

## ZIRKONIA(ZİRKON TOPRAĞI)ANALİZLERİNDE HIZLI BİR AYRIŞTIRMA (DEKOMPOZİSYON) METODU

Bahattin AYRANCI\*

ÖZ.— Çalışmada yaklaşık 350 de uygun oranda  $(NH_4)F + (NH_4)_2SO_4$  eriticisi kullanılarak zirkonia'nın(zirkon toprağı =  $ZrO_2$ ) hızlı ayrışımına elverişli bir metot sunulmaktadır. Soğutulan eriyik (pasta) az derecede asitlendirilmiş suda 15-20 dakikada kolaylıkla çözülmektedir. Örnekten elde edilen çözeltide çeşitli analitik metotlar kullanılarak çok sayıda element tayin edilebilir. Ayrışma sırasında silisyum tamamen buharlaşarak kaybolmaktadır.

### GİRİŞ

Zirkon elementi ve bu elementin bileşikleri kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerden (meselâ yüksek erime noktalan, asit ve alkalilere olan dayanıklılıklarından dolayı endüstriyel ve nükleer teknolojide geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. Zirkonoksiti (zirkonia) glazurlu emayelerin ana bileşenlerinden biridir ve seramik renk teknolojisinde, opalik seramiklerin yapımında kullanılırlar. Bundan başka zirkonia alkalilere dirençli seramik yapımında ve ateşe dayanıklı gereç, briket ve benzerlerinin esas bileşenleri olarak da kullanılır.

Zirkon bileşiklerinin teknolojide istifade edildiği alan elektronik ve elektroteknik endüstriye kadar uzanır. Zirkon, yüksek vakum teknolojisinde, katalizör tekniğinde, ilaç sanayiinde, sentetik süs taşlan ve özel camların yapımında da kullanılmaktadır (Gmelin, 1958; Hathaway, 1984).

Zirkon tabiatta silikat (meselâ zirkon minerali) ve oksit (meselâ baddeleyit minerali) olarak magnetit, ilmenit, monazit, rutil, granat, sillimanit, kuvars ve benzeri minerallerle bir arada bulunur.

Değişik miktarlarda aktinit ve nadir toprak elementi içeren 27 kadar zirkon minerali bilinmektedir (Vlasov, 1966). Bunlardan bilim ve teknoloji bakımından en mühim olanları zirkon ve baddeleyittir.

Zirkon minerali, zirkon elementi ihtiva etmesi yönünden olduğu kadar, jeokronolojik çalışmalar için

önem taşırken, baddeleyitin yalnız endüstriyel hammaddeler yönünden önemi bulunmaktadır.

Zirkon konsantresi ve zirkonia elde edilmesinde çeşitli metotlardan (meselâ manyetik, sulu mekanik, ayırma flotasyon teknolojisinden) faydalanılmaktadır. Bu çalışmalarda öncelikle mutlak saflıkta zirkon konsantresi elde edilmesi aranılmamaktadır. Bununla beraber zirkon konsantrelerinin endüstride kullanılmalarından önce, konsantrede bulunan yabancı katkıların (silika, alkali, alüminyum, titan, demir, mangan gibi) miktarlarının bilinmesi gerekmektedir. Çözölmüş konsantre örneklerinde zirkon element miktarının bilinen analitik metotlarla (meselâ titrimetrik, gravimetrik veya spektrometrik yollarla) tayini zor değildir. Bununla beraber, matrikste bulunan yüksek orandaki zirkon elementi sebebiyle bu yabancı katkıların tayinlerinin güçlüğü yanında, zirkon minerallerinin tamamıyla çözülebilmeleri zorlukları ile karşılaşılmaktadır.

Bu çalışma özellikle zirkonia'nın ( $ZrO_2$ ) çözümesini (dekompozisyonunu) bahis konusu etmektedir ve 29 Eylül - 1 Ekim 1986 da Baden-Baden'de yapılan 8 inci "Spectrometer Meeting"de verilen "Zum Aufschliessen von Zirkonsilikalen und Zirkonia" adlı bildirinin bir bölümünü kapsamaktadır.

