

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TUFAL'DAN DEMİR SÜLFAT ÜRETİMİ

Metalurji ve Malzeme Müh. H. Derya AFACAN

**FBE Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)

İSTANBUL, 2006

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TUFAL'DAN DEMİR SÜLFAT ÜRETİMİ

Metalurji ve Malzeme Müh. H. Derya AFACAN

**FBE Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ:.....	1
2. DEMİR (III) Klorür Kimyasalı	3
3. DEMİR (III) Klorür Üretiminin Esasları	5
4. DEMİR (III) Klorür Üretim Teknolojileri	8
4.1 Hurda Demirden $FeCl_3$ Üretimi.....	8
4.2 Kullanılmış Asitten $FeCl_3$ Üretimi	10
4.2.1 Basıncsız Sürekli $FeCl_3$ Üretim Yöntemi	10
4.2.2 Basınç Altında Sürekli $FeCl_3$ Üretim Yöntemi.....	10
4.2.3 Oksijen Basıncı Altında Sürekli $FeCl_3$ Üretimi.....	11
5. Hurda Demirden Demir (III) Klorür Üretimi:	12
6. TUFAL ‘DAN DEMİR (III) Klorür Üretimi:.....	13
7. Kullanılmış Asitten Demir (III) Klorür Üretimi:.....	17
8. DEMİR Sülfat Üretimi.....	20
8.1 Üretim Yöntemlerine İlişkin Bilgiler	21
8.1.1 Öğütme Prosesi	23
8.1.2 Reaksiyon.....	23
8.1.3 Reaktör Kaplaması.....	23
8.1.4 Reaktör	23
8.1.5 Flotasyon (Ayrıcı Reaktör)	24
9. DENEYLER	27
9.1 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27

9.1.1	Demir Sülfat Nem Oranının Ölçülmesi	28
9.1.2	Yapılması Gereken Testler	29
9.1.2.1	Vakum Testinin Yapılması	29
9.1.2.1	Su Testinin Yapılması.....	29
9.2	ASİT REJENERASYON TESİSİ.....	31
9.3	DEMİR SÜLFAT ÜRETİMİ.....	32
9.3.1	Deney Aşamaları.....	33
9.3.2	Tufal Hazırlama (Öğütme).....	34
9.4	DEMİR SÜLFATIN KULLANIM YERLERİ.....	36
10.	KARŞILAŞTIRMALAR.....	37
11.	SONUÇLAR.....	38
	KAYNAKLAR.....	39
	ÖZGEÇMİŞ.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 4.1 Hurda demir kullanılarak FeCl_3 üretimi akım şeması	9
Şekil 6.1 Haddehane tufalı XRD analizi.	14
Şekil 6.2 Tufal ile hazırlanan FeCl_3 çözeltisi akım şeması	15
Şekil 7.1 Kullanılmış asite ait titrasyon analiz eğrisi	17
Şekil 8.1 Tufal ile hazırlanan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi akım şeması	20

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
Tablo 2.2 FeCl_3 kimyasal maddesinin kullanım alanları.....	4
Tablo 3.1 Fe iyonlarının +2 değerlikten +3 değerliğe yükseltgenmesinde kullanılan çeşitli oksitleyiciler	7
Tablo 5.1 Hurda kullanılarak üretilen 1 ton FeCl_3 çözeltisi (%40 FeCl_3) için hammadde maliyetleri	12
Tablo 6.1 Tufal'a ait tipik elementel analiz sonuçları.....	13
Tablo 6.2 Tufal kullanılarak üretilen 1 ton FeCl_3 çözeltisi (%40 FeCl_3) için hammadde maliyetleri	16
Tablo 7.1 Kullanılmış asit kullanılarak üretilen FeCl_3 çözeltisi (%40 FeCl_3) için hammadde maliyetleri	18
Tablo 7.2 İçme suyu arıtımında kullanılan FeCl_3 kimyasalının analizi	18
Tablo 7.3 Atık Su Arıtımında Kullanılan FeCl_3 Kimyasalının Analizi	19
Tablo 8.1 Tufal kullanılarak üretilen 1 ton $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (%40) için hammadde maliyetleri	21
Tablo 8.2 Birinci ve İkinci Bölge Flotasyon Şeması.....	26
Tablo 9.1 Asit rejenerasyon tesisi	32
Tablo 9.3 %40 lık $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözelti için;	33
Tablo 10.1 Maliyet kıyaslaması	37
Tablo 11.1 Farklı hammadde kullanılarak üretilen Fe^{3+} (%40) için üretim maliyetleri.....	38

ÖNSÖZ

Çalışmalarımı hayata geçirmemde analizler ve teknik destekleri nedeniyle EREĞLİ DEMİR VE ÇELİK FABRİKALARI T.A.Ş. Araştırma ve Geliştirme Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bana yol gösteren Prof. Dr. Ahmet EKERİM'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda bana destek olan Heves YILDIZ ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Özellikle desteklerini benden esirgemeyen moral kaynağım aileme teşekkür ederim.

ÖZET

Tufal demir çelik işletmelerinde üretim sürecinde çok miktarlarda atıl olarak ortaya çıkmaktadır. Bu tufallar halen yeteri kadar değerlendirilmemektedir. Bazı entegre demir çelik fabrikalarında yüksek fırına şarj malzemesi olarak yüklemektedir. Bu yöntemle değerlendirme sınırlı kalmakta ve üretim sırasında ortaya çıkan tufalların tamamı değerlendirilememektedir.

Bu araştırmada demir çelik işletmelerinde ortaya çıkan tufal, klor ve sülfat ile işleme tabi tutularak bileşik haline getirilmiştir. Demir klorür ve demir sülfat içme ve atık suların arıtılmasında kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Anahtar sözcükler: demir sülfat, demir klorür, atık su arıtılması, içme suyu arıtılması

ABSTRACT

So many inactive materials such as tufal appear while the production process in steel industry. These tufals haven't been evaluated yet. They are charged to the blast furnace in some integrated steel plants. Evaluation of tufals are limited with this method and all of the tufals produced during the production aren't evaluated.

In this study, the tufals are treated with chlorine and sulphate to form a compound. It is studied that ferric chloride and ferric sulphate are used to refine the waste and drink water.

Keywords: ferric sulphate, ferric chlorine, to refine the wastewater, to refine the drink water

1. GİRİŞ:

Endüstri ve içme suyunun arıtılması işlemi; kimyasal çöktürücüler ile atık suda mevcut askıdaki taneciklerin çöktürülmesiyle kısmi berraklaştırma işlemi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla demir (II) sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmaktadır.

Demir sülfat kimyasal maddesi, +2 değerlikli demir iyonlarına (Fe^{2+}) sahiptir. Demir iyonlarının su arıtma işleminde çöktürücü olarak kullanılabilmesi için, +3 değerlikli demir iyonları (Fe^{3+}) şeklinde olması gerekmektedir ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Bu nedenle FeSO_4 suda çözüldükten sonra, klor gazı (Cl_2) kullanımı ile suda Fe^{3+} iyonlarının oluşturulması ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) sağlanmaktadır.

Bu çalışmada iki farklı (klor ve sülfat) üretim prosesi, alternatif kaynakların kullanımıyla incelenmiştir. Klor prosesinde üç farklı hammadde kullanımıyla demir (III) klorür üretimi yapılabilmektedir. Bu proseste en ekonomik yöntem, pickling asidi kullanımıyla yapılan üretimdir.

Klor prosesine alternatif olarak geliştirilen sülfat prosesinde tüketilen temel hammadde olan tufalın ucuz bir malzeme olması, ekonomik ve teknolojik yapılabilirlik açısından tüm alternatifler içerisinde en uygun çözüm olarak değerlendirilmektedir.

Foto emisyon mikroskobu ile su yüzeyindeki katı partiküller SrTiO_2 kullanılarak otomatik olarak kontrol edilmiştir. Ultrafiltrasyon tekniğinden yararlanılarak bir membran aracılığıyla suların arıtılması sağlanmıştır.

Atık sulardan balık yemi üretimi, yapılmış ve atık suyun tekrar kullanımı sağlanmıştır.

İçme suyundaki organik bileşikler metal flitreler kullanılarak arıtılmış ve %95 verimlilik sağlanmıştır.

Su arıtımının çeşitli arıtma filtreleriyle optimizasyonu araştırılmıştır. Atık suda alüminyum ve demir iyonlarının elektroferitik harekete etkisi araştırılmıştır. Flokulant olarak atık $\text{Fe}^{+3}/\text{Cr}^{+3}$ çamurunun kullanılabilirliği sağlanmıştır. Atık suda hidrojen sülfürün kimyasal kontrolleri değerlendirilmiştir. Demir indirgeyici olarak sülfat ve demire H_2 ilavesi ile bakteri tabakasının yok edilmesi sağlanmıştır.

Çöktürücü olarak sülfat kullanımı ile demirhidrosülfatın atık su temizlemede kullanılması sağlanmıştır. Kırıkkale/Türkiye’ deki kil koagulator olarak kullanılarak atık suyun geri kazanımı sağlanmıştır.

$AlSO_4$ ve $FeCl_3$ kullanılarak dericilik sektörünün neden olduğu atık suların değerlendirilmesi sağlanmıştır.

2. DEMİR (III) KLORÜR KİMYASALI

FeCl_3 ; demir esaslı bir tuzdur. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir. FeCl_3 , hem toz şeklinde hem de sıvı olarak bulunabilmektedir. Toz şeklinde genelde fiziksel su içerdiğinden rengi portakal-sarı ve kimyasal formülasyonu ise $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir.

