



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

130841

DOKTORA TEZİ

**KARADENİZ BÖLGESİ SAHİLKUMLARININ TİTANYUM
AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yük.Müh. İlgin KURŞUN
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman
Doç.Dr. Şafak G. ÖZKAN

Mart 2003

130841
İSTANBUL

Bu çalışma 28/02 / 2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Maden Mühendisliği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Şafak G. ÖZKAN
Danışman



Doç.Dr. Ali KAHRİMAN



Prof.Dr. Güven ÖNAL



Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK



Prof.Dr. Enver OKTAY

ÖNSÖZ

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Doktora çalışmasının akademisyenlik hayatının mihenk taşlarından birisi olduğu inancını taşıyorum. Araştırma Görevlisi olarak çalıştığım süreç boyunca hiç bir destekten kaçınmayan, yetişmemde en önemli paya sahip olan tez tanışmanım, değerli hocam merhum Sayın **Prof. Dr. Bedri İPEKOĞLU**'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tez danışmanlığımı üstlenip katkılarıyla yönlendiren, destekleyen ve hiçbir yardımdan kaçınmayan İ.Ü Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın **Doç. Dr. Şafak G. ÖZKAN**'a teşekkür ederim.

Doktora tezi çalışmalarımın karakterizasyon ve hidrometalurjik kısmı Avustralya Melbourne **CSIRO Minerals** Laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Avustralya'da bulunduğum süre içerisinde, teknik bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, Sayın **Dr. Halil ARAL**'a ve CSIRO Endüstriyel Hammaddeler Bölümü Başkanı Sayın **Dr. Graham SPARRAOW**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışma konumu oluşturan Sakarya – Karasu bölgesinden numunelerin alınmasındaki yardımlarından dolayı **MTA**'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hidrometalurji deneylerinde teknik tecrübelerinden yararlandığım CSIRO bilim adamlarından Sayın **Marshall LANYON**, **Cristina LI**, **Stephan ADAM** ve **Dr. Phil DAVIDSON**'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ağır mineraller konusunda eşsiz bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan **Dr. Greg ALLEN**, **Dr. Ian GREY** ve **Carmen CALLE**'ye de teşekkür ederim. XRF analizlerimin yapılmasında bana yardımcı olan Sayın **Steven PEACOCK**, **Paul FAZEY**, örnek karakterizasyonu, elektron mikroskopisi ve IFSEM analizlerindeki yardımlarından dolayı Sayın **David FREEMAN**, **Mike HORNE** ve **Ken McDONALD**'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK, Prof.Dr. Güven ÖNAL, Doç.Dr. Ali KAHRİMAN, Yrd.Doç.Dr. Güngör TUNCER'e ve yetişmemde emeği geçmiş tüm hocalarıma da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan İ.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü çalışanlarına ve yardımlarını her zaman hissettiğim her konuda yanımda olan arkadaşlarım Yük. Müh. M. Faruk ESİBALCI, Yük. Müh. Mualla ÇİNKU, Yük. Müh. Kenan ÇİNKU ve Yrd. Doç. Dr. Ataç BAŞÇETİN'e de teşekkür ederim.

Henüz başında olduğum bu uzun maratonun her anında yanımda olan, bana destek veren ilk öğretmenim, arkadaşım, sevgili annem Nedret KURŞUN'a ve aynı mesleği paylaşmaktan gurur duyduğum, örnek aldığım babam Ali KURŞUN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Maden Yük.Müh. İlgin KURŞUN
Mart 2003

İ.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
TABLO LİSTESİ.....	X
ÖZET	XIII
SUMMARY	XV
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
1.2. Titanyumun Tanımı ve Tarihçesi.....	3
1.3. Titanyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
1.3.1. Titanyumun Fiziksel Özellikleri	4
1.3.2. Titanyumun Kimyasal Özellikleri	4
1.4. Titanyum Mineralleri.....	5
1.4.1. İlmenitin Fiziksel Özellikleri	6
1.4.2. İlmenitin Mineralojik Özellikleri	6
1.5. Titanyum Yataklarının Oluşumu ve Özellikleri	7
1.5.1. Dünyada Önemli Titanyum Yatakları	7
1.5.1.1. Magmatik Yataklar	8
1.5.1.1. Magmatik Titanyum Yatakları.....	7
1.5.1.2. Metamorfik Titanyum Yatakları.....	9
1.5.1.3. Plaser Titanyum Yatakları.....	9

..5.1.4. Alterasyon Tipi Titanyum Yatakları.....	11
..6. Titanyumun Kullanım Alanları ve Önemi.....	11
..6.1. Uçak Endüstrisi.....	11
..6.2. Kimya Endüstrisi.....	12
..6.3. Titanyum Dioksit Pigmentinin Kullanım Alanları.....	13
..7. Titanyum Minerallerinin Nitelikleri ve Sınırlandırmalar.....	13
..8. Dünyada Titanyum.....	15
..8.1. Dünya Titanyum Rezervleri.....	15
..8.2. Dünya Titanyum Üretimi, Tüketimi ve Ticareti.....	15
..9. Titanyumun Pazarlanması ve Fiyatları.....	17
..10. Türkiye’de Titanyum.....	18
..10.1. Türkiye Titanyum Yatakları ve Rezervleri.....	18
..10.2. Türkiye Titanyum Üretimi, Tüketimi ve Ticareti.....	19
..11. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemleri.....	20
..11.1. Gravite Zenginleştirmesi.....	20
..11.2. Elektrostatik Ayırma	22
..11.3. Manyetik Ayırma.....	22
..11.4. Flotasyon.....	23
..12. Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi.....	25
..12.1. Sülfat Prosesi.....	26
..12.2. Klorid Prosesi.....	27
..12.3. Asitte Çözünebilen Titanyum Mineralleri, Sentetik Rutil.....	28
..12.4. İlmenit İyileştirme Yöntemleri.....	29
..12.5. İlmenit Konsantrelerinden Safsızlıkların Uzaklaştırılmaları.....	29
..12.6. İlmenitin Doğal Alterasyonu.....	30
..12.7. Katı Fazda İlmenitte Meydana Gelen Reaksiyonlar	30
..12.8. Doğrudan Liç Prosesleri.....	31
..12.9. Ön İyileştirme ve Liç İşlemleri.....	34
..13. Titanyum Metali Üretimi.....	40

BÖLÜM 2. MALZEME VE YÖNTEM..... 43

2.1. Deneysel Çalışmalara Esas Olan Numunenin Özellikleri.....	43
2.2. Çalışma Düzeneği.....	43
2.2.1. Sarsıntılı Masa.....	43
2.2.2. M.G.S. (Multi Gravity Separator).....	44
2.2.3. Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcı	45
2.2.4. Elektroslatik Ayırıcı.....	45
2.2.5. HCL-H ₂ SO ₄ Liç Düzeneği.....	46
2.2.6. Oksidasyon Isıtması-İndirgenme Isıtması Deneyleri	47
2.3. Analiz Yöntemleri.....	48
2.3.1. XRF Analizleri.....	48
2.3.2. XRD Analizleri.....	49
2.3.3. BET Yüzey Alanı Ölçüm Analizi.....	49
2.3.4. Elektron Mikroprob Analizleri.....	49
2.3.5. Malvern Tane Boyut Analizi.....	50
2.3.6. Potasyum Dikromat Titrasyonu ile Demir Tayini.....	50
2.3.7. Satmagan ile Metalik Demir Ölçümü	50
2.3.8. Vanadyum Titrasyonu ile İlmenitin Demir (II) Analizi.....	51

BÖLÜM 3. BULGULAR..... 52

3.1. Sakarya-Karasu Cevherinin Özellikleri	52
3.1.1. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	53
3.1.2. Sakarya-Karasau Tüvenan Cevherinin Mineralojik Analiz Sonuçları	53
3.1.3. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Boyut Dağılım Analizi Sonuçları	55
3.1.4. Tüvenan Numunenin Nem İçeriği.....	56
3.2. Sakarya-Karasu Cevheri Zenginleştirme Deney Sonuçları.....	56

2.1. Sarsıntılı Masa ile Zenginleştirme Deneyleri.....	57
2.1.1. Sarsıntılı Masa Eğiminin Zenginleşmeye Etkisi.....	57
2.1.2. Sarsıntılı Masa Hızının Zenginleşmeye Etkisi.....	59
2.2. MGS ile Zenginleştirme Deneyleri.....	59
2.2.1. MGS Tambur Hızı Değişiminin Zenginleşmeye Etkisi.....	60
2.2.2. Tambur Eğiminin Etkisi.....	63
2.2.3. Tambur Genliğinin Etkisi.....	64
2.3. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme Deneyleri.....	66
2.4. Elektrostatik Ayırma ile Zenginleştirme Deneyleri.....	68
3. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinin Özellikleri	70
3.1. XRD Analiz Sonuçları.....	71
3.2. Elektron Mikroprob Ölçüm Sonuçları.....	71
3.3. Malvern Mastersizer S Boyut Ölçüm Analiz Sonuçları.....	77
3.4. BET Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları	78
3.4. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresi Liç Deneyleri.....	78
3.4.1. HCl ile Doğrudan Liç Sonuçları.....	78
3.4.1.1. Liç Çözeltisi Analizleri.....	79
3.4.1.2. XRF Sonuçları.....	80
3.4.1.3. Liç İşlemleri Öncesinde ve Sonrasındaki XRD Ölçümleri	80
3.4.1.4. HCl Asit Konsantrasyonunun Değişiminin Etkisi	83
3.4.1.5. Katı/Sıvı Oranı Değişiminin HCl Liçine Etkisi	85
3.4.2.1. Ön Isıtma İşlemleri Sonrası Faz Değişimleri.....	87
3.4.3. İlmenit Ön İyileştirme İşlemleri - Liç Deneyleri.....	90
3.4.3.1. Ön İyileştirme İşlemlerinden Geçmiş ve Liç Edilmiş Numunelerin	
X-Ray difraksiyon Yöntemi İle Faz Değişimlerinin Belirlenmesi ..	92
3.4.4. NaOH Liçi Deney Sonuçları	94
3.5. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinden Sülfat Yöntemi ile Titanyum	
Dioksit Pigmenti Üretimi.....	96
3.5.1. H ₂ SO ₄ İle Çözünürlük Deneyleri.....	97

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	104
5. KAYNAKLAR.....	111
6. ÖZGEÇMİŞ.....	124
7. EKLER.....	125



Şekil 1.1. İlmenit Kristal Kafes Sistemi.....	6
Şekil 1.2. Titanyum Minerallerinin Zenginleştirilmesine Ait Genel Akım Şeması....	24
Şekil 1.3. Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi Genel Akım Şeması.....	25
Şekil 2.1 Liç Deneylerinin Yapıldığı Deney Düzeneği.....	46
Şekil 2.2. SATMAGAN Demir Ölçüm Cihazı.....	50
Şekil 3.1. Numune Hazırlama Akım Şeması	51
Şekil 3.2. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Mikroskop Altında Genel Görünümü.....	53
Şekil 3.3. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherin XRD Analiz Sonuçları.....	53
Şekil 3.4. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Tane Boyut Dağılım Eğrileri	54
Şekil 3.5. Tüvenan Numunenin Nem Değişim Grafiği.....	55
Şekil 3.6. Sarsıntılı Masa İle Zenginleştirme Deneyleri Genel Akım Şeması.....	57
Şekil 3.7. M.G.S. İle Zenginleştirme Deneyleri Genel Akım Şeması.....	59
Şekil 3.8. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme Deneyleri Genel Akım Şeması.....	65
Şekil 3. 9.a)Cevher Hazırlama Deneyleri Proses Akım Şeması..b)Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Proseslerindeki Miktar ve Tenör İlişkisi.....	68
Şekil 3.10. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinin XRD Sonuçları.....	70
Şekil 3.11. Sakarya-Karasu ilmenit Konsantresi Elektron Mik. Genel Görünüm.....	73
Şekil 3.12. Sakarya-Karasu İlmenitlerinde Hematit Lamellerinin Dağılımı.....	74
Şekil 3.13. Sakarya-Karasu İlmenitlerinde Hematit Lamellerinin Dağılımı.....	75
Şekil 3. 14. İlmenit-Hematit Lamelleri.....	75
Şekil 3.15 Liç Süresince Demir Çözülmesi Değişimi.....	79
Şekil 3.16. 1 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analizi.....	81
Şekil 3.17. 2 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analizi.....	81
Şekil 3.18. 4 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analizi.....	82
Şekil 3.19. 6 Saatlik Liç Deneyi Sonrasında Oluşan Fazın XRD Analizi.....	82
Şekil 3.20. HCI Asit Konsantrasyonu Değişiminin Demir Çözülmesine Etkisi.....	84

Şekil 3.21. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan Liç Deney Sonuçları.....	85
Şekil 3.22. Oksidasyon Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazlarının XRD Grafiği.....	88
Şekil 3.23. İndirgenme Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazları XRD Grafiği.....	88
Şekil 3.24. Oksidasyon+İndirgenme Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazları. XRD Grafiği.....	89
Şekil 3.25. Doğrudan Liç Sonrasında Oluşan Fazlar.....	92
Şekil 3.26. Oksidasyon Isıtması+HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar.....	93
Şekil 3.27. İndirgenme Isıtması+HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar.....	93
Şekil 3.28. Murso Isıtması+HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar.....	94
Şekil 3.29. Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi Deneyleri Akım Şeması	98
Şekil 3.30. H ₂ SO ₄ ile Liç Deneyleri Sonrasında Çözünmeyen Katının XRD Analizi.....	100
Şekil 3.31 H ₂ SO ₄ ile Liç Deneyleri Sonrasında Çözünmeyen Katının Elektron Mikroskobunda Görünümü.....	100
Şekil 3.32. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinden Üretilen Titanyum Dioksit Pigmentinin IFESEM Karakteristiği.....	103

Fablo 1.1. Çeşitli Titan Mineralleri ve Kimyasal Formülleri.....	5
Fablo 1.2. Dünyada Titanyum Pigmentinin Endüstride Kullanımındaki Dağılımı.....	12
Fablo 1.3. Üretim Yapan Firmalara Göre Rutil Üretim Standartları.....	14
Fablo 1.4. Üretim Yapan Firmalara Göre Sentetik Rutil Üretim Standartları	14
Fablo 1.5. Üretim Yapan Firmalara Göre İlmenit Üretim Standartları.....	14
Fablo 1.6. İlmenit ve Rutilin Dünya Rezervleri.....	16
Fablo 1.7. Dünya İlmenit, Rutil ve Ferrotitanyum Üretimi	16
Fablo 1.8. Dünya Titanyum Ticareti (2001).....	17
Tablo 1.9. Dünya Titanyum Ticareti.....	17
Tablo 1.10. Titanyum Konsantrelerinin Fiyatları	18
Fablo 1.11 Türkiye’de Yıllara Göre Titanyum Cevherinin İthalatı.....	19
Tablo 1.12. Minerallerin Manyetik Çekilebilirliği.....	23
Fablo 2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Elektrostatik Ayırıcının Özellikleri	45
Fablo 2.2. İndirgenme Deneylerinde Kullanılan Kömürün Özellikleri.....	47
Fablo 3.1. Tüvenan Cevherin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	52
Fablo 3.2. Tüvenan Cevhere Ait Mineralojik Modal Analiz Sonuçları.....	54
Fablo 3.3. (-0.212+0.106 mm) Sarsıntılı Masa Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi	57
Fablo 3.4. (-0.212+0.106 mm) Sarsıntılı Masa Hızının Zenginleştirmeye Etkisi	58
Fablo 3.5. Tambur Dönüş Hızının Zenginleştirmeye Etkisi (-0.106+0 074 mm).....	61
Fablo 3.6. Tambur Dönüş Hızının Zenginleştirmeye Etkisi (-0 074 mm).....	61
Fablo 3.7. Tambur Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi (-0.106+0 074 mm).....	62
Fablo 3.8 Tambur Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi (-0 074 mm).....	63
Fablo 3.9. Tambur Genliğinin Zenginleştirmeye Etkisi (-0.106+0 074 mm).....	64
Fablo 3.10. Tambur Genliğinin Zenginleştirmeye Etkisi (-0 074 mm).....	64
Fablo 3.11. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0.106+0.074 mm 1,8 Tesla).....	66

Tablo 3.12. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0.074 mm 1,8 Tesla).....	66
Tablo 3.13. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0.106+0.074 mm 0,2Tesla).....	66
Tablo 3.14. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0.074 mm 0,2Tesla).....	66
Tablo 3.15. Elektrostatik Zenginleştirme Deney Sonuçları	67
Tablo 3.16. XRF Analiz Sonuçları.....	69
Tablo 3.17. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinin Modal Analiz Sonuçları	71
Tablo 3.18. Mikroprob Ölçüm Sonuçları.....	72
Tablo 3.19. Malvern Mastersizer S Boyut Ölçüm Analiz Sonuçları.....	76
Tablo 3.20. % 20 w/v HCl Liç Deneyleri Deney Koşulları.....	78
Tablo 3.21. Beslenen ve Liç Edilmiş İlmenit Konsantrelerinin XRF Sonuçları.....	80
Tablo 3.22. Farklı HCl Konsantrasyonlarında Yapılan Liç Deneyleri Koşulları.....	83
Tablo 3.23. Farklı HCl Asit Konsantrasyonlarında Yapılan Liç Deney Sonuçları.....	84
Tablo 3.24. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan HCl Liçi Deney Koşulları.....	85
Tablo 3.25. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan HCl Liçi Deney Sonuçları.....	86
Tablo 3.26. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan HCl Liçi Deneyleri Verimleri	86
Tablo 3.27. İlmenit Ön İyileştirme Deney Sonuçları.....	90
Tablo 3.28. Ön İyileştirme İşlemleri İlmenit Konsantrelerinin XRF Analiz Sonuçları	91
Tablo 3.29. Çeşitli Koşullarda Yapılan HCl Liçi Verimleri	91
Tablo 3.30. NaOH Liçi Deney Koşulları.....	95
Tablo 3.31. NaOH Liçi XRF Sonuçları	95
Tablo 3.32. Sakarya-Karasu S. Rutil Konsantresinin Karşılaştırmalı Analiz Sonuçları.....	96
Tablo 3.33. Çözünürlük Deney Koşulları	97
Tablo 3.34. Çözünürlük Testi XRF Sonuçları.....	97
Tablo 3.35. H ₂ SO ₄ Liç Çözeltisi Analizi.....	98
Tablo 3.36. Farklı H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunda Liç Deney Koşulları.....	99

ablo 3.37 Farklı H_2SO_4 Konsantrasyonunda Liç XRF Sonuçları.....	99
ablo 3.38. Sakarya-Karasu TiO_2 Pigmentinin Kimyasal Analizi.....	102



ÖZET

KARADENİZ BÖLGESİ SAHİL KUMLARININ TİTANYUM AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Titanyum doğada dokuzuncu yaygın element olarak ilmenit (%95) ve rutil (%5) mineralleri halinde bulunmaktadır. Ekonomik bir titanyum minerali olan ilmenit, magmatik ve metamorfik kayalar içinde bulanabildiği gibi sedimanter kayalarda da oluşum göstermektedir.

Dünyada en önemli titanyum yatakları başta Avustralya olmak üzere, Güney Afrika, Hindistan ve Sierra Leone'de bulunmaktadır. Dünya ilmenit üretimi 2002 yılı itibariyle 3.600.000 ton iken , bu değer rutil için 450.000 tondur.

Titanyum minerallerinin en yaygın kullanım alanını titanyum dioksit pigment üretimi oluşturmaktadır. Pigment endüstrisinin kullandığı üç tip ana hammadde bulunmaktadır:

1. İlmenit ve lökoks,ten,
2. Doğal veya sentetik rutil,
3. Cüruflar.

Bu çalışma kapsamında Sakarya-Karasu Bölgesi sahil kumlarından Sentetik Rutil ve Titanyum Dioksit Pigmenti Eldesi olanakları araştırılmıştır.

Deneyisel çalışmalar, cevher hazırlama ve zenginleştirme deneyleri, numune karakteristiğinin belirlenmesi, sentetik rutil eldesi deneyleri ve titanyum dioksit pigmenti üretimi deneyleri ana başlıkları altında gruplandırılmıştır. Deneyisel çalışmalar Sakarya-Karasu bölgesinden alınan 500 kg ağırlığındaki tüvenan cevherden temsili örnek alınmasıyla yürütülmüştür. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneyleri sonrasında elde edilen konsantreler titanyum tenörü açısından oldukça zayıf olduğundan bundan sonraki deneylerde dikkate alınmamıştır. M.G.S. (multi gravity separator) deneyleri sonucunda, koşulların optimize edilmesi ile %25,60 TiO₂ içerikli konsantre elde edilmiştir. Manyetik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonrasında (-0,106+0,074) mm tane boyutunda, %36,33 TiO₂ içerikli ilmenit konsantresi, %99,25 verim ile kazanılırken, -0,074 mm tane boyutunda ise %41 TiO₂ içerikli ilmenit konsantresi %99,87 verim ile kazanılmıştır. Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonucu iletken olarak %46,6 TiO₂ içerikli ilmenit konsantresi %96,21 verim ile elde edilmiştir.

Liç deneylerinden amaçlanan, Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin sentetik rutil ve pigment üretimi için TiO_2 içeriğinin arttırılarak, bünyesinden Fe, Mg, Ca ve silikatlı empüritelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla HCl liçi, H_2SO_4 liçi ve NaOH liçi deneyleri yapılmıştır.

Optimum koşullarda yapılan HCl liç deneylerinde elde edilen sentetik rutil konsantresi %85 TiO_2 içeriğindedir. Konsantre üzerinde yapılan XRD ve XRF analizleri sonucunda, sentetik rutil konsantresinin silikatlı gang mineralleri içerdiği belirlenmiştir. Konsantrenin TiO_2 içeriğinin yükseltilmesi için HCl liçi sonrasında elde edilmiş sentetik rutil konsantresine NaOH liçi uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda sentetik rutil konsantresinin TiO_2 içeriği %97'ye yükselmiş, silikat ve alümina oranı oldukça düşmüştür. Sakarya-Karasu sentetik rutil konsantresi kimyasal içerik açısından diğer sentetik rutil konsantrelerine uygun spesifikasyonlara sahiptir. Yüksek TiO_2 ve düşük demir içeriği ile pek çok endüstriyel kullanıma hazır durumdadır.

Sakarya-Karasu ilmenitleri, yüksek demir ve magnezyum, düşük ağır mineral içeriğiyle sülfat prosesine uygun özellik taşımaktadır. Liç deneyleri sonrasında, H_2SO_4 asit konsantrasyonunun artışıyla çözeltilmeye geçen TiO_2 yüzdesi artmış, ancak bu artış çok fazla bir oranda gerçekleşmemiştir. Fazla asit sarfiyatının getirdiği ekonomik ve çevresel faktörler de göz önüne alınarak optimum asit konsantrasyonu %25 olarak belirlenmiştir. Çözünmeyen katı kısmın XRD analizlerinden katı faz olarak albit, muskovit, hematit ve az miktarda kuvarsın çözeltilmeye geçmediği belirlenmiştir. Sakarya-Karasu pigmentlerinin IFESEM fotoğraflarına göre, pigment kristal dilinimi açısından uygun özellikler göstermektedir. Ortalama tane boyutu 24 mikron, homojen, kristallenme düzenlidir. Ancak renk açısından istenilen beyazlık tam olarak sağlanamamıştır.

Bu çalışma sonrasında, ülkemiz sahil kumlarından ekonomik olarak ilk kez bir ilmenit konsantresi ve ardından satılabilir nitelikte sentetik rutil konsantresi üretimi mümkün olmuştur.

SUMMARY

EVALUATION OF BEACH SANDS FROM BLACK SEA REGION FOR THEIR TITANIUM CONTENT

Titanium; the ninth most abundant element, occurs in nature mainly as ilmenite (95%) and rutile (5%). Ilmenite, an economically important titanium mineral forms as a primary mineral in mafic igneous rocks. Ilmenite also occurs in pegmatites and some metamorphic rocks as well as in the sedimentary rocks.

Deposits of titanium are widely scattered throughout the world. The major active sources of rutile are Australia, Sierra Leone, South Africa and India. The world production of rutile is currently estimated to be over 450.000 tons annually, while the world production of ilmenite is about 3.600.000 tons annually.

Titanium minerals are generally exploited for production of titanium dioxide pigments which are structured around three raw material types;

1. Ilmenite and its weathered derivative leucoxene,
2. Natural and synthetic rutile,
3. Beneficiated slag.

Within this study, production possibility of synthetic rutile and titanium dioxide pigment from Sakarya Karasu beach sand samples is investigated.

Experimental studies include mineral processing experiments, characterization studies and leaching experiments for production synthetic rutile and titanium dioxide pigment. In order to concentrate the Sakarya-Karasu beach sand, a representative sample weighing about 500 kg was obtained and this amount was reduced to relevant amounts by coning-quartering and other sampling techniques. The sample was separately prepared for chemical and mineralogical analysis, particle size distribution and concentration tests. According to the shaking table experiments, heavy mineral concentrate was obtained with very low titanium content. According to the results of the M.G.S. optimization tests, heavy mineral concentrate was obtained with 25.60% TiO_2 .

After magnetic separation tests, a concentrate containing 36.33 %TiO₂ with a TiO₂ recovery of 99.25 % was obtained at particle size fraction of minus 0.106 plus 0.074 mm, whereas another concentrate containing 41 % TiO₂ was achieved with a TiO₂ recovery of 99.87 % at minus 0.074 mm. These non-magnetic concentrates were then put together and concentrated with an electrostatic separator in order to achieve a conductor concentrate of ilmenite containing 46.6 %TiO₂ with a TiO₂ recovery of 96.21 %.

The aim of leaching experiments was to increase the titanium content of the ilmenite concentrates for production of synthetic rutile and titanium dioxide pigment and reduce the amount of Fe, Mg, Ca and some silicates as impurities from the Sakarya Karasu ilmenite concentrates. For this reason, leaching tests with HCl, H₂SO₄ and NaOH separately were carried out on the concentrates.

Under optimal leaching conditions with HCl, a synthetic rutile concentrate contains 85% TiO₂. XRD and XRF analyses results showed that synthetic rutile concentrate still contains silicate gangue minerals. NaOH leaching experiments were performed on the concentrate in order to increase the final titanium content of the synthetic rutile. By carrying out these tests, the content of the synthetic rutile increased to %97 TiO₂ whereas silicate and alumina content of the concentrate decreased. Sakarya-Karasu synthetic rutile concentrate has suitable chemical specifications for industry like other types of the rutile concentrates because of their low iron and high titanium.

Sakarya-Karasu ilmenite concentrates with their high iron and magnesium content, and low heavy minerals content are suitable for sulphate process. Leaching experiments resulted with increased TiO₂ with increasing amounts of H₂SO₄ acid concentrations. Optimal acid concentration was determined as 25 % by considering economical and environmental factors. According to XRD analyses, undissolved particles and solid phases include albite, muscovite, hematite and small amount of quartz. IFESSEM photos of Sakarya-Karasu pigments showed us with a pigment which is suitable crystal structure. It is homogenous and has got good cleavage with a 24 micron mean particle size. Unfortunately, the pigment has not got enough whiteness.

As a result of this study, it is possible to recover the beach sands from the Black sea region for their titanium content and also to obtain synthetic rutile concentrate which has suitable properties and is easily marketable.

1. GİRİŞ

1. 1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Titanyum doğada çok fazla ve geniş bir alanda yayılmış halde bulunmaktadır. Bu yüzden kütle halinde mineraline güç rastlanan bir metaldir. Kullanılan mineralleri ilmenit (FeTiO_3) ile rutil (TiO_2)'dir. İlmenitteki titandioksit saf değildir. Ayrıca titan az oranda bazı demir cevherlerinde ve boksitte de vardır.

Titanyum ve titanyum mineralleri çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Yakın zamana kadar daha çok beyaz pigment olarak kullanılan titanyum mineralleri, özellikle uzay endüstrisinin ilerlemesi sonucu, metalik titan üretiminde de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kağıt, plastik, elektrod 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 yarışı şeklinde sürdürülen titan mineralleri ve metalik titan üretimi teknolojisine geçmek çok faydalı olacaktır.

İlmenitden cevher hazırlama ve metalurjik işlemler sonrasında hem titanyum metali hem de saf demir eldesi mümkündür. Dünyada bunun pek çok uygulamasına rastlanmaktadır. Sahil kumlarındaki ilmenitlerden titan ve demir üretimi, başta Avustralya ve Güney Afrika olmak üzere pek çok ülkede başarıyla yapılmaktadır.

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

Bu çalışma kapsamında, Sakarya-Karasu bölgesi ağır minerallerinden titanyum dioksit pigmenti ve sentetik rutil eldesi olanakları araştırılmıştır. Tüvenan cevher numunesi üzerinde yapılan bir dizi cevher zenginleştirme deneyleri ile yüksek tenör ve verimde ilmenit konsantresi eldesi koşulları araştırılmıştır. İzleyen aşamada elde edilen ilmenit konsantresinin özellikleri belirlenerek sentetik rutil eldesi ve pigment üretiminde seçilebilecek yöntemler karşılaştırılarak son ürünün endüstri dallarında kullanılabilirliği irdelenmiştir.

1. 2. Titanyumun Tanımı ve Tarihçesi

Titanyumun varlığı 1795 yılında Klaproth tarafından saptanmış ise de, metalik halde elde edilmesi ancak 30 yıl sonra gerçekleşmiştir. Titanyumun başlıca özelliği, önemli ölçüde mukavemet ve korozyona karşı dayanım göstermesine rağmen ağırlığının, çeliğin ağırlığının ancak yarısına eşit olmasından ileri gelir. Titanyum oldukça yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahiptir. Korozyona karşı dayanım yönünden titan, östenitik paslanmaz çeliklerle mukayese edilebilir; aynı zamanda metal tuzlu su korozyonuna karşı da direnç gösterir. Bu özelliklerin birleşmesi titanyumu teknolojiye, deniz ve hava sanayiinde kullanılmaya uygun çoğu diğer metallerle kıyasla kendine özgü bir sınıfa dahil eder [1].

Saf titanyum, yüksek sıcaklıklarda oksijen, azot ve hidrojenle birleşir ve bu durum, sahip olduğu özellikler üzerinde belirgin bir etki yaratır. Örneğin, %0,25 oranına kadar olan oksijen miktarı titanın sertliğini farkedilir derecede yükseltirken, hidrojen bu özelliği azaltır. Azot ve oksijen titanyumun mekanik özellikleri üzerine kuvvetli bir şekilde etki eder. Azot, titanın mukavemetini artırması ve sünekliliğini azaltması bakımından çok daha fazla etkilidir. Bu durum, metalin söz konusu bu iki gazla birleşmesinin mutlaka zararlı olacağı anlamına gelmez zira, belirli sınırlar içinde kalmak kaydıyla, azot ve oksijen titanın mukavemetini arttırmırlar. Ancak çalışmaya uygun olmayan kırılgenlik mertebesine, her iki gazın ağırlık konsantrasyonlarının % 0,5' in üzerinde olması halinde erişilir [2].

Doğada alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en fazla rastlanan dördüncü metalik element titanyumdur. Titanyum ihtiva eden başlıca mineraller ilmenit (demir ve titan oksit bileşiği) ve rutildir. Birçok hallerde mineraller konsantre edilmiş durumda sahil kumları içinde bulunur; orjinal kayaların tabii etkenlerin yardımıyla ufalanması sonucu serbest kalan mineraller, deniz veya nehirlerle kayarlar ve gel-git hareketi etkisiyle konsantre hale gelirler. Bu tip yataklar Hindistan, Avustralya ve Brezilya'da bulunur. Hindistan'ın batı kıyısındaki Travancore sahil kumları en zengin mineral yataklarından biri olup yılda 200.000 ton civarında ilmenit üretilmektedir. İlmenit ile birlikte zirkon, rutil, gröna ve monazit de bulunur. Kumlarda mevcut ilmenit minerali, manyetik metodlarla ayrılır ve elde edilen konsantre ortalama olarak %95-98 oranında ilmenit ihtiva eder. Rezevlerin 20 ile 200 milyon ton arasında değiştiği tahmin edilmektedir [3].

1. 3. Titanyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

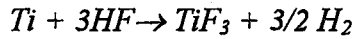
1. 3. 1. Titanyumun Fiziksel Özellikleri

Saf titanyumun hekzagonal ve kübik sistemde olmak üzere iki modifikasyonu vardır. Titanyum kırılğan bir metaldir. Erime noktası 1725 °C, kaynama noktası ise 3260 °C'dir. Gri renkli olup, özgül ağırlığı 4,51 g/cm³tür. Titanyumun belli başlı fiziksel özellikleri aşağıda belirtilmiştir [4].

- Özgül Ağırlık : 4,54 gr/cm³.
- Isı İletkenliği : 0,16 cgs birimi
- Özgül Isı : 0,13 cal/g/°C
- Ergime Sıcaklığı : 1725 °C
- Isıl Genleşme Katsayısı : 9,0 x 10⁻⁶ (°C başına)
- Elektrik Direnç : 11,5 µΩ/cm³
- Elastikiyet Modülü : 16,8 x 10⁻⁶ Ib/inç²

1. 3. 2. Titanyumun Kimyasal Özellikleri

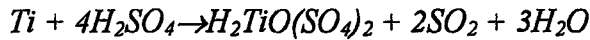
Titanyum havada kolay bozunmaz, ancak 600 °C'nin üstünde TiO₂ ve 800 °C nin üstünde TiN bileşiklerini verir. Halojenlerle de reaksiyon vererek halojenürleri oluşturur. Ti⁴⁺/Ti çiftinin potansiyeli -1,24 voltur. Titanyum en kolay florür asidinde çözünerek TiF₃ oluşturur, bu da havada kolayca yükseltgenerek Titan (IV) florür verir [5].



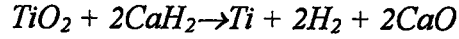
Yükseltgenme sonucu oluşan Titan (IV) florür, HF'ün fazlası ile,



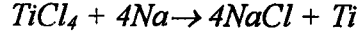
reaksiyonu vererek hegzaflluorotitanat asidi oluşturur. Titanyum, sıcak sülfat asidinde titanilsülfat asidi vermek üzere çözünür.



Altın suyunda koruyucu TiO₂ tabakasının oluşması ile pasifleşerek çözünmez hale geçer. Titanyum, TiO₂'in indirgenmesi ile;



meydana gelmektedir. Bu reaksiyondan anlaşılacağı üzere, Titan (IV) klorürün sodyum ile indirgenmesinden de;



oluşmaktadır. Bu işlem 700 °C'de kapalı çelik retortlarda yapılmaktadır. Titanyum halojenürlerinin 750 °C'de inert gaz atmosferinde yapılan elektrolizden de titan ele geçer [6].

1. 4. Titanyum Mineralleri

Yerkabuğunda çok fazla fakat yaygın şekilde olan titanyum, birçok mineralle beraber yataklanmaktadır. Bunlardan sadece rutil, ilmenit ve sfenol endüstriyel öneme sahiptir. Tablo 1.1.'de çeşitli titan mineralleri ve kimyasal formülleri belirtilmiştir [7].

Tablo 1. 1. Çeşitli Titan Mineralleri ve Kimyasal Formülleri [7]

MİNERAL	FORMÜL	MİNERAL	FORMÜL
Rutil	TiO_2	Sfenol	$\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{CaO}$
Anatas	TiO_2	Geikielit	MgTiO_3
Brukit	TiO_2	Narsarsvkit	$\text{Na}(\text{Ti.Fe})\text{Si}_4\text{O}_{11}$
Arizonit	Fe_2TiO_5	Brannerit	$(\text{Si.Ti})_5\text{O}_{16}(\text{U,Fe,Pb,Ca,Y,Sn}_3)$
İlmenit	FeTiO_3	Titromanyetit	$(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{FeTiO}_3$
Washingtonit	$\text{TiO}_3\text{Fe.nFe}_2\text{O}_3$	Kromrutil	$(\text{Ti,Cr})\text{O}_2$
Krichtonit	$6\text{TiO}_3\text{Fe.Fe}_2\text{O}_3$	Öksenit	$(\text{NbO}_3)_2(\text{CaUO})(\text{NbO}_3)_3(\text{TiO}_3)$
Psedobrokit	$(\text{TiO}_4)_3\text{Fe}_4$	Froşlar	$3(\text{NbO}_3)\text{CaNaF.Ti}_4\text{O}_{11}(\text{CeY})_2$
Iserin	$(\text{FeTi})_3\text{O}_4$	Disanalit	$6\text{TiO}_3(\text{Fe.Ca})(\text{NbO}_3)_2\text{Fe.Ca}$
Pikroilmenit	$\text{TiO}_3(\text{Fe,Mg})$	Ossenit	$2(\text{NbO}_3)_2(\text{Ca.Fe}).(\text{TiTh})_4\text{O}_{11}\text{Ce}_2$
Warvikit	$\text{TiO}_3\text{B}_2\text{O}_3(\text{Fe,Mg})$	Perovskit	CaTiO_3
Frophanit	MnTiO_3	Eisennos	$(\text{Fe.Ti})_2\text{O}_3$
Heptunit	$\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)$	Narsorsvkit	$\text{Na}_2(\text{Ti.Fe})\text{Si}_4\text{O}_{11}$

1. 4. 1. İlmenitin Fiziksel Özellikleri

Kimyasal Formülü : FeTiO_3 (demir titanyum oksit),

Sınıf: Oksitler ve hidroksitler,

Grup: Hematit,

Renk : Siyah,

Metalik parlaklık, nadiren opak,

Opak kristaller halinde,

Kristal Sistemi : Trigonal,

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

Konkoidal bir kırılmalığa sahiptir.

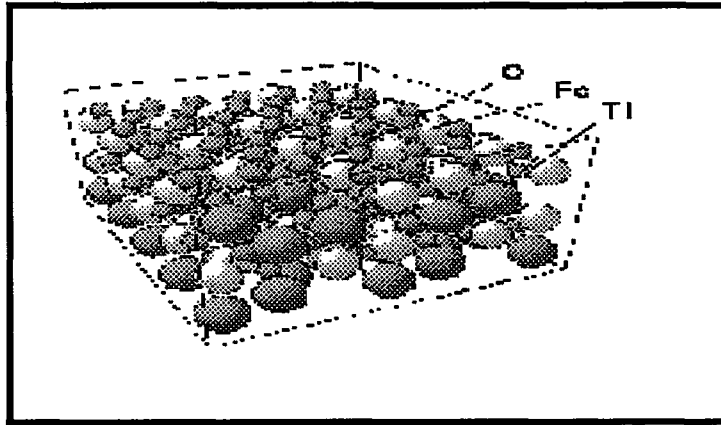
Sertlik : 5-6 (mohs).

Özgöl Ağırlık : 4,5 – 5,0 g/cm^3

Çizgi rengi : Kahverengimsi siyah [8].

1. 4. 2. İlmenitin Mineralojik Özellikleri

İlmenit, trigonal sistemde kristalleşmektedir. Kristalleri genelde kalın levhamsıdır. Küçük romboedral yüzeylerde yontulmuş belirgin bazal yüzeyler mevcuttur. Sıkça kütleli, kompakt, keza taneli veya kum gibidir. Cevher mikroskobu ile yapılan incelemelerde ilmenit şu özellikleri göstermiştir: Grimsi kurşunu bazen mavimsi renklerde görülür ve anizotropdur (mikroskop tablası 360° çevrildiğinde renk değişimleri gösterir). Fakat sık sık iç yansıma ile maskelenir, zaman zaman çift yansıma belirgindir. İlmenit kristal kafesi Şekil 1. 1.'de verilmektedir [9].



Şekil 1. 1. İlmenit Kristal Kafes Sistemi [9]

1. 5. Titanyum Yataklarının Oluşumu ve Özellikleri

Titanyum minerallerinin en önemli birincil yatakları bazik kayalar, ikincil ve ekonomik değeri taşıyan yatakları ise kıyı kumları içinde yer almaktadır. Rutil açısından kıyı kumları büyük önem taşımaktadır [10].

Litofil bir element olan ve oksijen ile diğer bazı elementlere karşı son derece kuvvetli bir afiniteye sahip olan yani oksijen ve diğer bazı elementlerle bileşik oluşturmaya eğilimli olan titan doğada metal halinde bulunmamaktadır. Titanın ana cevherini ilmenit ve rutil oluşturmaktadır.

1. 5. 1. Dünyada Önemli Titanyum Yatakları

Dünyanın en önemli titanyum yataklarını, Avustralya'nın doğu kıyıları boyunca 900 km kadar uzanan sahil plaserleri oluşturmaktadır. Bunlar özellikle rutil ve zirkon üretimi açısından önemlidir. Plaserler 13 km genişliğinde bir kıyı kuşağı şeklinde kuvarterner sedimanlar içinde bulunurlar. Sedimanların kalınlığı genellikle 30-40 m kadardır. Plaser titan yatakları güncel kumullarda ve bunun gerisindeki pleistosen yani daha yaşlı kumullarda bulunurlar. Bu kumlar, yay şeklini alçak sırtlarla karakterize olurlar ki, muhtemelen eski koyların şeklini belirlemektedirler. En fazla kalınlığa sahip rutil birikimleri genellikle sahilin güney kenarını takip etmektedir [11].

Titanyum yatakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Magmatik yataklar,
2. Metamorfik yataklar,
3. Plaser yataklar,
4. Alterasyon yataklar,
5. Volcano-sedimanter yataklar,
6. Yan ürün olarak kazanıldığı yataklar.

1. 5. 1. 1. Magmatik Yataklar

Genel olarak iki ana başlık altında incelemek mümkündür.

Magmatik Titanyum Yatakları

Anortozitik masifler dünyanın en önemli birincil titanyum yataklarını oluştururlar. Pekçok anortozitik türü andezin-anortozit masifler, diğerlerine oranla hem daha yaygındırlar, hem de daha zengin titanyum cevherleşmeleri içermeleri ile belirgindirler. Kimyasal bileşimleri dikkate alındığında anortozit masiflere bağlı iki farklı titanyum yatak tipi gözlenir [12].

- Alkali özellik göstermeyen anortozit masiflere ilişkin gabrolar içinde yer alan ilmenit yatakları,
- Alkali andezin-anortozitler içinde bulunan disemine ilmenit ve rutil yatakları.

Ultrabazik ve bazik komplekslerden gravite etkisiyle ayrılmış, bütünüyle kalsik veya nötr plajioklaslardan meydana gelen anortozitler, masif ya da stratiform olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yapılan çalışmalar magmatik titanyum yataklarının büyük bir çoğunlukla masif tip anortozitlere bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu tür yataklara örnek olarak verilebilecek bazı rutil yatakları; ABD’de Virginia’daki Roselant anortozitine bağlı rutil yataklarıdır. Anortozitlerdeki titanyum cevherleşmesi tamamıyla anortozit magması içinde kristallenmiş ya da yan kayaç içinde uygun alanlara yerleşmiştir [13].

Alkali Kayaçlara Bağlı Yataklar

Pek çok alkali özellikli kayaç, yerkabuğunun ortalama içeriğinden daha fazla titanyum elementi içerir. Bu türden en büyük cevherleşme Brezilya’nın Tapira bölgesinde yer alan, karbonatit komplekslerine bağlı ve titanyum içeriği on milyon tonun üzerindeki yataklardır. Titanyum konusundaki çalışmalarıyla tanınan “Force” alkali kayaçların titanyum içeriğinin ortalama %1,4-3,3 arasında olduğunu ileri sürmüştür. Ülkemizde yapılan araştırmalarda da magmatik kayaçlarda bu orana yakın değerler saptanmıştır [14].

Nefelinli siyenitler, trakit ve fonalitler, fenit türü feldspatik kayalar ile feldspat içermeyen alkali kayalar toplulukları damar tipi yataklanma veya dissemine cevherleşme verir. Örneğin; rutilin egemen olduğu sfen, magnetit, brukit ve perouskutit de görüldüğü Arkansas'daki Magner Cove alkali kompleksi bir çember daykın çekirdeğine karbonatitlerle başlıyarak dışa doğru trakit ve fonalite devam eder, en dışta nefelinli siyenitle son bulur. Kompleks içindeki feldspat-karbonat, feldspat, ve fluorit bileşimli damarlar tipik rutil cevherleşmeleri içerirler [15].

1. 5. 1. 2. Metamorfik Titanyum Yatakları

Yüzeysel koşullarda, farklı türdeki kayaların atmosferik ayrışması ile başlayan titanyum çevrimi, serbestleşen kırıntılı malzemenin sedimentasyon havzasına taşınması, yığılması ve gömülmesi ile devam eder. Sonunda gömülen malzemenin yüksek sıcaklık ve basınç altında başkalaşım geçirmeye başlaması, çevrimin son ve en önemli kısmını oluşturur. İlerleyen metamorfizmayla birlikte, yeni şartlar altında duraysız olan titanyum içerikli bazı silikat minerallerinin, kayalar kimyasal bileşim ve oksijen basıncına bağlı olarak Ti-oksit minerallerine dönüşmesi ile tamamlanmış olur [16].

Günümüzde yüksek maliyet nedeniyle titanyum işletmeciliğinin yapılamadığı bu tür kayalar gelecekte ekonomik değer taşıyabilecek potansiyellerdir. Titanyum içeren metamorfik kayalar yüzeysel etkiler sonucu ayrıştıklarında, serbest hale geçen rutil plaser yatakları oluşturabilir. Akarsu alüvyonları ve kıyı kumları dünyada üretilen titanın tamamına yakınına sağladıklarından büyük önem taşırlar. Metamorfik kayalar plaser titan yataklarının büyük çoğunluğu için kaynak oluştururlar.

1. 5. 1. 3. Plaser Titanyum Yatakları

Plaser yatakları, yüzeysel etmenlerin etkisi ile kayaların veya eski maden yataklarının parçalanıp ufalanması sonucu yabancı katkılardan ayrılan yakın yoğunluklu minerallerin, belirli bir taşıma evresinden sonra uygun koşullarda birikmesi ve zenginleşmesi ile oluşan yataklardır [17].

Plaser yatakların oluşumunda iki safha söz konusudur. İlki ayrılmaz veya ayrışması güç minerallerin içinde bulundukları kayalardan serbest kalmasıdır. Bu

genel ayrışma olaylarının sonucu olarak meydana gelir. İkincisi ise, serbest kalan minerallerin özellikle su ve diğer atmosferik olayların etkisiyle taşınarak birikimidir. İkinci safhada bir plaser oluşabilmesi için serbest kalan minerallerin sahip olması gereken başlıca özellikler;

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

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

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

Plaser yatakları titanyum açısından dünyanın en önemli yatak tiplerini oluştururlar. Ticari değeri olan tüm rutil plaserleri ya tümüyle rutil ya da rutil ile birlikte ilmenit üretiminin yapıldığı kaynaklardır [18].

Plaser yatakları oluşumlarına göre;

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

Plaser titanyum yatakları çoğunlukla kıyı, alüvyal ve fluviyal oluşumlar şeklinde görülmektedir. Fakat sahil plaserleri diğer oluşumlara oranla çok daha fazla önem taşımaktadır [19].

1. 5. 1. 4. Alterasyon Tipi Titanyum Yatakları

Alterasyon tipi yataklar titanyum açısından büyük önem teşkil etmezler. Ancak alterasyon sonucu gelişen zenginleşmeler ve oluşan yan ürünler daha sonraki bir evrede metamorfizma sürecine dahil olursalar Colorado titan içeren silomanitli gnays örneğinde olduğu gibi önem taşıyabilir. İlmenit ya da anatas alterasyonu ile rutil oluşur. Bu tür yataklarda rutil içeriği metreküpte birkaç kilogram kadardır [20].

1. 6. Titanyumun Kullanım Alanları ve Önemi

Titanyum diğer metallerle birlikte endüstride kendisine en geniş uygulama alanını alaşımlar halinde bulur. Titanyumun yüksek olan elastikiyet modülü, alüminyumun ve magnezyumun elastikiyet modülleri ile kıyaslandığında, titanyumun avantajlı bir duruma sahip olduğu anlaşılır. Bu yüksek rijitlik, eğilme gerilmelerine maruz kalacak titanyum alaşımlı yapıların, diğer çoğu metallerle mümkün olmayan incelikteki kesitler halinde olmasına imkan verir. Söz konusu bu özelliklerinden ötürü titanyum, uçak endüstrisinde, süpersonik (ses üstü) uçuşların gerektirdiği zorlanma ihtiyaçlarını karşılayabilen bir yapı malzemesi olarak ilgi çekmiştir. Bununla beraber, mukavemetin 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda düşmeye karşı gösterdiği eğilim nedeniyle titanyum, uçak gaz türbinlerinin sıcak bölgelerinde kullanılmaktadır [21].

1. 6. 1. Uçak Endüstrisi

Ergime sıcaklığı 1660 °C olan titanyum ilk defa yüksek sıcaklıklarda çalışan modern motorların yapımında kullanılmıştır. Halen titanyum üretiminin %45'lik bölümü modern motor yapımcıları tarafından kullanılmaktadır. Ayrıca Amerikan Hava Kuvvetleri hızlı soğuma teknolojisini kullanarak az yoğunluklu yüksek sıcaklığa dayanıklı titanyum üretmeyi planlamıştır [22].

1. 6. 2. Kimya Endüstrisi

Titanyum kimya ve elektrokimya sanayiinde birçok aşındırıcı ortamda (nitrik asit, klor, metalik klorürler ve organik asitler) yüksek korozyon ve erozyona karşı gösterdiği dayanıklılık nedeniyle önemli bir yer tutmaktadır [23].

Toz titanyum elektrik ve radyo mühendisliğinde, gaz absorblayıcı parçaların imalatında kullanılmaktadır. Titanyum tozları yine elektrik teknolojisinde gazların absorblanmasında kullanılan baryum redüklenmesinde de kullanılmaktadır. Ayrıca titanyum tozları metaloseraamik alaşımlarının pişirilmesinde koruyucu bir atmosfer oluşturmak için hidrojen kaynağı olarak da kullanılır. Metalik titanyum hafiftir, elastikiyet modülü Al ve Mg'a göre daha fazla olduğu için yüksek rijitlik ve eğilmeğe maruz kalacak titan alaşımlarının diğer metal alaşımlarında mümkün olmayan ince kesitler halinde olmasına imkan verir. Titanyum ve alaşımlarının metal yorulmasının çoğu demir dışı metallerinkinden yüksek olması uçak, uzay ve aircraft endüstrisinde kullanılmasında önemli rol oynamaktadır. Yüksek mekanik mukavemetli ve korozyona karşı dayanıklıdır [24].

