

T.C.
AĞRI İBRAHİM ÇEÇEN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KIRMIZI ÇAMURDAN PİROMETALÜRJİK YÖNTEMLE
DEMİRİN GERİ KAZANIMI**

Mustafa VAROL
150801099

Genel Fizik Bilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Said ERAY
Doç. Dr. Ender KESKİNKILIÇ

AĞRI-2019
(Her hakkı saklıdır.)

**T.C.
AĞRI İBRAHİM ÇEÇEN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GENEL FİZİK ANABİLİM DALI**

**Mustafa VAROL
150801099**

**KIRMIZI ÇAMURDAN PİROMETALÜRJİK YÖNTEMLE
DEMİRİN GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEZ YÖNETİCİSİ
Dr. Öğr. Üyesi Said ERAY
Doç. Dr. Ender KESKİNKILIÇ**

AĞRI-2019



T.C.
AĞRI İBRAHİM ÇEÇEN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

KIRMIZI ÇAMURDAN PİROMETALÜRJİK YÖNTEMLE DEMİRİN GERİ KAZANIMI

Dr. Öğr. Üyesi Said ERAY ve Doç. Dr. Ender KESKİNKILIÇ danışmanlığında, Mustafa VAROL tarafından hazırlanan bu çalışma, 21/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Said ERAY

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ender KESKİNKILIÇ

İmza :

Üye : Prof. Dr. İbrahim HAN

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TAŞER

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zakir ÇALDIRAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu .../.../201.. tarih ve / nolu karar ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim HAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TUBİTAK projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 117M185

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İçindekiler

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖN SÖZ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİL DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Boksit.....	2
1.1.1 Minerolojik yapılarına göre boksitler	3
1.1.2 Oluşum tarzlarına göre boksitler.....	3
1.1.3 Endüstriyel olarak sınıflandırmalar	4
1.2 Bayer Prosesi	6
1.3 Kırmızı Çamur.....	7
1.4 Çalışmanın Amacı	9
2 KURAMSAL TEMELLER	11
2.1 Seydişehir Kırmızı Çamuru Üzerinde Yapılan Araştırmalar	12
3 MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1 Hammaddeler	14
3.2 Deneylerde Kullanılan Ekipmanlar	15
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	18
3.3.1 Kırmızı çamur ve kömürün karıştırılması.....	19
3.3.2 Toz karışımın briket haline getirilerek veya yığıntı şeklinde kroze içine yerleştirilmesi.....	26
3.3.3 Briketlerin/yığıntının tüp fırında indirgenmesi.....	27
3.3.4 İndirgenen numunelerin öğütülmesi	28
3.3.5 Bromin-metanol analizi	30
3.3.6 Manyetik ayrıştırma	35
4 ARAŞTIRMA BULGULARI	36
4.1 Kırmızı Çamurların Minerolojik Yapısı	36
4.2 Optimum Kömür Oranının Belirlenmesi.....	37

4.3	Sıcaklığın Etkisi	41
4.4	Numunelerin Mikroyapısı ve Mineralojisi	42
4.5	Yaş Manyetik Ayrıştırma Deneylei	45
5	SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER	48
5.1	Sonuçlar	48
5.2	Öneriler	49
5.3	Tez Çıktılarının Paylaşımı ve Yayılımı	50
KAYNAKLAR		51
ÖZGEÇMİŞ		52



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ KIRMIZI ÇAMURDAN PİROMETALÜRJİK YÖNTEMLE DEMİRİN GERİ KAZANIMI

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Said ERAY
İkinci Danışman: Doç.Dr.Ender KESKİNKILIÇ
2019, 52 sayfa

Jüri: Dr.Öğr. Üyesi Said ERAY
Doç.Dr. Ender KESKİNKILIÇ
Prof. Dr. İbrahim HAN
Dr.Öğr. Üyesi Ahmet TAŞER
Dr.Öğr. Üyesi Zakir ÇALDIRAN

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte alüminyumun kullanımı da birçok farklı sektörde hızla yaygınlaşmaktadır. Alüminyum üretimi, boksit adı verilen cevherden Bayer Prosesi ile gerçekleşmektedir. Bu proseste boksit cevherlerinden alümina üretimi sağlanır ve daha sonrasında alüminadan elektrolitik indirgeme yardımıyla saf alüminyum elde edilir. Bu üretim zincirinde; her 2 ton boksit cevherinden 1 ton alümina üretilmektedir. Her 1 ton alümina üretimi sonucu da yaklaşık 1 ton kırmızı çamur atığı meydana gelir. Oluşan bu kırmızı çamur atığı ise, pompalanarak yapay göletlere depolanmaktadır. Bu durum çevreye verebileceği zararların yanı sıra, büyük arazi işgali ve ekonomik kayıplara da neden olmaktadır.

Alüminyum sektörünün ciddi sorunlarından birisi hale gelen kırmızı çamurunun değerlendirmesine yönelik birçok araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalar arasında, kırmızı çamurun içerisindeki Fe, Al ve Ti gibi değerli metalleri kazanmaya yönelik araştırmalar büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada kırmızı çamurda en çok bulunan metal olan demirin geri kazanımı ele alınmıştır. Bu amaç için, Türkiye Eti Alüminyum A.Ş. ve İran Alümina A.Ş. tesislerinden kırmızı çamur örnekleri temin edilmiştir. Bu örnekler sırasıyla %34 ve %25,8 oranında Fe_2O_3 içermektedir. Kırmızı çamurlardaki demiri geri kazanmak için katı hal indirgeme ve ardından yaş manyetik ayrıştırma işlemleri uygulanmıştır. İndirgeme işlemi 1000, 1100 ve 1200 °C'de gerçekleştirilmiştir. İndirgeyici olarak kömür kullanılmıştır. En iyi kömür oranı, teorik olarak gereken orandan %20 fazlası olarak belirlenmiştir. Yaş manyetik ayrıştırma öncesinde, indirgenmiş numuneler 24 saat bilyeli öğütücüde öğütülmüştür.

Karşılaştırmak amacıyla öğütülmemiş numuneler de yaş manyetik ayrıştırmaya tabi tutulmuşlardır. Öğütme işleminin 1000 °C’de indirgenen numune için büyük bir etkisi olmasa da 1100 °C’de indirgenmiş numuneden elde edilen konsantrenin demir oranını yaklaşık iki katına çıkarmıştır. En iyi deney şartları altında, manyetik ayrıştırma işlemi sonunda %95 verim ile %61 metalik demir içeren konsantre elde edilmiştir.

2019, 52 sayfa

Anahtar Sözcükler: Kırmızı çamur, demir geri kazanımı, indirgeme, manyetik ayrıştırma



ABSTRACT

M. Sc. THESIS

RECOVERY OF IRON FROM RED MUD BY A PYROMETALLURGICAL METHOD

SUPERVISOR: Assist. Prof. Dr. Said ERAY

CO-SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Ender KESKİNKILIÇ

2019, 52 pages

Jury: Assist. Prof. Dr. Said ERAY

Assoc. Prof. Dr. Ender KESKİNKILIÇ

Prof. Dr. İbrahim HAN

Assist. Prof. Dr. Ahmet TAŞER

Assist. Prof Dr. Zakir ÇALDIRAN

Today, with the development of technology, the use of aluminum is rapidly becoming widespread in many different sectors. Aluminum is produced with the Bayer Process from the ore called bauxite. In this process, alumina is produced from bauxite ores, and then pure aluminum is obtained by electrolytic reduction from alumina. In this production chain; 1 ton of alumina is produced from 2 tonnes of bauxite ore. As a result of every 1 ton of alumina production, approximately 1 ton of red mud waste is produced. This red mud waste is pumped and stored in artificial ponds. In addition to the damages it may cause to the environment, this storage causes great land occupation and economic losses.

Many researches have been carried out to evaluate the red mud, which has become one of the serious problems of the aluminum sector. Among these studies, researches aimed at recovering valuable metals such as Fe, Al and Ti from red mud are of great importance. In this study, recovery of iron, which is the most abundant metal in red mud, is studied. For this purpose, two red mud samples were obtained from Eti Aluminum Co. in Turkey and Iran Alumina Co. in Iran. These samples contained 34% and 25.8% Fe₂O₃, respectively. Solid state reduction followed by wet magnetic separation was performed to recover the iron in the red muds. Reduction was carried out at temperatures 1000, 1100 and 1200 °C. Coal was used as reductant. The best coal ratio was determined as 20% more than theoretically required. Prior to wet magnetic separation, the reduced samples were milled in a ball mill for 24 hours. For comparison, non-milled samples were also subjected to wet magnetic separation. Although the milling process did not have a significant effect on the sample reduced

at 1000 °C, it doubled the iron content of the concentrate obtained from the sample reduced at 1100 °C. Under the best experimental conditions, at the end of the magnetic separation process, 95% of the iron was recovered in a concentrate containing 61% metallic iron.

2019, 52 pages

Keywords: Red mud, iron recovery, reduction, magnetic separation



ÖN SÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, çalışmalarımın tamamlanabilmesi için her türlü şartı sağlayan ve bana her zaman her türlü desteği sunan çok değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Said ERAY'a ve Sayın Doç. Dr. Ender KESKİNKILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında değerli yardımlarıyla bana destek olan arkadaşlarım Sayın Nuray BÖLÜKBAŞI'na, Sayın Yekta YEŞİLYURT'a, Sayın Mehmet TOPAL'a ve Sayın Fırat MERİÇ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitimimin tüm süreçlerinde her türlü destekleriyle beni hiç yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkür ederim.

17.05.2019

Mustafa VAROL

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

g	: Gram
cm	: Santimetre
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
OH ⁻	: Hidroksit
SiO ₂	: Silisyum oksit
TiO ₂	: Titanyum oksit
Fe	: Demir
Fe ₂ O ₃	: Demir oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
P ₂ O ₅	: Fosfor pentoksit
SO ₃	: Kükürt trioksit
C	: Karbon
S	: Kükürt
NaOH	: Sodyum hidroksit
H ₂ O	: Su
Fe ₃ O ₄	: Demir (III) oksit
FeO	: Demir (II) oksit
°C	: Santigrat derece
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum sülfat
Ti(OH) ₄	: Titanyum hidroksit
Sc	: Skandiyum
Y	: İtriyum
La	: Lantan
Ce	: Seryum

Gd	: Gadolinyum
Cc	: Santimetreküp
ml	: Mililitre
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit

Kısaltmalar

TRM	: Türkiye Kırmızı Çamuru
IRM	: İran Kırmızı Çamuru
Ark.	: Arkadaşları
A.Ş.	: Anonim Şirketi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Kırınımı
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1-1: Boksit cevheri.....	2
Şekil 1-2:Boksit renkleri	3
Şekil 1-3:Bayar prosesi	7
Şekil 1-4: Kırmızı çamur	8
Şekil 1-5 Kırmızı çamur atık alanı.....	8
Şekil 3-1: Dikey tüp fırın ve ekipmanları	15
Şekil 3-2: Halkalı öğütücü makinesi.....	16
Şekil 3-3: Bilyalı öğütücü makinesi.....	16
Şekil 3-4: Manuel hidrolik pres makinesi	17
Şekil 3-5: Hassas terazi.....	17
Şekil 3-6: Kül fırını.....	18
Şekil 3-7: Yaş manyetik ayırıştırma düzeneği	18
Şekil 3-8: Etüvdeki numuneler	19
Şekil 3-9: Kırmızı çamur ve kömür numunelerinin karıştırılması.....	20
Şekil 3-10: Briket halindeki kırmızı çamur-kömür karışımı.....	26
Şekil 3-11: Kırmızı çamur ve kömür karışım yığıntısının krozeeye konulması.....	26
Şekil 3-12: Briket/yığıntının tüp fırında indirgenmesi.....	27
Şekil 3-13: İndirgenmiş kırmızı çamur-kömür karışımı numunesi	27
Şekil 3-14: İndirgeme öncesi ve sonrası tabletler	28
Şekil 3-15: Halkalı öğütücü makinesi.....	28
Şekil 3-16: İndirgenmiş numunelerin halkaların içine konulması.....	29
Şekil 3-17: İndirgendikten sonra öğütülmüş numuneler.....	29
Şekil 3-18: Bilyalı öğütücü haznesi	30
Şekil 3-19: Erlen içinde 1 gram indirgenmiş numune	30
Şekil 3-20: Bromin.....	31
Şekil 3-21: Metanol	31
Şekil 3-22: Bir gram indirgenmiş numunelere bromin metanol eklenmesi.....	31
Şekil 3-23: Erlenlerdeki indirgenmiş numune ve bromin-metanol çözeltisinin karıştırılması.....	32

Şekil 3-24: Karıştırılan numunelerin 1000 ml behere süzülmesi.....	32
Şekil 3-25: Tüm numunelerin süzülmesi	33
Şekil 3-26: Çözeltilerin kaynatılması.....	33
Şekil 3-27: Kurumuş çözelti numuneleri	34
Şekil 3-28: ICP analizine gönderilen numuneler	34
Şekil 3-29: Yaş manyetik ayırıştırma düzeneği	35
Şekil 4-1: Tesislerden gelen numunelerin XRD grafikleri.	36
Şekil 4-2: İndirgenmiş numunelerdeki a) kalan karbon oranı, b) tepkimeye giren karbon oranı.....	38
Şekil 4-3: Fazla kömür oranının metalleşme üzerindeki etkisi.....	39
Şekil 4-4: a) Kömürün etkinlik derecesi, b) İndirgenmiş numunelerin ağırlık kaybı.40	
Şekil 4-5: Farklı sıcaklıkta indirgenmiş numunelerin ağırlık kaybı	41
Şekil 4-6: Farklı sıcaklıkta indirgenmiş numunelerdeki metalleşme oranı	42
Şekil 4-7: 1000 °C indirgenmiş TRM örneğinin SEM görüntüleri a, b) yüksek büyütmede ikincil elektron görüntüsü, c) düşük büyütmede geri saçılmış elektron görüntüsü	43
Şekil 4-8: Oluşan metalik parçaların tipik EDS spektrumu.....	44
Şekil 4-9: 1100 °C’de indirgenmiş Türkiye kırmızı çamurunun XRD analizi	45
Şekil 4-10: Manyetik fraksiyonun metalik demir içeriği.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 1-1: Modül değerine göre boksit sınıfları	5
Tablo 3-1: Türkiye ve İran kırmızı çamurunda bulunan elementlerin analizi	14
Tablo 3-2: Ukrayna taş kömürün analizi (%wt)	14
Tablo 3-3: Türkiye ve İran kırmızı çamurları ile kömürün teorik ve deneysel karışım miktarları (gr)	25
Tablo 4-1: Farklı oranlarda kömür ile indirgenen numunelerin ağırlık kaybı ve kalan karbon oranı	37
Tablo 4-2: Oluşan demir parçacıkların örnek EDS analizleri (%)	44

1 GİRİŞ

Çağımızın en büyük sorunlarından biri aşırı hızlı tüketim ve bu hızlı tüketim sonucunda ortaya çıkan atıklardır. Söz konusu tüketim hızının artarak devam edeceği apaçık ortada olduğundan buna karşın alınması gereken tedbirler çok büyük önem arz etmektedir. Bu noktada, her bir sektör için ayrı ayrı önlemler ve geri dönüşüm prosesleri tasarlanmalıdır. Bahsi geçen geri dönüşüm prosesleri doğadaki öz kaynakların ömürlerini uzatacağı gibi tüketim maliyetlerini de büyük ölçüde azaltacaktır.