### ANALİTİK ÇALIŞMALAR

Zirkonia'nın çözümesinde kullanılan teknik, genellikle minerallerin bileşimine ve termal ön işlemlere bağlıdır. Örneklerin ayrışımında aşağıda belirtilen asitlerde çözüme ve eritiş metotlarından faydalanılabılır.

\* ETH—Zentrum, Inst. für Kristallographie und Petrographie, Zürich—İsviçre.

### Asitle çözme metodu

Örneklerin ayrıştırma ve çözümlerinde derişik  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + HF$ ,  $HNO_3 + HF$  asitlerinin etkilerinden yararlanılabilir. Asitlere oldukça dirençli zirkon mineralinin (fibrinli baddeleyit, zirkon, bozulmuş zirkon (onvillit) ve benzeri minerallerin karışımından oluşmaktadır) çözülebilmesi için mineralin ağırlığının dört katı miktarda derişik sülfirik asitle  $400^\circ C$  de iki saat muamelesi gerekir. Buna karşılık kritholit minerali örneğin, iki katı ağırlıkta derişik  $H_2SO_4$  de 30 dakika  $210^\circ C - 220^\circ C$  de çözünebilmektedir (Gmelin, 1958).  $H_2SO_4$  asidi ile yapılan çözümlerinde zirkon maddesinden suda çözünen zirkonsülfat elde edilir. Zirkon minerallerinin çözümlenmesinde kullanılan etkin asitlerden biri olan HF ile de zirkondan suda iyi çözülebilir zirkonflorür (1.388/100) elde edilir.

Düşük kaynama noktası (maksimal  $112^\circ C$ , çok zehirli !) dolayısıyla HF açık ortamlardaki bozuşturma işlemlerine elverişli değildir. Asitle çözümlenme tekniğinde HF asidi yerine  $CaF_2$  (erime noktası  $1360^\circ C$ ) ve derişik  $H_2SO_4$  (kaynama noktası yaklaşık  $339^\circ C$ ) bir arada kullanılabilir. Eğer çözümlerde  $CaF_2 + H_2SO_4$  (2 kısım  $CaF_2 + 2.5$  kısım  $H_2SO_4$ ) karışımı kullanılırsa ya  $H_2[ZrF_6] + CaSO_4$  veya bazik zirkonsülfat elde edilir (Gmelin, 1958). Bu çözümler sırasında silisyum,  $SiF_4$  ve titanın bir kısmı  $TiF_4$  olarak uçarak kaybolur.

Platin potada zirkonia'nın yüksek ısıda asitlerle çözümlenmesi, çözümlenin tamamlanmasından önce asitlerin buharlaşması ve aynı zamanda kaynayan asitlerin çevreye sıçramaları nedenleriyle uygun değildir. Zirkonia'nın bu usullerle çözümlenmesi zorluğu göz önünde tutularak, eğer zirkonla için asitlerle çözüm gerekiyorsa bu işlemin, zirkon mineralinin çözüm işlemlerinde olduğu gibi (İto, 1962; Krough, 1973) otoklavlarda yapılması seçilmelidir.

Zirkonla ve titania'nın ( $TiO_2$ ) asitlerde çözümlenmesi konusunda Bastius (1984) tarafından teklif edilen metot ümit vericidir: Zirkonia ve titania amonyak bulunan bir ortamda  $HF+H_2SO_4$  ile çözümlenmektedir. Zor çözümlenen maddeler için  $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$  reaksiyonundan faydalanılmakta, bir yönden  $(NH_4)_2SO_4$

ilâvesiyle  $H_2SO_4$  m kaynama noktası yükseltilmekte ve diğer yönden de amonyakın zirkona olan afinitesinden yararlanılmaktadır.  $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$  ile zor çözümlenen örneklerin muamelesinde iki aşamalı bir çözme tekniği kullanılır: örnekler önce  $H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$  ile, daha sonra  $HF+(NH_4)F$  ile muamele edilerek hem zirkonflorür ve hemde zirkonsülfat elde edilir.  $(NH_4)_2SO_4$  den örneğe katılabilmesi mümkün olan kirliliği önleyebilmek için yüksek kaliteli  $NH_3$ ,  $H_2SO_4$ , HF kullanılması önerilmektedir.

