diğerleri (1977) püot çapta bir çalışmada ilmenit - karbon karışımını yaklaşık 1200°C da ergime olmayacak şekilde indirgenerek metalik demir ve titan dioksit dönüştürmektedir. Metalik demir, yaş manyetik ayırma yöntemiyle titanca zengin artıktan ayrılmaktadır. Manyetik konsantre yaklaşık % 80 Fe, titanca zengin artık da yaklaşık % 70 TiO₂ içermektedir.

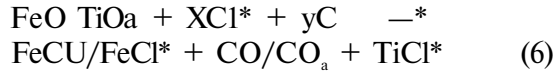
Ticari amaç en Önemli pik demir ve titanca zengin artık (cüruf) üretimi Quebec Iron and Titanium Corporation (Kanada) tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde kaliteli pik demir yanında % 70 - % 72 TiO₂ içerikli artık elde edilmektedir. Titanca zengin artık sülfat prosesiyle titan dioksit üreten tesislerde girdi maddesi olarak kullanılmaktadır.

ilmenitin demir içeriğinin metalik hale indirgenmesiyle titanca zengin artık elde edilmesinin avantajı yalnızca kuru yöntem uygulanması ve demir içeriğinin pik demir olarak değerlendirilmesidir. Yöntemin dezavantajı ise elde edilen titanca zengin artığın yeterince saf olmayışı, üretimdeki tüm Ca ve Mg minerallerinin titanca zengin artıktaki safsızlık olarak kalması ve tane büyüklüğü dağılımının geniş bir aralıkta olmasından ötürü akışkan yataklı klorlama yöntemi için tekrar tane büyüklüğü sınıflaması gerekmesidir.

3.2. Klorlama

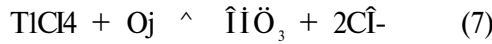
Klorlama yöntemi, yüksek sıcaklıkta ilmenitin bir indirgen yanında klorlanarak titan içeriğinin TiCl₄ (KJN. : 138,4°C) halinde ayrılması esasına dayanmaktadır. DUJN (1960), PATEL ve JERE (1960), GREY ve MERRITT (1980) tarafından elde edilen kinetik ve ter-

modinamik veriler ile PERKINS ve diğ-
erleri (1983), HARRIS ve diğ-erlerinin
(1978) belirttiđi gibi ilmenit en uygun
olarak karbon ve klor gazı ile akışkan
yatak ortamında klorlanmaktadır. İlmenit
_ karbon karışımının klor gazıyla et-
kileşmesi tepkime-6 da verilmektedir.



TITLE ve FOLEY (1973) ilmenit ve TITLE
(1973) ilmenitin bir indirgen (karbon,
hidrojen vb.) yanında hidrojen klorür
gazıyla klorlanmasını da denemiştir.

Klorlama yönteminde oluşan titan
tetraklorür tepkime -7 de verildiđi gibi
oksitlenerek titan dioksit ve klor gazına
dönüştürülmektedir. Kazanılan klor ga-
zı proseste tekrar klorlama amacıyla
kullanılmaktadır.

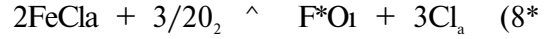


Klorlama yönteminde titan yanın-
da demir, alüminyum, vanadyum, mag-
nezyum, mangan, silis, kalsiyum vb. saf-
sızlıklar da klorlanmaktadır. En önemli
sorun miktarı fazla olan demirin indir-
lenmesidir; İlmenitin klorlanması biran-
sında oluşan klorürlerin ilmenit ve kay-
nama noktaları Çizelge 4'de verilmek-
tedir.

**Çizelge 4. Klorlama Yönteminde Oluşan Klorür-
lerin Erime ve Kaynama Noktaları**

Madde	Erime Noktası °C	Kaynama Noktası °C
TiO_2	-25	136.4
FeCl_2	306	315
FeCl_3	674	1025
AlCl_3	190	182.7
SiCl_4	-70	57.6
VCl_4	-28	148.5
MnCl_2	650	1190
MgCl_2	708	1412
CaCl_2	772	> 1600

Klorlama yönteminin ekonomik ola-
rak uygulanabilmesi için titan tetra-
klorürün oksitlenmesi yanında, oluşan
demir klorürün de oksitlenerek tepki-
me-8 de verildiği gibi klor gazının geri-
ye kazanılması gerekmektedir. Demir
klorürün oksitlenmesi HENDERSON ve
diğ-erleri (1972) ile PAIGE ve diğ-erleri
(1975) tarafından incelenmiştir.



