

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ YÜZEY TEMİZLEME ÇÖZELTİLERİNDEN
ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MİKRON ALTI BOYUTTA
Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ PARTİKÜL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak KIRCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ YÜZEY TEMİZLEME ÇÖZELTİLERİNDEN
ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MİKRON ALTI BOYUTTA
Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ PARTİKÜL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Burak KIRCI
(506111223)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜR MEN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111223 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burak KIRCI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ YÜZEY TEMİZLEME ÇÖZELTİLERİNDEN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MİKRON ALTI BOYUTTA Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ PARTİKÜL ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRME**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRME**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Burak ÖZKAL

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Derya DIŞPINAR

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**

Savunma Tarihi : **03 Haziran 2013**

Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden sonra hiç düşünmeden başladığım ve bana lisans eğitimim boyunca edindiğim bilgi birikimini nasıl kullanmam gerektiğini öğreten yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEEN'e teşekkürlerimi sunuyorum. Karakterizasyon çalışmalarımda bana her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve mühendislik eğitimim boyunca bizlerle bilgilerini paylaşan İ.T.Ü. Metalürji ve Malzeme Bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmemde teknik desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Sn. Hüseyin SEZER, Sn. Talat T. ALPAK, Sn. Met. ve Malz. Yük. Müh. Mehmet M. DOKUR' a teşekkür ederim.

Son olarak, eğitim ve tüm hayatım boyunca desteklerini ve sevgilerini eksik etmeyen babam Tayfur KIRCI ve annem Seval KIRCI 'ya ve tüm aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2013

Burak KIRCI

(Metalürji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	15
2.1 Demir Çelik Endüstrisi Yüzey Temizleme Çözeltileri	15
2.2 Asit Geri Kazanımı Yöntemleri	16
2.2.1 Membran teknikleri	17
2.2.2 Pirometalurjik yöntemler.....	22
2.2.3 Nötralizasyon	25
2.2.4 Buharlaştırma	26
2.3 Metal Geri Kazanımı Yöntemleri	27
2.3.1 İyon değişimi / retardasyon	27
2.3.2 Çöktürme / kristalizasyon.....	28
2.3.3 Solvent ekstraksiyon ve sıvı membran yöntemleri	29
3. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ	33
3.1 Aerosol Oluşumu	33
3.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli	35
3.3 Son Ürüne Etki Eden Çalışma Parametreleri.....	35
3.3.1 Sıcaklık.....	35
3.3.2 Konsantrasyon	36
3.3.3 Ultrasonik frekans	36
4. DEMİR OKSİT NANO PARTİKÜLLERİ.....	37
4.1 Üretim Yöntemleri	37
4.1.1 Alev sentezi	37
4.1.2 Sol-Jel prosesi	38
4.1.3 Çöktürme	38
4.2 Kullanım alanları	39
5. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	41
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat	45
6.2 Deneylerin Yapılışı	46
7. SONUÇLAR VE İRDELEME	51
7.1 Hematit ve Manyetit Oluşumunun Termodinamik Analizi	51
7.2 X- Işını Difraksiyonu Faz Analizi	52
7.2.1 Hematit (α -Fe ₂ O ₃) üretimi - XRD faz analizi	53
7.2.2 Manyetit (Fe ₃ O ₄) üretimi - XRD faz analizi	56

7.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi ve Enerji Dağılım Spektroskopisi....	59
7.3.1 Hematit (α -Fe ₂ O ₃) üretimi - SEM ve EDS analizi	59
7.3.2 Manyetit (Fe ₃ O ₄) üretimi - SEM ve EDS analizi	64
8. GENEL SONUÇLAR.....	67
KAYNAKÇA	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

EPA:	Environmental Protection Agency
USP:	Ultrasonik Sprey Piroliz
EAF:	Elektrik ark fırını
YF:	Yüksek fırın
KKO:	Kapasite kullanım oranı
BOF:	Bazik oksijen fırını
PF:	Pota fırını
SD:	Sürekli döküm
H:	Haddeleme
NAFTA:	The North American Free Trade Agreement
MHz:	Megahertz
Nm:	Nanometre
µm:	Mikrometre
kV:	Kilovolt
mA:	Miliamper
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
EDS:	Enerji dağılım spektroskopisi
XRD:	X-Işını difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Türkiye'nin 2010-2011 yılı çelik üretimi ve üretim kapasitesi, KKO. ...	3
Çizelge 1.2: Çelik üretiminin ülkeler bazında dağılımı.	5
Çizelge 1.3: Türkiye'de ihraç ve ithal edilen çelik ürünlerin yıllara göre dağılımı. ...	7
Çizelge 1.4: Günümüzde çelik üretim yöntemleri, temel üniteleri, kullanılan hammaddeler ve enerji kaynakları.	9
Çizelge 1.5: Hurdadan ve cevherden üretilmiş aynı kalite çeliğin bileşim farkı.	10
Çizelge 1.6: Demir-çelik kuruluşları üretim ve kapasite değerleri (2011).	12
Çizelge 1.7: Son 3 yıla ait yassı ürün üretim, ithalat, ihracat değerleri.	13
Çizelge 2.1: Membran tekniklerinin avantaj ve dezavantajları.	20
Çizelge 2.2: Geri kazanım yöntemleri - BAT (Best Available Techniques) gereklilikleri karşılaştırması.	31
Çizelge 6.1: FeCl ₂ yüzey temizleme çözeltisi kimyasal analizi (mg/L).	46
Çizelge 6.2: FeCl ₃ yüzey temizleme çözeltisi kimyasal analizi (mg/L).	46
Çizelge 6.3: Hematit üretimi çalışma şartları.	48
Çizelge 6.4: Manyetit üretimi çalışma şartları.	48
Çizelge 7.1: Ortalama partikül boyutları.	61
Çizelge 7.2: Demir (III) klorür çözeltisinden elde edilen partiküllerin ortalama boyutları.	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Türkiye’de proseslere göre çelik üretimi ve EAF ile üretimin payı.	2
Şekil 1.2 : Türkiye’nin yarı ürün bazında ham çelik üretimi (milyon ton) ve kapasite kullanma oranı (KKO, %).	2
Şekil 1.3 : Türkiye’de çelik üreten kuruluşlar ve bölgelere göre dağılımı.	4
Şekil 1.4 : Türkiye’de vasıflı çelik üretimi, ithalatı ve tüketimi (bin ton).	6
Şekil 1.5 : Türkiye’nin çelik ihraç piyasaları ve ithalatı (2010, milyon ton).	8
Şekil 2.1 : Dekapaj hattı	15
Şekil 2.2 : Geri kazanım yöntemleri.	17
Şekil 2.3 : Difüzyon diyaliz yöntemi ile HCl ayrımı	18
Şekil 2.4 : Membran distilasyonu yöntemleri	21
Şekil 2.5 : Şematik olarak sprey kavurucu	23
Şekil 2.6 : Şematik olarak akışkan yataklı kavurucu	24
Şekil 3.1 : Ultrasonik ses dalgası ile aerosol ve gayser oluşumu	34
Şekil 4.1 : Sol-gel prosesi işlem adımları.	38
Şekil 6.1 : (a) FeCl ₂ ve (b) FeCl ₃ endüstriyel yüzey temizleme çözeltileri	45
Şekil 6.2 : Kullanılan deney düzeneği	47
Şekil 6.3 : Atomizör ve FeCl ₂ çözeltisi.	47
Şekil 6.5 : Gaz yıkama şişelerinde toplanan hematit partikülleri.	49
Şekil 6.6 : Gaz yıkama şişelerinde toplanan manyetit partikülleri.	49
Şekil 7.1 : FeCl ₂ tuzunun hava ve hava/hidrojen karışımı ile reaksiyonları Gibbs standart serbest enerji değişimi.	52
Şekil 7.2 : FeCl ₃ tuzunun hava ve hava/hidrojen karışımı ile reaksiyonları Gibbs standart serbest enerji değişimi.	53
Şekil 7.3 : FeCl ₂ çözeltisinden elde edilen α -hematit partiküllerinin XRD paternleri.	54
Şekil 7.4 : FeCl ₃ çözeltisinden elde edilen α -hematit partiküllerinin XRD paternleri.	55
Şekil 7.5 : Kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi.	56
Şekil 7.6 : FeCl ₂ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin XRD paternleri.	57
Şekil 7.7 : FeCl ₃ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin XRD paternleri.	58
Şekil 7.8 : (a) 700°C, (b) 800°C ve (c) 900°C sıcaklıklarında FeCl ₂ çözeltisinden elde edilen partiküllerin 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	59
Şekil 7.9 : (a) 700°C, (b) 800°C ve (c) 900°C sıcaklıklarında FeCl ₃ çözeltisinden elde edilen partiküllerin 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	60
Şekil 7.10 : FeCl ₂ çözeltisinden 700°C’de elde edilen α -Fe ₂ O ₃ partiküllerinin EDS analizi.	61
Şekil 7.11 : FeCl ₂ çözeltisinden 800°C’de elde edilen α -Fe ₂ O ₃ partiküllerinin EDS analizi.	62

Şekil 7.12 : FeCl ₂ çözeltisinden 900°C’de elde edilen α -Fe ₂ O ₃ partiküllerinin EDS analizi.	62
Şekil 7.13 : FeCl ₃ çözeltisinden 700°C’de elde edilen α -Fe ₂ O ₃ partiküllerinin EDS analizi.	63
Şekil 7.14 : FeCl ₃ çözeltisinden 800°C’de elde edilen α -Fe ₂ O ₃ partiküllerinin EDS analizi.	63
Şekil 7.15 : FeCl ₃ çözeltisinden 900°C’de elde edilen α -Fe ₂ O ₃ partiküllerinin EDS analizi.	63
Şekil 7.16 : (a) 700°C,(b) 800°C ve (c) 900°C sıcaklıklarında FeCl ₃ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin SEM görüntüleri.	64
Şekil 7.17 : 800°C’de FeCl ₃ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüsü.	65
Şekil 7.18 : FeCl ₃ çözeltisinden 700°C’de elde edilen manyetit partiküllerinin EDS analizi.	66
Şekil 7.19 : FeCl ₃ çözeltisinden 800°C’de elde edilen manyetit partiküllerinin EDS analizi.	66
Şekil 7.20 : FeCl ₃ çözeltisinden 900°C’de elde edilen manyetit partiküllerinin EDS analizi.	66

DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ YÜZEY TEMİZLEME ÇÖZELTİLERİNDEN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE MİKRON ALTI BOYUTTA Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ PARTİKÜL ÜRETİMİ

ÖZET

Günümüzde endüstrinin artan ham madde ihtiyacı ile birlikte üretim yöntemleri gelişmiş ve çeşitlenmiştir. Dünya Çelik Birliği'nin verilerine göre 2012 yılında 1.4 milyar tonluk demir-çelik ürünü üretilmiştir. Bu üretim miktarı ile demir-çelik ürünleri dünyada birinci sırayı almaktadır. Environmental Protection Agency (EPA) verilene göre, her ne kadar çelik üreticileri çevreye verdikleri zararların kaynaklarını azaltmak ve emisyon değerlerini düşürmek için yeni çalışmalar yapsa da, çelik endüstrisi çevreye zararlı olan birden fazla atık çıkarmaktadır. Bunlar arasında CO, SO_x, NO_x gibi emisyonların yanı sıra atık sular, ağır metaller ve diğer atıklar bulunmaktadır. Yüzey temizleme çözeltileri de bu atıkların arasında bulunmaktadır.

Çelik üretiminin son aşamasında üretilen malzemenin üzerinde yüksek sıcaklık nedeni ile çok hızlı bir şekilde oksitlenme reaksiyonu meydana gelmektedir. Yüzeydeki bu oksit yapıları alıcıya gitmeden önce hidroklorik asit kullanılarak temizlenirken, işlem sonucunda demir klorür çözeltisi oluşmakta ve bu demir klorür çözeltisindeki metalik değeri ve asidi geri kazanmak için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında asit geri kazanımında membran teknikleri, pirometalurjik yöntemler, nötralizasyon, buharlaştırma, metalik değerlerin geri kazanımında iyon değişimi, çöktürme, retardasyon, kristalizasyon, solvent ekstraksiyon ve sıvı membran öne çıkan yöntemlerdir.

Bu yöntemlere alternatif bir yöntemde; Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemidir. USP yöntemi çok yönlü, ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olmasının yanı sıra metalik değerlerin tek adımda geri kazanılmasına imkan veren bir yöntemdir. Sonuç olarak, bu özellikleri ile demir-çelik endüstrisi yüzey temizleme çözeltilerinden mikron altı boyutlarda hematit (α -Fe₂O₃) ve manyetit (Fe₃O₄) partiküllerinin üretimi için USP tekniği alternatif bir yöntem olarak tercih edilmiştir.

Nano boyuttaki hematit ve manyetit partikülleri yüksek yüzey alanları, süper para manyetik özellikleri, canlı vücuduna uyumlu olması sebebi ile üretimleri ve özelliklerinin geliştirilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bahsedilen özellikleri nedeni ile bu partiküller biyomedikal uygulamalarda, manyetik veri depolama cihazlarında, kimyasal/biyolojik sensörlerde, pigment ve katalizör olarak ve atık su temizlemede kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında; Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi ile mikron altı boyutta demir oksit partikülleri üretimi için endüstriyel yüzey temizleme çözeltileri kullanılmıştır(demir (II) klorür (41 g/L FeCl₂) ve demir (III) klorür (54 g/L FeCl₃) başlangıç çözeltileri). Deneylerde USP yönteminin ilk aşaması olan aerosol üretimi için 1,7 MHz ultrasonik frekansına sahip atomizör kullanılmıştır. Hematit partiküllerinin üretiminde 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıkları ve 0,7 L/dak. sabit hava debisi çalışma parametreleri olarak ön plana çıkarken, manyetit üretimi için ise 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıkları ile birlikte gaz debisi olarak 0,7

L/dak. N_2 ve $\sim 0,1$ L/dak. H_2 gaz karışımı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen partiküllerin faz analizleri için X ışınları difraktometresi (XRD), boyut ve morfolojilerinin tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) , ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği kullanarak hesaplanan partiküllerin özelliklerinin, başlangıç çözeltisi ve çalışma sıcaklığına bağlı değişimi incelenmiştir.

USP yöntemi ile üretilen partiküllerin XRD faz analizleri sonucunda, hematit partiküllerinin rhombohedral kristal yapısına, manyetit partiküllerinin ise kübik kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. SEM analizleri sonucunda üretilen hematit partiküllerinin ortalama 900 nm, manyetit partiküllerinin 850 nm boyutunda olduğu saptanmıştır. Üretilen hematit ve manyetit partiküllerinin küresel morfolojide olduğu gözlemlenmiştir.

**PRODUCTION OF SUB-MICRON Fe₂O₃ AND Fe₃O₄ PARTICLES FROM
STEEL INDUSTRY PICKLING SOLUTIONS
BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS**

SUMMARY

Along with the mass production industry's growing need for more raw material, production methods have advanced and diversified. World Steel Association's information show that iron and steel making industry lead the metal production of the world. 1.4 billion tons iron and steel have been produced in the year of 2012. 44.5 million tons of iron and steel have been produced in Turkey in 2012. According to Environmental Protection Agency (EPA), although steelmakers are turning to new technologies to decrease the sources of pollution, this industry is one of the most hazardous industry branches, that is producing air emissions (CO, SO_x, NO_x), wastewater contaminants, heavy metals and other wastes. Pickling solutions are one of these wastes. Those solutions mostly come from process of flat steel products. In last three years Turkey had produced 6.63 million tons in 2010, 9.08 million tons in 2011, 9.04 million tons in 2012. Even though slight reduction in 2012, Turkey's flat steel production have been increasing in last three years. This increase in production numbers, results to generate more pickling solutions.

In order to form the steel into desired shape, it has to be plastically deformed above their recrystallization temperature. This high temperature process known as "hot working". While and after hot working, oxidation reactions happen on the surface of the material due to high temperature. As a result of these reactions, iron oxides form on the surface. Depending on the distance between base metal and open air, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ iron oxide forms take shape. This oxide layers have to be cleaned after hot working. Hydrochloric acid is used to clean those iron oxide layers. After this, "pickling process", iron chloride solution will be formed. There are lots of processes to recover the spent pickling acid. With those processes, it is possible to recover metal or the acid. Membrane techniques, pyro metallurgical processes, neutralization and evaporation is used to recover acid, while ion exchange, retardation, precipitation, crystallization, solvent extraction and liquid membrane techniques is used to recover metallic values.

As mentioned above, production data shows that recycling or reuse is necessary to reduce any generated waste and damage to environment. In other words, to reduce any waste, which is generating through production, steel plants must use at least one recycling method. With this recycling method, it is possible to recover metallic and acidic values. Additionally, it is also possible to produce a new value to factory. Therefore, aim of this study is, propose a new recycling route for pickling solutions and a new process for producing nano or submicron hematite and magnetite particles. During the study, the methods -for recycling, both metallic value and acidic value- had investigated. In the result, Ultrasonic Spray Pyrolysis chosen because, it supports those both ideas in our aim. USP is an alternative way to recover both metallic values and acidic values. It is a method that versatile, economic and easy to operate.

USP involves four major steps: (1) generation of drops from a precursor solution, (2) drop size shrinkage due to evaporation, (3) reduction/thermal decomposition, and (4) solid particle formation. Among other steps, the key step is aerosol formation. Ultrasound waves are generated in piezoelectric transducer and transferred into the solution. The special design of ultrasonic atomizer focuses ultrasound generated into one point that is called geysers. The effect of ultrasound wave can let aerosol drop free in the carrier gas atmosphere. With the help of the carrier and/or reduction gases, aerosol drops will go through the furnace at desired temperature for the chemical reaction.

USP method is relatively easy method that doesn't need detailed experimental setup preparations. Additionally, it allows producing different kinds of nano materials such as metallic, intermetallic, ceramic or composites in very wide variety of chemical composition, morphology and size. As an advantageous method, USP is a simple, inexpensive choice with the added advantage that it allows the deposition of large thick films and can be adapted for on-line manufacturing processes and it is also convenient for the preparation of a large number of simple or complex oxides with its versatile and easy-applicable properties. USP is an ideal way produce sub-micron hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and magnetite (Fe_3O_4) particles.

Nano scale hematite and magnetite particles have high surface area, super paramagnetic properties and biocompatibility. Because of those features, it is studied in the literature both their production of nano iron oxide particles and developing those particles' features. Those particles widely use in biomedical applications, magnetic data storages, chemical and biological sensors, as pigment, catalyst and waste water treatment.

In this study, industrial pickling solutions were used to produce sub-micron iron oxide particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP). During production, iron (II) chloride (41 g/L FeCl_2) and iron (III) chloride (54 g/L FeCl_3) precursor solutions were used. Particles were obtained by thermal decomposition of generated aerosols from precursor solutions using 1.7 MHz ultrasonic atomizer. Hematite production conditions were 0.7 L/min air flow rate, operating temperatures were 700°C, 800°C and 900°C. On the other hand, same operating temperatures were used to produce magnetite particles. Magnetite production experiments performed with 0.7 L/min. N_2 and ~0.1 L/min. H_2 gas flow rate.

Yield particles were subjected to X-ray diffraction analyses (XRD) for phase analyses, crystalline size and crystal structure, Scanning Electron Microscopy (SEM) for particle size and morphology, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for mass ratio determination. Crystalline size is also calculated with the help of Debye-Scherrer equation. As consequence, yield particles' properties such as crystal and particle size, morphology were investigated according to temperature and precursor solution.

As a result, hematite and magnetite particles produced by USP method. XRD phase analyses showed produced hematite particles had rhombohedral crystal structure, magnetite particles had cubic crystal structure. SEM images showed that average particle sizes of hematite particles were 900 nm and average particle sizes of magnetite particles were 1 μm . Hematite and magnetite particles were in the spherical morphology.

Optimum conditions to produce hematite particles defined as 800°C operating temperature and 0.7 L/min. air flow rate with iron (III) chloride precursor solution.

Optimum conditions to produce magnetite particles defined as 800°C operating temperature and 0.7 L/min. N₂ and ~0.1 L/min. H₂ gas flow rate with iron (III) chloride precursor solution.

1. GİRİŞ

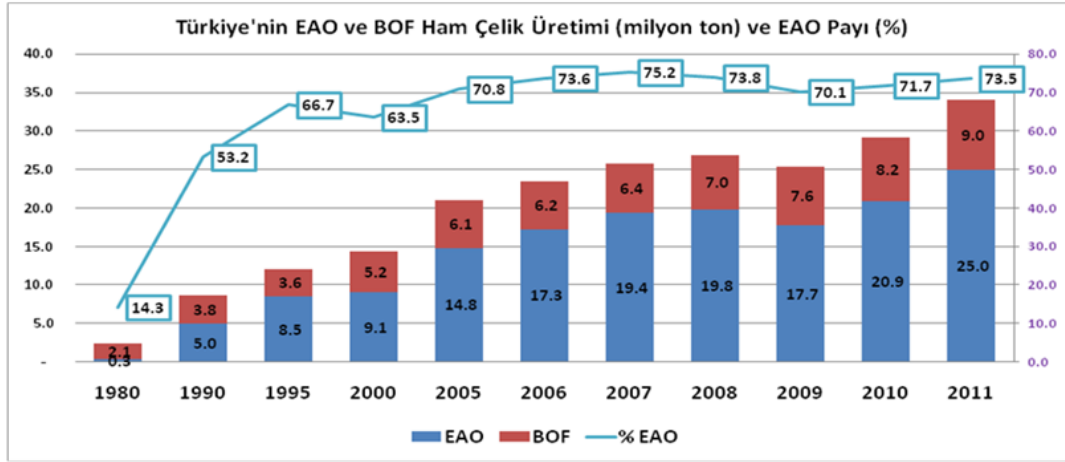
Türkiye’de demir-çelik sektöründeki yüzey temizleme çözeltilerinden ve bu çözeltilerin nasıl işlendiğini anlatmadan önce bu sektörün ülke genelindeki durumundan bahsetmek zorunludur.

Çelik sektörü, pek çok sanayi sektörüne girdi sağlayan stratejik öneme sahip olması nedeni ile gelişmiş ve gelişmekte olan bütün ülkelerde ayrıcalıklı bir yere sahiptir. Gelişmiş ve gelişmekte olan her ülke, “Çelik Sektörü” ’ne önem vermektedir.

Günümüzde toplumların gelişmişlik ölçeklerinden birisi olarak kabul edilen çelik ürünleri kullanma miktarı, toplumların milli gelirleri ile doğrudan ilişkilidir. Endüstrileşmiş ülkelerde tüketilen çelik ürünlerin miktarının fazla olması ile birlikte kullanılan çelik cins ve kaliteleri farklıdır. Endüstrileşmiş ülkelerde altyapı geliştirmeden ziyade, endüstriyel ürün üretimine yönelik çelik malzemeler tüketilmektedir.

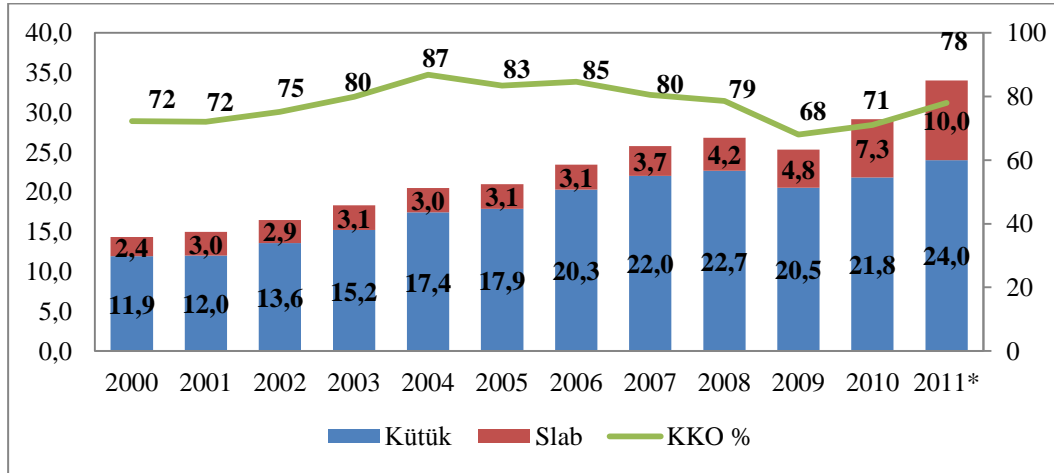
Küresel ekonomide gelişen sektörel değişimlere ayak uydurmak ve çelik üretimini bu değişime uyarak geliştirmek, gelişmekte olan ülkeler için zorunluluk haline gelmiştir. Endüstrileşmiş ülkeler çelik malzemeleri yoğunlukla makina imalatı, madeni eşya, taşıt araçları gibi yatırım malları ve dayanıklı tüketim malları üreten sektörlerde kullanırken gelişmekte olan ülkeler inşaat başta olmak üzere alt yapı yatırımlarında ve kısmen imalat sektöründe kullanmaktadır.

Türkiye’nin 2011 yılında çelik üretimi 34,1 milyon ton, üretim kapasitesi de 47 milyon tondur. Ayrıca bu kapasiteyi arttıracak yatırımlar da sürmektedir. Türkiye’de üretim ve kapasite artışları başlıca, yassı ürün üretimine geçen İsdemir ile ve yeni devreye giren EAF’lı tesislerle sağlanmaktadır. Türkiye’de demir çelik üretimi bu gelişmeye paralel bir seyir izlemektedir (Bknz. **Şekil 1.1**)



Şekil 1.1: Türkiye’de proseslere göre çelik üretimi ve EAF ile üretimin payı.

1980’lerden sonra oluşturulan yeni kapasitelerin, EAF’lı tesislerle sağlanması nedeniyle, EAF ile üretilen çeliğin, toplam üretilen çelik içerisindeki payı hızla artmıştır. Türkiye’nin ham çelik üretimi ve kapasite kullanma oranını gösteren grafik **Şekil 1.2**’de, çelik üreten kuruluşlar ve 2010 yılı üretimleri ve 2011 yılı kapasite ve üretimleri **Çizelge 1.1**’ de verilmiştir.

