KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLMENİT CEVHERİNDEN ALKALİ LİÇ YÖNTEMİ İLE TiO_2 ELDESİ

BÜŞRA SERT

KOCAELİ 2023

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLMENİT CEVHERİNDEN ALKALİ LİÇ YÖNTEMİ İLE TiO_2 ELDESİ

BÜŞRA SERT

Doç.Dr. Meltem YILDIZ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Oğuzhan İLGEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Filiz UĞUR NİGİZ
Jüri Üyesi, Çanakkale Onsekiz Mart Univ. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 19.01.2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

■ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2019/043 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Büşra SERT

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.
Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

■ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

Büşra SERT

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son yıllarda TiO_2 pigmenti veya titanyum metal üretimi için bazı ekonomik ve çevresel sorunların üstesinden gelmek, kümülatif enerji talebi ve CO_2'nin gelişimi temelini göz önüne alarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara göre, alkali liç ile oluşan yeni proses, atık üretimi temelinde geleneksel proseslerden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada alkali prosesini geliştirmek üzerine çalışmalar yapılmıştır. Farklı alkali koşulları üzerinde çalışmalar yapılıp yüksek verim elde edilen, düşük enerji talebi içeren koşullar hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendilerine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanlarını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için ellerinden gelenden fazlasını sunan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen kıymetli danışmanım Doç. Dr. Meltem YILDIZ'a ve değerli Doç .Dr. Murat Efgan KİBAR'a çok teşekkür ediyorum. 2019/043 BAP Yüksek Lisans Öğrenci Destek projesine ve çalışmalarım süresince bursiyer olarak görevlendirildiğim TÜBİTAK projelerindeki tüm proje ekibine, hem manevi desteklerinden dolayı hem de laboratuvar çalışmalarımda benden tüm olanaklarını esirgemedikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince benden maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen her zaman yanımda olan canım aileme özellikle de sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim. Hayatımın her alanında olduğu gibi, tez çalışmamı hazırlarken de her aşamada bana yardımcı olan sevgili eşim Emrah SERT'e çok teşekkür ederim.

Şubat-2023 Büşra SERT

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Titanyum, Tarihçesi, Dünya'daki ve Türkiye'deki Yeri 3
2.2. Titanyumun Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri 7
2.3. Titanyumun Kullanım Alanları 9
2.4. İlmenit, İlmenitin Fiziksel ve Mineralojik Özellikleri 12
3. İLMENİTTEN TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİ ÜRETİMİ 15
3.1. Ticari Prosesler 16
3.1.1. Sülfat Prosesi 16
3.1.2. Klorür Prosesi 18
3.2. İlmenit İyileştirme Yöntemleri 20
3.3. İlmenit Ön İyileştirme Yöntemleri 23
3.3.1. Oksidasyon ve İndirgeme 23
3.3.2. Mekanik Aktivasyon 24
3.3.3. Hidrotermal Dönüşüm 25
3.4. Asit Liç İşlemleri 25
3.4.1. Sülfürik Asit Liçi 25
3.4.2. Hidroklorik Asit Liçi 28
3.4.3. Liç Verimliliğinin Karşılaştırılması 33
3.5. Alkali Liç Prosesi 34
4. MALZEME VE YÖNTEM 37
4.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler 37
4.2. Deneylerin Yapılışı 39
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 42
6. SONUÇLAR VEÖNERİLER 54
KAYNAKLAR 55
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 65
ÖZGEÇMİŞ 66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Titanyum simgesi ve özellikleri 3
Şekil 2.2. Titanyumun dünya üzerindeki dağılımı 5
Şekil 3.1. Sülfat Prosesi akım şeması 17
Şekil 3.2. Klorür Prosesi akım şeması 19
Şekil 3.3. İlmeniti sentetik rutile yükseltmek için mevcut ve önerilen süreçlerin özeti 21
Şekil 4.1. Retsch PM 100 bilyalı öğütme cihazı 38
Şekil 4.2. Retsch AS 200 elek sallayıcı cihazı 38
Şekil 4.3. Liç işlemleri için deney düzeneği 39
Şekil 4.4. LiOH alkali liç işlemi sonrası oluşan bulamaç görünümü 40
Şekil 5.1 a) 70% KOH, 70% LiOH, 70% NaOH, 35% CaOH, 45% MgOH ve 35% ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) alkali liç işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar..... 43
Şekil 5.2. Alkali liç sonrası oluşan fazlar 44
Şekil 5.3. (a) %40, %50, %60 ve %70 LiOH yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar..... 45
Şekil 5.4. LiOH konsantrasyon çalışması sonrası oluşan fazlar 46
Şekil 5.5. a) İlmenit, b) %40 LiOH alkali liçinin SEM görüntüleri 46
Şekil 5.6. a) 8 M HCL, H_2SO_4, HNO_3 ve HNO_3+3HCl asitleri ile yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar..... 47
Şekil 5.7. Asit yıkamalar sonrası fazlar 48
Şekil 5.8. Asit yıkama çalışmalarının SEM görüntüleri 49
Şekil 5.9. (a) 8 M HCL ile 1, 2 ve 3 aşamalı yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar..... 50
Şekil 5.10. Asit yıkama aşamaları sonrası fazlar 50
Şekil 5.11. (a) 4M, 6M, 8M ve 10M HCL yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar..... 51
Şekil 5.12. Asit konsantrasyon çalışmaları sonrası fazlar 52
Şekil 5.13. Kalsine ilmenit ve ilmenit için XRD fazları karşılaştırması 53
Şekil 5.14. a) Kalsine edilen ilmenit ve b) işlem görmemiş ilmenit için SEM görüntüleri 53

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Dünya titanyum rezervleri 5
Tablo 2.2. Türkiyede titanyum rezervleri..... 7
Tablo 3.1. Çeşitli işlemlerle ilmeniti sentetik rutile yükseltme yönteminin bir özeti..... 22
Tablo 3.2. Sülfürik asit çözeltisinde ilmenit liçi için rapor edilen kinetik parametrelerin özeti 26
Tablo 3.3. Hidroklorik asit solüsyonunda ilmenit liçi için rapor edilen kinetik parametrelerin bir özeti.....30
Tablo 3.4. İlmenitin alkali liç çalışmalarının bir özeti..... 36
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan tüm kimyasalların tablosu 37
Tablo 5.1. İlmenit cevherinin XRF analizi sonucu..... 42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
$Ca(OH)_2$	: Kalsiyum hidroksit
CaO	: Kalsiyum oksit
Fe	: Demir
Fe_2O_3	: Demir oksit
$FeTiO_3$	: İlmenit
g/cm^3	: Yoğunluk ölçü birimi
H_2SO_4	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HNO_3	: Nitrik asit
KOH	: Potasyum hidroksit
$K_4Ti_3O_8$	: Potasyum titanat
LiOH	: Lityum hidroksit
$Mg(OH)_2$	: Magnezyum hidroksit
MnO	: Mangan oksit
$Na_2[B_4O_5(OH)_4]•8H_2O$	: Boraks
NaOH	: Sodyum hidroksit
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
TiC	: Karbür
TiCN	: Karbonitrür
TiN	: Nitrür
TiO_2	: Titantum dioksit
V_2O_5	: Vanadyum oksit
$\mu\Omega/cm^3$	: İletkenlik ölçü birimi

Kısaltmalar

SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyonu)
XRF	: X-Ray Flouorescence (X Işını Floresansı)

İLMENİT CEVHERİNDEN ALKALİ LİÇ YÖNTEMİ İLE TiO_2 ELDESİ

ÖZET

Titanyum dioksitin (TiO_2) endüstriyel açıdan önemli bir bileşik olduğu iyi bilinmektedir. Olağanüstü kırılma indeksi ve yüzey alanını, gözenek boyutunu ve yapısını ayarlama kabiliyeti nedeniyle pigment, yarı iletken özelliği ile de fotokatalizör olarak geniş bir spektrumda kullanılmaktadır. Titanyum dioksit üretimi için en iyi bilinen ve en bol bulunan hammadde ilmenittir ($FeTiO_3$). Titanyum dioksit üretiminde sülfat ve klorür süreçleri olmak üzere iki ana endüstriyel yöntem vardır. Bu süreçler yüksek enerji tüketirken yüksek miktarda da atık üretirler. Bugüne kadar, ilmenit konsantrelerinin saflaştırılması ve safsızlıkların giderilmesi için çeşitli süreçler önerilmiştir.

Son zamanlarda, ilmenitten TiO_2 eldesi için yeni bir yöntem olarak alkali prosesi ortaya çıkmıştır. Bu işlemde, ilmenit, atmosferik basınç altında derişik potasyum hidroksit (KOH) çözeltisiyle ayrıştırılır, yüksek titanyum ve düşük demir içeren bir ara madde elde edilir, bu ara madde ileri kimyasal işlemden sonra, pigment dereceli titanyum dioksite dönüştürülebilir ve elde edilen TiO_2 katalizör destek maddesi olarak kullanılabilir. İlmenitten TiO_2 eldesine yönelik geleneksel işlemlerle karşılaştırıldığında, bu işlem ılımlı reaksiyon koşullarında gerçekleşir. Nispeten düşük sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen reaksiyonda, ilmenitin bozunma hızı oldukça yüksek şekilde gerçekleştirilmiş olur. Bu nedenle, yeni teknolojinin enerji tüketimi mevcut olanlardan daha düşüktür ve güçlü potansiyel uygulamalara sahip olabilir. Bu çalışmada, KOH ve farklı hidroksitlerle ilmenite alkali ayrıştırma uygulayıp, ardından asitle yıkama çalışmaları yapılarak, yüksek saflıkta titanyum dioksit üretilmesi hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkali, İlmenit, Katalizör, LiOH, Titanyum Dioksit.

PRODUCTION OF TiO_2 FROM ILMENITE ORE BY ALKALI LEACHING METHOD

ABSTRACT

It is well known that titanium dioxide (TiO_2) is an industrially important compound. Due to its extraordinary refractive index and its ability to adjust the surface area, pore size and structure, it is used in a wide spectrum as a pigment, and as a photocatalyst with its semiconductor property. The best known and most abundant raw material for the production of titanium dioxide is ilmenite ($FeTiO_3$). There are two main industrial methods in the production of titanium dioxide, namely sulfate and chloride processes. While these processes consume high energy, they also produce large amounts of waste. To date, various processes have been proposed for the purification of ilmenite concentrates and the removal of impurities.

Recently, alkaline process has emerged as a new method for obtaining TiO_2 from ilmenite. In this process, ilmenite is decomposed with concentrated potassium hydroxide (KOH) solution under atmospheric pressure, yielding an intermediate with high titanium and low iron, this intermediate can be converted into pigment grade titanium dioxide after further chemical treatment, and the resulting TiO_2 can be used as catalyst support. Compared to conventional processes for the recovery of TiO_2 from ilmenite, this process takes place under mild reaction conditions. In the reaction carried out at relatively low temperature and atmospheric pressure, the rate of decomposition of ilmenite is achieved quite high. Therefore, the energy consumption of the new technology is lower than existing ones and could have strong potential applications. In this study, it was aimed to produce high purity titanium dioxide by alkaline separation of ilmenite with KOH and different hydroxides, followed by acid washing.

Keywords: Alkali, Ilmenite, Catalyst, LiOH, Titanium Dioxide.

1. GİRİŞ

Titanyum dioksit, kaplamalar, plastikler, kağıt yapımı, kauçuk ve elektronik malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (D. Chen & Caruso, 2013; X. Chen & Mao, 2007; X. Wang vd., 2017). Titanyum dioksit kristalleri, mükemmel fotokatalitik ve fotoelektrik özelliklerinden dolayı fotokataliz ve güneş pilleri alanında da büyük ilgi görmüştür (O'Regan & Grätzel, 1991; Pesqueira vd., 2021; Shao vd., 2021). Endüstride titanyum dioksit hazırlamanın ana prosesleri klorür prosesi ve sülfat prosesidir. Klorür işleminde, doğal rutil veya yükseltilmiş titanyum açısından zengin malzemeler (sentetik rutil veya yüksek titanyum cürufu) hammadde olarak kullanır. Titanyum ham maddesi titanyum tetraklorür elde etmek için yüksek sıcaklıkta klorlanır. Titanyum tetraklorür saflaştırılır ve daha sonra rutil titanyum dioksit elde etmek için oksitlenir (Middlemas vd., 2015; Rosenbaum, 1982). Sülfat işlemi genellikle hammadde olarak titanyum konsantresi veya titanyum cürufu kullanır. Titanyumlu çözeltiler hazırlamak için titanyum hammaddelerini çözmek için konsantre sülfürik asit kullanılır. Titanik çözeltiden safsızlıklar giderildikten sonra, titanik çözelti kaynama sıcaklığında hidrolize edilerek meta-titanik asit hazırlanır. Daha sonra meta-titanik asit kalsine edilerek titanyum dioksit hazırlanır. Kristal formu kalsinasyon koşulları ile kontrol edilebilir (L. Zhang vd., 2011). Sülfat işleminde büyük miktarda atık deşarjı vardır. Ayrıca ürün kalitesi klorür prosesi kadar iyi değildir. Bununla birlikte, basit işlem basamakları ve geniş hammadde uygulama yelpazesi nedeniyle, dünya çapında hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfat işleminden kaynaklanan atık, titanyum hammaddesini verimli bir şekilde ayrıştırmak için konsantre sülfürik asidin kullanılması nedeniyle fazla miktarda sülfürik asitten oluşur. Ancak hidrolizden sonra elde edilen atık asit çözeltisinin asit konsantrasyonu düşüktür ve geri dönüşümü zordur (W. Liu vd., 2017; Nguyen & Lee, 2019; Q. Sui vd., 2022).

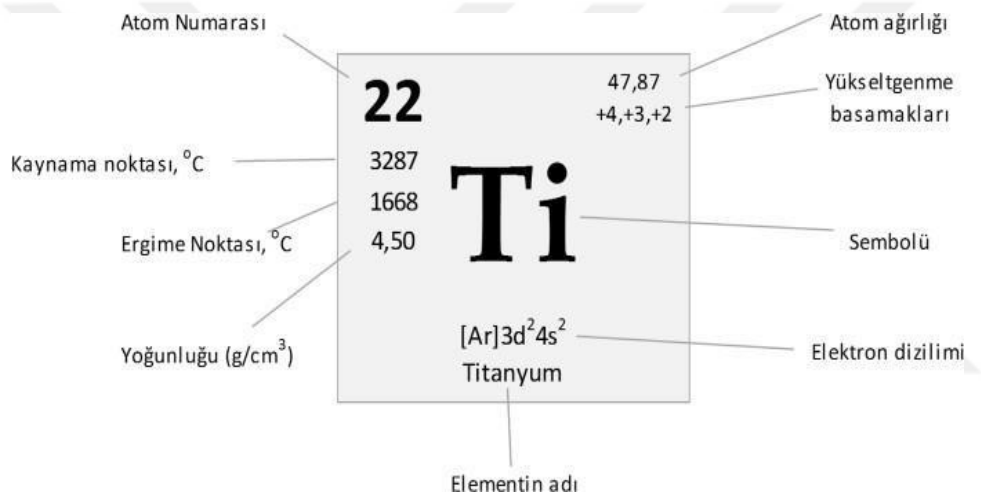
Son zamanlarda, ilmenitten TiO_2 eldesi için yeni bir yöntem olarak alkali prosesi ortaya çıkmıştır. Bu işlemde, ilmenit, atmosferik basınç altında derişik potasyum hidroksit (KOH) çözeltisiyle ayrıştırılır, yüksek titanyum ve düşük demir içeren bir ara madde elde edilir, bu ara madde ileri kimyasal işlemden sonra, pigment dereceli titanyum dioksite dönüştürülebilir ve elde edilen TiO_2 katalizör destek maddesi olarak kullanılabilir. İlmenitten TiO_2 eldesine yönelik geleneksel işlemlerle karşılaştırıldığında, bu işlem ılımlı

reaksiyon koşullarında gerçekleşir. Nispeten düşük sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen reaksiyonda, ilmenitin bozunma hızı oldukça yüksek şekilde gerçekleştirilmiş olur. Bu nedenle, yeni teknolojinin enerji tüketimi mevcut olanlardan daha düşüktür ve güçlü potansiyel uygulamalara sahip olabilir. Bu çalışmada, KOH ve farklı hidroksitlerle ilmenite alkali ayrıştırma uygulayıp, ardından asitle yıkama çalışmaları yapılarak, yüksek saflıkta titanyum dioksit üretilmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Titanyum, Tarihçesi, Dünya'daki veTürkiye'deki Yeri

Titanyum; oldukça sert, gri-metalik beyaz renkli, ergime noktası 1668°C, kaynama noktası 3287°C, özgül ağırlığı 4,50 gr/cm^3, atom numarası 22, atom ağırlığı 47,87 olan periyodik tablonun IVB grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Şekil 2.1. Titanyum simgesi ve özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Demire kıyasla titanyumun ısı ve elektrik iletkenliği daha düşüktür. Titanyumun kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı oldukça yüksektir (*MTA.*, 2022).



Şekil 2.1. Titanyum simgesi ve özellikleri (Yücel, M. B., 2018)

Metalik ve ametalik özelliklere sahip olan titanyumun metalik özellikleri titanyum klorür, fosfat, sülfat ve nitrat gibi bileşiklerde gösterilirken, ametalik özellikler bir dizi titanatta, örneğin kalsiyum, demir ve sodyum titanatlarda gözlenir. Bir çok sanayide hammadde olarak kullanılabilen titanyum Ti sembolü ile gösterilir (Warıı, K. S., 2015).

Titanyum elementi, 1790 yılında İngiltere'de William Gregor ile keşfinin sağlandığı ve 1791 yılında Gregor, güney Cornish kıyısında bulunan bazı siyah manyetik kumların bir tanımını ve kimyasal bileşimlerini belirlediği bilinmektedir. Kara kum olarak nitelendirdiği mineral ilmenite ($FeTiO_3$) karşılık gelmektedir. Martin Heinrich Klaproth, Gregor'un keşfi ile Macaristan'daki rutilden çıkarılan oksitle ilgili kendi araştırmasının sonuçlarını karşılaştırdığında benzerlik olduğunu fark etmiş ve Gregor'un keşfinin

önceliğini kabul ederek bu yeni elemente titanyum ismini vermiştir.

Saf titanyum elde etmek için yapılan çalışmalar, metalik parlaklıkları ve görünümleri nedeniyle genellikle metalle karıştırılan nitrür (TiN), karbür (TiC) veya karbonitrür (TiCN) oluşumuyla sonuçlanmıştır. 1887 yılında L.F. Nilson ve O. Peterson, hava sızdırmayan çelik bir silindirde titanyum tetraklorürü sodyum ile indirgeyerek %97.4 saflıkta bir ürün elde etmişlerdir (Froes, F. H. (Ed.), 2015).

İlk saf titanyum metali Amerika Birleşik Devletleri, 1906 yılında General Electric Company'de M.A. Hunter'ın çalışmaları sonucunda elde edilmiştir. 1925 yılında Hollanda'da A.C. Van Arkel ve J.H. Boer, titanyum tetraklorürün termal ayrışmasıyla titanyum elementini elde etmişlerdir. Titanyumu bu prosedür ile elde etmek maliyet açısından yüksek olsa da saf titanyum elde etmeyi başarmışlardır. Şuanki büyük ölçekli titanyum üretiminin endüstriyel başlangıcı, W.J. Kroll'un 1940 yılında Kroll sürecini icat etmesi ile, ticari olarak cevherden metalik titanyumu elde etmek olduğu söylenebilir (Froes, F. H. (Ed.), 2015).

Titanyum elementi oldukça yüksek mukavemet / ağırlık oranına ve korozyona karşı yüksek dayanıklılığa sahiptir. Ayrıca titanyum tuzlu su korozyonuna karşı da oldukça dayanıklıdır. Alaşımsız formuyla %45 daha hafif olmasına rağmen bazı çelikler kadar dayanıklıdır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri ile titanyum, zirkonyuma benzerlik gösterir. Titanyumun keşfinden bu zamana kadar, bu element yıllarca birçok yöntemle elde edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmaların çeşitli sebepleri vardı. Bunlar: yüksek saflıkta titanyum eldesi, üretim maliyetlerini daha da düşürmek, uygun bileşiklerle daha verimli değerlendirebilme çalışmaları ve çeşitli durumlar üzerinde özelliklerini gözlemlemek amacıyla hayata geçirilen çalışmalardır (Tatlı Yücesoy, 2021).

Titanyum rezervlerinin büyük bir bölümü, Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahillerde bulunmaktadır. Avustralya'dan sonra en çok titantum rezervi bulunan ülkeler sırasıyla ABD, Mozambik ve Yeni Zelenda'dır. Günümüzde en çok titanyum tüketimi sıralamasında ABD birinci sırada yer almaktadır. Titanyum dioksit pigmenti ve titanyum metali üretmek için, teknoloji yönünden gelişmiş olan ABD gibi ülkeler, hem dış

ülkelerden ithal ederek hem de kendi kaynaklarından elde ettikleri titanyum minerallerini kullanarak değerlendirmektedirler. Avrupa'da, titanyuma olan talep ithalat aracılığıyla karşılanmaktadır. Titanyum minerali üretiminin %95'i Norveç tarafından sağlamaktadır (İçdem, C., 2007). Şekil 2.2'de Titanyum yataklarının dünya üzerindeki dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Titanyum yataklarının dünya üzerindeki dağılımı (Yücel, M. B., 2018)

Tablo 2.1. Dünya titanyum rezervleri (Yücel, M. B., 2018)

	Dünya Titanyum Rezervleri (x1000 ton)				
	Ulkeler	Rezervler		Ulkeler	Rezervler
İlmenit	ABD	2000	Rutil	Avustralya	29000
	Avustralya	250000		Hindistan	7400
	Brezilya	43000		Kenya	13000
	Kanada	31000		Mozambik	800
	Çin	220000		Senega	-
	Hindistan	85000		Sierra Leone	490
	Kenya	54000		Güney	8300

Tablo 2.1. (Devam) Dünya titanyum rezervleri (Yücel, M. B., 2018)

	Madagaskar	40000		Afrika	2500
	Mozambik	14000		Ukrayna	400
	Norveç	37000		Diğer Ülkeler	62000
	Senegal	-		Toplam (I)	
	Güney Afrika	63000			
	Ukrayna	5900			
	Vietnam	1600			
	Diğer Ulkeler	26000			
	Toplam (I)	870000			
Dünya Titanyum Rezervleri Toplamı (I+II) = 932000					

Dünyadaki önemli titanyum rezervleri Tablo 2.1'de görülebilecceği gibi ; Hindistan, Kenya, Japonya, ABD, Avustralya, Endonezya, Malezya, İspanya, Alaska, Kanada, Sibirya ve Çin kıyılarında bulunmaktadır. Özellikle Dünya'nın titanyum bakımından zengin olan en büyük ilmenit ve rutil plaserleri Yeni Zelanda ve Avustralya ile Afrika'nın Mozambik kıyılarında mevcuttur (Ergin, M., 2011).