Titanyum, kimya ve elektro kimya endüstrisinde aşındırıcı ortamda (nitrik asit, altın asidi, klor, metalik klorürler ve organik asitler) korozyon ve erozyona karşı gösterdiği direnç nedeniyle önemli kullanım alanına sahiptir. Titanyum; TiC, TiN, TiB₂ gibi aşındırıcı alaşımların eldesinde, Ti-Zr alaşımları ise roket yapımında, denizaltı yapımında kullanılmaktadır. Titankarbür (TiC) özellikle sondaj aletlerinin kesici kısmında, metal makasları ve torna kesikleri gibi makine aksesuarlarının kesici ağızlarının yapımında kullanılmaktadır. Titanyumun önemli bir özelliği de kaynak bağlantısına gerek kalmaksızın birbirine kaynaştırılma imkanının bulunmasıdır [25].

Tablo 1. 2. Dünyada Titanyum Pigmentinin Endüstride Kullanımındaki Dağılım [25]

Endüstri Dalı	1998(%)	1999(%)	2000(%)	2001(%)
Zemin Kaplama	0,2	0,3	0,9	0,8
Vernik,Cila,Boya	43,6	48,1	49,8	47,6
Kâğıt	0	0	25,3	27,3
Plastik	17,4	19,0	18,0	18,1
Matbaa	0,3	0,4	0,5	0,4
Lastik	1,2	1,2	1,6	1,8
Diğer	37,3	31,0	5,9	4,0
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0

1. 6. 3. Titanyum Dioksit Pigmentinin Kullanım Alanları

Titanyum dioksit boya, vernik ve cila sanayilerinde renk verici madde (pigment) olarak kullanılmaktadır. Titanyum pigmentine parlak beyaz rengi, koruyucu üstün özellikleri nedeniyle, bu sanayi dallarında büyük bir talep vardır. Titanyumun bir diğer kullanım sahası ise kağıt sanayiidir. Burada titanyumdan dış tabaka ve astar yapımı için yararlanılmaktadır. Titanyum pigmenti kağıdın parlaklığını arttırarak saydamlığını azaltmaktadır. Böylece pigment resim basmada kolaylıkla kullanılabilir. Fotoğraf kağıdı sanayii de büyük bir titanyum pigmenti tüketicisidir. Plastik sanayii üçüncü derecede önemli bir pazardır. Bu sanayide titanyum pigmenti, özellikle mor ötesi ışınlarla karşı olan direnci, çok düşük kimyasal tepkime oranı ve yüksek kırılma katsayısı nedeniyle kullanılmaktadır [26].

Sanayide kullanılan titanyum dioksidin genellikle aşağıda verilen özelliklerinden faydalanılmaktadır:

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

1. 7. Titanyum Minerallerinin Nitelikleri ve Sınırlamalar

Cüruf üretimi için kullanılacak ilmenit konsantresi minimum %44 TiO_2 içeriğine sahip olmalıdır. Pigment üretimi için sülfat prosesinde (rutil veya sentetik rutil kullanılmaz) kullanılacak ilmenit düşük Fe, Cr, V, Nb, Ca,P, U, Th içerikli olmalıdır. Klorür prosesinde kullanılacak cevher ise düşük CaO (max %2.), MgO (max. %1), Cr, Fe, V, Sn, As, SiO_2 içeriklerinde olmalıdır. Tablo 1. 3., 1. 4. ve 1. 5.'de rutil, sentetik rutil ve ilmenite ait üretim standartları verilmiştir [27].

Tablo 1. 3. Üretim Yapan Firmalara Göre Rutil Üretim Standartları [27]

%	Australia Mineral Deposits Ltd.	Australia Consolidate Rutil Ltd.	Australia Tweets	Australia Mineral Sands	Australia Westralian Sands Ltd.
TiO ₂	95,2	95,5	95,8	95,5	91-92
ZrO ₂	0,5-0,95	0,69	0,8	0,95	1,5-2,5
SiO ₂	0,7-1	0,72	0,8	0,8	1,1-1,5
Fe ₂ O ₃	0,5-0,9	0,53	0,94	0,9	1,5-3,5
V ₂ O ₅	0,18-0,28	0,16	0,15	0,15	0,07-0,15
Cr ₂ O ₃	0,58-0,65	0,75	0,43	0,68	0,02-0,05

Tablo 1. 4. Üretim Yapan Firmalara Göre Sentetik Rutil Üretim Standartları [27]

%	Avustralya RGC Minerals Sands. Ltd.	Avustralya Tweets	Sri Lanka Ceylon Minerals Sands	Hindistan Rare Earths Grade	Amerika duPond
TiO ₂	55,5	61	61,95	60	64
Fe ₂ O ₃	28,9	32,5	-	25,54	28,48
FeO	20,7	3,6	-	-	1,33
Al ₂ O ₃	1,3	1,2	1,57	1,1	1,23
Cr ₂ O ₃	0,03	0,1	0,47	-	-
V ₂ O ₅	-	-	0,38	-	-
SiO ₂	0,85	0,9	0,57	0,9	0,28
P ₂ O ₅	0,03	0,1	-	-	-
U+Th ppm	60	140	-	-	-

Tablo 1. 5. Üretim Yapan Firmalara Göre İlmenit Üretim Standartları [27]

%	Australia Tweets	Australia Westralian Sands Ltd	Australia Cable Sands. Ltd.	India Dhrang	Malasian Titanium Corp.	Amerika McGee
TiO ₂	93,5	92,5-93,5	95	91,8	95	94,15
Fe ₂ O ₃	3,1	3,0	2	4,6	1,5	2,6
Al ₂ O ₃	0,9	1,6	-	0,4	0,55	0,48
SiO ₂	-	-	-	-	-	1,3
Cr ₂ O ₃	0,23	0,08	-	0,06	0,5	0,16
V ₂ O ₅	0,37	0,25	-	0,2	0,14	0,16
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-	0,04
S	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0,06	-	-	0,24	0,11	-

1. 8. Dünyada Titanyum

Dünya titan yataklarına sahip başlıca ülkeler, önem sıralarına göre; Avustralya, Brezilya (başlıca anatas), Hindistan, Güney Afrika Cumhuriyeti, B.D.T., Sierra Leone, Sri Lanka, A.B.D. ve Mozambik'tir. Günümüzde titanyuma olan talebin sürekli artması nedeniyle önemi gittikçe artmaktadır. Titan minerallerinden olan rutilin diğer titan minerallerine göre rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle uluslararası alanda talebin sentetik rutil, ilmenit, şamlara yönebileceği dikkate alınmalı, dolayısıyla yeni kaynakların araştırılıp bulunması ve işletilmesi gerekmektedir [28].

1. 8. 1. Dünyada Titanyum Rezervleri

Dünya toplam titan rezervi kesin bilinmemekle beraber 200-250 milyon ton arasındadır. Titan rezervlerinin ve üretiminin önemli bir kısmını Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahil plaserleri oluşturmaktadır. Avustralya'yı Brezilya, Hindistan, Güney Afrika Cumhuriyeti, B.D.T., Sierra Leone, Sri Lanka, A.B.D. rezervleri izlemektedir [29]. Tablo 1. 6.'da ilmenit ve rutil ait Dünya rezervleri görülmektedir.

1. 8. 2. Dünyada Titanyum Üretimi, Tüketimi ve Ticareti

En önemli titan üretici ülke konumunda Avustralya yer almaktadır. Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Sierra Leone, Hindistan gibi önemli titan üretici ülkeler daha çok dış pazarlar için üretim yaparlar. En büyük üretici olan Avustralya, ürettiği titanı kullanarak pigment, titanyum metali üretmekte fakat ürettiği titanın büyük kısmını ihraç etmektedir. Tablo 1. 7. 'de ülkelerde bir yıl içerisinde üretilmekte olan ilmenit, rutil ve ferrotitanyumun konsantreleri dağılımı verilmektedir [30].

Tablo 1. 6. İlmenit ve Rutilin Dünya Rezervleri [30]

ÜLKELER	İLMENİT		RUTİL	
	(Mt)	(%)	(Mt)	(%)
Avustralya	24	12,0	5,3	6,3
Kanada	27	13,4	-	-
Finlandiya	1	0,5	-	-
Norveç	32	15,9	-	-
Güney Afrika	36	17,9	2,9	3,4
Amerika Birleşik Devletleri	8	4,0	0,3	0,4
Brezilya	2	1,0	66,0	78,4
Hindistan	31	15,4	4,4	5,2
Sierra Leone	-	-	2,0	2,4
Sri Lanka	4	2,0	0,8	0,9
Çin	30	14,9	-	3,0
BDT	36	3,0	2,5	3,0
TOPLAM	201	100,0	84,2	100,0

Tablo 1. 7. Dünya İlmenit, Rutil ve Ferrotitanyum Üretimi (ton) [31]

İlmenit	1999	2000	2001
Avustralya	1,980,000	2,028,000	2,233,000
Brezilya	97,955	97,955	98,000
Çin	165,000	165,000	170,000
Hindistan	300,000	300,000	300,000
Malezya	244,642	244,642	167,504
Norveç	746,583	746,583	750,000
Sri Lanka	49,655	62,810	18,970
Ukrayna	359,033	250,000	250,000
Toplam	3,970,000	3,930,000	4,020,000
Rutil	1999	2000	2001
Avustralya	195,000	180,000	235,000
Sri Lanka	108,625	134,352	129,970
Ukrayna	112,000	50,000	50,000
Toplam	416,000	365,000	415,000
Ferrotitanyum	1999	2000	2001
Kanada	815,000	825,000	850,000
G.Afrika	990,000	1,000,000	990,000
Toplam	1,810,000	1,830,000	1,840,000

Tablo 1. 8. Dünya Titanyum Ticareti (2001)

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

Tablo 1.9.'da Dünya Titanyum Ticaretine ait rakamsal değerler verilmektedir.

Tablo 1. 9. Dünya Titanyum Ticareti [32]

	YILLAR	1999	2000	2001
	Miktar	Değer \$	Değer \$	Değer \$
Konsantre	Metrik Ton	1000	1000	1000
İlmenit:				
Toplam	522.000	34.600	37.200	38.00
Titanyum Cürufu:				
Toplam	430.000	149.000	168.000	170.000
Rutil,doğal:				
Toplam	183.000	71.800	79.600	86.500
Rutil,sentetik:				
Toplam	153.000	46.700	65.000	75. 00

Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Sierra Leone, Hindistan gibi önemli titan üretici ülkeler daha çok dış pazarlar için üretim yaparlar. En büyük üretici olan Avustralya, ürettiği titanı kullanarak pigment, titanyum metali üretmekte fakat ürettiği titanın büyük kısmını ihraç etmektedir [33].

1. 9. Titanyumun Pazarlanması ve Fiyatları

Üretilen titanyum minerallerinin ülkeler arasındaki ticareti genellikle büyük tonajlı (50.000 ton ve üzeri) gemiler vasıtası ile taşınarak yapılmaktadır. Empürite ve konsantre özelliğine bağlı olarak prim veya cezai bir uygulama yoktur [34]. Tablo 1. 10.'de titanyum konsantre ve ürünlerinin yıllara göre fiyatları belirtilmiştir.

Tablo 1. 10. Titanyum Konsantrelerinin ve Ürünlerinin Belirtilen Fiyatları [34]

YIL	1999	2000	2001
Konsantreler:	(\$)/ton	(\$)/ton	(\$)/ton
İlmenit, F.O.B.Avustralya Limanı	68,00-81,00	67,00-80,00	70,00-83,00
Rutil,çuvalla F.O.B. Avustralya Limanı	650,00-710,00	610,00-680,00	665,00-710,00
Rutil,hacim,F.O.B. Avustralya Limanı	500,00-550,00	510,00-580,00	515,00-590,00
Metal:	(\$)/kg		
Ferrotitanyum	1,98-2,08	2,0-2,25	2,1-2,30
İşlenmemiş külçe	0,70-0,73	0,60-0,80	0,75-0,88
Pigment:	(\$)/kg		
Titanyum Dioksit Pigment,F.O.B. U.S.anates	1,01-1,03	1,05-1,09	1,04-1,14
Titanyum Dioksit Pigment,F.O.B. U.S.rutil	1,04-1,06	1,0-1,05	1,09-1,13

1. 10. Türkiye’de Titanyum

Titanyum metali ve titanyum mineralleri çeşitli endüstri dallarında giderek artan miktarlarda tüketilmektedir. Ülkemizde başlıca boya, tekstil, kağıt, plastik elektrod 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 yarışı şeklinde sürdürülen titan mineralleri ve metalik titan üretimi teknolojisine geçmek çok faydalıdır [35].

İlmenit (FeTiO_3)’den cevher hazırlama ve metalurjik işlemler sonrasında hem titanyum metali hem de saf demir eldesi mümkündür. Dünyada bunun pek çok uygulamasına rastlanmaktadır. Sahil kumlarındaki ilmenitlerden titan ve demir eldesi başta Avustralya ve Güney Afrika’da olmak üzere pek çok ülkede başarıyla yapılmaktadır [36].

1. 10. 1. Türkiyede Titanyum Yatakları ve Rezervleri

Üç tarafı denizlerle çevrili ülkemiz sahil şeridinin uzunluğu 8.333 km’dir. Son yıllardaki teknolojik gelişmeler sahil plaserlerinin denize doğru uzanımının da işletilebilmesini mümkün kılmaktadır. Türkiye yüzölçümünün %8’i kadar bir alanı

kapsayan kontinental- shelf ve plajlar içerisinde karalardan taşınan ve mekanik yolla zenginleşen ağır mineraller ekonomik miktarda uygun yerlerde yataklanmıştır [37].

Ülkemizde bugüne kadar yapılan etütlerin kısa özeti şöyledir; İstanbul-Şile sahil kum etütlerinde 500 ton zirkon, ilmenit ve rutil rezervi saptanmıştır. Sahil plaserleri etütleri sonucu titanyum mineralleri, zirkon, monazit ve diğer ağır ve nadir toprak elementlerinin önem taşıdığı vurgulanmıştır. Sinop-Hopa, Sinop-İstanbul arasında yer alan kumların ekonomik önem taşımadığı belirtilmiştir. Çanakkale-Geyikli sahil kumlarının özellikle titanyum mineralleri ve zirkon açısından önem taşıdığı ifade edilmiştir. Manisa-Salihli yöresinin altın, rutil, ilmenit, zirkon, manyetit ve apatit gibi ağır minerallerce önem taşıdığı saptanmıştır. Manisa-Demirci yöresi etütlerinde 100-700 ppm zirkona rastlanmıştır. Karadeniz, deniz dibi sedimanlarının etütlerinde (M.T.A) 53 lokasyondan alınan karotlardan 40 element olduğu ve bu elementler içerisinde 40-100 ppm zirkon bulunduğu belirlenmiştir. İstanbul-Şile bölgesinde yapılan çalışmalara göre zirkon, manyetit, ilmenit, rutil, kromit gibi ağır mineraller içeren geniş rezervlere sahip plaj kumları mevcuttur. Ayrıca MTA Genel Müdürlüğüne Küçük Menderes ve Gediz havzalarında metamorfik kayalar kesen derelerin alüvyonlarında yapılan araştırmalarda önemli rutil ve ilmenit zenginleşmeleri tespit edilmiştir. MTA Hakkari ve Yozgat civarında titanyum rezervlerinden bahsetse de tenörleri ve tam rezervleri belirgin değildir. Ağır mineral açısından etüt edilmemiş pek çok saha da mevcuttur [38].

1. 10. 2. Türkiye’de Titanyum Üretimi, Tüketim ve Ticareti

Türkiye tüm titanyum mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsünün 1997-2001 yılları arasındaki dış ticaret yıllık istatistik sonuçlarına göre, titan cevheri ve titan oksitleri ithalatı aşağıda verilmektedir [39].

Tablo 1. 11. Türkiye’de Yıllara Göre Titanyum Cevherinin İthalatı [39]

	İthalat Miktarı ,Kg				
	1997	1998	1999	2000	2001
Titan Cevheri	2.249.689	3.226.359	699.680	1.929.774	3.110.586
Titan Oksitleri	2.148.076	3.321.314	608.639	3.321.314	2.680.773

1. 11. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemleri

Sahil kumlarındaki ağır minerallerin zenginleştirilmesinde aşağıdaki yöntemler uygulanmaktadır.

1. 11. 1. Gravite Zenginleştirme

Mineral tanelerinin, aralarındaki özgül ağırlık farkının neden olduğu, akışkan ortamdaki hareket farklılığına dayanarak birbirlerinden ayrılması ile gerçekleştirilen zenginleştirmeye gravite zenginleştirme denir. Titanyum minerallerinin gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesinde çoğunlukla spiraller, sarsıntılı masalar, daralan oluklar, jigler ve MGS (Multi Gravity Separator) kullanılmaktadır [40].

Multi Gravity Separator

Kapalı ve dönen silindirik bir yüzey üzerinde yoğunluk farklarına dayalı olarak ince tanelerin ayrılmasını geliştirmek için merkezkaç kuvvetleri kullanan su ile çalışan cihazdır [41].

MGS dört yıllık bir süreç içinde geliştirilmiş, bu süreçte değişik parametrelerin incelendiği beş prototip makina yapılmıştır. Bu prototiplerde;

- Dikey, yatay, silindirik ve gittikçe daralan konik gövdeler,
- Kesikli ve sürekli işlem,
- Dairesel ve eksenel titreşim, asimetrik hareket,
- Küreyici dizaynı, yıkama suyu gibi parametreler denenmiştir. Bu çalışmaların büyük bir bölümünde kalay cevheri kullanılmıştır. Ancak buna ilave olarak altın, platin gibi nadir metaller, barit ve anatas gibi endüstriyel mineraller, sülfürlü ve oksitli cevherler ile kil, fedspat ve kömür gibi düşük özgül ağırlıklı mineraller ile de denemeler yapılmıştır [42].

Laboratuvar/Pilot Ölçekli MGS Ünitesi

Pilot ölçekli MGS ünitesi; bir yanı açık uçlu 0,6 m uzunluğunda, 0,5 m çapında tambur şeklinde bir gövdeye sahiptir. Tambur, iç yüzeyi üzerinde 6-24 g değerinde yerçekimi kuvvetine eşdeğer bir merkezkaç kuvveti oluşacak şekilde 150-300 devir/dk hızla saat yönünde dönmektedir. Aynı anda eksenel doğrultuda 4-6 cm.sn frekansla, 12-25mm arasında değişen sinuzidal bir titreşim hareketi de tambur hareketi üzerine eklenmiştir. Tambur hareketini sağlayan konsantrik şaft tarafından tahrik edilen, tamburla aynı yönde, tambura göre biraz daha hızlı dönen ve üzerinde küreyiciler bulunan bir ünite bulunmaktadır. Çalışma sırasında küreyiciler, katı taneleri tamburun dar, açık diş ağzına doğru hareket ettirecek şekilde dizayn edilmiştir. MGS ünitesi; %20-50 katı oranında 0,2 t/s kapasite ile çalışabilmektedir [43].

Endüstriyel Ölçekli MGS Ünitesi

Pilot modelin büyük ölçekte dizayn edilmiş bir versiyonudur. Farkı; tek tambur yerine iki tamburun kullanılmasıdır. Tamburların herbiri 0,9 m uzunluk 1,2 m çapta, tek bir krank mifle titreşimi sağlayacak şekilde sırt sırta yerleştirilmiştir. Çalışma sırasında serbest titreşimden dolayı ortaya çıkabilecek stabilite sorunları, tamburların hareketlerinin birbirini dengede tutması nedeni ile minimize edilmiştir. Endüstriyel MGS ünitesinin kapasitesi ise 4 ton/saat olmaktadır [44].

İşletim Prensipleri

Uygun katı oranında hazırlanan pülp, belirli bir basınçla hareketli tamburun orta noktasından iç yüzeye beslenir. Bir anlamda besleme sırasında oluşacak türbülans etkisi azaltılmaktadır. Yıkama suyu ise tamburun üst çıkış ucuna yakın bir noktadan verilir. Gözlemlerde; pülpün tambur yüzeyince spiral şeklinde aktığı görülmüştür. Ağır veya yüksek özgül ağırlıklı mineraller, akışkan tabaka içinde dibe çökmekte, tambur yüzeyine tutunmakta ve merkezkaç kuvvetinin etkisi ile adeta yarı katı formda bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabakanın hemen üzerinde küçük özgül ağırlıklı ve çok ince tanelerin oluşturduğu bir ara tabaka oluşmaktadır. Akışkan tabakanın üst yüzeyleri ise büyük oranda katı taneler içermeyen su tabakası formundadır [45].

Tamburun iç yüzeylerine tutunarak hareket eden yüksek yoğunluklu taneler küreyiciler tarafından yukarı doğru taşınarak üst çıkıştan, hafif yoğunluklu taneler ise yıkama suyu etkisi ile alt çıkıştan alınırlar. Taneler üzerinde etkin olan merkezkaç kuvveti, klasik sarsıntılı masa üzerindeki etkin yerçekimi kuvvetinden defalarca büyüktür, bu nedenle özgül ağırlığı farklı tanelerin ayrılması da hızlandırılmış olmakta, dolayısıyla işlem gören miktar için gerekli ayırma yüzeyi alanı azalmaktadır [46].

- **Hareket Mekanizması**

Cihazlarda hareket mekanizması mümkün olduğunca basit tutulmuştur. Pilot ölçekli MGS ünitesinde 0,5 kW'lık iki adet elektrik motoru kullanılmıştır. Bu motorlardan birisi basit bir eksantrik ile titreşim hareketine, diğeri ise dişli-zincir sistemi ile tambur ve küreyicinin dönüşümünü sağlamaktadır. Endüstriyel ölçekli MGS ünitesinde, 2,2 kW'lık bir motorla iki tamburun titreşim hareketi, iki adet 1,1 kW'lık motorla ise tamburların ve küreyicilerin dönüşü sağlanmaktadır. [47].

1. 11. 2. Elektrostatik Ayırma

Minerallerin iletkenlik farkına dayanan ve mineral tanelerinin kuru olarak zenginleştirilmesi için uygulanan yöntemlere elektrostatik ayırma verilir. Bu yöntem mineral tanelerinin yüksek gerilim altında statik bir elektrik yükü kazanıp bu yükü bir süre kaybetmeme yeteneğine dayanır [48]. Gravite zenginleştirmesine tabi tutularak elde edilen ağır mineral konsantresi kurutulduktan sonra elektrostatik ayırmaya tabi tutulur. Bu ayırma yöntemiyle, iletken özelliğe sahip rutil, manyetit ve ilmenit, iletken özellik göstermeyen zirkon, monazit, silikat ve garnetten ayrılır.

1. 11. 3. Manyetik Ayırma

Farklı manyetik duyarlılıktaki mineral tanelerinin uygun bir manyetik alan içinde başlıcası manyetik kuvvet olmak üzere çeşitli kuvvetlerin (yerçekimi, sürtünme, merkezkaç gibi) bileşik etkilerine dayanılarak birbirinden ayrılması yolu ile gerçekleştirilir [49]. Elektrostatik ayırma ile elde edilen rutil-ilmenit-manyetit içeren konsantreye uygulanan manyetik ayırma sonucunda ferromanyetik özellik

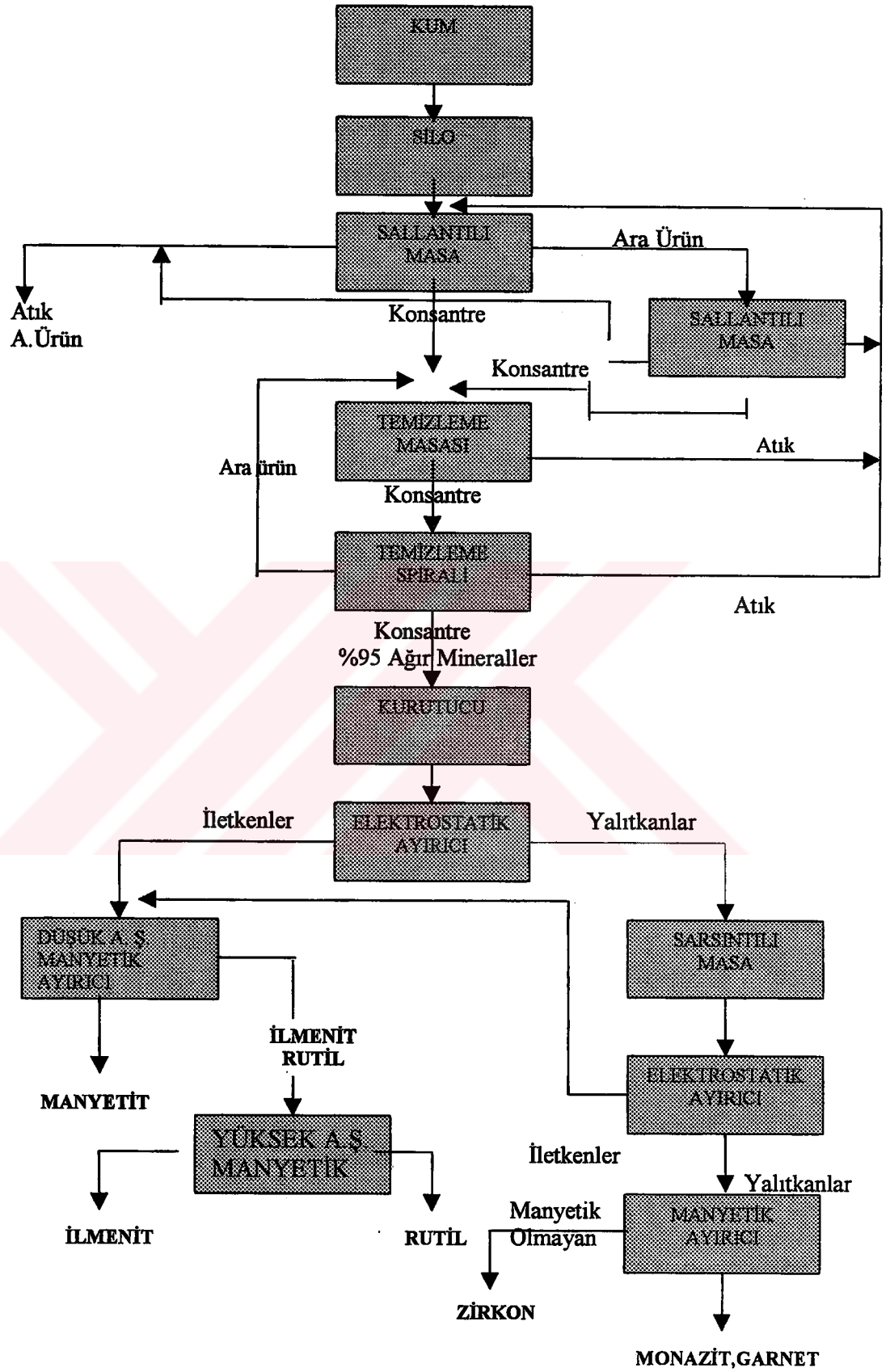
gösteren manyetit, ortaderecedeki manyetik özelliğe sahip olan ilmenit ve çok zayıf manyetik özellik gösteren rutilden ayrılır. Rutil-ilmenit konsantresine uygulanacak ikinci ve daha güçlü bir manyetik ayırmayla rutil ve ilmenit birbirinden ayrılır. Böylece oldukça saf olarak manyetit, ilmenit ve rutil konsantreleri ayrı ayrı elde edilmiş olur.

Tablo 1. 12. Minerallerin Manyetik Çekilebilirliği [50]

MİNERAL	MANYETİK ÇEKİLEBİLİRLİK
Demir	100
Manyetit	15-50
İlmenit	9,14-11,67
Biotit	5,88-8,90
Garnet	0,50-6,68
Rutil	0,095-0,93
Zirkon	0,002-0,28
Kuars	0,0005
Pirit	0,002-0,23
Hematit	0,26-4,64

1. 11. 4. Flotasyon

Rutil flotasyonu genel olarak “fiziksel absorpsiyon “ esasına dayanmaktadır. Oksit ve silikatlarde mineral yüzeyinin elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren (potansiyeli tayin eden iyonlar) en önemli etken ortamın pH’ıdır. pH’ının belirli bir değerinde yüzey elektrik yükü veya bunu tayin eden elektrokinetik potansiyel (Zeta potansiyeli) 0’a eşittir. Mineral yüzeyinin elektrik yükü taşımadığı duruma “0 yük noktası” (Point of zero charge, zpc) adı verilir. Bu pH değerinin altında iyon absorpsiyonu nedeniyle yüzey, pozitif elektrik yük taşır. Yüksek pH’larda ise yüzey elektrik yükü negatiftir. Organik sülfonatlar ve sülfatların ve bazen yağ asitleri ile sabunların mineral yüzeyindeki adsorpsiyonu, yüzeyin pozitif elektrik yükü taşıdığı koşullarda elektrostatik etkileşim ile gerçekleşmektedir. Aminler ise yine elektrostatik etkilerle, mineral yüzeylerinin negatif olduğu koşullarda adsorplanırlar. Rutilin sıfır yük noktası (zpc)=6,7’dir. Dolayısıyla pH=6,7’nin altındaki pH değerlerinde rutil yüzeyi pozitif yük taşır ve genel olarak rutil flotasyonu bu durumda anyonik kollektörlerle yapılabilir. pH=6,7 ‘nin üzerindeki pH değerlerinde ise rutil yüzeyi negatif yük taşımakta, bu durumda ise rutil flotasyonu katyonik kollektörler ile yapılabilir. [51] Titanyum minerallerinin zenginleştirilmesine ait genel akım şeması Şekil 1.2.’de verilmektedir.



Şekil 1. 2. Titanyum Minerallerinin Zenginleştirilmesine Ait Genel Akım Şeması

1. 12. Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi

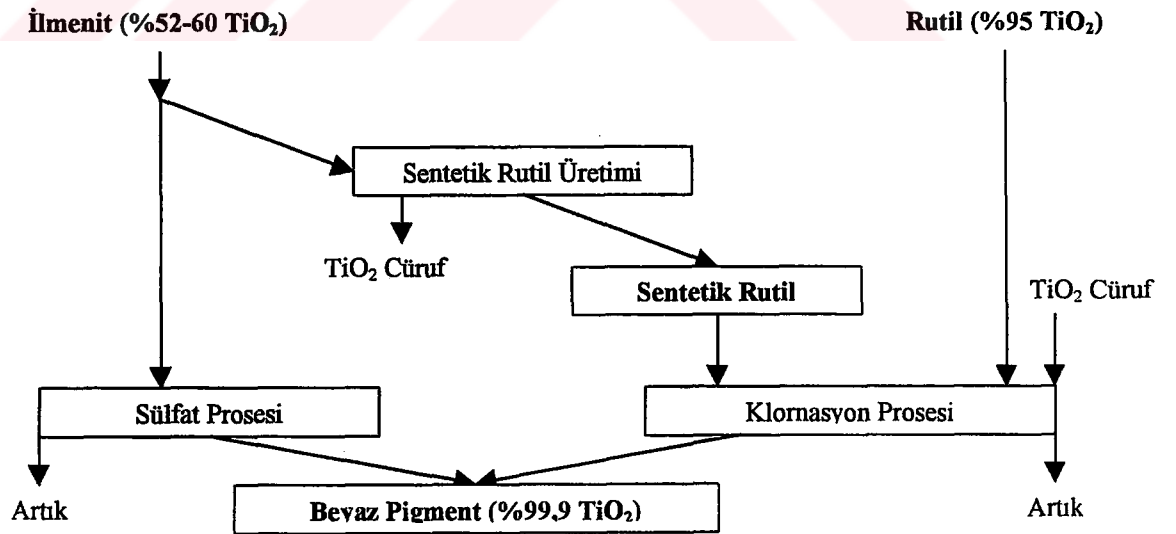
Titanyum dioksitin yaklaşık %95'i boya, kağıt, plastik ve tekstil sanayinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Titanyum dioksit pigmenti üretiminde başlıca üç tip hammadde kullanılmaktadır.

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

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

1. Sülfat Prosesi,
2. Klornasyon Prosesidir.

Şekil 1. 5.'de titanyum dioksit pigmenti üretimi akım şeması verilmektedir



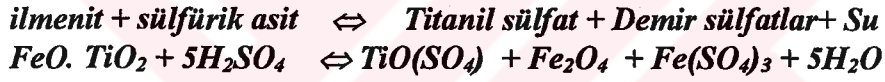
Şekil 1. 3. Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi Genel Akım Şeması [52]

Rutil ve ilmenit, önemli kullanım alanlarına sahip titan ve alaşımlarının, TiO_2 pigmentinin en önemli hammaddesi olması nedeniyle büyük önem taşır. Titan ve alaşımlarına, TiO_2 pigmentlerine alternatif bulunmadığı sürece rutilin geleceği açısından herhangi bir sorun bulunmamaktadır [52].

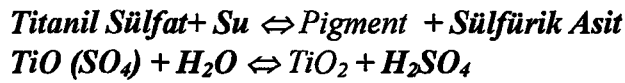
1. 12. 1. Sülfat Prosesi

Sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretimi Norveçli Kimyacı G. Jehsen ve P Farup tarafından 1915 yılında geliştirilmiştir. Sülfat prosesinde öğütülmüş ilmenit güçlü sülfürik asit çözeltisinde liç edilerek titanyum sülfat solüsyonu elde edilir. Daha sonra ise hidroliz ve çöktürme kademeleriyle titanyum dioksit pigmenti elde edilebilir [53].

Sülfürik asit ile ilmenitin muamelesinde aşağıdaki reaksiyonlar geçerlidir :



Katı fazdaki demir (III) sülfat indirgenerek demir (II) sülfat haline gelmektedir. Daha sonra soğutmayla kristallenerek tüm demir içeriği ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) formunu almaktadır.



Çökmüş titanyum dioksit pigmenti kolloidal ve çok ince boyuttadır. Tekrar tekrar yıkama ile hala bünyesinde kalmış olabilecek demir ve diğer empüriteler uzaklaştırılır. Döner fırınlarda yıkama sonrasında elde edilen pigmentin kalsinasyonu yapılır ve bu esnada su ilavesiyle optimum kristal boyutuna getirilmesi mümkündür. Daha sonrasında elde edilen ürünün hidroklasifikatörlerde sınıflandırılması yapılır. Rutil, sentetik rutil ve lökoksen sülfürik asitte çözünmez. Bu nedenle sülfat prosesi ile pigment üretiminde ilmenit veya titanyum cürufları beslenir [54]. Burada önemli olan, kimyasal açıdan pigmentin standartlara uygun olmasının yanı sıra, fiziksel özellikler açısından da yeterli olmasıdır. Çünkü kalsinasyon sırasında elde edilen pigment tane boyutu küçük ve birbirine yakın

boyutlarda dağılım göstermelidirler. Bunu sağlamak için öğütme esnasında ortama kimyasal ilavesi yapılmalıdır [55,56].

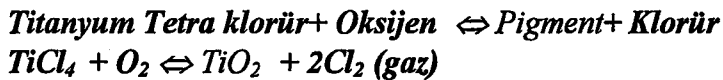
1. 12. 2. Klornasyon Prosesi

Rutilden TiO_2 pigmenti üretilmesi “klornasyon prosesi” yoluyla yapılmaktadır. Titan tetraklorürün oksidasyonu suretiyle titandioksit dönüştürülmesi işlemini kapsar. %95 TiO_2 içerikli rutil konsantresi kok ile karıştırılır. Karışım bir reaksiyon kabına yüklenir ve buraya klor gönderilmesi ile 900 °C civarındaki sıcaklıklarda ve titan tetraklorür, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşumu gerçekleşir. Bu proseslerle kullanılacak rutilin Mg, Ca içeriğinin düşük olması istenir. Çünkü Mg ve Ca yumuşak olduğu için akışkan yatak içinde tıkanmalara neden olabilir. En büyük TiO_2 pigment üreticisi Amerika Du Pont Şirketi rutil-lökokslen (%68-92 TiO_2) karışımı kullanarak titanyum dioksit pigmenti üretme çalışmalarını sürdürmektedir Sülfat prosesi ile karşılaştırıldığında çok az bir artış ortaya çıkmaktadır. Yani çevre açısından daha avantajlıdır [57,58].

Klornasyon prosesi iki ana kademe içermektedir. Birinci aşamada rutil veya sentetik rutil indirgeyici olarak kok kömürü ve gaz olarak klor kullanılarak aşağıdaki tepkimeler oluşturulmaktadır :



Reaksiyon sonucu elde edilen titanyum tetra klorür yüksek sıcaklıklarda oksidasyon işlemine tabi tutularak TiO_2 pigmentine aşağıdaki reaksiyonu takip ederek dönüşmektedir :



Klornasyon prosesi ile pigment üreticileri başlıca şu ana problemlerle karşı karşıyadır :

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

Bu nedenle klornasyon prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde bazı alternatifler geliştirilmiştir:

1. İlmenit cevherlerinin doğrudan klornasyon prosesine verilebilmesi için tekniklerin geliştirilmesi,
2. Sülfat yöntemiyle pigment üretim kapasitesinin artırılması veya çevre problemlerine acilen çözüm bulunması,
3. Yeni rutil rezervlerinin araştırılması,
4. Mevcut ilmenitlerin iyileştirilerek sentetik rutil üretiminin sağlanarak klornasyon prosesine girdi hammadde bulunması.

Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve diğer ülkeler mevcut ilmenit rezervlerinin geliştirilerek sentetik rutil üretimini gerçekleştirmektedir. Özellikle ABD’de Florida, New Jersey ve Georgia’daki ilmenit rezervleri iyileştirilerek ileride klornasyon prosesi ile pigment üretiminde kaynak olarak kullanılması planlanmıştır. Sentetik rutil üretiminde baskı çeken ülkeler arasında Avustralya, Hindistan, Finlandiya, Norveç bulunmaktadır [59,60].

1. 12. 3. Asitte Çözünebilen Titanyum Mineralleri, Cüruflar ve Sentetik Rutil

Başlıca titanyum minerallerinden olan ilmenitin sülfürik asitte çözünabilirliği sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde ana veriyi oluşturmaktadır. İlmenit sülfürik asitte çözünabilirken rutil sülfürik asitte çözünememektedir. Bu nedenle sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde ilmenit kullanılmaktadır [61,62].

Sülfat prosesi ile pigment üretimi bilinen en eski metoddur. Ancak gerek ekonomik ve gerekse çevre açısından yarattığı problemlerden dolayı son yıllarda yerini klornasyon prosesine bırakmıştır. Klornasyon prosesinin ekonomikliğı ise kullanılan hammaddenin yüksek tenörlü (%90 TiO_2 den fazla); olmasına bağlıdır.

1. 12. 4. İlmenit İyileştirme Yöntemleri

Son yıllarda yapılan araştırmalar ilmenitin pek çok proseste rutil yerine kullanılabilmesi için sentetik rutil üretimi yönündedir. İlmenitin iyileştirilerek sentetik rutil eldesi yöntemleri genel olarak şunlardır :

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

Sentetik rutil kuşkusuz titanyum dioksit pigmenti üretimi için çok önemli bir girdidir. Çünkü titanyum dioksit pigmenti üretiminde iki ana yöntem mevcuttur. En eski proses olan sülfat prosesinde titanyum sülfürik asitle muamele edilmektedir. İkinci yöntem olan klorid prosesinde ise titanyum titanyum tetraklorine dönüştürülerek titanyum dioksit pigmenti elde edilmektedir. Her iki yöntemde de beslenen malzeme içindeki empüritelerin cinsi ve miktarı pigment kalitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle sülfat prosesinde krom, vanadyum ve niyobyum kolayca çözeltiye geçerek, pigmente renk vermekte ve kalitesini bozmaktadır. Yine demir içeriğinin demir (III) olması demir (II) olmasına (özellikle ilmenitte) tercih edilmektedir. Klornasyon prosesinde ise yine krom, vanadyum, manganez renk verici olduğu için istenmemektedir. Kalsiyum, magnezyum, manganez ve krom akışkan yatak performansını düşürdüğü için tercih edilmemektedir. Radyoaktif minerallerin varlığı ise (uranyum, toryum vb.) çevre ve depolanma zorluklarından dolayı istenmemektedir [63,64].

1. 12. 5. İlmenit Konsantrelerinden Empüritelerin Uzaklaştırılması

İlmenit konsantrelerinden, demir, magnezyum, manganez, alüminyum, krom ve vanadyum gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için pek çok yöntem geliştirilmektedir. Bunlar doğrudan liç, oksidasyon ve indirgenme ısıtmasını izleyen aşamada liç

işlemleridir. Doğrudan liç prosesindeki en büyük problem ilmenit içindeki demirin çözünürlüğü ve kullanılan asitin tekrar kazanılmasıdır [65,66].

Grey ve arkadaşlarının 1999'da Kulwin, Woornack, Rownack ile ilmenit konsantreleri üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda, bu bölgede en büyük safsızlığın krom spinelleri olduğunu belirlemiştir. Diğer taraftan konsantreler krom yanında magnezyum, manganez alüminyum da içermektedir. Yine aynı çalışma grubu tarafından Dünyanın farklı ilmenitleri üzerinde yapılan çalışmalar, safsızlıkların uzaklaştırılmasında ilmenitin alterasyonunun çok önemli rol oynadığını göstermektedir [67,68].

1. 12. 6. İlmenitin Doğal Alterasyonu

Doğal ilmenitin kimyasal formülü FeTiO_3 'tür. Ancak yaygın olarak katı fazda farklı modifikasyonlarına da rastlanabilmektedir. En çok rastlanılan katı fazı hematit içinde ilmenit katı solüsyonlarıdır. Bunlar en az 30 mol ilmenohematit içermektedirler. Diğer önemli katı çözelti tipleri ise prophanit MnTiO_3 ve geikelit, MgTiO_3 'tür [69,70].

İlmenitin FeTiO_3 olan klasik formülü alterasyonun etkisi ile farklı modifikasyonlar alabilmektedir. Alterasyon prosesi üç değerlikli demirin iki değerlikli iyonla dönüşmesiyle ve demirin çözünmesiyle yürümektedir. Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre ilmenitteki ferrik titanat fazının dönüşümüyle psedorutil oluşmaktadır. Psedorutil genellikle % 60 - 75 TiO_2 içermektedir. Ancak genel olarak formülü $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_{9-3x}(\text{OH})_{3x}$ şeklinde yazılabilir. Avustralya'daki ilmenit konsantreleri genellikle ağırlıkça % 50'den fazla psedorutil içermektedir. Murray Basın'daki Kulwin, Woornack, Rownack bölgelerindeki örnekler % 65 psedorutil % 33 ilmenit içermektedirler [71,72].

Faz değişiklikleri ve demir oksitlerin liçinde alterasyon sırasında meydana gelen mikroporların da etkisi vardır. Alterasyon ve hava koşullarıyla taşınan ilmenit taneleri mikroporik yapı kazanırken aynı zamanda bir takım empüriteler de içerebilir. En çok rastlanılan safsızlıklar ise alümina ve silikadır. Murray Basın ilmenit konsantresinde, alümina ve silika oranı ağırlıkça % 0,5'dir. Bu empüriteler liç işlemi ile uzaklaştırılabilir. Yine doğal alterasyon sırasında ilmenit tanecikleri ile birlikte toryum, fosfor ve krom da taşınabilir (muhtemelen mikroporların içinde).

1. 12. 7. Katı Fazda İlmenitte Meydana Gelen Reaksiyonlar

Fe-Ti-M-O (M = Mg ve Cr) faz değişimlerini anlayabilmek için hem oksidasyon hem de indirgeme reaksiyonlarını daha iyi irdelemek gerekmektedir. FeO-Fe₂O₃-TiO₂ faz sisteminde, oksit katı fazlar genellikle ilmenit-hematit, ulvospinel-manyetit, psedobrokit-ferropsedobrokit şeklindedir. Magnezyum ve krom gibi safsızlıkların varlığında ise katı faz genellikle M₂O₃ şeklinde veya romboedral faz (M²⁺TiO₃-M₂³⁺O₃) M₃O₄, spinel faz (M₂²⁺TiO₄-M²⁺M₂³⁺O₄) ve M₃O₅ psedobrokit faz (M²⁺Ti₂O₅-M₂³⁺TiO₅) şeklindedir. Her formüldeki, M²⁺ = Fe²⁺, Mg²⁺ ve M³⁺ = Fe³⁺ veya Cr³⁺ karşılık gelmektedir ve bu faz değişimleri doğrudan çözündürme işlemlerine etki etmektedir [73,74].

Saf ilmenitin 800 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda yapılan oksidasyonunda öncelikle Fe₂O₃-FeTiO₃ ve rutil fazı oluşmaktadır. Daha geniş dağılımlarda ise Fe₂TiO₅-FeTi₂O₅ (psedobrokit) ve Fe₂O₃-FeTiO₃ (rutil) arasında dağılım göstermektedir. 1068 °C'nin altındaki indirgeme işlemlerinde ise tüm demir (III) demir (II)'ye indirgenmektedir. Yani demir metalik hale gelmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda metalik demir Fe₂TiO₅-FeTi₂O₅ formuna gelmekte Ti_nO_{2n-1} fazı içinde kalmaktadır. Doğal ilmenitlerde magnezyum, krom, mangan ve alüminyum gibi empüriteler fazların stabilitesinde de etkili olmaktadır [75,76].

1. 12. 8. Doğrudan Liç Prosesleri

İlmenitten sentetik rutil eldesinde genellikle doğrudan liç prosesleri uygulanmıştır. Bu proseslerin çok büyük bir kısmında konsantre asit kullanılmamaktadır. Yapılan çalışmalar hidroklorik asitin sülfürik asitten daha efektif olduğunu göstermektedir. Sinha 1979'da yaptığı çalışmada doğal ilmenitlerin çözünürlüğünün altere olmuş ilmenitlere nazaran çok daha fazla olduğunu belirtmiştir. Yani liç işlemlerinin verimliliği büyük ölçüde ilmenitin oluşum özelliklerine ve mineralojisine de bağlıdır [77,78].

Hidroklorik Asit Liçi

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

- Hiçbir ön iyileştirme işlemi olmaksızın doğrudan hidroklorik asit ile liç,
- Ön iyileştirme işlemleri sonrası hidroklorik asit çözeltisi ile liç.

Marshall ve Mc Mahon'nun Norveç ilmenitleri üzerinde yaptıkları bir çalışmaya göre %45,1 TiO_2 , %11,3 Fe_2O_3 , %34,5 FeO ve %5,0 MgO içerikli öğütülmüş ilmenit %10 HCl ile önce 1 saat liç edilmiş, arkasından %20-22 HCl çözeltisi ile tekrar 7 saat boyunca kaynama noktasında liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi sonrasında elde edilen ürün %73-78 TiO_2 içermektedir. Kulling ve Steinhausen %44,3 TiO_2 , %33,9 Fe , %5,3 MgO ve %0,3 CaO içerikli ilmenit konsantresini hidroklorik asit ile 3 saat boyunca kaynama noktasında liç işlemine tabi tutmuş ve sonuçta %88,4 TiO_2 , %1,2 Fe ve %0,6 $\text{MgO}+\text{CaO}$ içerikli bir ürün elde etmişlerdir [79].

Grohmann ve arkadaşları patent aldıkları çalışmada, ilmenitle konsantre HCl asitinde 65-105 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca liç deneyleri yapmışlardır. Liç işlemi sürekli olarak çalışan iki veya daha fazla reaktörde yüksek karıştırma hızında ve atmosfer basıncında yapılmaktadır. Liç sıcaklığı ise 65 °C-105 °C arasındadır. Liç işlemi sonrasında % 87 TiO_2 içerikli bir son ürün elde edilmiştir [80].

Menzel ve arkadaşları tesis çapta sulfat prosesinde kullanılmak üzere planlanmış bir sentetik rutil üretimi konusunda patent almışlardır. Proses <40 μm boyutundaki ilmenitin ilk kademede % 10-25 sülfürik asitle kaynama noktasında liç edilmesi esasına dayanmaktadır. Burada farklı olarak ilmenit içindeki demirin daha çabuk çözeltiye geçebilmesi için bir indirgeyici kullanılmaktadır. Elde edilen son üründe titanyum dioksit içeriği % 45'den % 65 TiO_2 'ye çıkartılmıştır. Demir içeriği ise % 36 dan %13 Fe_2O_3 e düşürülmüştür. Bu proseste yine CaO içeriği %1,9 CaO 'dan %0'a düşürülmüştür. Vanadyum içeriği ise 0,2'den %0,06 V_2O_5 'ya kadar inmiştir. Bununla beraber başlangıçdaki %2,8 MgO içeriği liç işlemi sonrasında % 2,3 MgO degerine kadar düşürülebilmıştır [81].

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

Basınç Liçi Prosesleri

Mackey yaptığı çalışmalarda atmosferik koşullarda yapılan ilmenit liçinin çok uzun zaman aldığını ve konsantre asit kullanılmasına rağmen çözünmenin tam olarak gerçekleşmediğini belirtmiştir. Daha sonra aynı ilmenit üzerinde yüksek basınçla yaptığı liç deneylerinde daha iyi sonuçlar elde etmiştir. Ayrıca deneylerinde hidroklorik asitin sülfürik asitten daha etkin olduğu da belirtilmiştir [81].

Wah Chang prosesine göre, ki bu çalışma patent almıştır, ilmenit %32'lik hidroklorik asit çözeltisi ile 105-110 °C de ve 2 – 2,5 atm basınçta liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç süresi 4-6 saat arasındadır. Liç ürünü konsantre %93 TiO₂ içermektedir. Bu proses sonrası Dhrangadahra Chemical Works Wah Chang şirketi 30.000 t/y tesis kapasiteli bir pilot tesis kurmuştur [82].

Sehra ve diğerleri %10'luk hidroklorik asit kullanarak 250 °C liç sıcaklığında basınç altında yaptığı liç deneylerinde Quilon ilmenitleriyle çalışmıştır. İlmenitlerin kimyasal kompozisyonu %60 TiO₂, %25,4 Fe₂O₃, %10,5 FeO, %0,17 V₂O₅, ve %0,13 Cr₂O₃ şeklindedir. Liç sonrası elde edilen ürün %98,4 TiO₂, %0,47 Fe₂O₃, %0,019 V₂O₅, ve %0,013 Cr₂O₃ içermektedir. Sonuçlardan da görülebileceği gibi ilmenitin krom içeriği oldukça düşürülmüştür [83,84].

Diğer basınç altında (otoklav) liç tekniği ise herhangi bir ön iyileştirilme işlemi yapılmaksızın DuPont tarafından geliştirilmiştir. Bu proste ilmenit %20 hidroklorik asit konsantrasyonunda, 190 °C sıcaklıkta 1 saat basınç altında liç edilmiş ve % ≥ 94 TiO₂ içerikli ürün elde edilmiştir.