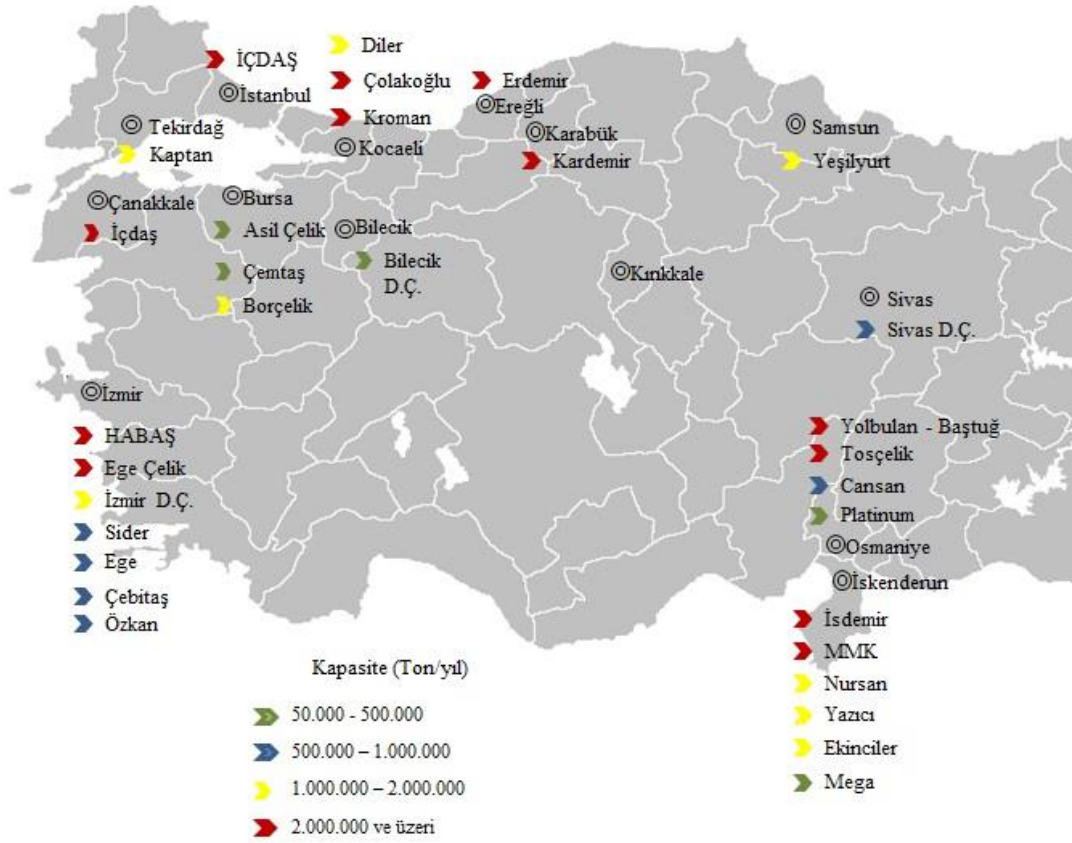


Şekil 1.2: Türkiye’nin yarı ürün bazında ham çelik üretimi (milyon ton) ve kapasite kullanma oranı (KKO, %).

Çizelge 1.1: Türkiye'nin 2010-2011 yılı çelik üretimi ve üretim kapasitesi, KKO.

Kuruluşlar	2010 Yılı		2011 Yılı	
	Üretim	Kapasite	Üretim	KKO
Asil Çelik	287	485	400	82
Çebitaş	169	750	357	48
Çemtaş	141	172	134	78
Çolakoğlu	2 304	3 000	2 350	78
Diler	1 301	1 500	1 314	88
Ede	85	780	260	33
Ege Çelik	614	2 000	862	43
Ekinciler	684	1 000	825	83
Habaş	2 727	4 800	2 882	60
İçtaş	3 613	5 268	4 223	80
İzmir D. Ç	1 096	1 500	1 273	85
Kaptan	1 074	1 350	1 258	93
Kroman	1 084	1 500	1 331	89
MMK	-	2 400	460	19
Nursan	932	1 200	1 057	88
Özkan	141	700	466	67
Platinum	57	200	65	33
Sider	687	720	510	71
Sivas D. Ç.	432	550	392	71
Tosçelik	1 320	2 000	1 570	79
Yazıcı	984	1 000	1 060	106
Yeşilyurt	426	1 000	659	66
Yolbulan – Baştuğ	638	2 000	1 433	72
Diğer EO	109	560	134	24
EO Toplam	20 905	36 435	25 275	74
Erdemir	3 539	3 850	3 373	88
İsdemir	3 564	5 300	4 092	77
Kardemir	1 135	1 500	1 367	91
BOF Toplam	8 238	10 650	8 832	83
GENEL TOPLAM	29 143	47 085	34 107	76

Ülkemizde demir-çelik üretimi, primer hammaddeden yola çıkarak üretim yapan 3 adet entegre tesis ve hurdadan üretim yapan 22 adet EAF'lı tesis olmak üzere toplam 25 tesis tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerin coğrafik konumlarını gösteren çelik haritası da **Şekil 1.3**'de verilmiştir. Haritadan anlaşılacağı gibi en yüksek üretimin yapıldığı bölge İskenderun bölgesi olmuştur.



Şekil 1.3: Türkiye’de çelik üreten kuruluşlar ve bölgelere göre dağılımı.

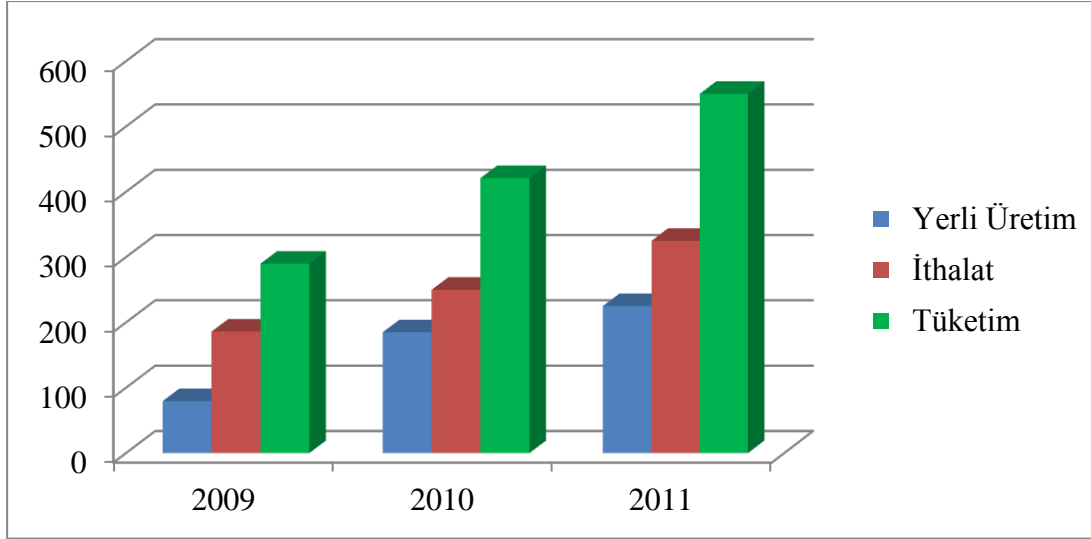
Dünya çelik üretimindeki büyümenin bir önceki yıla kıyasla, % 15’ten % 6.8’e gerilediği 2011 yılında, Türk çelik sektörü gerilememiş, aksine % 17 oranında büyümüştür. Ekonomisindeki büyümenin iki misli civarındaki bu büyüme oranı ile Türkiye, 2011 yılında, dünyanın en büyük 30 çelik üreticisi arasında, çelik üretimini en hızlı arttıran ülke olmuştur (Bknz. **Çizelge 1.2**). Türkiye, 2011 yılı itibariyle üretim miktarı bakımından dünyada 10., Avrupa’da Almanya’nın ardından 2. sıradadır. 2012 yılının ilk yarısındaki resmi olmayan üretim miktarlarına göre de, 8. sıraya yükselmiştir.

Çizelge 1.2: Çelik üretiminin ülkeler bazında dağılımı.

		Yıllara göre en fazla çelik üretimi yapan ülkeler						
		2006	2007	2008	2009	2010	2011	11/10 %
1	Çin	421	490	512	577	639	696	9
2	Japonya	116	120	119	87,5	109,6	107,6	-2
3	ABD	98,6	98,1	91,4	58,2	80,5	86,2	7
4	Hindistan	49,5	53,5	57,8	63,5	68,3	72,2	6
5	Rusya	70,8	72,4	68,5	60	66,9	68,7	3
6	G. Kore	48,5	51,5	53,6	48,6	58,9	68,5	16
7	Almanya	47,2	48,6	45,8	32,7	43,8	44,3	1
8	Ukrayna	40,9	42,8	37,3	29,9	33,4	35,3	6
9	Brezilya	30,9	33,8	33,7	26,5	32,9	35,2	7
10	Türkiye	23,3	25,8	26,8	25,3	29,1	34,1	17
11	İtalya	31,6	31,6	30,6	19,8	25,8	28,7	11
12	Tayvan	20	20,9	19,9	15,9	19,8	22,7	15
13	Meksika	16,4	17,6	17,2	14,1	16,7	18,1	8
14	Fransa	19,9	19,2	17,9	12,8	15,4	15,8	3
15	İspanya	18,4	19	18,6	14,4	16,3	15,6	-4

Makine yapım çelikleri ve takım-kalıp vb. vasıflı çeliklerin, çelik üretiminde önde gelen ülkelerde toplam çelik üretimindeki payı %10' un üzerindedir. Türkiye' de ise bu oran % 2'dir. Ülkemizde 1970'li yıllarda kurulan Asil Çelik ve Çemtaş'ta makine yapım çeliği olarak tanımlayabileceğimiz vasıflı çelik kalitelerinde çelik üretilmektedir. Üretilen kaliteler ve miktarlar ülke ihtiyacını karşılamaktan uzaktır.

Yeni tesislerin kurulması ve üretim kapasitesinin yükseltilmesi, 5 yıllık Kalkınma Planlarında yer bulurken, bu konuda yıllardır bir gelişme sağlanamamıştır. Türkiye "Vasıflı Çelik" ithalatı için yılda kabaca 250 Milyon € ödemektedir. **Şekil 1.4**'te 2009-2011 yılları arasında ülkemizde üretilen ve ithal edilen vasıflı çelik ürünlerinin miktarını gösteren diyagram verilmektedir.



Şekil 1.4: Türkiye’de vasıflı çelik üretimi, ithalatı ve tüketimi (bin ton).

Türkiye’nin ithal ettiği ve ihraç ettiği çelik ürünlerde fiyat farkı vardır. Genel anlamda ihracat ithalatı karşılamaktadır. Ancak ihraç ettiğimiz ürünlerin miktarı ithal ettiğimiz miktarın 1,5 katı kadardır (**Çizelge 1.3**). Bu durum üretilen ve ihraç edilen ürünlerin fiyatlarının ithal edilen ürünlere kıyasla düşük olduğunu göstermektedir. Yani ürettiğimiz çelik ürünlerin katma değeri düşüktür. Katma değer yaratılabilmesi için üretimin, dengeli şekilde, beton çeliğinden yassı çeliğe ve alaşımlı ve vasıflı özel çelik kalitelere dönüştürülmesi gerekir.

Çelik sektörümüz son yıllarda, yassı ürün üretimine geçen İsdemir ile ve yeni devreye giren EAF’lı tesislerle uzun ürün – yassı ürün dengesizliğini giderme yoluna girmiştir. Ancak vasıflı çelik üretme konusunda bir iyileşme sağlanamamıştır. Üretim yetersizdir. İhtiyaç yıllardır sürekli ithalatla karşılanmaktadır.

Çelik sektörü yarattığı katma değer, istihdam ve ihracat değerleri göz önüne alındığında ülke ekonomisi açısından büyük bir önem arz etmektedir. Demir-çelik ürünleri ihracatımızın ve ithalatımızın ülkeler bazında dağılımı **Şekil 1.5**’te görülmektedir. 2010 yılında en fazla demir çelik ürün ihracatının yapıldığı bölgeler sırası ile Orta Doğu ve Körfez ülkeleridir. İthalat açısından ise AB birinci sırada yer almaktadır.

Çelik sektörünün ihraç piyasalarında sürdürülebilir büyüme performansı yakalayabilmesi için ürün çeşitlendirilmesine gidilmektedir. Son yıllarda artan yassı çelik ürün üretimine yönelik yeni kapasite yatırımları önümüzdeki yıllarda sektörün

ihracat performansının artmasına ve ithalatın azalmasına imkan tanıyacağı tahmin edilmektedir.

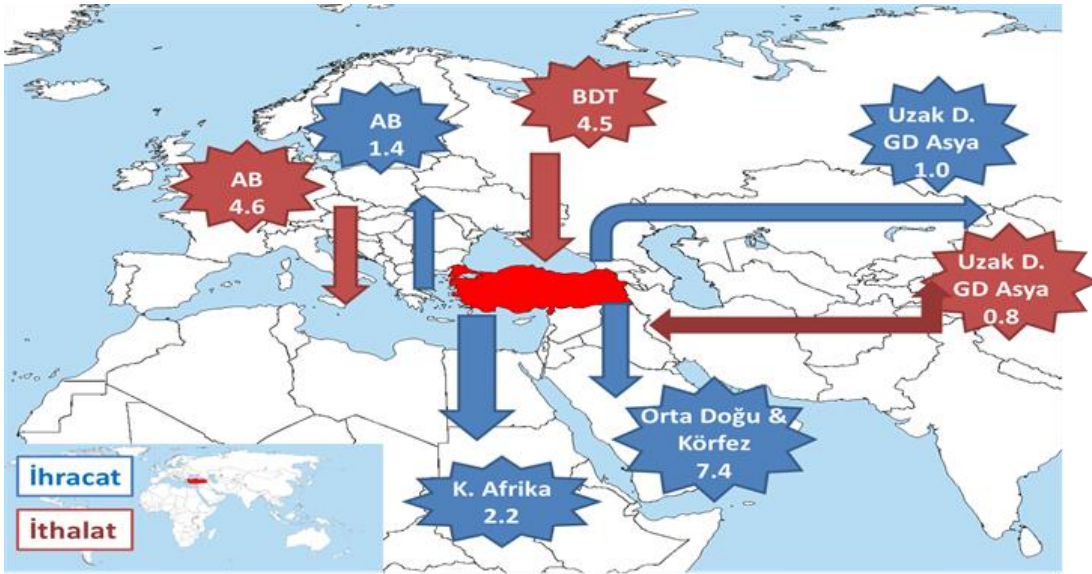
Çizelge 1.3: Türkiye’de ihraç ve ithal edilen çelik ürünlerin yıllara göre dağılımı.

Yıllar		2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011		
İHRACAT	Kütük/ Blum	Bin ton Milyon \$	2.169 773	1.582 635	1.625 864	2.406 1.993	2.205 910	3.523 1.866	2.304 1.524	
	Slab	Bin ton Milyon \$			35 18	94 70	218 89	212 114	65 45	
	Yassı Ürün	Bin ton Milyon \$	1.110 703	1.368 828	1.144 984	1.368 1.406	1.652 948	1.520 1.178	2.485 2.088	
	Uzun Ürün	Bin ton Milyon \$	7.596 3.178	9.567 4.406	10.890 6.247	12.937 11.253	11.786 5.521	9.232 5.344	10.236 7.200	
	TOPLAM	Bin ton Milyon \$	10.875 4.654	12.517 5.869	16.694 8.113	16.805 14.722	15.861 7.468	14.487 8.502	15.090 10.857	
	İTHALAT	Kütük/ Blum	Bin ton Milyon \$	950 343	1.521 603	2.497 1.304	3.004 2.584	3.430 1.351	2.345 1.242	1.968 1.356
		Slab	Bin ton Milyon \$	974 441	1.317 617	907 491	845 636	214 134	66 42	180 122
		Yassı Ürün	Bin ton Milyon \$	6.208 3.440	7.296 4.035	8.647 6.628	8.006 8.248	5.580 4.248	6.834 5.690	6.610 6.520
		Uzun Ürün	Bin ton Milyon \$	697 473	743 527	1.190 1.272	1.068 1.423	772 778	1.199 1.149	1.360 1.560
		TOPLAM	Bin ton Milyon \$	8.829 4.697	10.877 5.782	13.241 9.695	12.923 12.891	9.996 6.511	10.444 8.123	10.118 9.558

(2011 yılı boru ihracat ve ithalat değerleri: İhr.: 1 629 bin ton, 1 647 M\$, İth.: 366 bin ton, 655 M\$)

Türkiye, çelik üretim miktarı ve kapasitesi ile bölgenin en önemli çelik üreticisidir. Aynı zamanda üretimde kullandığı teknolojiler, bilgi birikimi, ürün gamı ve üründe sağladığı kalite açısından da bölgede liderdir. Ancak ürettiği çelik ürünlerinin çeşitlerine bakıldığında, katma değeri yüksek ürün üretme stratejisinin olmadığı

anlaşılmaktadır. Bu bağlamda ülkede ihtiyaç duyulan katma değeri yüksek vasıflı çelik yeterince üretilmemektedir. Toplam kapasitesi yaklaşık 620 bin ton olan mevcut iki kuruluşumuzda (Asil Çelik ve Çemtaş) üretilen kalite çeşidi ve miktar ihtiyacı karşılayamamaktadır. Yine konu ile ilgili olarak, Türkiye'nin 2023 yılındaki hedefi, Almanya'yı yakalayabilmesi için, Türkiye'nin çelik sanayisini, ürettiği çelik miktarını yükseltmesinden daha önemli olarak kalite çeşitliliğini çoğaltarak geliştirmesi gerekir. Hedefe ulaşmak için öne çıkarılması gereken ve beş yıllık kalkınma planlarında yer alan kalite çeşitlerinin başında vasıflı çelikler ve paslanmaz çelikler gelmektedir.



Şekil 1.5: Türkiye'nin çelik ihracat piyasaları ve ithalatı (2010, milyon ton).

Günümüzde çelik üretimi cevherden ve hurda çelikten yapılmaktadır. Cevherden çelik üretimi yüksek fırından elde edilen sıvı ham demirin, Bazik Oksijen Konverterinde sıvı ham çelik haline getirilmesi ve akabinde pota metalürji yöntemleriyle istenilen çelik bileşimine getirilmesi kademelerini içerir ve cevherden veya primer üretim olarak adlandırılır.

Hurdadan çelik üretimi ise elektrik ark ocağı ve pota metalürjisi kademelerini kapsar. Bu yöntem sekonder veya ikincil üretim olarak adlandırılır.

Yöntemlerin genel işlem adımları şunlardır;

- Yüksek Fırın (YF) + Bazik Oksijen Fırını (BOF) + Pota Fırını (PF) + Sürekli Döküm (SD) + Haddeleme (H) veya

- Elektrik Ark Fırını/Ocağı (EAF-EAO) + Pota Fırını (PF) + Sürekli Döküm (SD) + Haddeleme (H)

Yüksek Fırınlı üretimde kullanılan temel demirli hammadde demir cevheridir. Bu üretimde, üretimin yaklaşık %25'i oranında demir çelik hurdası da kullanılır. Elektrik Ark Fırınlı üretimde ise kullanılan temel demirli hammadde demir çelik hurdasıdır. Cevherden (primer) üretimde, demir mineralinden sıvı metalin kazanılması ve üretimin yönlendirilmesinde kullanılan temel enerji kaynağı, koklaştırılarak kullanılan, maden kömürüdür. Hurdadan üretim (sekonder veya EAF'lı üretim) ilk temel işlem aşaması katı hurdanın ergitilmesidir. Bu ergitme işlemi, elektrik enerjisiyle yapılır. Anılan çelik üretim yöntemlerindeki temel üniteler ve kullanılan hammadde ve enerji kaynakları **Çizelge 1.4**'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.4: Günümüzde çelik üretim yöntemleri, temel üniteleri, kullanılan hammaddeler ve enerji kaynakları.

Üretim Yöntemi	Temel Üniteler	Temel Hammaddeler	Enerji Kaynağı
Cevherden (Primer)	Yüksek Fırın	Demir Cevheri (Parça cevher, sinter, pelet)	Kömür (kok) Kısmen Elektrik Enerjisi
	Bazık Oksijen Konverteri		
YF+BOF+PF+SD+H	Pota Fırını (+ Vakum)	Metalurjik Kok	
	Sürekli Döküm Makinası	Hurda	
Hurdadan (Sekonder)	Elektrik Ark Fırını	Hurda Curuflaştırıcılar	Elektrik Enerjisi Kısmen Kimyasal Enerji
	Pota Fırını (+ Vakum)		
EAF+PF+SD+H	Sürekli Döküm Makinası	Sünger Demir	
	Haddehane	Soğuk Pik	

Demir-çelik hurda malzemeleri, diğer hurdalardan farklı olarak değerlendirilmektedir. Çeliğin geri dönüşüm oranı, diğer tüm hurda malzemelerden daha fazladır. Çelik %100 geri dönüştürülebilir ve yeni bir ürün olarak hizmet vermeye devam eder. Bu nedenle yeşil metal olarak anılır. Hurda duruma gelmiş bir gemi saçı, üretim fırınlarında hammadde olarak kullanılarak, herhangi bir kalitede çelik üretilebilir. Geri kazanılmış hurdadan çelik üretildiğinde, cevherden çelik

üretimine göre yaklaşık dörtte bir oranında daha az enerji tüketilir. Yani %75 oranı kadar enerji tasarrufu sağlanır. Bir kg çelik geri kazanıldığında 2720 kcal enerji kaynağı veya 120 wattlık elektrik enerjisi korunmuş olur.

Cevherden ve hurdadan üretilen çelik kalitelerinde ve çelik bileşiminde farklılıklar oluşabilir. Bu farklılıklar hurda ve cevher yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermekle beraber hurdadan üretilen çelikte cevherden üretilene göre Cr, Ni, Cu elementleri fazla, Mn elementi ise azdır (Bknz. **Çizelge 1.5**).

Çizelge 1.5: Hurdadan ve cevherden üretilmiş aynı kalite çeliğin bileşim farkı.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	V	Fe
Hurda	0,24	0,19	0,81	0,02	0,05	0,15	0,04	0,13	0,02	0,03	0,21	<0,002	<0,001	<98,06
Cevher	0,25	0,19	1,07	0,03	0,04	0,03	0,03	0,08	0,02	0,04	0,07	<0,002	<0,001	<98,10

Çelik üretiminde hurda kaynaklı üretim, kaynakların değerlendirilmesi ve çevrenin korunması açısından, uygulanması yararlı bir üretim şeklidir. Çelik hurdaların etkili olarak tekrar tekrar yeniden kazanılması ile birincil kaynak kullanılma durumuna göre, daha az enerji tüketilir, çevre kirliliği ve tahribi azaltılır veya çevre daha az kirletilir. Hurdaları ayırma tekniklerinin geliştirilmesiyle ve ayırma kurallarının uygulanmasıyla, metal üreticisinden satılan her bir ürünün zamanla metal üretim proseslerine geri döneceği beklenmelidir. Hurdalar çok büyük oranlarda geri dönüştürülmektedir.

Dünyada yılda yaklaşık 1,5 milyar ton çelik üretmektedirler. Bu üretimin genel olarak 2/3'lük payı cevherden 1/3'lük pay ise hurda çelik kullanılarak EAF'lı üretim yolu ile yapılır. Ancak, ülkemizde üretilen çeliğin 2/3 payından fazlası EAF'lı üretim yolu ile yapılmaktadır. Dünyada ülkemiz ile birlikte ABD, İtalya, İspanya, Meksika ve İran'da çelik üretiminde EAF'lı üretim yolunun payı YF'lı üretimden fazladır.

Dünyada çelik üretimi, dönemsel durağanlık yaşansa da, sürekli artmaktadır. Artışta en büyük ivme, çeşitli ekonomik krizlere karşın, son yıllarda yaşanmaktadır. 2001 yılında 850 milyon ton olan üretim miktarı günümüzde 1,5 milyar tona ulaşmıştır.

Ülkelerin çelik üretim miktarları yıllara göre değişiklik göstermektedir. Çelik üretiminde son yıllardaki artışlarda en büyük pay Çin'e aittir. Bağımsız Devletler Topluluğu Ülkeleri ve Brezilya'da da artışlar sağlanmıştır. Bu dönemde Japonya'da

kısmı artışlar vardır. Avrupa Birliğinin 25 ülkesinin toplam üretiminde durağanlık vardır. NAFTA ülkelerinin üretimlerinde ise düşüşler vardır. Türkiye’de de çelik üretimi, çeşitli ekonomik krizlere karşın, büyük bir ivme ile artmaktadır. Son 10 yılda üretim ikiye katlanmıştır.

Üretim miktarlarındaki bu değişmelerin paralelinde, çelik üretim proseslerinin ağırlıklarında da değişmeler vardır. Son yıllarda çelik üretimindeki artışta hurdadan üretim yapılan EAF+PF üretim sürecinin payı büyüktür. Bu dönemlerde yaklaşık 550 milyon ton olarak gerçekleşen artışa, genel ortalamanın üzerindeki oranla EAF+PF üretim süreci katkı vermiştir. Cevhere dayalı üretimlerde kullanılabilir özelliklerdeki cevherlerin giderek azalması ve bugün üretilen ve tüketilen çok yüksek miktardaki çeliğin gelecek on yıllar sonunda hurda olarak geri dönecek olması uygulamaların planlanmasında etkili olmaktadır.

Ülkemizde demir-çelik üretimi, primer hammaddeden yola çıkarak üretim yapan 3 adet entegre tesis ve hurdadan üretim yapan 22 adet elektrik ark ocaklı (EAF) tesis olmak üzere toplam 25 tesis tarafından gerçekleştirilmektedir. Yıllık 34 milyon ton demir-çelik üretimi ile dünyada 10. sırada yer alan Türkiye, bu üretimin yaklaşık 25 milyon tonunu elektrik ark fırınlarında gerçekleştirmektedir (Bknz. **Şekil 1.1**). 2010 yılında Türkiye’nin toplam hurda tüketimi % 17 oranında artışla, 25 milyon tona yükselirken, toplam hurda tüketiminde elektrik ark ocaklı tesislerin payı % 93 seviyesinde gerçekleşmiştir. Türkiye’nin hurda ithalatı % 22,5 oranında artışla, 19,2 milyon tona yükselirken, Türk çelik sektörü toplam hurda ihtiyacının % 31’ini oluşturan 6,7 milyon tonluk kısmını iç piyasadan karşılamıştır.