Dünyada var olan titanyum rezervlerinin 870 milyon ton ilmenit ve 62 milyon ton rutil ile birlikte toplamda 932 milyon ton olduğu bilinmektedir. Dünyada toplam ilmenit, rutil ve anataz kaynaklarının 2 milyar tondan fazla olduğu söylenmektedir. İlmenit diğer titanyum minerallerine kıyasla %89 daha fazla tüketilmektedir (Yücel, M. B., 2018). Ülkemizde Doğu Karadeniz sahilinde bulunan plaj kumları MTA Enstitüsü tarafınca, ağır mineral yönüyle değerlendirilmeye alınmış ve iki adımlı gravimetrik ve manyetik ayırma metotları kullanılarak %9-10 manyetit tenör içeriği bulunan sahil kumundan %57-58 Fe ve %5.5-6.9 TiO_2 içeriğine sahip derişik bir mineral elde edilmiştir (Sabah, E., Tel, M., Üstün, E., 2016). Tablo 2.2'de gösterilen ülkemizde; Manisa, İzmir ve Uşak bölgelerinde var olan plaserlerde, Trakya bölgesinin Karadeniz sahillerindeki plaj kumlarında ve Hakkari yakınlarındaki kuvarsitlerde titanyum mineralleri keşfedilmiştir. Ancak bulunan bu bölgelerde tenörün, çoğunlukla %1'i aşmadığı gözlemlenmiştir. Doğu ve Batı Anadolu'da yapılan araştırmalarda ekonomik olarak önem taşıyan bir rezerve

henüz rastlanılmamıştır. Ekonomik açıdan çok önem arz etmemekle birilikte bu alanda yeteri miktarda ayrıntıları bulunan bir çalışma olmamıştır. Kesin bir sonuca ulaşabilmek için bu alanlarda ayrıntılı bir çalışma yapılması gerektiği düşünülmektedir. Batı Anadolu Bölgesinde yaklaşık 100 milyon ton %0,5-1 TiO_2 potansiyeline sahip cevher olduğu düşünülmektedir. Türkiye'de bulunan Manisa-Gördes ve Uşak-Eşme bölgelerinde siyah renkli rutil bulunmuştur. Oldukça fazla bir bölgeye yayılmış olan bu rutil mineralleri bölgelerdeki taraçalarda, yamaç molozlarında ve plaserlerin içerisinde bulunmaktadır. Türkiye'deki titanyum içeriği olan mevcut yataklardan sistematik bir üretim yapılmamaktadır. Bu sebepten ötürü herhangi bir ihracatımız olamamaktadır (Gül, E., K., 2016).

Tablo 2.2. Türkiyede titanyum rezervleri (İçdem, C., 2007)

YÖRE	REZERV (ton)	%TiO_2
İzmir-Ödemiş-Aktaş Deresi	3200000	1,2
İzmir-Ödemiş-Rahmanlar	7200000	1,1
İzmir-Ödemiş-Işıklar Deresi	600000	1,8
Manisa-Gördes-Demirci	1272000	1,11
Köseler-Benlieli	45000000	0,5
Manisa-Gördes-Demirci	1700000	0,5
Manisa-Gördes-Gördes Çayı	6800000	0,5
Manisa-Salihli-Turgutlu	30000000	1
Uşak-Eşme	12000000	1,2

2.2. Titanyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Saf titanyum, dimorf bir malzeme olarak nitelendirilir. Titanyumun iki farklı modifikasyonu bulunur bunlar; kübik ve hegzagonal sistemlerdir. Titanyum elementi kırılgan bir yapıya sahiptir. Erime ve kaynama noktaları sırasıyla 1668 ℃ ve 3260 °C'dir. Titanyumun gri bir renkte, yoğunluğunun ise 4.54 g/cm^3 olduğu bilinmektedir. Titanyum elementinin bilinen fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Erime Sıcaklığı : 1668 °C
- Özgül Isı : 0,13 cal/g °C
- Özgül Ağırlık : 4,54 g/cm^3
- Elektrik Direnç : 11,5 μΩ/cm^3
- Isıl Genleşme Katsayısı : 9.0 x 10^{-6} (°C başına) (Andıç, E., 1987).

Titanyumun hava ile teması halinde herhangi bir bozunma kolay kolay gerçekleşmemektedir. Fakat sıcaklığın etkisi ile 600 °C'nin üzerinde TiO_2 ve 800 °C'nin üzerinde TiN bileşiklerini oluşturmaktadır. Titanyum halojenler ile de tepkimeye girerek halojenürleri meydana getirir. Titanyum maddesi hidroflorik asit içerisinde kolay çözünerek TiF_3 meydana getirir. TiF_3 de hava ortamında kolaylıkla yükseltgenerek Titanyum (IV) florür maddesini oluşturmaktadır (Kurşun, İ.,2003).

$$Ti+3HF\rightarrow TiF_3+\frac{3}{2}H_2 \quad (2.1)$$

Denklem (2.1) yükseltgenme sonucunda meydana gelen Titanyum (IV) florür HF'nin fazlasıyla,

$$TiF_4 + 2HF \rightarrow H_2TiF_6 \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'deki tepkimeyi vererek hegzafluorotitanat asidini meydana getirir. Titanyum sıcak sülfat asidinde titanil sülfat asidi vermek üzere çözünür.

$$Ti + 4H_2SO_4 \rightarrow H_2TiO(SO_4)_2 + 2SO_2 + 3H_2O \quad (2.3)$$

Denklem (2.3) altın suyu içinde koruyucu TiO_2 tabakasının oluşmasıyla pasifleşip çözünmeyecekduruma gelir. Titanyum TiO_2'nin indirgenmesiyle;

$$TiO_2 + 2CaH_2 \rightarrow Ti + 2H_2 + 2CaO \quad (2.4)$$

ortaya çıkmaktadır. Denklem (2.4)'deki tepkimeden anlaşılacağı üzere, Titanyum (IV) klorürün sodyumla indirgenmesinden de;

$$TiCl_4 + 4Na \rightarrow 4NaCl + Ti \quad (2.5)$$

Denklem (2.5) meydana gelmektedir. Bu işlemler 700 °C'de kapalı çelik retortlarda

gerçekleştirilmektedir. Titanyum maddesinin halojenürlerinin 750 °C'de inert gaz atmosfer ortamında gerçekleştirilen elektrolizinden de titanyum elde edilmektedir.

2.3. Titanyumun Kullanım Alanları

Titanyum dioksidin yaklaşık olarak %95'i boya, plastik, kağıt ve tekstil sanayisinde beyaz pigment maddesi olarak kullanılabilmektedir. Titanyum dioksitin çinko oksit, bazik kurşun karbonat ve litopon (baryum sülfat - çinko sülfür karışımı) gibi pigmentlere kıyasla tercih edilme sebepleri aşağıdaki gibidir.

- Kimyevi açıdan inert olması,
- Opak olması,
- Fazla toz bırakmıyor olması,
- Kırılma indeksinin yüksek olması,
- Kaplama gücünün fazla olması,
- Daha iyi disperse olması,
- Toksik olmamasıdır.

Titanyum dioksidin, anataz ve rutil formları ile de pigment olarak kullanılması olası bir durumdur. Ancak rutil minerali, daha beyaz olması, kaplama gücünün daha fazla olması gibi özeliklerden ötürü rutil minerali daha çok tercih edilmektedir. Titanyum dioksitin elektronik sanayii ve metalik titanyum eldesi ile kaynak elektrodlarının kaplanmasında da bir diğer önemli kullanım alanları olduğu söylenebilir. Metalik titanyumun erime noktasının yüksek olması, ağırlığının düşük olması, korozyon dayanıklılığı vb. özeliklerinden kaynaklı uzay endüstrisi, kimya endüstrisi ve denizaltı uygulamalarında çokça kullanılmaktadır (Girgin, İ., 1983). Sanayi alanlarında, düşük yoğunlukta dayanıklılığı yüksek, korozyon direnci çok olan, yüksek sıcaklıklarda sürünme dayanımına sahip olma gibi özellikleri olan titanyum alaşımlarına gereksinim vardır. Ayrıca günlük yaşantımızda sıklıkla denk geleceğimiz bir malzeme haline gelmiştir. Bu özellikleriyle, titanyum alaşımlarını çeşitli hafif tasarımlar, kimya endüstrisi, nükleer güç santralleri, jet motorları, uçak–uzay endüstrisi, ısı eşanjörleri, diş hekimliği, gözlük çerçevesi, tıpta protez ve implant malzeme yapımı gibi bir çok aracın yapımlarında görebilmekteyiz. Bunların yanı sıra kaynak edilebilirlik özelliği dikkate alındığında kullanım alanlarının çok fazla olduğu bilinmektedir (M. S. Keskin., 2009). Titanyumun

kullanım alanları aşağıdaki gibidir;

- Petrokimya
- Uzay ve Havacılık
- Spor Gereçleri
- Denizcilik
- Boya, cila sanayilerinde renk verici madde
- Tıp
- Savunma sanayisi
- Kağıt Sanayisi'nde astar yapımında tercih edilmektedir (Tatlı Yücesoy, 2021).

Titanyum 1668 °C erime sıcaklığına sahip olup ilk defa yüksek sıcaklık gerektiren koşullarda çalışabilen modern motorların üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde halen titanyum üretimlerinin %45'i modern motor yapımcıları tarafından tercih edilmektedir. Uçakların motor kısımlarında kullanılan titanyum alaşımların son elli yıldır başarılı olmasındaki önemli nedenler, kaynak edilebilme özelliğinin olması, korozyon dayanıklılığının önemi ve özgül dayanım oranı değerleri sayılabilmektedir. Jet motorlarının bazılarında %20 ile %30'unu titanyumun oluşturduğu alaşımlar bulunmaktadır. Titanyum malzemesi, 593 °C'ye kadar olan operasyon sıcaklıklarında en çok tercih edilen malzemedir. Titanyum alaşımlarının yüksek sıcaklık özellikleri sayesinde, uçak motorunun sıcak bölgelerinde bulunan nikel esaslı alaşımlar ile yarışabilir duruma gelmektedir. Gelişmiş uçak motorlarının içeriklerinde; %40'ı nikel olan alaşımlar (süper alaşım), %20'si çelik olan alaşımlar ile %30'u titanyum oranlı alaşımlar mevcuttur.

Kimya ve elektrokimya sektöründe tercih edilen titanyum pek çok aşındırıcı ortamlarda (klor, nitrik asit, organik asitler ve metal klorürler) yüksek korozyona ve erozyona karşı sergilediği dayanıklılıklar nedeniyle önemli bir yere sahiptir (Richards, R. G., Palmer, M. K., 1997). Otomotivlerde yakıt kullanımını minumuma indirgemek ve çevreye karşı zararın minimuma düşürülmesi adına araçların motor performanslarında artış sağlanabilmesi ve araç ağırlıklarının düşürülmesi gerekmektedir. Yüksek korozyon direnci, yüksek mukavemet, düşük yoğunluk özellikleri sergileyen titanyum alaşımları ile bu gereksinimler mümkün olmaktadır.

Ancak titanyumun yüksek maliyetinden dolayı bu alaşım maddelerinin otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılması mümkün değildir. Yalnızca yarış araç ve motorlarında, Formula 1 araçları gibi yüksek dayanım gücü ve performans gerektiren araçlar için kullanımı sınırlandırılmıştır (Akagündüz, E., 2008). Bir metal olan titanyum, tuzlu sularda meydana gelen aşınma faktörlerine karşı direnç sahibi olmasından ötürü denizaltı üretiminde ve deniz sularından içme suyu sağlayabilen tesislerin imalat aşamasında tercih edilmektedir (Gültekin, A. H., 1993).

Titanyum pigment olarak boya, cila ve vernik sanayilerinde renk verici madde olarak kullanılabilmektedir. Titanyum beyazına parlak beyaz rengini ile birlikte koruyucu özellikleri nedeniyle, boya sanayi kollarında oldukça talep edilmektedir. Titanyumun bir diğer kullanım alanı da kağıt sanayisidir. Kağıt sanayisinde titanyum, astar yapımı ve dış tabaka (karton tabaka) için kullanılmaktadır. Titanyum pigmenti kağıdın saydamlığını azaltıp parlaklığını arttırdığından dolayı pigment resim basımında kolaylıkla kullanılabilmektedir. Fotoğraf kağıdı sanayisi titanyum pigmentini oldukça çok kullanan bir sanayidir. Üçüncü derece önemli bir pazar yeri ise plastik sanayiidir. Oldukça düşük kimyasal tepkime oranı, mor ötesi ışınlara karşı olan direnci ve yüksek kırılma katsayısı sebebiyle özellikle bu sanayilerde titanyum pigmenti kullanılmaktadır. Sanayide tercih edilen titanyum dioksitten genellikle aşağıda yer alan özelliklerinden faydalanılmaktadır (Tatlı Yücesoy, 2021):

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

Rutil minerali titanyum metalinin eldesi için en değerli hammeddedir. Titanyum metal olarak kullanılabileceği gibi alaşım olarak da tercih edilebilir. Elektrik ve haberleşme mühendisliklerinde, gaz absorblama özelliği olan parçaların imalatlarında toz titanyum tercih edilebilmektedir. Elektrik teknolojisindeki gazların absorblanmasında kullanılmakta olan baryum redüklenmesinde de yine titanyum kullanılabilmektedir.

Metal titanyumun hafif olması, elastisite modülünün Mg ve Al ile karşılaştırıldığında daha yüksek rijitlik ve eğilmeye uğrayacak titanyum alaşımlarının oluşmasını sağlamaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarında metal yoğrulma özelliği, birçok demir dışı metallerin bu özelliklerinden yüksek olması sebebiyle uzay, uçak ve aircraft endüstrilerinde tercih edilmesinde önemli bir sebeptir. Yüksek mekanik mukavemetli ve korozyona karşı dayanıklılığı vardır (Richards, R. G., Palmer, M. K., 1997). Titanyum; TiC, TiN, TiB_2 gibi aşındırıcılar alaşım eldelerinde, Ti-Zr alaşımlarıysa roket yapımı ve denizaltı yapımlarında kullanılmaktadır. Özellikle sondaj aletlerinin kesici kısımlarında tercih edilen titanokarbit (TiC), torna keskileri ve metal makas gibi makine aksesuarlarında kesici ağızlarının yapımlarında kullanılabilmektedir. Titanyumdaki bir başka önemli özellik de kaynak bağlantılarına gerek kalmadan birbirlerine kaynaştırılma imkanlarının olmasıdır (Tatlı Yücesoy, 2021). Aşağıda titanyum dioksit pigmentinin en çok kullanıldığı endüstriler verilmektedir;

- Zemin Kaplama
- Vernik, Cila, Boya
- Kağıt
- Plastik
- Matbaa
- Lastik

2.4. İlmenit, İlmenitin Fiziksel ve Mineralojik Özellikleri

İlmenit, $FeTiO_3$ kimyasal formülü ile hidroksit ve oksitler sınıfından hematit grubuna ait bir mineraldir. İlmenit, volkanik kayaçlardan olan granit, kimberlit ve gabrolar gibi; karbonatitler, granitik pegmatitler ve yüksek grade başkalaşım kayaçlarında dissemine olarak sıkça rastlanmaktadır. İlmenit mineralinin rengi siyah olup trigonal sistemlerde kristallenebilmektedirler. İlmenitin özgül ağırlığı 4.5-5 gr/cm^3, mohs sertliği 5-6 ve çizgi rengi kahverengimsi siyah renktedir. İlmenitin metalik parlaklığı ve konkoidal kırılganlığı olmakta ve oldukça nadir opak ve opak kristaller şeklinde bulunmaktadır. Dilinim özelliği olarak kalın ya da ince romboedral kristal formundadır. Ayrıca masif ve granüler de olabilmektedir. Plaser yataklarındaysa ince boyutta ve yuvarlağımsıdır (Duchesne, J., 1972). İlmenit yüksek manyetik duyarlılığa sahiptir. HF ve HCl asitlerinde

erir. Renksiz, kahverengi, kahverengimsi eflatun, kırmızımsı kahverengi, sarı ve nadiren de olsa yeşil renk değişimleri sergilediğinden kuvvetli bir anizotrop olduğu bilinir (Kurşun, İ., 2003; Terzi, M., 2012). İlmenit cevheri rutil cevherine kıyasla daha çok kullanılmaktadır. Rutil mineralinin oldukça büyük bir kısmı sahil kumlarından elde edilir, ilmenit mineralini ise sahil kumlarının dışında, ayrıca diğer başka cevher yataklarından da elde edilebilmektedir. Başlıca bilinen rutil yatakları ise Hindistan, Avustralya ve Meksika'da; ilmenit yatakları ise Norveç, Avustralya, Kanada, ABD ve Brezilya'da bulunmaktadır. İlmenit cevherlerinden aşağıda belirtildiği gibi aşamalardan geçirilmek suretiyle metalik titan elde edilebilmektedir;

a. İlmenit konsantresi üretimi (Cevher zenginleştirme işlemi)
b. İlmenit konsantresinin titan dioksit konsantresine dönüştürülme aşaması
c. Titan dioksit konsantresinden pigment kalitesinde titan dioksit elde etme

Pigment kalitesinde titan dioksitten metalik titan alaşımları elde etme (Girgin, İ., 1983). İlmenitin fiziksel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Kimyasal Bileşim: $FeTiO_3$
- Sınıfı: Oksitler ve HidroksitlerGrup Bilgisi: Hematit
- Kristal Sistem: Hegzagonal
- Kristal Biçim: Levhamsı kristalli, masif, kompakt ve tanesel
- Sertliği: 5 – 6
- Özgül Ağırlığı: 4.72
- Rengi ve Şeffaflığı: Siyah, opak
- Çizgi Rengi: Siyah-kahverengimsi kırmızı
- Parlaklığı: Metalik
- Ayırıcı Özellikler: Hematitten çizgi rengi ile, manyetitten manyetik özelliğiyle kolaylıklaayırt edilebilir.
- Bulunması: Birçok metamorfik ve magmatik kayalarda bulunmakta olan mineralleridir. Pegmatitlerde, kuvars damarlarında ve bazı gnayslarda kalkopirit ve hematitle beraber bulunmaktadır (MTA, 2003).

İlmenit mineralinin kristalleşmesi, trigonal sistemde gerçekleşmektedir. Kristalleri genellikle kalın levhamsı biçimdedir. Yontulmuş belirgin bazalt yüzeyler, küçük

romboedral yüzeylerde bulunmaktadır. Sık bir şekilde kütlesel, kompakt halde, taneli yapıda veya kum gibidir. Cevher mikroskobuyla gerçekleştirilen incelemelerle ilmenit bu özellikleri sergilemiştir: Grimsi kurşuni renkte ara sıra ise mavimsi renklerde de görülmekte olup anizotrop özellik göstermektedir. Fakat çoğunlukla iç yansımayla maskelenmekte, zaman zaman da çift yansıma belirgin olmaktadır (Övençoğlu L., Tanrıöver K., 1998).

3. İLMENİTTEN TİTANYUM DİOKSİT PİGMENTİ ÜRETİMİ

TiO_2'nin neredeyse %95'i boya, kağıt, plastik ve tekstil sanayinde beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. TiO_2 aşağıda belirtilen özellikleri ile bazik kurşun karbonat, çinko oksit ve litopon gibi pigmentler ile karşılaştırıldığında tercih edilmektedir (Folmo, G. And Rıerson, D.W, 1992).

a. Opak olması,
b. Kırılma indeksinin yüksek olması,
c. Fazla toz bırakmaması,
d. Kimyasal bakımdan inert olması,
e. Daha iyi disperse olması,
f. Kaplama gücünün fazla olması.

İlmenit, titanyum dioksit pigmentinin başlıca hammaddesi olması nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Titanyum dioksit pigmenti üretiminde önemli üç farklı hammadde kullanılmaktadır (Taştan, 2009):

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

Titanyum dioksit pigmenti titanyum cevherlerinden iki geleneksel işlemle üretilir: sülfat işlemi (toplam TiO_2 üretiminin %40'ı) ve klorür işlemi (toplam TiO_2 üretiminin %60'ı) (Gázquez vd., 2014). Bu iki proses arasındaki fark, hem kimya hem de hammadde gereksinimlerinde yatmaktadır (Gázquez vd., 2014). Sülfat işleminde, düşük miktarlı ilmenit, konsantre sülfürik asit içinde çözülür. Demirin ayrılmasından sonra titanyum sıvısı hidrolize edilerek hidratlı titanyum dioksit elde edilir (Guo vd., 2014).

Klorür işleminde, yüksek dereceli rutil veya titanyum cürufu, kok varlığında akışkan yataklı bir reaktörde klorlanır ve $TiCl_4$ buharı üretilir, bu buhar daha sonra oksijen ve $AlCl_3$ varlığında titanyum dioksite dönüştürülür (Middlemas vd., 2015). Sülfat prosesi basit olmasına ve düşük dereceli cevherleri işleyebilmesine rağmen, ürünlerin kalitesi düşüktür ve bu prosesten büyük miktarda atık demir sülfat üretilir (Gázquez vd., 2014). Klorür prosesinin sülfat prosesine göre daha kaliteli ürün üretmesi, çevreye daha az

etkisi ve daha az atık ürün vermesi açısından bazı avantajları vardır ancak klorür prosesinde yüksek dereceli rutil gereksinimleri bir dezavantajdır (Guo vd., 2014). Doğal rutil rezervleri ilmenitin onda birinden daha azını oluşturduğundan, düşük tenörlü cevherlerden yüksek kaliteli TiO_2 üretmek için alternatif proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir (Han, 1992; Jia vd., 2014).

3.1. Ticari Prosesler

3.1.1. Sülfat Prosesi

Norveçli kimyacı G. Jehsen ve P. Farup sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretimini 1915 yılında geliştirmişlerdir. Bu yönteme göre, sülfirik asitte çözünen ilmenit, demir veya diğer safsızlıklardan uzaklaştırılabilir ve daha sonra çözelti hidrolize edilerek TiO_2 formunda çöktürülür (Taştan, 2009). Sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretim aşamaları :

1. İlmenitin sülfirik asitle liç edilerek, titanil sülfat oluşumu,
2. Hidroliz ile titanyum dioksidin çöktürülmesi,
3. Yıkama ve ayırma,
4. Kalsinasyon ve termal işlemler ile saf TiO_2 kristallerinin oluşması.

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. Sülfürik asit ile ilmenitin muamelesinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Taştan, 2009) :

İlmenit + Sülfürik asit $\rightarrow$ Titanil sülfat + Demir sülfatlar + Su

$$FeOTiO_2 + Fe_2O_3TiO_2 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2TiO(SO_4) + Fe_3(SO_4)_5 + 6H_2O \quad (3.1)$$

Denklem (3.1)'de katı fazdaki demir (III) sülfat indirgenerek demir (II) sülfat haline gelmektedir. Daha sonra soğutmayla kristallenerek tüm demir içerderiği ($FeSO_4.7H_2O$) formunu almaktadır.

