

YAZININ BULUNUŞU

Ticari girişimler yazının bulunuşunu çabuklaştırdı. Şöyleki çok sayıda fiyat etiketlerine, faturalara, senetlere ve makbuzlara gereksinim duyuldu. Sivri uçlu, keskin kama veya civi biçimindeki kamışlarla katiplerin (yazıcıların) yazıp bastıkları (tabettikleri) kağıda benzeyen yumuşak kil tabletleri (levhaları) o zamanlar bilinmiyordu. Önceleri kilden yapılmış bir zarf (örtü) içine konup sonra fırında pişirilen ve kağıda benzeyen bu bozulmamış (çürümemiş) civi yazısı kayıtlarına binlerce yıl sonra okul kitapları metinlerinde, şiirlerde ve günlük yaşamın ayrıntılarında rastlanmaya başlayacaktır.

Sümerlerin gelişip büyümesi ve

zenginleşmesi ile ticari ve endüstriyel ekonomi kuvvet kazandı. Ayrıca Sümerler 60'lık bir matematik sistemi (60 sayısına ait) kurdular. Bu sistem 60 birimine dayanıyordu. Örneğin bu sisteme dayanan zaman birimleri açılar ve daireler bugün dahi kullanılmaktadır. Sümerlerin kitaplarında çarpma, kare ve karekök işlemlerine de rastlanmaktadır. Ticaret değiş-tokuş ile yürütülmekteydi. Altından, gümüşten ve bakırdan yapılmış külçeler ve yüzükler çeşitli eşyaların takas edilmesinde ölçü olarak kullanılıyordu.

Asırlar sonra doğu merkezlerindeki uygar ve zengin tacirler kendi eşyalarını ilkel karavan şeklindeki uzun araçlarıyla batıya götürdüler ve kendi fikirlerini oralara aşıladılar. So-

nuçta Ege denizi ve doğu Avrupaya geçiş (geçit) yolu olan, Fırat nehrinden Truva şehrinin surlarına kadar uzanan ve "Kral Yolu" olarak bilinen yerlere kadar ulaştılar. Bu nedenle kral yolu boyunca Sümerlerin, Babililerin ve Asurların ticaret ve kültürleri görülmeğe başladı. Daha sonra Fenikeliler, Yunanlar ve Romalılar buraları ele geçirdiler sonuçta bunlar en son Avrupanın barbar ülkelerinde görüldüler.

Metalurjinin büyüleyiciliği insanlığın yaşadığı olayları belirten kayıtlardan anlaşılıyordu. Böylece tarih başlangıcına ilk adım atılıyor ve güneşin ilk parıldayan ışıkları gibi dünyamız batıya bakan yüzüne medeniyetin dalgalarını gönderiyordu.

Vanadyum

MEHMET C. YILDIZ Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

ÖZ:

Vanadyum en çok çelik alaşımlarında kullanılır. Tüketimi 1960 yılından sonra artış göstermiştir. 2000 yılına doğru vanadyuma olan istek, öteki demirli minerallere göre dahada artacaktır.

Vanadyuma titanlı manyetit yataklarında ve karbonatlı şeylerde en çok rastlanmaktadır. Bugün vanadyum metali önemli miktarda demir cevherlerinden, fosfatlı kayalardan, petrol artıklarından ve diğer ikincil kaynaklardan elde edilmektedir.

Vanadyumun element olarak doğada bulunmamasına karşın, bileşikleri yer kabuğunda bakır, kurşun, çinko ve nikel gibi metallere daha yaygındır.

GİRİŞ

Kimyasal simgesi V, gümüş beyazı renginde metalik bir element olan Vanadyum'un atom numarası 23, atom ağırlığı 50.95'tir. 6 İzotopu bilinmektedir. Bunların ikisi doğal ve atom ağırlıkları 50 ile 51 dir. Öteki dördü yapay radyoaktif izotoplardır ve atom ağırlıkları 47, 48, 49 ve 52'dir.

Vanadyuma doğada rastlanmamasına karşın yeryuvardaki bileşikleri, nikel, bakır, çinko ve kurşun gibi metallere daha çoktur. Busch (1961)'a göre yer kabuğundaki vanadyumun ortalama miktarı 150 ppm. dir. Bu değer yeryuvardaki bakırdan iki, çinkodan üç ve kurşundan 10 defa fazladır. En çok çelik yapımında alüminyum ve niobium yerine kullanılan vanadyum metali ayrıca bazı

metal alaşımlarıyla birlikte nükleer reaktörlerde ve paslanmaz çelik yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Bu durumda gelecekte vanadyuma olan istek daha da artacaktır.

