

Divrik Demir Cevherindeki Fosfor ve İki Kıymetli Demirin Yüzdeki Miktarını Seri Bir Şekilde Tayini

Yazan: T. Gazimihal

Divrik demir cevheri numunelerinden alınıp M. T. A. Enstitüsü kimya lâboratuvarlarında tahlilleri yaptığım numunelerin vasatî kıymetleridir.

1. numaralısı Manyetit karakterini gösterip 50 numunenin vasatîsidir.
2. numaralısı Hematit karakterini gösterip 75 numunenin vasatîsidir.

(17/7/939)

No. I				No. II		
		Aza.	Ask.		Aza.	Ask.
% SiO ₂	1,06	1,58	0,66	1,75	2,42	1,24
% Fe	69,49	—	—	67,19	—	—
% Fe ₂ O ₃	71,74	73,33	70,34	90,77	92,26	85,89
% FeO	24,58	25,54	21,65	4,75	9,85	3,13
% S	0,11	0,65	—	0,01	0,16	—
% P	0,014	0,024	0,008	0,029	0,044	0,015
% As	—	—	—	0,020	0,037	0,021
% CaO	—	—	—	0,20	0,50	0,07
% MgO	—	—	—	0,15	0,26	0,05
% Ni	—	—	—	0,06	0,08	0,04

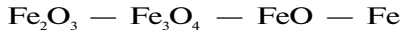
Aynı cevherin vasatı kıymetlerinde bulunan vasatı manyetit ve Hematit molüküller vaziyeti ile yüzdeki Magnetit ve Hematit kıymetleri

1 No.lu CEVHERDE	
3 Manyetit % 81 »	1 Hematit % 19 »
2 No.lu CEVHERDE	
1 Manyetit % 15 »	8 Hematit % 85 »

Yukarıdaki tabloda esas unsurlarını verdiğim Divrik cevherinin bu yüzdeki kıymetleri demir tenoru hakkında kat'î bir fikir vermeye kâfidir.

Bunlardan bilhassa birincisinde nazarı dikkati celbeden nokta Ferro yani iki kıymetli demir miktarının iki numaralıya nazaran fazla olduğu cevher bünyesinin Manyetit ve diğerinin de Hematit olduğunu göstermektedir. Yüksek fırına girecek Mağnet demirin geçireceği icra kademeleri Fe_2O_3 bünyesini haiz olan demirlerden daha kısadır.

Şematik olarak yüksek fırındaki irca kademesi hatırlanırdıkta (soldan sağa)



Cevherdeki demir zenginliği yalnız kıfayet etmeyip diğer maddelerin de yüzdeki miktarlarının ayrı, ayrı ehemmiyeti vardır. Bunların başında S. P. SiO_2 gelmektedir. Bu münasebetle cevherde (As) bulunduğu zaman (P) miktan tayini dikkate değer nazik bir mesele teşkil etmekte olup ameliyeyi daha kısa ve kolay bir şekilde yapabilmek maksadile etüdüme başlayıp sayın Lâboratuvar müdürümüz Mahmut Rasim Mutuk'un göstermiş olduğu kolaylıklarla bitirebilmek fırsatını elde ettiğimden kendisine teşekkür etmeyi bir vazife bilirim.

150 den fazla analizini yaptığım Divrik cevherindeki tayinler bir metod vermek gagesini kat'iyen istihdaf etmemektedir.

Seri halinde işe başladığımız gün 10 numunedeki (FeO , Fe , Fe_2O_3 , S, P, SiO_2) miktarlarının paralel olarak tayinleri klâsik tahlil medotlarile takriben 15 gün kadar sürmekte idi. Meleke arttıkça bu müddetni % 20 si kazanılmıştır.

O halde aynı metodlara sadık kalmak şartile yukarıdaki müddet 12 güne kadar tenzil edilmiştir. Fakat bugün böyle bir tahlil 7 - 8 günde mükemmelen yapılabilmektedir ki bu defa zamandan % 50 kadarı kısaltılmış oluyor.

Divrik cevherinde iki kıymetli demir miktarının tayini

Zikredilecek bu tayin yukardaki terkihi haiz cevhere bilâkaydüşart tatbik edileceği gibi aşağıda yazılan noktaları gözönünde tutmak şartiyle diğer demir cevherlerine de kabili tatbiktir.

1 — Memdut veya kesif klorür asidinde, münhal olması.

2 — Münhal olmıyan bakiye varsa demirden gayrı olması.