Metal endüstrisinde de geri dönüşüm çok önemli bir husustur. Özellikle pahalı bir sektör olan metal endüstrisinde geri dönüşüm, maliyetlerin düşürülmesi noktasında çok önemli yarar sağlamaktadır. Diğer bir taraftan en az maliyet kadar önemli bir durum, metal üretim proseslerinin oluşturduğu atıkların geri dönüşümünü sağlamak ve bu atıkların doğaya verdiği zararı minimize etmektir. Metal endüstrisinde alüminyum üretim tesisleri için aynı durum söz konusu olup üretim atığı büyük bir problem durumundadır. Alüminyum üretimi esnasında kırmızı çamur olarak adlandırılan atık meydana çıkmaktadır.

Alüminyum üretimi boksit denilen cevherden Bayer Prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu proses ile alüminyum üretimi yapılırken yaklaşık 4 ton boksit, 1 ton civarında alüminyum yapılabilecek 2 ton alümina (Al_2O_3) halinde işlenir. Her 1 ton alümina üretimi için yaklaşık olarak 0,8 ila 1,5 ton arasında kırmızı çamur atığı açığa çıkmaktadır. Alüminyum üretiminde oluşan kırmızı çamur yapay göletlerde biriktirilir. Kırmızı çamur içerisinde demir, alüminyum, nadir toprak elementleri ve ağır metaller bulundurulur. Bundan dolayı biriktirilen kırmızı çamur toprağa zarar verir. Ayrıca oluşturulan yapay göletlerin bir azami kapasitesi söz konusu olup ve bu kapasite dolduğu takdirde alüminyum üretim tesisinin işletme ömrü de azalmış olacaktır. Bu durumda bir alüminyum üretim tesisi için iki problem ortaya çıkmaktadır. Birincisi bu kırmızı çamurun yapay gölette kapladığı büyük hacim ve doğaya verdiği zarar, ikincisi de kırmızı çamurda atıl durumda bulunan değerli

elementlerdir. Bu sorunlara çözüm olarak yapılacak çalışma ile birlikte hem kırmızı çamurda bulunan değerli elementler geri dönüştürülerek atıktan maddi bir kazanç sağlanacak hem de bu kırmızı çamurdan alınan değerli elementlerle birlikte kırmızı çamur hacmi büyük oranda azaltılıp doğaya verdiği zarar ve kırmızı çamurun yapay gölette kapladığı hacim minimize edilerek alüminyum tesisinin işletme ömrü iyileştirilmiş olacaktır.

1.1 Boksit

Boksit cevheri, yoğunluğu 2,5-3,5 g/cm³ arasında değişen, alüminyum oksit (Al₂O₃) ve hidroksitlerin (OH⁻) bir karışımı olan, alüminyum metali üretiminde kullanılan başlıca cevher olması bakımından dünya ticaretinde önemli bir yer almaktadır. Şekil 1-1'de boksit cevheri görülmektedir.



Şekil 1-1: Boksit cevheri

Boksit, adını Fransa'nın Les Baux kasabasındaki maden yataklarından almaktadır. Dünyadaki metal alüminyum üretiminin % 90'ı bu cevherden temin edilmektedir. Bu bakımdan boksit cevheri dünya ticaretinde önemli bir yer tutmaktadır. Boksit, diyasporit (Al₂O₃.H₂O), böhmit [AlO(OH)], gipsit (hidrarjilit) [Al(OH)₃] minerallerinin bir karışımı olup genel olarak silis (SiO₂), demir oksitler ve TiO₂ içermektedir.

Boksitler, %10-30 arasında Fe içeriğine sahip, demir oksit ve hidroksit mineralleri ile birlikte bulunurlar. Bu mineraller manyetit, hematit, limonit ve götitdir. Boksit, içerdiği demir oksitlerden dolayı renklidir. Hematit boksite kırmızı, limonit ise sarı rengini vermektedir. Boksit içerisindeki demir içeriği az ise, mineral açık-beyaz renklidir. Rengi, içerdiği demir miktarına bağlı olarak Şekil 1-2’de görüldüğü gibi sarı, kahverengi ve kırmızı olabileceği gibi kirli-beyazdan, griye kadar değişmektedir.



Şekil 1-2: Boksit renkleri

Boksitler aşağıda açıklandığı üzere üç grupta sınıflandırılır.

1.1.1 Mineralojik yapılarına göre boksitler

Boksitler mineralojik yapılarına göre üç gruba ayrılmaktadır.

- Gibsitik boksitler (Trihidratik)
- Böhmitik boksitler (Monohidratik)
- Diyasporitik boksitler (Monohidratik)

1.1.2 Oluşum tarzlarına göre boksitler

Oluşum tarzlarına göre boksitler iki gruba ayrılmaktadır.

Silikat boksitler, alüminyumca zengin silikat kayaların aşınması ve yıkanması sonucu oluşurlar. Bunun için yağışlı ve ılık, tropikal iklimler, geçirgenliği ve tektonik stabilitesi olan kayalar en uygun ortamlardır. Diğer elemanların yüzey akıntılılarıyla yıkanması alüminyumca zenginleşmeyi sağlar.

Karstik boksitler, kireçtaşı ve dolomitlerin karstik boşluklarında oluşurlar. Alüminyum başka ortamlarda çözmüş olan asidik karakterli yüzey suları, kireçtaşları içinde nötrleşerek alüminyumca zenginleşmesine neden olurlar.

1.1.3 Endüstriyel olarak sınıflandırmalar

Bu sınıflandırma aşağıdaki gibi yapılmaktadır.

- Al_2O_3/SiO_2 oranı ve Fe_2O_3 tenörüne göre:

$Al_2O_3/SiO_2 > 20$ ise Yüksek alüminalı cevher

$Al_2O_3/SiO_2 = 10-20$ ise Alüminalı cevher

$Al_2O_3/SiO_2 = 4-10$ ise Silisli cevher

$Al_2O_3/SiO_2 < 4$ ise Yüksek silisli cevher

% $Fe_2O_3 > 25$ ise Çok demirli cevher

% $Fe_2O_3 = 10-25$ ise Demirli cevher

% $Fe_2O_3 < 10$ ise Az demirli cevher

olarak sınıflandırma yapılır.

- Modül değerlerine göre boksitler

Modül değerlerine göre (Al_2O_3/SiO_2) boksitler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

- Endüstriyel boksit
- Alüminyum hammadde boksit
- Alüminyumlu kil

Modül değerlerine göre boksit sınıflandırmaları Tablo 1-1'de gösterilmektedir.

Tablo 1-1: Modül değerine göre boksit sınıfları

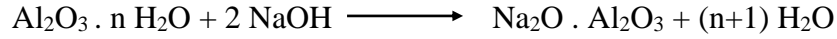
Karakteristik Bileşenler (%)	Endüstriyel Boksit			Alüminyum Hammadde Boksit			Alüminyumlu Kil
Al ₂ O ₃ en çok							26
Al ₂ O ₃ en az	6	6	0	0	5	6	-
SiO ₂ en çok	1.6	6.5	10	15.4	30.7	30.6	30.6
Fe ₂ O ₃ en çok	26	26	26	26			-
TiO ₂ en çok	26	26	26	26			-
MODÜL (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)	10	7	4	2.6	1.14	0.85	-
CaO en çok	0.5	0.5	0.5	0.5			-
MgO en çok	0.2	0.2	0.2	0.2			-
P ₂ O ₅ en çok	0.2	0.2	0.2	0.2			-
SO ₃ en çok	1.5	1.5	1.5	1.5			-
C en çok	0.1	0.1	0.1	0.1			-
S en çok	0.6	0.6	0.6	0.6			-

1.2 Bayer Prosesi

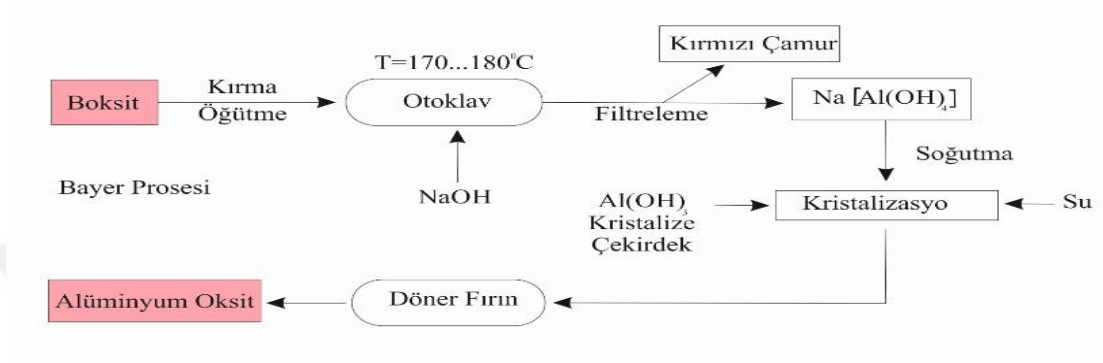
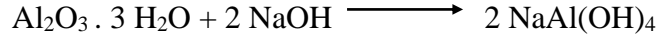
Gezegelimizde alüminyum en yaygın metal olmasına rağmen, saf alüminyum doğal olarak bulunmamaktadır. Alüminyum atomlar, bileşikleri oluşturan diğer metallere kolayca bağlanır. Aynı zamanda, örneğin demirle olduğu gibi, fırında bileşikleri eriterek alüminyumun izole edilmesi olanaksızdır. Alüminyum üretim süreci çok daha karmaşıktır ve büyük miktarda elektrik gerektirir. Bu nedenle, alüminyum eritme makineleri her zaman, çevreyi kirletmeyen hidroelektrik santralleri olmak üzere enerji kaynakları çevresinde inşa edilmiştir.

Alüminyum üretim süreci üç aşamaya ayrılabilir; ilk olarak alüminyum içeren boksit cevheri madenden çıkarılmaktadır. İkinci olarak, boksit alümina ya da alüminyum oksit haline getirilmekte ve son olarak saf alüminyum, elektrolitik indirgeme kullanılarak üretilmektedir. Bu işlemde, alüminyum oksit elektrik akımı kullanılarak parçalarına ayrılmaktadır. Yaklaşık 4 ton boksit, 1 ton civarında alüminyum yapılabilecek 2 ton alümina halinde işlenir.

Günümüzde alüminyum üretimde en yaygın olarak Bayer Prosesi kullanılmaktadır (Şekil 1-3). J. Carl Bayer (1895) tarafından ortaya konan bu proses, dünyada en çok kullanılan ve yüksek kalitede alümina üretimi sağlayan bir metottür. Bu yöntem ile işlenecek boksit cevherlerinde genellikle silis modülünün (Boksit kalitesini belirleyen en önemli kriterlerden birisi cevherdeki kazanılabilir alümina (Al_2O_3) miktarı ile reaktif silis (SiO_2) içeriği arasındaki kütleli orandır. Literatürde ve alümina endüstrisinde “silis modülü” veya yalnızca “modül” olarak isimlendirilen bu oran, $(\%Al_2O_3/\%SiO_2)$ metalürjik kalite boksit cevherleri için kritik öneme sahiptir.) yedi veya daha büyük olması prosesin ekonomikliği açısından önemli bir husustur. Prosesin temel prensibi, alümin hidratları halinde olan cevheri belli bir süre sıcak NaOH çözeltisiyle muamele ederek Al_2O_3 'ün sodyum alüminat halinde çözünmesini sağlamaktır. Bu sırada cevherdeki silisin bir kısmının çözünmesi yöntemin en önemli dezavantajıdır.



veya



Şekil 1-3: Bayer prosesi

Bayer prosesinin prensibi açıklanacak olursa, oksit içerisinde bulunan kristalize alüminyum hidrat, yüksek sıcaklıklarda konsantre kostik soda (NaOH) içinde kolaylıkla çözünür. Çözme işleminin sonunda sıcaklık düşürüldüğünde çözeltinin konsantrasyonu tekrar yükselir ve alüminyum hidrat kristalleşir. Boksitin içerdiği diğer elementler kostik sodada çözülmemelidir ve dibe çökmelidir veya çözüldüyse alüminyum hidrat ile yeniden kristalleşmemelidir. Bu, alüminyum hidrat kostik sodada çözüldükten sonra çamurumsu yapı kolayca izole edilebilir ve çıkarılabilir demektir. Bu çamur, kırmızı çamur olarak bilinir (Alüminyum Nasıl Üretilir?, 2019).