Tablo 2.1 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ’ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	FeCl_3
Konsantrasyon (%)	38-46
Fe^{+2} konsantrasyonu (%)	<0,25
Serbest HCL (%)	<0,5
Yoğunluk (g/cm^3)	1,38-1,49
Ph	<0,10
Suda çözünübilirlik	Tamamen
Suda çözünmeyen madde (%)	<0,1
Fiziksel görünümü	Koyu kırmızı /kahverengi
Koku	Hafif demir/asit

FeCl_3 bir çok alanda yaygın olarak kullanılan bir kimyasaldır. Günümüzde su arıtmada, fotoğrafçılıkta ve elektronik sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.2’de kullanım alanları ve oranları özetlenmiştir. En yaygın kullanım alanı, su arıtma işlemlerinde flokulant madde amacıyla kullanımıdır. Flokulant, küçük partiküllerin birbirleri ile birleşerek büyük parçacıklar haline gelmesini sağlar. Böylece çökeltme işlemi hızlanır ve verimi artar. FeCl_3 suya ilave edildiğinde hızla hidrolize olarak ideal bir flokulant madde olan demir hidroksit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formuna dönüşür. Demir hidroksit ise suda askıda bulunan katı tanecikleri absorblayarak çökmelerini sağlar.

Tablo 2.2 FeCl₃ kimyasal maddesinin kullanım alanları

Kullanım Alanı	Kullanım Oranı (%)
Kentsel atık su arıtma işlemleri	60
İçme suyu arıtma	20
Endüstriyel su prosesleri	8
Diğer işlemler (elektronik, fotoğraf,katalizör vb.)	12

3. DEMİR (III) KLORÜR ÜRETİMİNİN ESASLARI

FeCl_3 üretiminde yaygın olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem: aşağıda verilen reaksiyon mekanizmasına göre hurda demirin klor gazı ile tepkimeye girmesi sonucu FeCl_3 üretimidir:



İkinci ve daha yaygın kullanılan yöntem ise demir-çelik üretimi esnasında HCl ile yüzey temizleme hattından çıkan kirli asit çözeltilerinden FeCl_3 üretimidir.

Demir-çelik üretiminde, çeliğin sıcak haddeleme veya ısıt işlemleri esnasında atmosferdeki oksijen ile çelik yüzeyi reaksiyona girerek yüzeyde kabuk şeklinde demir oksit fazlarının oluşmasına neden olur. Çelik yüzeyinde demir oksit (tufal) fazlarının bulunması soğuk haddeleme veya kaplama işlemlerini olumsuz etkiler. Bu nedenle metal yüzeyindeki oksit tabakalarının kaldırılmasında fırçalama, asit banyosu, alkali banyosu gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Çelik üretiminde tercih edilen yöntem ise, sac malzemeyi asit banyosundan geçirerek yapılan yüzey temizleme işlemidir.

Yüzey temizleme işleminde asit olarak genellikle H_2SO_4 kullanılır. Ancak son zamanlarda HCl kullanımı, artan bir hızla yaygınlaşmaktadır. Zira HCl : daha kısa temizleme süresi, daha az asit kullanımı, yüksek geri kazanım oranları ve daha parlak çelik yüzeyi gibi üstün avantajlar sunmaktadır. HCl 'in düşük sıcaklıkta buharlaşma özelliği ise H_2SO_4 'e göre bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Demir oksitler HCl 'de çözüldüğünde aşağıda verilen mekanizmalar gereğince reaksiyonlar oluşmaktadır:



Çelik yüzeylerindeki demir oksitlerin HCl ile reaksiyonunda, HCl kullanılarak demir (II) klorür (FeCl_2) ve su oluşur. Yüzey temizleme işleminin uzun sürmesi ya da işlem sıcaklıklarının yüksek olması, metal yüzeyinden demir çözünmesine de yol açmaktadır.

Asitle yüzey temizleme işleminde işlem süresince oluşan (2-4) reaksiyonları, HCl oranının azalmasına ve asit çözeltisinde FeCl_2 konsantrasyonunun artmasına yani çözelti fakirleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca HCl konsantrasyonunun kritik bir limit altına düşmesi, metal yüzeyinde temizleme işleminin tam olarak gerçekleşmesini engeller. Bu nedenle bu tür sistemlerde kapalı sistem asit yenileme/rejenerasyon üniteleri kullanılarak asit geri kazanımı sağlanır. Mevcut kirli asit sistemden alınarak içerisindeki FeCl_2 : Fe_2O_3 ve HCl'e dönüştürülür ve fazla su buharı uzaklaştırılır.

FeCl_3 üretiminde en yaygın yöntem: asitleme hatlarından çıkan kirli asit kullanımı ile FeCl_3 üretimidir. Genel FeCl_3 üretim reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



Yukarıdaki verilen reaksiyonlar gereğince +2 değerlikli Fe iyonları, +3 değerlikli Fe iyonlarına yükseltgenmektedir. Yükseltgenme, elektrolitik yöntemle veya asidik oksitleyici maddelerle yapılabilir. Tablo 3.1'te bu amaçla kullanılabilecek bazı yükseltgenler/oksitleyici maddeler verilmiştir.

Tablo 3.1 Fe iyonlarının +2 değerklikten +3 değerkliğe yükseltgenmesinde kullanılan çeşitli oksitleyiciler

Oksitleyiciler	Gaz Ürünler
Klor Gazı	Klor
Sodyum Hydro Klor	Klor
Hidrojen Peroksit	Oksijen
Potasyum Perklorat	Klor
Nitrik Asit	NO _x
Potasyum Klorür	Klor

4. DEMİR (III) KLORÜR ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

FeCl₃ üretiminde, kullanılan kaynaklara ve oksidasyon tekniklerine göre farklı üretim yöntemleri kullanılmaktadır. FeCl₃ üretiminde başlıca iki yöntem vardır:

Metalik demir, demir talaşı yada demir hurdalarının HCl asit reaksiyonu ile FeCl₃ üretimi.

Demir-çelik endüstrisinde ortaya çıkan yüzey temizleme artık asit çözeltisi kullanılarak FeCl₃ üretimi.

4.1 HURDA DEMİRDEN FeCl₃ ÜRETİMİ

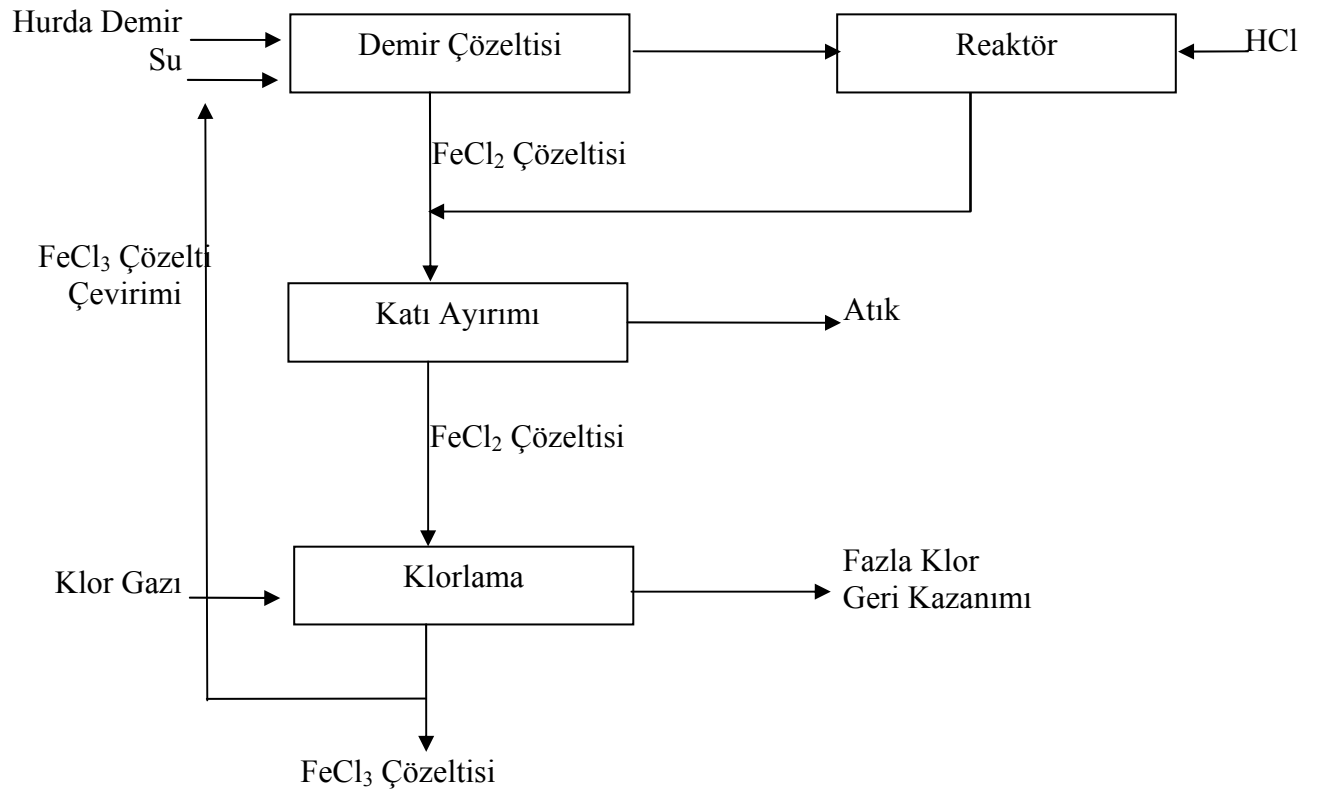
Bu yöntem, hurda demirin HCl ile reaksiyonu sonucu %40 konsantrasyonda FeCl₃ üretimini kapsamaktadır. Bu proseste, sürekli karışan sistemde hurda demir, belirli bir kısmı geri döndürülen FeCl₃ ile reaksiyona sokularak çözeltiye alınmaktadır. Çözeltide:



reaksiyonu gereğince demir çözeltiye geçmekte ve FeCl₂ oluşmaktadır. Çözünmeyen kısımlar ise reaktöre alınarak HCl ile reaksiyona sokulmakta ve böylece tüm demirin FeCl₂'ye dönüşmesi sağlanmaktadır. Hiç çözünmeyen kısımlar ise filtre edilerek sistemden uzaklaştırılmaktadır. Oluşan FeCl₂, aşağıda verilen reaksiyona göre klor gazı ile FeCl₃'e yükseltgenmektedir:



Üretim esnasında sistemde sürekli olarak H₂, H₂S ve P₃H gibi redükleyici gazlar çıkmakta ve iş güvenliği ve çevresel etkiler açısından problemlere neden olabilmektedir. Proses HCl tasarrufu yaparken; Cl gazı tüketimini arttırmaktadır.