TARİHÇESİ

Vanadyumu ilk defa Meksika'lı bir mineralog olan Andres Manuel del Rio 1801 yılında kurşun cevherinden elde etmiş ve metal tuzlarının kırmızı oluşundan esinlenerek (eritronyum) adını vermiştir. Kesinleşmeyen bu buluştan sonra 1830 yılında İsveç'li kimyager N.G. Sefström, demirin içinde yeni bir element olduğunu görmüş ve buna eriyiklerdeki bileşiklerinin renginin güzel oluşu nedeniyle İskandinavya'nın güzel ilahesi "Vandisten" esinlenerek Vanadyum adını vermiştir. Aynı yıl Alman kimyager

F. Wöhler'in kurşun içinde bulunduğu yeni bir elementin, Sefström'ün bulunduğu ve vanadyum adını verdiği elementle aynı özellikleri taşıdığı anlaşılmıştır. Wöhler hastalığı nedeniyle buluşunu açıklayamamıştı. İsveçli kimyager J.J. Berzelius, daha sonra Sefström'la beraber çalışarak birçok vanadyum bileşiklerini ortaya çıkarmışlardır.

Vanadyum metalinin oksijen, karbon ve azot ile birleşme eğilimi çok fazla olması nedeniyle saf vanadyumun elde edilmesi oldukça güçtür.

Berzelius çalışmalarında vanadyum metalini elde etmeye çalışmışsa da, ancak oksitlerini elde edebilmiştir. İngiliz kimyager Sir Henry Enfield Roscoe vanadyum kimyası üzerinde yaptığı çalışmalarda ilk defa 1868 yılında saf vanadyum metalini elde edebilmiştir.

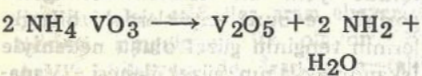
1900 Yıllarında vanadyumun sert ve dayanıklı çelik yapımında kullanılmaya elverişli olduğu görülmüş ve bundan sonra aranmasına önem verilmiştir. 1905 Yılında Peru'nun And dağları kesiminde vanadyumun sülfidli minerali (Petronit) içeren zengin bir vanadyum yatağı bulunmuştur.

FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

1927 Yılına kadar vanadyum gevrek bir metal olarak bilinmesine karşın, daha sonra saf vanadyumun oldukça yumuşak, ısıtmadan kolaylıkla şekil verilebilen, hattâ bıçakla kesilebilir bir metal olduğu anlaşılmıştır. Ancak oksijen, hidrojen, azot ve karbonla oluşturduğu bileşikler, vanadyumu sertleştirerek kolay kırılabilir (gevrek) hale getirmektedirler. Sertliği bileştiği elemente göre 5-7,5 arasında değişmektedir. Vanadyumun ergime noktası 1950°C, ve özgül ağırlığı 6.11 dir.

KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Vanadyum metalinin değerleri +5 ile -1 arasında değişmektedir. Oksit bileşikler daha dayanıklı ve genellikle + 4 ve + 5 değerlerini korumaktadır. Kimyası oldukça karmaşıktır. En önemli oksidi + 5 değerli (V₂O₅)'tir. Hemen bütün vanadyum bileşikler gibi amonyum metavanadatın ısıtılmasından elde edilir.



Vanadyum pentaoksit (V₂O₅) sarımsı-kırmızı, amorf ve dayanıklı bir

toz olup, 650°C ta ergimekte, 1800°C kadar oksijenini kaybetmemekte ve asidik özelliğindedir. Bazılarla birleştiğinde vanadatları meydana getirir.

JEOLOJİ VE JEOKİMYASI

Vanadyum iz element olarak en fazla magmatik kayalarda bulunmaktadır. Bazı kayalarda ortalama 200 ppm, ultrabazik kayalarda 50 ppm ve asit magmatik kayalarda ise 25 ppm civarında bulunmaktadır. Magmatik kökenli titanlı manyetit yataklarında vanadyum değerleri ortalama 1000 - 5000 ppm. arasında değişmektedir.

Demir-magnezyumlu mineralde V metali Fe ve Al iyonlarının yerini alır. Daha az miktarda da titanlı demir mineralleriyle, kromit'te bulunmaktadır. Magmatik demir cevherleriyle, titanlı-demir manyetitlerde, manyetitle beraber bulunmaktadır. Magmatik kayalardaki bileşiği suda çözüldüğünden, hidrotermal eriyiklerde vanadyuma pek rastlanmaz, Hidrotermal kökenli yataklarda çok az bulunduğundan, ancak spektrografik analizle tayin edilebilmektedir. Bu miktar ortalama 100 ppm'i geçmemekte ve bu oran magmatik kayalardaki ortalama miktardan daha azdır. Buna karşın vanadyum hidrotermal kökenli titanlı altın tellüridli cevher damarlarında toplanabilmektedir.

Magmatik kökenli yataklarda titanla birlikte bulunan vanadyum, çevrede oluşan hidrotermal kökenli yataklara da geçebilmektedir.