1.3 Kırmızı Çamur

Kırmızı çamur (Şekil 1-4); silisyum, demir, titanyum ve diğer bileşiklerden oluşan koyu kırmızı-kahverengi bir bileşimdir. Çamur bertaraf alanları olarak adlandırılan özel izole alanlarda biriktirilir (Şekil 1-5). Çamur bertaraf etme alanları, çamur içinde bulunan alkali sızıntısını yeraltı sularına engellemek için tasarlanmıştır. Çamur bertaraf alanı doldurulduktan sonra, toprak kum, kül veya kir içine gömülüp

oradaki bazı ağaç ve bitki türlerini dikerek geri kazanılabilir. Tam ıslah yıllar sürebilir, sonunda toprak orijinal haline geri dönebilir.



Şekil 1-4: Kırmızı çamur

Birçok uzman, kırmızı çamuru hammadde olarak kullanabileceği için atık olarak görmez. Örneğin, skandiyum bundan üretilir ve daha sonra alüminyum skandiyum alaşımlarında kullanılabilir. Skandiyum, alüminyum alaşımlarını çok güçlü kılar ve bu tür alaşımlar, motorlu taşıtlarda, roketlerde, spor ekipmanlarında ve elektrik tellerinin üretiminde kullanılabilir. Kırmızı çamur, dökme demir, beton ve nadir toprak metallerinin üretiminde de kullanılabilir.



Şekil 1-5: Kırmızı çamur atık alanı

Büyük alüminyum hidrat partikülleri nispeten kolaylıkla çözüldüğü için filtrelenebilir. Daha sonra su ile yıkanır, kurutulur ve kireç haline getirilir: yani suyun alınması için ısıtılır. Bu işlemin çıktısı alüminadır.

Alümina sınırsız raf ömrüne sahiptir, ancak ilk fırsatta nemi emeceği için doğru koşullar altında depolanması gerekir, bu nedenle alüminyum üreticileri mümkün olan en kısa sürede ergitme tesislerine göndermeyi tercih etmektedir. İlk olarak alümina, 30.000 tona kadar olan yığınlara istiflenir. Ardından 10-12 metre yüksekliğinde bir çeşit katmanlı pasta gibi inşa edilir. Daha sonra kazıklar kesilir ve demircilere sevkiyat için 60-75 ton (araba türüne bağlı olarak) olacak şekilde demiryolu araçlarına yüklenir.

Alüminayı üretmek için çok daha az yaygın bir yöntem daha mevcuttur. Buna sinterleme denir. Fikir yüksek sıcaklıktaki tozlardan katı maddeler yapmaktır. Boksitler soda ve kireç ile sinterlenir. Son iki element, silisin daha sonra alüminadan ayrılacak çözünmeyen silikatlara bağlanmasını sağlar. Sinterleme işlemi Bayer işleminden daha fazla enerji gerektirir ve bu yüzden ancak yüksek oranda toksik silika katkı maddeleri içeren boksitlerden alümina yapmak için kullanılabilir.

1.4 Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı, alüminyum üretimi sonucu oluşan kırmızı çamurdan demirin geri kazanımının incelenmesidir. Türkiye'de boksit cevherinden alüminyum elde eden tek entegre fabrika Konya'da bulunan Eti Alüminyum A. Ş. Tesisleridir. Bu tesiste her 2,12 ton boksitten 1 ton alümina üretilir ve 0,996 ton kırmızı çamur atılır. Kırmızı çamur bir baraja pompalanarak stoklanır. Fabrikadan elde edilen bilgilere göre, 1974 yılından 2014 yılı sonuna kadar toplam atılan kırmızı çamur miktarı (kuru baz) 6.702.058 tonu bulmaktadır. Bu miktarın barajda kapladığı hacim ise 2.219.224 m³ civarındadır. Barajın orijinal kapasitesi 9.000.000 m³'tür. Fakat barajda çamur halinde stoklandığından, barajın sıvı fazı da dikkate alındığında baraj doluluğu %90'ın üzerindedir. Baraj kapasitesinin %90 oranda dolu olması durumun ciddiyetini ve yakın gelecekte karşılaşılabilecek sorunları net bir şekilde ortaya koymaktadır.

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, kırmızı çamur demir, alüminyum, titanyum ve nadir toprak elementler gibi ekonomik değere sahip metaller içermektedir. Kırmızı çamurdaki bu değerli metallerin geri kazanımı, biriken söz konusu atığın

tüketimi için bir çözüm olmanın yanı sıra kırmızı çamurdaki gizli ekonomik potansiyelin de kullanılmasına olanak sağlayacaktır.

Bu çalışmada kırmızı çamurdaki yoğunluğu en yüksek element olan demirin geri kazanımı ele alınmıştır. Amaç demiri kırmızı çamurda bulunan diğer elementlerden ayırarak izole etmektir. Bunun için kırmızı çamurda bulunan demir oksit yüksek sıcaklıkta karbotermik indirgeme işlemine tabi tutularak metalik demirin oluşması sağlanmıştır. Daha sonra, indirgenen demir manyetik ayırıştırma işlemi sonucu demir tozu olarak elde edilmiştir.



2 KURAMSAL TEMELLER

Kırmızı çamuru değerlendirmeye yönelik yapılan araştırmalardan bazıları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

Michail Samouhos ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada (Samouhos, Taxiarchou, Tsakiridis , & Potiriadis , 2013) Yunan kırmızı çamurundan demiri geri kazanmak için indirgeyici kavurma ve ardından yaş manyetik ayrıştırma yöntemi kullanılmıştır. Amaç sünger demir üretimi için hammadde üretmek olmuştur. İndirgeyici olarak linyit (Ağırlıkça % 30,15 C) kullanılmıştır. Kırmızı çamur ve kömür karışımı mikrodalga fırında 1100 °C'ye ısıtılarak indirgeme gerçekleştirilmiştir. İndirgeme sırasındaki faz değişimi termal analiz (TGA / DTA) ve X-ışını kırınım analizi (XRD) ile belirlenmiştir. İndirgeme $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ dizisini takip etmiştir. Sıcaklık, indirgeyici koşulların yoğunluğu, manyetik alanın yoğunluğu gibi parametrelerin işlemin sonucuna etkisi incelenmiştir. Optimum koşullarda, toplam demir konsantrasyonu % 35,15 ve ağırlıkça % 69,3 metalleşme derecesine sahip bir manyetik yoğunluk elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmada (Zhu, Chun, Pan, & He, 2012) Çin kırmızı çamurundan demirin geri kazanılması için, kırmızı çamur ve kömür karışımına sodyum karbonat ilave edilmiştir. Sodyum karbonat dozajının, indirgeme sıcaklığının ve indirgeme süresinin nihai ürünün nitelikleri üzerindeki etkisi ve indirgeme işlemindeki faz dönüşümleri detaylı olarak tartışılmıştır. İndirgenen numuneler yaş manyetik ayrıştırma işlemine tabi tutularak demir ayrıştırılmıştır. Optimum şartlar altında % 94,28 'lik metalizasyon derecesine ulaşılmış ve nihai ürün % 90.87 Fe ve % 0,95 Al_2O_3 içermiştir. Demirin geri kazanılma oranı ise % 95,76 olarak bildirilmiştir. Optimum şartlar % 8'lik sodyum karbonat ilavesi, 1050 °C, 80 dakika bekleme süresi ve 0,08 T manyetik alan şiddeti olarak belirlenmiştir. Sodyum karbonatın eklenmesi ile alüminyum minerali ile silika mineralinin tepkimeye girerek manyetik olmayan fazlar oluşturulduğu görülmüştür.

Benzer bir çalışmada (LI, ve diğerleri, 2009) kırmızı çamur, karbon, sodyum karbonat ve kalsiyum oksit karışımı 800 ile 1075 °C sıcaklıkları arasında

indirgenmiştir. Yaş manyetik ayrıştırma işlemi öncesi indirgenen numune liç işlemine tabi tutularak alüminyum oksidin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra liç kalıntısı yaş manyetik ayrıştırma yöntemiyle demiri ayrıştırmak için kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, optimum şartlar altında alümina geri kazanımının % 89.71'e ulaşabileceğini ve Fe geri kazanım oranının ve manyetik konsantrenin demir oranının sırasıyla % 60.67 ve % 61.78 olduğunu göstermiştir.

Farklı bir çalışmada (Li, ve diğerleri, 2014) kırmızı çamurdaki Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 kademeli olarak geri kazanılmaya çalışılmıştır. Bunun için kırmızı çamur indirgeme ve yaş manyetik ayrıştırmaya tabi tutulduktan sonra demir geri kazanılmıştır. Al_2O_3 ve SiO_2 'in geri kazanılması için ise manyetik olmayan fraksiyon sülfürik asit içeren çözeltide liç edilmiştir. Sonuçlara göre % 6 Na_2CO_3 ve % 6 Na_2SO_4 eklendiğinde % 95 verim ile % 90,2 demir içeren manyetik konsantre elde edilmiştir. Liç aşamasında ise demirin % 94,7, alüminyumun % 98.6'sı ve silisyumun % 95,9'u sülfürik asit çözeltisinde çözüldüğü bildirilmiştir.

2.1 Seydişehir Kırmızı Çamuru Üzerinde Yapılan Araştırmalar

Seydişehir kırmızı çamurunun karakterizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Atasoy, 2007) İrlanda ve Türk kırmızı çamurlarının kimyasal analiz, mineraloji ve termal davranışları karşılaştırılmıştır. İki çamurun morfolojileri hariç, diğer özelliklerinin büyük farklılık gösterdiği belirtilmiştir. İki çamurun alümina içerikleri benzer olsa da, İrlanda kırmızı çamurunun daha düşük oranlarda demir, silisyum ve sodyum oksitleri ve daha yüksek oranlarda titanyum ve kalsiyum oksitleri içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, iki çamur örneğinin değişik mineralojiye sahip olduğu ve değişik termal davranış sergilediği rapor edilmiştir.

Diğer bir çalışmada (Arslan, ve diğerleri, 2015) Seydişehir kırmızı çamuru XRF, XRD, TG/DTA, IR, SEM/EDX, BET ve PSD analizlerine tabi tutularak fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir ve kayda değer oranlarda demir, alüminyum, titanyum ve skandiyum içerdiği bildirilmiştir. Araştırmanın asıl amacı, kırmızı çamurdan suyu daha etkin bir şekilde uzaklaştırarak, mevcut barajın ömrünü

arttırmak olmuştur. Bu araştırmada, filtreleme yöntemi sonucu kırmızı çamurun su oranı %70'den %30'a indirilmiştir. Kuru depolama işlemi dünyada farklı tesislerde uygulanmaktadır. Ancak, kırmızı çamurun susuzlaştırılmasının barajın ömrünü arttırmak ve alkali metaller içeren suyun işletmeye geri dönüşümünü sağlamak gibi avantajları olsa da uzun vadeli bir çare olmamakla beraber bu atığın asıl önemli değerlerinin kullanılmasına yönelik bir çözüm sunmamaktadır.

Bu proje kapsamında yapılacak araştırmaya en yakın içeriği taşıyan çalışmaya yalnızca 1997 yılında yapılan bir araştırmada rastlanmıştır (Erçağ & Apak, 1997). Bu araştırmada ilk olarak kırmızı çamur ergitilerek demir elde edilmiştir. Ardından geriye kalan cüruf sülfürik asitte çözülerek TiO_2 ve Al_2O_3 geri kazanılmaya çalışılmıştır. Elde edilen pik demirin %95,7 Fe, %2,11 C, %1,1 Ti ve az miktarlarda diğer elementler içerdiği bildirilmiştir. Geriye kalan cüruf ise %0,28 Fe ve %1,25 Ti içermiştir. Cüruf asitte çözüldükten sonra çözenli özütleme yöntemi ile Ti ve Al asitten ayrılmıştır. Organik çözücü Fe ve diğer safsızlıklardan arandıktan sonra %10 Na_2CO_3 ile sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra $Ti(OH)_4$ %85 verim ile elde edilmiştir. Alüminyumun da, %85 verim ile, $Al_2(SO_4)_3$ olarak elde edilebileceği belirtilmiştir. Nadir elementler hakkında sadece çözeltide çok az miktarlarda bulunduğu ifade edilerek, Seydişehir kırmızı çamurunun nadir elementlerin geri kazanımı için uygun olmadığı bildirilmiştir. Bu araştırmada sadece Fe, Ti ve Al geri kazanılmıştır ve diğer elementlerden bahsedilmemiştir. Araştırmada titanyumun büyük bir kısmı pik demire geçerek cürufta kalması gereken titanyumun oranı azalmıştır. Ayrıca, nadir toprak elementlerinin kırmızı çamurdaki analizleri ve prosesin verimi hakkında herhangi bilgi verilmemiştir.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Hammaddeler

Kırmızı çamur, Konya Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş.'ye ve İran Alüminyum A.Ş.'ye ait fabrikalardan getirilen 30'ar kg'lık kırmızı çamur atık numuneleri deneylerde kullanılmak üzere 100 gr'lık numunelere bölündü.

Kömür, Kırmızı çamurdaki demir oksidin (Fe_2O_3) demire indirgenebilmesi için karbon ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Karbon indirgeyici olarak Ukrayna taş kömürü kullanılmıştır.