Raicevic patent aldığı bir çalışmada, ilmenitle yüksek sıcaklık ve basınçta sülfürik asitte liç işlemi yapmıştır. İlk önce titan numunesi 325 mesh tane boyutunun altına öğütülmüş, daha sonra bu numune %10-60 sülfürik asit ile liç edilmiş ve karışım ısıtılarak otoklava beslenmiştir. Liç sıcaklığı 100-250 arasında basınç ise 20 atm'dir. Liç süresi ise 4 saattir. Malzeme otoklavdan dışarı çıkartıldığında öncelikle katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Son ürün hala içinde olması muhtemel silikatlerden arındırılmak için %5-25 NaOH konsantrasyonlu alkali liçine tabi tutulmuştur. Bu liç işlemi atmosferik basınçta 100-110 °C sıcaklıkta 1.5-3 saat liç süresince yapılmış, elde edilen son ürün %98,7 TiO₂ içeriğindedir [85].

Karbonat Liçi Prosesleri

Casey ve arkadaşlarının CSIRO Materials Science and Technology ve CSIRO Minerals ile yaptıkları çalışmaya göre yüksek kalitede titanyum dioksit pigmenti için son aşamada amonyum karbonat solüsyonuyla liç yapılması önem taşımaktadır. Bu esnada oluşan çözünebilen titanyum içerikli kompleks $(\text{NH}_4)_3[\text{Ti}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3]$ 60 °C'de ısıtılarak titanyum içerikli bir jel haline getirilmektedir [86,87].

1. 12. 9. Ön İyileştirme ve Liç İşlemleri

Oksidasyon ısıtması, indirgeme ısıtması ile liç işlemlerinin iyileştirilmesi sentetik rutil içeriğinin %95 TiO_2 'ye kadar çıkması için yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu bölümde ısıtma ile ilmenit liç veriminin artırılarak empüritelerin uzaklaştırılması konusu tartışılacaktır.

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

- Oksidasyon ve liç,
- İndirgeme ve liç,
- Oksidasyon, indirgenme ve liç ana başlıkları altında toplanmaktadır.

Oksidasyon Isıtması ve Liç

Titanyum minerallerinde oksidasyon ısıtması sonrasında yapılan liç işlemi geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Ancak tek başına hiç bir zaman yeterli olmamaktadır. Çünkü atmosferik koşullarda yapılan kavurma ve oksidasyon işlemleri asit liçiyle tüm demirin uzaklaştırılmasında yeterli değildir. Genellikle bu yüzden oksitlenmeyi izleyen aşamalarda atmosferik koşullarda yapılan bir indirgeme ısıtması uygulanmaktadır. Tikkanen tarafından 1959'da yapılan bir çalışmada, 850°C'de 15 dakika boyunca yapılan oksidasyon işlemi sonucunda demir(II) demir(III) fazına dönüştürülüp, ürün %3-20 lik sülfürik asit çözeltisinde 200 °C'de liç edilmiştir. Karışım 1 cm'lik porselen bilyalarla 20 dev/dak dönüş hızında döndürülmüş,

mekanik aşınma sonucu numunenin taze yüzeyleri ortaya çıkmıştır. Elde edilen veriler göstermektedir ki liç ve atmosfer koşullarında öğütürerek indirgeme ile numunedeki toplam demirin %99'u 3saatlik liç işlemi sonucunda uzaklaştırılabilmektedir [88,89].

İndirgeme ve Liç

İndirgeme kavurması ile iyileştirme sonrası asit ile ilmenitin liçi esnasında ilmenitin reaktivite özelliğini arttırmaktadır. İndirgenmiş üründe demir tamamıyla metalik hale indirgenmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, kullanılan kimyasallar, ilmenitin yapısı denetlenmesi gereken önemli faktörlerdir [90].

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

Titan minerallerinin içindeki demir oksitlerin indirgenmesinde demir iyonlarının değeri önemli bir faktördür. Demir (III)'ün baskın olduğu ilmenit numunelerinde demir (II) ile karşılaştırıldığında, 700 °C'de 15 atm basıncında 1 saatlik sonuçlar göstermiştir ki demir indirgenmesi tamamlanmış ancak TiO_2 indirgenmemiştir.

Demir ve diğer safsızlıkların indirgenmiş ilmenitten uzaklaştırabilmesi için liç işlemi veya havalandırma uygulanabilir. Demir içeren çözelti asit iyileştirme işlemlerinden sonra tekrar beslenebilir [91,92].

Volk ve Stotler'in yaptıkları deneylerde, Quilon ilmenitleri hidrojen kullanılarak 10 atmosfer basınçta 600-800 °C sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgenmiş ilmenit daha sonra %10-30luk sülfürik asit çözeltisinde atmosferik basınçta liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç sonucu elde edilen son ürün %1,5 Fe içermektedir [93].

Mackey , Quilon ilmenitlerini hidrojen ile 900 °C de 6 saat indirgeme işlemine tabi tutarak tüm demir (III)'ü demir (II)'ye dönüştürmüştür. Daha sonra HCl kullanılarak 105-125 °C'de liç işlemine tabi tutmuştur. Elde edilen son ürün %0.5 Fe içermektedir [94].

Benelite Prosesi: İlmenitteki demir(III)'ün demir (II)'ye 700-900 °C sıcaklıkta liç öncesinde dönüştürülmesi Chen tarafından önerilmiştir. Çünkü FeO Fe₂O₃'e nazaran daha çözünürdür ve daha seyreltik asit (%20 HCl) çözeltiye almak için yeterli olmaktadır. Ayrıca liç süresi de kısalmaktadır. İndirgenme kademesi döner fırınlarda kömür kullanılarak yapılmakta daha sonra indirgenen malzeme liç edilmektedir. Benelite prosesiyle, titanyum içeriği %90 TiO₂'ye kadar yükselmekte ve bu liç 3,5 atm'de yapılmaktadır. Demir klorür olarak elde edilen liç liköründen ise daha sonra HCl üretilmektedir [95].

Kerr-McGee prosesinde indirgeyici olarak kömür yerine fuel oil kullanılmıştır. İndirgeme işlemi 900 °C'de yapılmıştır. İndirgenmiş ilmenit daha sonra %20 hidroklorik asit konsantrasyonunda 143 °C ve 2,5 atm basınçta liç işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen son ürün % 93-94 TiO₂ içermektedir [96].

Ishihara Prosesi : Ishihara Sangyo Kaisha Ltd sentetik rutil üretim tesisi 1971'den bu yana Yokkaichi, Japonya'da faaliyetini sürdürmektedir. Proses 5 ana kademe içermektedir. İlk kademede ilmenit döner fırında. 900 °C'de 20 dakika indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. Daha sonra manyetik ayırma ile kok kömüründen ayrılmaktadır. İndirgenmiş ilmenit 130 °C de 8 saat boyunca sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmaktadır. Ürüne, filtrasyon ve yıkama işlemlerinden sonra kalsinasyon uygulanmaktadır. Elde edilen son ürün %95 TiO₂ içermektedir [97].

Wah Chang Prosesi : Dhrangahadra Chemical Works (Sahnpurassa, Hindistan) Benelite prosesine benzer bir kademeli liç prosesi geliştirmiştir. Lo ve Mackey tarafından yürütülen çalışmalarda Wah Chang Corporation firması tarafından kömür ile ilmenitin indirgendiği belirtilmektedir [98,99].

ERMS Prosesi : ERMS (Kavurma ve manyetik ayırma) prosesi kavurma ve daha sonrasında fraksiyonel olarak uygulanan manyetik ayırma ile krom gibi empüritelerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Bu proseste verim %97 civarındadır. Kavurma 750-850 °C'de, kömür kullanılarak 0,5-2 saatte yapılmaktadır [100,101].

Manyetik ayırmadan sonra ilmenit %20'lik HCl çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulmakta ve empüritelerinden uzaklaştırılmaktadır. Sonrasında kostik soda liçi hala bünyede bulunması muhtemel silikat ve aluminat empüriteleri için gerekirse yapılmaktadır.

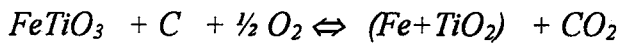
Becher Prosesi: İlmenit içindeki demirin metalik demir haline indirgenmesi ve arkasından liç ile çözeltiye alınarak ilmenitten uzaklaştırılması en çok kullanılan sentetik rutil eldesi prosesidir. Bunların içinde Becher prosesi özellikle Avustralya'da pek çok tesiste kullanılan önemli bir prosesdir. Lurgi Metallurgie GmbH, Germany Becher prosesini biraz geliştirerek havalandırma kademesinden sonra manyetik ayırma kademesini de ekleyerek prosesin yeni adı SL/RN Becher Prosesi olmuştur [102,103].

Bu proseslerde ilmenit kok kömürü yada karbon kullanılarak demir içeriği metalik demir haline indirgenmektedir. Metalik demir çok daha kolay çözünerek ilmenitten uzaklaşmaktadır. Alternatif olarak demir, magnezyum klorür çözeltisi veya amonyum klorür, amonyum karbonat ile karıştırılarak uzaklaştırabilmektedir [104].

1960'larda proses West Australian ilmenitleri için uygulanarak %55 TiO₂ içeriği %90 TiO₂ ye yükseltilmiştir. Bu işlem Western Australian Hükümeti Kimya Laboratuvarlarında Mr. Becher ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Sonuçta ilmenit kömür ile 1100-1150 °C'de indirgenerek psedobrokit ve rutil formlarına dönüştürülmüştür. Havalandırma ürünü %5'lik sülfürik asit çözeltisi ile tekrar yıkanarak kalan empüriteler uzaklaştırılmıştır. Sonuç olarak %90-93 TiO₂ içerikli bir son ürün elde edilmiştir [105]. Beher prosesinin kademeleri aşağıda verilmektedir :

1. İndirgeme

İndirgeme işlemi 1150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve döner fırınlarda gerçekleştirilmektedir. İlmenitteki demir içeriği karbon monoksitle indirgendikten sonra ürün olarak karbon dioksit, metalik demir ve rutil oluşmaktadır.



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

2. Kuru Ayırma

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

3.Havalandırma

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



4. Yaş Ayırma

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

5. Asit Liçi

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

6. Kurutma

Asit yıkandıktan sonra kurutularak sentetik rutil elde edilir.

Oksidasyon, İndirgeme ve Liç

Oksidasyon ısıtmasını izleyen aşamada bir indirgenme ısıtması ve liç işlemi pek çok çalışmada incelenmiştir. Oksidasyon ısıtması yaklaşık 700-1000 °C arasında yapılarak ilmenit içindeki demirin büyük bir bölümü demir(III) formuna dönüştürülmektedir. Aynı zamanda bu işlem sırasında mikroporların oluşumu liç işleminin verimini de arttırmaktadır. İndirgeme işlemi 600-1200 °C arasında indirgeyici olarak genellikle kömür, taşkömürü veya hidrojen kullanımı ile gerçekleştirilmektedir.

JOSNA yüksek sıcaklık işleminden geçirildiğinde, ilmenitin faz değişimlerine uğradığını belirtmektedir. Asit liç öncesinde yapılan yükseltgeme-indirgeme işlemi ilmenitin çözeltiye alınmasını kolaylaştırmaktadır [106].

İlmenitin demir içeriği tamamen metalik hale indirgendikten sonra asit ya da tuz liç (FeCl_3 çözeltisi) uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin uygulanmasında indirgemenin tam olarak gerçekleşmesi için çok fazla miktarda karbon kullanılması (ilmenitin ağırlıkça %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 de yükseltgeme işlemine tabi tutulmaktadır [107,108].

İlmenitin demir içeriği +2 değerliklerine indirgendikten sonra hidroklorik asit ya da sülfürik asitle liç edilmektedir. Yarı indirgeme işlemi karbon sarfiyatını önemli ölçüde azaltmakta (ilmenitin % 5'i kadar yeterli) ancak demirin özellikle hidroklorik asitle çözeltiye alınması güç olmaktadır. Kataoka ve Yamada İshihara Sangyo kaisha Ltd. Tesislerinde ilmenitin yarı indirgeme işlemlerinden sonra rutile dönüştürüldüğünü belirtmektedir. Liç sırasında titan, kalay, zirkonyum ya da tantal oksitlerden biriyle çekirdeklenme yapılarak demir daha düşük sıcaklıkta (130 °C) ve daha seyreltik asit çözeltisiyle (sülfat prosesinin artık sülfürik asit çözeltisi gibi) çözeltiye alınmaktadır. Vorobeihik ve diğerleri (1980) ilmenitin sülfürik asitle özütlenmesinde öğütme mekanizmasının da etkili olduğunu belirtmektedir [109].

Murso Prosesi: Murso prosesi CSIRO-Murphyores işbirliğinde geliştirilmiştir. Bu proses özellikle kayaç ilmenitleri kadar alüvyal oluşumlu ilmenitlerde de etkin sonuçlar vermiştir. Bu proses özellikle yüksek krom içerikli ilmenitlerde ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > \%5.5$) iyi sonuçlar vermektedir [110].

Murso prosesinde öncelikle ilmenit 900 °C'de oksidasyon ısıtması işlemine tabi tutulmaktadır. Daha sonra oksidasyon ürünü bir indirgeyici vasıtasıyla 800-850 °C'de indirgenme işlemine tabi tutulmaktadır. Elde edilen indirgenmiş numune yüksek kimyasal reaktivite özelliğine sahiptir. Bu işlemi izleyen aşamada %20 hidroklorik asit ile 105-110 °C'de yapılan liç işlemi sonrasında >%95 TiO₂ içerikli bir ürünün elde edilmesi mümkündür.

Freeman ve Sparrow Murray Basın ilmenitleri üzerinde Murso prosesini uygulamışlardır. Deneysel çalışmaların sonuçları ilmenit konsantresinden Murso prosesi ile önemli miktarda krom, magnezyum, mangan ve demirin uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. Elde edilen iyileştirilmiş ilmenit konsantresi %97,8 TiO₂, %0,16 Mn₃O₄, %0,10 MgO ve %0,21 Cr₂O₃ içermektedir.

Diğerleri

İlmenitin titan okside dönüştürülmesi yöntemlerinden birisi de demir içeriğinin demir pentakarbonil halinde ayrılarak uzaklaştırılmasıdır. Visnapuu ve diğerleri ilmenitin, indirgendikten sonra 110 – 130 °C arasında yüksek basınçlı karbon monoksit gazıyla, demir içeriğinin pentakarbonile dönüşmesini incelemiştir.

Tepkime sonucu oluşan demir pentakarbonil kolaylıkla metalik demir ve karbon monoksitde dönüşmektedir. Başka bir deyişle demir pentakarbonilden karbon monoksit kazanılarak karbonilleme amacıyla tekrar kullanılmaktadır [111].

Karbonilleme yönteminin ilmenit cevheri için endüstriyel uygulaması yoktur. Queneau, international Nicel Comp. Tesislerinde özel olarak hazırlanmış besleme malzemesinden nikel, demir ve kobaltın ayrılmasında kullanıldığını belirtmektedir.

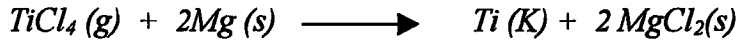
Jain tarafından belirtilen ve bir başka yaygın endüstriyel uygulaması olmayan yöntem de ilmenitin yaklaşık 100 °C'de H₂S ya da SO₂ gazı ile tepkimeye sokularak oluşan demir sülfürün hidroklorik asitle çözünmesidir. Bu yöntemin uygulanmasında ilmenitin önceden yüksek sıcaklık işlemine bağımlı tutulmasının herhangi bir etkisi olmamaktadır [112].

1. 13. Titanyum Metali Üretimi

Titanyum metali elde edilmesi için ana hammadde rutildir. Titanyum metali üretiminin çeşitli yolları vardır. Bunlardan bazıları:

Kroll Yöntemi

Titanyum üretiminde en çok kullanılan metottur. Bu metotda ana mineral rutildir ve dört aşamalı çalışır; İlk aşamada rutil kok tozuyla karıştırılıp bir bağlayıcıyla peletlenir. Peletler yaklaşık 150 °C’de kurutulur ve bir akışkan yatağa konarak önceden 800-900 °C ‘ye kadar ısıtılmış olan klor gazı ile klorlama işlemine tabi tutulur. Bu işleme “klornasyon” adı verilir ve ortama gönderile klor gazının akış debisine bağlı olarak ortalama 3-5 saat sürer. İşlem sonucunda titanyum tetraklorür (TiCl₄) gazı ile karbon dioksit gazı elde edilir [113]. Elde edilen gaz toz tutuculardan geçirildikten sonra soğutulur. Ve kazanılan TiCl₄ saflaştırılır. Tepkime ekzotermiktir ve kendiliğinden ilerler. Tepkime sonunda görünüş itibarıyla “ sünger” ismi verilen titanyum ile sıvı halde MgCl₂ oluşur. Sünger titanyumun yoğunluğu, MgCl₂’den daha az olduğundan MgCl₂ üzerinde yüzer. Fırın içinde soğutulan ürünler katılaşınca dışarı alınır. Sünger metalin yüzeyinde kalın bir tabaka oluşturan MgCl₂’nin bir kısmı çekiçlerle kırılmak suretiyle ayrılır. . Gaz fazında magnezyum ile redüksiyonu,



Eşitliğine uygun olarak gerçekleştirilir. Reaksiyon hızını arttırmak için 800-900 °C arasında çalışılarak MgCl₂’ün sıvı olarak ortamda bulunması mümkün kılınır. Reaksiyona giren maddeler arasında hiçbir çözünürlük yoktur. Ürün sünger titanyumdur. Teknolojik uygulama Ti-metalinden yapılmış kapalı bir reaktör içerisinde partiler halinde yapılmaktadır. Basınç altındaki bir tanktan alınan sıvı TiCl₄ havası alınmış ve argon ile doldurulmuş reaktöre gönderilir. Sıvı magnezyum ile gazlaşan TiCl₄ derhal reaksiyona girebilir. Meydana gelen sıvı MgCl₂ magnezyumdan ağır olduğu için tabana çöker. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sünger titan içerisindeki Mg ve MgCl₂’den ayrılması gerekir. Bunun için önce MgCl₂ ergitme yoluyla ayrılır, kalan kısmı ile Mg’un ayrılması 1200 °C’de vakum altında destilasyon yoluyla yapılır.

Hunter Yöntemi

Bu yöntem temel olarak Kroll yöntemine benzemekle beraber indükleyici madde olarak Na kullanılır. Mg ile indirgemeye nazaran Na metali ile $TiCl_4$ 'ün indirgenmesi daha ekzotermiktir ve $827\text{ }^{\circ}C$ 'de 209 kcal/mol enerji açığa çıkar. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken husus tepkimenin $810-880\text{ }^{\circ}C$ arasında yürütülmesinin zorunluluğudur. Çünkü NaCl $810\text{ }^{\circ}C$ 'de ergirken, Na metali $880\text{ }^{\circ}C$ 'de kaynamaya başlar. Bu sınırlı sıcaklıklar arasında tepkimeyi kontrol altında tutabilmek amacıyla tepkime iki aşamada çalışır.

İlk adımda $TiCl_2 \cdot 2NaCl$ sıvısı $250\text{ }^{\circ}C$ 'de sürekli olarak kazanılır ikinci adımda yaklaşık $900\text{ }^{\circ}C$ 'de stokiometrik oranda Na katılır ve sünger halde titanyum elde edilir. Daha sonra sünger metal kırılır, yıkanır ve kurutulur. Bu yöntemin Kroll yöntemine göre avantajları stokiometrik orana yakın miktarlarda yeterli olması ve oldukça saf kristalin titanyumun kazanılmasıdır [14,115].

Van Arkel Yöntemi

Bu metot metal bileşiklerinin termal bozunma ilkesine dayanır. Titanyum iyodür (TiI_4) sıcak bir metal üzerinden geçirilerek saf titanyum metali elde edilir. Saf titani elde etmek için önce ham titani havası boşaltılmış cam bir düzenek içinde stokiometrik oranda iyot ile ısıtılır. Oluşan titanyum tetra iyodür (TiI_4) gazı sıcak bir metal filementle temas ettiğinde bozunur ve titanyum metali filament üzerinde birikir [116].

Elektroliz Yöntemi

Bu yöntemde ilk aşamada Kroll yöntemine göre $TiCl_4$ elde edilir. $TiCl_4$ kovalenttir ve direkt olarak elektroliz edilemez; fakat ortamda ergimiş klorürlerin bulunması halinde sınırlı bir çözünürlüğü söz konusudur ve elektrolize tabi tutulabilir. Titanyum, içinde % 2-5 oranında Ti bulunan $700-800\text{ }^{\circ}C$ 'de ergimiş bir banyoya sürekli olarak $TiCl_4$ ilavesiyle elektrolitik olarak kazanılabilir. Bu yöntemin en büyük avantajı yüksek saflıkta metal üretimini mümkün kılmakla beraber Mg/Na indirgeme süreçlerine nazaran daha az enerji kullanmasıdır [117].

2. MALZEME VE YÖNTEM

Sakarya-Karasu bölgesi sahil kumlarından titanyum dioksit pigmenti eldesi olanaklarının araştırıldığı bu çalışmada, deneysel çalışmalar, cevher hazırlama ve zenginleştirme deneyleri ve hidrometalurjik deneyler olmak üzere iki ana kademedен oluşmaktadır.

2. 1. Deneysel Çalışmalara Esas Olan Numunenin Özellikleri

Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmaları Sakarya-Karasu bölgesinden M.T.A. Genel Müdürlüğü elemanları tarafından alınarak İ.Ü. Maden Mühendisliği laboratuvarlarına getirilen 500 kg tüvenan numune ile yapılmıştır. M.T.A'ca yapılan sondaj çalışmalarının sonucunda, sahanın rezervinin 30 milyon ton civarında olduğu, rezerv geliştirme çalışmalarıyla daha da artmasının muhtemel olduğu belirtilmiştir [118]. Tuvenan numune konileme-dörtleme yöntemi ve numune bölücülerle azaltılarak deneysel çalışmalara hazırlanmıştır.

2. 2. Çalışma Düzenegi

Sakarya-Karasu cevherinden titanyum dioksit pigmenti ve sentetik rutil eldesi olanaklarının araştırıldığı bu çalışmada cevher zenginleştirme deneyleri ve hidrometalurji deneylerinde kullanılan cihazlar aşağıda verilmektedir.

2. 2. 1. Sarsıntılı Masa

Zenginleştirme deneylerinde laboratuvar tipi Wilfley model sarsıntılı masa kullanılmıştır. Genellikle dikdörtgen, paralel kenar, dikdörtgene yakın yamuk veya V şeklinde, dar ve uzun eşiklerle kaplı, yatay ile birkaç derecelik eğimi olan masa yüzeyi, masanın uzun eksenini etrafında ileri geri hareket ettirilir. Sarsıntılı masa yüzeyine beslenen mineral taneleri, tabaka halinde akan akışkan ortamın hareketi ile buna dik olan ileri-geri hareketinin bileşkesi doğrultusunda diyagonal olarak hareket ederek ağır mineraller hafif minerallerden ayrışır. Sarsıntılı masada şlam, artık, ara ürün ve konsantre olmak üzere dört ayrışma bölgesi bulunmaktadır. Artığı oluşturan hafif mineraller en kısa zamanda mesafeyi kat eder. Konsantreyi meydana getiren ağır mineraller ise masa yüzeyinde en uzun mesafeyi kat eder. İki

hareketin uygun şekilde birleştirilmesi sonucunda masa yüzeyinde, tane boyutu ve özgül ağırlığa bağlı olarak iri-hafif, ince-hafif+iri ağır, ve ince ağır mineral tanelerini içeren üç ayrı kuşak oluşur. Bu kuşakların sarsıntılı masa yüzeyinden ayrı ayrı alınması ile de sarsıntılı masa ayırması gerçekleştirilmiş olur.

Sarsıntılı masa yüzeyinde bulunan eşikler ya sonradan ilave edilen çıtalar ya da masa yüzeyindeki oyuklardır. Eşiklerin yükseklikleri konsantre bölgesine doğru azalarak sıfırlanmaktadır. Eşiklerin mevcudiyeti akış koşullarını değiştirdiğinden jiglerde olduğu gibi eşikler arasında engelli çöküş sınıflandırması oluşmakta böylece etkili bir ayırma yapılmakla birlikte sarsıntılı masa kapasitesi arttırılmaktadır. Sakarya-Karasu cevherine sarsıntılı masa uygulanmasından amaçlan ($-0,212+0,106$ mm) tane boyutlarında yüksek TiO_2 içerikli bir ağır mineral konsantresi elde edilerek, özgül ağırlığı düşük olan silikatli gang minerallerinin uzaklaştırılmasıdır

2. 2. 2. M.G.S. (Multy Gravity Separator)

Deneyisel çalışmalar C-900 tipi laboratuvar/pilot ölçekli MGS'de yapılmıştır. C-900 tipi MGS ünitesi 0,6m uzunluğunda bir ucu açık silindirik bir tambur gövdeye sahip olup, tambur çapı 0,5m'dir. Silindirik tambur saat yönünde dönmekte ve dönme eksenini boyunca titreşim meydana getirmektedir. MGS'de ayırma işlemi; tamburun belirli bir hızda döndürülmesi ve mineral tanelerine karşı etkili olan yerçekimi kuvvetinden daha etkili bir merkezkaç kuvvetinin etkisi altında tanelerin yarı katı bir tabaka oluşturması ve bu tabakanın küreyiciler aracılığı ile ayrılmasıyla gerçekleşmektedir.

Özellikleri:

Ağırlık	: 350 kg
Boyutları	: 162x71x109 cm.
Motor Gücü	: 1x0,37 kw elektrik motoru
Kapasite max.	: 0,2 ton/saat
Besleme Boyutu	: ($-500+1$) mikron
Pülp Yoğunluğu	: %10-%50

Sakarya-Karasu cevherine M.G.S. uygulanmasından amaçlanan(-0,106+0,074 mm), (-0,074 mm) tane boyutlarında yüksek TiO_2 içerikli bir ağır mineral konsantresini kabul edilebilir bir verimle elde ederek, özgül ağırlığı düşük olan silikatli gang minerallerinin uzaklaştırılmasıdır.

2. 2. 3. Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcı

Deneylerde LWHL tipi yüksek alan şiddetli laboratuvar tipi tel matriksli yaş manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Bu ayırıcı Boxmag Rapid Ltd. tarafından üretilmiştir. Hareket ettirilebilen tel matriksli ızgara ünitesi çalışma boyunca iki bobin kutubu arasında yer alır. Akım şiddeti 25 amper, voltaj 250 volta kadar çıkabilmektedir. Sakarya-Karasu cevherine yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma, M.G.S. sonrasında elde edilmiş (-0,106+0,074 mm), (-0,074 mm) tane boyutlarındaki ağır mineral konsantresine uygulanmıştır. Manyetik ayırma deneyleri 4 amper (1,8 Tesla) ve 0,5 amper (0,2 Tesla) olmak üzere iki farklı akım değerlerinde yapılmıştır. 4 amper akımda yapılan manyetik ayırma deneylerinden amaçlanan ağır mineral konsantresi içinde, rutil, zirkon ve hala bulunması muhtemel silikatli gang minerallerinin manyetik duyarlılığı çok daha fazla olan ilmenit ve demir minerallerinden ayrılmasıdır. 4 amperlik ayırma sonrasında elde edilen ilmenit ve manyetitden oluşan manyetik konsantre daha sonra 0,5 amperlik bir manyetik ayırmaya tabi tutularak manyetit manyetik ürün olarak, manyetik duyarlılığı daha düşük olan ilmenit ise manyetik olmayan ürün olarak alınmaktadır.

2. 2. 4. Elektrostatik Ayırıcı

Deneyisel çalışmalarda EHTP tipi laboratuvar ölçekli elektrostatik ayırıcı kullanılmıştır. Kullanılan cihazın özellikleri Tablo 2. 1.'de verilmektedir.

Tablo 2. 1. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Elektrostatik Ayırıcının Özellikleri

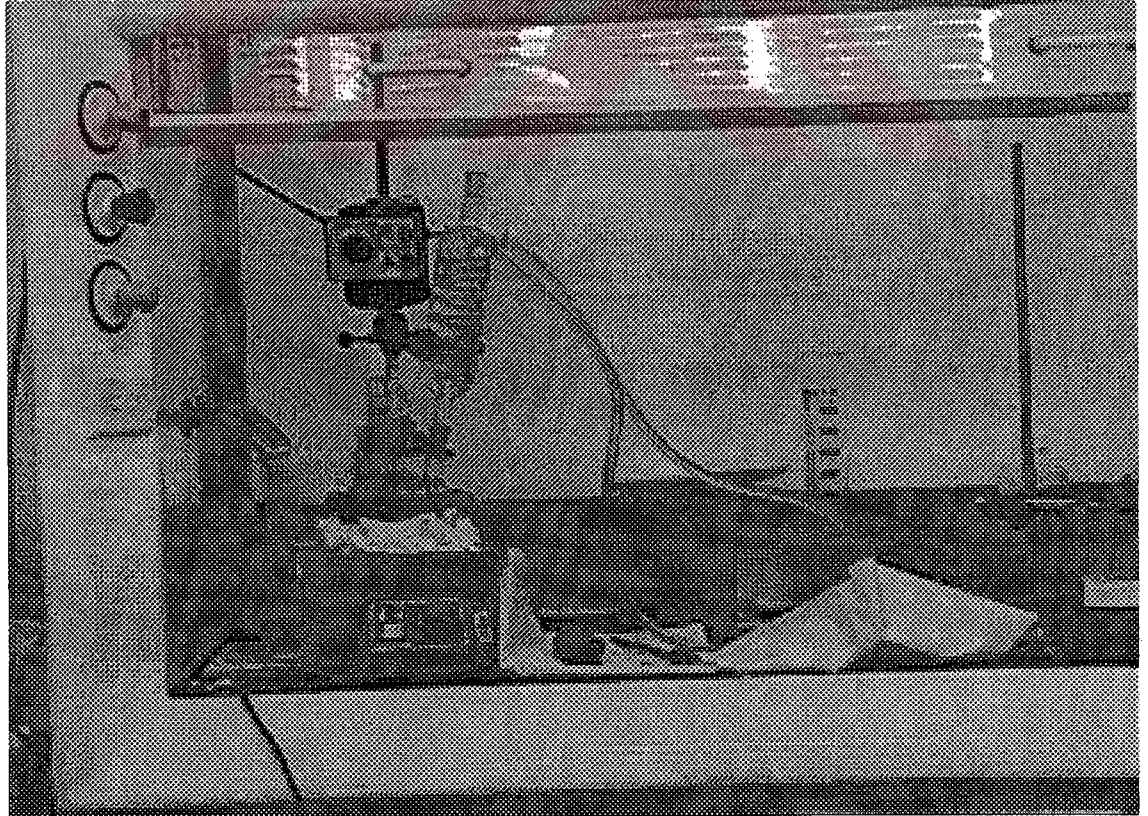
Özellikler	
Model	EHTP(25,36)111-15
Voltaj	120 veya 240 volt / 50 veya 60 Hz
Faz	tek
Boyutlar	140 x 127 x 61 cm(55 x 50 x 24 in) 140 x 91 x 61 cm (55 x 36 x 24 in)
Net Ağırlık	595 kg (1,310 lbs.)

Sakarya-Karasu cevherine elektrostatik ayırma uygulanmasından amaçlanan manyetik ayırma sonrasında hala yeteri kadar saf olmayan, bünyesinde monazit içeren ilmenit konsantresinden monazitin uzaklaştırılmasıdır. İlmenit iletken özellik gösterirken, monazit yalıtkan özellik göstermektedir.

2. 2. 5. HCl-H₂SO₄ Liç Düzenegi

Elektrostatik ayırma sonucunda elde edilen %46,6 TiO₂ içerikli ilmenit konsantresine HCl liçi, H₂SO₄ liçi ve NaOH liçi uygulanmıştır.

Liç deneylerinden amaçlanan Sakarya-Karasu ilmenit konsantresindeki demir, magnezyum ve kalsiyum gibi safsızlıkların çözündürülerek yüksek TiO₂ içerikli bir sentetik rutil konsantresinin üretilmesidir. Asit liçi deneyleri 5 litrelik bir liç reaktörü, dijital karıştırıcı, termometre ve su soğutma tertibatı içeren bir liç ünitesinde yapılmıştır. Liç ünitesi şekil 2. 1.'de verilmektedir. Liç işlemi sonrasında elde edilen çözelti Watman 1000 süzgeç kağıdında süzülerek 100 °C'de kurutulmuş, XRF (X ışınları kırınım floresans), XRD (X ışınları kırınım difraksiyon) analizlerine gönderilmiştir.



Şekil 2. 1. Liç Deneylerinin Yapıldığı Deney Düzenegi

2. 2. 6. Oksidasyon Isıtması-İndirgenme Isıtması Deneyleri

HCl liçi deneyleri öncesinde yapılan oksidasyon ısıtması deneyleri fırında 950 °C’de silika tabaklarda yapılmıştır. Oksidasyon ısıtması süresi 60 dakikadır.

İndirgenme deneyleri 100ml’lik bir cam kap içerisinde yapılmıştır. Tüm deneyler 20 gr karbon ile 50 gr örnek karıştırılarak yapılmıştır. Daha sonra hava ile temasının kesilebilmesi için üstü 20 gr’lık karbon ile tamamen kapatılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan karbonun özellikleri Tablo 2. 2.’de verilmektedir. İndirgenme deneyleri 850 °C’de 30 dakika boyunca tüm demir içeriğinin metalik hale indirgenmesi amacıyla yapılmıştır. İndirgenen ürün havada soğutulmuştur. Elde edilen ürün siyah renkli ve manyetik özellik taşımaktadır. Ürünün metalik demir içeriği Satmagan cihazı ile ölçülmüştür.

Tablo 2. 2. İndirgenme Deneylerinde Kullanılan Kömürün Özellikleri

MADDE	
KURU BAZ	
KÜL	%4,0
NEM	%2,5
SABİT KARBON	%94,0
YAŞ BAZ	
KARBON	%95,0 (%93,2 min.; %96,2 max)
HİDROJEN	%0,90 (%0,5 min.; %1,1 max)
AZOT	%0,47
KÜKÜRT	%0,21 (%0,15 min.; %0,28 max)
KLOR	%0,04
MİNERALLER VE İNORGANİK MADDELER	%2,00
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
ÖZGÜL AĞIRLIK	1,2
GÖZENEKLİLİK	%36-50
YIĞIN YOĞUNLUĞU	640 kg/m ³
YÜZEY ALANI (AWWA Methodu)	230 m ² /g
ÖĞÜNME İNDEKSİ	35

2. 3. Analiz Yöntemleri

2. 3. 1. XRF Analizleri

Sakarya-Karasu cevherine XRF analizi uygulanmasından amaçlanan, gerek örnek özelliklerinin , gerekse zenginleştirme işlemleri sonrasında elde edilen ürünlerin kimyasal içeriklerinin belirlenmesidir. Öğütülmüş numune XRF analizi için uygun şekilde hazırlanır. Yaklaşık 0,1 gr çok iyi öğütülmüş numune kuru halde % 95 Pt/Au kaplarına koyularak yaklaşık 0,3 gr NaNO_3 örneğin içine ilave edilir. Karışım 1050 °C de ergitilir. Hava jeti ile karıştırılıp camsı yapıya gelip cam şeklinde numune döküldükten sonra Philips PW2404 XRF sistemi ile ölçümü yapılır.

2. 3. 2. XRD Analizleri

Tüvenan ve konsantre içindeki mineral fazlarının belirlenmesi amacıyla X-ray diffraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Örnek ölçümleri 0°-7° -2θ açıları arasında yapılmıştır.

X-Ray diffraksiyon ölçümlerinde Philips PW1050 cihazı PW1710 kontrol cihazı ile birlikte kullanılmıştır. Cihaz bakır tüp ve grafit monokrometer ile 40KV ve 40 MA da ölçüm yapmaktadır. Veriler Philips PC-APD 3.5 software programında değerlendirilmiştir. Mineral faz değerlendirmeleri ise, XPLOT 3.52, ICDD (1993) database verilerinden yola çıkılarak değerlendirilmiştir.

2. 3. 3. BET Yüzey Alanı Ölçüm Analizi

Yüzey alanı ölçümünün belirlenmesi, ilmenitin asitle liçindeki reaktivitesinin ortaya konulması açısından çok önemlidir. QUANTACHROME MONOSORB yüzey alanı ölçüm cihazının kullanılmasından amaçlanan Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin kimyasal proseslerdeki reaktivite derecesini belirlemektir.

2. 3. 4. Elektron Mikroprob Analizleri

Elektron mikroprob ölçümlerinden amaçlanan konsantredeki major ve minör elementlerle ilmenit içindeki gang minerallerinin belirlenmesidir. Elektron mikroprob analizleri Jeol Superprobe 355III, cihazı ve X-ray enerji dağıtıcı spektrometresi ile yapılmıştır. Ayrıca tüvenan cevher için elektron mikroskobisi ölçümlerinden yola çıkılarak bir cevher element dağılım haritası hazırlanmıştır. Bu aşamada, element olarak titanyum, demir, mangan, alüminyum, ve silisyum incelenmiştir. Cihaz 15 kV voltajda ve doğru akımda çalıştırılmıştır. Değerlendirme CSIRO Software, CHIMAGE dataları kullanılarak yapılmıştır.

2. 3. 5. Malvern Tane Boyut Analizi

Sakaraya-Karasu ilmenit konsantresi çok ince boyutta olduğu için eleme ile standart boyut ölçüm yöntemi kullanılmamıştır. Bu yüzden boyut ölçümleri Malvern Particle Size cihazıyla ölçülmüştür. Malvern Mastersizer S model tane boyutu ölçüm cihazı laser taramasıyla çalışan bir cihazdır. 900 μm –0,05 μm arasındaki boyutları sağlıklı olarak ölçebilmektedir. Cihaz boyut dağılımını otomatik olarak hesaplamaktadır. Ölçümler sırasında herhangi bir dispersant kullanılmamıştır.

2. 3. 6. Potasyum Dikromat ile Demir Tayini

Sakarya-Karasu konsantresine potasyum dikromat titrasyonu ile demir tayini yapılmasından amaçlanan, farklı liç koşullarında elde edilen çözeltilerin demir içeriğinin ölçülmesidir. Liç liköründen alınan 5 ml numune 200 ml'lik erlene koyulur. 20 ml 1:1 (v/v) H_2SO_4 ve 2 gr alüminyum folyo ilave edilir. Yaklaşık 15 dakika boyunca berrak çözelti elde edilinceye kadar kaynatılır. 10 ml 1:1 v/v fosforik asit ve 5 damla % 0,2 (w/v) baryum diphenilamin sülfat çözeltisi eklenmektedir. Titrasyon yapılacak çözeltinin mor rengi alması beklenir.

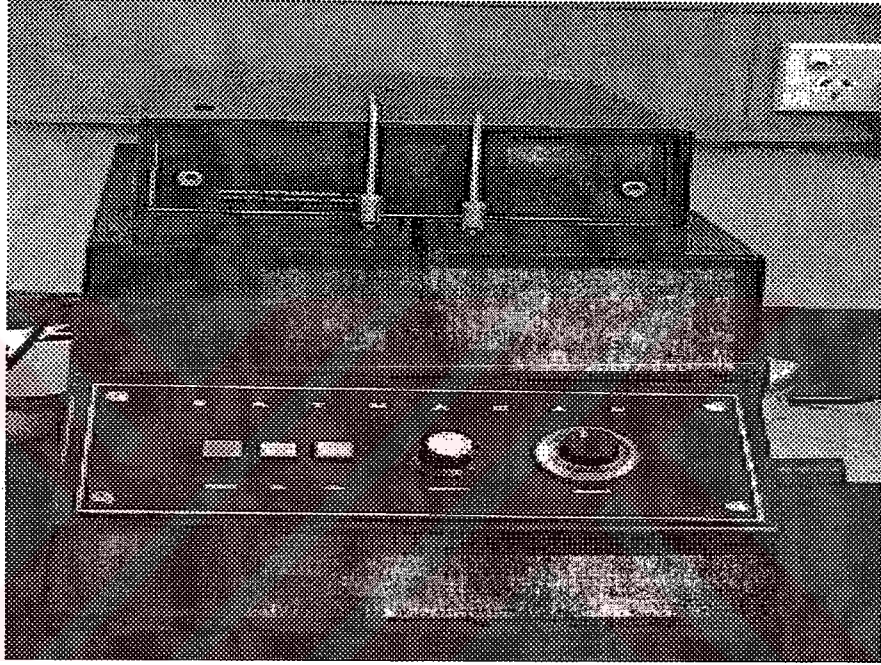
Hesaplama:

% Fe^0 : titrasyon (ml)xörnek ağırlığı (gr)

faktör: normalite x 5,585

2. 3. 7. Satmagan İle Metalik Demir Ölçümü

Satmagan (SATuration MAGnesitation ANalyser) numunelerin manyetik duyarlılıklarını ölçen bir cihazdır. Manyetik hücreler ekranda önce 0 konumuna getirilir. Hücrelerin içi tamamiyle örnek ile doldurulduktan sonra hazneler koyulmuş ve dijital ekrandan metalik demir ölçümü yapılmıştır. Ölçüm 2-6 kez tekrarlanmıştır. Satmagan ile ön iyileştirme işleminden geçmiş numunelerin metalik demir içerikleri ölçülmüştür.



Şekil 2. 2. SATMAGAN Demir Ölçüm Cihazı

2. 3. 8. Vanadyum Titrasyonu İle İlmenitin Demir (II) Analizi

Titrasyon için %50 v/v ortofosforik asit (H_3PO_4), %0.2 baryum dipheril amin (BDS) indikatör, 2M H_2SO_4 , 0,04 M vanadyum standart çözeltisi 0,02 M demir (II) standart çözeltisi hazırlanmıştır. 0,1 gr ince öğütülmüş ilmenit örneği tartılarak 250 ml'lik teflon kaba konulmuştur. 0,04 M vanadyum çözeltisinden 25 ml alikot ilave edilmiştir. 30 ml 2 M H_2SO_4 ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılarak kaynatılmıştır. Kaynayan çözelti soğutulurak 40 ml su ilave edilmiştir. 10ml 1+1 ortofosforik asit ilave edildikten sonra 5 damla % 0,3 BDS indikatörü ilave edilerek 0,02 M demir (II) çözeltisi titrasyonu yapılmıştır.

$$Fe^{2+} = Y = (V^{5+}) \times alikot - (Fe^{+2}) \times titre : 100$$

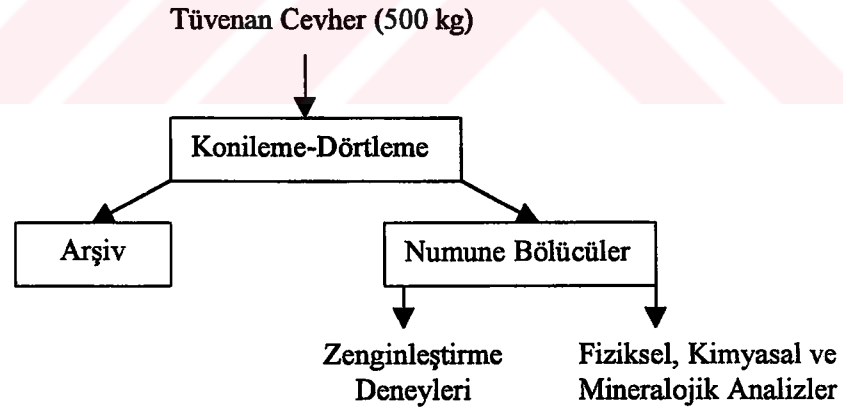
$$Fe^{2+} = Y \times 55,85 / \text{örnek ağırlığı} \times 100$$

BÖLÜM 3. BULGULAR

Sakarya-Karasu bölgesi ilmenitlerinden sentetik rutil ve titanyum dioksit pigmenti üretim olanaklarının araştırıldığı bu çalışmada, ilk aşamada tüvenan cevherin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri sonrasında ilmenit konsantresi üretilerek bu konsantrenin özellikleri belirlenmiştir. Son aşamada ise ilmenit konsantresinden sentetik rutil ve titanyum dioksit pigmenti eldesine çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

3. 1. Sakarya-Karasu Cevherinin Özellikleri

Cevher hazırlama ve zenginleştirme çalışmaları M.T.A. tarafından Sakarya-Karasu bölgesinden alınan, İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümüne getirilen 500 kg tüvenan cevher numunesi ile yapılmıştır. Tüvenan numune konileme-dörtleme yöntemi ve numune bölücülerle azaltılarak deneysel çalışmalara hazırlanmıştır. Numune hazırlama akım şeması Şekil 3. 1’de verilmektedir.



Şekil 3. 1. Numune Hazırlama Akım Şeması

Zenginleştirme deneyleri öncesinde, numunenin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ayrıntılı kimyasal, mineralojik ve tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçlarının değerlendirilmesiyle uygulanması planlanan zenginleştirme yöntemleri saptanmıştır.

3. 1. 1. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Tüvenan cevhere yapılan XRF analizi sonucu cevherin % 2,3 TiO₂, % 12 FeO ve % 52 SiO₂ içerdiği belirlenmiştir. Cevherde radyoaktif mineraller (U+Th) yok denecek kadar azdır. Tüvenan cevherin kimyasal analizleri A.B.D. Du Pont firması ve Kale Maden A.Ş. laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

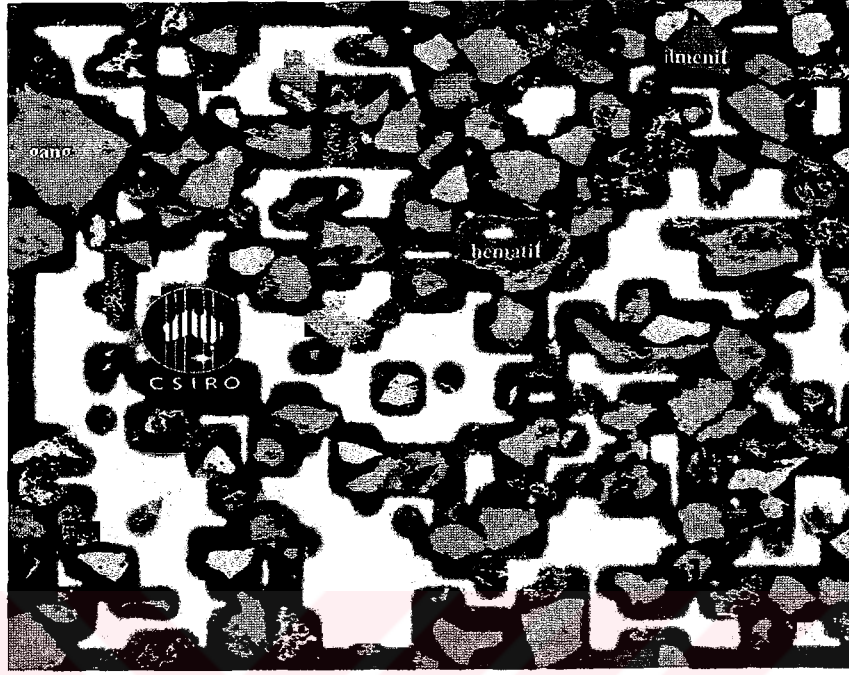
Tablo 3. 1. Tuvenan Cevherin Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşenler	%
TiO ₂	2,30
FeO	12,00
Mn ₃ O ₄	0,50
Al ₂ O ₃	9,50
SiO ₂	52,00
MgO	3,50
CaO	11,00
K ₂ O	2,70
V ₂ O ₅	0,70
Cr ₂ O ₃	0,50
ZrO ₂	1,10
Nb ₂ O ₅	0,80
SO ₃	0,50
P ₂ O ₅	0,30
Cl	0,08
Na ₂ O	2,50
Th (ppm)	10
U (ppm)	5
TOPLAM	100,00

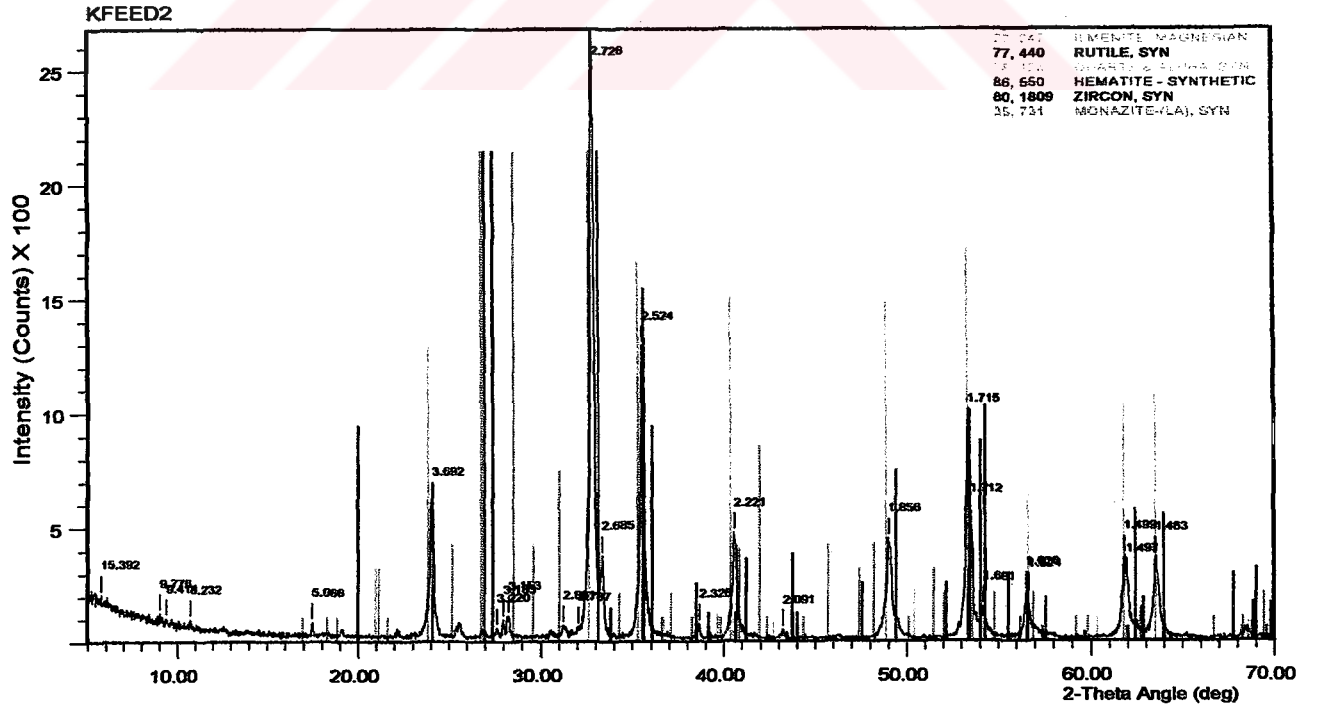
3. 1. 2. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Mineralojik Analiz Sonuçları

Tüvenan cevher içindeki mineral fazlarının belirlenmesi amacıyla yapılan X ışını kırınım (XRD) analizleri sonrasında cevherde ana mineral olarak ilmenit, hematit ve rutil bunun yanı sıra biotit, kuvars ve turmalin içerdiği saptanmıştır. Tüvenan numuneye ait mineralojik incelemeler A.B.D. Du Pont Firması, Kale Maden A.Ş. ve

İ.T.Ü. Maden Fakültesi Jeoloji Bölümü tarafından yapılmıştır. Mikroskop altındaki genel görünümünden yola çıkarak, tanelerin keskin yüzeyli olmasının nedeni oluşum esnasında alterasyona uğramadığı olarak açıklanabilir.