### Eritiş metodu

Zirkonlu maddelerin eritişinde çeşitli eritkenler kullanılmaktadır ( $NaOH, Na_2O, Na_2O+NaOH, Na_2O+Na_2CO_3, NaF+Na_2B_4O_7, NaHSO_4, KF, KHF_2, NaHF_2$  gibi) (Bock, 1979; Dolezal, 1968; Gmelin, 1958).

Eritiş metodu, eritmek için kullanılan maddelerin istenmeyen maddeler olarak örnek çözeltisine geçmesi dolayısıyla pek avantajlı değildir. Bunlara ilâveten eğer eritiş düşük sıcaklıkta yapılırsa zirkonia özgül ağırlığı dolayısıyla eritilmeden ve bozulmamış olarak eriyiğin dibinde toplanır. Yüksek sıcaklıklarda ise örnekten suda çözülemeyen zirkon bileşiklerinin (meselâ zirkonoksit) meydana gelebilmesi gibi güçlükler ortaya çıkar.  $(NH_4)F, (NH_4)_2SO_4, (NH_4)Cl$  gibi amonyum tuzları silikat ve maden cevherlerinin çözümlenme işlemlerinde kullanılmışlardır (Bock, 1979; Dolezal ve diğerleri, 1968; Liteanu, 1972; Milner ve diğerleri, 1967; Verbeek ve diğerleri, 1970).

Shead ve Smith (1931) refrakter silikatları (meselâ sillimanit) eritmekte ve cam kumlarından silisyum analizlerinde amonyumflorür eritişini kullanmıştır.

Bayer ve diğerleri (1982) silisyum, alüminyum, demir, magnezyum, titan ihtiva eden silikatların amonyum sülfatla olan reaksiyonlarını  $350^\circ C - 550^\circ C$  de incelemiştir.

Zirkon elementinin amonyaka olan afinitesi dolayısıyla, eğer zirkonlu örnek amonyaklı ortamda  $H_2SO_4$  ile çözümlerse, suda kolay çözümlenen çift amonyumzirkonsülfat elde edilmektedir.

Devillebichot (1983) zirkonia'yı amonyumbiflo-

rürle muamele ederek amonyumheptaflorozirkonat elde etmiştir. Eğer  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (erime noktası  $125^\circ\text{C}$ ) zirkonia'nın çözülmesinde kullanılırsa, örnek tamamen çözülmemektedir. Bu bir yandan eritkenin erime noktasının düşüklüğünden, diğer yandan da örneğin önceden gördüğü termik işlemlerden doğmaktadır.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (erime noktası  $235^\circ\text{C}$ ),  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  bir arada zirkonia çözümünde kullanılırsa amonyumbiflorür'ün erime noktası yükseltilebilir. Bu aynı zamanda zirkon ve titan elementlerinin florür şeklinde uçmalarına mani olacaktır. Bu suretle suda kolay çözülür zirkon florür ve sülfat kompleksleri elde edilecektir.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zirkonia çözümünde kullanılırsa bazı güçlükler ortaya çıkabilir. Bu tür örneklerde, Silikatlardaki impüriteler, çözünme işleminin tam olmasını engeller.

Bunun yanısıra  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$  (veya  $\text{NH}_4\text{F}$ ) in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e kaymasıyla yüksek potansiyelli bir eritken ortaya çıkar, bu ise  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  veya  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  eritkenlerinin yalnız başlarına sağlayabilecekleri eritiş işlemlerinden daha da etkili bulunmaktadır.