Magmatik kayaların nemli iklimlerde ayrışması sonucu içerdikleri vanadyumun önemli bir kısmı kil minerallerine karışmaktadır. Böylece ayrılan vanadyumun lateritik demir yatakları ile boksit yataklarında toplandığı saptanmıştır. Vanadyum içrikli kil mineralleri taşınarak, tortul kayalarda oluşturabilirler. Bu nedenle vanadyum, killi minerallerce zengin tortul kayalarda, kumtaşı ve kireçtaşından daha zengindir. Magmatik kayaların ayrışması sonucu bir kısım vanadyum 5 değerli oksit halinde suda eriyerek, uygun yerlerde çökelebilmektedir.

a) + 3 Değerli demir veya alüminyum hidroksitlerinin reaksiyonu sonucu vanadyum boksit ve sediment demir yataklarında toplanabilmektedir.

b) Bakır, kurşun ve çinko gibi ağır metal katyonlarının reaksiyonu baz metallerin oksit zonlarında vanadat mineralleri epijenetik olarak oluşabilmektedir.

c) H₂S in olduğu veya organik maddelerin bulunduğu ortamda indirgenme sonucu vanadyumlu eriyikler kayaç aralarına girmişse, Colorado'da kumtaşlarında olduğu gibi epitermal cevher yatakları oluşabilmektedir. Bunlar dışında vanadyum yüzey sularıyla denize taşınmışsa, organik maddece zengin fosforitler ve karbonatlı şeylerde sinjenetik olarak oluşabilmektedir.

Bu tür şeylerin bazıları 5000 ppm V içerebilmektedir. Eğer bu şeylerdeki organik materyal sıvı hidrokarbonlara dönüşürse, vanadyum'da ham petrole geçerek yağ ve küllerinde birikebilmektedir. Böylece vanadyum elde etmekte önemli bir kaynak oluşmaktadır.

Tortul kayalardaki vanadyum miktarı genellikle killi ve organik maddelerle orantılı olarak artmaktadır. Bu nedenle vanadyum, kömür, petrol ve asfaltta oldukça çok miktarda bulunmaktadır (Fischer, 1961 a).

VANADYUM MİNERALLERİ

Dunn ve diğerlerine (1954) göre 65. Fischer ve Ohl (1970)'a göre 110 vanadyum minerali bilinmektedir. Bunlardan ancak 60 kadarı mineraloglar tarafından kabul edilmiştir.

Vanadyum metalinin elde edildiği minerallerin kesinlikle bilinmemesine karşın, vanadyumun cevher mineralleri şunlardır:

Karnotit, K₂(UO₂)₂(V₁₄)₂.3H₂O: Yüzeyle yakın oluşan sekonder bir mineraldir. Uranyumla beraber genellikle kumtaşlarında görülmektedir.

Kulsonit, (Fe, V)₂O₄: Titanlı manyetit yataklarında bulunmaktadır.

Disklozit-motramit serisi, PbZn (VO₄) OH-Pb Cu (VO₄) OH: Oksitlenmiş kısımlarda baz metallerle birlikte bulunur.

Montrosit, (V, Fe) O.OH: Kumtaşlarında fazla bulunan bir mineraldir.

Petronit, VS₄: Asfaltit damarlarında görülen birincil mineraldir.

Roskoelit, $K(V, Al)_3Si_3O_{10}(OH)_2$ Kumtaşlarında görülen primer mineraldir.

Vanadinit, $Pb_5(VO_4)_3Cl$: Bazı baz metal yataklarında görülen ikincil bir mineraldir. Diğer vanadyum minerallerini içeren kabuk kesimlerinin üst kısımlarının oksidasyona uğramış zonlarında bulunmaktadır.

CEVHER YATAKLARI

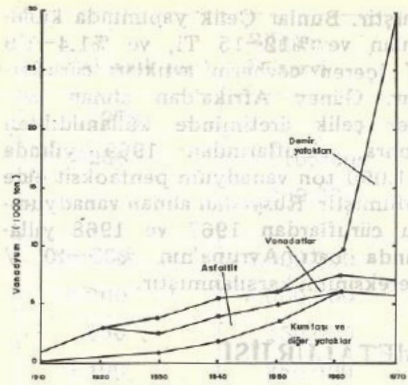
Vanadyum değişik türde yataklardan elde edilmektedir (Şekil 1).

Kumtaşı Yatakları; olarak bilinen en önemli vanadyum yatağı son yıllarda uranyumla birlikte Colorado'da bulunmuştur (De Huff, 1965). Bu yataktaki vanadyum mineralleri Roskoelit ve kornotittir. Roskoelit minerali karbonatlı kayalarda bulunmaktadır. Burada öncelikle uranyum üretilmektedir. Vanadyum ikincil üründür. ABD'deki vanadyum üretiminin yaklaşık %90'ını kumtaşlarındaki yataklardan elde edilmiştir.

Bitümlü Tortullar; olarak en önemli vanadyum yatakları 1905 yılında bulunan Peru'daki Mina Ragra asfaltı cevher damarlarıdır. Bu aynı zamanda dünyada en çok vanadyum üretimi yapılmış (25.000 ton V) vanadyum yatağıdır. Yatağın çevre kayacı Kretase yaşlı ince kireçtaşı katmanlı şeyl'dir. Cevher yatağı bazı dayk ve faylarla kesilmiş, birkaç yüz metre uzunlukta, 20-25 m genişlikte ve 100 m'den çok derine inen mercer ve damar şeklindedir. Yatağın oluşumunda asfaltit'in payı olduğu sanılmaktadır. Asfaltitli damarlar ayrıca bu yörede aynı veya benzer tip vanadyumlu siyah şeyli sedimentler kayalarda da görülmektedir.

