



**T.C.  
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEMİR YÜKSEK FIRINI BACA ÇAMURLARI TOZLARINDAN  
İYONİK SIVILARLA ÇİNKO METALİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MEHMET DOĞAN  
(201592111079)**

**Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevzat ASLAN**

**SİVAS  
Şubat, 201**

Mehmet DOĞAN'ın hazırladığı ve “DEMİR YÜKSEK FIRINI BACA ÇAMURU TOZLARINDAN İYONİK SIVILARLA ÇİNKO METALİNİN UZAKLAŞTIRILMASI” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**      **Prof. Dr. Nevzat ASLAN**  
Cumhuriyet Üniversitesi



**Jüri Üyesi**            **Prof. Dr. Meftuni YEKELER**  
Cumhuriyet Üniversitesi



**Jüri Üyesi**            **Prof. Dr. İbrahim ALP**  
Karadeniz Teknik Üniversitesi



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

**Prof. Dr. İsmail ÇELİK**  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri CÜBAP Komisyonu Tarafından M-724 nolu proje kapsamında tarafından desteklenmiştir.

Bütün hakları saklıdır.  
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Mehmet DOĞAN, 2019

## ETİK

Cumhuriyet üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğini,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yağmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

15/02/2019

Mehmet DOĞAN

## KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimlerinden sürekli olarak yararlandığım ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Nevzat ASLAN'a,

Eğitimim süresince bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Ar. Gör. Kürşad Oğuz ADSOY'a, Ar. Gör. Güler BAYAR KALAYCI 'ya, ve Uz. İbrahim KULAKSIZ'a tezime vermiş olduğu katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Mehmet KUL'a, lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana yeni değerler katan Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Ve Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümün'deki saygı değer hocalarıma, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına,

Yüksek lisans tez hazırlama döneminde desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Metalürji ve Malzeme Mühendisi Selim KORKMAZ'a, Metalürji ve Malzeme Mühendisi Nida KURT'a ve Metalürji ve Malzeme Mühendisi Onur KARASUNGUR'a,

Tez yazım sürecinde ve ders dönemim süresi boyunca verdiği destek ve yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım ve Maden Yüksek Mühendisi Mesut BAYKARA' ya ve Maden Mühendisi Mahmut YALÇIN'a, Harita ve Çevre Mühendisi Özgür Ozan İLİŞ'e ve Maden Mühendisi Nizamettin AKER'e

Yaşamımın her anında yanımda olan her daim en büyük dayanaklarım, kelimelerin, renklerin onları anlatmaya yetmeyeceği, babam ve annem; Ali ve Bahar DOĞAN'a, kardeşlerim; Mustafa, Hicran ve Miraç'a ve sevgili eşim Songül ŞAŞMAZ'a sonsuz teşekkürler.

## ÖZET

### DEMİR YÜKSEK FIRINI BACA ÇAMURLARI TOZLARINDAN İYONİK SIVILARLA ÇİNKO METALİNİN UZAKLAŞTIRILMASI

**Mehmet DOĞAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Nevzat ASLAN**

**2019, 125+xviii sayfa**

Dünya’da ve Ülkemizde son yıllarda yüksek tenörlü cevherlerin hızla üretilerek tükenmesinden kaynaklı olarak daha düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesi ihtiyaç haline gelmiştir. Bu nedenden dolayı da ilk olarak yüksek tenörlü cevherlerin üretimleri sonucunda ortaya çıkan atıkların değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde cevher üretimleri sonucunda ortaya çıkan atıkların havaya, suya ve toprağa salınarak toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini bozmasıyla çevre kirliliği sorununu da beraberinde getirmiştir. Sanayinin hızla gelişmesi ile ekolojik denge giderek zarar görmüştür. Gelişen teknolojiyle birlikte ikincil kaynakların değerlendirilme olanaklarının artması, pek çok atık madde içerisindeki değerli metallerin yeniden kazanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Atıkların geri kazanılmasında; Cevherlerin geri kazanımında genellikle kullanılan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Atık maddelerin içerisindeki değerli metallerin geri kazanılmasında tercih edilen yöntemlerin başında genellikle hidrometalurjik yöntemler gelmektedir. Hidrometalurjik yöntemler özütleme (ekstraksiyon veya liç) ve çözültiden kazanım yöntemleri olmak üzere 2 ana aşamada incelenmektedir. Hidrometalurjik yöntemler içerisinde ise aynı zamanda proje önerisinde de kullanılacak İyonik sıvılar ile değerli metallerin geri kazanımı çalışmaları son 10 yılda başlamıştır. Bu çalışmada literatür de çeşitli çalışmalar sonucunda belirlenmiş iyonik sıvılar kullanılarak karıştırılmalı (tank) liç yöntemiyle demir yüksek fırını baca çamurları tozları içerisinde bulunan istenmeyen metal olan çinko metalinin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Böylece bu çamurlar tekrar demir yüksek fırınında veya bazik oksijen fırınında değerlendirilebilir hammaddelere dönüştürülmüştür.

Uygulama alanı olarak; Bu amaç için Ereğli Demir Çelik fabrikasından demir yüksek fırın baca çamuru tozları temin edilmiştir. Bu tez çalışmasında öncelikle demir yüksek fırını baca çamuru tozlarından oluşan karışımın fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda iyonik sıvılar kullanılarak bu atıklardan seçimli olarak çinko metalinin uzaklaştırılması araştırılmıştır. Böylece hedeflenen amaca ulaşılabilir ise çinko metali içeriğinden dolayı kullanılmayan bu atıklar Ereğli Demir-Çelik fabrikasında kullanılabilen hammaddeye dönüştürülmüştür. Proje kapsamında demir yüksek fırını baca çamuru tozları çinko metalinin iyonik sıvı ile uzaklaştırılması çalışması literatürde ilk defa yapılmıştır.

Hazırlanacak numune demir yüksek fırını baca çamuru tozları olmuştur. Bu doğrultuda hazırlanan numunenin karakterizasyon işlemlerinden önce çamur halde olduğundan etüv fırınlarında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra demir yüksek fırını baca çamuru tozu yoğunluğu bulunarak standart elek analizi aralığında elenerek belli boyutlara ayrıldıktan sonra her bir aralığın kimyasal analizi yapılarak bu atıktaki elementlerin hangi tane boyutlarında yoğunlaştığı belirlenmiştir. Mineralojik özellikleri için ise XRD, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çinko metalinin uzaklaştırılması için önceden belirlenen iyonik sıvılar ile belirli parametreler sabit tutularak karıştırılmalı (tank) liçi ön deneyleri yapılmış ve bu sonuçlar doğrultusunda Design Expert programı kullanılarak matematiksel model olan Anova şartları belirlenerek optimum atıktan optimum çinko metali giderim şartları belirlenmiştir.

Deney sonuçları değerlendirildiğinde en verimli sonuç 50°C'de 0,26 katı sıvı oranında, %40 malonik asit iyonik sıvısı ve 100 rpm karıştırma hızı kullanılarak yapılan deneyler ile elde edilmiş olup, demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan çinkonun verimi %90,69 ve demirin çözünme verimi % 10,39 olarak hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda uzaklaştırılan çinko metali ise tekrar değerlendirilmek üzere başka amaçlar ve çalışmalar için de kullanılabilirler. Bu konu araştırma konumuza dahil değildir.

**Anahtar Kelimeler;** Demir yüksek fırını baca çamuru tozu, bazik oksijen fırını çamuru, iyonik sıvı, hidrometalurjik ve pirometalurjik üretim yöntemleri, optimizasyon, karakterizasyon, geri kazanım, malonik asit, karakterizasyonu, çinko, demir, kalsiyum.



## **ABSTRACT**

### **Removal of Ionic Liquids and Zinc Ores from The Dust of the Mud of Iron Blast Furnace Pipe**

**Mehmet DOĞAN**

**Master Thesis**

**Department of Mining Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Nevzat ASLAN**

**2019, 125 + xviii pages**

The excessive consumption of high-grade ore requires the application of low-grade ore. Therefore, some studies have been done on the recycling of the waste occurred in consequence of the production of high-grade ore. As a result of the ore production, the wastes damaged chemical, physical and biological structure of the earth mixing with the air, water and earth. And in parallel with this the environmental pollution occurred, as well. With the development of industrialization, ecological balance has been suffering gradually. With the help of developing technology, the increase of recycling of subsidiary sources requires the recycling of the precious metals in the wastes.

Hydrometallurgical and pyrometallurgical methods have been in order to recycle both the waste and ore. Hydrometallurgical methods are the primary ways to recycle the precious metals being founded in the waste materials. Hydrometallurgical methods are divided into two fundamental groups: extraction and recycling from the solution. The studies of the ionic liquids and recycling of the precious metals in the hydrometallurgical methods, which are supposed to be used in the project proposal, have been developing for 10 years. In this study the removal of the zinc metal, which is the unwanted metal in iron blast furnace chimney sludge powder, will be investigated using ionic liquids defined as a result of various studies in the literature. Therefore, these muds will be turned into raw materials recyclable in iron blast furnace or in basic oxygen furnace.

As the field of application; for this specific target the dust of the mud of iron blast furnace pipe was supplied from the Ereğli Iron and Steel Plant. The project will realize the chemical and mineralogical characterization of the mix emerged from the dust of the mud of iron blast furnace

pipe. The jigging of the wastes from the zinc material will be investigated by using ionic liquids in the light of the data collected by characterization studies. If the targeted result is succeeded, the wastes which are not be able used due to the zinc metal will be turned into useable raw materials in Ereğli Iron and Steel Plant. By virtue of this project, zinc materials will be eluted from the dusts of the mud of iron blast furnace pipe with the help of the ionic liquid.

The sample will be the dust of the mud of iron blast furnace pipe. Since this obtained sample is in the form of mud before the process of characterization, it is supposed to be dried in a drying oven. Then, after being separated to certain dimensions by being found the density of iron blast furnace chimney sludge powder and being sieved in standard sieve analysis, it will be tried to determine in which dimension the elements in this waste will condense by conducting the chemical analysis of each interval. For mineralogical properties, XRD, optical microscope and scanning electron microscope (SEM) will be used. For the removal of zinc metal, mix tank leaching pre-experiments will be conducted keeping certain parameters constant with predetermined liquids and in parallel with these results, defining Anova conditions, the mathematical model, using Design Expert Programme, optimum zinc metal removal conditions from optimum waste will be determined.

When the results of the test were evaluated, the most efficient result was obtained by the experiments using 0.26 solid liquid ratio at 50 ° C, 40% malonic acid ionic fluid and mixing speed of 100 rpm. and the dissolution efficiency of iron was calculated as 10,39%.

The zinc metal removed as a result of experimental studies can also be used for other purposes and studies for re-evaluation. This topic is not included in our research topic.

**Key words:** The Dust of the Mud of Iron Blast Furnace Pipe, the mud of basic oxygen furnace, ionic liquid, hydrometallurgical and pyrometallurgical methods of production, optimization, characterization, recycle, characterization of malonic acid, zinc, iron,

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vii
ABSTRACT .....	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
TABLOLAR DİZİNİ .....	xv
SİMGELER DİZİNİ .....	xvii
1.GİRİŞ.....	xviii
2.DEMİR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	xxi
2.2. Demir Mineralleri .....	xxii
2.3. Türkiye Demir- Çelik Tarihçesi .....	xxii
3. DEMİR- ÇELİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	xxiv
3.2. Bazık Oksijen Fırını.....	xxviii
3.3. Elektrik Ark Fırını .....	xxix
4. DEMİR- ÇELİK ÜRETİMİ SIRASINDA OLUŞAN ATIKLAR.....	xxxı
4.1. Baca Tozu .....	xxxı
4.2. Baca Çamurları .....	xxxii
5. DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ ÜRETİMİ VE GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMESİ KONUSUNDA UYGULANAN SÜREÇLER .....	xxxiii
5.1. Pirometalurji İşlemleri.....	xxxiii
5.2. Hidrometalurjik İşlemler .....	xxxiv
5.2.2. İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları.....	xxxvi
5.2.3. Çözeltilerden Kazanma .....	xl
6.DEMİR YÜKSEK FIRINI BACA ÇAMURLARI TOZLARI İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÖRNEK ÇALIŞMALAR .....	xlvi
7.MATERYAL VE METOD .....	xlix
7.1. Materyal .....	xlix
7.2. Metod.....	l
7.2.1. Demir Yüksek Fırını Baca Çamuru Tozlarının Hazırlanması .....	li
7.2.2. Karektarizasyon İşlemleri .....	li
7.2.3.Kimyasal Analizler .....	liv
7.4. Liç Yöntemleri.....	62
7.4.1. İyonik Sıvıların Hazırlanması.....	63
7.5. Ön Deney Çalışmaları .....	65

7.6. İyonik Sıvı İle Yapılan Ön Deney Çalışmaları.....	68
7.6.1. Üre İle İlgili Yapılan Ön Deney Çalışmaları .....	68
7.6.2. Ethalin İle İlgili Yapılan Ön Deney çalışmaları.....	69
7.6.3. Üre-Oksalik Asit İle İlgili Ön Deney Çalışmaları .....	69
7.6.4. Ethalin- Oksalik asit İle İlgili Ön Deney Çalışmaları .....	70
7.6.5. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Sülfürik Asit) ile İlgili yapılan Ön Deney Çalışmaları .....	70
7.6.7. Malonik – CHCl <sub>3</sub> konsantrasyonu İle İlgili Yapılan Ön Deney Çalışmaları .....	71
<b>8.DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI.....</b>	<b>82</b>
8.1. Optimizasyon Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin (ANOVA Deney Tasarımı) Analizi.....	82
8.2. Optimizasyon Liç Deneyleri Sonuçlarının Yorumlanması .....	89
8.2.1. Malonik Asit (%) Konsantrasyonun Sonuçları .....	89
8.2.2. Katı/Sıvı Oranı Etkisinin Sonuçları .....	94
8.2.3. Süre Parametresi Etkisinin Sonuçları.....	97
8.2.4. Sıcaklık Parametresinin Etkilerinin Sonuçları .....	102
8.2.5. Karıştırma Hızı Parametresi Etkisinin Sonuçları .....	113
<b>9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>119</b>
<b>10. KAYNAKLAR.....</b>	<b>123</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>127</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Karabük'te demir-çelik üretim tesisi kurulması haberi ve ilk Türk demirinin resmi[8].	xxiii
Şekil 2. Entegre demir-çelik üretim şeması [10].	xxiv
Şekil 3. Demir yüksek fırını çalışma şekli [14].	xxvii
Şekil 4. Bazik oksijen fırını çalışma kesiti [16].	xxviii
Şekil 5. Elektrik ark fırını çalışma kesiti [18].	xxx
Şekil 6. Bazı anyon ve katyon türleri[4].	xxxviii
Şekil 7. Yerinde liç işleminin çalışma şekli [24].	xli
Şekil 8. Yığın liçi çalışma şekli [Url-2].	xlii
Şekil 9. Endüstriyel tesislerde kullanılan tank liçleri [28].	xliiii
Şekil 10. Basınç liçi çalışma şekli [30].	xliv
Şekil 11. Tank biyoliç çalışma düzeneği [31].	xlvi
Şekil 12. Kurutma (Etüv) fırını.	li
Şekil 13. Elek Analizi düzeneği.	liii
Şekil 14. XRF Cihazı resmi.	lv
Şekil 15. XRD analiz sonuçlarının gösterimi.	lvii
Şekil 16. Demir yüksek fırını baca çamuru SEM fotoğrafı ve EDX haritası	lx
Şekil 17. Demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının optik mikroskop görüntüleri.	61
Şekil 18. Deney serisinde kullanılan karıştırılmalı (Tank) liçi düzeneği.	63
Şekil 19. Üre, Ethalin-oksalik asit ve malonik asit iyonik sıvılarının fotoğrafları.	64
Şekil 20. Ethalin iyonik sıvısının hazırlık aşamalarının fotoğrafları.	64
Şekil 21. Kaolin klorür- üre iyonik sıvısının hazırlık aşamaları fotoğrafları.	65
Şekil 22. Kaolin klorür- malonik asit iyonik sıvısı hazırlık aşamaları fotoğrafları.	65
Şekil 23. Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.	73
Şekil 24. Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.	75
Şekil 25. Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.	77
Şekil 26. Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.	79
Şekil 27. Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.	81
Şekil 28. Çinko metali için; Malonik asit ve katı/sıvı oranı konsantrasyonu verim sonuçları.	89
Şekil 29. Çinko metali için; Malonik asit karıştırma hızı verim sonuçları.	90
Şekil 30. Demir metali için; Malonik asit –ChCl konsantrasyonu verim sonuçları.	91
Şekil 31. Kalsiyum metali için; Malonik asit –ChCl konsantrasyonu verim sonuçları.	92
Şekil 32. Kalsiyum metali için; Malonik asit ve sıcaklık verim sonuçları.	93
Şekil 33. Çinko metali için; katı/sıvı oranı ve süre çözünme verimi sonuçları.	94
Şekil 34. Demir metali için; katı/sıvı oranı ve süre çözünme verimi sonuçları.	95
Şekil 35. Kalsiyum metali için; katı/sıvı oranı ve süre çözünme verimi sonuçları.	96
Şekil 36. Çinko metali için süre ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.	97
Şekil 37. Demir metali için süre ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.	98
Şekil 38. Demir metali için süre ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.	99
Şekil 39. Kalsiyum metali için süre ve katı/sıvı oranı çözünme verimi sonuçları.	100
Şekil 40. Kalsiyum metali için süre ve katı/sıvı oranı çözünme verimi sonuçları.	101
Şekil 41. Çinko metali için katı/sıvı oranı ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.	102
Şekil 42. Çinko metali için sıcaklık ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.	103
Şekil 43. Çinko metali için sıcaklık ve karıştırma hızının çözünme verimi sonuçları.	104
Şekil 44. Demir metali için katı/sıvı oranı ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.	105
Şekil 45. Demir metali için süre ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.	106

<b>Şekil 46.</b> Demir metali için malonik asit ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları. ....	107
<b>Şekil 47.</b> Kalsiyum metali için katı/sıvı oranı ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları. ....	108
<b>Şekil 48.</b> Çinko metali için sıcaklık ve süre çözünme verimi sonuçları.....	109
<b>Şekil 49.</b> Demir metali için sıcaklık ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.....	110
<b>Şekil 50.</b> Kalsiyum metali için sıcaklık ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları. ....	111
<b>Şekil 51.</b> Kalsiyum metali için sıcaklık ve süre çözünme verimi sonuçları.....	112
<b>Şekil 52.</b> Çinko metali için; katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları. ....	113
<b>Şekil 53.</b> Çinko metali için süre ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları. ....	114
<b>Şekil 54.</b> Demir metali için katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları. ....	115
<b>Şekil 55.</b> Demir metali için karıştırma hızı ve malonik asit çözünme verimi sonuçları. ....	116
<b>Şekil 56.</b> Kalsiyum metali için katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.....	117
<b>Şekil 57.</b> Kalsiyum metali için süre ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları. ....	118

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Demir metalinin fiziksel özellikleri [6].	xxi
<b>Tablo 2.</b> Demir metalinin diğer özellikleri [6].	xxii
<b>Tablo 3.</b> Ereğli Demir - Çelik üretiminden kaynaklanan demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının kimyasal analizi sonuçları	xxxii
<b>Tablo 4.</b> İyonik Sıvıların Özellikleri [35].	xxxvii
<b>Tablo 5.</b> Geleneksel organik solventler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması [37].	xxxix
<b>Tablo 6.</b> Yapılacak çalışmaların aşamaları ve içerikleri.	xlix
<b>Tablo 7.</b> Deneyde kullanılan cihazlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.	I
<b>Tablo 8.</b> Karışım numunesinin elek analizi sonuçları.	lii
<b>Tablo 9.</b> Numunenin XRF analiz sonuçları.	lvi
<b>Tablo 10.</b> XRD analizinde kullanılan parametreler.	lvii
<b>Tablo 11.</b> A. Noktasında bulunan element ağırlıkça yüzdeleri.	60
<b>Tablo 12.</b> B noktasında bulunan element ağırlıkça yüzdeleri.	60
<b>Tablo 13.</b> Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları.	64
<b>Tablo 14.</b> Kullanılan iyonik sıvılar ile ilgili örnek deneyler.	67
<b>Tablo 15.</b> Üre ile ilgili örnek çalışmalar.	68
<b>Tablo 16.</b> Ethalin ile ilgili örnek çalışmalar.	69
<b>Tablo 17.</b> Üre- oksalik asit ile ilgili örnek deneyler.	69
<b>Tablo 18.</b> Ethalin- oksalik asit ile ilgili ön deney çalışmaları sonuçları.	70
<b>Tablo 19.</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sülfirik asit) ile yapılan ön deney çalışmalarının sonuçları.	70
<b>Tablo 20.</b> Malonik asit- CHCl <sub>3</sub> ile yapılan ön deney çalışmaları sonuçları.	71
<b>Tablo 21.</b> Belirlenen farklı % malonik asit miktarı parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.	72
<b>Tablo 22.</b> Belirlenen farklı % malonik asit miktarı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.	72
<b>Tablo 23.</b> Belirlenen farklı % malonik asit miktarı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.	73
<b>Tablo 24.</b> Belirlenen farklı katı/sıvı oranı parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.	74
<b>Tablo 25.</b> Belirlenen farklı katı/sıvı oranı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.	75
<b>Tablo 26.</b> Belirlenen farklı karıştırma hızı parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.	76
<b>Tablo 27.</b> Belirlenen farklı karıştırma hızı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.	76
<b>Tablo 28.</b> Belirlenen farklı sıcaklık parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.	78
<b>Tablo 29.</b> Belirlenen farklı sıcaklık parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.	78
<b>Tablo 30.</b> Belirlenen farklı süre parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.	80
<b>Tablo 31.</b> Belirlenen farklı süre parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.	80
<b>Tablo 32.</b> Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan çinkonun birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunun da kullanılan modelin ANOVA tablosu.	84
<b>Tablo 33.</b> Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan demirin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunun da kullanılan modelin ANOVA tablosu.	85
<b>Tablo 34.</b> Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan kalsiyumun birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonunun da kullanılan modelin ANOVA tablosu.	86
<b>Tablo 35.</b> Anova matematiksel tasarım sonuçlarına bağlı olarak yapılan deney serisi	87

**Tablo 36.** Anova matematiksel tasarım sonuçlarına bağlı olarak yapılan deney serisi devamı..... 88



## SİMGELER DİZİNİ

<b>AB</b>	Avrupa Birliği
<b>ANOVA</b>	Analysis of Variance
<b>AOD</b>	Argon-Oksijen karbon giderme
<b>BOF</b>	Bazik oksijen fırını
<b>dk</b>	Dakika
<b>dv</b>	Devir
<b>EAF</b>	Elektrik ark fırını
<b>EO</b>	Elektrikli ocaklar
<b>GSMH</b>	Gayri safi milli hasılat
<b>LF</b>	Pota ocağı
<b>M</b>	Molar
<b>ml</b>	Mililitre
<b>N</b>	Normal
<b>OHF</b>	Açık fırın
<b>RHF</b>	Döner dairesel fırın
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskopu
<b>XRD</b>	X-Ray differaction
<b>XRF</b>	X-Ray florescence
<b>YF</b>	Yüksek fırın
<b>µm</b>	Mikrometre

## 1.GİRİŞ

Demir cevheri ilk çağlardan bu yana metalik veya çeşitli bileşik hallerde günümüze kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Eski çağlardan bugüne kadar Dünya üzerinde en çok kullanılan metallerin başında gelmektedir. Dünya’da sanayi sektörü başta olmak üzere hemen her alanda kullanılan bir metaldir. Demir doğada bileşik halinde bulunur. Çeliğin hammaddesi olup endüstriyel açıdan önemlidir. Gelişen teknoloji içinde demir-çelik endüstrisi önemli bir yere sahiptir. Bir ülkenin demir-çelik üretimi ve tüketimi, o ülkenin ekonomik gücüyle ve gelişmişliği ile yakından ilgilidir. Demir-çelik sanayiinde gözlenen gelişmeler ile kalkınma süreci arasındaki yakın ilişkinin sebebi, demir-çelik ürünlerinin tüm endüstriyel alanlarda kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Dünya demir cevheri üretimi, arz ve talep durumu, ülkelerin kalkınmışlık ve sanayileşme düzeyleri ile ülkeler arasındaki ilişkilere göre değişim gösteren çelik arz ve talep durumu ile doğrudan orantılıdır. Demir-çelik sektörü, Türkiye ekonomisinde ve sanayisinde lokomotif sektör olma özelliğine sahiptir. [1].

Entegre demir-çelik tesislerindeki üretim teknolojilerinin uygulanmasında ve yeniliklerinin geliştirilmesinde oldukça başarılı olan Türkiye, atık yönetimi ve geri kazanımı konusunda aynı başarıyı gösterememektedir. Atıkların geri dönüştürülmesi konusunda yeni fikir ve yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duymaktadır. Şimdiye kadar atık olarak değerlendirilen tüm malzemeler farklı sektörlerde farklı amaçlarla kullanılmıştır. Bu atıkların yol yapımında agrega olarak kullanılması bu duruma örnek olarak gösterilebilir. Ülkemizdeki demir-çelik üretimi yapılan tesislerin birçoğu geçmiş yıllarda atıklarını bu alanda değerlendirmişlerdir. İçerisindeki değerli metaller kazanılmadan yol yapımında kullanılması; ekonomik açıdan yanlış bir değerlendirme olmasının yanı sıra şirketlerin kısa vadeli yatırım düşünceleri sonucunda oluşan bir durumdur. Öncelikli amaç atıklardaki değerli metallerin kazanılması olmalı ve değerli metaller kazanıldıktan sonra geride kalan atıkların yol yapımı veya başka alanlarda kullanılması daha ekonomik ve verimli olacaktır. [2].

Atıkların bazı geri dönüşüm işlemlerinden sonra kazanılması ekonomik anlamda ülke bütçesine ciddi getiriler sağlayacak ve bu farklı bakış açısı ile eski atıklar, yeni ürünler olarak değerlendirilerek ekonomik bir hammadde olarak görülmesi sağlanacaktır [2].

Maden ocağından alınan tüvanan cevherden başlayarak demir-çelik üreten entegre demir-çelik tesislerinde ortaya çıkan demir yüksek fırını baca çamuru tozları gibi atıkların içerdiği Zn, S, K, vd. gibi metaller düşük tenör yüzdelere sahip olduğundan, bu metallerin geri kazanımı

ekonomik olmamakla beraber doğaya verildiklerinde çevreyi kirletecek düzeydedir. Sanayileşmenin arttığı günümüz koşullarında entegre demir-çelik tesislerinde ortaya çıkan bu tip atıkların gerek çevreye zarar vermeden uzaklaştırılması gerekse de içerdiği demir oksitlerin kazanılmasını amaçlayan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır [3].

Entegre demir-çelik tesislerinde açığa çıkan demir yüksek fırını baca çamuru tozlarından çıkan atıklar günümüzde sadece depolanmış ve herhangi bir geri kazanım işlemine tabi tutulmamıştır. Depolanan atıkların miktarlarının gün geçtikçe artmasından dolayı çevresel sorunlar oluşmuş ve tesislerde oluşan atıkların çevre sorunlarına yol açmasının yanı sıra bu atıklar hiçbir işlem görmediği için geri kazanılamamasından dolayı şirketler açısından da sorun teşkil etmektedir. Gerçekte bu atık çamurları hem demir yüksek fırını hem de çelikhane için yüksek demir içerikleri nedeniyle hammadde olarak değerlendirilebilecek niteliktedir. Ancak bu atıkların çinko içermesi, bahsedilen fırınlar için hammadde olarak değerlendirilmesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Çelikhane ve demir yüksek fırını çamurları yüksek demir içeriklerinden dolayı değer taşımalarına rağmen, fazlaca çinko içerikleri nedeniyle yüksek fırın prosesini etkilemekte ve çok ince taneli olmalarından dolayı geri kazanımları kolay olmamaktadır [2].

Günümüzde bu gelişmeler çerçevesinde cevher üretimi; doğal kaynaklarının yanı sıra atıkların geri dönüşüm yoluyla da kazanılması amacıyla yapılan çalışmaların önemi hızla artmıştır. Yapılan çalışmaların genelinde demir-çelik üretimi ve sonrasında oluşan atıklar için pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler uygulanmıştır. Ancak pirometalurjik yöntemlerin enerji maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı şirketler yeni yöntem olarak hidrometalurjik yöntemlerin geliştirilmesine ağırlık vermektedir. Hidrometalurjik yöntemler alt konusu olan iyonik sıvılar da kullanılmaya başlanmıştır. Demir-çelik üretiminin gerçekleştirildiği tesislerdeki atıklardan değerli metallerin kazanılması amacıyla birçok şirket araştırmalar yapmakta ve bazı yöntemler uygulamaktadır [2,3].

Bu çalışmada hedeflenen yöntem hidrometalurjik proseslerle metal kazanımıdır. Kimyasal yöntemlerle metal kazanımını hedefleyen hidrometalurjik proseslerde, kullanılan yöntemlerin başında iyonik sıvılarla hidrometalurjik uygulamalar gelir. Atıkların yeniden değerlendirmesi, günümüz dünyasının çevre ve sağlık değerleri göz önüne alındığında alternatif bir çözücü arayışını gündeme getirmiştir. İyonik sıvılar seçkin özellikleri ve sentezlenebilirliği ile bu arayışın önemli bir noktasını oluşturmaktadır. [4]

Hidrometalurjik işlemlerin başında gelen iyonik sıvılar organik bir katyon ve organik ya da inorganik anyondan oluşan 100 °C'dan düşük erime noktasına sahip tuzlar olarak tanımlanırlar. İyonik sıvılar düşük buhar basınçları, yanıcılıklarının düşük olması, geniş bir sıvı aralığına sahip olmaları, termal kararlılıklarının yüksek olması, polarlıklarının ayarlanabilmesi, diğer organik ve inorganik bileşiklerle karışabilir olmaları gibi avantaj sağlayan özellikler taşırlar. İyonik sıvılar bu özellikleriyle sentez, homojen kataliz ve kimyasal işlemlerin çoğu için bugün kullanılan organik çözücülere alternatif ideal yeşil (çevre dostu) çözücüler olarak adlandırılmaktadır [4].

İyonik sıvıların uygulamaları liç işlemleri ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma da iyonik sıvıların liç işlemleri sonunda liç çözeltilisinde biriken çinko metalinin demir yüksek fırını baca çamuru tozları içerisinde uzaklaştırılmasıdır. Uzaklaştırdığımız çinko metali ise çözeltiden kazanım yöntemleri (elektro kazanım) ile geri kazanılabilir. Böylece atık çamurlarda bulunan çinkoda metalik formda elde edilebilir [4].

## 2.DEMİR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1.Demir

Demir, Dünya üzerinde bulunan en yaygın dördüncü element ve yerkabuğunda en çok bulunan metaldir. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekte ve bunun yanı sıra demir nikel alaşımı olma ihtimali de oldukça yüksektir. Dünya merkezinde bu kadar yüksek miktarda bulunan demir kütesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği de bilinmektedir [5].

Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunur. Metalik demir elde etme işlemi için, cevherdeki katışıkları kimyasal indirgenme yoluyla uzaklaştırılmak gerekir. Demir, esasen büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilebilecek olan çelik yapımında kullanılır [2].

Demir, karbonla birlikte 1420–1470 K sıcaklığa kadar ısıtıldığında oluşan sıvı ergiyik madde % 96,5 demir ve % 3,5 karbon içeren bir alaşımdır. Sıcaklık sonrası elde edilen bu madde dökme demir veya pik demir olarak adlandırılır. Bu ürün ince detaylı şekiller halinde dökülebilirse de, içerdiği karbonu uzaklaştırmak amacıyla dekarbürize edilmediği sürece, işlenebilmek için fazlasıyla kırılığandır. Demir mineralleri ile temel özellikler aşağıdaki Tablo 1 ve 2’de gösterilmiştir. [5].

**Tablo 1.** Demir metalinin fiziksel özellikleri [6].

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
Maddenin Hali	Katı
Yoğunluğu	7,86 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	6,98 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	1811 °K 1538 °C
Kaynama Noktası	3134 °K 2861 °C
Ergime Isısı	13,81 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	340 kJ/mol
Isı Kapasitesi	25,10 J/(mol. K)

**Tablo 2.** Demir metalinin diğler özellikleri [6].

DİĞER ÖZELLİKLERİ	
Elektrik direnci	96,1 nΩ · m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	80,4 W/(m. K)
Isıl genişleme	11,8 μm/(m. K) (25°C'de)
Ses hızı	5120 m/s (20 °C'de)
Mohs sertliğı	4,0
Vickers sertliğı	608 MPa
Brinell sertliğı	490 MPa

## 2.2. Demir Mineralleri

Demir-çelik üretiminde kullanılan başlıca önemli ve endüstride en çok kullanılan demir mineralleri aşağıda verilmiştir [3].

**Manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):** Manyetit güçlü manyetik özelliğıe sahip, elektrik iletkenliğı çok yüksek mineraldir. Sertliğı 5,5-6,5 ve yoğunluğı 4,9-5,2 g/cm<sup>3</sup> arasında değışmektedir. Saf haldeyken %72,4 Fe ve %27,6 O içermektedir. Oksitleyici alevde manyetik özelliğini kaybederek spekülrite dönüşmektedir.

**Hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):** Paramanyetik bir mineral olan hematit saf haldeyken % 69.94 Fe ve % 30.06 O içermektedir. 5-6 sertliğıe ve 4,6-5,3 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğıa sahiptir.

Manyetit ve hematit yeryüzünde en yaygın bulunan demir mineralleridir. Çelik üretiminde doğrudan maden ocaklarından temin edildiğı gibi kullanılabilmesinin yanı sıra bazı cevher zenginleştirilme işlemlerinden sonra da kullanılmaktadır. Götite, limonite, siderite, pirit, pirotin vb. mineralleri de bulunmaktadır[7].

## 2.3. Türkiye Demir- Çelik Tariğesi

Ülkemizde modern anlamda demir-çelik üretimine yönelik ilk çalışma Cumhuriyet döneminde başlamış ve ilk demir-çelik üretim tesisi 1932'de Kırıkkale'de kurulmuştur. Fakat 1925 yılında, İktisat Vekaleti tarafından ağır sanayi merkezinin yeri konusunda yapılan incelemelerin ardından Türkiye'de ağır demir sanayinin kurulmasına dair kanun, 17 Mart 1926 yılında kabul edilip; 29 Mart 1926 tarihli Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğüe girmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında demir-çelik üretim sanayisinin kuruluş yeri olarak, maden kömürü havzasına yakın olduğı için 'Karabük' ili seçilmiştir. 3 Nisan 1937'de temeli atılarak kurulan bu tesis günümüzde Kardemir adıyla üretimini devam ettirmektedir [1].

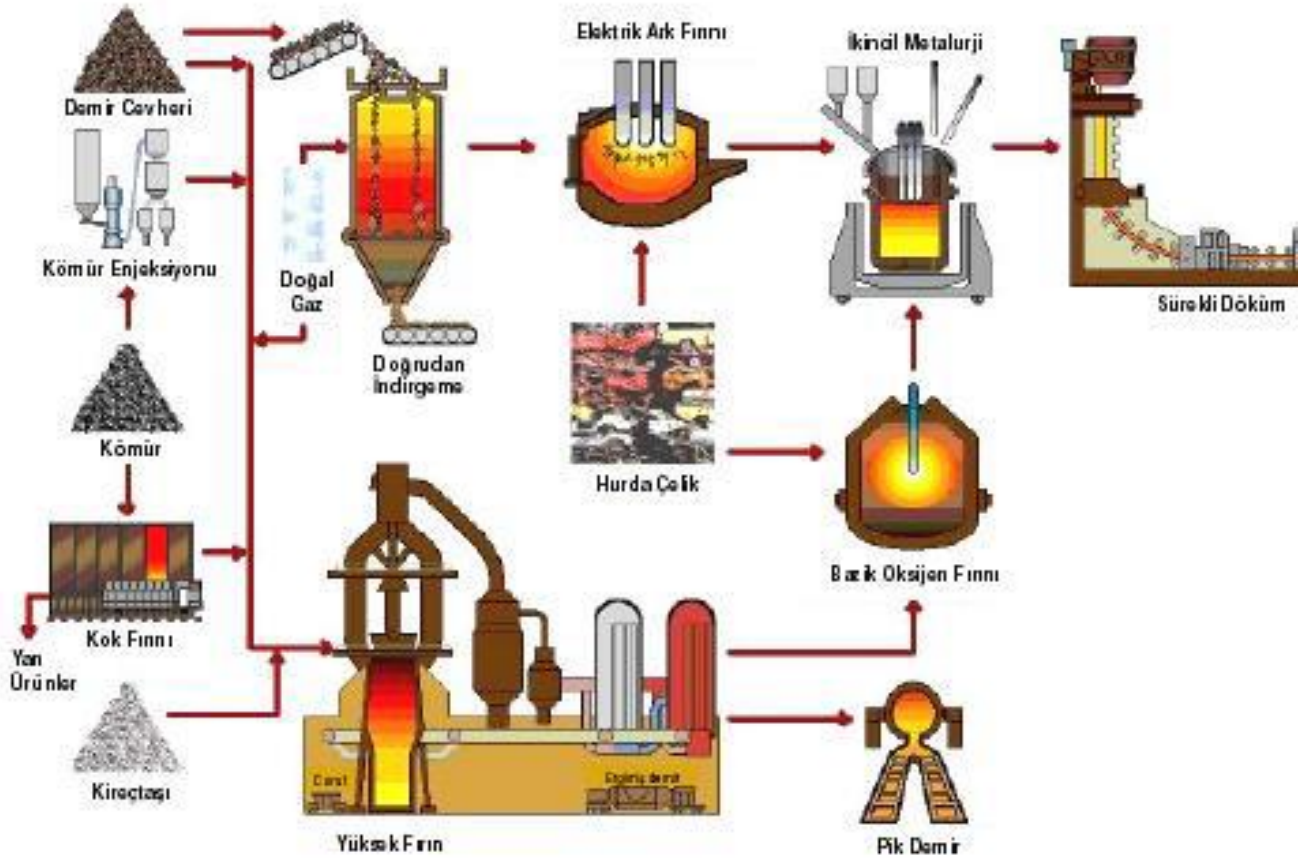


**Şekil 1.** Karabük'te demir-çelik üretim tesisi kurulması haberi ve ilk Türk demirinin resmi[8].

Ülkemizin kuruluş tarihini itibariyle üçüncü, uzun ürün kapasitesine göre ise en büyük entegre demir-çelik fabrikası olan İsdemir (İskenderun Demir Çelik) tesisi 3 Ekim 1970 tarihinde kurulmuştur. İsdemir hisselerinin tamamı 31 Ocak 2002 tarihinde hisse devir sözleşmesi ile Özelleştirme İdaresi Başkanlığı tarafından Erdemir'e devredilmiştir. İsdemir hisselerinin %89'u Erdemir'e, %11'i ise çalışanlara aittir. İsdemir'de yenileme ve modernizasyon çalışmaları devam etmiş ve 2004 yılında OYAK, Erdemir ve İsdemir'i bünyesine katmıştır. 1980'li yıllardan bu yana ülkemizdeki demir-çelik üretiminde gözle görülür artışlar sağlanmış, Türk demir çelik endüstrisi, hem kalite hem de kapasite açısından büyük gelişme göstermiştir. Ülkemizde bulunan Fe rezervleri; Sivas, Malatya, Bingöl, Adana, Kayseri bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Bu cevherlerin yanı sıra Ankara, Balıkesir ve Adapazarı bölgelerinde de değişik büyüklüklerde demir cevheri rezervleri bulunmakta olup, üretilen cevher genelde çimento tesislerinde kullanılmaktadır. Bilinen demir rezervlerimiz bugünkü tüketim seviyesi ile entegre demir-çelik fabrikalarının gereksinimini maalesef uzun süre karşılayabilecek potansiyelde değildir [8].

### 3. DEMİR- ÇELİK ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Çelik üretimindeki ana fikir, demir metali içinde bulunan safsızlıkların oksitlenerek uzaklaştırılması üzerine kuruludur. Farklı çelik üretim proseslerine bağlı olarak kullanılan metallerde değişiklik görülebilmektedir. Çelik üretiminde; prosese bağlı olarak, yüksek fırından çıkan pik demir, hurda metal veya sünger demir ana hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Tipik bir modern entegre demir-çelik tesisine ait akım şeması Şekil 2'de verilmektedir [9].



Şekil 2. Entegre demir-çelik üretim şeması [10].



### 3.1.Demir Yüksek Fırını

Demir yüksek fırınlarında koka dayalı ilk gerçek yüksek fırın yapımı 1735 yılında tamamlanmıştır. Yüksek fırınlar pik demir üretiminde gerçekleşen sürecin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu teknik pik demir üretimindeki yerini önümüzdeki 20 yılda da koruyacak gibi gözükmemektedir. Bir yüksek fırın başlıca; demir içeren malzemeler (demir cevheri, sinter ve/veya pelet), katkı maddeleri (kireçtaşı gibi cüruf yapıcılar) ve indirgeyicilerin (kok) yüksek fırın gazının (YF gazı) kaçak sızıntısını engelleyen bir besleme sistemiyle fırın şaftının üstünden sürekli beslenen kapalı bir sistemdir[11].