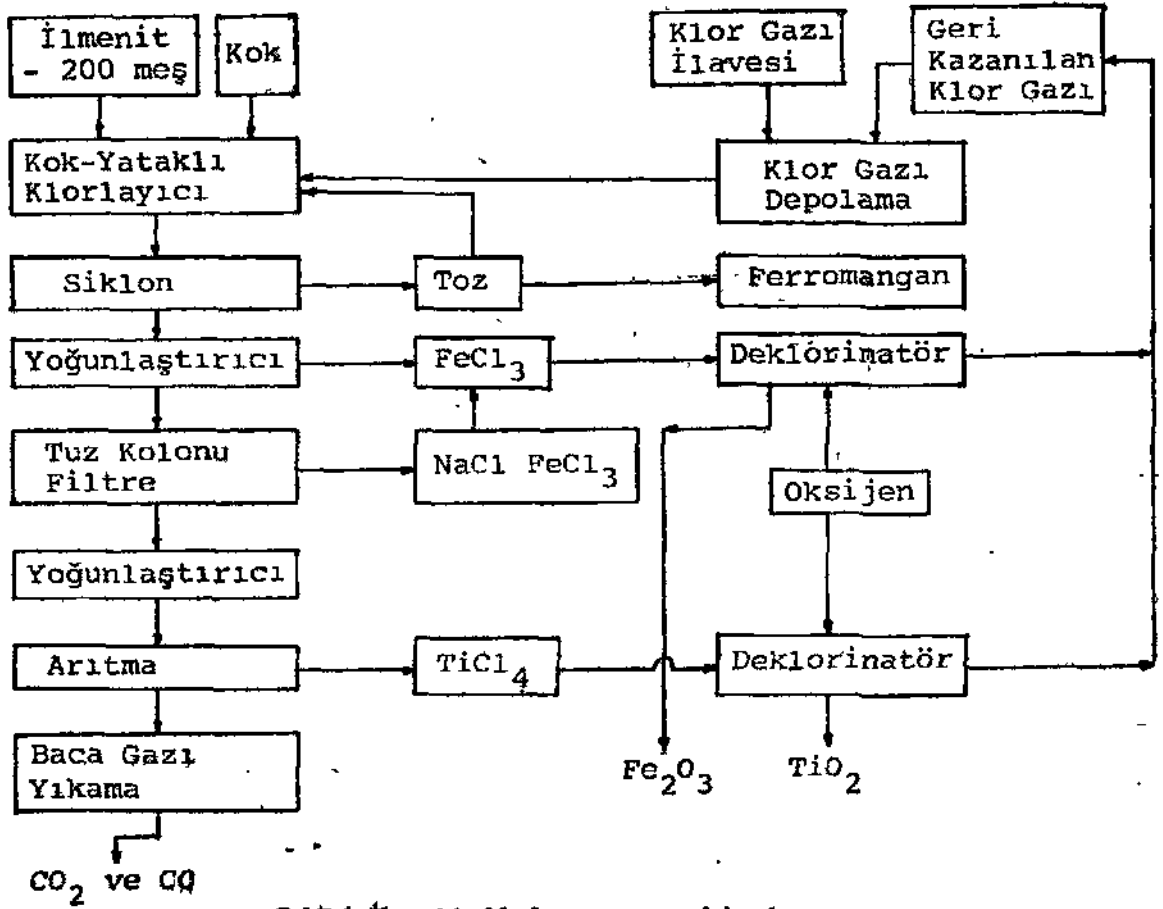
Klorlama prosesi endüstriyel olarak
ilk kez 1959 sonlarında du Pont de Ne-
mours and Company tesislerinde doğal
rutil . kok karışımı klorlanarak uygu-
lanmıştır. Üretimde kazanılan başarı
üzerine 1960 dan sonra ABD'nde tüm
yeni tesisler bu yöntemeye dayalı olarak
kurulmuştur. Halen du Pont tesislerin-
de ilmenit konsantresinden klorlama
prosesiyle titan dioksit üretilmektedir.

HARRIS ve diğ-erleri (1976) tarafın-
dan ilmenitin akışkan yatak ortamın-
da klorlanması prosesi için geliştirilen
akım şeması Şekil 4'de verilmektedir.

Klorlama prosesinin avantajı sülfat
prosesine kıyasla daha kaliteli (daha
beyaz, kaplama gücü daha fazla vb.)
pigment üretilmesi ve çevre kirliliği yö-
nünden (sülfat prosesindeki artık sülf-
ürik asit ve demir (II) sülfat sorunu
gibi) çok önemli bir artık sorunu ol-
mamasıdır. Prosesin dezavantajı ise
yüksek tenörlü (% 90 TiO_2) kon-
santreler kullanılması gereği, ilmenitin
demir içeriğinin klorlanması sonucu
fazla miktarda klor gazı harcanması ve
klorlanan artıklardan kaynama nokta-
sı düşük olanların süblimleşme sonucu
sistemi (reaktörü) tıkanmasıdır.

3. Doğrudan Asitle Özütleme (Liç)

İlmenit, sülfürik asit ve hidroklorik
asitle özütlenerek titan dioksit dönuş-
türülmektedir. Özütleme sülfürik asitle
yapıldığında demir yanında titan da
çözeltiye geçmektedir. Çözeltideki demir
+ 2 değerlikli hale indirgendikten son-
ra demir (II) sülfat halinde kristallen-