Mina Ragra asfaltitinin yandıktan sonra elde edilen külü tuğla kırmızısı rengindeki %20-30 vanadyum oksit içermektedir. Bu vanadyumlu küllerden ilk başta, demirli-vanadyum ticari amaç için elde edilmiş ve çelik yapımında yerini almıştır. Böylece Mina Ragra vanadyum yatağı 1907-1955 yılları arasında dünya vanadyum üretiminin % 22'sini vermiştir.

Bizdeki asfaltitler de V yönünden önem kazanmaktadır. Büyük rezervi olan Şırnak asfaltitleri ortalama %0.3 V içermektedir. Bu küçümseyen bir değerdir. Avgamasya (Şırnak) da V_2O_5 miktarı %1.07



Şekil 1: Vanadyumun elde edildiği yatakların dağılışı (1910-1970).

yi bulmakta ve buradaki asfaltit küllerinden elde edilen V_2O_5 verimi %95'in üzerine çıkmaktadır. (MTA. Teknoloji 1979). Öteki Bitümlü Yataklar içinde vanadyum Strauss (1955) a göre bazı organizmalar tarafından çökeltilmektedir. Vanadyumun kömür, yağlar ve asfalt küllerinde bulunuşu, biyolojik yollarla oluştuğu fikrini desteklemektedir. Yapılan araştırmalara göre And dağlarındaki asfalt yataklarının hemen hepsinin vanadyum içerdiği sonucuna varılmıştır (Fischer, 1961). Colorado ve Nevada'daki bitümlü yataklarda vanadyum saptanmıştır. Gilsonit yataklarının ise az miktarda vanadyum içerdiği görülmüştür.

Türkiye'de Denizli ili Tavas kazasının birkaç Km GB'da kömür olarak bilinen yatak'ta gilsonitten kaynaklanan çok düşük vanadyum miktarı bulunmuştur (M. Yıldız, 1970). Ayrıca vanadyumun bitümlü şistlerde de bulunmasına karşın Beypazarı bitümlü şistlerinde vanadyum saptanmıştır. Venezuela, Meksika ve Irak petrolollerinin, diğer ülke petrol yataklarına kıyasla daha çok V içerdiği saptanmıştır. Bu petrolerin is, kül, kurum ve rafineri artıklarında önemli miktarda vanadyum görülmüştür. Bazı kömürler vanadyum pentaoksit içerirler. Bu gibi kömürler vanadyum yatağı olarak dikkate alınmalıdır. Bununla beraber, Abernethy ve Gibson (1963)'un kömürler üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda kömür yataklarının çoğunun çok az miktarda vanadyum içerdiği sonucuna varmışlardır. Ülkemizin büyük rezervli Elbistan kömürlerinden 15 numunede yaptırılan vanadyum analizlerinde % 0.004-0.03 arasında değişen V değerleri elde edilmiştir (Yıldız, 1980)

Killerde; vanadyum alterasyon sonucunda düzensiz olarak Pentaoksit şeklinde kayaç oluşturan mineraller içinde görülmüştür. Bu şekilde vanadyum Wilson Springs, Arkansas'da (U. S.A) bulunmuş ve %1 V içeren bu yataktan, vanadyum elde edilmektedir.

Titanlı manyetit; yataklarına bağlı olarak bazan bol miktarda vanadyum bilinmektedir. Çalışmalarla bu vanadyumun ilmenitten çok, manyetitle birlikte bulunduğu saptanmıştır. Vanadyumca zengin titanlı manyetit yataklarının gabro ve anortositlerle yakından ilişkisi bulunduğu buna karşın büyük bir ekonomik yatakların ise sadece anortositlerle daha yakın ilişkisi olduğu sonucuna varılmıştır (Fischer, 1961).

Titanlı manyetit yataklarından vanadyum, Finlandiya'da Helsinki'nin 500 km kuzeyindeki Otanmaki yatağından üretilmektedir. Burada ana mineral manyetit ve ilmenit olup, vanadyum manyetit tanelerinde diydok olarak bulunmaktadır.

Amerike'nin New York eyaletindeki Thawas titanlı manyetit yatağı fazlaca miktarda vanadyum içermektedir. Cevher kompleks olduğundan, ayrılması teknolojik sorunlar yaratmakta ve üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Vanadyum içeren diğer büyük titanlı manyetit yataklarından biri Güney Afrika'nın Transvaal'deki Bushveld kompleksindedir. Buradaki titanlı manyetit tabakaları birkaç metre kalınlıkta olup, %1.5 vanadyum pentaoksit içermektedir. Cevher 1957 yılında işletilmeye başlanmıştır. Yeryuvarının öteki büyük titanlı vanadyum-demir cevheri batı Avustralyada bulunmuştur. Yatağın bulunduğu alan 18 km uzunlukta ve 10 km. kadar genişliktedir. Rezervi yaklaşık 100 milyon tondur (De-Huff, 1968).