Zirkonia'nın  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)\text{F}$  ile eritilmesinden suda kolay çözülür Zr, Ti, Fe, Al çift sülfat ve florür kompleksleri elde edilir. Bu eritiş sırasında silisyum florür olarak uçucu hale gelir. Bu eritiş işlemi  $350^\circ\text{C}$  da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4- HF asitle çözme işlemine benzer fakat  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$  asitle çözme işleminden daha az tehlikeli, buna karşılık daha etkindir.

#### HIZLI AYRIŞTIRMA (DEKOMPOZİSYON) METODU

Zirkonia,  $(\text{NH}_4)\text{F} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in uygun bir karışımında hızla bozuşmaktadır. Bu metot klasik asitle çözüm metodundan daha etkin olması ve eritkenlerle yapılan bozuşturma işlemlerinde ortaya çıkan gereksiz element katılmaları bulunmaması yönlerinden de tercih edilebilir. Zirkonia  $(\text{NH}_4)\text{F} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  yardımıyla 25 ml İlk kapalı bir platin potada, tüp şeklindeki birfirında bozuşturulabilir.

Tüp (boru) tipi fırın

Bu firm 100 mm çapında, 300 - 350 mm uzunluğunda bir tarafı kapalı bir seramik borudan yapılır. Borunun ısıtılması ısıtıcı bantlar yardımıyla yapılmakta ve

sıcaklık değişikliklerine mani olmak için iyice yalıtılmaktadır. Fırın  $350^\circ\text{C}$  ye kadar ısıtılır; bu işlem boru içerisine uzatılan bir termometre veya termoelementle kontrol edilir. Örneklerin bozuşması sırasında çıkan dumanların (zehirli flor gazları vb.) borudan uzaklaşması için bir çıkış yolu gerekmektedir.

Örneğin eritilmesi (dekompozisyonu)

Bu makalede sunulan deneysel çalışmalar 1000 mg zirkonia'nın 2500 mg  $(\text{NH}_4)\text{F} + 5000$  mg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ile kapalı bir platin potada karıştırılarak 45 - 60 dakikada  $350^\circ\text{C}$  de eritilmesi şeklinde yürütülmüştür.

Takriben  $350^\circ\text{C}$  da eritkenle karıştırılan örnek boru tipli fırına yerleştirilir ve 45 - 60 dakika erimeye bırakılır. Fırından çıkarılan platin pota aniden soğutulduktan sonra içinde 50 - 100 ml soğuk su ve 1-1.5 ml derişik HCl bulunan bir behere daldırılır. HCl yerine gerekirse  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de kullanılabilir. Çözücünün (asitli su) ısıtılmasına gerek yoktur, ısıtılma sırasında çözülmesi güç zirkon bileşiklerinin meydana gelmesine mani olmak için ısıtılmadan kaçınılmalıdır.

Kireç görünümlü kütle (pasta), bir miktarlı çubuk ve magnetik karıştırıcı yardımıyla kısa bir zamanda (15 - 20 dakikada) tamamen berrak bir çözelti elde edilecek şekilde çözülür. Tecrübelerden elde edilen sonuçlara göre zirkonia'da bulunan silisyum miktarı fazla olursa (meselâ % 15) kullanılacak  $(\text{NH}_4)\text{F}$  miktarının 5000 mg a kadar artırılması gerekmektedir. Bu eritkenin kombinasyonunun silikat kayaç örneklerine tatbik edilme imkânları geniş olarak başka bir çalışmada tartışılacaktır (Ayrancı, hazırlanmakta).