Şekil 1. İlmenitin klorlanması sürecinin akım şeması

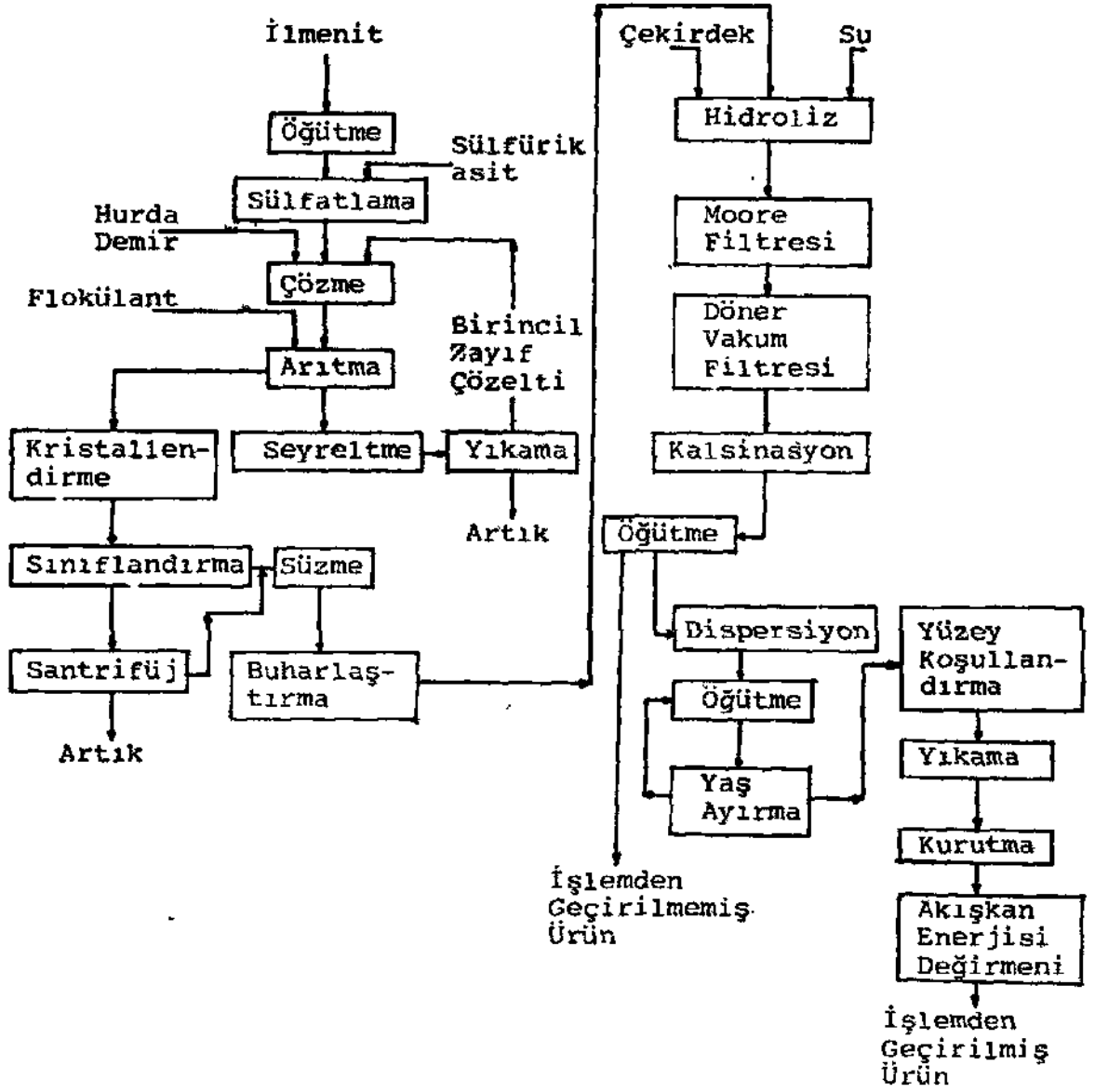
dirilerek ayrılmakta ve titan hidroliz yoluyla çözülmektedir. Sülfat çözeltisinden anataz halinde ayrılan titan dioksit pigment olarak kullanılmaktadır. 1936 yılında hidroliz sırasında rutile çekirdekime yapıldığında ürünün rutile dönüştüğü anlaşılmıştır. Halen pek çok tesiste sülfürik asit özütlemesiyle İlmenitten titan dioksit pigmenti üretilmektedir.

WILKIN (1980) tarafından belirtildiğine göre Tioxide Australia Pty. Ltd. tesislerinde sülfürik asit üzerine su ya da su buharı gönderilerek tepkime ekzotermik olarak başlatılmaktadır. Ancak güvenlik yönünden ekzotermik tepkimenin çok sıkı denetlenmesi gereği uygulamayı güçleştirmektedir. ESLER (1980) tarafından belirtilen Laporte Australia Ltd. tesislerinde İlmenitten sülfat prosesine

titan dioksit üretimi akım şeması Şekil 2de verilmektedir.

Sülfat prosesinin dezavantajı derişik sülfürik asit çözeltisine (100°C - 200°C) dayanıklı sistem gerekmesi, asit tüketiminin fazlalığı, artık sülfürik asit çöze/tisinin çevre kirliliği yönünden sorun yaratması ve bol miktarda elde edilen demir (II) sülfatın sorun yaratmasıdır.

İlmenitin hidroklorik asitle doğrudan özütlemeye yoluyla rutile dönüştürülmesi çok az uygulanmaktadır. Hidroklorik asitle doğrudan özütlemenin dezavantajı, hidroklorik asidin kaynama noktasında özütlemeye yapıldığında aside dayanıklı sistem gerekmesi, cevherin tane büyüklüğünün çok küçük olması gereği, asit tüketiminin fazlalığı ve çözeltilmeye alma süresinin çok uzun (1-24 saat) olmasıdır.