Kırmızı çamurlar ve kömür ile ilgili analiz sonuçları Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmektedir.

Tablo 3-1: Türkiye ve İran kırmızı çamurunda bulunan elementlerin analizi

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	Sc	Y	La	Ce	Gd
	(%wt)						ppm				
TRM	14,6	22,8	34	3,18	8,9	4,95	91	118	201	581	32,7
IRM	13,50	17,20	25,80	19,00	3,70	6,40	50	32	106	53	94

Tablo 3-2: Ukrayna taş kömürün analizi (%wt)

Kül	Nem	Uçucu Madde	Kükürt	Karbon
4,2	1,77	17,64	0,33	76

3.2 DeneYlerde Kullanılan Ekipmanlar

Kırmızı çamurlardaki demir oksidin yüksek sıcaklıkta karbon ile indirgenerek metalik demire dönüştürülebilmesi için izlenecek yol ve deney düzeneği aşağıda verilmektedir.

İndirgeme DeneY Düzeneği; Dikey tüp fırın, elektrik kontrol ünitesi ve argon gaz tüpünden oluşmaktadır (Şekil 3-1).

Dikey tüp fırın; 1500 °C sıcaklığa kadar kullanılabilmekte olup kırmızı çamur ve kömür numunelerinin yüksek sıcaklıkta kavrulma işleminin için kullanılmıştır.



Şekil 3-1: Dikey tüp fırın ve ekipmanları

Halkalı Öğütücü; kroze yardımıyla dikey tüp fırına konulan tablet şeklinde ya da yığıntı şeklinde bulunan kırmızı çamur ve kömür numunelerinin kavrulma işleminin yapıldıktan sonra toz haline getirilmeleri için kullanılmıştır (Şekil 3-2).



Şekil 3-2: Halkalı öğütücü makinesi

Bilyalı Öğütücü; halkalı öğütücü yardımıyla öğütülen indirgenmiş numunelerin 24 saat boyunca öğütülerek mikron seviyesindeki tane boyutuna ulaşması için kullanılmıştır (Şekil 3-3).



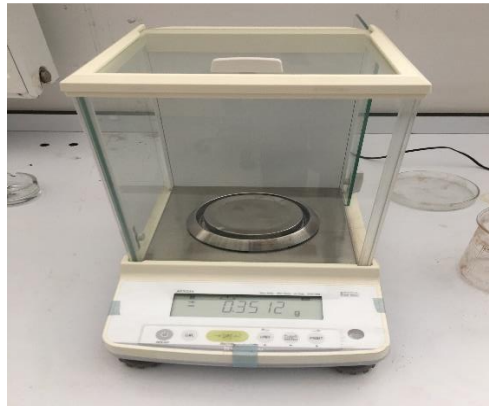
Şekil 3-3: Bilyalı öğütücü makinesi

Manuel hidrolik pres makinesi; kırmızı çamur ve kömür karışımlarının tablet haline getirilmesi için kullanılmıştır (Şekil3-4).



Şekil 3-4: Manuel hidrolik pres makinesi

Hassas terazi; yapılan teorik hesaplara uygun olarak kırmızı çamur ve kömürün miktarını on binde bir hassasiyetle ölçebilmek amacıyla kullanılmıştır (Şekil3-5).



Şekil 3-5: Hassas terazi

Kül fırını; Kırmızı çamur numunelerini, kömür numunelerini ve kırmızı çamur kömür karışımlarını kurutmak için kullanılmıştır (Şekil 3-6).



Şekil 3-6: Kül fırını

Yaş manyetik ayırıştırma düzeneği; indirgeme sonrası manyetik olan ve manyetik olmayan formların ayırıştırılabilmesi amacıyla kullanılmıştır (Şekil 3-7).



Şekil 3-7: Yaş manyetik ayırıştırma düzeneği

3.3 DeneYlerin Yapılışı

XRF analizleriyle Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. ve İnan Alüminyum A.Ş.'nin alüminyum fabrikalarından alınan kırmızı çamur numunelerinde sırasıyla %34 ve %25,8 oranlarında Fe_2O_3 (demir-oksit) bulunduğu tespit edildi. Bu kırmızı çamur atıklarından demirin indirgenmesi için Ellingham Diyagramı'ndan

yararlanılarak demirin indirgenme şartları incelendi. Deneyler 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Deneyde kullanılan dikey tüp fırına kırmızı çamur ile kömür karışımları kroze yardımıyla yerleştirildi ve reaksiyona tabi tutuldu. Kroze hacmi göz önüne alındığında 50 gramlık karışımın hacimsel olarak ideal olduğuna karar verildi. Bu nedenle hesaplanan kırmızı çamur ve kömür karışım oranları 50 gramlık toplam karışım miktarlarına göre hesaplandı. İlk aşamada deneyler 1000 °C'de sabit tutularak teorik karışım oranları hesaplandı ve daha sonra karbon miktarı %10 oranında artırılıp farklı deneyler yapılarak en verimli karbon indirgeme şartlarına ulaşılmaya çalışıldı. En verimli karbon indirgeme oranlarına ulaşıldıktan sonra bu karbon değeri sabit tutularak 1100 °C ve 1200°C 'de deneyler tekrarlanarak en verimli sıcaklık şartlarına ulaşılmaya çalışıldı.

3.3.1 Kırmızı çamur ve kömürün karıştırılması

Kırmızı çamur ve kömür karıştırılmadan önce iyi bir karışımın elde edilebilmesi için öğütüldü ve daha sonra kurutma amacıyla kül fırınına ya da etüve yerleştirildi (Şekil 3-8).



Şekil 3-8: Etüvdeki numuneler

Kül fırından ya da etüvden çıkarılan numuneler yine nemden korunmak için desikatöre konuldu. Kurumuş kırmızı çamur ve kömür numuneleri öğütücü yardımıyla öğütüldü. Öğütülen numuneler 250 mikronluk elek yardımıyla ayrı ayrı elenerek aynı boyuttaki taneler elde edildi. Böylece aynı tane büyüklüğüne sahip kırmızı çamur ve kömür numuneleri daha iyi pülverize olacak şekilde karıştırıldı (Şekil 3-9).



Şekil 3-9: Kırmızı çamur ve kömür numunelerinin karıştırılması

Kimyasal reaksiyon denkleminde yararlanılarak yapılan hesaplar çerçevesinde belirlenen karışım oranlarına göre hassas tartı yardımıyla ölçülen numune örnekleri alındı ve bir kap içerisinde 10 dakika boyunca homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Deneylerdeki asıl amaç kırmızı çamurdaki demir oksidin indirgenmesi ve saf demirin elde edilmesi olduğu için, ilk aşamada sıcaklık 1000 °C'de sabit tutularak demir oksidin karbon indirgeme reaksiyon denklemine göre kırmızı çamur numuneleri kömürle belli ağırlıklara göre karıştırıldı. Demirin karbon ile teorik karışım oranları aşağıdaki kimyasal tepkime (1)'e göre belirlendi. Yapılan deneyler kırmızı çamur türü, sıcaklık ve karbon yüzdesi sırasıyla yazılarak kodlandı ve yapılan ilk deney adı TRM-1000-0 olarak kodlandı.

Deney Kodlanması: Kırmızı çamur türü – Sıcaklık – % teorik karbon fazlası olarak belirlendi.

Deney 1: TRM-1000-0 deneyi için;



Bu kimyasal reaksiyondaki elementlerin atom ağırlıkları: Fe: 56 gr , O: 16 gr ve C: 12 gr şeklindedir.

Buna göre $2 \times 56 + 3 \times 16 = 160$ gr demir okside karşılık, $3 \times 12 = 36$ gr karbon reaksiyona girmektedir.

Numunesi alınmış Türkiye kırmızı çamur örneklerinde yapılan ICP analizlerine göre % 34 oranında Fe_2O_3 (Tablo 3-1) içerdiği saptandı. Bunun yanı sıra kırmızı çamurdaki demir oksitleri indirgemek üzere kullanılan kömür numunelerinde ise yapılan ICP analizlerine göre %76 oranında karbon (Tablo 3-2) içerdiği saptandı.

Bu bilgilere göre toplamda 50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karışım oranları aşağıdaki gibi hesaplandı.



100 gram kırmızı çamur için ; $100 \times \%34 = 34$ gram Fe_2O_3 mevcuttur.

160 gr Fe_2O_3 36 gr C ile reaksiyona girmektedir.

34 gr Fe_2O_3 x gr C ile reaksiyona girmektedir.

$x = 7,65$ gr C olarak hesaplandı.

Kömür miktarı $x \% 76 = 7,65$ gr C

Kömür miktarı = $10,06579$ gr ,

100gr kırmızı çamur + $10,06579$ gr kömür karışımı için 10,06579gr kömür gerekir

50 gram karışım için (Kırmızı çamur + kömür) için x gr kömür gerekir.

$x = 4,5726$ gram kömür ve $50 - 4,5726 = 45,4274$ gram kırmızı çamur gerektiği hesaplandı.

Bundan sonraki diğer deneylerde sabit sıcaklıkta ($1000^\circ C$ de) karbon miktarı %10 oranında arttırılarak %40 fazla karbon miktarına kadar yeni karışım oranlarına göre farklı karışımlar hazırlandı ve her biri için ayrı ayrı deneyler (her deney adı farklı kodlandı) yapılarak en iyi sonuçların olduğu şartlar belirlenmeye çalışıldı.

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %10 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

Deney 2: TRM-1000-10 deneyi için;

% 10 fazla karbon $4,5726 \times 1,10 = 5,02986$ gr C

Toplam karışım = $45,4274$ gr(kırmızı çamur) + $5,02986$ gr(kömür) = $50,045726$ gr karışım

50,045726 gr karışımında 5,02986 gr kömür varsa

50 gr karışım için x gr kömür gerekir.

$x = 5,02526$ gr kömür gerekir. Buradan da ;

$50 - 5,02526 = 44,9747$ gr kırmızı çamur gerekir.

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %20 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

Deney 3: TRM-1000-20 deneyi için;

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %20 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

%20 fazla karbon $4,5726 \times 1,20 = 5,48712$ gr C

Toplam karışım = $45,4274$ gr(kırmızı çamur) + $5,48712$ gr(kömür) = $50,91452$ gr karışım

50,91452 gr karışımında 5,48712 gr kömür varsa

50 gr karışım için x gr kömür gerekir.

$x = 5,3886$ gr kömür gerekir. Buradan da ;

$50 - 5,02526 = 44,6114$ gr kırmızı çamur gerekir.

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %30 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

Deney 4: TRM-1000-30 deneyi için;

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %30 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

$$\%30 \text{ fazla karbon } 4,5726 \times 1,30 = 5,94438 \text{ gr C}$$

Toplam karışım = 45,4274 gr(kırmızı çamur) + 5,94438 gr(kömür) = 51,377178 gr karışım

51,37178 gr karışım

5,94438 gr kömür varsa

50 gr karışım için

x gr kömür gerekir.

x = 5,7856 gr kömür gerekir. Buradan da ;

50 - 5,7856 = 44,2144 gr kırmızı çamur gerekir.

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %40 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

Deney 5: TRM-1000-40 deneyi için;

50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karbon oranından %40 daha fazla Karbon (C) için karışım hesabı:

$$\%40 \text{ fazla karbon } 4,5726 \times 1,40 = 6,40164 \text{ gr C}$$

Toplam karışım = 45,4274 gr(kırmızı çamur) + 6,40164 gr(kömür) = 51,82904 gr karışım

51,82904 gr karışım

6,40164 gr kömür varsa

50 gr karışım için

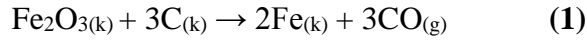
x gr kömür gerekir.

x = 6,1757 gr kömür gerekir. Buradan da ;

50 - 6,1757 = 43,8243 gr kırmızı çamur gerekir.

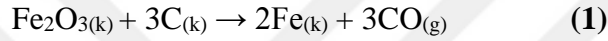
Aynı hesap mantığıyla İran kırmızı çamuru için de teorik karışım oranları belirlendi.

Deney 6: IRM-1000-0 deneyi için;



Numunesi alınmış İran kırmızı çamur örneklerinde yapılan ICP analizlerine göre % 25,8 oranında Fe_2O_3 (Tablo 3-1) içerdiği saptandı. İran kırmızı çamuru ile yapılan deneylerde de %76 oranında karbon içeren aynı kömür kullanıldı.

Bu bilgilere göre toplamda 50 gramlık kırmızı çamur ve kömür karışımı için teorik karışım oranları aşağıdaki gibi hesaplandı.



100 gram kırmızı çamur için ; $100 \times \%25,8 = 25,8$ gram Fe_2O_3 mevcuttur.

160 gr Fe_2O_3 36 gr C ile reaksiyona girmektedir.

25,8 gr Fe_2O_3 x gr C ile reaksiyona girmektedir.

x = 5,805 gr C olarak hesaplandı.

Kömür miktarı x % 76 = 5,805 gr C

Kömür miktarı = 7,6382 gr ,

100gr kırmızı çamur +7,6382 gr kömür karışımı için 7,6382 gr kömür gerekir

50 gram karışım için (Kırmızı çamur + kömür) için x gr kömür gerekir.

x= 3,5481 gram kömür ve $50-3,5481=46,4519$ gram kırmızı çamur gerektiği hesaplandı.

Bundan sonraki diğer deneyler için de aynı hesaplar yapılarak deneylerde sabit sıcaklıkta (1000°C'de) karbon miktarı %10 oranında arttırılarak %40 fazla karbon miktarına kadar yeni karışım oranlarına göre farklı karışımlar hazırlandı ve her biri

için ayrı ayrı deneyler (her deneyin adı farklı kodlandı.) yapılarak en iyi sonuçların olduğu şartlar belirlenmeye çalışıldı. Tüm hesaplamalar ve deney kodları Tablo 3-3'de verilmektedir.