Bu metodun yinelenebilirliği aynı örneğin üç ayrı bölümüyle kontrol edilmiştir. Örneklerin analizinden elde edilen sonuç, analitik hatalar çerçevesinde yaklaşık aynıdır. Bu ise kullanılan analiz metodlarının özelliklerine bağlıdır. Örnek çözeltilerindeki komponentlerin tayininde AAS ve ICP den yararlanılmıştır. Bu tecrübelere dayanan çalışmalardan elde edilen analiz sonuçları ve bireysel element tayinleri aşağıda sıralanmaktadır :

Çizelge 1— Zirkonia'da yapılan analizlerin sonuçlarının sertifikada verilen sonuçlarla mukayesesi

	Al		Fe			Ca		Ti		Notlar
	Sertif.	Anal.*	Sertif.	Anal.**	Sertif.	Anal.*	Sertif.	Anal.*		
Örnek 1	< 500	470	< 40	45	< 15	25	< 15	12	AAS ve ICP analizleri ortalaması	
Örnek 2	< 500	460	< 40	55	< 15	20	< 15	18		
Örnek 3	< 500	490	< 40	50	< 15	20	< 15	17		

Başlangıçta kullanılan malzeme : Zirkonia ( $ZrO_2$ ), U.P.H. (tane büyüklüğü 0.04–0.5 u, % 2.5 HF iktiva eder), Criceram, Fransa. Sertifikalı katkıları : Al < 500, Ca < 15, Fe < 40, Mg < 2, Na < 15, Si < 30, Ti < 15 ppm.  $(NH_4)F + (NH_4)_2SO_4$  ile 3 kısım zirkonia örneği kapalı platin potalarda aynı zamanda ve bir arada yaklaşık  $350^\circ C$  de 55 dakikada bozuşturulmuşlardır. Örnek 1.2.3 : 1000 mg zirkonia + 2500 mg  $(NH_4)F + 5000$  mg  $(NH_4)_2SO_4$ . Soğutulan kütle (pasta) asitli suda (1.5 ml yoğun  $H_2SO_4$  in 100 ml suya ilâvesiyle) çözülerek, elde edilen eriyiklerden Çizelge 1 deki elementler tayin edilmişlerdir.

\* Atomabsorptionspektrometri (AAS) ve Plasma Emisyonspektrometri (ICP) ölçüleri

\*\* AAS ve Spektrometrik metotlardan elde edilmiştir.

## SONUÇLAR

Zirkonyumlu maddelerin  $(NH_4)F + (NH_4)_2SO_4$  Ue eritilmesi ve soğutulan eriyiğin seyreltik asit (meselâ HCl,  $H_2SO_4$ ) çözülmesi ile, analitik çalışmalar sırasında istenmeyen ilâve bileşiklerin meydana gelmesi, ihmal edilebilecek kadar az olur. Eritiş yoluyla ilâve olarak katılmayan maddelerin (KF, NaOH,  $Na_2B_4O_7$ , CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O) çözeltide mevcut miktarlarının tayini de böylece mümkün olur.

$(NH_4)F + (NH_4)_2SO_4$  yardımıyla kapalı bir platin potada örneğin bozuşturulması hızlı ve genel HF +  $H_2SO_4$  ile açık ortamda yapılan asitle çözme metodundan daha az tehlikelidir. Örneklerin amonyumlu eritkenleri kullanılarak bozuşturulmasından sonra ekseriyetle Al, Fe, Ti, Zr çift amonyumsülfatları ve belki de amonyum zirkonflorürleri meydana gelmektedir. Bu kompleksler az asitlendirilmiş suda kolaylıkla çözülürler. Örneğin bozuşması süratle tamamlanır ve bu düşük sıcaklıkta (takriben  $350^\circ C$ ) gerçekleşir.

Zirkonyum minerallerinin  $(NH_4)F + (NH_4)_2SO_4$  ile eritilmesinde silisyum,  $SiF_4$  veya  $SiF_6$  olarak tamamen uçarak kaybolur. Bu metot değişik miktarlarda zirkonyum içeren çeşitli örneklerin rutin analizlerine

tatbik edilebilir.