Şekil 4.1 Hurda demir kullanılarak FeCl_3 üretimi akım şeması

4.2 KULLANILMIŞ ASİTTEN FeCl_3 ÜRETİMİ

Yüksek hurda maliyetleri nedeniyle; FeCl_3 üretiminde genellikle yüzey temizleme asitlerinin kullanımı yaygın bir yöntemdir. “Kirli asit” olarak da isimlendirilen yüzey temizleme geri dönüşüm asitleri kullanılarak FeCl_3 üretiminde başlıca üç adet patentli çalışma ele alınmıştır.

4.2.1 Basıncsız Sürekli FeCl_3 Üretim Yöntemi

Bu yöntemde kullanılan atık çözelti, %22-25 FeCl_2 ve %1 veya daha fazla HCl içermektedir. İlk olarak çözeltide tamamen FeCl_2 oluşturulmaktadır. Aksi takdirde sonraki adımlarda FeCl_3 hidrolizi oluşabilir. Su arıtılmasında ağ. %40 FeCl_3 çözeltisi kullanıldığından; bu miktarı verecek stokiyometrik oran olan ağ. %34,25 FeCl_2 içeren çözelti oluşturulması amacıyla artık çözelti sürekli buharlaştırma işlemine tabii tutulur. Stokiyometrik konsantrasyon edesinden sonra çözeltideki fazla HCl asit giderilmesi amacıyla çözelti nötrleştirme işlemine tabii tutulur. Bu işlem için çözeltiye demir talaşı yada demir oksit ilavesi yapılır. Demir talaşı ilavesinde çevreye toksin özellikli atıklar çıktığından; genellikle demir oksit ilavesi daha yaygın kullanılmaktadır. Sürekli ters akımla karıştırma işlemi boyunca klor gazı beslemesi yapılarak Fe^{3+} yükseltgenmesi gerçekleştirilir. Bu işlem iki reaksiyon kolonu kullanımı ile gerçekleştirilir. İlk reaksiyon kolonunda 35-75 °C’de %73-86 yükseltgenme işlemi gerçekleşirken; ikinci kolonda 40-100 °C sıcaklığı aralığında dengeleme reaksiyonu gerçekleşerek: %40 FeCl_3 , <%0,1 FeCl_2 ve <%0,1 serbest HCl konsantrasyonunda çözelti elde edilir.

4.2.2 Basınç Altında Sürekli FeCl_3 Üretim Yöntemi

Yukarıdaki yöntemden farklı olarak bu yöntemde klorlama işlemi bir basınçlı reaktörde gerçekleştirilmektedir.

Kullanılmış asit bir tankta 35-45 °C sıcaklıkta depolanmaktadır. Stokiyometrik oranı sağlayacak şekilde tanka demir oksit ve seyreltik HCl ilavesi yapılarak FeCl_2 çözeltisi elde edilmektedir. En uygun işlem sıcaklığı olarak 60-90 °C arası tespit edilmiştir. Bu süreç ilave demir oksit tane boyutuna ve karıştırma gibi değişkenlere bağlı olarak 2-30 saat arasında değişebilir. Çözelti, filtre ile filtrasyon yapılarak yüzey temizleme prosesinden kaynaklanması muhtemel yağ vs. atıklarından arındırılır. Daha sonra çözelti, camdan yapılmış reaktöre beslenir. Burada FeCl_2 70 °C ’de ve 1,1 bar basınç altında gaz ya da sıvı formdaki klor ile

reaksiyona sokularak Fe^{2+} , Fe^{3+} 'e yükseltgenir. Bu süreç 10 saniye ile 4 saat arasında değişebilir. Reaksiyon verimini arttırmak amacıyla reaktöre FeCl_3 ilavesi de gerçekleştirilir. Reaksiyona girmemiş klor gazı üstten alınır. Reaksiyon ürünü FeCl_3 ise $82\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sistemden alınarak basınç giderme kolonuna gönderilir. Burada 1.1 bar olan basınç 0,2 bar' a düşürülürken; sıcaklık ise $70\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye düşer. Basınç giderme neticesinde sıvı forma dönüşen ve %40 FeCl_3 içeren çözelti sistemden alınır.

4.2.3 Oksijen Basıncı Altında Sürekli FeCl_3 Üretimi

Bu proste yükseltgeyici olarak yüksek maliyeti, zehirli (toksik) özelliği ve emniyet problemleri nedeniyle klor gazı yerine oksijen kullanılmaktadır.

Yükseltgenme reaksiyonları cam fiber ile güçlendirilmiş polimer esaslı bir reaktörde gerçekleşmektedir. $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki FeCl_2 çözeltisi üstten reaktöre beslenmekte ve alttan oksijen içeren bir gaz (hava veya oksijence zenginleştirilmiş hava) üflenmesi ile reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı $50\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındadır. Yüksek sıcaklıklar teorik olarak mümkün olmakla birlikte; malzeme ekipmanı açısından ekonomik değildir.

Bu yöntemle tipik olarak %40 FeCl_3 , %1-2 FeCl_2 ve %1-2HCl konsantrasyonları elde edilebilmektedir. Ancak bu çözelti standartların üzerinde serbest HCl asit ve FeCl_2 içerdiğinden ikincil bir prosesi gerekli kılmaktadır.

5. HURDA DEMİRDEN DEMİR (III) KLORÜR ÜRETİMİ:

Temiz demir hurdası ve %35'lik HCl kullanımıyla üretilecek FeCl_3 üretimi (ağ.%40 FeCl_3 içeren sulu çözelti) için: %95 verimle çalışan bir işletmede yıllık FeCl_3 üretimi için gerekli maliyet tahmini Tablo 5.1'de verilmiştir. Hurda maliyetinin yüksek olması ve hurda tedarikinde yaşanan sıkıntılar, hurdadan FeCl_3 üretimini olumsuz etkilemektedir.

Tablo 5.1 Hurda kullanılarak üretilen 1 ton FeCl_3 çözeltisi (%40 FeCl_3) için hammadde maliyetleri

Hammadde	Fiyat (USD/ton)
Hurda Demir	280
HCl	160
Cl_2 Gazı	312

6. TUFAL ‘DAN DEMİR (III) KLORÜR ÜRETİMİ:

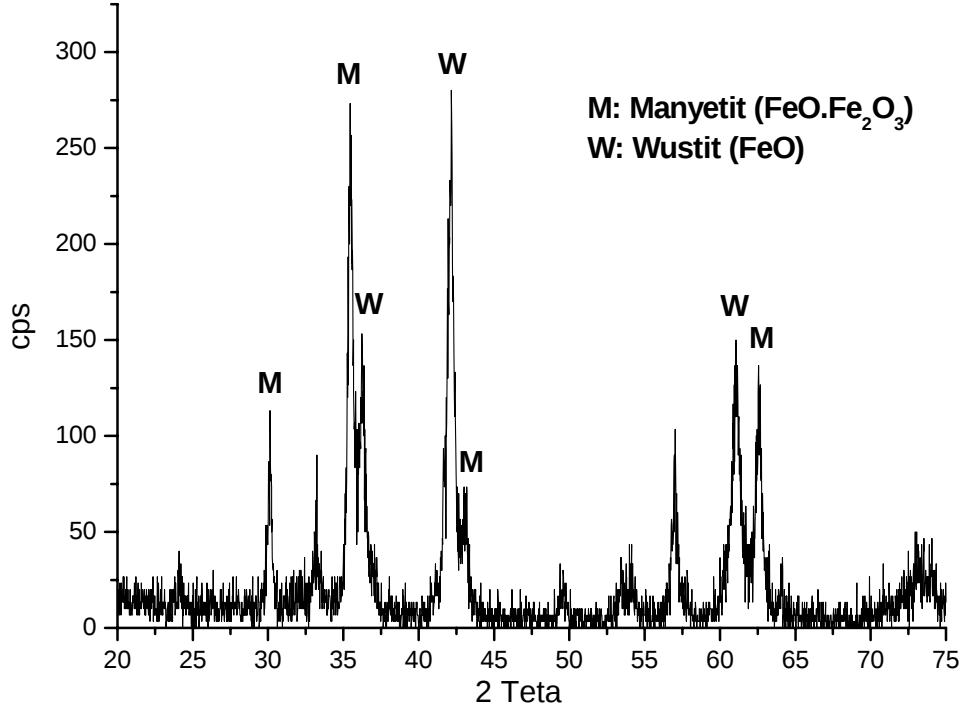
Demir hurdası yerine alternatif olarak tufal kullanılması durumunda, üretim prosesi hurda demir kullanımı ile aynı kalmaktadır. Kullanılacak tufalın safsızlık içeriği düşük olmalıdır.

Tufalın demir içeriğinin yüksek olması ve öğütülebilmesi, FeCl_3 üretimi reaksiyon kinetiği açısından bir avantaj teşkil etmektedir.

