

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlker BAKAR

**DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİ ATIKLARINDAN DEMİR
GÜBRESİ ELDESİ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

ADANA-2021

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİ ATIKLARINDAN DEMİR GÜBRESİ ELDESİ

İlker BAKAR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Emel YILDIZ
Yıl: 2021, Sayfa: 57
Jüri : Prof. Dr. Emel YILDIZ
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Hakan ARSLAN

Bu çalışmanın amacı, demir-çelik endüstrisinde üretim sırasında ortaya çıkan ve tehlikesiz atık sınıfına giren çelikhane cürufu ve haddehane tufalinden demir (Fe) elementinin geri kazanılarak demir gübresi $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeEDTA çözeltisi elde etmektir. Bunun için birinci aşamada, alınan cüruf ve tufal örnekleri önce bilyalı değirmende 40-90 mikron boyutlarına öğütülmüş ve daha sonra toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek amacıyla element içeriği, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile saptanmıştır. Çelikhane cürufunda %20.17 Fe, tufalde ise %77.48 Fe içeriği tespit edilmiştir. İkinci aşamada ise demirli gübre çözeltisi hazırlamak için en fazla Fe konsantrasyonuna sahip olmasından dolayı tufal şelatlayıcı ajan Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) ve konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ile çözünürleştirilme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan demirli gübre çözeltisinin AAS'de element içeriği $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisinde kütlece %2.63 Fe, Fe-EDTA çözeltisinde kütlece %2.15 Fe tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cüruf, Demir-Çelik, Gübre, Tufal

ABSTRACT

MSc. THESIS

CONVERSION OF IRON AND STEEL WASTE PRODUCTS INTO IRON FERTILIZER

İlker BAKAR

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Emel YILDIZ
Year: 2021, Page: 57
Jury : Prof. Dr. Emel YILDIZ
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Hakan ARSLAN

The aim of this study is to obtain iron fertilizer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeEDTA solution) by recovering iron (Fe) element from steel mill slag and rolling mill scale, which are produced during production in the iron and steel industry and are classified as non-hazardous waste. For this purpose, in the first step, the slag and scale samples taken were first ground to 40-90 micron sizes in a ball mill and then the element content was determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) to determine the total nutrient and pollutant potential. 20.17% Fe content was determined in the steelwork slag and 77.48% Fe content in the scale. In the second step, solubilization was carried out with scale chelating agent (Ethylenediamine tetra acetic acid) EDTA and concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) since it has the highest Fe concentration to prepare iron fertilizer solution. The element content of the prepared ferrous fertilizer solution in AAS was determined as 2.63% Fe by mass in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution and 2.15% Fe by mass in Fe-EDTA solution.

Keywords: Slag, Iron-Steel, Fertilizer, Sludge

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Demir ve çelik endüstrisi dünyanın en önemli ve çok eski üretim sektörlerinden biridir. Demir, yeryüzünde en çok bulunan elementler arasındadır. Doğadaki demir cevherinde demir oranı %72 olup, dağınık halde bulunmaktadır. Demir cevheri, kireç taşı ve kok gibi maddelerin fırınlarda ergitilmesi yoluyla entegre tesislerde çelik üretimi yapılmaktadır. Demir-çelik endüstrisi atıklarından biriside tufaldır. Tufal, haddehanelerde, sıcak levha ve kütük yüzeyini soğutma işlemi esnasında, bu levha ve kütük yüzeyinin üzerinde oluşan oksit tabakasına denmektedir ve bu tabaka yaklaşık %80 oranında metalik ve oksitli demir içermektedir. Oluşan bu tufaller atık olarak kabul edilerek genellikle işlem maliyeti nedeniyle üretim sahasından uzaklaştırılmakta bazen de hurda olarak satılabilmektedir. Demir-Çelik fabrikalarında bulunan haddehanelerde oluşan bu tufal aslında yüksek oranda demir içermesi sebebiyle günümüzde giderek önemi artan atıklar kapsamındadır. Türkiye'deki çelik fabrikalarının haddehanelerinde kesin tam miktarı bilinmemekle birlikte çelik üretimin miktarının %3'ü kadar miktarının oluşan tufal miktarı olduğu söylenebilir. 2011'de Türkiye'de üretilen ham çelik levha miktarının 31.5 milyon ton olduğu düşünülürse bu hesaplarda toplamda yaklaşık bir milyon ton tufal üretildiği söylenebilir. Türkiye'de üretilen toplam çeliğin %70'i Elektrik Ark Fırınlarda gerçekleştiğinden bu fırınlar yıllık 30 milyon ton hurda satın almaktadırlar ve ton başına da 35-40 kg miktarında tufalin sıcak haddeleme işlemi sırasında ortaya çıktığı düşünülürse kabaca bir hesaplarda yıllık toplamda bir milyon ton tufal oluştuğu söylenebilir.