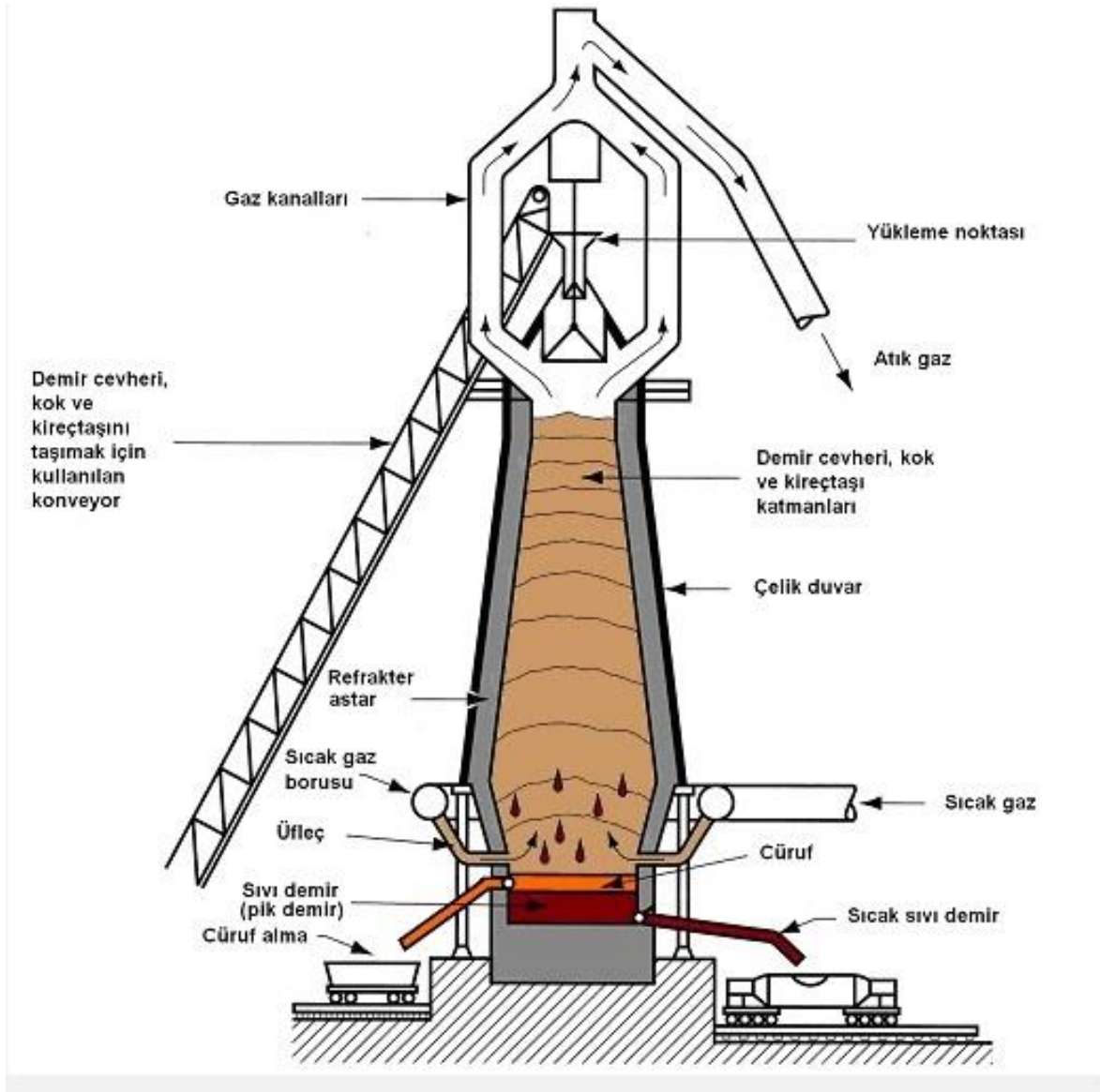
Oksijen ve yardımcı indirgeyici maddelerle (kömür tozu, yağ, doğal gaz ve nadir durumlarda plastikler) zenginleştirilmiş sıcak hava indirgeyici gazlara karşı akım oluşturacak şekilde tüyer düzeyinde püskürtülmektedir. Hava ve indirgeyici madde tepkimeye girerek genellikle karbon monoksit (CO) oluşturmaktadır. Karbon monoksit daha sonra elde edilen demir oksitleri metal demire indirgemektedir. Sıvı demir, cürufyla birlikte fırında toplanmasının ardından her ikisi de düzenli bir şekilde dökülmektedir. Sıvı çelik torpidolarla çelikhaneye taşınır. Cüruf ise yol yapımı ve çimento yapımında kullanılmak üzere mıcır, granüle ya da pelet haline getirilmektedir. Yüksek fırın gazı (YF gazı) fırının üst kısmında toplanmakta ve işlenerek ısı ya da elektrik enerjisi üretme amaçlı yakıt olarak kullanılmak üzere dağıtılmaktadır[12].

Yüksek fırın şaftı aşağı doğru hareket ettiği esnada sıcaklık yükselir ve bu da oksit indirgeme reaksiyonları ve cüruf oluşumuna neden olur. Şaft, bir seri kompozisyon değişimine uğrar [13].

- Şaftın içindeki demir oksitler indirgenir (sünger demir ve sıcak pik demir oluşturur). Demir cevherindeki oksijen kok veya karbon monoksitle reaksiyona girerek karbon monoksit veya karbon dioksit gazı oluşturur. Gang malzemeleri eriticilerle birleşerek cüruf oluşturur. Elde edilen bu cüruf, erimiş demirden daha düşük yoğunluğa sahip silikat karışımından oluşur.
- Öncelikle indirgeyici madde olarak kullanılan kok aynı zamanda yakıt olarak da kullanılır. Kullanılan kok, fırından karbon monoksit, karbon dioksit veya pik demirdeki karbon olarak uzaklaşır.
- Ortamda bulunan herhangi bir hidrojen de indirgeyici madde olarak görev yaparak oksijenle reaksiyona girer ve bunun sonucunda su oluşturur.

Yüksek fırın 6 sıcaklık bölgesine ayrılabilir:

1. Tepe: Tepede, şarj ve YF gazının tahliye işlemi gerçekleşir.
2. Şaft: Şaftta, YF gazı ısını katı şarja verir. Bu bölgede, şaftın sıcaklığı ortam sıcaklığından yaklaşık 950°C'ye yükselerek demir oksitler kısmen indirgenir.
3. Çan: Çan, şaftı fırının karın bölgesine bağlar. Bu bölgede sıcaklık 950°C'den yaklaşık 1250°C'ye yükselir ve demir oksitler indirgenmeye devam ederken kok reaksiyonu da başlar.
4. Karın Bölgesi: Karın bölgesinde kok reaksiyonları devam eder. Demir erimesi sonucu cüruf oluşur.
5. Tüyerler: Bu bölgede sıcak hava bir seri (maksimum 42) tüyer tarafından fırına verilir. Tüyerler, haznenin üst çevresine konuşlandırılmış olup, fırını karın bölgesi seviyesinde çevreleyen uzun bir simit şeklinde boruyla beslenir. Sıcaklık 2200°C aşabilir ve oksitler tamamen indirgenir.
6. Hazne: Hazne erimiş demiri ve cürufu toplar. Haznenin etrafında 1 ya da 4 tepe deliği yer alır ve aynı anda 1 ya da 2'si operasyona girer [13].



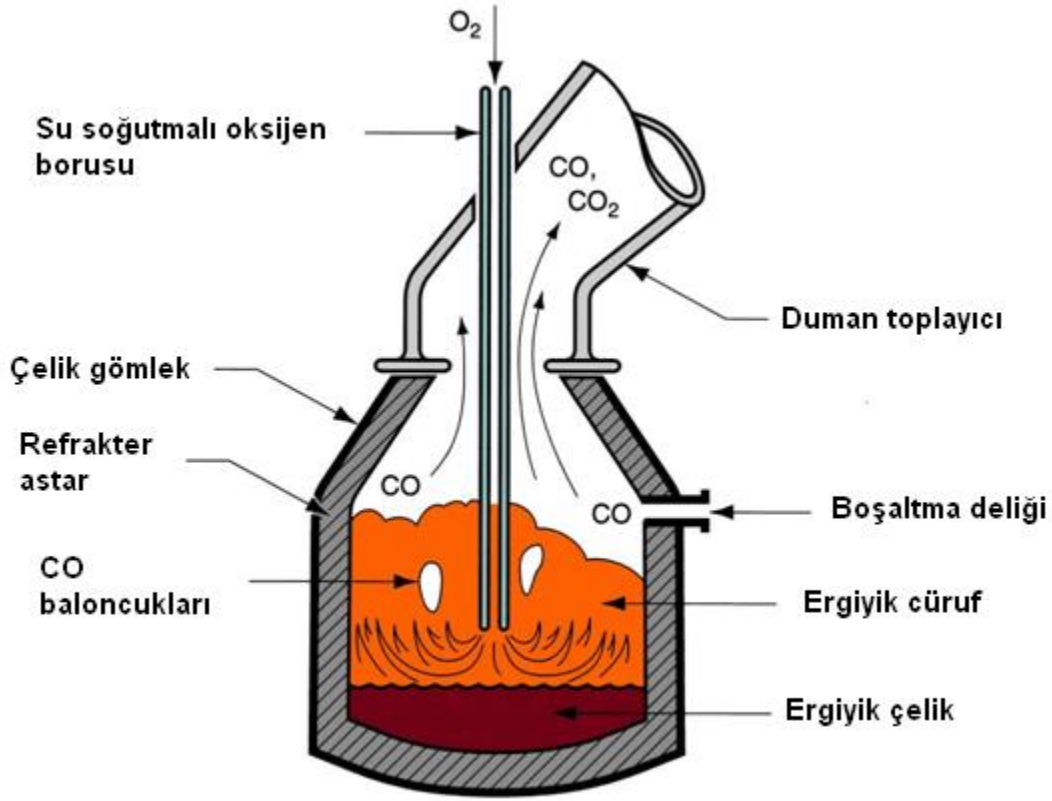
**Şekil 3.** Demir yüksek fırını çalışma şekli [14].

Demir yüksek fırını çalışma sisteminde çeşitli indirgeyici maddeler bulunmaktadır. Kok, kömür, yağ, doğal gaz ve hatta son zamanlarda bazı plastik formda yer alan karbon/hidrokarbonlar çoğunlukla uygun fiyatlara yeterli miktarlarda bulunabilmektedir. Ancak, birkaç indirgeyici madde arasındaki seçim yalnızca fiyatları baz alınarak yapılamamaktadır. Kok indirgeyici madde olmasının yanı sıra, yüksek fırınlarda büyük sütun taşıyıcısı olarak da çalışmaktadır. Bu taşıma kapasitesi gerçekleşmeden yüksek fırınların çalışması mümkün değildir[15].

### 3.2. Bazik Oksijen Fırını

Çelik üretiminde kullanılan bir başka fırın modeli de bazik oksijen fırınlarıdır. Bazik oksijen fırınlarının çalışma sistemi ise hava yerine oksijen kullanımı Henry Bessemer tarafından önerilmiştir. 1950 yılından günümüze kadar devam eden özel üretim metotlarına bakılmaksızın çelik üretiminde oksijen kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutta bazik oksijen fırınlarının (BOF) uygun maliyetli kullanılması için kullanılacak teknik saf oksijenin gerekli tonajının, konverterler için kullanılan su soğutmalı lans teknolojisinde olduğu gibi önceden bilinmesi gerekmektedir[Url-1].

Bazik oksijen fırını çalışma şekli aşağıda ki Şekil 4’te gösterilmiştir.



Şekil 4. Bazik oksijen fırını çalışma kesiti [16].

Bazik oksijen fırını (BOF) ilk üretimine 1953 yılında Avusturya'nın Linz şehrinde başlamıştır. BOF prosesi ve elektrik ark fırını (EAF), Thomas prosesi ve open-heart prosesi (Bessemer, Siemens-Martin) gibi düşük enerji verimli proseslere alternatif olarak yer değiştirmiştir. AB ülkelerinde kullanılan son Siemens-Martin fırını 1993'ün sonunda işletmeden kaldırılmıştır. Bazik oksijen fırını (BOF) ve elektrik ark fırını AB'de kullanılan sadece iki üretim yöntemi

olmuşlardır. Üretimin 2/3'ü bazik oksijen fırını (BOF) prosesi, 1/3'ü ise EAF ile gerçekleşmektedir [16].

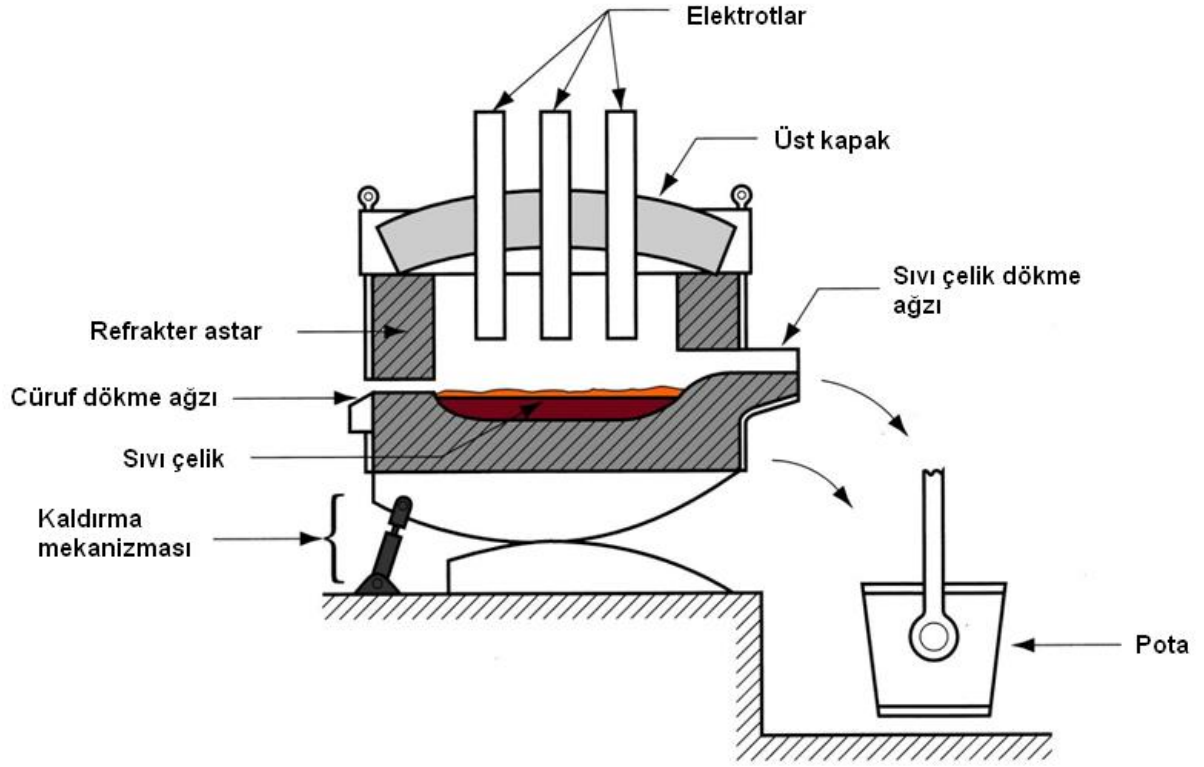
Bazik oksijen fırını (BOF) prosesi sürekli olmayan bir prosestir ve aşağıdaki aşamaları içermektedir:

- Sıcak metali transfer etmek ve depolamak
- Sıcak metale ön işlem yapmak (desülfürizasyon)
- BOF içerisinde oksidasyon (dekarbürizasyon ve empüritelerin oksitlenmesi)
- İkincil metalurji uygulaması
- Döküm (Sürekli döküm ve/veya ingot döküm) [17].

### **3.3. Elektrik Ark Fırını**

Elektrik ark fırınları (EAF ) ile çelik üretiminde bazik oksijen fırını (BOF) prosesinden farklı olarak ergimiş demir yerine hurda demir hammadde olarak kullanılmaktadır. Girişte ergimiş demire ihtiyaç olmadığından kok üretim tesisine de gerek yoktur. Hurda çelik elektrik ark ocağına üstten vinçle boşaltılır, ardından ocağın kapağı örtülür. Bu kapak ark ocağına indirilen üç tane elektrot taşır. Elektrotlardan geçen elektrik bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı eritir. EAF fırınına eklenen kireçtaşı ile curuf oluşturulurken çeliği saf hale getirmek için oksijen de üflenir. Son olarak ark ocağı yana yatırılıp erimiş çeliğin üzerinde yüzen curuf dökülür. Hemen sonra ark ocağı diğer yana yatırılıp erimiş çelik bir potaya aktarılır [18].

Elektrik ark fırını (EAF) çalışma şekli aşağıda ki Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Elektrik ark fırını çalınma kesiti [18].

Çelik üretiminde, hurda kaynaklar kullanılarak değerlendirilmesi, çevrenin korunması açısından da gereklidir. Esas olarak hurda duruma gelmiş malzemelerin doğada birikerek çevre kirliliği yaratmasının önlenmesi için yeniden değerlendirilmesi gerekmektedir. Çelik hurdaların etkili olarak tekrar tekrar yeniden kazanılması ile birincil kaynak kullanılma durumuna göre, daha az enerji tüketilmekte, çevre kirliliği ve tahribi azaltılmakta veya çevre daha az kirletilmektedir. Hurdaları ayırma tekniklerinin geliştirilmesi ve ayırma kurallarının uygulanmasıyla metal üreticisinden satılan her bir ürün zamanla verimli şekilde metal üretim proseslerine geri dönmektedir [2].

#### 4. DEMİR- ÇELİK ÜRETİMİ SIRASINDA OLUŞAN ATIKLAR

Bu bölümde demir-çelik sektöründe üretim süreci, ortaya çıkan atıklar ve atıkların türleri anlatılmıştır. Demir-çelik sektöründe atık yönetimine yönelik yapılabilecekleri tanımlamadan önce üretim yapısının analiz edilmesi gerekmektedir[19].

Demir-çelik üretiminde ortaya çıkan atık ve yan ürünler yüzde 90 oranında cüruf, toz ve çamurdan oluşmaktadır. 1 ton sıvı çelik üretiminde Elektrik Ark Ocağı ile yapılan ikincil üretimde yaklaşık 180 kg, Yüksek Fırın ve Bazık Oksijen Fırını ile yapılan birincil üretimde yaklaşık 445 kg cüruf, toz, çamur ve diğer malzemeleri içeren atık ve yan ürün oluşmaktadır[19].

Birincil sıvı çelik üretiminde 1 ton üretim için yaklaşık 275 kg YF cürufu, 126 kg BOF cürufu, 20 kg YF toz ve çamuru, 23 kg da BOF toz ve çamuru ortaya çıkmaktadır. İkincil sıvı çelik üretiminde ise 1 ton üretim için yaklaşık 169 kg EAO cürufu ve 12 kg EAO toz ve çamuru ortaya çıkmaktadır[19].

Üretim süreçleri arasında birbirine bağlı filtreler aracılığıyla toz ve çamur toplanmaktadır. Çamur, yüksek oranda nem içeren tozlardan ya da çeşitli çelik üretimi ve haddeleme işlemlerinden arıtılarak üretilmektedir. Gazdan çıkarılan toz ve çamur temel olarak demirden oluşmaktadır bu yüzden çoğunlukla tekrar demir-çelik üretiminde kullanılmaktadır. Dahili, geri dönüşümü mümkün olmayan demir oksitler ise, portland çimento yapımı gibi veya elektrik motoru çekirdeği gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere diğer sektörlere satılmaktadır. Ayrıca, uçucu tozların değerlendirilmesine yönelik uygulamalar da bulunmaktadır. Diğer sanayi atıklarından yapılan duvar karoları ve doğal taş yerine kullanılabilen sentetik granit en genel uygulamalar olarak gösterilmektedir [19].

##### 4.1. Baca Tozu

Çelik üretimi esnasında baca gazı filtrelerinde toplanan tozların temel bileşenleri; hurda içerisindeki galvanizli kısım, demir pası, anorganik kirlilikler, antrasit ve refrakter parçacıklarıdır. Çelik üretimi esnasında bu bileşenlerde meydana gelen değişiklikler, baca tozlarının kimyasal bileşiminde de belirli oranlarda farklılıklar oluşturmaktadır. Bu çerçevede ülkemizdeki çelik firmalarından tedarik edilen baca tozuna ait kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 3'de gösterilmiştir [14].

**Tablo 3.** Ereğli Demir - elik üretiminden kaynaklanan demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının kimyasal analizi sonuçları

Mining mode	(%)
Fe	31,116
Zn	0,206
Ca	3,355
Si	4,761
Al	1,833
S	1,731
K	0,203
P	0,084
Cı	0,225

#### 4.2. Baca amurları

Yüksek fırında gazın kuru yöntemlerle ayrıştırılmasından sonra ikincil toz ayrıştırma yaş yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve ayrıştırma sonunda yüksek fırın çamuru ortaya çıkmaktadır. Izgara tipi yıkayıcılardan bir ton ham demir başına ortalama 8-12 kg yüksek fırın çamuru ortaya çıkarken, bu miktar Ventüri tipi ince toz ayrıştırıcıda 3 kg daha artmaktadır. Boyutu 50  $\mu$  büyüktür. Yüksek fırın çamuru bünyesindeki % 15-18 içerdiği nemden dolayı sinter yatağının gaz geçirgenliğini azaltmasına, nemin uzaklaştırılması için yakıt tkzetiminin arttırmasına neden olmaktadır[41].



## **5. DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ ÜRETİMİ VE GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMESİ KONUSUNDA UYGULANAN SÜREÇLER**

Demir cevheri rezervlerinin bazılarının tenörleri ve içerdiği safsızlıkların oranı yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabilir sınırlar içindedir. Ancak çoğu rezervlerin kullanılmadan önce belirli işlemlerden geçirilip içerdikleri safsızlıkların temizlenerek Fe tenörlerinin yükseltilmesi kullanım amacına uygun kimyasal özelliklere getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle demir cevherinin zenginleştirilmede tüvenan cevher içinde ki Fe tenörünü yüksek fırın için kabul edilebilir değerlere yükseltmek, içerdiği safsızlıkları da belirli değerlere indirmek amaçlanmıştır [7].

Demir cevherinin içerdiği, çelik üretiminde istenmeyen ve yüksek fırında sorun olan safsızlıklar;  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , S, Cu, As, Ti, P, Pb, Zn gibi element ve bu elementlerin bileşikleridir. Demir cevherinin tenörünü yükseltmek her zaman mümkün olmasına karşın, içindeki safsızlıkların tamamını zenginleştirme yöntemleri ile ekonomik olarak cevher uzaklaştırma olanağı yoktur [7].

Demir – çelik endüstrisinde kullanılan yöntemlerin başında pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler gelmektedir. Pirometalurji işlemlerinin yüksek enerji maliyetlerine sahip olmasından kaynaklı, son zamanlar da hidrometalurjik işlemler önem kazanmıştır. Aşağıda pirometalurji ve hidrometalurji ayrı başlıklar altında detaylıca anlatılmıştır.

### **5.1. Pirometalurji İşlemleri**

Pirometalurji, yüksek sıcaklıklar gerektiren bir ekstraktif metalürji metodu diye tarif edilebilir. Pirometalurji işlemlerinde gerekli olan ısı yakıt yakmak suretiyle karşılanmaktadır. Yakıt yanması sonucu elde edilen ısı ile birlikte çıkan indirgeyici (indirgeyici) gazların mineralleri indirgemesi ile metaller elde edilmektedir. İşlem için gerekli ısı, elektrik enerjisinden faydalanmak suretiyle karşılandığı zaman, bu tatbikat Elektrotermik diye adlandırılmaktadır. Cevherler, konsantreler, ara ürünler, yakıtlar, katkı maddeleri ve havanın oksijeni pirometalurji işlemlerinin hammaddesini teşkil etmektedir. Pirometalurjinin ürünleri ise mat, metaller, alaşımlar vb. malzemelerdir [20].

Pirometalurji İçinde yeralan Uygulamalar;

- Kurutma
- Kalsinasyon

- Kavurma
- Sinter yapma
- Ergitme
- Destilasyon
- konvertisaj
- Ateşle tasfiye
- Döküm v.b uygulamalar şeklinde sıralanabilir.

## 5.2. Hidrometalurjik İşlemler

Hidrometalurjinin kökeni, temel uğraşları “baz metallerin altına dönüşümü” olan simyacıların dönemine dayandırılabilir. Bu çalışmaların bazıları sulu yani hidrometalurjik yöntemlerdi. Örneğin, bir simyacı bir parça demiri mavi vitriyol (bakır sülfat) çözeltisine daldırduğunda, demirin hızlı bir şekilde metalik bakır tabakasıyla kaplandığını görmüştür. Demirin bakıra dönüşmesi gibi görünen bu işlem aslında şu tepkimeyle açıklanabilir:  $Cu_{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe_2$ . Ancak, o zamanlarda mavi vitriyolün bakır içerdiği bilinmiyordu. Cevapsız kalan asıl önemli soru ise şuydu: Demir veya bakırın altına dönüşümü nasıl gerçekleşecekti? En soylu metal olan altın, cıva içerisinde amalgam oluşturarak çözünmesine rağmen, o zamanlarda bilinen asit ve bazlarda çözünmüyordu. Arap simyacı Cabir bin Hayyan’ (M.S. 720-813) tarafından altını çözebilen kral suyunun (aqua regia / royal water) keşfedilmesi, hidrometalurjinin başlangıcını oluşturan dönüm noktası olarak düşünülebilir. Kral suyu, tek başlarına kullandıklarında altını çözemeyen HCl ve HNO<sub>3</sub> karışımından oluşur. Kral suyu günümüzde halen altın rafinasyonunda kullanılmaktadır. Aktif bileşenlerinden biri olan klor ( $3HCl + HNO_3 \rightarrow Cl_2 + NOCl + 2H_2O$ ), 1890’lı yıllara kadar cevherlerden altının çözündürülmesinde yaygın olarak kullanılmıştır [21].

Ortaçağda, çürümüş organik maddeler içeren bazı topraklar, barut üretiminin bir hammaddesi olan potasyum nitrat üretmek için liç edilmişlerdir.

16. yüzyılda, bakırın hidrometalurjik yöntemler ile kazanılması konusunda gelişmeler yaşanmıştır. Yığın liçi yöntemi Almanya’da Harz dağları bölgesinde ve İspanya’da Rio Tinto madenlerinde uygulanmıştır. Bu çalışmalarda, pirit içeren bazı sülfürlü bakır mineralleri açık alanda yığılmış, yağmur ve havanın etkisiyle bakırın oksitlenmesi ve çözünmesi için aylarca bırakılmıştır. Bakır sülfat içeren çözelti yığından süzülmuş ve bir havuzda toplanmıştır. Çözeltideki bakır, hurda demir yardımıyla metalik bakır olarak çöktürülmüştür. Bu işlem,

İspanyolca çöktürme anlamına gelen “sementasyon prosesi” olarak bilinmektedir. Bu yöntem esasen simyacılar tarafından da bilinen bir yöntem olup günümüzde halen kullanılmaktadır [21].

Hidrometalurjik yöntemler, çok az işleme kullanıma sunulabilecek özellikleri olan bakır, nikel ve çinko gibi metallerin üretimleri ile rafinasyona (arıtmaya) uygun yeterince saf bakır, altın ve kadmiyum gibi metallerin bileşiklerinin üretiminde de kullanılabilirler. Diğer taraftan bir yöntemle üretilen saf bir bileşikten diğer bir yöntemle saf metal üretilebilmektedir. Örneğin; temiz alüminyum, magnezyum, uranyum ve berilyum bileşikleri hidrometalurjik yöntemlerle elde edilirler. Fakat bu bileşiklerden metallerin eldesi ya pirometalurji ya da ergitilmiş tuz elektroliz yöntemiyle yapılır [22].

Hidrometalurji, kimyasal yöntemlerin kullanımına da geniş olanak sağlamaktadır. Bu durumda, hammaddeden istenmeyen bileşenler özütlenerek uzaklaştırabilmekte ve geriye kalan katı, metal üretimi için kullanılabilir. Örnek olarak yapay rutil elde etmek için ilmenitin ve temiz tungsten konsantresi üretmek için tungsten cevherlerinin işlenmesi verilebilir [22].

Günümüzde hidrometalurji değişik hammaddelerden metalleri üretmek için kullanılmaktadır. Hatta kömürün sülfürlerden arındırılması için bile önerilmektedir. Pirometalurji ile bakır, çinko ve nikel üretiminde rekabet etmektedir.[22].

Genel olarak hidrometalurji 3 önemli aşamadan oluşmaktadır: Cevherdeki metalik değerlerin seçmeli olarak çözündürüldüğü özütleme ve çözeltiye alınan metalik değerlerin seçmeli olarak kazanılmaları ve iyonik sıvıların zenginleştirilmesi. [22].

### **5.2.1. Özütleme (Ekstraksiyon) Yöntemi**

Ekstraksiyon organik kimyada tepkime karışımlarından ya da doğal olarak oluşan maddelerden bir bileşiği ayırmak için kullanılır. Genellikle sulu çözeltilerden ya da süspansiyonlardan bir bileşiği ayırmak için kullanılır. Bu işlem bir çözücü yardımı ile yapılır. Sulu çözeltiyi ya da süspansiyonu su ile karışmayan bir organik çözücü ile çalkalanır ve oluşan fazların birbirinden ayrılması beklenir. Burada temel prensip bileşiğin iki ayrı fazda kısmi dağılımına dayanır. Madde sulu ve organik fazda göreceli çözünürlüklerine göre dağılacaktır. Örneğin, inorganik tuzlar organik çözücülerde hemen hemen hiç çözünmezler ve böylece sulu fazda kalacaklardır. Hidrokarbonlar ve bunların halojen türevleri gibi H-bağı yapamayan bileşikler de suda hemen hemen hiç çözünmezler, böylece organik fazda kalacaklardır. Bir ekstraksiyon işleminin başarılı olması doğru çözücü seçimine bağlıdır. En çok kullanılan çözücüler eter, benzen,

toluen, petrol eteri, heksan, broform, metilen klorür ve karbon tetraklorürdür. Bunların hiçbiri suda çözünmez ve organik bileşikler için iyi çözücülerdir [20,32].

### 5.2.2. İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları

İlk olarak 1914 yılında keşfedilmelerine rağmen, sırasıyla 1952, 1982 ve 1992 yıllarında farklı niteliklerde başarı ile sentezlenen "iyonik sıvılar" özellikle son 10 yılda çok çeşitli araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. İyonik sıvılar düşük sıcaklıkta sıvı olarak bulunan [ <100 °C ] yeni organik tuz grubudur. İyonik sıvıların en önemli özelliklerinden biri ölçülemeyecek derecede düşük buhar basıncına sahip olmalarıdır. Bu nedenle yaygın olarak kullanılan uçucu organik bileşiklerin aksine yeşil çözücü olarak adlandırılırlar [33,34].

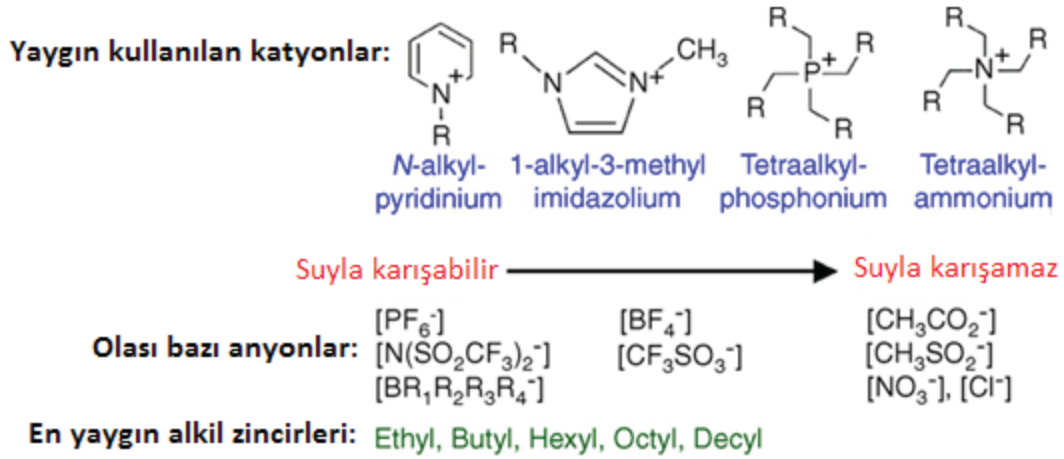
İyonik sıvıyı diğer organik çözücülerden ayıran en önemli özellikleri arasında insan ve çevre sağlığı açısından organik çözücülerin oluşturduğu zararları oluşturmaması gelmektedir. Ancak bunların yanı sıra, düşük buhar basıncına sahip olması, yanıcı olmaması, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması iyonik sıvıyı diğer çözücülerden farklı kılmaktadır. İyonik sıvılar katyon ve anyon yapısına bağlı olarak, hidrofilik ve hidrofobik olabilirler. İyonik sıvıların su ile karışa bilirliğinin belirlenmesinde anyonik kısmının önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. [Tf2N] ve [PF6] gibi anyonik grup içeren iyonik sıvılar iki fazlı sistem oluşturmak için tercih edilen çözücüler olmaktadır [33,34].

Aşağıdaki Tablo 4'te iyonik sıvıların başlıca özellikleri belirtilmektedir.

**Tablo 4.** İyonik Sıvıların Özellikleri [35].

<b>Erime noktası</b>	İyonik sıvıların erime noktaları hem katyonun hem de anyonun yapısına bağlı olarak değişmektedir.
<b>Yoğunluk</b>	İyonik sıvıların yoğunluğu genellikle sudan daha büyüktür ve 1,0-1,6 g/mL arasında değişmektedir.
<b>Viskozite</b>	İyonik sıvıların viskoziteleri suyun ve moleküler organik çözücülerin viskozitelerinden 1-3 kat daha fazla olup oda sıcaklığında 10 mPa.s ile 500 mPa.s aralığında değişmektedir.
<b>Termal kararlılık</b>	İyonik sıvıların yüksek sıcaklıkta doğru ve güvenli kullanılabilmesi için termal bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. İyonik sıvıların termal kararlılığı doğrudan anyonların yapısına bağlıdır.
<b>İletkenlik</b>	İyonik sıvılar yalnızca iyonlardan oluştuğu için iletkenliklerinin yüksek olması beklenir. Ancak birçok iyonik sıvının iletkenliklerinin beklenildiği kadar yüksek olmadığı görülmüştür. İyonik sıvıların iletkenlikleri moleküler organik çözücülerin iletkenliklerinden yüksek, iyonik sıvıların derişik sulu çözeltilerinin iletkenliklerinden daha düşüktür.
<b>Elektrokimyasal pencere (EW)</b>	İyonik sıvılar genellikle yüksek elektrokimyasal pencere değerine sahiptirler.
<b>Su ve organik çözücülerle karışabilirlik</b>	İyonik sıvıların organik çözücüler ile karışabilirliği iyonik sıvının polarlığına bağlıdır. İyonik sıvıların polarlıkları genellikle diklormetan gibi klorlu organik çözücülerden yüksek sudan daha düşüktür. İyonik sıvılar genellikle asetonitril, dimetilsülfoksit gibi polar çözücüler ile karışabilirken heksan, benzen gibi apolar çözücüler ile karışmazlar.
<b>Kırılma indisi</b>	İyonik sıvıların kırılma indisi hem katyonun hem de anyonun yapısına bağlı olarak değişir.
<b>Buhar basıncı</b>	İyonik sıvılar iyonlardan oluştuğu için yüksek sıcaklıklarda bile düşük ya da ihmal edilebilir buhar basıncına sahip bileşikler olarak kabul edilirler. Bu özellikleri sayesinde iyonik sıvılar organik çözücülerden farklı olarak kolay buharlaşmazlar.

Kimyasal yöntemlerle metal kazanımını hedefleyen hidrometalurjik proseslerde, kullanılan çözücü miktarının fazla olması, yüksek enerji ve asit tüketimi, atık çözücülerini yeniden değerlendirme ya da bertarafı, korozyona sebep olması gibi sorunlar günümüz dünyasının çevre ve sağlık değerleri göz önüne alındığında alternatif bir çözücü arayışını gündeme getirmiştir. İyonik sıvılar seçkin özellikleri ve sentezlenebilirliği ile bu arayışın önemli bir noktasını oluşturmaktadır. Aşağıda bazı anyon ve katyon türleri verilmiştir. Aşağıdaki Şekil 6'da bazı anyon ve katyon türleri verilmiştir [4].



**Şekil 6.** Bazı anyon ve katyon türleri[4].

İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri, anyon ve katyonlarındaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir [4].

İyonik sıvıların sentezlenmesinde üç temel metot kullanılır. Bunlar; imidazolyum ve piridinyum halidlerin sentezlenebildiği metatez reaksiyonlar, asetonitril gibi bir organik çözücü kullanılarak solventin vakum altında uzaklaştırılması ile gerçekleştirilen asit-baz nötralizasyonu ve halid tuzlarının metal halid ile doğrudan birleşmesi esasına dayanan doğrudan birleşme metodudur [36].

Anyon ve katyonların örtüşmesine, boyutuna, geometrisine ve yük dağılımına göre belirlenen iyonik sıvıların özelliklerinde; su ile karışabilme özelliğini genellikle anyonlar kontrol ederken, hidrofobikliği ve hidrojen bağlanması gibi özellikleri katyon tarafından belirlenmektedir. Ayrıca viskozite ve yoğunluk gibi özellik değişimleri, farklı anyonlar ile sağlanabilmektedir[36].

Geleneksel organik solventler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması Tablo 5'de verilmiştir.

**Tablo 5.** Geleneksel organik solventler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması [37].

Özellik	Organik Solvent	İyonik sıvı
Solvent sayısı	>1000	> 1.000.000
Uygulanabilirlik	Tek işlev	Çok işlev
Katalitik yetenek	Nadir	Yaygın ve ayarlanabilir
Buhar basıncı	Clasius-Clapeyron denkleminde uygun	N.Ş.A.'da ihmal edilebilir
Yanmazlık	Yanıcı	Genellikle yanmaz
Maliyet	Normal fiyat	Pahalı
Geri dönüşüm	Çevresel zorunluluk	Ekonomik zorunluluk
Viskozite, cP	0,2-100	22-40.000
Yoğunluk, gr/cm <sup>3</sup>	0,6-1,7	0,8-3,3

#### 5.2.2.1. İyonik sıvıların hidrometalurjik uygulamaları

Son yıllarda kalkopirit gibi sülfürlü cevherlerin ve metal içeren hidrometalurjik atıkların kazanımına yönelik yeşil ve sürdürülebilir tekniklerin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Günümüzde geleneksel klor liçi, biyoliçi ve basınçlı sülfat liçi gibi yöntemler kullanılarak kalkopirit konsantrelerinden bakır kazanımı yapılmaktadır. Fakat liç işleminde kullanılan kimyasalların toksitesine ve çevresel zararlarına bağlı olarak yeşil ve sürdürülebilir yeni liç metotlarının araştırılması ihtiyacı doğmuştur. Özellikle bakır üretiminde atmosferik basınç ve düşük sıcaklık koşullarında düşük enerji, asit ve oksijen tüketimi sağlayabilecek ve kirlilik oluşturmayacak liç yönteminin geliştirilmesi bilim adamlarının ve sanayicilerin odak noktası haline gelmiştir[33].

İyonik sıvılar ve sulu çözeltileri laboratuvar ortamında altın, gümüş ve bakır gibi metallerin sülfürlü cevherlerden liçinde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde altın ve gümüşün sülfürlü cevherlerden ticari liç prosesinde siyanür kullanılmaktadır[ 38].

### 5.2.2.2. İyonik Sıvıların Avantajları ve Dezavantajları

İyonik sıvılar konusunda yapılan bilimsel çalışmaların sayısı gün geçtikçe katlanarak artmaktadır. Laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarda umut verici alternatif çözümler olarak karşımıza çıkan iyonik sıvıların avantajları ve dezavantajları aşağıda anlatılmıştır[39].

#### A. Avantajları

- ✓ İyonik sıvıların fizikokimyasal özellikleri uygulamalara özgü olarak ayarlanabilir.
- ✓ Organik, inorganik, mikrobiyal ve biyomalzeme gibi çok geniş aralıktaki malzemeleri çözme potansiyeline sahiptirler.
- ✓ İyonik sıvıların ayarlanabilir özellikleri ve yüksek çözünürlük kabiliyetleri, uygulamalarda düşük hacimlerde kullanıldıklarında bile başarı sağlarlar.
- ✓ İyonik sıvılar güvenlik için büyük önem arz eden “yanmazlık” özelliğine sahiptirler.
- ✓ İyonik sıvı atık imha bedelleri düşüktür.
- ✓ İyonik sıvıların atıkları geri dönüştürülebilir. Böylece maliyet düşürülebilir.
- ✓ Korozif olmayan, çevre dostu proseslere olanak sağlarlar. Tehlikeli atık ve emisyon oluşturmazlar.
- ✓ Çözünme kinetikleri yüksek ve proses süreleri nispeten kısadır.
- ✓ Kullanıldıkları uygulamaların enerji tüketimleri düşüktür.

#### B. Dezavantajları

- ✓ İyonik sıvılar pahalıdır. Fakat yüksek miktarlardaki kullanım talepleri arttıkça fiyatlarının düşmesi beklenmektedir.
- ✓ İyonik sıvıların viskozitesi yüksektir.
- ✓ Kullanıldıkları prosesler kompleks özellik göstermekte olup, yüksek teknik bilgi gerektirmektedir.
- ✓ Toksikoloji ve biyobozunma gibi özellikleri henüz tam olarak aydınlatılmamış olup, yeni verilerin üretilmesine ihtiyaç vardır [39].

### 5.2.3. Çözeltilerden Kazanma

Özütleme işlemi bir yükseltgeme yöntemine dayanırken, özütleme çözeltilerinden metallerin üretimi ise bir indirgeme yöntemidir. Bu yöntemler, diğer kimyasal analiz yöntemlerinden ya da klasik gravimetrik ayırım yöntemlerinden çok farklıdır. Hidrometalurjistler, çözünmeyen bileşiklerin iyonik çöktürülmelerinin geliştirilmesinde analitik kimyacılar bir



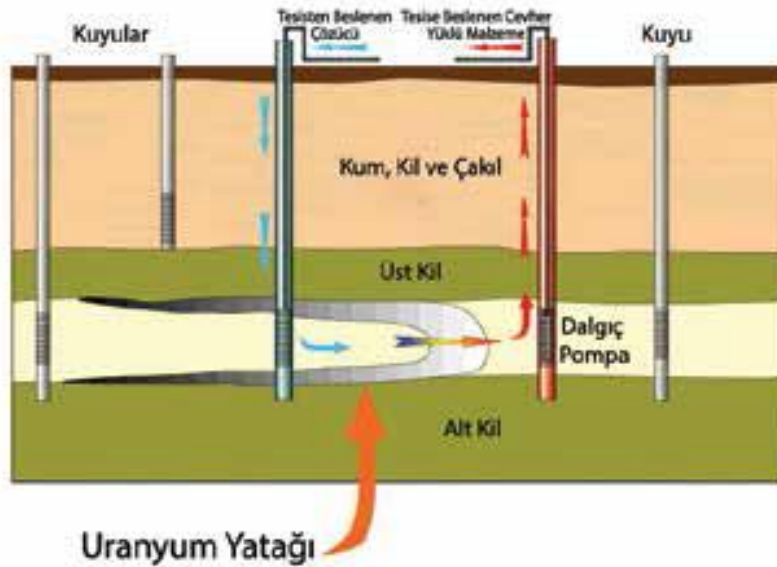
hayli yararlanmışlardır. Metal yüklü özütleme çözeltileri, içerdikleri metalik değerlerin direk olarak çöktürülmesi için, işleme sokulurlar ya da bu çözeltiler önce etkin olarak, metalik değerlerin çöktürülmesinden önce, temizlenmek ve deriştirilmek zorundadırlar. Temizleme ve deriştirme işlemi aktif odunkömürü üzerinde adsorbsiyonla, iyon değıştirici rezinler üzerinde sorpsiyonla ya da organik solventlerle ekstraksiyonla yapılır. Yükleme, yıkama ve sıyırma benzer şekilde her üç yöntemde kullanılmaktadır. Sıyırma aşamasında temizleme için kullanılan malzeme, aynı zamanda diğer bir devre için rejenere edilir[21].

### 5.2.3.1. Liç İşlemleri

Ham maddeler içerisindeki minerallerin yapısında bulunan ve ekonomik değeri taşıyan metaller bir çözücü sıvı ile seçimli olarak çözeltilmeye alınır ve katının çözünmesi sağlanır. Genel olarak, endüstride uygulanan yöntemler; yerinde liç, yığın liçi, süzme liçi, karıştırmalı liç, basınç liçi ve bakteri liçidir[23].