Titanil Sülfat + Su → Pigment + Sülfürik Asit

$$TiO(SO_4)+H_2O \rightarrow TiO_2+H_2SO_4 \quad (3.2)$$

Denklem (3.2)'de çöken titanyum dioksit pigmenti kolloidal ve çok ince boyuttadır. Titanyum dioksit tekrar tekrar yıkama ile bünyesinde bulunabilecek demir ve diğer empüritelerden uzaklaştırılabilir. Titanyum dioksit minerallerinden olan rutil, sentetik rutîl ve lökoksen sülfürik asitte çözünmezler bu yüzden sülfat prosesi ile pigment üretiminde ilmenit veya titanyum cürufları kullanılır. Önemli olan kısım, kimyasal açıdan pigmentin standartlara uygun olmasının yanında, fiziksel özellikler açısından da uygun olmasıdır. Çünkü kalsinasyon sırasında elde edilen pigment tane boyutu küçük ve birbirine yakın boyutlarda dağılım göstermelidirler. Bunu sağlamak için öğütme esnasında ortama kimyasal ilavesi yapılabilmektedir (Freeman, D.E. And Sparrow, G.J., 1999). Aşağıda Şekil 3.1'de sülfat prosesi ile TiO_2 pigment şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Sülfat Prosesi akım şeması

3.1.2. Klorür Prosesi

Rutil mineralinden TiO_2 pigmentinin üretilmesinde ikinci yöntem ise "klorür prosesi" dir. Titanyum tetraklorürün oksidasyonu suretiyle titandioksite dönüştürülmesi işlemini kapsar. Bu proses üstün kalitede kristaller verir. Rutil cevheri kurutulur (%95 TiO_2 içerikli rutil konsantresi) ve kok ile karıştırılır (Taştan, 2009). Karışım bir reaksiyon kabına yüklenir ve buraya klor gönderilmesi, 900°C civarındaki sıcaklıklarda bir reaksiyon ve titanyum tetraklorür, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşumu ile sonuçlanır (Taştan, 2009). Bazı TiO_2 pigment üreticileri rutil-lökoksen (%68-92 TiO_2) karışımı kullanılarak titanyum dioksit pigmenti üretmeye çalışmaktadır (Hard. R. A. and Martın P., 1983). Klorür prosesi, sülfat prosesi ile karşılaştırıldığında çok az bir artık (demir klorür) oluşturur. Yani çevre açısından daha avantajlıdır. Klorür prosesi iki ana aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada rutil veya sentetik rutil indirgeyici olarak kok kömürü ve gaz olarak klorür kullanılarak aşağıdaki tepkimeler oluşturulmaktadır:

Rutil + Kok kömürü + Klor → Titanyum tetra klorür + Karbon monoksit

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO \quad (3.3)$$

Reaksiyon sonucu Denklem (3.3)'de elde edilen titanyum tetraklorür yüksek sıcaklıklarda oksidasyon işlemine tabi tutularak TiO_2 pigmentine aşağıdaki Denklem (3.4)'deki reaksiyonları takip ederek dönüşmektedir:

Titanyum Tetraklorür + Oksijen → Titanyum dioksit + Klor

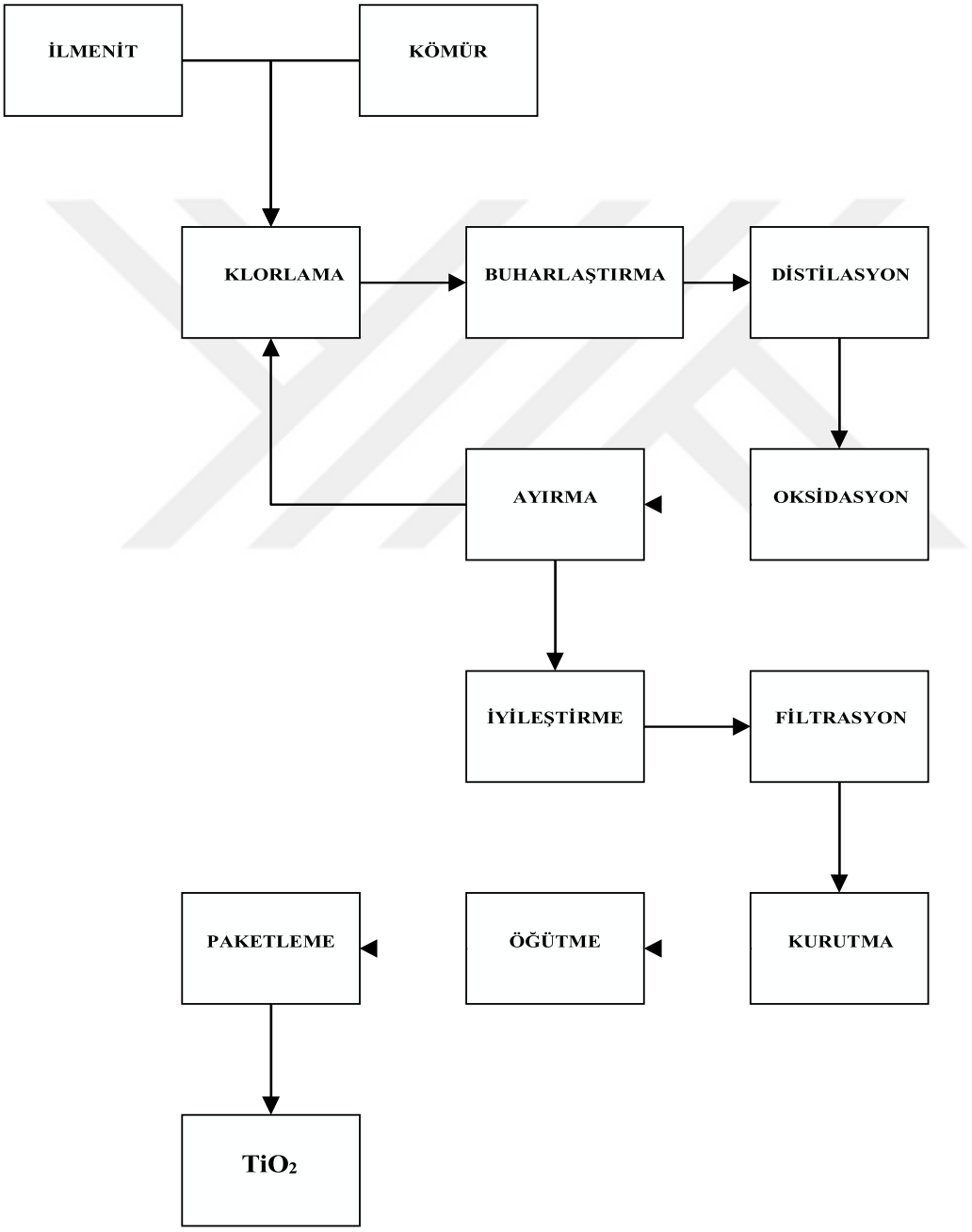
$$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_{2(gaz)} \quad (3.4)$$

Klorür prosesi ile pigment üreticileri başlıca su ana problemlerle karşı karşıyadır:

a. Rutil rezervlerinin kısıtlı olması,
b. Düşük tenörlü rezervlere karşın, yüksek üretim maaliyetleri,
c. İlmenit ile karşılaştırıldığında rutil fiyatlarının çok yüksek olması (Hard. R. A. And Martın, A. P., 1983).

Bu nedenle klorür prosesi ile titayum dioksit pigmenti üretiminde bazı alternatifler geliştirilmiştir:

1. Cevherlerinin doğrudan klorlanması için tekniklerin geliştirilmesi,
2. Sülfat yöntemiyle pigment üretim kapasitesinin arttırılması veya çevre problemlerine acilen çözüm bulunması,
3. Yeni rutil rezervlerinin araştırılması,
4. Mevcut ilmenitlerin iyileştirilip sentetik rutil üretiminin sağlanması.

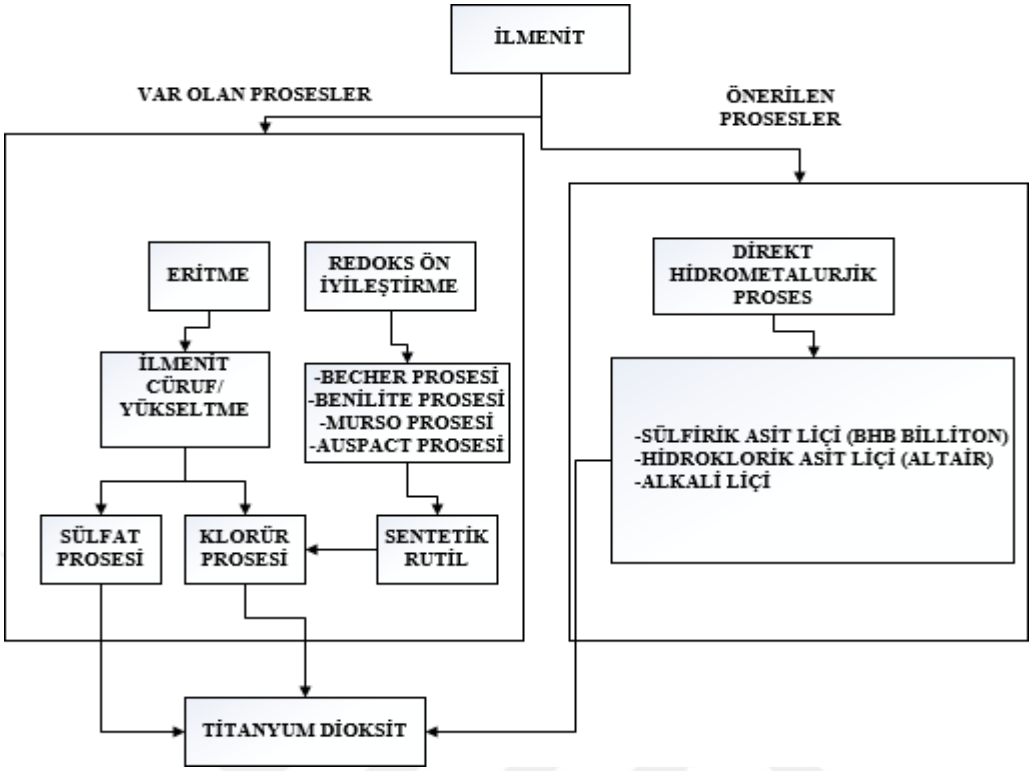


Şekil 3.2. Klorür Prosesi akım şeması

Günümüzde Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve diğer ülkeler mevcut ilmenit rezervlerini iyileştirerek sentetik rutil üretimini gerçekleştirmektedir. Sentetik rutil üretiminde başlıca ülkeler arasında Avustralya, Hindistan, Finlandiya, Norveç bulunmaktadır (Hard. R. A. And Martın, A. P., 1983). İlmenit sülfürik asitte çözünebilirliği yönüyle sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde ana veriyi oluşturmaktadır, ilmenit sülfürik asitte çözünebilirken rutil sülfürik asitte çözünememektedir. Bu sebep ile sülfat prosesi ile titanyum dioksit pigmenti üretiminde ilmenit kullanılmaktadır (Johnson, J.A. , Aral, H., Douglas, J.D. And Malıshew, L., 2000). Şekil 3.2'de klorür prosesi gösterilmektedir. Sülfat prosesi ile pigment üretimi bilinen en eski metoddur. Ancak gerek ekonomik açıdan ve gerekse çevre açısından yarattığı problemlerden dolayı son yıllarda yerini klorür prosesine bırakmıştır. Klorür prosesisinin ekonomik olması ise kullanılan hammaddenin yüksek tenörlü (90% TiO_2 den fazla) olmasına bağlıdır. Yukarıdaki Şekil 3.2'de klorür prosesi akım şeması gösterilmektedir.

3.2. İlmenit İyileştirme Yöntemleri

Titanyum cevherleri arasında ilmenit doğada en çok bulunan cevherdir, ancak düşük dereceli bir TiO_2; SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, MnO ve V_2O_5 gibi yüksek safsızlıklar içerir (Dang vd., 2015; L. Zhang vd., 2011). Bu nedenle ilmenitten yüksek saflıkta titanyum dioksit üretmek için daha az çevresel yüke sahip uygun proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir (Dang vd., 2015). Düşük tenörlü titanyum cevherleri, ilmenit konsantresi üretmek için yerçekimi ayırma işlemi, manyetik ayırma işlemi ve elektrostatik ayırma işlemlerine tabi tutulur (Nurul, A., 2016). Özellikle ağır mineral konsantreleri, ayrı ürünler olarak üretilen lökoksen ilmenit, rutil ilmenit, zirkon ilmenit, staurolit ilmenit, monazit ilmenit ve kuvarsdan ilmenit'i seçici olarak ayırmak için fiziksel bir ayırma devresi ile işlenir (Nurul, A., 2016). Düşük dereceli titanyum kumları/sert kayalar önce topraklanır ve daha sonra bir yan ürün olarak titanomanyetit konsantresi ile birlikte yüksek dereceli ilmenit geri kazanmak için düşük yoğunluklu manyetik ayırma ve yüksek gradyanlı manyetik ayırma ile işlenir (D. Chen & Caruso, 2013). İlmenit konsantresinden yüksek saflıkta titanyum dioksit üretmek için birçok geleneksel ve geliştirilmiş işlem kullanılır. Bu işlemler var olan prosesler ve önerilen prosesler olarak Şekil 3.3'de gösterilmektedir (Middlemas vd., 2015; Nurul, A., 2016).



Şekil 3.3. İlmeniti sentetik rutile yükseltmek için mevcut ve önerilen süreçlerin özeti (Nguyen&Lee,2019)

Katı hal indirgemesi, Becher, Benilite, Murso, Dunn, Kataoka ve Austpac işlemi gibi, demirin yüksek sıcaklıkta indirgeme yoluyla çözünür demir veya element formlarına dönüştürüldüğü, ardından sentetik rutil elde etmek için asit liçi gibi çeşitli işlemleri içerir (Nurul, A., 2016; L. Zhang vd., 2011).

Tablo 3.1'e göre, Altair ve BHP Billiton prosesi gibi doğrudan hidrometalurjik prosesler, redoks ön iyileştirme proseslerine kıyasla daha yüksek TiO_2 içeriği ve temiz yan ürün üretimi sunar. Genel olarak, ilmenitin hidrometalurjik süreçleri, beş sınıflandırmadan birine girer: (i) eritme işlemi, ardından yüksek sıcaklıkta sülfürik veya hidroklorik asit liçi; (ii) ilmenitin indirgenmesi ve ardından asit liçi; (iii) ilmenit içindeki demir içeriğinin oksijen ve amonyum klorür ile azaltılması; (iv) ilmenit oksidasyonu ve ardından oksitlenmiş ilmenit ve hidroklorik asit liçinin indirgenmesi; (v) kavurma ve manyetik ayırma ve ardından hidroklorik asit liçi (Mahmoud vd., 2004).

Bununla birlikte, bu işlemler, enerji yoğun yüksek sıcaklık işlemlerinin birden fazla aşaması nedeniyle pahalıdır (Mahmoud vd., 2004). Son zamanlarda, doğrudan

alkali/asit liç prosesleri üretim maliyetinin ışığında dikkat çekmektedir. Ayrıca bu prosesin enerji gereksinimini azaltmak ve nihai ürünün saflığını arttırmak için umut verici olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3.1. Çeşitli işlemlerle ilmeniti sentetik rutile yükseltme yöntemleri

	Ön-İyileştirme	**Liç/Çözücü Ekstraksiyonu**	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**	**Referanslar**
Becher Prosesi	Demir 1200°C'de Fe_2O_3'e oksitlenir ve kömürle metalik Fe'e indirgenir	(a) NH_4Cl/O_2 (b) 0.5M H_2SO_4	%90 TiO_2; Çeşitli ilmenit cevherlerinin beslenmesine izin verilmesi	Çok kademeli demir dönüştürme ve liç; CO_2 yüksek enerji tüketimi emisyonu	(Zhang ve diğerleri 2011)
Murso Prosesi	Ön oksidasyon adımı; hidrojence zengin indirgeyici	%20 HCl	%95–96 TiO_2 Akışkan yataklar kullanılarak geliştirilmiş verimlilik; Sülfat sistemlerinden daha kolay HCl geri dönüşümü	Becher sürecine benzer	(Zhang et al. 2011; Nurul 2016)
Laport Prosesi	Kontrollü CO_2 basıncı ile demirin FeO'ya dönüştürülmesi için daha düşük sıcaklık	%18 HCl	%95 TiO_2 İnce TiO_2 parçacıkları oluşturmaz; FeO liç için kolaylık	Becher süreçlerine benzer	(Zhang et al. 2011)
Benelit Prosesi	Karbon-termo indirgeme	%18–20 HCl	%95 TiO_2 Demirin basit bir adım dönüşümü	Besleme olarak sınırlı ilmenit türü	(Zhang et al. 2011; Nurul 2016)
Auspact Prosesi	800–1000°C'de manyetizasyon	%25 HCl	Daha yüksek %97 TiO_2 için manyetik ayırma	Kalan manyetik demir formunun sızması için daha yüksek asit ihtiyacı	
Dunn Prosesi	Cl_2 ile ilmenit içindeki demirin seçici klorlanması	-	$FeCl_2$'nin Fe_2O_3'e oksidasyonu ile Cl_2 geri dönüşümü	Yüksek derecede aşındırıcı Cl_2 varlığı	
Kataoka Prosesi	Demirli formuna dönüştürme	H_2SO_4	%95 TiO_2 Daha az aşındırıcı; Düşük liç sıcaklığı	Fazla miktarda demir sülfat atığı üretimi	
Altair Prosesi	-	(a) HCl liçi (Fe, Ti) (b) Demir tozu ile Fe_3'ün Fe_2'ye indirgenmesi (c) Ti'nin çözücü ekstraksiyonu	Tüm klorürlerin geri dönüştürülmesi; Demir oksitte ve sindirim kalıntısında küçük kayıp	Çok aşamalı metallerin liçi, dönüştürülmesi ve ayrılması	(Verhulst ve diğerleri 2003)
BHP Billiton geliştirilmiş sülfat prosesi	-	(a) konsantre H_2SO_4 (Fe, Ti) (b) Demir sülfat kristalizasyonu (c) Ti'nin solvent ekstraksiyonu	%99 TiO_2 Azaltılmış atık; saf ürünler üretmek için solvent ekstraksiyonu tarafından daha iyi seçicilik	Artan süreç karmaşıklığı; Büyük hacimli seyreltilmiş asit çözeltisinin geri dönüştürülmesi	(Roche ve diğerleri 2004; Zhang et al. 2011)

3.3. İlmenit Ön İyileştirme Yöntemleri

3.3.1. Oksidasyon ve İndirgeme

Oksidasyon ve indirgeme işlemleri titanyum dioksitin liç işlemi ile geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir, ilmenitin TiO_2 ve elementer demir oluşturmak üzere yüksek sıcaklıkta termal olarak indirgenmesi ve ardından demirin uzaklaştırılması için liç işleminin yapılması ile gerçekleşir (X. Wang vd., 2016). Sıcaklık ve karbon miktarıı kontrol edilerek ilmenit içindeki demir, magnezyum, silisyum ve mangan oksitleri gaz olarak çıkarmak için vakumlu karbotermik mikro indirgeme de kullanılmıştır (Run, H., Pengsheng, L., Yuehui, Y., and Jinzhu, Z., 2017). Bu yöntem, saf titanyum dioksit üretmek için klorlama işlemiyle işlenebilen %90'dan daha yüksek saflıkta TiO2 ile sonuçlanabilir. Ön oksidasyon kullanılarak ilmenitin reaktivitesinin iyileştirildiği bulunmuştur (Janssen & Putnis, 2011; Sarker vd., 2006; L. Zhang vd., 2011; Zhu, Q., Zhang, J., and Li, H., 2014). 700°C'de 12 saat süreyle ilmenit oksidasyonu, ferrik demirin hidroklorik asitte daha düşük çözünürlüğü nedeniyle demir çözünmesindeki artış üzerinde çok az etkiye sahip olduğu gözlenmiştir (Janssen & Putnis, 2011). Buna karşılık, ilmenit'in 950°C'de 1 saat oksidasyonu, oksidasyon işlemi sırasında mikro çatlakların oluşmasından dolayı hem sızıntının boyutunu hem de oranını arttırır (Sarker vd., 2006). Zhu et al. (2014), oksidasyonun demirin liç verimliliği üzerindeki etkisini faz değişimi yoluyla açıkladı. Demirin hematit, ilmenit ve psödo brookitten HCl çözeltisi ile liç verimi şu sırayla olmuştur: hematit (ferrik demir) >ilmenit (ferröz demir)> pseudo-brookit (demir demir) (Zhu, Q., Zhang, J., and Li, H., 2014). 600-700°C'de oksidasyon, ilmenitin hematite dönüşmesi nedeniyle demirin liç yüzdesinde hafif bir artışa yol açarken, 900-1000°C'de psödobrokit oluşumu demirin liç yüzdesinde önemli bir azalmaya neden olur (Zhu, Q., Zhang, J., and Li, H., 2014). Genel olarak, oksidasyon işleminde oluşan ferrik demirin asit çözeltileri ile çözülmesi zordur ve bu nedenle ferrik demiri asit çözeltisinde daha çözünür olan ferröz demire dönüştürmek için daha sonra indirgeme işlemi uygulanır (Mahmoud vd., 2004).

Ogasawara, T., and Veloso De Araújo, R. V., 2000). Bununla birlikte, asit liçinden önce oksidasyon azaltma işleminin en büyük dezavantajı yüksek enerji tüketimidir (Vásquez, R., and Molina, A., 2012). Bu nedenle Şekil 3.1'deki altair prosesinde bahsedilidiği

gibi; oksitlenmiş ilmenitin Fe (III)'ü Fe (II)'ye indirgeyebilen demir parçacıklarının varlığında hidroklorik asit çözeltisi ile indirgeyici liçi önerilmiştir (Vásquez, R., and Molina, A., 2012; Wahyuningsih vd., 2014).

3.3.2. Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon, aşağıdaki yönlerden dolayı liçi hızlandırmak için etkili yöntemlerden biridir:

(i) spesifik yüzey alanının artması;
(ii) kristal yapıdaki değişiklik;
(iii) kimyasal reaksiyonların oluşumu (Baba vd., 2013; Sasikumar vd., 2007; Tao, T. vd., 2012; Wei vd., 2009).

Birçok araştırmacı, aktive edilmiş ilmenitin XRD modellerindeki tüm piklerin, aktive edilmemiş ilmenitin XRD modelleriyle eşleştiğini ve mekanik aktivasyon sırasında yeni fazın oluşmadığını gösterdiğini bildirmiştir (Sasikumar vd., 2007; Wei vd., 2009; Welham & Llewellyn, 1998). Bununla birlikte, kristal taneciklerin inceltilmesi ve bilye darbeleri ve çarpışmalar ile bağlantılı kafes geriliminin birikmesi nedeniyle mekanik aktivasyondan sonra ilmenitin kırınım tepe noktaları genişlemiş ve yoğunlukları azalmıştır (Shojaei vd., 2014). Öğütme süresi arttıkça ilmenitin kristal boyutu azalmış, bu da ilmenitin liç verimliliğinin artmasıyla sonuçlanmıştır (Shojaei vd., 2014; Wei vd., 2009). İlmenitin uzun süreli mekanik aktivasyonu sırasında parçacık boyutunda bir miktar azalmış olmasına rağmen, kafes düzensizliğinin artması liç verimindeki artıştan sorumlu olabilir (C. Li, Liang, & Wang, 2008; C. Li, Liang, song, vd., 2008; L. Zhang vd., 2011). Li ve ark. (2008b) ayrıca, enerjik öğütme tarafından indüklenen kafes geriliminin artmasının, HCl çözeltisinde demir çözünmesinin ve eşzamanlı titanyum hidrolizinin hızlanmasına yol açtığını bulunmuştur. Ancak öğütme, hızlı hidroliz nedeniyle reaktif bulamaçların filtre kabiliyetini önemli ölçüde etkilemiştir ve bu nedenle katı/sıvı ayırma problemlerini önlemek için öğütme süresi kontrol edilmesi gerekliliği doğmuştur (C. Li, Liang, & Wang, 2008). Oksitlenmiş-indirgenmiş ilmenitin mekanik aktivasyonu, demir, kalsiyum ve magnezyum gibi diğer safsızlıkların HCl liç çözeltisi ile çözünmesini hızlandırabilir (Tan, P. vd., 2011; L. Zhang vd., 2011).

3.3.3. Hidrotermal Dönüşüm

İlmenitin alkali kavurma ve asit çözeltisi ile hidrotermal dönüşümünün, demir ve titanyumun ayrılabileceği ayrışma sürecini etkilemesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. (Z. Li vd., 2016; Manhique vd., 2011; Meng, F.-C. vd., 2016; Nayl, A. A. vd., 2009a, 2009b; Nayl, A. A., and Aly, H. F., 2009; Xiong vd., 2013). (Baba vd., 2013), ilmenitin alkali kavrulmasının H2SO4 çözeltisi kullanılarak titanyumun liç verimliliğinin artmasına yol açtığını bildirmiştir. NaOH, ilmenit ile reaksiyona girerek $NaFeTiO_4$, Na_2TiO_3, $NaFeO_2$ ve $NaFeTi_3O_8$ oluşturacak olan Na_2O üretme kapasitesi açısından Na_2CO_3'ten daha etkili bir kavurma maddesi olduğu belirlenmiştir. Kavrulmuş ilmenitin X- ışını kırınımı, reaksiyona girmemiş $FeTiO_3$ ve TiO_2 fazının gözlemlenmediğini göstererek, ilmenitin tamamen bozunduğunu gösterir (Baba vd., 2013). 360°C'de ilmenitin amonyum sülfat ile kavrulması, ilmenitin $TiOSO_4$ ve $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$'ye ayrışmasına yol açmış ve daha sonra kavrulmuş ürün, suda çözünür sülfatları uzaklaştırmak için iki aşamalı liç ile süzülmüştür (W. Liu vd., 2017). İlmenitten titanyum dioksit hazırlamak için katı faz veya sıvı faz yoluyla sülfürik asit ayrışması önerilmiştir.