Cüruf ise saf olmayan metallerin ergitilmesi esnasında yoğunluk farkı sebebiyle daha hafif olan metallerin yüzeyde toplanmasıyla oluşmaktadır. Demir-çelik sektörünün ürettiği atıklardan en önemlisi ve en çok değer içeren cürufun toplam miktarının yarısı kadarı çimento fabrikalarına klinker üretiminde kullanılmak üzere verilmektedir. Bir ton ham çelikten ortalama olarak 150-200 kg arası cüruf elde edilmektedir. 2014 yılı itibariyle, Türkiye'de 5.4 milyon ton

civarında çelikhane cürufu ortaya çıktığı belirlenmiştir. Toplam üretilen çelikhane cüruf miktarının üç milyon kadarı ise ekonomik olarak kullanılmamaktadır. 2009 yılı verilerine toplam cürufun yaklaşık olarak %87'si tesislerde bekletilirken, %12'si düzenli olarak depolanmakta buna karşılık sadece %1'i geri kazanılmaktadır. Bu proje kapsamında elde edeceğimiz ana ürün, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeEDTA çözeltileri olup tarım sektöründe demir gübresi olarak kullanılacaktır. Elde edilen çözeltiler; oda koşullarında stabil ve sıvı halde bulunmakta ve suda %100 çözünmektedir. Çözeltilerin yapısı ICP, AAS gibi analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bu çalışmanın amacı, demir-çelik endüstrisi atıkları olan çelikhane cürufu ve haddehane tufalinden, demir (Fe) elementinin geri kazanılmasıdır. Cüruf ve tufal örnekleri bilyalı değirmende 40-90 mikron boyutlarına öğütüldükten sonra toplam besin elementinin ve kirleticinin potansiyelini tespit etmek için element içeriği, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir. Çelikhane cürufunda %20.17 Fe, Tufalde ise %77.48 Fe içeriği bulunmuştur. İkinci aşamada şelatlayıcı ajan (Etilendiamintetraasetikasit) EDTA ve konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ile çözünürleştirilme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan demirli gübre çözeltisinin AAS'de element içeriği $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kütlece %2.63, Fe-EDTA kütlece %2.15 olarak belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması süresince çalışmamı tamamlamamda hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini ve tecrübelerini benimle paylaşan danışman hocam Sayın Prof.Dr. Emel YILDIZ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen Merhum Ahmet BÖRÜBAN, Arş. Gör. Burak AY, Uzm. Serkan KARACA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm Kimya Bölümü çalışanlarına başta Anorganik Kimya Anabilim dalı olmak üzere katkılarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bugüne kadar eğitim hayatımda benden ilgi, sabır, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hayatımın her anında yanımda olan Aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Gübre.....	3
1.2. Cüruf.....	4
1.2.1. Yüksek Fırın Cürufu	5
1.2.2. Çelikhane Cürufu.....	7
1.2.3. Gübre Üretiminde Cüruf Kullanımı.....	8
1.3. Tufal	9
1.3.1. Tufalin Tanımı ve İçeriği.....	9
1.3.2. Tufal Tabakaları.....	10
1.3.2.1. Vüstit Tabakası	12
1.3.2.2. Manyetit Tabakası	13
1.3.2.3. Hematit Tabakası.....	13
1.3.3. Tufal Oluşumunu Etkileyen Faktörler	13
1.3.4. Tufalin Etkileri.....	15
1.4. Demir.....	16
1.4.1. Şelat	17
1.4.2. Fe-Şelat Kompleks sentezi.....	18
1.4.3. Demir Sülfat Üretimi	20
1.5. FeSO ₄ Üretim Yöntemleri	21