Tablo 6.1 Tufal’a ait tipik elementel analiz sonuçları

Malzeme	Kimyasal Bileşim (%)									
	Fe	Si	Al	Ca	Mg	B	Cu	Mn	C	Yağ
Tufal	74,28	0,15	0,13	0,21	0,037	0,11	0,132	0,41	0,34	0,23

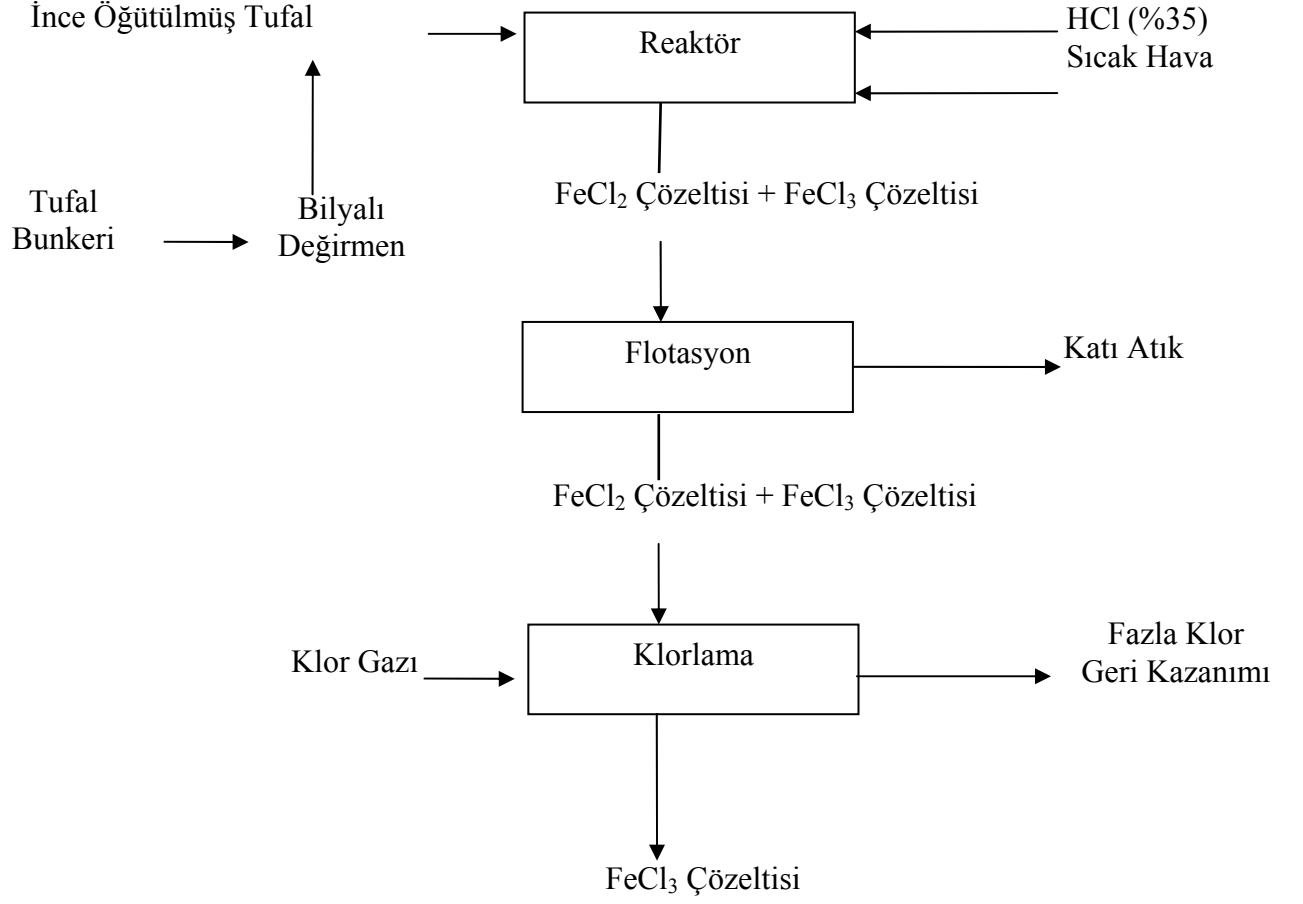
Haddehane tufalı öğütülerek toz haline getirildikten sonra gerçekleştirilen analizleri neticesi Şekil 6.1’de verilmiştir. XRD analizinde yapıda, Manyetit (Fe_3O_4) ve Wüstit (FeO) fazlarının yoğun olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Ancak tufalda metalik demire rastlanmamıştır. Mevcut wüstit ve manyetit tahmini oranı QXRD analizi kullanılarak; yaklaşık %60-65 FeO ve %35-40 Fe_3O_4 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.1 Haddehane tufalı XRD analizi

Tufalın FeCl_3 üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliği irdelendiğinde: öğütülmüş tufalın HCl ile 80°C 'de gerçekleştirilen çözünürlük analizinde tufalın %35'lik HCl 'de kolaylıkla çözündüğü gözlenmiştir. Ayrıca reaksiyon esnasında çözeltiye hava üflenmesinin yükseltgenme işlemlerinde klor gazının azaltılmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

Tufal genellikle parça halinde olduğundan reaksiyon kinetiği açısından reaksiyon süresinin kısaltılması için toz haline getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla öğütülen tufal, %35'lik HCl Şekil3'de gösterilen reaktöre beslenir ve sıcak hava ile karıştırılarak 80°C 'de reaksiyon gerçekleştirilir. Reaktörde çözünmeyen kısımlar ile tufaldan kaynaklanabilecek safsızlıkların (yağ, toz vs.) FeCl_2 çözeltisinden uzaklaştırılabilmesi için flotasyon ile katı ayrımı gerçekleştirilmelidir. Böylece saf $\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$ çözeltisi elde edilir. Sisteme sıcak hava verilmesi reaksiyon süresini kısaltır ve yükseltgenme reaksiyonuna yardımcı olarak FeCl_2 'nin FeCl_3 'e dönüşmesini sağlar. Böylece daha az klor gazı sarfiyatı sağlanır. Su arıtma sistemi için gerekli olan FeCl_3 üretimi için sistemde dönüşmemiş FeCl_2 kalabileceğinden son adım olan klorlama ünitesinde çözeltiye yaklaşık %5 klor gazı verilmesiyle tamamen FeCl_3 üretimi sağlanır.



Şekil 6.2 Tufal ile hazırlanan FeCl_3 çözeltisi akım şeması

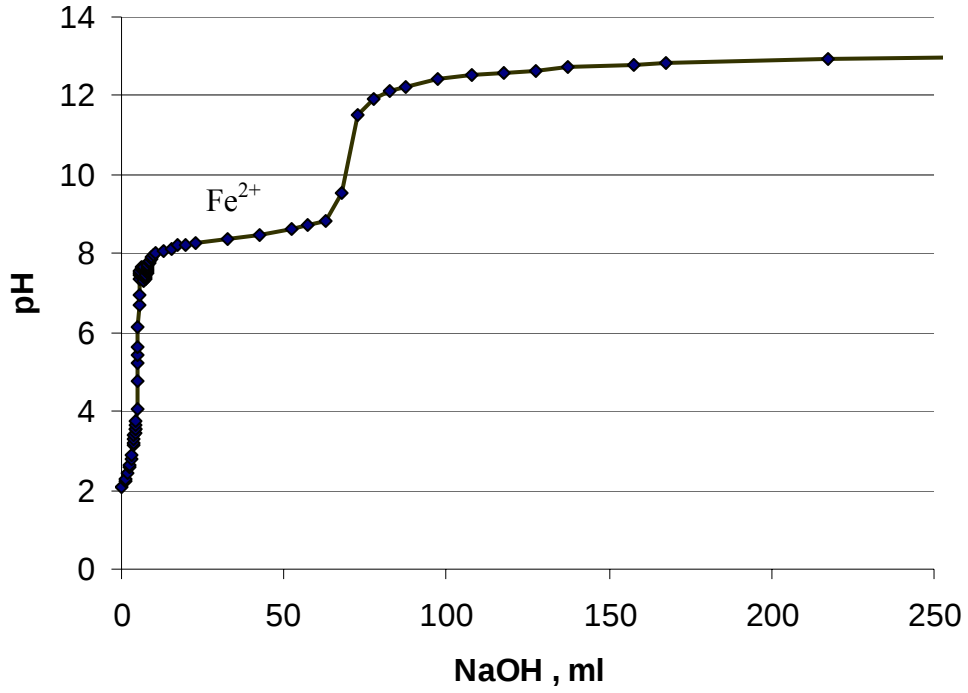
Bu proseste, işlem verimi %100'e yakın bir oranda gerçekleşmektedir. Tufal ile FeCl_3 üretimi tahmini üretim maliyetleri, Tablo 6.2'da verilmiştir. Proses maliyetinde hurdadan üretim ile karşılaştırıldığında asit tüketimleri aynı kalmaktadır.

Tablo 6.2 Tufal kullanılarak üretilen 1 ton FeCl_3 çözeltisi (%40 FeCl_3) için hammadde maliyetleri

Hammadde	Fiyat (USD/ton)
Tufal	15
HCl	160
Cl_2 Gazı	312

7. KULLANILMIŞ ASİTTEN DEMİR (III) KLORÜR ÜRETİMİ:

Kullanılmış asit sulu çözeltisinde %3 HCl ve %27 FeCl₂ mevcuttur. Artık çözeltideki mevcut demir iyonlarının tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilen titrasyon analizlerinde, seyreltik kullanılmış asit ve NaOH çözeltisi ile hidratlaşma titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Titrasyon eğrisi Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Titrasyon analizleri neticesinde: kullanılmış çözeltide hem Fe²⁺ hem de Fe³⁺ iyonları tespit edilmiştir. Çözeltideki Fe³⁺ miktarı 0,494 g, Fe²⁺ miktarı ise 7,533 g olarak tespit edilmiştir. Oransal değerlere bakıldığında Fe³⁺ miktarının Fe²⁺ ‘ye göre çok az değerlerde olduğu (1/15 oranı) görülmektedir. Kullanılmış asit, % 27 FeCl₂ ve yaklaşık %1,8 FeCl₃ içermektedir.



Şekil 7.1 Kullanılmış asite ait titrasyon analiz eğrisi

Kullanılmış asit kullanımı ile FeCl₃ üretiminde tahmini üretim maliyetleri ise Tablo 7.1’de verilmiştir. Kullanılmış asitte fazladan HCl ve FeCl₂ olması, bu tür malzemelerin kullanımında tasarruf sağlamaktadır. Kullanılmış asit kullanımı ile en ucuz şekilde FeCl₃ üretimi mümkün olmaktadır.

Tablo 7.1 Kullanılmış asit kullanılarak üretilen FeCl_3 çözeltisi (%40 FeCl_3) için hammadde maliyetleri

Hammadde	Fiyat (USD/ton)
HCl	160
Cl_2 Gazı	312

Aşağıdaki tabloda içme suyu arıtımında kullanılan sulu çözelti halindeki FeCl_3 ‘ün kimyasal analizi verilmiştir.