Şekil 3. 2. Sakarya-Karasu Cevherinin Mikroskop Altında Genel Görünüşü (kırmızı= hematit; portakal= gang; mavi= ilmenit)



File Name: a:\kfeed2.rd

Şekil 3. 3. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherin XRD Analiz Sonuçları

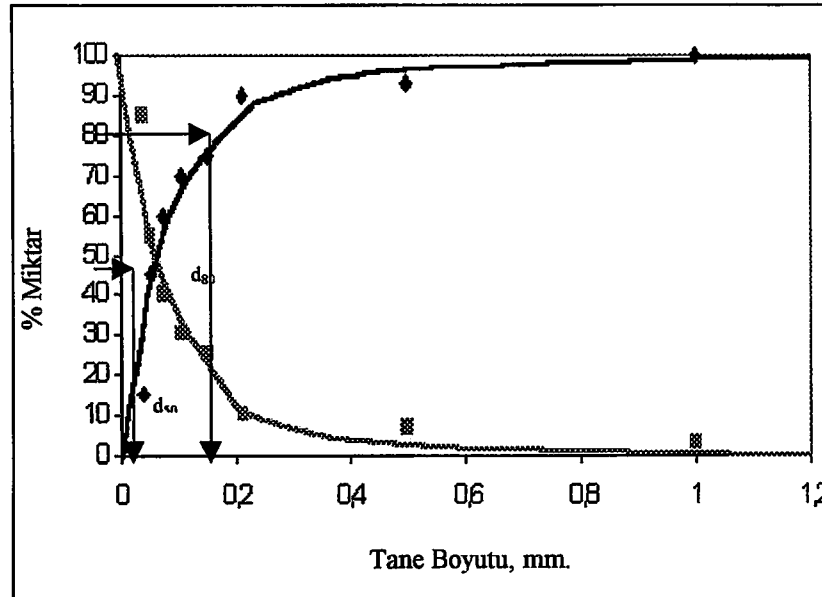
Tablo 3. 2. Tüvenan Cevhere Ait Mineralojik Modal Analiz Sonuçları

MİNERAL	%
İlmenit	30-35
Hematit	10-20
Gröna	2-3
Monozit	5
Rutil	3-5
Zirkon	5
Piroksen	1-3
Mika	15
Kuvars	20-25

Tüvenan cevher içindeki mineral fazlarının belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizleri sonrasında cevherin ana mineral olarak ilmenit, hematit ve rutil bunun yanısıra biotit, kuvars ve turmalin içerdiği saptanmıştır. XRD ölçümleri, XRF değerleriyle örtüşmektedir.

3. 1. 3. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Tane Boyut Dağılımı Analiz Sonuçları

Tüvenan cevheri Sakarya-Karasu bölgesinden alınan sahil kumu oluşturmaktadır. Bu nedenle numune üzerinde herhangi bir boyut küçültme işlemi yapılmamıştır. Tüvenan cevherin tane boyut dağılım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla elek analizi yapılmıştır. Tüvenan cevhere ait tane boyut dağılımı eğrileri Şekil 3'de verilmektedir.

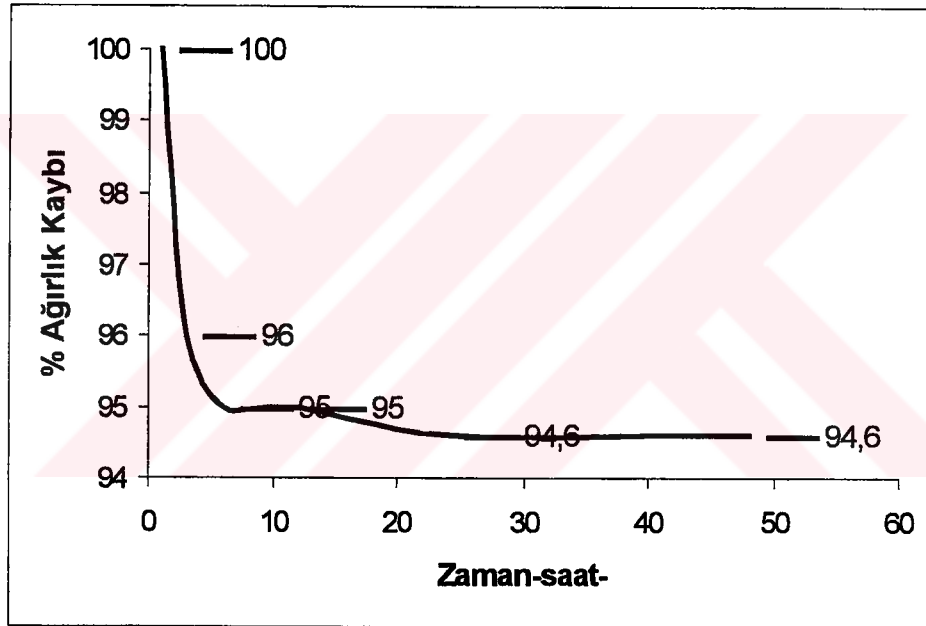


Şekil 3. 4. Sakarya-Karasu Tüvenan Cevherinin Tane Boyut Dağılım Eğrileri

Tane boyut dağılım eğrisinden de görüldüğü gibi tüvenan numunenin d_{80} boyutu yaklaşık 200 mikron iken, ortalama tane boyutu 80 mikron civarındadır.

3. 1. 4. Tüvenan Numunenin Nem İçeriği

Malzemenin orijinal haliyle nem içeriği % 5,4'dür. Nem tayinleri 105 °C sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 1 kg numune kullanılarak 48 saatlik bir ölçüm sonucunda gerçekleştirilmiştir. Tüvenan numunenin nem değişim grafiği Şekil 3. 5'de verilmektedir.



Şekil 3. 5. Tüvenan Numunenin Nem Değişim Grafiği

3. 2. Sakarya-Karasu Cevheri Zenginleştirme Deney Sonuçları

Sakarya-Karasu tüvenan numunesinden yüksek tenör ve verimde ilmenit konsantrisi eldesi için uygun zenginleştirme yöntem veya yöntemlerinin belirlenmesinde numune içindeki minerallerin özellik farklılıkları etken olmuştur.

Bu bilgiler ışığında Sakarya-Karasu cevherinini zenginleştirilerek ekonomik bir ağır mineral konsantresi elde edilebilmesi için öncelikle özgül ağırlık farkına göre ayırma, manyetik ayırma ve elektrostatik ayırma ile zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Sakarya-Karasu cevherine sarsıntılı masa uygulanmasından amaçlanan (-0,212+0,106 mm) tane boyutlarında yüksek TiO_2 içerikli bir ağır mineral konsantresi elde edilerek, özgül ağırlığı düşük olan silikatlı gang minerallerinin uzaklaştırılmasıdır. Ağır minerallerin özgül ağırlığı, ağırlıklı ortalama olarak yaklaşık $4,8 \text{ g/cm}^3$, hafif minerallerin özgül ağırlığı ise ağırlıklı ortalama olarak $2,65 \text{ g/cm}^3$ olarak kabul edildiğinde Taggart Konsantrasyon Kriterine göre,

$k: 4,8-1 / 2,65-1 = 2,3$ değeri elde edilir ki, bu değerde ayırım tüm gravite cihazlarıyla oldukça kolay bir ayırım gerçekleşeceğini göstermektedir.

Sakarya-Karasu cevherine elektrostatik ayırma uygulanmasından amaçlanan manyetik ayırma sonrasında hala yeteri kadar saf olmayan, bünyesinde monazit içeren ilmenit konsantresinden monazitin uzaklaştırılmasıdır. İlmenit iletken özellik gösterirken, monazit yalıtkan özellik göstermektedir.

3. 2. 1. Sarsıntılı Masa İle Zenginleştirme Deneyleri

Sakarya-Karasu cevherine sarsıntılı masa uygulanmasından amaçlanan iri boyutlarda yüksek tenör ve yüksek verimde bir ağır mineral konsantresi elde edilerek, ilmenitten silikatlı minerallerden uzaklaştırılmasıdır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerine toplam malzemenin miktarca % 20'sini oluşturan -0,212+0,106 mm tane boyutundaki malzeme beslenmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre, bu boyut aralığındaki malzemenin TiO_2 tenörü %1,15'dir. Deneysel çalışmalarda masa eğimi ve masa hızı değiştirilerek tenör ve verime etkisi araştırılmıştır. Sarsıntılı masa deneyleri akım şeması Şekil 3. 6.'da verilmektedir.

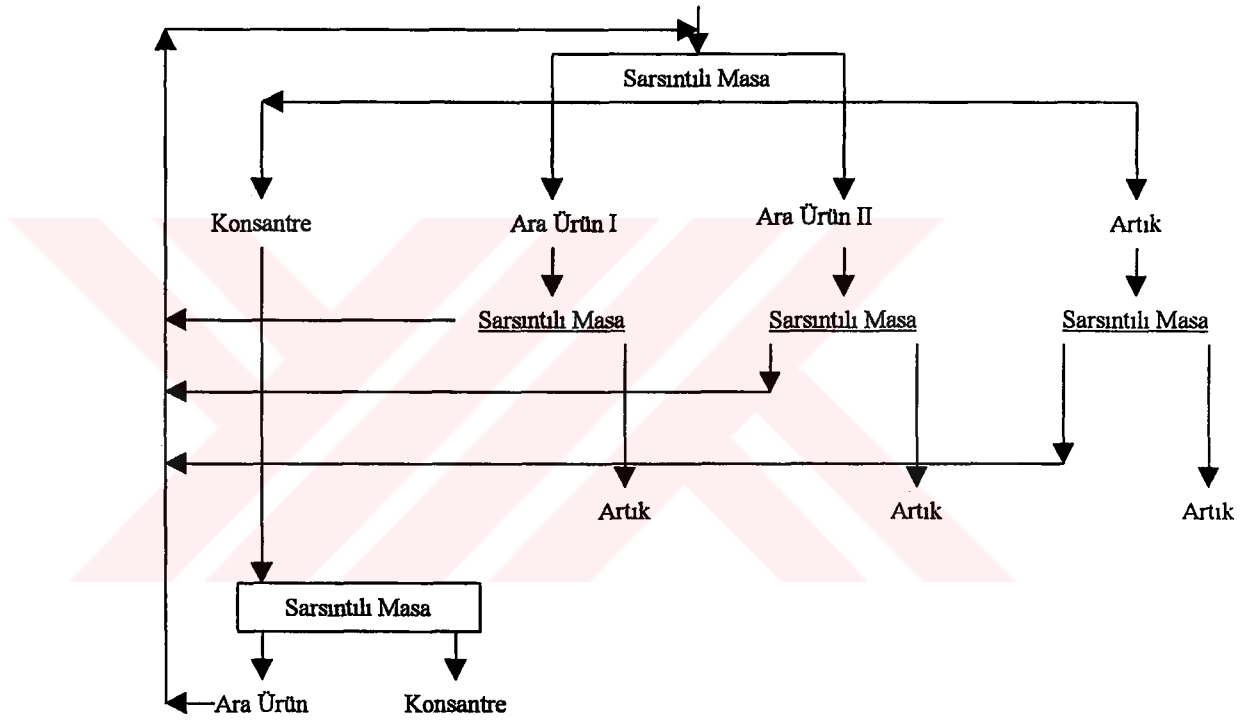
3. 2. 1. 1. Sarsıntılı Masa Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi

-0,212 +0,106 mm sarsıntılı masa ile zenginleştirme deney koşulları :

Masa Hızı	: 250 dev/dak
Eğim	: $2^0, 3^0, 4^0$
Su Debisi	: 3,7 lt/dak
Yıkama Suyu Miktarı	: 6,2 lt/dak

Kimyasal analiz sonuçlarından (Tablo 3.3.)görülebileceği gibi sarsıntılı masa eğiminin zenginleşmeye olan etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda masa eğimi arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriği azalmaktadır. En iyi sonuç eğimin 2° olduğu çalışma sonrasında elde edilmiştir. 2° eğimle yapılan sarsıntılı masa deneyi sonrasında %1,50 TiO_2 tenörlü konsantre %98,08 TiO_2 verimle kazanılmıştır. Bu boyutta elde edilen konsantrenin titanyum dioksit içeriğinin çok düşük olması, beslenen numunenin içeriğinin çok düşük olması ile (%1,15 TiO_2) olması ile açıklanabilir.

Cevher (-0,212+0,106 mm)



Şekil 3. 6. Sarsıntılı Masa İle Zenginleştirme Deneyleri Genel Akım Şeması

Tablo 3. 3. (-0,212+0,106) mm Sarsıntılı Masa Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi

EĞİM		% Miktar	% TiO_2	
			Tenör	Verim
2°	KONSANTRE	75,20	1,50	98,08
	ARTIK	24,80	0,09	1,92
3°	KONSANTRE	70,03	1,30	79,16
	ARTIK	29,97	0,80	20,84
4°	KONSANTRE	68,10	1,20	71,06
	ARTIK	31,90	1,04	28,94
TOPLAM		100,00	1,15	100,00

3. 2. 1. 2. Sarsıntılı Masa Hızının Zenginleştirmeye Etkisi

Deney Koşulları:

Masa Hızı : 250, 275, 300 dev/dak
 Masa Eğimi : 2°
 Su Debisi : 3,7 lt/dak
 Yıkama Suyu Miktarı : 6,2 lt/dak

Tablo 3. 4. (-0,212+0,106) mm Sarsıntılı Masa Hızının Zenginleştirmeye Etkisi

Masa Hızı dev/dak		% Miktar	% TiO ₂	
			Tenör	Verim
250	KONSANTRE	75,20	1,50	98,08
	ARTIK	24,80	0,09	1,92
275	KONSANTRE	72,98	1,57	99,63
	ARTIK	27,02	0,01	0,37
300	KONSANTRE	80,03	1,38	96,04
	ARTIK	19,97	0,23	3,96
TOPLAM		100,00	1,15	100,00

Masa hızının zenginleşmeye olan etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar sonrasında, en iyi zenginleşme 275 dev/dak masa hızında elde edilmiştir. 275 dev/dak masa hızında yapılan deney sonrasında % 1,57 TiO₂ içerikli konsantre %99,63 verimle kazanılmıştır.

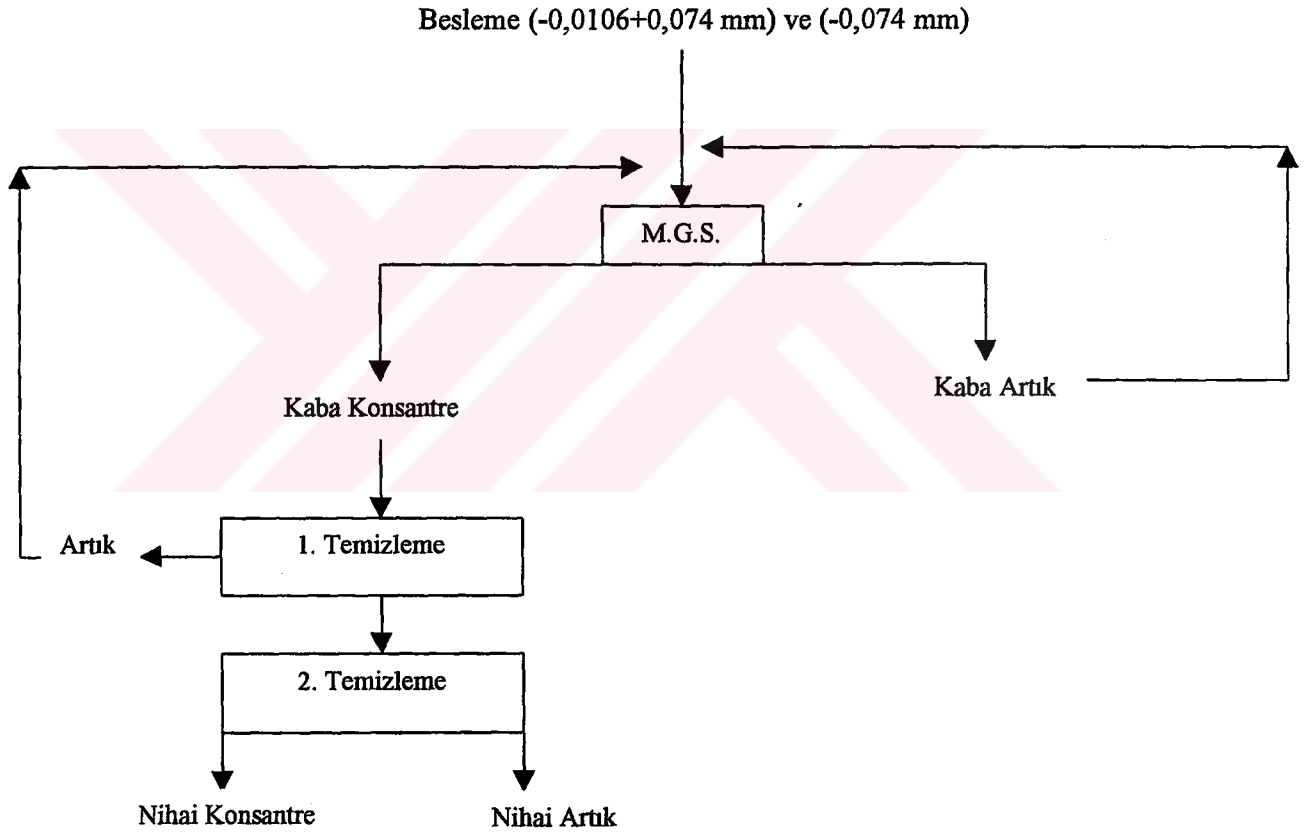
Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneyleri sonrasında her iki boyutta da elde edilen konsantreler içerik açısından oldukça düşük olduğundan her iki fraksiyon da bundan sonraki deneysel çalışmalarda dikkate alınmamıştır. Sarsıntılı masa deneyleri sonrasında istenilen tenör ve verimde ağır mineral konsantresi elde edilememesinin ana nedeni, tane boyutuna bağlı olarak ilmenit ve rutil açısından yeterli serbestleşmenin sağlanamamasıdır.

3. 2. 2. MGS İle Zenginleştirme Deneyleri

Sakarya-Karasu cevherine Multi Gravity Separation Yöntemi -0,106+0,074 mm ve -0,074 mm tane boyutlarında uygulanmıştır. Cevhere M.G.S. uygulanmasından amaçlanan nispeten daha ince boyutlarda yüksek tenör ve verimde ağır mineral konsantresi elde edilerek silikatlı gang minerallerinin uzaklaştırılmasıdır. M.G.S.

cihazına toplam malzemenin miktarca %70'i beslenmiştir. MG.S deneylerine beslenen numunelerin yapılan kimyasal analizleri sonucunda $-0,106+0,074$ mm tane boyutunun $2,5 \text{ TiO}_2$ $-0,074$ mm tane boyutunun $3,61 \text{ TiO}_2$ içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda MG.S. cihazının tambur hızı, tambur eğimi ve tambur genliği birer parametre olarak incelenerek deney koşulları optimize edilmeye çalışılmıştır. M.G.S. deneyleri genel akım şeması Şekil 3.7.'de verilmektedir.



Şekil 3. 7. M.G.S. İle Zenginleştirme Deneyleri Genel Akım Şeması

3. 2. 2. 1. M.G.S. Tambur Hızı Değişiminin Zenginleştirmeye Etkisi

Tambur dönüş hızı, ayırma işlemini iki yönden etkiler. İlk olarak pülp akışını eksenel doğrultuda tamburun alt çıkış ucuna doğru hızlandırır, ikinci olarak da tanelerin atalet kütlelerini arttırarak tambur yüzeyine yapışmasını ve adeta katı yüzey oluşmasını sağlar.

Silindirik gövde içinde hareket eden bir taneye etkiyen merkezkaç kuvveti (1), ve (2) nolu eşitliklerde verilmektedir.

$$F = m \cdot r \cdot w^2 \quad (1)$$

$$W = n/30 \quad (2)$$

F: Taneye etkiyen merkezkaç kuvveti

m: Tane kütlesi

r: Tanenin tambur merkezine uzaklığı (tambur yarıçapı)

w: açısal hız

n: tambur dönüş hızı

Tane üzerine etkiyen merkezkaç kuvveti (F), normal yerçekimi kuvvetinin (g) bir katı olarak tanımlanan (g') kuvveti cinsinden de ifade edilebilir. g' eşitliği ise (3) nolu denklemde verilmektedir.

$$g' = 5,6 \times 10^{-4} \cdot D \cdot N^2$$

D: tambur çapı

N: tambur dönüş hızı

Deney Koşulları:

- Tane Boyutu : -0,106 + 0,074 ve - 0,074 mm
- Frekans : 5,7 sn⁻¹
- Genlik : 10 mm
- Tambur Eğimi : 3°
- Su : 3 lt/dak
- P.K.O : % 25.

Tamburun dönüş hızının artırılması ile (diğer parametreler sabit) ağır mineral miktarı artarken, tenör düşmektedir. Mineraller arasındaki yoğunluk farkı büyük olduğunda düşük, yoğunluk farkı küçük olduğunda ise yüksek g' kuvvetinde ayırma uygun olmaktadır. M.G.S. tambur hızının zenginleştirmeye etkisinin incelendiği bu grup deneysel çalışmalarda (-0,106+0,074) mm tane boyutunda 225 dev/dak tambur dönüş hızında en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Tambur hızı arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriği düşmüştür. Bu hızda yapılan M.G.S. deneyi sonucunda %20,10 TiO_2 içerikli ağır mineral konsantresi %96,31 verim ile kazanılmıştır. -0,074 mm boyutunda yapılan M.G.S. deneylerinde ise en iyi sonuç 250 dev/dak tambur dönüş hızında elde edilmiş, %25,60 TiO_2 içerikli bir ağır mineral konsantresi %99,28 verim ile kazanılmıştır.

Tablo 3. 5. Tambur Dönüş Hızının Zenginleştirmeye Etkisi (-0,106+0,074 mm)

TAMBUR DÖNÜŞ HIZI (dev/dak)		Miktar (%)	TiO ₂ (%)	
			Tenör	Verim
200	KONSANTRE	15,03	16,61	99,86
	ARTIK	84,97	0,004	0,14
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
225	KONSANTRE	11,98	20,10	96,31
	ARTIK	88,02	0,11	3,69
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
250	KONSANTRE	20,02	11,70	93,69
	ARTIK	79,98	0,20	6,31
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
275	KONSANTRE	13,85	16,32	90,41
	ARTIK	86,15	0,28	9,59
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00

Tablo 3. 6. Tambur Dönüş Hızının Zenginleştirmeye Etkisi (-0,074 mm)

TAMBUR DÖNÜŞ HIZI (dev/dak)		Miktar (%)	TiO ₂ (%)	
			Tenör	Verim
200	KONSANTRE	15,00	23,84	99,06
	ARTIK	85,00	0,04	0,94
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
225	KONSANTRE	15,20	23,50	98,95
	ARTIK	84,80	0,04	1,05
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
250	KONSANTRE	14,00	25,60	99,28
	ARTIK	86,00	0,03	0,72
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
275	KONSANTRE	20,00	17,69	98,00
	ARTIK	80,00	0,09	2,00
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00

3. 2. 2. 2. Tambur Eğiminin Etkisi

Tambur eksenini ile yatay arasındaki eğim açısı malzemenin özelliğine bağlı olarak $0-5^{\circ}$ arasında değişmektedir. İnce boyutlu ve düşük yoğunluklu mineraller için küçük, iri boyutlu ve yüksek yoğunluklu mineraller için ise büyük eğim açılarında çalışılmalıdır.

Deney Koşulları

- Tane Boyutu : $-0,106 + 0,074$ ve $- 0,074$ mm
- Frekans : $5,7 \text{ sn}^{-1}$
- Genlik : 10 mm
- Tambur Eğimi : $2^{\circ}, 3^{\circ}, 4^{\circ}, 5^{\circ}$
- Yıkama Suyu : 3 lt/dak
- PKO : $\% 25$
- Tambur Hızı : $-0,106 + 0,074 \text{ mm}$: 225 dev/dak
: $- 0,074 \text{ mm}$: 200 dev/dak

Tablo 3. 7. Tambur Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi ($-0,106+0,074 \text{ mm}$)

TAMBUR EĞİMİ		Miktar (%)	TiO ₂ (%)	
			Tenör	Verim
2°	KONSANTRE	10,10	24,70	99,79
	ARTIK	89,90	0,006	0,21
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
3°	KONSANTRE	11,98	20,10	96,31
	ARTIK	88,02	0,11	3,69
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
4°	KONSANTRE	12,97	17,80	92,35
	ARTIK	87,03	0,22	7,65
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
5°	KONSANTRE	15,00	15,26	91,56
	ARTIK	85,00	0,25	8,44
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00

Tablo 3. 8. Tambur Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi (-0,074 mm)

TAMBUR EĞİMİ		Miktar (%)	TiO ₂ (%)	
			Tenör	Verim
2°	KONSANTRE	15,00	23,67	98,35
	ARTIK	85,00	0,07	1,35
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
3°	KONSANTRE	14,00	25,60	99,28
	ARTIK	86,00	0,03	0,72
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
4°	KONSANTRE	17,00	20,79	95,08
	ARTIK	83,00	0,21	4,92
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
5°	KONSANTRE	17,60	20,04	97,70
	ARTIK	82,40	0,98	2,30
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00

Tambur eğiminin etkisinin araştırıldığı bu grup deneysel çalışmalar sonunda -0,106 +0,074 mm tane boyutunda M.G.S.'nin tambur eğimi arttıkça ağır mineral konsantresinin % TiO₂ içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. En iyi sonuç 2°'lik tambur eğiminde alınmış, %24,70 TiO₂ içerikli konsantre %99,79 verim ile kazanılmıştır. -0,074 mm tane boyutunda ise en iyi sonuç 3°'lik tambur eğim açısında sağlanarak, % 25,60 TiO₂ içerikli ağır mineral konsantresi %98 verim ile kazanılmıştır. Tambur eğiminin zenginleştirmeye etkisinin inceleneceği bu grup deneysel çalışmalar sonucunda literatürde Chan, Mozley ve Childes tarafından belirtilen M.G.S.'nin ince ve düşük yoğunluklu malzemelerde düşük eğim açılarında iyi sonuç verirken, iri ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerde daha büyük eğim açılarının iyi sonuç vermesi de gözlenmiştir.

3. 2. 2. 3. Tambur Genliğinin Etkisi

M.G.S. cihazında genlik 10-20 mm arasında değişmektedir. Genlik ve frekans birbiriyle ilintili olarak çalışan iki önemli parametredir.

Deney Koşulları:

- Tane Boyutu : -0,106 + 0,074 ve - 0,074 mm
- Frekans : 5,7 sn⁻¹

- Genlik : 10;15;20 mm
- Su : 3 lt/dak
- PKO : % 25.
- Tambur Hızı: -0,106 + 0,074 mm : 225 dev/dak
- 0,074 mm : 200 dev/dak
- Tambur Eğimi: -0,106 + 0,074 mm : 2°
-0,074 mm : 3°

Tablo 3. 9. Tambur Genliğinin Zenginleştirmeye Etkisi (-0,106 + 0,074 mm)

GENLİK (mm)		Miktar (%)	TiO ₂ (%)	
			Tenör	Verim
10	KONSANTRE	10,10	24,70	99,79
	ARTIK	89,90	0,006	0,21
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
15	KONSANTRE	12,00	20,40	97,92
	ARTIK	88,00	0,059	2,08
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00
20	KONSANTRE	11,20	21,90	98,11
	ARTIK	88,80	0,053	1,89
	TOPLAM	100,00	2,50	100,00

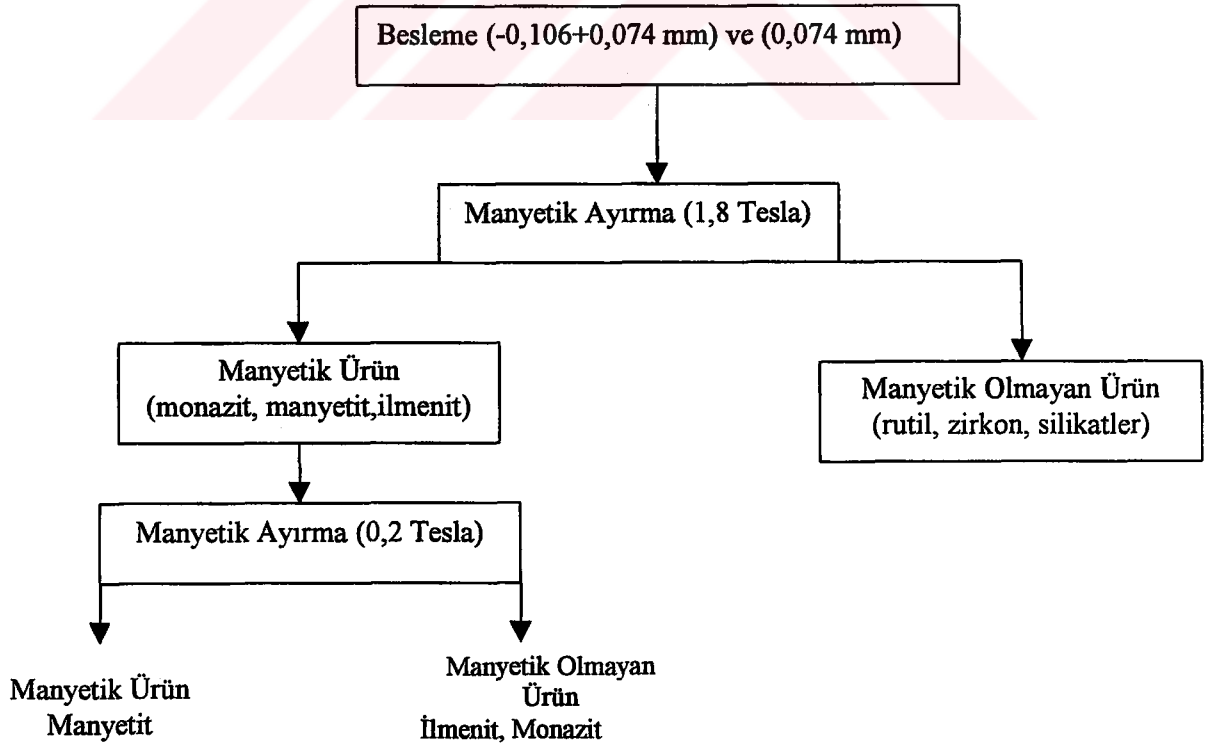
Tablo 3. 10. Tambur Genliğinin Zenginleştirmeye Etkisi (-0,074 mm)

GENLİK (mm)		Miktar (%)	TiO ₂ (%)	
			Tenör	Verim
10	KONSANTRE	19,97	18,01	99,63
	ARTIK	80,03	0,017	0,37
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
15	KONSANTRE	14,00	25,60	99,28
	ARTIK	86,00	0,03	0,72
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00
20	KONSANTRE	23,10	15,59	99,76
	ARTIK	76,90	0,01	0,24
	TOPLAM	100,00	3,61	100,00

Tablo 3. 9.'dan da görülebileceği gibi genlik arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriği azalmış, en iyi sonuç 10 mm'lik genlik değerinde alınmıştır. 10 mm genlik ile yapılan M.G.S. deneyi sonucunda %24,70 TiO_2 içerikli konsantre %99,79 verim ile kazanılmıştır. -0,074 mm tane boyutunda farklı genlik değerlerinde yapılan M.G.S. deneyleri sonucunda ise, en iyi sonuç 15 mm'lik genlik değerinde yapılan deney sonucunda sağlanmış %25,60 TiO_2 içerikli konsantre elde edilmiştir.

3. 2. 3. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme Deneyleri

Sakarya-Karasu cevherine manyetik ayırma, M.G.S. ile zenginleştirme sonrasında elde edilen konsantreler üzerine, -0,106+0,074 mm ve -0,074 mm tane boyutlarında yaş olarak uygulanmıştır. Yaş manyetik ayırma önce 4 amper (1,8 Tesla) daha sonra 0,5 amper (0,2 Tesla) akım şiddetlerinde uygulanmıştır. 4 amperlik yaş manyetik ayırmanın amacı, M.G.S. ayırıcısından alınan ağır mineral konsantresinin içinde manyetik özelliği olmayan rutil ve zirkon gibi minerallerin yanında, gravite ayırmasından hala kalması muhtemel silikatlı gang minerallerinin uzaklaştırılmasıdır. 0,5 amperlik manyetik ayırmadan amaçlanan ise 4 amperlik manyetik ayırma sonrası manyetit, demirli mineralleri ve ilmenit içeren manyetik üründe ilmenit ve nisbeten daha yüksek manyetik özelliğe sahip manyetit ve demirli minerallerin ayrılmasıdır. Deneysel çalışmalara ait akım şeması Şekil 3.8.'de verilmektedir.



Şekil 3. 8. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme Deneyleri Genel Akım Şeması

Tablo 3. 11. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0,106+0,074 mm 1,8 Tesla)

	Miktar (%)	% TiO ₂	% Verim
MANYETİK	81,98	29,30	97,25
MANYETİK OLMAYAN	18,02	3,77	2,75
TOPLAM	100,00	24,70	100,00

Tablo 3. 12. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0,074 mm 1,8 Tesla)

	Miktar (%)	% TiO ₂	% Verim
MANYETİK	79,89	31,20	97,37
MANYETİK OLMAYAN	20,11	3,35	2,63
TOPLAM	100,00	25,60	100,00

Tablo 3. 13. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme Deney Sonuçları (0,106 + 0,074 mm 0,2 Tesla)

	Miktar (%)	% TiO ₂	% Verim
MANYETİK	19,95	1,10	0,75
MANYETİK OLMAYAN	80,05	36,33	99,25
TOPLAM	100,00	29,30	100,00

Tablo 3. 14. Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme Deney Sonuçları (-0,074 mm 0,2 Tesla)

	Miktar (%)	% TiO ₂	% Verim
MANYETİK	24,00	0,16	0,13
MANYETİK OLMAYAN	76,00	41,00	99,87
TOPLAM	100,00	31,20	100,00

Manyetik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonrasında $-0,106+0,074$ mm tane boyutunda % 36,33 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi, % 99,25 verim ile kazanılırken, $-0,074$ mm tane boyutunda ise % 41 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi %99,87 verim ile kazanılmıştır.

3. 2. 4. Elektrostatik Ayırma İle Zenginleştirme

Manyetik ayırma sonrasında elde edilen konsantrelerin mineralojik analizleri sonrasında hala monazit içerdiği gözlenmiştir. Manyetik ayırma sonrasında elde edilmiş ilmenit ve monazit içeren manyetik olmayan numune bir etüvde kurutulduktan sonra nemi düşürülerek elektrostatik ayırma uygulanmıştır. İlmenit iletken özellik taşıırken, monazit yalıtkan özellik taşımaktadır.

Besleme Hızı : 5 kg/saat
 Voltaj : 12.000 volt
 Tambur Dönüş Hızı : 110 dev/dak
 Bıçak Konumu : $4,5^\circ$
 Nem : yaklaşık % 0,5

Tablo 3. 15. Elektrostatik Zenginleştirme Deney Sonuçları

	Miktar (%)	% TiO_2	% Verim
İLETKEN	79,90	46,60	96,21
YALITKAN	20,10	7,29	3,79
TOPLAM	100,00	38,70	100,00

Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonucu iletken olarak % 46,6 TiO_2 içerikli konsantre %96,21 verim ile elde edilmiştir. Bundan sonraki aşamada elde edilen ilmenit konsantresinin özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Cevher zenginleştirme deneylerine ait proses Şekil 3.9'da verilmektedir.

Yazdırma Tarihi: 12.05.2019
 Sayfa No: 67



Şekil 3. 9. a) Cevher Hazırlama Deneyleri Proses Akım Şeması
b) Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Proseslerindeki Miktar ve Tenör İlişkisi

3. 3. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinin Özellikleri

Cevher zenginleştirme işlemleri sonrasında elde edilen ilmenit konsantresinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla bir dizi deneysel çalışma yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarından amaçlanan, elde edilen ilmenit konsantresinin endüstri dalında kullanıma uygun olup olmadığını belirlemek, titanyum dioksit pigmenti eldesi için uygun yöntemin belirlenmesidir. İlmenit konsantresine ait XRF sonuçları Dünyadaki diğer ilmenit konsantreleriyle karşılaştırmalı olarak Tablo 3. 16'da verilmektedir.

Tablo 3.16. XRF Karşılaştırmalı Analiz Sonuçları

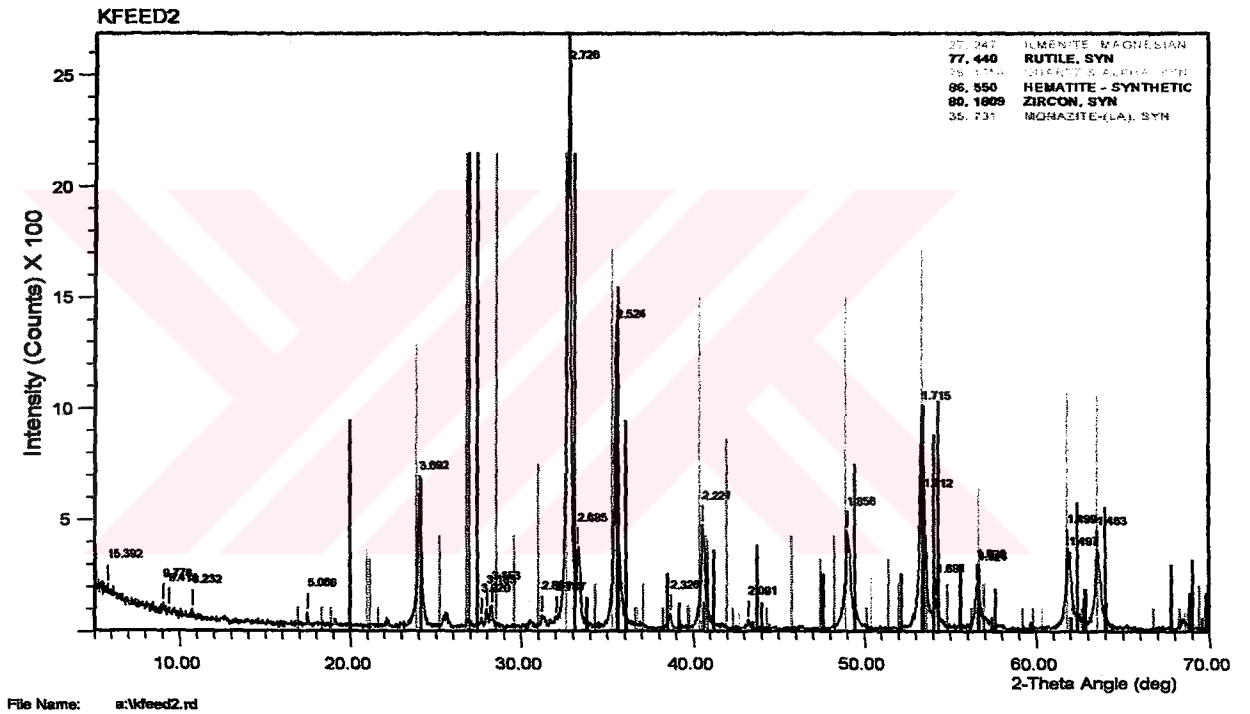
%	Sakarya-Karasu İlmeniti	Australia RGC Minerals Sands. Ltd.	Australia Cable Sand. Ltd.	Sri Lanka Ceylon Minerals Sands	Indian Rare Earths	United States DuPont
TiO ₂	46,60	55,50	54,60	61,90	60,00	64,00
Fe ₂ O ₃	23,00	28,90	16,80	-	25,50	28,50
FeO	23,0#	20,70	23,20	-	-	1,30
Al ₂ O ₃	0,70	1,30	-	1,60	1,10	1,20
MgO	4,40	0,40	0,50	0,90	0,70	1,10
CaO	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30	0,40
K ₂ O	0,02	0,10	0,05	0,09	0,07	0,90
Na ₂ O	N/A	1,00	1,70	1,20	1,30	1,10
Cr ₂ O ₃	0,10	0,03	-	0,50	-	-
V ₂ O ₅	0,20	0,10	-	0,40	-	-
SiO ₂	2,50	0,90	0,70	0,60	0,90	0,30
P ₂ O ₅	0,02	0,03	0,04	-	-	-
ZrO ₂	0,06	0,05	1,00	0,90	0,70	0,60
U+Th ppm	15	60	80	-	-	-

Titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür. <DL = ölçülebilen limitlerden düşük

Tablo 3. 16' dan da görülebileceği gibi Sakarya-Karasu bölgesinden elde edilen ilmenit konsantresi nisbeten %46,6 TiO₂ ile düşük titanyum dioksit, yüksek Mg içeriğine sahiptir. Yine konsantrenin Cr₂O₃ ve U+Th içeriği düşüktür. Sadece kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkıldığında Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinden titanyum dioksit pigmenti eldesinde düşük TiO₂, yüksek MgO ve CaO içeriklerinin klornasyon prosesi kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir. Yüksek MgO ve CaO içerikleri klornasyon prosesinde akışkan yatakta tıkanmalara yol açarak, tesis çapında büyük problemler yaratmaktadır. Ayrıca düşük TiO₂ içeriğiyle de klornasyon prosesiyle titanyum dioksit pigmenti üretimine uygun değildir. Bunun yanında, konsantredeki Cr₂O₃ ve U+Th içeriklerinin düşük olması konsantrenin sülfat prosesi ile pigment üretimine daha uygun olduğunu göstermektedir.

3. 3. 1. XRD Analiz Sonuçları

Sakarya-Karasu ilmenit konsantresine ait X-ray difraksiyon ölçüm sonuçları Şekil 3. 10'da verilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi ilmenit konsantresi mineral fazı olarak ilmenit, hematit ve mafik mineraller (piroksen, ferrosilit), Na-Ca feldspatlar içermektedir. Ayrıca, mineral piklerinde ilmenit-rutil ara geçiş fazı minerallerinden olan psedobrokit ve psedorutile rastlanılmamıştır. Bu sonuç da göstermektedir ki Sakarya-Karasu cevheri büyük oranda bir alterasyona uğramamıştır.



Şekil 3. 10. Sakarya -Karasu İlmenit Konsantresinin XRD Sonuçları

3. 3. 2. Elektron Mikroprob Ölçüm Sonuçları

İlmenit konsantresinin spot analizi yapılarak mineral haritası çıkartılmıştır. Modal analiz sonuçları Tablo 3. 17'de verilmektedir. Mineral haritası CSIRO tarafından geliştirilen CHIMAGE software programı kullanılarak hazırlanmıştır. Cevher zenginleştirmede mineral içindeki element miktarı ve bunlar arasındaki ilişkiler

çok önemlidir. CSIRO mineral elektron mikroskop ölçümlerini bir paket programda değerlendirerek minerallerin faz haritasını çıkartmaktadır. Bu tip bilgiler ışığında :

- Numune içindeki temel fazların belirlenmesi, birincil oluşumlu ilmenit, altere ilmenit, rutil, zirkon, monazit ve gang minerallerin belirlenmesi krom-spinel, kuvars , feldspat ve killer,
- Fazların yarı kantitatif analizi,
- Fazların tek tek kimyasal analizlerinin yapılması,
- Yapı hakkında bilgi, ilmenit tanelerinin şekli, hematit lamelleri, gözeneklilik, çatlaklılık,
- Porları dolduran materyallerin (kil, silikat, geotik oluşumlu) tanımlanması.

Tüm bu parametrelerin tanımlanması Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin özelliklerinin iyileştirilmesi için uygulanan proseslerin seçiminde rol oynamıştır.

Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi modal analiz sonuçları Tablo 3.17’de verilmektedir. Bu analizlere göre dokuz ana mineral tanımlanmıştır. Bunlar birincil ilmenit, ikincil ilmenit (altere ilmenit veya pseodorutil), lökoksen, rutil, kromit, kuvars, Fe-oksitler, xenotime, ve aluminosilikat grubu gang mineraller. Modal analizlere göre belirlenmiş fazların sonuçları ve istatistiksel analizleri Ek1’de verilmektedir.

Tablo 3. 17. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinin Modal Analiz Sonuçları.

MİNERAL FAZI	%
Birincil magnezyum ilmenit	40
Altere magnezyum ilmenit	20
İlmenit	20
Altere ilmenit	5
Leucoxene	1
Rutil	2
Titanohematit	2
Hematit	2
Feldspat	1
Mafik 1	1
Mafik 2	2
MgFe-aluminat	3
Diğer Silikatlar	1

Ayrıca Tablo 3. 18'de Ek 1'de verilen Sakarya-Karasu konsantresinin mikroprob ölçüm sonuçlarının istatistiksel analiz özetleri verilmektedir.

Tablo 3. 18. Mikroprob Ölçüm Sonuçları

Ortalama	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	FeO	Mineral Fazı
n=3	0,18	0,21	1,66	0,35	74,85	hematit
n=6	0,02	0,00	42,13	0,14	55,41	titanohematit
n=7	0,09	0,42	57,79	0,33	35,02	altere ilmenit
n=56	0,03	0,31	57,11	3,91	35,27	Altere Mg-ilmenit
n=3	0,05	1,23	83,99	3,66	9,79	Leucosene
n=3	Na	Na	91,23	1,61	5,05	Rutil
n=7	0,04	0,01	45,00	0,25	50,45	ilmenit
n=44	44,82	2,17	0,83	28,16	14,96	mafik mineral. 1
max	50,35	2,62	8,10	32,54	18,16	mafik mineral 1
min	37,40	1,57	0,31	21,75	12,30	mafik mineral 1
n=7	34,59	0,01	0,71	43,24	18,01	mafik mineral 2
n=4	0,06	61,14	0,48	17,22	12,01	MgFe-aluminat
n=27	46,74	25,08	0,65	0,22	0,73	Feldspat
n=9	66,14	0,04	1,01	0,13	0,45	Diğer silikatlar

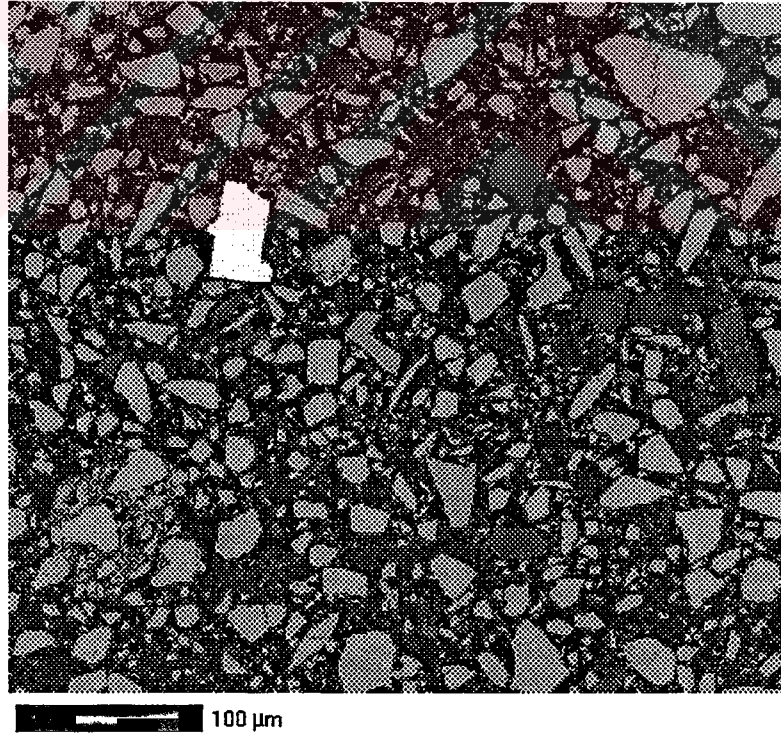
Ortalama ve Aralık	Faz	TiO ₂	MgO	FeO
ortalama n=22	Mg-ilmenit	48,94	4,32	44,83
maximum	Mg-ilmenit	51,64	5,02	47,18
minimum	Mg-ilmenit	40,17	2,74	41,03
ortalama n=35	hematit hematit	42,67	3,66	51,40

Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin haritalama analiz sonuçları şöyledir :

1. Örnekte çok fazla alüminyum vardır.
2. Silikat fazı hem yüzeyde hem de porların içinde dağılım göstermektedir.
3. Manganez konsantrelerinin ortalama benzerliğinden farklı olarak datalar göstermektedir ki ilmenit taneleri içindeki por ve çatlaklar arasında kimyasal içerik açısından bir korelasyon yoktur.

İlmenitin oluşum ve taşınım prosesini anlayabilmek için farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyi tanımlamak gerekmektedir. Genellikle ilmenitler alüvyonlarda ve sahil kumlarında konsantre olurlar. Bu durum oldukça yaygındır, çünkü taşınma sırasındaki alterasyon, çevresel koşullar etkindir. Sahil kumu orjinli ilmenitler farklı orjinli malzemelerden oluşmuştur. Örneğin önemli ekonomik oluşumlu Avustralya Batı sahilindeki sahil kumları orjin olarak titan demir oksitli minerallerdir ve metamorfik oluşumludur. Norveç'deki ilmenitler birincil oluşumlu feldspatik kökenli ilmenitlerdir. Sahil kumu mineralleri orijinal buldukları kayadan ayrılırken diğer mineral türleriyle karışırlar, erozyon, taşınma, okyanus ve dere boyunca akıntıya maruz kalır. Tüm bu etkenler de doğal bir klasifikasyon meydana gelir ve ağır mineraller deniz yatağında yoğunlaşır. Diğer büyük oluşumlu kayaç ilmenitleri Güney Afrika ve Norveç'de anortozitlerin içinde bulunmaktadır. Norveç'in batısındaki Tellness oluşumu 300 milyon tonluk rezerve sahiptir. %18 TiO_2 içermektedir. Üretim ise 800.000 ton/yıldır. Yani Dünya ilmenit rezervinin %14'ünü taşımaktadır. Güney Amerikada'ki Granville yatağında ilmenit magnetitlerle beraber yataklanma göstermektedir.