1.5.1. Flotasyon (Ayrırıcı Reaktör)	24
1.6. Fe-Edta Üretim Yöntemleri	25
1.7. Çalışmanın Amacı	27
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	29
3. MATERYAL VE METOD	35
3.1. Verilerin Toplanması.....	35
3.2. Materyal.....	35
3.2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	35
3.2.2. Kullanılan Cihazlar	35
3.3. Metod	36
3.3.1. Tufalin Öğütülmesi	36
3.3.2. Cürufun Öğütülmesi	36
3.3.3. Tufalin Elementel Analizi	37
3.3.4. Cürufun Elementel Analizi.....	37
3.3.5. Tufalin H ₂ SO ₄ ile Çözünürleştirilmesi	37
3.3.6. Tufalden Fe-EDTA Çözeltilisinin Kazanımı.....	37
3.3.7. Tufalden Fe ₂ (SO ₄) ₃ Çözeltilisinin Kazanımı	38
3.3.8. Fe-EDTA Sentezi	38
3.3.9. Etilen diamin-bis-(orto hidroksi fenil)diasetik asit(EDDHA) Sentezi	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Tufal ve Cürufların ICP-MS Analiz Sonuçları.....	41
4.2. Tufal EDX Sonuçları.....	42
4.3. Cüruf EDX Sonuçları	42
4.4. Tufal Örneğinin Çözünürleştirilmesi.....	43
4.5. Tufaldeki Demirin H ₂ SO ₄ ve HNO ₃ ile Çözünürleştirilmesinin Değerlendirilmesi.....	44
4.6. EDDHA Sentezi Değerlendirilmesi	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
5.1. Sonuç	47

5.2. Öneriler.....	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53
EKLER.....	54





ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Yüksek Cüruf ve Çelikhane Cürufu Element Çizelgesi.....	5
Çizelge 1.2. Haddehane Tufali Kimyasal Bileşimi	9
Çizelge 1.3. Demir Şelatların pH Dayanıklılığı	19
Çizelge 1.4. Metallerin EDTA İle Kompleks oluşum pH'ları	20
Çizelge 1.1. 1 ton $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (%40) için hammadde maliyetleri	21
Çizelge 4.1. ICP-MS Sonuçları.....	41
Çizelge 4.1. Tüfal EDX Analiz Sonuçları.....	42
Çizelge 4.2. Cüruf EDX Analiz Sonuçları	42
Çizelge 4.4. Çözeltilerin Fiziksel Özellikleri	43
Çizelge 4.5. Tufalin H_2SO_4 ile Çözünürleştirilmesi	44
Çizelge 4.6. Tufalin HNO_3 ile çözünürleştirilmesi	45