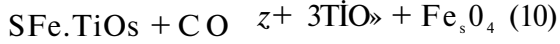
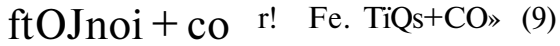
Şekil 2. Laporte Australia Ltd. tesislerinde uygulanan prosesin akım şeması

3.4. Yüksek Sıcaklık (Yükseltgeme - İndirgeme) İşlemlerinden Sonra Asitle Özütleme

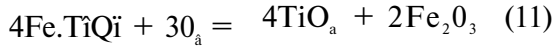
JOSNA (1979) yüksek sıcaklık işlemden geçirildiğinde, ilmenitin faz değişimlerine uğradığını belirtmektedir. Asit özütlemesi öncesi yapılan yükseltgeme-indirgeme işlemi ilmenitin çözeltiye alınmasını kolaylaştırır. Asit özütlemesi öncesi uygulanan işlemler başlıca dört grupta toplanabilir

3.4.1. İlmenitin Demir İçeriğinin Tamamen Metalik Hale İndirgenmesi (Tam İndirgeme).

ilmenitin demir içeriği tamamen metalik hale indirgendikten sonra asit ya da tuz özütlemesi ($FeCl_3$ çözeltisi) uygulanmaktadır. Bir başka yöntem de metalik demiri zayıf asidik çözeltide oksijenle aşağıda verilen topkime'er sonucu demir oksit olarak ayırmaktır

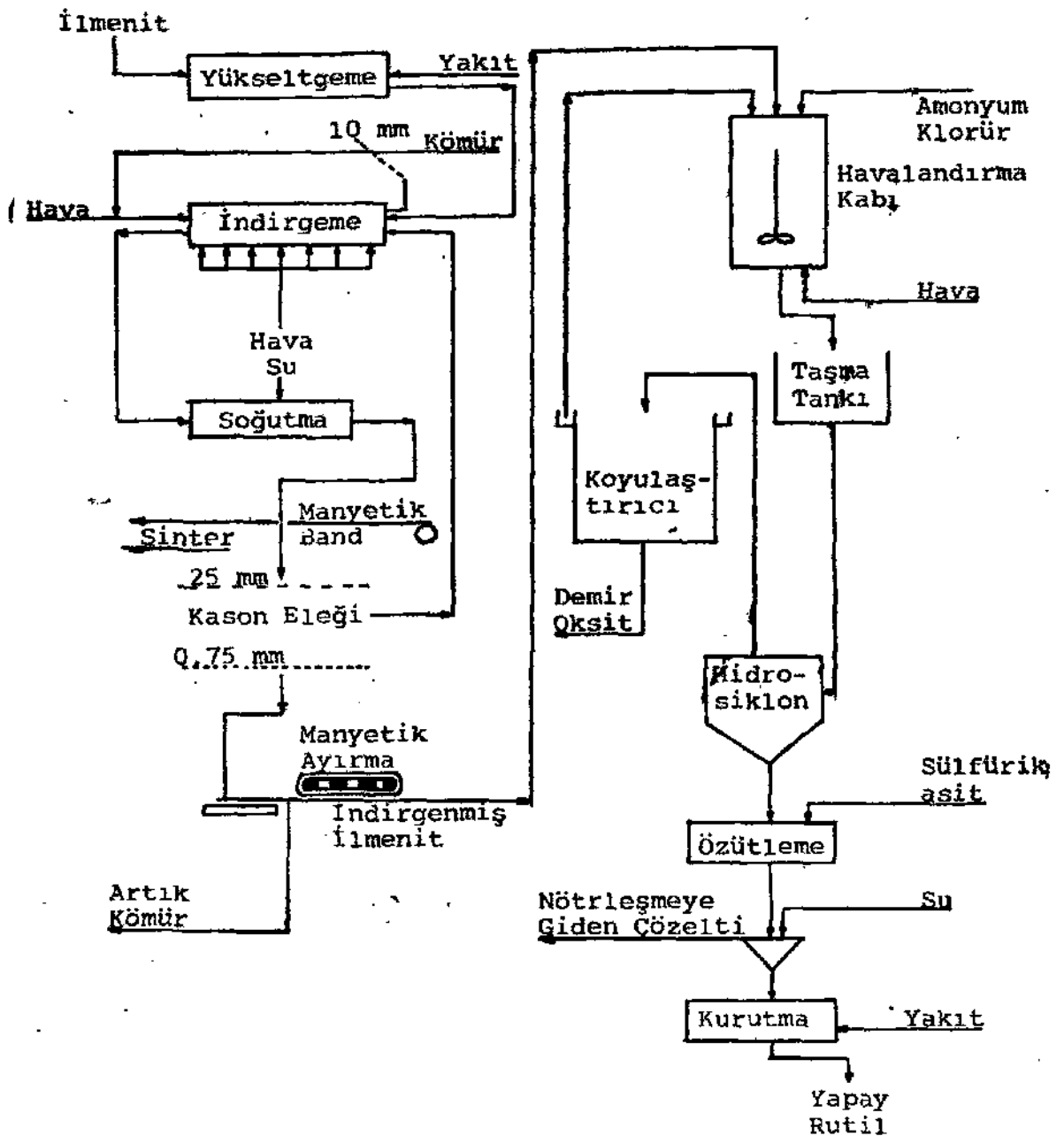


ya/veya



Bu yöntemlerin uygulanmasında indirgenmenin tam olması için çok fazla miktarda karbon kullanılması (ilmenitin % 50- % 100 ü kadar) ve sistemin havadan çok iyi yalıtılmış olması gerekmektedir. Böyle bir sistemde üretim ve

denetim güçlükleriyle karşılaşılacağı açıktır. Uygulamada ilmenit, demirin tamamen indirgenmesinden önce, yaklaşık 1000°C da yükseltgeme işlemine bağımlı tutulmaktadır. Ön yükseltgemenin kristal yapıda oluşturduğu d>eişiklik ilmenitin karbon monoksitle etkileşmesini kolaylaştırmaktadır. RİAVEİEY (1980) tarafından verilen, Associated Minerals Consolidated Ltd. tepişlerinde uygulanan prosesin akım şeması Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. Associated Minerals Consolidated Ltd. tesislerinde uygulanan prosesin akım şeması