İlmenit içindeki titanyumun çoğu, ilk olarak 150°C'de %80-85 H_2SO_4 ile ayrıştırma ve ardından ürünlerin su liçi ile titanyum sülfat çözeltisi olarak geri kazanılmıştır (Xiong vd., 2013). Katı faz sülfürik asit ayrışması ile yüksek saflıkta TiO_2 elde edilebilmesine rağmen, bu yöntemin dezavantajı, daha yüksek H_2SO_4 konsantrasyonu, H_2S, SO_2 ve SO_3 gibi büyük miktarda zehirli gaz salınımı ve yüksek sıcaklık gerektirmesidir (Baba vd., 2013; L. Sui & Zhai, 2014; Xiong vd., 2013). Katı fazın sülfürik ayrışmasının bu dezavantajları, sıvı faz yöntemiyle aşılabilir. Z. Li vd., 2016, ilmenitten elde edilen titanyumun çoğunun 13.5 M H_2SO_4, 120 dakika boyunca 160°C optimum koşullar altında bozunduğunu bildirmiştir.

3.4. Asit Liç İşlemleri

3.4.1. Sülfürik Asit Liçi

İlmenitin sülfürik asit çözeltisi ile çözünmesi Denklem (3.5) ile ifade edilebilir (Nurul 2016).

$$FeTiO_3+2H_2SO_4 \rightarrow TiSO_4+FeSO_4+2H_2O \quad (3.5)$$

Titanyumun sülfürik asit çözeltisi ile ilmenitten çözünme kinetiği, partikül boyutu, sıcaklık, reaksiyon süresi, katı/sıvı oranı ve sülfürik asit konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Barton & McConnel, 1979; Nayl, A. A. vd., 2009a; Subagja, R. vd., 2013; Welham & Llewellyn, 1998; S. Zhang & Nicol, 2010). Welham ve Llewellyn (1998), ilmenitin 120°C'de 8 saat süreyle sülfürik asit liçinin iki aşamadan oluştuğunu belirtmişlerdir. İlk aşama, bulk transport ile kontrol edilirken, ikinci aşama kimyasal olarak kontrol edilmiştir (büzülen çekirdek modeli, reaktifin gözenekli bir reaksiyon ürünü tabakası yoluyla mineral yüzeyine difüzyonu). Barton ve Mcconnel (1979), 65-80°C sıcaklık aralığında ilmenitin sülfürik asit ile liç hızının kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğini bildirmiştir. KOH işleminden sonra ilmenit macununun liç kinetiği, kimyasal kontrol modeli ile daha iyi tanımlanmıştır (Nayl, A. A. vd., 2009a). KOH işleminden sonra ilmenit macunundan titanyum süzüntüsü üzerine yapılan son kinetik çalışma da kimyasal reaksiyonun ilmenit macununun yüzeyinde gerçekleştiğini göstermiştir (Subagja, R. vd., 2013). İndirgeyici ajanlar olmadan sülfürik asitte ilmenitin liç hızı, mineral yüzeyindeki yavaş bir kimyasal reaksiyonla kontrol edilirken, ilmenitin çözünme hızı, titanöz iyonların varlığında önemli ölçüde artar (S. Zhang & Nicol, 2010). Büzülen çekirdek modeli, titanyum (III) iyonlarının mevcudiyetinde ilmenitin süzülmesini tarif etmek için uygundur. Sülfürik asit çözeltisinde ilmenit liçi için rapor edilen kinetik parametrelerin bir özeti Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Sülfürik asit çözeltisinde ilmenit liçi için rapor edilen kinetik parametrelerin özeti (Nguyen & Lee, 2019)

Ön-iyileştirme	Koşullar	Aktivasyon enerjisi,kJ mol^{-1}	Referanslar
Mekanik aktivasyon	50% H_2SO_4; 80–120°C; S/L = 1/50	15/70	(Welham & Llewellyn, 1998)
Mekanik aktivasyon	15.4M H_2SO_4; 100–198°C S/L = 3/100	72,6	(Liang vd., 2005)
Mekanik aktivasyon	1.8–12.9M H_2SO_4; 70–100°C; S/L = 1/10	65-70	(Sasikumar vd., 2007)
Mekanik aktivasyon	5–20% H_2SO_4; 70–100°C; S/L = 1/10	38	(C. Li vd., 2007)
KOH	2–8M H_2SO_4; 75–175°C; S/L = 1/9	30,6	(Nayl, A. A., and Aly, H. F., 2009)

Liç işleminde partikül boyutu, zaman, sıcaklık, reaktif konsantrasyonu önemli faktörlerdir. Liç hızını artırmak için mevcut seçenekler ya parçacıkların boyutunu azaltmak ya da liç çözeltisindeki sıcaklık ve reaktif konsantrasyonunu artırmaktır (Habashi, 1998; Nurul, A., 2016). Bu nedenle, liç verimliliğini artırmak için yukarıda belirtilen faktörlerin kontrol edilmesi gerekir. Bu amaçla ilmenitin asit liçine etki eden faktörler detaylı olarak incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda ilmenitin partikül boyutunda bir azalma ile liç hızını arttırılmıştır, ancak 105-74 μm'den küçük partikül boyutlarında etkinin zayıf olduğunu bildirilmiştir (Nayl, A. A. vd., 2009a, 2009b; Nayl, A. A., and Aly, H. F., 2009). Li ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada liç süresi arttırıldıkça demirin çözünmesi artmış titanyumda ise ters bir eğilim olduğu gözlemlenmiştir (Jia vd., 2014; C. Li, Liang, song, vd., 2008; C. Li, Liang, & Wang, 2008; C. Li vd., 2007). Titanyum ve demirin liç davranışındaki bu farkın, titanyumun daha fazla çözünmesini önleyen çözünmüş titanyumun hidrolizinden kaynaklandığı bildirilmiştir (C. Li vd., 2007).

Sülfürik asit çözeltisi kullanılarak ilmenitin liç hızı, reaksiyon sıcaklığına son derece duyarlıdır. Yapılan çalışmalarda hem titanyum hem de demir aynı anda konsantre sülfürik asit çözeltisi ile çözülmüştür ve sıcaklık arttıkça bu metallerin liç yüzdesi artmıştır (Barton & McConnel, 1979; Nayl, A. A. vd., 2009a; Sasikumar vd., 2007; Subagja, R. vd., 2013; S. Zhang & Nicol, 2010). Li ve Jia 'nın çalışmalarında düşük H_2SO_4 konsantrasyonu kullanıldığında reaksiyon sıcaklığı kontrol edilerek liç işleminde titanyum ve demirin ayrılması sağlandı (Jia vd., 2014; C. Li vd., 2007). Demirin liç yüzdesi %20 H_2SO_4 kullanılarak sıcaklıkla artarken, titanyumun yüksek sıcaklıkta çözeltideki kararsızlığı nedeniyle titanyumun liç yüzdesi azalmıştır (C. Li vd., 2007). Jia vd., 2014, Panzhihua ilmenitten elde edilen demirin çoğunun, 150°C'de %20 H_2SO_4 kullanılarak seçici olarak süzüldüğünü, Ti'nin süzme yüzdesinin ise %1'den az olduğunu bildirdi. Çözünmüş titanyum iyonunun hidrolizi, 125–200°C gibi yüksek sıcaklık aralığında liç işlemi sırasında eşzamanlı olarak ortaya çıkar ve titanyumun liç veriminde bir azalmaya neden olmuştur (Jia vd., 2014).

Yapılan çalışmalarda asit konsantrasyonunun artmasıyla titanyumun liç yüzdesi arttığı bildirilmiştir (L.A. Yousef, 2015; Nayl, A. A. vd., 2009a; Nayl, A. A., and Aly, H. F.,

2009; Sasikumar vd., 2007; Subagja, R. vd., 2013; S. Zhang & Nicol, 2010). Woranart ve Theeraporn (2013) titanyum çökeltilerinin oluşumu nedeniyle 90°C'de 12– 18M asit konsantrasyon aralığında titanyum çözünmesinde önemli bir azalma bulmuşlardır. Han ve ark. (1987), $TiOSO_4$ ve $FeSO_4$'ün, 98°C'de suda çözünür olan 16M H_2SO_4'ten daha yüksek bir sıcaklıkta oluştuğunu bildirmiştir. Li vd. (2008a), (2007) 100°C'nin altında orta dereceli sülfürik asit çözeltisi kullanarak ilmenitin süzülmesini inceledi. Çözünmüş titanyumun hidrolizi nedeniyle titanyumun liç yüzdesi %10-40 asit konsantrasyonu aralığında çok düşüktü (C. Li, Liang, & Wang, 2008; C. Li vd., 2007). Jia vd. (2014), sülfürik asit konsantrasyonu %40'tan yüksek olduğunda yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmemiş ilmenitin yüzeyinde kompakt bir tabaka oluştuğunu ve bunun demirin sızmasını engellediğini bildirmiştir.

Sülfürik asit çözeltisi kullanılarak ilmenitin liç verimliliği, indirgeyicilerin varlığında geliştirilebilir. $FeSO_4$ yokluğunda ve varlığında sülfürik asit çözeltisi kullanılarak ilmenitin basınçla süzülmesi Jia ve diğerleri tarafından araştırılmıştır. $FeSO_4$ konsantrasyonunun artmasıyla demirin liç yüzdesi önemli ölçüde azalırken titanyumunki istikrarlı bir şekilde yükselmiştir (Jia vd., 2014). $FeSO_4$'ün varlığı, etkili H_2SO_4 konsantrasyonunda bir artışa neden olan demir iyonlarının hidrasyonunu desteklemektedir. Zhang ve Nicol (2010), sülfürik asit çözeltisinde Ti(III) iyonlarının ve SO_2 gazının bulunmasının, yüzeyde bir redoks reaksiyonu ile ilmenit içindeki demiri (III) azalttığını ve böylece titanyumun çözünme hızını hızlandırdığını bulmuşlardır. Bununla birlikte, SO_2'nin titanyumun liç verimliliği üzerindeki etkisi, Ti(III) ile elde edilebilecek daha düşük potansiyel nedeniyle Ti(III) iyonlarınınkinden önemli ölçüde daha azdır (S. Zhang & Nicol, 2010).

3.4.2. Hidroklorik Asit Liçi

İlmenitin hidroklorik asit çözeltisindeki genel çözünme reaksiyonu Denklem (3.6) ile gösterilebilir (Nurul, A., 2016).

$$FeTiO_3 + 4HCl \rightarrow TiOCl_2 + FeCl_2 + 2H_2O \quad (3.6)$$

Olanipekun (1999) tarafından, 70-90°C sıcaklık aralığında hidroklorik asit çözeltisi kullanılarak Nijerya'da ilmenitin liçi üzerine kinetik bir çalışma rapor edilmiştir. Yazar,

reaksiyon sırasında iki difüzyon işleminin meydana geldiğini belirtmiştir: (i) H^+ difüzyonu ve (ii) reaksiyona girmemiş çekirdekte yüzey kimyasal reaksiyonu tarafından üretilen Ti^{4+} ve Fe^{2+} difüzyonu. H^+'nın difüzyon hızı Ti^{4+} ve Fe^{2+}'dan daha hızlı olduğu için, reaksiyon hızı titanyum (VI) ve demir(II)'nin ürün tabakası boyunca difüzyonu ile kontrol edilir (Olanipekun, E., 1999). Ramazan vd. (2016) ayrıca hidroklorik asit çözeltisi ile çözünme hızının difüzyon kontrollü olduğunu ve görünür aktivasyon enerjisi 17 kJ/mol olan büzülen çekirdek modelini takip ettiğini bildirmiştir. Rutil cevherinin HCl çözeltisinde liç işlemine ilişkin kinetik veri analizi, çözünme mekanizmasının difüzyon kontrollü büzülen bir çekirdek modelini izlediğini göstermiştir (Baba vd., 2009). Büzülen çekirdek modelinin ayrıca 60–80°C ve 85–90°C reaksiyon sıcaklığı aralığında ilmenitin liç verilerine uygun olduğu bulunmuştur (Haverkamp vd., 2016). Tsuchida vd. (1982), titanyumun ilmenitten çözünme hızının, 30-50°C sıcaklık aralığında yüzey kimyasal reaksiyonunun hız belirleyici adımına dayanan hız denklemi ile iyi bir şekilde ifade edildiğini, yüzey kimyasal reaksiyonunun çok hızlı hale geldiğini ve çözünmenin çok hızlı olduğunu bulmuştur. Bununla birlikte, 70°C'de 4 saat veya 80°C'de 3 saat sonraki oranlar, cevherin yüzeyinde sulu titanyum (IV) oksidin çökelmesine bağlı olarak oran denkleminden sapmıştır (Tsuchida vd., 1982). Aşağıda Tablo 3.3'de hidroklorik asit çözeltisinde ilmenit liçi için rapor edilen kinetik parametrelerin bir özetini göstermektedir. İlmenitin hidroklorik asit liçi sırasında hız belirleme aşaması (Van Dyk vd., 2002) tarafından rapor edilmiştir. Titanyum ve demir hidroklorik asit çözeltisi içinde çözülür, böylece liç hızı kimyasal reaksiyon kontrollü bir mekanizma ile ilerler. Sonraki adımlar titanyum türlerinin oluşumu ile kontrol edilir. Ti(IV), çözeltideki titanyum konsantrasyonu 3-10 M'yi aştığında hidroklorik asit çözeltilerinde polimerleşir ve daha sonra polimer zincirlerinin reaksiyon ara yüzeyinden difüzyonu, liçte hız sınırlayıcı adım haline gelir. Belirli bir süre sonra liç çözeltisindeki titanyum konsantrasyonu belirli bir seviyeye yükselir ve partiküllerin gözeneklerinde ince partiküller şeklinde $TiOCl_2$ oluşumuna neden olur. Bu nedenle, hız belirleme aşaması, reaksiyona giren türlerin ürün katmanı boyunca difüzyonuna dönüşmüştür (Van Dyk vd., 2002). Yazar ayrıca, hidrojen iyonlarının reaksiyon ara yüzeyine difüzyonunun, asit konsantrasyonundaki azalmanın mevcut ürün katmanında bir $TiO_2.H_2O$ çökeltisinin oluşumuna yol açması nedeniyle, yüksek katı-asit oranında hız sınırlayıcı adım olduğunu bulmuştur.

Tablo 3.3. Hidroklorik asit çözeltisinde ilmenit liçi için rapor edilen kinetik parametrelerin bir özeti (Nguyen & Lee, 2019)

Ön-iyileştirme	Koşullar	Aktivasyon enerjisi, kJ mol^{-1}	Referanslar
-	7.2–9.6M HCl; 70–90°C; S/L = 0.5/150	67.1 (Ti) 62.4 (Fe)	(Olanipekun, E., 1999)
-	11.3–11.6M HCl; 30–80°C; S/L = 5/200	81.2 (Ti) 73.2 (Fe)	(Tsuchida vd., 1982)
-	2M HCl; 80°C; S/L = 1/100	38.4 (Ti)	(Baba vd., 2012)
-	20% HCl; 40–110°C; S/L = 1/6	17.6 (Ti)	(Ramadan vd., 2016)
Oksidasyon ve İndirgeme	5–15% HCl; 30–75°C; S/L = 1/100	30 (Fe)	(Sarker vd., 2006)
-	6 M HCl +0.5M CH_3-H2O; 45–110°C; S/ L = 2/100	16.5 (Ti), 21.8 (Fe) 66 (Ti), 90 (Fe)	(Habib vd., 2016)

Titanyum ve demirin çözünme oranları parçacıkların ortalama başlangıç çapı ile ters orantılı şekilde belirlenmiştir (Abdou vd., 2015; El-Hazek vd., 2007; Mehdilo & Irannajad, M., 2012; Ramadan vd., 2016; Samal, 2011). Parçacık boyutundaki azalma ile ilmenitin liç yüzdesindeki artış, liç çözeltisine maruz kalan daha geniş yüzey alanından kaynaklanmaktadır (Abdou vd., 2015; Ramadan vd., 2016). Buna karşılık, Van Dyk vd. (2002), tüm parçacık boyutları için titanyum ve demirin çoğunun HCl çözeltisinde çözüldüğünü bulmuştur. Reaksiyon süresi, ilmenitin liç verimini önemli ölçüde etkilemiştir. Reaksiyon süresi 2 saate çıkarken, konsantre HCl çözeltisi kullanılarak titanyum ve demirin ilmenitten çözünme verimliliği istikrarlı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir (Abdou vd., 2015; El-Hazek vd., 2007, s.;

L.A. Yousef, 2015; Nayl, A. A., and Aly, H. F., 2009; Samal, 2011). Zamanın artmasıyla liç veriminin artması, ilmenit ve hidroklorik asit çözeltisi arasındaki uzun süreli temas süresi ile ilgilidir (Gireesh vd., 2013). Bununla birlikte, titanyumun hidrolizi nedeniyle liç süresinin 2 saatten 5 saate uzatılmasında titanyum ve demirin çözünmesi üzerinde hafif bir olumsuz etki olmuştur (L. Zhang vd., 2011). 3 saatlik liçten sonra titanyum iyonlarının görünür hidrolizinde büyük miktarda H^+ üretilmiş, bu da iyonik gücün artmasına ve hidroklorik asidin reaktivitesinin artmasına neden olmuştur ve bu nedenle ilmenit içindeki demir hızla liçlenebilir (L. Zhang vd., 2010, 2011). HC1 çözeltisi kullanılarak titanyum üzerinde demirin seçici liçi, bazı çalışmalarda reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Kalıntıdaki demirin liç yüzdesinin ve TiO_2 içeriğinin zamanla biraz arttığı gözlemlenmiştir (C. Li, Liang, & Wang, 2008; Mahmoud vd., 2004; Ramadan vd., 2016; Razavi vd., 2014).

Sıcaklığın 25°C'den 80°C'ye yükselmesiyle titanyum ve demirin ilmenit içindeki liç yüzdesi önemli ölçüde artmıştır (Abdou vd., 2015; Baba vd., 2009; Das vd., 2013; El-Hazek vd., 2007; L.A. Yousef, 2015; Lasheen, 2005). Daha yüksek sıcaklıklarda (>80°C), ilmenitin yüksek liç verimi elde edilmesine rağmen bu koşullar altında artan HCl buharı kaybı ve çözünmüş titanyumun hidrolizi gibi çeşitli dezavantajlar belirlenmiştir (Baba vd., 2009; Das vd., 2013; Tao, T. vd., 2012). El Hazek vd. (2007) ve Lasheen (2005), oda sıcaklığında demir ve titanyumun düşük liç veriminin ilmenitin düşük reaktivitesinden kaynaklandığını, demirin liç yüzdesinin sıcaklığın 20° artmasıyla titanyumdan daha hızlı arttığını bildirmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış, iyonların hareketliliğinin artmasına yol açarak katı ve sıvılardaki reaktanlar arasındaki etkileşimi artırmıştır (Gireesh vd., 2015). Ancak reaksiyon sıcaklığının 100°C'nin üzerine çıkması, titanyumun yüksek polimerizasyonu ve hidrolizi nedeniyle demiri etkilemeden titanyumun liçini etkilemektedir (Abdou vd., 2015; El-Hazek vd., 2007; L.A. Yousef, 2015). Orta düzeyde HCl çözeltisi kullanılarak ilmenitten yüksek saflıkta TiO_2 üretimi için liç sıcaklığı oldukça önemlidir (Guo vd., 2014; Lasheen, 2005; S. Liu vd., 2015; Mahmoud vd., 2004; Ramadan vd., 2016; Razavi vd., 2014; Tao, T. vd., 2012). Demirin liç yüzdesi, 4M HCl kullanılarak 90°C'ye kadar sıcaklık artışıyla hızla arttı ve herhangi bir sıcaklıkta çökeltide çoğu TiO_2 kaldığı belirlenmiştir (Lasheen, 2005). $TiOCl_2$'nin hidroliz reaksiyonunun, daha yüksek sıcaklıkta çok daha iyi olduğu bilinmektedir, bu nedenle, orta dereceli HCl çözeltisi kullanılarak ilmenit çökeltisinden TiO2'nin geri kazanım yüzdesi, sıcaklığın belirli bir seviyeye artmasıyla artmıştır (Guo vd., 2014; S. Liu vd., 2015; Mahmoud vd., 2004; Ramadan vd., 2016; Razavi vd., 2014). Middlemas vd. (2013) çözünmüş titanyumun su ile reaksiyona girerek ortotitanik asit, $Ti(OH)_4$ veya $TiO_2.2H_2O$ (düşük sıcaklıkta) ve metatitanik asit, $Ti(OH)_2$ veya $TiO_2.H_2O$ (düşük sıcaklıkta) gibi çözünmeyen hidratlar oluşturabileceğini bildirmiştir (Middlemas vd., 2013). Yüksek sıcaklık). Liç süresini ve sıcaklığını azaltmak için klorür proseslerinden elde edilen titanyum içeren minerallerin liç işlemi, liç sırasında partikül boyutunun küçülmesi nedeniyle ultrasonik titreşimler kullanılarak gerçekleştirilebilir (Narayana vd., 1997; Swamy vd., 1995). Ultrasonun diğer bir avantajı, titanyum içeren minerallerin çökeltisinde klor içeriğini azaltmaktır (Narayana vd., 1997; Nguyen & Lee, 2019).