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Yüksek Fırın Yapısı.....	6
Şekil 1.2. Cüruf Resimleri (İskenderun Katı Atık Bertaraf Tesisleri, 2009)	8
Şekil 1.3. Tufal Tabakası ve Yapısı	11
Şekil 1.4. Peletin Dış Yüzeyinden Başlayan İndirgenmenin Gösterimi	12
Şekil 1.5. Metal Şelat Kompleksi.....	17
Şekil 1.6. Demir Şelatın Absorbsiyonu.....	17
Şekil 1.7. pH Dayanıklılık Grafiği	18
Şekil 1.8. EDTA(Etilen diamin tetra asetik asit)	19
Şekil 1.9. Fe-EDTA Kompleks oluşumu	20
Şekil 1.10. Birinci ve İkinci Bölge Flotasyon Şeması (Afacan, 2006)	25
Şekil 2.1. Demir Şelat Üretim Şeması	30
Şekil 2.2. Tufal ile Hazırlanan Fe_2SO_4 Çözeltisi Akım Şeması.....	31
Şekil 2.3. Fe-EDTA Şelatı	31
Şekil 3.1. Bilyalı Değirmen	36
Şekil 3.2. EDDHA Sentezi (Aydın ,1998).....	39
Şekil 4.1. SEM-EDX Tufal görüntüsü.....	42
Şekil 4.2. SEM-EDX Cüruf görüntüsü	43
Şekil 4.3. Fe-EDTA çözeltisi	44
Şekil 4.4. $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisi	44



SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
ml	: Mililitre
ÇC (BOF)	: Basic Oxygen Furnace: Çelikhane Cürufu-Bazık Oksijen Fırını
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskopi
FKC (FCS)	: Ferrochromium Slag: Ferrokrom Cürufu
ICP	: Inductively Coupled Plasma
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
YFC (BF Slag)	: Blast Furnace Slag: Yüksek Fırın Cürufu
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
HNO₃	: Nitrik Asit



1. GİRİŞ

Güçlü bir ekonomik büyüme için sanayileşme gerekmektedir ancak endüstriyel üretim beraberinde çoğu zaman çevresel sorunlara yol açan atıklar da üretmektedir. Bu atıkların büyük bir kısmı aslında doğru kullanıldığı takdirde ekonomik bir değer yaratabilmektedir (Khunte, 2018). Demir-Çelik sektörü dünyada olduğu gibi Türkiye’de de ekonomiye katkısı bakımından önemli bir sektördür ve sanayileşmede lokomotif sektörlerden birisidir. Günümüzde çelik ürünlerinin kullanım alanlarının giderek yaygınlaşması, imalat sanayinde bir ara mal olarak üretilmesi ve ihracat potansiyeline sahip olması gibi özellikleri çelik üretiminin önemini ortaya koymaktadır (Ersöz ve ark., 2015).

Dünya çelik sektörünün yıllık ham çelik üretimi 2019 yılı itibarıyla 1869,9 milyon tona ulaşmıştır. Türkiye 33,7 milyon ton ham çelik üretimiyle dünyada Almanya’dan sonra sekizinci sırada bulunmaktadır (Forder & Walters, 2020). Çelik, oldukça karmaşık işlemler sonucunda üretilmektedir ve bu çeşitli işlemler sırasında yüksek miktarlar da atık meydana gelmektedir (Khunte, 2018).

Cürufklar çeşitli metalürji tesislerinde atık ürün olarak üretilen atık madde gruplarından birisi olup kimyasal yapıları ve özellikleri sanayi kuruluşlarında üretilen ana ürün tipine ve üretim yöntemine göre oldukça farklılık göstermektedirler. Söz gelimi, yüksek fırın cürufklarının tek başlarına bağlayıcılık özellikleri; nikel ve bakır cürufklarının ise sadece puzolanik özellikleri bulunmaktadır. Konvansiyonel çelik üretim teknikleriyle üretilen cürufklar kristal yapılu kütlelerdir bunlar çoğunlukla herhangi bir dönüşüme geçmeden atılırlar ancak cürufklardan yol malzemesi, beton agregası olarak da faydalanmak mümkündür. Genellikle modern teknolojiyle çelik üretimi yapan tesislerde camsı yapıya ve bazı hidrolik özelliklere sahip olan cürufklar çimentolu sistemlerde kullanılabilirler (Tokyay ve Erdoğan, 2009).