#### A. Yerinde liç

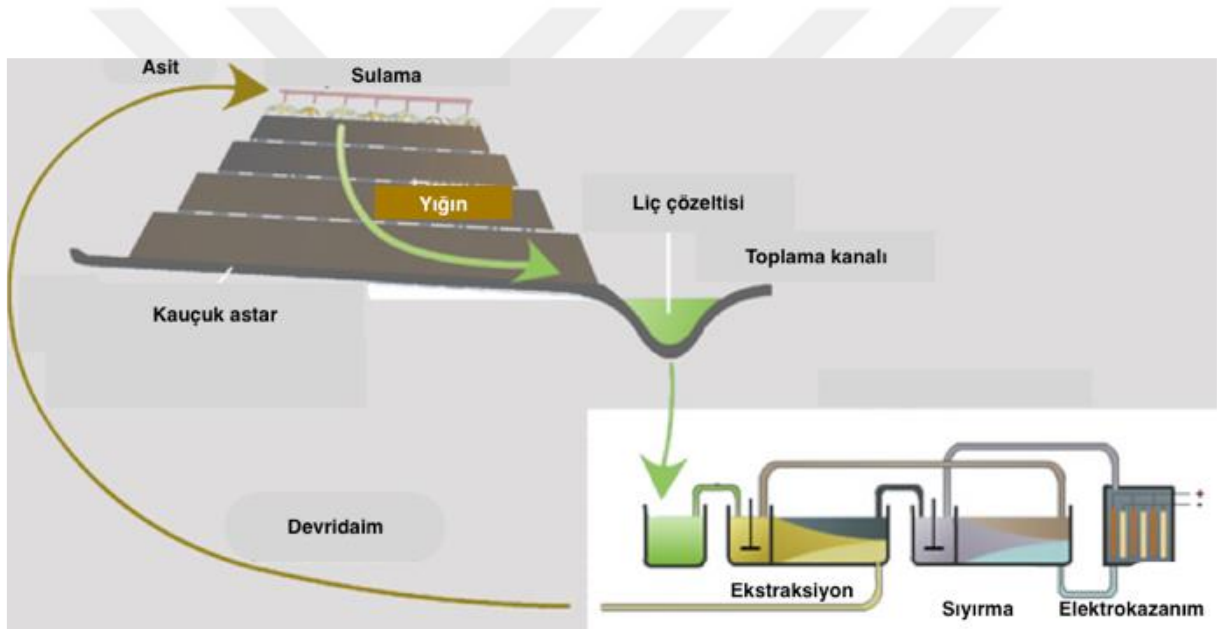
Bu yöntem, maden yatağında cevher gövdesine açılacak bir sondaj kuyusu ile başlatılır. Delik açma işlemi için patlayıcılar ya da hidrolik çatlatıcı yöntemler de kullanılabilir. Maden yatağı içine açılan deliklere yüzeyden verilen kimyasal sıvılar, başka bir kuyudan yeryüzüne çekilir ve bu sıvılar yardımıyla çözülmüş olan cevher yeryüzüne çıkartılmış olur. Aşağıdaki Şekil 7’de yerinde liç işlem şeması verilmiştir[24].



Şekil 7. Yerinde liç işleminin çalışma şekli [24].

## B. Yığın liçi

Maden işletme sınırları içerisinde ya da çok yakında genellikle 15 cm altına kırılmış cevherleri geçirimsiz bir zemin üzerinde yığın haline getirip; yığın üzerinden liç çözeltisinin beslenmesi ve yığın tabanından yüklü çözeltinin toplanması yoluyla yapılan liç işlemidir (Heap leaching). Yığın yapılacak zemin uygun değilse killer ya da yapay jeomembranlar kullanılarak zemin geçirimsizleştirilir. Liç edilecek cevher, zemin üzerine kamyonlar ya da bantlı taşıyıcılarla düzgün ve homojen ara boşluğa sahip olacak şekilde yığılır. Yığın hazırlandıktan sonra ve hazır olmadan hemen önce yığın üzerine geleneksel tarımsal sulama yapıları yerleştirilir. Liç çözeltisi bu şekilde yağmurlama ya da sızdırma yoluyla yığın içerisine gönderilmiş olur. Aşağıdaki Şekil 8'de yığın liç işlem şeması verilmiştir[25].



Şekil 8. Yığın liç çalışma şekli [Url-2].

## C. Süzme liçi

Süzülme liçi işlemi, cevher tane boyutunun çözelti dolaşımını etkilemeyecek kadar iri olması durumunda uygulanmaktadır. Tane boyu aralığı 9 - 12,5 mm arasında olması istenir. Süzülme liçi işlemi, cevher tanklara doldurulduktan sonra çözücü ile temasa geçirilerek başlar. Çözücü ya tankın altından verilerek, çözelti üstten taşma halinde alınır ya da üstten verilerek çözelti alttan alınır. Genellikle altın, bakır, uranyum ve kalsin (ZnO) için kullanılır. Reaktif tüketimi oldukça düşüktür ve metal konsantrasyonu yüksek çözeltiler elde edilir[26].

#### **D. Karıştırılmalı (tank liçi)**

Metal kazanımının yüksek olması sebebiyle süspansiyon liçinin teknik boyutta uygulanmasına olanak veren biyoreaktörler geliştirilmiştir. Bu yöntemle çinko sülfürlü cevher konsantrelerinden %80 civarında çinko kazanımı elde edilmiştir. Tank liçi; yığma, yığın ve yerinde liç tekniklerinden yapımı ve işletilmesi açısından çok daha pahalıdır. Fakat metal kazanım oranı daha yüksektir. Altın cevherlerinin biyoliçinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Aşağıdaki Şekil 9’da karıştırılmalı(tank) liç işlem şeması verilmiştir[27].



**Şekil 9.** Endüstriyel tesislerde kullanılan tank liçleri [28].

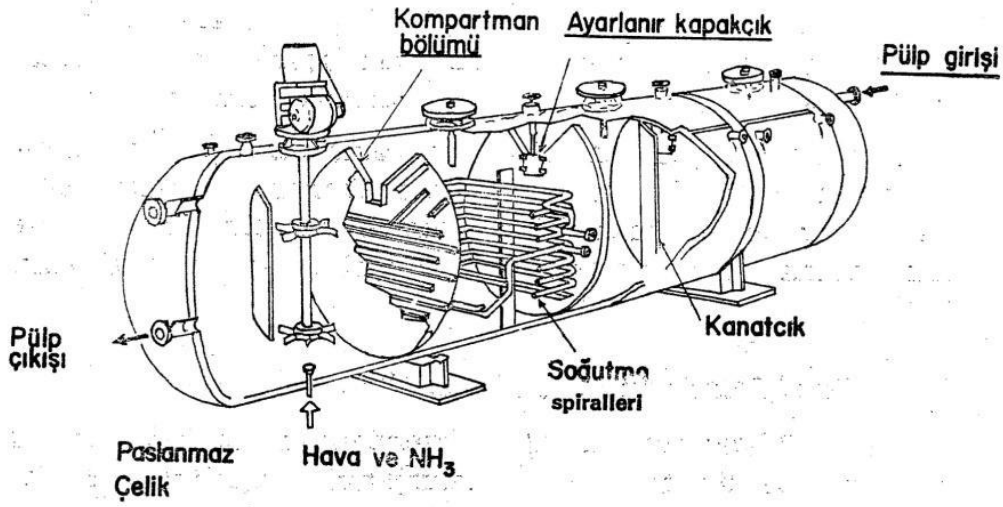
Tank liçi;

- ✓ Genellikle yüksek tenörlü cevherlere veya konsantrelere uygulanır.
- ✓ Cevherin liç öncesi  $-0,5$  mm boyutuna ufalanmış olması gerekir. Katı tanelerin çökmesini engellemek, liç çözeltisinin değerli metalle temasını artırmak, ortamdaki iyon transferini ve ortama gaz transferini kolaylaştırmak için karıştırma yapılmaktadır.
- ✓ Metalin tamamına yakını yaklaşık 1–10 saat arasında çözeltilmeye alınabildiği için çok tercih edilen bir yöntemdir. Tank liçi işlemleri 2 sınıfta incelenir:
  - ✓ Normal basınçta yapılan liç
  - ✓ Yüksek basınçta yapılan liç

#### **E. Basınç liçi**

Refrakter karaktere sahip olan ve çözünmesi zor olan malzemelerin çözeltili içerisinde alınmasında, çoğunlukla basınç liçi uygulanmaktadır. Basınç liçi uygulamasında; yatay, dikey,

küresel ve tüp otoklavlar kullanılmaktadır. Basınç liçi uygulamalarında kullanılan otoklavlarda karıştırma işlemi, yüksek buhar basıncıyla mekanik bir biçimde ya da otoklavın tamamen döndürülmesi ile yapılmaktadır. Endüstriyel boyutlarda kullanılan otoklavlar 400 m<sup>3</sup> hacminde olup, 25-50 bar basınç aralığında çalışmaktadırlar. Otoklavın parçaları korozif reaksiyonlara karşı titanyum veya çelik alaşımlarından yapılmaktadır. Basınç liçi işleminde endüstriyel olarak kullanılan Sherritt-Gordon otoklavı Şekil 10'da gösterilmiştir [29,30].



Şekil 10. Basınç liçi çalışma şekli [30].

## F. Biyoliçi

Mikroorganizmalar, su ve hava ile temas halinde olan sülfürlü mineral kaynaklarının biyolojik oksidasyona uğramalarına neden oldukları gibi, dünya yüzeyinin doğal dönüşümünde de rol oynamaktadırlar. “Biyoliçi”, madenlerdeki metallerin ortamda doğal olarak bulunan bazı mikroorganizmalar vasıtası ile suda çözünür hale getirilmesidir. Biyoliçi sırasında, sülfürlü minerallerdeki metaller mikroorganizmalar tarafından suda çözünebilir metal sülfatlara okside edilirler. Metal sülfürlerin endüstriyel biyoliçinde, doğada kendiliğinden gerçekleşen mikrobiyal prosesler, ortam şartlarının optimize edilmesi ile hızlandırılarak minerallerin mikrobiyal liçi de hızlandırılmış olur. Minerallerin doğal mikrobiyal oksidasyonu insanlar tarafından keşfedilmeden önce bu prosesler çok yavaş ilerliyordu. Mikroorganizmaların metal çıkarımında kullanılması, aslında doğada var olan bir prosesin ticari maksatla hızlandırılması olarak tanımlanabilir. Aşağıdaki Şekil 11’de biyoliçi işlem şeması verilmiştir [31].



**Şekil 11.** Tank biyoliç çalışma düzeneği [31].

## 6.DEMİR YÜKSEK FIRINI BACA ÇAMURLARI TOZLARI İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÖRNEK ÇALIŞMALAR

Daha önce literatür de yapılmış çalışmalar elektrik arc fırınları ve hurdalardan oluşan baca çamurları üzerinedir. Bizim çalışmamız ise tüvenan cevher olarak yani, doğadan alınan demir cevherinin üretimi sonucu ortaya çıkan baca çamurları üzerinedir.

Demir yüksek fırında sıvı ham demir üretimi sırasında oluşan baca tozlarının ferromanganez üretiminde kullanılarak, baca tozu bileşimindeki demirin geri kazanılabilirliğinin ve karbonun da indirgen olarak kullanılabilirliğinin araştırılması yapılmıştır. Bu doğrultuda yapılan literatür çalışmaları neticesinde, ferromanganez üretim yöntemleri incelenmiş ve termodinamik koşulları araştırılmıştır. Daha sonrasında manganez kaynağı olarak manganez cevheri, demir kaynağı olarak demir çelik endüstrisinin bir artığı olan tufal ve redükleyici madde olarak kok ile birlikte tüp fırında, argon atmosferi altında katı hal redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek fırın baca tozu bileşimindeki demirin kazanılabileceğinin ve karbonun da indirgen olarak kullanılabilceğinin sonucuna ulaşılmıştır. Bu doğrultuda yüksek fırın baca tozlarının ferromanganez üretiminde belirli koşullarda değerlendirilebileceği anlaşılmıştır ( ÖZDEMİR İ. (2015).

Çinkur tesisi liç artıklarından çinko, kursun ve gümüsün hidrometalurjik yöntemlerle yeniden kazanılmasıyla ilgili araştırmalar yapılmıştır. Tesis artığının değerlendirilmesiyle ilgili olarak, başlangıçta metal tuzu oluşturmak ve artık bünyesinde bulunan çinko ferrit yapısını bozmak amacıyla sülfatlama kavurması, su liçi testleri için etken parametreler araştırılmıştır. Liç işlemi sonrasında, elde edilen çözültiden demirin uzaklaştırılması için jarosit ve goethit prosesleri uygulanmıştır. Ancak jarosit olarak demirin istenilen oranda uzaklaştırılması mümkün olmamış, goethit prosesiyle ise demirin % 99,99'unun çözültiden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Goethit prosesinde amonyum peroxodisülfat kullanımıyla, demirle birlikte mangan ve kobaltın yüksek oranda çöktürülmesi mümkün olmuştur. Demir çöktürme işleminden sonra çözelti içerisinde yer alan empürite metal iyonlarını uzaklaştırmak için modifiye edilmiş sementasyon işlemi uygulanmıştır. Sementasyon işlemlerinde çinko tozu boyutu ve miktarı, sıcaklık, katkı maddelerinin etkisi, sementasyon süresi ve karıştırma hızı gibi parametreler optimize edilerek sementasyon kinetiği ve mekanizması ortaya konmuştur (GÜLER. 2008).



Bu çalışmada problemlili atık yüksek fırın baca tozunu dolaylı olarak tekrar yüksek fırınlara vermek yerine direk BOF'a, EAO'na veya döner hazneli bir fırına beslenebilecek bir yarı hammaddeye dönüştürebilmek amacıyla entegre demir çelik fabrikası demir oksit içerikli katı atıklarından olan yüksek fırın baca tozlarıyla birlikte düşük tenörlü hematit karakterli demir cevherlerin sünger demir üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda; Kardemir A.Ş. 3 No.lu yüksek fırın baca tozu, ağırlıkça %15 , %30 , %50 , ve %75 oranında düşük tenörlü hematit demir cevheri ile karıştırılarak 4 farklı karışım elde edilmiştir. Bu karışımlara bazite 0,7 sabit olacak şekilde kalsit, Fe/Karbon oranı sırasıyla 2, 2,5 ve 3 olacak şekilde pülverize kömür ilave edilerek elde edilen nihai karışımlar kullanılarak soğuk bağlı karbon kompozit peletler üretilmiştir. Bağlayıcı olarak % 5 oranında sodyum karboksil metil selüloz (NaCMC) kullanılmıştır. Üretilen pelet numuneleri basma, düşme ve porozite testlerine tabi tutulmuştur (ARANCI Vd. 2014).

Çinko içeren baca tozu, cüruf, kül gibi atıklardan çinkonun kazanımı için sülfürik asit, hidroklorik asit, amonyak, sodyum hidroksit ve versatik asit kullanımını araştırmıştır. Sülfürik asit ve amonyak için çinko kazanımı konusunda oldukça etkili reaktifler olduğu belirtilmiştir. Sodyum hidroksitin selektif çinko kazanımı konusunda etkili olduğu, hidroklorik asitin ise maliyetlerinin yüksek olduğu vurgulanmıştır. Bir organik asit olan versatik asitin de çinko ve demirin birlikte kazanımında ekonomik olmadığı belirtilmiştir. Çözeltide bulunan çinkonun kazanımı için çinko sementasyonu veya iyon değişimi yöntemleri önerilmiştir. Elektroliz yöntemiyle de çinko metalinin elde edilebileceği belirtilmiştir (Jha vd.,2001).

Farklı çelik üretimi yapan tesislerden alınan baca tozundan Zn, Cr, Ni, Fe ve Mo gibi değerli metallerin sülfürik asit liçi ile kazanımını araştırmıştır. EAF ve argon oksijen dekarburizasyon konverter (AOD) baca tozlarından değerli metallerin kazanımı ve çinkonun selektif kazanımı konusuna değinilmiştir. En yüksek çinko kazanımı; 1,5 M sülfürik asit, 90 °C sıcaklık, *katı/sıvı oranı* 1/10 ve 120 dk süre olduğu koşullarda %65 ile %100 arasında gerçekleşmiştir. Bunun yanında *Cr* % 7 – 17, *Ni* % 37 – 48, *Fe* %48 – 89 ve *Mo* % 82 – 100 *verimlerinde* kazanılmıştır. Çinkonun selektif kazanımında ise en yüksek verim % 33 – 72 olarak 0,5 M  $H_2SO_4$  , 30 °C sıcaklık ve *katı/sıvı oranı* % 10 olduğu şartlarda gerçekleşmiştir. Sıcaklık ve asit konsantrasyonunun artırılmasının metal çözünmesini hızlandırdığı belirtilmiştir. AOD tozlarından metal kazanımının EAF'ye göre daha iyi gerçekleştiği belirtilmiştir (Kekki vd. 2012).

Larba vd. (2013), yaptıkları çalışmada; çinko oksitin çözünmesi için sitrik asit kullanımını araştırmıştır. Yapılan deneylerde; 0,05 M sitrik asit, 50 °C sıcaklık ve 1 saat koşullarında çinko kazanma veriminin % 90,4 olduğu görülmüştür. Ardından liç işlemlerine klorür (Cl-), nitrat  $NO_3$  – ve sülfat  $SO_4$  – 2 iyonlarının etkisi değerlendirilmiştir. Klorür ve nitrat iyonlarıyla birlikte sitrik asitin çinko kazanımında reaksiyona katkıları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; çinko kazanımı için sitrik asit kullanımının hem çevre dostu hem de az miktarlarda kullanımına rağmen yüksek verim elde edilebileceği vurgulanmıştır (Larba vd., 2013).





## 7.MATERYAL VE METOD

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında 4 farklı aşamada çalışmalar yürütülmüş ve çalışmaların kapsamı ve akım şeması Tablo 6’da verilmiştir.

**Tablo 6.** Yapılacak çalışmaların aşamaları ve içerikleri.

Aşama	İçerik
1	<ul style="list-style-type: none"><li>•Konu ile ilgili toplanmış mevcut literatür ve patent bilgilerinin araştırmalarla genişletilip, derlenmesi.</li><li>• Demir yüksek fırını baca çamuru numunesinin detaylı kimyasal (XRF) ve mineralojik (XRD, Optik/cevher mikroskobu) karakterizasyonu</li><li>• Elde edilen sonuçların literatür sonuçlarıyla karşılaştırılması.</li></ul>
2	<ul style="list-style-type: none"><li>•Fiziksel özelliklerin belirlenmesi (Yoğunluk, elek analizi vs.)</li><li>• Liç testleri öncesi ön deneme çalışmaları ve deneysel düzeneklerin teyiti.</li><li>• Ön iyonik sıvı liç testleri</li></ul>
3	<ul style="list-style-type: none"><li>•İyonik sıvı liçi testleri (farklı dozlar, farklı katı oranları, farklı süre ve sıcaklıklar). Tüm analitik ölçümler. Tüm deneysel çalışmalar tam faktöriyel dizayn çalışması esasına göre yürütülecek ve sonuçlar istatistiksel olarak ANOVA (Analysis of the Variance) yöntemiyle değerlendirilecektir.</li><li>• Malonic acid liç testleri sonucunda optimum liç şartlarının belirlenmesi.</li></ul>
4	Tüm laboratuvar verilerinin derlenmesi ve ANOVA yöntemi ile nihai değerlendirilmesi.

### 7.1. Materyal

Yapılacak olan bütün deney çalışmalarımızda hammadde ihtiyacımız olan demir yüksek fırını baca çamuru tozları Zonguldak Ereğli’de bulunan Ereğli Demir-Çelik fabrikasından gelmektedir. Firma demir yüksek baca çamuru tozları fabrika sahasında biriktirmektedir. Bu demir yüksek fırını baca çamurlarından rastgele bir miktar alınarak bunların XRF cihazı yardımıyla kimyasal analizi yapılmıştır. Bu demir yüksek fırını baca çamurlarının içeriğinde neler olduğunu gözle tespit etmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının kimyasal analizleri aşağıda ayrı başlık altında detaylıca açıklanmaktadır.

Tez çalışması kapsamında kullanılan demir yüksek fırını baca çamuru tozları Ereğli/Zonguldak’ta bulunan Ereğli Demir-Çelik A.Ş.’nin demir- çelik üretim tesisinden temin edilmiştir. Çamur kıvamında yaklaşık 100 kg olarak temin edilen atık numunesinin kimyasal analiz Cumhuriyet Üniversitesi’ne bağlı CÜTAM (İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma

Merkezinde) yaptırılmıştır. Elek analizi ve yoğunluk analizi Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Cevher hazırlama Anabilim Dalı laboratuvarında yapılmıştır. Mineralojik analiz ise Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümünde yapılmıştır. Kullanılan cihazların marka ve modelleri aşağıdaki Tablo 7’de verilmiştir.

**Tablo 7.** Deneyde kullanılan cihazlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

<b>Kullanılan cihaz/malzeme</b>	<b>Markası/özellikleri</b>
XRF	Thermal sentetic/
XRD	
Elek Analizi	Octagon 2000
SEM	
OPTİK Görüntüleme	

## 7.2. Metod

Hazırlanacak numune demir yüksek fırını baca çamuru tozları olacaktır. Bu doğrultuda hazırlanan numunenin karakterizasyon işlemlerinden önce çamur halde bulunan numunenin içinde bulunan nemin uzaklaştırılması için etüv fırınlarında kurutulmuştur. Daha sonra karışımın yoğunluğu bulunarak standart elek analizi (kümülatif elek analizi) yapılmıştır. Kümülatif elek analizi yapılan numune her bir elek aralığının kimyasal analizi yapılarak bu atıktaki elementlerin hangi tane boyutlarında çinko ve demir metali içeriği fazlalığı belirlenmiştir. Mineralojik özellikleri için ise XRD, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çinko metalinin uzaklaştırılması için önceden belirlenen iyonik sıvılar ( Üre, Ethalin, Oksalik asit, Sülfürik asit ve malonik asit ) ile sıcaklık, karıştırma hızı, süre, iyonik sıvı miktarı ve saf su miktarı parametreleri sırası ile sabit tutularak karıştırmalı liç ön deneyler yapılmıştır.

Yapılan ön deneylerin sonuçlarına bakılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda Design Expert programında ANOVA tasarımı kullanılarak matematiksel model belirlenerek optimum atıktan optimum çinko metali giderim şartları belirlenmiştir.

### 7.2.1. Demir Yüksek Fırını Baca Çamuru Tozlarının Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan demir yüksek fırını baca çamuru tozları Zonguldak ili Ereğli ilçesinden bulunan Ereğli Demir-Çelik AŞ'den temin edilmiştir.

İşletmede bulunan atık sahasından alınan 100 kg alınarak Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne getirilmiş. Çalışma koşulları ve parametreleri sırası ile aşağıda anlatılmıştır.

### 7.2.2. Karakterizasyon İşlemleri

#### 7.2.2.1. Fiziksel Özellikleri

##### 7.2.2.1.1. Kurutma

Demir yüksek fırını baca çamuru tozları belirli oranlarda içerdiği nem miktarı ve toz boyutta olmasından kaynaklı topaklanmalar meydana geldiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı öncelikle malzemenin tamamı etüvde (kurutma fırınında); **100 °C'de** 16 saatte kurutularak içerdiği nemden uzaklaştırılmıştır. Aşağıda ki Şekil 12'de etüv fırını gösterilmiştir.



Şekil 12. Kurutma (Etüv) fırını.

### 7.2.2.1.2. Elek Analizi

Hazırlanan numunenin liç testleri ve numunenin içeriğinin tane boyutu bazında görülebilmesi için standart elek fraksiyonuna tabi tutulmuştur. Elek fraksiyonun dağılımı aşağıdaki Tablo 8’de ve elek makinesinin görünümü Şekil 13’de gösterilmiştir.

**Tablo 8.** Karışım numunesinin elek analizi sonuçları.

<b>KARIŞIM NUMUNESİ STANDART ELEK ANALİZİ</b>		
<b>Tane Boyutu (10<sup>-3</sup>mm)</b>	<b>Ağırlığı (Gr)</b>	<b>Karışım Numunesi İçindeki Yüzde Oranı (%)</b>
+425-300	90,4	6,02
+300-212	60,2	4,01
+212-150	281,69	18,77
+150-106	379,17	25,278
+106-75	268,44	17,896
+75-53	277,13	18,475
+53-38	78,14	5,209
+38-38	49,18	3,278
-38	6,86	0,457
Eleme esnasında oluşan kayıp	8,79	0,586
Toplam	1500	100



Şekil 13. Elek Analizi düzeneği.

#### 7.2.2.1.3. Numunelerin Yoğunluğunun Belirlenmesi

Hazırlanan demir yüksek fırını baca çamuru tozunun yoğunluğunu belirlemek üzere C.Ü. Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Cevher Hazırlama laboratuvarında yapılmıştır. Öncelikle demir yüksek fırını baca çamuru tozunun homojenliği için karelej-dörtleme yöntemiyle homojen bir biçimde karıştırılmıştır. Standart yoğunluk deneyi yapılmıştır.

$G_P$  = piknometre ağırlığı

$G_{PN}$  = piknometre+ numune

$G_{PNS}$  = piknometre+ numune+su

$G_{PS}$  = piknometre+ su

$S_{IVI}$  =  $G_{PS} + G_P$

$S_{IVII}$  =  $G_{PNS} + G_{PN}$

$S_{IVI} - S_{IVII}$  = Numunenin hacmi kadar yer kaplayan suyun ağırlığı

$D$  = yoğunluk

$D_N$  =  $G_{PN} + G_P / S_{VI} + S_{VII}$

$D_{Su}$  = 0,9954 g/cm<sup>3</sup> alınacaktır.

$D$  =  $M/V$

$$M = G_{PN} - G_P$$

$$G_P = 41,21 \text{ gr}$$

$$G_{PN} = 57,62 \text{ gr}$$

$$G_{PNS} = 104,70 \text{ gr}$$

$$G_{PS} = 91,04 \text{ gr}$$

$$M = G_{PN} - G_P$$

$$= 57,62 - 41,21 \text{ gr}$$

$$= 16,41 \text{ gr}$$

$$S_{IVI} = 91,04 - 41,21 \text{ gr}$$

$$= 49,83 \text{ gr}$$

$$S_{IVIII} = 104,70 - 57,62 \text{ gr}$$

$$= 47,08 \text{ gr}$$

$S_{IVI} - S_{IVIII} =$  numunenin hacmi kadar yer kaplayan kütlesi

$$49,83 - 47,08 = 2,75 \text{ gr}$$

$$D_{S_{IVI}} = 0,9666 \text{ gr/cm}^3$$

$$0,9966 = 2,75 / V_{\text{cevher}}$$

$$V_{\text{cevher}} = 2,7593 \text{ cm}^3$$

$$D_{\text{cevher}} = 16,41 / 2,7593 \text{ gr/cm}^3$$

$$= 5,9471 \text{ gr/cm}^3 \text{ malzemenin yoğunluğu}$$

### **7.2.3. Kimyasal Analizler**

#### **7.2.3.1. XRF (X-Ray Fluorescence) Analizi**

Demir yüksek fırını baca çamuru tozu üzerine gönderilen X ışını ile oluşan floresans, X ışınları kristal spektrometre ile analiz edilerek farklı açılardan gelen pik şiddetlerine bağlı olarak malzeme elementleri ve konsantrasyonlarını belirlemede kullanılır. Aşağıda ki Şekil 14'te XRF cihazı gösterilmiştir.



**Şekil 14.** XRF Cihazı resmi.

Demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının XRF analizi, C.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Thermo Scientific marka XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRF analizi tablo 9'da gösterilmiştir. Tablo 9'da görüldüğü üzere numune %67,900 Fe, %0,531 Zn, % 0,051 P, % 0,149 S ve %1,343 Al içermektedir.

**Tablo 9.** Numunenin XRF analiz sonuçları.

<b>Bileşik</b>	<b>Ağırlık (%)</b>
<b>Fe</b>	67,900
<b>Zn</b>	0,531
<b>Ca</b>	8,798
<b>Si</b>	1,101
<b>Al</b>	1,343
<b>S</b>	0,149
<b>P</b>	0,051
<b>Bal</b>	17,472
<b>Cl</b>	0,071
<b>Pb</b>	0,008

#### **7.2.3.2. XRD (X-Ray Crystallography) Analizi**

Liç işlemlerinde kullanılan atıkların mineralojik yapısı çözünme davranışı açısından önemli rol oynamaktadır. Mineralojik yapının belirlenmesi, atık içinde bulunan elementlerin oluşturduğu fazların tespiti ile mümkündür. Özellikle projenin ana amacı olarak demir yüksek fırını baca çamuru tozları içinde bulunan çinkonun uzaklaştırılması olduğu için çinko metalinin atık içinde bulunuş şekli, çözünme davranışı açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle liç deneyleri öncesinde X-Ray Difraksiyonu (XRD) metodu kullanılarak atıkların faz analizi yapılmıştır.

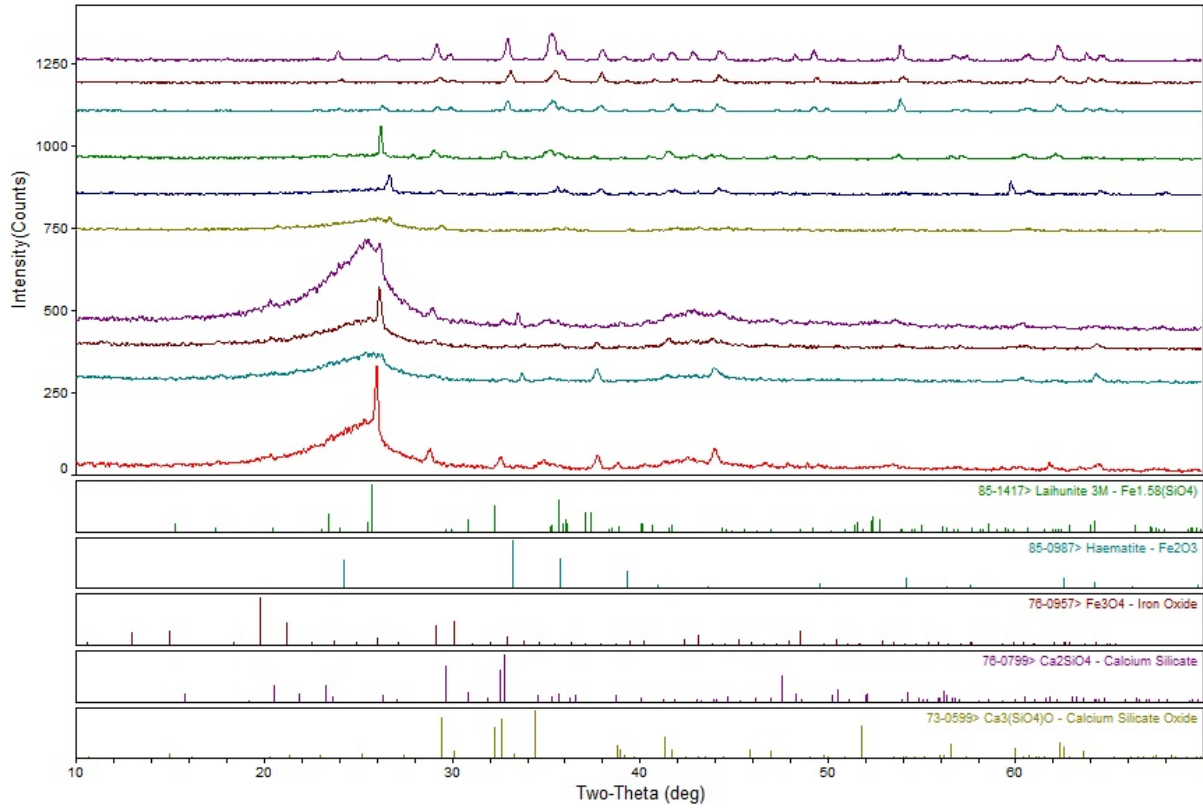
Demir yüksek fırını baca çamuru tozları XRD analizi, C.Ü Jeoloji Mühendisliği Bölümünde bulunan XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizinde verilen Tablo 10'da verilen aletsel parametreler kullanılmıştır.



**Tablo 10.** XRD analizinde kullanılan parametreler.

Parametreler	Değeri
Anot	Cu (K $\alpha$ :1,5406)
Diverjan slit	Slit fixed 0,4785o
Program receiving slit	0,1 mm
Voltaj	45 Kv
Akım	40 mA
2 $\Theta$	5-80°

Proje de kullanılacak demir yüksek fırını baca çamuru tozları numunesinin XRD analiz sonucu Şekil 15'te verilmiştir.



**Şekil 15.** XRD analiz sonuçlarının gösterimi.

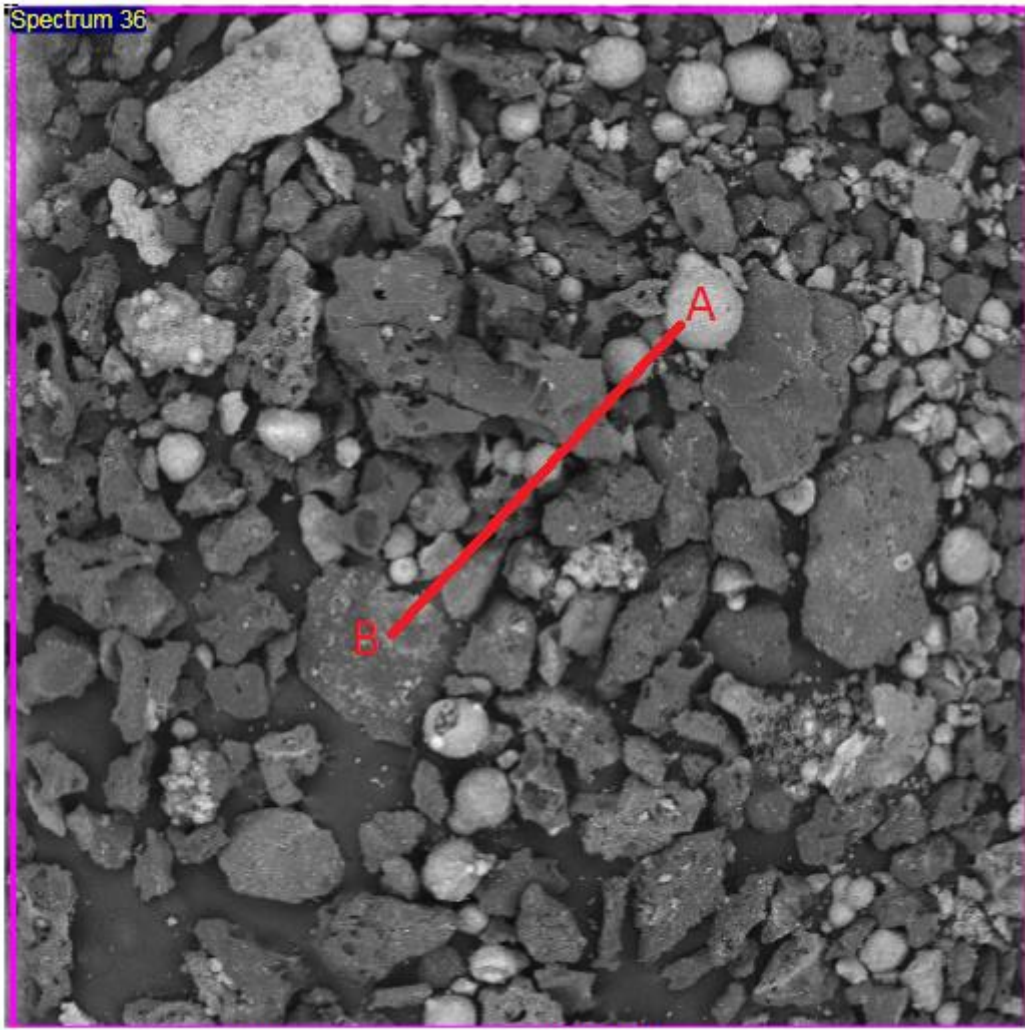
### 7.2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden

geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun bir özelliğidir.

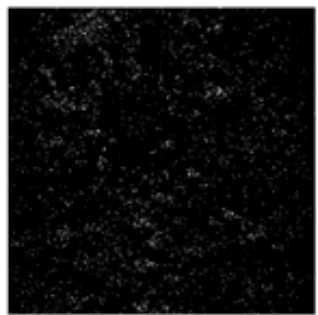
Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; Elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin, numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan olmayan numune incelenebilir. İletken olmayan numuneler çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle kaplanarak incelenebilir hale getirilir.

Demir yüksek fırını baca çamuru SEM analizi, C.Ü İleri Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi (CÜTAM)'da bulunan SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Demir yüksek fırını baca çamuru tozu numunesinin SEM analizi sonuçları da Şekil 16'da verilmiştir. Sem fotoğrafları numunenin kurutulduktan sonra ki orijinal hali ile çekilmiştir.

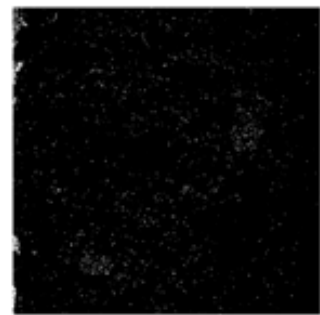


2mm

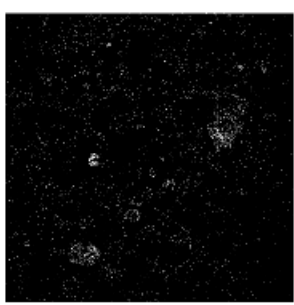
Electron Image 1



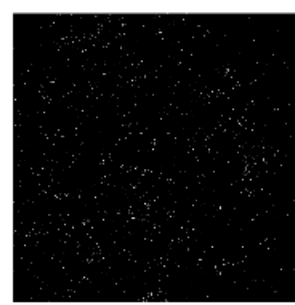
O Ka1



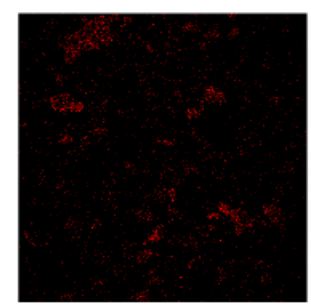
Al Ka1



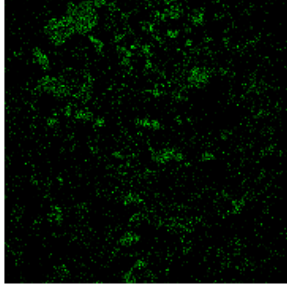
Si Ka1



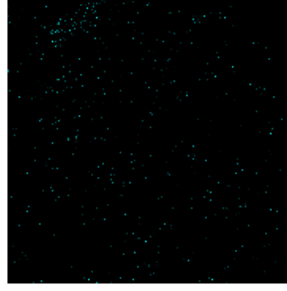
K Ka1



Ca Ka1



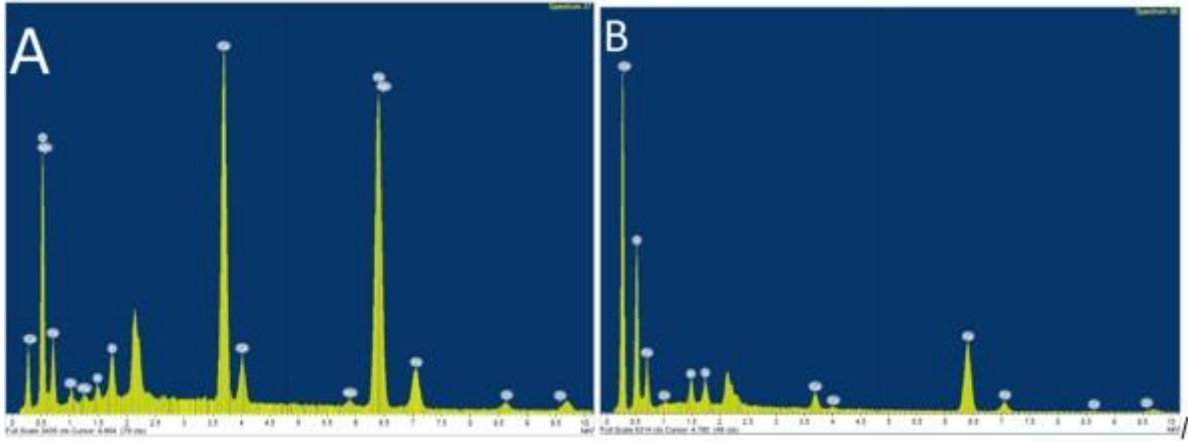
Fe Ka1



Zn Ka1



Mg Ka1\_2



Şekil 16. Demir yüksek fırını baca çamuru SEM fotoğrafı ve EDX haritası

**Tablo 11.** A. Noktasında bulunan element ağırlıkça yüzdeleri.

Element	Ağırlıkça (%)
O	41.17
Mg	0.39
Al	0.64
Si	1.52
Ca	15.20
Mn	0.56
Fe	38.53

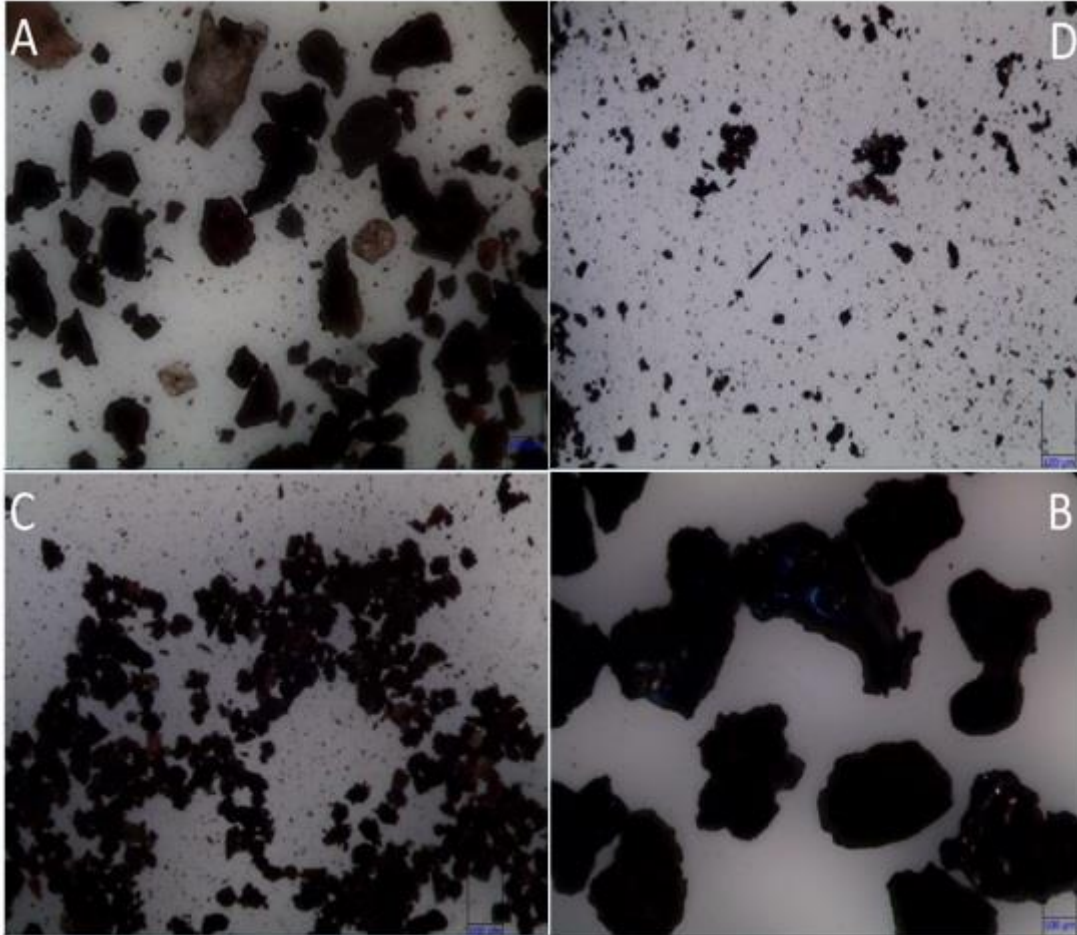
**Tablo 12.** B noktasında bulunan element ağırlıkça yüzdeleri.