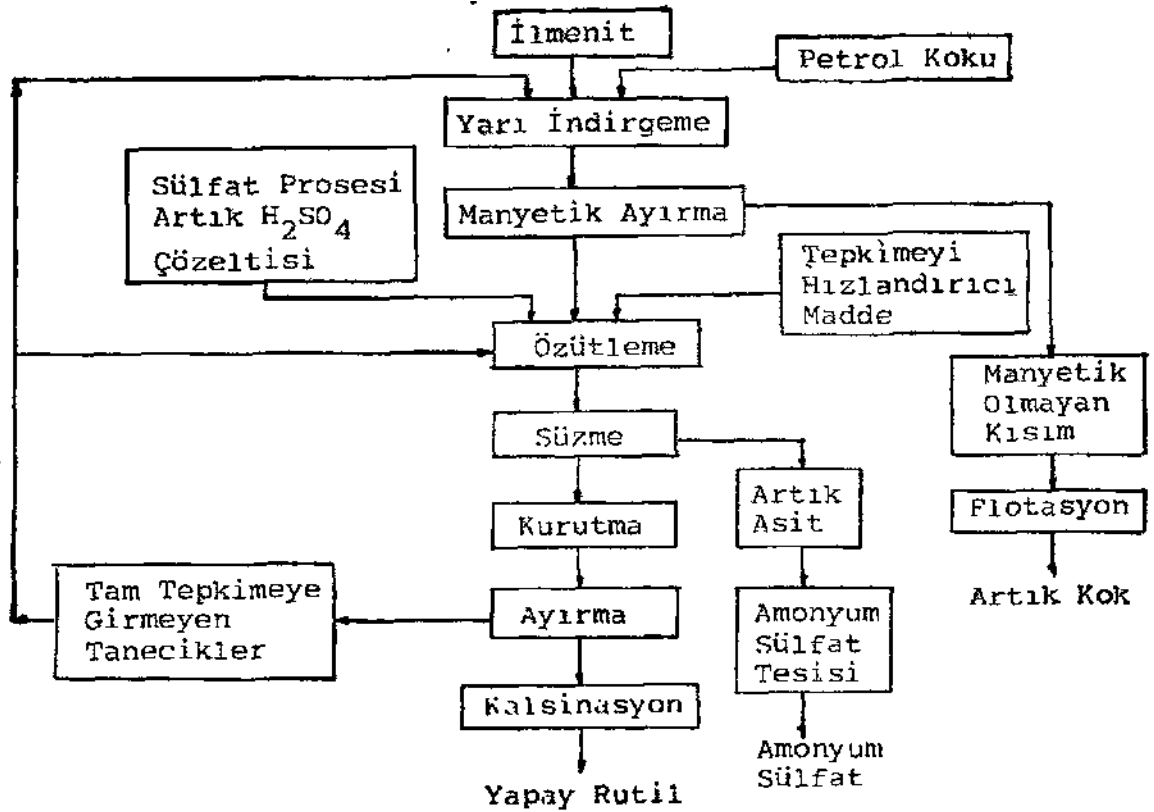
8.4.2. İlmenitin Demir İçeriğinin + 2 begerlikli Halé İndirgenmesi (Yarı İndirgeme)

İlmenitin demir içeriği +2 değerlikli hale indirgendikten sonra hidroklorik asit ya da sülfürik asitte özütlenmektedir. Yan indirgeme işlemi karbon sarfiyatını önemli ölçüde azaltmakta (ilmenitin % s i kadar yeterli) ancak demirin Özellikle hidroklorik asitle çözeltiye alınması güç olmaktadır. KATAOKA vè YA MADA (1973) Ishlharo Sangyo Kaisha Ltd. tesislerinde ilmenitin yarı indirgeme işleminden sonra rutilé dönüştürüldüğünü belirtmektedir, özütleme sırasmda titan, kalay, zirkonyum ya da tantal oksitlerden biriyle çekirdekleme ya* pılarak demir daha düşük sıcaklıkta; t130°C) ve daha seyreltik asit çözeltisiyle (sülfat prosesinin artık sülfürik asit çözeltisi gibi) çözeltiye alınmaktadır. VOROBICHIK ve diğerleri (1980) ilme-

nitin sülfürik asitle özütlenmesinde öğütme mekanizmasının da etkili olduğunu belirtmektedir. Ishiharo Sangyo Prosesinin akım şeması Şekil 4'te verilmektedir.

3.4.3- İlmenitin Demir İçeriğinin Tamamen Yükseltgendikten Sonra + 2 Değerlikli Kale İndirgenmesi (Tam Yükseltgeme- Yan İndirgeme)

İlmenit yaklaşık 900°C da kavruarak yükseltgendikten sonra ikinci bir işlemle demir içeriği +2 değerlikli hale indirgenmektedir. Yüksek sıcaklık işlemleri hidroklorik asitte çözünmeyi kolaylaştırdığından özütleme daha düşük sıcaklıkta yapılabilmektedir. Hidroklorik asitle özütlemeye demir yanında ümenitte bulunan mangan, magnezyum, vanadyum» alüminyum vb. safsızlıklar da çözünmektedir. Murphvores Incorporated Pty. Ltd. tesislerinde uygulanmak-