Çelik cürufunun geleneksel çimentodan farklı özellikleri bulunmaktadır. Zamanla yüksek mukavemet kazanmakta, düşük sıcaklıklarda hidrasyon, iyi

aşınma direnci ve iyi geçirgenlik özelliklerine sahip olmaktadır. Çelik cüruf çimentosu; endüstriyel ve inşaat mühendisliği uygulamaları, yol yapımı ve masif beton yapılar için uygun olmaktadır (Günay ve Kara, 2005).

Yapılan araştırmalara göre çelikhane cürufunun kara yolu ve demir yolunda balast malzemesi, temel malzemesi ve temel altı malzemesi olarak; deniz dolgularında ve buzlanmalarda kaymayı önleyici kum olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur (Uysal ve Bahar, 2018). Avrupa ülkelerinde cüruf genellikle gübre ve toprağı havalandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu şekilde kullanımıyla cüruf yüksek fırınlar ile tarımsal topraklar arasında bir geri dönüşüm döngüsü gibi işlev görmektedir. Avustralya’da toplam çelik cüruf miktarının % 64’ü yol temel malzemesi ile asfaltta kullanılmaktadır. G. Kore’deki Posco çelik işletmelerinde, yüksek fırınlardaki ve sinterlerdeki alaşımın malzemesi olarak kullanılmaktadır (Bilen, 2010). ABD’de 12 milyon m³’den fazla cüruftan cam seramik üretilmiştir. Çin de ise ağırlıklı olarak çimento sektöründe kullanılmaktadır (Kaya ve Turan, 2004).

Demir-çelik endüstrisinde atık malzeme olarak üretilen haddehane tufali ve cüruflar, demir içeriğı yüksek olması nedeniyle Fe içeren sıvı gübre olarak değerlendirilebilmektedir bu nedenle ekonomik bir değere sahip olması ülke ekonomisi açısından önemli bir malzeme olabileceğini göstermektedir.

Doğadaki demir cevherinde demir oranı %72 olup, dağınık halde bulunmaktadır. Doğada Manyetit, Hematit, pirit, ilmenit, sulu kristaller, goetit ve siderit formunda bulunur. Çelik; demir cevheri, kireç taşı ve kok gibi maddelerin yüksek fırında veya bazik oksijen fırınında ergitilmesi yoluyla entegre tesislerde üretilmektedir. Farklı olarak hurdanın ergitilmesi ile elektrik ark ocaklarında (EAO) üretilmektedir.

1.1. Gübre

Gübre toprağın verimini artırmak amacıyla toprağa dökülen ve içinde bir veya birkaç bitki besin maddesini bulunduran organik veya kimyasal maddelerdir. Toprağın verimi kimyasal yapısına bağlıdır ve bu yapı her toprak için değişiklik göstermektedir. Gübre kullanımının amacı bitkilerin gelişmesi için gerekli olan ancak sularla akıp giden mineral kaybını karşılamak, toprakta bulunmayan besleyici maddeleri sağlamaktır. Bileşiminde azot, fosfor ve potasyum gibi bitki besin maddelerinden birini veya birkaçını bir arada bulunduran ve ticari amaçla satılan gübrelere ticari gübre denmektedir. Halk arasında “suni gübre” veya “kimyevi gübre” olarak adlandırılmaktadır. En çok kullanılan gübre türüdür, yüksek miktarda besin maddesi içerir ve suda kolayca çözünebilirler.

Gübreler temelde azotlu, fosfatlı ve potasyumlu gübreler olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Azotlu gübreler (a) organik azotlu gübreler, (b) amonyaklı azotlu gübreler, (c) nitrik azotlu gübreler ve (d) amonyaklı nitratlı azotlu gübreler olmak üzere dört kategoriye ayrılmıştır. Fosfatlı gübreler ise (a) trikalsiyum fosfatlı gübreler, (b) bikalsiyum fosfatlı gübreler ve (c) monokalsiyum fosfatlı gübreler olmak üzere üç kategoriye ayrılmıştır. Cürufalarda pirofosforik asitten türeyen ve içinde bol miktarda kireç bulunan bir fosfat çeşidi daha bulunmaktadır. Buna tetrakalsiyum fosfat da denmektedir. Potaslı gübreler ise ham tuzlar ve işlenmiş tuzlar dan oluşmaktadır (Larousse, 1969).