Zirkonun  $H_2SO_4$  muvacehesinde amonyağa karşı bilinen kimyasal afinitesi ve suda çözünen çift amonyum - zirkonyum sülfat ve amonyum - zirkonyum florür tuzları meydana getirmesinden, kapalı platin krözede zirkonlu maddeleri  $(NH_4)F + (NH_4)_2SO_4$  veya  $(NH_4)HF_2 + (NH_4)HSO_4$  ile eritiş yaparak yararlanmak mümkün olabilir. Bu ameliye "silikat kayaçlarının hızlı analizi"nde B çözeltisinin (Maxwell, 1968) hazırlanmasında kullanılan  $H_2SO_4 + HF$  metodunun benzeridir. Silikat kayaç ve minerallerinin çözülmesinde bir seçenek olarak tatbik edilebilir.

## KATKI BELİRTME

Prof. G.Bayer ve Prof. A.B. Thompson (ETH Zürih), yazının hazırlanması ve makalenin okunmasında kıymetli yardımlarda bulundular; Dr. M.Casey, L.Diamond, F. Oberli ve B. Buelmann orijinal metnin tamamında yardımcı oldular. Kendilerine içten teşekkürler sunulmaktadır. Türkçe metnin düzenlenmesinde ise Güngör öncel ve Taner Saltoğlu destek sağladı.

Yayına verildiği tarih, 18 Şubat 1988

**DEĞİNİLEN BELGELER**

- Bastius, H., 1984, On the Analytical Determination of Impurities in Zirconia and Titania via Flame-excited Atomic Absorption Spectroscopy. *Cfi/Ber. DK-3/84*, 148.
- Bayer, G.; Kahr, G. ve Mueller-Vonmoods.M., 1982, Reactions of Ammoniumsulphates with Kaolinite and other Silicate and Oxide Minerals. *Clay Minerals*, 17,271.
- Bock, R., 1979, A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry; Intern. Textbook Co. London.
- Devillebichot, P.G., 1983, Zirconium as a raw material for special glasses: *Glass Technology* 24, 3, 139.
- Dolezal, J.; Povondra, P. ve Sulcek, Z., 1968, Decomposition Techniques in Inorganic Analysis: Iliffe Books, London.
- Gmelin's -Handbook 1958, der Anorganischen Chemie, Zirconium Verlag Chemie, Weinheim.
- Hathaway, A.J., 1984, Zircon and Zirconia : *Ceramic. Bull.*63, 5,690.
- Ito, J., 1962, A New Method of Decomposition for Refractory Minerals and its application to the Determination of Ferrous Iron and Alkalies: *Bull.Chem. Soc. Jap.*,35,225.
- Krough, T.E., 1973, A low contamination Method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinationst *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 37, 1, 485.
- Liteanu, C. ve Paniti, M., 1972, Methode Rapide de Dosage Gravimetrique de la Silice dans les Produits Refractaires par Insolubilisation avec le Chlorure d'ammonium'. *Analisis I*, 7,492.
- Maxwell, A.J., 1968, *Rock and Mineral Analysis*: Interscience, New York.
- Milner, G.W.C.; Wood, A.J.; Weldrick, G. ve Philips, G., 1967, The Determination of Plutonium in Refractory Materials by Electrometric methods after dissolution by fusion with ammonium hydrogen sulphate». *Analyst*, 92, 239.
- Shed, A.C ve Frederich-Smith, G., 1931, The Decomposition of Refractory Silicates by Fused Ammoniumfluoride and Its Application to the Determination of Silica in Glass Sands: *Journal of Am.Chem. Society* ,53, 483.
- Verbeek, A.A.; Heyns, J.B.B. ve Edge, R.A., 1970, Decomposition of Oxide and Sulphide Minerals and Ores by Fusion with ammonium salts. *Anal.Chim.Acta.*, 49,323.
- Vlasov, K.A., 1966, *Mineralogy of Rare Elements. Vol. II*, Israel Program for Scientific Translations: Dist.Daniel Davey Co., New York.