Element	Ağırlıkça (%)
O	56.54
Al	3.78
Si	3.31
Ca	2.70
Fe	33.35
Zn	0.32

Yukarıdaki Şekil 16’da Sem fotoğrafları ve EDX grafiklerinde görüldüğü gibi A noktasında bulunan beyaz renkli bölgelerin çinko bulunmamaktadır. Siyah renkli bölgelerin olduğu B noktasında ise çinko görülmektedir. Yukarıdaki Tablo 11 ve 12’de elementlerin yüzde ağırlıkça miktarları verilmiştir. Yukarıda ki fotoğraflardan da anlaşılacağı üzere çinko elementi genellikle siyah renkli taşların içerisinde bulunmaktadır.

#### 7.2.3.4. Optik Görüntüleme Analizi

Demir yüksek fırını baca çamuru tozunun optik görüntülemeleri, C.Ü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan üretim metalürjisi laboratuvarında bulunan optik görüntüleme mikroskop cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Optik görüntülemeler aşağıda ki Şekil 17’de ki resimlerde gösterilmektedir.



Şekil 17. Demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının optik mikroskop görüntüleri.

#### 7.4. Liç Yöntemleri

Liç deneyleri kıymetli metallerin kimyasallar yardımıyla sıvı faz geçmesidir. Çözeltiye alınan metallerin konsantrasyonu belirli bir değere ulaşıncaya kadar bu işleme devam edilir.

Demir yüksek fırını baca çamuru tozu, tanımlayıcı detaylı mineralojik, fiziksel ve kimyasal analizler sonrası yapılacak teorik değerlendirmeler ışığında, laboratuvar ölçekli ön hazırlık ve liç testlerine tabi tutulmuştur. Laboratuvar çalışmalarında kurutulmuş demir yüksek fırını baca çamuru örnekleri kullanılmıştır. Liç testlerinin çalışmaların ilk aşamasında liç parametreleri ve çalışma aralıklarının değerlendirilmesi, uygun reaktif sistemlerinin seçimi amacıyla ön hazırlık testleri yürütülmüştür. Kimyasal ön hazırlık testleri, liç deneylerinin kapsamını belirlemeye yönelik olarak tasarlanmıştır. Bu çalışmaların, liç işlemine etki eden parametreler için uygun aralıkların belirlenmesine ve analitik yöntemlerin test edilmesine olanak sağlayacağı düşünülmüştür.

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar literatürdeki uygulamalar ve teorik bilgiler temel alınarak belirlenmiştir. Ön asit ve iyonik sıvı liçleri deneylerinde; sülfürik asit, ethalin, ethalin ve oksalik asit karışımı, üre ve caolin klorür (CHCL) karışımı, üre ve oksalik asit karışımı, malonik asit ve caolin klorür (CHCL) karışımı kullanılmıştır.

Liç deneylerinde kimyasal reaktif olarak; ( 1:2 m caolin klorür: üre) , Ethalin (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (1:1 M Malonik asit-CHCI), ( 1:1 M ethalin oksalik asit), (1:1 M üre: oksalik asit), ve ( 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanılmıştır.

Liç deneyleri; 200 veya 500 ml'lik beherde, manyetik ısıtıcı üzerinde üstten karıştırma yöntemiyle yapılmıştır. Deneylerde kullanılan liç düzenekleri Şekil 18'de gösterilmiştir. Çözünme işlemlerinde belirlenen miktardaki çözelti behere konulmuş ve istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Çözelti istenilen sıcaklığa ulaşıncaya beherin ağzı açılarak, belirli miktar numune çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra mekanik karıştırıcı ile 300 RPM hızla karıştırma işlemi başlatılmıştır. Liç testleri boyunca reaksiyon sıcaklığı termometre ile sürekli olarak takip edilmiştir. pH ölçümleri her deney öncesinde ve sonrasında yapılmıştır.

Liç deneyleri sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş ve çözelti filtre kâğıdından süzülerek çözünmeyen katı kısmından ayrılmıştır. Süzme esnasında kullanılan iyonik sıvılar da çok hızlı donma olayı yaşandığından, kullanılan iyonik sıvı ile tozun daha iyi bir ayırım sağlamak amacıyla saf su ile yıkanarak etüv fırınına bırakılarak kurutulmuştur. Liç çözeltisi ayrı şekilde alınarak XRF analizi yapılmıştır. Daha sonra kurutulmuş numunenin ağırlık ölçümü yapılarak



malzeme kaybı belirlenerek ve XRF analizi yapılarak numune paketlenerek gerekli görülmesi halinde kullanılmak üzere arşiv numunesi olarak saklanmıştır.



**Şekil 18.** Deney serisinde kullanılan karıştırmalı (Tank) liç düzeneği.

#### **7.4.1. İyonik Sıvıların Hazırlanması**

Proje kapsamında kullanılan iyonik sıvılar hazırlanırken öncelikle hangi oranlarda karıştırılacağı literatürdeki bilgilere bakılarak belirlenmiştir. Projenin amaçlarından birisinin de demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının çevreye zarar vermeyen iyonik sıvılardan geri kazanımının uygulanması olduğu için çevreye zarar veren kimyasallar yerine piyasada iyonik sıvı olarak adlandırılan organikler ile ön liç deneyleri yapıldı. Yapılan deneyler sonrasında çinko metali uzaklaştırma ve demir metalinin kazanım verimleri incelendiğinde belirgin

farklılıkların olması sebebiyle organik iyonik sıvılar kullanılarak deneylere devam edildi. Deneylerde kullanılan iyonik sıvılar ve markaları Tablo 13’ de gösterilmiştir.

**Tablo 13.** Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları.

No	Kimyasal	Marka
1	Malonik Asit ( $C_3H_4O_4$ ) (%99)	Sigma Aldrich
2	Üre ( $CH_4N_2O$ ) (%99)	Sigma Aldrich
3	Choline Chloride ( $C_5H_{14}ClNO$ ) (%98)	Merck
4	Ethalin glikol ( $C_2H_6O_2$ ) (%99)	Sigma Aldrich
5	Oksalik asit ( $C_2H_2O_4$ ) (%99)	Merck

Ürünlerin katalog bilgileri ve XRF sonuçları kullanılarak gerekli iyonik sıvı miktarı hesaplandı ve birbirleri ile karıştırılarak iyonik sıvılar hazırlandı. Hazırlanan iyonik sıvıların homojen olmasını sağlamak için manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Şekil 19’ da sırasıyla üre, malonik asit ve ethalin fotoğrafları verilmiştir.



**Şekil 19.** Üre, Ethalin-oksalik asit ve malonik asit iyonik sıvılarının fotoğrafları.

**Ethalin iyonik sıvısının hazırlanışı:** kolin klorür ( $C_5H_{14}ClNO$ ), kaolin klorid ( $ChCl$ ) ile etilen glikol ( $C_2H_6O_2$ ), (ethylene glycol)) 1:1 molar oranda karıştırılır ve 40 °C dereceye ısıtılarak 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonuçta şeffaf bir sıvı elde edilmiş ve bu sıvı kullanılmak üzere hava geçirmez cam şişelerde saklanmıştır. Ethalin iyonik sıvısının hazırlanışı aşağıda ki Şekil 20’de gösterilmiştir.



**Şekil 20.** Ethalin iyonik sıvısının hazırlık aşamalarının fotoğrafları.



**Kaolin klorür – üre iyonik sıvısının hazırlanışı;** ChCl ve üre 120 °C de vakum altında 10 saatten fazla kurutulmuştur. 1:2 molar oranda karışım ötektik kompozisyona denk gelmekte (Ötektik kompozisyon: ağırlıkça %46,2 üre ve % 53,8 ChCl), bu orandaki karışım su banyosunda vakum altında 90 °C de homojen renksiz sıvı (Şekil 10’da ) elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Sonra 120 °C de vakum altında 5 saatten fazla sürede iyice suyu uzaklaştırılmıştır. Kaolin klorür- üre iyonik sıvısının hazırlanış aşamaları aşağıda ki Şekil 21’de gösterilmiştir.



**Şekil 21.** Kaolin klorür- üre iyonik sıvısının hazırlık aşamaları fotoğrafları.

**Kaolin klorür–Malonik asit iyonik sıvısının hazırlanışı;** ChCl ve Malonik asit 1:1 molar oranda 24 saat karıştırılıp 60 °C şeffaf bir sıvı (Şekil 22) elde edilir.



**Şekil 22.** Kaolin klorür- malonik asit iyonik sıvısı hazırlık aşamaları fotoğrafları.

## 7.5. Ön Deney Çalışmaları

Demir yüksek fırını baca çamuru tozları karıştırılmalı liç deneyleri proje çalışmalarında 3 ana aşamada toplanmaktadır.

**1. Kimyasal liç ön deneyleri:** ilk çalışmaları içeren bu grupta demir yüksek fırını baca çamurunun iyonik sıvılar ile çözündürülebileceği ve hangi iyonik sıvının yüksek oranda çinko ve az miktarda demir uzaklaştırılması araştırılmıştır. Proje önerisinde kimyasal liç deneyleri ve iyonik sıvı parametreleri ve aralıkları literatüre göre yapılmıştır. Ancak literatürdeki bu çalışmalarda genellikle çinko kazanımına göre kullanılarak iyonik sıvılar ile

gerçekleştirilmiştir. Projede ise çinkonun iyonik sıvılar ile çözündürülerek demir yüksek fırını baca çamuru içinden uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Projedeki gibi çalışma literatürde olmadığından ve literatürden esinlenerek planlanan deney çalışmalarının birçoğunda çinko çok az uzaklaştırıldı ya da demir çok yüksek oranda çözündüğü görülmüştür. Bu durum özellikle üre iyonik sıvısı ile yapılan çalışmalarda gerçekleşmiştir. Bazı deneylerde ise örneğin; sülfürik asit ile yapılan deneylerde demir cevheri çok yüksek oranda çözülmüştür. Bu problemlerin çözümü için başka iyonik sıvılar kullanılmaya çalışılmıştır. Örneğin; malonik asit ile birçok deneme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan başarılı sonuç elde edilenlerin bir kısmı aşağıda sunulan ön deneysel çalışmalarda verilmiştir.



**Tablo 14.** Kullanılan iyonik sıvılar ile ilgili örnek deneyler.

İyonik sıvı Adı	İyonik sıvı mik. ( mL )	Num. mik. ( Gr )	Saf su mik. ( mL )	Sıcaklık ( °C )	Süre ( dk )	Karıştırma Hızı ( rpm )	Çözünme mik. ( ppm )	
							Fe	Zn
ÜRE	50	20	0	60	180	300	0	172
Ethalin	50	5	0	60	180	300	0	0
Üre- oksalik asit	42	16,8	0	60	180	300	2964	150
Ethalin- oksalik asit	50+50	5	0	60	180	300	2865	121
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	10	90	60	180	300	13,8 k	184
Manolik asit	50	20	0	60	180	300	17,8k	497

Yukarıda ki Tablo 14'te ile ilgili detaylı açıklamalar aşağıda başlıklar halinde açıklanmıştır.

Deney sonunda kimyasal liç çözeltisi filtre kâğıdının üzerinde vakumlu pompa yardımı ile süzülerek ayrı bir kaba alınmıştır. Daha sonra demir yüksek fırını çamuru saf su ile yıkanarak demir yüksek fırını baca çamurunun içinde oluşan çözeltilerin saf su ile yıkanarak temizlenmesi sağlanmıştır. Filtre kâğıtları üzerindeki tozlar bol saf su ile durularak iyonik sıvı çözeltisinden arındırılmış, etüvde kurutulmuş ve tartılarak elde edilen toplam toz miktarı belirlenmiştir. Bu veriler çinko uzaklaştırma verim hesabında kullanılmıştır.

**2.Malonik asit Ön çalışmalar:** Deneme deneylerinden, karakterizasyon çalışmalarından ve literatür verilerinden faydalanılarak, iyonik sıvı hazırlama ve çinko uzaklaştırma prosesini etkileyen parametrelerin (süre, asit miktarı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık) detaylı olarak incelendiği deney grubundan oluşmaktadır. Bu deney grubunda amaç; optimizasyon deneylerinde seçilecek sınır değerlerinin belirlenmesi olarak tanımlanabilir. Bu amaç doğrultusunda sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, süre ve iyonik sıvı miktarı gibi proses için önemli sonuç faktörleri incelenmiştir.

**3.Optimizasyon Çalışmaları:** Toplanan bütün veriler eşliğinde bir optimizasyon deney listesi çıkartılmıştır. Bu deney listesi eşliğinde yapılan deneyler Design Expert yazılımı ile yorumlanarak. İyonik sıvı prosesini tanımlayan matematiksel denklemler oluşturulmuştur. Elde edilen matematiksel modeller sayesinde prosesi etkileyen parametreler hakkında detaylı bilgi sahibi olmak mümkün olmuştur. Bunun yanı sıra bu yöntemle matematiksel hesaplar yaparak,

deney yapmadan karıştırma hızı, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı hakkında fikir sahibi olmak mümkün olmuştur.

## 7.6. İyonik Sıvı İle Yapılan Ön Deney Çalışmaları

Avustralya, Amerika ve Avrupa ülkeleri başta olmak üzere tüm dünyada iyonik sıvıların farklı kullanım alanlarına yönelik yoğun araştırmalar yapılmakta ve bu maddelerin çeşitli cevherlerin çözündürme ve ekstraksiyon işlemleri üzerindeki gerçek potansiyelleri irdelenmektedir. Elde edilen veriler, demir dışı metallerin hidrometalurjik uygulamalarında çevre dostu iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin umut verici olduğunu ortaya koymaktadır. İyonik sıvılar, bir organik katyon ve bir organik veya inorganik anyondan oluşan genellikle oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, yeni nesil ergimiş tuzlar olup, kimyasal çözündürme proseslerinde kullanılan geleneksel asitlere göre yüksek liç verimi sağlaması yanında; düşük toksisite, düşük buhar basıncı ve minimum çevresel etki gibi üstünlüklere sahiptirler. Globalleşen ekonomi çerçevesinde, verimliliğin en üst düzeyde olması gerekliliği, aktivitesi ve seçiciliği yüksek, moleküler düzeyde yapısal kontrole elverişli çözücü/ ekstraktant arayışını hızlandırmıştır. Çünkü bu durum hem ekonomik hem de çevresel yararları birleştirecektir. İdeal çözücü ve ekstraktantlar düşük buhar basıncı, düşük toksisite, termal ve kimyasal kararlılık ve tekrar kullanılabilirlik gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca bu çözücüler bir kimyasal tepkimenin yüksek verimde ve seçicilikte (%100) olmasını sağlamalıdır. İyonik sıvılar sahip oldukları eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bu ihtiyaçları büyük ölçüde karşılamaktadırlar. [1,2]

Bu tez çalışmasında farklı iyonik sıvılar kullanılarak çinko çözünme verimi yükseltilmesi hedeflenmiştir. Demir yüksek fırını baca çamurunun geri dönüşümde kullanılma olanakları araştırılmıştır.

### 7.6.1. Üre İle İlgili Yapılan Ön Deney Çalışmaları

Deney ile ilgili yapılan örnek çalışma Tablo 15’de gösterilmiştir.

**Tablo 15.** Üre ile ilgili örnek çalışmalar.

İYONİK SIVI ADI	İYO. SIVI MİK. (mL)	NUM. MİK. (GR)	SAF SU MİK. (ML)	SICAKLIK (°C)	SÜRE (DK)	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ÇÖZÜNME MİK. (PPM)	
							Fe	Zn
ÜRE	50	20	0	60	180	300	0	172

Çinko ve demir metallereinin çözünme miktarları incelendiğinde demir metalinin hiç çözülmediği ve çinko metalinin ise az miktarda çözüldüğü görülmüştür. Çinko metali çözünme verimi düşük olduğundan ve ürenin deney esnasında ve sonrasında hızlı bir şekilde donmasından kaynaklı üre ile yapılan deneyler sonlandırılmıştır. Tablo 15’de yapılan deneylerin sonuçları gösterilmiştir.

### 7.6.2. Ethalin İle İlgili Yapılan Ön Deney çalışmaları

Deney ile ilgili yapılan örnek çalışma Tablo 16’da gösterilmiştir.

**Tablo 16.** Ethalin ile ilgili örnek çalışmalar.

İYONİK SIVI ADI	İYO. SIV. MİK. (mL)	NUM. MİK. (gr)	SAF SU MİK. (mL)	SICAKLIK (°C)	SÜRE (DK)	KARIŞTIRMA HIZI (RPM)	ÇÖZÜNME MİK. (PPM)	
							Fe	Zn
Ethalin	50	5	0	60	180	300	0	0

Ethalin ile yapılan çalışmalarda demir yüksek fırını baca çamuru tozları içinde bulunan çinko ve demir metallereinin çözülmediği görülmüştür. Ayrıca ethalin endüstride çok pahalı bir iyonik sıvı olmasından dolayı kullanılması pek uygun görülmemiştir.

### 7.6.3. Üre-Oksalik Asit İle İlgili Ön Deney Çalışmaları

Deney ile ilgili yapılan örnek çalışma Tablo 17’de gösterilmiştir.

**Tablo 17.** Üre- oksalik asit ile ilgili örnek deneyler.

İYONİK SIVI ADI	İYO. SIV. MİK. (mL)	NUM. MİK. (GR)	SAF SU MİKTA RI (ML)	SICAKLIK (°C)	SÜRE (DK)	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ÇÖZÜNME MİK. (PPM)	
							Fe	Zn
Üre- oksalik asit	42	16,8	0	60	180	300	2964	150

Üre- oksalik asit ile yapılan bu çalışmamızda ise demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının ana bileşenini oluşturan demir metalinin çok yüksek miktarda çözüldüğü ve uzaklaştırılmasını istediğimiz çinko metalinin ise az miktarda çözüldüğü görülmüştür. Bu durum projemizde istenilen ve hedeflenen durum olmadığından bu çalışmada sonlandırılmıştır.

#### 7.6.4. Ethalin- Oksalik asit İle İlgili Ön Deney Çalışmaları

Deney ile ilgili yapılan örnek çalışma Tablo 18’de gösterilmiştir.

**Tablo 18.** Ethalin- oksalik asit ile ilgili ön deney çalışmaları sonuçları.

İYONİK SIVI ADI	İYO. SIV. MİK. (mL)	NUM. MİK. (GR)	SAF SU MİK. (ML)	SICAKLIK (°C)	SÜRE (DK)	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ÇÖZÜNME MİK. (PPM)	
							Fe	Zn
Ethalin- oksalik asit	50+50	5	0	60	180	300	2865	121

Ethalin- oksalik asit ile yapılan çalışmalarda, üre- oksalik asit ile yapılan çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan demir metali çözünme verimi yüksek çinko metalinin ise düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum kabul etmediğimiz bir durum olduğu için bu iyonik sıvıdan da vazgeçilmiştir.

#### 7.6.5. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sülfürik Asit) ile İlgili yapılan Ön Deney Çalışmaları

Deney ile ilgili yapılan örnek çalışma Tablo 19’da gösterilmiştir.

**Tablo 19.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sülfürik asit) ile yapılan ön deney çalışmaların sonuçları.

İYONİK SIVI ADI	İYO. SIVI MİK. (mL)	NUM. MİK. (GR)	SAF SU MİK. (ML)	SICAKLIK (°C)	SÜRE (DK)	KARIŞTIRMA HIZI (RPM)	ÇÖZÜNME MİK. (PPM)	
							Fe	Zn
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	10	90	60	180	300	13,8 k	184

Sülfürik (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile yapılan deneyler de de diğer kullanılan iyonik sıvı çalışmalarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Burada demir metali çok yüksek miktarda çözündüğü için istemediğimiz bir durum oluşmuştur. Bu nedenle sülfürik asit ile yapılan çalışmalarda sonlandırılmıştır.

### 7.6.7. Malonik – CHCl ile konsantrasyonu İle İlgili Yapılan Ön Deney Çalışmaları

Deney ile ilgili yapılan örnek çalışma Tablo 20’de gösterilmiştir.

**Tablo 20.** Malonik asit- CHCl ile yapılan ön deney çalışmaları sonuçları.

İYONİK SIVI ADI	İYO. SIV. MİK. ( mL )	NUM. MİK. ( GR )	SAF SU MİKTARI ( ML )	SICAKLIK ( °C )	SÜRE ( DK )	KARIŞTIRMA HIZI ( RPM )	ÇÖZÜNME MİK. ( PPM )	
							Fe	Zn
Malonik asit	50	20	0	60	180	300	17,8 k	497

Malonik asit ile yapılan deneylerde demir yüksek fırını baca çamuru içerisinde ki ana bileşen demir metali açısından istenilen durum olmasa da çinko metali açısından istediğimiz durum olduğundan, Çalışmalarımıza malonik asit ile devam ettik. Çözünme verimini etkileyecek parametrelerde yapılacak değişikliklerle istenilen seviyelere gelmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Aşağıda malonik asit ile ilgili çalışmaların detayları anlatılmıştır.

### 7.6.7.1. Malonik Asit (%) İyonik Sıvısı Miktarının Belirlenmesi İle İlgili Çalışmalar

Ön deneyler ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda ki Tablo 22’de gösterilmiştir.

**Tablo 21.** Belirlenen farklı % malonik asit miktarı parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.

Deney Nu.	İyo. Sıv. Mik. (mL)	Saf su mik. (mL)	W <sub>i</sub> (gr)	Sür. (t) (dk)	Sıc. (t) (°C)	Karış. hızı (RPM) (dev/dk)	W <sub>f</sub> (gr)	% Zn <sub>i</sub>	% Zn <sub>f</sub>	% Fe <sub>i</sub>	% Fe <sub>f</sub>	% Ca <sub>i</sub>	% Ca <sub>f</sub>
A33	50	0	20	180	60-70	300	13,9	0,5	0,067	67,9	81,6	8,7	2,3
A35	45	5	20	180	60-70	300	13,7	0,4	0,081	72,5	81,6	5,8	1,3
A36	35	15	20	180	60-70	300	15,0	0,5	0,071	72,08	80,4	5,5	0,9
A37	25	25	20	180	60-70	300	14,3	0,4	0,048	72,72	77,5	6,0	2,2
A38	5	45	20	180	60-70	300	19,1	0,4	0,432	73,15	74,3	6,4	3,4
A39	10	40	20	180	60-70	300	17,2	0,5	0,23	75,72	71,6	5,4	4,8
A40	15	35	20	180	60-70	300	16,3	0,5	0,107	74,45	73,1	5,8	3,4
A41	20	30	20	180	60-70	300	15,0	0,5	0,061	74,81	75,1	5,3	3,7

Wi: İlk ağırlık, t: süre, T: sıcaklık, Wf: son ağırlık, Zni: ilk durumda çinko miktarı Znf: son durumda çinko miktarı, Fei: ilk durumda demir miktarı, Fef: son durumda demir miktarı, Cai: ilk durumda kalsiyum miktarı, Caf: son durumda kalsiyum miktarı

DeneySEL çalışmalar esnasında malonik asit miktarının artırılması sonucunda çinko metali verimine etkisinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Demir metali verimine de etkisi vardır fakat asıl istenilen çinko metalinin uzaklaştırılması olduğu için demir metalinin bir miktar çözünmesi kabul edilmiştir. Tablo 22 ve 23’de malonik asit miktarının artırılmasının verimsel tablosu ve Şekil 23’de de yapılan ön deneylerin verimsel grafikleri gösterilmiştir.

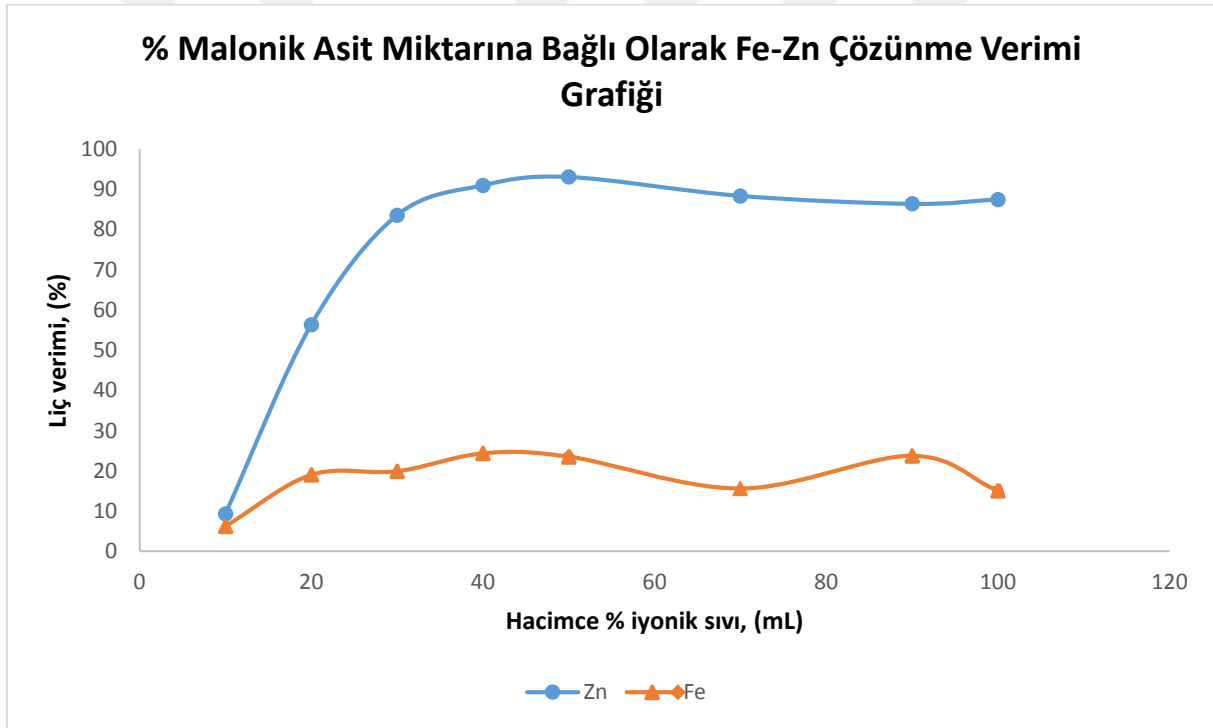
**Tablo 22.** Belirlenen farklı % malonik asit miktarı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.

% İyonik sıvı miktarı	% Zn çözünen	% Fe çözünen	% Ca çözünen
100	91.21	16.24	81.18
90	88.56	22.48	84.07
70	89.33	15.75	87.02
50	92.98	23.51	73.01
40	16.42	2.83	49.05
30	60.68	18.27	23.68
20	83.46	19.88	51.84
10	90.90	24.33	47.44



**Tablo 23.** Belirlenen farklı % malonik asit miktarı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.

% İyonik sıvı miktarı	% Zn çözünen	% Fe çözünen	% Ca çözünen
10	9.26	6.20	32.94
20	56.23	18.99	100.00
30	83.46	19.88	51.84
40	90.90	24.33	47.44
50	92.98	23.51	73.01
70	88.28	15.60	87.02
90	86.29	23.74	75.09
100	87.40	15.05	82.02



**Şekil 23.** Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.

Şekil 23’de % malonik asit miktarına bağlı olarak Fe - Zn - Ca metalleri çözünme verimi grafiği verilmiştir. Grafikte de gösterildiği gibi iyonik sıvı miktarı arttıkça çinko metali çözünme verimi artmaktadır ve % 40 oranında iyonik sıvı miktarından sonra çinko metali çözünme veriminde bir değişim gözlenmemektedir. Demir metalinde ise çözünme verimi ise % 40 oranına kadar artmakta iken bundan sonra herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu durumda iyonik sıvı miktarı liç verimini yüksek oranlarda etkilemektedir.

### 7.6.7.2. Katı/Sıvı Oranına Bağlı Yapılan Ön Deney Çalışmaları

Ön deneyler ile ilgili çalışmalar tablo 24'de gösterilmiştir.

**Tablo 24.** Belirlenen farklı katı/sıvı oranı parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.

Deney Nu.	İyo. Sıv. Mik. (mL)	Saf su mik. (mL)	W <sub>i</sub> (gr)	Sür. (t) (dk)	Sıc. (t) (°C)	Karış. hızı (RPM) (dev/dk)	W <sub>f</sub> (gr)	% Zn <sub>i</sub>	% Zn <sub>f</sub>	% Fe <sub>i</sub>	% Fe <sub>f</sub>	% Ca <sub>i</sub>	% Ca <sub>f</sub>
A44	9	40	10	180	60-70	300	7,0	0,5	0,05	72,1	80,6	6,3	1,3
A43	12	40	10	180	60-70	300	6,9	0,4	0,08	74,5	79,8	5,3	1,4
A45	21	40	10	180	60-70	300	5,9	0,5	0,03	74,2	85,4	5,7	0,5
A46	30	40	10	180	60-70	300	5,6	0,4	0,01	72,8	85,6	5,6	0,2

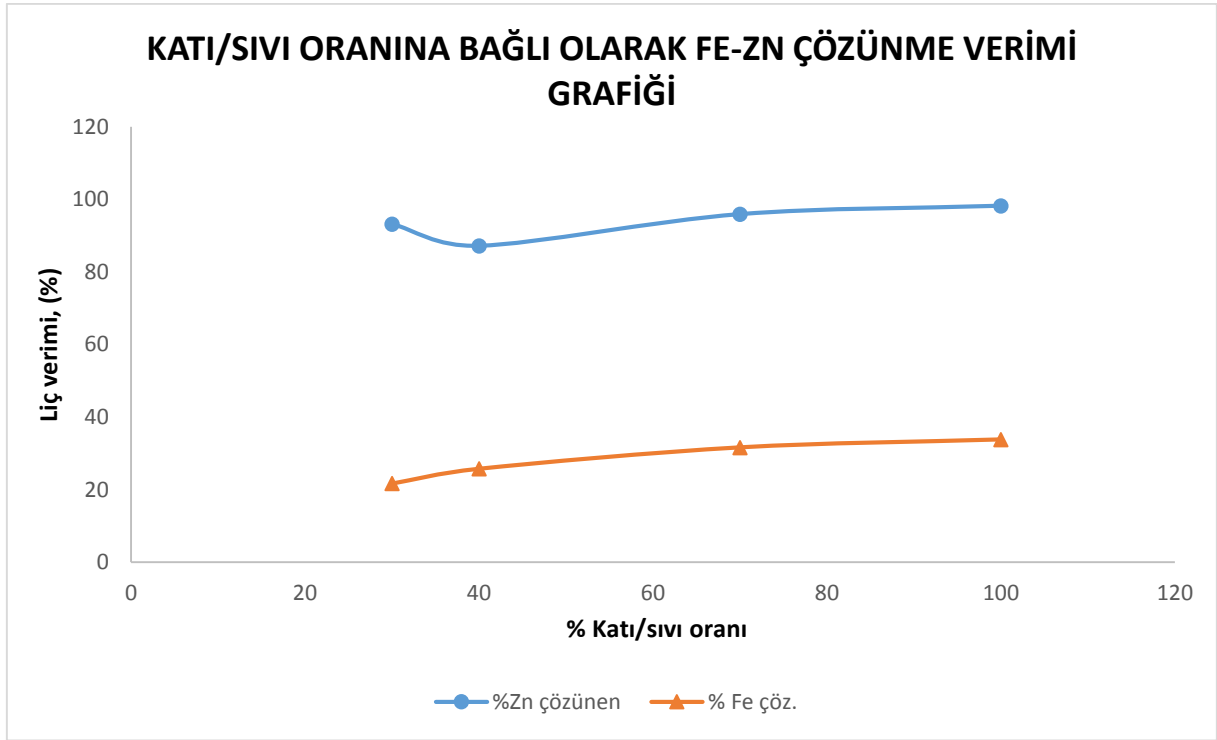
Wi: İlk ağırlık, t: süre, T: sıcaklık, Wf: son ağırlık, Zn<sub>i</sub>: ilk durumda çinko miktarı, Zn<sub>f</sub>: son durumda çinko miktarı, Fe<sub>i</sub>: ilk durumda demir miktarı, Fe<sub>f</sub>: son durumda demir miktarı, Ca<sub>i</sub>: ilk durumda kalsiyum miktarı, Ca<sub>f</sub>: son durumda kalsiyum miktarı

Katı/sıvı miktarlarına bağlı yapılan deney serisinde katı/sıvı oranının iyi belirlenmesi ile çinko metalinin uzaklaştırma verimine etkisinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yaklaşık çinko metalinin çözünme verimi % 93'e çıkmıştır. Sadece 40 mL değer aralığında çinko metalinde çözünme veriminde az miktarda düşüş gözlemlenmiştir. Aşağıdaki Tablo 25'de ise çinko – demir - kalsiyum metallerinin çözünme verimleri incelenmiştir

**Tablo 25.** Belirlenen farklı katı/sıvı oranı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.

% katı/sıvı oranı	% Zn çözünen	% Fe çözünen	% Ca çözünen
30	93.2	21.6	84.6
40	87.2	25.7	80.8
70	95.9	31.6	93.8
100	98.2	33.8	97.2

Yukarıda ki Tablo 25'te görüldüğü gibi katı/sıvı oranının iyi belirlenmesi çinko metalinin çözünme verimini yüksek miktarda artırırken demir metali verimini de az miktarda arttırmıştır. Bu durum olmasını istediğimiz durumdur. Aşağıdaki Şekil 24'te de çinko – demir metalleri çözünme verimi eğrileri gösterilmiştir.



**Şekil 24.** Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.

Yukarıdaki Şekil 24'te katı/sıvı oranına bağlı Fe-Zn metalleri çözünme verimi eğrisi verilmiştir. Eğri de görüldüğü üzere katı-sıvı oranı arttıkça çinko ve demir metallerinin çözünme verimleri artmaktadır. % 70 katı/sıvı oranı aralığında sonra çözünme verimleri en yüksek oranlara ulaştığı gözlenmiştir. Çinko metali en % 90 üzeri çözünme gerçekleşirken demir metali ise % 30 oranında çözünme gerçekleşmiştir. Çinko metali açısından istediğimiz sonuç olsa da demir metali açısından istediğimiz sonuç olmamıştır. Fakat demir metali açısından da kabul edilebilir bir sonuca ulaştığımız görülmektedir.

### 7.6.7.3. Karıştırma Hızına Bağlı Yapılan Ön Deneyler

Ön deneyler ile ilgili çalışmalar tablo 26’da gösterilmiştir.

**Tablo 26.** Belirlenen farklı karıştırma hızı parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.

Deney Nu.	İyo. Sıv. Mik. (mL)	Saf su mik. (mL)	W <sub>i</sub> (gr)	Sür. (t) (dk)	Sıc. (t) (°C)	Karış. hızı (RPM) (dev/dk)	W <sub>f</sub> (gr)	% Zn <sub>i</sub>	% Zn <sub>f</sub>	% Fe <sub>i</sub>	% Fe <sub>f</sub>	% Ca <sub>i</sub>	% Ca <sub>f</sub>
A47	10	40	20	180	60-70	0	18,9	0,4	0,2	72,0	60,8	5,5	2,7
A48	10	40	20	180	60-70	100	16,3	0,4	0,2	72,0	78,2	6,0	1,3
A49	10	40	20	180	60-70	300	17,0	0,4	0,1	73,6	64,9	5,5	1,3
A50	10	40	20	180	60-70	500	17,2	0,4	0,2	74,7	68,6	5,7	1,2
A51	10	40	20	180	60-70	700	16,6	0,5	0,2	72,2	78,1	6,6	1,5

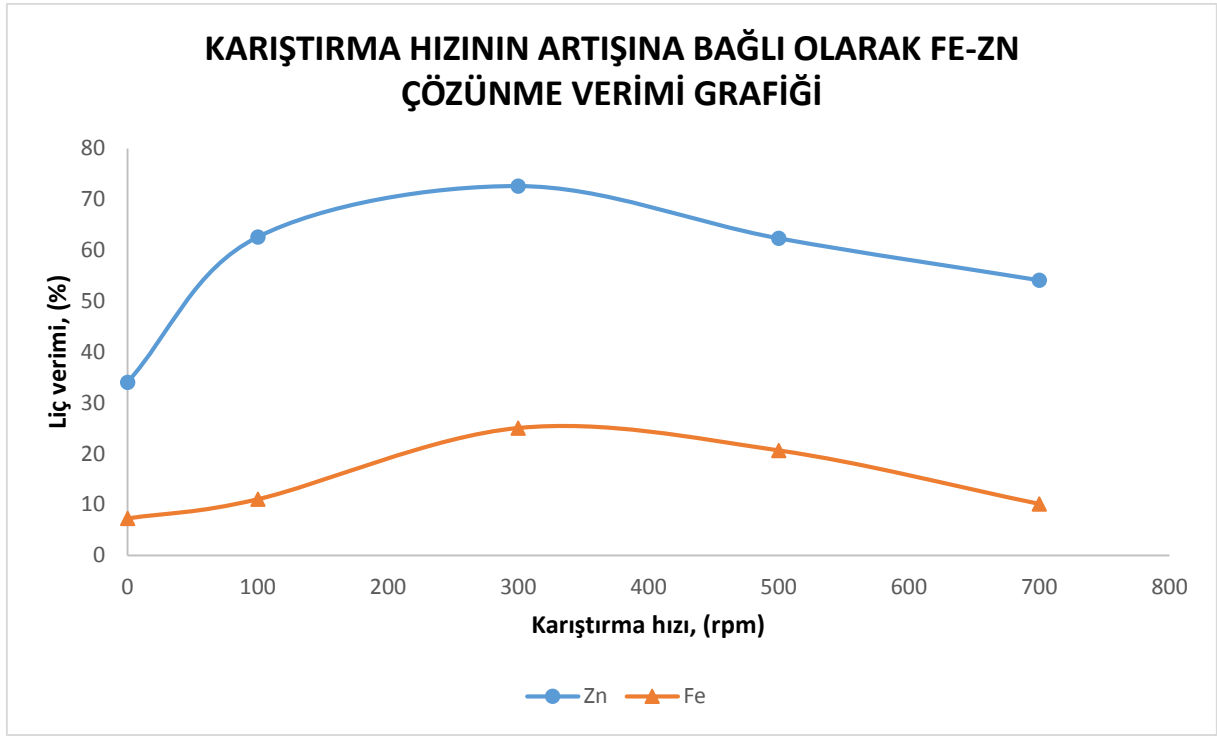
Wi: İlk ağırlık, t: süre, T: sıcaklık, Wf: son ağırlık, Zni: ilk durumda çinko miktarı Znf: son durumda çinko miktarı, Fei: ilk durumda demir miktarı, Fef: son durumda demir miktarı, Cai: ilk durumda kalsiyum miktarı, Caf: son durumda kalsiyum miktarı

Karıştırma hızına bağlı yapılan deney serisinde karıştırma hızının çinko metalinin uzaklaştırma verimine etkisinin çok az olduğu gözlemlenmiştir. Yaklaşık çinko metali verimi % 50’de kalmıştır. Sadece karıştırma hızının 300 Rpm olduğu değer aralığında çinko metali çözünme veriminde artış gözlemlenmiştir. Aşağıdaki Tablo 27’ de ise çinko- demir – kalsiyum metallerinin çözünme verimleri incelenmiştir.

**Tablo 27.** Belirlenen farklı karıştırma hızı parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.

Karıştırma hızı	% Zn çözünen	% Fe çözünen	% Ca çözünen
0	34.05	7.29	45.02
100	62.62	11.06	81.07
300	72.63	25.06	79.93
500	62.37	20.66	81.67
700	54.14	10.17	80.06

Yukarıda ki tablo 27’de görüldüğü gibi karıştırma hızının artışı yalnızca 300 rpm’de artış göstermektedir. Demir metalinde de karıştırma hızı çözünme verimini artırsa da bir noktadan sonra düşüş gözlemlenmiştir. Kalsiyumda metalinde ise sürekli olarak artış görülmektedir.



**Şekil 25.** Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.

Yukarıdaki Şekil 25'te de çinko ve demir metallerinin karıştırma hızına bağlı olarak çözünme eğrileri gösterilmiştir. Eğrilerde de görüldüğü gibi karıştırma hızı düşük ve yüksek tutulursa çözünmeye etkisi ters yönlü olduğu gözlemlenmiştir. Çinko metalinin yüksek verimlerde olması ve demir metalinin çözünme veriminin en düşük aralıkta olması için en ideal aralık 300 dev/dk aralığında olması görülmektedir.

#### 7.6.7.4. Sıcaklık Artışına Bağlı Olarak Yapılan Ön Deney Çalışmaları

Ön deneyler ile ilgili çalışmalar tablo 28’de gösterilmiştir.

**Tablo 28.** Belirlenen farklı sıcaklık parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.

Deney Nu.	İyo. Sıv. Mik. (mL)	Saf su mik. (mL)	W <sub>i</sub> (gr)	Sür. (t) (dk)	Sıc. (t) (°C)	Karış. hızı (RPM) (dev/dk)	W <sub>f</sub> (gr)	% Zn <sub>i</sub>	% Zn <sub>f</sub>	% Fe <sub>i</sub>	% Fe <sub>f</sub>	% Ca <sub>i</sub>	% Ca <sub>f</sub>
A52	10	40	20	180	25	100	16,9	0,5	0,2	71,0	76,6	6,9	1,6
A53	10	40	20	180	40	100	17,2	0,5	0,2	71,1	73,9	6,9	2,5
A48 (A54)	10	40	20	180	60-70	100	16,3	0,4	0,2	82,0	78,2	6,0	1,3
A55	10	40	20	180	80	100	17,5	0,2	0,2	74,0	77,1	6,1	1,7

Wi: İlk ağırlık, t: süre, T: sıcaklık, Wf: son ağırlık, Zni: ilk durumda çinko miktarı Znf: son durumda çinko miktarı, Fei: ilk durumda demir miktarı, Fef: son durumda demir miktarı, Cai: ilk durumda kalsiyum miktarı, Caf: son durumda kalsiyum miktarı

Yukarıda ki tablo 28’de görüldüğü üzere Sıcaklık artışına bağlı yapılan deneylerde 25, 40, 60 ve 80 °C’ derece aralıkları seçilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en iyi çinko metali çözünme verimi ve en düşük demir metalinin çözünme verimi 60 °C’ de gerçekleştiği için çalışmalarımızda sıcaklık aralığımızı 60 °C olarak seçtik.