3 — Cevher asitte inihilâl ettiği zaman iyonlar arasında Redox yapabilecek maddelerin bulunmaması (Metal sülfürleri gibi).

İki kıymetli demir miktan tayini hakkında Litarâtürün vermiş olduğu şekillerle bahsedeceğimiz tayin usulü, prensip itibarile hemen aynı olup burada bahsedilecek olan tarz pratik noktadan verdiği güzel neticelerile seri ve ekonomik çalışabilmesinden dolayı bu cevher için şayanı tercihtir.

Prensip: CO_2 muvacehesinde numuneyi klorür asidi ile münhal hale getirip soğukta ($10^{\circ} c$) mümkün olduğu kadar sür'atli. Reinhardt mahlülü ilâvesiyle 1/10 veya 1/100 Permanganantla titre etmekten ibarettir.

İnce toz haline getirilmiş numuneden (lüzumundan fazla toz etmekten içtinap etmeli aksi takdirde kısmî bir tahammuz vukubulmaktadır). Hematitler için 0,4 - 0,5. Manyetitler için 0,2 - 0,3 gr. arasında alınan tartmalar 300 c. c. ve 15 Cm. lik tula malik boyunlu dibi düz veya yuvarlak bir balon derununa dikkatle konup pisetin yardımile cidarındaki maddeler balon dahiline indirilir. Balonun ağzındaki lâstik mantarda bir geri soğutucu bir de asidi akıtan ve gazın duhulü için mecrası olan bir huni vardır. Bu şekilde hazırlanmış ve tel amyant üzerine o turtulmuş iki cihaza birden CO₂ sevk olunur. Böylece balon dahilindeki hava iki, üç dakika zarfında tamamen tardolunabilir. Bu arada kesif sülfat asidinden geçmekte olan CO₂ cereyanını tanzim edip hariçten havanın girip girmediğini CO₂ nin çıktığı yere parmağınızı koymakla kontrolü faydalıdır.

Şimdi asit musluğundan 40 - 50 c. c. kesif klorür asidi balon dahiline akıtılır. Daha evvelden maddenin inhilâli için icap eden sühneti temin edecek alev irtifaı Bunzen veya Teklü bekine verilmiş olduğundan asit ilâvesini müteakip balon altına vaz olunur. Teshin esnasında balon dahilinde fazla asit ve su buharlan olmamalıdır. Böyle bir hal vukuunda bek çekilerek alev irtifaı tekrar tanzim olunur.

On beş dakika kadar süren bu inhilâli müteakip balon altındaki bek ve amyant kaldırılıp çabuk soğumasını temin için bir behere dahiline konulmuş su ile temasa getirilir.

Soğumayı müteakip balon muhteviyatı litrelik diğer bir behere dikkatle 700 - 800 c. c. su ile yıkanarak aktarılır.

Burada gerek klorür asidinin ve gerekse üç kıymetli demir iyonlarının fazlalığı dolayısıyla permanganatla titrasyondan evvel mevcut demire nazaran Reinhardt mahlülüne ilâve olunur. Aksi takdirde ferroyu farriye tahmiz için sarfolunacak permanganant mahlülüne bu tahammuza tekabül etmeyip va-

sattaki klorür asidinin tahammüzüne da kullanılacağından bulunacak neticeler hakikaten yüksek olur.

Diğer mesele de mahlûle esasen sarı renge veren FeCl₃ ve (FeCl₆)^{'''} komplekslerinin mevcudiyeti iyi bir dönüm noktası göstermeye engel teşkil ettiklerinden dolayı da Reinhardt mahlülünün ilâvesi lâzımdır. Böylece tartısı yapılmış iki numunede iki kıymetli demir miktarının tayini için sarfı icap eden zaman titrasyon da dahil olmak üzere nihayet 30 dakikadır.

Seri olarak çalışıldığı zaman sekiz saatlik bir mesaide 20 - 25 numunenin hatasız olarak litresi kabildir. Halbuki literatürün gösterdiği [1] bu metodlar bizim cevhere tatbik kalkışıldığı vakit aynı netice daha çok uzun bir zamanda ve fazla ecza sarfiyle neticelenmektedir.

Elde olunan iki kıymetli demir neticesi, evvelce ayrı olarak tartısı yapılan ve mecmu demiri tayin edilen yüzdeki miktardan tarh olundukta Fe₂O₃ ün % desı bulunur.

Aynı cevherde (As) muvacehesinde (P) miktarının tayini.