Türkiye Demir-Çelik Üreticileri Derneği’nin verilerine göre 2011 yılında ülkemizde 34 milyon ton çelik üretilmiştir. Bu üretimin 9 milyon tonu (%26) birincil demir-çelik fabrikaları olan Erdemir, Kardemir ve İsdemir tarafından, kalan 26 milyon tonluk (%74) üretim ikincil demir çelik üretimi yapan elektrik ark fırın temelli fabrikalardan üretilmiştir. Türkiye Demir-Çelik Üreticileri Derneği’nin ve firmaların belirttiği verilere göre birincil üretimdeki kurulu toplam kapasite 10,7 milyon ton iken ikincil üretimdeki kurulu toplam kapasite 33,2 milyon tondur. **Çizelge 1.6**’da hali hazırda ülke genelindeki demir-çelik firmalarının üretim miktarları görülmektedir. Çizelgeden de görülebileceği üzere kurulu toplam kapasitenin %79,5’i kullanılmaktadır.

Çizelge 1.6: Demir-çelik kuruluşları üretim ve kapasite değerleri (2011).

	Demir-Çelik Fabrikası	Üretim Miktarı (Ton)	Kapasite Miktarı (Ton)
1	Ereğli Demir ve Çelik	3.372.412	3.850.000
2	Kardemir Karabük Demir Çelik	1.367.290	1.500.000
3	İskenderun Demir ve Çelik	4.092.320	5.300.000
4	Asil Çelik Sanayi	400.046	485.000
5	Borçelik	1.400.000	1.600.000
6	Çebitaş Demir Çelik	356.750	750.000
7	Çemtaş Çelik	133.872	172.000
8	Çolakoğlu Metalurji	2.350.257	3.000.000
9	Diler Demir Çelik	1.314.283	1.500.000
10	Ege Demir Çelik	260.022	780.000
11	Ege Çelik Endüstrisi	862.371	2.000.000
12	Ekinciler Demir Çelik	824.696	1.000.000
13	Habaş Sınai ve Tıbbi Gazlar	2.882.071	3.000.000
14	İçdaş Çelik	4.222.800	5.267.600
15	İzmir Demir Çelik	1.272.590	1.500.000
16	Kaptan Demir Çelik	1.257.643	1.350.000
17	Kroman Çelik	1.331.454	1.500.000
18	MMK Metalurji	-	-
19	Nursan Metalurji	1.056.921	1.200.000
20	Özkan Demir Çelik	465.609	700.000
21	Platinum Demir Çelik	65.338	200.000
22	Sider Dış Ticaret	509.953	720.000
23	Sivas Demir Çelik	391.649	550.000
24	Tosçelik Profil ve Sac	1.570.187	2.000.000
25	Yazıcı Demir Çelik	1.060.406	1.000.000
26	Yeşilyurt Demir Çelik	658.692	1.000.000
27	Yolbulan-Baştuğ Metalurji	1.443.482	2.000.000
	TOPLAM	34.923.114	43.924.600
			Kapasite Kullanımı % 79,5

2011 yılında 18,5 milyon ton demir çelik ürünü ihraç edilmiştir. Bu ürünlerin Türkiye ihracatına katkısı 16,63 milyar dolar seviyesinde olmuştur. 3,73 milyon ton olan yarı ürün ihracatı ise 2,45 milyon tona düşmüştür. **Çizelge 1.7'**de 2010 yılında 1.5 milyon ton olan yassı ürün ihracatı, 2011 yılında 2,3 milyon tona ulaştığı ve 2012 yılında ihracat miktarının 1.86 milyon tona gerilediği görülmektedir. Çizelgede son 3 yıla bakıldığında 2012 yılında üretim miktarının, ithalat ve ihracat değerlerinin düştüğü de görülmektedir [1-3].

Çizelge 1.7: Son 3 yıla ait yassı ürün üretim, ithalat, ihracat değerleri [2,3].

Yıl	Üretim Miktarı (1000 Ton)	İhracat (Miktar: 1000 ton / Değer: milyon \$)	İthalat (Miktar: 1000 ton / Değer: milyon \$)
2010	6.629	1.520 / 1.176	6.834 / 5.690
2011	9.075	2.298 / 1.944	6.433 / 6.364
2012	9.039	1.859 / 1.513	6.446 / 5.563

Dünya sera gazı emisyonlarının %3'üne, CO₂ salınımının ise %3,9'una neden olan demir çelik sektörü, en fazla enerji tüketen ve üretim kapasitelerinin yüksek olması sebebi ile çevreye bırakılan atık gazın (CO₂, SO₂, NO_x) yanı sıra ağır metal emisyonlarını da neden olan bir ağır sanayii dalıdır [4]. Sera gazlarının ve enerji kullanımının yanı sıra çelik içine katılan alaşım elementlerinin üretilmesi sırasında da çevreye zarar verilmektedir. Örneğin, galvaniz işlemi için kullanılan çinko üretilirken çevreye ve insan sağlığına zararlı olan kurşun ve kadmiyum da çıkarılmak zorundadır [5].

Yukarıda bahsedilen sebeplerden ötürü, Türkiye üretiminin %74'ü ark fırınlarından yapıldığı da göz önüne alındığında, bu tesislerdeki her türlü atık ve emisyonun düşürülmesi için gerekli çalışmaların yapılması ve faaliyete geçirilmesi gerekmektedir.

Geliştirilecek bu yöntemler hem emisyonları azaltmada hem de üretim tesisinin kaybettiği değerleri (metal, kullanılan kimyasallar, kullanılmış yada kullanılmamış asit vb.) geri kazanmada büyük önem taşımaktadır. Bu yollarla maddi açıdan tesise zarar vermemek hatta tesise yeni değerler kazandırmak mümkündür. Avrupa ve Amerika'da sıfır atık ile çalışma prensibi (Prosesin her yerinde çıkan ve ya kullanılan bileşenler geri kullanılmalı ya da geri kazanılmalıdır.) geliştirilmiştir. Bu prensip içerisinde yer alan geri kazanım/tekrar kullanım sayesinde; daha iyi ürün kalitesi, daha hızlı işleme gücü, daha az kimyasal kullanımı ve çevreye daha az zarar verilmektedir [6].

Bu bağlamda ultrasonik sprey piroliz yöntemi demir-çelik sektöründe oluşan yüzey temizleme çözeltilerinin değerlendirilmesine yeni bir alternatif olabilir. Bu yöntem

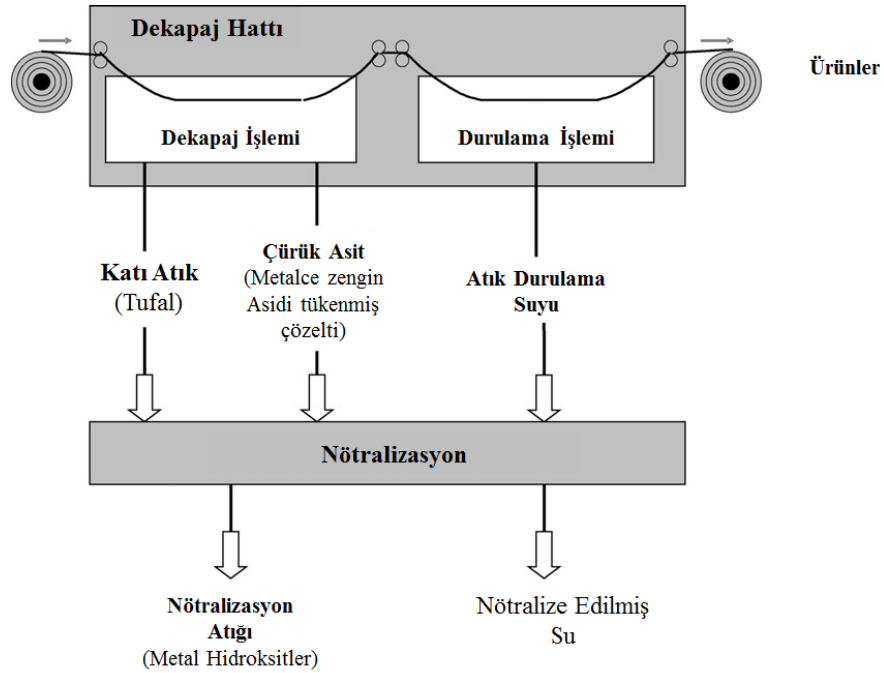
ile üretilebilecek mikron altı ve nano boyuttaki partiküller ile tesise yeni bir ürün sağlanması mümkündür.

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretilen demir oksit nano partikülleri sensor uygulamalarında, atık su temizlemede, biyomedikal uygulamalarda, katalizör ve pigment olarak kullanılmaktadır [7-10].

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Demir Çelik Endüstrisi Yüzey Temizleme Çözeltileri

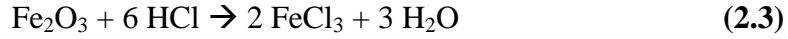
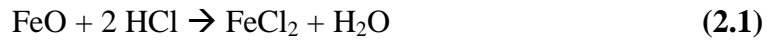
Demir-çelik üretimi yapan tesislerde üretim sonrası metale kolay şekil verebilmek amacı ile yapılan işlemler 800-900°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık nedeni ile malzeme havadaki oksijen ile tepkime vererek yüzeyinde kompleks metal oksit -metal tabakasına yakın olan bölgede FeO, devamında ise Fe₃O₄- tabakası oluşmaktadır. Bu metal oksit tabakası başka işlemlere girmeden önce temizlenmek zorundadır ve bu işlem asit kullanılarak yapılır. Bu yüzey temizleme işlemi sonucunda metal bileşimi yüksek olan derişik bir çözelti elde edilir. Kimyasal olarak yüzeydeki oksit tabakasının kaldırılması işlemi dekapaj olarak adlandırılmaktadır. Çıkan çözelti dekapaj çözeltisi ve ya çürük asit olarak adlandırılmaktadır. Dekapaj işlemi demir-çelik endüstrisinde hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄) veya nitrik asit/hidroflorik (HNO₃/HF) asit karışımı kullanılarak yapılabilmektedir. [11-13]. Şekil 2.1'de dekapaj hattına ait şematik görünüm verilmektedir.



Şekil 2.1: Dekapaj hattı [13].

Demir-çelik endüstrisinde yüzey temizleme işleminde sülfürik asit ve hidroklorik asit yaygın olarak tercih edilirken günümüz uygulamalarında yüzey temizleme işlemi için hidroklorik asit tercih edilmektedir. HCl, H₂SO₄'e göre malzemeye daha iyi yüzey kalitesi vermektedir. Temizleme işleminin 10 kat daha hızlı olması ve hidroklorik asidin geri dönüşümünün daha ekonomik olması (HCl'in %99 geri dönüşümü) nedenleriyle yüzey temizleme uygulamalarında HCl'i öne çıkarmaktadır [11,12].

Yüzey temizleme işlemi %15-20'lik hidroklorik asit ile 60-70°C'de sürekli olarak yapılmaktadır. İşlem sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar **Eşitlik 2.1-2.3**'te verilmektedir [12,14].



Yüzeydeki oksit tabakası temizlendikten sonra asit çelik malzeme ile de reaksiyon verir. Bu reaksiyon (**Eşitlik 2.4**);



şeklinde gerçekleşir. Bu istenmeyen durum yüzey temizleme çözeltisine inhibitörler eklenerek engellenebilmektedir. Bunun yanında hidrojen gazı çıkışı malzeme üzerindeki tufalin giderilmesine yardımcı olarak yüzey temizleme işlemini hızlandırır [12].

Yüzey temizleme çözeltilerindeki metal içeriği, işlem yapılan metalin kompozisyonuna ve yüzey kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Avrupa'da bulunan paslanmaz çelik dekapaj hatları 4-5 m³/saat çürük asit üretirken ortaya çıkan ortalama metal konsantrasyonu 40-45 g/l'dir [11,13].

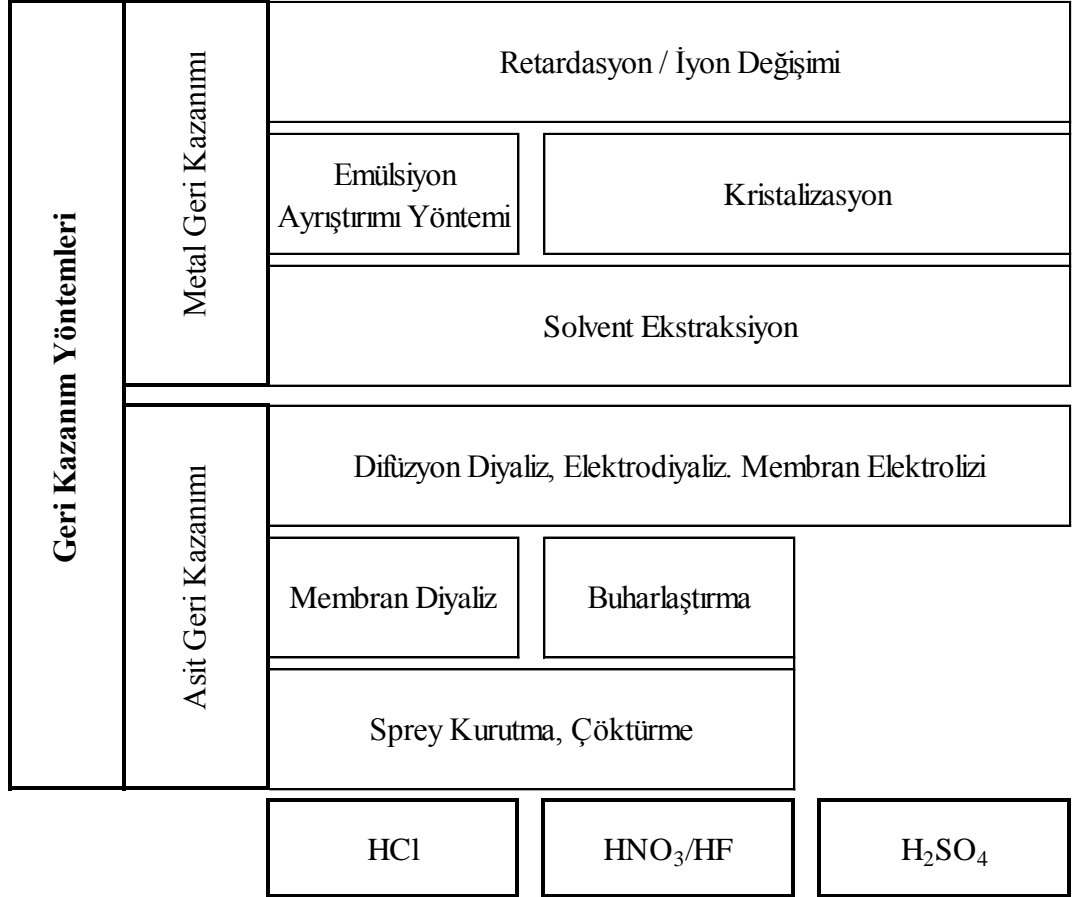
2.2 Asit Geri Kazanımı Yöntemleri

Günümüzde yüzey temizleme çözeltileri değerlendirilirken farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler metal geri kazanımı ve asit geri kazanımı olarak ikiye ayrılabilir gibi;

“Total Geri Dönüşüm” metal ve asidin beraber geri kazanılması,

“Kısmi Geri Dönüşüm” asidin yalnız kazanılması olarak da iki başlık altında toplanabilir [11,13].

Kullanılacak olan yöntem, yüzey temizleme için kullanılan asit bileşimine ve çözelti içerisinde oluşabilecek kompleks yapılara göre seçilmektedir (Bknz. Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Geri kazanım yöntemleri.

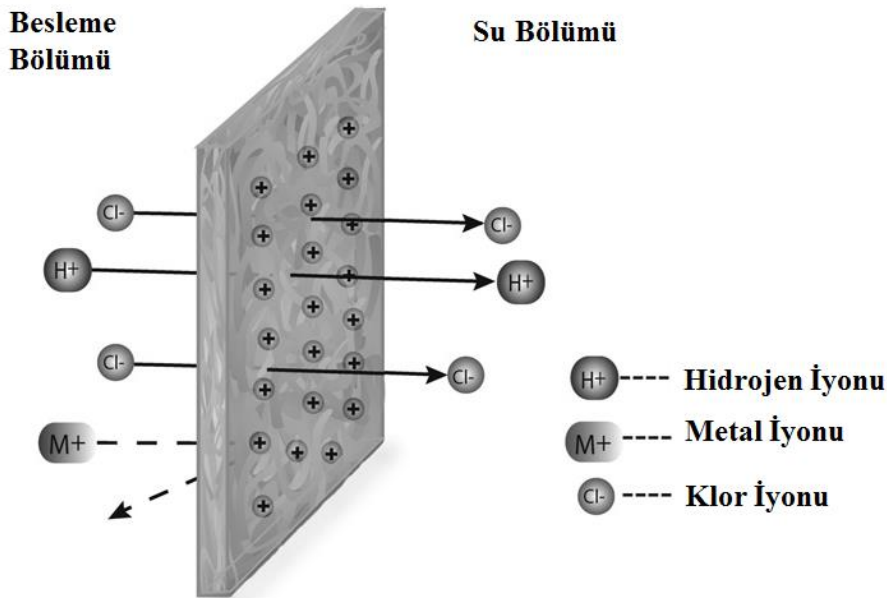
2.2.1 Membran teknikleri

Difüzyon diyalizi, membran distilasyonu, elektrodializ ve ya membran elektrolizi yöntemlerini içeren membran teknikleri asit ve asit karışımlarının (HCl ve HNO₃/HF, H₂SO₄, H₂SO₄/HNO₃) geri dönüşümünde kullanılmaktadır. Genel olarak membran teknikleri geniş yüzey temas alanına sahip olması, az sayıda ekipman ile yürütülebilmesi ve kimyasal kullanımı olmaması nedenleri ile basit, etkili ve sürdürülebilir teknikler olarak bilinmektedir. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1’de gösterilmektedir [11].

Membran tekniklerinde prensip, sulu çözeltilerde çözülmüş küçük moleküller ve metal iyonlarının, iyon değiştirici membran sayesinde oluşturulmuş konsantrasyon gradyanının etkisiyle ve herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim olmaksızın iyonların bir çözeltiden diğerine amaca uygun olarak taşınmasıdır. Elektrodializde iyon taşımını teşvik eden kuvvet elektriksel potansiyel farkı iken, difüzyon diyalizinde konsantrasyon farklılığıdır [15].

Difüzyon diyalizi yöntemi, iyon değiştirici membran yöntemidir. Bu yöntem konsantrasyon gradyanı kullanarak ayırma işlemini gerçekleştirir. Alkali ve asidik atık çözeltileri için uygun maliyetli ve çevre dostu bir yöntemdir. Sürekli olarak işleyen bir sistem olan difüzyon diyalizi, entropiyi yükseltirken, Gibbs serbest enerjisini düşürür [16].

Şekil 2.3'de yönteminin işleyiş prensibi verilmiştir. Ham asit ve demineralize su bir anyon değiştirici membran ile ayrılmaktadır. İki oda arasındaki konsantrasyon farkından dolayı asit membrandan su odasına difüze olmaktadır. Ham asit ve demineralize suyun birbirine paralel ve zıt yönlerde akışı sağlanarak iki oda arasındaki konsantrasyon farkı işlem süresince sabit tutulmaktadır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, membranların birbirine olan mesafesidir. Prosesin hızı, membran önünde oluşan laminar difüzyon tabakasının difüzyon hızına eşittir. Bu nedenle membran yüzeyinde laminar akış oluşumuna izin verilmemeli yani membranlar arası mesafe mümkün olduğunca az olmalıdır [15].



Şekil 2.3: Difüzyon diyaliz yöntemi ile HCl ayırımı [16].

Bu yöntem geleneksel yöntemlere göre;

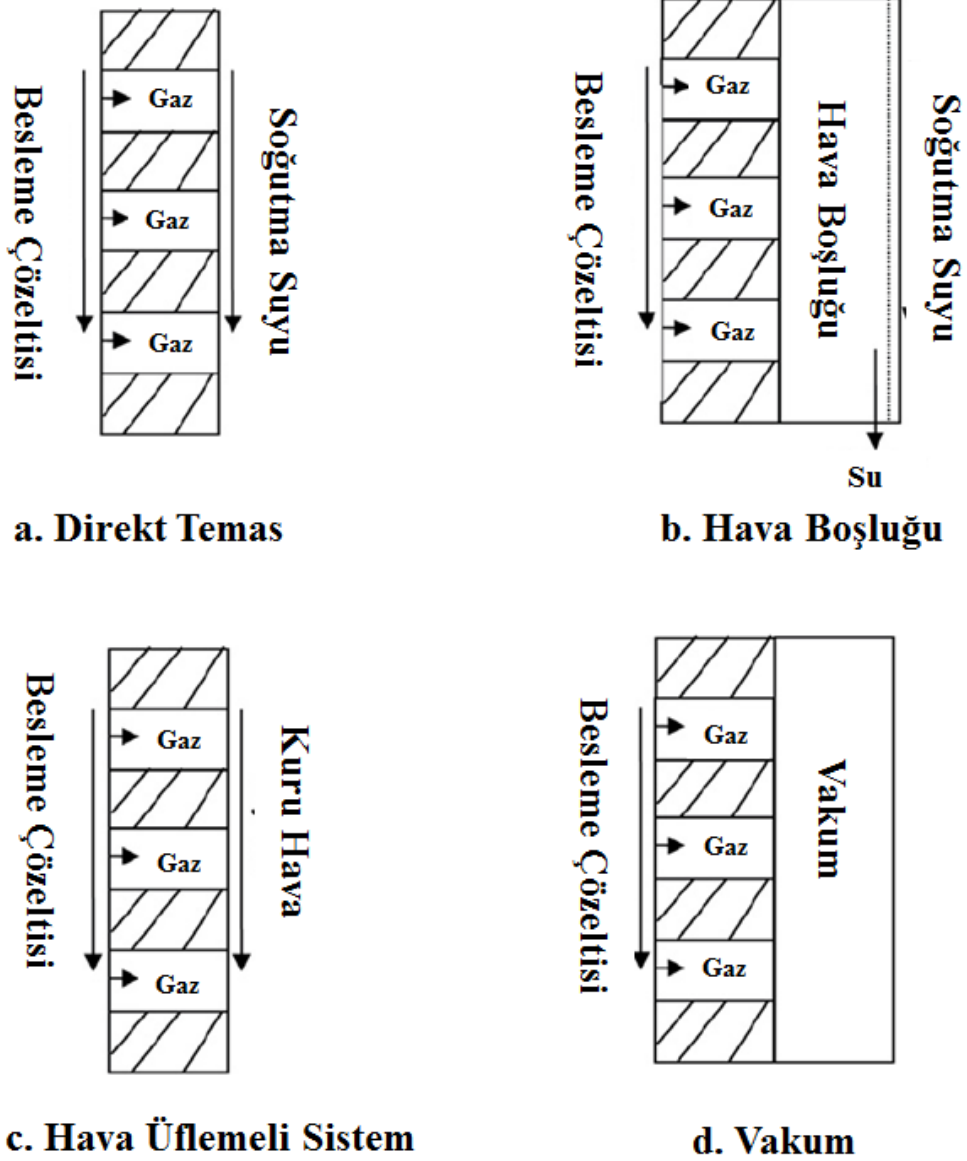
- i. Atık çözeltiyi yüksek verimle temizlemesi sayesinde; üretim ve ürün kalitesinin artması,
- ii. Düşük enerji harcaması,
- iii. Düşük maliyet ile kurulabilir ve işletilebilir olması ve
- iv. Çevreye zarar vermemesi yönünden, geleneksel yöntemlere göre daha üstündür [16].

Bu artı yönlerinin yanı sıra sistemin düşük bir üretim ve işleme kapasitesinin bulunması en büyük dezavantajını oluşturmaktadır [16].

Çizelge 2.1: Membran tekniklerinin avantaj ve dezavantajları [11].

Metot	Çözelti Tipi	Verimlilik	Avantajları	Dezavantajları
Membran Distilasyonu	HCl, Fe(III)	%99,9 FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Uçucu olmayan çözeltiler için yüksek seçicilik ✓ Atık ısı veya güneş enerjisi ile çalışabilme ✓ Saf su ve saf HCl kazanımı ✓ Toksik metal ayrımı 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Saf metal geri dönüşümünün olmaması ▪ Uzun çalışmadan sonra akışın bozulması ▪ Beslenen HCl kompozisyonuna göre çalışma şartlarının değişmesi ▪ Genelde laboratuvar boyutunda kullanılması
Difüzyon Diyalizi	HCl, Fe	%60 HCl %80 FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Uzun yüzey temizleme çözeltisi ömrü ✓ Atık giderimi problemlerinin olmaması ✓ Endüstride kullanılmış olması ✓ Yüzey temizleme çözeltisine asit geri dönüşümü 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Membranda metal kaybı ▪ Membran kirliliğini önlemek için çift filtreleme ihtiyacı
Elektrodiyaliz	HNO ₃ , HF, Fe(III), Cr(III), Ni(II)	-	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Asit ve metal tuzlarının etkin geri dönüşümü ✓ Kimyasal kullanımı azaltması 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yüksek ilk yatırım maliyeti ▪ Membran değişiminde yüksek maliyet
Membran Elektrolizi	HCl, Fe, Zn	-	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fe, Zn, Cu, Ni, Pb çözeltisini tüketmesi 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Klor gazı oluşması ▪ İstenmeyen yan ürünlerin oluşması ▪ Ekonomik olmaması

Şekil 2.3’de HCl ayırımının şematik bir çizimi verilmektedir. HCl ve metal tuzları konsantrasyon farkı nedeni ile membranın su bölümüne geçme eğilimindedirler. Anyon değiştirici membran nedeni ile Cl^- iyonları su bölümüne geçebilirken, metal iyonları geçemez. H^+ iyonları bu işlemde kritik bir role sahiptirler; H^+ iyonları, metal iyonları gibi pozitif yüklü olmasına rağmen boyut olarak daha küçük, düşük valans seviyesinde oldukları ve yüksek hareket kabiliyetleri olduğu için membranı geçebilmektedirler. Bu sayede Cl^- iyonları ile birlikte elektrik olarak nötrlüğü de sağlamış olurlar [16].