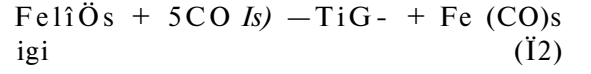


Şekil 4. Ishlharo Sangyo Prosesinin akım şeması

ta olan Mitrso Prosesinin akün Sekil S'te verilmektedir. İhnenitin hid* roklorik asitle Özütlenmesi konusunda TOIXEY (1973 ,1979), PAIXA0 (1979), JAFFBEZIC (1980), BENÜUTE CORP. t>f AMERICA U9BQ) ve da&a başkalar* tarafından çok sayıda patent alınmıştır,

4. DİĞERLERİ

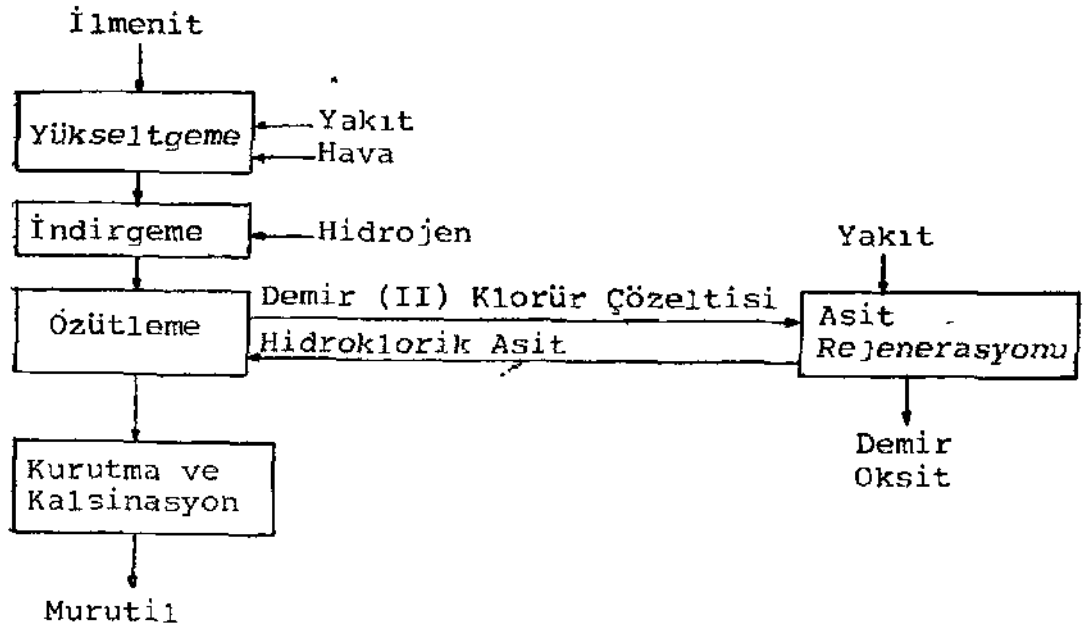
İlmenitin titan dioksitde dönüştürül- Tnesi yöntemlerinden birisi de demir içe- riğinin demir jİentakarbonil (K.N.: İ02.8°C halinde aynîmasıdır. VISNAPUU ve diğerleri (1973) İlmenitin, indirgen^ dikten sonra 110°C - 130°C arasında yük- sek basmçh karbon monoksit gazıyla, •demir içeriğinin pentakarbonile dönü- mesini incelemiştir. Tepkime-12 de veri- len bu etkileşmeyi sülfürlü bileşikler (amonyum polisülfür vb.) katalizlemek- tedir.



Tepkime sonucu oluşan demir pen- takarbonll kolaylıkla metalik demir ve karbon monoksitde dönüşmektedir. Baş- ka bir deyişle dömir pentakarbonilden karbon monoksit kazanılarak karbonil* leme amacıyla tekrar kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntemin bir artık sorunu yoktur.

Karbonilleme yönteminin İmenit cevheri için endüstriyel uygulaması yok- tur. QUENEAU (İ069) bu yöntemin In- ternational Nicei Comp. tesislerinde özel olarak hazırlanmış besleme malzemesin- den nikel, demir ve kobaltın ayrılmasın- da kullanıldığını belirtmektedir.

JAIN ve diğerleri (1970) İle LAKSC- HEVITZ ve diğerleri (1978) tarafından belirtilen ve bir başka yaygın endüstri- yel uygulaması olmayan yöntem de Ü-