Literatürün vermiş olduğu klâsik fosfat asidi gravimetrik dozajları bünyesi iyi kötü malûm olmıyan bir cevhere ilk defa olarak tatbik edildikte bazı müşkülâtla karşılaşıldığı malûmdur. Bu müşküller yalnız fosforun miktarına tâbi olmayıp bilhassa beraberinde arsenik de mevcut ise daha bariz bir şekil almaktadır.

Alelûmum fosfat asidi dozajlarında demirden gayrı alüminyum, Calcium, Arşen, Titan gibi metaller de bulunuyorsa fosforu (Amonyum magnezyum - fosfat) halinde rusuplaştırmak imkânsızlığı ile karşılaşıldığı içindir ki nitrat asitli bir vasatta fosfor mo-

(1) Chemisch - Technische Untersuchungsmethoden. Eisen-und Stahl. Merck. s 21 ; 1935
Lunge-Berl III/s. 251. 1932

lipdat damonyum halinde çöktürülür. Bu çöktürme ameliyesi bizim cevherdeki fosfora tatbik edildiği vakit alınacak netice biraz sonra bahsedilecek olan fosfat asidi miktarı tayinindeki tamamen aynı olup aradaki rüçhan sebebi zaman ve materyalden azamî tasarruftur.

Tayibinden evvel SiO_2 nin tecridi. - Vasut" ta fazla miktarda bulunan klor iyonlarını bertaraf etmek maksadile amonyak ilâvesi, teşekkül eden rusubu güzelce yıkayıp nitrat asidinde tekrar halledilmesi, ve amonyum molibdatla iki defa fosforun çöktürülmesi, 170° de vezni sabite kadar kurutulması, eğer rengi bu arada yeşil'mtrak olmuş ise bir iki billur amonyum nitrat atılması tekrar teshin ameliyesi için bir zaman b'âncosu yapılacak olursa zikredeceğimiz fosfor dozaj şekli ile aradaki farkın yarı yarıya olduğu görülür.

Zamandan ve materyalden bu kadar tasarrufa mukabil analizin kıymeti eksilmemiş ve her iki usulle yapılan tayinlerin arasında pratik fark olmadığı müteaddit tecrübelerle tesbit edilmiştir.

Dozajın yapılışı:

SiO_2 si tecrit edildikten sonra fosforu münhal hale getirilmiş madde nitrat asitli vasatta amonyum nitrat ve amonyum molibdat muvacehesinde fosfor molibdat damonyum halinde çöktürüp P.,Or, 24 MoO_3 halinde yakıp tartmaktan ibarettir.

0,5-1 gr. arasında alınan tartım 50 c. c. hacmindeki bir behere konur. Üzerine 15 c. c. kadar kesif klorür asidi ilâvesile su banyosunda hafif nemli oluncuya kadar tehir olunur. Bu defa 7 - 8 c. c. kadar kesif nitrat asidle kalmış olan klorür asidi tahlül ettirilerek yine gayet az nemli iken beher su banvosundan kaldırılır. Üzerine 15 c. c. saf su ilâve olunur. Kaynattıktan sonra SO_2 nin teressübü için bir müddet beklenir. Bu

suretle cevherdeki SiO_2 nin % 99 u ayrılmıştır. Mahlül 40-50 c. c. lik bir tüp dahilinde veya bir behere süzülüp memdut nitrat asitli su ile üç defa yıkanır. Şimdi elimizde 30 c. c. hacminde fosforu çöktürülecek mahlül var demektir. Diğer metodlarla bu hacim 5 - 6 misli fazladır.

Biltz'in kemmi tahlil kitabında tarif ettiği amonyum molibdat mahlülünden mevcut fosfora göre tüp dahiline yavaş yavaş dökülüp bir baletin yardımı ve küçük alevin tesiri altında çöktürülmesi temin olunur. Dikkat edilmesi icap eden en mühim nokta sühneti yüksek intihap etmemektir. Bu sühnet litarütürde $60-70^\circ$ c. olarak verilmiş olup daha yükseklerine de tesadüf edilmektedir.

Bu sühneti tavsiye edilirken niçin daha yüksek veya daha alçak alınmasından bahsedilmeyip ancak yetmiş derecenin üstünde çalışıldığı zaman molibdat asidinin de düşme tehlikesi ilâve edilmiştir.