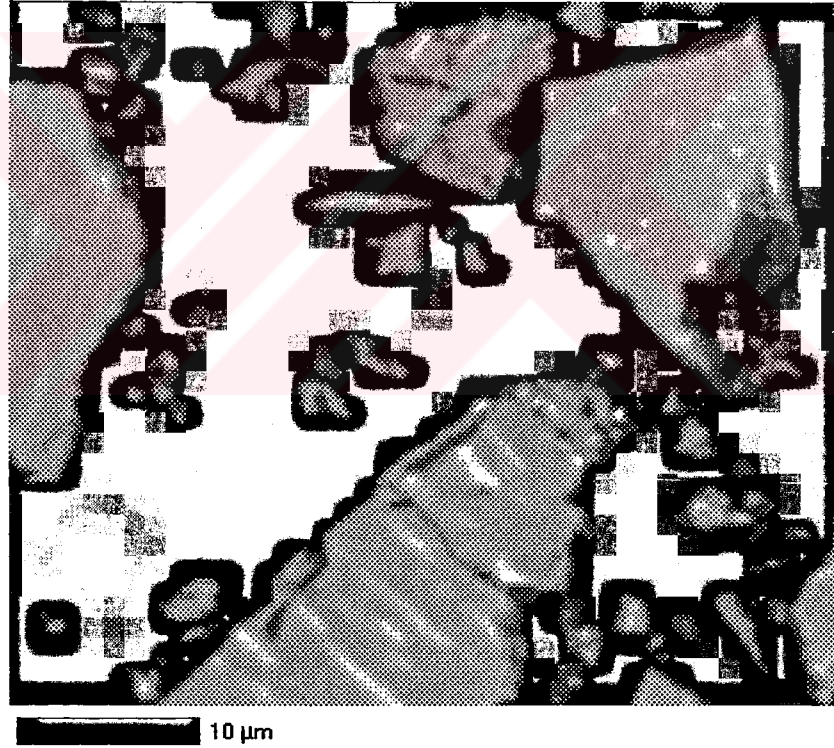
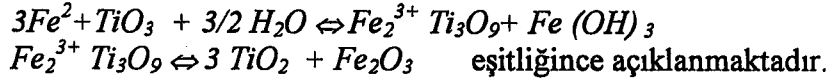
Şekil 3.11-3.14'deki elektron mikroskobisi fotoğraflarından da görülebileceği gibi tamamiyle tüm ilmenit taneleri hematit lamellerini içermektedir. Bu yapı birincil oluşumlu ilmenitlerin temel karakteristiğidir.



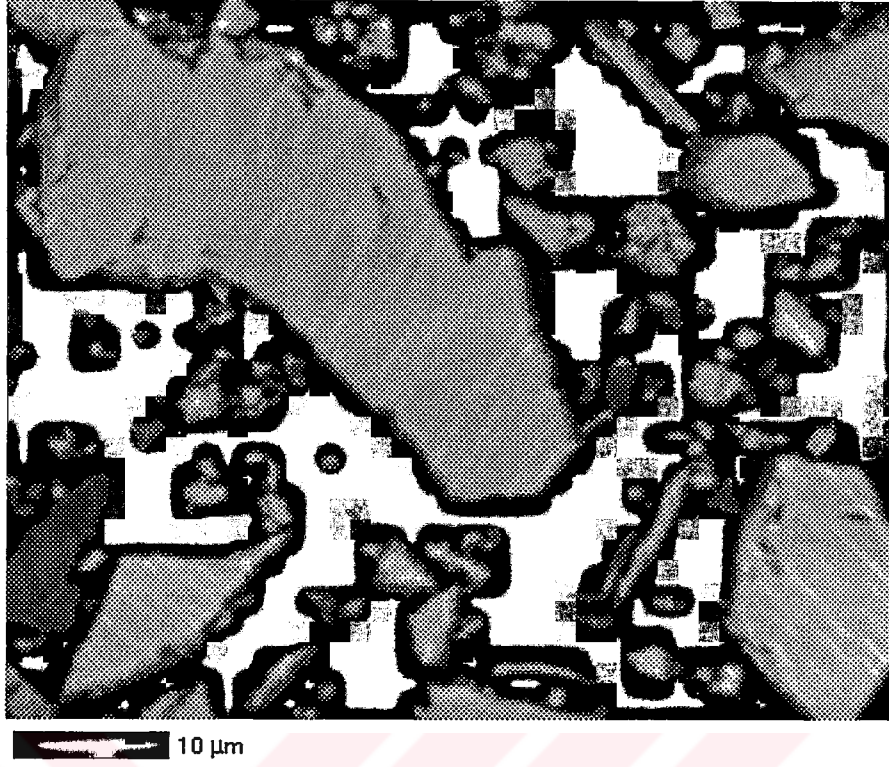
Şekil 3. 11. Sakarya-Karasu ilmenite konsantresi Elektron Mikroskobu Genel Görünümü.(Beyaz = hematit; koyu gri = gang mineralleri ; gri = ilmenit, siyah = manyetit)

Hematit ilmenitle beraber katı çözelti fazında bulunursa buna ferrian ilmenit adı verilmektedir. Şekil 3.11'den de görülebileceği Sakarya-Karasu ilmenit tanecikleri ferrian ilmenit yapından gelen titanohematit içermektedir. Titanohematit lamelleri (beyaz) ve ilmenit (gri) arasındaki kontrast hemen hemen tüm taneciklerde görülmektedir. (Şekil 3.11, 3.12,3.13,3.14)

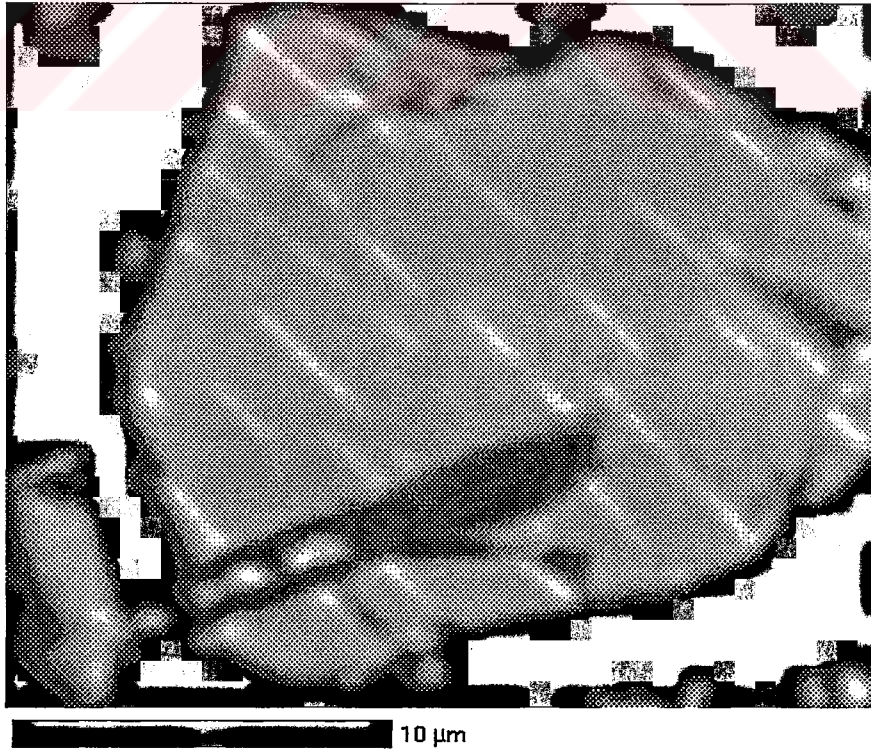
Mekanizma



Şekil 3. 12. Sakarya-Karasu İlmenitlerinde Hematit Lamellerinin Dağılımı



Şekil 3. 13. Sakarya-Karasu İlmenitlerinde Hematit Lamellerinin Dağılımı



Şekil 3. 14. İlmenit Hematit Lamelleri

3. 3. 3. Malvern Mastersizer S Boyut Ölçüm Analiz Sonuçları

Malvern Mastersizer S Boyut Ölçüm cihazıyla sülfasyon prosesine beslenecek olan öğütülmüş ilmenit konsantresinin boyut dağılımı ölçülmüştür. Sonuçlara göre sülfasyon prosesine ve sentetik rutil için liç işlemlerine tabi tutulacak numunenin ortalama tane boyutu 16,56 μ m'dir. Ölçüm sonuçları Tablo 3.19. da detaylı olarak verilmektedir.

Tablo 3. 19. Malvern Mastersizer S Boyut Ölçüm Analiz Sonuçları

Result: Analysis Table

ID: IK feed	Run No: 11	Measured: 23/1/01 11:36
File: CARMEN	Rec. No: 259	Analysed: 23/1/01 11:36
Path: C:\SIZERS\DATA\		Source: Analysed
Range: 300RF mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: MS17
Presentation: 30HD	Analysis: Poly disperse	Obs': 20.5 %
Modifications: None		Residual: 0.763 %
Conc. = 0.0127 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	S.S.A. = 4.0299 m ² /g
Distribution: Volume	D[4, 3] = 16.51 μ m	D[3, 2] = 1.49 μ m
D(v, 0.1) = 0.42 μ m	D(v, 0.5) = 13.00 μ m	D(v, 0.9) = 38.05 μ m
Span = 2.894E+00	Uniformity = 9.190E-01	

Size (μ m)	Volume In %	Size (μ m)	Volume In %	Size (μ m)	Volume In %	Size (μ m)	Volume In %
0.05	0.04	0.58	0.83	6.63	2.89	76.32	0.00
0.06	0.07	0.67	0.70	7.72	3.28	88.91	0.00
0.07	0.12	0.78	0.72	9.00	3.71	103.58	0.00
0.08	0.18	0.91	0.77	10.48	4.20	120.67	0.00
0.09	0.25	1.06	0.86	12.21	4.72	140.56	0.00
0.11	0.34	1.24	0.98	14.22	5.24	163.77	0.00
0.13	0.47	1.44	1.10	16.57	5.76	190.80	0.00
0.15	0.64	1.68	1.20	19.31	6.25	222.28	0.00
0.17	0.87	1.95	1.31	22.49	6.34	258.95	0.00
0.20	1.15	2.28	1.41	26.20	6.06	301.68	0.00
0.23	1.43	2.65	1.52	30.53	5.41	351.46	0.00
0.27	1.59	3.09	1.65	35.56	4.46	409.45	0.00
0.31	1.55	3.60	1.82	41.43	3.36	477.01	0.00
0.36	1.38	4.19	2.02	48.27	2.28	555.71	0.00
0.42	1.20	4.88	2.27	56.23	1.35	647.41	0.00
0.49	1.02	5.69	2.56	65.51	0.65	754.23	0.00
0.58		6.63		76.32		878.67	0.00

3. 3. 4. BET Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları

Temsili olarak alınan numuneler üzerinde yapılan yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre, ki üç ayrı ölçüm yapılmıştır. Sakarya-Karasu ilmenite konsantresinin yüzey alanı 1,48, 1,50 ve 1,40 cm²/gr'dır.

İlmenit konsantresinin kimyasal ve fiziksel proses sonuçlarının daha iyi açıklanabilmesi kuşkusuz numunenin karakteristiğinin çok iyi belirlenmesi gereklidir. Genel olarak Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi alüvyal sahil kumu kökenli ve oldukça heterojen bir yapıya sahiptir. Sahil kumu ilmenitleri oluşum koşullarının getirdiği pek çok mineral çeşidi içerebilmektedir.

3. 4. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresi Liç Deneyleri

Liç deneylerinden amaçlanan Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin sentetik rutil ve pigment üretimi için TiO₂ içeriği artırılarak, bünyesinden Fe, Mg, Ca ve silikatlı empüritelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla HCl liçi, H₂SO₄ liçi ve NaOH liçi deneyleri yapılmıştır.

3. 4. 1. Hidroklorik Asit İle Doğrudan Liç Sonuçları

Doğrudan liç deneyleri Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi Western Australian ilmenit konsantresi ile karşılaştırmalı olarak yapılmış ve her iki ilmenitin de HCl de çözünürlük mekanizmaları incelenmiştir. Her iki grup liç deneyinde azetropik konsantrasyonda %20,24 (w/v) HCl nin kaynama noktasında (105°C) yapılmıştır. %20,24 (basitçe % 20) HCl konsantrasyonunun tercih edilmesinin sebebi ise bu konsantrasyonda üretme hazır ve ekonomik olmasıdır. Üstelik bu asit konsantrasyonunda daha önce yapılan çalışmalar titanyum kaybının en az olduğunu göstermektedir. Diğer yandan dezavantajı, %20 derişimli HCl nin tesis çapında kullanımı çok yüksek konsantrasyonda demir klorür çözeltisi meydana getirmektedir. Liç deneylerinde 50 g ilmenit konsantresi kullanılmış ve 350ml %20 derişimli hidroklorik asit çözeltisi reaktöre ilave edilerek pülp kaynama noktasında kaynatılmıştır. Tüm deneylerde liç süresi 6 saattir. 1. 2. 4. ve 6. saatlerde liç liköründen 10 ml'lik örnekler alınarak demir ölçümleri yapılmıştır. Her örnek alımından sonra asit konsantrasyonunun sabit tutmak amacıyla reaktöre taze asit çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltilerdeki demir ölçümleri potasyum dikromitle titrasyon sonucunda bulunmuştur.

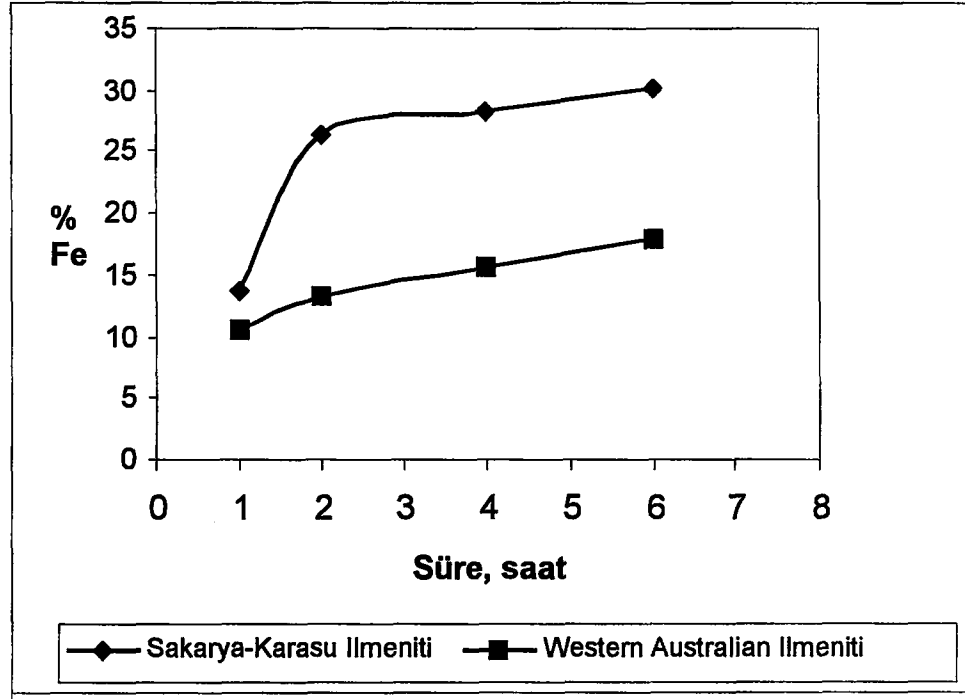
Liç işlemi sonunda sıcak liç likörü filtre edilerek filtre keki %2 w/v hidroklorik asit solüsyonu ile yıkanmıştır. Daha sonra ise kek su ile yıkanmış ve asitten tamamiyle arındırılmıştır. Deney koşulları ve katının ağırlıkça verimi Tablo 3. 20'de verilmektedir. En sonunda elde edilen filtre keki 100°C'de 16 saat kurutularak XRF ile analizi yapılmıştır..

Tablo 3. 20. %20 w/v HCl Liç Deneyleri Deney Koşulları

	Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresi	Western Australian İlmenit Konsantresi
Örnek Ağırlığı (g)	49,8	50,0
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	350 mL % 20 (w/v) HCl	350 mL %20 (w/v) HCl
Karıştırma Hızı	720 dev/dak	720 dev/dak
Liç SıcaklığıT°C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	6	6
Kurutma SıcaklığıT°C	100 °C	100 °C
Çözeltiliye Geçmeyen Kati Miktar (g)	28,0	42,0

3. 4. 1. 1. Liç Çözeltisi Analizleri

Farklı liç sürelerinde toplanan solüsyonlarındaki demir içeriği değişimi Şekil 3.15'de Sakarya-Karasu ilmeniti ve Western Australian ilmenitleri için karşılıklı olarak verilmektedir. Her iki örneğin de aynı koşullarda liç edilmesine karşılık demir çözünümü açısından farkları açıkça görülmektedir. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi içindeki demir Western Australian ilmenitleri içindeki demirden çok daha kolay çözünebilir. Çünkü Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinde demir hematit lamelleri halindedir. Ayrıca Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinde çözünme karakteristiğine bakarsak, ilk 2 saatte çözünmenin çok büyük bir oranda gerçekleştiği gözlenmektedir.



Şekil. 3. 15. Liç Süresince Demir Çözülmesi Değişimi

3. 4. 1. 2. XRF Sonuçları

Asit liçi sonrasında filtre edilmiş, yıkanmış ve kurutulmuş numune üzerinde XRF (X-ray fluorescence) metoduyla analizler yapılmıştır. Sonuçlar beslenen ve liç edilmiş ilmenitlerde karşılaştırmalı olarak Tablo 3. 21.'de verilmektedir.

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

Verim hesapları yapıldığında Sakarya-Karasu ilmenitindeki demir içeriğinin %96'sı çözünmüştür. Bu değer Western Australian ilmeniti için %76'dır. Tablo 3.23'deki değerler % 100 titanyum verimini göstermektedir. Bu da titanyumun hidroklorik asitte çözünmediğini açıkça göstermektedir.

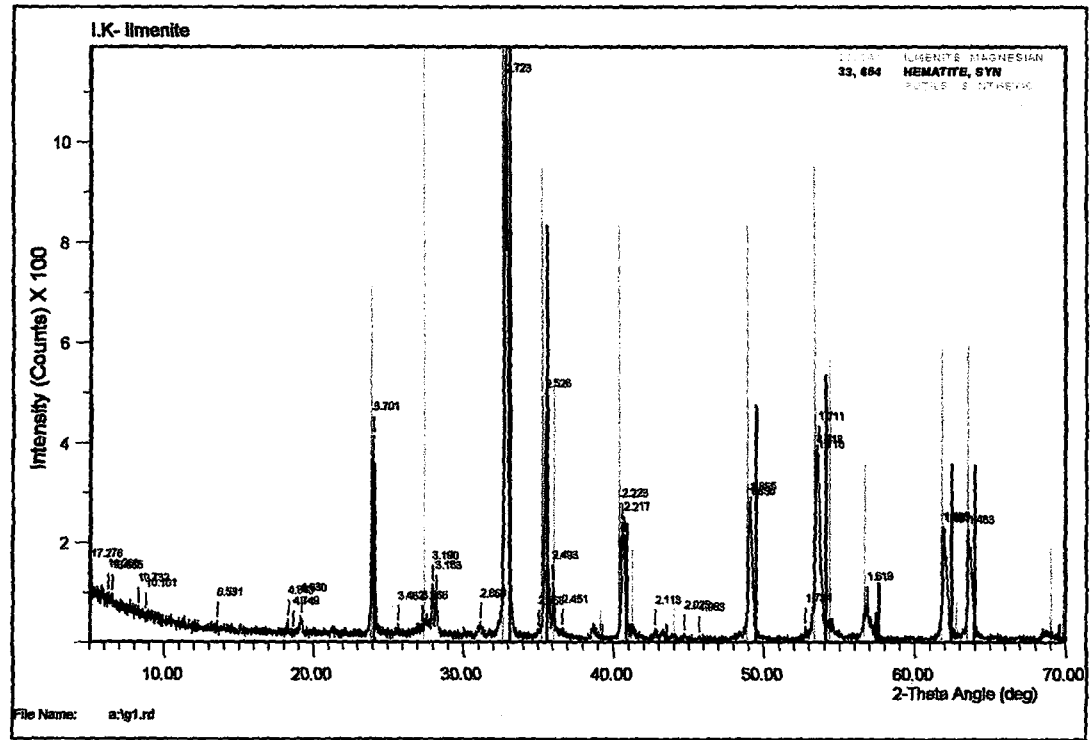
Tablo 3. 21. Beslenen ve %20 HCl liç edilmiş konsantrenin XRF Sonuçları

%	Sakarya-Karasu			Western Australia		
	İlmenit	Liç edilmiş ilmenit	% Verim	İlmenit	Liç edilmiş İlmenit	% Verim
TiO ₂	46,60	84,30	100	76,00	65,0	72
Fe ₂ O ₃	48,60	3,17	3,67	35,70	3,09	7,27
Mn ₃ O ₄	0,329	0,036	6	0,43	1,09	8
Al ₂ O ₃	0,691	0,823	67	0,56	0,248	65
SiO ₂	2,51	4,48	100	3,43	0,552	78
MgO	4,44	1,02	13	4,23	0,23	16
CaO	0,216	0,203	53	0,34	0,005	66
K ₂ O	0,017	0,016	53	0,012	<DL	57
V ₂ O ₅	0,214	<DL	0	0,123	0,178	10
Cr ₂ O ₃	0,097	0,030	17	0,098	0,131	7
ZrO ₂	0,062	0,117	100	0,056	0,329	80
Nb ₂ O ₅	0,013	0,022	95	0,034	0,187	70
SO ₃	0,077	0,096	70	0,088	0,006	60
P ₂ O ₅	0,015	0,036	100	0,02	0,086	65
Cl	<DL	1,34	-	-	0,152	-
Na ₂ O	-	0,10	-	-	<DL	-
Th (ppm)	15	<DL	0	-	72	-
U (ppm)	<DL	<DL	-	-	<DL	-
TOPLAM	103,9	95,8	-		99,1	-

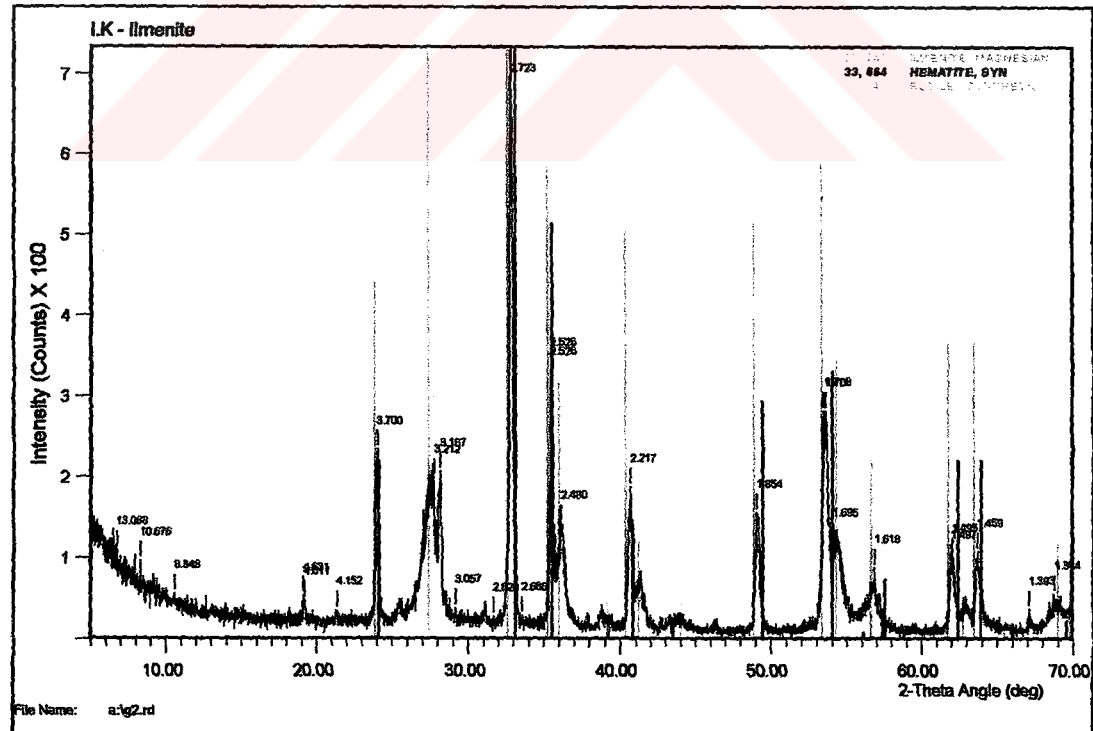
* Titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür. <DL = ölçülebilen limitlerden düşük.

3. 4. 1. 3. Liç İşlemleri Öncesinde ve Sonrasındaki X-ışını difraksiyon ölçümleri

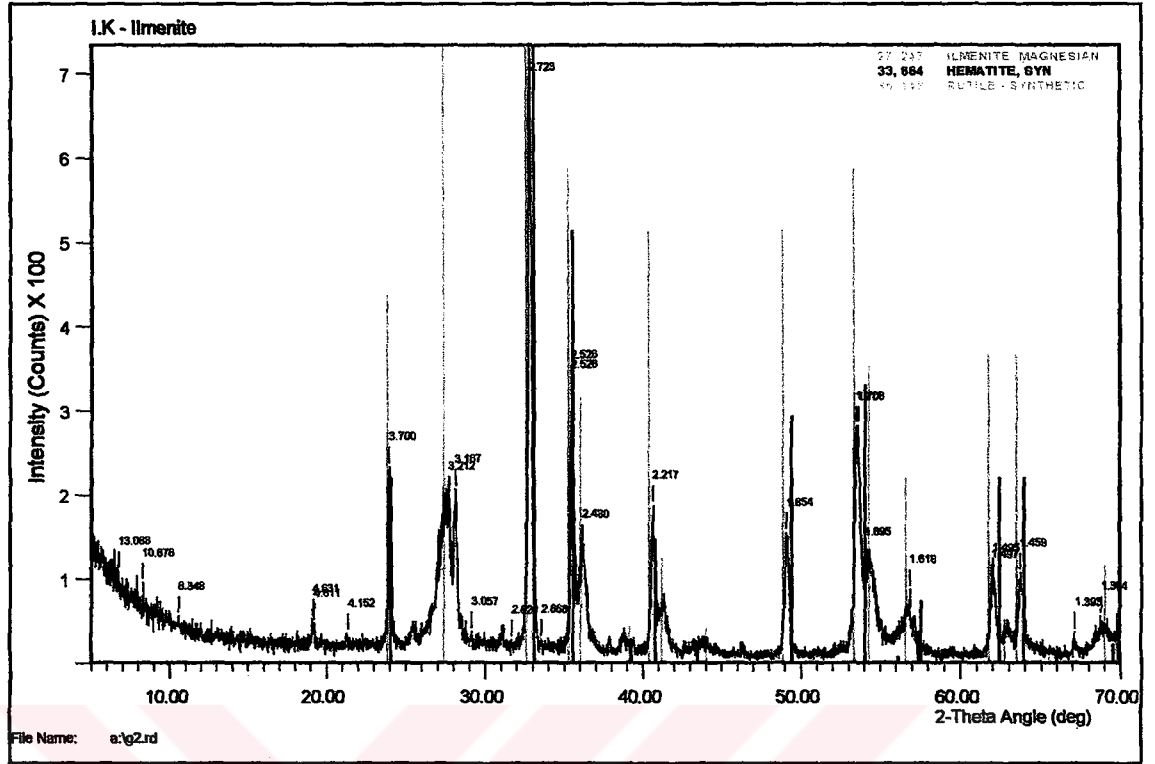
Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin HCl liç deneylerinde faz değişimlerini görmek için her saat başı katıdan örnekler alınarak XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 3.16-3.19'de verilmektedir.



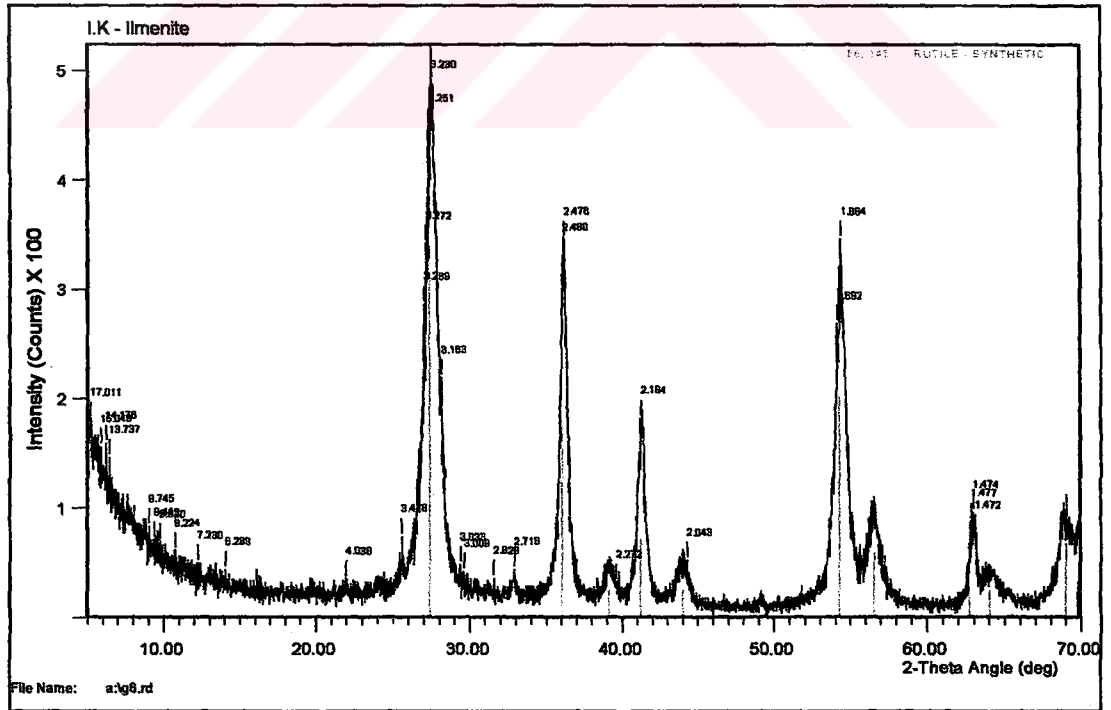
Şekil. 3. 16. 1 Saatlik HCL Liç Deneyi Sonrası Elde Edilen Ürünün XRD Analizi



Şekil. 3. 17. 2 Saatlik HCL Liç Deneyi Sonrası Elde Edilen Ürünün XRD Analizi



Şekil 3. 18. 4 Saatlik HCL Liç Deneyi Sonrasi Elde Edilen Ürünün XRD Analizi



Şekil 3. 19. 6 Saatlik HCL Liç Deneyi Sonrasi Elde Edilen Ürünün XRD Analizi

1 saatlik liç işlemi sonrasında katı faz XRD analiz sonuçlarından da görülebileceği gibi hala baskın faz ilmenittir. Bu aşamada çok az miktarda rutil fazı bulunmaktadır. Ancak liç süresi arttıkça özellikle 2. ve 4. saatler sonrasında artık katı fazda ilmenitin yerini büyük ölçüde rutil almıştır. 6. saatin sonunda alınan katı örneğin XRD analizine bakıldığında artık tek fazın rutil olduğu görülmektedir. 6 saatlik liç işlemi sonrasında ilmenit-rutil dönüşümü hemen hemen tamamlanmaktadır.

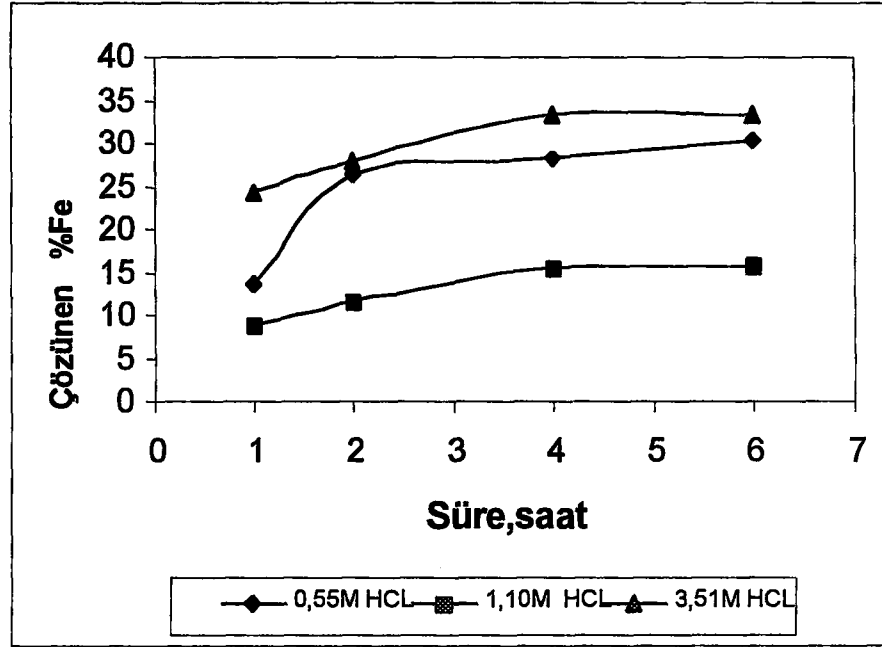
3. 4. 1. 4. HCl Asit Konsantrasyonunun Değişiminin Etkisi

Bu grup deneysel çalışmalarda HCl asit konsantrasyonunun değişiminin liç üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı HCl konsantrasyonlarında yapılan liç deneyleri koşulları Tablo 3. 22’de verilmektedir.

Tablo 3. 22. Farklı HCl Konsantrasyonlarında Yapılan Liç Deneyleri Koşulları

	0,55 M HCl	1,10 M HCl	3,51 M HCl
Örnek Ağırlığı (g)	50	50	50
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	175 mL %20 (w/v) HCl	350 mL %20 (w/v) HCl	350 mL %32 (w/v) HCl
Karıştırma Hızı	720 dev/dak	720 dev/dak	720 dev/dak
Liç Sıcaklığı T°C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	6	6	6
Filtrasyon Verimi	260 mL veya 295 g	275mL veya 310g	280 mL veya 300 g
Kurutma Sıcaklığı T°C	100 °C	100 °C	100 °C
Çözeltiliye Geçmeyen Katı Miktar (g)	37	28	27

Gerek XRF analiz sonuçlarına, gerekse zamana bağlı olarak demir çözünürlüğünün incelendiği deneysel çalışma sonuçlarına bakıldığında, HCl asit konsantrasyonu arttıkça, demir çözümünün arttığı dolayısıyla katı fazdaki TiO₂ içeriğinin de yükseldiği görülmektedir. Ancak, 1,10 M HCl konsantrasyonu ile yapılan liç deney sonuçları ile 3,51 M HCl konsantrasyonunda yapılan liç deneyleri karşılaştırıldığında büyük bir fark görülmemektedir. Asit konsantrasyonu iki katına çıktığı halde çözeltiliye geçen demir miktarı ile katı fazın titanyum içeriğinin hemen hemen aynı olması, katıdaki demirin çözülebilmesi için kritik bir asit konsantrasyonunu işaret etmektedir. Bu amaçla, bundan sonraki HCl liç deneyleri 1,10 M HCl konsantrasyonunda yapılmıştır.



Şekil 3. 20. HCl Asit Konsantrasyonu Değişiminin Demir Çözülmesine Etkisi (katı/sıvı : 1/7)

Tablo 3. 23. Farklı HCl asit konsantrasyonlarında yapılan Liç deney Sonuçları

%	BESLENEN	Sakarya-Karasu ilmeniti					
		0,55M HCL	0,55M liç verimi	1,10M HCL	1,10M liç verimi	3,51M HCL	3,51M liç verimi
TiO ₂	46,60	52,10	83	84,30	100	85,70	99,3
Fe ₂ O ₃	48,60	39,50	60	3,17	4	2,00	2
Mn ₃ O ₄	0,33	0,339	76	0,036	6	0,027	4
Al ₂ O ₃	0,69	0,668	74	0,823	67	0,807	63
SiO ₂	2,51	3,88	100	4,48	100	4,73	100
MgO	4,44	4,06	68	1,02	13	1,06	13
CaO	0,22	0,189	65	0,203	53	0,204	51
K ₂ O	0,02	0,009	39	0,016	53	0,012	38
V ₂ O ₅	0,21	0,135	47	<DL	0	<DL	--
Cr ₂ O ₃	0,09	0,068	52	0,030	17	0,027	15
ZrO ₂	0,06	0,067	80	0,117	100	0,137	100
Nb ₂ O ₅	0,01	0,013	74	0,022	95	0,027	100
SO ₃	0,077	0,070	67	0,096	70	0,119	83
P ₂ O ₅	0,015	0,031	100	0,036	100	0,035	100
Cl	<DL	0,152	--	1,34	--	0,845	--
Na ₂ O	-	-	--	0,10	--	-	--
Th (ppm)	15	36	--	<DL	--	27	--
U (ppm)	<DL	<DL	--	<DL	--	<DL	--
TOPLAM	103,9	101,3	--	95,8	--	95,7	--

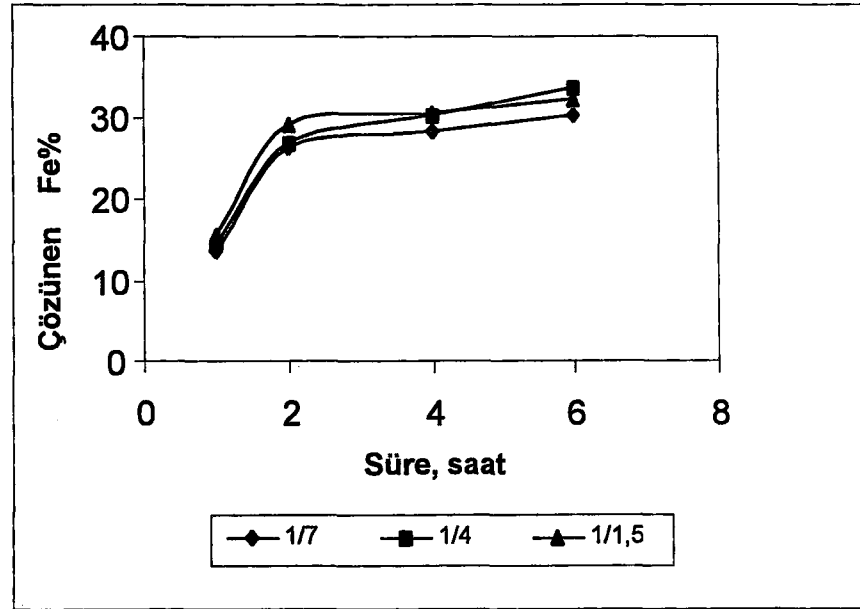
* Titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür. <DL = ölçülebilen limitlerden düşük.

3. 4. 1. 5. Katı/Sıvı Oranı Değişiminin HCl Liçine Etkisi

Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan HCl liç deney sonuçları Tablo 3.24, Tablo 3.25 ve Şekil 3.21’de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, katı/sıvı oranı arttıkça filtre kekinin TiO_2 içeriği düşmekte ve MgO , Fe_2O_3 içeriği artmaktadır. Sabit HCl konsantrasyonunda katı miktarı arttıkça, asit oranı yeterli olmamaktadır. Bundan sonraki HCl liçi deneylerine kg/l cinsinden 1/7 katı sıvı oranı (%12,5 P.K.O) esas alınarak yapılmıştır.

Tablo 3. 24. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan HCl Liç Deney Koşulları

	K/S : 1/7 (% 12,5 PKO)	K/S : 1/4 (% 20 PKO)	K/S: 1/1,5 (% 40 PKO)
Örnek Ağırlığı (g)	49,7	87,5	153,2
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	350 mL %20 (w/v) HCl	350 mL %20 (w/v) HCl	350 mL %20 (w/v) HCl
Karıştırma Hızı	720 dev/dak	720 dev/dak	720 dev/dak
Liç Sıcaklığı °C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (Saat)	6	6	6
Filtrasyon Verimi	275mL veya 310g	260 mL veya 290 g	260 mL veya 290 g
Kurutma Sıcaklığı°C	100 °C	100 °C	100 °C
Çözeltiye Geçmeyen Katı Miktar (g)	27,6	40,2	74,2



Şekil 3. 21. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan Liç Deney Sonuçları

Tablo 3. 25. Farklı Katı/Sıvı Oranlarında Yapılan HCl Liç Deney Sonuçları

	K/S : 1/7 (% 12,5 PKO)	K/S : 1/4 (% 20 PKO)	K/S : 1/1,5 (% 40 PKO)
TiO ₂	84,30	66,10	56,30
Fe ₂ O ₃	3,17	24,10	27,90
Mn ₃ O ₄	0,04	0,21	0,31
Al ₂ O ₃	0,82	0,79	0,69
SiO ₂	4,48	3,94	2,78
MgO	1,02	2,56	3,45
CaO	0,20	0,21	0,21
K ₂ O	0,01	0,02	0,01
V ₂ O ₅	<DL	0,13	0,14
Cr ₂ O ₃	0,03	0,06	0,05
ZrO ₂	0,12	0,11	0,10
Nb ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02
SO ₃	0,09	0,09	0,09
P ₂ O ₅	0,04	0,02	0,03
Cl	1,34	0,93	0,74
Na ₂ O	0,10	-	-
Th (ppm)	<DL	53	43
U (ppm)	<DL	<DL	<DL
TOPLAM	98,80	99,30	98,70

Tablo 3. 26. Farklı Katı/sıvı oranlarında Yapılan HCl Liç Deneyleri Verimleri

	K/S : 1/7 (% 12,5 PKO)	K/S : 1/4 (% 20 PKO)	K/S : 1/1,5 (% 40 PKO)
TiO ₂	100	65	68
Fe ₂ O ₃	4	23	26,3
Mn ₃ O ₄	6	30	29
Al ₂ O ₃	67	53	47
SiO ₂	100	72	69
MgO	13	26	26
CaO	53	45	42
K ₂ O	53	41	8
V ₂ O ₅	0	27	27
Cr ₂ O ₃	17	2	26
ZrO ₂	100	79	67
Nb ₂ O ₅	95	74	31
SO ₃	70	56	56
P ₂ O ₅	100	64	85
Cl	-	-	-
Na ₂ O			
Th (ppm)	0	0	0
U (ppm)	-	-	-
TOPLAM	-	-	-

3. 4. 2. İlmenit Ön İyileştirme İşlemleri

Titanyum minerallerin liçi öncesinde yapılan ön oksidasyon ısıtması ve indirgemenin etkisi oldukça önemlidir. Bu bölümde Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin HCl ile liçinde oksidasyon ve indirgenme işlemlerinin liç üzerindeki etkisi ve sonuçları tartışılmıştır. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi %23,0 FeO, %23,1 Fe₂O₃ ve %46,6 TiO₂, içermektedir. Oksidasyon ısıtması ve indirgenme deneyleri Western Avustralya ilmenitleri ile karşılaştırmalı olarak yapılmıştır. Oksidasyon ısıtması muffle fırında 950 °C'da silika krozelerde yapılmıştır. Oksidasyon ısıtması süresi 60 dakikadır.

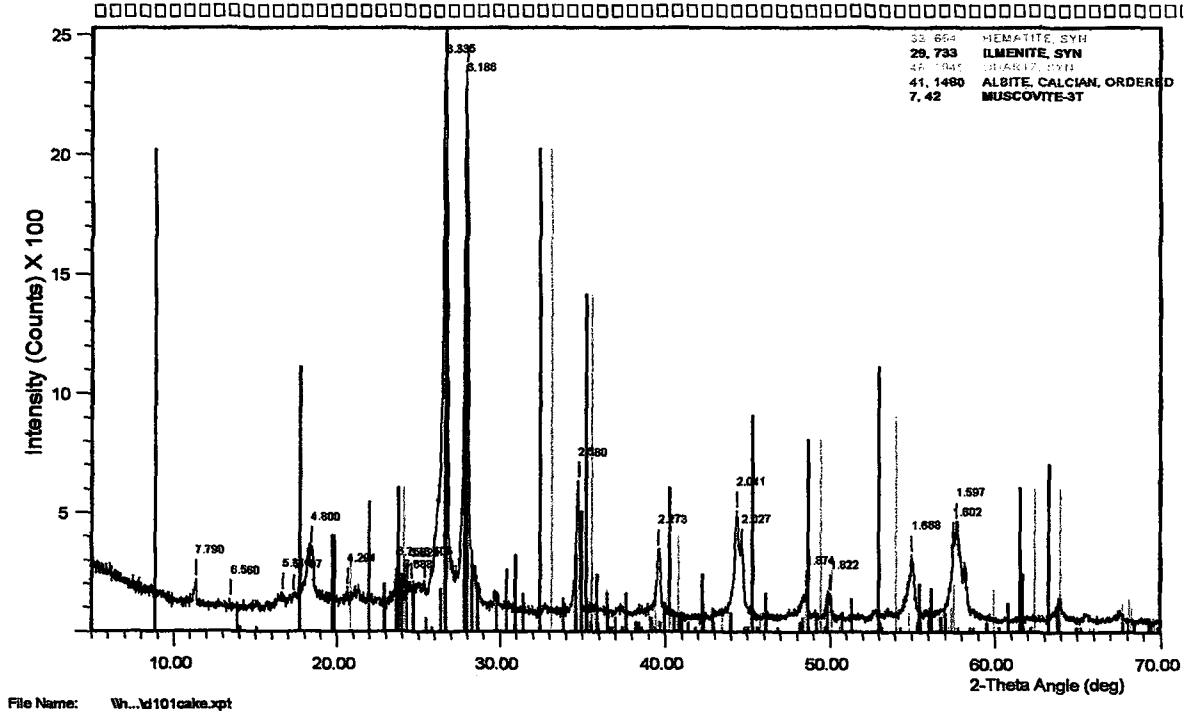
İndirgenme deneyleri 100ml'lik porselen kaplarda yapılmıştır. Tüm deneylerde 20 g. karbon ile 50g. örnek karıştırılmıştır. Daha sonra karışım hava ile temasının kesilebilmesi için üstüne diğer 20 gramlık karbonun tamamen kapatılmasıyla hazırlanmıştır. Tüm indirgenme deneyleri 850 °C de 30 dakika boyunca tüm demir içeriğinin metalik hale indirgenmesi amacıyla yapılmıştır. İndirgenen ürün havada soğutulmuştur. Elde edilen ürün siyah renkli ve manyetik özellik taşımaktadır. Ürünün metalik demir içeriği Satmagan cihazı ile ölçülmüştür.

3. 4. 2. 1. Ön Isıtma İşlemleri Sonrası Faz Değişimleri

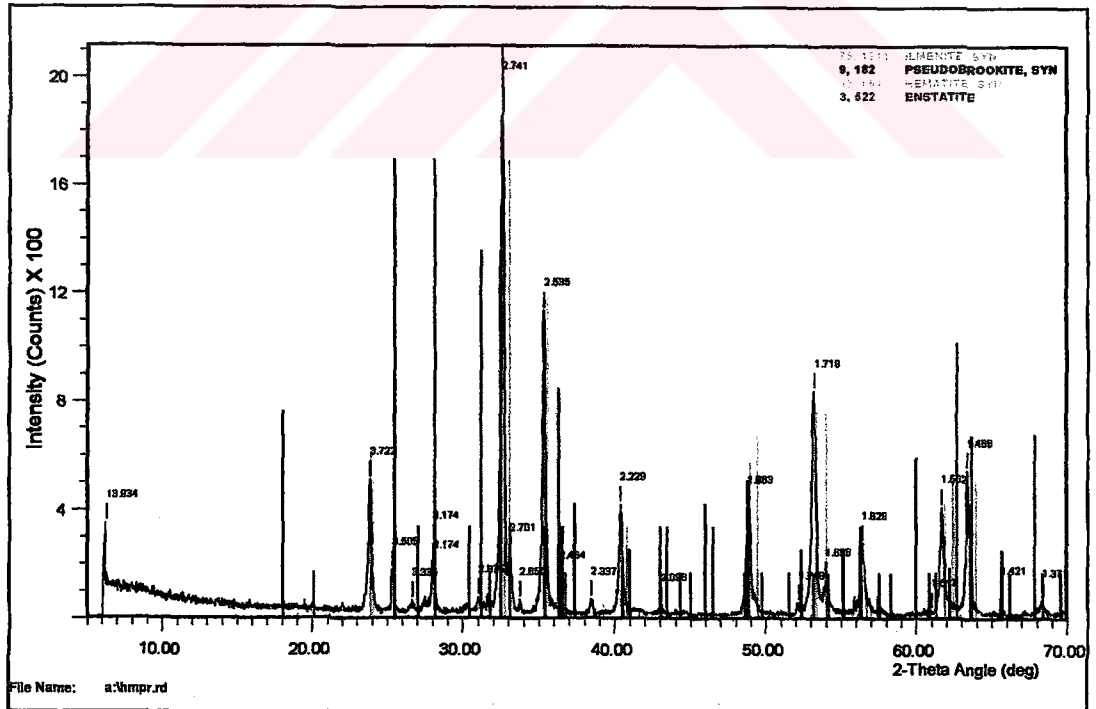
XRD Ölçümleri

XRD analiz sonuçlarına göre, 900 °C'de yapılan oksidasyon işlemi sonrasında elde edilen oksidasyon ürünü hematit, rutil ve psedobrokit fazlarını içermektedir (Şekil 3.22).

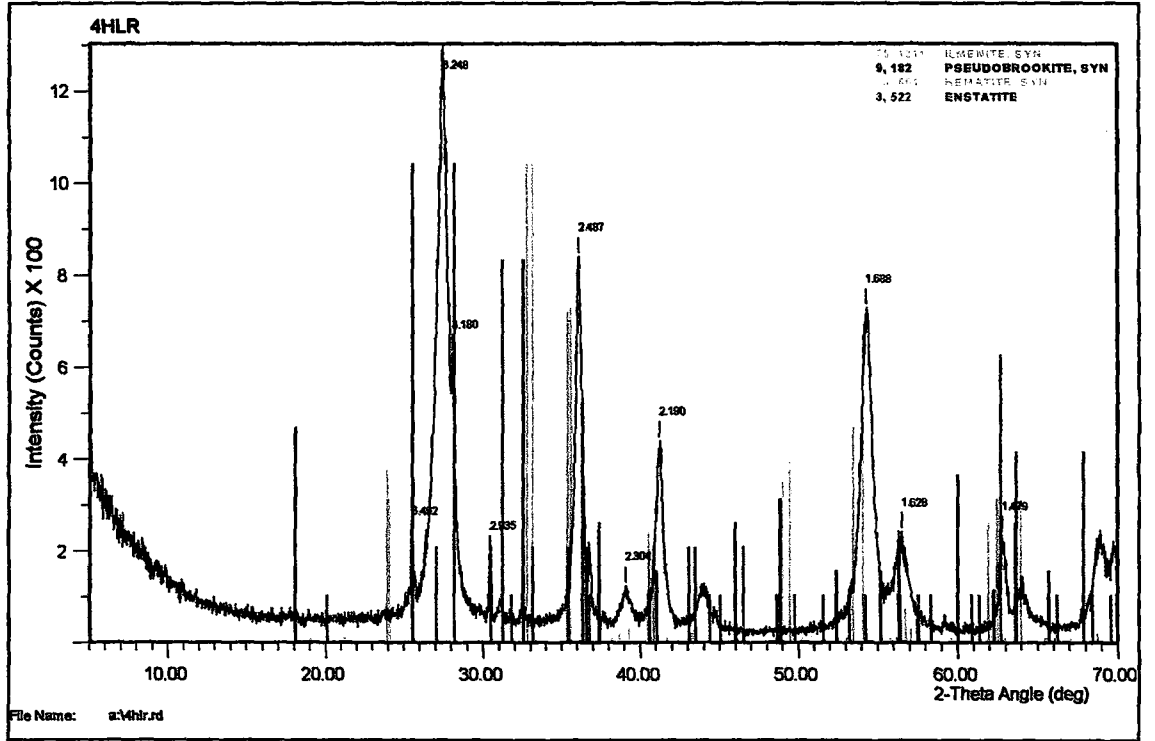
Yine oksidasyon ısıtması sonrasında beslenen üründe mevcut olan ilmenit ve hematit rutil ve psedobrokite dönüşmüştür. 900 °C'de Western Avustralya ilmenitleri için açıklanan oksidasyon mekanizması Sakarya-Karasu ilmenitlerinde de aynı basamaklar üzerinden yürümektedir.