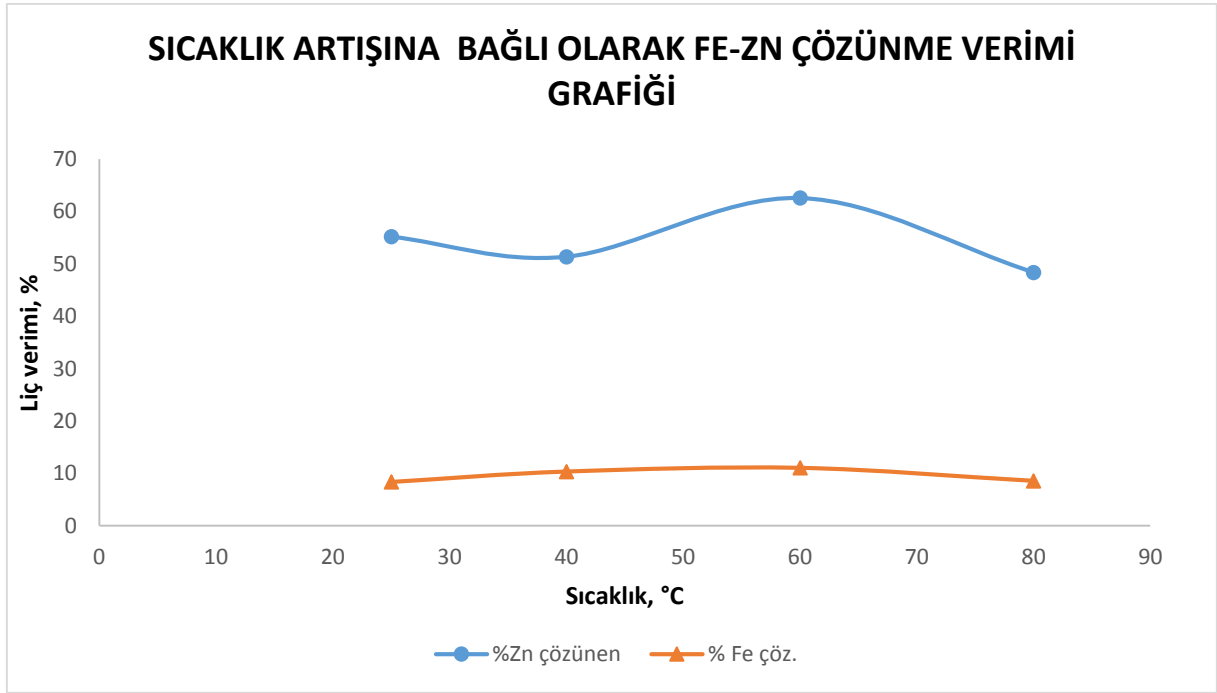
Farklı sıcaklık para metlerinin Zn-Fe-Ca metallerinin çözünme verimleri tablo 28’de gösterilmiştir.

**Tablo 29.** Belirlenen farklı sıcaklık parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.

Sıcaklık ( °C)	% Zn çözünen	% Fe çözünen	% Ca çözünen
25	55.2	8.3	79.4
40	51.3	10.3	68.9
60	62.6	11.0	81.0
80	48.3	8.5	75.3

% Zn: sıcaklığa bağlı çinko çözünme verimi, % Fe: sıcaklığa bağlı demir çözünme verimi % Ca: sıcaklığa bağlı kalsiyum çözünme verimi

Tablo 29’da görüldüğü gibi çinko metalinin çözünme veriminin en yüksek ve demir metalinin çözünme veriminin en düşük olduğu aralık % 62,61 çinko metali ve % 11,06 demir metali çözünme verimi ile 60-70 °C aralığıdır.



**Şekil 26.** Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.

Şekil 26’da sıcaklık artışına bağlı çinko ve demir metallerinin çözünme eğrisi gösterilmiştir. Sıcaklık parametresi liç verimini etkileyen en önemli faktör fakat belirli bir sıcaklıktan sonra demir metalinin çözünme verimi stabil hale gelse de çinko metalinde düşüş gözlemlenmektedir. En yüksek çinko metalini çözünme ve en düşük demir metalini çözünme verimi 60 °C sıcaklık aralığındadır. 60 °C’ den sonra çinko metalini veriminde azalma gözükürken demir metalinde ise verim sabitlenmiştir.

### 7.6.7.5. Sürelerin Belirlenmesi İle İlgili Yapılan Ön Deney Çalışmaları

Ön deneyler ile ilgili çalışmalar tablo 30’da gösterilmiştir

**Tablo 30.** Belirlenen farklı süre parametrelerinin kullanılarak yapılan ön deney çalışmaları.

Deney Nu.	İyo. Sıv. Mik. (mL)	Saf su mik. (mL)	W <sub>i</sub> (gr)	Sür. (t) (dk)	Sıc. (t) (°C)	Karış. hızı (RPM) (dev/dk)	W <sub>f</sub> (gr)	% Zn <sub>i</sub>	% Zn <sub>f</sub>	% Fe <sub>i</sub>	% Fe <sub>f</sub>	% Ca <sub>i</sub>	% Ca <sub>f</sub>
A32	100	0	20	1440	60-70	300	13,3	0,4	0,06	72,5	84,4	5,8	1,9
A33	100	0	20	180	60-70	300	13,9	0,5	0,09	72,0	82,7	5,5	2,27
A34	100	0	20	120	60-70	300	16,0	0,4	0,1	72,7	80,7	6,0	1,32
A59	10	40	20	60	60-70	300	16,7	0,5	0,2	74,7	79,8	5,9	1,357
A56	10	40	20	30	60-70	300	17,1	0,4	0,2	71,2	78,5	3,6	1,662
A57	10	40	20	15	60-70	300	17,6	0,5	0,2	74,0	80,8	6,7	2,044
A58	10	40	20	10	60-70	300	17,6	0,4	0,2	75,9	76,6	5,8	2,034

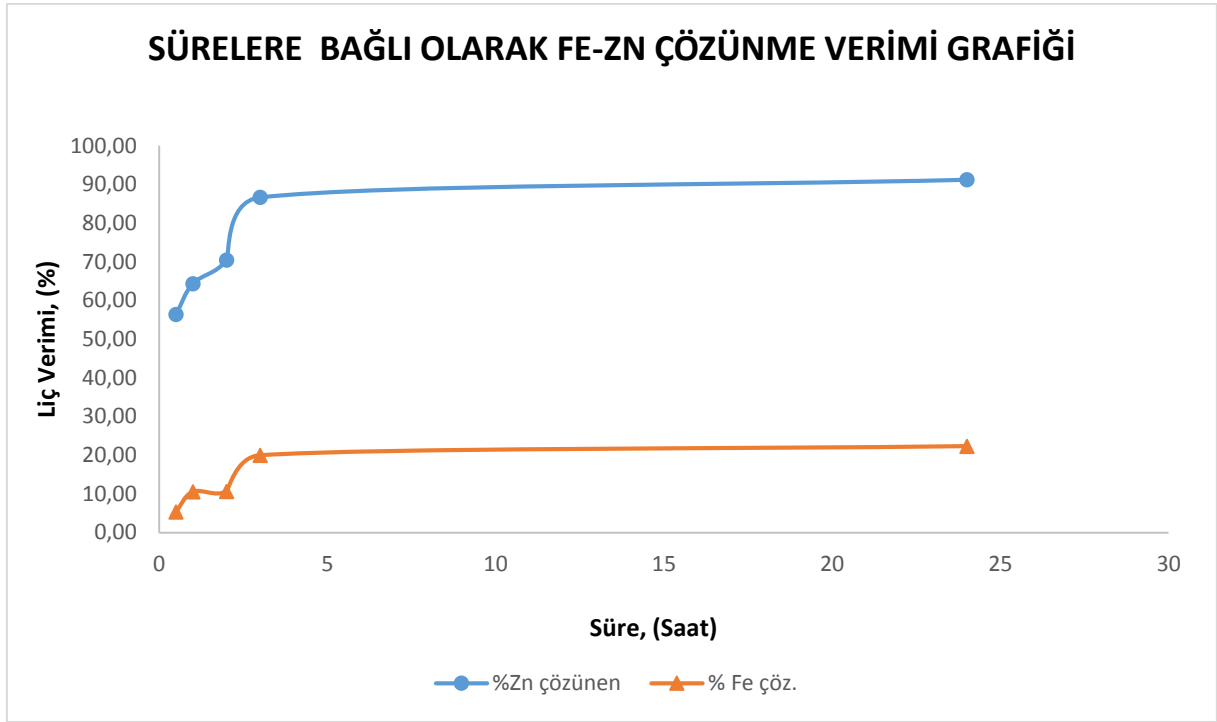
Wi: İlk ağırlık, t: süre, T: sıcaklık, Wf: son ağırlık, Zni: ilk durumda çinko miktarı Znf: son durumda çinko miktarı, Fei: ilk durumda demir miktarı, Fef: son durumda demir miktarı, Cai: ilk durumda kalsiyum miktarı, Caf: son durumda kalsiyum miktarı.

Sürelerin belirlenmesine bağlı yapılan deney serisinde sürelerinde iyonik sıvı miktarı ve katı/sıvı oranında olduğu gibi çinko metali verimine etkisi çok yüksek olduğu görülmüştür. Fakat belirli bir süreden sonra çinko metalinin çözünme verimine etkisi sabit duruma geldiği görülmektedir. Yaklaşık çinko metali çözünme verimi % 91’e kadar çıkmıştır. Süre azaldıkça çinko metali çözünme verimi de düşmüştür. Bununla beraber demir ve kalsiyum metalleri veriminde de düşüş gözlemlenmiştir. Tablo 30’da çinko ve demir metallerinin çözünme verimleri gösterilmiştir.

**Tablo 31.** Belirlenen farklı süre parametrelerinin Zn- Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri.

Süre aralıkları	% Zn çözünen	% Fe çözünen	% Ca çözünen
1440	91.23	22.32	78.15
180	86.68	19.98	71.61
120	70.44	10.63	82.39
60	64.37	10.57	80.78
30	56.38	5.37	61.18
15	63.11	3.89	73.37
10	49.54	10.82	69.35





**Şekil 27.** Yapılan ön deney çalışması verimlerinin grafiksel gösterimi.

Şekil 27’de sürelerle bağlı olarak Fe-Zn metallerinin çözünme grafiği verilmiştir. Grafikte görüldüğü çinko ve demir metallerinin verimi belirli bir süreden sonra değişmemektedir. En uygun süre aralığımızın 3 saat olduğunu görmekteyiz. Çinko metalinin en yüksek çözünme verimine ve demirin metalinin en düşük çözünme verimine 3 saatlik süre içinde ulaştığı görülmektedir. 3 saatlik sürede demir metali % 20 çözünürken çinko metali ise % 90 üzeri çözünmektedir.

## 8.DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

Bu tez çalışması kapsamında demir yüksek fırını baca çamuru tozları standart fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal analizleri yapılarak numune hakkında gerekli bilgiler elde edilmiştir. Elde edilen bilgiler ışığında belirli özelliklerine göre parametreler belirlenerek en uygun parametreler ile en verimli çalışma koşulları belirlenmiştir. İlk olarak karıştırılmalı (tank) liçi metodu ile deney numunelerinin aşağıdaki parametreleri içeren liç işlemleri uygulanmıştır.

Demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının, asidik kimyasallarda çözünürlüğü oldukça yüksektir. Dolayısıyla çinkonun uzaklaştırılması için malonik asit – ChCl iyonik sıvısı kullanılmıştır. Bu sayede çinko metalinin çözünürlüğü yüksek ve demir metalinin çözünürlüğü düşük seviye de tutulmak istenmiştir. Liç çalışmalarında katı sıvı oranının (0,25, 0,40, 0,10), sıcaklığın (50°C, 60°C, 70°C), malonik asit-CHCl konsantrasyonunun (% 20, %30, %40 ), sürenin (15, 37,5, 60 dk) ve karıştırma hızının ( 100 rpm, 300 rpm, 500 rpm) etkisi incelenmiştir. Parametrelerin liç verimi üzerindeki etkilerini incelemek adına deney sayısında ve sonuçlarında deney yapılmayan koşullarda modelleme oluşturabilecek ANOVA deneysel tasarım programı kullanılmıştır. Deney sonuçları değerlendirildiğinde en verimli sonuç 50°C’de 0,26 katı sıvı oranında, %40 malonik asit iyonik sıvısı ve 100 rpm karıştırma hızı kullanılarak yapılan deneyle elde edilmiş olup, demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan çinkonun verimi %90,69 ve demirin çözünme verimi % 10,39 olarak hesaplanmıştır.

### 8.1. Optimizasyon Çalışmaları Kapsamında Geliştirilen Modellerin (ANOVA Deney Tasarımı) Analizi

Demir yüksek fırını baca çamurunun içerisinde bulunan çinkonun uzaklaştırılmasının deneysel çalışmalarının doğruluğunun test edilmesi için modellerin varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Varyans analizi söz konusu yazılım kullanılarak yapılmıştır. Varyans analizleri sonuçları Tablo 32, 33, 34’de verilmiştir.

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (F-testi) ile belirlenir. Elde edilen P değerinin seçilen %95 güvenirlilik oranından ( $\alpha=0,05$ ) daha düşük olması ile modeller istatistiksel olarak anlamlıdır. Başka bir ifadeyle ANOVA tablosunda Modelin anlamlı, uyumsuzluğun ise anlamsız çıkması modelin prosesini açıklayan bir model olduğunu göstermektedir. Bu bilgiler ışığında Tablo 32, 33, 34’de sunulan ANOVA tabloları incelendiğinde demir yüksek fırını baca çamuru tozları içinde bulunan çinko, demir ve kalsiyum metallerinin birim zamanda çözünme miktarını gösteren modellerin (Tablo 32,33,34’de), çinko

metalinin uzaklaştırma prosesi ve demir ve kalsiyum metalleri çözünme verimi açıklayan bir modeller olduğu görülmektedir.

Diğer bir istatistiksel karşılaştırma kriteri ise  $R^2$  ve  $R^2_{adj}$  değerleridir. Bu değerlerin 1'e yakın olması kurulan matematiksel modelin bağımsız girdi değişkenleri ile yanıt arasındaki ilişkiyi temsil ettiğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır.  $R^2$  ile  $R^2_{adj}$  değerlerinin arasındaki fark ise modelde olası anlamsız faktörlerin modelden çıkartılarak tekrar hesaplanması ile elde edilir.  $R^2_{adj}$  değeri  $R^2$  değerinden eşit veya küçüktür.

Demir yüksek fırını baca çamuru tozları içinde bulunan çinko metalinin birim zamanda çözünme miktarını gösteren Modelde  $R^2$  değerinin 0,9366,  $R^2_{adj}$  (düzeltilmiş regresyon katsayısı) 0,8928 olarak bulunmuştur (tablo 32'de). Bu durumda elde edilen model birim zamanda çözünme miktarı prosesinin % 94,9'unu açıklayabilmektedir. Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir. Basitçe S/N oranının ölçümüdür. Bu oran modeldeki faktörlerin yanıtı tahmin etme yeterliliğini gösterir. Bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri ise 19,892 olarak bulunmuştur. Bu ise modeldeki faktörlerin yanıtın tahmin edilmesi için yeterli ve uygun olduğunu belirtir. Benzer şekilde Tablo 33'de ve tablo 34'de ki demir ve kalsiyum metalleri verim ANOVA tablosu da yorumlanır. Kısaca yazılacak olursa demir yüksek fırını baca çamuru tozu içinde bulunan çinko uzaklaştırılması verim için oluşturulan model, çinko metali uzaklaştırma verim prosesinin % 89' unu açıklayabilmektedir. Demir metali uzaklaştırma veriminin ANOVA tablosu da modelin prosesi % 88 ( $R^2_{adj}$ : 0,8884) ve kalsiyum metalinin de % 88 oranında açıklayabildiğini ve güvenilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

**Tablo 32.** Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan çinkonun birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonun da kullanılan modelin ANOVA tablosu.

<b>Faktör</b>	<b>Kareler Toplamı</b>	<b>Serbestlik Derecesi</b>	<b>Ortalama Toplamı</b>	<b>F Değeri</b>	<b>P Değeri</b>	
Model	6812,83	20	340,64	21,41	<0,0001	Anlamlı
A-Malonik Asit	826,31	1	826,31	51,94	<0,0001	
B- katı/sıvı oranı	3585,95	1	3585,95	225,42	<0,0001	
C-Karıştırma hızı	74,18	1	74,18	4,66	0,0392	
D- Süre	777,31	1	777,31	48,86	<0,0001	
E-Sıcaklık	304,65	1	204,65	12,87	0,0012	
AB	442,75	1	442,75	27,83	<0,0001	
AC	17,41	1	17,41	1,09	0,3041	
AD	128,18	1	128,18	8,06	0,0082	
AE	0,15	1	0,15	9:522E-003	0,9229	
BC	47,63	1	47,63	2,99	0,0942	
BD	161,05	1	161,05	10,12	0,0035	
BE	1,19	1	1,19	0,075	0,7864	
CD	20,77	1	20,77	1,31	0,2625	
CE	0,80	1	0,80	0,051	0,8237	
DE	74,84	1	74,74	4,70	0,0385	
A <sup>2</sup>	6,58	1	6,58	0,41	0,5251	
B <sup>2</sup>	17,35	1	17,35	1,09	0,3050	
C <sup>2</sup>	0,21	1	0,21	0,014	0,9083	
D <sup>2</sup>	40,53	1	40,53	2,55	0,1213	
E <sup>2</sup>	9,89	1	9,89	0,62	0,4368	
Artık	461,32	29	15,91			
Uyumsuzluk	411,15	22	18,69	2,61	0,0979	Anlamsız
Teorik Hata	50,17	7	7,17			
Toplam	7274,15	49				
R <sup>2</sup>	0,9366					
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,8928					
Pred R-Squared	0,7754					
Doğru Kesinlik	19,892					

**Tablo 33.** Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan demirin birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonun da kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	2654,40	20	132,72	20,50	<0,0001	Anlamlı
A-Malonik Asit	5,66	1	5,66	0,87	0,3574	
B- katı/sıvı oranı	2123,03	1	2123,03	328,00	<0,0001	
C-Karıştırma hızı	127,80	1	127,80	19,74	0,0001	
D- Süre	77,13	1	77,13	11,92	0,0017	
E-Sıcaklık	44,14	1	44,14	6,82	0,0141	
AB	74,83	1	74,83	11,56	0,0020	
AC	4,70	1	4,70	0,73	0,4011	
AD	0,65	1	0,65	0,10	0,7532	
AE	3,47	1	3,47	0,54	0,4696	
BC	61,58	1	61,58	9,51	0,0044	
BD	13,50	1	13,50	2,09	0,1594	
BE	33,20	1	33,20	5,13	0,0312	
CD	0,14	1	0,14	0,022	0,8836	
CE	15,81	1	15,81	2,44	0,1289	
DE	0,52	1	0,52	0,080	0,7790	
A <sup>2</sup>	15,07	1	15,07	2,33	0,1379	
B <sup>2</sup>	59,11	1	59,11	9,13	0,0052	
C <sup>2</sup>	6,23	1	6,23	0,96	0,3348	
D <sup>2</sup>	3,60	1	3,60	0,56	0,4621	
E <sup>2</sup>	0,11	1	0,11	0,018	0,8957	
Artık	187,71	29	6,47			
Uyumsuzluk	150,34	22	6,83	1,28	0,3901	Anlamsız
Teorik Hata	37,37	7	5,34			
Toplam	2842,10	49				
R <sup>2</sup>	0,9340					
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,8884					
Pred R-Squared	0,7847					
Doğru Kesinlik	16,594					

**Tablo 34.** Demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan kalsiyumun birim zamanda çözünme miktarının optimizasyonun da kullanılan modelin ANOVA tablosu.

Faktör	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Toplamı	F Değeri	P Değeri	
Model	2772,73	20	138,64	11,41	<0,0001	Anlamlı
A-Malonik Asit	191,64	1	191,64	15,78	0,0004	
B- katı/sıvı oranı	1589,92	1	1589,92	130,88	<0,0001	
C-Karıştırma hızı	487,81	1	487,81	40,16	<0,0001	
D- Süre	20,03	1	20,03	1,65	0,2093	
E-Sıcaklık	2,05	1	2,05	0,17	0,6840	
AB	138,83	1	138,83	11,43	0,0021	
AC	1,09	1	1,09	0,090	0,7665	
AD	0,46	1	0,46	0,038	0,8472	
AE	10,65	1	10,65	0,88	0,3568	
BC	0,36	1	0,36	0,030	0,8642	
BD	9,17	1	9,17	0,75	0,3921	
BE	83,59	1	83,59	6,88	0,0137	
CD	0,19	1	0,19	0,016	0,9004	
CE	36,91	1	36,91	3,04	0,0919	
DE	15,90	1	15,90	1,31	0,2619	
A <sup>2</sup>	25,93	1	25,93	2,13	0,1548	
B <sup>2</sup>	97,83	1	97,83	8,05	0,0082	
C <sup>2</sup>	9,28	1	9,28	0,76	0,3892	
D <sup>2</sup>	10,58	1	10,58	0,87	0,3583	
E <sup>2</sup>	0,44	1	0,44	0,036	0,8501	
Artık	352,29	29	12,15			
Uyumsuzluk	315,14	22	14,32	2,70	0,0903	Anlamsız
Teorik Hata	37,15	7	5,31			
Toplam	3125,03	49				
R <sup>2</sup>	0,8873					
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,8095					
Pred R-Squared	0,6027					
Doğru Kesinlik	15,208					

ANOVA deneysel matematiksel tasarımına göre yapılan deneyler ve sonuçları aşağıdaki Tablo 35 ve 36' da verilmiştir.

**Tablo 35.** Anova matematiksel tasarım sonuçlarına bağlı olarak yapılan deney serisi

Deney No	iny. Siv. Mik. ( ml)	Saf s. Mik. ( ml)	Wi (gr)	t (dk)	T (C)	rpm (dev/dk)	Wf	% Zni	%Znf	%Fei	%Fef	%Cai	%Caf
M1	5	20	2.5	15	50	100	1.861	0.543	0.103	73.71	81.8	5.661	1.518
M2	10	15	2.5	15	50	100	1.811	0.516	0.08	75.63	83.68	5.809	0.637
M3	5	20	10	15	50	100	8.832	0.527	0.347	74.12	77.76	6.171	1.839
M4	10	15	10	15	50	100	9.0835	0.516	0.195	71.99	72.71	6.675	4.048
M5	5	20	2.5	15	50	500	1.894	0.499	0.139	75.12	73.46	5.87	4.814
M6	10	15	2.5	15	50	500	1.6445	0.504	0.099	75.99	85.64	5.703	0.254
M7	5	20	10	15	50	500	8.613	0.494	0.237	73.77	77.37	5.628	2.16
M8	10	15	10	15	50	500	7.951	0.478	0.124	74.61	80.77	5.361	1.051
M9	5	20	2.5	60	50	100	1.714	0.505	0.042	72.8	82.06	6.68	1.83
M10	10	15	2.5	60	50	100	1.643	0.484	0.058	74.01	82.89	5.57	0.63
M11	5	20	10	60	50	100	8.01	0.53	0.148	74.69	80.34	6.345	1.62
M12	10	15	10	60	50	100	8.04	0.54	0.143	71.11	79.66	6.69	1.45
M13	5	20	2.5	60	50	500	1.5	0.556	0.057	75.99	87.87	5.815	0.07
M14	10	15	2.5	60	50	500	1.511	0.508	0.032	75.63	87.85	6.034	0.07
M15	5	20	10	60	50	500	8.284	0.469	0.179	75.27	80.96	5.298	1.308
M16	10	15	10	60	50	500	7.854	0.532	0.089	74.27	82.72	5.817	1.432
M17	5	20	2.5	15	70	100	1.705	0.477	0.065	76.93	83.86	5.369	1.526
M18	10	15	2.5	15	70	500	1.741	0.518	0.042	76.54	86.03	5.468	0.682
M19	5	20	10	15	70	100	8.805	0.517	0.272	75.11	77.83	6.095	1.935
M20	10	15	10	15	70	100	8.348	0.518	0.163	74.08	86.97	5.6	1.85
M21	10	15	2.5	15	70	500	1.605	0.469	0.015	74.51	78.53	5.896	0.161
M22	10	15	2.5	15	70	500	1.715	0.529	0.038	76.48	84.8	5.913	0.368
M23	5	20	10	15	70	500	8.889	0.55	0.276	72.42	77.67	7.203	2.076
M24	10	15	10	15	70	500	8.017	0.519	0.099	75.5	81.12	6.772	1.814
M25	5	20	2.5	60	70	100	1.696	0.518	0.059	76.05	78.8	6.008	1.692

Tablo 35'in devamı Anova matematiksel tasarım sonuçlarına bağlı olarak yapılan deney serisi

Deney No	İyn. Sıv. Mik. ( ml)	Saf s. Mik. ( ml)	Wi (gr)	t (dk)	T (C)	rpm (dev/dk)	Wf	% Zni	%Znf	%Fei	%Fef	%Cai	%Caf
M26	10	15	2.5	60	70	100	1.737	0.471	0.022	76.9	82.47	5.556	0.469
M27	5	20	10	60	70	100	8.524	0.486	0.141	70	76.59	6.25	2.376
M28	10	15	10	60	70	100	8.204	0.492	0.137	72.9	79.26	5.84	1.75
M29	5	20	2.5	60	70	500	1.497	0.463	0.022	76.15	83.52	5.092	0.668
M30	10	15	2.5	60	70	500	1.45	0.535	0.028	75.03	87.23	5.92	0.09
M31	5	20	10	60	70	500	8.297	0.564	0.17	72.27	80.33	6.86	1.47
M32	10	15	10	60	70	500	7.471	0.534	0.081	71.89	81.47	7.364	1.706
M33	4	16	5	37.5	60	300	3.79	0.505	0.128	73.37	82.15	6.555	1.024
M34	8	12	5	37.5	60	300	3.713	0.503	0.078	74.8	80.11	5.85	0.745
M35	7.5	17.5	2.5	37.5	60	300	1.519	0.518	0.045	75.25	82.03	6.144	1.642
M36	7.5	17.5	10	37.5	60	300	8.256	0.473	0.133	75.64	78.68	5.412	1.692
M37	6	14	5	37.5	60	100	3.811	0.524	0.079	72.21	80.82	7.049	1.418
M38	6	14	5	37.5	60	500	3.606	0.481	0.082	74.25	82.11	5.832	0.83
M39	6	14	5	15	60	300	3.914	0.501	0.116	74.05	80.55	5.902	1.491
M40	6	14	5	60	60	300	3.654	0.444	0.08	74.89	81.11	5.584	1.057
M41	6	14	5	37.5	50	300	3.633	0.492	0.083	72	82.5	5.964	1.088
M42	6	14	5	37.5	70	300	3.477	0.491	0.049	73.75	82.94	5.551	1.227
M43	6	14	5	37.5	60	300	3.704	0.498	0.069	73.25	83.06	6.87	0.059
M44	6	14	5	37.5	60	300	3.8	0.468	0.065	74.13	83.89	5.111	0.832
M45	6	14	5	37.5	60	300	3.608	0.463	0.051	75.86	82.43	5.128	0.863
M46	6	14	5	37.5	60	300	3.684	0.452	0.075	74.42	83.13	5.143	1.057
M47	6	14	5	37.5	60	300	3.611	0.478	0.067	73.27	83.11	6.073	1.127
M48	6	14	5	37.5	60	300	3.687	0.495	0.071	75.51	83.47	5.038	0.977
M49	6	14	5	37.5	60	300	3.673	0.513	0.062	75.91	82.75	5.827	1.257
M50	6	14	5	37.5	60	300	3.533	0.494	0.065	73.95	85.14	5.508	0.713

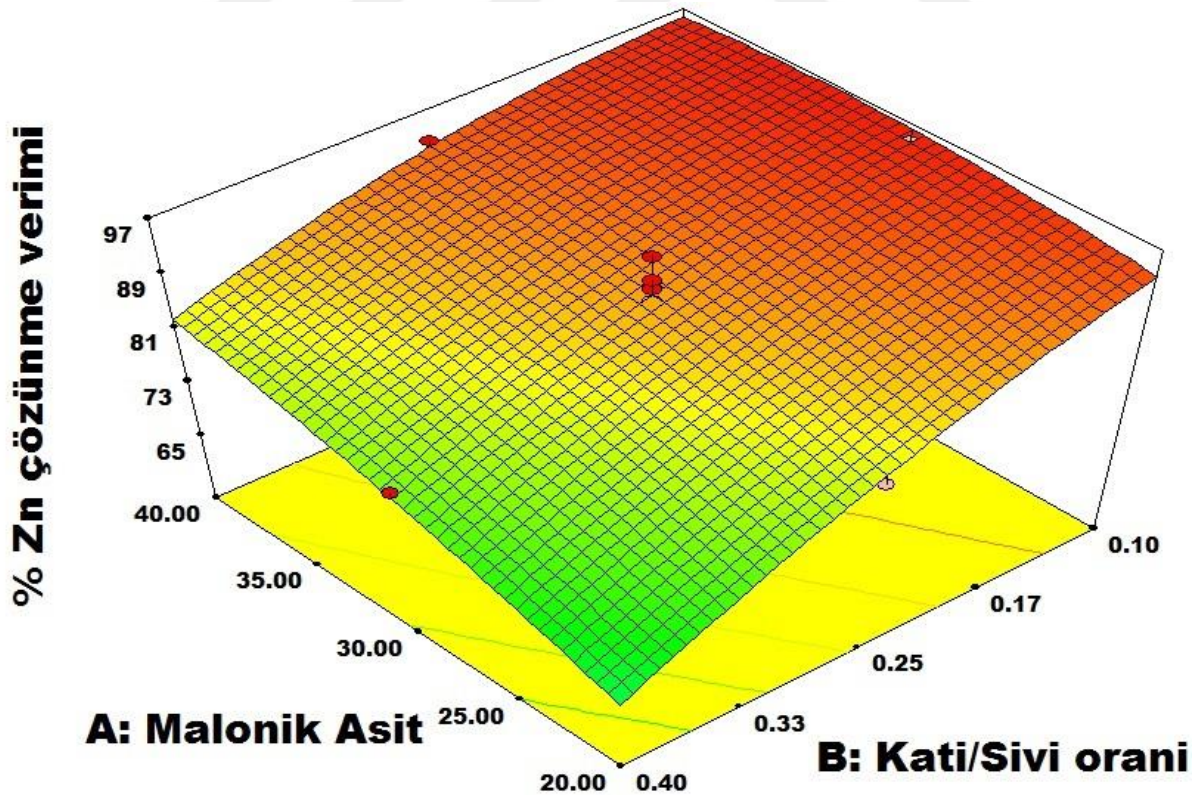


## 8.2. Optimizasyon Liç Deneyleri Sonuçlarının Yorumlanması

Anova deney tasarımına göre yapılan liç deneylerinde, malonik asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve süre parametrelerinin etkileri ilk etapta incelenmiştir. Her etki eden parametrenin optimum şartları bir sonraki deneylerde sabit tutulan değer olarak kullanılmıştır. Son olarak liç kinetiğinin ortaya çıkarılması için süre ve zaman bazlı deneyler optimum şartlar referans alınarak incelenmiştir. Bütün deneylerden sonra çözünen demir, çinko, kalsiyum metallerinin çözünme miktarı incelenmiş tablolar ve şekillerle gösterilmiştir.

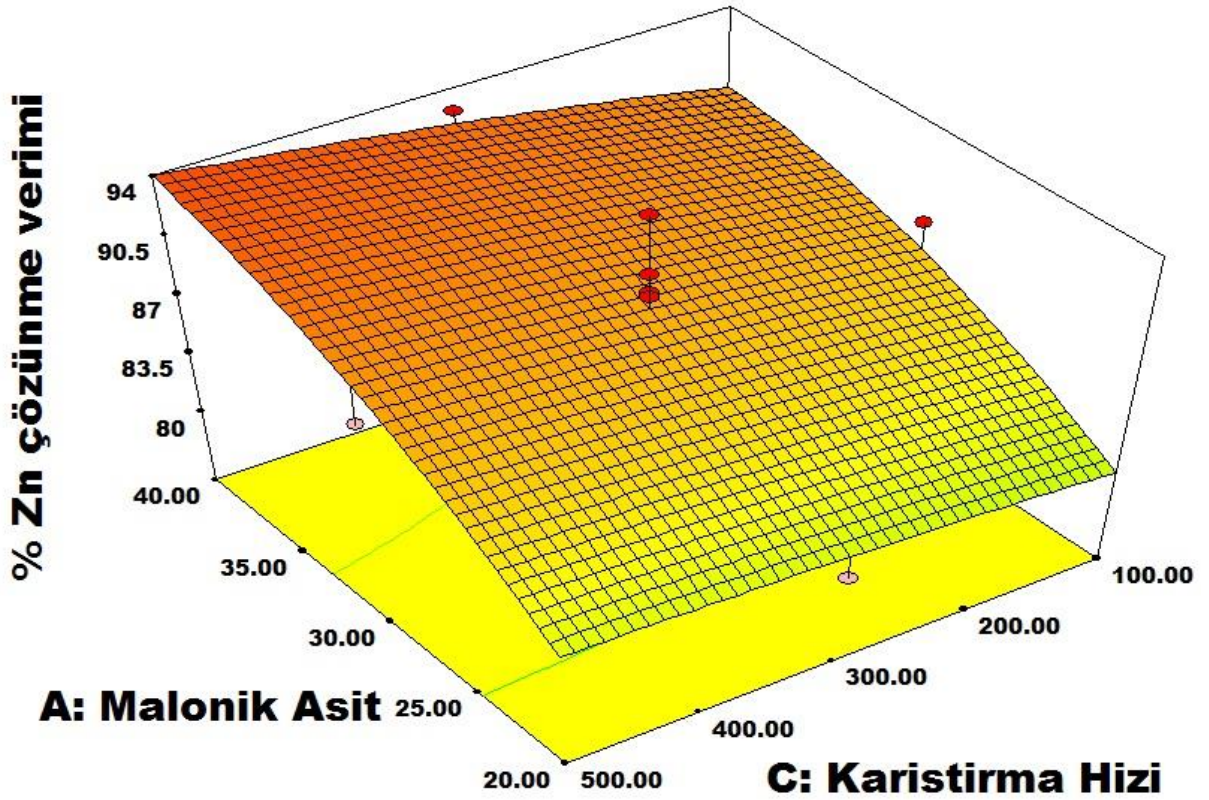
### 8.2.1. Malonik Asit (%) Konsantrasyonunun Sonuçları

Liç işlemlerini gerçekleştirmek için malonik asit-  $\text{ChCl}$  konsantrasyonu tercih edilmiştir. Konsantrasyona kısaca malonik asit ismi verilmiştir. Malonik asit ile yapılan deneyler % 20-30-40 olacak şekilde çözeltiler hazırlanarak çalışılmıştır. Bu deneylerin sonuçları aşağıdaki şekiller de Zn-Fe ve Ca metallerinin çözünme verimleri ayrı ayrı gösterilerek gerekli açıklamalar yapılmıştır.



Şekil 28. Çinko metali için; Malonik asit ve katı/sıvı oranı konsantrasyonu verim sonuçları.

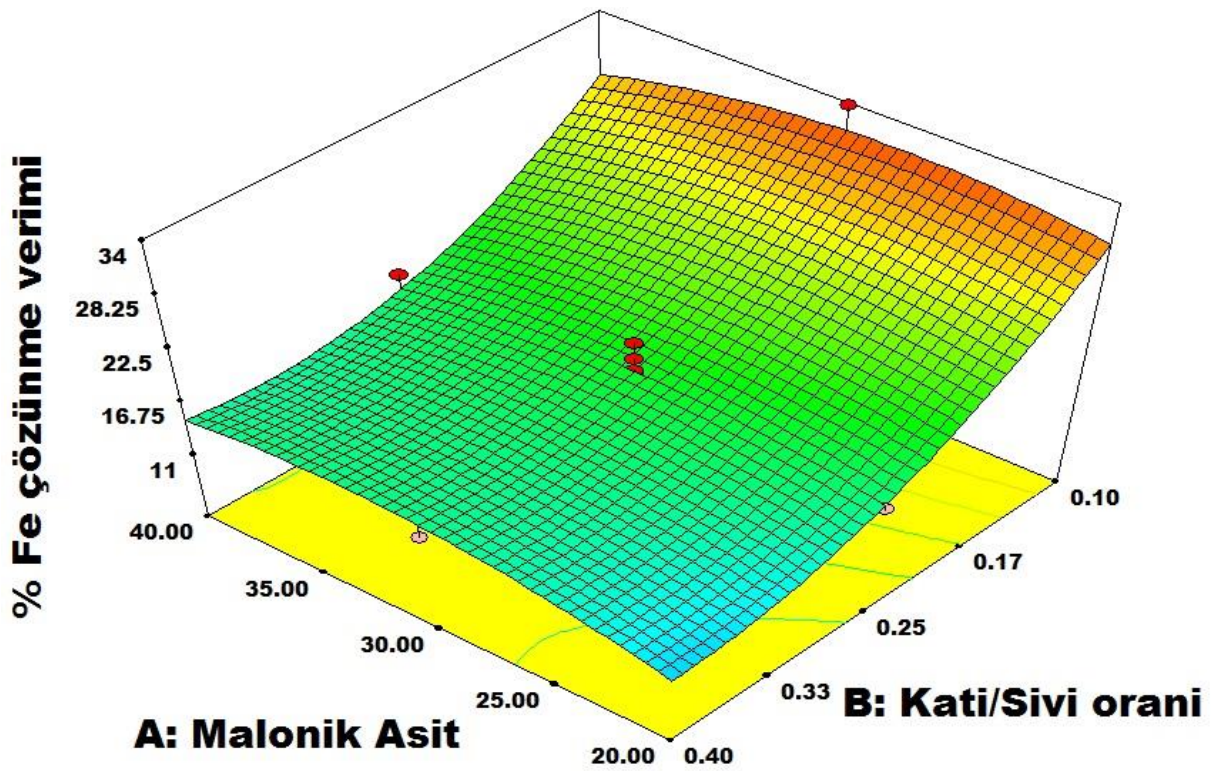
Şekil 28’de çinko metali çözünme verimi deney sonuçlarına bakıldığında, malonik asit konsantrasyonu deney verimine doğrudan etki eden en temel parametre olmuştur. Malonik asit miktarını arttırıp ve katı/sıvı oranını düşürdüğümüz zaman çinko metali liç çözünme veriminde yüksek artış gözlemlenmektedir. Malonik asit miktarını %20 ve katı /sıvı oranını 0,40 seçtiğimizde çinko çözünme verimi % 67’inin altında çıkmaktadır. Malonik asit miktarını %40 ve katı/sıvı oranını 0,1 yaptığımızda çinko veriminin en yüksek olduğu % 92 çözünme verimine ulaştığı gözlemlenmektedir.



Şekil 29. Çinko metali için; Malonik asit karıştırma hızı verim sonuçları.

Şekil 29’da çinko metali çözünme verimi deney sonuçlarına bakıldığında, malonik asit konsantrasyonu deney verimine doğrudan etki eden en temel parametre olmuştur. Malonik miktarını arttırıp ve karıştırma hızını arttırmamız ve azaltmamız çinko metali için liç çözünme verimine aşırı bir etkisi gözlemlenmemektedir. Malonik asit miktarını % 30 ve karıştırma hızının 300 Rpm aralığında seçtiğimizde çinko metali çözünme verimi % 90’ın üzerine çıktığı görülmektedir. Malonik asit miktarını % 20 ve karıştırma hızını tekrar 300 Rpm aralığında

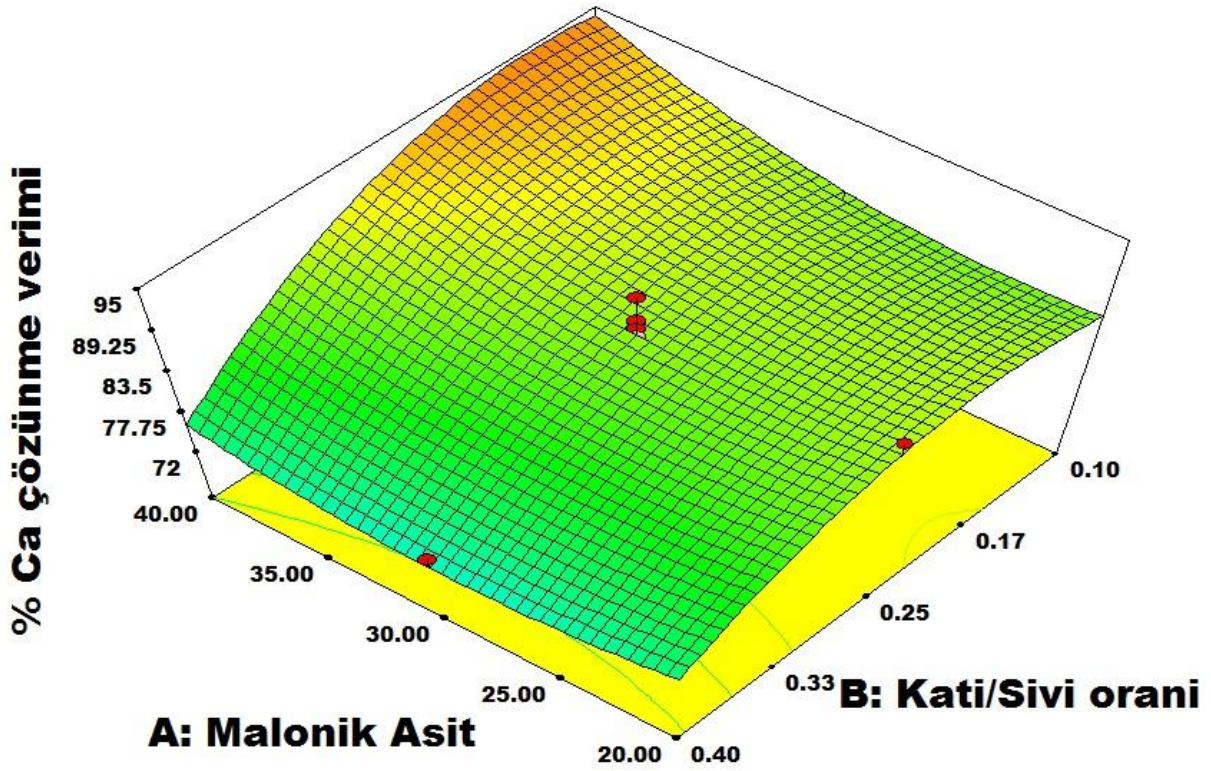
seçtiğimizde çinko metali çözünme verimi düşmekte olduğu görülmektedir. Karıştırma hızının çinko metali çözünme verimine gözle görülür bir etkisi olmadığı gözlemlenmektedir.



Şekil 30. Demir metali için; Malonik asit –ChCl konsantrasyonu verim sonuçları.