Tablo 3-3: Türkiye ve İran kırmızı çamurları ile kömürün teorik ve deneysel karışım miktarları (gr)

		Türkiye Kırmızı Çamuru		İran Kırmızı Çamuru	
Deney Sayısı	Deney Kodu	K.Çamur Miktarı (gr)	Kömür Miktarı (gr)	K.Çamur Miktarı (gr)	Kömür Miktarı (gr)
Deney 1	TRM-1000-0	45,4274	4,5726		
Deney 2	TRM-1000-10	44,9747	5,02526		
Deney 3	TRM-1000-20	44,6114	5,3886		
Deney 4	TRM-1000-30	44,2144	5,7856		
Deney 5	TRM-1000-40	43,8243	6,1757		
Deney 6	IRM-1000-0			46,45	3,55
Deney 7	IRM-1000-10			46,12	3,88
Deney 8	IRM-1000-20			45,80	4,20
Deney 9	IRM-1000-30			45,48	4,52
Deney 10	IRM-1000-40			45,16	4,84
Deney 11	TRM-1100-20	44,6114	5,3886		
Deney 12	TRM-1200-20	44,6114	5,3886		
Deney 13	IRM-1100-20			45,80	4,20
Deney 14	IRM-1200-20			45,80	4,20

3.3.2 Toz karışımın briket haline getirilerek veya yığıntı şeklinde kroze içine yerleştirilmesi

Demir oksidin karbon indirgeme reaksiyon denklemi çerçevesinde belirlenen oranlara göre hazırlanan, sterilize edilmiş daha sonra 250 mikronluk elekten geçirilerek karıştırılan kırmızı çamur ve kömürden oluşturulan numuneler, bazı deneylerde manuel hidrolik pres yardımıyla tabletler haline getirilerek krozenin için yerleştirildi.(Şekil3-10) Bazı deneylerde ise yığıntı şeklinde krozenin içine konuldu (Şekil 3-11).



Şekil 3-10: Briket halindeki kırmızı çamur-kömür karışımı



Şekil 3-11: Kırmızı çamur ve kömür karışımı yığıntısının kroze konulması

3.3.3 Briketlerin/yığıntının tüp fırında indirgenmesi

Manuel hidrolik pres yardımıyla briket haline getirilen tabletler veya yığıntı şeklindeki karışım bir krozenin içine konularak tüp fırının içine yerleştirildi (Şekil3-12). Fırın sıcaklığının; 145 dakikada oda sıcaklığından 1000 °C'ye çıkması, 1000°C'de 40 dakika beklemesi ve 145 dakikada 1000 °C'den oda sıcaklığına düşmesi programlandı. Fırın 1000 °C'ye ısıtılarak demir metali indirgenmesi yapıldı (Şekil3-13 ve Şekil 3-14). Fırındaki indirgeme reaksiyonlarının tek yönlü ve sürekli devam edebilmesi için fırın içine azot gazı verildi. İdeal karbon oranı tespit edildikten sonra optimum kömür miktarı sabit tutularak aynı deneyler 1100 °C ve 1200°C'de gerçekleştirildi ve optimum sıcaklık değerine ulaşılmaya çalışıldı.



Şekil 3-12: Briket/yığıntının tüp fırında indirgenmesi



Şekil 3-13: İndirgenmiş kırmızı çamur-kömür karışımı numunesi



Şekil 3-14: Soldan sağa indirgeme öncesi ve sonrası tabletler

3.3.4 İndirgenen numunelerin öğütülmesi

1000, 1100 ve 1200 °C'ye ısıtılan, dikey tüp fırın yardımıyla indirgenen numunelerin soğuması beklendi ve soğuyan numuneler kroze ile birlikte tüp fırından çıkarıldı. Çıkarılan indirgenmiş numuneler halkalı öğütücü yardımıyla 10 dakika boyunca öğütüldü (Şekil 3-15, Şekil 3-16 ve Şekil 3-17).



Şekil 3-15: Halkalı öğütücü makinesi



Şekil 3-16: İndirgenmiş numunelerin halkaların içine konulması



Şekil 3-17: İndirgendikten sonra öğütülmüş numuneler

Halkalı öğütücüden çıkarılan numuneler daha küçük taneli bir yapı oluşsun diye 24 saat boyunca bilyalı öğütücü yardımıyla yağ öğütüldü. Yağ öğütme işlemi için, halkalı öğütücüden çıkarılan numunelerden 25 gram alınıp bilyalı öğütücü haznesine konuldu ve üzerine 30 cc etil alkol eklendi (Şekil 3-18) ve indirgenmiş numunelerin 24 saat boyunca öğütülmesi sağlandı.



Şekil 3-18: Bilyalı öğütücü haznesi

ICP analizi ve manyetik ayırıştırma yapılmadan önce homojen bir karışım elde edildi.

3.3.5 Bromin-metanol analizi

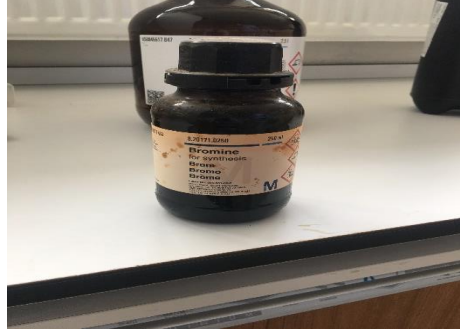
İndirgenmiş numunelerin içerisindeki metalik demir oranını belirlemek için bromin-metanol analizi yapıldı. Bu analiz için aşağıdaki yollar izlendi:

Her bir numuneden birer gram alınıp ayrı ayrı erlen içine yerleştirildi (Şekil 3-19).

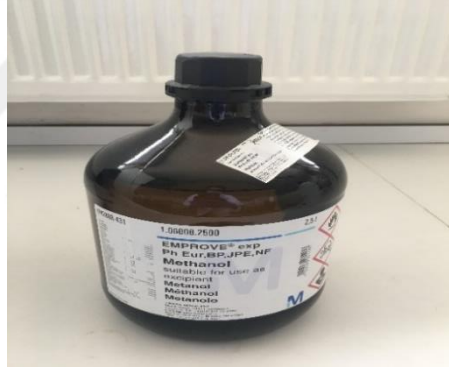


Şekil 3-19: Erlen içinde 1 gram indirgenmiş numune

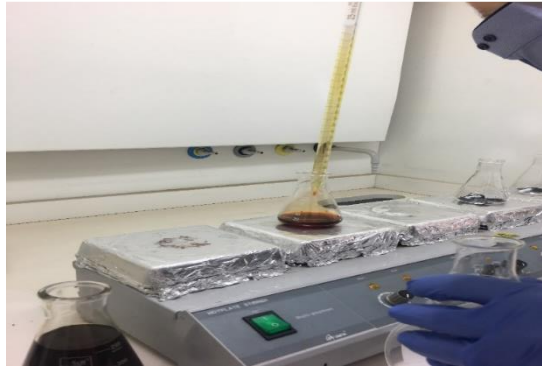
Her bir erlen içerisindeki 1 gram numunenin üzerine %5 oranında bromin (Şekil 3-20), %95 oranında ise metanol (Şekil 3-21) oranlarıyla hazırlanan 50 ml bromin-metanol zeltisi eklendi (Şekil 3-22).



Şekil 3-20: Bromin



Şekil 3-21: Metanol



Şekil 3-22: İndirgenmiş numunelere bromin-metanol eklenmesi

Her bir erlen içerisindeki bu çözelti 1 saat boyunca karıştırıldı (Şekil 3-23).



Şekil 3-23: Erlenlerdeki indirgenmiş numune ve bromin metanol çözeltisinin karıştırılması

Daha sonra bu çözeltiler filtreden geçirilerek 1000 ml'lik behere boşaltıldı (Şekil 3-24 ve Şekil 3-25).

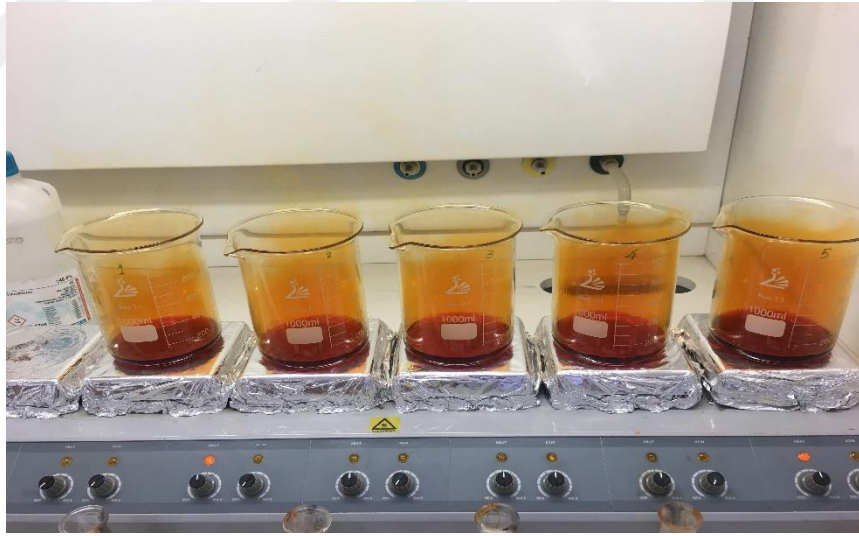


Şekil 3-24: Karıştırılan numunelerin 1000 ml behere süzülmesi

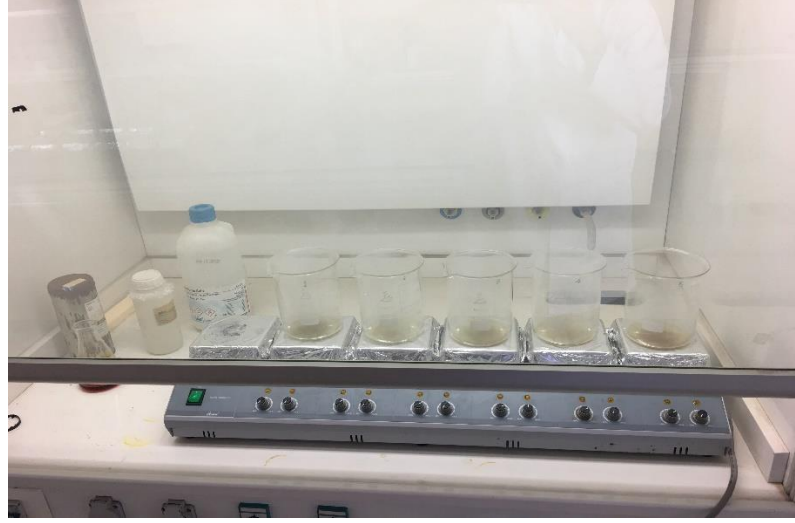


Şekil 3-25: Tüm numunelerin süzülmesi

Bunun üzerine ise % 20'lik H_2SO_4 eklendi. Oluşan beherlerdeki bu çözeltiler kuruyana kadar kaynatıldı. Kaynama esnasında 1 ml H_2O_2 eklendi (Şekil 3-26).

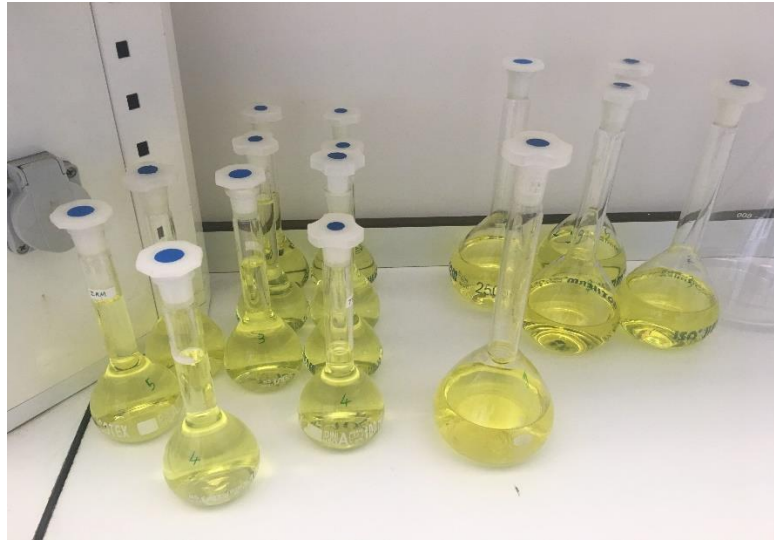


Şekil 3-26: Çözeltilerin kaynatılması



Şekil 3-27: Kurumuş çözelti numuneleri

Bu çözeltiler kaynatılıp kurutulduktan sonra (Şekil 3-27) kalıntı üzerine 200 ml distile su + 25 ml %37'lik HCl eklendi. Oluşan yeni karışım 30 dakika boyunca kaynatıldı. Kaynatıldıktan sonra, elde edilen çözelti kağıt filtreden süzülerek 250 ml'lik balon jöjelere toplandı. Süzülen çözeltinin üzerine distile su eklenerek 250 ml'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltilerin (Şekil 3-28) demir analizi ICP cihazında yapıldı.