Vanadyum içeren titanlı manyetit yataklarının dünyanın daha birçok yerinde bulunduğu kabul edilmektedir. Bunlar arasında Hindistan, Rusya ve Kanada'da bulunanlar başta gelmektedir. Bu yataklarda vanadyum miktarı genellikle %0.3 ile %1 arasında değişmektedir. De Huff (1965)'a göre Rusya'nın Urallar'ında ve Çin'de vanadyum içeren büyük titanlı manyetit yatakları bulunmaktadır. Türkiye'nin Hasançelebi demir yatağı bir titanlı manyetit yatağı olmasına karşın V içeriği bulunmamaktadır.

Ayrıca, titanlı-manyetit yataklarının fiziksel ayrışması sonucu taşınarak sahilde demir, titan oluşturan plaserlerin vanadyum içerdiği dünyanın birçok yerinde görülmektedir. Bu tip plaserlerden Japonlar II. dünya savaşı sırasında vanadyum üretmişlerdir.

Vanadat yatakları; olarak bilinen yataklardan vanadyum Fischer (1961)'e göre kurşun, çinko ve bakır yataklarından elde edilmektedir. Bu gibi yataklar GB Amerika, Meksika, Güney-Amerika, İspanya ve Avusturalya'da bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Güney-Batı Afrika ve Zambiya'dadır. Güney-Batı Afrika'daki Otavi ve Tsumeb madenleri kireçtaşı ve dolomitin ornatılması sonucu oluşmuştur. Birincil cevher mineralleri pirit, bornit, sfalerit, enarjit, tetraedrit, galenit ve kalkosindir. Vanadyum mineralleri ise diskosit, motramit ve vanadinit olup, bu yatakların oksit zonunda bulunmaktadır. Rezervin büyük olmadığı sanılmaktadır. Zambiya'daki yatakların deskloit ve vanadit mineralleri dolomitin ornatılması ile oluşan kurşun, çinko yatağının oksitleşen kenar zonlarındadır. Dünya vanadyum üretiminin %5'i 1922 ve 1955 yılları arasında bu yataktan elde edilmiştir. Yatak büyük değildir.

Fosfatlı yatakları; içinde vanadyuma genellikle denizel oluşumlu fosfat yataklarında az miktarda rastlanır. Bazen örneğin GD İdoho (A.B.D.)'de olduğu gibi bu tip fosfat yataklarının fosfatlı şeyleri %0.3 civarında vanadyum pentaoksit içerebilmektedirler.

Öteki tortul kökenli yataklar; içinde vanadat ionlarının demirce zengin sedimanlarla çökeldiği, ayrıca boksit yataklarının da vanadyum içerdiği bilinmektedir. Böylece batı Avrupa'nın denizel demirli sedimanları ve bazı boksit cevherleri düşük değerli vanadyum kaynağı olabilirler. İkinci Dünya savaşı esnasında Fransa ve Almanya'da bu tip yataklardan vanadyum elde edilmiştir.

Fransa, Batı Almanya, Belçika, Hollanda, Lüksemburg ve İtalya'da Bayer yöntemi ile alumina elde edilirken arta kalan kırmızı çamurlardan ve çelik cürufurundan da bir miktar vanadyum elde edildiği bilinmektedir.

Vanadyum cürufurarı; ilk olarak 1969 yılında vanadyum elde etmek için yeni bir kaynak değerlendiril-

miştir. Bunlar Çelik yapımında kullanılan ve %12-15 Ti, ve %1.4-1.9 V içeren cevherin artıkları cürufurudur. Güney Afrika'dan alınan cevher çelik üretiminde kullanıldıktan sonra, cürufurundan 1969 yılında 11.000 ton vanadyum pentaoksit elde edilmiştir. Rusyadan alınan vanadyumlu cürufurardan 1967 ve 1968 yıllarında batı Avrupa'nın %35-40 V gereksinimi karşılanmıştır.

METALURJİSİ

Teknolojik açıdan vanadyumu bileşiklerden ayırmak oldukça zor bir işlemdir. Vanadyumun bileşiklerden ayrılması ayrı bir teknoloji gerektirmektedir. Vanadyumlu cevherlerden vanadyum sodyum heksavanadat, demir vanadat veya vanadyum pentaoksit şeklinde elde edilir. Bu işlem için cevherler tuzla (NaCl) karıştırılır. Toz haline getirildikten sonra suda eriyen bileşikleri haline sokularak yapılır. Vanadyumun elde edilişi üzerine ayrıntılı bilgi Busch (1961) tarafından verilmiştir.

VANADYUM BİLEŞİKLERİNİN ZEHİRLİLİĞİ

Sjöberi (1951) Norveçte yaptığı çalışmalarla vanadyum pentaoksit tozlarının boğaz ve bronşlarda hastalıklara neden olduğu sonucuna varmıştır. Ölümlere rastlanmamasına karşın, ekzama gibi kronik hastalıklara neden olmakta, fakat sonradan yapılan çalışmalarla öncelikli vanadyum pentaoksitin yaptığı bu gibi hastalıkların geçici olduğu anlaşılmıştır.