Şekil 2.4: Membran distilasyonu yöntemleri [17].

Membran distilasyonu, bir membran ayırım yöntemidir. Sıcak olan besleme bölümünden su buharlaştıktan sonra hidrofobik membrandan geçerek soğuk olan sıyırma bölümüne gelir. Soğuk olan bölümde yeniden kondense olur. Sistemin çalışmasını sağlayan kuvvet buharlaşan suyun yarattığı basınç gradyanıdır. Membran distilasyonu yöntemleri genel olarak 4 farklı tip olarak gruplandırılabilir. **Şekil 2.4**'de dört farklı membran distilasyon yöntemi şematik olarak gösterilmektedir [17].

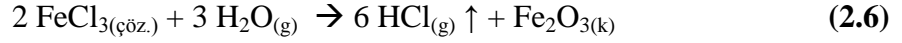
Yüzey temizleme çözeltilerinden membran distilasyonu yöntemi ile hidroklorik asit geri kazanımına yönelik yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

M. Tomaszewska [18] ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada direkt temas membran distilasyonu yöntemini (Polipropilen (PP) Kapiler Membran) kullanmışlardır. Çözelti olarak sentetik $FeCl_3$ yada gerçek yüzey temizleme çözeltisi kullanarak, sisteme $343^{\circ}K$ 'de beslemişlerdir. Soğutma suyu ise $293^{\circ}K$ 'de sisteme verilmiştir. Biri kademeli konsantrasyon ile HCl ayırımı (1. Metot) ve diğeri sürekli prosesin simülasyonu olacak şekilde iki yöntem (2. Metot) ile çalışmışlardır. Distilasyonu yapılan asit konsantrasyonu arttıkça, membranın iki tarafındaki kısmi basınç düştüğü için HCl transferinin de yavaşladığını, her iki taraftaki konsantrasyonlar eşit olduğunda, membranlar arasındaki sıcaklık farkından dolayı HCl transferinin gözlemlenebildiği sonuçlarına varmışlardır [18].

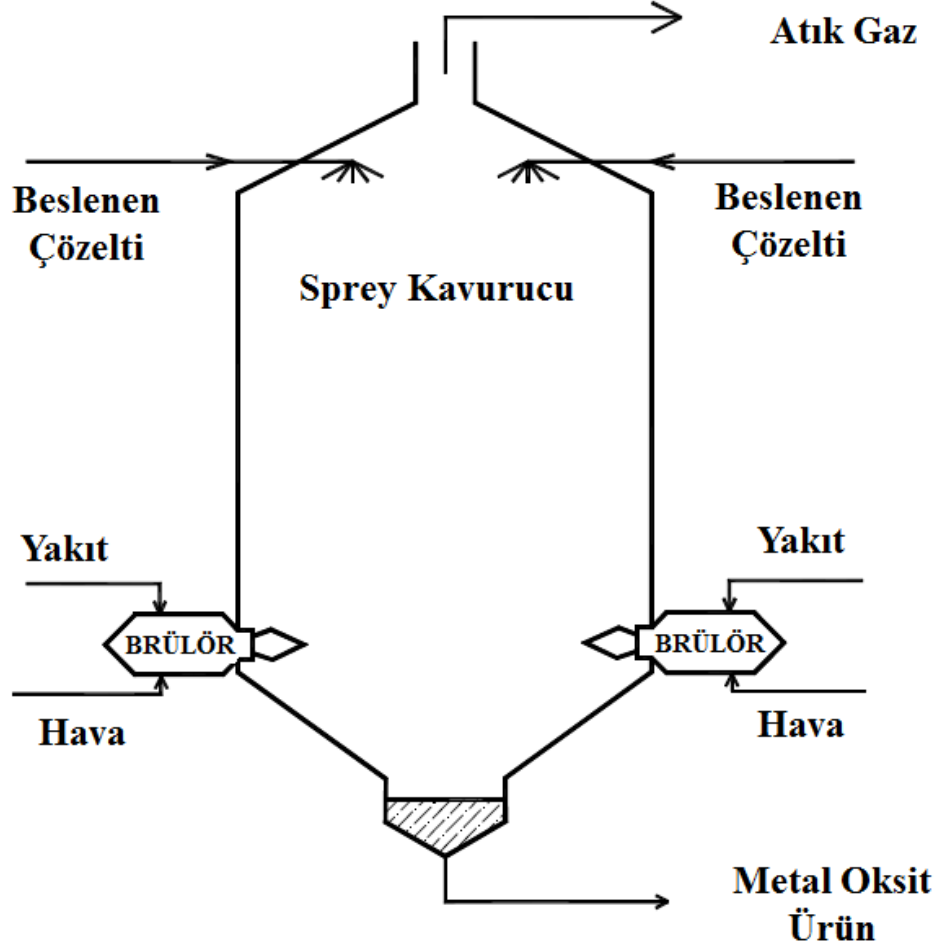
2007 yılında yapılan bir çalışmada; PP'den yapılmış membran ile HCl ve H_2SO_4 asit karışımından direkt temas membran yöntemi ile HCl kazanılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanılarak konsantrasyonun HCl ayırımına etkisi incelenmiştir. Sisteme giriş sıcaklığı 333 veya $343^{\circ}K$, soğuk olan bölüm ise $293^{\circ}K$ 'de tutulmuştur. Çalışma sonunda; H_2SO_4 'ün varlığında HCl asidin çözünürlüğünün düştüğünü ve HCl flaksının önemli derecede arttığını gözlemlenmişlerdir [19].

2.2.2 Pirometalurjik yöntemler

Dünyada endüstriyel boyutta uygulanan pirometalurjik yöntemler sprey kavurma ve akışkan yatak prosesidir. Bu iki proses ile HCl geri dönüşümü yapılması mümkündür. Bu iki yöntemde de aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (**Eşitlik 2.5** ve **2.6**).



Sprey kavurma yöntemi dünyada en çok kullanılan yöntemdir. Şekil 2.5’de bu sistemin şematik gösterimi verilmektedir.



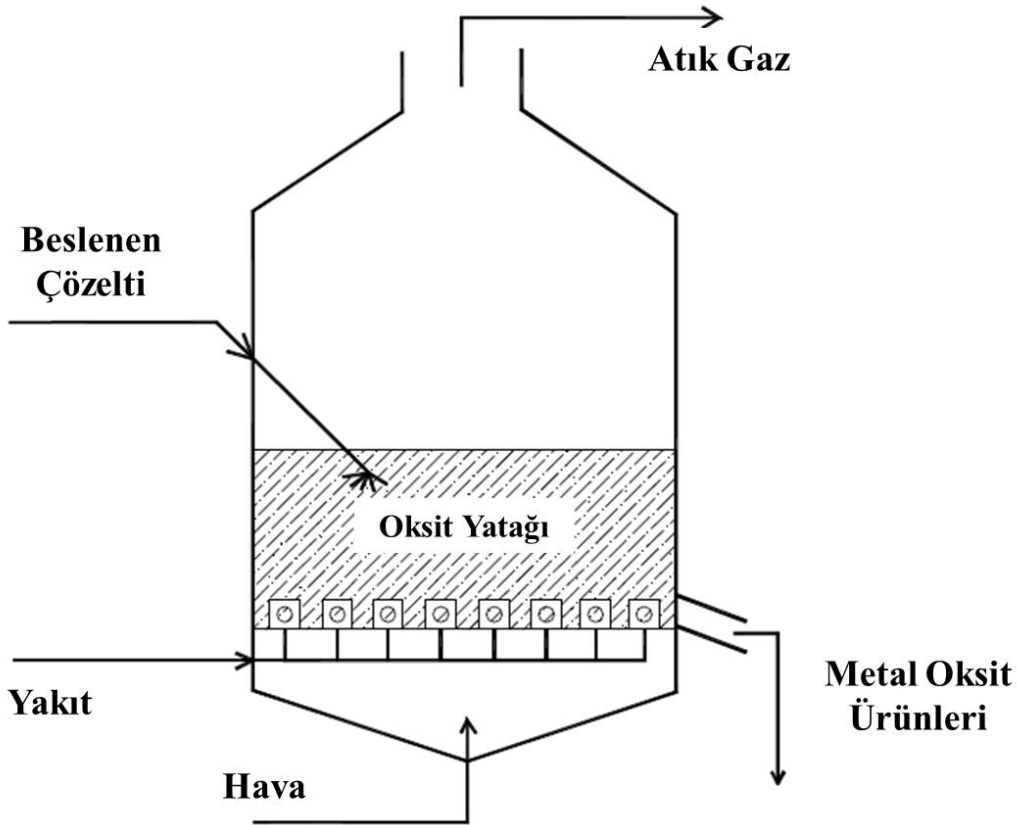
Şekil 2.5: Şematik olarak sprey kavurucu [20].

Bu yöntem de sıcak hava akımı (600-700°C) sıvı damlalarla buluşacak şekilde silindirik bir sisteme püskürtülür. Hava akışı, damlaların akışına paralel ve aşağı doğrudur. Atomizasyon işleminde sıcak hava akımı damlalardaki sıvıyı buharlaştırır ve geriye sadece kurutucu haznenin dibindeki kuru katı madde kalır. Atomizasyonda kullanılan sıcak hava, baca gazının direkt ya da endirekt olarak kullanılması ile sağlanır. Elde edilen kuru katı ürün kurutucu haznenin altında toplanır. Buradan tahliye borularıyla ya da toz toplayıcılarla dışarı alınır. Eğer hava akımı ile kaçan tozlar varsa havayı temizlemek için kullandığımız siklonlar ve filtreler yardımıyla bu kaçan tozları da almamız ve gazı temizlememiz mümkündür. Hidroklorik asit çıkan

bu atık gazın içerisinde gaz fazında bulunmaktadır. Temizlendikten sonra soğutulurak HCl kondense edilir, suda çözülerek tekrar dekapaj sistemine beslenir. Metsep firması spreyci kurutma yöntemini endüstriyel çapta kullanmaktadır. Bu yolla Fe_2O_3 granül olarak elde edilir. Bu yöntemle üretilen demir oksit sert/yumuşak ferritlerin üretiminde, döküm uygulamalarında, refrakterler için bağlayıcı olarak ve renklendirici olarak kullanılabilir [11, 20-22].

Spreyci kavurma yöntemine ek olarak izotermal adsorpsiyon ve NO_x gazları için katalitik konverterli atık gaz temizleme sistemi bulunur. Geri kazanılan asit yüzey temizlemede yeniden kullanılır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı atık gazın temizlenmesinin çok pahalı olması, asit (%30-40 HNO_3) kaybı ve oluşan metal oksidin florürler ile kirlenmesidir [11].

Şekil 2.6'da şematik olarak verilen akışkan yataklı kavurucu bir diğer pirometalurjik asit geri kazanım yöntemidir. Bu yöntemde spreyleme yerine çözelti fırına dökülür. Isı akışkanlaştırıcı yakıt gazları tarafından sağlanır. Fırın tabanında oluşan demir oksit katı ve sürekli olarak alınırken, hidroklorik asit atık gazdan ayrılan HCl gazı ile geri kazanılır [20].



Şekil 2.6: Şematik olarak akışkan yataklı kavurucu [20].

Akışkan yataklı fırınlar, sprey kavuruculara göre, boşluksuz granül ürün vermesi, partikül boyutunun fırında kalış süresi ile kontrol edilebilirliği, karıştırma ve sıcaklık kontrolünün daha iyi olması nedeni ile daha avantajlı sistemlerdir [20].

Bu yöntemler geri dönüşüm ve proses verimi açısından avantajlı bir yöntem olarak görülse de ürün değeri ve tüketilen enerji değeri kıyaslaması yapıldığında ekonomik olmayan yöntemlerdir. Çevresel etkileri tamamen engelleyecek bir baca ve toz tutma sisteminin kurulması işletmeye ekstra bir ekonomik yük oluşturmaktadır. Ayrıca 0,5 g/dm³'den fazla çinko içeren çözeltilerin işlenmesi mümkün değildir. Bunun sebebi, çinkonun buharlaşarak fırın refrakterlerinde kondense olup ve birikmesi, aynı zamanda oluşan demir oksidi kirletmesidir. Bunun yanında avantaj olarak asit geri dönüşümü %99 seviyesindedir [11, 23, 24].

2.2.3 Nötralizasyon

Yüzey temizleme çözeltilerinin işlenmesi sırasında kullanılan en eski yöntem nötralizasyon işlemidir. Hala birçok küçük sıcak daldırma işletmesinde kullanılan bir yoldur. Bu yöntemde yüzey temizleme işleminden çıkan çözeltili kireç taşı veya sodyum hidroksit/potasyum hidroksit (NaOH/KOH) kullanılarak hidroksit çöktürme yapılarak nötralize edilir [11, 25].

Nötralizasyon işlemi çok asidik ve ya çok alkali çözeltilerin atılabilir pH seviyesine getirilmesi olarak tanımlanabilir. Nötralizasyon işlemi;

Tesisteki korozyonu önlemek için,

Mikroorganizmalara ya da organik maddelere zarar vermeyecek ya da öldürmeyecek pH'a getirmek için,

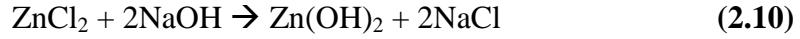
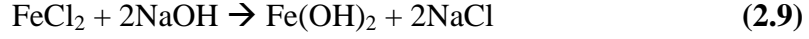
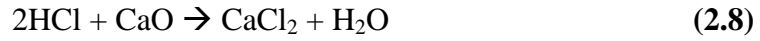
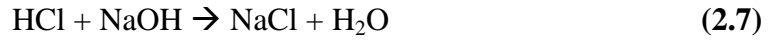
Atığın devletin belirlediği atılabilir limitlere –atığın ulaştığı sulardaki canlı hayatına zarar vermeyecek limitlere- getirmek için yapılır [26].

Yüksek asidik atıklar için;

- i. Atıkları karıştırarak nötr pH'a getirmek,
- ii. Kireç taşından geçirmek,
- iii. Kireç ve ya dolomotili kireç çamuru ile karıştırmak,
- iv. Yeterli oranda kostik (NaOH) veya soda külü (Na₂CO₃) eklemek,

gibi bir çok yöntem vardır [26].

Aşağıdaki reaksiyon eşitlikleri (**Eşitlik 2.7-2.9**)



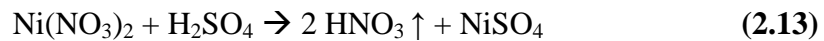
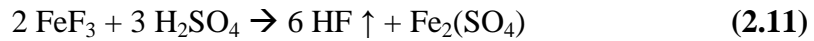
Nötralizasyon işlemi basit ve ekstra kurulumu gerek duymayan bir yöntemdir. Fakat çok miktarda kimyasal tüketilmesine, çözeltinin kıymetli metal içeriğinin kaybedilmesine neden olur. [11, 15, 24].

Hidroksit çöktürmenin olumsuz yönlerinden dolayı yeni çöktürme/nötralizasyon yöntemleri araştırılmaktadır. Jarosit ve götit yöntemleri bu çalışmalar sonucu elde edilen iki yöntemdir. Demir jarosit ve götit olarak çöktürülerek geri kazanılmaya çalışılmaktadır fakat bu iki çökeltinin demir içeriği çok yüksektir ve bünyesinde diğer ağır metalleri de bulundurur. Bu metaller zamanla süzülerek toprağı ve yer altı sularını kirletir. Bu nedenle çevreyi tehdit etmektedir [24, 27].

2.2.4 Buharlaştırma

Buharlaştırma konsantre haline getirmenin en eski yöntemidir. Günümüzde halen kullanılmaktadır. Metal tuzları suyun buharlaştırılması sonucu durulama suyundan konsantre edilerek çözelti veya tuz kristalleri olarak geri kazanılmaktadır. Buharlaştırma işleminde suyun kaynama noktasında sistemden uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır [15].

Bu yöntem özellikle HNO₃/HF asit karışımı için kullanılır. Bu asit karışımı 80°C'de vakum altında sülfürik asit ile (%60'a kadar) konsantre edilir. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (**Eşitlik 2.11-2.13**).



Bu reaksiyonlardan çıkan HF ve HNO₃ uçurulur ve kondense edilerek yeniden dekapaja beslenir. Çöken metal sülfatlar kireç taşı ile nötralize edilir ve tehlikeli atık olarak işlenmektedir. Çözeltideki çinko içeriği bu yöntem için bir dezavantaj oluşturmaktadır. İşlem sırasında farklı konsantrasyona sahip tuz kesitleri oluşturur.

Sonuç olarak asit geri kazanımını zorlaştırır ve proses ile yatırım maliyetlerini arttırır [11, 24].

Bu yöntem asit geri dönüşümüne izin vermesine rağmen, korozyon riskinin çok yüksek olması nedeni ile yüksek yatırım maliyetine sahiptir. Bu yöntem karışık asitlerin geri dönüşümü için Outokumpu işletmelerinde kullanılmaktadır. Proses de Outokumpu Yüzey Temizleme Asidi Geri Dönüşümü (Outokumpu Pickling Acid Recovery “OPAR”) olarak anılmaktadır [11].

2.3 Metal Geri Kazanımı Yöntemleri

2.3.1 İyon değişimi / retardasyon

İyon değişimi; nadir toprak elementlerinin selektif olarak kazanılması için 1940’larda geliştirilmiş bir yöntemdir. Prosesin sürekli olarak işlemediği, zaman gerektiren ve düşük verimliliğe sahip bir yöntem olduğundan dolayı 1970’lerde yerini solvent ekstraksiyona bırakmıştır. İyon değişimi tekniğinde metal iyonlarını ayırmak için seçici reçine kullanılmaktadır. İşlem sırasında ayrılacak olan metal iyonları önce reçineye adsorbe olurlar. Prosesin devamında ortam şartları değiştirilerek reçineye adsorbe olmuş olan metal iyonları desorbe edilir ve çözeltiliye geçerler. Bu işlem selektif olarak yapıldığından dolayı iyon değiştirme işlemi sonucunda metal iyonları birbirinden ayrılırlar. Bu teknik çözeltide bulunan iyonlar ile işlemde kullanılan seçici reçine arasındaki afinite farkına dayanmaktadır. Emilme afinitesi iyon yükü arttıkça artar ($M^{+3} > M^{+2} > M^{+}$). Aynı yükteki iyonlar için iyonun yarıçapı küçüldükçe artar [28, 29].

Yüzey temizleme çözeltilerinden serbest HCl, H₂SO₄ ve HNO₃/HF geri kazanımı için kullanılan en kolay yöntemlerden biri iyon değişimi yöntemidir. Endüstri de yaygın olarak kullanılmasına karşın seyreltik çözelti üretir. Bu yöntemde kullanılan iyon değiştirici reçineler saf tuzları geri kazanmayı sağlar. Kuvvetli bazik iyon değiştirici reçineler ile metal klor komplekslerin kazanılması mümkündür. Bu metot ile demir iyonlarının, çinko (II) ve hidroklorik asitten üç ayrı çözelti oluşacak şekilde ayrılır. Bu metodun limiti çözeltide bulunan çinko ve demir oranına bağlıdır. Bu limit sınırlar çinko için 1 g/dm³ iken demir için 5 g/dm³’tür. Çinko miktarı arttıkça kullanılması gereken reçine miktarı da artacağı için ilk kurulum maliyeti yüksektir [11].

İşletmelerde kullanılan çözeltilerde zamanla metal konsantrasyonu düşmektedir ve safsızlıkların konsantrasyonu artmaktadır. Bu durum prosesi negatif yönde etkilemektedir. Bunu önlemek için başvurulan yöntemlerden biri düzenli olarak proses çözeltisinin bir kısmının sistemden çekilerek yerine taze çözelti ilave etmektir. Yapılan bu işlem retardasyon (asit çevirimi) olarak adlandırılmaktadır [15].

Anyon değiştirici reçineler, asit retardasyon sistemlerine adapte edilebilir. Asit kolonda muhafaza edilirken, metal tuzları bir reçine banyosundan geçirilir ve kolondan atık veya yan ürün olarak alınır. HCl ve H₂SO₄ geri kazanımı %80-90'dır. Bu yöntem RECOFLO Asit Temizleme Sistemi ve KOMParet Retardasyon Sistemi adları ile ticari olarak uygulanmaktadır. Prosesin dezavantajları işlem hacminin düşük olması, düşük selektivite ve geri kazanılan çözeltinin seyreltik olmasıdır. Teknolojideki gelişmeler ile bu yöntemin metal kaplama sektöründe kullanılması çekici ve uygulanabilir olmaktadır [11, 15].

2.3.2 Çöktürme / kristalizasyon

Çöktürme, bir çözeltide bulunan metal iyonlarının çeşitli ilaveler veya fiziksel şartların zorlanmasıyla katı madde oluşturması ve bu katının çözeltiden ayrılması esasına dayanır. H₂SO₄ ve HNO₃/HF içeren Yüzey temizleme çözeltileri için, özellikle paslanmaz çeliklerin temizlenmesinde kullanılan karışık asitlerin (HNO₃ ve HF) temizlenmesine yönelik kullanılan çöktürme işlemi, kristalizasyon işlemi için bir ön adımdır. Bu adımda çökelmenin olması için çözelti konsantrasyonu artırılarak aşırı doymuş hale getirilir. Çöktürme işlemi çözeltiden demir florürlerin/sülfatların temizlenmesi için yapılır. Doymuş çözelti elde etmek için buharlaştırma işlemi de kullanılabilir fakat, soğutarak doymuş hale getirmek, suyun ergime entalpisinin (6 kJ/mol), buharlaşma entalpisinden (40 kJ/mol) daha düşük olduğu için, daha ekonomik bir yöntemdir [11, 15, 30-32].

Kristalizasyon işlemi ise suyun, asidin ve demir tuzlarının çözünürlük farklarına sahip olması prensibine dayanır. Kristal oluşabilmesi için çözülmüş maddenin aşırı doymuşluk sınırına ulaşması beklenir. Kristaller halinde çökmesi istenen iyonun, doymuşluk sınırına ulaşabilmesi için de iyon çözünürlüğünün çözünürlük sınırının altına düşmesi gerekmektedir. Kristalizasyon; soğutma, ısıtma, eşlenik iyon ilavesi veya buharlaştırma yoluyla gerçekleştirilir. Sonuç olarak; saf metal tuzu elde edilir ve serbest asidi ve demiri nötralize etmeye gerek yoktur. Yapılan çalışmalarda

sülfürik asitli bir yüzey temizleme çözeltisi kullanılırken, demir (II) sülfat hepta hidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), endirekt soğutma, siklon kristalizasyon ya da vakum kristalizasyon yöntemleri ile kristalize edilmiştir. Demir florürlerin ise alfa ve beta fazı olarak çöktürülerek asit karışımından ayrılması laboratuvar ve pilot tesis çalışmaları sonucu uygulanabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. Çöken alfa fazındaki demir birkaç gün içinde tamamen beta fazına $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dönüştüğü gözlemlenmiştir [11, 15, 30-32].

2.3.3 Solvent ekstraksiyon ve sıvı membran yöntemleri

Solvent ekstraksiyon; iki faz arasındaki çözünürlük farkına dayanan bir ayırma yöntemidir. Metal iyonlarının yüklendiği organik faz ve metal iyonlarının bulunduğu sulu faz; bahsedilen iki fazlı sistemi oluşturur. Bu iki faz arasındaki kimyasal potansiyel fark solvent ekstraksiyon yönteminin itici kuvvetidir. Yüksek hızlı karıştırma metodu geliştirildikten sonra yöntemin verimini etkileyen önemli parametrelerden birinin sıvı ve organik fazın arasındaki temas yüzeyinin olduğu görülmüştür. Bu temas yüzeyini arttırmak için organik faza kimyasallar eklenebilir ve ya karıştırma uygulanabilir. İşlem iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adım; metal iyonlarının organik faza alındığı yükleme aşamasıdır. Bu adımda metal iyonları çözeltiden ayrılmış olur. İkinci adımda organik fazda bulunan metal iyonları, sıvı faza alınmak için sıyırma çözeltisi ile organik fazdan ayrılır. Sonuç olarak çözeltiden alınmak istenen metal iyonunun çözeltiden selektif olarak ayrılması sağlanmış olur. Yükleme ve sıyırma işlemleri tek adımda gerçekleşmez. Çünkü sıvı ve organik fazın teması sonucu iyon değişimi tam olarak gerçekleşmemektedir. Bunun için işlemlerin iyon değişimleri tamamlanana kadar birçok kez tekrarlanması gerekmektedir [28,33]. Solvent ekstraksiyon yöntemi 80'li yıllarda Kawasaki Prosesi'nde, paslanmaz çelik yüzey temizleme çözeltisinden demiri kazanmak için kullanılmıştır.

Yöntem 4 adımda gerçekleşir;

- i. Demir iyonlarının parafin içinde DEHPA (Di-Etil Hekza Fosforik Asit) ile ekstraksiyonu ve NH_4HF_2 ile demir iyonlarının $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ kristalleri olarak sıyırılması,
- ii. Kristallerin ısı ile Fe_2O_3 'e dekompeze olması,
- iii. TBP (Tri-Bütil Fosfat) ile HNO_3 ve HF 'in ekstraksiyonu ve asit karışımının su ile sıyırılması,

iv. HNO₃/HF ekstraksiyonundan sonra demir grubu bileşenlerin oluşması.

Endüstriyel ölçüde geri kazanım oranları demir ve HNO₃ için %95, HF için ise %70'dir [11].

Sıvı membran prosesleri; atık su arıtımında, kimya mühendisliğinde, hidrometalurjide, biyoteknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır [34]. Sıvı membran proseslerinde ana prensip, birbirine karışabilen besleme ve sıyırma çözeltilerinin bu çözeltilerle karışmayan bir sıvı membran fazı ile birbirinden ayrılmasıdır. Uygun termodinamik koşullarda besleme fazla organik faz arasında bir ara yüzey (B/M) oluşur. Bu ara yüzeyden metal iyonları besleme fazından membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ikinci bir organik faz ve sıyırma faz ara yüzeyi (M/S) oluşur. Yani B/M ara yüzeyinde besleme fazından organik faza geçen bileşenin, M/S ara yüzeyinde organik fazdan sıyırma faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır [35]. Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı maddelerin her ucunu içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler. Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. İki sulu faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinden yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir [34,35].