Tablo 7.2 İçme Suyu Arıtımında Kullanılan FeCl_3 Kimyasalının Analizi

PARAMETRELER	SPESİFİKASYON DEĞERİ
Safiyet	% 41 + 0,03 (m/m)
Görünüş	Koyu kahverengi sıvı
Yoğunluk (20°C)	1,43 +0,03
Mangan (Mn)	Max. %0,5 (m/m) / Fe (III)
Demir (II)	Max. %2,5 (m/m) / Fe (III)
Çözünmeyen maddeler	Max. %0,2 (m/m) / Fe (III)
Arsenik (As)	Max. 20 mg/kg Fe(III)
Kadmiyum	Max. 1 mg/kg Fe(III)
Krom (Cr)	Max. 50 mg/kg Fe(III)
Civa (Hg)	Max. 0,3 mg/kg Fe(III)
Nikel (Ni)	Max. 60 mg/kg Fe(III)
Kurşun (Pb)	Max. 35 mg/kg Fe(III)
Antimon (Sb)	Max. 10 mg/kg Fe(III)
Selenyum (Se)	Max. 10 mg/kg Fe(III)

Aşağıdaki tabloda atık su arıtımında kullanılan sulu çözelti halindeki FeCl_3 'ün kimyasal analizi verilmiştir.

Tablo 7.3 Atık Su Arıtımında Kullanılan FeCl_3 Kimyasalının Analizi

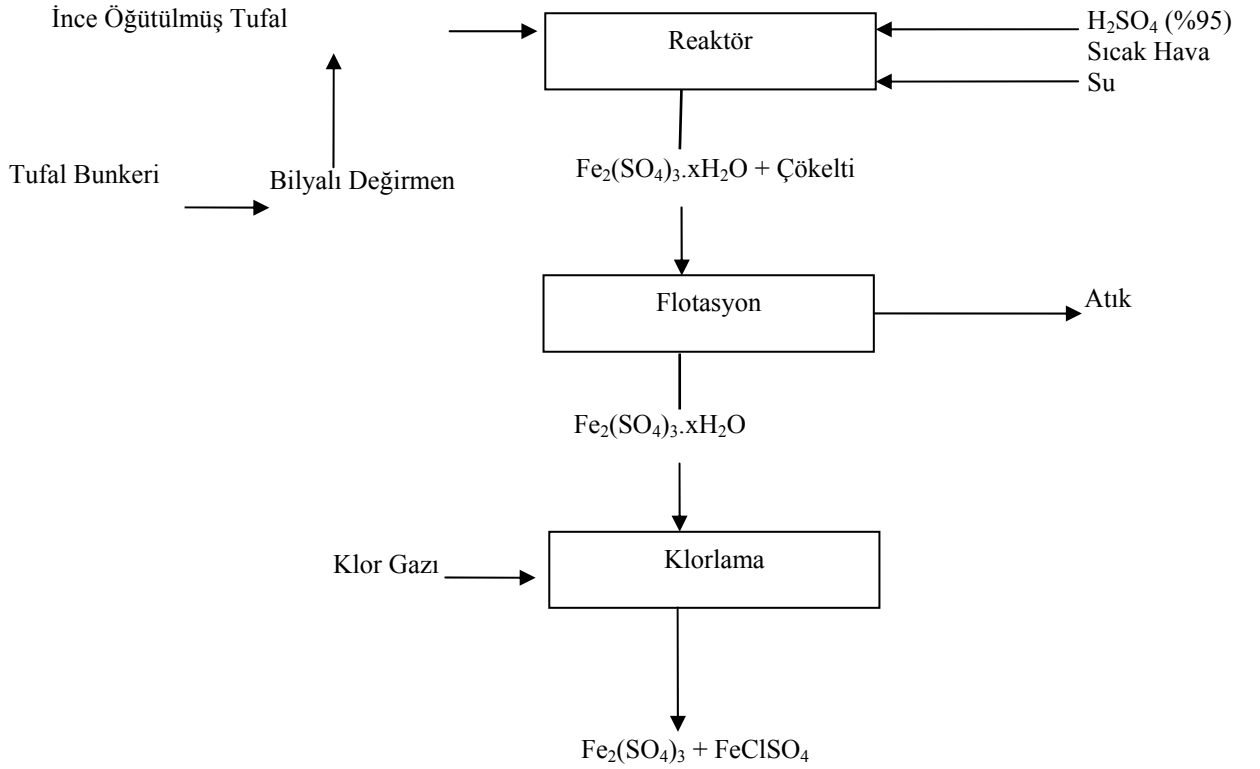
PARAMETRELER	SPESİFİKASYON DEĞERİ
Safiyet (FeCl_3)	%40 + 2 (m/m)
Demir (II) Fe^{++} içeriği	Max. %2,5 (m/m)/Fe(III)
PH	<1
Yoğunluk (20°C)	1,435 + 0,05 (gr/cm ³)
Görünüş	Koyu kahverengi sarı

8. DEMİR SÜLFAT ÜRETİMİ

Hurdadan ve tufaldan FeCl_3 üretimlerinin yüksek maliyetlere sahip olmaları nedeniyle alternatif üretim tekniklerinin incelenmesini gerekli kılmıştır. Bu nedenle tufaldan demir sülfat üretimi de incelenmiştir. Bu yöntemde HCl yerine H_2SO_4 kullanılmaktadır.

Teknolojik yaklaşımlar neticesinde sülfürik asitin tufal çözümlendirilmesinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda, tufalın sülfürik asitte büyük oranda çözünmediği tespit edilmiştir.

Proseste, yaklaşık %20'lik bir kısmın çözünmediği tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ışığında hazırlanan üretim akım şeması Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1 Tufal ile hazırlanan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi akım şeması

Hammadde olarak tufal kullanımı hurda demire ekonomik bir alternatif oluşturmaktadır. Bu proseste, tufal parçaları öğütölme sonrası reaktöre beslenmektedir. Öğütölmiş tufal reaktörde %25 seyreltik sülfürik asit ile tepkimeye sokularak demir sülfat üretimi gerçekleştirilmektedir. Reaktöre beslenen sıcak hava ile reaksiyon hızlandırılmakta ve yükseltgenme sağlanmaktadır.

Bu reaksiyonlar neticesinde reaksiyona girmeyen katı çökelti ve yağ gibi atıklar flotasyonla sistemden uzaklaştırılabilmektedir. Flotasyon işlemi neticesinde %40 konsantrasyonundaki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ elde edilir.

Sistemde muhtemel yükseltgenmemiş kalıntı Fe^{2+} iyonlarının kalmasını engellemek amacıyla sisteme %5 oranında klor gazı beslemesi yapılarak FeClSO_4 kompleksi üretilir. [20] Bu proses neticesinde elde edilecek demir sülfat maliyet analizi Tablo 8.1’de verilmiştir.

Tablo 8.1 Tufal kullanılarak üretilen 1 ton $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (%40) için hammadde maliyetleri

Hammadde	Fiyat (USD/ton)
Tufal	15
H_2SO_4	60
Cl_2 Gazı	312

Üretim maliyetleri incelendiğinde tufal kullanımı ile demir sülfat üretiminin ekonomik bir yaklaşım olduğu görülmektedir.

8.1 ÜRETİM YÖNTEMLERİNE İLİŞKİN BİLGİLER

Bu bölümde tufal ‘dan demir sülfat üretebilmek için gerekli hazırlık aşamalarının neler olduğu hakkında bilgi verilecektir.

Asitleme hatlarında, çelik şerit yüzeyindeki oksit tabakası sülfürik asitle muamele edildiğinde,



demir sülfata dönüşür.

Bu reaksiyon, asitleme prosesi esnasında, asitleme solüsyonu içinde FeSO_4 miktarı artarken H_2SO_4 miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Asitleme prosesinin devam edebilmesi için solüsyon içerisinde FeSO_4 'ü almak ve asit ilave etmek gerekir. İçerisinde FeSO_4 miktarı artmış olan ve artık çelik şeridin temizlenemediği solüsyona kullanılmış asit adı verilir. Çelik işletmeleri, günümüze gelinceye kadar, kullanılmış asitten kurtulmak ve onu çevreye zarar vermeyecek konuma getirmek için çeşitli ve pahalı yöntemler denemişlerdir.

Rejenerasyon yöntemi, son 30 yılda geliştirilen, asitleme hatları ile kapalı devre çalışma özelliğine sahip, çevre kirlenmesi problemini tamamen ortadan kaldıran en ekonomik yöntem olarak büyük ilgi görmüştür.

Asit rejenerasyon tesisi vakum yolu ile soğutma ve kristalizasyon prensibine göre çalışır. Soğutma devamlı olarak suyun buharlaşması yoluyla gerçekleşir. Buharlaşma, basıncın düşürülmesi, bu basınca denk gelen sıcaklığa ulaşınca kadar solüsyonun ısı kaybetmesi şeklinde olur.

Tesiste, yüksek verimli buhar jetleri ile donatılmış bir katalizör, kama kondanser, yardımcı kondanser, iki adet asit kondanseri, yoğunlaştırıcı, santrifüj, vakum pompası ve asit pompaları vardır. Ön soğutuculardan geçen asit, katalizörün son kompartmanına $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutulur.

Yoğunlaştırıcının alt kısmında demir sülfat hepta hidratlı yoğun konsantre biriktirilir, daha sonra bir pompa ile santrifüje gönderilerek asitten ayrılır.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konveyörlere alınarak silolara gönderilir. Rejener asit ise asit kondenslerinde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar, ön soğutuculardan gelen buhar vasıtasıyla ısıtılır ve hatta pompalanır.