VANADYUM ÜRÜNLERİ

Ferrovandiyum, vanadyum metali ve öteki vanadyum alaşımlarının en önemli ürünü vanadyum pentaoksittir. Temizlenmiş vanadyum-pentaoksit yaklaşık %99.5 V_2O_5 içermektedir. Vanadyum-pentaoksit kırmızı pasta olarak bilinen sodyum polivanadattan elde edilmektedir. Ferrovandiyum demir, vanadyum karışımıdır. Vanadyumkarbid (Karvan), %83-86 V, %10.5-13 C, ve %2-3 Fe içermektedir.

Vanadyum metali yumuşak olup, %99.5 V içermekte ve $CaCl_2$ 'la vanadyum-pentaoksit reaksiyonu sonucu elde edilmektedir.

KULLANMA ALANLARI

Vanadyum en çok (%86), demir alaşımlarında ve sert çelik yapımında kullanılır. Vanadyumlu çelikler en çok otomobil parçaları, lokomotif dingilleri, matkap yapımında, viteslerde, tüfek namlularında v.s. kullanılmaktadır. Son yıllarda boru hatındaki çeliklerde çok kullanılmaya başlanmıştır. Bazı hallerde vanadyum çeliği yerine mangan-titan ve molibden çeliği'de kullanılmaktadır. Tityanum-vanadyum alaşımı jet motorlarında da kullanılmaya başlanmıştır. %9.8 Cr, %14.1 W lı alaşımı havada oksitlenmeye karşı dayanıklıdır. Oksitlenmeye karşı dayanıklılığı, korom ve wolfram miktarı ile orantılı bir şekilde artmaktadır.

Vanadyum bileşiklerinden vanadyum oksit, amonyum metavanadat, vanadyum oksit-triklorür ve sodyum ortovanadat katalizör olarak kullanılır. Bunların kullanıldığı en önemli yer sülfirik asit üretimidir. Vanadyum-pentaoksit camlara yeşil, sarı, ten rengi ve gri renkleri vermekte kullanılır. Vanadyum camlara renk vermekte kullanılan (8) elementten en az yararlanılanıdır. Bu belki de ötekilerine oranla daha pahalı olduğundandır. Az miktarda seramik sanayiinde emaye işlerinde kullanılmaktadır.

Mürekkep, boya ve fotoğrafçılıkta bir miktar, tıpta, zehirleyici özelliğinden dolayı antiseptik bileşikleri, boya ve cila sanayiinde kurutucu, metali ise nükleer reaktörlerde yakıt tankı olarak kullanılmaktadır.

ÜRETİM VE REZERV

Güney Afrika Cumhuriyeti en büyük yataklara sahip olmasına karşın A.B.D. en çok vanadyum üretmektedir. Vanadyumun elde edildiği başlıca önemli ülkelerin ve bu ülkelerde bulunan yataklardaki bilinen rezerv, yaklaşık üretimler çizelge 1'de verilmiştir. Sosyalist ülkelerdeki üretim miktarı ise kesin olarak bilinmemektedir.

ÜRETİM YAPILAMAYAN KAYNAKLAR

Bazı yataklarda büyük rezervler bilinmesine karşın, üretim yapılamamaktadır. Karbonatlı şeyller büyük rezervler içerdikleri halde, bunlardan vanadyum üretilmemektedir. Metalurjik sonuçlar ve vanadyum bu gibi yataklarda ikincil ürün olması, daha uzun süre bu tip yataklardan yarar-

ÜLKELER	ÜRETİM MİKTARI		Bilinen Rezervi
	1977	1978	
ABD	5.100	5200	110.000
Avustralya	—	—	200.000
Güney Afrika Cumhuriyeti	12.200	12.400	2.000.000
Sovyetler Birliği	10.000	10.000	8.000.000
Şili	850	850	150.000
Öteki Ülkeler	3.400	3.400	350.000

Çizelge 1: Dünyada bilinen vanadyum yataklarının rezerv durumları (US Mineral resources, 1970).

lanlamıyacağı fikrini doğrulamaktadır. En önemli titanlı manyetit yatakları A.B.D., Rusya, Güney Afrika, Avustralya ve Çin'dedir. Hindistan'da %2 V_2O_5 içeren titanlı manyetit yatağının büyük ve rezerve elverişli işletilme koşullarında olmasına karşın, burada üretim yapılmamaktadır.

Öte yandan titan içermiyen manyetit yataklarının A.B.D., Avustralya, Şili'de bulunan yatakların % 0.5 civarında V_2O_5 içerdiği bilinmektedir. İsveç'in büyük rezervi olan Kiruna manyetit yatağı %0.1—0.2 V_2O_5 içermektedir.

İkinci Dünya savaşı sırasında Almanlar sedimanter kökenli demir yataklarında %0.02 — V_2O_5 içeren büyük rezervler bulmuşlardır. Tenörü çok düşük olmasına karşın bu yataklar vanadyum rezervi olarak düşünülmüşlerdir.