Şekil 3-28: ICP analizine gönderilen numuneler

3.3.6 Manyetik ayrıştırma

Halkalı öğütücü ile öğütülen ve akabinde bilyalı öğütücü yardımıyla 24 saat boyunca yaş öğütülen mikron seviyesi tane boyutundaki indirgenmiş numuneler yaş manyetik ayrıştırma yöntemiyle ayrıştırıldı. Manyetik ayrıştırma için Şekil 3-29'da gösterilen düzenek kuruldu. Bu düzeneğe pleksiglas bir boru konuldu. Bu borunun etrafına ise güçlü mıknatıslar yerleştirildi. İndirgenmiş toz halindeki numune, bir kap içerisinde su ile karıştırıldı. Pleksiglas borunun bir ucundan su ile karıştırılmış indirgenmiş toz numune döküldü, diğer ucunda ise boş bir kap konuldu. Pleksiglas etrafındaki mıknatıslar indirgenmiş numunedeki demiri manyetik kuvvet yardımıyla çekerek tuttu. Manyetik olmayan maddeler ve su ise pleksiglas borunun diğer ucundaki kapta toplanması sağlandı.

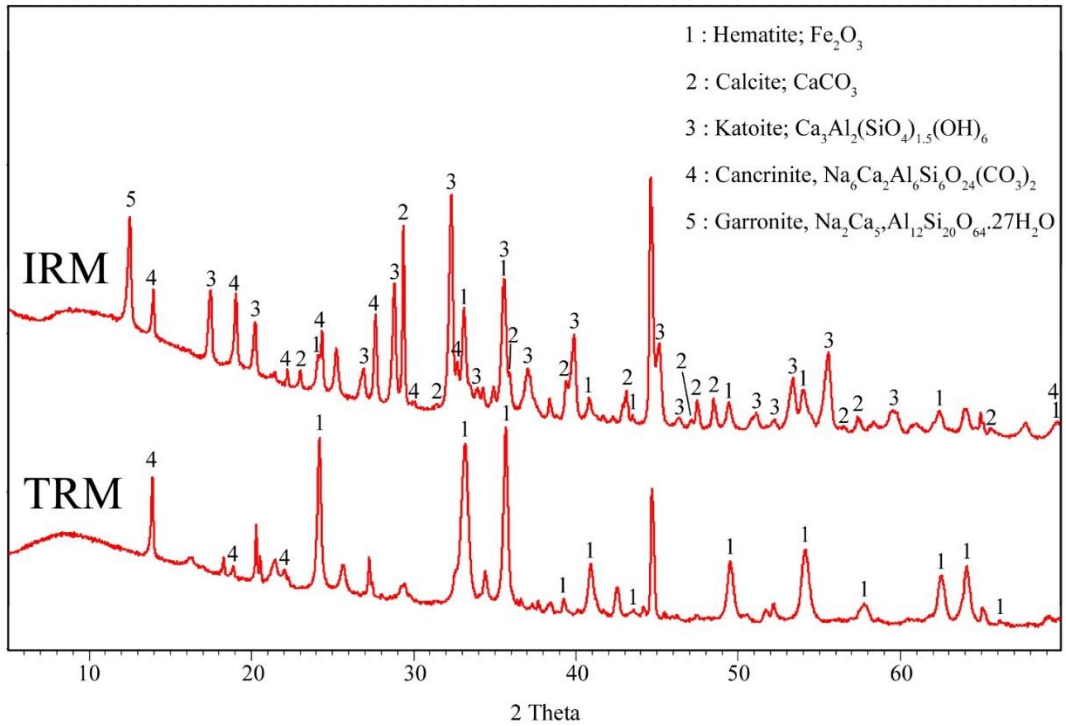


Şekil 3-29: Yaş manyetik ayrıştırma düzenegi

4 ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Kırmızı Çamurların Mineralojik Yapısı

Tesislerden gelen kırmızı çamurların XRD grafikleri Şekil 4-1’de gösterilmektedir. İki kırmızı çamur örnekleri karşılaştırıldığında İran kırmızı çamurunun daha karışık bir mineralojiye sahip olduğu görüldü. Bunun asıl sebebi İran kırmızı çamurunun yüksek oranda kalsiyum oksit (CaO) içermesidir (Tablo 3-1). Her iki kırmızı çamurda Ca içeren faz kancrinit olmuştur. Fakat İran kırmızı çamurundaki yüksek kalsiyum oranından dolayı, kalsiyumca zengin kalsit, katoit ve garonit fazları da oluşmuştur.



Şekil 4-1: Tesislerden gelen numunelerin XRD grafikleri.

Bu aşamada geri kazanılması planlanan demirin ise, her iki çamurda da hematit olarak bulunduğu görüldü. Kırmızı çamurda yüksek oranda bulunan Al, Si ve Na ise birleşerek sodyumlu alüminosilikatlar oluşturmuşlardır. Kalsiyumun da çoğunlukla (özellikle Türkiye kırmızı çamurunda) bu alüminosilikatlarda mevcut olduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Kırmızı çamurdaki yüksek konsantrasyona sahip elementlerden geriye kalan titanyuma ait bir faz tespit edilememiştir. Fakat hematit (Fe_2O_3) ve ilmenit ($FeTiO_3$) bileşimlerin XRD grafikleri çok benzer olduğundan dolayı bu fazlara ait piklerin tamamen örtüşmüş olma ihtimali yüksektir. Türkiye kırmızı çamurunun XRD grafiğinde 27-28 ° aralığındaki pikin rütile (TiO_2) ait olma ihtimali de bulunmaktadır.

4.2 Optimum Kömür Oranının Belirlenmesi

İndirgenmiş numunelerdeki kalan karbon LECO marka ve SC-144DR model karbon-kükürt analiz cihazında analiz edildi. Numunelerin ağırlık kayıpları ve içerdiği karbon oranı Tablo 4-1’de verilmektedir.

Tablo 4-1: Farklı oranlarda kömür ile indirgenen numunelerin ağırlık kaybı ve kalan karbon oranı

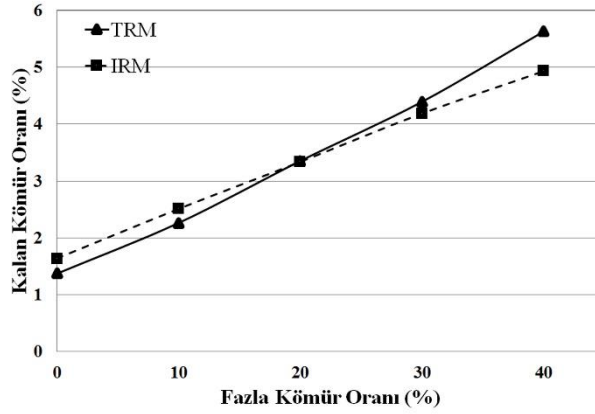
Deney No	Numune Kodu	Ağırlık Kaybı (g)	Karbon (%)
1	TRM-1000-0	12,31	1,37
2	TRM-1000-10	12,32	2,26
3	TRM-1000-20	12,41	3,35
4	TRM-1000-30	12,28	4,39
5	TRM-1000-40	12,34	5,63
6	IRM-1000-0	11,93	1,64
7	IRM-1000-10	11,92	2,51
8	IRM-1000-20	12,20	3,34
9	IRM-1000-30	12,07	4,19
10	IRM-1000-40	12,08	4,93

Şekil 4-2’de indirgenmiş numunelerdeki kalan karbon oranı ve tepkimeye giren karbon oranı değişikliği gösterildi. Tepkimeye giren karbon oranı aşağıda yazıldığı gibi tanımlandı

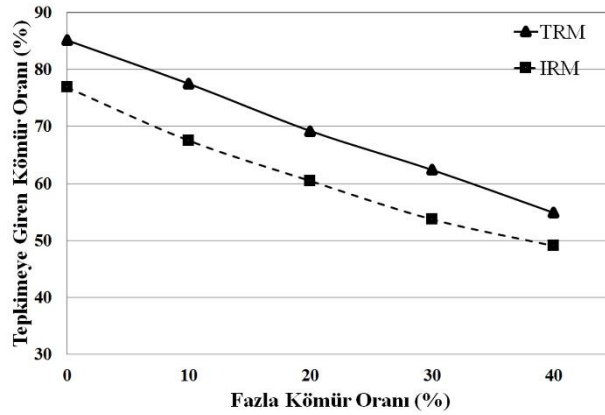
$$\text{Tepkimeye giren C oranı} = \frac{\text{Toplam C girdisi} - \text{Numunede kalan C}}{\text{Toplam C girdisi}} \times 100$$

Şekil 4-2 (a) ve (b)’de görüldüğü gibi karışımdaki kömür oranı arttıkça kalan kömür oranı da arttı. Aynı zamanda, eklenen kömür miktarı arttıkça kömürün tepkimeye girme oranı azaldı. Bu durum, kömür oranının artırılması ile kömürün daha verimsiz kullanıldığını gösterdi.

(a)



(b)

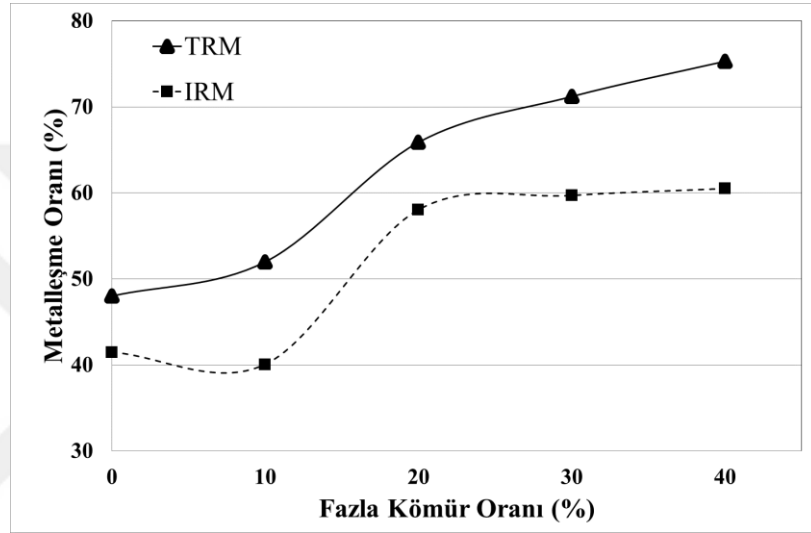


Şekil 4-2: İndirgenmiş numunelerdeki a) kalan karbon oranı, b) tepkimeye giren karbon oranı.

Numunelerdeki metalleşme oranı değişikliği Şekil 4-3'te gösterildi. Metalleşme oranı demire indirgenen demir oksidin oranı olarak tanımlandı:

$$\text{Metalleşme} = \frac{\text{İndirgenmiş numunedeki metalik Fe (g)}}{\text{Kırmızı çamurdaki toplam Fe (g)}} \times 100$$

Şekilde 4-3'te görüldüğü gibi, %20 fazla kömür oranına kadar metalleşme de arttı. Bu oranın üzerinde kömür artışının etkisinin azaldığı görüldü.



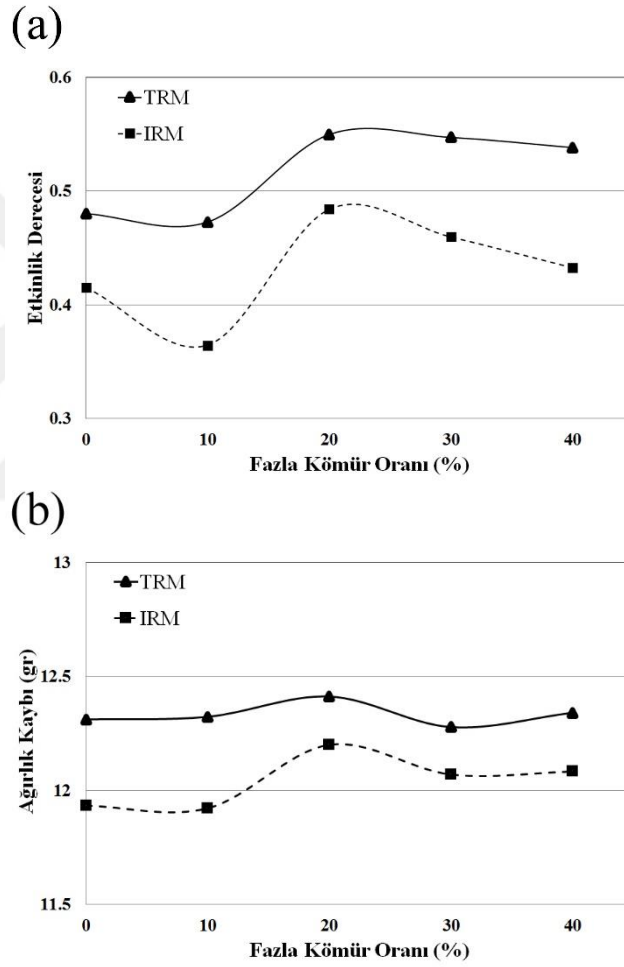
Şekil 4-3: Fazla kömür oranının metalleşme üzerindeki etkisi

En uygun kömür oranını belirlemek için kullanılan kömür miktarı ve metalleşme oranı dikkate alındı. İndirgeme aşamasında, olabildiğince az kömür kullanarak olabildiğince yüksek metalleşme elde edilmesi amaçlandı. Bu durumda, aşağıdaki oranın yüksek olması kömürün daha etkin bir şekilde kullanıldığını gösterdi:

$$\text{Etkinlik derecesi} = \frac{\text{Demir oksitten elimine edilen oksijenin mol sayısı}}{\text{İndirgeme için eklenen karbonun mol sayısı}}$$

Şekil 4-4 (a)'da kömürün etkinlik derecesi değişikliği kullanılan fazla kömür oranına karşı çizildi. Her iki kırmızı çamur örnekleri için etkinlik derecesi %20 fazla kömür oranı için en yüksek değere ulaştığı görüldü. Bu sonuca göre, %20 fazla kömür en uygun kömür oranı olarak seçildi.