Denklem (3.6), hidroklorik asit konsantrasyonunun demirin çözünmesini desteklediğini ve asit konsantrasyonunu kontrol ederek titanyumu çözebileceğini göstermektedir

(Jonglertjunya & Rubcumintara, 2013; Liddell, 1988; Swanepoel vd., 2011; Wahyuningsih vd., 2013). Nayl ve Aly (2009), ön işleme tabi tutulmuş ilmenitten titanyum ve demirin çökelti yüzdesinin, asit konsantrasyonunun 9M HCl'ye artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Samal (2011) ayrıca yüksek asit konsantrasyonunda oluşmayan $TiOCl_2$ çökelmesi nedeniyle titanyumun liç yüzdesinin düşük asitte demirden daha düşük olduğunu bulmuştur. El Hazek vd. (2007), titanyumun yüksek katı/sıvı oranında (k/s) hidrolizini bastırmak için 80°C'de yüksek asit konsantrasyonu (12M) ile liç gerektiğini öne sürmüştür. Diğer araştırmacılar ayrıca yüksek asit konsantrasyonunda titanyum ve demirin çözünmesinin arttığını ve bu metallerin maksimum liç yüzdesinin diğer koşullara bağlı olarak belirli bir HCl konsantrasyonunda elde edildiğini bulmuşlardır (Abdou vd., 2015; Baba vd., 2012; Das vd., 2013; El-Hazek vd., 2007; L.A. Yousef, 2015; Middlemas vd., 2013; Olanipekun, E., 1999). Ön işleme tabi tutulmuş titanyum cürufunun liç çözeltisi oldukça bulanık şekilde elde edilmiş ve 50°C'de 0.75–1.5M HCl aralığında filtre edilmesi zor bir şekilde sağlanmıştır (Middlemas vd., 2013). Yazar, HCl konsantrasyonu 1.5 M'den yüksek olduğunda süzüntünün berraklaştığını ve daha az ince asılı partiküllere sahip olduğunu ancak bu çözeltide birkaç gün sonra çökelmenin meydana geldiğini bildirmiştir (Middlemas vd., 2013). Çözünmüş titanyumun hidrolizinin ya düşük asitlikte ya da düşük sıcaklıkta meydana geldiği açıktır. Mahmud vd. (2004), titanyumun ihmal edilebilir düzeyde olmasına karşın, hemen hemen demirin, indirgeme koşulları altında ağırlıkça %30 HC1'de çözüldüğünü bulmuştur. Guo vd. (2014) ve Ramazan vd. (2016) ayrıca ağırlıkça %20 HCl'nin demirin seçici liçi için uygun bir asit konsantrasyonu olduğunu ve dolayısıyla kalıntıdaki TiO2 içeriğini arttırdığını öne sürmüştür. Liu vd. (2015), kalıntıdaki TiO_2'nin geri kazanım yüzdesinin, konsantrasyonunun 200'den 240 g/L'ye artmasıyla arttığını belirtmiştir. Bu literatüre göre %92'den fazla TiO2 içeren bir ürün elde etmek için liçte 220 g/L'den yüksek HCl kullanılmalıdır. Diğer araştırmacılar ayrıca asit konsantrasyonu 2'den 12 M'ye yükseldikçe demirin liç etkinliğinin arttığını ancak TiO_2'nin çözünürlüğünün bu asit konsantrasyon aralığında ihmal edilebilir göründüğünü bulmuşlardır (Gireesh vd., 2015; Lasheen, 2005; Nguyen & Lee, 2019). İlmenitin süzülmesindeki zorluk, hematitin ilmenit içindeki iç içe büyümesine atfedilir ve hematitin çözünme etkinliğini arttırmak için bir indirgeyici ortama ihtiyaç vardır. İndirgeyici olarak liç ortamında metalik demir tozunun bulunması, Fe(III)'ün indirgenmesi yoluyla ilmenitin çözünme verimliliğinin artmasına neden olur (Wahyuningsih vd., 2013). Ancak demirin çözünmesi asit tüketimini arttırdığından ve dolayısıyla miktarın kontrolünü arttırdığı için, çok miktarda demir tozu

ilavesi ilmenitin liçi üzerinde olumsuz etkiye yol açmıştır (El-Hazek vd., 2007, s.; Wahyuningsih vd., 2013, 2014). İndirgeyici liçte demir tozunun miktarı önemlidir. Lasheen (2005), hidroklorik asit çözeltisine %6 demir tozu eklenmesinin, demirin çözünmesini giderek hızlandırdığını ve bunun sonucunda kalıntının TiO_2 içeriğinde bir artışa yol açtığını bulmuştur. İndirgeyici liç işlemi sırasında, az miktarda bir indirgeyici fazlalığı Ti(IV)'ü Ti(III)'e indirgeyebilir, bu da Fe(II) iyonlarının Fe(III)'e oksitlenme eğilimini azaltır (Mahmoud vd., 2004). Ferrik demirin indirgeyici çözünmesi, tane yapısının parçalanması nedeniyle ilmenit cevherinin reaktivitesini arttırmış ve asit protonlarının cevher partiküllerinde oluşturulan gözeneklere daha fazla difüzyonuna neden olmuştur (Mahmoud vd., 2004). Bu işlemde, çözünmüş Ti (IV) hidrolize edilir ve çökeltilir, özütleme çözeltisinde esas olarak demir klorür kalır ve ilmenit kalıntısında yüksek saflıkta Ti02 konsantrasyonu arttırılmış olur. HCl çözeltisinde ilmenitin liçinin, liç çözeltisindeki klorür ve sülfat iyonu konsantrasyonuna da bağlı olduğu bulunmuştur (Das vd., 2013; Gireesh vd., 2013). İlmenit cevherlerinin $CaCl_2$, $MgCl_2$ ve NaCl gibi klorür tuzlarının varlığında HCl çözeltisi ile liçi üzerine yapılan çalışma, titanyum ve demirin liç veriminin $CaCl_2$ > $MgCl_2$ > NaCl mertebesinde olduğunu göstermiştir (Das vd., 2013). $CaCl_2$ çok yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan HCl liç işleminde en etkili tuz olmuştur (Das vd., 2013). HCl çözeltisindeki sülfat tuzlarının mevcudiyetinin de ilmenit içindeki demirin süzülmesinde daha etkili olduğu bulunmuştur. $CaSO_4$, $MgSO_4$, $NaSO_4$ ve K_2SO_4 gibi sülfatların miktarının artmasıyla demirin liç yüzdesi artmış ve böylece liç edilen kalıntıdaki titanyum içeriği ve saflığı zenginleştirilmiştir (Gireesh vd., 2013). Yazar, iki değerlikli metal sülfatların (Ca ve Mg), tek değerli metal sülfatlardan (Na ve K) daha iyi performansa sahip olduğunu bildirmiştir. H_2O_2 mevcudiyetinde HCl çözeltisi kullanılarak ilmenitten demirin liç verimi de ultraviyole (UV) mevcudiyeti ile arttırılmıştır (Jayaweera vd., 2011). UV ışığı ile süzme etkinliğinin iyileştirilmesi, foto ayrışma ve bunun sonucunda FeTiO3 ve HCl'nin kimyasal reaksiyonunun hız belirleyici adım olmasına neden olan ilmenit partiküllerinin gözeneklerinde polimerik titanyum türlerinin birikmemesi ile ilgili olabilir (Nguyen & Lee, 2019).

3.4.3. Liç Verimliliğinin Karşılaştırılması

TiO_2'nin geri kazanım verimliliği ve Fe_2O_3'ün HCl ve H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak ilmenitinden liç verimliliği Mehdilo ve Irannajad (2012) tarafından karşılaştırılmıştır.

Belirledikleri optimum koşullar altında, HCl liçinden elde edilen titanyum oksit konsantresinin içeriği ve saflığı, H_2SO_4 liçinden elde edilenlerden daha yüksekti (Mehdilo & Irannajad, M., 2012). Yazar, ilmenitten TiO_2 pigment üretimi için HCl liçinin bir başka avantajının atıktan HCl'nin kolay geri kazanılması olduğunu bildirmiştir. Razieh (2014) ayrıca TiO_2'nin H_2SO_4 liç sisteminden geri kazanım verimliliğinin HCl liçten biraz daha düşük olduğu konusunda hemfikirdir. HCl'deki ilmenitin çözünme kinetiği, H_2SO_4'tekine kıyasla marjinal olarak uygun görünmektedir (Sasikumar vd., 2004). Bununla birlikte, titanyumun HCl'de artan çözünmesi, uzun süreli liç süreleri için daha yüksek sıcaklıkta, düşük asit konsantrasyonunda hidroliz ve çökelme reaksiyonlarından etkilenir (El-Hazek vd., 2007; Middlemas vd., 2013).

3.5. Alkali Liç Prosesi

Son otuz yılda, TiO_2 pigmenti veya titanyum metal üretimi için endüstriyel yolların doğasında bulunan bazı ekonomik ve çevresel sorunların üstesinden gelmek için birkaç yeni konsept geliştirilmiştir. Bu yeni proseslerin çoğu, sülfat ve klorür prosesinden önemli ölçüde daha düşük bir maliyet ve çevresel etki ile düşük dereceli ilmenit konsantrelerinden doğrudan TiO_2 pigmenti üretmeyi amaçlamıştır. Yeni süreçler, düşük enerji maliyeti ve daha az yan ürün gibi birkaç avantaj sunmaktadır. Hidrometalurjik yol, endüstriye büyük maliyet faydaları getirme potansiyeline sahiptir (Mahmoud vd., 2004). Ancak bu süreçlerin hiçbiri pilot aşamanın ötesine geçememiştir (Filippou & Hudon, 2009). Titanyum dioksitin geri kazanımını artırmak ve mevcut proseslerin işletme ve sermaye maliyetlerini en aza indirmek için birkaç yeni girişimde bulunulmuştur. Sonuç olarak, önceki araştırmacılar, farklı liç koşullarına, ligandlara veya indirgeyicilere göre 3 farklı kategoriye ayrılabilecek birkaç olası ayrıştırıcı araştırmışlardır (Nurul, A., 2016).

(i) Atmosferik koşullarda sülfürik asit, hidroklorik asit, oksalik asit ile asit liçi.
(ii) Oksidasyon ve indirgeme, mekanik aktivasyon, hidrotermal dönüşüm gibi ön iyileştirme yöntemleri.
(iii) KOH ve NaOH gibi çözücüler kullanılarak alkali liçi (Nurul, A., 2016).

Sentetik rutil üretimi için asit veya alkali liç içeren hidrometalurjik proseslerin gelişimi üzerine çalışmalar yapılmıştır ancak ilmenit cevherlerinin zayıf asitli ve alkalin liçi ve asit ve alkalin liç arasındaki liç performansının karşılaştırılması ile ilgili literatürlerde

çalışmalar azdır. İlmenitten titanyum dioksit üretimi için geleneksel ve yeni ortaya çıkan süreçler arasındaki yaşam döngüsü değerlendirmesinin karşılaştırması, kümülatif enerji talebi ve CO_2'nin gelişimi temelinde yapılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre, alkali kavurma, liç, hidroliz, kalsinasyon ve alkali ve asidin rejenerasyonundan oluşan yeni proses, atık üretimi temelinde geleneksel proseslerden daha iyidir (Middlemas vd., 2015).

Çin Bilim Akademisi'ndeki (CAS) araştırmacılar sodyum veya potasyum hidroksit çözeltileri ile titanyum cürufundan titanyum dioksit hazırlamak için yeni bir proses patenti almışlardır (Y. Liu vd., 2006; Qi, T. vd., 2005; Tong, Q.J. vd., 2007; Xue vd., 2009; W. Zhang vd., 2011). İlmenit, atmosferik basınç altında konsantre KOH veya NaOH solçözeltilerinde ayrıştırılır ve ayırma ile yüksek titanyum ve düşük demir içeren bir ara madde elde edilir. Bu ara madde, daha sonraki işlemden sonra pigment dereceli titanyum dioksite dönüştürülebilir. Denklem (3.7)'de ilmenitin konsantre KOH çözeltileri ile reaksiyonu, potasyum titanat ($K_4Ti_3O_8$) ve demir oksit oluşumuna yol açmıştır (W. Zhang vd., 2011):

$$3FeTiO_3+4KOH \rightarrow K_4Ti_3O_8+3FeO+2H_2 \quad (3.7)$$

Potasyum titanatın faz dönüşümü, potasyum titanatın asit çözeltisi (pH 2.0) içinde 25 °C'de 60 dakika hidrolize edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sulu titanyum dioksit, iyi kristalize anataz TiO_2'yi oluşturmak için 400 °C'de kalsine edildi. Titanyum cürufundaki yaklaşık %95-98 Ti, optimal koşullar altında ekstrakte edilebilir. Ayrıca üründeki TiO_2 saflığı %99,3'e kadar çıkmıştır (W. Zhang vd., 2011). Titanyum cürufundan titanyum dioksit üretimi için kostik liç kullanan benzer bir proses, Zhang ve diğerleri (2009) tarafından rapor edilmiştir. İnce öğütülmüş titanyum cürufu (- 61+ 51 um), 4 saat boyunca 220 °C'de 4 M 'lik bir alkali/TiO_2 oranı kullanılarak 10 M NaOH çözeltisi ile reaksiyona sokulduğunda neredeyse tam titanyum çözünmesi sağlanmıştır (W. Zhang vd., 2011). Hidrotermal ürün, XRD tarafından $Na_4Ti_3O_8$ olarak tanımlanmıştır. Rutil yapılı titanyum dioksit, pH 1.20 aralığında 100 °C'de asit eklendiğinde asitleştirme ve katyon değişimi ile elde edilmiştir. HCl kullanıldığında TiO_2'nin saflığı %99 idi. Geleneksel ilmenit iyileştirme işlemiyle karşılaştırıldığında, titanyum cürufunun alkali çözeltiler içinde süzüldüğü işlem, nispeten yumuşak reaksiyon koşulları gerektirir ve titanyum cürufunun yüksek bozunma hızı, nispeten düşük sıcaklık ve atmosfer basıncı altında gerçekleştirilebilir. Bu nedenle, bu teknolojinin enerji tüketimi mevcut olanlardan daha

düşüktür (W. Zhang vd., 2011). Aşağıda Tablo 3.4'de ilmenitin alkali liçi için rapor edilen çalışmaların bir özeti gösterilmektedir.

Tablo 3.4. İlmenitin alkali liç çalışmalarının bir özeti

Koşullar	**Liç verimliliği, %**	**Ürün bileşimi, ağırlıkça %**	**Referanslar**
İlmenit, ağırlıkça %46.38 TiO2 * KOH ayrışması * Asit liçi: 6M HCl, 80°C, 2 saat, S/K = 6 * Hidroliz-kalsinasyon	Ti: 80 Fe: 17	TiO_2: 95.55 Fe_2O_3: 0.799 SiO_2: 0.55 Al_2O_3: 0.97	(L.A. Yousef, 2015)
İlmenit, ağırlıkça %46.38 TiO2 * KOH ayrışması * Asit liçi: %70 C2O4H2, 150°C, 3 saat, S/K = 5 *Hidroliz-kalsinasyon	Fe: 73 Ti: 93	TiO_2: 98 Fe_2O_3: 1.3 SiO_2: 0.04 MnO: 0.3	(Nayl, A. A., and Aly, H. F., 2009)
İlmenit, ağırlıkça %55.47 TiO2 * NaOH ayrışması * Asit liçi: HCl (pH = 2.0); 110°C, S/K = 150		Purity of TiO_2 > 99.4	(Y. Zhang vd., 2009)
İlmenit, ağırlıkça %75.8 TiO2 * NH4OH ayrışması *Asit liçi: 1 M HCl, S/K =3:1, pH=1.8. *Hidroliz-kalsinasyon		≥99.8% TiO_2	(Nayl, A. A. vd., 2009a)
İlmenit, ağırlıkça %55.1 TiO2 * NaOH ayrışması *Asit liçi: 4 M	Ti: 95–98	TiO_2 99.3%.	(Xue vd., 2009)
İlmenit, ağırlıkça %50.21 TiO2 * KOH ayrışması * Asit liçi: %5 HCl, Oksalat *Cox* = 1.2 M *Hidroliz-kalsinasyon		94.9% TiO_2, 2.5% iron	(Y. Wang vd., 2010)
İlmenit, ağırlıkça %- * KOH ayrışması * Asit liçi: 4 M HCl 70 ºC 15 dk *Hidroliz-kalsinasyon	Ti ve Fe 80		(Shojaei vd., 2014)
İlmenit, ağırlıkça %44.7 TiO2 * KOH ayrışması * Asit liçi: 9 M HCl 80 ˚C, EDTA *Hidroliz-kalsinasyon		%90 TiO_2	(Kordzadeh-Kermani vd., 2020)

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimsayallar Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan tüm kimyasalların tablosu

Kimyasal	**Formülü**	**Marka**	**Özelliği**
Hidroklorik asit	HCl	Merck	% 37
Nitrik asit	HNO_3	Merck	% 65
Sülfirik asit	H_2SO_4	Merck	% 95-97
Potasyum hidroksit	KOH	Merck	% 85
Magnezyum hidroksit	MgOH	Sigma	% 95
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	% 99
Kalsiyum hidroksit	CaOH	Merck	% 96
Lityum hidroksit	LiOH	Merck	% 98
Boraks	$Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$	Merck	
İlmenit	Fe_2TiO_3		

İlmenit cevherinin tanecik boyutunu küçültmek amacı ile Retsch PM 100 bilyalı öğütme cihazı kullanılmıştır. Öğütülen cevheri istenilen tanecik boyutuna ayırmak için 75 µm ile 100 µm aralığında Retsch elekler ve Retsch AS 200 elek sallayıcı cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2' de öğütme ve elek sallayıcı cihazlarının fotoğrafları gösterilmiştir. Deney düzeneği için kullanılan malzemeler sırası ile IKA C-MAG HS 7 ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Graham marka 300 mm 24/29 cam kondenser ve manyetik karıştırıcı. Deney sonrası süzme işlemi için 110 mm filtre kağıdı, vakum, 1000 ml nuçe erleni ve 120 mm nuçe hunisi süzme işlemi sonrası numuneyi kurutmak için ise Binder VD115 vakumlu

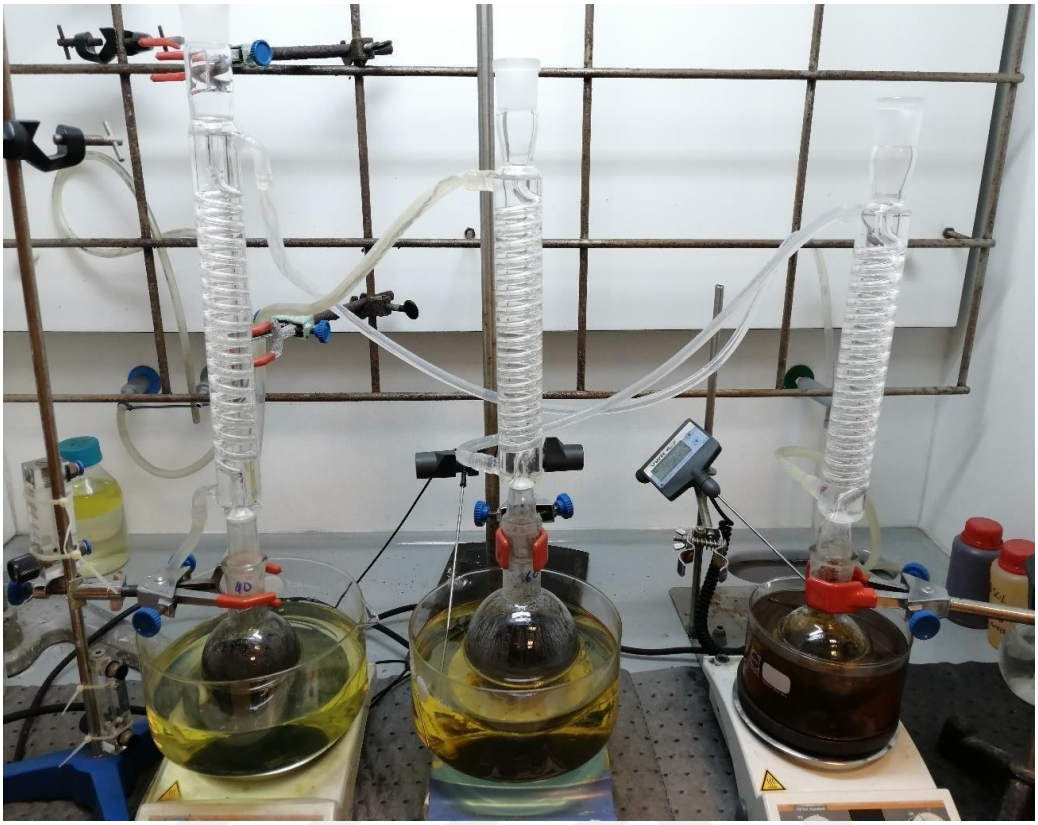
etüv kullanılmıştır. Şekil 4.3'de deney düzeneğinin fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Retsch PM 100 bilyalı öğütme cihazı



Şekil 4.2. Retsch AS 200 elek sallayıcı cihazı



Şekil 4.3. Liç işlemleri için deney düzeneği

4.2. Deneysel Çalışma

İlmenitin ilk olarak bir ön iyileştirme işlemi olan mekanik aktivasyon ile tanecik boyutu küçültülmüştür. Bu işlem için bilyalı öğütücüde 250 rpm hızında 3 dakikalık bir öğütme işlemi gerçekleştirilip öğütme işleminden geçen ilmenit 75-100 µm aralığında elenmiştir. Deneysel çalışma, 100-75 µm partikül boyutuna sahip 20 g ilmenit ile 100 ml 70% KOH'nin 120°C'de refluks sistemi kullanılarak 3 saat 500 rpm hızında karıştırılarak ilmenite alkali liç işlemi yapılmıştır. Çoğu çalışmada KOH etkisi araştırılmış, bu çalışmada farklı hidroksitler ile çalışılarak alkali ortamın etkisi araştırılmıştır. Aynı işlemler 70% LiOH, 70% NaOH, 35% $Ca(OH)_2$, 45% $Mg(OH)_2$ ve 35% Boraks kullanılarak tekrarlanmıştır. Reaksiyondan sonra oluşan bulamaç, vakum altında süzüldü. Şekil 4.4'de LiOH alkali liç işlemi sonrası oluşan bulamaç görünümü gösterilmektedir. Süzme işlemi sonrası kalan katı kısım, distile su kullanılarak karıştırılarak 3 kez yıkanmıştır. Yıkanan ilmenit numunesi, 1 gün boyunca 100°C'de bir

vakumlu fırında kurutulmuştur.



Şekil 4.4. LiOH alkali liç işlemi sonrası oluşan bulamaç görünümü

LiOH için konsantrasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak 40%'lık bir LiOH çözeltisi hazırlandı. 1:5 (katı:sıvı) oranı kullanılarak liç işlemi yapılmıştır. 120°C 3 saatlik bir liç işlemi sonrasında numune süzülüp yıkama işlemi yapıldı ve 100°C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Aynı işlemler 50% 60% ve 70%'lik LiOH konstrasyonları için de tekrarlandı. 40%'lık LiOH ile muamele görmüş ilmenite asit yıkama çalışmaları yapılmıştır.

8 M HCl, H_2SO_4, HNO_3 ve kral suyu (HNO_3+3HCl) gibi asitler kullanılarak alkali liç işlemi yapılmış ilmenit numunesine asit liç işlemi yapılmıştır. Asit liçi işlemlerinde 1:10 (katı:sıvı) oranı kullanılmıştır. Deney koşulları, 100°C'de 2 saat 500 rpm hızında refluks sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HCl asit liçi için yıkama aşaması çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan tek aşamalı HCl asit liçinin ardından 2. ve 3. aşamalı HCl yıkamalarının etkisi

de incelenmiştir. İlk yapılan HCl liçi sonrasında numune yıkanıp kurutulmuştur. Elde edilen kurutulmuş numunenin ağırlığına göre tekrar 1:10 oranında olacak şekilde hesaplamalar yapılarak çözelti hazırlandı ve liç işlemi gerçekleştirilmiştir. 2 aşamalı yıkamadan elde edilen numune tekrar yıkanıp kurutulduktan sonra kurutulmuş numunenin ağırlığına göre hesaplamalar yapılıp 3. aşama asit liç işlemi gerçekleştirilmiştir. HCl asit liçi için konsantrasyon çalışmaları yapıldı. Bir önceki çalışma ile aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde, 4, 6, 8 ve 10 M'lık çözeltiler hazırlandı ve 2 aşamalı asit liç işlemleri yapıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

İlmenit numunesinin içeriğini belirlemek amacı ile X ışını floresansı (XRF) analizi yapıldı. İlmenit cevherinin XRF analiz sonucu Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

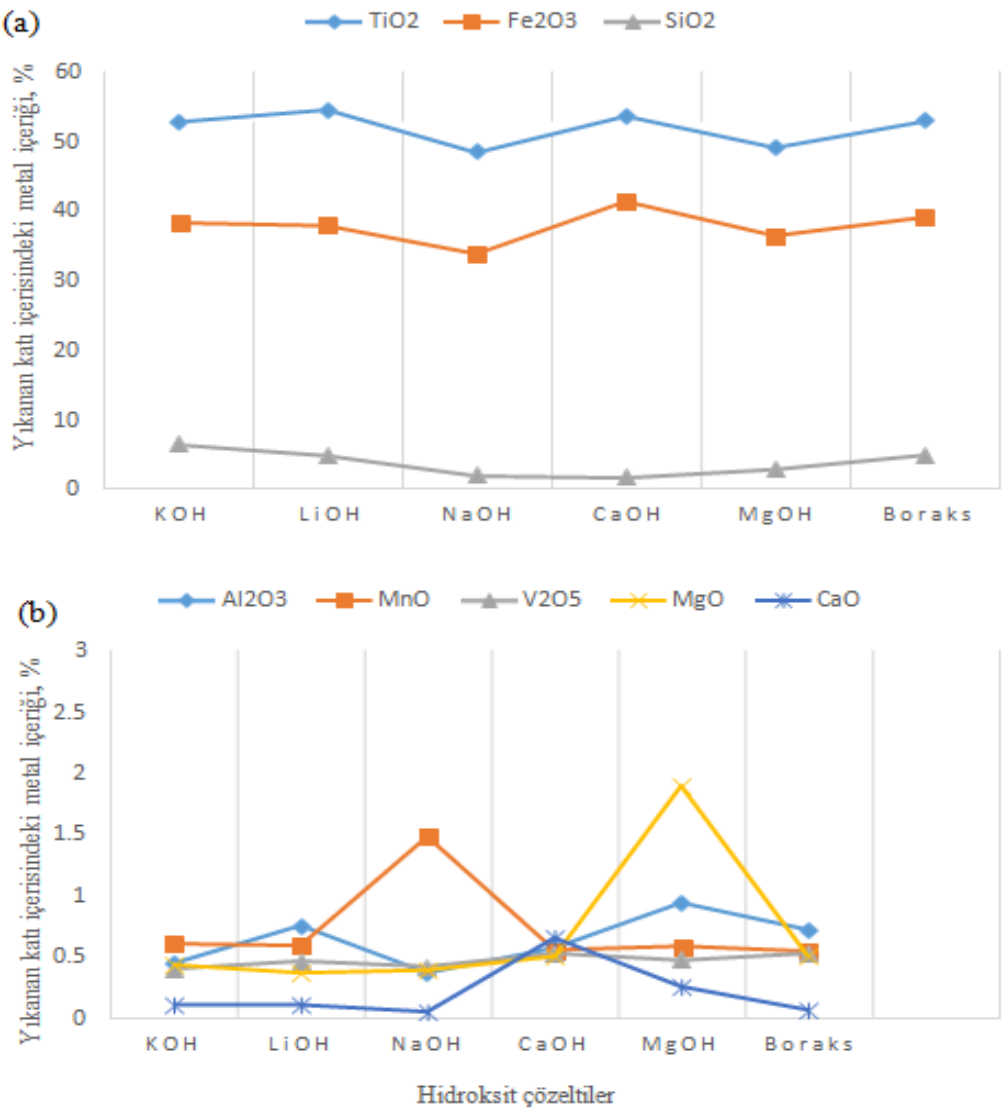
Tablo 5.1. İlmenit cevherinin XRF analizi sonucu

Bileşenler	**İlmenit (%)**
TiO_2	52,593
Fe_2O_3	40,22
SiO_2	2,921
Al_2O_3	0,849
MnO	0,536
V_2O_5	0,496
MgO	0,489
CaO	0,087

İlmenitteki safsızlıkları ayrıştırmak ayrışma reaksiyonunu sağlamak için farklı hidroksitler ile liç işlemi yapıldı. İlmenite yapılan bu alkali liç işlemleri sonrasında X ışını floresansı (XRF), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapıldı.