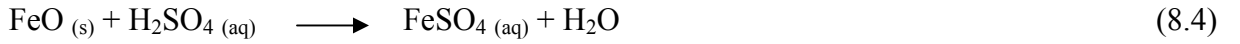
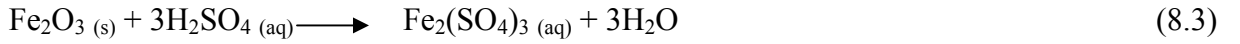
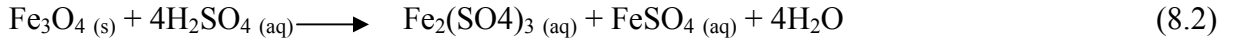
Kristalizör üzerindeki buhar jetlerinden gelen buhar ise karma kondanserlerde soğutma suyu ile kondanse edilerek kanala gönderilir. Gerekli vakum, su sızdırmaz rotarlı vakum pompası ve yardımcı bir kondanser ile bağlantılı olarak çalışan ve karma kondanser üzerine monte edilmiş diğer bir buhar jeti tarafından hasıl edilir.

Demir sülfat hepta hidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) boya sanayiinde, su arıtma tesislerinde ve tarımda kullanım alanı bulmuştur.

8.1.1 Öğütme Prosesi

Reaksiyonun başlama süresini kısaltmak amaçlı öğütme yapılması gerekmektedir. Bunun için en elverişli boyut <80 micron 'dur. Öğütme prosesi; öğütülecek malzeme boyutu olan 10000 microndan <80 microndan indirme kapasitesine sahiptir.

8.1.2 Reaksiyon



Tufal diye tabir edilen magnetit Fe_3O_4 aslında Fe_2O_3 ve FeO 'dan oluşmaktadır. Sülfürik asitle olan reaksiyonları ayrı ayrı (8.2 ve 8.3) düşünülebilir.

8.1.3 Reaktör Kaplaması

Reaktör asit ile temas edeceğinden reaktörün asite dayanıklı bir malzeme ile kaplanması gerekmektedir. Bunun için bazı malzemeler aşağıda verilmiştir.

Paslanmaz çelik %17 Cr 'lu; dayanmıyor.

Butly-kauçuk; 80 °C ' ye dayanıyor.

Cam ve silika tuğla; 120 °C ' ye kadar dayanıyor.

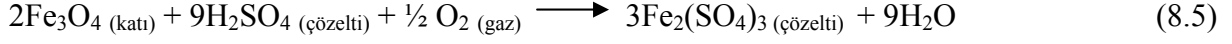
8.1.4 Reaktör

Reaktöre tufal çamuru depodan pompalanır. Reaktöre su ilavesi yapılır. Böylelikle rahat karışabilen süspansiyon elde edilmiş olunacaktır. Reaktör üzerinden yavaş yavaş sülfürik asit içeri akıtılır. bu arada reaktör içerisinde karışım sürekli olarak devam etmelidir, yine aynı anda reaktörün alt kısmından sıcak hava veya oksijen içeriye enjekte edilmelidir.



şeklinde bir işlem gerçekleşir.

Bu işlemi kimyasal reaksiyon olarak açıklarsak:



Reaksiyondaki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (çözelti) : Ferrik Sülfat Fe^{+++} olarak tanımlanabilir.

8.1.5 Flotasyon (Ayrıcı Reaktör)

Flotasyonda amaç; farklı fazların oluşumunu homojen, hızlı ve kesintisiz sağlamaktır. Ayrılan fazdan, istenilen ürün alınabilmektedir.

Mekanik flotasyon hücrelerindeki türbülansından dolayı, ince gang tanelerinin konsantreye kaçmasını önlemek fikrinden hareket ederek türbülans olmadığı bir ortamda, tanelerin askıda kalmalarını sağlayacak ince/uzun ve yüksek bir hücreye üst kesimden malzeme besleyerek yapılan flotasyon işlemi gerçekleştirilir.

Flotasyon işleminde hava, hücrenin tabanından verilir ve böylece kabarcıklar ve taneler zıt akımla karşılaşır. Bu zıt akış, ana ürünler ve gang taneleri için fiziksel bastırıcı işlevini görür. İri gang mineralleri ise yüksek çökme hızları nedeniyle hücreden hızlı bir şekilde ayrılır.

Kabarcıkları izleyen ince gang mineralleri ise hücredeki kalın köpük tabakasında yıkama suyunun da etkisi ile geri yıkanır ve böylece yüksek tenörlü konsantre elde edilir. Flotasyon kolonları temel olarak toplama bölgesi ve köpük bölgesi olmak üzere ikiye ayrılır.

Flotasyon mekanizması birinci ve ikinci flotasyon bölgesi şeklinde iki bölmeden oluşmaktadır.

Birinci flotasyon bölgesinde (ayırıcı): Yarı mamul tankından gelen atıkla karışık solüsyon, hava ile birlikte ayırıcı reaktör pervanesinin merkezine (üzerine) iletilir. Pervanenin oluşturduğu güçlü türbülans ve vortex hareketlilik, homojen ve çok iyi bir karışım sağlar. Hava ile birlikte gelen solüsyon bu karıştırma sonunda gaz dispersiyonunu harekete geçirir ve küçük hava baloncuklarını oluşturur. Bu da faz ayrışımını hızlandırır.

Vortex hareket, hızlı bir karışım ve hava baloncuklarının dağılımının homojenliğini sürekli kıldığı için, tabana çökmek isteyen katı maddelerin hava baloncuklarıyla buluşmasını zorunlu kılar.

Faz ayrışma sonucu bu yöntemle ağır ve hafif atıkların neredeyse tamamı, ayırıcı reaktörün üst kısmında toplanır.

Partiküler atıklar bu baloncuklara yapışmış halde flatörün üst kısmında birikir ve bir köpük oluşturur. Flotasyon reaktörü üzerinde bulunan sıyırıcı sayesinde bu köpükler, köpük kanalı yardımı ile dışarıya alınır.

İkinci flotasyon bölgesi (Çöktürme): Birinci flotasyon bölgesine bir taraftan besleme devam ettiğinden, oluşan köpüklerden arta kalan solüsyon ikinci flotasyon bölgesine alınır. Solüsyonla birlikte kısmen, hava kabarcıkları da gelir. Hala ayrılmamış partiküller varsa, hava kabarcıklarına yapışmış halde düşük bir hızda ikinci bölgede de hareket eder.

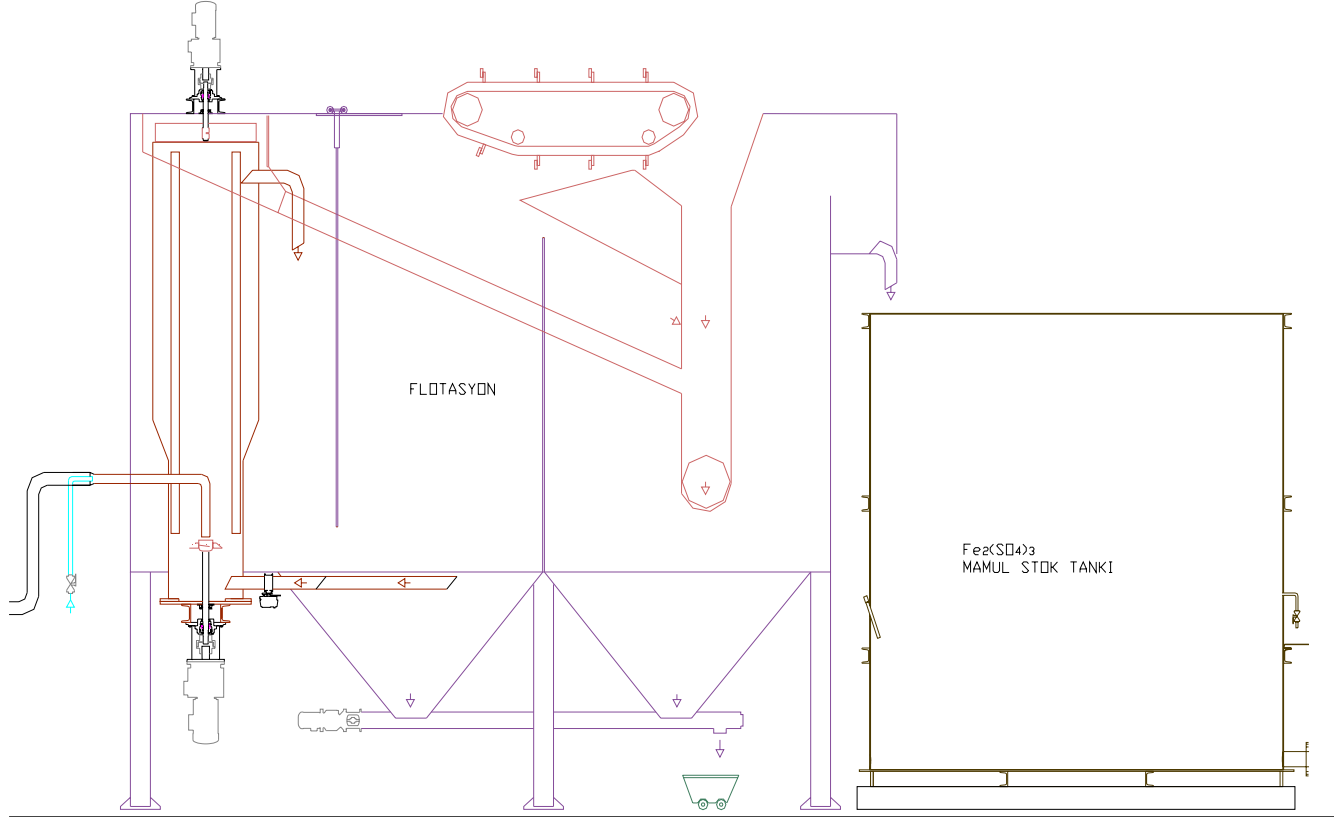
Oluşacak köpük ve hafif atıklar, sıvı seviyesinin üzerindeki ikinci bölge sıyırıcısı ile köpük kanalına aktarılır.

Alınan köpükler bir tankta dinlendirilerek, içerisindeki solüsyon kısmı tekrar flotasyona geri gönderilebilir.

Ağır partiküller hala solüsyon içerisinde kalmışsa bu partiküller de ikinci bölgedeki çökme bölmelerinde birikir.

İşlem süresinde reaksiyona girmeyen ~%20 tufal flotasyonla tamamen alınmaktadır.