Titanlı manyetit yataklarının ayrışmasından oluşan kumlarda genellikle bir miktar (% 0.1—05) V_2O_5 bulunmaktadır. II. ci Dünya savaşı esnasında Japonlar, demirli sahil plajlarından demirle beraber Vanadyum elde etmeyi başarmıştır. Asfalt kökenli nam petrolün diğerlerine oranla daha fazla vanadyum içerdiği sonucuna varılmıştır (Whisman and Cotton, 1971). Vanadyumlu asfaltit yataklarından en zengin bilineni Peru'daki Mina Ragra yatağı 1955 yılına kadar dünya vanadyum üretiminin dörtte birini vermiştir.

Bazı karbonatlı, bitümlü, fosfatlı şeylerle grafitli şistlerin % 0.2—1 arasında V_2O_5 içerdiği ayrıca vanadyumlu şeylerin büyük yataklar oluşturdukları bilinmektedir.

ARAMA TEKNİĞİ

Aramada en önemli unsur vanadyumu hangi yataklarda ve hangi minerallerle bulunabileceğinin bilinmesidir.

Vanadat yataklarındaki vanadyum mineralleri ile kumtaşlarında uranyumla birlikte bulunduğu yataklarda vanadyum sahada ayırtedilebilir. Demir yataklarındaki vanadyumun varlığı ancak analizle saptanabilir. Fosfatlı kayalarda karbonlu şeylerde ve asfaltite de vanadyumun varlığı ancak analizle ortaya çıkartılabilir. Öte yandan bu kayaların aşınma yüzeylerinde oluşan ikincil vanadyum mineralleri gözle de görülebilir.

Vanadyumun jeokimyasal yollarla aranmasında toprak numuneleri ve derin sedimanları elverişli olmamaktadır. Vanadyumun eriyik halinde dağılması ve birçok kayalarda temel değerinin (background) yüksek olması, Jeokimyasal yöntemlerle aranmasını kolaylaştırmaktadır.

SONUÇ

Sanayide önemli bir yeri olan vanadyum metali her tip kayada bulunabilse, yüksek tenörlü zengin yataklar şeklinde görülmez. Vanadyum genellikle ikincil ürün olarak elde edilmektedir. Vanadyum en çok Colorado uranyum cevherinden, Peru'nun asfaltit yataklarından, Finlandiya ve Güney Afrika'da titanlı manyetitlerden ve Güney-Batı Afrika ile Zambiya'da baz metal vanadat yataklarından elde edilmektedir. Son yıllarda Arkanasta (USA) olduğu gibi kil yataklarından da elde edilmeye başlanmıştır. Gerek metal elde

etmekte ve gerekse alaşımlarında kullanılan en önemli ürünü vanadyum pentaoksittir.

Dayanıklı ve hafif çelik yapımına elverişli olması, vanadyumun alaşımlarının öteki alaşımlara üstün tutulma nedenidir. Vanadyum kullanma alanında 1985 yılına kadar %5 oranında artış olacağı sanılmaktadır. Uranyum fiyatlarının 1978 yılında artışı ile Colorado'da (U.S.A.) olduğu gibi uranyumla beraber bulunan vanadyum üretimi de artmıştır.

Petrolden elde edilen vanadyum miktarında da son yıllarda artış kaydedilmiştir. Bu nedenle üretilen vanadyum miktarı istenilenden çok olduğundan bazı şirketler vanadyum üretimini azaltmak, hatta durdurmak zorunda kalmışlardır.

Son yıllarda batı Avustralya'da vanadyum üretmek için girişimler yapılmıştır.

Uranyum—Vanadyum madenlerinden çıkan artıklar ve bazı vanadyum bileşiklerinin zehirli oluşu, çevre kirlenmesi sorunları yaratmaktadır. Buna karşı önlem almak için bazı teknolojik çalışmalar yapılmaktadır.

Önemli yatakların bulunduğu ve üretim yapılan ülkeler çizelge (1) de verilmiştir.

Dünyada bilinen kaynakları 60 milyon tondan çoktur. Bunun çok önemli kısmı; titanlı manyetit yatakları, fosfatlı cevherler, uranyum cevherleri ve petrolü maddeler içerisinde bulunmaktadır (Şekil 1). Bu yataklardan vanadyum genellikle ikincil ürün olarak alınabilmektedir. Bu nedenle dünya vanadyum rezervleri büyük olmasına karşın, üretim sınırlı kalmaktadır. Amerika'da gerekşimden çok üretim yapıldığı halde, bazı şirketler ucuz oluşu nedeni ile dış ülkelere vanadyum satın almaktadır. Çelik yapımında vanadyum yerine, kolombiyum, molibden, manganez, titanyum ve volfram kullanılabilmektedir. Kimyasal işlemlerde ise katalizör olarak vanadyum bileşikleri yerine platin kullanılabilir. Kullanma alanlarını en çok etkileyen gerçek neden, fiyat oynamalarıdır. Bu nedenle vanadyum da kendi yerini koruyacaktır.

KATKI BELİRTME

Vanadyumla ilgili çalışmalarım sırasında numunelerinden yararlandığım

Atom-Kömür Dairesi ile bu numunelerdeki analizleri tekrarlayan Laboratuvarlar ve Teknoloji Dairesi yönetici ve elemanlarına teşekkür ederim.