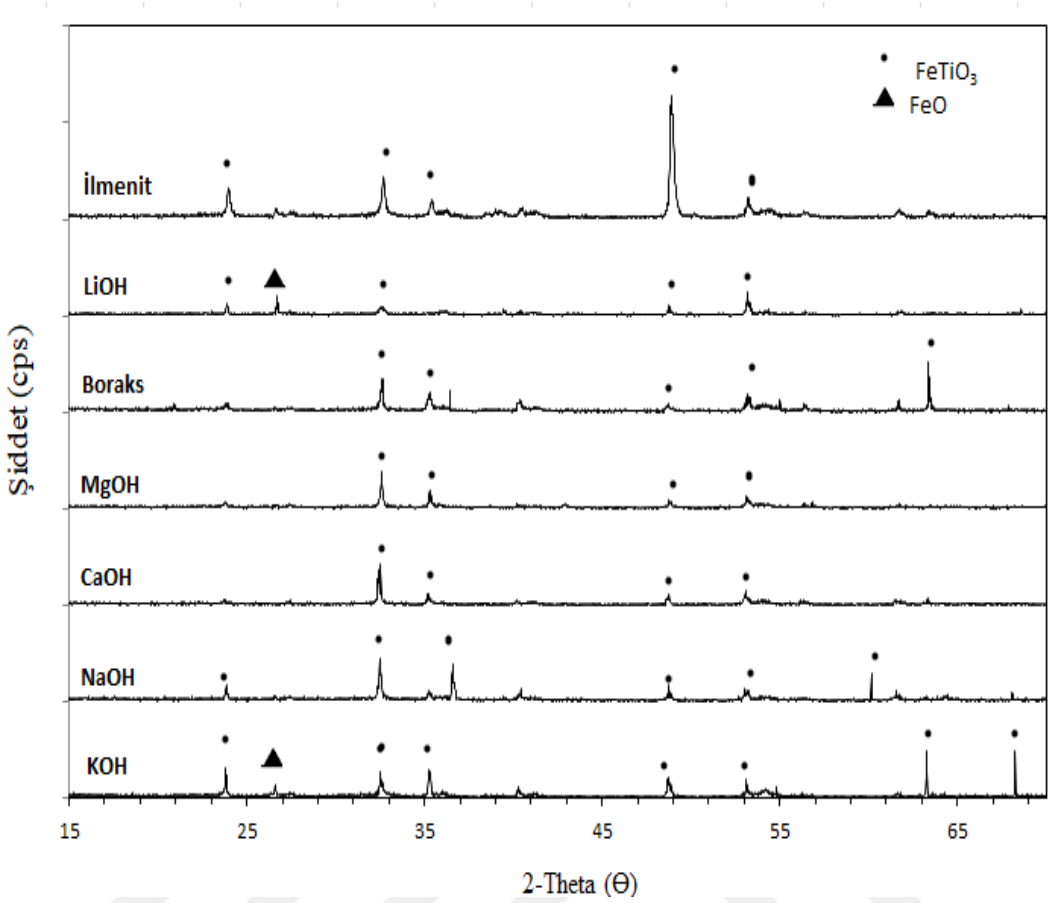
Şekil 5.1'deki grafiklerde görülebileceği gibi LiOH'in ağırlıkça % TiO_2'i daha yüksek ve NaOH'deki Fe_2O_3 haricinde diğer hidroksit yıkamalardan daha düşük içerikli bir Fe_2O_3'e sahiptir. NaOH liçinde Fe_2O_3 en az sonucu vermiş olsa da TiO_2 oranı da en düşük seviyededir. SiO_2 oranları NaOH ve CaOH liç yıkamalarında en düşük seviyede görünmektedir. Al_2O_3, MgO, CaO, MnO ve V_2O_5 gibi ilmenit içerisindeki düşük dereceli

bu safsızlıklar ise KOH liçi ve LiOH liçi ile bir kısımı giderilebilmiştir. MgOH liçi ile MgO oranı, CaOH liçi ile de CaO oranları artmıştır.



Şekil 5.1. (a) 70% KOH, 70% LiOH, 70% NaOH, 35% $Ca(OH)_2$, 45% $Mg(OH)_2$ ve 35% Boraks ile yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) alkali liç işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar

Şekil 5.2'de alkali liç işlemi sonrası oluşan fazlar görülmektedir. İlmenit ($FeTiO_3$) fazları haricinde olmasını istediğimizin FeO fazı yalnızca KOH ve LiOH alkali liçleri sonrasında oluşmuştur. KOH ve LiOH liçi ile FeO'in oluştuğu gözlenmiştir. Böylece, sözü geçen alkali ortamlarda, Denklem 3.7'de KOH için verilen tepkimenin gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna ek olarak LiOH için de Denklem 3.7'ye benzer bir tepkime olasılığı da tahmin edilmiştir.

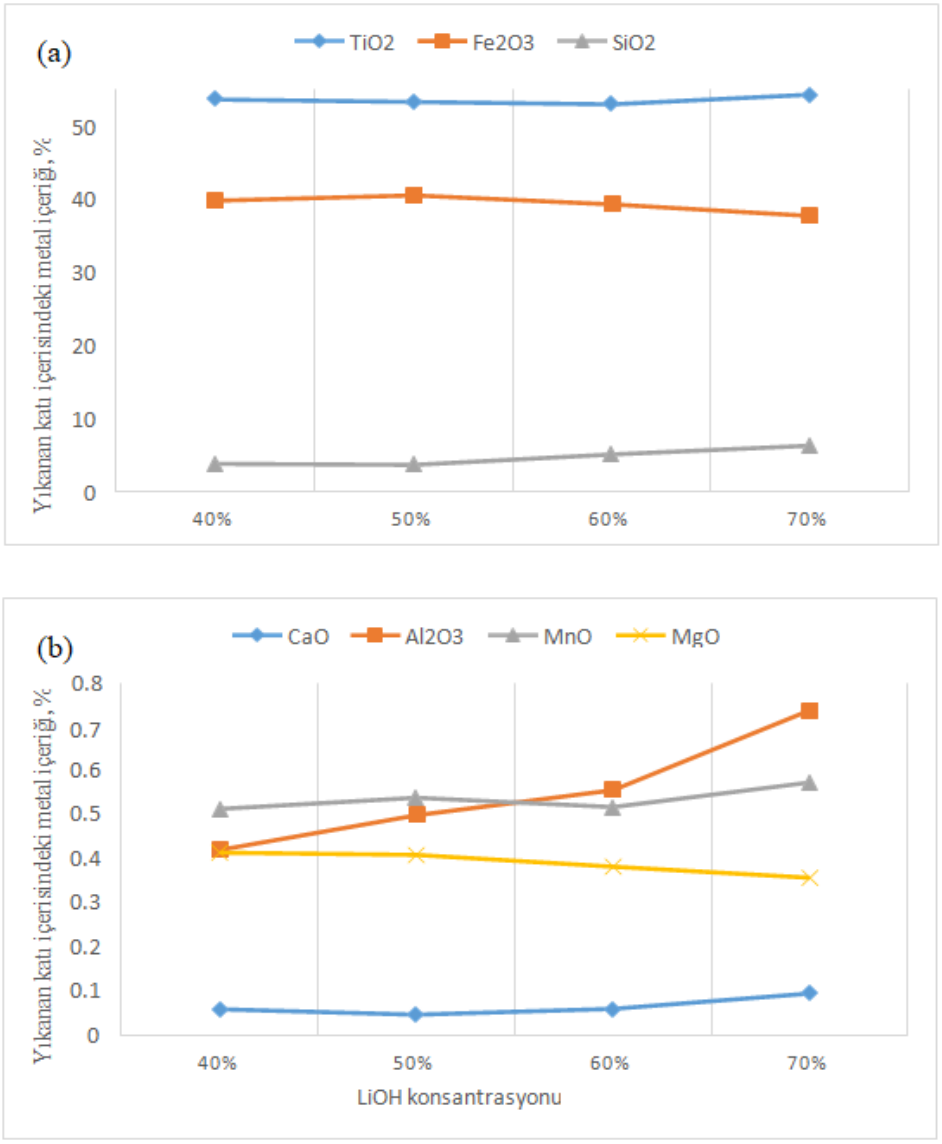


Şekil 5.2. Alkali liç sonrası oluşan fazlar

Alkali ortamın etkisinin incelenmesinin ardından alkali ortamın derişiminin incelenmesi çalışmalarına LiOH ile devam edilmiştir. Elde edilen fazların incelenmesi amacıyla XRF, XRD ve SEM analizleri kullanılmıştır. Şekil 5.3'de XRF analiz sonuçları görülmektedir.

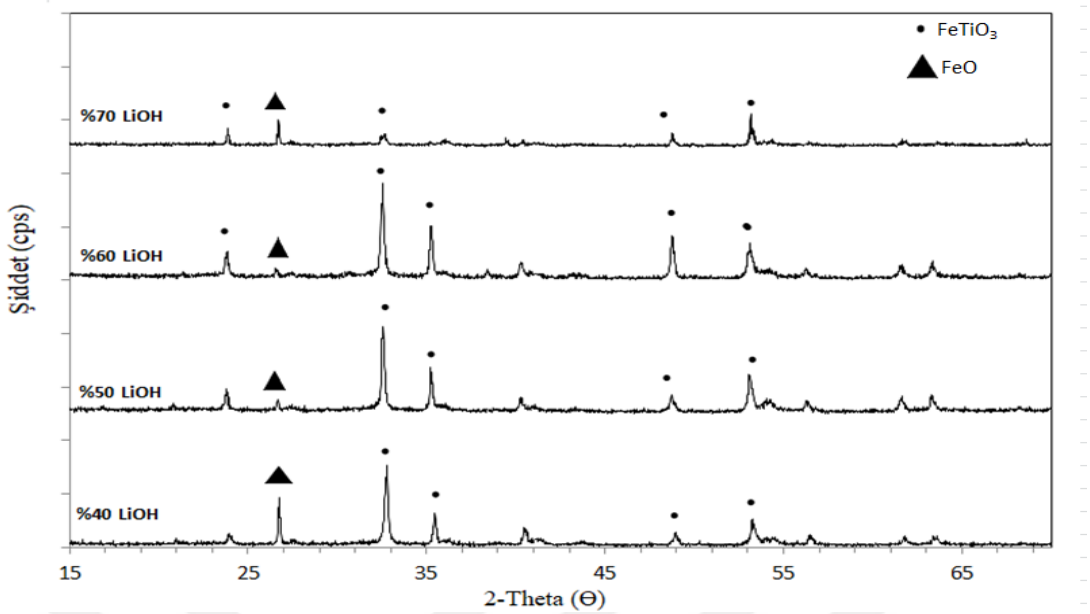
Şekil 5.3 incelendiğinde LiOH derişiminin arttırılmasının ilmenit içeriğindeki Fe_2O_3'in oranında azalmaya, SiO_2 oranında ise artmaya neden olduğu görülmektedir. TiO_2 oranı incelendiğinde ise LiOH derişiminin değiştirilmesi ile çok büyük değişimler görülmediği sonucuna varılmıştır. Al_2O_3 miktarı LiOH derişimi arttıkça artmış ve CaO en fazla %70 LiOH derişime sahip çözelti ile yıkama yapıldığı durumda oluştuğu gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde ilmenit içerisinden TiO_2 ve $Fe2O_3$ ayrıştırılmasının verdiği sonuçlar göz önünde bulundurularak çalışmanın bundan sonraki kısmında % 40 LiOH çözeltisi kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir.

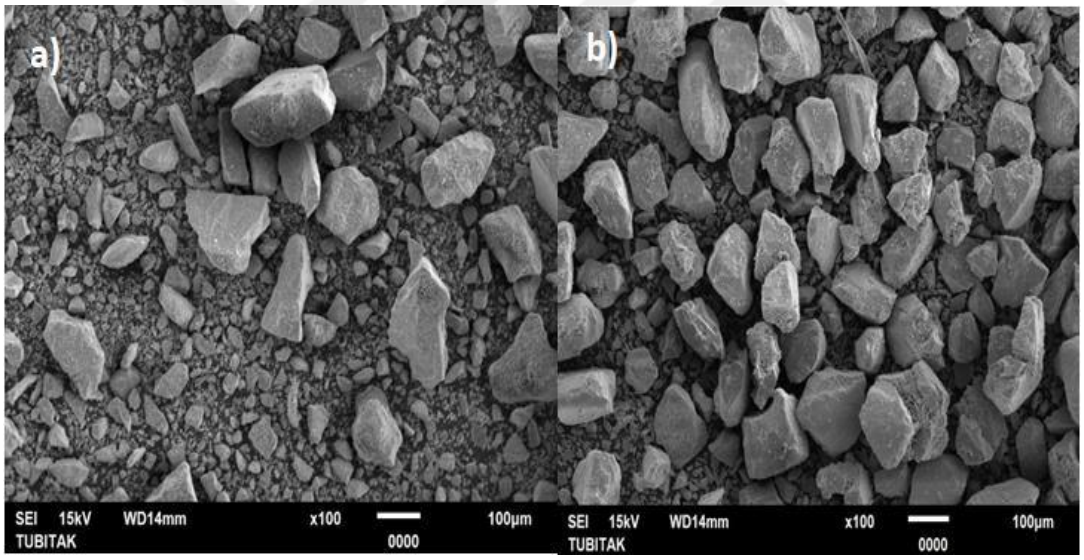


Şekil 5.3. (a) %40, %50, %60 ve %70 LiOH yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar

Şekil 5.4 LiOH derişiminin faz ayrımındaki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı derişimler kullanıldığı durumda elde edilen örnekler ile yapılan XRD analizlerinin sonuçlarını göstermektedir. Söz konusu şekil incelendiğinde tüm farklı derişimde LiOH kullanılan çalışmalarda hem FeO hem de $FeTiO_3$ yapısında demir oksidin oluşumu göze çarpmaktadır. Söz konusu FeO kristal yapısının oluşumu % 40 derişime sahip olan LiOH çözeltisi kullanıldığında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir.



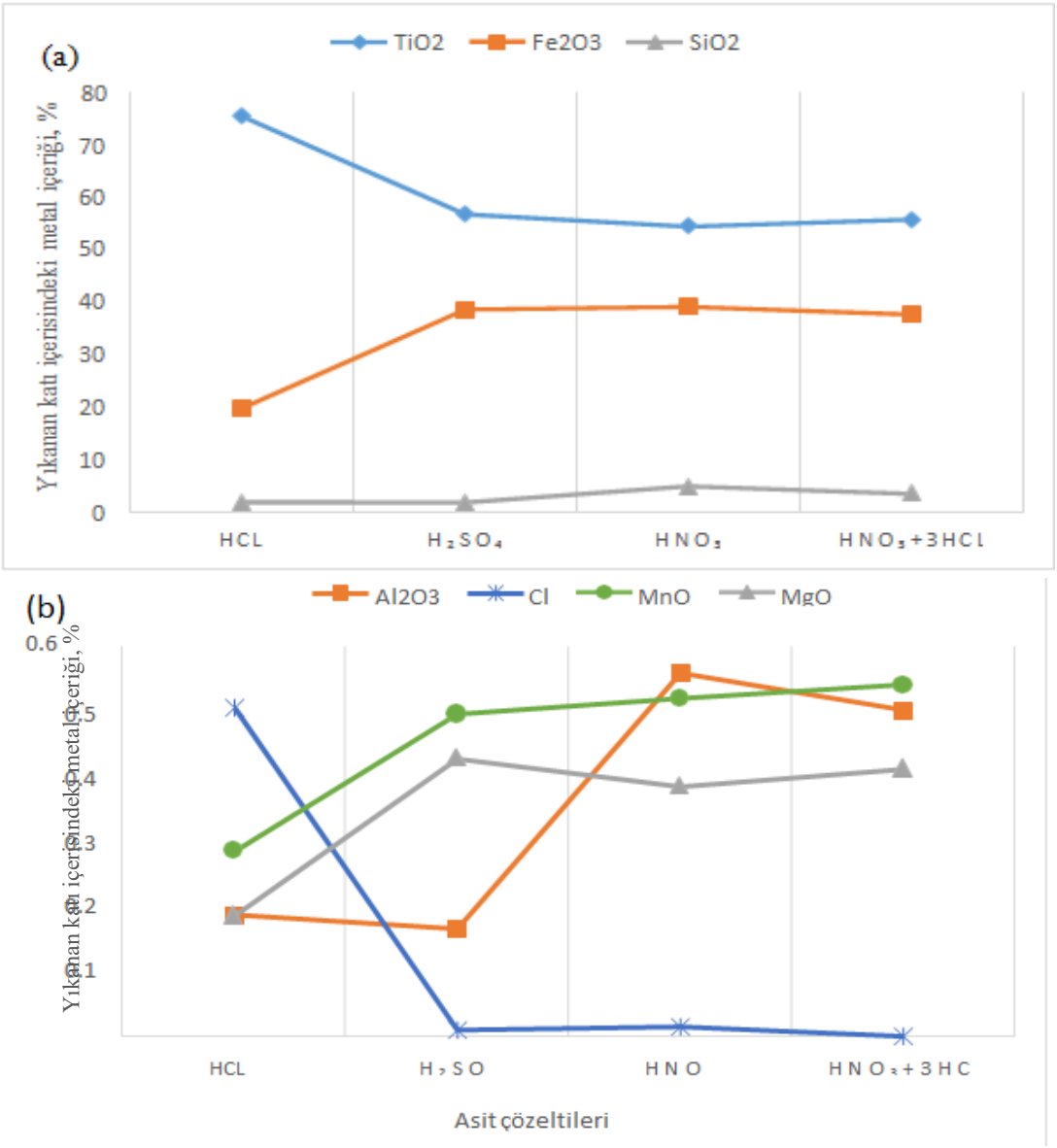
Şekil 5.4. LiOH konsantrasyon çalışması sonrası oluşan fazlar



Şekil 5.5. a) İlmenit, b) %40 LiOH alkali liçinin SEM görüntüleri

Şekil 5.5'de % 40 derişime sahip LiOH çözeltisi kullanılarak elde edilen liç deneylerinin olumlu sonuçlar vermesi sonucunda ham ilmenit ve % 40 LiOH çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulan ilmenitin karşılaştırılması amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Ham ilmenit cevherinin SEM görüntüsü homojen olmayan, farklı parçacık boyutu dağılımı gösteren bir görüntü sergilemiştir. Alkali liç sonrası SEM görüntüsünde ise daha homojen ve nispeten yuvarlak parçacıklar görülmüştür.