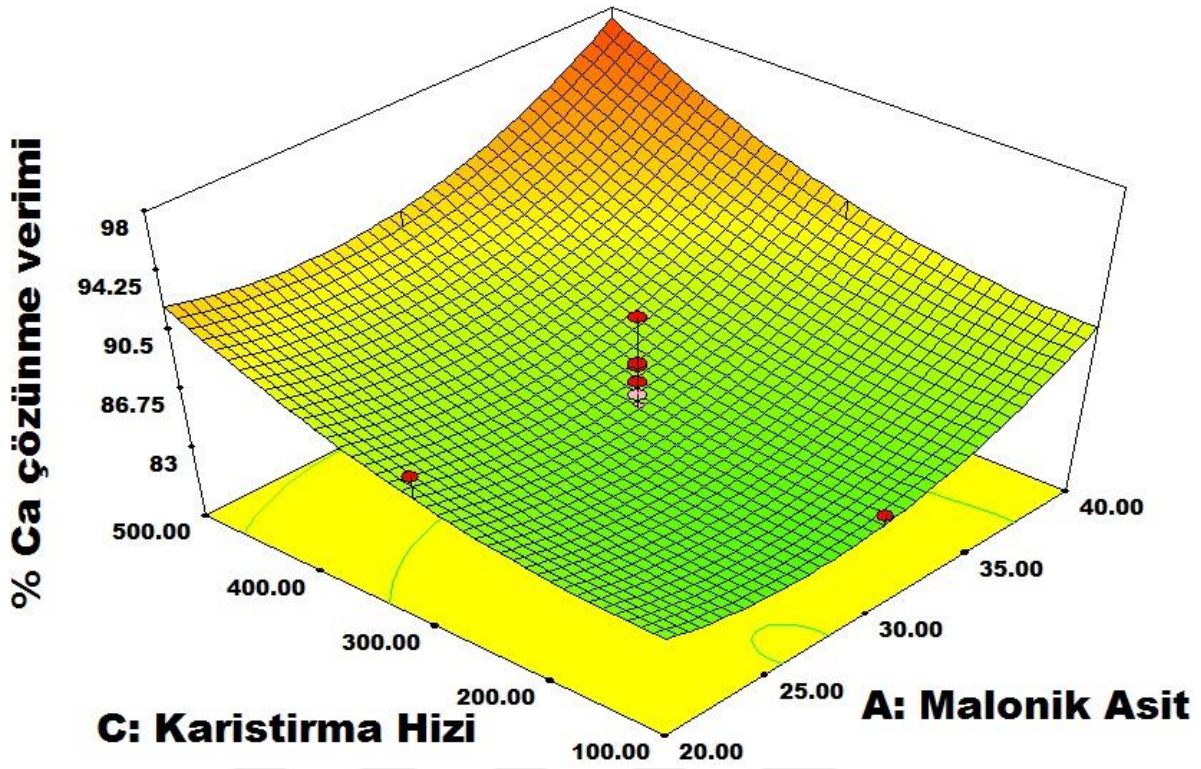
Şekil 30'da demir metali çözünme verimi deney sonuçlarına bakıldığında, demir metali açısından çözünme verimi minimum seviye de olması istenilmektedir. Demir metali çözünme verimine malonik asit konsantrasyonu çinko metalinde olduğu gibi çözünme verimini artırıcı etki göstermiştir. Malonik asit miktarını arttırıp ve katı/sıvı oranını düşürdüğümüz zaman demir metali liç çözünme veriminde yüksek artış gözlemlenmektedir. Malonik asit miktarını %20 ve katı /sıvı oranını 0,40 seçtiğimizde demir metali çözünme verimi % 10'unun altında çıkmaktadır. Malonik asit miktarını %40 ve katı/sıvı oranını 0,1 yaptığımızda demir metali veriminin en yüksek olduğu % 34 çözünme verimine ulaştığı gözlemlenmektedir.





Şekil 31. Kalsiyum metali için; Malonik asit –ChCl konsantrasyonu verim sonuçları.

Şekil 31’de kalsiyum metali çözünme verimi deney sonuçlarına bakıldığında, kalsiyum metali açısından çözünme verimi minimum seviye de olması istenilmektedir. Kalsiyum metali çözünme verimine malonik asit konsantrasyonu çok yüksek oranda çözünme sağlanmaktadır. Malonik asit ile yapılan deneylerde ağırlık kaybının en yüksek olduğu metal kalsiyumdur. Malonik asit miktarı ve katı/sıvı oranının miktarlarının oranları fark etmeksizin yüksek oranda çözünme verimi görülmektedir. Malonik asit miktarını %20 ve katı /sıvı oranını 0,40 seçtiğimizde kalsiyum metali çözünme verimi % 72’i çıkmaktadır. Malonik asit miktarını %40 ve katı/sıvı oranını 0,17 yaptığımızda kalsiyum metali veriminin en yüksek olduğu % 94 çözünme verimine ulaştığı gözlemlenmektedir.

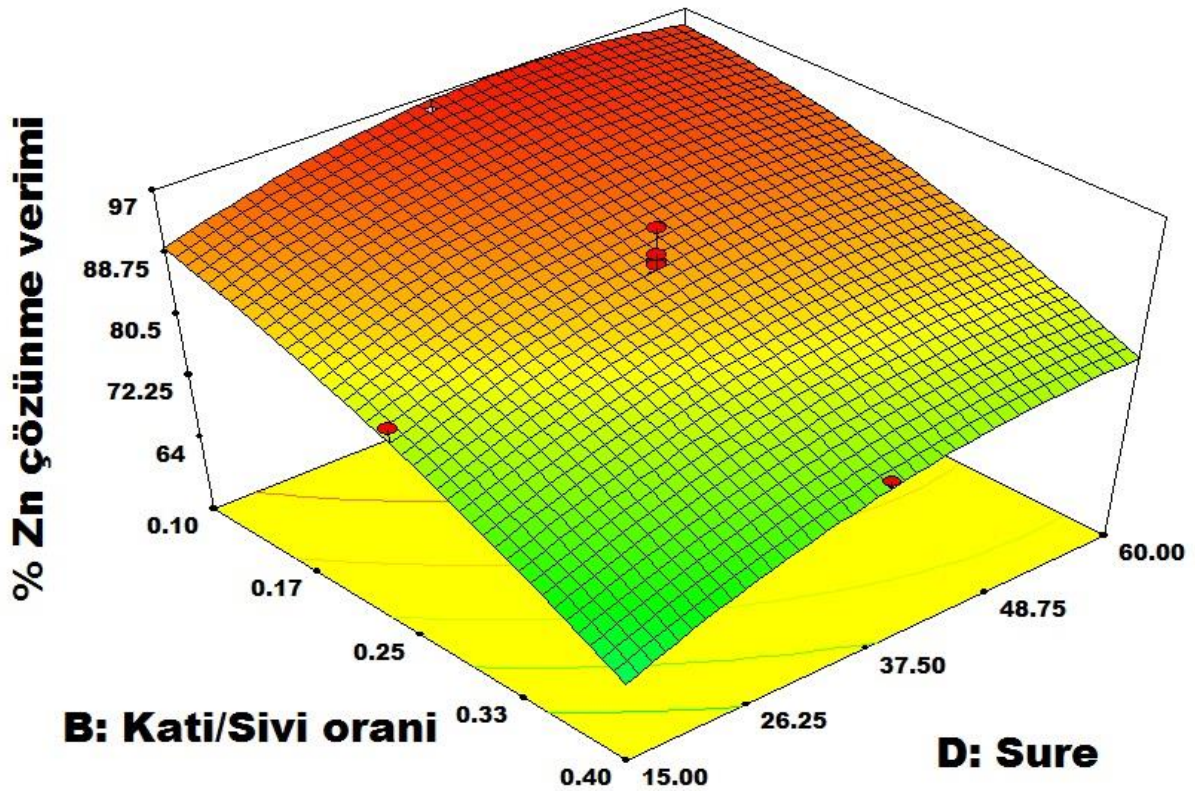


Şekil 32. Kalsiyum metali için; Malonik asit ve sıcaklık verim sonuçları.

Şekil 32’de kalsiyum metali çözünme verimi deney sonuçlarına bakıldığında, kalsiyum metali açısından çözünme verimi minimum seviye de olması istenilmektedir. Kalsiyum metali çözünme verimine malonik asit konsantrasyonu çok yüksek oranda çözünme sağlanmaktadır. Malonik asit ile yapılan deneylerde ağırlık kaybının en yüksek olduğu metal kalsiyumdur. Malonik asit ile sıcaklık doğru orantılı olduğundan yukarıda malonik asit ile bahsettiğimiz bütün durumlar sıcaklık parametresi içinde geçerlidir. Sıcaklık ve malonik asit miktarı oranları fark etmeksizin yüksek oranda çözünme verimi görülmektedir. Kalsiyum metali açısından en yüksek çözünme verimi % 25- 30 malonik asit miktarı ve 60 °C’ de % 91,5 civarında çıkmaktadır. En düşük verim ise % 30-35 aralığın da malonik asit miktarı ve 65-70 °C aralığın da % 84’ün altında çıktığı gözlemlenmektedir.

### 8.2.2. Katı/Sıvı Oranı Etkisinin Sonuçları

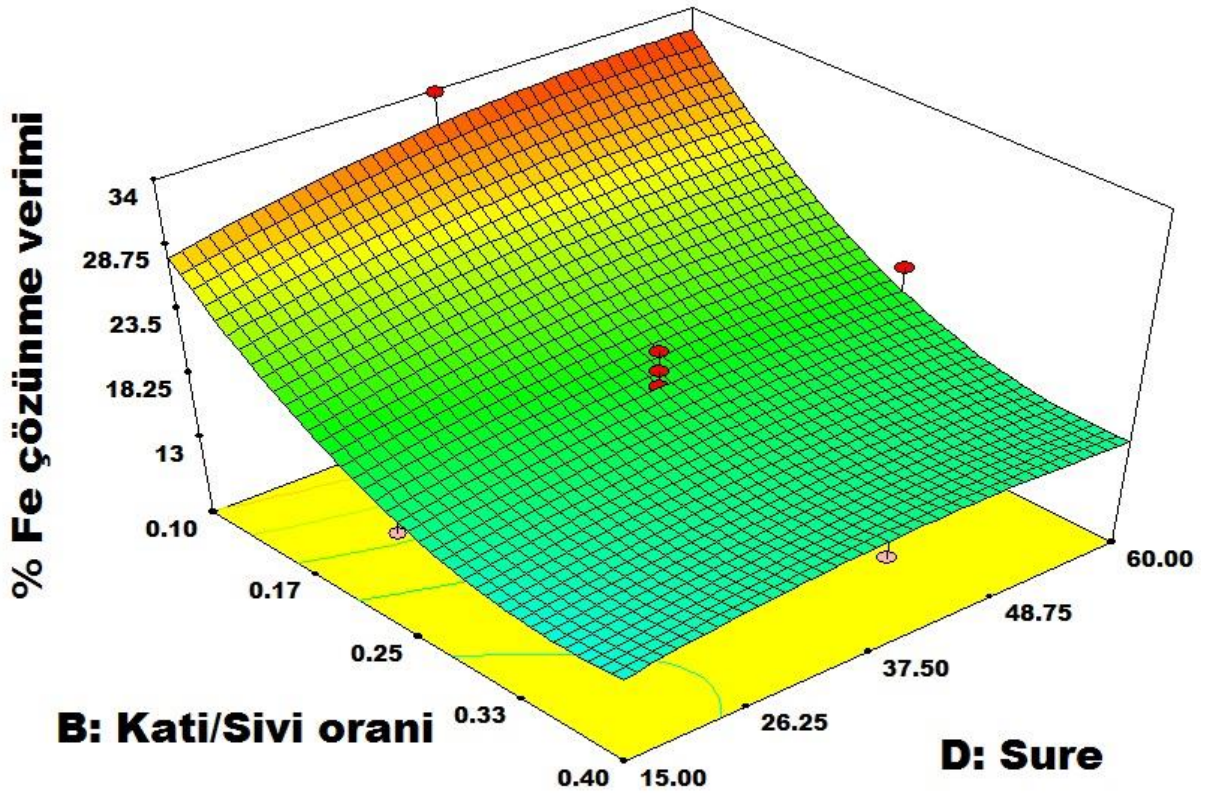
Katı ve sıvının çinko, demir ve kalsiyum metalleri çözünme verimlerine etkisini ortaya çıkarmak için, 2,5-5-10 gr'lık tozlar ile sırasıyla 5 ml, 6 ml, 7,5 ml, 8 ml, ve 10 ml'lik çözeltiler ile 1 saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonuçları şekil 33'de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda, katı yoğunluğunun çinko metalinin yüksek çözünme ve demir metali ile kalsiyum metalinin çözünme verimlerinin düşük olduğu deney aralıkları belirlenerek, çinko, demir ve kalsiyum metallerinin çözünme verimleri grafikleri aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 33. Çinko metali için; katı/sıvı oranı ve süre çözünme verimi sonuçları.

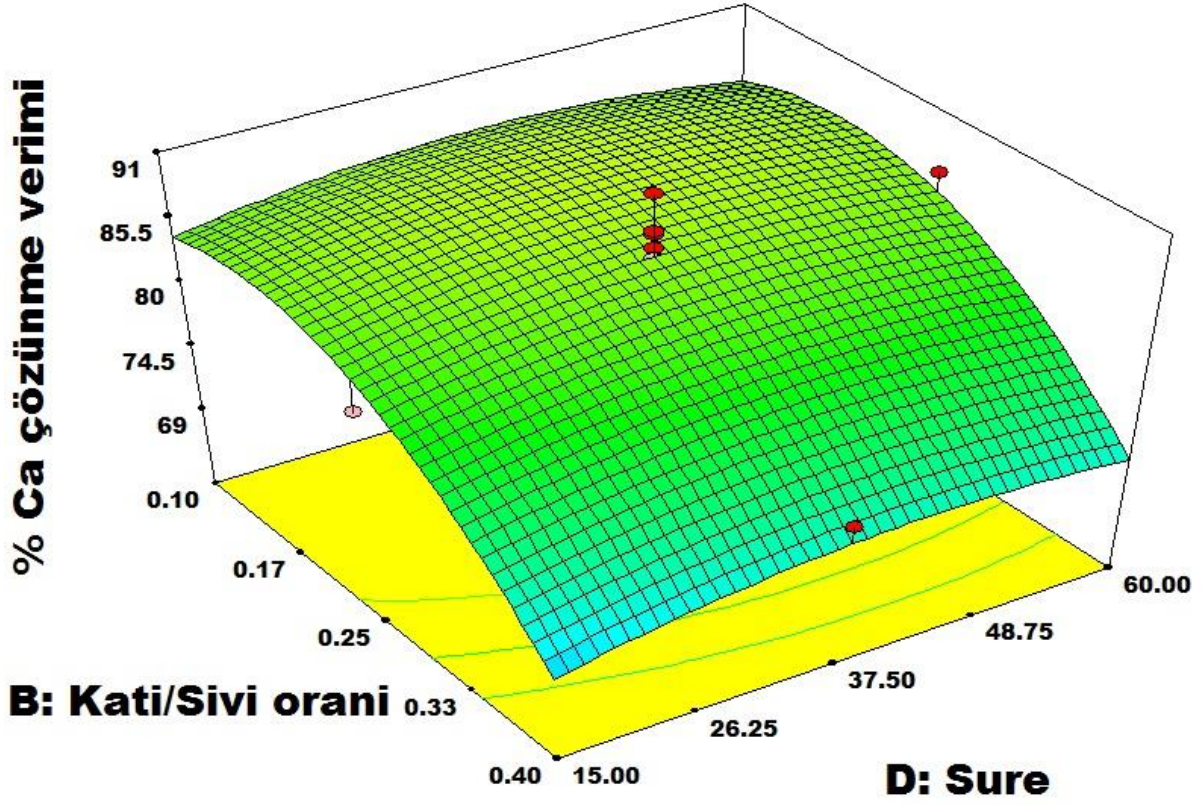
Katı/sıvı oranı ve süre deney sonuçlarına bakıldığında şekil 33 'de çinko metali çözünme verimi etkisini etkileyen en önemli ikinci parametre katı/sıvı oranı görünmektedir. Katı/sıvı oranının iyi planlandığı deneyde çinko metali verimi maksimum seviyeye çıkarılabilmektedir. Bunlara bağlı olarak süreyi de dikkatli bir şekilde ayarlamamız gerekmektedir. Yukarıda ki şekilde de görüldüğü gibi eğer katı/sıvı oranı yüksek ve liç süresi dengeli değil ise çinko metali veriminin düştüğü gözlemlenmektedir. Çinkon metali en yüksek çözünme verimine ulaştığı nokta katı/sıvı oranının 0,25-0,33 aralığn da ve sürenin de 37,5- 48,75 dakika süre aralığında gözlenmektedir. Veriminde % 97 'inin üzerine çıktığı görülmektedir.





Şekil 34. Demir metali için; katı/sıvı oranı ve süre çözünme verimi sonuçları.

Katı/sıvı oranı ve süre deney sonuçlarına demir metali açısından bakıldığında şekil 34 'de demir metali çözünme verimi etkisini etkileyen en önemli ikinci parametre katı/sıvı oranı görünmektedir. Katı/sıvı oranının iyi planlandığı bir deneyde demir metali çözünme verimi minimum seviye de olabilmektedir.. Bunlara bağlı olarak süreyi de dikkatli bir şekilde ayarlamamız gerekmektedir. Yukarıda ki şekilde de görüldüğü gibi eğer katı/sıvı oranı yüksek ve liç süresi dengeli değil ise demir metali veriminin yükseldiği gözlemlenmektedir. Demir metalinin en düşük çözünme verimine ulaştığı nokta katı/sıvı oranının 0,33-0,40 aralığının da ve sürenin de 37,5- 48,75 dk süre aralığında gözlenmektedir. Veriminde % 13 'ün altına düştüğü görülmektedir.



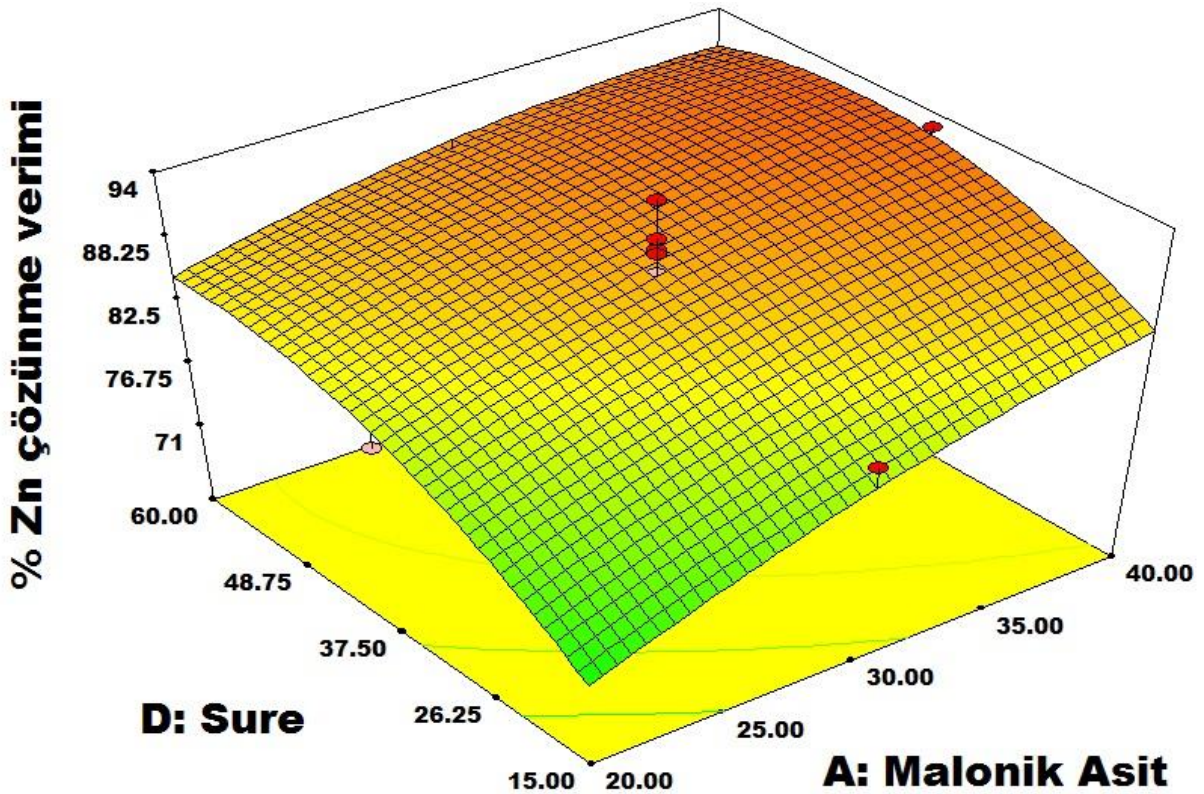
Şekil 35. Kalsiyum metali için; katı/sıvı oranı ve süre çözünme verimi sonuçları.

Katı/sıvı oranı ve süre deney sonuçlarına bakıldığında şekil 35’de kalsiyum metali çözünme verimi etkisini etkileyen parametreler açısından katı/sıvı oranı önemli fakat kalsiyum metali her durumda yüksek çözünme verimine sahip olduğu görülmektedir. Katı/sıvı oranının iyi planlandığı bir deneyde kalsiyum metali çözünme verimi minimum seviye de olabilmektedir. Bunlara bağlı olarak süreyi de dikkatli bir şekilde ayarlamamız gerekmektedir. Yukarıda ki şekilde de görüldüğü gibi eğer katı/sıvı oranı yüksek ve liç süresi dengeli değil ise kalsiyum metali çözünme veriminin yükseldiği gözlemlenmektedir. Kalsiyum metali en düşük çözünme verimine ulaştığı nokta katı/sıvı oranının 0,10 ve sürenin de 26,25 dakika olduğu gözlenmektedir. Veriminde % 71 ’in altına düştüğü görülmektedir.



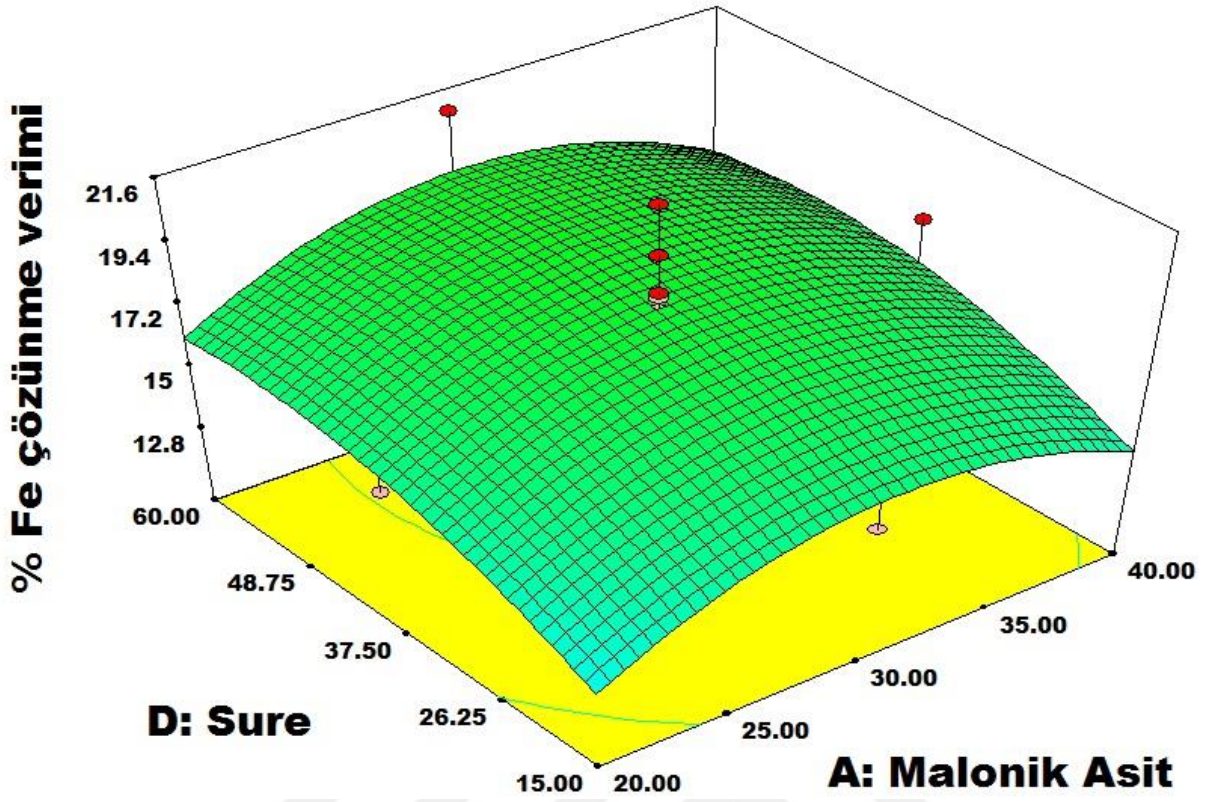
### 8.2.3. Süre Parametresi Etkisinin Sonuçları

Demir yüksek fırını baca çamuru tozları çinko metalinin uzaklaştırılması deneyleri açısından bir diğer kritik parametre süre parametresidir. Bütün optimizasyon deneylerinde 15 dk, 37,5 dk ve 60 dakikalık testler gerçekleştirilmiştir. Bu sürelerde ayrı ayrı yapılan testlerde, 60. Dakikaya kadar çinko metali açısından çözünme veriminin en yüksek olduğu ve demir ile kalsiyum metalleri açısından çözünme veriminin en düşük olduğu aralık bulunmaya çalışılmıştır. Aşağıda ki şekiller de üç metal için ayrı ayrı süre bazlı verim grafikleri çıkarılmıştır.



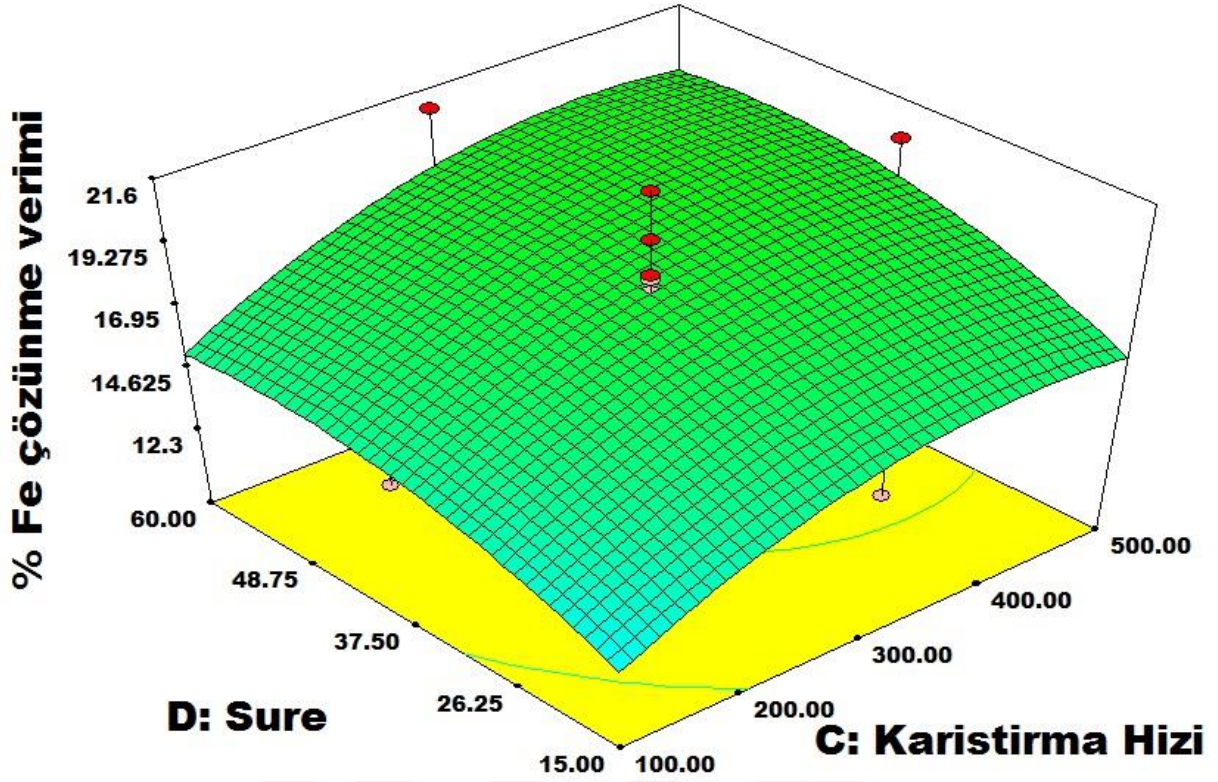
Şekil 36. Çinko metali için süre ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.

Şekil 36'da görüleceği gibi, çinko metalinin çözünürlüğü zamanla artmaktadır. İlk 15 dakikada 0,35 malonik asit oranı ile çinko metalinin % 73'ü, 37,5 dakikada ise % 85'i çözünmüştür ve 60. Dakika da çinko metalinin çözünürlüğü en yüksek noktası olan % 94'ün üzerine çıkmıştır. Süre, verimi belirleyici unsurların başında gelmektedir. Süre aralığını iyi belirlememiz çinko metali çözünme verimi açısından önem arz etmektedir. 60. dakikaya kadar artan bir trend gösteren verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. Belirli bir süreden sonra çinko çözünme verimi sabit hale gelmiştir.



Şekil 37. Demir metali için süre ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.

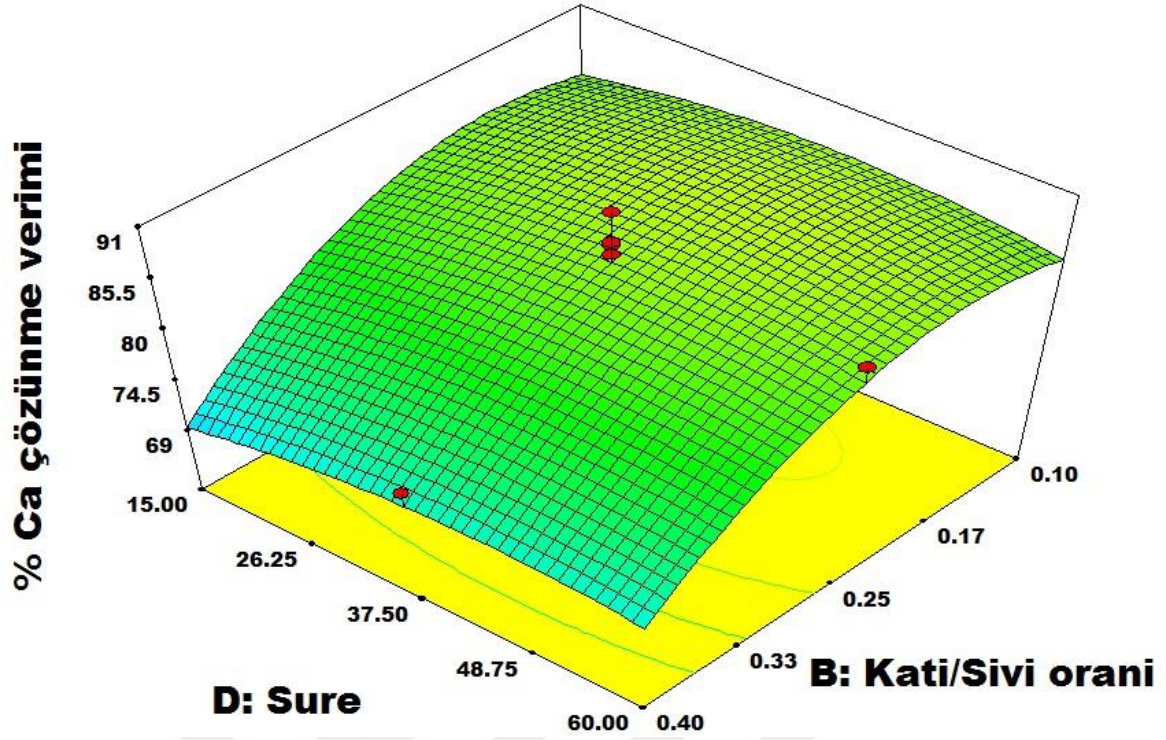
Şekil 37'de örüleceği gibi, demir metalinin çözünürlüğü zaman ile artmaktadır. İlk 15 dakikada 0,35 malonik asit oranı ile demir metalinin % 13,6 görünmektedir, 37,5- 48,75 dakika arasında ise demir metalinin çözünme verimi en düşük nokta olan % 13,6'ının altında çözünmüştür ve 60. Dakika da ise demir metali çözünme verimi sabitlenme trendi göstermiştir. Süre, demir metali çözünme verimi açısından da belirleyici unsurların başında gelmektedir. Süre aralığını iyi belirlememiz demir metali çözünme verimi açısından önem arz etmektedir. 48,75 dakikaya kadar artan bir trend gösteren verim, daha sonrasında daha az artan bir hal olarak, belirli bir süreden sonra demir metali çözünme verimi sabit hale gelmiştir.



Şekil 38. Demir metali için süre ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

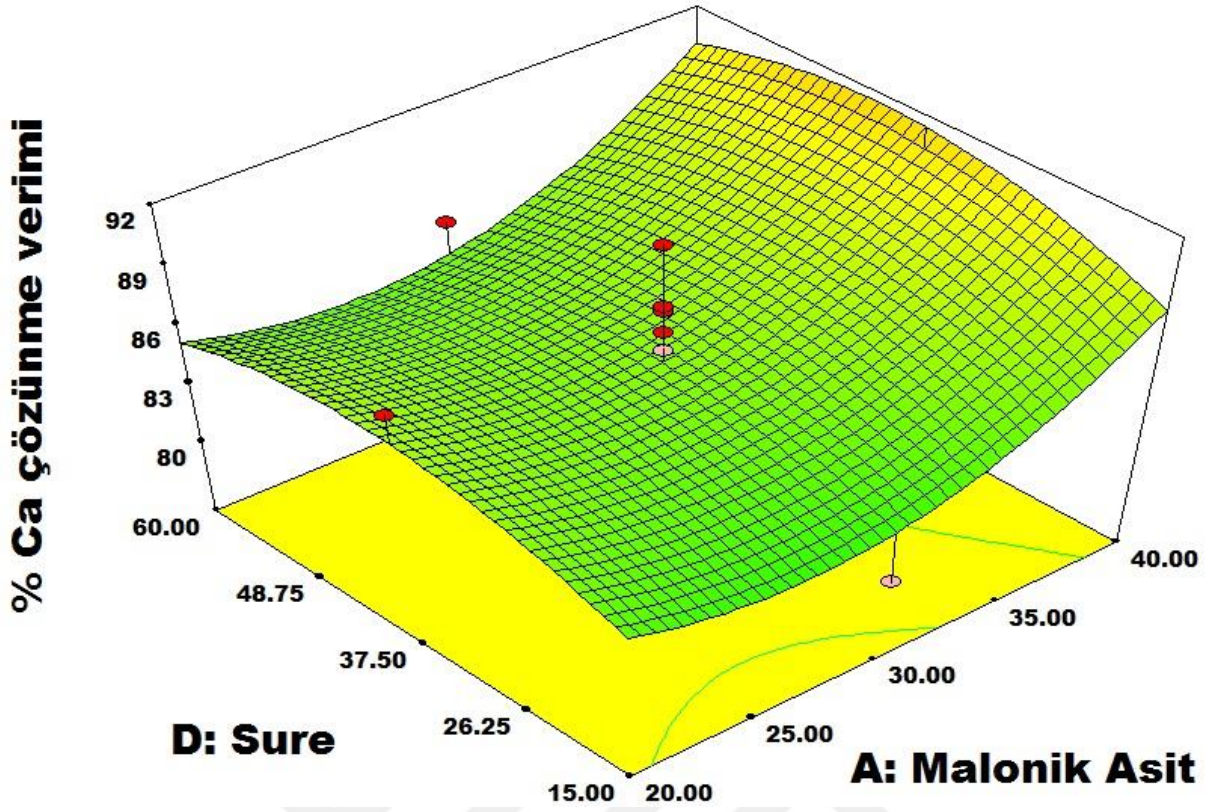
Şekil 38’de görüleceği gibi, demir metalinin çözünürlüğü zaman ile artmaktadır. Bazı noktalarda düşüş gözlemlenmesinin sebebi karıştırma hızının düşük olması ile alakalıdır. İlk 15 dakikada ve 300-400 Rpm karıştırma hızında düşüş gözlemlenmesinin sebebi ise süre ile alakalıdır. Demir metali çözünme veriminde en önemli parametrelerden biri süre parametresidir. Bizim açımızdan Demir metalinin en yüksek çözünme verimine ulaştığı nokta olan % 21,6’nın üstünde görünmektedir, 37,5- 48,75 dakika arasında ise demir metali çözünme verimi en düşük nokta olan % 13,6’nın altında çözülmüştür ve 60. Dakika da ise demir metali çözünme verimi sabitleme trendi göstermiştir. Süre, demir metali çözünme verimi açısından da belirleyici unsurların başında gelmektedir. Süre aralığını iyi belirlememiz demir metali çözünme verimi açısından önem arz etmektedir. 48,75 dakikaya kadar artan bir trend gösteren verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. Belirli bir süreden sonra ise demir metali çözünme verimi sabit hale gelmiştir.





Şekil 39. Kalsiyum metali için süre ve katı/sıvı oranı çözünme verimi sonuçları.

Şekil 39’da görüleceği gibi, kalsiyum metalinin çözünme verimi diğer parametrelerde olduğu gibi süre ile artmaktadır. İlk 15 dakika ile 37,50 dakika arasında çözünme görünmektedir. Fakat 37,50 dakikadan başlayarak 48,75 dakikaya kadar en yüksek çözünme verimine ulaşmaktadır. En yüksek çözünme verimine ulaştığı noktada katı/sıvı oranı 0,10-0,25 arasındadır. Sadece 37,50 dakika ve 0,40 katı/sıvı oranı aralığında bir düşüş gözlenmektedir. Bu durum genel çözünme verimine etkisi çok olmamaktadır. 48,75 dakikadan sonra ise kalsiyum metali çözünme verimi sabitleme trendi göstermiştir. Süre, kalsiyum metali çözünme verimi açısından da belirleyici unsurların başında gelmektedir. Süre aralığını iyi belirlememiz kalsiyum metali çözünme verimi açısından çok önem arz etmemektedir. 48,75 dakikaya kadar artan verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. Belirli bir süreden sonra kalsiyum metali çözünme verimi sabit hale gelmiştir.

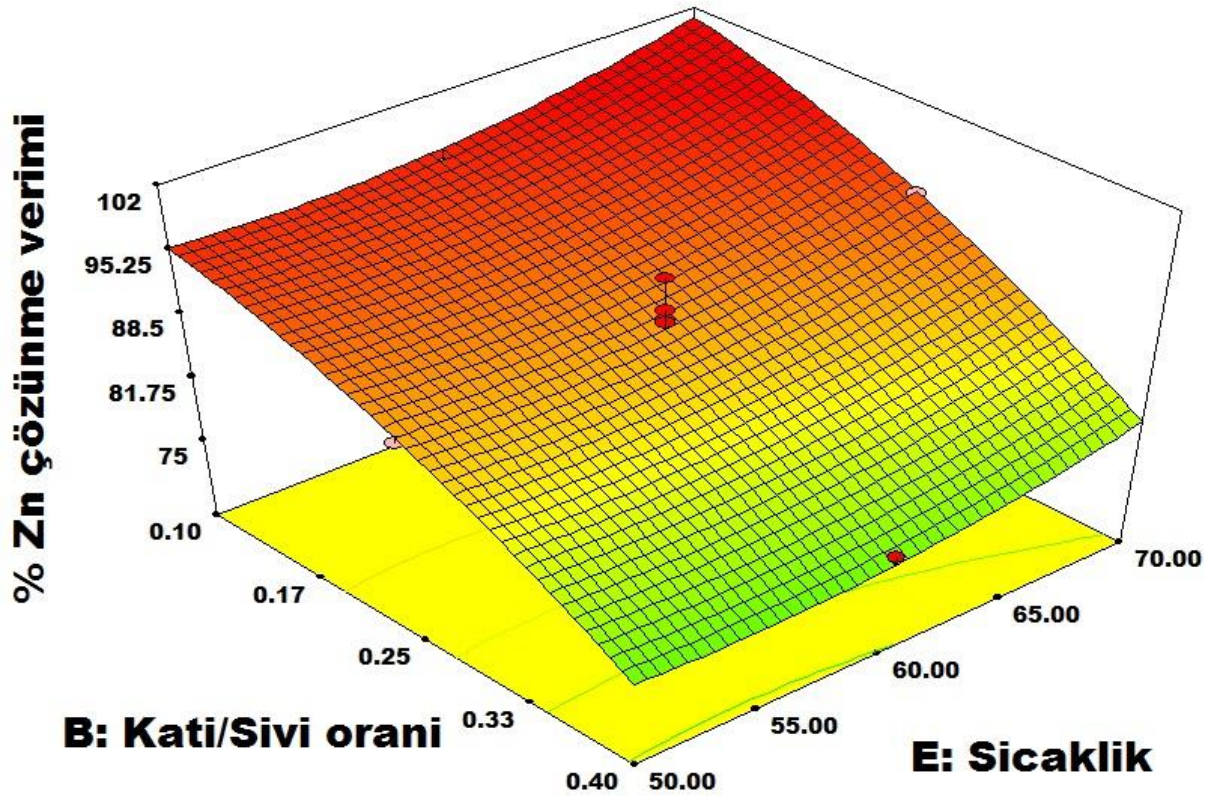


Şekil 40. Kalsiyum metali için süre ve katı/sıvı oranı çözünme verimi sonuçları.

Şekil 40'da görüleceği gibi, kalsiyum metali çözünme verimi diğer parametrelerde olduğu gibi süre ile artmaktadır. İlk 15 dakika ile 37,50 dakika arasında çözünme görünmektedir. Fakat 37,50 dakikadan başlayarak 48,75 dakikaya kadar en yüksek çözünme verimine ulaşmaktadır. En yüksek çözünme verimine ulaştığı noktada malonik asit %30 - %40 arasındadır. Sadece 37,50 dakika ve % 30 malonik asit aralığında bir düşüş gözlenmektedir. Bu durum genel çözünme verimine etkisi çok olmamaktadır. 48,75 dakikadan sonra ise kalsiyum metali çözünme verimi sabitlenmeye başlamıştır. Süre parametresi, kalsiyum metali çözünme verimi açısından da belirleyici unsurların başında gelmektedir. Süre parametresinin aralığını iyi belirlememiz kalsiyum metali çözünme verimi açısından çok önem arz etmemektedir. 48,75 dakikaya kadar artan bir trend gösteren verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. Belirli bir süreden sonra kalsiyum metali çözünme verimi sabit hale gelmiştir.

#### 8.2.4. Sıcaklık Parametresinin Etkilerinin Sonuçları

Optimum liç şartlarını kinetiğini belirlemek için sıcaklık en önemli parametredir. Burada sıcaklık parametreleri çinko metalinin çözünme verimini yükseltmek ve demir ile kalsiyum metallerinin çözünme verimini düşük tutmak açısından dikkat edilmesi gereken parametredir. 50 °C, 60 °C, 70 °C sıcaklıklarda testler gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda ayrı ayrı yapılan testler ile üç metal için ayrı ayrı sıcaklık bazlı verim grafikleri çıkarılmıştır. İlk olarak katı/sıvı oranı – sıcaklık ile ilişkili grafikler incelenmiştir. Daha sonra sıcaklık-süre ilişkisi açısından grafikler incelenmiştir. Sıcaklık ile ilgili diğer grafikler incelenmiştir.