Çizelge 2.2'de geri kazanım yöntemleri ile beklenen BAT gereklilikleri karşılaştırması verilmiştir. Çizelge incelendiğinde elektrodializ, difüzyon diyaliz ve kristalizasyon yöntemlerinin ön plana çıktığı görülmektedir.

Çizelge 2.2: Geri kazanım yöntemleri - BAT (Best Available Techniques) gereklilikleri karşılaştırması [11].

Metot	BAT Gerekliliği					
	Endüstriye Uygulanabilirlik	Enerji Tasarrufu	Düşük NO _x ve CO Emisyonu	Yeni Kimyasal ve Su Gereksinimini Düşürme	Atık Miktarını Düşürme	Kimyasal Geri Dönüşümü
Membran Elektrolizi	-	+	+	+	+	+
Elektrodiyaliz	+	+	+	+	+	+
Difüzyon Diyalizi	+	+	+	+	+	+
Membran Distilasyon	-	-	+	+	+	+
Solvent Ekstraksiyon	Eski	+	+	+	+	+
Sprey Kurutma	+	-	-	+	+	+
Kristalizasyon	+	+	+	+	+	+
Buharlaştırma	+	-	-	+	+/-	+
Çöktürme	+	+	+	-	+/-	-
İyon Değişimi/Retardasyon	+	+	+	+/-	-	+

3. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ

Sprey piroliz yöntemi, damlacıktan partikül üretmeyi, kolay ve verimli bir şekilde sağlayan çok yönlü bir yöntemidir. Metal, metal oksit, seramik, süper iletkenler, manyetik, biyo-uyumulu, nanokompozit toz malzemeler başarılı bir şekilde üretilir. Bu yöntemle üretilen malzemeler nano seviyeden mikron seviyesine kadar boyut olarak farklılığı gösterebildiği gibi kompozisyon ve morfoloji olarak da farklı özelliklere sahip olabilir. Yöntemin en büyük avantajı üretilen toz malzemenin yüksek saflıkta olması, homojen kompozisyona ve boyut dağılımına sahip olmasıdır. Bunların yanı sıra düzgün morfolojide ve birden fazla bileşen içeren toz malzemeler sprej piroliz ile üretilmektedir [36-39].

Sprej piroliz yöntemi endüstride toz üretimi ve film kaplama için kendine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Kolaylıkla kitlesel üretime adapte edilebilmesi endüstride kullanılmasının en büyük etkenidir. Sıvının damlacık haline getirilmesi için farklı bir çok nebulizör (pnömatik, ultrasonik, elektrostatik gibi) bulunmaktadır. Bunların arasında en çok tercih edileni yüksek verimliliği ve maliyet açısından ultrasonik yöntemdir [40].

Bu yöntemle toz üretimi için önce aerosol oluşturularak çözelti damlacıklar halinde fırına inert gaz ile taşınır ve toz partikülleri elde edilir.

İlk adımda çözülden ultrasonik dalgalar ile aerosol oluşturulur ve fırına beslenir. Sonrasında sıcak hava ortamına taşınan damlacıklar kurur, suyunu atar ve çekilir. Son olarak redüksiyon/termal parçalanma gerçekleşir ve istenilen toz partiküller elde edilir. Fırın içerisinde kalış süresi ve toz oluşumu çok hızlı gerçekleştiğinden dolayı elde edilen toz partikülleri genel olarak küçük boyutlara sahiptir [41, 42]

3.1 Aerosol Oluşumu

Ultrasonik sprej piroliz yönteminde, damlacık oluşturmak için kullanılan çözültiyeye aerosol oluşturacak şekilde kuvvetli ultrasonik ses dalgaları gönderilir (**Şekil 3.1**)



Şekil 3.1: Ultrasonik ses dalgası ile aerosol ve gayser oluşumu [21].

Oluşan damlacıklar sabit boyuta sahiptir. Boyutları kullanılan çözelti ses dalgalarının frekansına bağlıdır. Ultrasonik ses dalgaları ile damlacık boyutu arasındaki ilişki 1962’de Lang tarafından kurulmuştur. Damlacıkların oluşumu; sıvı yüzündeki kılcak dalgaların bir sonucudur. Kılcal dalgalar tepe ve çukurlardan oluşmaktadır. Oluşan dalgaanın genliği yeterince yüksek bir değere sahip olduğunda tepe noktaları dağılarak damlacığı meydana getirmektedir. Bunun yanı sıra Lang denkleminde (Eşitlik 3.1) de belirtildiği üzere damlacık boyutunu yüzey gerilimi, yoğunluk da etkilemektedir [37, 40, 41].

$$d = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

d ; Damlacık Çapı

γ ; Yüzey Gerilimi (N/m)

ρ ; Sıvı Yoğunluğu (kg/m^3)

f ; Ultrasonik Dalgaanın Frekansı (MHz)

3.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli

USP yöntemi ile üretilen toz partiküllerin ortalama boyutu, oluşturulan damlacıkların boyut değerleri üzerinden aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir (Eşitlik 3.2) [43].

$$dp = d \left(\frac{c_{pr} \cdot Mp}{\rho_p M_{pr}} \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

d_p ; Partikül Çapı

ρ_p ; Üretilen Malzemenin Yoğunluğu

M_p ; Üretilen Malzemenin Molekül Ağırlığı

c_{pr} ; Çözeltinin Konsantrasyonu

M_{pr} ; Çözeltinin Molekül Ağırlığı

Formülden de görüldüğü üzere partikül çapı çözeltinin konsantrasyonu ve molekül ağırlığı ile doğru orantılı iken üretilen partikülün yoğunluğu ve molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Oluşturulan aerosol damlacığının çapı da partikül çapını doğru orantılı olarak etkilemektedir.

3.3 Son Ürüne Etki Eden Çalışma Parametreleri

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretilen partiküllerin boyutu, boyut dağılımı ve morfolojisi pek çok parametreye göre değişmektedir. Bu parametreler arasında değiştirilebilen en önemlileri sıcaklık, konsantrasyon ve frekanstır [43].

3.3.1 Sıcaklık

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile elde edilen birincil partiküllerin boyut ve boyut dağılımlarının yanı sıra bu partiküllerin çarpışarak büyümesi sıcaklık-zaman ilişkisine bağlıdır. Fırın içerisindeki sıcaklık arttıkça, atomik düzeyde gerçekleşen çarpışma artar. Bu çarpışmalar sonucu; partiküller aglomere olarak spesifik yüzey alanı düşük partiküller oluşur. Düşük sıcaklıklarda ise çarpışma sayıları düşeceğinden spesifik yüzey alanı yüksek, düzensiz ve yumuşak partiküller oluşur [43, 44].

3.3.2 Konsantrasyon

Oluşturulan damlacıkların katı partiküle dönüşmesi sırasında iki farklı mekanizma bulunmaktadır. Bunlar hacimsel çökme ve yüzeysel çökmedir. *Hacimsel çökme*; damlacık merkezindeki çözelti konsantrasyonun, damlacık sıcaklığına eşit durumda bulunan atomize edilen çözelti konsantrasyonuna göre doymun veya aşırı doymun olması durumunda gerçekleşir ve yüksek konsantrasyona sahip çözeltilerden partikül elde edilmesinde görülür. *Yüzeysel çökme*; damlacık konsantrasyonun daha az doymun olması durumunda ve düşük konsantrasyona sahip çözeltilerden partikül elde edilmesinde görülür [43, 44].

3.3.3 Ultrasonik frekans

Aerosol damlacıklarının boyutu kullanılan atomizör frekansı ile kontrol edilebilir. Damlacık dönüşüm modelinde de bu görülebilir. Bu modele göre atomizör frekansı arttıkça oluşan damlacık boyutu küçülür. Damlacık boyutu ile partikül boyutu doğru orantılı olarak değişirken, frekans ile partikül boyutu ters orantılı olarak değişmektedir. Küçük boyutlu partiküller için yüksek frekans, büyük boyutlu partiküller için düşük frekans kullanılabilir [43, 44].

4. DEMİR OKSİT NANO PARTİKÜLLERİ

Demir oksit nano partikülleri ve filmleri geniş kullanım alanına sahip olmalarından dolayı son yıllarda en önemli malzemelerden biri olmuştur. Manyetik özellikleri dolayısı ile son yıllarda ilgi odağı haline gelmişlerdir [45].

Demir oksit nano partikülleri; biyo-uyumlu olmalarından ve toksik özellik göstermemelerinden dolayı biyo-teknolojide, ilaç sektöründe, kanser terapisinde, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), manyetik özelliklerinden ötürü mikrodalga cihazlarında, yüksek yoğunluklu manyetik depolama cihazlarında ve teknolojik önemlerinden dolayı kimyasal ve biyolojik sensörlerde, katalizör olarak kullanım alanı bulmuştur [45-47]

4.1 Üretim Yöntemleri

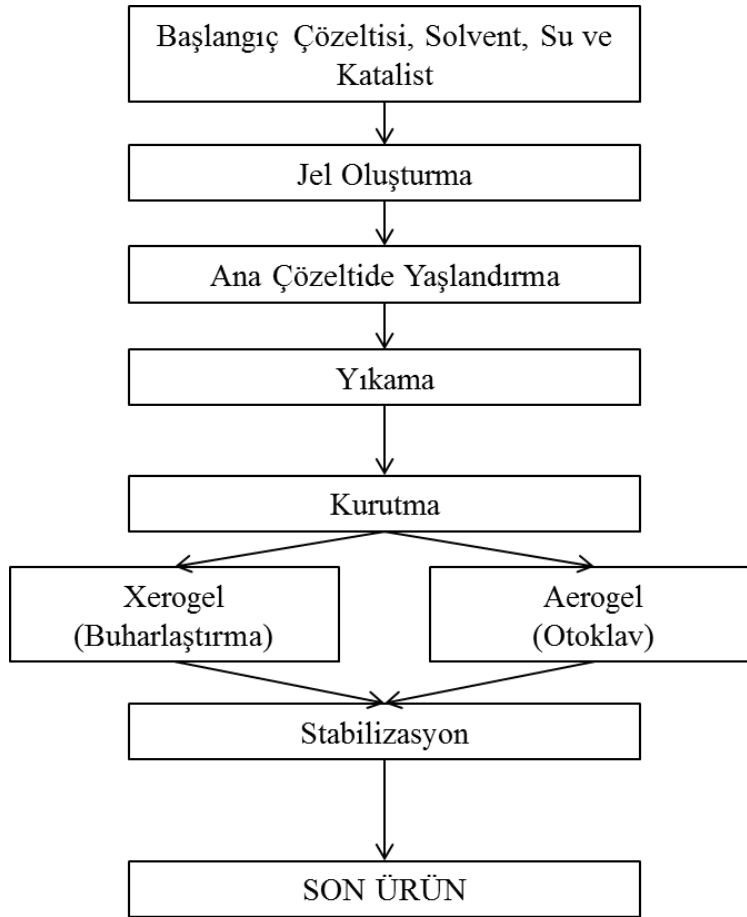
4.1.1 Alev sentezi

Yüksek oksitleyici ortamına sahip olan alev sentezi yöntemi ile günümüzde küçük ve büyük çapta, sürekli olarak metal oksit nano malzemelerin üretimi mümkündür. Bu yöntemle ZnO, Fe₃O₄ nano telleri, boş ve katı MoO₂ nano çubukları, α-Fe₂O₃ (hematit) nano pulları gibi malzemeler üretilebilmektedir [48].

Alev sentezi yönteminin aerosol alev sentezi ve alev sprej piroliz olarak sınıflandırmak mümkündür. “*Aerosol yöntemi*” endüstriyel boyutta birçok çeşit seramik malzemenin üretiminde kullanılmaktadır. Proseste uçucu metal çözeltisi buharlaştırılır ve alev ortamına beslenir. Metal çözeltisi, gaz fazından çekirdeklenecek partikül olarak üretilir. “*Sprej piroliz yönteminde*” kullanılan başlangıç metal çözeltisi yanıcıdır ve spreyleyerek yakılır. Sonuç ürünleri nano boyutta partiküllerdir. Spreyleme işlemi bir nozülde gaz basıncı uygulanarak yapılır. Reaksiyon birkaç milisaniyede gerçekleşir. 3000°K'e kadar sıcaklıklarda işlem gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde gerçekleşen hızlı soğuma nedeni ile hematit rastlanmaz. Demirin oksidasyon seviyesi kontrol edilerek, maghemit (γ-Fe₂O₃), manyetit (Fe₃O₄) ve wüstit (FeO) nano partikülleri üretilebilir [47, 49].

4.1.2 Sol-Jel prosesi

Sol-gel prosesi (Bknz. **Şekil 4.1**); poroz malzemelerin, kendi çözeltilerinden katılarak hazırlanmasını sağlayan bir yöntemdir. Yöntemin ilk adımında stabil koloidal çözeltinin oluşturulması ile başlar. Sonrasında koloidal partiküllerin anizotropik olarak yoğunlaşması ile devam eder. Yoğunlaşarak oluşan yan ürünlerle birlikte hapsolan çözelti ile koloidal partiküller polimerik zincirler oluşturur. Bunun sonucu olarak lio-/hidrojel ve ya monolit oluşur. Yan ürünlerin temizlenmesi sonucu, seçilen kurutma işlemine göre xero- veya aerogel oluşur. Sol-gel metodunu diğer yöntemlerden ayırt eden ana özelliği birincil çöktürme sonucu ana çözeltilen oluşan temiz koloidal çözeltilidir [50].



Şekil 4.1: Sol-gel prosesi işlem adımları.

4.1.3 Çöktürme

Birlikte çöktürme işlemi bir çok ticari katalizörün büyük ölçekli üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Kompleks ekipmanların kullanılması ve çalışma şartlarının hassas kontrol gerektirmesi nedeniyle zor bir yöntem olarak kabul edilebilir. Bu

yöntem ile tek bir işlemde, öncelikle, partikül boyutu ve şekli, birincil ve ikincil partiküllerin aglomerasyonu, bunun yanında, kimyasal faz ve fazlar ile birlikte bu fazlar arasındaki yüzey alanı kontrol edilebilir [51].

İşlem çöktürme, filtreleme, yıkama, şekil verme, kurutma aşamalarından oluşur. Birincil partiküllerin oluşturulması için en önemli aşama çöktürme aşamasıdır ve üç ana adımda gerçekleşir. Bu adımlar; çözelti karıştırma, çekirdeklenme ve kristal büyümesidir [51].

4.2 Kullanım alanları

Günümüzde nanometre ölçüsündeki malzemelerin yeni teknolojiler ile birlikte üretimleri artmıştır. Bu malzemeler fonksiyonel özellikleri nedeni ile kendilerine geniş bir alanda kullanım yeri bulmaktadır. Demir oksit nano partiküller de bu alanda kendilerine yer edinmektedirler. Özellikle canlı vücuduna uyumu, katalitik aktiviteleri ve düşük toksik özellik taşımları nedeni ile dikkat çekmektedir. Bu özellikleri sayesinde başta tıp alanındaki çalışmalarda; ilaç dağıtım sistemlerinde, kanser tedavisinde ve manyetik rezonans (MRI) uygulamalarında kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamaların yanı sıra teknolojik önemi olan manyetik veri depolama cihazlarında, kimyasal/biyolojik sensörlerde, pigment ve katalizör olarak ve atık su temizlemede kullanılmaktadır [46].

Gaz sensörlerinde ölçümün hassasiyeti metal oksitlerin malzeme yüzeyine bağlıdır. Gazın malzeme yüzeyine her zaman adsorbe olması beklenir ve hatta yüzey ile reaksiyon vermesi beklenir. Bu yüzden düşük partikül boyutu ve yüksek poroziteye sahip malzemeler daha hassas ölçüm yapılmasına olanak sağlar. Nano boyuttaki (nano partikül, nano çubuk, nano tüp, nano tel) α -Fe₂O₃ partikülleri düşük tanecik boyutu ve yüksek yüzey/hacim oranı sebebi ile sensörlerde kullanılan metal oksitlerden beklenen özellikleri karşılamaktadır. Bunun yanı sıra sensör uygulamalarında α -Fe₂O₃'ün tercih edilmesinin en büyük sebebi, beklenen bu özellikleri karşılaması ve özellikle LPG sensörlerinin çalıştığı çevre şartlarında, en stabil demir oksit bileşeni olmasıdır. LPG sensörlerinin yanı sıra; H₂, CO, NO₂, H₂S, O₂ ve etanol tespiti için α -Fe₂O₃ partikülleri kullanılmaktadır. Hematit partiküllerin gaz algılama özelliklerini arttırmak için bu metal oksitlere soy metal doplaması yapılabilmektedir [7, 10, 52].

Günümüzde endüstrileşme, nüfus artışı gibi sebeplerden dolayı yüzey ve yer altı sularına karışan atıklar kritik bir konu haline gelmiştir. İnsan yaşamını iyileştirmek için atıkların kontrol altına alınmasını önem arz etmektedir. Atık sularda ağır metaller, inorganik ve organik kirletici ve kompleks bileşenler bulunmaktadır. Bu bileşenler insan yaşamını ve doğal yaşamı tehdit etmektedir. Bu sebeple kirleticilerin bu sularda arındırılması bir gereklilik haline gelmiştir. Demir oksit nano partiküllerinin (Fe_3O_4 , $\alpha-Fe_2O_3$) ana özellikleri olan biyo-uyumlu olmaları, geniş yüzey alanına sahip olmaları, süper paramanyetik olmaları ve yüzey morfolojisinin kontrol edilebilirliği atık su temizlemede tercih edilen malzemeler olmalarına yol açmıştır [8].

5. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Son 10 yıl içerisinde artan metal üretimi ve çevre koruma yasalarının sıkılaşması ile birlikte metal ürünlerinin üretimi sırasında oluşan yan ürünlerden metalik değerlerin veya kimyasalların geri dönüşümü önem kazanmıştır. Demir-çelik üretim sektörü de bu çalışmaların içerisinde yer almaktadır. Yüzey temizleme çözeltileri üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında özellikle asit geri kazanımına yönelik çalışmaların öne çıktığı görülmektedir. Asit geri kazanımının yanı sıra metal geri kazanımına yönelik çalışmalar da bulunmaktadır.

2001 yılında; metal yüzey temizleme çözeltilerinden membran distilasyonu yolu ile hidroklorik asit geri kazanımına yönelik bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada sıcaklık, basınç ve konsantrasyonun işlem verimine etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda membran distilasyonu yönteminin endüstriyel boyutta kullanılabilir bir yöntem olduğu varılmıştır [18].

Magdalena Regel-Rosocka'nın 2009 yılında çelik üretiminde ortaya çıkan asit çözeltilerinin geri kazanımını yöntemlerini araştırdığı çalışma özellikle dikkat çekmektedir [11].

2011 yılında Frank Rögener ve arkadaşları [13] paslanmaz çelik atık çözeltilerinden metal geri kazanımına yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çözeltilerden krom (Cr) ve nikel (Ni) geri kazanımı için membran elektrolizi yöntemini kullanmış ve akış debisi, metal konsantrasyonu ve elektrik iletkenliği parametrelerinin optimizasyonu üzerine çalışmışlardır.

Yüzey temizleme çözeltilerinden demir ve çinko geri kazanımına yönelik yapılan çalışmalarda özellikle membran yöntemlerinin kullanıldığı göze çarpmaktadır. İyon değişimi yöntemi ile membran tekniklerinin birlikte kullanıldığı hibrit geri kazanım prosesleri ve difüzyon diyaliz yöntemleri de çalışılmaktadır [53-55].

Demir oksit partiküllerinin sprey kavurma yöntemi ile demir (II) klorür çözeltilerinden geri kazanımının Martin Schiemann ve arkadaşlarının laboratuvar ölçekli deneyleri ve nümerik analizleri ile mümkün olduğu gösterilmiştir [21].

Demir ve demir oksit nano partikülleri sahip oldukları özellikler nedeni ile son yıllarda üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Literatüre bakıldığı zama demir ve demir oksit nano partiküllerinin üretimi için sol-gel, alev sentezi ve beraber çöktürme gibi farklı yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. 1980 yılından itibaren Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi ile partikül üretimi konusunda çalışmalara başlanmıştır. Bu yıldan beri metalik, intermetalik ve seramik tozların üretilmesinde USP yöntemi başarı ile kullanılmıştır. Son 10 yıl içerisinde demir, bakır, çinko, kurşun, kobalt ve bu metallerin oksitlerinin üretimi için de kullanılan bu yöntem hem demir oksit üretimi için hem de yüzey temizleme çözeltilerinin geri kazanımı için alternatif bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

2008 yılında yüksek lisans tezi olan çalışmada, USP ve hidrojen redüksiyonu yöntemi ile demir nano partiküllerin üretimi incelenmiştir. Çalışmada USP yöntemi ile üretim ayrıntılı olarak irdelenmiş ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda başlangıç çözeltisi olarak farklı molaritelerde sentetik demir (II) klorür çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 600 °C, 800 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında 1,0 L/dak. hidrojen gazı debisinde ve 1,3 MHz ultrasonik frekans ile deneyler yapılmış ve optimum üretim şartları bulunmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda 800 °C sıcaklık, 1,0 L/dak. H₂ debisi ve 0,01 M başlangıç çözelti konsantrasyonu en uygun demir nano partikül üretim şartlarının olduğu belirlenmiştir [43].

Reto Strobel ve Sotiris E. Pratsinis'in yaptığı çalışmada, manyetit (Fe₃O₄), maghemit (γ -Fe₂O₃) ve wüstit (FeO) alev sentezi yöntemi ile üretilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada demirin oksidasyon seviyesi kullanılan yakıt (CH₄ ve O₂) ve hava bileşiminin oranı ayarlanarak kontrol edilmiştir. Çalışmada iki ayrı başlangıç çözeltisi kullanılmıştır. A çözeltisi olarak 0,65 M demir içeriğine sahip 2:2:1 oranında 2-etilhekzonik asit: tetrahidrofuran: etanol içeren demir (III) nitrik asit ve B çözeltisi 0,9 M demir içeriğine sahip 1:1 oranında tetrahidrofuran ile seyreltilmiş Fe(II)-naftenat kullanılmıştır. Bu çözeltiler 5 ml/dak. debi ile nozüller yardımı ile sisteme beslenmiş ve 1 L/dak. CH₄ ve 2,5 L/dak. O₂ debisi ile yakılmıştır. Oksidasyon seviyesini ayarlamak amacı ile N₂/O₂ gaz karışımı kullanılmıştır. Deneyler sonucunda TEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak maghemit, manyetit ve wüstit tek adımda alev sentezi yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen

partiküllerin ortalama boyutu 50 nm olarak saptanmış ve tüm malzemelerin süper para manyetik özellik gösterdiği görülmüştür [47].

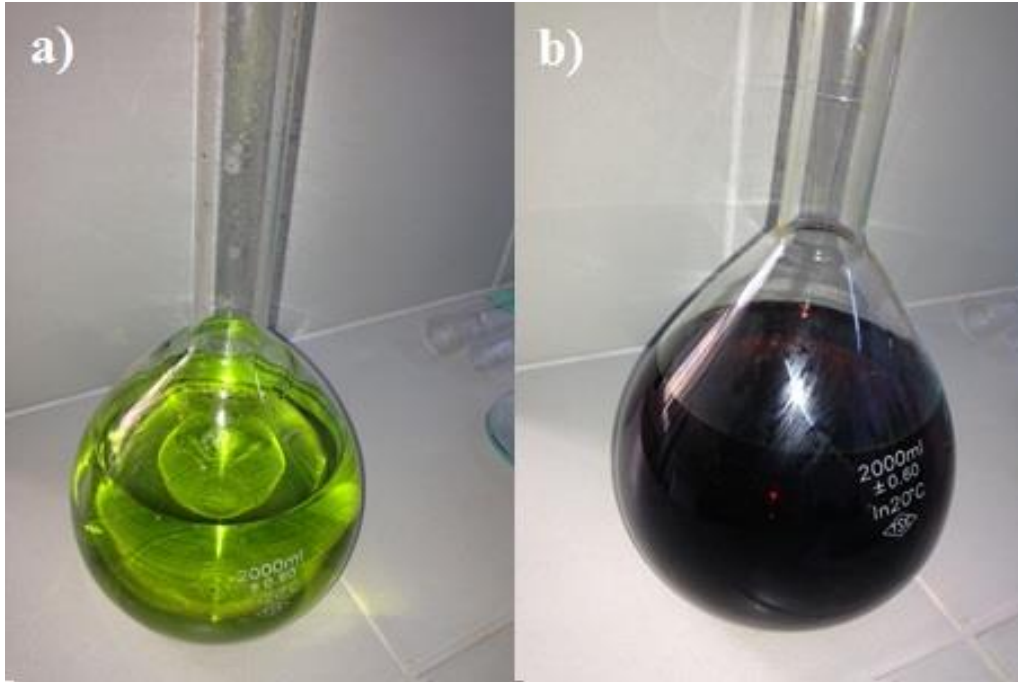
Yüzey temizleme çözeltilerinden nano partikül üretimine yönelik yapılan bir çalışmada ise; süper para manyetik özellik gösteren manyetit partikülleri ultrasonik destekli beraber çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. Deneysel çalışmalarında 40 kHz frekansa sahip ultrasonik reaktör kullanılmış olup sıcaklık 75°C'de sabit tutulmuştur. 2:1 oranında Fe(III)/Fe (II) yüzey temizleme çözeltisi kullanılmıştır. Sonuç olarak 13-23 nm boyutlara sahip manyetit nano partiküllerin üretimi gerçekleştirilmiştir. [56].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 partiküllerini üretmek amacı ile kullanılan malzemeler ve teçhizat tanıtılmıştır. İki farklı başlangıç endüstriyel yüzey temizleme çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmaların yapılışı ve çalışma parametreleri bu bölüm içerisinde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat

Deneysel çalışmalarda iki farklı endüstriyel yüzey temizleme çözeltisi başlangıç çözeltisi olarak kullanılmıştır. **Şekil 6.1**'de resimleri verilen endüstriyel yüzey temizleme çözeltilerinin kimyasal içerikleri **Çizelge 6.1** ve **Çizelge 6.2**'de verilmiştir.



Şekil 6.1: (a) $FeCl_2$ ve (b) $FeCl_3$ endüstriyel yüzey temizleme çözeltileri

Çizelge 6.1 ve **Çizelge 6.2**'de kimyasal bileşimi verilen endüstriyel yüzey temizleme çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 1 ve 1,5 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 6.1: FeCl₂ yüzey temizleme çözeltisi kimyasal analizi (mg/L).

Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu	Ni	Zn	Cr	Cd	Mn	Bi
5377	40892	22,2	10,3	70,8	38,5	0,09	104,7	Eser

Çizelge 6.2: FeCl₃ yüzey temizleme çözeltisi kimyasal analizi (mg/L).

Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu	Ni	Zn	Cr	Cd	Mn	Bi
53776	3780	66,4	30,04	321	81,14	0,08	325	Eser

Toz üretiminin başlangıç adımı olan başlangıç çözeltilerinden aerosol oluşumu için 1,7 MHz frekans değerine sahip ultrasonik atomizör kullanılmıştır. Başlangıç çözeltilerinden elde edilen aerosolün fırın ortamına taşınmasında taşıyıcı gaz olarak; hematit üretiminde hava, manyetit üretiminde azot/hidrojen gaz karışımı ve üretilen partikülleri fırın çıkışındaki gaz yıkama şişelerinde toplamak için kuvars bağlantı ekipmanları ve gaz yıkama şişeleri kullanılmıştır.

Deneyler boyunca aerosol damlacık dönüşümünü gerçekleştirmek amacı ile Nabertherm marka R 50/250/12 model (tek bölge, 1200 °C, 250 mm ısıtma zonlu) tüp fırın kullanılmıştır. Toz partiküllerini toplamak ve saklamak için Merck marka yüksek safiyette etanol kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen partiküller laboratuvar tipi santrifüj cihazında etanol ile yıkanmıştır.

Deneysel çalışmalarda aerosolü taşımak ve indirgemeyi gerçekleştirmek için ayrıca iki farklı seride hava ve azot/hidrojen gaz karışımı ile çalışılmıştır.

6.2 Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği USP sistemi **Şekil 6.2** ve **Şekil 6.3**'de görüldüğü gibi kurulduktan sonra, deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin ilk aşamasında **Çizelge 6.1**'de kimyasal içeriği verilmiş olan klorürlü Fe²⁺ iyonlarınca zengin olan ve Fe³⁺ iyonlarınca zengin olan **Çizelge 6.2**'deki kimyasal bileşime sahip endüstriyel yüzey temizleme çözeltileri kullanılmıştır. **Çizelge 6.3**'de de verilen çalışma şartları ile endüstriyel başlangıç çözeltilerden α-hematit (α-Fe₂O₃) toz partikülleri 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarında 0,7 L/dak. hava debisi, 1,7 MHz ultrasonik frekans kullanılarak 3 saat süreli deneyler sonucunda üretilmiştir.



Şekil 6.2: Kullanılan deney düzeneği



Şekil 6.3: Atomizör ve FeCl_2 çözeltisi.

Çizelge 6.3: Hematit üretimi çalışma şartları.

Başlangıç Çözeltisi	Çalışma Sıcaklığı	Gaz Debisi	Ultrasonik Frekans (MHz)	Çalışma Süresi (Saat)
FeCl ₂	700°C	0,7 L/dak. Hava	1,7	3
	800°C	0,7 L/dak. Hava	1,7	3
	900°C	0,7 L/dak. Hava	1,7	3
FeCl ₃	700°C	0,7 L/dak. Hava	1,7	3
	800°C	0,7 L/dak. Hava	1,7	3
	900°C	0,7 L/dak. Hava	1,7	3

İkinci aşamada manyetit (Fe₃O₄) tozlarının üretilmesi amacı ile α -hematit tozlarının üretimi sırasında kullanılan deney sıcaklıkları aynı şekilde uygulanmıştır. Manyetit tozlarının üretimi için Fe²⁺ ve Fe³⁺ içeren endüstriyel yüzey temizleme çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında, 1,7 MHz ultrasonik frekans kullanılarak 0,7 L/dak. N₂ ve ~0,1 L/dak. H₂ gaz debileri ile gerçekleştirilmiştir. (Bknz. **Çizelge 6.4**)

Çizelge 6.4: Manyetit üretimi çalışma şartları.

Başlangıç Çözeltisi	Çalışma Sıcaklığı	Gaz Debisi	Ultrasonik Frekans (MHz)	Çalışma Süresi (Saat)
FeCl ₂	700°C	0,7 L/dak. N ₂ ~0,1 L/dak. H ₂	1,7	3
	800°C	0,7 L/dak. N ₂ ~0,1 L/dak. H ₂	1,7	3
	900°C	0,7 L/dak. N ₂ ~0,1 L/dak. H ₂	1,7	3
FeCl ₃	700°C	0,7 L/dak. N ₂ ~0,1 L/dak. H ₂	1,7	3
	800°C	0,7 L/dak. N ₂ ~0,1 L/dak. H ₂	1,7	3
	900°C	0,7 L/dak. N ₂ ~0,1 L/dak. H ₂	1,7	3

Fırın içindeki reaksiyonlar sonucu oluşan toz partiküller fırın çıkışına bağlanmış olan yıkama şişelerinde toplanmıştır (Bknz. Şekil 6.4 ve Şekil 6.5). Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen partiküllerin karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu faz, taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektroskopisi analizleri yapılmıştır.



Şekil 6.4: Gaz yıkama şişelerinde toplanan hematit partikülleri.



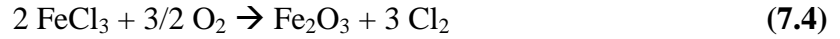
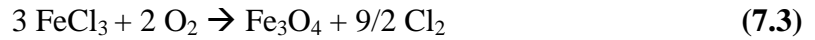
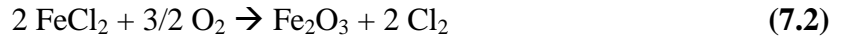
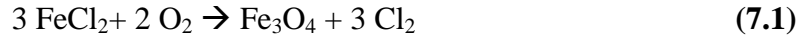
Şekil 6.5: Gaz yıkama şişelerinde toplanan manyetit partikülleri.

7. SONUÇLAR VE İRDELEME

Yapılan deneyler ve gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları bu bölümde verilmiş ve irdelenmiştir.

7.1 Hematit ve Manyetit Oluşumunun Termodinamik Analizi

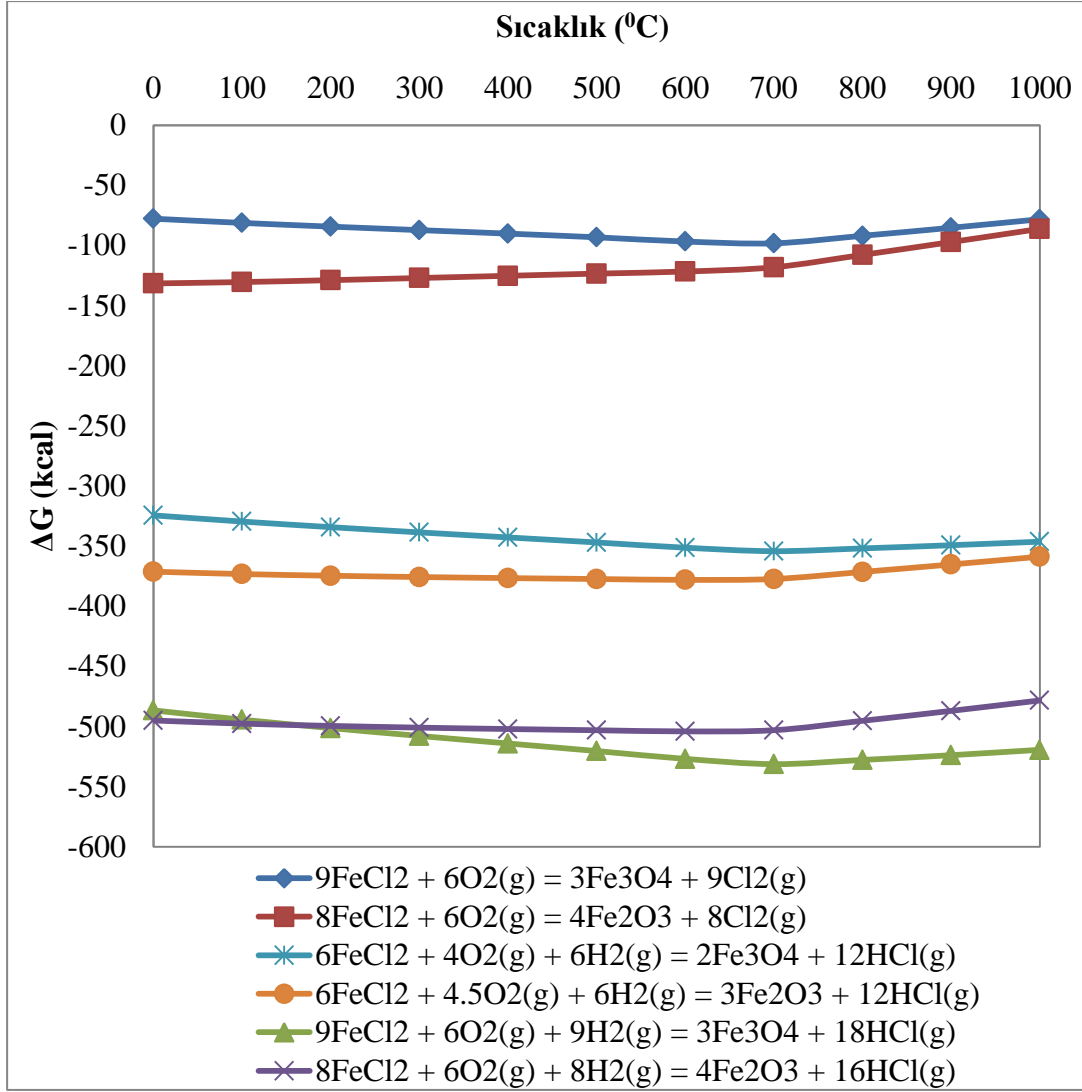
Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de hematit ve manyetitin demir (II) klorür ve demir (III) klorür tuzlarından üretimine ait standart serbest enerji-sıcaklık diyagramları verilmiştir. Diyagramlar incelendiğinde her iki çözeltiden de hava ortamında (Bknz. Eşitlik 7.1-7.4);



7.1-7.4 eşitlikleri uyarınca hematitin (Fe_2O_3) daha kararlı olduğu görülmektedir. Artan sıcaklık ile hematitin manyetit karşısında kararlılığı düşmektedir.

Hidrojen ve oksijen gaz karışımında ise, aynı hidrojen miktarlarında oksijenin hematit/manyetit dönüşümünü kritik bir şekilde etkilediği görülmektedir. Oksijen miktarının fazla olması hematitin oluşumuna neden olmaktadır. Sıcaklık artışının hematitin manyetite karşı kararlılığının azalmasına neden olduğu görülmektedir. Oksijen miktarının kritik rol oynaması ve kontrol edilebilirliği deney düzeneği içerisinde mümkün olmadığından oksijen miktarı sabit kabul edildiğinde* hidrojen gazının manyetiti kararlı hale getirdiği görülmektedir. Bu şartlar altında artan sıcaklıkla manyetitin kararlılığının arttığı görülmektedir.

* Deney sistemi içerisinde oksijen gazı beslenmemiş olup, demir klorür çözeltilerinin oksitlenmesi çözelti içerisindeki sudan sağlanmıştır.

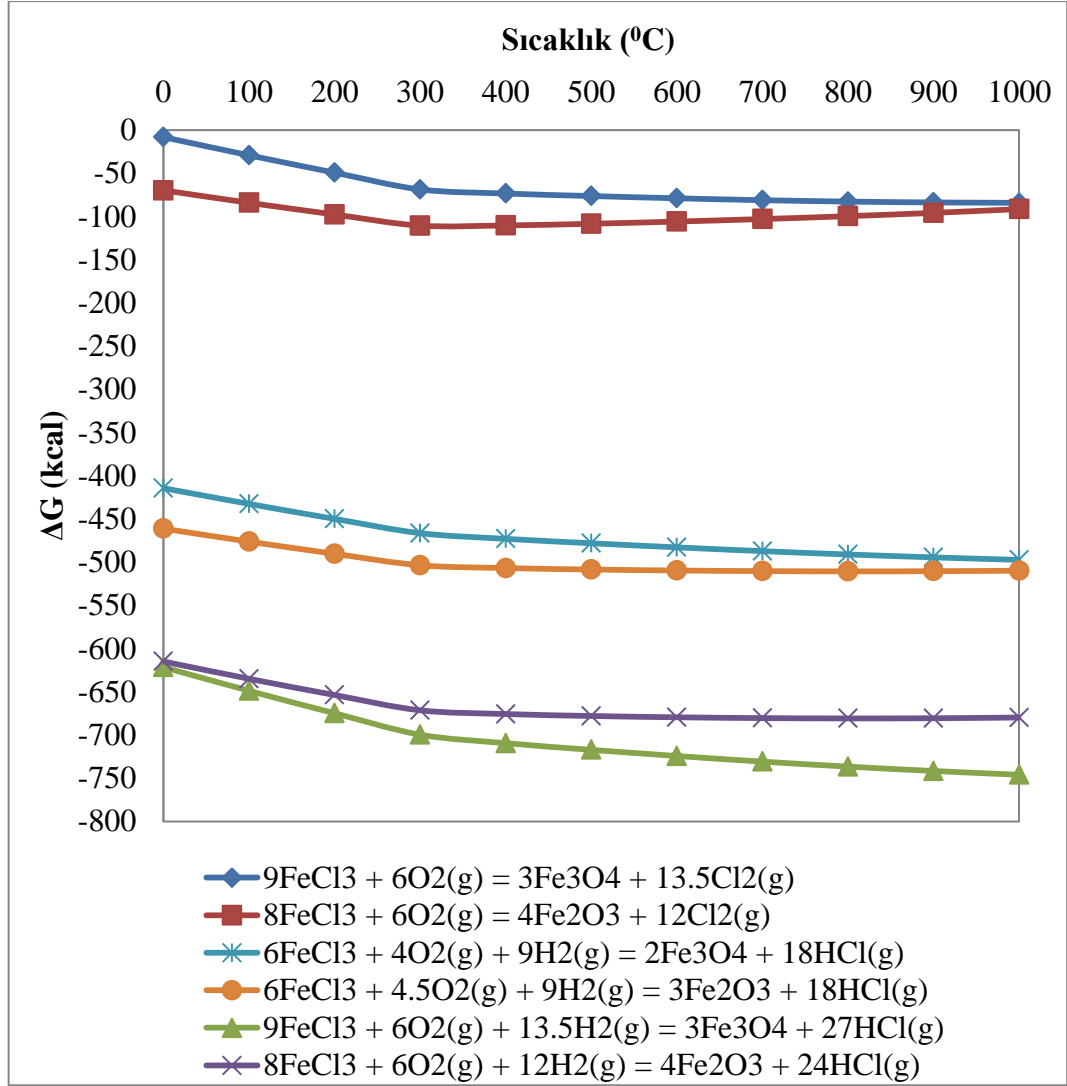


Şekil 7.1: FeCl₂ tuzunun hava ve hava/hidrojen karışımı ile reaksiyonları Gibbs standart serbest enerji değişimi.

Termodinamik inceleme ve yapılan ön deneyler sonucunda 0,7 L/dak. N₂ ve ~0,1 L/dak. H₂ gaz debilerinin manyetit üretimi için ideal gaz bileşimi olduğuna karar verilmiştir.

7.2 X- Işını Difraksiyonu Faz Analizi

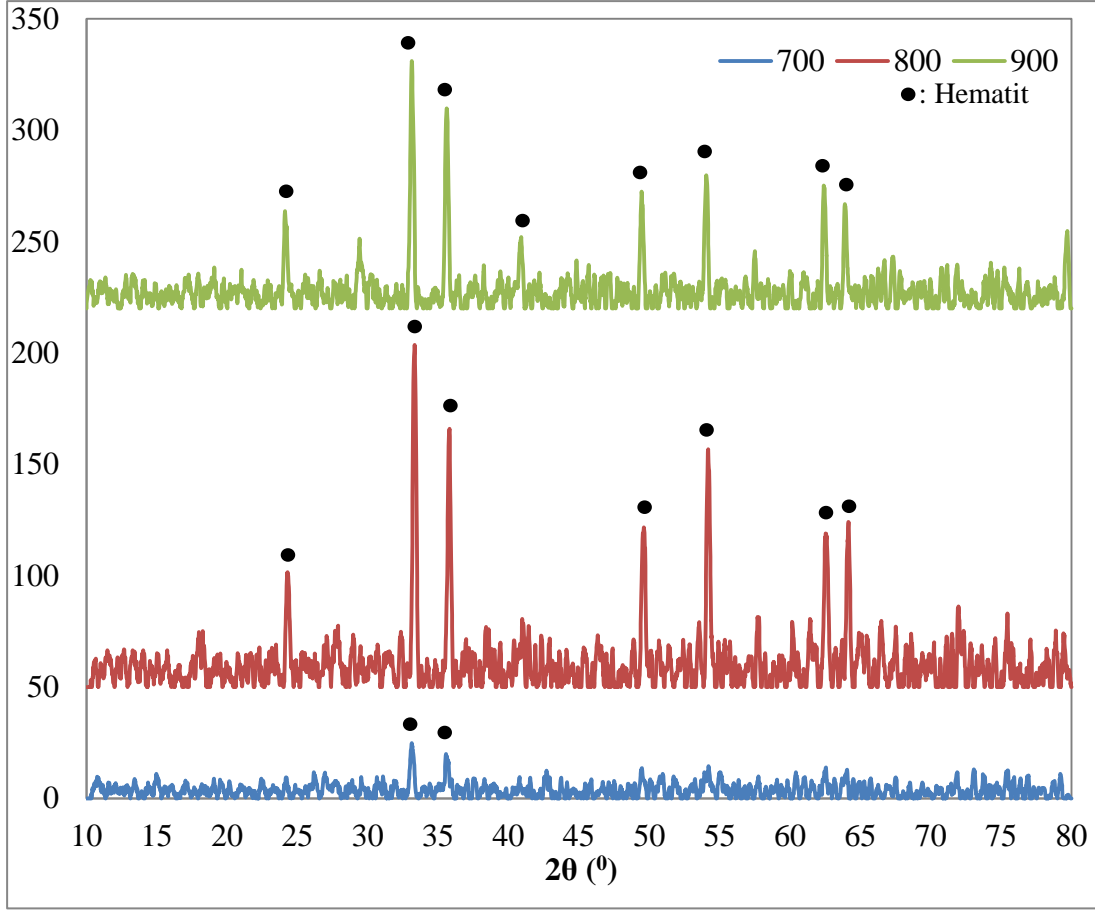
USP yöntemi ile üretilen partiküller için X-ışını difraksiyonu (XRD) faz analizleri Rigaku marka X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerin X-ışını difraksiyonu faz analizi oda sıcaklığında 10-80° arasında, 2°/dak. tarama hızı ve Cu K_α (30kV/15 mA) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 7.2: FeCl₃ tuzunun hava ve hava/hidrojen karışımı ile reaksiyonları Gibbs standart serbest enerji değişimi.

7.2.1 Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) üretimi - XRD faz analizi

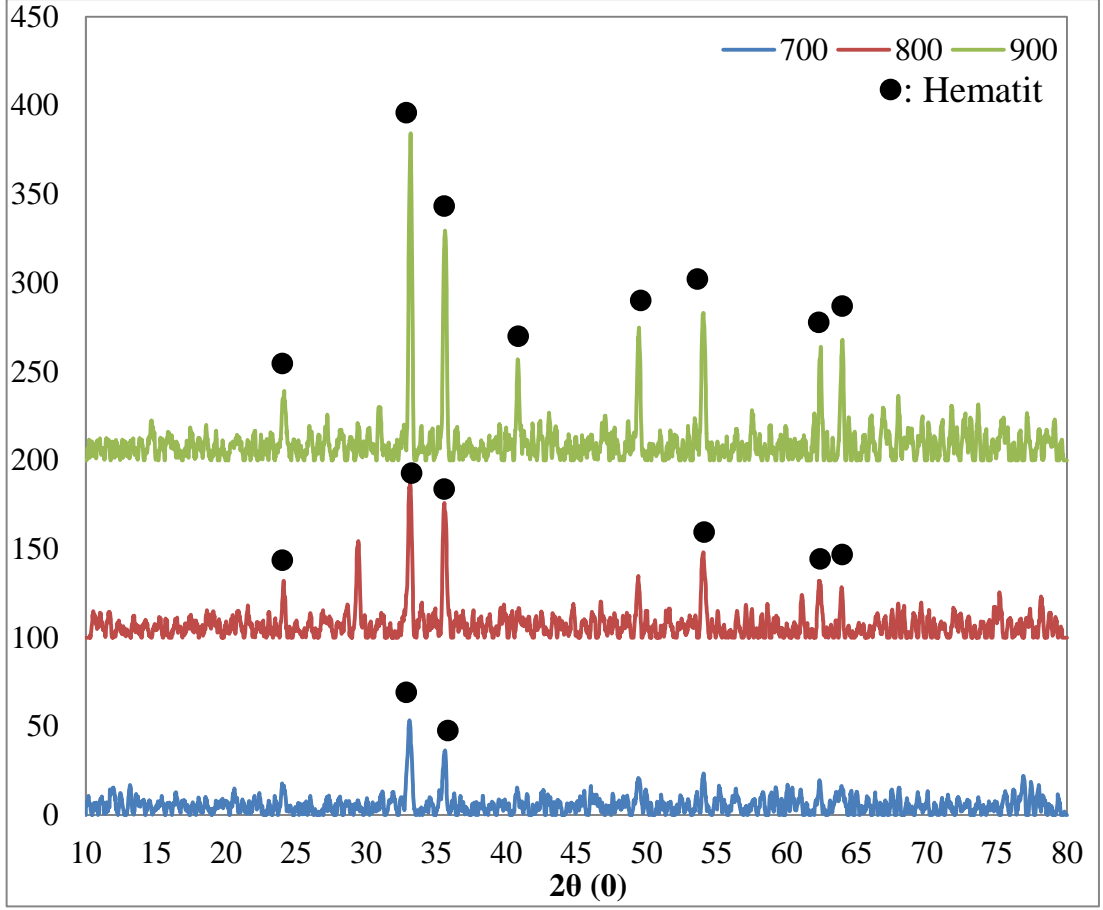
Başlangıç çözeltisi olarak FeCl₂ ve FeCl₃ endüstriyel yüzey temizleme çözeltileri ile 0,7 L/dak. hava debisi ve 700°C, 800°C, 900°C çalışma sıcaklıklarında hematit partikülleri üretmek amacı ile yapılan deneylerin XRD paternleri (Şekil 7.3 ve Şekil 7.4) aşağıda verilmiştir. Bu analizler sonucunda her iki başlangıç çözeltilerden elde edilen partiküllerin rombohedral kristalin yapısına sahip α -hematit partikülleri (JCPDS 033-0664) olduğu analizler sonucunda saptanmıştır.



Şekil 7.3: FeCl₂ çözeltisinden elde edilen α -hematit partiküllerinin XRD paternleri.

Şekil 7.3'de 800°C ve 900°C sıcaklıklarında yapılan deneylerin XRD paternlerinde yalnızca α -hematite ait (012), (104), (110), (024), (116), (214), (300) düzlemlerinin pikleri görülmektedir. 900°C'de yapılan deneyde hematite ait 40°'deki (113) düzlemine ait pik de görülmektedir. 700°C çalışma sıcaklığına sahip deneylerin XRD paterninde ise α -hematite ait (104) ve (110) pikleri görülmektedir.

700°C sıcaklık değerlerinde elde edilen paternlerde α -Fe₂O₃'e ait piklerin tespitinde zorlanılmıştır. Bunun sebebi ise numune hazırlama aşamasında karşılaşılan bir takım kısıtlamalardan dolayı düşük şiddetler elde edilmesi ve bazı piklerin gürültü bölgesi içinde kalması olarak gösterilebilir.



Şekil 7.4: FeCl₃ çözeltisinden elde edilen α -hematit partiküllerinin XRD paternleri.

Şekil 7.4'deki XRD paterninde demir (II) klorür çözeltisinden yapılan deneylerde olduğu gibi 800°C ve 900°C sıcaklıklarında yalnızca α -hematit ait (012), (104), (110), (024), (116), (214), (300) düzlemlerinin pikleri görülmektedir. 900°C'de yapılan deneyde hematite ait 40°'deki (113) düzlemine ait pik de görülmektedir. 700°C çalışma sıcaklığına sahip deneylerin XRD paterninde ise α -hematite ait (104) ve (110) pikleri görülmektedir.

X-ışınları analizinin gerçekleştirilmesinin diğer bir amacı da, partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternlerini kullanarak kristal boyutu ile pik genişliği arasındaki ilişkiyi veren **Eşitlik 7.5**'teki Scherrer formülü yardımıyla kristal boyutunu hesaplamaktır.

$$t = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (7.5)$$

Bu eşitlikte;

K, 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit değeri,

λ , kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu (Cu K_{α1} = 1,541874 Å),

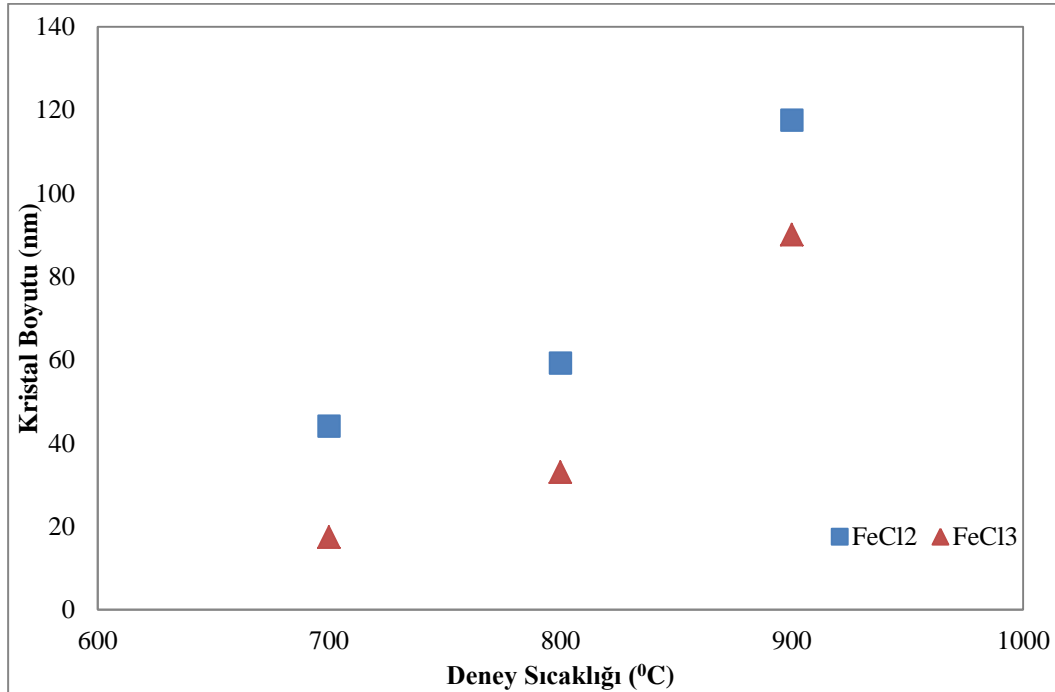
B, pikin radyan cinsinden genişliğini,

θ , Bragg açısını ve t , kristal boyutunu ifade etmektedir.