Yapılan konsantrasyon çalışmaları sonucunda %40'lık konsantrasyon ile çalışmalara devam edildi. Alkali liç sonrası oluşan FeO fazını uzaklaştırmak için HCL, H_2SO_4, HNO_3 ve HNO_3+3HCl asitleri ile asit yıkama çalışmaları yapıldı. Her bir asit için yapılan liç işlemleri sonrasında elde edilen numunelere XRF analizleri yapıldı. XRF analiz sonuçları Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

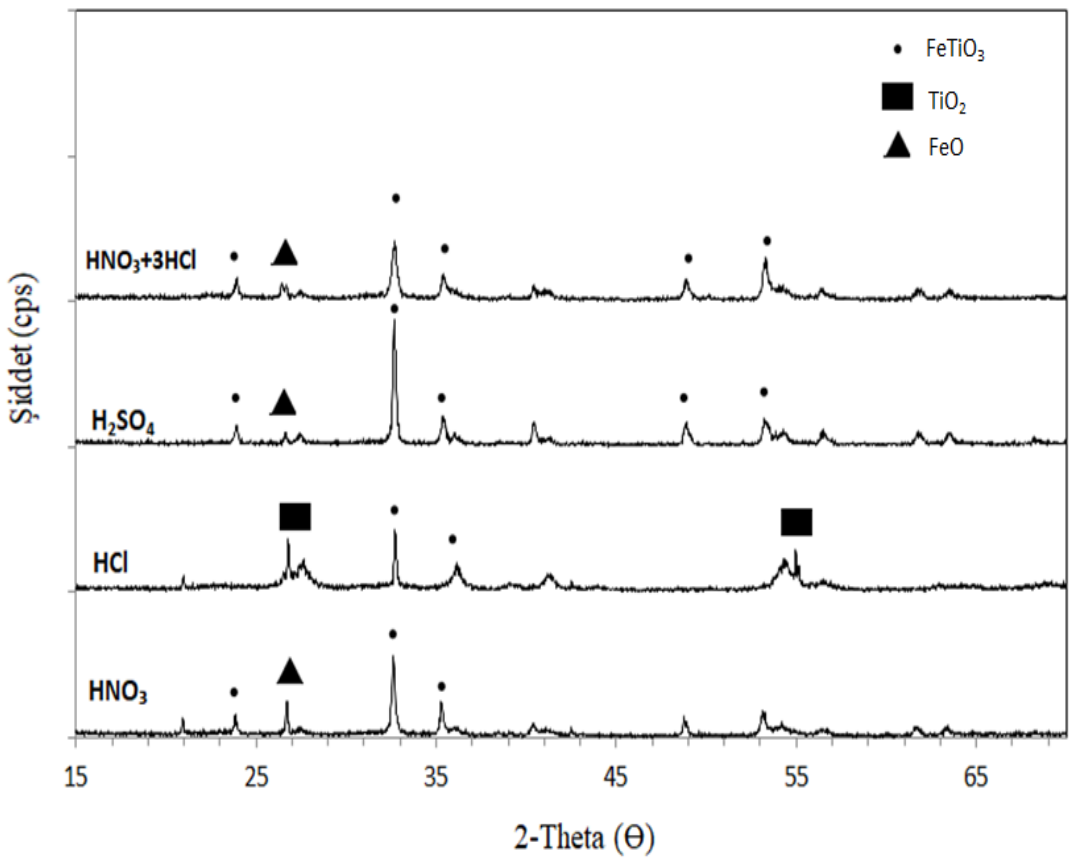


Şekil 5.6. (a) 8 M HCl, H_2SO_4, HNO_3 ve HNO_3+3HCl asitleri ile yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar

%40 KOH ile yapılan alkali liç işleminden sonra asit liç işlemi için 8 M HCL, H_2SO_4, HNO_3 ve kralsuyu (HNO_3+3HCl) asitleri kullanıldı. Tüm asitler ile yapılan liç işlemleri

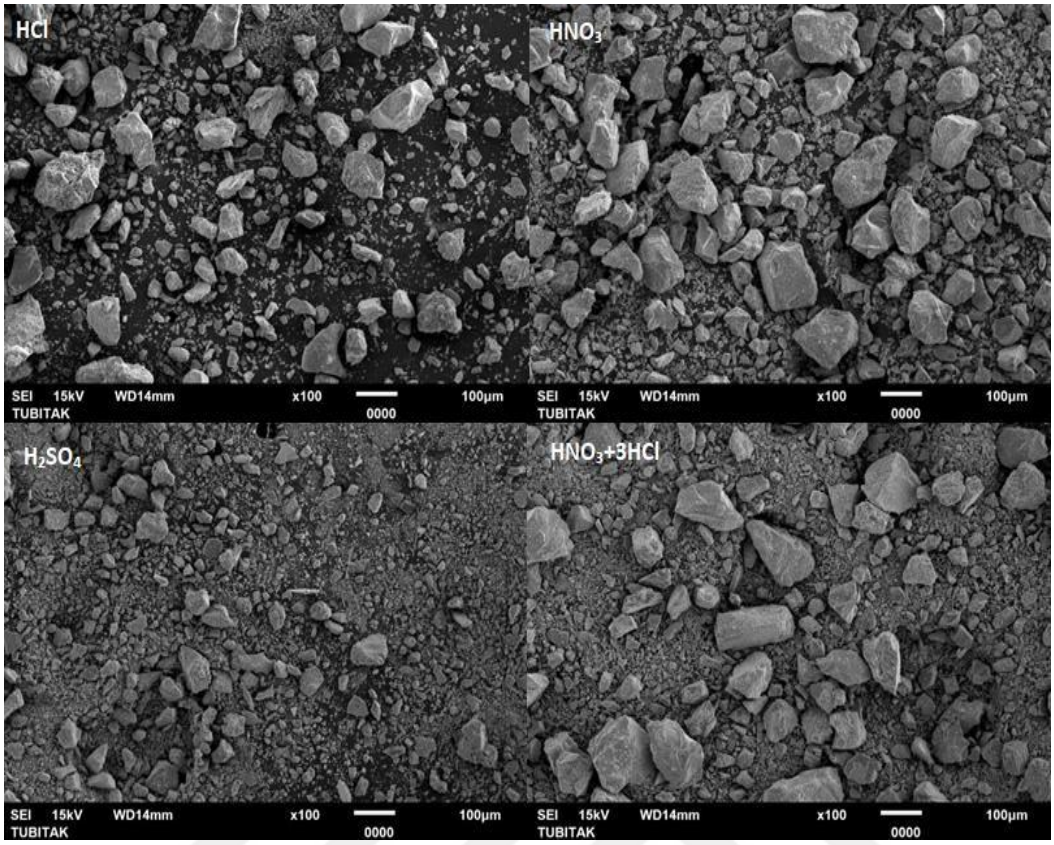
sonucunda HCl ile yapılan işlem diğer diğerleri ile karşılaştırıldığında en iyi sonucu vermiştir.

HCl liçinde ortamda Cl miktarı artış göştermiştir ancak diğer safsızlıklar daha fazla giderilmiştir. Al_2O_3 miktarı ise yapılan H_2SO_4 liç işleminde diğer asitler kullanılan çalışmalara daha fazla giderilmiştir. Yine yapılan tüm asit liçleri göz önüne alındığında yüksek TiO_2 oranı, safsızlık miktarları, ve demir oranıgöz önünde bulundurarak çalışmanın geri kalan kısmında HCl asidi kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 5.7. Asit yıkamalar sonrası fazlar

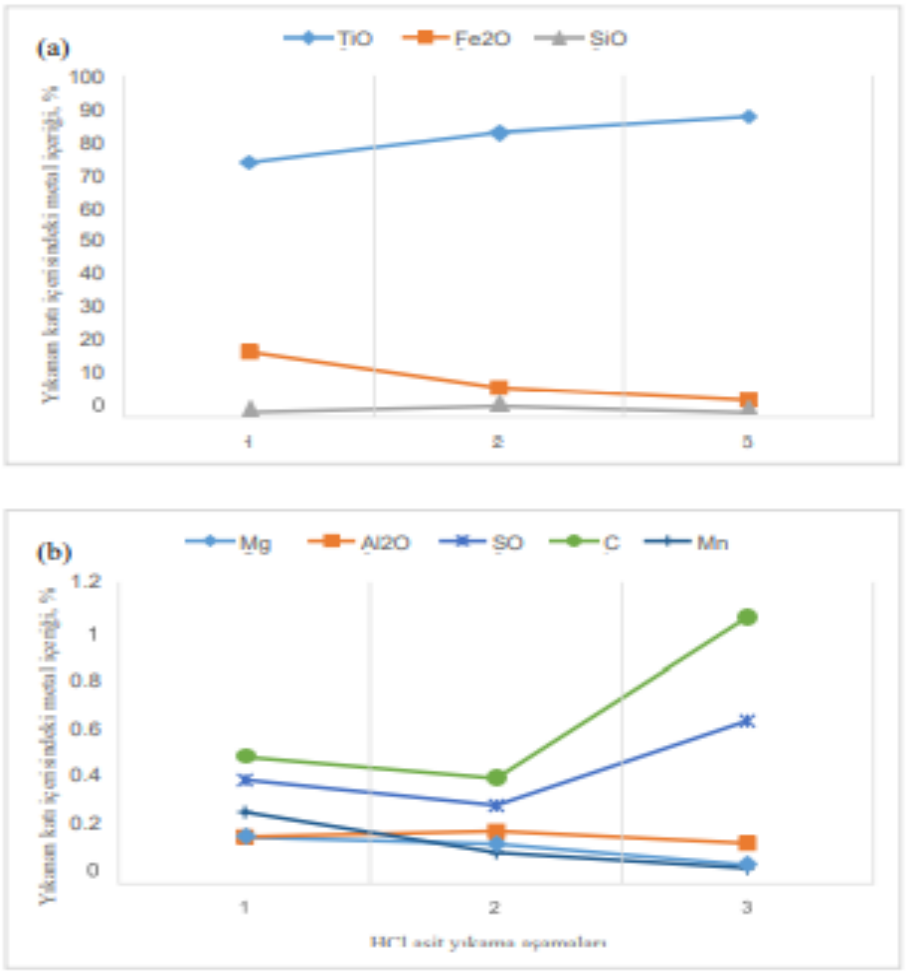
Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm asitler içerisinde TiO_2 kristal yapısı sadece HCl asit yıkama sonrası görülmüştür.H_2SO_4 ilmentin ayrıştırılmasında etkisinin çok düşük olduğunu söylenebilir. Aşağıda Şekil 5.8.'de yapılan asit yıkama çalışmalarının SEM görüntüleri bulunmaktadır.



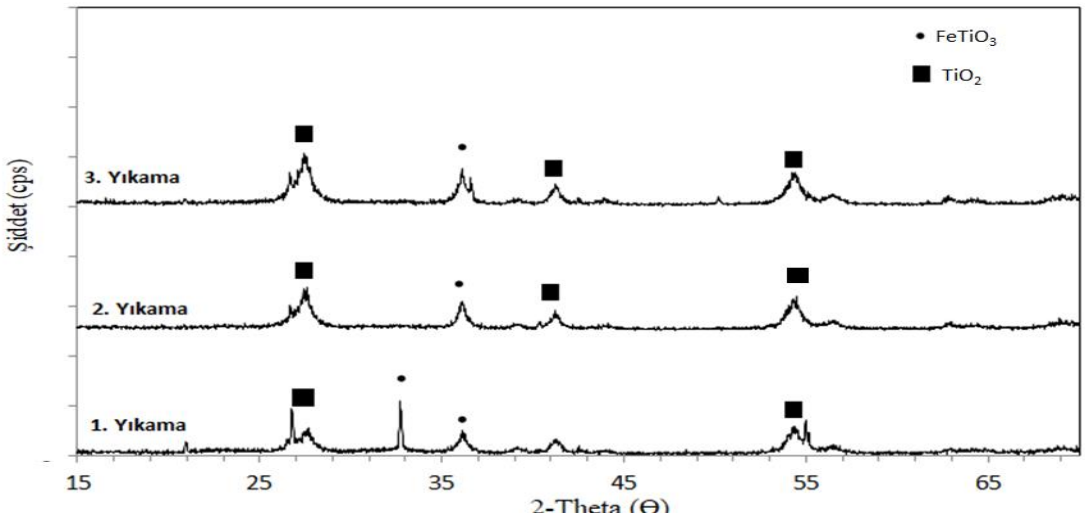
Şekil 5.8. Asit yıkama çalışmalarının SEM görüntüleri

Şekil 5.8 incelendiğinde H_2SO_4 ile yapılan yıkama sonrasında parçacık boyutunun küçüldüğü gözlemlenmektedir. Farklı asitlerle yapılan yıkama çalışmalarının sonucunda HCl en iyi sonucu vermiştir. Bir sonraki deneysel çalışmada HCl için yıkama aşaması çalışmaları yapıldı. Her yıkama aşaması için nunelere XRF analizi yapıldı. Deneysel çalışmaların XRF, sonuçları Şekil 5.9'da gösterilmektedir.

Yapılan deneysel çalışmaların devamında HCl asit liçing işleminin tekrarının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla örnekler tek, iki ve üç kez asit liçing işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 5.9.(a)'daki grafikte en yüksek TiO_2 miktarı, Fe_2O_3 ve SiO_2 miktarlarının en düşük olduğu 3.aşama olarak görülmekte fakat, Şekil 5.10.(b)'deki grafikte de görülebileceği gibi 3.aşama HCl asit liçi ile safsızlıklar giderilememiş ve 2.aşama HCl asit liçi ile bu safsızlıklar en fazla oranda giderilmiştir. 2 aşamalı HCl asit liç işleminde 3 aşamalı asit liçine kıyasla TiO_2 ve Fe2O3 miktarlarında fazla fark olmamasından ve safsızlıkların en fazla giderildiği aşama olmasından dolayı 2 aşamalı HCl asit liçi kullanılmasına karar verilmiştir.

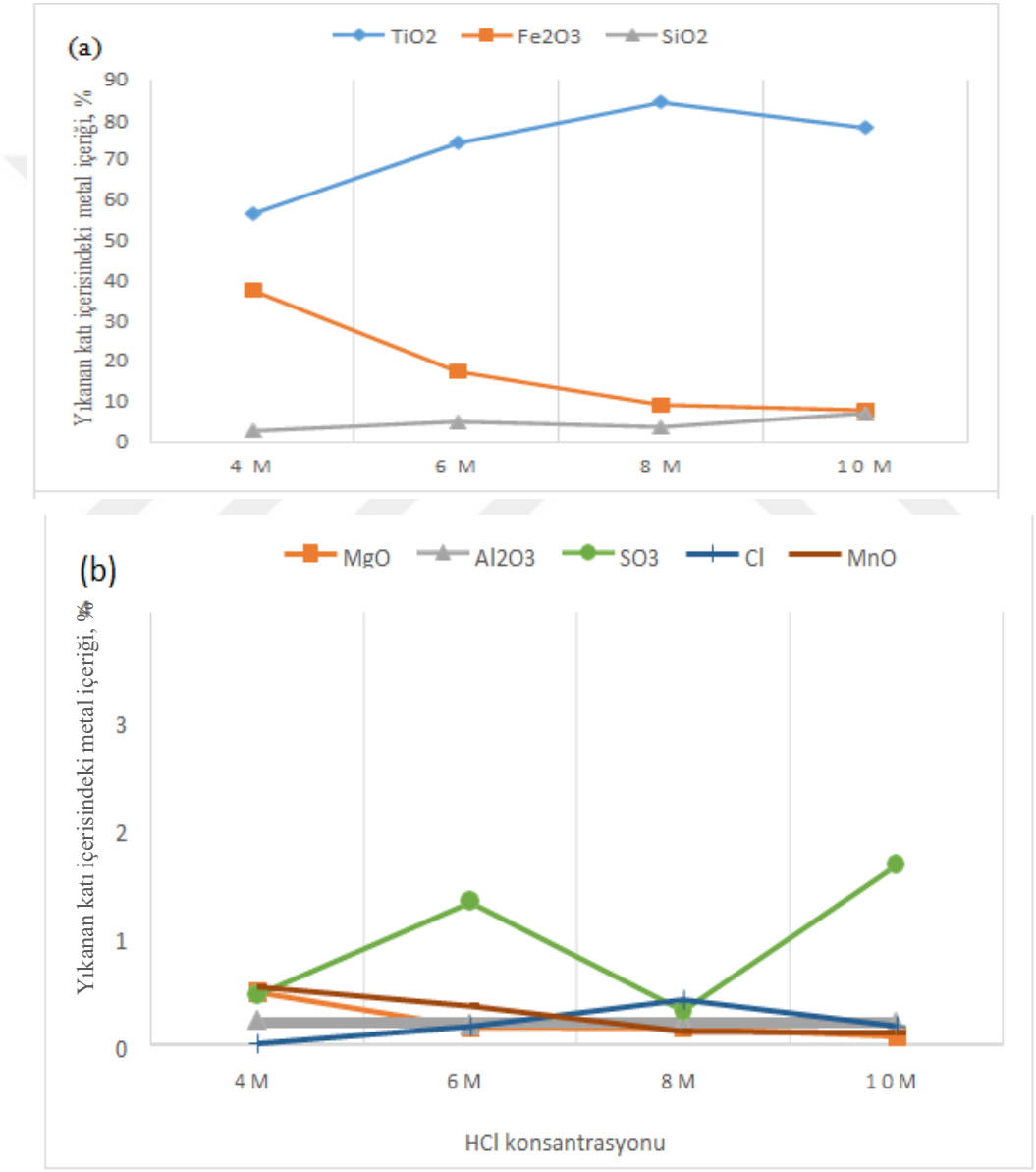


Şekil 5.9. (a) 8 M HCL ile 1, 2 ve 3 aşamalı yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki Ti, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar



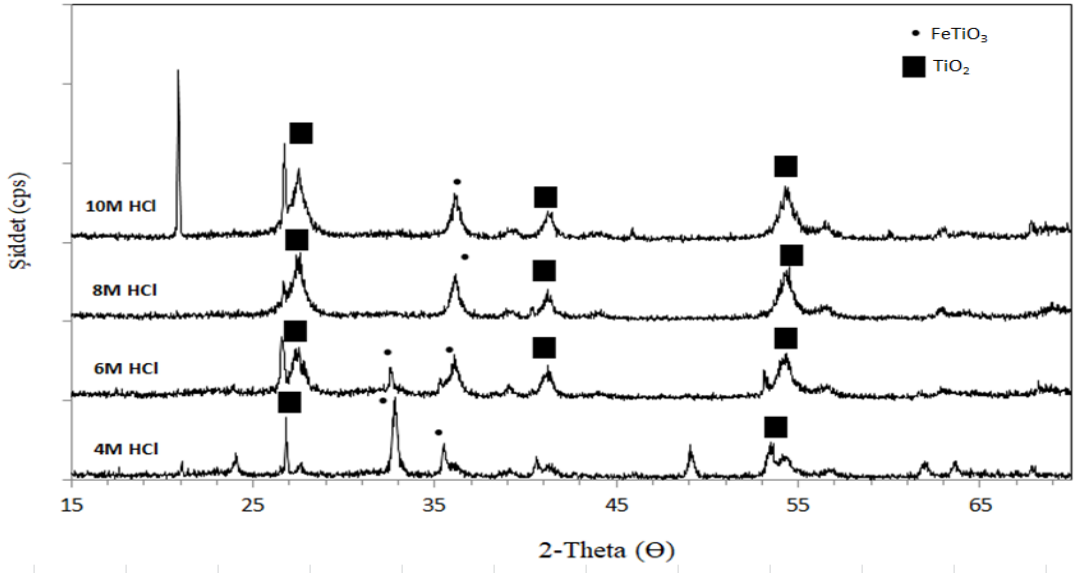
Şekil 5.10. Asit yıkama aşamaları sonrası fazlar

Şekil 5.10.'da görülebileceği gibi 1.yıkama aşamasında 2. ve 3. yıkama aşamalarına göre daha küçük şiddetli TiO_2 pikleri ve daha çok $FeTiO_3$ pikleri bulunmaktadır. İkinci ve üçüncü yıkama aşamaları sonuçları birbirine çok yakın olduğundan daha fazla asit kullanımını önlemek için iki aşamalı asit yıkama koşulunu tercih edilmiştir. Çalışmanın devam edilen kısmında HCl için konsantrasyon çalışmaları yapıldı. Şekil 5.11'de HCl konsantrasyon çalışması için XRF analizi sonucu gösterilmektedir.



Şekil 5.11. (a) 4M, 6M, 8M ve 10M HCL yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindekiTi, Fe ve Si içeriği (b) yıkama işlemlerinden sonra ilmenit içerisindeki diğer safsızlıklar

Yapılan HCl konsantrasyon çalışmalarında asit liçi işlemleri 2 aşamalı gerçekleştirilmiştir. 4, 6, 8 ve 10 M'lık HCl konsantrasyonları arasında 4 M HCl konsantrasyonu Fe_2O_3'in uzaklaştırılmasında yetersiz olmuştur. 8 M konsantrasyona kadar TiO_2 miktarnda artış ve Fe_2O_3 miktarında da azalış gözlemlenmiştir ancak 8 M'den sonra 10 M'lık HCl liçinde verim düşmeye başlamıştır. Tüm safsızlıklar en fazla 8 M HCl liç işleminde giderilmiştir bu nedenle HCl liç işlemi için seçilen konsantrasyon 8 M olmuştur.

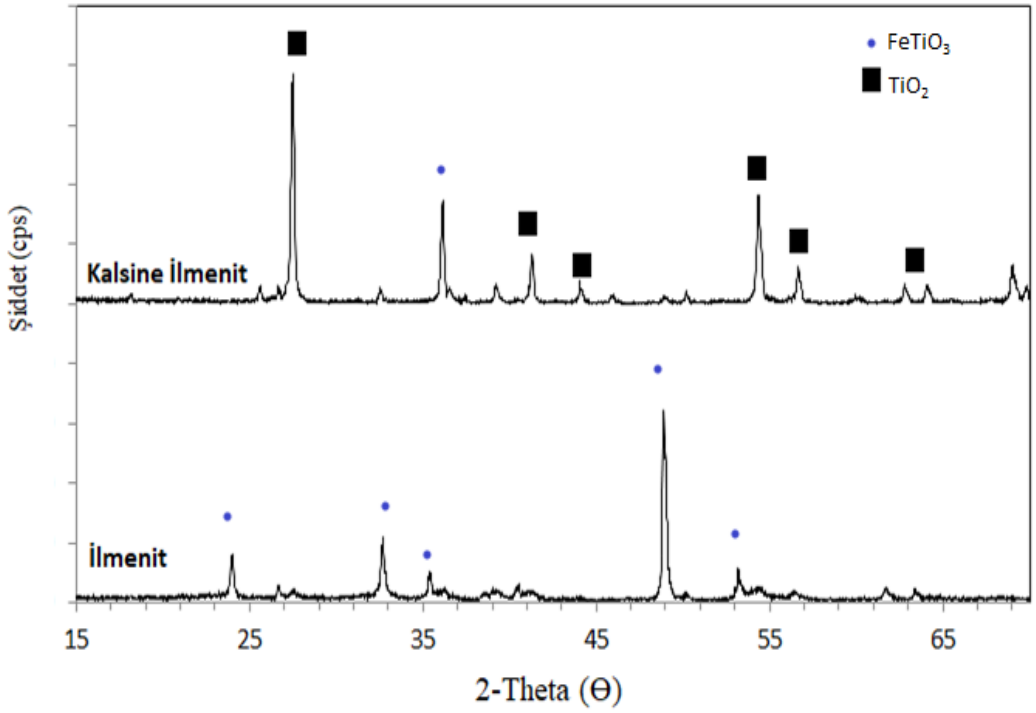


Şekil 5.12. Asit konsantrasyon çalışmaları sonrası fazlar

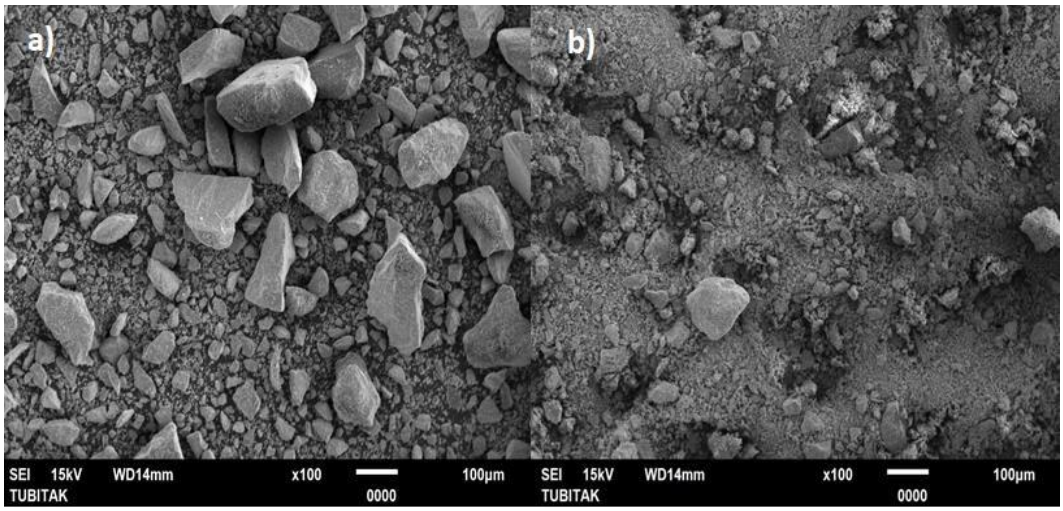
Şekil 5.12 incelendiğinde 4 M HCl konsantrasyonu ile yapılan çalışmalarda yeterince bir ayrışma olmayıp TiO_2 kristal fazları yeteri kadar oluşmadığı görülmektedir. 10M HCl konsantrasyon çalışmasında belirgin TiO_2 kristal yapıları elde edilmiştir. 8M HCl konsantrasyonu ile TiO_2 kristal yapıları net bir şekilde oluşup $FeTiO_3$ kristal yapısı oldukça küçülmüştür.

Tüm deneysel aşamalar sonrasında ilmenitteki kalan tüm safsızları gidermek ve yüksek sıcaklık ile kristal yapılarının ayrılmasını sağlamak için 1000 °C'de 3 saat kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.13'de ham ilmenit ve kalsine edilmiş ilmenit örneklerinin XRD grafikleri görülmektedir. Kalsine edilen ilmenit ve işlem görmemiş ilmenit karşılaştırıldığında ilmenite yapılan XRD'de sadece $FeTiO_3$ fazları görülür iken yapılan deneysel çalışmalar sonrası kalsinasyon işlemi gören ilmenitte çoğunlukla TiO_2 fazları görülmektedir. Bu durum ilmenitten TiO_2 ayrıştırmasını başarılı bir şekilde

gerçekleştirildiği şeklinde yorumlanabilir. Aşağıda kalsine edilen ilmenit ve işlem görmemiş ilmenit için Şekil 5.14.'de SEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 5.13. Kalsine ilmenit ve ilmenit için XRD fazları karşılaştırması



Şekil 5.14. a) Kalsine edilen ilmenit ve b) işlem görmemiş ilmenit için SEM görüntüleri

Şekil 5.14. a)'da genellikle büyük parçacık boyutlarına sahip ve homojen olmayan bir görüntü var iken Şekil 5.14. b)'de parçacık boyutları küçük nispeten homojen bir yapı görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlmenit cevherinden yüksek saflıkta, TiO_2 elde etmek amacı ile yapılan çalışmalar XRF, SEM, XRD analitik analizleri ile desteklenip çalışmaların gidişatı belirlenmiştir.