Şekil 3. 22. Oksidasyon Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazlarının XRD Grafiği

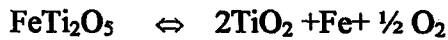


Şekil 3. 23. İndirgenme Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazlarının XRD Grafiği



Şekil 3. 24. Oksidasyon+İndirgenme Isıtması Sonrasında Oluşan Mineral Fazlarının XRD Grafiği

XRD analiz sonuçlarına göre indirgeme işlemleri sonucunda elde edilen ürün hala çokça ilmenit, hematit ve az miktarda psedobrokit fazlarını içermektedir. Oksidasyon sonrasında yapılan indirgeme işleminde elde edilen son ürün sadece indirgeme yapılan ürün ile aynı özellikleri göstermektedir. Numune psedobrokit, ilmenit ve az miktarda hematit içermektedir. Oluşan fazlar aşağıdaki tepkimelerde verilmektedir:



3. 4. 3. İlmenit Ön İyileştirme İşlemleri – Liç Deneyleri

Tüm ön iyileştirme işlemleri sonrasında elde edilen ürünler %20 w/v HCl asit ile kaynama noktasında (yaklaşık 105 °C) 6 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Farklı zamanlarda liç liköründen örnekler alınarak demirin çözünme mekanizması da araştırılmıştır. Demir içeriği potasyum dikromat titrasyonu ile belirlenmiştir. Deney koşulları Tablo 3. 27’de verilmektedir.

Tablo 3. 27. İlmenit Ön İyileştirme Deney Sonuçları

	Oksidasyon Isıtması	Sadece İndirgeme Isıtması	Oksitleme ve İndirgeme Isıtması
Örnek Ağırlığı (g)	50	50	50
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	350 mL, %20 (w/v) HCl	350 mL, %20 (w/v) HCl	350 mL, %20 (w/v) HCl
Karıştırma Hızı	720 dev/dak	720 dev/dak	720 dev/dak
Liç Sıcaklığı T°C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	6	6	6
Filtrasyon verimi	275mL veya 310g	260mL veya 301.5g	370mL veya 390g
Kurutma Sıcaklığı T°C	100 °C	100 °C	100 °C
Çözeltiye Geçmeyen Katı Miktar (g)	34,0	22,8	23,6

Asit liçi sonrası yıkanmış ve kurutulmuş filtre kekleri XRF metoduyla analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.28’de verilmektedir. Deney sonuçlarından da görülebileceği gibi Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi doğrudan HCl liğine tabi tutulduğunda %84,3 TiO₂ içerikli bir sentetik rutil konsantresi elde edilirken, oksidasyon ısıtmasını izleyen HCl liçi sonrasında %56,1 TiO₂, indirgenme ısıtmasında % 86 TiO₂, Murso tipi iyileştirmeyi izleyen HCl liçi sonrasında ise % 84,2 TiO₂ içerikli konsantreler elde edilmiştir. Sonuçlar Fe₂O₃ çözünürlüğü açısından değerlendirildiğinde, doğrudan HCl liçi sonrası elde edilen sentetik rutil konsantresi %3,17 Fe₂O₃ oksidasyon ısıtmasında, %35,9 Fe₂O₃, indirgenme ısıtmasında %2,02 Fe₂O₃, Murso tipi iyileştirmede ise %4,51 Fe₂O₃ içermektedir. MgO içeriği ise tüm deneylerde hemen hemen aynı kalmaktadır. Deney sonuçlarından da görülebileceği gibi, Sakarya Karasu ilmenit konsantresi indirgenme ve Murso tipi iyileştirme işlemleri sonucunda ferrian ilmenit özelliği taşıdığından dolayı gerek TiO₂, gerekse Fe₂O₃ içerikleri açısından istenilen değerlere ulaşılmıştır.

Tablo 3. 28. Ön iyileştirme işlemleri yapılan İlmenit konsantrelerinin XRF analiz sonuçları.

%	Sakaraya-Karasu %20 HCl Liçi				Oksidasyon ve İndirgeme Isıtması
	Beslenen	Liç Edilmiş İlmenit	Oksidasyon Isıtması	İndirgeme Isıtması	
TiO ₂	46,60	84,30	56,10	86,00	84,20
Fe ₂ O ₃	48,60	3,17	35,90	3,02	4,51
Mn ₃ O ₄	0,329	0,036	0,257	0,023	0,035
Al ₂ O ₃	0,691	0,823	0,658	0,804	0,898
SiO ₂	2,51	4,48	3,07	4,66	4,66
MgO	4,44	1,02	3,00	0,98	1,10
CaO	0,216	0,203	0,171	0,211	0,219
K ₂ O	0,017	0,016	0,008	0,009	0,012
V ₂ O ₅	0,214	<DL	0,199	0,037	0,185
Cr ₂ O ₃	0,097	0,030	0,067	0,027	0,066
ZrO ₂	0,062	0,117	0,081	0,118	0,200
Nb ₂ O ₅	0,013	0,022	0,016	0,024	0,025
SO ₃	0,077	0,096	0,048	0,025	0,086
P ₂ O ₅	0,015	0,036	0,022	0,035	0,032
Cl	<DL	1,34	0,040	0,474	0,713
Na ₂ O	-	0,10	0,11	0,10	0,10
Th (ppm)	15	<DL	33	<DL	<DL
U (ppm)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
TOPLAM	103,9	95,8	99,7	96,5	97,1

* Titrasyon yöntemi ile ölçülmüştür. <DL = ölçülebilen limitlerden düşük.

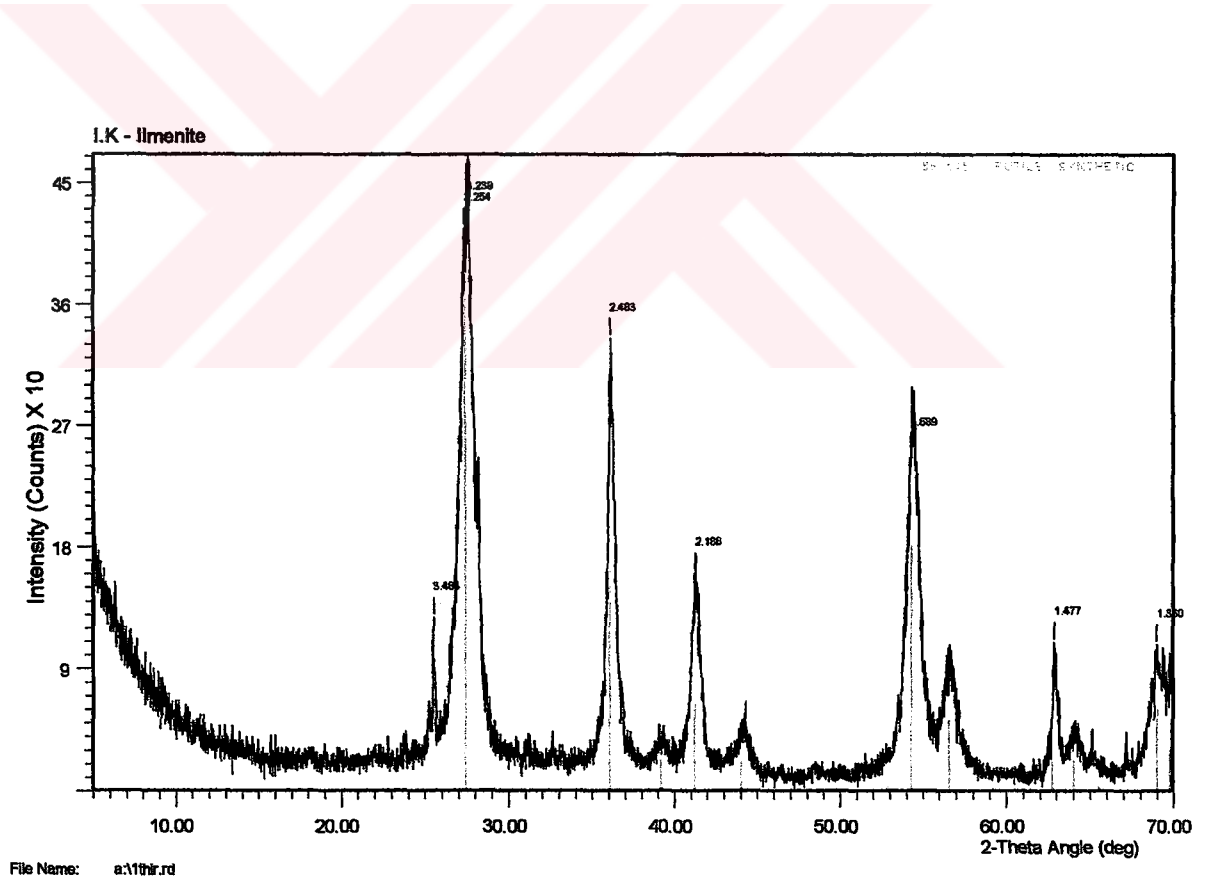
Tablo 3. 29. Çeşitli Koşullarda Yapılan HCl Liçi Verimleri

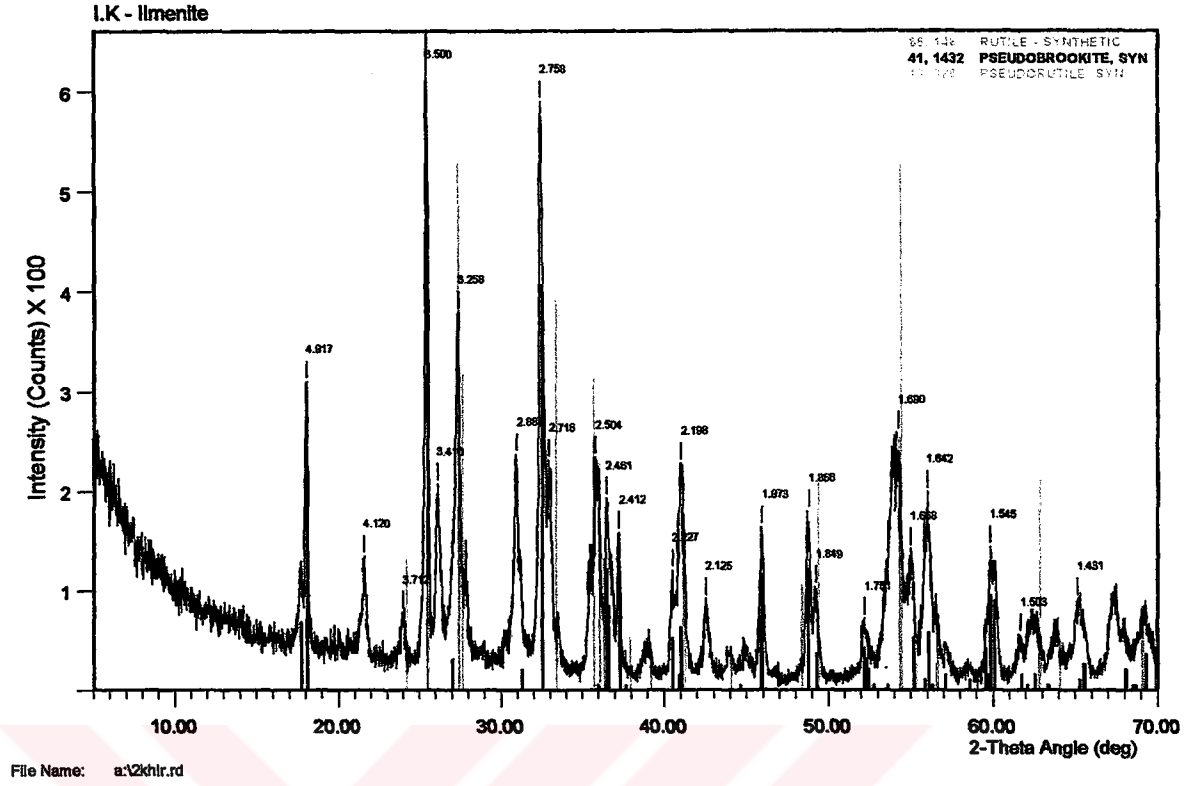
	Oksidasyon Isıtması (% Verim)	İndirgeme Isıtması (% Verim)	Oksidasyon ve İndirgeme Isıtması (% Verim)	Sadece HCl Liçi (% Verim)
TiO ₂	82	83	83	100
Fe ₂ O ₃	50	3	4	4
Mn ₃ O ₄	53	3	5	6
Al ₂ O ₃	65	52	60	67
SiO ₂	83	83	86	100
MgO	46	10	11	13
CaO	54	44	47	53
K ₂ O	32	24	33	53
V ₂ O ₅	63	8	40	0
Cr ₂ O ₃	47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

Bu sonuçlara göre, Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi, hiçbir ön iyileştirme işlemi gerekmeksizin demir ve magnezyumca yüksek çözünürlüğe sahiptir. Oksidasyon ısıtması sonrasında yapılan HCl liç deneylerinde demirin ve magnezyumun çözünmemesi, oksidasyon ısıtması esnasında demir (III)'ün demir (II)'ye dönüşümünün tam gerçekleşmemesi ile açıklanabilir. Oksidasyon ısıtması sonrasında ara geçiş fazlarının oluşmaması XRD analizlerinden de açıkça görülmektedir. Yine oksidasyon sırasında mikropor ve gözenekliliğin oluşmaması da liç verimini düşüren diğer bir faktördür.

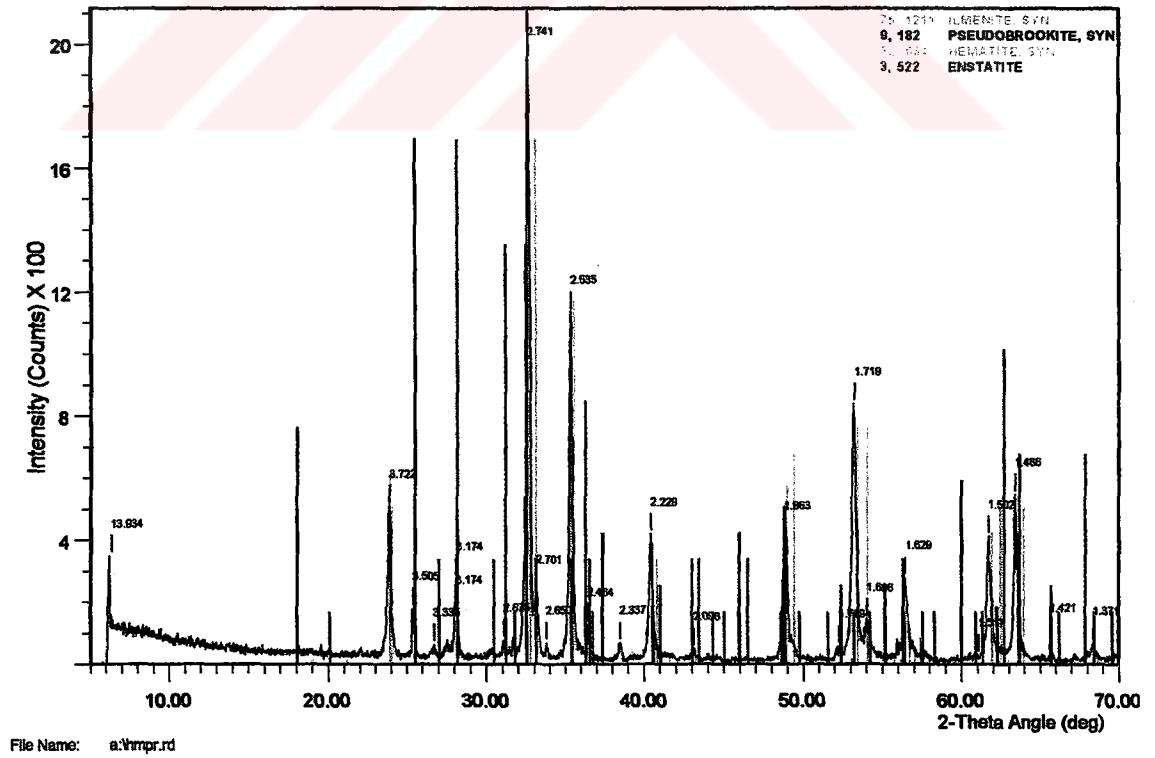
3. 4. 3. 1. Ön İyileştirme İşlemlerinden Geçmiş ve Liç Edilmiş Numunelerin X-Ray diffraksiyon Yöntemi İle Faz Değişimlerinin Belirlenmesi

Ön iyileştirme işlemleri sonrasında liç edilmiş ürünlerin filtre keklerindeki mineral fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil. 3. 25-3. 28'de verilmektedir.

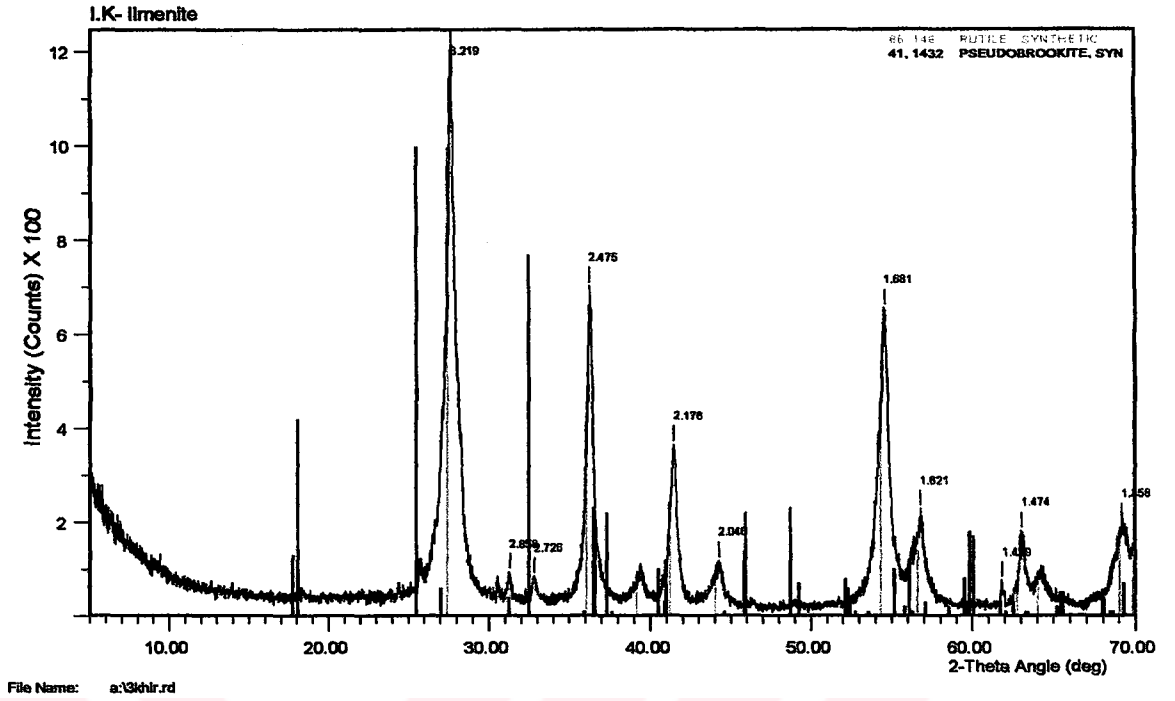




Şekil 3. 26. Oksidasyon Isıtması+HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar



Şekil 3. 27. İndirgeme Isıtması +HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar



Şekil 3. 28. Murso Isıtması + HCl Liçi Sonrasında Oluşan Fazlar

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

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

3. 4. 4. NaOH Liçi Deney Sonuçları

Optimum koşullarda yapılan HCl liç deneylerinde elde edilen sentetik rutil konsantresi yaklaşık %85 TiO_2 içeriğindedir. Konsantre üzerinde yapılan XRD ve XRF analizleri sonucunda sentetik rutil konsantresinin silikatlı gang mineralleri içerdiği belirlenmiştir. Feldspatik silikatlı gang minerallerinin uzaklaştırılarak TiO_2 içeriğinin yükseltilmesi için NaOH liçi uygulanmıştır. Deney koşulları Tablo 3.30'da liç deneyine ait XRF sonuçları Tablo 3.31'de verilmektedir.

Tablo 3. 30. NaOH Liçi Deney Koşulları

	2,5 M NaOH
Örnek Ağırlığı (g)	25,5
Kullanılan Liç Reaktifi ve Hacmi	2,5 M NaOH 350 mL
Karıştırma Hızı	720 dev/dak
Liç Sıcaklığı T°C	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	4
Kurutma Sıcaklığı T°C	100 °C
Çözeltiliye Geçmeyen Katı Miktar (g)	24

Tablo 3. 31. NaOH Liçi XRF Sonuçları

% BİLEŞEN	%
TiO ₂	97,00
Fe ₂ O ₃	1,90
Mn ₃ O ₄	0,03
Al ₂ O ₃	0,10
SiO ₂	0,70
MgO	0,90
CaO	0,03
K ₂ O	0,002
V ₂ O ₅	-
Cr ₂ O ₃	0,03
ZrO ₂	0,10
Nb ₂ O ₅	0,00
SO ₃	0,11
P ₂ O ₅	0,023
Cl	0,60
Na ₂ O	-
Th (ppm)	-
U (ppm)	-
TOPLAM	100,00

HCl liçi sonrasında elde edilen sentetik rutil konsantresine NaOH liçi uygulanması sonucunda sentetik rutil konsantresinin TiO₂ içeriği %97'ye yükselmiş, silikat ve alümina oranı oldukça düşmüştür. Farklı koşullarda HCl liçi ve onu izleyen aşamada NaOH liçi sonrasında elde edilen sentetik rutil konsantresinin sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 3.32'de verilmektedir.

Tablo 3. 32.Sakarya- Karasu Sentetik Rutil Konsantresinin Karşılaştırmalı Analiz Sonuçları

%	Sakarya-Karasu Sentetik Rutil Konsantresi	Australia Tweets	Australia Westralian Sands Ltd	Australia Cable Sands. Ltd.	Hindistan Dhrang	Malasian Titanium Corp.
TiO ₂	97,00	93,50	92,50-93,50	95,00	91,80	95,00
Fe ₂ O ₃	1,90	3,10	3,00	2,00	4,60	1,50
MgO	0,90	0,10	0,60	0,20	0,10	-
Al ₂ O ₃	0,10	0,90	1,60	-	0,40	0,55
SiO ₂	0,70	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0,03	0,23	0,08	-	0,06	0,50
V ₂ O ₅	-	0,37	0,25	-	0,20	0,14
Nb ₂ O ₅	0,07	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,023	-	-	-	-	-
MnO	0,03	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0,1	0,06	-	-	0,24	0,11

Tablo 3.32'den görülebileceği gibi Sakarya-Karasu sentetik rutil konsantresi kimyasal içerik açısından diğer sentetik rutil konsantrelerine uygun spesifikasyonlara sahiptir. Yüksek TiO₂ ve düşük demir içeriği ile pek çok endüstriyel kullanıma hazır durumdadır. Ancak konsantre, %0,9 MgO içeriğine sahiptir ki bu da özellikle pigment üretiminde problemler çıkartmaktadır.

3. 5. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinden Sülfat Yöntemi İle Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi

Sülfat prosesi genellikle altere olmamış birincil oluşumlu ilmenit veya düşük TiO₂ içerikli cürüflar için uygundur. Birincil oluşumlu ilmenitlerin tercih edilmesinin sebebi ise çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır.

Sakarya-Karasu ilmenitleri yüksek demir ve magnezyum, düşük ağır metal içeriğiyle sülfat prosesine uygun özellik taşımaktadır. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında konsantrenin sülfat yöntemi ile (düşük krom, kalsiyum içeriği, ince tane boyutu) pigment eldesinin uygun olacağı belirlenmiştir.

3. 5. 1. H₂SO₄ İle Çözünürlük Deneyleri

Çözünürlük deneyleri ilmenit konsantresinin H₂SO₄ ile reaktivitesinin belirlenmesi amacıyla 'British Titan Products' standartlarına göre yapılmıştır. Deney koşulları Tablo 3. 33, deney sonuçları ise Tablo 3. 34'de verilmektedir.

Tablo 3. 33. Çözünürlük Deney Koşulları

	% 71 H ₂ SO ₄	% 98 H ₂ SO ₄
Örnek Ağırlığı (g)	2	3
Kullanılan Kimyasallar	85 mL, %71 (w/v) H ₂ SO ₄	85 mL, %98 (w/v) H ₂ SO ₄
Karıştırma Hızı	500 dev/dak	500 dev/dak
Liç Sıcaklığı °C	176 °C	176 °C
Çözünme Süresi (saat)	4	4
Kurutma Sıcaklığı °C	100 °C	100 °C
Çözeltiliye Geçmeyen Katı Miktar (g)	0,1269	0,314

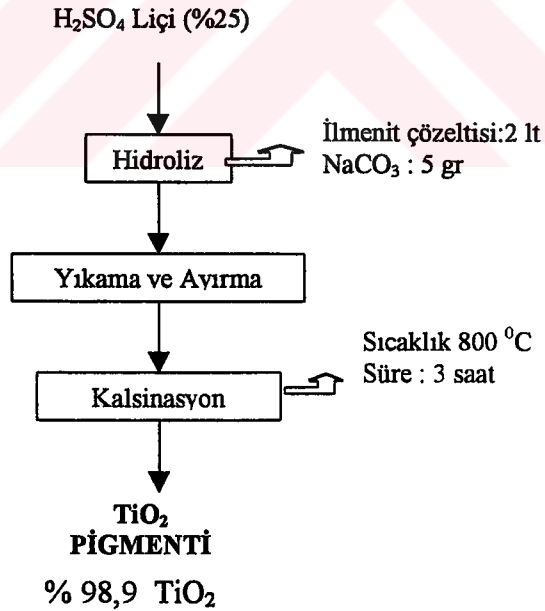
Tablo 3. 34. Çözünürlük Testi XRF Sonuçları

	%71 H ₂ SO ₄	% 98 H ₂ SO ₄
TiO ₂	11,40	11,90
Fe ₂ O ₃	6,01	6,53
Mn ₃ O ₄	0,105	0,110
Al ₂ O ₃	8,10	8,41
SiO ₂	52,6	47,8
MgO	9,07	9,64
CaO	2,61	2,72
K ₂ O	0,169	0,178
V ₂ O ₅	0,044	0,053
Cr ₂ O ₃	0,129	0,621
ZrO ₂	0,644	0,669
Nb ₂ O ₅	0,015	0,018
SO ₃	3,08	1,15
P ₂ O ₅	-	0,006
Cl	0,076	0,084
Sc (ppm)		21
Ce (ppm)	58	57
Th (ppm)	39	35
U (ppm)	10	
Na ₂ O	1,19	1,28

Tablo 3. 35. H_2SO_4 Liç Çözeltisi Analizi

	Fe_2O_3	MgO	TiO_2
	(ppm)	(ppm)	(ppm)
%71 H_2SO_4	3410	239	2700
%98 H_2SO_4	3740	263	3050

H_2SO_4 ile çözünürlük deneyleri sonrasında, Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin %71 H_2SO_4 konsantrasyonlu asitte %97, %98 asit konsantrasyonunda %98 çözünürlük değerini aldığı belirlenmiştir. Titanyum dioksit pigmenti üretiminde çözünürlük değerlerinin %95 ve üstü olması tercih edilmektedir. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi yüksek çözünürlük değerleri açısından da sülfat yöntemiyle pigment üretimine uygundur. Sülfasyon yöntemi ile pigment eldesi deneylerinde Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi kullanılmıştır. Pigment üretim deneyleri akım şeması Şekil 3.29.'da verilmektedir.



Şekil 3. 29. Titanyum Dioksit Pigmenti Üretimi Deneyleri Akım Şeması

1. Kademe H₂SO₄ Liçi Deneyleri

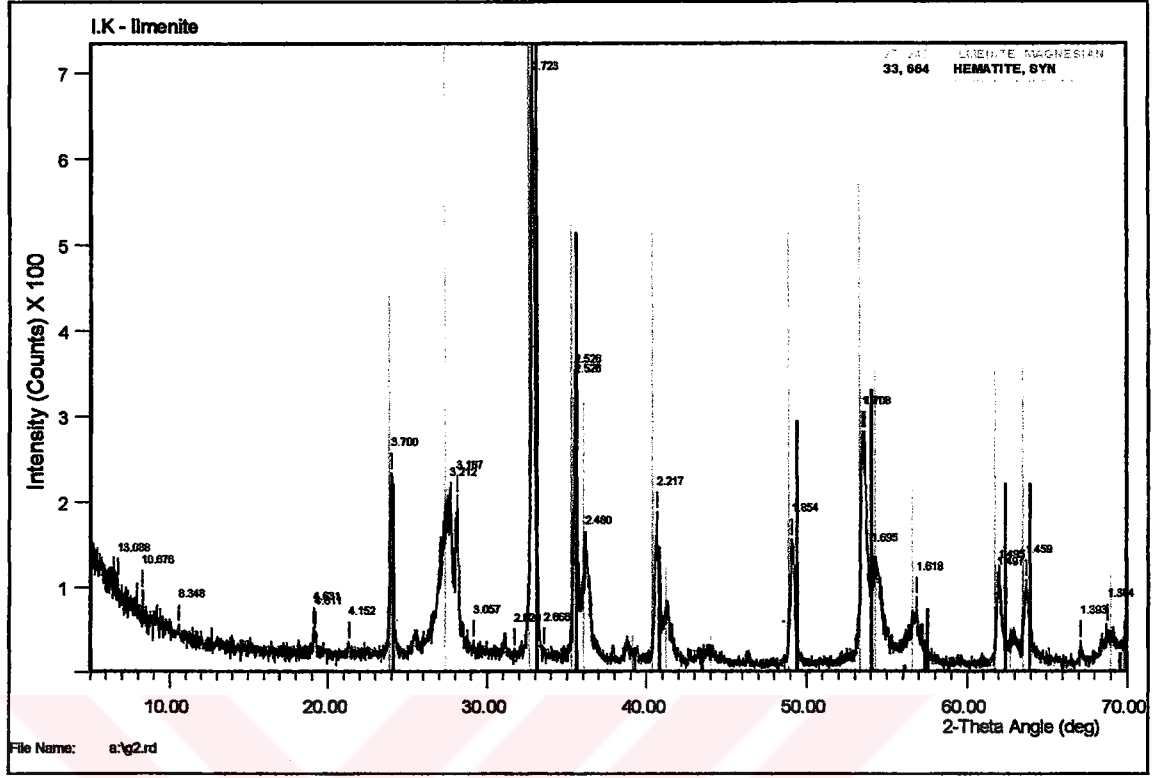
Bu aşamada, Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi Tablo 3.36.'da verilen koşullarda H₂SO₄ ile liç deneylerine tabii tutulmuştur. Farklı asit konsantrasyonlarında liç deneyleri yapılarak H₂SO₄ konsantrasyonu değişiminin TiO₂ çözünmesine etkisi incelenmiştir.

Tablo 3. 36. Farklı H₂SO₄ Konsantrasyonunda Liç Deney Koşulları

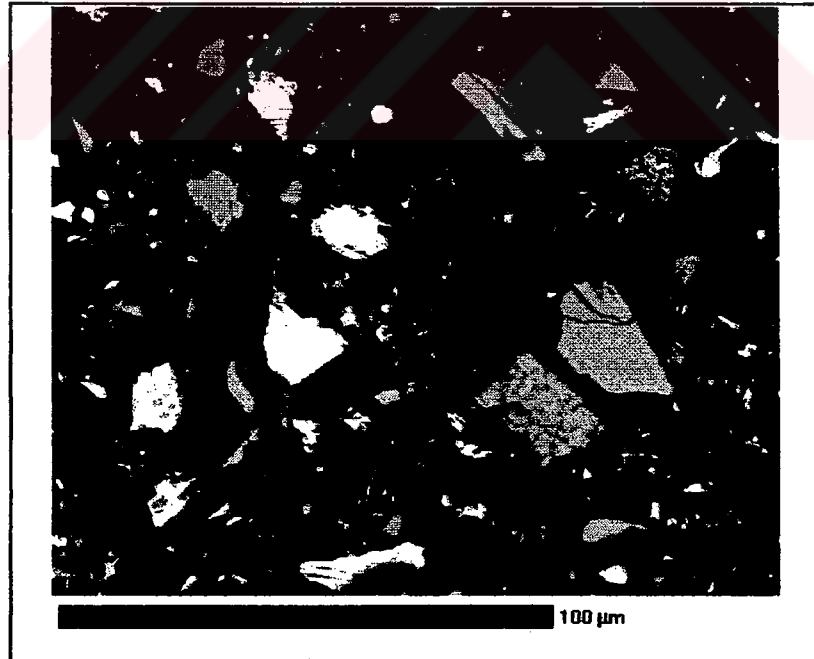
	%25 H ₂ SO ₄	% 50 H ₂ SO ₄
Örnek Ağırlığı (g)	25	25
Kullanılan Kimyasallar ve Miktarı	350 ml, 25% (w/v) H ₂ SO ₄	350 ml, 50% (w/v) H ₂ SO ₄
Karıştırma Hızı	720 dev/dak	720 dev/dak
Liç Sıcaklığı T °C	Kaynama Noktası	Kaynama Noktası
Liç Süresi (saat)	4	4
Kurutma Sıcaklığı T °C	100 °C	100 °C
Çözeltiliye Geçmeyen Katı Miktar (g)	24,4	22

Tablo 3 37. Farklı H₂SO₄ Konsantrasyonunda XRF Kimyasal Analiz Sonuçları

	% 25 H ₂ SO ₄	% 50 H ₂ SO ₄
TiO ₂	10,40	9,90
Fe ₂ O ₃	7,01	5,51
Mn ₃ O ₄	0,105	0,110
Al ₂ O ₃	8,10	8,51
SiO ₂	52,6	47,8
MgO	8,07	9,24
CaO	2,31	2,72
K ₂ O	0,162	0,178
V ₂ O ₅	0,043	0,043
Cr ₂ O ₃	0,129	0,621
ZrO ₂	0,643	0,669
Nb ₂ O ₅	0,016	0,018
SO ₃	3,08	1,15
P ₂ O ₅	-	0,006
Cl	0,076	0,084
Sc (ppm)	-	21
Ce (ppm)	58	57
Th (ppm)	39	31
U (ppm)	10	-
Na ₂ O	1,19	1,28



Şekil 3. 30. H_2SO_4 İle Liç Deneyleri Sonrasında Çözünmeyen Katının XRD Analizi



Şekil 3. 31 . H_2SO_4 İle Liç Deneyleri Sonrasında Çözünmeyen Katının Elektron Mikroskopunda Görünümü

Liç deneyleri sonrasında asit konsantrasyonunun artışıyla çözeltiye geçen TiO_2 yüzdesi artmış, ancak bu artış çok fazla bir oranda gerçekleşmemiştir. Fazla asit sarfiyatının getirdiği ekonomik ve çevresel faktörler de gözönüne alınarak optimum asit konsantrasyonu %25 olarak belirlenmiştir.

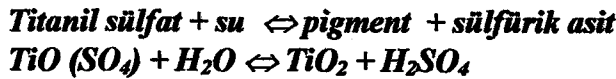
Çözünmeyen katı kısmın XRD analizlerinden katı faz olarak albit, muskovit, hematit, kuvars belirlenmiştir. Aynı fazlar Şekil 3. 31'deki elektron mikroskopisi fotoğraflarından da görülmektedir.

Daha önceden belirlenmiş optimum koşullarda hidroliz ve çöktürme kademeleriyle titanyum dioksit pigmenti elde edilmiştir. Katı fazdaki demir (III) sülfat indirgenerek demir (II) sülfat haline gelmektedir. Daha sonra soğutmayla kristallenerek tüm demir içeriği ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) formunu almaktadır.

Hidroliz Deney Koşulları :

İmenit Çözeltisi	: 2 lt.
Serbest H_2O	: 383 g/lt.
$NaCO_3$	: 5 g.

Oluşan tepkime ise:

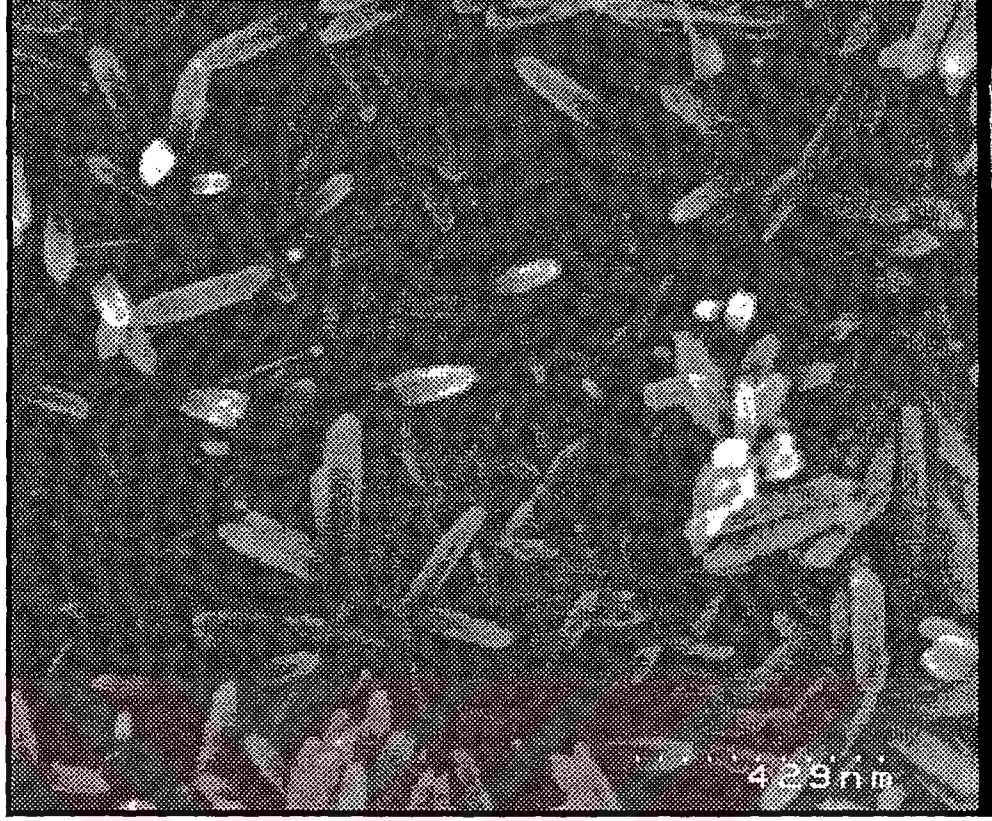


Çökmüş titanyum oksit pigmenti kolloidal ve çok ince boyuttur. Tekrar tekrar yıkama ile hala bünyesinde kalmış olabilecek demir ve diğer empüriteler uzaklaştırılmıştır. Fırında yıkama sonrasında elde edilen pigmentin $800^\circ C$ 'de, 3 saat boyunca kalsinasyonu yapılmıştır. Tablo 3. 38.'de elde edilen pigmentin kimyasal analizi verilmektedir.

Tablo 3. 38. Sakarya-Karasu TiO₂ Pigmentinin Kimyasal Analzi

%	
TiO ₂	98,90
Fe ₂ O ₃	1,20
Mn ₃ O ₄	0,017
Al ₂ O ₃	0,10
SiO ₂	0,70
MgO	0,90
CaO	0,02
K ₂ O	0,001
V ₂ O ₅	-
Cr ₂ O ₃	0,01
ZrO ₂	0,10
Nb ₂ O ₅	0,02
SO ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,013
Cl	0,50
Sc (ppm)	-
Ce (ppm)	14
Th (ppm)	-
U (ppm)	-

Burada önemli olan kimyasal içerik açısından pigmentin standartlara uygun olmasının yanı sıra, fiziksel özellikler açısından da uygun olmasıdır. Çünkü kalsinasyon sırasında elde edilen pigment tane boyutu küçük ve birbirine yakın boyutlarda dağılım göstermelidir. Şekil 3.32.'de Sakarya-Karasu pigmentinin IFESEM fotoğrafları görülmektedir. Pigment kristal açısından uygun özellikler göstermektedir. Tane boyutu 24 mikron, homojen, kristallenme düzenlidir. Ancak, renk açısından istenilen beyazlık sağlanamamıştır.



Şekil 3. 32. Sakarya-Karasu İlmenit Konsantresinden Üretilen Titanyum Dioksit Pigmentinin IFESEM Karakteristiğı

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, Sakarya-Karasu Bölgesi Ağır Minerallerinden sentetik rutil ve titanyum dioksit pigmenti eldesi olanakları araştırılmıştır.

Üç tarafı denizlerle çevrili ve toplam sahil şeridi uzunluğu yaklaşık 8833 km olan ülkemiz sahil kumları kuşkusuz ağır mineraller açısından incelenmesi gerekli bir kaynaktır.

İlk kez bu çalışma kapsamında ülkemiz sahil kumlarından ekonomik bir ilmenit konsantresi ve sentetik rutil elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalar cevher hazırlama ve zenginleştirme deneyleri, numune karakteristiğinin belirlenmesi, sentetik rutil eldesi deneyleri ve titanyum dioksit pigmenti üretimi deneyleri başlıkları altında gruplandırılmıştır.

Sonuçları genel olarak özetlemek gerekirse;

- Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme çalışmaları M.T.A. tarafından Sakarya-Karasu bölgesinden alınan, İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümüne getirilen 500 kg tüvenan cevher numunesi ile yapılmıştır. Tüvenan numune konileme-dörtleme ve numune bölücülerde azaltılarak deneysel çalışmalara hazırlanmıştır. Tüvenan cevhere yapılan XRF analizi sonucu cevherin %2,3 TiO_2 , %12 FeO ve % 52 SiO_2 içerdiği belirlenmiştir. Cevherde radyoaktif mineraller yok denecek kadar azdır.
- Tüvenan cevher içindeki mineral fazlarının belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizleri sonrasında cevherin ana mineral olarak ilmenit, hematit ve rutil bunun yanı sıra biotit, kuvars ve turmalin içerdiği saptanmıştır.
- Boyut dağılım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan tüvenan elek analizi sonucunda, tüvenan numunenin d_{80} boyutu yaklaşık 200 mikron iken, ortalama tane boyutu 80 mikron civarında olduğu belirlenmiştir. Tüvenan cevher içindeki toplam TiO_2 'nin %80'ni 150 mikron altındadır.

- Sakarya-Karasu cevherinin zenginleştirilerek ekonomik bir ağır mineral konsantresi elde edilebilmesi için öncelikle özgül ağırlık farkına göre ayırma, manyetik ayırma ve elektrostatik ayırma deneyleri yapılmıştır.
- Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde toplam malzemenin miktarca %20'sini oluşturan $-0.212+0,106$ mm tane boyutundaki malzeme beslenmiştir. Bu boyut aralığındaki malzemenin TiO_2 içeriği %1,15'dir. Deneysel çalışmalarda masa eğimi ve masa hızı değiştirilerek tenör ve verime etkisi araştırılmıştır. En iyi sonuç eğimin 2° olduğu çalışma sonrasında elde edilmiştir. 2° eğimle yapılan sarsıntılı masa deneyi sonrasında %1,50 TiO_2 tenörlü konsantre %98,08 TiO_2 verimle kazanılmıştır. Bu boyutta elde edilen konsantrenin titanyum dioksit içeriğinin çok düşük olması, beslenen numunenin içeriğinin çok düşük olması ile (%1,15 TiO_2) olması ile açıklanabilir. Masa hızının zenginleşmeye olan etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar sonrasında, en iyi zenginleşme 275 dev/dak masa hızında elde edilmiştir. 275 dev/dak masa hızında yapılan deney sonrasında % 1,57 TiO_2 içerikli konsantre %99,63 verimle kazanılmıştır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneyleri sonrasında her iki boyutta da elde edilen konsantreler içerik açısından oldukça düşük olduğundan her iki fraksiyon da bundan sonraki deneysel çalışmalarda dikkate alınmamıştır. Sarsıntılı masa deneyleri sonrasında istenilen tenör ve verimde ağır mineral konsantresi elde edilememesinin ana nedeni, tane boyutuna bağlı olarak ilmenit ve rutil açısından yeterli serbestleşmenin sağlanamamasıdır.
- M.G.S. tambur hızının zenginleştirmeye etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda $(-0,106+0,074)$ mm tane boyutunda 225 dev/dak tambur dönüş hızında en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Tambur hızı arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriği düşmüştür. Bu hızda yapılan M.G.S. deneyi sonucunda %20,10 TiO_2 içerikli ağır mineral konsantresi %96,31 verim ile kazanılmıştır. $-0,074$ mm boyutunda yapılan M.G.S. deneylerinde ise en iyi sonuç 250 dev/dak tambur dönüş hızında elde edilmiş, %25,6 TiO_2 içerikli bir ağır mineral konsantresi %99,28 verim ile kazanılmıştır.
- Tambur eğiminin etkisinin araştırıldığı bu grup deneysel çalışmalar sonunda $-0,106 +0,074$ mm tane boyutunda M.G.S.'nin tambur eğimi arttıkça ağır mineral konsantresinin % TiO_2 içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. En iyi sonuç 2° 'lik tambur eğiminde alınmış, %24,70 TiO_2 içerikli konsantre %99,79 verim ile kazanılmıştır. $-0,074$ mm tane boyutunda ise en iyi sonuç 3° 'lik tambur eğim açısında sağlanarak, % 25,60 TiO_2 içerikli ağır mineral konsantresi %98 verim ile kazanılmıştır. Tambur eğiminin zenginleştirmeye etkisinin inceleneceği bu grup deneysel çalışmalar sonucunda literatürde Chan, Mozley ve Childes tarafından belirtilen M.G.S.'nin ince ve düşük yoğunluklu malzemelerde düşük eğim açıları iyi sonuç verirken, iri ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerde daha büyük eğim açılarının iyi sonuç vermesi de gözlenmiştir.

- M.G.S deneylerinde genlik arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriği azalmış, en iyi sonuç 10 mm'lik genlik değerinde alınmıştır. 10 mm genlik ile yapılan M.G.S. deneyi sonucunda %24,70 TiO_2 içerikli konsantre %99,79 verim ile kazanılmıştır.
- -0,074 mm tane boyutunda farklı genlik değerlerinde yapılan M.G.S. deneyleri sonucunda ise, en iyi sonuç 15 mm'lik genlik değerinde yapılan deney sonucunda sağlanmış %25,60 TiO_2 içerikli konsantre elde edilmiştir.
- Manyetik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonrasında -0,106+0,074 mm tane boyutunda % 36,33 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi, % 99,25 verim ile kazanılırken, -0,074 mm tane boyutunda ise % 41 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi %99,87 verim ile kazanılmıştır.
- Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonucu iletken olarak % 46,6 TiO_2 içerikli konsantre %96,21 verim ile elde edilmiştir. Bundan sonraki aşamada elde edilen ilmenit konsantresinin özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

İlmenit konsantresinin özelliklerinin belirlenmesi amacı ile yapılan analiz sonuçlarına göre,

- Sakarya-Karasu bölgesinden elde edilen ilmenit konsantresi nisbeten %46,6 TiO_2 ile düşük titanyum dioksit, yüksek Mg içeriğine sahiptir. Yine konsantrenin Cr_2O_3 ve U+Th içeriği düşüktür. Sadece kimyasal analiz sonuçlarından yola çıkıldığında Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinden titanyum dioksit pigmenti eldesinde düşük TiO_2 , yüksek MgO ve CaO içeriklerinin klornasyon prosesi kullanılmasının uygun olmadığını göstermektedir. Yüksek MgO ve CaO içerikli klornasyon prosesinde akışkan yatakta tıkanmalara yol açarak, tesis çapında büyük problemler yaratmaktadır. Bunun yanında konsantredeki Cr_2O_3 ve U+Th içeriklerinin düşük olması konsantrenin sülfat prosesi ile pigment üretimine daha uygun olduğunu göstermektedir.
- Sakarya-Karasu ilmenit konsantresine ait X-ray difraksiyon ölçüm sonuçlarına göre, ilmenit konsantresi ana mineral fazı olarak ilmenit, hematit ve mafik mineraller (piroksen, ferrosilit), Na-Ca feldspatlar içermektedir. Ayrıca, mineral piklerinde ilmenit-rutil ara geçiş fazı minerallerinden olan psedobrokit ve psedorutile rastlanılmamıştır. Bu sonuçta göstermektedir ki Sakarya-Karasu cevheri büyük oranda bir alterasyona uğramamıştır.