FeCl_2 ve FeCl_3 için hesaplanan kristal boyutları;

Demir (II) klorür başlangıç çözeltisinden 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında USP tekniği ile üretilen α -hematit partikülleri için kristalin boyutları sırası ile; 44,1, 59,2 ve 117,6 nm olarak hesaplanmıştır.

Demir (III) klorür başlangıç çözeltisinden 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında USP tekniği ile üretilen α -hematit partikülleri için kristalin boyutları sırası ile; sırası ile; 17,4, 33, 90,1 nm olarak hesaplanmıştır. İki farklı başlangıç çözeltisinden üretilen partiküllerde sıcaklık artışı ile kristal boyutlarının değişimi Şekil 7.5’da verilmiştir.



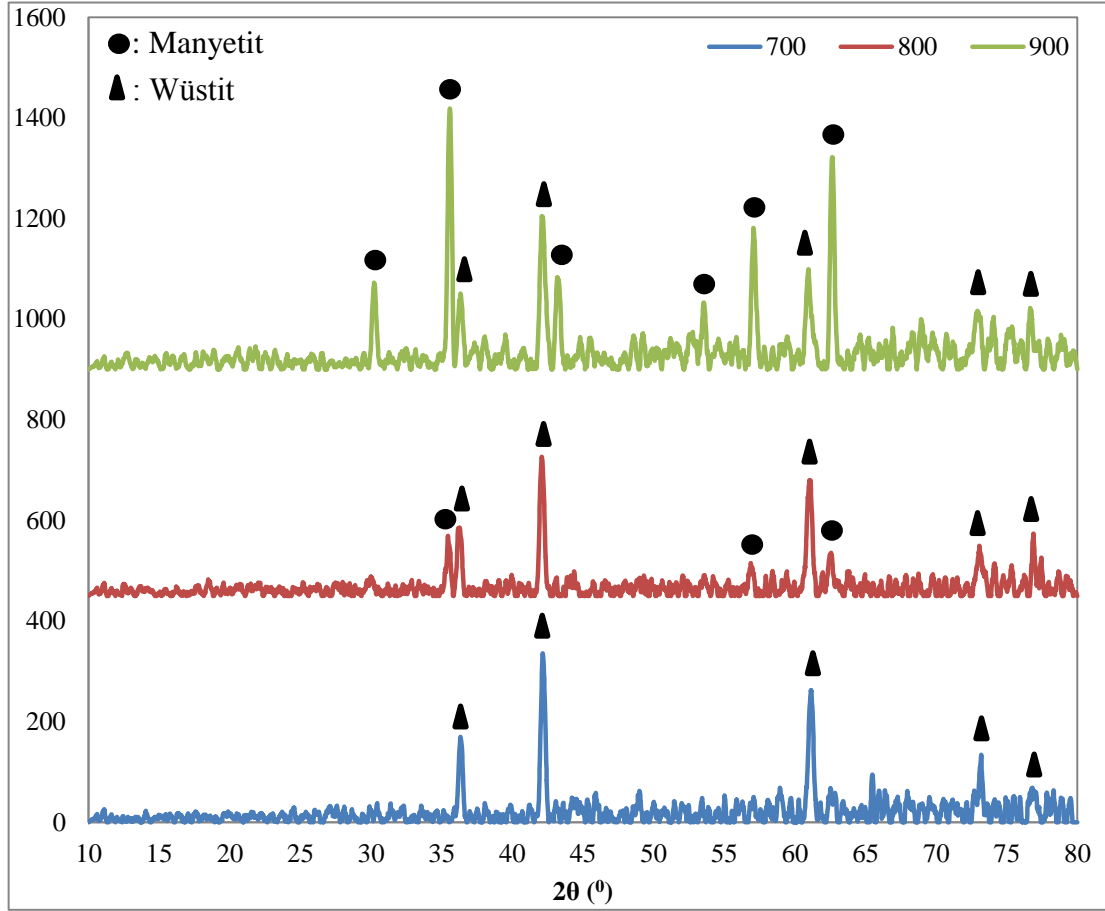
Şekil 7.5: Kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi.

Hesaplamalar sonucunda artan sıcaklık ile kristal boyutunun arttığı ve demir (III) klorürden elde edilen partiküllerin kristal boyutlarının, demir (II) klorürden elde edilen partiküllerden daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.

7.2.2 Manyetit (Fe_3O_4) üretimi - XRD faz analizi

İkinci grup deneysel çalışmalarda; manyetit üretimi için 0,7 L/dak. N_2 ve ~0,1 L/dak. H_2 debisi, 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıkları ve farklı konsantrasyondaki FeCl_2 ve FeCl_3 başlangıç çözeltilerinden USP tekniği ile yapılan

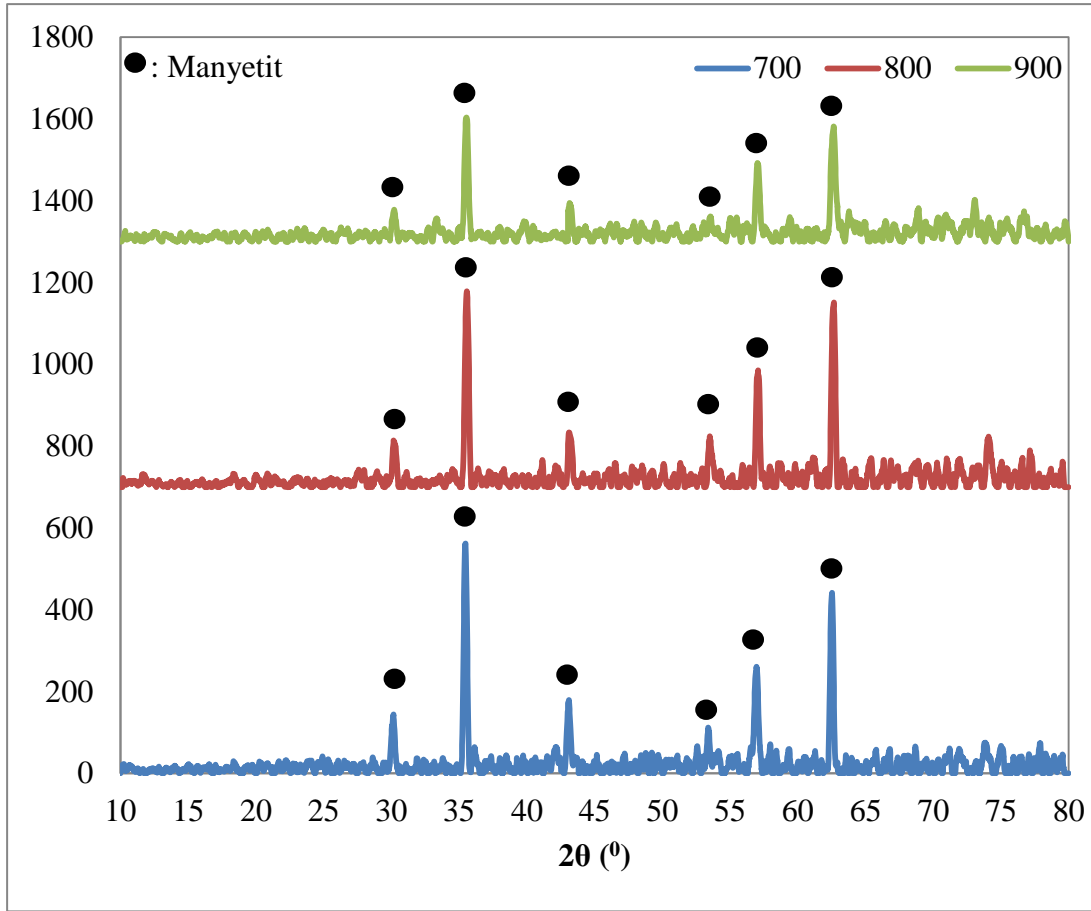
manyetit partiküllerinin üretimine ait deneylerin XRD paternleri Şekil 7.6 ve Şekil 7.7’de verilmiştir.



Şekil 7.6: FeCl₂ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin XRD paternleri.

Şekil 7.6’da demir (II) klorür çözeltisinden üretilen manyetit partiküllerinin XRD paternleri görülmektedir. Faz analizleri sonucunda 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında elde edilen partiküllerin yapısında manyetit ve wüstitin (JCPDS 01-074-1881) beraber bulunduğu saptanmıştır. 700°C’de ise wüstit tek faz olarak bulunmaktadır. 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarına ait XRD paterninde wüstitin (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine ait pikler görülmektedir. 800°C ve 900°C’deki XRD paternlerinde wüstit pikleri ile birlikte manyetite (JCPDS 086-1337) ait (311), (511) ve (440) düzlemlerinin pikleri ve 900°C’de bu üç pike ek olarak (220), (400) ve (422) düzlemlerinin pikleri de bulunmaktadır.

700°C ‘de demir (II) klorür parçalandıktan sonra wüstite kadar indirgenmediği gözlenmiştir. 800°C ve 900°C’de manyetit ile wüstitin beraber rastlanmasının sebebi; demir (II) klorürün parçalandıktan sonra sıcaklık ile reaksiyon süresinin kısalması sonucu tüm partiküllerin wüstite indirgenmediği düşünülmektedir.



Şekil 7.7: FeCl₃ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin XRD paternleri.

Şekil 7.7'deki faz analizi sonucunda demir (III) klorür çözeltisinden elde edilen partiküllerin kübik kristal yapısına sahip manyetit partikülleri (JCPDS 086-1337) olduğu saptanmıştır. Yapılan analizler sonucu diyagramlardaki piklerin manyetite ait (220), (311), (400), (422), (511), (440) düzlemlerine ait pikler olduğu belirlenmiştir.

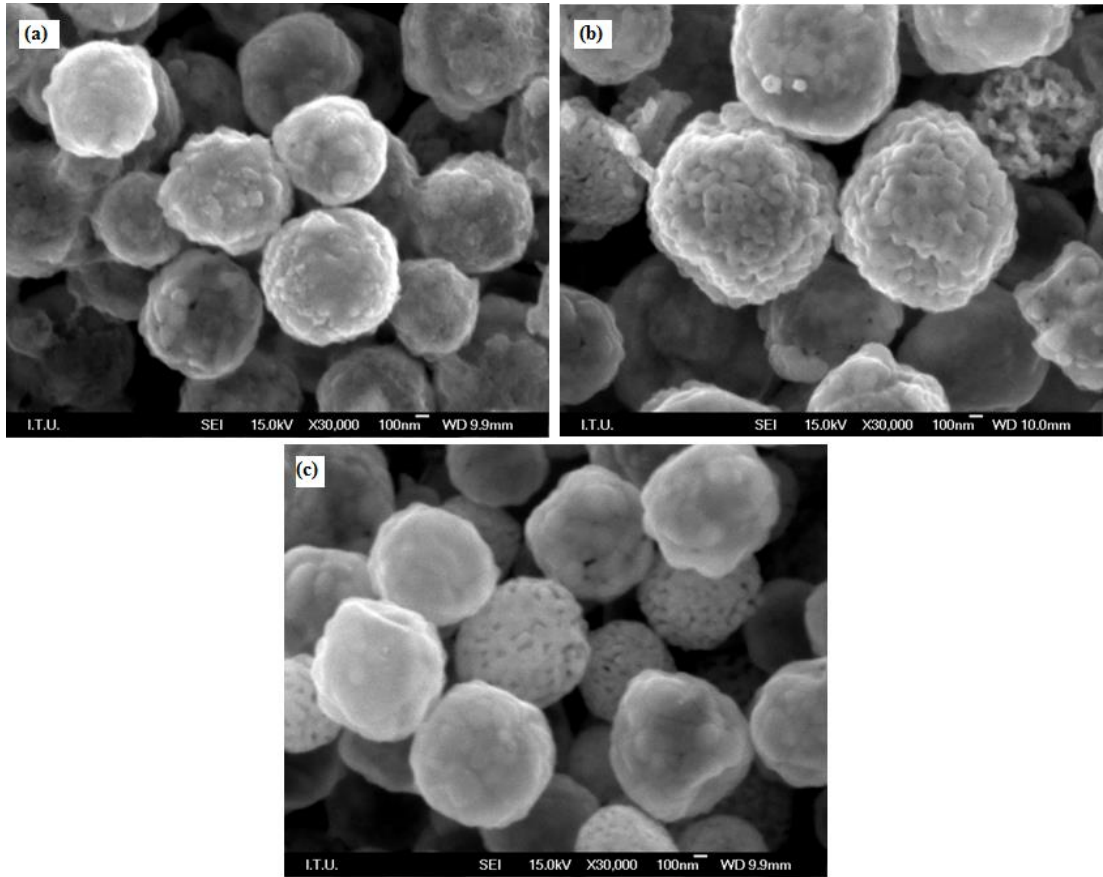
7.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi ve Enerji Dağılım Spektroskopisi

Partikül boyutu ve morfolojisi analizlerini yapmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonucu alınan görüntüler ve enerji dağılım spektroskopisi sonuçları bu bölümde verilmiştir.

Her iki deney serisi için ayrı ayrı SEM görüntüleri alınmış olup, görüntüler deney grubu ve her sıcaklık için karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

7.3.1 Hematit (α -Fe₂O₃) üretimi - SEM ve EDS analizi

Şekil 7.8’de FeCl₂ başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilmiş hematit partiküllerinin 30.000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.

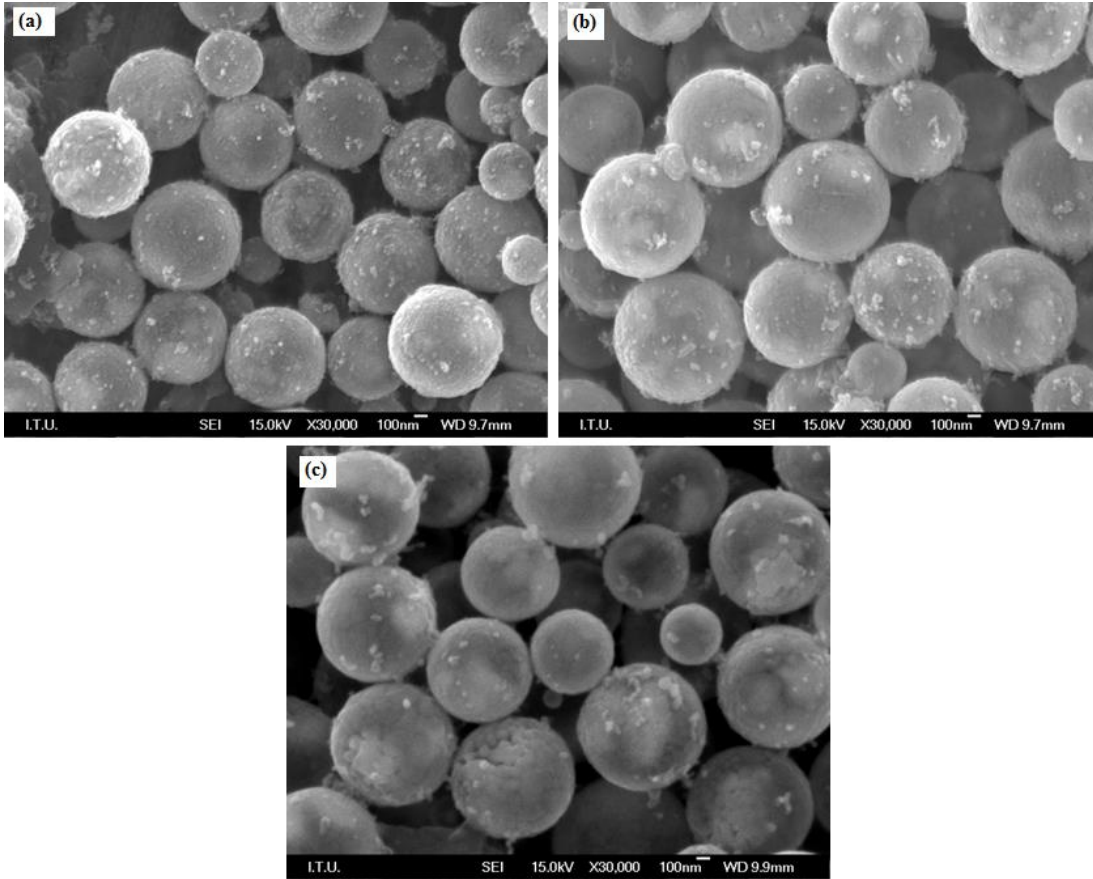


Şekil 7.8: (a) 700°C, (b) 800°C ve (c) 900°C sıcaklıklarında FeCl₂ çözeltisinden elde edilen partiküllerin 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

SEM fotoğraflarından üretilen birincil partiküllerin boyutunun 100nm’den daha küçük olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ikincil partiküllerin küresele yakın bir morfolojide olduğu ve partiküllerin artan çalışma sıcaklığı ile birlikte aktif

sinterlenme etkisi göstererek aglomere olduğu -partikül boyutlarının arttığı-görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte partikül boyut dağılımının daha homojen olduğu gözlenmiştir. Hematit partiküllerinin poroz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu da görülmektedir.

Demir (III) klorür başlangıç çözeltisine sahip partiküllerin 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri **Şekil 7.9**'de verilmiştir. SEM görüntülerinde demir (III) klorürden üretilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin demir (II) klorür başlangıç çözeltisinden elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinden daha pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Demir (II) klorürden elde edilen partiküllerde olduğu gibi demir (III) klorürden elde edilen partiküllerde de sıcaklık artışı ile sinterlenme etkisi partikül boyutlarını arttırmıştır.



Şekil 7.9: (a) 700°C,(b) 800°C ve (c) 900°C sıcaklıklarında FeCl₃ çözeltisinden elde edilen partiküllerin 30.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

SEM görüntülerden, 700, 800 ve 900 °C'de her iki çözeltiden de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin küresel morfolojide olduğu görülmektedir.

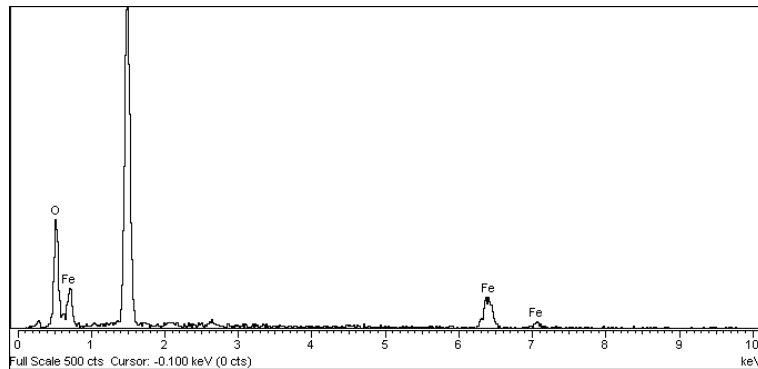
Boyut dağılımı ve partikül boyutu olarak en homojen yapıya sahip partiküller 800°C’de demir (III) klorürden üretilen partiküllerde görülmektedir.

Çizelge 7.1’de SEM görüntüleri üzerinden hesaplanan ortalama partikül boyutları verilmiştir. Deney sıcaklıklarındaki artış ile ortalama partikül boyutlarında artış çizelgeden de görülmüştür.

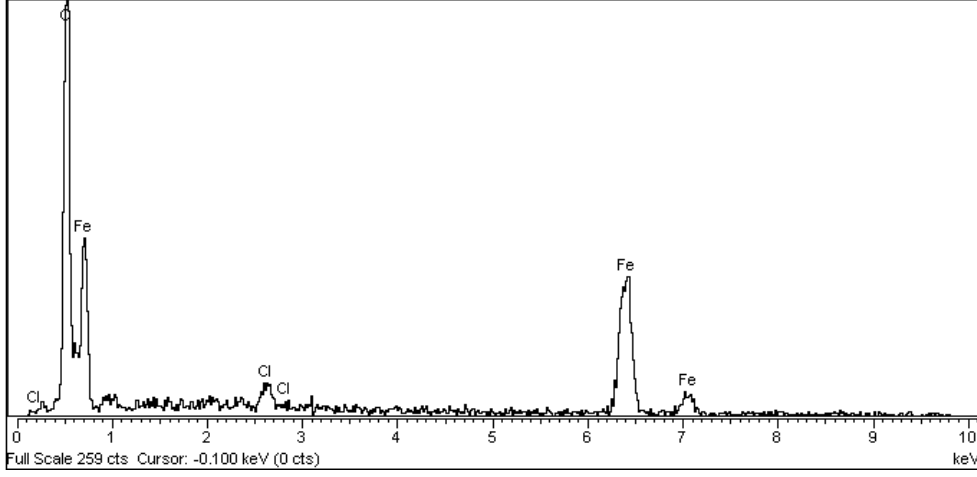
Çizelge 7.1: Ortalama partikül boyutları.

Başlangıç Çözeltisi	Sıcaklık (°C)	Ortalama Partikül Boyutu (µm)
FeCl ₂	700	0,93
	800	1,1
	900	1,2
FeCl ₃	700	0,72
	800	0,84
	900	0,86

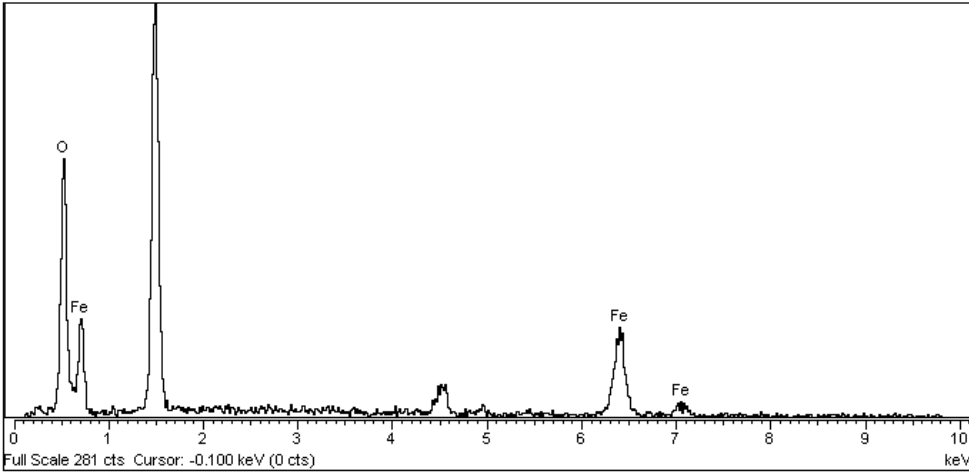
Şekil 7.10, **Şekil 7.11** ve **Şekil 7.12**’de demir (II) klorür çözeltisinden üretilen hematit partiküllerinin EDS analizi sonuçları verilmiştir. Analiz sonucunda hematitin bileşenleri demir ve oksijenin yanı sıra 700°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarındaki deneylerde alüminyum saptanmıştır. Bunun sebebi analiz için kullanılan altlığın alüminyum olmasından kaynaklanmaktadır. **Şekil 7.11**’de rastlanan klor piki ise deneyler sonunda yapılan yıkama işleminin yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen partiküller en az üç yıkama işleminden geçtikten sonra herhangi bir klor pikine rastlanmamıştır.



Şekil 7.10: FeCl₂ çözeltisinden 700°C’de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin EDS analizi.

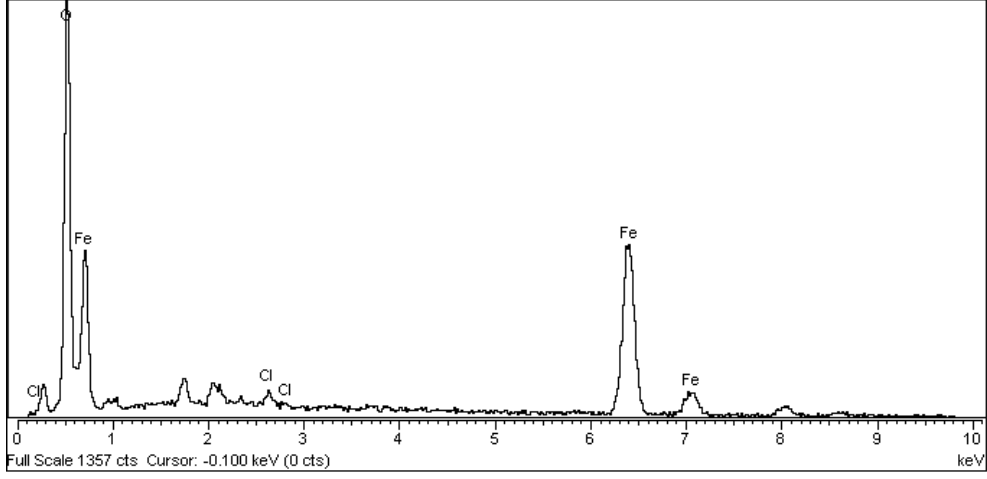


Şekil 7.11: FeCl₂ çözeltisinden 800°C’de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin EDS analizi.