DEĞİNİLEN BELGELER

Abernethy, R.F. and Gibson, F.H., 1963, Rare elements in coal. U.S. Bur. Mines Inf. Circ. 8163. pp. 30-32

Alvadaro, B. 1970, Iron ore deposits of south America. In Survey of world iron ore resources, New York, U.N. dept. econ. and social affairs, pp-302-380

Busch, P.M., 1961, Vanadium - a minerals survey. U.S. Bur Mines Inf. Circ. 8060, 95 p.

Canadian Chemical Processing, 1966, Petroleum refiner turns to metallurgy. Canadian Chem. Processing. V. 50 no. 10 pp. 71-74

Clark, R.J.H., 1968, The chemistry of titanium and vanadium. New York, Elsevier Publishing co, 327 p.

Colorado Metal Mining Fund Board, 1961, Colorado vanadium a composite study. Denver, state of Colorado Metal Mining Fund Board, 155 p.

Çağatay, A. ve Arda O. 1979, Hasançelebi demir yatağının titanyum ve alkali sorunları: T.M.M.O.B. Jeoloji Müh. Odası yayımlarından sayı: 7, ocak, Ankara, S. 39-47.

De Huff, G.L., 1965 a, Vanadium. -In Mineral Facts and Prambems. U.S. Bur. Mines Bull. 630, pp. 1039-1046

De Huff, G.L., 1965 b, Vanadium. -In 1964 Minerals year book. U.S. Bur. Mines. pp. 1141-1149.

De Huff, G.L., 1968, Vanadium. Eng Mining Jour., V. 169, no. 3, pp. 141-143

De Huff, G.L., 1969, Vanadium, In 1968 minerals yearbook U.S. Bur. Mines. V. 1-11, pp. 1141-1147

Dunn, H.E., Edlund, D.L., and Griffin, T.G., 1954, Vanadium, in Hampel, C.A., ed. Rare metals handbook. New York, Reinhold Publishing Corp., pp. 573-602.

Fischer, R.P., 1961 a, Geochemistry and geology, in Busch, P.M., Vanadium-a metarials survey: U.S. Bur. Mines Inf. Circ. 8060

Fischer, 1961 b, Resources, in Bush, P.M., Vanadium-a metarials: U.S. Bur Mines Inf. Circ. 8060, pp. 33-41.

Fischer, R.P. 1973: Vanadium. U.S. Mineral Resources. U.S.G.S. Prof. paper 820. pp. 679-688.

Goldschmidt, V.M., 1954, Vanadium, in Geochemistry: Oxford, Clarendon Press, pp. 485-499

Griffith, R.F., 1970, Vanadium, in Minerals facts and problems. U.S. Bur. Mines Bull. 650, pp. 417-430

Hewett, D.F., 1947. The story of Mina Ragra-Premier Vanadium find. Eng. Mining. Jour., V. 148, no. 1, pp. 59-63.

Hollingsworth, J.S. 1967, Geology of the Wilson Springs vanadium deposits, Garland County, Arkansas, in Field Trip. Guide Book, Central Arkansas, Economic Geology and Petrology. Little Rock, Arkansas Geological Commission, pp. 22-28.

Mineral Commodity Summaries, 1979, Bur of Mines. (With resource information by the U.S.G.S.)

MTA. Enst. Teknoloji Dairesi (1979). Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltit Küllerinden Molibden, Nikel ve Vanadyumun kazanılması amacıyla Liçing çalışması. Radyoaktif ve nadir metaller teknoloji servesi, Ankara

Nel, H.J. and Luyt, J.F.M., 1964. Vanadium-rich magnetite seams of the Bushveld igneous complex, South-Africa. Econ. Geol., V. 59, no. 7, pp. 1416

Rausch, B.A., 1969, Vanadium: Eng. Mining Jour., V.170, no. 3, pp. 138-140

Rausch, B.A., 1970, Vanadium: Eng Mining Jour., V. 171., no. 3, pp. 109-110

Roy, B.C., 1969, Vanadium: Jour-Mines, Metals and Fuels, V. 17, no. 11, pp. 381-388.

Sjöberg. S.G., 1951, Nils Gabriel Sefström and the discovery of vanadium. Four. Chem. Ed., V. 28, pp. 294-296.

Sokolov, G.A., 1970, Iron ore deposits of the Union of Soviet Socialist Republics. In Survey of world iron ore resources New York, U.N. Dept. Econ. and Social Affairs, pp. 381-410

Strauss, J. 1955, Vanadium and vanadium alloys. In Kirk, R.E., and Othmer, D.F., eds, Encyclopedia of chemical technology. New York. The Interscience Encyclopedia, Inc., V. 14. pp. 583-593

Williamson, D.R., 1958, Notes on the geochemistry and economic concentration of vanadium. Mineral Industries Bulletin, v. 1, no. 4, 16 p.

Whisman, M.L. and Cotton. F.O., 1971, Bumines data promise help in identifying petroleum-spill sources - Oil and Gas Jour., V. 69, no. 52, pp. 111-113.