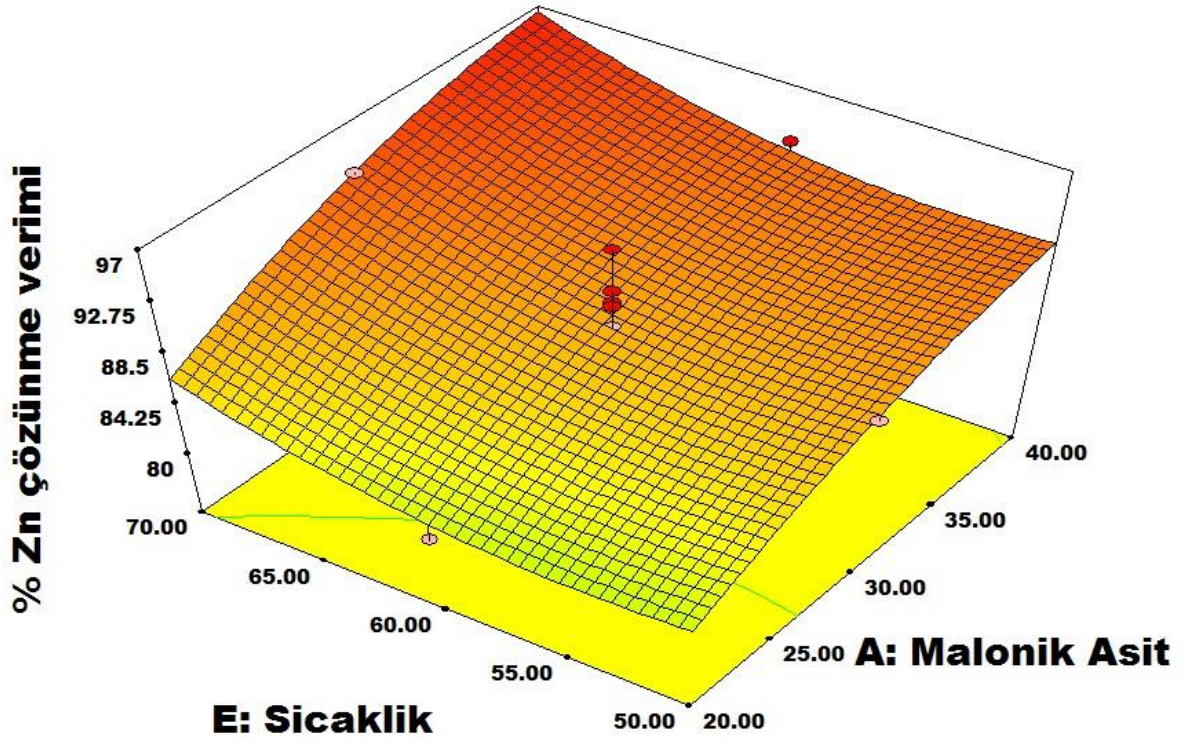


Şekil 41. Çinko metalinin için katı/sıvı oranı ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.

Çinko metalinin çözünme verimini etkileyen en önemli parametrelerin en başında sıcaklık gelmektedir. Çinko metalinin çözünme verimini sıcaklık olumlu yönde etkilemektedir. Sıcaklık parametresini çinko metalinin çözünme verimi en düşük 0,40 katı/sıvı oranı ve 65 °C' de % 73'ün altında çıkmıştır. En yüksek nokta ise 0,33 katı/sıvı oranı ve 60 °C' de % 93'ün üzerine çıkmıştır. Sıcaklık, verimi belirleyici unsurların başında gelmektedir. 65 °C' ye kadar artan bir

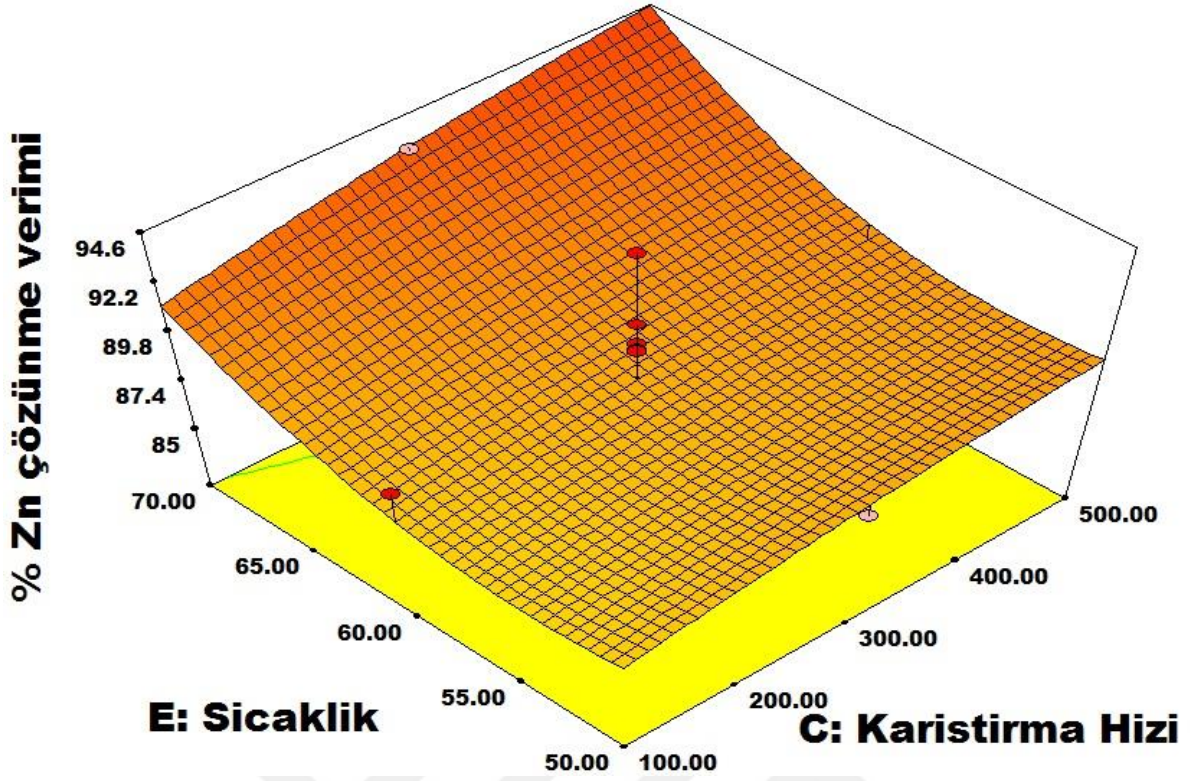


eğilime sahip olan verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. 70 °C' den sonra verimler incelenecek olursa, artan eğilim standart hale gelerek sabit kalmıştır.



Şekil 42. Çinko metali için sıcaklık ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.

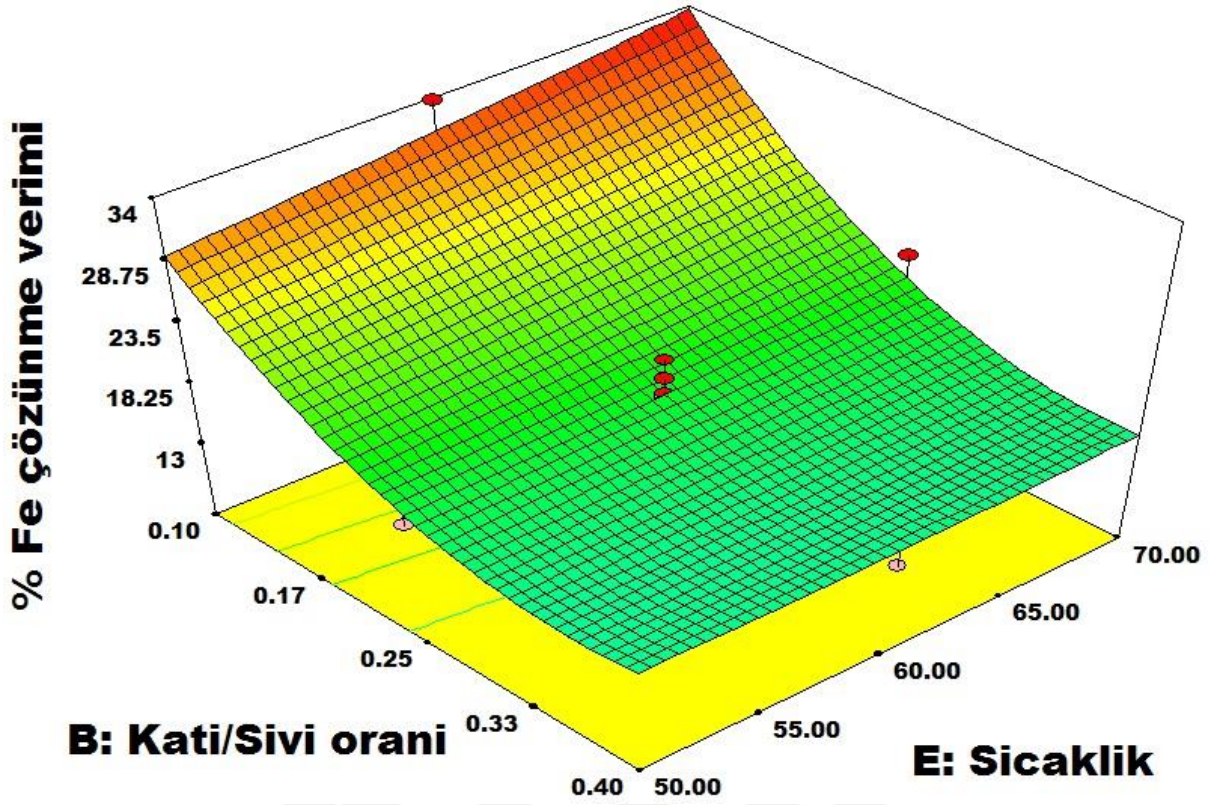
Sıcaklık ve malonik asit parametreleri çalışmamızı en çok etkileyen temel 2 parametredir. Çinko metali çözünme verimini sıcaklık ve malonik asit parametreleri doğru orantılı bir biçimde etkilemektedir. Sıcaklık ve malonik asit miktarları arttıkça çinko metali çözünme verimi de artan eğilim göstermektedir. Fakat belirli bir orandan sonra standart eğilim göstermektedir. Çinko metali çözünme verimi en yüksek noktası 60 °C ve 0,30 malonik asit miktarı seçildiğinde çinko metali çözünme verimi % 97'inin üzerine çıkmaktadır. Çinko metali çözünme verimi en düşük ise 0,20-0,25 malonik asit miktarı ve 65 °C' de % 70'in altında çıkmıştır. 65 °C' ye kadar artarak devam eden çözünme verimi, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. Malonik asitte sıcaklık ile aynı etkileri göstermektedir.



Şekil 43. Çinko metali için sıcaklık ve karıştırma hızının çözünme verimi sonuçları.

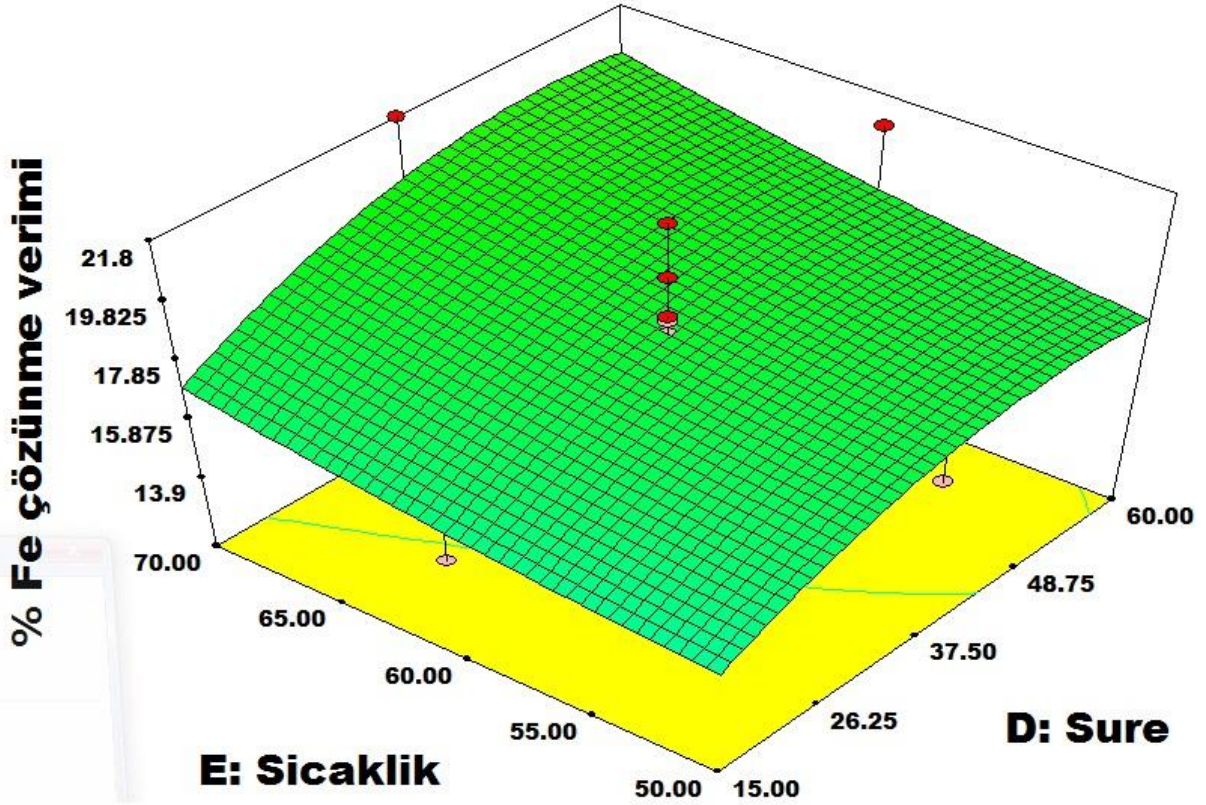
Sıcaklık ve karıştırma parametreleri çalışmamızı en çok etkileyen ve en az etkileyen temel 2 parametredir. Çinko metali çözünme verimini sıcaklık ve karıştırma hızı sıcaklık artarken çözünme verimi artıyorken karıştırma hızının artması ve azalması belirgin bir şekilde etkileyen parametre değildir. Sıcaklık artarken çinko metali çözünme verimi yüksek oranda arttığını daha önceki grafiklerde detaylıca açıklamıştık. Karıştırma hızı oranı içinde herhangi bir belirgin etkisi olmadığını daha önceki grafiklerde açıklamıştık. Çinko metali çözünme verimi en yüksek noktası 60 °C ve 300 Rpm karıştırma hızı seçildiğinde çinko metali çözünme verimi % 89'un üzerine çıkmaktadır. Çinko metali çözünme verimi en düşük ise 300-400 Rpm ve 65 °C sıcaklık değerleri seçildiğinde % 70'in altında çıkmıştır.





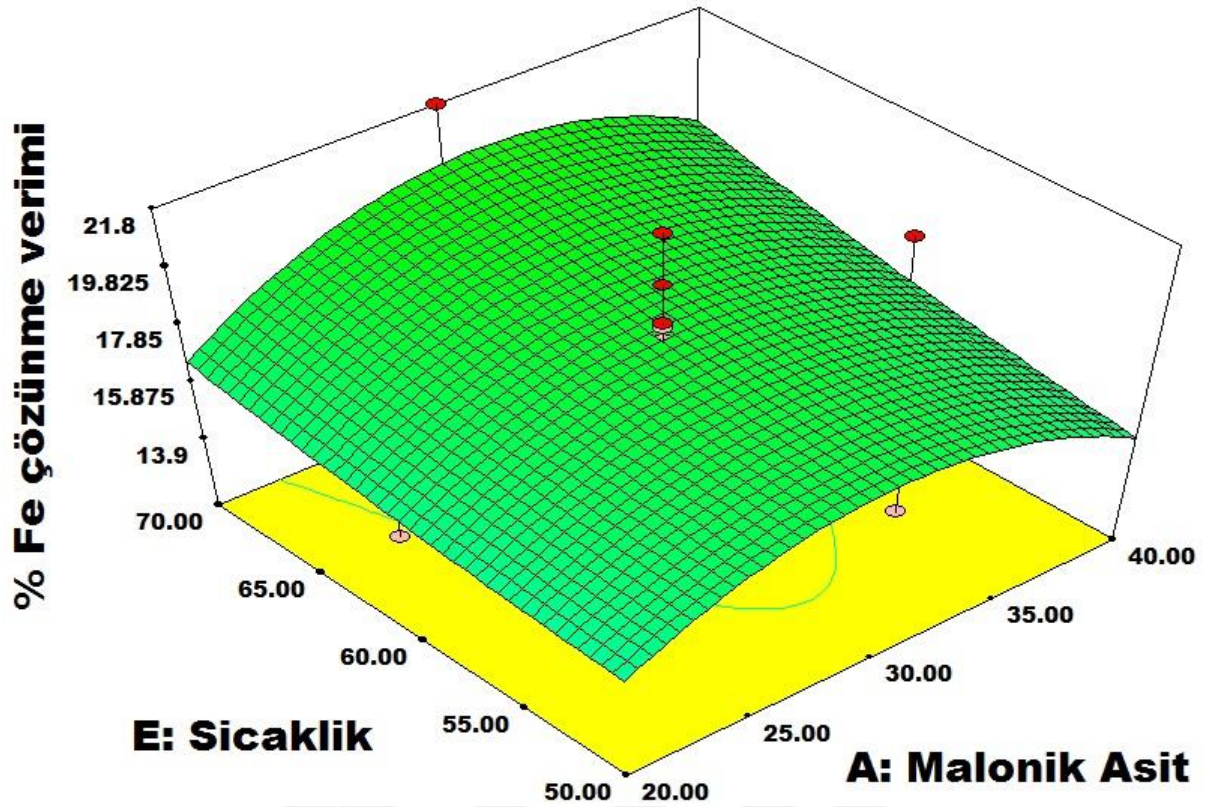
Şekil 44. Demir metali için katı/sıvı oranı ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.

Sıcaklık parametresi çinko metali çözünme veriminde olduğu gibi demir metali çözünme veriminde de etkileyici parametrelerdendir. Demir metali çözünme verimini sıcaklık ile olumlu ve olumsuz yönde etkilemektedir. Bizim açımızdan demir metalinin çözünme veriminin düşük olması istenilmektedir. Sıcaklık parametresini demir metali çözünme verimi açısından en yüksek 0,10 katı/sıvı oranı ve 55 °C' de % 34'ün üzerinden çıkmıştır. En düşük 0,33- 0,40 katı/sıvı oranı ve 65 °C' de % 13'ün altına çıkmıştır. 65 °C' ye kadar artıyorken verim, daha sonrasında daha az artan bir hal almıştır. Bizim için demir metali açısından en düşük noktası önemli olmaktadır.



Şekil 45. Demir metali için süre ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.

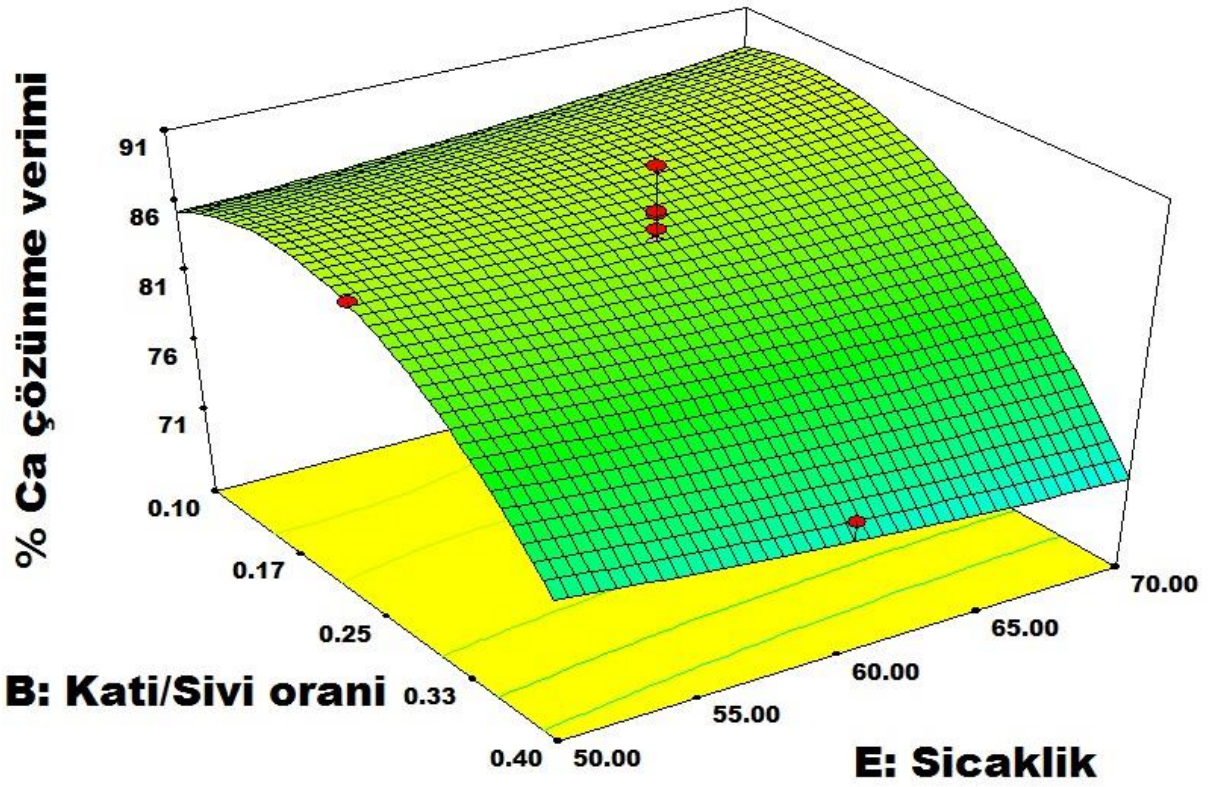
Sıcaklık parametresi demir metali çözünme veriminde etkileyici parametrelerdendir. Demir metali çözünme verimini sıcaklık ile bizim açımızdan istenilen seviye de çözünme yapılmamıştır. Fakat kabul edilebilir seviyede demir metali çözünmesi gerçekleşmiştir. Bizim açımızdan demir metali çözünme veriminin düşük olması istenilmektedir. Sıcaklık parametresini demir metali çözünme verimi açısından en yüksek 37,50 dakika ve 55 °C’ de % 19’un üzerinden çıkmıştır. En düşük 48,75 dakika ve 65 °C’ de % 13’ün altına çıkmıştır. Sıcaklık, verimi belirleyici unsurların başında gelmektedir. 65 °C’ ye kadar olumlu etkileyen verim, daha sonrasında sabitlenmiştir. Bizim için demir metali açısından en düşük noktası önemli olmaktadır.



Şekil 46. Demir metali için malonik asit ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.

Sıcaklık parametresi çinko metali çözünme veriminde olduğu gibi demir metalinde de çözünme veriminde de etkileyici parametrelerdendir. Demir metali çözünme verimini sıcaklık ile olumlu ve olumsuz yönde etkilemektedir. Bizim açımızdan demir metali çözünme veriminin düşük olması istenilmektedir. Sıcaklık parametresini demir metali çözünme verimi açısından en yüksek % 25-30 malonik asit ve 55 °C' de % 19'un üzerinden çıkmıştır. En düşük ise % 30- 35 malonik asit ve 65 °C' de % 13'ün altına çıkmıştır. Bizim için demir açısından en düşük noktası önemli olmaktadır.

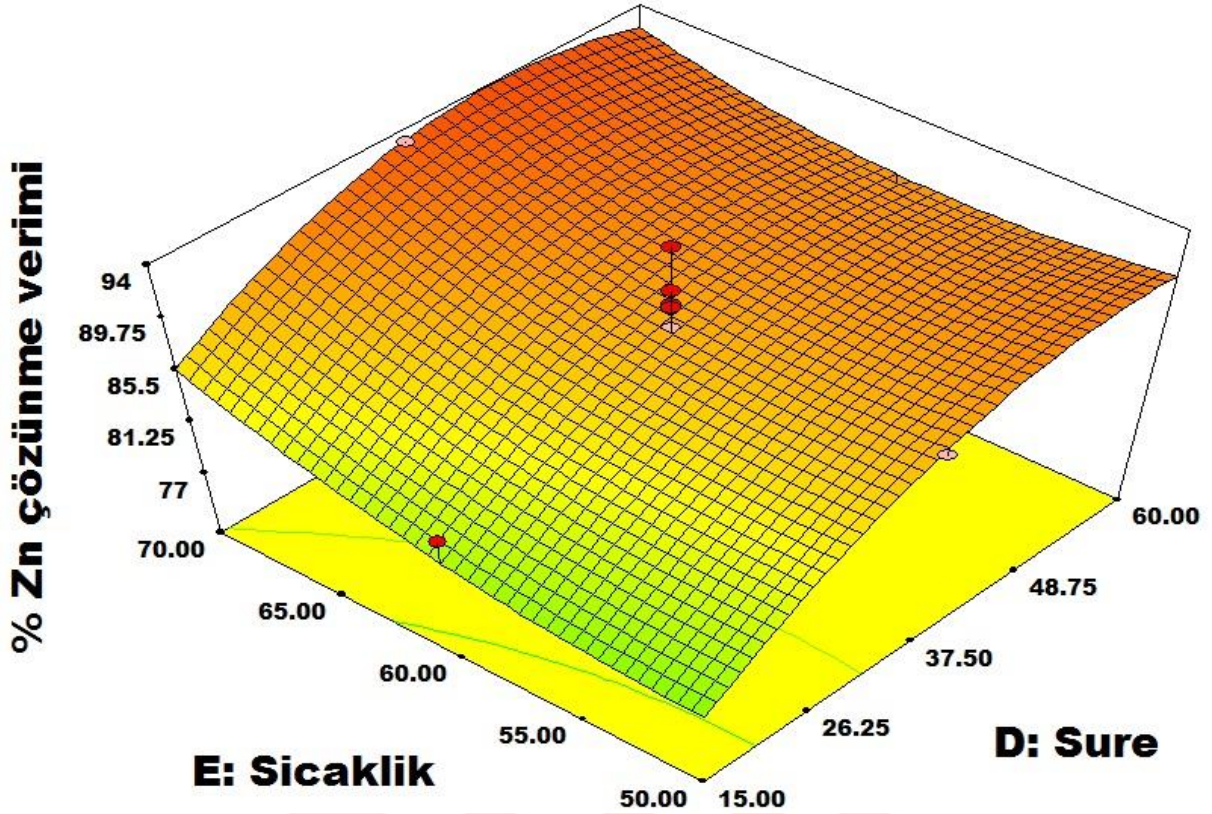




Şekil 47. Kalsiyum metali için katı/sıvı oranı ve sıcaklık çözünme verimi sonuçları.

Kalsiyum metali çözünme verimini sıcaklık da diğer parametreler gibi etkilemektedir. Fakat kalsiyum metali açısından çok etki etmesine gerek kalmaksızın kalsiyum metali yüksek miktarda çözünme eğilimi gösteren bir metaldir. Kalsiyum metali çözünme verimine sıcaklığın etkisi olumlu yönde etkilemektedir. Bizim açımızdan kalsiyum metali çözünme veriminin düşük olması istenilmektedir. Sıcaklık parametresini kalsiyum metali çözünme verimi açısından en yüksek 0,17 katı/sıvı oranı ve 60 °C – 65 °C’ de % 91’in üzerinden çıkmıştır. En düşük 0,33 katı/sıvı oranı ve 60 °C’ de % 71 civarında çıkmıştır. Bizim için kalsiyum metali açısından en düşük noktası önemli olmaktadır.

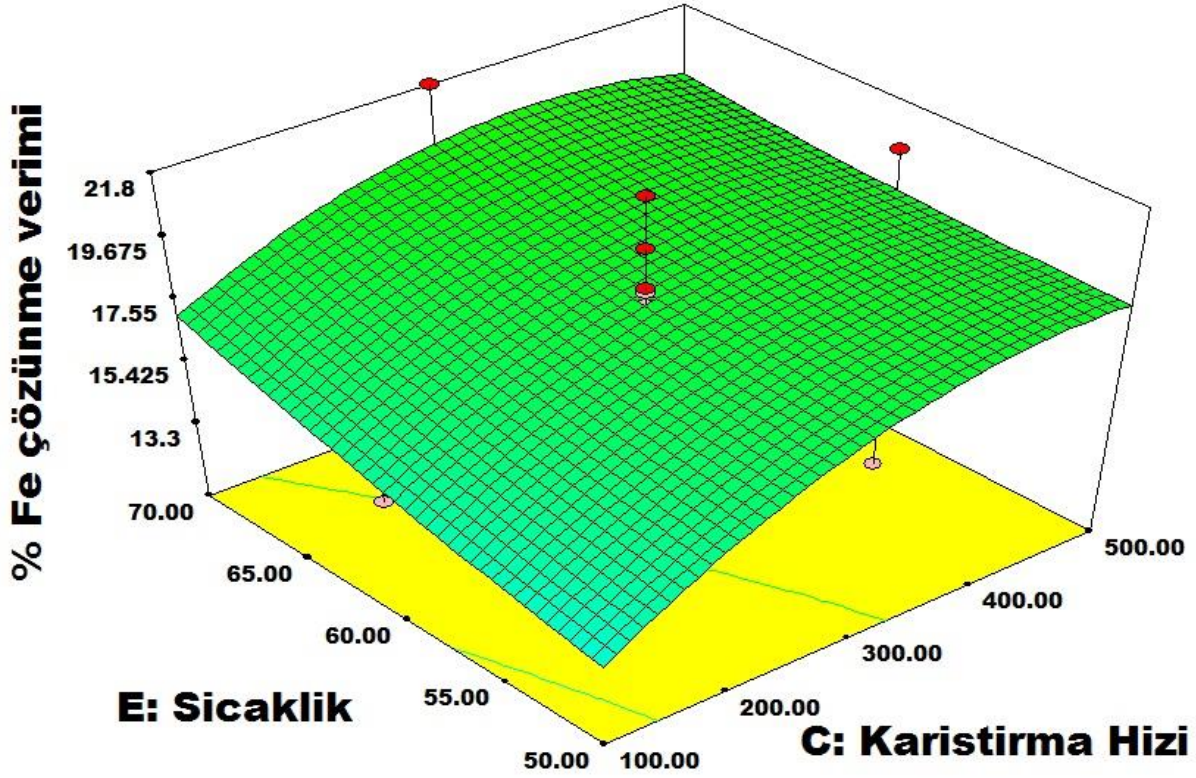
Aşağıda ki şekillerde de sıcaklık-süre ilişkisi açısından grafikler incelenmiştir.



Şekil 48. Çinko metali için sıcaklık ve süre çözünme verimi sonuçları.

Yukarıda ki şekil 48’de görülen grafikte ise, projemizin ana konusu olan çinko metalinin çözünme veriminin sıcaklık ve süre açısından ilişkisi belirleyici iki ana parametredir. Çinko metali çözünme verimi grafikte görüldüğü üzere süre ve sıcaklık doğru orantılı olduğu görülmektedir. Fakat belirli bir süre de artan eğilim gösterirken bir süre sonra standart hale gelmiştir. İlk 15 dakikada herhangi bir çözünme gözükmezken 15. Dakikadan sonra 26. Dakikaya kadar da çözünme gözükmezken 26. Dakikadan sonra 60 °C’ de % 71 çözünme görülmektedir. 37,50. Dakikadan sonra çinko metali çözünme verimi en yüksek çözünme noktası olan % 94’e çıkmıştır. Daha sonrası da az oran da arttığı gözlemlenmiştir. Daha sonra standart hale gelmiştir. Düşük ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen çözünme arasındaki fark diğer iki metale oranla daha azdır.

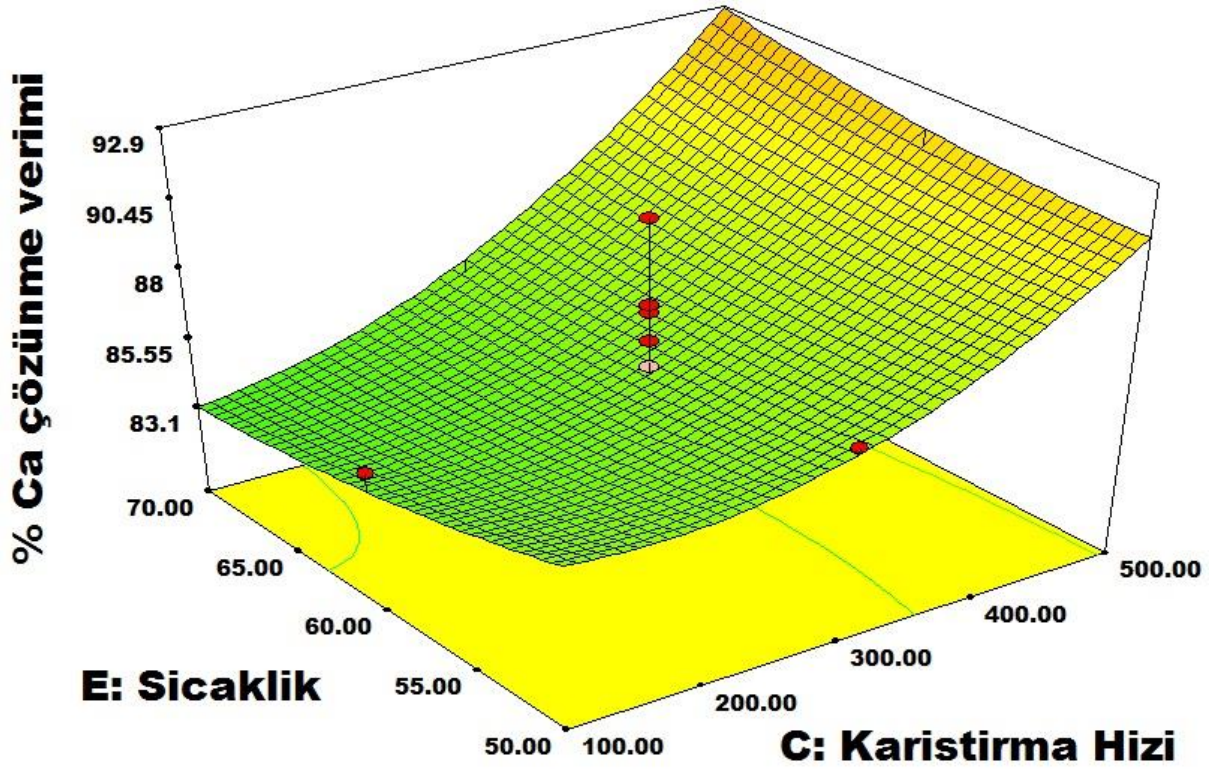
Aşağıda ki şekillerde de sıcaklık-karıştırma hızı ilişkisi açısından grafikler incelenmiştir.



Şekil 49. Demir metali için sıcaklık ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

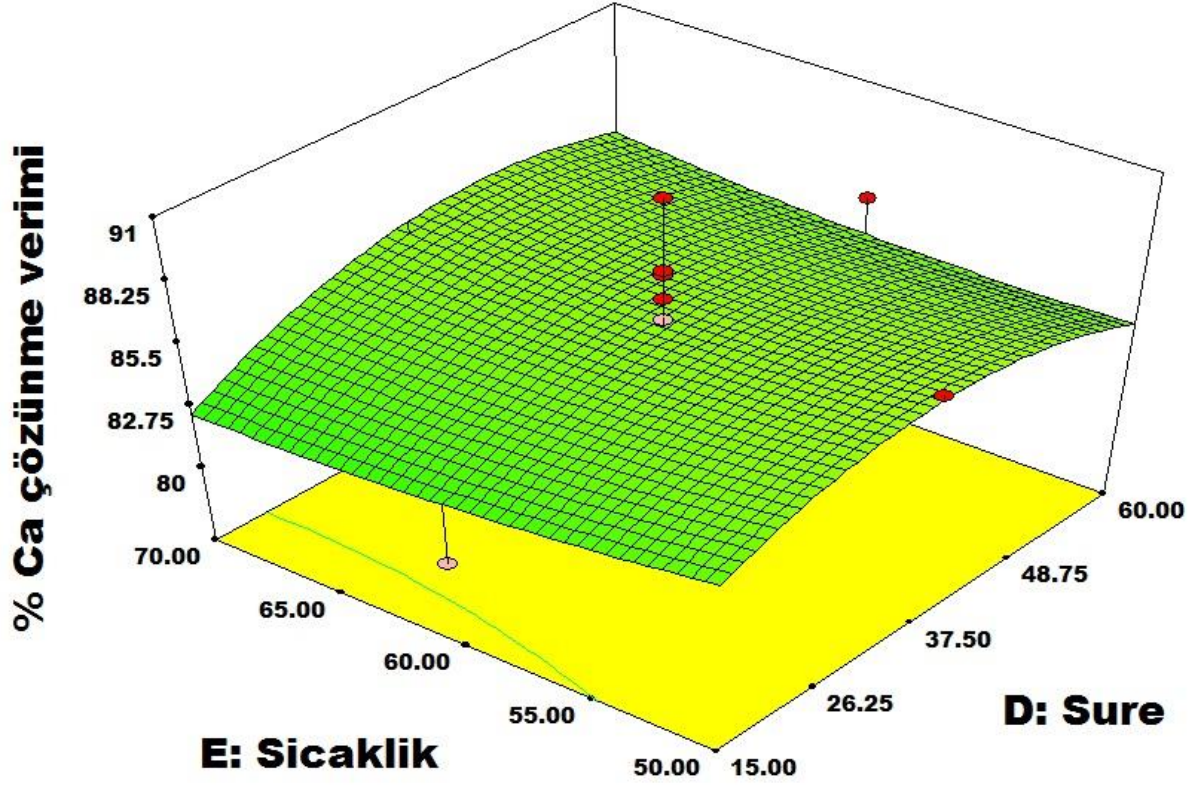
Demir metalinin çözünme veriminin sıcaklık ve karıştırma hızı açısından ilişkisi baktığımız zaman; demir metali çözünme verimi grafikte görüldüğü üzere karıştırma hızı ve sıcaklık parametreleri diğer karıştırma hızı grafiklerinde olduğu gibi karıştırma hızının etkisi pek görülmezken sıcaklık parametresi en belirleyici parametrelerin başında gelmektedir. Fakat belirli bir yere kadar artış gösterirken bir süre sonra standart hale gelmiştir. 100 rpm'e kadar belirgin bir çözünme gözükmezken 300 -400 rpm aralığında ve 60 °C aralığında en yüksek verim olan % 21,8 değerine ulaştığı gözlemlenmektedir. Daha sonra demir metali çözünme verimi en düşük çözünme noktası olan 400-500 rpm ve 50-55 °C aralığın da % 83,1'e düşmüştür. Daha sonrasında da az oranda arttığı gözlemlenmiştir. Daha sonra standart hale gelmiştir. Karıştırma hızı diğer grafikler de olduğu gibi bu grafikte de pek etkisi gözlemlenmemiştir.





Şekil 50. Kalsiyum metali için sıcaklık ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

Yukarıda ki şekil 50’de görülen grafikte ise, kalsiyum metali çözünme veriminin sıcaklık ve karıştırma hızı açısından ilişkisi irdelenmiştir. Kalsiyum metalinin çözünme verimi grafikte görüldüğü üzere karıştırma hızı ve sıcaklık diğer karıştırma hızı grafiklerinde olduğu gibi karıştırma hızının etkisi pek görülmezken sıcaklık parametresi en belirleyici parametrelerin başında gelmektedir. 100 rpm’e kadar belirgin bir çözünme gözükmezken 300 -400 rpm aralığında ve 65-70 °C aralığında en yüksek verim olan % 83,1 değerine ulaştığı gözlemlenmektedir. Daha sonra kalsiyum metali çözünme verimi en düşük çözünme noktası olan 300 rpm ve 55-60 °C aralığın da % 83,1’e düşmüştür. Daha sonrasında da az oranda arttığı gözlemlenmiştir. Daha sonra standart hale gelmiştir. Karıştırma hızı diğer grafikler de olduğu gibi bu grafikte de pek etkisi gözlemlenmemiştir.



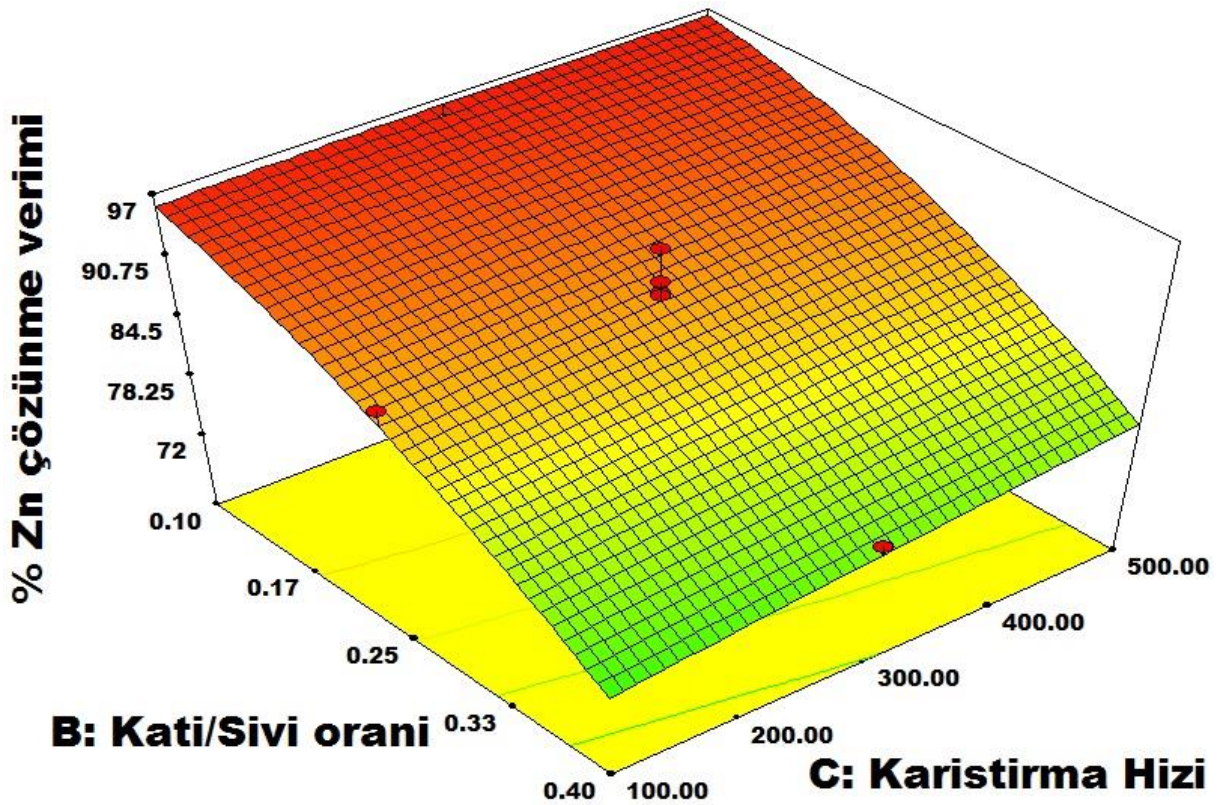
Şekil 51. Kalsiyum metali için sıcaklık ve süre çözünme verimi sonuçları.

Yukarıda ki şekil 51’de görülen grafikte ise, kalsiyum metali çözünme veriminin sıcaklık ve süre açısından ilişkisi irdelenmiştir. Kalsiyum metali çözünme verimi grafikte görüldüğü üzere sıcaklık ve süre parametreleri en belirleyici etkenlerin başında gelmektedir. 60 °C ve 15 dakika da kalsiyum metali çözünme veriminde düşüş görülmektedir. 60-65 °C sıcaklığında ve 37,50 dakika seçildiğinde ise en yüksek verim olan % 91’in üzerine çıktığı gözlemlenmektedir. Daha sonra kalsiyum metali çözünme verimi en düşük çözünme noktası olan 60 - 65 °C aralığın da ve 15 dakika da %70’in altına düştüğü görülmektedir. Daha sonrasın da az oran da arttığı gözlemlenmiştir. Daha sonra standart hale gelmiştir.