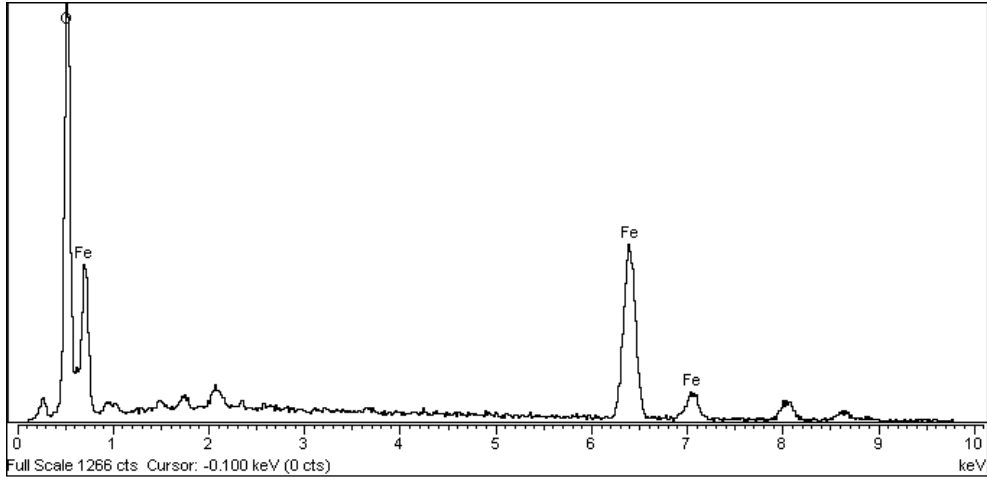


Şekil 7.12: FeCl₂ çözeltisinden 900°C’de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin EDS analizi.

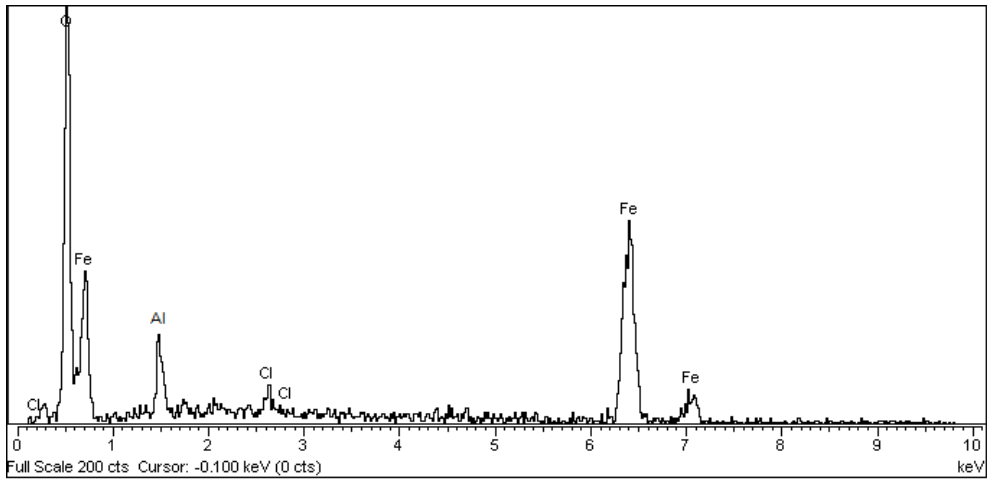
Şekil 7.13, **Şekil 7.14** ve **Şekil 7.15**’de demir (III) klorür çözeltisinden üretilen hematit partiküllerinin EDS analizleri verilmiştir. Demir ve oksijenin yanında demir (II) klorür çözeltisinden elde edilen EDS analizlerinde olduğu gibi 900°C’deki deneyin EDS analizinde alüminyum pikine rastlanmıştır. Bu kullanılan altlıktan gelmektedir (Bknz. **Şekil 7.15**). **Şekil 7.14** ve **Şekil 7.15**’de yıkamanın iyi olmamasından dolayı başlangıç çözeltisinden kaynaklanan klor piklerine rastlanmıştır.



Şekil 7.13: FeCl₃ çözeltisinden 700°C’de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin EDS analizi.



Şekil 7.14: FeCl₃ çözeltisinden 800°C’de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin EDS analizi.

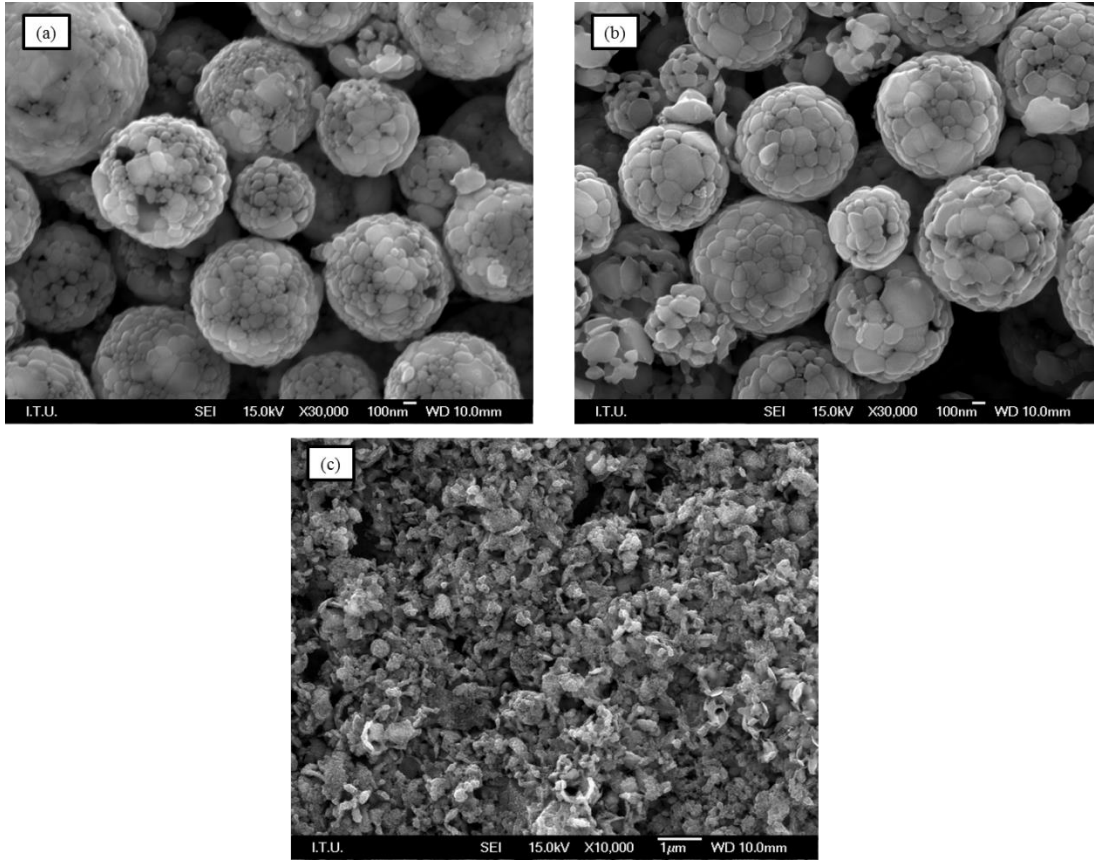


Şekil 7.15: FeCl₃ çözeltisinden 900°C’de elde edilen α -Fe₂O₃ partiküllerinin EDS analizi.

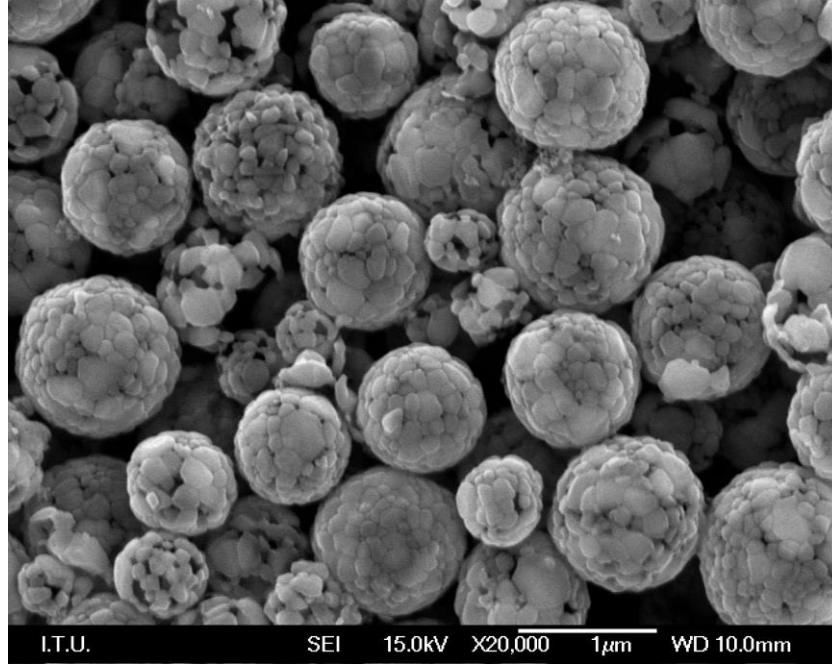
7.3.2 Manyetit (Fe₃O₄) üretimi - SEM ve EDS analizi

Şekil 7.16'da demir (III) klorür başlangıç çözeltisinden USP tekniği ile 700°C ve 800°C'de üretilen manyetit partiküllerinin 30.000 büyütmedeki, 900°C'de üretilen manyetiti partiküllerinin ise 10.000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir.

Görüntüler incelendiğinde fırın içerisinde oluşan birincil partiküllerin aglomere olarak küresel morfolojiye sahip partiküller oluşturduğu görülmektedir. Birincil partiküller, ikincil partikülleri oluştururken bir kabuk yapısı oluşturarak içi boş ikincil partikülleri meydana getirmiştir. Şekil 7.17'de oluşan ikincil partiküllerin kabuk yapısının bozulduğu ve ya küresel yapıdaki partiküllerin içerisindeki boşluklar görülmektedir.



Şekil 7.16: (a) 700°C, (b) 800°C ve (c) 900°C sıcaklıklarında FeCl₃ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin SEM görüntüleri.



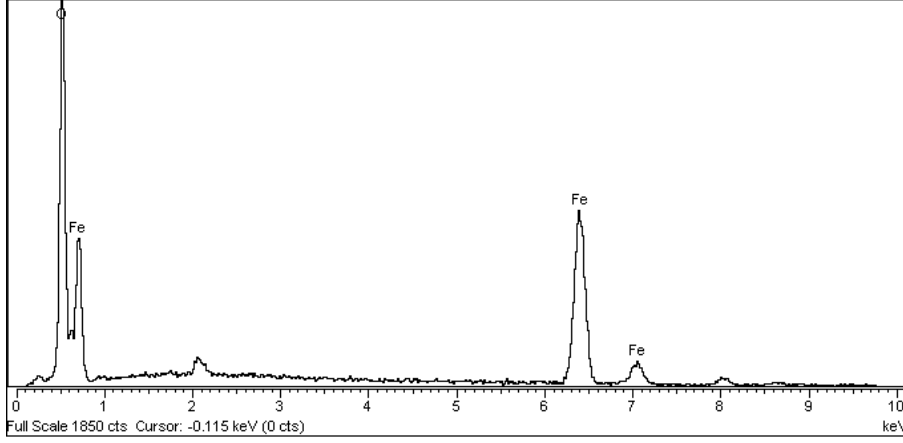
Şekil 7.17: 800°C’de FeCl₃ çözeltisinden elde edilen manyetit partiküllerinin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüsü.

Çizelge 7.2’de SEM görüntüleri üzerinden hesaplanan ortalama partikül boyutları verilmiştir. Deney sıcaklıklarındaki artış ile ortalama partikül boyutlarında artış çizelgeden de görülmüştür. 900°C’deki deneyde ise düzgün bir morfoloji gözlemlenmediğinden dolayı ortalama partikül boyutu hesaplanamamıştır. SEM görüntülerinden **Çizelge 7.2’**de boyut dağılımı verilen ikincil partikülleri oluşturan birincil partiküllerin ortalama boyutlarının 100 nm’den küçük olduğu görülmüştür.

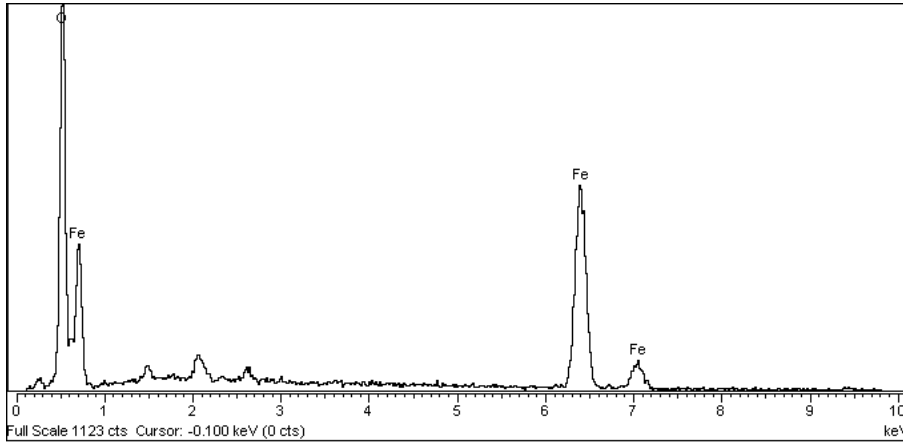
Çizelge 7.2: Demir (III) klorür çözeltisinden elde edilen partiküllerin ortalama boyutları.

Başlangıç Çözeltisi	Sıcaklık (°C)	Ortalama Partikül Boyutu (µm)
FeCl ₃	700	0,98
	800	1,06
	900	-

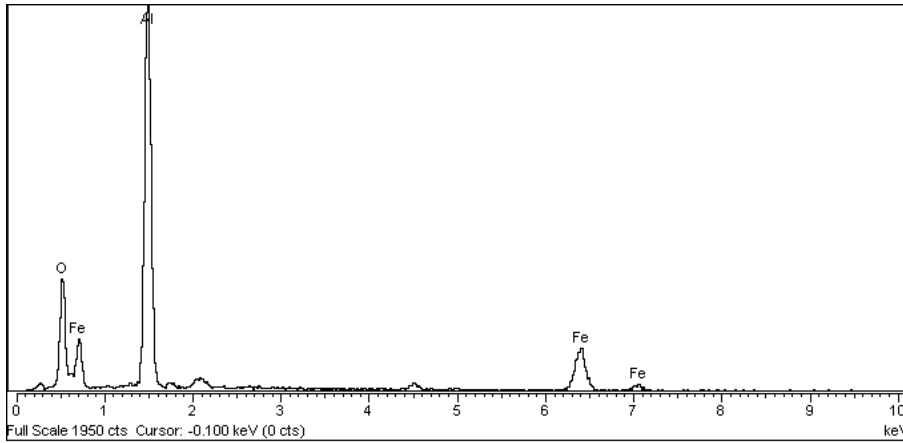
Şekil 7.18, **Şekil 7.19** ve **Şekil 7.20’**de deneyler sonucunda üretilen manyetit partiküllerinin EDS analizleri verilmiştir. Analiz sonucunda demir ve oksijen dışında herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. **Şekil 7.20’**de kullanılan alüminyum altılığa bağlı olarak alüminyum piki görülmektedir.



Şekil 7.18: FeCl_3 çözeltisinden 700°C 'de elde edilen manyetit partiküllerinin EDS analizi.



Şekil 7.19: FeCl_3 çözeltisinden 800°C 'de elde edilen manyetit partiküllerinin EDS analizi.



Şekil 7.20: FeCl_3 çözeltisinden 900°C 'de elde edilen manyetit partiküllerinin EDS analizi.

8. GENEL SONUÇLAR

- 1) Demir (II) ve demir (III) klorür endüstriyel yüzey temizleme çözeltilerinden ultrasonik spreylendirilmiş yöntemle mikron altı boyutta hematit ve manyetit partikülleri üretilmiş ve USP tekniğinin bu çözeltileri işlemede alternatif bir yöntem olabileceği belirlenmiştir.
- 2) Demir (II) ve demir (III) klorür endüstriyel yüzey temizleme çözeltilerinden ortalama 900 nm büyüklüğünde rombohedral kristal yapısına sahip α -hematit partikülleri üretilmiştir.
- 3) α -Hematit partiküllerinin üretiminde yüzey morfolojisi ve boyut dağılımı dikkate alındığında, optimum üretim şartları için demir (III) klorür çözeltisinden 800°C'de üretim yapılabileceği belirlenmiştir.
- 4) Demir (III) klorür endüstriyel yüzey temizleme çözeltisinden tek adımda USP yöntemi ile 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında H₂ ortamında mikron altı boyutta manyetit partikülleri başarı ile üretilmiştir.
- 5) Demir (III) klorür endüstriyel yüzey temizleme çözeltilerinden ortalama 1 mikron büyüklüğünde kübik kristal yapısına sahip manyetit partikülleri üretilmiştir.
- 6) Manyetit partiküllerinin üretiminde yüzey morfolojisi ve boyut dağılımı dikkate alındığında, optimum üretim şartları için demir (III) klorür çözeltisinden 800°C'de üretim yapılabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] **Türkiye Demir Çelik Üreticileri Derneği.** *Türkiye Demir Çelik Üreticileri Derneği.* [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 12 Ekim 2012.] <http://www.d cud.org.tr/tr/page.asp?id=6>.
- [2] **Demir Çelik Üreticileri Derneği,** (2013). *Türkiye Yassı Ürün Üretim ve İhracat Değerleri.* Kişisel Görüşme
- [3] **Çelik İhracatçıları Birliği,** (2013). *Türkiye Yassı Ürün Üretim ve İhracat Değerleri.* Kişisel Görüşme
- [4] **Koca, M. A.,** (2008). *Türk Demir Çelik Sanayii İçin Strateji Önerileri: Bütünleşme ve Ortak Girdi Temini.* Devlet Planlama Teşkilatı2008.
- [5] **Tongpool, R., et al.,** (2010). Analysis of steel production in Thailand: Environmental impacts and solutions.
- [6] **Regel-Rosocka, M.,** (2009). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing, "Seciton 3, Hazards to the environment". *Journal of Hazardous Metals.*
- [7] **Patil, D., Patil, V. ve Patil, P.,** (2010). Highly sensitive and selective LPG sensor based on α -Fe₂O₃ nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical.*
- [8] **Xu, P., et al.,** (2011). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment.*
- [9] **Gupta, A. K. ve Gupta, M.,** (2004). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials.*
- [10] **Wang, Y., et al.,** (2008). Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical.*
- [11] **Regel-Rosocka, M.,** (2009). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials.*

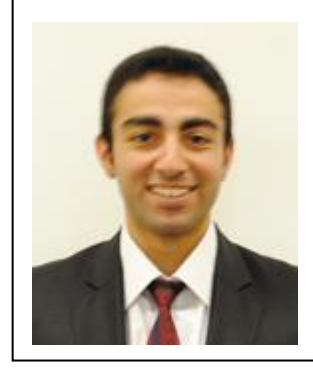
- [12] **Kladnig, W. F.**, (2008). New Development of Acid Regeneration in Steel Pickling Plants. *Journal of Iron and Steel Research*.
- [13] **Rögener, F., et al.**, (2011). Metal Recovery from Spent Stainless Steel Pickling Solutions. *Resources, Conservation and Recycling*.
- [14] **Konishi, Y., Nomura, T. ve Mizoe, K.**, (2004). A New Synthesis Route From Spent Sulfuric Acid Pickling Solution. *Hydrometallurgy*.
- [15] **Orhan, G.**, (2001). *Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu*. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi.
- [16] **Luo, J., et al.**, (2010). Diffusion Dialysis-Concept, Principle and Applications. *Journal of Membrane Science*.
- [17] **Zeng, L.**, (2010). The Prospective Application of Membrane Distillation in the Metallurgical Industry. *Membrane Technology*. s. 6-10.
- [18] **M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W. Morawski.**, (2001). Recovery of Hydrochloric Acid From Metal Pickling Solutions. *Separation and Purification Technology by membrane distillation*.
- [19] **M. Tomaszewska, A. Mientka.** (2007). Separation of HCl from HCl - H₂SO₄ Solutions by Membrane Distillation
- [20] **Hock, S. J.**, (2009). *Precipitation of Hematite and Recovery of Hydrochloric Acid from Aqueous Iron(II, III) Chloride Solutions by Hydrothermal Processing*. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University. Montreal, Canada. Yüksek Lisans Tezi.
- [21] **Schiemann, M., et al.**, (2012). Spray roasting of iron chloride FeCl₂: laboratory scale experiments and a model for numerical Simulation. *Powder Technology*.
- [22] **Cheremisinof, N. P.**, (1993). *Water Treatment and Waste Recovery*.
- [23] **Khiari, B., et al.**, (2004). *Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station*.

- [24] **Kılıç, Y. ve Timur, S.**, (2012). Çürük Asit Değerlendirme ve Rejenerasyon Yöntemleri - II. *Galvaniz Dünyası - Genel Galvanizciler Derneği*. Sayı 2.
- [25] **Lena, D.**, (2010). *Treatment of Spent Pickling Acid from Stainless Steel Production*. Industrial Ecology, Royal Institute of Technology. Stockholm. Master Tezi.
- [26] **Nemerow, N.**, (2007). Chapter 3 - Neutralization. *Industrial Waste Treatment: Contemporary Practice and Vision for the Future*. s.l. : Elsevier Inc., s. 35-44.
- [27] **Archana, A. ve Sahu, K. K.** (2009). An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials*.
- [28] **Gupta, C.K.**, (2005). *Extractive Metallurgy of Rare earths*.
- [29] **Marinsky, J. A. ve Marcus, Y.**, (1995). *Ion Exchange and Solvent Extraction*. ISBN: 0-8247-9382-X.
- [30] **Forsberg, K. M. ve Rasmuson, A. C.**, (2010). Crystallization of Metal Fluoride Hydrates from Mixed Hydrofluoric and Nitric Acid Solutions, Part I, Iron (III) and Chromium (III). *Journal of Crystal Growth*.
- [31] **Forsberg, K. M. ve Rasmuson, A. C.**, (2007). Recycling of Waste Pickle Acid by Precipitation of Metal. *Minerals Engineering*.
- [32] **Sartor, M., et al.**, (2009). Removal of Iron Fluorides From Spent Mixed Acid Pickling Solutions by Cooling Precipitation at Extreme Temperatures. *Chemical Engineering Journal*.
- [33] **Aguliar, M. ve Cortina, J. L.**, (2008). *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*. ISBN: 978-0-8247-4015-3.
- [34] **Şahin, İ.**, (2008). *Amonyaklı Çözeltilerden Kobaltın Sıvı Membran Prosesiyle Selektif Olarak Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi*. Sakarya Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.

- [35] **Yıldız, Y.**, (2008). *Sulu Çözeltilerden Kobalt Ve Nikelin Sıvı Membranlarla Ayırılması*. Sakarya Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
- [36] **Özgür, C. ve Şan, O.**, (2011). The Effect of Reactor Temperature Gradient on Microstructures of Sodium Borosilicate Glass Powders Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. *Ceramic International*.
- [37]. **Gürmen, S., et al.**, (2009). Nanocrystalline Spherical Iron–Nickel (Fe–Ni) Alloy Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR). *Journal of Alloys and Compounds*.
- [38]. **Eslamian, M. ve Ashgriz, N.**, (2006). Effect of Precursor, Ambient Pressure, and Temperature on the Morphology, Crystallinity, and Decomposition of Powders Prepared by Spray Pyrolysis and Drying. *Powder Technology*.
- [39]. **Caiut, J. M. A., et al.**, (2008). Elaboration of Boehmite Nano-Powders by Spray-Pyrolysis. *Powder Technology*.
- [40]. **Bang, J. H ve Suslick, K. S.**, (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*.
- [41]. **Gürmen, S., Stopic, S. ve Friedrich, B.**, (2006). Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis.
- [42]. **Salas, G., Costo, R. ve Morales, M. P.**, (2012). Synthesis of Inorganic Nanoparticles. *Frontiers of Nanoscience*. Chapter 2.
- [43]. **Ebin, B.**, (2008). *Demir Nano-Partiküllerin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi*. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
- [44]. **Aşık, B.**, (2012). *Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Yöntemi İle Nano Yapılı Kurşun Oksit Üretimi Ve Karakterizasyonu*. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
- [45]. **Akl, A. A.**, (2003). Microstructure and Electrical Properties of Iron Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Applied Surface Science*.

- [46] **Goyal, R. N., Kaur, D. ve Pandey, A. K.,** (2009). Growth and Characterization of Iron Oxide Nanocrystalline Thin Films via Low-cost Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*.
- [47] **Strobel, R. ve Pratsinis, S. E.,** (2008). Direct Synthesis of Maghemite, Magnetite and Wustite Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis. *Advanced Powder Technology*.
- [48] **Rao, P. M. ve Zheng, X.** (2010). Flame Synthesis of Tungsten Oxide Nanostructures on Diverse Substrates. *Proceedings of the Combustion Institute*.
- [49] **Strobel, R., Baiker, A. ve Pratsinis, S. E.** (2006). Aerosol Flame Synthesis of Catalysts. *Advanced Powder Technology*.
- [50] **Jong, K. P. de.,** (2009). Sol-Gel Processing. *Synthesis of Solid Catalysts*.
- [51] **Jong, K. P. de.,** (2009). Coprecipitation. *Synthesis of Solid Catalysts*.
- [52] **Wang, S., et al.,** (1999). Characterization and gas-sensing properties of nanocrystalline iron(III) oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis on silicon. *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- [53] **Csicsovszki, G., Kekesi, T. ve Török, T. I.,** (2004). Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. *Hydrometallurgy*.
- [54] **Xu, J., Lua, S. ve Fu, D.,** (2008). Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials*.
- [55] **M.F. San Roma, I. Ortiz Gandara, R. Ibanez, I. Ortiz.,** (2012). Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCl) from spent pickling effluents. *Journal of Membrane Science*.
- [56] **Tang, B., et al.,** (2008). Preparation of nano-sized magnetic particles from spent pickling liquors by ultrasonic-assisted chemical co-precipitation. *Journal of Hazardous Materials*.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Burak KIRCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara – 29.03.1988

Adres: Kaplıcalar Mevkii Sokak 39/1

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Kırıcı, B., Ebin, B., Gürmen, S., 2013: Production and Characterization of Submicron Hematite (α -Fe₂O₃) Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method. *3rd International Advances in Applied Physics & Materials Congress*. April 24-28, 2013 Antalya, Turkey.