- Sakarya-Karasu ilmenit konsantre kantitatif mikroprob analiz sonuçlarına göre dokuz ana mineral tanımlanmıştır. Bunlar birincil ilmenit, ikincil ilmenit (altere ilmenit ve psedorutil), lökoksen, rutil, kromit, kuvars, demir oksitler ve aluminasilikat grubu gang mineralleridir. Modal analizlere göre belirlenmiş fazların sonuçları elektron mikroskobisi sonuçlarına bakıldığında hemen hemen tüm ilmenit tanelerinin hematit lamelleri içerdiği görülmektedir. Bu birincil magmatik kristalizasyonu yapısıdır. İlmenit taneciklerinde ne korozyon ne çatlaklılık ne de gözeneklilik vardır. Taneler köşelidir.
- Mikroprob haritalaması, ilmenit konsantresi içindeki gang mineralleri ve miktarları konusunda bilgi vermektedir. Mesela Mg-Cr veya Mg-Fe dağılım eşleşmesi de araştırılmıştır. Haritalama çalışmalarının sonuçlarına göre örnekte çok fazla miktarda alüminyum az miktarda kuvars bulunmaktadır.
- Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin ortalama tane boyutu 74 mikron civarındadır. Boyut dağılımı açısından bakıldığında 74 mikronluk bir ortalama boyut Klornasyon Prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretimine uygun değildir. Küçük tane boyutları proses sırasında akışkan yatakta büyük problemlere neden olmaktadır. Prosese numunenin bu boyutta beslenebilmesi mümkün değildir. Ancak bir aglomerasyon işlemi sonrasında boyut açısından bir problem kalmamaktadır ki bu da ek bir maliyet demektir.
- Liç deneylerinden amaçlanan Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin sentetik rutil ve pigment üretimi için TiO_2 içeriğinin artırılarak, bünyesinden Fe, Mg, Ca ve NaOH liçi deneyleri yapılmıştır. Liç deneyleri sonuçlarına göre,
- Doğrudan liç deneyleri Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi ile Western Avustralian ilmenit konsantresi ile karşılaştırmalı olarak yapılmış ve her iki ilmenitin de HCl'de çözünürlük mekanizmaları incelenmiştir. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi içindeki demir Western Australian ilmenitleri içindeki demirden çok daha kolay çözünebilir. Çünkü Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinde demir hematit lamelleri halindedir. Ayrıca Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinde demirin çözünme karakteristiğine bakarsak, ilk 2 saatte çözünmenin çok büyük bir oranda gerçekleştiği gözlenmektedir. XRF sonuçlarına göre, büyük oranda demir ve az miktarda Mn, Mg, Cr ve V çözünürken son üründe Si, Zr, Nb ve P değerlerinin arttığı görülmektedir. Başlangıçta olmayan Cl'nin daha sonra izlenmesi, liç sonrası yıkama işleminin daha iyi yapılmasıyla ortadan kalkabilecektir. Verim hesapları yapıldığında Sakarya-Karasu ilmenit konsantresindeki demir içeriğinin %96'sı çözülmüştür. Bu değer Western

Australian ilmeniti için %76'dır. %100 titanyum verimi titanyumun hidroklorik asitte çözünmediğini açıkça göstermektedir. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin HCl liç deneyleri sırasında zamana bağlı olarak faz değişimlerini görmek için her saat başı katı kısımdan örnekler alınarak XRD analizleri yapılmıştır. 1 saatlik liç işlemi sonrasında katı faz XRD analiz sonuçlarından da görülebileceği gibi hala baskın faz ilmenittir. Bu aşamada çok az miktarda rutil fazı bulunmaktadır. Ancak liç süresi arttıkça özellikle 2. ve 4. saatler sonrasında artık katı fazda ilmenitin yerini büyük ölçüde rutil almıştır. 6. saatin sonunda alınan katı örneğin XRD analizine bakıldığında artık tek fazın rutil olduğu görülmektedir. 6 saatlik liç işlemi sonrasında ilmenit-rutil dönüşümü hemen hemen tamamlanmaktadır.

- Gerek XRF analiz sonuçlarına, gerekse zamana bağlı olarak demir çözünürlüğünün incelendiği deneysel çalışma sonuçlarına bakıldığında, HCl asit konsantrasyonu arttıkça, demir çözümünün arttığı dolayısıyla katı fazdaki TiO_2 içeriğinin de yükseldiği görülmektedir. Ancak 1,10 M HCl konsantrasyonu ile yapılan liç deney sonuçları ile 3,51M HCl konsantrasyonunda yapılan liç deneyleri karşılaştırıldığında büyük bir fark görülmemektedir. Asit konsantrasyonu iki katına çıktığı halde çözeltiye geçen demir miktarı ile katı fazın titanyum içeriğinin hemen hemen aynı olması, katıdaki demirin çözülebilmesi için kritik bir asit konsantrasyonunu göstermektedir. Bu amaçla, bundan sonraki HCl liç deneyleri 1,10M HCl konsantrasyonunda yapılmıştır.
- Elde edilen sonuçlara göre, katı/sıvı oranı arttıkça filtre kekinin TiO_2 içeriği düşmekte ve MgO , Fe_2O_3 içeriği artmaktadır. Sabit HCl konsantrasyonunda katı miktarı arttıkça, asit oranı yeterli olmamaktadır. Bundan sonraki HCl liç deneylerinde katı/sıvı : 1/8 esas alınarak yapılmıştır.
- Titanyum minerallerinin liç öncesinde yapılan ön oksidasyon ısıtması ve indirgemenin etkisi oldukça önemlidir. XRD analiz sonuçları göstermektedir ki 900 °C'de yapılan oksidasyon sonrasında elde edilen oksidasyon ürünü hematit, rutil ve fazlaca psedobrokit içermektedir. Yine oksidasyon ısıtması sonrasında beslenen üründe mevcut olan ilmenit, hematit ve rutil psedobrokite dönüşmüştür. 900°C'de açıklanan oksidasyon mekanizması Sakarya-Karasu ilmenitlerinde de aynıdır. XRD analiz sonuçlarına göre indirgeme işlemleri sonucunda elde edilen ürün hala çok miktarda ilmenit, hematit ve az miktarda psedobrokit içermektedir. Deney sonuçlarından da görülebileceği gibi Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi doğrudan HCl liçine tabi tutulduğunda %84,3 TiO_2 içerikli bir sentetik rutil konsantresi elde edilirken, oksidasyon ısıtmasını izleyen HCl liç sonrasında %56,1 TiO_2 , indirgeme ısıtmasında %86 TiO_2 , Murso tipi iyileştirmeyi izleyen HCl liç sonrasında ise % 84,2 TiO_2 elde edilmiştir. Sonuçlar Fe_2O_3 çözünürlüğü açısından değerlendirildiğinde, doğrudan HCl

liçi sonrasında elde edilen sentetik rutil konsantresi %3,17 Fe_2O_3 , oksidasyon ısıtmasında %35,9 Fe_2O_3 , indirgenme ısıtmasında %2,02 Fe_2O_3 , Murso tipi iyileştirmede ise %4,51 Fe_2O_3 içermektedir. MgO içeriği ise tüm deneylerde hemen hemen aynı kalmıştır. Bu sonuçlara göre, Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi, hiçbir ön iyileştirme işlemi gerekmeksizin demir ve magnezyumca yüksek çözünürlüğe sahiptir. Oksidasyon ısıtması sonrasında yapılan HCl liçi deneylerinde demirin ve magnezyumun çözünmemesi, oksidasyon ısıtması esnasında demir (III)'ün demir (II)'ye dönüşümünün, tam gerçekleşmemesiyle açıklanabilir. Oksidasyon ısıtması sonrasında ara geçiş fazlarının oluşmaması XRD analizlerinden de açıkça görülmektedir. Yine oksidasyon sırasında, mikropor ve gözenekliliğin oluşmaması da liçi verimini düşüren diğer bir faktördür.

- Optimum koşullarda yapılan HCl liçi deneylerinde elde edilen sentetik rutil konsantresi %85 TiO_2 içermektedir. Konsantre üzerinde yapılan XRD ve XRF analizleri sentetik rutil konsantresinin silikatlı gang miineralleri içerdiği belirlenmiştir. Feldspatik silikatlı gang miinerallerinin uzaklaştırılarak TiO_2 içeriğinin yükseltilemsi için HCl liçi sonrasında elde edilmiş sentetik rutil konsantresine NaOH liçi uygulanmıştır. HCl liçi sonrasında elde edilen sentetik rutil konsantresine NaOH liçi uygulanması sonucunda sentetik rutil konsantresinin TiO_2 içeriği %97'ye yükselmiş, silikat ve alümina oranı oldukça düşmüştür.
- Sakarya-Karasu sentetik rutil konsantresi kimyasal içerik açısından diğer sentetik rutil konsantrelerine göre, uygun spesifikasyonlara sahiptir. Yüksek TiO_2 ve düşük demir içeriği ile pek çok endüstriyel kullanıma hazır durumdadır. Ancak konsantre %0,9 MgO içeriğine sahiptir ki bu da özellikle pigment üretiminde problemler çıkartmaktadır.
- Sakarya-Karasu ilmenitleri, yüksek demir ve magnezyum, düşük metal içeriğiyle sülfat prosesine uygun özellik taşımaktadır. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmalarında konsantrenin sülfat yöntemi ile (düşük krom, kalsiyum içeriği, ince tane boyutu) pigment eldesinin uygun olacağı belirlenmiştir.
- Çözünürlük deneyleri sonrasında Sakarya-Karasu ilmenit konsantresinin %71 H_2SO_4 konsantrasyonlu asitte %97, % 98 H_2SO_4 konsantrasyonunda %98 değerini aldığı belirlenmiştir. Titanyum dioksit pigmenti üretiminde çözünürlük değerlerinin %95 ve üstü olması tercih edilmektedir. Sakarya-Karasu ilmenit konsantresi yüksek çözünürlük değerleri açısından da sülfat yöntemi ile pigment üretimine uygundur.

- Liç deneyleri sonrasında H_2SO_4 asit konsantrasyonunun artışıyla çözeltiye geçen TiO_2 yüzdesi artmış ancak, bu artış çok fazla bir oranda gerçekleşmemiştir. Fazla asit sarfiyatının getirdiği ekonomik ve çevresel faktörler de gözönüne alınarak asit konsantrasyonu %25 olarak belirlenmiştir. Çözünmeyen katı kısmın XRD analizlerinden katı faz olarak albit, muskovit, hematit ve az miktarda kuvars belirlenmiştir.
- Sakarya-Karasu pigmentinin IFSEM fotoğraflarına göre, pigment kristal açısından uygun özellikler göstermektedir. Tane boyutu 24 mikron, homojen, kristallenme düzenlidir. Ancak renk açısından istenilen beyazlık sağlanamamıştır.
- Bu çalışma kapsamında, Türkiye’de ilk defa satılabilir sentetik rutil ve titanyum dioksit pigmenti üretimine uygun bir ilmenit konsantresi elde edilmiştir. Özellikle kaynak elektrodunda kullanılan sentetik rutili dışarıdan alan Ülkemiz için mevcut kaynakların bu yönde değerlendirilmesi ve yeni kaynakların araştırılması ekonomimize katma bir değer sağlayacaktır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Anonim Cookson Ceramics & Minerals Ltd., 1995.
- [2] Anonim Refrakter Sanayi Hammaddeleri T.C. Başbakanlık Alt Komisyon Raporu 1991, D.P.T. yayın no:2287-Ö.I.K:399, Aralık.
- [3] AKYOL, A., 1992 “Plaser Yataklar”, s:86-89.
- [4] ANDIÇ, E., “Ağır Minerallerin Araştırılması”, 1987 M.T.A. Bölge Yayınları-12, İzmir.
- [5] CHERNET, T. 2000 ‘ Titanium Minerals’6th International Congress on Applied Mineralogy Göttingen, Germany.
- [6] BARKSDALE, J., 1966. Titanium, Its Occurrence, Chemistry and Technology, Second Edition, The Roland Press Co., New York, 691 pp.
- [7] ÇELİK, M., “Özel Mineraloji, 1993, s:21-22, Konya.
- [8] AYDIN, N., BEKTUR, Z., ÇELEBİOĞLU, F.N., “M.T.A. Tabiat Tarihi Müzesinde Sergilenen Mineraller, 1998 Ankara.
- [9] TANRIÖVER K., ÖVENÇOĞLU L., Titanyum Üretim Süreçleri ve Kullanım Alanları, Metal Dünyası Dergisi, 1998.
- [10] MORLEY, I.W., 1981. Black Sands, The University of Queensland Press, St Lucia, 278 pp.
- [11] YÜCE A.E., Ordu-Ünye Yöresi Kıyı Kumlarının Ağır Mineral Yönünden İncelenmesi, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi 1994

[12] M.T.A. Ağır Mineraller Raporu, 1999-2000, Ankara.

[13] BRACANIN B.F., CASSIDY P.W., MACKAY J.M HOCKIN H.W., 1972. "World Titanium Mining" Light Metal Vol: 8,pp:13-17.

[14] UĞURLUER Gökhan, Şişe Cam A.Ş. Yalıköy Tesisi Flotasyon Artığındaki Rutilin Geri Kazanılması. Bitirme Ödevi, İ.Ü. Maden Müh. Böl. 1998

[15] GRAU, A.E., 1955. QIT — Fer et Titane Inc., *CIM Bulletin*, 88, (No. 987), 67-68.

[16] ds Conference - Extended Abstracts, Ed. R. Stewart, Australian Institute of Geoscientists, Bulletin No. 26, 169-171.

[17] WILSKA, S., 1962. *Chemische Technik*, 14, (2), 103-106.

[18] SHIAH, C.D., 1966. Process for Producing Titanium Dioxide Concentrate and Other Useful Products from Ilmenite and Similar Ores, US Patent. 3,252,787, May 24, 1966.

[19] MORLEY, I.W., 1981. Black Sands, The University of Queensland Press, St Lucia, 278 pp.

[20] YAZICI Sadi, Şile-Kefken Kumullarının Boyut Dağılımı ve Ağır Mineral İçeriği Yönünden İncelenmesi. Bitirme Ödevi, İ.T.Ü., 1993

[21] KURŞUN İ., ÇİNKU. K., ESKİBALCI.F, DUBAN.,A. ' Sahil Kumlarının Titan ve Demir Kaynağı Olarak Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması' Genç Araştırmacılar Kongresi , 17-20 Şubat 2002, İstanbul.

[22] Minerals, Metals and Materials Society, Warren dale, Volume 1, 925-943

[23] ÇİNKU, K., "Rutil", 1995, Bitirme Ödevi, İ.Ü., Haziran

- [24] YAMADA, S., MIYAZAWA, K., NAKA, H. AND YOSHIDA, Y., 1970. A Process for the Production of a Titanium Dioxide Concentrate, South African Patent applic. No. 3,212/70.
- [25] WILSKA, S., 1962. *Chernische Technik*, 14, (2), 103-106.
- [26] CHAO, T., 1989. Method for Purifying TiO_2 Ore, Australian Patent, 599,090, November 22, 1989.
- [27] WIGGINTON, R.J., 1993. Improvements in and Relating to the Manufacture of Titanium Dioxide, US Patent 3,253,888.
- [28] STANAWAY, K.J., 1994. Overview of Titanium Dioxide Feedstocks, *Mining Engineering*, 46, 1367-1370.
- [29] JACKSON, R. B., KELLY, D. H. AND TOWNSEND, R. V., 1959. Manufacture of Titanium Tetrafluoride, US Patent 2,900,234.
- [30] HAMOR, L., 1986. Titanium Dioxide Manufacture, in A World Source of Ilmenite, Rutile, Monazite, Perth, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 143-146.
- [31] 'Titanium Annual', 2002, CSIRO Reports, Australia.
- [32] CSIRO Reports 2002, Number: 2002/13, Australia.
- [33] CSIRO Reports 2002, Number: 2002/2, Australia.
- [34] ARAL, H., 1999 'Titanium' CSIRO Reports: 1999/3, Australia.
- [35] M.T.A., 'Titanyum Mineralleri' Komisyon Raporu, 1997, Ankara.

- [36] DORMAN, P., 1994 Titanium Minerals Market Research and Profitability ERZMETALL 47, Nr.
- [37] İPEKOGLU. B., 1999 "Zirkon", Maden İhracatçılar Birliği Yayını
- [38] İPEKOGLU. B., 1999 "Titanyum Mineralleri", Maden İhracatçılar Birliği Yayını
- [39] DİE Verileri, 2002, İstanbul.
- [40] WINTER, J.D., 1999. ERMS Roasting Process: Technology for the Separation of High Tenor Ilmenit from Murray Basin Mineral Concentrate, in Murray Basin Mineral Sands Conference - Extended Abstracts, Ed. R. Stewart, Australian Institute of Geoscientist, Bulletin No. 26, 169-171.
- [41], HOLLAND-BATT, A.B. 1998. Gravity Separation: A Revitalized Technology. Mining Engineering,
- [42] DICKSON, T.W., 1999. A History of Exploration for Heavy Minerals in the Victorian Section of the Murray Basin, in Murray Basin Mineral Sands Conference - Extended Abstracts, Ed. R. Stewart, Australian Institute of Geoscientists, Bulletin No.26, 34-41.
- [43] ARDS, R.G. AND PALMER, M.K. 1997.High Capacity Gravity Separator: A Review of Current Status. Minerals Engineering.
- [44] CHAN, B.S.K., MOZLEY, R.H., AND CHILDS, 1985.G.J.C. The Multi Gravity Separator (MOS)- A Mine Scale Machine. Mineral Processing in the UK, London.
- [45] DUNKIN, H.H. AND HUDSON, S.B., 1953. Separation of Chromites from Ilmenit from North Stradbroke Island, Queensland, Ore Dressing Investigation No. 461, CSIRO and Mining Department, University of Melbourne, 23 pp.
- [46] MCNIGHT, K.,STOUFFER, N.M. DOMENICO, J., AND MANKOSA, M.J., 1996.Recovery of Zircon and other Economic Mineral from Wet-Gravity Tailings Using

the FLOATEX Density Separator. Presentation: SME Annual Meeting. Phoenix, Arizona.

[47] Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, 1964. Process for Decomposing Minerals, UK Patent 972,938, October 21, 1964.

[48] DESROSIERS, R., AJERSCH, F. AND GRAU, A., 1980. Electrical Conductivity of Industrial Slag's of High Titania Content, presented at the 19th Annual Conference of Metallurgists, Halifax, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 28 pp

[49] WORT, M.J. AND JONES, M.P., 1981. Magnetic Properties of İlmenit, Detrital Altered İlmenit and Pseudorutil, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, **90**, C130-C137.

[50] ARVIDSON, B.R. AND RADEMEYER, E., 1997. Rare-Earth Magnetic Separators for Mineral Sands Applications, in Heavy Minerals 1997, Ed. R.E. Robinson, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 129-135.

[51] ATAĞ.,S 'Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları' Ders Kitabı, İstanbul. .

[52] CHAO, T., 1993. Method of Purifying Titanium Ore. US Patent. 5,181,956, January 26, 1993.

[53] ELGEK, G.W., PRESS, J.E. AND JOKDAN, K.K., 1981. Utilization of Domestic Low-Grade Titaniferous Materials for Producing Titanium Tetrachloride, in Light Metals 1982, Ed. J.E. Anderson, The Metallurgical Society of the AIME, New York, 1135-1147.

[54] JACKSON, R.B., KELLY, D.H. AND TOWNSEND, K.Y., 1959. Manufacture of Titanium Tetra fluoride, US Patent 2,900,234.

[55] HARD. R. A. AND MARTİN, A. 2., 1983. Process for Making Titanium Metal from Titanium Ore. US Patent 4,390,365.

[56] KATAOKA, S., KINO, A., YAMADA, S., FUKUNAGA, S. AND LSHIDA, S. 1977. Development of Manufacturing Process of Synthetic Rutil from Ilmenit and its Industrialization, *Research & Development in Japan, Awarded the Okachi Memorial Prize*, 40-44. [Metals Abstracts, 11,41,0100, 1978]

[57] FORMANEK, L., LOMMERT, D. AND BEYZAVI, AN., 1997. Synthetic Rutil Manufactured by the SL/RN-Becher Process, in *Heavy Minerals 1997*, Ed. R.E. Robinson, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 161-168.

[58] KARNER, W., 1986. Pickle Liquor Regeneration for Steel, Stainless Steel and Zirconium Pickle Liquors, in *Iron Control in Hydrometallurgy*, Ede J.E. Dutrizac end A.J. Monhemius, Ellis Horwood, Chichester, 583-589.

[59] FOLMO, G. AND RIERSON, DW., 1992. Ilmenit Direct Reduction Project in Norway using the Grate-Car Process, in *51st Ironmaking Conference Proceedings*, Iron and Steel Society, Warrendale, 51, 451-457.

[60] PIKE, R.D. AND RAY, K.B., 1959. Process of Treating Ferrotitaniferous Materials. US Patent No. 2,903,341, September 8, 1959.

[61] GENNARI, F.C. BOHE, A.E. AND PASQUEVICH, D.M., 1997b. Effect of the Reaction Temperature on the Chlorination of an Fe_2O_3 - TiO_2 -C Mixture, *Thermochim. Acta*, 302, 53-61.

[62] GEORGE, A. AND DAS, P.N., 1985. Relative Merits of Various Processes Available for the Production of Rutil, *Journal Scientific and Industrial Research*, 44, 443 -450.

[63] GIRGIN, I., TURKER, L. AND GOODALL, D., 1991. Effect of Phenol and Resorcinol on Leaching of Ilmenit with $\text{HCl-CH}_3\text{OH}$ and $\text{HCl-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Solutions, *International Journal of Mineral Processing*, 32, 147-159.

[64] HUSSEIN, M.K., WINTERHAGER, H., KAMMEL, R. AND EL-BAWI, K., 1974. Chlorination Behavior of the Main Oxide Components of Chromites Omni, *Trans. Instn. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 83, C154-C160.

- [65] ISHL, T., RYUSABURO, F. AND KOBAYASHI, Y., 1974. Thermoanalytical Study on the Chlorination of Magnesium-Containing Ores. An Application of a Simple Gen-Flow Differential Thermal Analysis Technique, *Thermochim. Acta*, 9, 39-53.
- [66] NELL, J., 1999. An Overview of the Phase-Chemistry Involved in the Production of High-Titanium Slag From Ilmenite Feedstock. Heavy Minerals 1999, Ed. K.G. Stimson, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 137-145.
- [67] O'DEA R.J., 1946. Small-scale Tests of Selective Reduction of Iron in Titaniferous Iron Ores, USBM RI 3886.
- [68] PEEK, E.M.L., GODHART, O.F. AND VAN WEERT, G., 1996. Process Evaluation of Steel Pickle Liquor Pyrohydrolysis in a Commercial Keramchemie Fluid Bed Reactor, in Iron Control and Disposal, Eds J.E. Dutrizac and G.B. Harris, Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Montreal, 483-503.
- [69] GENNARI, F.C., BOHE, A.E. AND PASQUEVICH, D.M., 1994, Study of the Carbochlorination Selectivity of Hematite in the Presence of Titania, in Metallurgical Processes for the Early Twenty-First Century, Volume 1, Ed. H.Y. Sohn, Mineral, Metals & Materials Society, Warrendale, 507-519.
- [70] ZHOU, L., SOHN, H.Y., WHITING, G.K. AND LEARY, K.J., 1996. Micro structural Changes in Several Titaniferous Materials During Chlorination Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 954-962.
- [71] PESL, J. AND HURMAN ERIC, R., 1999. High-Temperature Phase Relations and Thermodynamics in the Iron-Titanium-Oxygen System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30B, 695-705.
- [72] RAICEVICI D., 1969. Process for Producing a Product High in Titanium Dioxide Content, 05 Patent 3,428,427, February 18, 1969.
- [73] RAVNESTAD, A.J. AND MOKLEBUST, O., 1941. Improvements in or Relating to Process of Treating Ferro-Titaniferous Materials, Australian Patent 113,553, August 7, 1941.

- [74] RHEE, A.J. AND SOHN, H.Y., 1990. The Selective Charbohloration of Iron from Titaniferous Magnetite Ore in a Fluidized Bed, *Met. Trans. B*, 21B, 341-347.
- [75] Kurata, T., Emi, S., Ofuchi, K. and Takeuchi, T., 1975. Process for Preparing Concentrated Titanium Minerals, Australian Patent 477,374, December4, 1975
- [76] TANRIÖVER K., ÖVENÇOĞLU L., Titanyum Üretim Süreçleri ve Kullanım Alanları, *Metal Dünyası Dergisi*, 1998.
- [77] Titan Co A/S., 1958. Production of Metallic Iron and Titanium Concentrate, US Patent 791,366.
- [78] VAN DEVENTER, J.S.J., 1988. Kinetic of the Selective Chlorination of Ilmenit, *Thermochim. Acta*, 124, 205-215.
- [79] VAN DYK, J.P., VISSER, C.P. AND VEGTER, N.M., 1999. Characterization of Various Chlorinatable Titaniferous Products, in *Heavy Minerals 1999*, Ed. R.G. Stimson, South African Institute of Mining end Metallurgy, Johannesburg, 153-157.
- [80] KANARI, N., AND GABALLAH, I., 1999. Chlorination and Carbochlorination of Magnesium Oxide, *Met. Mal. Trans. B*, 30B, 383-391.
- [81] WILLIAMS, F.R., WHITEHEAD, Y.J., MARSHALL, A.J., CONNERS, A. AND GOSDEN, D.V., 1972. A Process for the Removal of Iron in the Beneficiation of an Iron Containing Titaniferous Material, UK Patent 1,282,506.
- [82] GUEGUIN, M. AND JARISH, B., 1978. Upgrading of Titania Slag by Soda Roasting end Sulphuric Acid Leaching, *The Metallurgical Society of CIM*, Annual Volume, 114-116.
- [83] HAENDLER, H. M., BARTRAM, S. F., BECKER, R. S., BERNARD, W. J. AND BUKATA, S. W. 1954. The Reaction of Fluorine with Titanium, Zirconium, and the Oxides of Titanium(IV), Zirconium(IV), and Vanadium(V), *J Amer. Chem.. Soc.* 76, 2177-2178.

[85] HOEKJE, H.H AND KEARLEY, R.A., 1961. Treatment of Metallic Ores, US Patent, 2,974,014, March 7, 1961.

[86] HOLLITT, M.J., MCCLELLAND, R.A., MCINTYRE, S.V. AND SMART, J., 1994a. The CRA Rutil- Process Implantation from Titania Feedstock Supply, in 1116 Industrial Minerals International Congress, Berlin, Industrial Minerals Division of Metal Bulletin plc., Surrey, 109-120.

[87] JEWELL, C.J. AND MARCOTTE, B.A., 1986. Regeneration of Hydrochloric Acid Waste Pickle Liquor Using a Fluidized Bed Reaction System, in Iron Control in Hydrometallurgy, Eds. J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius, Ellis Horwood, Chichester.507-519.

[88] JOHNSON, J.A., ARAL, H., DOUGLAS, J.D. AND MALISHEV, L., 2000. Chlorination of Titaniferous Feedstocks Submitted for Presentation at Minprex 2000 Conference, Melbourne, Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne.

[89] ARAL H., BRUCKARD W.J., FREEMAN D.E., GREY I.E., HARRIS, H.R., HOUCHIN M.R., MCDONALD K.J. AND SPARROW G.J., 1997. Radionuclide Removal From Eneabba North Ilmenite, in Heavy Minerals 1997, Ed. R.E. Robinson, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, pp.137-142.

[90] BATTLE, T.P., LEARY, K.J., REEVES, J.W., ERICSON, A.S. AND ZANDER, B., 1996. Reduction-Segregation of Ilmenite: Iron and Titanium Co-Products from Solid-State Processing, in Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes 1996, Eds V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 427-446.

[91] BATTLE, T.P., NGUYEN, D. AND REEVES, J.W., 1993. The Processing of Titanium-Containing Ores, in Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Eds R.G. Reddy and R.N. Weizenbach, Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Volume 1, 925-943.

[92] CASEY, P., DAL, B., HARVEY, T., LYON, T. AND TURNEY, T.W., 1997a. The Carbonate Process - A New Route to Titania Extraction by the Mechanically

Assisted Dissolution of Ilmenite. Chemical and Mechanical Factors, in *Chemica 97, Rotorua, Proceedings Mineral Processing*, Eds R.S. Jebsen, R.Chong, M.Ozilgen and T.W. Spriggs, Institution of Professional Engineers New Zealand, MP-13.

[93] CASEY, P., DAL, B., HARVEY, T., LYON, T. AND TURNEY, T.W., 1997b. The Carbonate Process - A New Route to Titania Extraction by the Mechanically Assisted Dissolution of Ilmenite. Process Development, in *Chemica 97, Rotorua, Proceedings Mineral Processing*, Eds R.S. Jebsen, R.Chong, M.Ozilgen and T.W. Spriggs, Institution of Professional Engineers New Zealand, MP-21.

[94] FROST, M.T., GREY, I.E., HARROWFIELD, I.R. AND MASON, K. 1983. The Dependence of Alumina and Silica Contents on the Extent of Alteration of Weathered Ilmenites from Western Australia, *Mineralogical Magazine*, **47**, 201-208.

[95] FUKUSHIMA, S. AND SUGAWARA, Y., 1974. Mitsubishi Process for Upgrading Ilmenite and Chlorine Regeneration, in *Light Metals 1974*, Ed. H. Forberg, The Metallurgical Society of the AIME, New York, 443-466.

[96] GENNARI, F.C., BOHÉ, A.E. AND PASQUEVICH, D.M., 1994, Study of the Carbochlorination Selectivity of Hematite in the Presence of Titania, in *Metallurgical Processes for the Early Twenty-First Century*, Volume 1, Ed. H.Y. Sohn, Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 507-519.

[97] GRASHCHENKO, S.M., KUDRYAASKII, Y.P., ABRAMOV, D.S., SHISHKUNOVA, L.V. AND GRITCHENKO, Z.G., 1996. Distribution of Natural Radionuclides Throughout Intermediate Products of Manufacturing Cycle of Titanium Production, *Radiochemistry*, **38** (2) 166-169. (Abstract in English)

[98] GREY, I.E. AND REID, A.F., 1974. Reaction Sequences in the Reduction of Ilmenite: 3—Reduction in a Commercial Rotary Kiln; An X-ray Diffraction Study, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process Extr. Metall.)*, **83**, C39-C46.

[99] GREY, I.E., MACRAE, C. AND NICHOLSON, T., 1999. Alteration of Ilmenite in the Murray Basin — Implications for Processing, in *Murray Basin Mineral Sands Conference, Extended Abstracts*, Ed. R. Steward, Australian Institute of Geoscientists Bulletin No. 26, 129-134.

- [100] HAENDLER, H. M., BARTRAM, S. F., BECKER, R. S., BERNARD, W. J. AND BUKATA, S. W. 1954. The reaction of fluorine with titanium, zirconium, and the oxides of titanium(IV), zirconium(IV), and vanadium(V), *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2177-2178.
- [101] JEWELL, C.J. AND MARCOTTE, B.A., 1986. Regeneration of Hydrochloric Acid Waste Pickle Liquor using a Fluidized Bed Reactor System, in Iron Control in Hydrometallurgy, Eds J.E. Dutrizac and A.J. Monhemius, Ellis Horwood, Chichester, 507-519.
- [102] KIMURA, E., FUWA, A. AND FUKUSHIMA, S., 1978. Effects of Variables on Partial Chlorination of Ilmenite, *The Metallurgical Society of CIM, Annual Volume*, 117-123.
- [103] LEE, R.F., 1991. Chloride Route Titanium Dioxide Pigments – Process and Properties, *Fifth AusIMM Extractive Metallurgy Conference*, Perth, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, pp 35-40.
- [104] LI, C. AND JINGCHUN, Y., 1982. Phase Composition of High Ti-Slag with High Mg and Ca Contents, *Acta Metallurgica Sinica*, **18**, 746-751. (Abstract in English)
- [105] PESL, J. AND HURMAN ERIC, R., 1997. Metal-Slag Equilibrium Pertinent to the Smelting Reduction of Ilmenite: Significance for Industrial Processes, in Heavy Minerals 1997, Ed. R.E. Robinson, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 143-150.
- [106] PESL, J. AND HURMAN ERIC, R., 1998. Metal-Slag Equilibria Between Iron Rich Metal and High Titania Slag, *Erzmetall*, **51** (6), 419-428.
- [107] PESL, J. AND HURMAN ERIC, R., 1999. High-Temperature Phase Relations and Thermodynamics in the Iron-Titanium-Oxygen System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **30B**, 695-705.
- [108] POWNCEBY M.I., FISHER-WHITE M.J. AND SWAMY, V., 1999. Effects of Impurities on Ilmenite Upgrading: Phase Relations in the system Fe-Ti-M-O (M = Mg, Al, Cr) at 900 and 1200°C, in Murray Basin Mineral Sands Conference, Extended

Abstracts, Ed. R. Steward, Australian Institute of Geoscientists Bulletin, No 26, 156-161.

[109] TanG POY, R., 1996. Regeneration of Hydrochloric Acid from Ferrous Chloride Using the Keramchemie/Lurgi Fluidized Bed Reactor System, in Iron Control and Disposal, Eds J.E. Dutrizac and G.B. Harris, Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Montreal, 471-482.

[110] VAN DER COLF, J. AND HOWAT, D.D., 1979. Viscosities, Electrical Resistivities, and Liquidus Temperatures of Slags in the System $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Under Reducing Conditions, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 79, 327-333.

[111] VEGTER, N.M., VAN DYK, J.P., PRETORIUS, M.F.M. AND VISSER, C.P., 1999. Evaluation of Processes to Upgrade South African Titaniferous Materials to Synthetic Rutile, in Heavy Minerals 1999, Ed. R.G. Stimson, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 159-165.

[112] WHITEHEAD, Y.J. AND COTE, S., 1975. Process for Reducing Iron Content of Titaniferous Materials, US Patent 3,877,929.

[113] WILLIAMS, F.R., WHITEHEAD, Y.J., MARSHALL, A.J., CONNERS, A. AND GOSDEN, D.V., 1972. A Process for the Removal of iron in the Beneficiation of an iron Containing Titaniferous Material, UK Patent 1,282,506.

[114] WINTER, J.D., 1999. ERMS Roasting Process: Technology for the Separation of High Grade Ilmenite from Murray Basin Mineral Concentrate, in Murray Basin Mineral Sands Conference - Extended Abstracts, Ed. R. Stewart, Australian Institute of Geoscientists, Bulletin No. 26, 169-171.

[115] ZHOU, L., SOHN, H.Y., WHITING, G.K. AND LEARY, K.J., 1993. Microstructural Changes in Several Titaniferous Materials During Chlorination Reaction, in Light Metals 1993, Ed. A.V. Clack, The Metallurgical Society of the AIME, New York, 1089-1103.

[116] NICHOLSON T. ALLEN., 1995. "Mathematical Modeling of the Ilmenite Reduction Process in Rotary Kilns" Phd thesis, The Department of Mining and

Metallurgical Engineering, Joliot Kruttschnitt Mineral Research Centre,
University of Queensland, October.

[117] WIGGINTON, R.J., 1961. Improvements in and Relating to the Manufacture of
Titanium Dioxide, US Patent 3,253,888.

[118] M.T.A. , 2000, Kişisel Görüşme, Ankara.



6. ÖZGEÇMİŞ

İlgin KURŞUN 1973 yılında Zonguldak'da doğdu. İlgin KURŞUN 1993 yılında İTÜ Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden Maden Mühendisi, 1996 yılında aynı fakülteden Maden Yüksek Mühendisi olarak mezun olmuştur. 1994 yılından itibaren ise İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamıştır.

1997 yılından itibaren üniversitemiz Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora öğrenimine başlayan Sayın İlgin Kurşun tez çalışmalarının bir bölümünü Avustralya CSIRO Minerals Kuruluşunda tamamlamıştır. 1993 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladığı 'Esan-Eczacıbaşı Albit Konsantrelerinin Flokülasyon Davranışları' isimli teziyle Y.M.G.V. tarafından en iyi yüksek lisans tezi ödülüne layık görülmüştür. Mesleki yaşantısı boyunca biri SCI yayını olmak üzere 4 adet makale ve 22 adet kongre bildirisi ve editörlük olmak üzere toplam 26 adet yayını bulunmaktadır.

7. EKLER

7.1. Sakarya –Karasu İlmenit Konsantresi Prob Ölçüm Sonuçlarının İstatiksel Analizi

Sakarya-Karasu ilmenit konsantresine ait prob ölçüm sonuçları Tablo 7. 1.'de verilmektedir. VElektron mikroprob analizleri Jeol Superprobe 355III, cihazı ve X-ray enerji dağıtıcı spektrometresi yapılmıştır.

Tablo 7. 1. Microprob spot analiz verileri

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	MnO	FeO	Total	Mineral Tipi
0.09	0.44	61.48	0.04	0.1	31.24	93.39	altere ilmenit
0.16	1.25	64.5	0.22	0.1	26.82	93.05	altere ilmenit
0.08	0.29	60.41	0.96	0.23	31.17	93.14	altere ilmenit
0.25	0.78	58.24	0.23	0.44	34.3	94.24	altere ilmenit
0.05	0.17	54.43	0.65	0.39	39.96	95.65	altere ilmenit
0.02	0.03	53.1	0.06	5.99	39.53	98.73	altere ilmenit
0.01	-0.01	52.35	0.16	0.44	42.13	95.08	altere ilmenit
0.07	2.72	76.92	5.23	0.27	15.94	101.15	Altere Mg-ilmenit
0.06	1.21	83.2	5.3	0.23	10.48	100.48	Altere Mg-ilmenit
0.04	2.76	85.17	5.37	0.06	8.4	101.8	Altere Mg-ilmenit
0	0.01	50.32	5.38	0.33	44.66	100.7	Altere Mg-ilmenit
0.07	3.2	87.49	5.44	0.2	6.47	102.87	Altere Mg-ilmenit
0.08	1.34	82.57	5.87	0.64	10.81	101.31	Altere Mg-ilmenit
0.07	1.21	86.13	6.34	0.73	6.85	101.33	Altere Mg-ilmenit
0.07	1.23	81.18	6.52	1.05	12.12	102.17	Altere Mg-ilmenit
0	0.02	56.39	0.69	0.13	38.34	95.57	Altere Mg-ilmenit
0	-0.03	51.08	0.78	0.8	45.62	98.25	Altere Mg-ilmenit

0.11	1.14	61.18	1.01	0.68	31.66	95.78	Altere Mg-ilmenit
0.64	0.79	58.86	1.15	0.84	31.03	93.31	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.01	54.61	1.65	3.61	35.45	95.34	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.08	53.35	1.68	0.18	40.23	95.53	Altere Mg-ilmenit
0	-0.02	53.81	1.75	0.23	40.27	96.04	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.01	52.32	1.76	0.17	41.18	95.45	Altere Mg-ilmenit
0.02	-0.01	52.85	2.26	0.3	40.17	95.59	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.05	60.73	2.3	0.35	31.13	94.58	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.01	55.29	2.97	0.96	37.97	97.22	Altere Mg-ilmenit
0	0.08	58.14	3.06	0.21	34.58	96.07	Altere Mg-ilmenit
0	-0.01	60.61	3.09	0.23	31.96	95.88	Altere Mg-ilmenit
0	0	51.68	3.2	0.33	41.76	96.97	Altere Mg-ilmenit
0.02	0	52.98	3.34	0.27	39.15	95.76	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.07	51.99	3.38	0.27	42.51	98.24	Altere Mg-ilmenit
0.03	0.03	56.54	3.44	0.3	35.36	95.7	Altere Mg-ilmenit
0	0.05	53.59	3.67	0.23	37.94	95.48	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.02	52.62	3.7	0.39	43.23	99.97	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.04	52.41	3.79	0.3	39.87	96.42	Altere Mg-ilmenit
0.04	0.03	55.27	3.84	0.28	36.06	95.52	Altere Mg-ilmenit
0	0.07	52.16	3.89	0.31	39.3	95.73	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.06	53.06	3.89	0.29	38.57	95.89	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.07	52.42	3.91	0.27	38.85	95.53	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.01	51.86	4	0.31	40.42	96.61	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.06	51.99	4	0.36	39.98	96.41	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.08	53.29	4.04	0.24	38.63	96.3	Altere Mg-ilmenit
0	0.06	53.31	4.09	0.31	38.12	95.89	Altere Mg-ilmenit

0.02	0.06	53.06	4.11	0.27	39.08	96.6	Altere Mg-ilmenit
0.03	0.05	55.36	4.11	0.26	37.57	97.38	Altere Mg-ilmenit
0	0.09	53.38	4.12	0.37	37.77	95.73	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.05	53.44	4.12	0.32	39.86	97.8	Altere Mg-ilmenit
-0.01	0.07	53.27	4.15	0.28	38.52	96.28	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.06	51.56	4.24	0.3	39.39	95.57	Altere Mg-ilmenit
0	0.02	52.84	4.25	0.25	38.51	95.87	Altere Mg-ilmenit
0	0.03	51.3	4.31	0.31	39.97	95.92	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.03	51.56	4.38	0.3	40.31	96.59	Altere Mg-ilmenit
0.03	0.05	51.28	4.41	0.33	40.77	96.87	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.01	53.22	4.46	0.33	40.26	98.29	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.06	52.66	4.68	0.31	38.97	96.7	Altere Mg-ilmenit
-0.01	0.05	51.15	4.76	0.38	39.36	95.69	Altere Mg-ilmenit
0	0.02	53.35	4.79	0.3	38.33	96.79	Altere Mg-ilmenit
0.02	0.05	51.17	4.91	0.39	40.86	97.4	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.04	51.09	4.98	0.26	37.93	94.31	Altere Mg-ilmenit
0	-0.01	51.44	4.99	0.33	42.05	98.8	Altere Mg-ilmenit
0	0.05	51.13	5.06	0.31	40.94	97.49	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.06	52.44	5.14	0.31	37.88	95.84	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.07	51.35	5.28	0.3	39	96.01	Altere Mg-ilmenit
0.01	0.04	51.88	5.68	0.33	38.18	96.12	Altere Mg-ilmenit
46.75	25.22	0.61	0.02	-0.01	0.85	73.44	Feldspat
47.61	26.16	0.44	0.02	-0.01	0.79	75.01	Feldspat
48.5	25.92	0.36	0	0.01	0.68	75.47	Feldspat
48.75	26.76	0.55	0.01	0	0.81	76.88	Feldspat
29.54	61.91	0.39	0.03	0.02	0.6	92.49	Feldspat

33.07	16.1	1.22	0.03	0	0.69	51.11	Feldspat
37.09	19.37	0.35	0	0	0.52	57.33	Feldspat
38.18	19.99	0.33	0	0.02	0.51	59.03	Feldspat
38.29	21.54	2.4	0.13	0.01	1.67	64.04	Feldspat
47.37	24.48	0.35	0.01	0.01	0.59	72.81	Feldspat
47.45	25.74	0.24	0.01	0	0.48	73.92	Feldspat
48.18	26.13	0.23	0	0.01	0.48	75.03	Feldspat
48.31	25.68	0.35	0	-0.01	0.56	74.89	Feldspat
48.32	26.5	0.38	0	0.02	0.54	75.76	Feldspat
48.36	26.23	0.33	-0.01	-0.01	0.52	75.42	Feldspat
48.49	26.57	0.24	0	0.02	0.51	75.83	Feldspat
48.64	25.89	0.27	0	-0.01	0.46	75.25	Feldspat
48.65	26.09	0.24	-0.01	-0.01	0.45	75.41	Feldspat
48.82	26.1	0.25	0.01	0.01	0.54	75.73	Feldspat
48.94	26.21	0.32	-0.01	-0.02	0.59	76.03	Feldspat
49.31	26.43	0.22	-0.01	-0.02	0.39	76.32	Feldspat
49.41	26.39	0.35	0	0.01	0.62	76.78	Feldspat
55.51	15.15	3	0.75	0.18	1.18	75.77	Feldspat
56.31	19.06	0.19	0.01	0.01	0.55	76.13	Feldspat
56.52	7.39	3.81	5.14	2.05	3.4	78.31	Feldspat
46.57	26.12	0.29	0.01	0	0.53	73.52	Feldspat
46.45	26.96	0.25	0	0.01	0.54	74.21	Feldspat
49.43	26.13	0.27	0.01	0	0.5	76.34	Feldspat
0.05	0.22	2.2	0.47	-0.03	75.49	78.4	hematit
0.04	0.2	1.89	0.31	-0.03	87.63	90.04	hematit

0.46	0.21	0.88	0.26	-0.07	61.42	63.16	hematit
-0.01	0	44.59	0.07	0.47	50.3	95.42	ilmenit
0	0.01	50.26	0.15	0.3	47.96	98.68	ilmenit
0.02	0	45.56	0.17	0.4	50.89	97.04	ilmenit
0.02	0.02	43.47	0.08	0.4	54.11	98.1	ilmenit
0.03	0.03	41.73	0.86	0.33	55.82	98.8	ilmenit
0.06	-0.01	44.4	0.17	0.3	43.64	88.56	ilmenit
0.19	0.01	45.00	0.25	0.37	50.45	96.10	ilmenit
0.05	0.02	38.89	0.04	0.29	56.97	96.26	ilmenoheematit
0.02	0	43.44	0.04	0.28	54.17	97.95	ilmenoheematit
0.02	0	49.79	0.05	0.23	49.49	99.58	ilmenoheematit
0	0	46.92	0.09	0.21	51.66	98.88	ilmenoheematit
0	-0.02	48.14	0.61	0.41	50.26	99.4	ilmenoheematit
0	0	25.62	0.03	0.09	69.88	95.62	ilmenoheematit
0.01	0	83.82	0.02	-0.01	14.88	98.72	Leucosene
0.07	1.27	83.07	5.3	0.44	8.8	98.95	Leucosene
0.08	2.43	85.08	5.67	0.28	5.68	99.22	Leucosene
34.83	-0.01	0.44	44.79	0.16	16.45	96.66	mafik mineral 2
34.29	0.01	0.72	37.93	0.25	23.64	96.84	mafik mineral 2
34.8	0.01	0.99	41.56	0.18	18.8	96.34	mafik mineral 2
34.45	0.01	0.74	43.02	0.19	17.51	95.92	mafik mineral 2
34.99	0.01	0.47	45.78	0.2	14.84	96.29	mafik mineral 2

34.31	0.01	0.61	47.01	0.14	16.98	99.06	mafik mineral 2
34.49	0.02	1.03	42.6	0.16	17.87	96.17	mafik mineral 2
50.35	1.57	0.48	22	0.19	12.38	86.97	mafik mineral 1
46.67	1.59	0.57	21.75	0.23	13.8	84.61	mafik mineral 1
42.75	1.88	0.66	26.82	0.22	14.63	86.96	mafik mineral 1
46.05	1.88	0.5	27.52	0.29	16.36	92.6	mafik mineral 1
38.84	1.98	0.62	23.69	0.26	15.61	81	mafik mineral 1
47.33	1.98	0.53	25.97	0.23	12.3	88.34	mafik mineral 1
45.91	1.99	0.54	27.31	0.27	15.31	91.33	mafik mineral 1
42.77	2.01	0.6	32.01	0.23	14.27	91.89	mafik mineral 1
44.76	2.03	0.69	27.07	0.25	15.64	90.44	mafik mineral 1
46.5	2.03	0.31	29.08	0.22	13.66	91.8	mafik mineral 1
45.34	2.03	0.79	28.69	0.23	14.82	91.9	mafik mineral 1
45.85	2.04	0.58	28.79	0.27	15.63	93.16	mafik mineral 1
42.07	2.07	1.1	28.5	0.26	14.76	88.76	mafik mineral 1
44.78	2.1	0.93	28.86	0.25	15.05	91.97	mafik mineral 1
44.96	2.12	0.69	29.76	0.24	15.35	93.12	mafik mineral 1
46.21	2.12	0.62	29.42	0.23	14.45	93.05	mafik mineral 1
45.36	2.13	0.44	27.14	0.28	14.95	90.3	mafik mineral 1
45.98	2.13	0.52	29.1	0.24	14.92	92.89	mafik mineral 1
46.09	2.14	0.6	27.62	0.28	15.75	92.48	mafik mineral 1
45.19	2.17	0.61	28.36	0.29	16.21	92.83	mafik mineral 1
44.62	2.19	1.4	28.13	0.24	15.96	92.54	mafik mineral 1
43.76	2.2	0.46	26.26	0.25	15.25	88.18	mafik mineral 1
45.18	2.2	0.46	29.46	0.28	16.17	93.75	mafik mineral 1

43.62	2.21	0.57	29.3	0.25	15.05	91	mafik mineral 1
45.94	2.22	0.69	27.87	0.25	15.32	92.29	mafik mineral 1
46.92	2.23	0.6	28.6	0.25	14.78	93.38	mafik mineral 1
41.96	2.23	0.92	32.54	0.25	14.56	92.46	mafik mineral 1
45.23	2.24	0.74	29.46	0.27	15.03	92.97	mafik mineral 1
46.51	2.25	0.41	28.8	0.28	14.04	92.29	mafik mineral 1
37.4	2.25	2.25	27.4	0.22	14.27	83.79	mafik mineral 1
45.8	2.26	0.61	28.11	0.27	15.85	92.9	mafik mineral 1
45.64	2.28	0.52	28.93	0.26	15.06	92.69	mafik mineral 1
46.14	2.28	0.52	29.65	0.23	14.19	93.01	mafik mineral 1
46.34	2.28	0.46	29.54	0.26	14.34	93.22	mafik mineral 1
45.09	2.3	0.46	29.47	0.25	14.78	92.35	mafik mineral 1
45.17	2.3	0.73	27.57	0.26	15.85	91.88	mafik mineral 1
44.58	2.32	0.6	30.57	0.27	15.06	93.4	mafik mineral 1
43.13	2.34	0.65	27.63	0.26	15.12	89.13	mafik mineral 1
46.28	2.34	0.54	27.23	0.25	15.21	91.85	mafik mineral 1
38.98	2.39	8.1	26.89	0.24	18.16	94.76	mafik mineral 1
41.47	2.43	0.62	30.05	0.23	15.03	89.83	mafik mineral 1
45.6	2.47	0.49	30.31	0.24	14.59	93.7	mafik mineral 1
47.29	2.54	0.83	27.62	0.21	14.27	92.76	mafik mineral 1
46.21	2.62	0.46	28.31	0.24	14.28	92.12	mafik mineral 1
44.19	2.17	0.83	28.16	0.25	14.96	91.20	mafik mineral 1
0.17	56.4	0.68	16.88	-0.04	11.98	86.07	MgFe-aluminat
0.02	62.43	0.45	17.32	-0.01	12.77	92.98	MgFe-aluminat
0.02	62.31	0.34	17.19	0.01	12.52	92.39	MgFe-aluminat

0.01	63.43	0.46	17.48	0	10.75	92.13	MgFe-aluminat
0.02	0.01	40.17	2.95	0.27	41.03	84.45	Mg-ilmenit
0	0.01	51.41	5.01	0.34	42.4	99.17	Mg-ilmenit
0.03	0	47.37	3.35	0.37	42.99	94.11	Mg-ilmenit
0.04	0	48.32	4.58	0.34	43.07	96.35	Mg-ilmenit
0	0	49.92	4.54	0.29	43.34	98.09	Mg-ilmenit
0	-0.02	51.64	4.66	0.35	43.34	99.97	Mg-ilmenit
0.02	0.04	49.52	4.53	0.33	43.57	98.01	Mg-ilmenit
-0.01	0.03	50.64	4.97	0.32	43.6	99.55	Mg-ilmenit
0.02	0	50.72	4.97	0.27	43.8	99.78	Mg-ilmenit
0.01	0.04	50.4	5.02	0.34	43.87	99.68	Mg-ilmenit
0.06	0.02	51.19	4.28	0.34	44.02	99.91	Mg-ilmenit
0.02	0.02	50.23	4.54	0.32	44.03	99.16	Mg-ilmenit
0.01	0.05	50.51	4.82	0.33	44.14	99.86	Mg-ilmenit
0.02	0	50.53	4.38	0.31	44.16	99.4	Mg-ilmenit
0	0	51.12	4	0.34	44.17	99.63	Mg-ilmenit
0	0	50.4	4.72	0.31	44.26	99.69	Mg-ilmenit
0.01	0.06	49.85	4.38	0.34	44.28	98.92	Mg-ilmenit
0.04	0.04	46.84	4.16	0.29	44.38	95.75	Mg-ilmenit
0	0.02	49.57	4.79	0.29	44.41	99.08	Mg-ilmenit
-0.02	0.01	50.22	4.54	0.31	44.43	99.49	Mg-ilmenit
0.01	0.05	48.86	4.59	0.31	44.49	98.31	Mg-ilmenit
0.01	0	50.51	4.67	0.33	44.67	100.19	Mg-ilmenit
-0.02	0	49.36	4.66	0.35	44.7	99.05	Mg-ilmenit
0.07	0.01	46.1	4.49	0.28	44.71	95.66	Mg-ilmenit
0	0	48.82	4.87	0.29	44.75	98.73	Mg-ilmenit