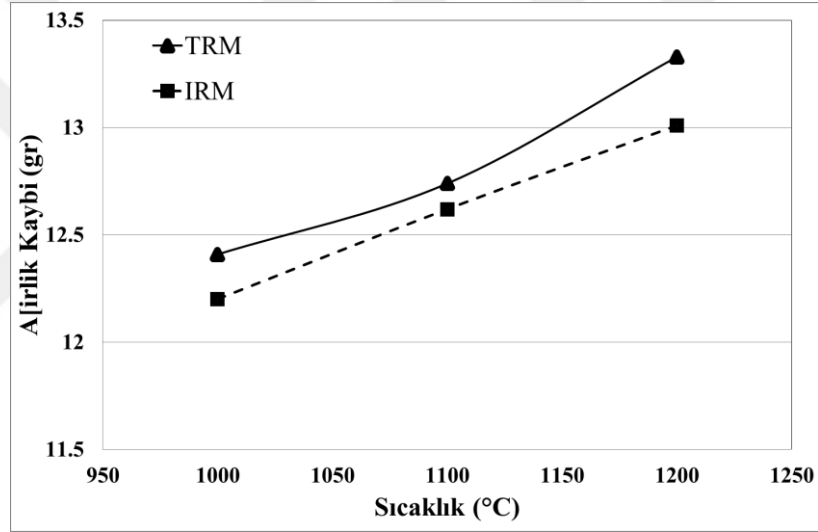
Benzer sonuç numunelerin ağırlık kaybı Şekil 4-4 (b) dikkate alındığında da ortaya çıktı. Fazla kömür oranı %20'ye kadar arttırıldığında numunedeki ağırlık kaybı da artış gösterdi. Bu durum, kömür artışıyla daha fazla indirgeme gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Fazla kömür oranı %20'nin üzerine çıktığında ağırlık kaybı tekrar azaldı. Genel olarak, indirgeme tepkimelerin devam etmesi ile birlikte numunenin ağırlık kaybının da artması beklenmektedir. Dolayısıyla, fazla kömür oranının %20'nin üzerine çıkarılmasının olumlu bir etkisinin olmadığı anlaşıldı.



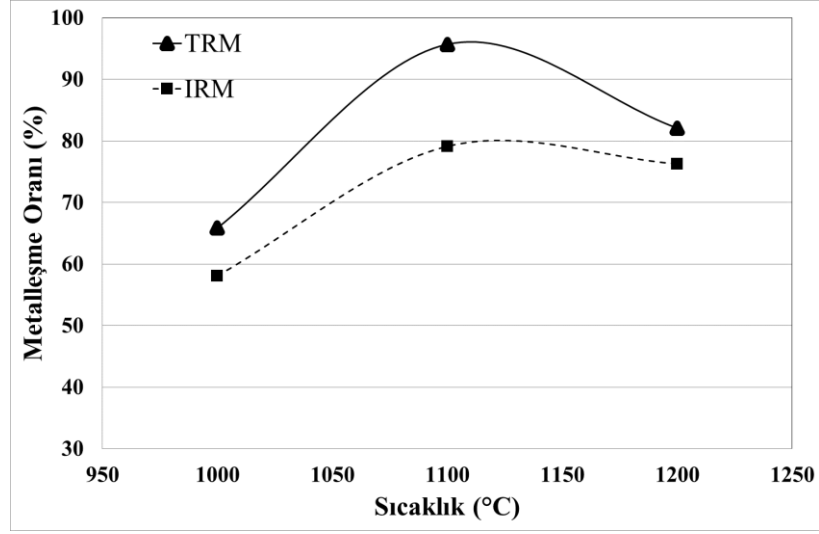
Şekil 4-4: a) Kömürün etkinlik derecesi, b) İndirgenmiş numunelerin ağırlık kaybı.

4.3 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisinin incelenmesi için 1000, 1100 ve 1200 °C’de deneyler yapıldı. Bu deneylerde fazla kömür oranı %20 olarak sabit tutuldu. Şekil 4-5’te numunelerin ağırlık kaybı sıcaklığa göre çizildi. Sıcaklığın artışı ile aynı yönde ağırlık kaybı da sürekli olarak artış gösterdi. Şekil 4-6’da ise numunelerdeki metalleşme oranının değişimi gösterildi. Türkiye ve İran kırmızı çamurları karşılaştırıldığında, Türkiye kırmızı çamurundaki demir oksidin daha yüksek oranda indirgendiği görüldü ve bu durum Türkiye kırmızı çamurunun indirgenebilirliğinin daha iyi olduğunu gösterdi.



Şekil 4-5: Farklı sıcaklıkta indirgenmiş numunelerin ağırlık kaybı



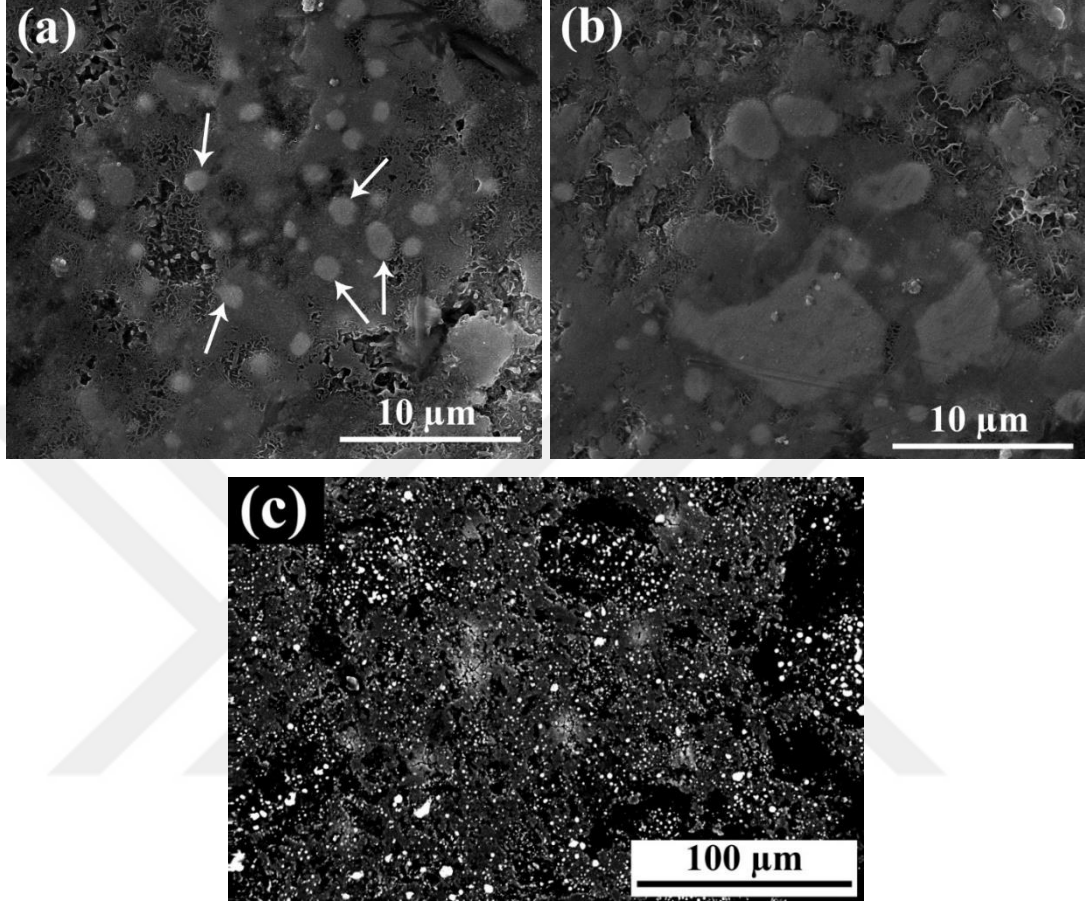
Şekil 4-6: Farklı sıcaklıkta indirgenmiş numunelerdeki metalleşme oranı

Her iki kırmızı çamur örneğinde de sıcaklığın 1100 °C'ye yükselmesi metalleşme oranının da artmasına sebep oldu. Fakat sıcaklık 1200 °C'ye çıkarıldığında, beklentilerin tersine, metalleşme oranının azaldığı görüldü. Özellikle, Şekil 4-5'te gösterildiği gibi numunelerdeki ağırlık kaybı 1200 °C'de artış gösterdi. Bu durum bu numunelerin halkalı öğütücüde yeterince öğütülmediklerinden ve metal parçaların oksit matristen serbest kalmadıklarından kaynaklı bir hata olabileceğini gösterdi. 1200 °C'de elde edilen numuneler kısmi sinterleşmeden dolayı çok sert bir yapıya sahip oldular. Bu durum, söylendiği gibi, numunenin iyice öğütülmemesine, metal parçaların öğütme aşamasında matristen tamamen serbest kalmamasına ve dolayısıyla bromin-metanol analizi sırasında çözelti içerisinde tamamen çözülmemesine sebep olabileceği anlaşıldı. Bu durum da analizlerde demir oranının düşük çıkmasına sebep olduğu düşünülebilir.

4.4 Numunelerin Mikroyapısı ve Mineralojisi

Şekil 4-7'de 1000 °C'de indirgenmiş Türkiye kırmızı çamurunun SEM görüntüleri göstermektedir. Daha açık renge sahip metalik demir parçacıkları oksit matristen ayırt edilebilmektedir. Parçacıkların tane boyutu genelde 1-5 µm arasında değişmektedir. Şekil 4-7 (b)'de gösterildiği gibi az sayıda 10 µm'den daha büyük

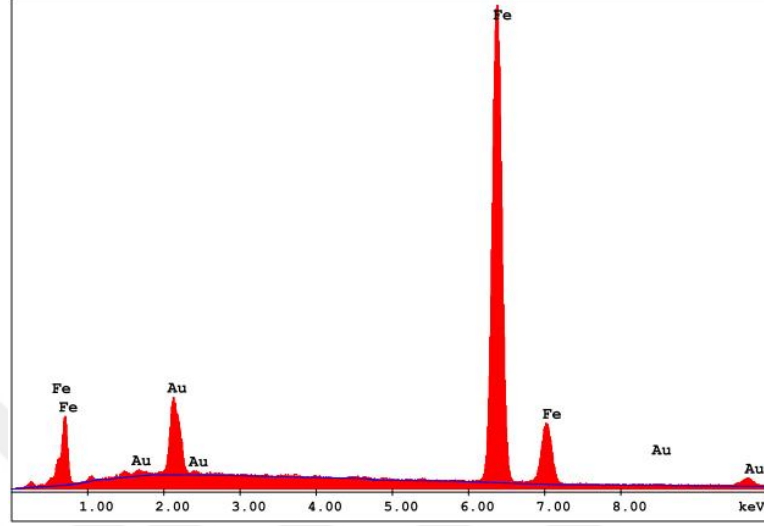
parçacıklar da bulunmaktadır. Metal parçacıkların oksit matris içerisindeki dağılımı Şekil 4-7-(c)'de daha düşük büyütmede gösterildi.



Şekil 4-7: 1000 °C indirgenmiş TRM örneğinin SEM görüntüleri a, b) yüksek büyütmede ikincil elektron görüntüsü, c) düşük büyütmede geri saçılmış elektron görüntüsü

Metal parçacıkların örnek EDS spektrumu ve analizleri sırasıyla Şekil 4-8 ve Tablo 4-2'de sunuldu. Oluşan metalik faz demir ve az miktarda karbon içermektedir. Karbonun kaynağı indirgeyici kömür olup indirgeme sırasında oluşan demir içerisinde çözüldü. Kırmızı çamurdaki bulunan demir dışı diğer elementlerin indirgenmediği görüldü. Diğer elementlerin indirgenmemesi, sadece demirin ayrıştırılabilmesi için kritik bir öneme sahiptir. Diğer elementleri etkilemeden sadece demirin indirgenmesi, yaş manyetik ayrıştırma aşamasında demirin diğer elementlerden ayrı olarak geri kazanılmasını mümkün kıldı. EDS analizlerine göre, yaş manyetik ayrıştırma

aşamasında en iyi şartlarda yaklaşık %95 Fe - %5 C içeren bir demir tozu elde edilebildiği görüldü.



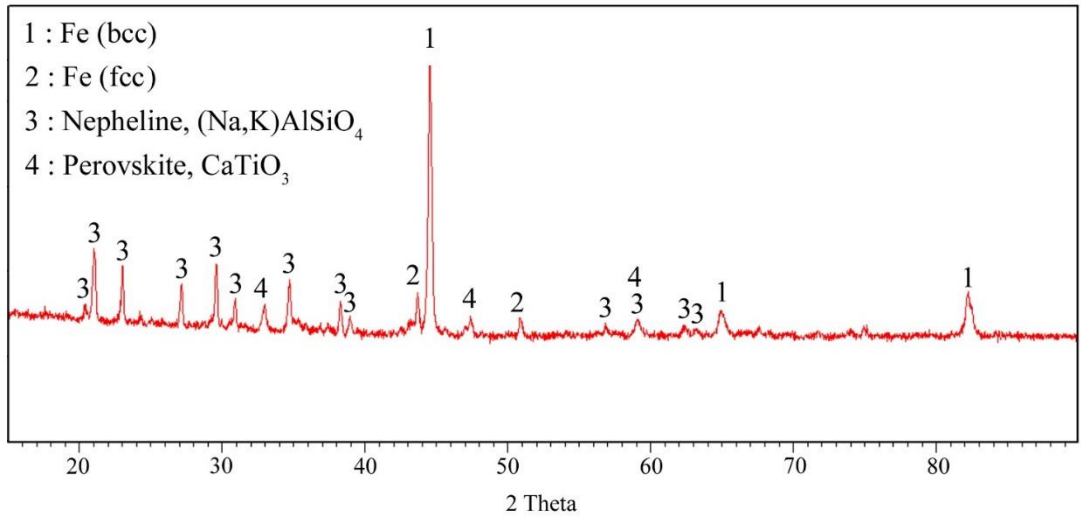
Şekil 4-8: Oluşan metalik parçaların tipik EDS spektrumu

Tablo 4-2: Oluşan demir parçacıklarının örnek EDS analizleri (%)

	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 3	Analiz 4
Fe	99,18	96,4	95,7	93,2
C	0,82	3,6	4,3	6,8

1100 °C’de indirgenmiş Türkiye kırmızı çamurunun XRD analizi Şekil 4-9’da gösterildi. Bu sonuca göre indirgenmiş numune metalik demir, nefelin ve perovskit fazlarından oluşmaktadır. Demir çoğunlukla hacim merkezli kübik (HMK veya bcc) kristal yapıda bulunmaktadır. Ancak az miktarda yüzey merkezli kübik (YMK veya fcc) kristal yapısında da bulunmaktadır. Demirin dışındaki en yaygın ikinci faz ise (Na, K)AlSiO₄ genel formülü ile nefelin oldu. Numunede bulunan üçüncü faz ise kalsiyum ve titanyumun oluşturduğu perovskit adlı karma oksit fazıdır.