Tablo 8.2 Birinci ve İkinci Bölge Flotasyon Şeması



9. DENEYLER

Bu çalışmada demir sülfat üretmek için gerekli prosesi geliştirmeye yönelik deneyler yapılmıştır. Çok ince hale getirilmiş tufal, sülfürik asit ve sudan, demir sülfat üretimi için işlem prosesinden daha iyi verim alınması amaçlanmıştır.

Demir sülfat taşınabilir su ve atık su iyileştirilmesinde kullanılır. Bu saflaştırma prosesleri demir sülfatın askıda kalan partiküllerinin taşınmasıyla ilişkilidir.

Yapılan bu çalışma demir sülfatın çok ince parçacık haline getirilmiş, tufal-sülfürik asit ve suyun atmosferik şartlar altında basınçlı tankta üretilmesi ile ilgilidir.

9.1 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tufal numunesi, boyutu 50 micron olacak şekilde öğütüldü.

Öğütme sırasında su ilave edilerek (%72 katı - %27 sıvı olacak şekilde) tufal çamuru hazırlandı.

Hazırlanan tufal çamuru, sülfürik asit ve su tablo 9.2' de verilen bilgiler doğrultusunda reaktöre alınarak reaksiyon başlatıldı.

İlk olarak tufal çamuru, ardından su reaktöre beslendi. Daha sonra sülfürik asit güvenlik nedeniyle yavaş bir şekilde azar azar karışıma eklendi.

Reaksiyonun tamamlanması için reaktöre hava gönderildi.

Reaksiyonun tamamlanması ile oluşan çözeltide az miktarda tufaldan kaynaklanan safsızlıklara rastlandı.

Demir sülfatın nem oranının ölçülmesi sonucu değer 1,7 olarak saptandı.

Deneysel çalışmaların ayrıntıları sonraki bölümlerde açıklanacaktır.

9.1.1 Demir Sülfat Nem Oranının Ölçülmesi

Test için 1/5 litre sülfürik asit + 4/5 litre su karışımı hazırlanır. (%20 asit + %80 su)

Üretilmekte olan demir sülfattan boş bir kaba 200gr dan az olmayacak şekilde numune alınır.

Hazırlanan asit su karışımının bir kısmı ile demir sülfatı sulandıracak kadar boşaltılır.

Sulandırılan yeni karışım, geri kalan su + asit karışımına boşaltılır.

Cam çubukla iyice eriyene kadar karıştırılır.

Pipet ile kaptan 5 m³ kadar alınır.

Alınan karışım erlen mayer kabına boşaltılır ve içine 5-6 damla demir faktör damlatılır.

Büret üst sıfır noktasına kadar potasyum di kromat ile doldurulur.

Büretin boşaltma musluğu altına erlen mayer tutulur.

Erlen mayeri çalkalayarak içindeki karışım mor renk alana kadar boşaltılır.

Büret üzerinde sıfırdan aşağıya doğru kaç mililitre potasyum di kromat boşaltılmışsa (örneğin;31 ml kadar indiğinde, potasyum di kromatın değeri bulunmuş olur)

Potasyum di kromat faktörü değeri üzerine yazdırılır. (1.008 gibi)

Demir sülfatın değeri sabit (5.585)

Demir sülfat faktör sabiti (4.976)

$$31 \times 1.008 \times 5.585 \times 4.976$$

$$\frac{\quad}{5} = A$$

$$200 - A = B$$

B

— = % nem oranı

200

Nem oranı %1,5 – 2 olması halinde nemlilik oranı normaldir. %2 ‘yi aşması halinde santrifüjün bakımı yaptırılmalıdır.

9.1.2 Yapılması Gereken Testler

Tesisin çalıştırılabilmesi için, su testi veya vakum testi yapılmış olmalıdır. Sistem vakum altında çalıştığı için kaçak olup olmadığını kontrol için bu testler yapılmalıdır.

Testler yapılmadan önce tesisin hazırlanması gereklidir.

Tesiste bütün vanalar kapalı olmalıdır.

Buhar basıncını 8 kPa olduğu görülmelidir.

Servis suyu basıncının 4 kPa olduğu görülmelidir.

9.1.2.1 Vakum Testinin Yapılması

Rejenere tankı %70 seviyeye kadar servis suyu ile doldurulur. Doldurma işlemi sıcak su tankından yapılmalıdır.

Vakum pompalarından birinin çalıştırılıp, vakumu 97 kPa kadar yükselterek sistem 1 saat vakum altında bekletilir.

1 saatte 1 kPa ’dan fazla vakum kaybı varsa su testi yapılır.

1 saatte 1 kPa vakum kaybı varsa “normaldir” denebilir.

9.1.2.2 Su Testinin Yapılması

Vakum testinde olduğu gibi sistemdeki bütün vanalar kapatılır.

Servis suyu vanası açılır. Sistem su ile doldurulur.

Sistemdeki su basıncı 196 kPa 'a ulaşana kadar vana açık tutulur.

Sistem bu basınç altında 1 saat bekletilir.

Kaçak varsa bu bölmeler tespit edilerek onarılır.

Vakum testinde meydana gelen vakum kaybının yerini tespit etmek için sistemde su testi yapılır.

Su testinde sistem içindeki basınçlı su, vakum kaçağının sebep olduğu yerden dışarı sızacağından, kaçağın yeri kolayca tespit edilmiş olur.

Sistemde herhangi bir kaçak yok ise, su testine gerek yoktur. Vakum kaldırılarak normal işleme devam edilir.

Kaçak olması halinde kaçağın olduğu yerler ayrı ayrı işaretlenerek sistemdeki su boşaltıldıktan sonra onarımı yapılmalıdır.

9.2 ASİT REJENERASYON TESİSİ

Asit rejenerasyon tesisi, asitleme hatlarında asitle yüzey temizlemede kullanılan demir sülfat karışımı sülfürik asiti (H_2SO_4) rejenere edip tekrar kullanımını sağlamak amacıyla yönelik kurulmuş bir tesistir.

En önemlisi akarsu ve deniz kirliliği ile akıtıldığı kirli su kanalı donanımındaki tahribatı önlemektir.

Tesisin maliyeti düşük fakat yaptığı işin ekonomiye katkısı son derece büyüktür.

Asit rejenerasyon tesisi olmayan sistemlerde asitleme hatlarında kullanılan sülfürik asitin serbest kanallar vasıtası ile deniz veya akarsuya akıtmaktan başka yöntemi bulunmamaktadır.

Erdemir asitleme hatlarında “asit rejenerasyon” tesisinin olmaması vardiyada yaklaşık 40 ton, günde 120 ton asit, bir o kadarda demir sülfatın denize atılması anlamındadır. Maliyet olarak işlenmiş 15000 kg. CRS nihai mamülünün heba edilmesi demektir.

Asit rejenerasyon tesisi, asitle yüzey temizleme hattı tanklarına bağımlı olarak çalışan bir sistemdir. İşletme solüsyon tanklarının çıkışından rejenerasyona gelen kirli asiti ayrıştırıp tekrar işletme tankına gönderen devir daim usulü ile çalışır.

Kirli asit, önce depo tanklarına depolanır. Pompa vasıtası ile soğutucu kristaliz öre pompalanıp $80^{\circ}C$ ‘den $7^{\circ}C$ veya $8^{\circ}C$ ‘ye kadar soğutulur. Soğutulan yoğunlaşmış solüsyondaki demir sülfat (tuz çamuru) ayrıştırıcı tanka alınır. Tuz çamuru ağırlığı nedeni ile dibe çöker. Asit üstte kalır. Üstte kalan asit kondanserlerde ısıtılarak tekrar işletme tanklarına temiz olarak pompalanır. Çözelti demir sülfat santrifüjde kurutularak silolara gönderilir.

Rejenere asit elde edilirken açığa çıkan demir sülfatın ekonomiye kazandırılmasıyla da maddi kazanç elde edilmektedir. %60 gr/lt demir ihtiva eden asit solüsyonunda 1 saatte 5600 kg demir sülfat elde edilir. Dolayısıyla 24 saatte 135000 kg demir sülfat elde edilmiş olur. Sistemde herbiri $40\ m^3$ lük iki adet kirli asit depo tankı, $80\ m^3$ lük kristalizör, $5\ m^3$ lük rejenere asit tankı ve 100, 80 ve 100 tonluk 3 adet demir sülfat silosu bulunur.

Tablo 9.1 Asit rejenerasyon tesisi

TEKNİK ÖZELLİKLER		DİZAYN	GERÇEKLEŞEN
Kapasite		31 m ³ /saat	42 m ³ /saat
Kirli asit giriş sıcaklığı		98 °C	Min/max 80/98 °C
Rejenere asit sıcaklığı		55 °C	Min/max 55/67 °C
Soğutma suyu miktarı			280-320 m ³ /saat
Soğutma suyu sıcaklığı	Giriş	15 °C	18 °C
	Çıkış	25 °C	25 °C
Buhar sarfiyatı		2700 litre/saat 608 kPa-190 °C	3000 litre/saat 506kPa-168 °C
FeSO ₄ 7H ₂ O üretimi		3000 kg/saat	5660 kg/saat

Yukarıda ki tabloda asit rejenerasyon tesisinin teknik özelliklerine ilişkin saptanan değerler verilmiştir.

9.3 DEMİR SÜLFAT ÜRETİMİ

Asitleme hatlarında kullanılan sülfürik asit solüsyonu sac yüzeylerindeki demir oksiti temizlerken kirlenir. Kirlenen (tufal içeren) asit solüsyonu (%75 su, %25 sülfürik asit) tesiste rejenere edilip ayrıştırıcı tankına alınır.

Ayrıştırıcı tankına alınan yoğunlaşmış solüsyon içindeki demir sülfat ağır olduğundan tabana çöker, rejenere edilmiş asit üstte kalır. Tabana çöken tuz çamuru santrifüjlere gönderilir. Santrifüjde kurutulan tuz çamuru konveyörlerle silolara taşınır.

%95 'lık Fe₂(SO₄)₃ ve geriye kalan %5 'lık FeSO₄ 'ın üretilmesi için kullanılması gerekli miktarlar deneyler sonucu aşağıdaki şekilde tespit edilmiştir.