Azotlu gübreler bitkide kök oluşumunu, bitkinin gelişimini ve büyümesini hızlandırırken, alınacak ürün kalitesini yükseltir, tane dökülmesini önler, tanelerin olgun olmasını sağlar ve verimi artırır. Bu tür gübrelerin eksikliğinde ise bitkide diğer besin maddelerinin alımı, protein ve enzimlerin aktivitesi yavaşlar, alt yaprakları sararmaya başlar, bitki gelişmesi durur ve bitki bodur kalır.

Fosforlu gübreler kök oluşumunu ve kök büyümesini sağlar, bitkinin olgunlaşmasını hızlandırır, mahsulün kalitesini yükseltir, tane dökülmesini önler, bitkinin kuraklığa dayanıklılığını artırır, hastalıklara karşı mukavemetini artırır, tanelerin dolgun olmasını sağlar ve verimi artırır. Fosforlu gübre eksikliğinde

bitkiler bodur kalır, dal ve yapraklar tam olarak gelişmez, saplar zayıf, kök büyümesi sınırlı olur, bitki yaprağı kirli yeşil ya da kırmızımtırak renkte olur, yaprakları genellikle erken dökülür ve meyve ağaçlarında sürgün büyümesi, tomurcuklanma ve çiçek açma yavaşlar. Potasyumlu gübreler ise bitkinin dayanıklılığını artırır, bitkinin olgunlaşmasını hızlandırır, ürün kalitesini yükseltir ve verimi artırır (Keşan Ticaret Borsası, 2014).

1.2. Cüruf

Ortalama üretilen her ton ham çelik başına ortalama 200 ile 400 kg katı atık ortaya çıkmakta, bu atığın da %70-80 gibi büyük bir kısmını, çevresel risk teşkil eden yüksek fırın cürufu ile çelikhane cürufu (bazik oksijen fırın cürufu) oluşturmaktadır (Nadeem ve Pophale, 2013). Cürufun haricinde kalan katı atıkları ise; tozlar, çamurlar ve tufaller teşkil etmektedir (Uzun, 2014).

Demir ve çelik üretiminde, eritme ocağı (flux) (kireçtaşı ve / veya dolomit) yakıt kok kömürü ile birlikte yüksek fırına yüklenir. Kok, demir cevherini erimiş bir demir ürününe indirgeyen karbon monoksit üretmek için yanar. Eritici çeliğin ayrılması sırasında eritkenler yabancı maddeleri ayırır ve cüruf oluşur. Yüksek fırın cürufu, esas olarak silikatlar, alüminosilikatlar ve kalsiyumalümina-silikatlardan oluşan metalik olmayan atıl bir yan üründür. Kükürdün çoğunu emen erimiş cüruf, kütle olarak yaklaşık, demir üretiminin %20 kadarını içermektedir (Nadeem ve Pophale, 2013).