Şekil 5. Murrice prosesinin alam şeması

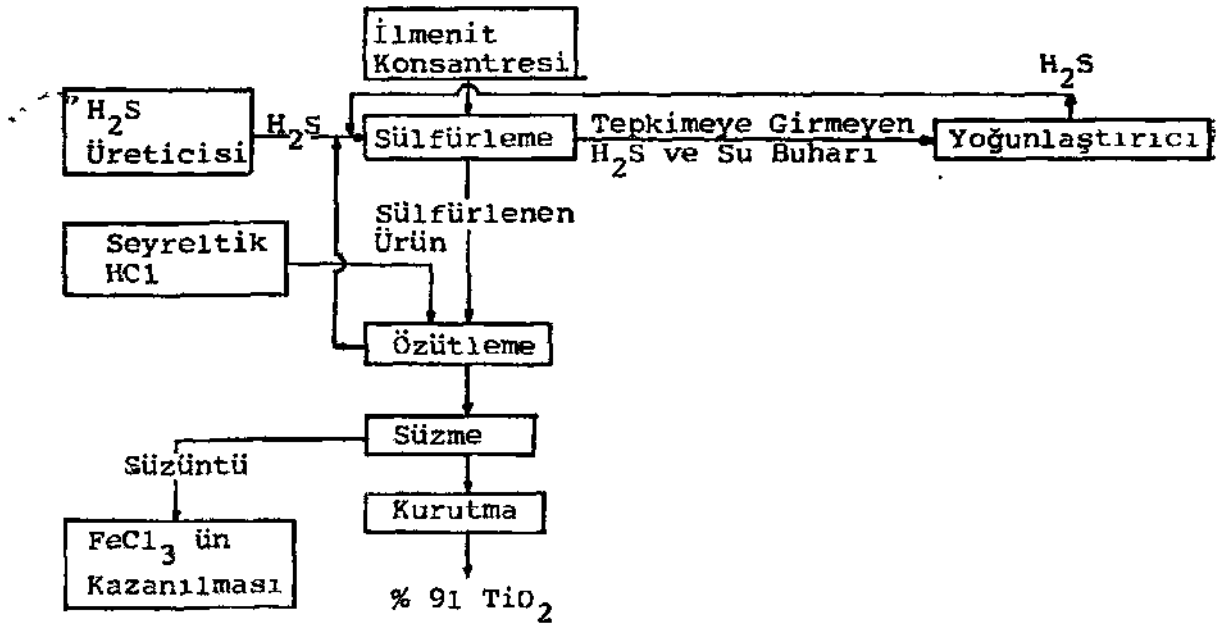
menitin yaklaşık 1000°C da H₂S ya da SO₂* gazı ile tepkimeye sokularak-oluşan demir sülfürün hidroklorik asitle Özütleme. Bu yöntemin uygulanma* sında ümenitin önceden, yüksek sıcaklık İşlemine bağımlı tutulmasının herhangi bir etkisi olmamaktadır. Ümenitin sülfürlendikten sonra asitle özütlenmesi prosesinin akım şeması Şekil 6'da Verilmektedir.

5. SONUÇ

Titan ve titan mineralleri çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Yakın zamana kadar daha çok beyaz pigment olarak kullanılan titan dioksit, özellikle uzay endüstrisinin çok ilerlemesi sonucu, me-

talik titan eldesinde de küçümsenmeyecek miktarlarda tüketilmeye başlamıştır.

Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kâğıt, plastik «lektrod vb. sanayi dallarında tüketilmekte olan titan oksitler yanında yakın bir gelecekte kurulması planlanan uçak ve ağır sanayi tarafından da metalik titana gereksinme duyulacaktır. Ülkemizde henüz ticari Önemde bir titan cevheri bulunamamıştır. İlgili kuruluşlar tarafından cevher arama çalışmalarının hızlandırılması yanında en kısa sürede dünyada bir patent yanı sıra şekilde sürdürülen titan mineralleri ve metalik titan üretimi teknolojisine geçmede sonsuz yararlar vardır.



Şekil 6. İlmenitin sülfürlendikten sonra asitle özütlenmesi prosesinin akım şeması

KAYNAKLAR

1. AKAR, A. (1974) : Ege ve Akdeniz Sahil Plaserlerinin Zenginleştirilmesi Etüdü, MTA Derleme Raporu.
2. ÇAĞATAY, A. (1979): İakkarf-Çukurca-Tasbaşı Fosil Plaser Zuhuru ve İçinde Gözlenen Prekambriyen Yasta Ultrabazlık Kayaç İzleri, Jeoloji Mühendisliği, SaytS, s. 15-2L
3. DUNN» W.E. (1960); High Temperature Chlorination of TiO, Bearing Minerals. Trans MetaU. Soc. AIME, 218, s. 6-12.
4. ELGER, G.W., KIRBY, D.E. ve RHOADS, S.C. (1976): Synthesis of Rutile from Domestic Hmenltes, BuMines RI 7985, 19 s.
5. ELGER G.W., KIRBY, D.E. ve RHOADS, S.C. (1976): Producing Synthetic Rutile from Ilmenite by Pyrometallurgy, BuMines RI 8140, 31 s.
4. ESLER, S.D. (1980): Titanium Dioxide Production at Laporte Australia Ltd., Bunbwy, W A., Extract from Mining and Metallurgical Practices in Australasia, Published by the Australasian Inst Mm. and Metali., s. 785-786.
7. GİRGİN, t. (1979): Seydişehir Alüminyum Tesisleri Alumina Üretimi Artığı Kırmızı Çamurun İncelenmesi ve Yararlanma Yollarının Araştırılması, Ankara Üniversitesi Doktora Tezi, 128 s
8. GREY, I.E., JONES, D.G. ve REID, AJ. (1973): Reaction Sequences in the Reduction of Ilmenite : J-Introduction, Trans. Instn. Min. Metali. (Sect. C), 82, s. 151-152.
9. GREY, I.E. ve MERRITT RJL (1980): Thermodynamics of the Cool Reduction Process for the Upgrading of Ilmenite, Australas In^Ln. Min. MetaU., 23, s. 397-408.
10. HARRIS, H.M., HENDERSON, AW, ve CAMPBELL, T.T. (1976): Fluidized Coke-Bed •Jhlorination of Umenites, BuMines RI 8165, 19 s.
11. HENDERSON, A.W., CAMPBELL, T.T. ve BLOCK, F.E. (1972): Dechlorination of Ferric Chloride with Oxygen, Trans. MetaU. Soc AIME. 3, s. 2579-2581
12. JAFFREZIC, N. ve DESCHAMPS. N. (Agence Nationale de Valorisation de la Recherche), (1980): Hydrated Titanium Oxide. Fransız Patenti 2 430 394 (Chem. Abstr, P 76811 f, 93: 1980).
13. JAIN, SX, PRASAD, P.M. ve JENA, PX. (1970): preparation of Titania from Ilmenite by Selective H^S Subsidization Metallurgical Transactions, 1, s. 1527—1530.
14. JONES, D.G. (1973): Reaction Sequences in the Reduction of Hmenite: 2-Gaseous Reduction by Carbon Monoxide, Trans. Instn. Min. MetaU. (Sect. C), 82, s. 186—192.
15. JOSNA, B. (1979): Phase Transformations in an Ilmenite Concentrate Roasted In the Temp. Range fixsm 400°C to 1200*0, Proc-Conf. Appl. CrystaUogr. 1978 (Pub. 1979) 9 th. 2, s. 776—787 (Chem. Abstr. 11317e, 93: 1980).
16. KATAOKA, S. ve YAMADA, S. (1973): Acid Leaching Upgrades Ilmenite to Synthetic Rutile, Chem. Eng., s. 92—93.
17. KÖKSOY, M. (1975): Doğu Karadeniz Plaser Manyetit Yatakları, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik IV. Kongresi, s. 435 447.
18. LAKSCHEVITZ A. Jr., De ALMEIDA, N. N. ve İİ3 ALMEIDA, A.L. (Centra Technico Aerospace), (1980): High Concentrations of Titanium Dioxide from Ilmenite by Sulfiding, Lixivation, Acidification, and Magnetic Se* peration, Brezilya Patenti PI 76 08 271, (Chem. Abstr. 4189k, oo ; 1979>.
19. O' BRIEN, D. ve diğerleri (1977) : Pilot - scale Kiln Processing of New Zealand Ilmenite, Proc. Australas Inst Min. MetaU., No-264, s. 45 -54.