XRD sonucundan da anlaşıldığı gibi herhangi bir demir oksit fazı tespit edilemedi ve bu da demirin yüksek oranda indirgenmiş olduğunu kanıtlamaktadır. Bu durum Şekil 4-6'da gösterilen yüksek metalleşme oranını onaylamaktadır. Az miktarda indirgenmemiş demir oksit için iki ihtimal vardır. Birincisi, kalan demir oksidin miktarı XRD analizi limitlerinin altında olmuştur. İkincisi ise, nefelin içerisinde çözülmüş ola ihtimali vardır. Zira Sodyum, potasyum alüminosilikatı olan nefelin ayrıca Ca ve Fe de içerebilmektedir.



Şekil 4-9: 1100 °C’de indirgenmiş Türkiye kırmızı çamurunun XRD analizi

4.5 Yaş Manyetik Ayırıştırma Deneyleri

İndirgenmiş numunelerin içerisindeki demiri geri kazanmak için yaş manyetik ayırıştırma işlemi kullanıldı. Numunenin tane boyutu ayırıştırmanın sonuçlarını yakından etkilemektedir. Başarılı bir ayırıştırma için Şekil 4-7’de görülen Fe parçaların tamamen matristen ayrılmış olması gerekmektedir. Bu da numunelerin tane boyutunun 1-5 µm seviyelerine düşürülmesini gerektirmektedir. Bu amaçla halkalı öğütücüde kabaca öğütülmüş numuneler, tekrar bilyeli öğütücüde ikinci bir öğütmeye tabi tutuldu (Bu bölümde, sadece halkalı öğütücüde öğütülen numunelerden “öğütülmemiş” numune olarak bahsedilecektir. “Öğütülmüş” numune ise bilyeli öğütücüde öğütülen numuneler için kullanılacaktır). 1000 ve 1100 °C’de indirgenmiş Türkiye kırmızı

çamuru 24 saat bilyeli öğütücüde öğütüldü. Yaş manyetik ayrıştırma deneyleri öğütülmüş ve öğütülmemiş numuneler için gerçekleştirildi. Deney sonucu elde edilen manyetik fraksiyon kurutulduktan sonra tartıldı.

Yaş manyetik ayrıştırma deney düzeneğinde yüksek manyetik alan şiddetine sahip neodyum mıknatıslar kullanıldı. Kullanılan mıknatısların alan şiddeti 1,2 T olarak bildirilmiştir. Ayrıca hazırlanan süspansiyonların üç kere düzeneden geçirildiği dikkate alındığında, bütün demirin manyetik faza geçmiş olduğu varsayılabilir. Bu durumda indirgenmiş numunedeki metalik demir ağırlığı ve manyetik fraksiyonun ağırlığı dikkate alınarak, elde edilen konsantrenin metalik demir oranı (elde edilen demir tozun saflığı) hesaplandı. Örnek hesaplama aşağıdaki şekildedir:

.Örnek hesaplama: TRM-1000-20

Her deney için 44,61 g TRM kullanıldı. TRM %34 Fe₂O₃ içerdiğinden, 44,61 gr kırmızı çamurdaki toplam demir miktarı:

$$44,61 \times 0,34 \times 111,69 / 159,69 = 10,61 \text{ g Fe 'dir.}$$

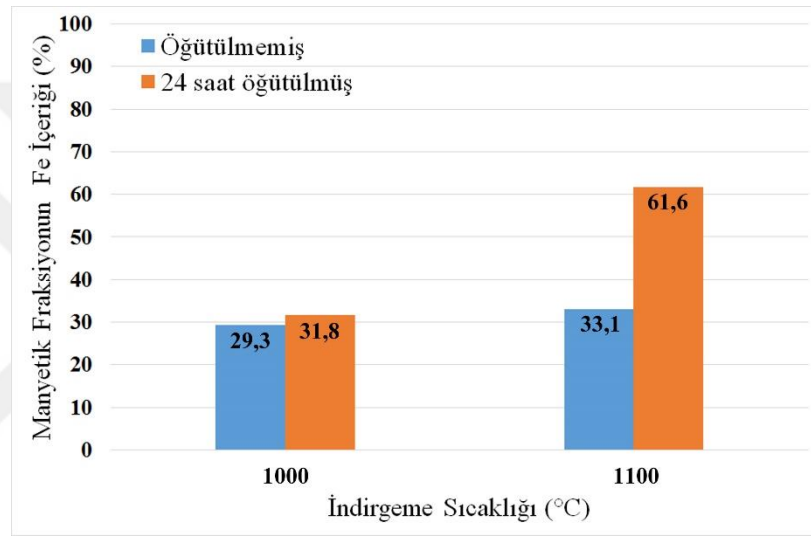
İndirgenmiş numunenin ağırlığı 37,59 g olarak kaydedildi. İndirgenmiş numune de aynı miktarda (10,61 g) toplam demir içereceğinden, metalleşme oranı (bu numune için %65,87) ile çarptığımızda içerisindeki metalik demirin ağırlığı elde edilir. Yaş manyetik ayrıştırma için 5 g indirgenmiş numune kullanıldığından, içerisindeki demir miktarı:

$$10,61 \times 0,6587 \times 5 / 37,59 = 0,93 \text{ g Metalik Fe}$$

TRM-1000-20 için manyetik fraksiyonun ağırlığı 3,17 g olarak ölçüldü. Bu durumda demir içeriği:

$$(0,93 / 3,17) \times 100 = \%29,34 \text{ şeklinde bulunur.}$$

Benzer hesaplama ile numunelerin metalik demir içeriği hesaplandı. Şekil 4-10'da farklı numuneler için manyetik fraksiyonun metalik demir içeriği karşılaştırıldı. Öğütülmemiş numunelere baktığımızda, 1000 °C'de ve 1100 °C'de indirgenmiş numunelerden sırasıyla %29,3 ve %33,1 metalik demir içeren konsantreler elde edildi. Öğütülmüş numunelere baktığımızda bu değerlerin sırasıyla %31,8 ve %61,6 yükseldi. Öğütme işleminin 1000 °C'de indirgenmiş numune için çok fazla etkisi olmasa da 1100 °C'de indirgenen numunede konsantrenin metalik demir içeriği yaklaşık iki katına çıkmıştır.



Şekil 4-10: Manyetik fraksiyonun metalik demir içeriği

5 SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, Bayer Prosesi atığı olan kırmızı çamurdan demiri geri kazanmak için laboratuvar ölçekli bir araştırma yürütülmüştür. Elde edilen temel sonuçlar şunlardır:

- 1 Türkiye kırmızı çamuru ve İran kırmızı çamuru için yapılan XRD analiz sonuçlarına göre; iki kırmızı çamur örnekleri karşılaştırıldığında İran kırmızı çamurunun daha karışık bir mineralojiye sahip olduğu görüldü. Bunun asıl sebebi İran kırmızı çamurunun yüksek oranda kalsiyum oksit (CaO) içermesidir (Tablo 3-1). Her iki kırmızı çamurda Ca içeren faz kankrinit olmuştur. Fakat İran kırmızı çamurundaki yüksek kalsiyum oranından dolayı, kalsiyumca zengin kalsit, katoit ve garonit fazları da oluşmuştur.
- 2 İndirgeme aşamasında, optimum kömür oranının %20 teorik kömür fazlası olduğu tespit edilmiştir.
- 3 Metal parçacıkların örnek EDS spektrumu ve analizlerine göre oluşan metalik faz demir ve az miktarda karbon içermiştir. Kırmızı çamurdaki bulunan demir dışı diğer elementlerin indirgenmediği görülmüştür. EDS analizlerine göre, yaş manyetik ayrıştırma aşamasında en iyi şartlarda yaklaşık %95 Fe - %5 C içeren bir demir tozu elde edilebileceği görülmüştür.
- 4 1100 °C'de indirgenmiş Türkiye kırmızı çamurunun XRD analizi sonuca göre indirgenmiş numune yüksek miktarda metalik demir içermiştir. Demirin dışındaki en yaygın ikinci faz ise (Na, K)AlSiO₄ genel formülü ile nefelin olmuştur. Numunede bulunan üçüncü faz ise kalsiyum ve titanyumun oluşturduğu perovskit adlı karma oksit fazı olmuştur.
- 5 Öğütülmemiş numunelere baktığımızda, 1000 °C'de ve 1100 °C'de indirgenmiş numunelerden sırasıyla %29,3 ve %33,1 metalik demir içeren

konsantreler elde edilmiştir. Öğütülmüş numunelere baktığımızda bu değerlerin sırasıyla %31,8 ve %61,6 yükseldiği görülmüştür.

- 6 Kırmızı çamurdan demirin indirgenmesi sayesinde alümina üretim tesisleri kırmızı çamur atığından maddi bir gelir elde edebileceği görülmüştür.
- 7 Bu geri dönüşümle birlikte kırmızı çamurun barajda kapladığı hacim minimize edilerek çevreye verilen zarar en aza indirilebileceği görülmüştür.

5.2 Öneriler

Şekil 4-10'da da görüldüğü üzere aynı indirgeme koşullarında, öğütülmüş ve öğütülmemiş numuneler arasında büyük bir indirgeme verim farkı görülmektedir. Bu paralelde indirgenmiş numuneler eğer bilyalı öğütücü yardımıyla daha uzun süre öğütülürse metalik demir parçacıkları oksit matristen daha iyi ayrılır ve daha iyi bir ayrıştırma verimi elde edilebilir. Ayrıca sıcaklık artışının demiri ayrıştırma işlemi üzerinde olumlu etkisi görülmüştür. Bu sonuca göre, daha yüksek sıcaklıklar denenerek daha yüksek verimle daha saf bir konsantrenin elde edilebileceği öngörülmektedir.

5.3 Tez Çıktılarının Paylaşımı ve Yayılımı

Tez faaliyetleri boyunca elde edilecek çıktılar ve ulaşılabacak sonuçlar; kırmızı çamur numunelerinin alındığı Eti Alüminyum A.Ş.'ye ve İran Alüminyum A.Ş.'ye sunulacak kendileriyle paylaşılacak olacaktır ve bu atıklardan demir eldesinin mümkün oluşu gösterilecektir. Ayrıca TUBİTAK destekli olan bu çalışmanın tüm sonuçları bir rapor halinde TUBİTAK'a sunulacaktır.



KAYNAKLAR

- Alüminyum Nasıl Üretilir?* (2019, 05 17). 01 10, 2019 tarihinde Malzeme Bilimi: <https://malzemebilimi.net/aluminyum-nasil-uretilir.html> adresinden alındı
- Arslan, S., Ucbeyiay, H., Celikel, B., Baygul, M., Avcu, S., & Demir, G. K. (2015). ETI aluminium red mud characteristics and evaluation of dewatering performance. *Bauxite Residue Valorisation and best Practices*.
- Atasoy, A. (2007). THE COMPARISON OF THE BAYER PROCESS WASTES ON THE BASE. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 153–158.
- Erçağ, E., & Apak, R. (1997). Furnace Smelting and Extractive Metallurgy of Red Mud: Recovery of TiO₂, Al₂O₃ and Pig Iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 241-246.
- Li, G., Liu, M., Rao, M., Jiang, T., Zhuang, J., & Zhang, Y. (2014). Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 774–780.
- Li, X.-b., Xiao, W., Liu, W., Liu, G.-h., Peng, Z.-h., Zhou, Q.-s., & Qi, T.-g. (2009). Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 1342–1347.
- Maden ve Tetkik Arama Genel Müdürlüğü*. (tarih yok). www.mta.gov.tr: www.mta.gov.tr adresinden alındı
- Samouhos, M., Taxiarchou, ,, Tsakiridis , P. E., & Potiriadis , K. (2013). Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process. *Journal of Hazardous Materials*, 254–255, 193–205.
- Zhu, D.-g., Chun, T., Pan, J., & He, Z. (2012). Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt. *JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL*, 01-05.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mustafa VAROL
Doğum Yeri ve Tarihi	Patnos/AĞRI 10.11.1990
Eğitim Durumu	
Lisans Öğrenimi	Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği
Yüksek Lisans Öğrenimi	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Genel Fizik
Bildiği Yabancı Diller	İngilizce
Bilimsel Faaliyetler	Kırmızı Çamurdan Değerli Elementlerin Prometalürjik Yöntemle Geri Kazanılması
İş Deneyimi	
Stajlar	İETT Motor Yenileme Fabrikası KİA Gül-Al Otomotiv
Projeler	
Çalıştığı Kurumlar	Patnos Belediyesi Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi
İletişim	
E-posta Adresi	mvarol@agri.edu.tr
Mezuniyet Tarihi	
21.06.2019	