- Hidroksit çalışmalarında en iyi sonucu LiOH vermiştir.
- LiOH ile yapılan konsantrasyon çalışmalarında %40 LiOH konsantrasyonu ile en iyi sonuç elde edilmiştir.
- HCl asit liçi diğer asitlere göre daha fazla safsızlık giderimi sağlamıştır.
- 2 aşamalı asit liçi yapılan çalışmalara göre tercih edilmiştir.
- Asit konsantrasyonu çalışmalarında en iyi sonucu 8 M HCl vermiştir.
- Hidroksit ile liç çalışmalarında $Mg(OH)_2$ VE $Ca(OH)_2$ ile yapılan liç işlemleri sonrası ilmenitte artan MgO ve CaO miktarları $Mg(OH)_2$ ve $Ca(OH)_2$ konsantrasyonlarının daha düşük tutulması ile önlenebilir.
- Yapılan hidroksit ve asit konsantrasyonları çalışmalarına ek olarak liç süresi ve liç sıcaklığı ile ilgili de çalışmalar yapılarak daha iyi sonuçlar elde edilebilir.
- HCl ile yapılan asit liç işlemleri sonrasında oluşan Cl, liç sonrası yıkama işleminin daha iyi yapılmasıyla ortadan kalkabilir.
- Liç deneylerinden amaçlanan ilmenitten üretimi TiO_2 için, bünyesinden Fe, Mg, Ca ve silikatli safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla LiOH alkali liçi ve HCl asit liçi deneyleri yapılmış ve ilmenitten TiO_2 eldesi sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

Abdou, A. A., Manaa, E. A., & Zaki, S. A. (2015). Synthetic rutile preparation from Egyptian Ilmenite using hydrochloric acid in the presence of cellulose as reducing agent. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development, 2*(1), 443-451.

Akagündüz, E. (2008). Isıl işlem görmüş Ti_6Al_4V alaşımının yüzey özelliklerinin mikroyapı ve yüzey çizilme dayanımları açısından incelenmesi. Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze.

Andıç, E. (1987). Ağır minerallerin araştırılması, MTA Akagündüz, E. (2008). Isıl işlem görmüş Ti_6Al_4V alaşımının yüzey özelliklerinin mikroyapı ve yüzey çizilme dayanımları açısından incelenmesi. Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze.

Baba, A. A., Adekola, F. A., Arodola, O. A., Ibrahim, L., Bale, R. B., & Ghosh, M. K. (2012). Simultaneous recovery of total iron and titanium from ilmenite ore by hydrometallurgical processing.

Baba, A. A., Adekola, F. A., Toye, E. E., & Bale, R. B. (2009). Dissolution Kinetics and Leaching of Rutile Ore in Hydrochloric Acid. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, *08*(10), 787-801. https://doi.org/10.4236/jmmce.2009.810068

Baba, A. A., Swaroopa, S., Ghosh, M. K., & Adekola, F. A. (2013). Mineralogical characterization and leaching behavior of Nigerian ilmenite ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *23*(9), 2743-2750. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62792-2

Barton, A. F. M., & McConnel, S. R. (1979). Rotating disc dissolution rates of ionic solids. Part 3.—Natural and synthetic ilmenite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *75*(0), 971. https://doi.org/10.1039/f19797500971

Chen, D., & Caruso, R. A. (2013). Recent Progress in the Synthesis of Spherical Titania Nanostructures and Their Applications. *Advanced Functional Materials*, *23*(11), 1356-1374. https://doi.org/10.1002/adfm.201201880

Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, *107*(7), 2891-2959. https://doi.org/10.1021/cr0500535

Dang, J., Zhang, G., & Chou, K. (2015). Kinetics and mechanism of hydrogen reduction of ilmenite powders. *Journal of Alloys and Compounds*, *619*, 443-451. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.057

Das, G. K., Pranolo, Y., Zhu, Z., & Cheng, C. Y. (2013). Leaching of ilmenite ores by acidic chloride solutions. *Hydrometallurgy*, *133*, 94-99. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.006

Duchesne, J. (1972). Iron-Titanium Oxide Minerals in the Bjerkrem-Sognal Massif. *Journal of Petrology. 13,* 57-31.

El-Hazek, N., Lasheen, T. A., El-Sheikh, R., & Zaki, S. A. (2007). Hydrometallurgical criteria for TiO2 leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*,*87*(1-2), 45-50. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.003

Ergin, M. (2011). *Şile Sahil Kumlarında Titanyum Araştırılması. Ankara: Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri.*

Filippou, D., & Hudon, G. (2009). Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries. *JOM*, *61*(10), 36-42. https://doi.org/10.1007/s11837-009-0150-3

Folmo, G. And Rıerson, D.W. (1992). Illmenite Direct Reduction Project in Norway using the Grate-Car Process, *51st Ironmaking Conference Process Iron and Steel Society,* Warrendale, 51, 451-457.

Freeman, D.E. And Sparrow, G.J. (1999). Processing Murray Basin Ilmenites , *Murray Basin Mineral Sands Conference.*

Froes, F. H. (Ed.). (2015). *Titanium – Physical Metallurgy Processing and Applications.* ABD: ASM İnternational.

Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*, *05*(07), 441-458. https://doi.org/10.4236/msa.2014.57048

Gireesh, V. S., Vinod, V. P., Krishnan Nair, S., & Ninan, G. (2015). Catalytic leaching of ilmenite using hydrochloric acid: A kinetic approach. *International Journal of Mineral Processing*, *134*, 36-40. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.11.004

Gireesh, V. S., Vinod, V. P., Nair, S. K., & Ninan, G. (2013). Effect of sulphate ions on leaching of ilmenite with hydrochloric acid.

Girgin, İ. (1983). İlmenitin rutile dönüştürülmesi. *Madencilik, 1,* 43-56.

Guo, Y., Liu, S., Jiang, T., Qiu, G., & Chen, F. (2014). A process for producing synthetic rutile from Panzhihua titanium slag. *Hydrometallurgy*, *147-148*, 134-141. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.009

Gül, E., K. (2016). Eroğlu (Kula – Manisa) dolayındaki rutilli plaserlerin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri. Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Gültekin, A. H. (1993). Titanyum mineral yatakları, kayaçlarda titanyum: İçeriği ve bölümlenmesi. *Geological Engineering, 42, 21-37.*

Habashi, F. (Ed.). (1998). *Alloys: Preparation, properties, applications* (1. ed). Wiley-VCH.

Habib, M. A., Biswas, R. K., Ali, M. R., & Hasan, A. K. M. (2016). Leaching of non-treated ilmenite by HCl-CH_3OH-H_2O mixture and its kinetics.

Han, K. N. (1992). New Trends and Challenges in Leaching Process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 8*(1-4), 57-72. https://doi.org/10.1080/08827509208952678

Han, K. N., Rubcumintara, T., & Fuerstenau, M. C. (1987). Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metallurgical Transactions B, 18*(2), 325-330. https://doi.org/10.1007/BF02656150

Hard. R. A. And Martın, A. P.,. (1983). Process for Making Titanium Metal from Titanium Ore. *US Patent 4,* 390,365.

Haverkamp, R. G., Kruger, D., & Rajashekar, R. (2016). The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid. *Hydrometallurgy, 163,* 198-203. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.04.015

İçdem, C. (2007). Saf titanyum ve Ti_6Al_4V, $Ti_6A_{l7}Nb$ alaşımlarının akışkan yatak ortamında termal oksidasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Janssen, A., & Putnis, A. (2011). Processes of oxidation and HCl-leaching of Tellnes ilmenite. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.07.004

Jayaweera, P. M., Jayaweera, P. V. V., Jayasundara, U. L., Jayaweera, C. D., Peiris, G. S., & Premalal, E. V. A. (2011). Photo induced reductive leaching of iron from ilmenite in hydrochloric acid solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 120*(3), 191-196. https://doi.org/10.1179/1743285511Y.0000000018

Jia, L., Liang, B., Lü, L., Yuan, S., Zheng, L., Wang, X., & Li, C. (2014). Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite. *Hydrometallurgy, 150,* 92-98. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.016

Johnson, J.A. , Aral, H., Douglas, J.D. And Malıshew, L. (2000). Chlorination of Titaniferous Feedstocs, submitted for presantation at Minprex 2000 Conference, *Australian Institute of Mining and Metallurgy,* Meulbourne.

Jonglertjunya, W., & Rubcumintara, T. (2013). Titanium and iron dissolutions from ilmenite by acid leaching and microbiological oxidation techniques: TıtanıumAnd Iron Dıssolutıons. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 8*(3), 323-330. https://doi.org/10.1002/apj.1663

Kordzadeh-Kermani, V., Schaffie, M., Hashemipour Rafsanjani, H., & Ranjbar, M. (2020). A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO_2 nanoparticles. *Hydrometallurgy*, *198*, 105507.

Kurşun, İ. (2003). Karadeniz Bölgesi sahil kumlarının titanyumaçısından değerlendirilmesi. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

L.A. Yousef. (2015). Upgrading of TiO_2 Separated From Ilmenite Mineral Rosetta Black Sands of Egypt.

Lasheen, T. A. I. (2005). Chemical benefication of Rosetta ilmenite by direct reduction leaching. *Hydrometallurgy*, *76* (1-2), 123-129.

Li, C., Liang, B., & Guo, L. (2007). Dissolution of mechanically activated Panzhihua ilmenites in dilute solutions of sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, *89*(1-2), 1-10. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.04.002

Li, C., Liang, B., song, H., Xu, J., & Wang, X. (2008). Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching. *Microporous and Mesoporous Materials*, *115*(3), 293-300. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.045

Li, C., Liang, B., & Wang, H. (2008). Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite. *Hydrometallurgy*, *91*(1-4), 121-129. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.013

Li, Z., Wang, Z., & Li, G. (2016). Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method. *Powder Technology*, *287*, 256-263. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.008

Liang, B., Li, C., Zhang, C., & Zhang, Y. (2005). Leaching kinetics of Panzhihua ilmenitein sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, *76*(3-4), 173-179. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.006

Liddell, K. C. (1988). A Model for The Recovery of Titanium From Mixtures of Ilmenite and Hematite by Hydrochloric Acid Leaching. *Separation Science and Technology*, *23*(12-13), 2005-2014. https://doi.org/10.1080/01496398808075679

Liu, S., Zhu, K., Xiang, J.5, & Huang, P. (2015). Upgrading ilmenite by an oxidation-magnetic separation-pressure leaching process.

Liu, W., Lü, L., Yue, H., Liang, B., & Li, C. (2017). Combined production of synthetic rutile in the sulfate TiO_2 process. *Journal of Alloys and Compounds*, *705*, 572-580. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.195

Liu, Y., Qi, T., Chu, J., Tong, Q., & Zhang, Y. (2006). Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. *International Journal of Mineral Processing*, *81*(2), 79-84. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.07.003

M. S. Keskin. (2009). Titanyum malzemenin lazer kaynağı yöntemiyle birleştirilmesinin incelenmesi, *1*, 1-4.

Mahmoud, M. H. H., Afifi, A. A. I., & Ibrahim, I. A. (2004). Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. *Hydrometallurgy*,*73*(1-2),99-109. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.08.001

Manhique, A. J., Focke, W. W., & Madivate, C. (2011). Titania recovery from low-grade titanoferrous minerals. *Hydrometallurgy*, *109*(3-4), 230-236. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.07.008

Mehdilo, A., & Irannajad, M. (2012). Iron removing from titanium slag for synthetic rutile production.

Meng, F.-C., Xue, T.-Y., Liu, Y.-H., & Zhang, G.-Z. (2016). Recovery of titanium from undissolved residue (tionite) in titanium oxide industry via NaOH hydrothermal conversion and H_2SO_4 leaching. *Transactions Nonferrous Met Social China, 26*, 1696–1705.

Middlemas, S., Fang, Z. Z., & Fan, P. (2013). A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy*, *131-132*, 107-113. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.002

Middlemas, S., Fang, Z. Z., & Fan, P. (2015). Life cycle assessment comparison of emerging and traditional Titanium dioxide manufacturing processes. *Journal of Cleaner Production*, *89*, 137-147. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.019

Narayana, K. L., Swamy, K. M., Rao, K. S., & Murty, J. S. (1997). Leaching of Metals from Ores with Ultrasound. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 16*(4), 239-259. https://doi.org/10.1080/08827509708914137

Nayl, A. A., and Aly, H. F. (2009). Acid leaching of ilmenite decomposed by KOH. *Hydrometallurgy, 97*, 86–93.

Nayl, A. A., Awwad, N. S., & Aly, H. F. (2009a). Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH. Part 2. Leaching by H2SO4 and C2H2O4. *Journal of hazardous materials, 168*, 793–799.

Nayl, A. A., Ismail, I. M., & Aly, H. F. (2009b). Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag. *Hydrometallurgy, 98*, 196–200.

Nguyen, T. H., & Lee, M. S. (2019). A Review on the Recovery of Titanium Dioxide from Ilmenite Ores by Direct Leaching Technologies. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40* (4), 231-247. https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1502668

Nurul, A.,. (2016). Chemical and Electrochemical Leaching Studies of Synthetic and Natural Ilmenite in Hydrochloric Acid Solution.

Ogasawara, T., and Veloso De Araújo, R. V.,. (2000). Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave. *Hydrometallurgy, 56,*. 203–216.

Olanipekun, E. (1999). A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid.

O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature, 353(6346),* 737-740. https://doi.org/10.1038/353737a0

Övençoğlu L., Tanrıöver K. (1998). Titanyum üretim süreçleri kullanım alanları. *Metal dünyası dergisi.*

Pesqueira, J. F. J. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2021). A life cycle assessment of solar-based treatments (H_2O_2, TiO_2 photocatalysis, circumneutral photo-Fenton) for the removal of organic micropollutants. *Science of The Total Environment, 761*, 143258. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143258

Qi, T., Liu, Y. M., Chu, J. L., Li, H. J., & Li, Z. H. (2005). Preparation of potassium titanate using sub-molten salt method.

Ramadan, A. M., Farghaly, M., Fathy, W. M., & Ahmed, M. M. (2016). Leaching and kinetics studies on processing of Abu-Ghalaga ilmenite ore.

Razavi, R., Hosseini, S. M. A., & Ranjbar, M. (2014). Production of Nanosized Synthetic Rutile from Ilmenite Concentrate by Sonochemical HCl and H2SO4 Leaching. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 33*(2). https://doi.org/10.30492/ijcce.2014.10749

Richards, R. G., Palmer, M. K. (1997). High capacity gravity separators a review of current status. *Minerals Engineering, 10 (9),* 973-982.

Rosenbaum, J. B. (1982). Titanium Technology Trends. *JOM*, *34*(6), 76-80. https://doi.org/10.1007/BF03338034

Run, H., Pengsheng, L., Yuehui, Y., and Jinzhu, Z.,. (2017). Vacuum carbothermic reduction of Panzhihua ilmenite concentrate: A thermodynamic study. Miner. *Processing Extr Metall Reviews, 38,* 193–198..

Sabah, E., Tel, M., Üstün, E. (2016). Manyetitli sahil kumlarının zenginleştirilmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22 (3),* 220-225.

Samal, S. (2011). The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of titania slag obtained from plasma melt separation of metalized ilmenite. *Chemical Engineering Research and Design, 89(10),* 2190-2193. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.01.026

Sarker, M. K., Rashid, A. K. M. B., & Kurny, A. S. W. (2006). Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, *80*(2-4), 223-228. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.04.005

Sasikumar, C., Rao, D. S., Srikanth, S., Mukhopadhyay, N. K., & Mehrotra, S. P. (2007). Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4. *Hydrometallurgy*, *88(1-4)*, 154-169. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.013

Sasikumar, C., Rao, D. S., Srikanth, S., Ravikumar, B., Mukhopadhyay, N. K., & Mehrotra, S. P. (2004). Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. *Hydrometallurgy*, *75(1-4)*, 189-204. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.08.001

Shao, S., Yu, J., Love, J. B., & Fan, X. (2021). An economic approach to produce iron doped TiO_2 nanorods from ilmenite for photocatalytic applications. *Journal of Alloysand Compounds*, *858*, 15 83 88.

Shojaei, V., Schaffie, M., Mohebbi, A., & Ranjbar, M. (2014). Upgrading of Ilmenite Using KOH Sub-molten Salt Process Assisted by Mechanical Activation. *Materials and Manufacturing Processes*, *29*(10), 1284-1288. https://doi.org/10.1080/10426914.2014.941485

Subagja, R., Andriyah, L., & Lalasari, L. H. (2013). Titanium Dissolution from Indonesian Ilmenite. *International Journal Basic Applications Sciences IJBAS-IJENS, 13*, 97–103.

Sui, L., & Zhai, Y. (2014). Reaction kinetics of roasting high-titanium slag with concentrated sulfuric acid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *24*(3), 848-853. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63134-4

Sui, Q., Dou, Z., Zhang, T., & Yang, Z. (2022). Study on the one-step acid conversion of the alkali conversion product of high titanium slag to prepare TiO_2 of high purity. *Hydrometallurgy*, *211*, 105887. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105887

Swamy, K. M., Sarveswara Rao, K., Narayana, K. L., Murty, J. S., & Ray, H. S. (1995). Application of Ultrasound in Leaching. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *14*(3-4), 179-192. https://doi.org/10.1080/08827509508914124

Swanepoel, J. J., Van Vuuren, D. S., & Heydenrych, M. (2011). Leachability of nitrided ilmenite in hydrochloric acid.

Tan, P., Hu, H. P., & Zhang, L. (2011). Effects of mechanical activation and oxidation-reduction on hydrochloric acid leaching of Panxi ilmenite concentration. *Transactions Nonferrous Met Social China*, *21*, 1414–1421.

Tao, T., Chen, Q. Y., Hu, H. P., Yin, Z. L, & Chen, Y. (2012). TiO_2 nanoparticles prepared by hydrochloric acid leaching of mechanically activated and carbothermic reduced ilmenite. *Transactions Nonferrous Met Social China, 22*, 1232–1238.

Taştan, B. (2009). İlmenit Konsantresinden Titanyum Dioksit Pigmentinin Eldesi ve Sanayiye Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tatlı Yücesoy, G. (2021). Kumullardan İlmenit Zenginleştirme.

Tong, Q.J., Qi, T., & Liu, Y.M. (2007). Preparation of potassium titanate whiskers and titanium dioxide from titaniferous slag using KOH sub-molten salt method.

Tsuchida, H., Narita, E., Takeuchi, H., Adachi, M., & Okabe, T. (1982). Manufacture of High Pure Titanium(IV) Oxide by the Chloride Process. I. Kinetic Study on Leaching of Ilmenite Ore in Concentrated Hydrochloric Acid Solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *55*(6), 1934-1938. https://doi.org/10.1246/bcsj.55.1934

URL-1: www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/ilmenit,(Ziyaret tarihi:28 Mart 2021).

URL-2: https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2019_27/27-63-76, (Ziyaret tarihi:12 Şubat 2022).

Van Dyk, J. P., Vegter, N. M., & Pistorius, P. C. (2002). Kinetics of ilmenite dissolutionin hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, *65*(1), 31-36. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00063-4

Vásquez, R., and Molina, A.,. (2012). Effects of thermal preoxidation on reductive leaching of ilmenite. *Miner Engineering, 39*, 99–105.

Wahyuningsih, S., Pramono, E., Firdiyono, F., Sulistiyono, E., Rahardjo, S. B., Hidayattullah, H., & Anatolia, F. A. (2013). Decomposition of Ilmenite in Hydrochloric Acid to Obtain High Grade Titanium Dioxide. *Asian Journal of Chemistry*, *25*(12), 6791-6794. https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14692

Wahyuningsih, S., Ramelan, A. H., Pramono, E., & Djatisulistya, A. (2014). Titanium dioxide production by hydrochloricacid leaching of roasting ilmenite sand. *International Journal of Scientific and Research Publications, 4*, 2250–3153.

Wang, X., Li, W., Zhang, L., & Peng, J. (2016). Microwave-Absorbing Characteristics and XRD Characterization of Magnetic Separation Products of Reductive Products of Ilmenite Concentrate. *Minerals*, *6*(4), 99. https://doi.org/10.3390/min6040099

Wang, X., Zhao, Y., Mølhave, K., & Sun, H. (2017). Engineering the Surface/Interface Structures of Titanium Dioxide Micro and Nano Architectures towards Environmental and Electrochemical Applications. *Nanomaterials*, *7*(11), 382. https://doi.org/10.3390/nano7110382

Wang, Y., Qi, T., Chu, J., & Zhao, W. (2010). Removal of iron from ilmenite by KOH leaching-oxalate leaching method. *Rare Metals*, *29*(1), 9-15. https://doi.org/10.1007/s12598-010-0002-x

Waruı, K. S. (2015). Beneficiation of low grade titanium ores from selected sites in Meru, *Murag'a and Tharaka Nithi Counties*, Kenya.

Wei, L., Hu, H., Chen, Q., & Tan, J. (2009). Effects of mechanical activation on the HCl leaching behavior of plagioclase, ilmenite and their mixtures. *Hydrometallurgy*, *99*(1-2), 39-44. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.06.003

Welham, N. J., & Llewellyn, D. J. (1998). Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite. *Minerals Engineering*, *11*(9), 827-841. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00070-3

Xiong, X., Wang, Z., Wu, F., Li, X., & Guo, H. (2013). Preparation of TiO2 from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe3+ with EDTA during hydrolysis. *Advanced Powder Technology*, *24*(1), 60-67. https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.02.002

Xue, T., Wang, L., Qi, T., Chu, J., Qu, J., & Liu, C. (2009). Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. *Hydrometallurgy*, *95*(1-2), 22-27. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.004

Yücel, M. B. (2018). Dünyada ve Türkiye'de titanyum. *MTA*.

Zhang, L., Hu, H., Wei, L., Chen, Q., & Tan, J. (2010). Hydrochloric acid leaching behaviour of mechanically activated Panxi ilmenite ($FeTiO_3$). *Separation and Purification Technology*, *73* (2), 173-178. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.022

Zhang, L., Li, G., & Zhang, W. (2011). Synthesis of rutile from high titania slag by pyrometallurgical route. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *21*(10), 2317-2322. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61014-5

Zhang, S., & Nicol, M. J. (2010). Kinetics of the dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions under reducing conditions. *Hydrometallurgy*, *103*(1-4), 196-204. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.019

Zhang, W., Zhu, Z., & Cheng, C. Y. (2011). A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, *108* (3-4), 177-188. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005

Zhang, Y., Qi, T., & Zhang, Y. (2009). A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag. *Hydrometallurgy*, *96* (1-2), 52-56. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.002

Zhu, Q., Zhang, J., and Li, H.,. (2014). Influence of phase and microstructure on the rate of leaching in pretreated Panzhihua ilmenite. *Particuology*, *14*, 83–90.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Balikci, B., Kibar, M.E., Yildiz, M. (2002). Production Of TiO_2 Catalyst Support Materials From Ilmenite Ores By Alkaline Seperation Method, *I st – International Congress on Modern Sciences*, Tashkent Chemical-Technological Institute, May 10-11, 2022.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2013 yılında girdiği Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2020 yılında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2020-2022 yılları arasında TÜBİTAK MARMARA ARAŞTIRMA MERKEZİ'nde bursiyer olarak görev aldı. 2022 Aralık ayından itibaren İFF AROMA VE ESANS firmasında çalışmaktadır.