20. PAIGE, JX ve diğeri (1975) : Recovery of Chlorine and Iron Oxide from Ferric Chloride, Journal of Metals, s. 13 - 16.
21. PAIXAO, J.M.J.. FALCAO, M. ve PAULO. A. (1979) : Concentration of Titanium - Containing Anatase Ore, U.S. Patenti 4 176 159, (Chem. Abstr. P62427c, 92: 1980)
22. PA-reL, C.C. ve JERE, G.V. (1960) : Some Thermodynamical Considerations in the Chlorination of Ilmenite, Trans. Metall. Soc. AIME. 218, s. 219 - 225.
23. PERKINS, E.C. ve diğeri (1963) : Fluidized - Bed Chlorination of Titaniferous Slags and Ores, BuMines RI 6317, 13 s.
24. QUENEAU, P, ve diğeri (1969) : Some Novel Aspects of the Pyrometallurgy and Vapometallurgy of Nickel. Part-II The Inco pressure Carbonyl (IPC) Process, Journal of Metals, S. 41 - 45.
25. RADDATZ, A.E. ve diğeri (1979) : Titania from Intermediates Prepared by Soda - Smelting Ilmenite, BuMines RI S347, 10 s.
26. REAVELËY, BX (1980) : Synthetic Rutile Production at Associated Minerals Consolidated Ltd., Capel, WA., Extract from Mining and Metallurgical Practices In Australasia* Published by the Australasian Inst, of Min. and Metall., s. 782 - 784.
27. TITLE, K. VE FOLEY, E. (1973) . Investigation of the Segregation of Iron from Ilmenite, Trans, Instn, Min. Metall, (Sect, C), 82, s. 135 - 139.
28. TITLE. K. (1974) : Hydrochlorination of Beach Sand Ilmenite Trans, Instn. Min. Metall, (Sect, C), 83 s. 203 - 208.
29. TOLLEY, W.K. (UOP Inc.) ; Titanium Metal Values, (1978), U.S. Patenti 4 119 696 (Chem. Abstr. 58749a, 90: 1979) (1978), U.S. Patenti 4 119 697 (Chem. Abstr. 58748z, 90: 1979) (1978), Belçika Patenti 866 941 (Chem. Abstr. 58761y, 90: 1979) (1979), Güney Afrika Patenti 78 02 641 (Chem. Abstr. 94849n, 91 : 1979).
30. VISNAPUU, A., MAREK..B.C. ve JENSEN* J.W. (1973) : Conversion of Ilmenite to Rutile by a Carbonyl Process, BuMines RI 7719 201s.
31. VOROBICHNIK. AX ve diğeri (1979) : Mechanical Activation of Titanium Containing Products-1, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1979, 3. s. 37 - 45 (Russ), (Chem. Abstr. 8389d, 92 : 1980).
32. WILKIN, P.B. (1980). Titanium Dioxide Production at Tioxide Pty, Ltd., Burnie, Tas.* Extract from Mining and Metallurgical Practices in Australasia, Published by the Australasian Inst, of Min. and Metall., s. 786 - 789.
33. ———, Benilite Corp. of America (1980) : Leaching of Ilmenite with Hydrochloric Acid. Japon Patenti SO 08 572, (Chem. Abstr. P243463e, 93: 1980).
34. Dış Ticaret Yıllık İstatistik (1976 - 1980)* Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü.
35. Kişisel Yazışma, Development of Manufacturing Process for Synthetic Rutile from Ilmenite and Its Industrialisation, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Japonya.
36. Kişisel Yazışma, The Murso Process for Upgrading Ilmenites to Rutile Grade Material (Murutile), Murphysores Incorporated Pty. Lid., Avustralya.
37. World Mineral Statistics (1976 - 1980) : Production, Exports, Imports, Institute of Geological Sciences, s. 239 - 243.