-0.01	0	50.06	4.59	0.33	44.76	99.73	Mg-ilmenit
0.08	0.02	45.2	4.19	0.3	44.81	94.6	Mg-ilmenit
0.12	0.04	43.05	4.64	0.3	44.82	92.97	Mg-ilmenit
0	0.01	50.01	4.54	0.35	44.83	99.74	Mg-ilmenit
0.02	0.01	49.52	4.56	0.3	44.83	99.24	Mg-ilmenit
0.01	0.07	48.55	4.96	0.3	45.01	98.9	Mg-ilmenit
0	0	50.45	3.67	0.31	45.05	99.48	Mg-ilmenit
0	-0.01	49.48	3.26	0.33	45.12	98.18	Mg-ilmenit
0.02	0.06	48.58	4.56	0.33	45.33	98.88	Mg-ilmenit
0	0.02	49.85	4.16	0.31	45.37	99.71	Mg-ilmenit
0.03	0.05	47.55	4.9	0.28	45.45	98.26	Mg-ilmenit
0.02	0.14	44.85	4.32	0.28	45.46	95.07	Mg-ilmenit
0.01	0.08	48.96	4.59	0.3	45.52	99.46	Mg-ilmenit
0	0	51.41	3	0.35	45.59	100.35	Mg-ilmenit
0.11	0.04	48.58	4.05	0.35	45.67	98.8	Mg-ilmenit
0.07	0	50.6	3.06	0.34	45.69	99.76	Mg-ilmenit
0	-0.01	50.14	3.52	0.29	45.69	99.63	Mg-ilmenit
0.01	0.14	49.24	3.9	0.41	45.84	99.54	Mg-ilmenit
0	0.09	48.78	4.53	0.3	45.94	99.64	Mg-ilmenit
0.02	0	49.26	4.48	0.33	45.96	100.05	Mg-ilmenit
0.01	0.02	48.77	4.36	0.34	46.26	99.76	Mg-ilmenit
0	0.05	48.22	4.41	0.34	46.35	99.37	Mg-ilmenit
0.03	0.05	48.93	4.8	0.3	46.37	100.48	Mg-ilmenit
0.03	0.04	46.21	4.11	0.3	46.44	97.13	Mg-ilmenit
0.02	0	50.72	4.28	0.34	46.72	102.08	Mg-ilmenit
0	0	49.3	2.74	0.35	46.73	99.12	Mg-ilmenit

0.01	0.13	46.19	4.13	0.3	46.77	97.53	Mg-ilmenit
0	0.08	47.39	4.15	0.34	47.18	99.14	Mg-ilmenit
0.11	0.02	44.43	4	0.31	47.3	96.17	Mg-ilmenit
0.03	0.01	45.33	4.43	0.29	47.45	97.54	Mg-ilmenit
0.02	0.05	45.87	4.6	0.27	47.46	98.27	Mg-ilmenit
0.03	0.01	48.98	3.47	0.3	47.48	100.27	Mg-ilmenit
0.04	0.04	44.32	4.17	0.26	47.5	96.33	Mg-ilmenit
0	-0.01	47.36	4.35	0.3	47.57	99.57	Mg-ilmenit
0.02	0.04	46.62	4.12	0.29	47.62	98.71	Mg-ilmenit
0	0.05	45.82	4.85	0.28	47.7	98.7	Mg-ilmenit
0.02	0.01	48.46	2.75	0.37	47.75	99.36	Mg-ilmenit
0.01	0.02	44.54	4.49	0.26	47.78	97.1	Mg-ilmenit
0.02	0.04	46.67	4.57	0.31	47.8	99.41	Mg-ilmenit
0.02	0.03	44.24	4.79	0.28	47.97	97.33	Mg-ilmenit
0.01	0.01	44.91	4.37	0.26	48.11	97.67	Mg-ilmenit
-0.01	0.01	44.23	4.88	0.27	48.14	97.52	Mg-ilmenit
0	0	44	3.84	0.28	48.32	96.44	Mg-ilmenit
0.02	0.03	44.8	3.6	0.27	48.39	97.11	Mg-ilmenit
0.02	0	47.41	3.88	0.33	48.41	100.05	Mg-ilmenit
0	0.09	46	4.26	0.3	48.45	99.1	Mg-ilmenit
0.02	-0.01	44.11	3.38	0.32	48.61	96.43	Mg-ilmenit
0.05	0.03	46.87	2.44	0.31	48.68	98.38	Mg-ilmenit
0.01	0	45.81	3.74	0.29	50.37	100.22	Mg-ilmenit
0.03	0.02	43.87	4.5	0.25	50.39	99.06	Mg-ilmenit
0.05	0.14	43	3.91	0.25	50.86	98.21	Mg-ilmenit
0	0.05	42.51	4.11	0.24	50.89	97.8	Mg-ilmenit

0.01	0.11	45.6	4.36	0.29	51.11	101.48	Mg-ilmenit
0.01	0.05	43.03	3.44	0.33	51.86	98.72	Mg-ilmenit
0.02	0	40.96	3.26	0.26	52.14	96.64	Mg-ilmenit
0	0.01	42.12	4.32	0.25	53.75	100.45	Mg-ilmenit
0.03	0.22	38.74	3.44	0.22	55.51	98.16	Mg-ilmenit
0.05	0.02	37.13	2.27	0.21	55.87	95.55	Mg-ilmenit
0.02	0.2	38.93	3.5	0.24	55.95	98.84	Mg-ilmenit
-0.01	0	38.45	1.14	0.25	56.95	96.78	Mg-ilmenit
0.01	0.04	36.48	2.74	0.22	58.85	98.34	Mg-ilmenit
0.01	0.04	32.77	2.06	0.16	61.88	96.92	Mg-ilmenit
-0.01	0.05	31.59	1.79	0.17	63.04	96.63	Mg-ilmenit
0.1	0.1	16.72	1.55	0.1	72.65	91.22	Mg-ilmenit
0.02	0.04	48.13	5.04	0.28	44.92	98.43	Mg-ilmenit
0.04	0.02	45.47	1.15	0.3	46.81	93.79	Mg-ilmenit
0.03	0.03	49.45	1.18	0.27	43.98	94.94	Mg-ilmenit
0	0.03	43.81	1.97	0.31	48.99	95.11	Mg-ilmenit
0.01	0	43.67	2.25	0.3	48.56	94.79	Mg-ilmenit
0	0	50.97	2.47	0.27	43.09	96.8	Mg-ilmenit
0.01	0	38.67	2.87	0.46	55.38	97.39	Mg-ilmenit
0.01	0	50.19	3.24	0.36	42.99	96.79	Mg-ilmenit
0.05	0.07	48.3	3.25	0.19	40.65	92.51	Mg-ilmenit
0.02	0.2	50.36	3.31	0.23	39.48	93.6	Mg-ilmenit
0.02	0.06	49.11	3.32	0.3	42.86	95.67	Mg-ilmenit
0.03	0.01	47.01	3.55	0.23	46.5	97.33	Mg-ilmenit
0	0.14	43.83	3.56	0.32	46.66	94.51	Mg-ilmenit
0.01	0.02	47.15	3.58	0.32	42.66	93.74	Mg-ilmenit

0	0	50.52	3.62	0.27	41.36	95.77	Mg-ilmenit
0	0.01	49.3	3.62	0.26	44.42	97.61	Mg-ilmenit
0.05	0.05	50.33	3.71	0.31	41.35	95.8	Mg-ilmenit
0.01	0.09	46.74	3.77	0.32	47.43	98.36	Mg-ilmenit
0.03	0.02	47.16	3.8	0.27	45.49	96.77	Mg-ilmenit
0.03	0.04	50.94	3.84	0.29	40.25	95.39	Mg-ilmenit
0	0	49.59	3.85	0.3	41.59	95.33	Mg-ilmenit
0	0.06	51.03	3.86	0.24	40.95	96.14	Mg-ilmenit
0	0.06	47.45	3.86	0.29	44.96	96.62	Mg-ilmenit
0	0.07	49.83	3.86	0.34	42.11	96.21	Mg-ilmenit
0.03	0.02	48.89	3.86	0.27	41.7	94.77	Mg-ilmenit
0.01	0.01	50.28	3.87	0.24	41.48	95.89	Mg-ilmenit
0.02	0.04	50.94	3.87	0.3	42.5	97.67	Mg-ilmenit
0.08	0.12	43.31	3.87	0.28	47.88	95.54	Mg-ilmenit
0.04	0.07	48.02	3.88	0.26	43.44	95.71	Mg-ilmenit
0.03	0.07	46.55	3.89	0.27	44.42	95.23	Mg-ilmenit
0.01	0.01	49.15	3.91	0.31	42.16	95.55	Mg-ilmenit
0.03	0.06	36.05	3.93	0.29	49.89	90.25	Mg-ilmenit
0	0.02	45.14	3.98	0.32	46.13	95.59	Mg-ilmenit
0	0.03	48.19	4	0.31	44.16	96.69	Mg-ilmenit
0.02	0.03	51.38	4.01	0.33	40.15	95.92	Mg-ilmenit
0.05	0.07	43.05	4.01	0.35	49.3	96.83	Mg-ilmenit
0.01	0.03	50.04	4.02	0.3	42.08	96.48	Mg-ilmenit
0.05	0.05	46.88	4.02	0.28	46.25	97.53	Mg-ilmenit
0.01	0.11	48.75	4.03	0.32	42.22	95.44	Mg-ilmenit
0	0.08	49.22	4.04	0.31	41.77	95.42	Mg-ilmenit

0	0.09	49.69	4.05	0.3	41.52	95.65	Mg-ilmenit
0	0.02	55.55	4.07	0.26	35.66	95.56	Mg-ilmenit
0.02	0.05	50.98	4.07	0.28	39.57	94.97	Mg-ilmenit
0	0.03	50.03	4.13	0.28	41.79	96.26	Mg-ilmenit
0.02	0.08	49.08	4.15	0.27	41.88	95.48	Mg-ilmenit
0.01	0.04	46.72	4.17	0.25	44.27	95.46	Mg-ilmenit
0.01	0.08	50.27	4.17	0.31	41.49	96.33	Mg-ilmenit
0	0.03	54.13	4.18	0.29	37.88	96.51	Mg-ilmenit
0.01	0.08	49.23	4.18	0.26	42.39	96.15	Mg-ilmenit
0.02	0.08	46.36	4.18	0.31	45.54	96.49	Mg-ilmenit
0	0.06	49.84	4.19	0.28	42.21	96.58	Mg-ilmenit
0.02	0.06	46.63	4.19	0.29	44.04	95.23	Mg-ilmenit
0.02	0.02	49.54	4.2	0.43	42.91	97.12	Mg-ilmenit
0	0	50.24	4.23	0.3	41.36	96.13	Mg-ilmenit
0.02	0.03	48.35	4.25	0.28	42.73	95.66	Mg-ilmenit
-0.01	0.06	49.38	4.26	0.33	41.84	95.86	Mg-ilmenit
0.01	0.02	48.7	4.28	0.26	42.9	96.17	Mg-ilmenit
0.02	0.06	44.94	4.32	0.25	46.48	96.07	Mg-ilmenit
0.01	0.01	45.58	4.35	0.31	45.3	95.56	Mg-ilmenit
0	0.06	51.66	4.36	0.29	39.45	95.82	Mg-ilmenit
0.01	0.01	51.79	4.36	0.3	39.63	96.1	Mg-ilmenit
0.03	0.02	48.36	4.36	0.25	42.25	95.27	Mg-ilmenit
0	0.06	48.72	4.37	0.35	43.12	96.62	Mg-ilmenit
0	0.03	43.21	4.37	0.28	47.9	95.79	Mg-ilmenit
0.01	0.06	48.4	4.37	0.31	41.81	94.96	Mg-ilmenit
0.01	0.07	47.93	4.38	0.33	47.58	100.3	Mg-ilmenit

0.02	0.06	48.43	4.4	0.29	42.94	96.14	Mg-ilmenit
0	0.02	46.96	4.41	0.39	44.47	96.25	Mg-ilmenit
0.02	0.06	46.74	4.44	0.32	46.9	98.48	Mg-ilmenit
0	0.05	47.95	4.45	0.3	42.38	95.13	Mg-ilmenit
0.02	0	46.16	4.46	0.33	45.49	96.46	Mg-ilmenit
0.03	0.05	49.62	4.46	0.32	41.52	96	Mg-ilmenit
-0.01	0.07	48.36	4.5	0.29	42.67	95.88	Mg-ilmenit
0.01	0.06	51.92	4.52	0.33	39.23	96.07	Mg-ilmenit
0.02	0.01	48.89	4.52	0.37	45.42	99.23	Mg-ilmenit
0.02	0.04	48.61	4.53	0.25	41.27	94.72	Mg-ilmenit
0	0.03	50	4.54	0.31	40.11	94.99	Mg-ilmenit
0	0.04	44.96	4.58	0.28	46.76	96.62	Mg-ilmenit
0.01	0.01	50.51	4.59	0.28	40.28	95.68	Mg-ilmenit
0	0.02	46.46	4.6	0.33	46.99	98.4	Mg-ilmenit
0	0.05	49.83	4.6	0.32	42	96.8	Mg-ilmenit
0.01	0.06	48.53	4.6	0.32	42.34	95.86	Mg-ilmenit
0.01	0.04	51.77	4.62	0.29	40.23	96.96	Mg-ilmenit
0	0.04	47.93	4.63	0.33	43.4	96.33	Mg-ilmenit
-0.01	0.04	49.67	4.64	0.32	41.43	96.09	Mg-ilmenit
0.03	0.05	48.38	4.64	0.33	41.62	95.05	Mg-ilmenit
0.01	0.04	49.79	4.68	0.3	41.56	96.38	Mg-ilmenit
0.01	0.06	46.48	4.7	0.33	45.85	97.43	Mg-ilmenit
0	0.05	47.84	4.71	0.32	42.95	95.87	Mg-ilmenit
0.01	0.06	47.19	4.72	0.29	43.55	95.82	Mg-ilmenit
0.11	0.05	43.09	4.72	0.28	42.25	90.5	Mg-ilmenit
0.01	0.03	48.58	4.77	0.29	42.5	96.18	Mg-ilmenit

0.02	0.06	50.22	4.79	0.31	40.68	96.08	Mg-ilmenit
-0.01	0.03	50.09	4.87	0.33	43.15	98.46	Mg-ilmenit
0.01	0.01	50.56	4.89	0.37	40.61	96.45	Mg-ilmenit
0.03	0	46.4	4.89	0.36	40.39	92.07	Mg-ilmenit
0.01	0.02	48.12	4.97	0.37	42.38	95.87	Mg-ilmenit
0.01	0.03	51.21	4.97	0.34	40.24	96.8	Mg-ilmenit
0.14	0.1	37.09	4.98	0.39	48.71	91.41	Mg-ilmenit
0.05	0.11	41.56	4.99	0.27	48.12	95.1	Mg-ilmenit
0.02	0.06	46.08	5.07	0.31	43.88	95.42	Mg-ilmenit
0	0.03	50.46	5.08	0.34	40.19	96.1	Mg-ilmenit
0.01	-0.01	48.27	5.08	0.34	42.51	96.2	Mg-ilmenit
0	0.05	47.79	5.23	0.35	42.37	95.79	Mg-ilmenit
0.01	0.11	44.7	5.28	0.45	48.3	98.85	Mg-ilmenit
0	0.05	51.8	5.3	0.28	38.79	96.22	Mg-ilmenit
0	0.09	47.97	5.36	0.31	42	95.73	Mg-ilmenit
0.04	0.09	46.4	5.36	0.37	44.54	96.8	Mg-ilmenit
0	0.07	47.52	5.59	0.34	44.46	97.98	Mg-ilmenit
0	0.06	49.72	5.61	0.4	40.64	96.43	Mg-ilmenit
0.16	0.08	46.72	5.81	0.29	41.85	94.91	Mg-ilmenit
0	0.11	47.43	4.46	0.35	47.35	99.7	Mg-ilmenit
0.01	0.13	43.4	4.05	0.27	50.92	98.78	Mg-ilmenit
0.01	0.05	48.92	4.48	0.33	44.69	98.48	Mg-ilmenit
0.01	0.01	38.44	3.27	0.28	56.68	98.69	Mg-ilmenit
0.01	0.05	46.5	4.87	0.29	47.96	99.68	Mg-ilmenit
0.01	0.01	50.11	4.18	0.34	44.43	99.08	Mg-ilmenit
0.01	-0.01	50	4.58	0.32	44.69	99.59	Mg-ilmenit

0.01	0.06	46.99	4.35	0.29	46.44	98.14	Mg-ilmenit
0.01	0.01	50.99	4.51	0.33	43.82	99.67	Mg-ilmenit
0.01	0.01	49.93	4.2	0.32	44.98	99.45	Mg-ilmenit
0.01	0.04	50.22	4.86	0.32	45.21	100.66	Mg-ilmenit
0.01	0	47.36	3.95	0.33	48.64	100.29	Mg-ilmenit
0.01	0.08	49.45	4.48	0.29	45.06	99.37	Mg-ilmenit
0.01	0.07	48.79	4.62	0.29	45.09	98.87	Mg-ilmenit
0.02	-0.01	50.39	4.24	0.33	43.85	98.82	Mg-ilmenit
0.02	0.06	44.93	4.14	0.24	50.09	99.48	Mg-ilmenit
0.02	0.01	49.95	4.94	0.36	44.81	100.09	Mg-ilmenit
0.02	0.02	43.38	4.05	0.26	49.44	97.17	Mg-ilmenit
0.02	-0.01	51.17	4.47	0.33	44.59	100.57	Mg-ilmenit
0.02	0	49.14	4.27	0.32	45.06	98.81	Mg-ilmenit
0.02	0.14	46.97	4.23	0.32	45.66	97.34	Mg-ilmenit
0.02	0.02	49.55	4.25	0.32	45.55	99.71	Mg-ilmenit
0.02	0.1	45.66	3.82	0.27	49.02	98.89	Mg-ilmenit
0.02	-0.01	47.81	4.09	0.34	46.04	98.29	Mg-ilmenit
0.02	0	51.94	3.88	0.4	43.14	99.38	Mg-ilmenit
0.02	0.02	48.77	3.79	0.32	46.25	99.17	Mg-ilmenit
0.02	0.02	49.92	4.64	0.33	45.14	100.07	Mg-ilmenit
0.02	0.02	45.26	4.2	0.27	50.17	99.94	Mg-ilmenit
0.02	0.04	49.57	5.05	0.32	44.05	99.05	Mg-ilmenit
0.02	0.12	46.79	4.15	0.3	48.07	99.45	Mg-ilmenit
0.02	0	49.72	4.44	0.33	44.16	98.67	Mg-ilmenit
0.02	0.05	45.46	3.86	0.31	49.17	98.87	Mg-ilmenit
0.02	0.03	43.19	3.58	0.26	51.65	98.73	Mg-ilmenit

0.02	0.07	48.44	4.45	0.34	46.47	99.79	Mg-ilmenit
0.02	0	51.55	3.56	0.33	44.74	100.2	Mg-ilmenit
0.02	0.06	48.95	5.23	0.31	44.52	99.09	Mg-ilmenit
0.02	0.05	48.37	4.47	0.33	46.13	99.37	Mg-ilmenit
0.02	0.02	50.37	4.17	0.34	44.82	99.74	Mg-ilmenit
0.02	0	51.38	4.44	0.33	43.57	99.74	Mg-ilmenit
0.02	0	42.53	3.64	0.27	52.05	98.51	Mg-ilmenit
0.02	0.07	42.65	3.7	0.25	51.37	98.06	Mg-ilmenit
0.02	0.02	45.23	4.16	0.31	48.28	98.02	Mg-ilmenit
0.02	0.01	44.85	4.2	0.25	48.54	97.87	Mg-ilmenit
0.02	0.06	44.4	4.22	0.29	47.26	96.25	Mg-ilmenit
0.02	0.02	47.63	4.48	0.32	42.29	94.76	Mg-ilmenit
0.02	0.04	47.77	4.54	0.35	42.54	95.26	Mg-ilmenit
0.03	0.05	50.83	4.57	0.36	44.31	100.15	Mg-ilmenit
0.03	0.03	47.79	4.61	0.3	47.23	99.99	Mg-ilmenit
0.03	-0.01	50.27	1.88	0.38	46.68	99.23	Mg-ilmenit
0.03	-0.01	49.37	4.45	0.31	44.82	98.97	Mg-ilmenit
0.03	0.03	50.86	4.36	0.35	43.9	99.53	Mg-ilmenit
0.03	0.03	48.95	3.95	0.32	45.34	98.62	Mg-ilmenit
0.03	0.03	44.83	4.15	0.3	48.22	97.56	Mg-ilmenit
0.03	0.01	47.89	4.26	0.35	46.9	99.44	Mg-ilmenit
0.03	0	39.56	3.38	0.26	55.82	99.05	Mg-ilmenit
0.03	0.07	50.42	4.36	0.34	44.42	99.64	Mg-ilmenit
0.03	-0.01	48.18	4.2	0.33	40.84	93.57	Mg-ilmenit
0.03	0.02	45.22	3.57	0.3	46.95	96.09	Mg-ilmenit
0.03	0.12	42.79	3.77	0.23	43.61	90.55	Mg-ilmenit

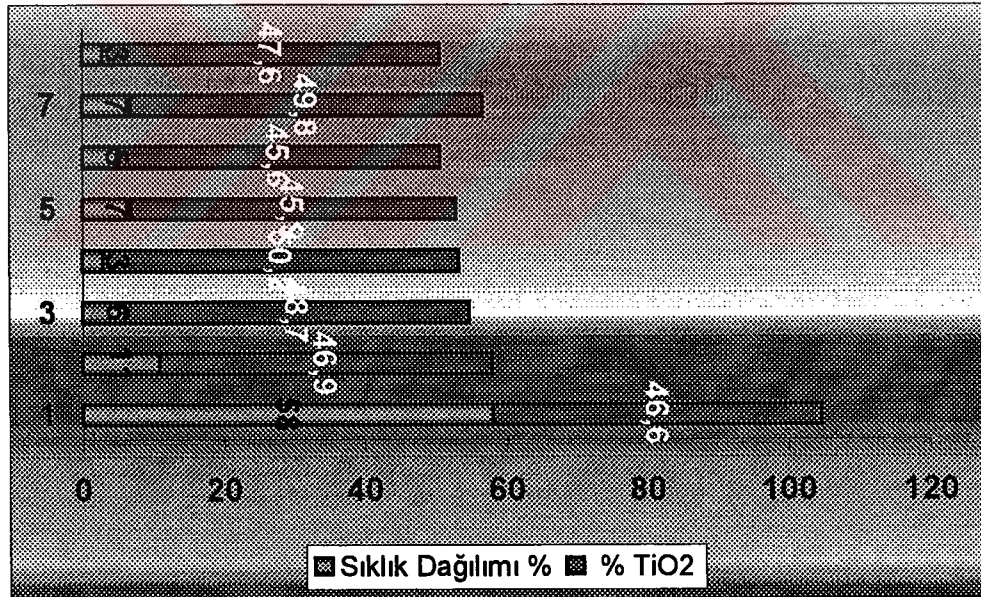
0.04	-0.01	51.25	4.04	0.33	43.98	99.63	Mg-ilmenit
0.04	0.02	47.96	4.29	0.32	44.97	97.6	Mg-ilmenit
0.04	0.02	45.73	4.08	0.3	48.51	98.68	Mg-ilmenit
0.04	-0.01	51.24	4.5	0.32	41.73	97.82	Mg-ilmenit
0.04	0.05	49.7	4.22	0.34	45.03	99.38	Mg-ilmenit
0.04	0.05	42.02	4.36	0.24	51.26	97.97	Mg-ilmenit
0.04	0.01	48.61	4.73	0.34	43.28	97.01	Mg-ilmenit
0.04	0.03	47.95	4.27	0.33	43.09	95.71	Mg-ilmenit
0.04	0.22	47.82	4.83	0.32	40.92	94.15	Mg-ilmenit
0.05	0.02	47.95	1.02	0.64	48.38	98.06	Mg-ilmenit
0.05	0.09	46.68	4.73	0.3	47.74	99.59	Mg-ilmenit
0.05	0	49.15	4.51	0.29	43.97	97.97	Mg-ilmenit
0.05	0.01	47.66	2.74	0.35	40.71	91.52	Mg-ilmenit
0.05	0.03	48.06	4.56	0.35	43.23	96.28	Mg-ilmenit
0.05	0.01	49.05	4.12	0.37	42.99	96.59	Mg-ilmenit
0.05	0.04	47.66	4.57	0.3	42.95	95.57	Mg-ilmenit
0.06	0.04	50.26	4.95	0.34	43.29	98.94	Mg-ilmenit
0.06	0.05	50.17	4.81	0.31	42.9	98.3	Mg-ilmenit
0.06	0.02	49.17	4.84	0.3	44.59	98.98	Mg-ilmenit
0.06	0.01	48.17	4.26	0.32	41.96	94.78	Mg-ilmenit
0.06	0	34.5	2.65	0.21	50.69	88.11	Mg-ilmenit
0.07	0.06	45.45	1.57	0.53	50.62	98.3	Mg-ilmenit
0.07	0.01	50.81	5.69	0.32	41.06	97.96	Mg-ilmenit
0.07	0.03	39.86	3.93	0.25	50.76	94.9	Mg-ilmenit
0.08	0.01	49.1	4.41	0.35	45.38	99.33	Mg-ilmenit
0.08	2.89	83.67	5.96	0.29	6.81	99.7	Mg-ilmenit

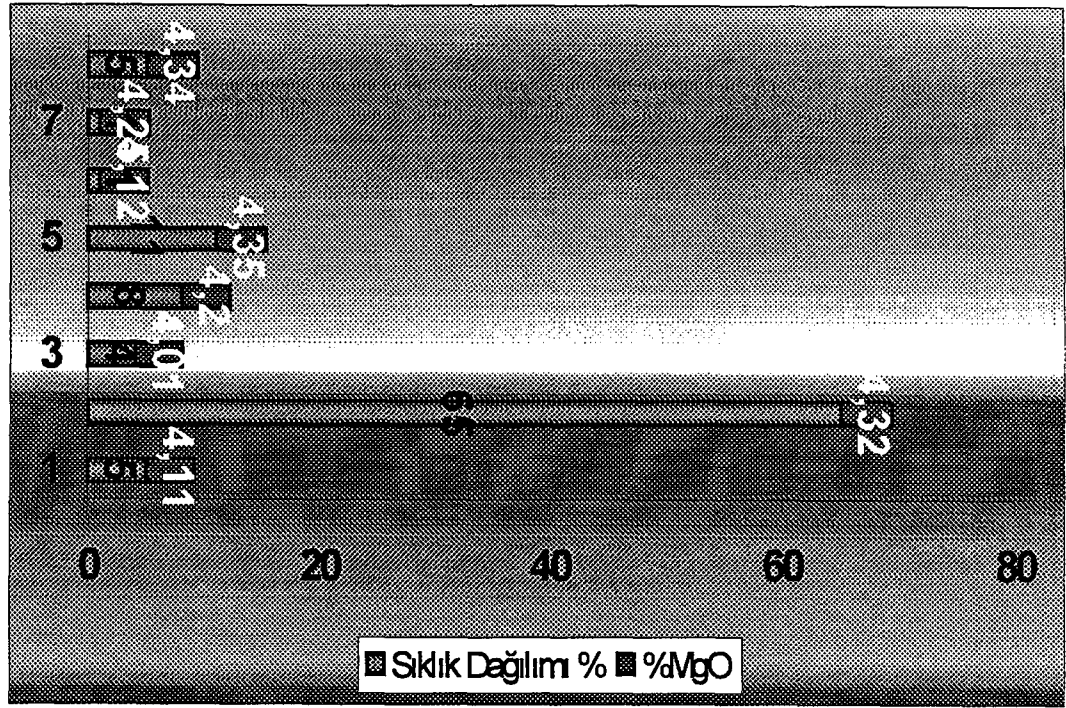
0.09	0.03	47.54	3.83	0.3	44.74	96.53	Mg-ilmenit
0.1	0.11	49.25	4.62	0.36	43.62	98.06	Mg-ilmenit
0.1	0.02	45.77	5.18	0.27	47.14	98.48	Mg-ilmenit
0.11	0.35	45.3	3.71	0.29	37.97	87.73	Mg-ilmenit
0.12	0.05	38.2	3.38	0.22	53.34	95.31	Mg-ilmenit
0.13	0.05	42.85	5.18	0.28	43.14	91.63	Mg-ilmenit
0.13	0.14	48.09	4.85	0.28	45.74	99.23	Mg-ilmenit
0.15	0.02	43.47	4.57	0.26	49.89	98.36	Mg-ilmenit
0.16	0.02	49.15	4.21	0.34	39.83	93.71	Mg-ilmenit
0.2	0.01	46.02	4.73	0.3	42.45	93.71	Mg-ilmenit
0.25	0.06	35.59	3.81	0.24	31.02	70.97	Mg-ilmenit
0.36	0.34	45.18	5.11	0.3	37.65	88.94	Mg-ilmenit
0.52	0.04	41.17	3.36	0.28	37.24	82.61	Mg-ilmenit
0.64	0.04	41.45	4.67	0.28	42.11	89.19	Mg-ilmenit
0.68	0.04	37.3	1.08	0.31	37.68	77.09	Mg-ilmenit
0.77	0.06	42.98	5.18	0.24	39.98	89.21	Mg-ilmenit
0.08	1.12	87.86	4.82	0.26	5.07	99.21	Rutil
0.01	0.01	91.71	-0.01	0.01	6.09	97.82	Rutil
0.01	-0.01	94.11	0.01	-0.01	3.98	98.09	Rutil
56.32	0.02	0.36	0.03	0.02	0.42	57.17	silikat
62.47	0.02	0.47	1	0	0.56	64.52	silikat
63.14	0.02	0.41	0.03	0.01	0.43	64.04	silikat
64.27	0.01	5.18	0.02	0.02	0.5	70	silikat
64.89	0.02	0.8	0.02	0.01	0.36	66.1	silikat
65.2	0.07	0.71	0.02	-0.02	0.54	66.52	silikat

65.78	0.02	0.36	0.02	-0.02	0.35	66.51	silikat
70.97	0.02	0.47	0.01	0	0.46	71.93	silikat
82.19	0.17	0.34	0.01	0.01	0.44	83.16	silikat

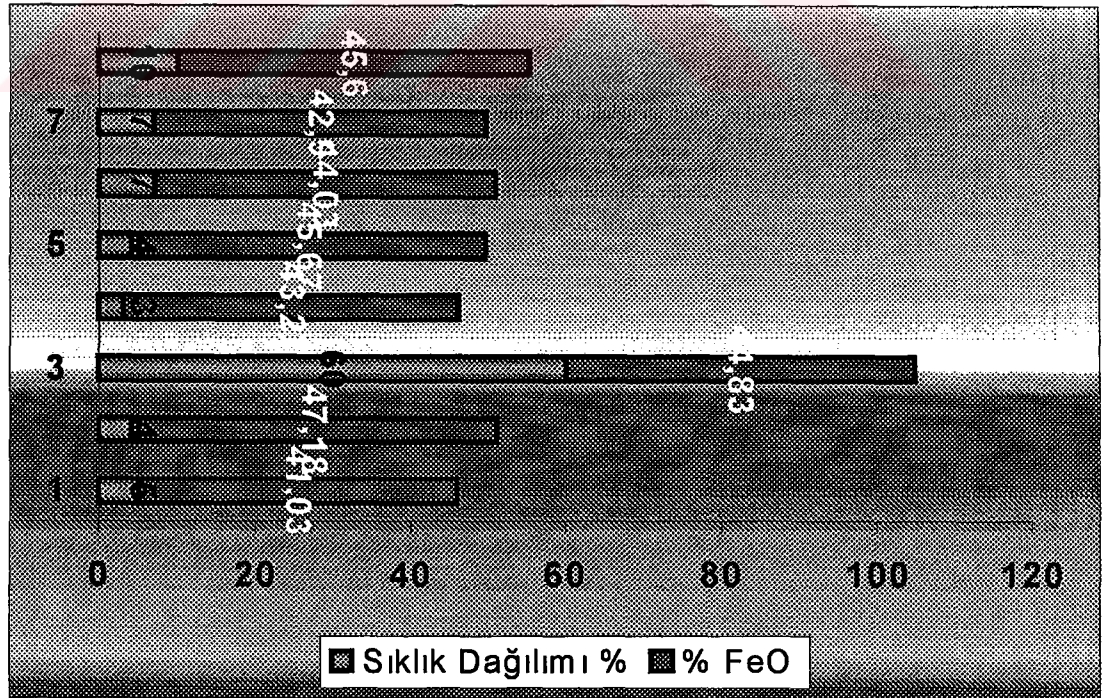
Tablo 7. 2. Mg-İlmenit Fazının Korelasyon Analizi

Ortalama ve Aralık	Faz	TiO ₂	MgO	FeO
Ortalama Değer	Mg-ilmenit	48.94	4.32	44.83
Maximum değer	Mg-ilmenit	51.64	5.02	47.18
Minimum değer	Mg-ilmenit	40.17	2.74	41.03
Standart Sapma	-	0.17	0.34	0.45

Şekil 7. 1. Mg-İlmenit Taneciklerindeki %TiO₂ Sıklık Dağılım Grafiği



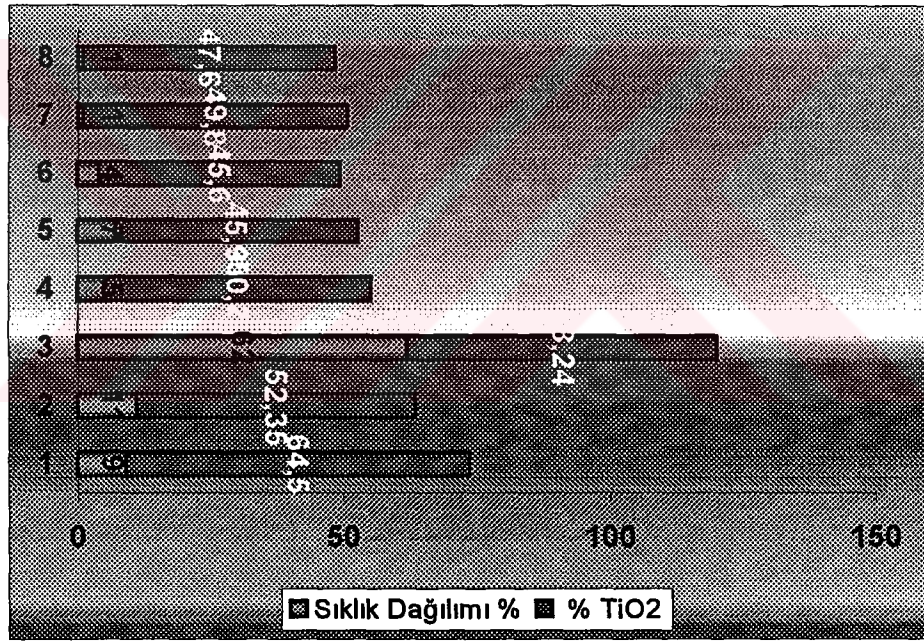
Şekil 7. 2.. Mg-İlmenit Taneciklerindeki %MgO Sıklık Dağılım Grafiği

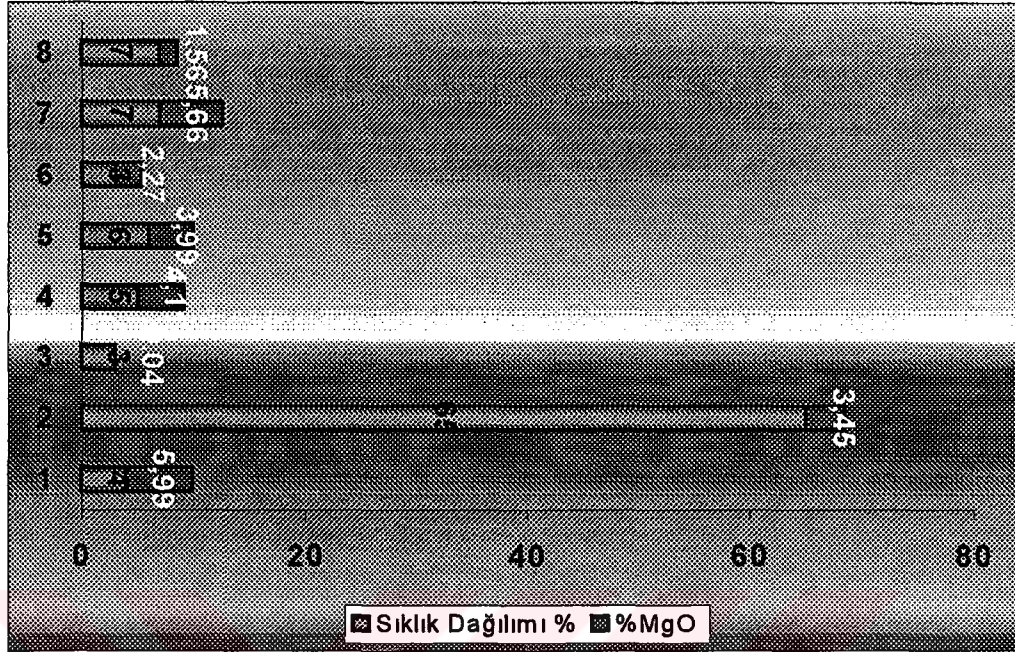


Şekil 7. 3. Mg-İlmenit Taneciklerindeki %FeO Sıklık Dağılım Grafiği

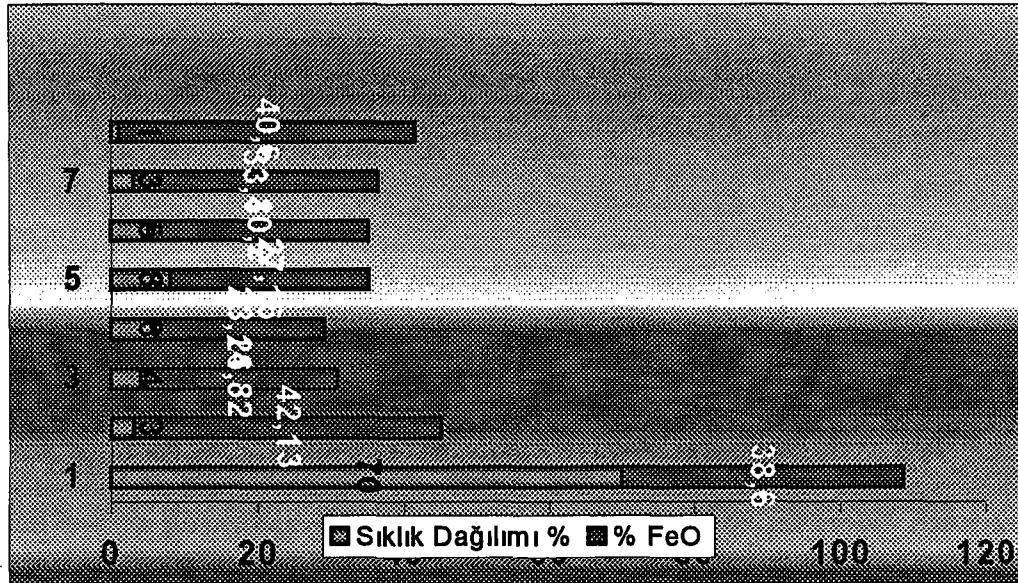
Tablo 7. 3. Altere -İlmenit Fazının Korelasyon Analizi

Ortalama ve Aralık	Faz	TiO ₂	MgO	FeO
Ortalama Değer	Altere-ilmenit	58,24	3.45	38,6
Maximum değer	Altere-ilmenit	64,5	5,99	42,13
Minimum değer	Altere-ilmenit	52,35	0,04	26,82
Standart Sapma	-	0,11	0.23	0.05

Şekil 7. 4. Altere -İlmenit Taneciklerindeki %TiO₂ Sıklık Dağılım Grafiği



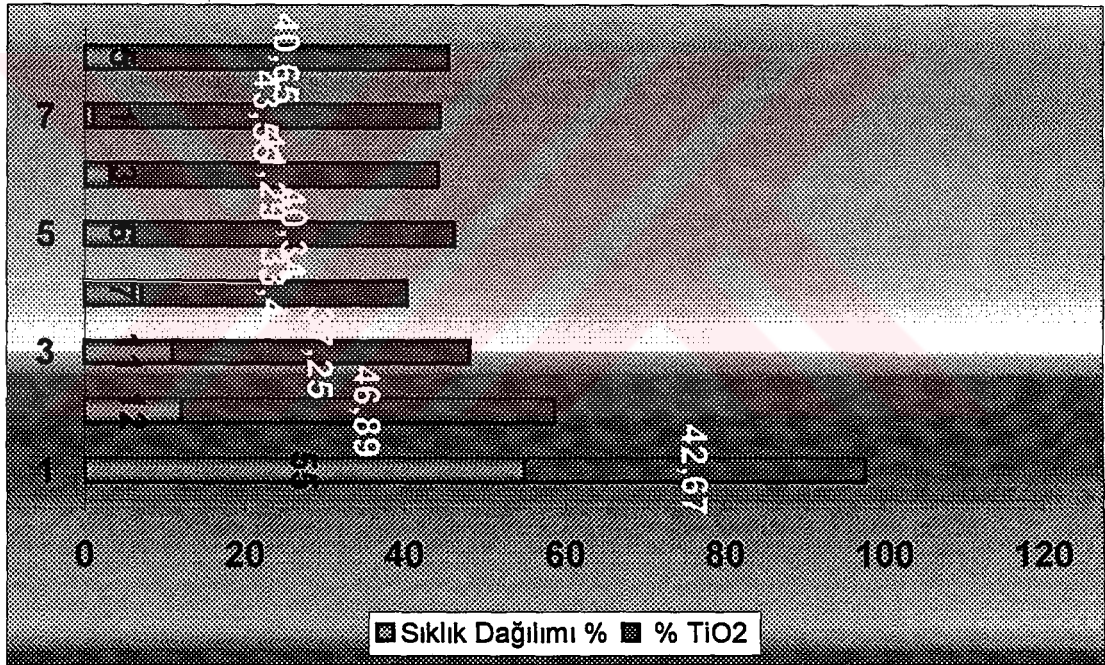
Şekil 7. 5. Altere İlmenit Taneciklerindeki % MgO Sıklık Dağılım Grafiği



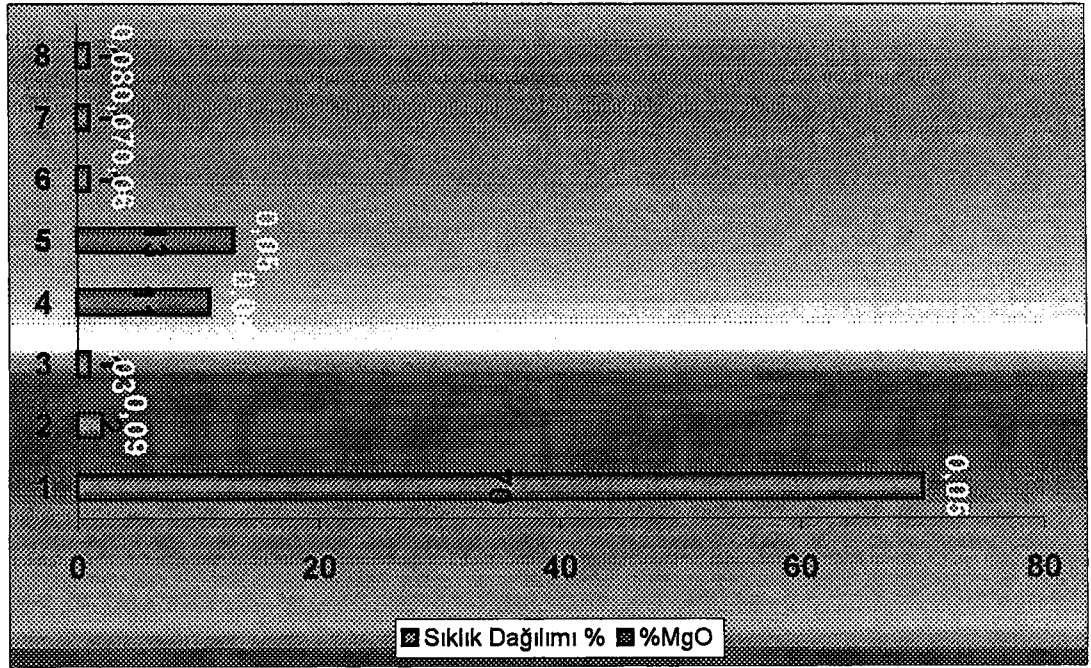
Şekil 7. 6 Altere İlmenit Taneciklerindeki % FeO Sıklık Dağılım Grafiği

Tablo 7. 4. İlmeno Hematit Fazının Korelasyon Analizi

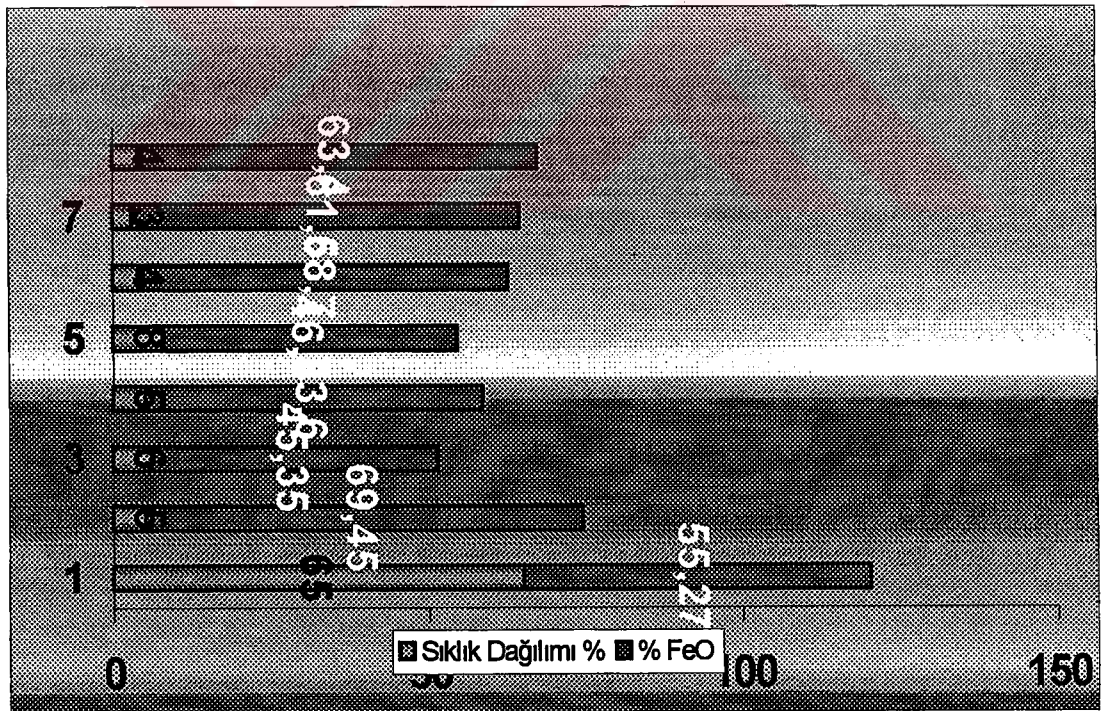
Ortalama ve Aralık	Faz	TiO ₂	MgO	FeO
Ortalama Değer	İlmenoheematit	42,67	0,05	55,27
Maximum değer	İlmenoheematit	46,89	0,09	69,45
Minimum değer	İlmenoheematit	37,25	0,03	45,35
Standart Sapma	-	1,23	0,23	0,34



Şekil 7. 7. İlmenoheematit Fazının Sıklık Dağılım Grafiği



Şekil 7. 8. İlmenohematit Taneciklerinin % MgO Sıklık Dağılım Grafiği



Şekil 7. 9. İlmenohematit Taneciklerinin % FeO Sıklık Dağılım Grafiği

Ortalama	SiO ₂	Ortalama Değer	Standart Sapma	Mineral Fazı
n=3	0.18	0,19	0,55	hematit
n=6	0.02	0,03	0,87	titanohematit
			0,98	
n=7	0.09	0,07	0,11	altere ilmenit
n=56	0.03	0,05	1,23	Altere Mg-ilmenit
n=3	0.05	0,05	0,78	Leucoxene
n=3	na	-	-	Rutil
n=7	0.04	0,045	0,87	ilmenit
n=44	44.82	44,57	0,76	mafik mineral.1
max	50.35	50,43	0,45	mafik mineral 1
min	37.40	37,89	0,33	mafik mineral 1
n=7	34.59	34,55	0,67	mafik mineral 2
n=4	0.06		0,98	MgFe-aluminat
n=27	46.74		0,67	Feldspat
n=9	66.14		1,11	Diğer silikatlar

Tablo 7. 6. Mikroprob Ölçüm Sonuçlarının Standart Sapma Değerleri

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

Ortalama	TiO ₂	Ortalama Değer	Standart Sapma	Mineral Fazı
n=3	1.66	1,66	0,44	hematit
n=6	42.13	42,66	0,34	titanohematit
n=7	57.79	57,33	0,23	altere ilmenit
n=56	57.11	57,12	0,45	Altere Mg-ilmenit
n=3	83.99	83,95	0,98	Leucoxene
n=3	91.23	90,98	0,78	Rutil
n=7	45.00	45,01	0,67	ilmenit
n=44	0.83	0,85	0,54	mafik mineral 1
max	8.10	8,11	0,35	mafik mineral 1
min	0.31	0,32	0,87	mafik mineral 1
			0,99	
n=7	0.71	0,71	1,02	mafik mineral 2
n=4	0.48	0,47	0,68	MgFe-aluminat
n=27	0.65	0,66	0,45	Feldspat
n=9	1.01	1,20	0,90	Diğer silikatlar