Tablo 9.3 %40 lık $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözelti için;

Gerekli maddeler	Gerekli oranlar	Yoğunluk
Tufal ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$)	%20,2	5,2 gr/cm ³
H_2SO_4	%31,8	1,83 gr/cm ³
H_2O	%48	
Hava	3500 m ³ /gün	
Kireç (gerekirse)	17 kg/gün	

Yukarıdaki bileşimce (tablo 9.3) tufal %70 demir içermektedir.

Tufalın %80 'i reaksiyona girdiği, %20 'si reaksiyona girmedeği tespit edilmiştir.

9.3.1 Deney Aşamaları



Yukarıdaki reaksiyon gereği 1 mol tufal için 4 mol H_2SO_4 gerektiği görülmektedir.

Fe_3O_4 'ün molekül ağırlığı = 232 gr/mol

H_2SO_4 'ün molekül ağırlığı = 98 gr/mol 'dur.

Buna göre 232 gr/mol Fe_3O_4 için 392gr/mol (98x4) H_2SO_4 gerekmektedir.

Asiti seyreltmek için ise 130lt su ilave edilmelidir.

25 °C 'de H_2SO_4 'ün yoğunluğu 1,8255 gr/mol olduğundan dolayı %98 'lik H_2SO_4 çözeltinin hacmi 219 ml 'dir.

PH değeri ayarlanana kadar su ilavesi yapılmalıdır.

Bu bilgiler ışığında deneyin gerçekleştirilmesi için tufalın daha verimli reaksiyona girebilmesi için bazı ön aşamalardan geçmesi tespit edilmiştir.

9.3.2 Tufal Hazırlama (Öğütme)

Tufal, bilyalı değirmende ideal verimlilik sağlanması açısından $D_{50} < 50$ micron olacak şekilde öğütülmesi gerektiği saptanmıştır.

Öğütme sırasında su ile karıştırılan tufalın yüzdece oranları aşağıdaki gibidir.

%78-83 katı %17-22 sıvı olarak tespit edilmiştir.

Oluşan tufal çamurunun litre ağırlığı ise ; 4,32 kg/lt ‘dir.

1 ton çözelti yaklaşık $0,8 \text{ m}^3$ gelmektedir. Bu çözelti için deneyde kullanılacak madde miktarları;

- 200 kg tufal
- 310 kg sülfürik asit
- 530 kg su
- 15 kg kireç (gerekirse)

olarak tespit edilir.

Bu karışım hazırlandıktan sonra tablo 9.2 ‘ de verilen değerler reaktöre alınarak reaksiyon başlatılır.

Reaksiyonun tamamlanması için reaktör içerisine hava gönderilir. Hava ısıtılarak gönderilince (yaklaşık 60°C) reaksiyonun hızlandığı tespit edilmiştir.

Reaksiyonların tamamlanması ile;

Min. %95 ‘lik ferrik sülfat (Fe^{+++}) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve max. %5 ferrous sülfat (Fe^{++}) FeSO_4 solüsyonu elde edilir.

Solüsyon içerisindeki %5 ‘lik ferrous sülfat klorlama ünitesinde Fe^{+++} haline dönüştürülür.



Şeklinde bir reaksiyon meydana gelir.

Reaksiyon sonunda ;

20 kg max. reaksiyona girmemiş tufal atığı,

30 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (nötralizede kullanılacak reaksiyon ürünü kireç),

950 kg çözelti

elde edilmiştir.

Yoğunluğu 1,2-1,3 ton/m³ olan bir çözelti içerisinde az miktarda ince tufal ve bazı katı partiküller ve yağlar kaldığı görülür. Bu süspansiyon çözelti çok rahat akışkan halde olduğu tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresinin bitiminde sıvı solüsyonun asit kontrolü yapılır. Hala solüsyon içinde asit varsa, kireç solüsyonu ile nötralize edilerek solüsyon soğutma tankına sevk edilir.

Değirmenden sonra depolama tankına tufal çamuru pompalandığından kesinlikle 100 micronun üzerinde hiç partikül olmayacaktır. Reaksiyondan sonra tüm partiküller asitle reaksiyona girerken, daha da ufak partiküllere dönüşecektir. Bu nedenle flotasyon işlemi ile yağlar ve bu katı partiküller köpükle çözeltinin üzerine yükselir. Flotasyon ünitesinin üzerinden sıyırıcılar ile köpük kanalına gönderilir.

9.4 DEMİR SÜLFATIN KULLANIM YERLERİ

- Ahşap koruyucu imalatında,
- Sinek kovucu imalatında,
- Mürekkep yapımında,
- Yabancı otla mücadelede,
- Redüktörde,
- Altın çökertmede,
- Barajlarda çökertmede,
- Tıpta.

10. KARŞILAŞTIRMALAR

Yıllardır kullanılan kimyasal:

Şeker gibi/kristal şeklinde; Ferrous Sülfat, $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \text{Fe}^{++}$

Bu kristal suda çözünüyor ve Cl_2 ile reaksiyona sokularak ferrik sülfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine dönüşüp kullanılıyor.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ şimdiki teknolojilere göre çok rahat kristal halde üretiliyor. Çünkü soğuk çözeltirlerse kristal oluşumu başlıyor. Ama $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ soğuk suda bile çok az çözündüğü için kesinlikle kristalleşmiyor. Bu nedenle bu madde çözelti halinde üretilabiliyor. Bu çalışmada bu madde tufaldan üretiliyor.

Tablo 10.1 Maliyet kıyaslaması

Satın alınan % 40'lık Fe^{III} Klorür (%40 FeCl_3) (Piyasa fiyatı)	166,66 \$/ton
Tufaldan yapılacak % 40 'lık $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (imalat maliyeti)	61,53 \$/ton

11. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar neticesinde Fe^{3+} iyonu içeren kimyasal maddelerin ($\text{FeCl}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeClSO}_4$) üretimi için alternatif hammadde kaynakları ve prosesleri ortaya konmuştur. Bu kaynakların kullanımı ile üretilecek ağırlıkça %40 'lık FeCl_3 ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tahmini maliyetleri Tablo 11.1'de verilmiştir.

Verilen değerler FeCl_3 incelendiğinde, kullanılmış yüzey temizleme asitlerinin kullanımı ile FeCl_3 üretimi gerek teknolojik olarak gerekse maliyet açısından avantajlıdır.

Tufaldan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ üretimi belirtilen yöntemler içerisinde en ekonomik yaklaşımı oluşturmaktadır. Tufaldan $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ üretimi, farklı kaynaklardan FeCl_3 üretimine göre daha ucuzdur.

Tablo 11.1 Farklı hammadde kullanılarak üretilen Fe^{3+} (%40) için üretim maliyetleri

Proses	Hammadde	Maliyet, USD (1 ton/yıl)
HCl Prosesi	Hurda Demir	153,5
	Tufal	133,2
	Kullanılmış Asit	129,4
	Ticari FeCl_3 (%40)	166,6
Sülfat Prosesi	Tufal	41,53

KAYNAKLAR

Bennett A, "Optimization of self-cleaning filters on various water sources" Filtration & Separation, Volume 41, Issue 8, October 2004, Pages;22-25

Christof A, Schuhmann A, Wind T., "Role of interspecies H₂ transfer to sulfate and ferric iron-reducing bacteria in acetate consumption in anoxic paddy soil" FEMS Microbiology Ecology, Volume 16, Issue 1, January 1995, Pages 61-69

Demirci Ş., Erdoğan B., Özçimder R, "Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids"

Ghaly A.E., Kamal M. and Mahmoud N.S., "Phytoremediation of aquaculture wastewater for water recycling and production of fish feed", Environment International, Volume 31, Issue 1, January 2005, Pages 1-13

Kobayashi D., Hashimoto R., Chikamatsu A., et.al. "Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO₃ (0 0 1) substrates studied by photoemission spectroscopy" 4 March 2005

Leiknes T, Myklebust H, "Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation–microfiltration using metal membranes" Journal of Membrane Science, Volume 242, Issues 1-2, 15 October 2004, Pages 47-55,

López-Delgado A., Alguacil F.J., López F.A., "Recovery of iron from bio-oxidized sulphuric pickling waste water by precipitation as basic sulphates" Hydrometallurgy, Volume 45, Issues 1-2, May 1997, Pages 97-112

Namasivayam C., Ranganathan K., "Waste Fe³⁺/Cr³⁺ sludge as flocculant for the treatment of dairy wastewater" Bioresource Technology, Volume 40, Issue 3, 1992, Pages 209-213

Pavlova St., "Study on the cleaning of new ultrafiltration spiral-wound modules to prevent membrane fouling", Desalination, Volume 172, Issue 3, 20 February 2005, Pages 267-270

Song Z., Williams C.J., Edyvean R., "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation" Desalination, Volume 164, Issue 3, 15 April 2004, Pages 249-259

Thuraisingham S.T., Howell J. and Williams D.A, "The effect of aluminium and ferric ions on the electrophoretic mobility of particles in treated piggy effluents"

Tomar M., Tamama H. A. Abdullah, "Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen sulfide in waste water" Water Research, Volume 28, Issue 12 December 1994, Page;2545-2552

Water Research, Volume 14, Issue 9, 1980, Pages 1209-1213

Water Research, Volume 32, Issue 11, November 1998, Pages 3495-3499
1978, US Patent 4,066,748

1995, US Patent 5,422,091

2001, US Patent 6,319,412

2003, US Patent 0,211,031

2004, US Patent 0,179,992

İNTERNET KAYNAKLARI

[<http://www.akkim.com/turkish/ürünler/inorganik/demir3klorur.htm>]

[http://www.science-education.org/clasroom_activities/chlorine_compound/ferric_chloride.html]

[<http://www.krebs-swiss.com/gpifecl3.htm>]

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.11.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995-1998 Erenköy Kız Lisesi

Lisans 1998-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya ve Metalurji Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2003- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim
Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2002-2003 Sistem Teknik Endüstriyel Sistemler San Ve Tic
Ltd. Şti.

2005- Devam ediyorMNG Teknik Uçak Bakım Hizmetleri A. Ş.