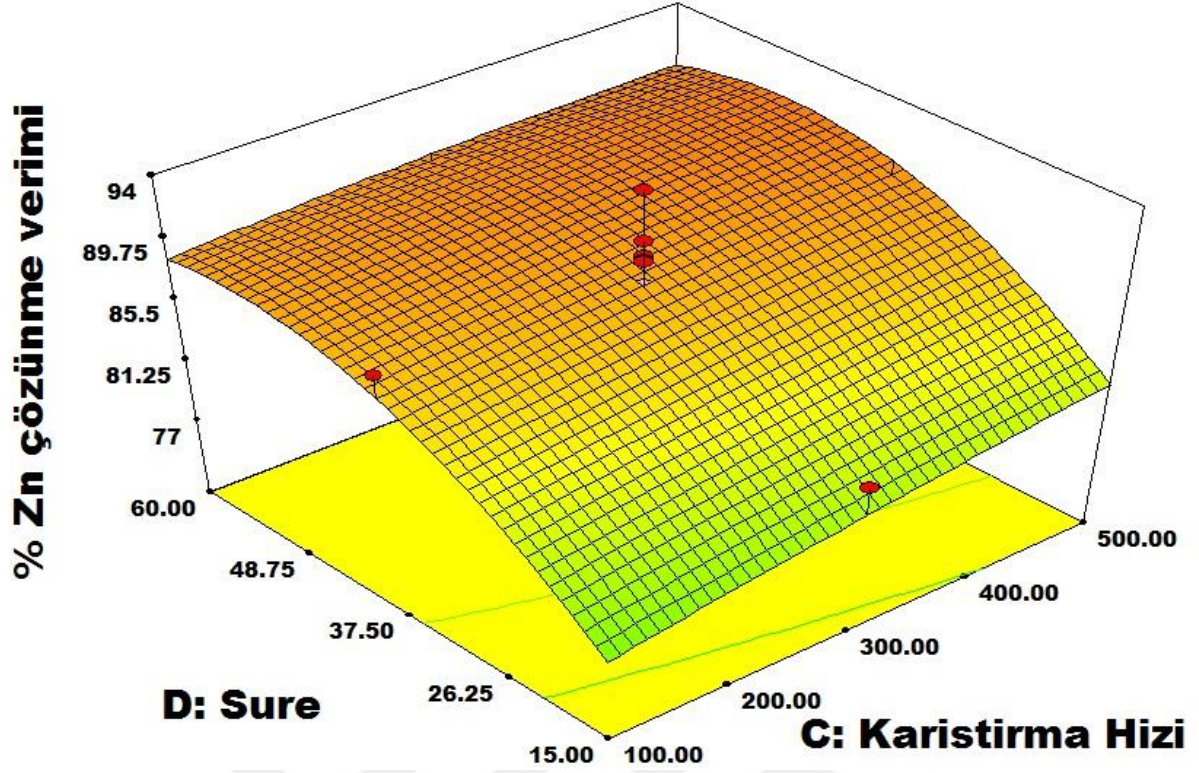
### 8.2.5. Karıştırma Hızı Parametresi Etkisinin Sonuçları

Optimizasyon liç işleminin gerçekleşmesinde çok etkisi görülmeyen parametrelerden biri de karıştırma hızıdır. Bu sebeple 100 rpm, 300 rpm, 500 rpm karıştırma hızlarında sabit koşullarda 15 dakikalık, 37,50 dakikalık ve bir saatlik deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları üç metal için ayrı ayrı aşağıda incelenerek açıklanmıştır.



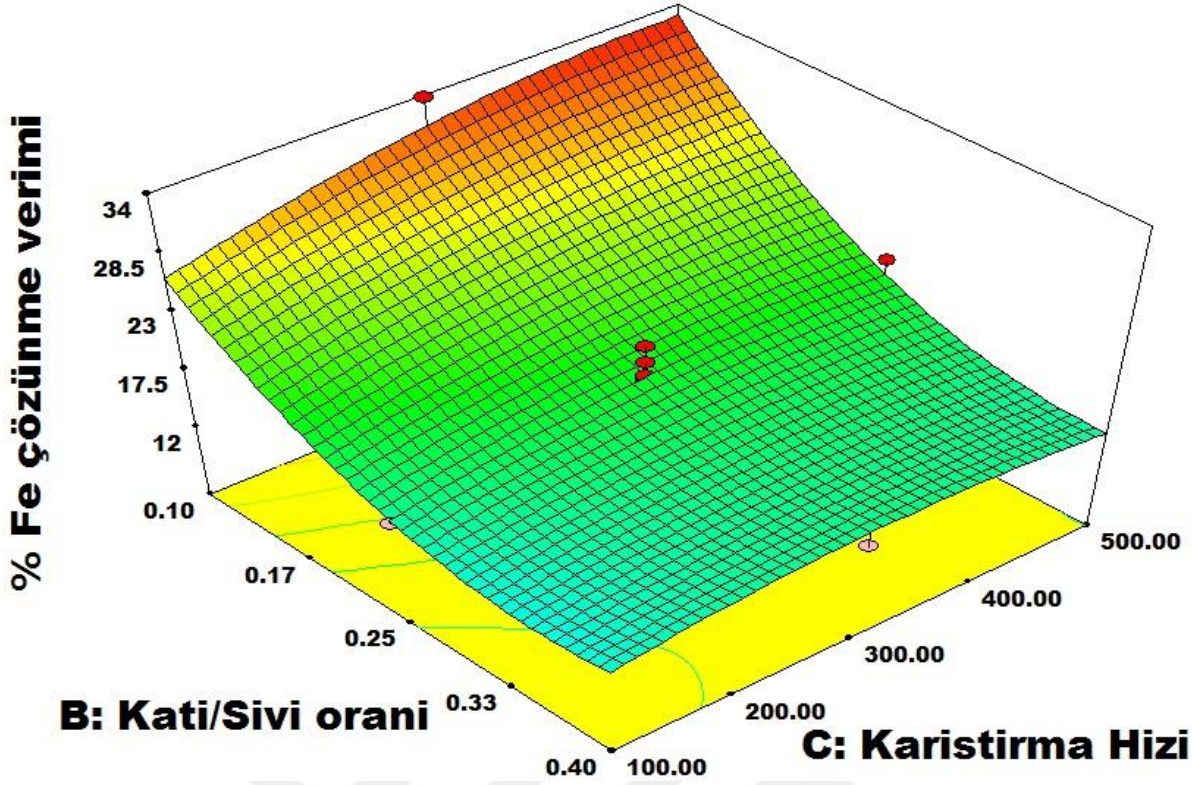
Şekil 52. Çinko metali için; katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

Karıştırma hızı, reaksiyon kontrol mekanizması için de belirleyici olan bir parametredir. Bu deneyde 100 rpm karıştırma hızında çözünmenin çok düşük verimle gerçekleştiğini görüyoruz. 300 rpm karıştırma hızıyla gerçekleşen liç işleminde ise en yüksek verimle gerçekleştiğini görüyoruz, Bu sebeple daha sonraki deneylerde karıştırma hızı olarak 300 rpm tercih edilmiştir. Aşağıda ki şekilde ise süreler ve karıştırma hızı parametreleri açısından çinko metali çözünme verimi incelenmiştir.



Şekil 53. Çinko metali için süre ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

Yukarıda ki şekil 53’de demir yüksek fırını baca çamuru tozları içerisinde bulunan çinko metali çözünme veriminin süre ve karıştırma hızı açısından incelenmiştir. Grafikte görüldüğü üzere süre parametresi çinko metali çözünme verimi açısından etkinliği en önemli parametredir ve karıştırma hızının çok etkisi görülmemektedir. Çinko metali çözünme verimi açısından en yüksek çözünme koşulları 37,50 dakika ve 300 – 400 rpm aralığındadır. Bu durum bizim çalışmamız açısından en uygun aralık olarak belirlenmiştir. Birçok grafikte görüldüğü üzere belirli bir noktaya kadar artan eğilim gösterdiği halde bir süre sonra standart hale gelmiştir. En düşük çözünme aralığı ise 200 rpm karıştırma hızı ve 37,50 – 48,75 dakika aralığında ve % 77’inin olduğu verim aralığı ve koşullarıdır. Bu deneyde 100 rpm karıştırma hızında çözünmenin hiç olmadığı görülmektedir. 300-400 rpm karıştırma hızıyla gerçekleşen liç işleminde ise en yüksek verimle gerçekleştiğini görüyoruz, Bu sebeple daha sonraki deneylerde diğerlerinde olduğu gibi karıştırma hızı olarak 300 rpm tercih edilmiştir.

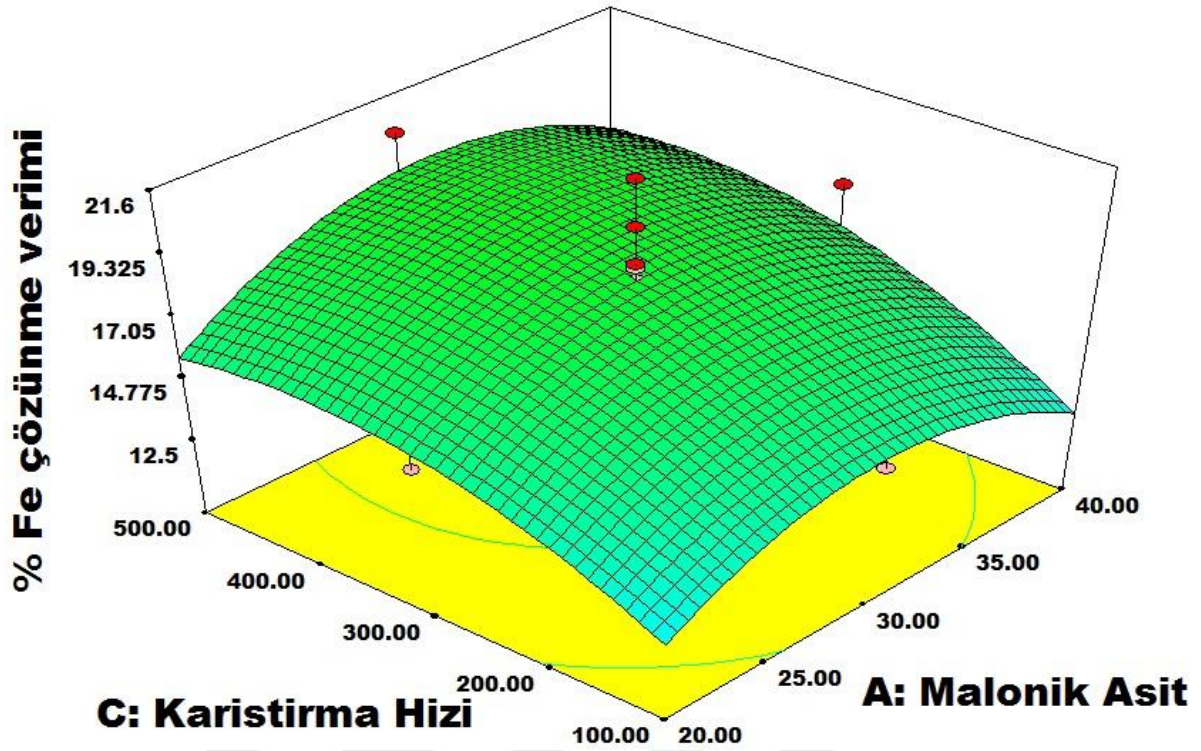


Şekil 54. Demir metali için katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

Yukarıda ki şekil 54'te demir yüksek fırını baca çamurları içerisinde bulunan bir diğer metal olan demir metali çözünme veriminin karıştırma hızı açısından incelenmiştir. Grafikte görüldüğü üzere karıştırma hızı çinko metalinde olduğu gibi demir metalinin çözünme verimine de belirgin bir etkisi olmamıştır. Demir metalinin çözünme verimi açısından en yüksek çözünme koşulları 0,10 katı/sıvı oranı ve 300 Rpm'dir. Fakat bu bizim istediğimiz durum değildir. Bizim istediğimiz açılarından demir metali çözünme verimi en düşük 0,33-0,40 katı/sıvı oranı ve 300-400 rpm aralığının da % 12'inin altında olduğu verim aralığı ve koşullarıdır. Bu deneyde 100 rpm karıştırma hızında çözünmenin hiç olmadığı görülmektedir. 300-400 rpm karıştırma hızıyla gerçekleşen liç işleminde ise en düşük verimle gerçekleştiğini görüyoruz, Bu sebeple daha sonraki deneylerde karıştırma hızı olarak 300 rpm tercih edilmiştir.

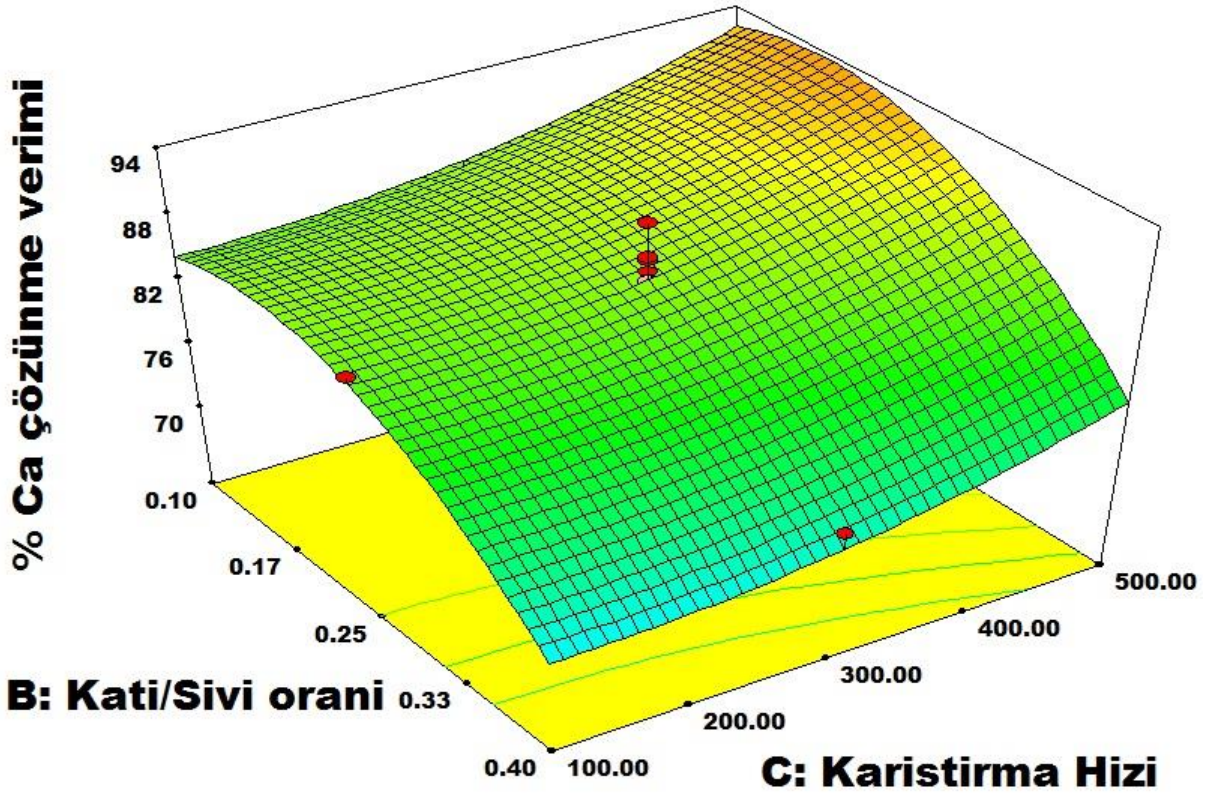
Aşağı da ki şekilde ise karıştırma hızı- malonik asit açısından demir metali çözünme verimi incelenmiştir.





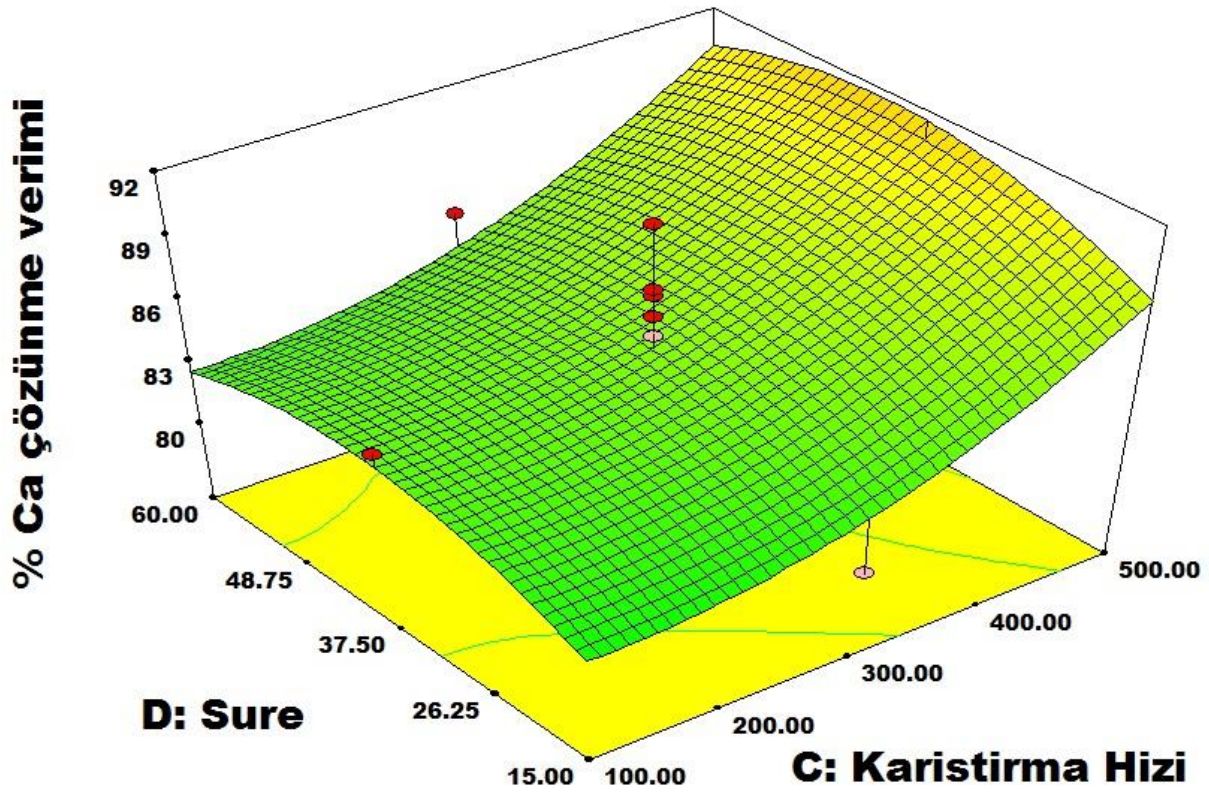
Şekil 55. Demir metali için karıştırma hızı ve malonik asit çözünme verimi sonuçları.

Bu grafiğimizde ise karıştırma hızının etkisinin etken parametre olmadığı tekrardan görülmektedir. Demir metali çözünme verimi açısından malonik asit miktarı arttıkça karıştırma hızı farklı aralıklarda farklı verim sonuçları verdiği gözlemlenmiştir. Şekil .. .'da görüldüğü üzere malonik asit miktarı azaldıkça ve karıştırma hızı da belirli bir aralıkta sabit tutulduğunda çözünme verimi düşük gözlenmiştir. Zaten bu durum beklenen bir durum olmuştur. Demir metali çözünme veriminin en düşük olduğu 0,20-0,25 malonik asit miktarı ve 300-400 rpm karıştırma hızı aralığının da % 11,8'in altında gözlemlenmiştir.



Şekil 56. Kalsiyum metali için katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

Demir yüksek fırını baca çamuru tozları içerisinde bulunan ve en çok çözünen metal olan kalsiyum metali açısından da karıştırma hızı parametresi incelendiğinde diğer 2 metalde olduğu gibi ve kalsiyum metalinin diğer parametrelerde incelenen durumların benzeri oluşmuştur. Karıştırma hızı parametremiz kalsiyum metali çözünme verimine de etkisi pek görülmemektedir. Yukarıda ki şekilde kalsiyum metali çözünme veriminin karıştırma hızı açısından incelenmiştir. Grafikte görüldüğü üzere kalsiyum metali çözünme verimi açısından en yüksek çözünme koşulları 0,25- 0,33 katı/sıvı oranı ve 300 rpm'dir. Fakat bu bizim istediğimiz durum değildir. Bizim istediğimiz açısından kalsiyum metali çözünme verimi en düşü 0,40 katı/sıvı oranı ve 300-400 rpm aralığının da % 71'in civarında olduğu verim aralığı ve koşullarıdır. Bu deneyde 100 rpm karıştırma hızında çözünmenin hiç olmadığı görülmektedir. 300-400 rpm karıştırma hızıyla gerçekleşen liç işleminde ise en düşük verimle gerçekleştiğini görüyoruz, Bu sebeple daha sonraki deneylerde karıştırma hızı olarak 300 rpm tercih edilmiştir.



Şekil 57. Kalsiyum metali için süre ve karıştırma hızı çözünme verimi sonuçları.

Kalsiyum metali açısından da karıştırma hızı ve süre parametreleri incelendiğinde diğer 2 metalde olduğu gibi ve kalsiyum metali diğer parametrelerde incelenen durumların benzeri oluşmuştur. Karıştırma hızı parametremiz kalsiyum metalinin çözünme verimine de etkisi pek görülmezken süre parametresinin belirleyici bir parametre olduğu gözlemlenmektedir. Grafikte görüldüğü üzere kalsiyum metali çözünme verimi açısından en yüksek çözünme koşulları karıştırma hızı 300 rpm ve süre de 37,50 – 48,75 dakika aralığının da % 92 çıkmıştır. Fakat bu bizim istediğimiz durum değildir. Bizim istediğimiz açısından kalsiyum metali çözünme verimi en düşük olması istendiğinden karıştırma hızı 300-400 rpm aralığında, süre de 48,75 dakika olduğunda % 83 civarında olduğu gözlemlenmektedir. Bu deneyde 100 rpm karıştırma hızında çözünmenin hiç olmadığı görülmektedir. 300-400 rpm karıştırma hızıyla gerçekleşen liç işleminde ise en düşük verimle gerçekleştiğini görüyoruz, Bu sebeple daha sonraki deneylerde karıştırma hızı olarak 300 rpm tercih edilmiştir.

## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında amaçlanan, demir yüksek fırını baca çamuru tozlarından oluşan çinko metalinin uzaklaştırılmasıdır. Demir yüksek fırını baca çamuru tozları karakterizasyonu işlemleri ile başlayarak hidrometalurjik süreçler temelinde çevre dostu iyonik sıvılar kullanılarak daha basit ve az yatırım maliyeti gerektiren proses adımlarıyla, yüksek çözünme verimi ile çinko metalinin uzaklaştırılarak demir yüksek fırınlarına kullanılabilir hammaddeler üretmektir.

Bu amaçla, yapılan deneysel çalışmalar iki aşamada toplanmıştır. İlk aşamada demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının karakterizasyon işlemleri yapılarak ön liç deneylerinin yapılması olup, ikinci kısmı ise belirlenen iyonik sıvılar ile karıştırmalı (tank) liç yöntemiyle çinko metalinin uzaklaştırılması oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmada, demir yüksek fırını baca çamuru tozları bileşiminde bulunan çinko metalinin çözünmesi ve demir metalinin çözünmemesi veya en düşük oranda çözünmesi için uygulanacak optimum parametreler belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum parametrelerden yararlanılarak, anova deneysel düzen tekniği için gerekli ön koşullar sağlanmıştır. Anova deneysel düzeneğine göre belirlenmiş deney dizileri ile yapılan Liç deneylerinde katı/sıvı oranı (%), malonik asit miktarı (MI), sıcaklık (°C), süre (dk), ve karıştırma hızı (Rpm) parametreleri incelenmiştir. Ana liç testlerinde elde edilen sonuçlar anova istatistik yöntemiyle birleştirilerek; farklı kimyasal reaktiflerle yapılan liç işlemlerindeki metal çözünme verimlerinin matematiksel modellenmesi oluşturulmuştur. Kontrol mekanizması, çözündürülen metaller, toz olarak, ticari değeri olan çinko metalinin yüksek oranda çözünmesi ve demir metalinin ya hiç çözünmemesi veya en düşük oranda çöktürülmeleri sağlanmıştır.

Kullanılan demir yüksek fırını baca çamuru tozları, XRD ve XRF teknikleri ile karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen liç deneylerinde, malonik asit ve CHCl<sub>3</sub> konsantrasyonlarının etkisi, karıştırma hızı, katı sıvı oranı, sıcaklık ve süre etkileri irdelenmiştir. Malonik asit, diğer organik asitlerle karşılaştırıldığında, yüksek oranda demir yüksek fırını baca çamuru tozlarının içinde bulunan çinko metalinin uzaklaştırılması etkinliği yüksek olduğu görülmüştür. iyi bir kompleks oluşturma özelliğine sahip olması ve çevre dostu olarak bilinen potansiyel bir liç reaktifidir. Ayrıca, malonik asit diğer endüstriyel işlemlerden yan ürün olarak ucuza elde edilebilir. malonik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde, çözünen çinko, demir ve kalsiyum metallerinin atık liç çözeltisinden üç metal istenilen düzeyde çözünme sağlamıştır.



Çözeltiliye eklenecek olan malonik asit miktarı irdelenmiştir. Artan malonik asit hacmiyle, çözelti veriminin arttığı görülmüştür. 4,5,6,7.5,8,10 ml ile deneyler yapılmıştır. Örneğin 10 ml malonik asit, 15 ml saf su, 10 gr demir yüksek fırını baca tozu 15 dakika süre, 100 Rpm karıştırma hızında ve 70 °C' de Yapılan deneylerde çinko metalinin % 73,73, demir metalinin %1,99 ve kalsiyum metalinin % 72,42 oranında çözüldüğü tespit edilmiştir. Ancak diğer şartların da incelendiğinde çinko metalinin çok daha yüksek ve demir metalinin de kabul edilebilir oranlarda çözüldüğü görülmüştür. Kalsiyum metali açısından çözünme her şartta ve aşamada yüksek oranda olmuştur.

Malonik asit konsantrasyonları incelenmiş, artan molariteyle beraber çözünme veriminde çok yüksek miktarda artış gerçekleştiği için, çinko metalinin çok yüksek oranda ve demir metalinin de az oranda çözülebileceği aralıklar seçilmiştir. Bu yüzden % 20,30 ve 40 oranlarında malonik asit değerleri seçilmiştir.

Karıştırma hızı incelendiğinde, yapılan çalışmalar ve deneyler de belirgin bir etkisi olduğu gözlemlenmemiştir. Her metal için keskin bir artışın olduğu görülmemiştir. Fakat Karıştırma hızınının 300 ile 400 rpm olması arasında verim açısından istediğimiz aralıktır. İler ki deneylerde keskin verim artışının olduğu ve her metalin istenilen düzey de verime ulaşması açısından 300 rpm'lik karıştırma hızı tercih edilmiştir.

Katı-sıvı oranı deneylerinde katı oranı olan 1/10, 2/5 ve 1/4/ml sabit tutularak, çözelti hacmindeki değişimlerle uygun oran tayin edilmiştir. 50 ml ile yapılan deneylerde %50 üzerinde çözünme verimi yakalanmasına rağmen, liç kinetiği ortaya konurken sık periyotlarla numune alınacağı için bir sonraki aşama olan liç kinetiği deneylerinde 25 ml ve 20 ml'lik çözeltilerle çalışılmıştır.

Sıcaklık ve süre ile gerçekleştirilen deneylerde üç farklı sıcaklıkta ve sürede çalışılmıştır. Bunun sonucunda 60 °C'de 37,5 dakikada gerçekleştirilen deneylerde, üç metalin de neredeyse istenilen seviyelerde çözüldükleri görülmüştür. Sıcaklık ve süre için çeşitli yorumlar yapabilmek mümkündür ancak endüstriyel anlamda çok uzun süre ile gerçekleştirilecek liçin enerji kaybını göz ardı etmemek gerekir. 37,5 dakikada ve 60 °C'de demir metali % 5-14 arasında çözünme verimle gerçekleşmekte, kalsiyum metali ise her sıcaklıkta ve her dakika aralığın da %70'in üzeri verimle gerçekleşmekte ve bizim için önemli olan metal olan çinko metali ise ortalama 60 -65 °C ve 37,5- 48 dakika aralığında % 97'inin üzerinde verimle gerçekleşmekte olduğu görülmektedir. Bu sebeple 37,5 dakikalık deneyler enerji tasarrufu



açısından gerçekleştirilebilir. Tabii bu kararı verebilmek için mevcut pazar payı da değerlendirilmesi gereken bir unsurdur.

Bu çözümlenen metallere çöktürülmesi ise filtre kâğıdı ve saf su kullanılarak durulanmıştır. İlk olarak deney sonunda alınan çözelti hazırlanan düzenekte filtre kâğıdına dökülerek çöktürülmesi sağlanmıştır. Daha sonra alınan çözeltinin pH'ına ve XRF sonuçlarına bakılarak pet şişeye alınarak arşiv çalışmalarında kullanılmak üzere saklanmıştır. Filtre kâğıdında kalan demir yüksek fırını baca tozu ise saf su ile defalarca yıkanarak içinde kalan çözeltiden arındırılmıştır. Daha sonra filtre kâğıdında kalan demir yüksek fırını baca tozu Etüv fırınına bırakılarak kurutulmuştur. Kurutulan demir yüksek fırını baca tozu tartılıp ve çözünen numune miktarı belirlendikten sonra XRF analizleri yapılmıştır. XRF analizi yapılan numune daha sonra arşiv çalışmalarında kullanılmak üzere paketlenerek saklanmıştır.

Deneyel çalışmalarda genel olarak malonik asit miktarı, katı/sıvı oranı ve sıcaklık değerlerinin artması ile metal çözünme verimlerinde artış olduğu, karıştırma hızının artması metal çözünme verimine çok etkili olmadığı, ve liç süresinin artmasının metal çözünme verimlerinde belirli bir süreye kadar arttırdığımız da etkisinin olumlu olduğunu ama belirli bir süreden sonra metal çözünme verimine olumlu bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Ülkemizde özellikle Karabük ve Hatay (İskenderun) illerinde bulunan demir- çelik fabrikalarının atık miktarları oldukça yüksektir. Ve bu atıkların günümüzde geri dönüşümün önemi göz önüne alındığında, yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler ışığında özel tesisler kurularak sahip olduğumuz demir- çelik fabrikalarında bulunan atıkların istenilen özelliklere göre işlenmesiyle, geri dönüşüm hammaddesi olarak kullanımı arttırılabilir.

Demir yüksek fırını baca tozunda bulunan metallere kimyasal liç yöntemiyle kazanılması amacıyla yapılan deneylerde oldukça verimli sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle malonik asit iyonik sıvısı kullanıldığı liç işlemlerinde yüksek oranda çinko metali çözünmesi ve düşük oranda demir metali çözünmesinde yüksek verimler elde edilmesi dikkat çekmektedir. Tez kapsamında yapılan deneyel çalışmalarda elde edilen verimli sonuçlar ve oluşturulan modeller; demir yüksek fırını baca çamurlarında ki atıklarından çinkonun uzaklaştırılması ve istenilen metallere kazanılması konusunda yapılan diğer çalışmalar içerisinde yerini alacak ve daha sonra yapılacak çalışmalara katkılar sağlayacaktır.

Deney sonuçları değerlendirildiğinde en verimli sonuç 50°C’de 0,26 katı sıvı oranında, %40 malonik asit iyonik sıvısı ve 100 rpm karıştırma hızı kullanılarak yapılan deneyler ile elde edilmiş olup, demir yüksek fırını baca çamuru içinde bulunan çinkonun verimi %90,69 ve demirin çözünme verimi % 10,39 olarak hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda uzaklaştırılan çinko metali ise tekrar değerlendirilmek üzere başka amaçlar ve çalışmalar için de kullanılabilirler. Bu konu araştırma konumuza dâhil değildir.



## 10. KAYNAKLAR

1. **TUNCEL, S., ARI, N., YOLERİ, B. Ve ŞAHİNER, M.** (2017).Dünya’da ve Türkiye’de Demir. Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı. Ankara.
2. **ALANDAĞ, S.** (2014). Demir-çelik endüstrisi atıklarından değerli metallerin kimyasal liç yöntemiyle geri kazanımı. *S.D.Ü. Maden Mühendisliği Ana bilim Dalı. (Yüksek lisans tezi)*, Ankara.
3. **ERDOĞAN, Y., EREN, R.,** (2014). İskenderun Demir- Çelik (İSDEMİR) atık çamurlarında oluşan çinkonun eldesi, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 29(1), 63-70 ss. Adana.
4. **ATALAY, S., KILIÇARSLAN, A. ve SARIDEDE, M.N.** (2015). *İyonik sıvıların hidrometalurjik uygulamaları. Türk Mühendis ve Mimarlar Odası Metalürji Malzeme Mühendisleri Odası Dergisi Yayınları* sayı no:177, Ankara.
5. **TATLIDİL, F.F., SAYIN, E.R.** (2011) Demir- Çelik sektörü durum analizi. *Batı Karadeniz Kalkınma Ajansı*, Karabük.
6. **CLOUT, J.M.F., Manuel, J.R.** (2015). Mineralogical, Chemicall and physical characteristics of iron ore. Iron Pty Ltd, Nedlands, WA, Australia and CSIRO Mineral resources flagship, Pullenvale, QLD, Australia.
7. **YILDIZ, N.,** (2014). Cevher hazırlama ve Zenginleştirme. *ISBN no: 978-975-96779-5-4, Ertem basım Ltd. Şti.,* 965 s, Ankara.
8. **YAYAN, V.,** (2014). *Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği Türkiye demir ve demir dışı metaller meclisi sektör raporu*, ISBN no: 978-605-137-376-8, Salmat matbaası, Ankara.
9. **DÜNDAR, H.,** (2006), Farklı Soğutma Hızlarında Soğutulan Çelikhane Cüruflarının Öğütme Parametrelerinin İncelenmesi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.
10. **BİLEN, M.,** (2010). Çelikhane cüruflarından liç-karbonlaştırma prosesi ile kalsiyum karbonat kazanılması, *Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, Adana.
11. **D. C. Sexton, J. M. STEER, R. MARSH, M. GREENSLADE.,** “*Investigating char agglomeration in blast furnace coal injection*” United KINGDOM, syf.24-34 (2018).
12. **CEBECİ, M. ve SONVERDİ, E.,** (2012). “Entegre Demir Çelik Üretim Süreçlerinin Çevresel Etkileri”, *International Demir & Çelik Sempozyumu*, 02-04 Nisan 2012, Karabük.
13. **YILMAZER, D.,** (2015), Entegre demir- çelik tesisi atıklarından demir hammaddesi üretimi. *Y. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, İstanbul.
14. **GENÇOĞLU, O.,** (2013). Sinter cevher, pelet ve demir üretimi. *On Dokuz Mayıs Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, Samsun.

(<http://www.kuark.org/2013/07/sinter-cevher-pelet-ve-demir-uretimi> ) Erişim Tarihi: 29.05.2018.

15. **GASSIFICATION TECHNOLOGIES CONFERENCE**, October 17-20, 1999, San Francisco.

16. **T.C. Milli Eğitim Bakanlığı**, (2011). Metalürjisi Teknolojisi sıvı çelik üretimi, Ankara.

17. **KILIÇ, F.**, (2009). Çelik üretiminde oksijen kullanımı ve konvektörlerdeki etkisi *M. K. Ü. Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, Antakya/Hatay.

18. **AKGÜL, E.**, (2009). Demir- çelik endüstrisi yüksek fırın cürufu ve zeolit kullanılarak atık suların kurşun giderimi. *Y. T. Ü. Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, İstanbul.

19. **ÖCAL, Y.**, (2014). Demir çelik sektöründe atık yönetimi, T.C. *Kalkınma Bakanlığı, İktisadi sektörler ve koordinasyon genel müdürlüğü Yayın no:2911*, (Uzmanlık Tezi), Ankara.

20. **ARIK, H.**, (2009). MET-315 Ekstraktif metalürjisi ders notları, *Gazi Üniversitesi yayınları*, Ankara.

21. **CANBAZOĞLU, M., HABASHİ, F.**, (1986). *Hidrometalurji, madencilik dergisi yayınları* 26.cilt sayı nu: 1, Ankara.

22. **BAŞ, A.D., YAZICI, E.Y. ve CELEP, O.** (2014). *Geçmişten günümüze hidrometalurji, yeraltı kaynakları dergisi yayınları* 5 S., Ankara.

23. **Demirel, S.**, (2011).Rize Bölgesi Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımına Mekanik Aktivasyonun Etkisi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, (Yüksek Lisans Tezi).

24. **OKYAY, V.**, (2013). Cevher zenginleştirme liç yöntemleri, *madencilik Türkiye dergisi*, Aralık.

(<http://www.madencilik-turkiye.com/pdfler/mak-1385808090.pdf> ).

25. **ÖZBOZ, F.**, (2017). Rize bölgesi kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin anodik oksitleme yöntemi ile liçi. *S. Ü. Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, Sakarya.

26. **Karadeniz, M.**, (1996). Cevher Zenginleştirme Tesis Atıkları, Çevreye Etkileri - Önlemler, *MTA*.

27. **ŞİMŞEK, S.**, (2011). Düşük tenörlü mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması, *Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisleri Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, Adana.

28. **AKDAĞ, M.**, (1992). Hidrometalurji; Temel Esasları ve Uygulamaları, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları No:88*, İzmir.

29. **Karahan, S.** (1983). Bakır hidrometalurjisi ve flotasyonu. *Ankara Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Maden Mühendisleri Odası*.
30. **ÇİÇEKLİ, A.G.,** (2013). Küre/Kastamonu Bakırlı Pirit Cevherinden Azotlu Bileşiklerle Katalizlenmiş Oksidatif Basınç Liçi İle Bakırın Kazanımının Araştırılması, *D. E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü(Yüksek Lisans Tezi)*, İzmir.
31. **KOCAMAN, A. T.,** (2016). Kalkopirit, irit ve pirotit minerallerinin *acidithiobacillus ferrooxidans* ile biyoliçi, *Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Biyo mühendislik Ana Bilim Dalı (Doktora Tezi)*, İstanbul.
32. **NOMVANO, M. V.d.,** (2017). Author's accepted manuscript, ISBN no: S0039-9140(18)30149-8, South Africa.
33. **KILIÇARSLAN, A.,** (2015). Pirinç atıklarındaki bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanımında iyonik sıvıların kullanılabilirliğinin araştırılması, *Y. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Doktora Tezi)*, İstanbul.
34. **BOSTANCI, K.,** (2018). İyonik sıvı kullanılarak sulu çözeltiden bazı metallerin ekstraksiyonu, *D. E. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı(Yüksek Lisans Tezi)*, İzmir.
35. **ÖZDEMİR, M.,** (2014). Yeni nesil iyonik sıvıların sentezi, karakterizasyonu, çözücü ve reaktif özelliklerinin incelenmesi. *G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı (Doktora Tezi)*, Ankara.
36. **KOLANCILAR, H.,** (2010). Klasik çözücülere Bir alternatif; İyonik sıvılar. *T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, Edirne.
37. **BASİT, S.,** (2015). Pirinç atıklarının liçi ve iyonik sıvıların solvent ekstraksiyonda kullanımının incelenmesi, *Y. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, İstanbul.
38. **LEE, J.G.,** (2012). "Extraction of Noble Metal Ions from Aqueous Solution by Ionic Liquids", *Fluid Phase Equilibria*, 319:30-36.]
39. **RİCHARD A., POLİAKOFF, B. ve POLİAKOFF, M.,** (2011). "Green Chemistry: What is the Way Forward?", *Mendeleev Commun.*, 21:235-238.
40. **ÖZDEMİR, M.,** (2014). Yeni nesil iyonik sıvıların sentezi, karakterizasyonu, çözücü ve reaktif özelliklerinin incelenmesi; *G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı (Doktora Tezi)*, Ankara.

41. **DOĞANTEPE, G.**, (2013). Hematit karakterli demir cevherinden ve yüksek fırın baca tozundan sünger demir üretilebilirliğinin araştırılması; *K. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, Karabük.
42. **WEBER, C.C., MASTERS, A.F., MASCHMEYER, T.**, (2013).—Structural features of ionic liquids: consequences for material preparation and organic reactivity| *Green Chem.*, 15:2655-2679.
43. **PLECHKOVA N., SEDDON, K.R.**, (2007).—Ionic liquids: —designer| solvents for green chemistry|, *Methods and Reagents for Green Chemistry*, 105-130.
44. **WELTON, T.**, (1999).—Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis|, *Chem. Rev.*, 99:2071-2083.
45. **MARTINS, M.A.P., FRIZZO, C.P., MOREIRA, D.N., ZANETTA, N., BONACORSO, H.G.**, (2008).—Ionic liquids in heterocyclic synthesis|, *Chem. Rev.*, 108:2015-2050.

*URL-1*

<[http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48958/50471/10\\_.hafta\\_\(21\\_4\\_2016\).pdf](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48958/50471/10_.hafta_(21_4_2016).pdf)>,

Alındığı tarih: 25.05.2018.

*URL-2*

< *Neuzeitliche Minen auf Zypern*, [http://homersheimat.de/themen/minen-aufzypern/minen\\_zypern.php](http://homersheimat.de/themen/minen-aufzypern/minen_zypern.php) >, Alındığı Tarih: 26.05.2018

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Mehmet DOĞAN  
Doğum Yeri ve Tarihi Ağrı, 20.06.1991.  
Medeni Hali Bekâr  
Yabancı Dil İngilizce  
İletişim Adresi Kâzımkarabekir Mah. Hürriyet Cad. BEFA Apt. Kat:3 no:5  
Merkez/AĞRI  
E-posta Adresi Muhammedogan20@gmail.com

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Naci Gökçe Lisesi, 2006  
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2015  
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2019

### İş Tecrübesi

Ziver İnş. Taah. Mad. İnş. Ltd. Şti.	Sivas-Kangal-Kocakurt köyü mevki, Kocakurt Barajı yapım işi, Kil maden ocağı daimi nezaretçisi ve saha mühendisi, 2015.
Veta Yazılım Hizmetleri A.Ş.	Ağrı Devlet Hastahanesi Bilgi İşlem servisinde Personel Amirliği görevinde bulundum. 2016-2017.
Serpa Mermer İth. İhr. San. Tic. Ltd. Şti.	Tokat-Turhal-Ulutepe köyü mevkiinde bulunan mermer ocağında işletme müdür yrd. Olarak görev yaptım. 2017.
3n Mermer İth. İhr. San. Tic. Ltd. Şti.	Adıyaman merkez'de bulunan mermer ocağında şantiye şefi olarak görev yaptım. 2017-2018
Eka Madencilik İnş. İth. İhr. San. Tic. Ltd. Şti.	Tokat-Erbaa- Doğanstepe köyü mevkiinde bulunan kırma eleme taş ocağında şantiye şefi olarak görev yapmaktayım. 2018-2019