Yapılan muhtelif kontrol tecrübelerinde görülmüştür ki amonyum molibdatı ve fosfat asidini ihtiva eden mahlülde 5 kıymetli arsenik katyonları da mevcut ise sühnet arttıkça fosfor için gittikçe fazlaşan kıymetler elde edilmek tehlikesi daima vardır. En iyi neticeyi alabilmek için 40° lik bir sühnet fosforun kemmi olarak çökmesine kâfi geldiği kat'î olarak görülmüştür. Arsenik miktarı ne olursa olsun bu sühnet muhafaza edilmek sartivle fosfor miktan üzerinde hiç bir rolü kalmaz. (Yani birlikte düşmez).

Bu sühnet gerek kohezyon cazibeleri ve gerekse solvasyon için tamamen kâfi gelmektedir. Böyle bir tecrübe esnasında yukarıdan aşağıya fosfor molibdat damonyom filiz billurları tüp dahilinde mütecanis bir şekilde ısıtılabilirdiği için gavet güzel vıkanabilir, Kristaller halinde kemmi olarak düşer.

Bu rusup üç saat sonra süzülebilir. Bu beketme zamanını 24 - 48 saat olarak tavsiye eden litarütüre göre $60 - 70^\circ$ de çalışıl-

dığı takdirde, şimdiye kadar aldığımız neticelerde daima bir miktar demirin de karıştığı görülmüştür. Vasatın asit olmasına rağmen bu yüksek sühunet tesirinden fazla miktarda bulunan demir tuzları kısmen hidrolize oluyor, ve 48 saat durmuş olan rusupla birlikte karışmış olduğundan yıkanması çok müşkülleşiyor.

Her iki halde de gerek 40° ile üç saat, ve gerekse 70° ile 48 saat bekletmeyi müteakip güç krözesinde süzülüp yıkanan rusupta demir taharri edilecek olursa aradaki fark mükemmelen görülür. Fosfo molibdat rusubunun kurutulması üzerinde yapılan müteaddit etüdler şunu göstermiştir ki: rusubu 170° de vezni sabite kadar kurutup renk tahavvülü olmuş ise amunyum nitrat billuru ilâvesinden sonra tekrar vezni sabite kadar kurutmaktansa gerek nazari ve gerekse ameli bakımdan hem kolay hem de sıhhatli neticeler veren (P_2O_5 , 24 MoO_3) halinde 250 - 300° hararete yakmak daha çok iyidir. Birinci halde sarı rusup ampirik bir faktörle zarbedilmektedir. Halbuki ikinci mavi renkli rusup nazari bir faktörle zarbedildiğinden tercih edilmeye bu noktadan da lâyıktır. Birinci halde yani 170° de kurutulmanın takriben iki saatlik bir zamana ihtiyacı vardır. Halbuki fosfo molibdat halinde yakma ameliyesi için on dakika kifayet etmektedir. Yakma ameliyesinde mühim olan nokta boş bir kröze içine oturtulan fosfor molibdatlı

güç krözesi küçük bir alevde teshin olunurken renk tahavvülüne dikkat etmelidir. Bu tahavvül kısa bir zamanda olup rusubun miktarile mütenasiptir. Bidayette renk gitikçe koyulaşır ve nihayet etraftan hafif, hafif ortaya doğru bir mavileşme gözükür. Bu renk mütecanis olduğu zaman ameliye bitmiş demektir. Yalnız kröze dahilî cidarını bir pens yardımı ile aleve göstermeğe unutmamalıdır.

Krözenin temizlenme keyfiyetine gelince bu hususta litaratüre bir şeye tasarruf edilmemiştir. Bu iş de gayet kolay olup bir spatül ucu ile krözenin dahiline piro sülfat atılmak, bunun yavaş, yavaş erimesi temin olunduktan sonra kısa bir soğumayı müteakip sıcak klorun asitli bir suda kaynatılarak trompta üç dört defa yıkanması kifayet eder. Kröze ne süzme hassasından ve ne de vezninden kat'iyen kaybetmez.

Netice: Cevherde arşen muvacehesinde fosfor miktarı tayin olunurken görülüyor ki 40° sühunette çalışıldığı zaman ayrıca arsenik tecridi ameliyesine hiç de lüzum yoktur.

Fosfor süzüldükten sonra geri kalan nahülde arseniğin gravimetrik olarak miktarını tayin için etüdlerime devam edilmektedir. Muvaffak olunduğu takdirde aynı bir tartımla arşen destilasyonu yapılmışa belki de lüzum kalmıyacaktır.

Ankara: 2/8/939

Mühendis Kimyager T. Gazîmihal