1.2.1. Yüksek Fırın Cürufu

Çizelge 1.1. Yüksek Cüruf ve Çelikhane Cürufu Element Çizelgesi

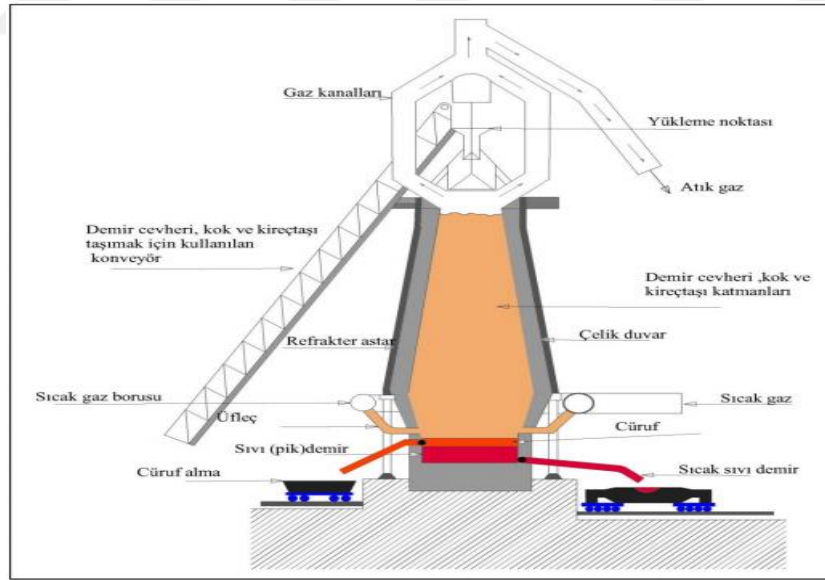
Yüksek Fırınlardan çıkan cüruf	Çelikhanelerden çıkan cüruf
SiO ₂ (%40)	SiO ₂ (%13.5)
CaO (%35)	CaO (%58)
Al ₂ O ₃ (%12)	Al ₂ O ₃ (%1.15)
FeO (%20)	FeO (%11)
MgO (%8)	MgO (%4)
S (%0.70)	S (%0.34)
MnO (% 1.5)	MnO (%5.15)
K ₂ O (%0.8)	P ₂ O ₅ (%1.39)
TiO ₂ (%0.58)	

Kaynak: (Sarıhan ve ark., 2006: 127).

Yüksek fırınlardan ve çelikhane çıkaran cürufların ortalama içerikleri Çizelge 1.1’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Buna göre YFC’de en yüksek oranda SiO₂ bulunurken ÇC’de CaO en yüksek oranda bulunmaktadır. YFC’deki FeO oranı YFC’nin iki katıdır ayrıca YFC’de K₂O ve TiO₂ bulunurken ÇC’de P₂O₅ bulunmaktadır.

Yüksek fırınların yüksekliği kapasitesine göre 30 ile 90 metre; iç hacmi ise 250 ile 800 metreküp arasında değişmektedir ve demir içerikli hammaddelerin kireç taşı ve kok ile bir arada eritilmesinde kullanılmaktadır. Bir metreküp fırın hacmi için ortalama 24 saatte 0,5-1,4 ton arasında ham demir üretilmektedir. Bir ton ham demir üretebilmek için ise kömürün yakıt derecesine göre 450-800 kg kok tüketilmektedir. Kapasitesi tam olarak doldurulduktan sonra yüksek fırın yakılarak 10 ila 15 saat geçtikten sonra eriyik hammadde üretilmeye başlanmaktadır. Bu elde edilen ürüne pik adı verilmektedir ve günde 4 veya 6 kez eriyik alınabilmektedir (Yılmaz, 2017).

Dünyada çelik üretimi %60'ı yüksek fırınlarda ve çelikhanelerde %40'ı ise hurdaların eritilmesiyle gerçekleşmektedir. Hurdaları da kaynak olarak yüksek fırınların kullandığı düşünülürse dünyada çelik üretiminin %99'unun yüksek fırınlarda gerçekleştiği söylenebilir. Yüksek fırın cürufu, demir çelik fabrikalarında açığa çıkan demir filizi gangi kok ve kireçtaşının 1400-1600°C yanması sonucu ortaya çıkan cüruftur (Tokyay ve Erdoğan, 2009). $Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$; CO_2 kok ile tepkimeye girerek CO oluşur. $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$; Kireçtaşı $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, kireç silika (SiO_2), kükürt (S), alümina (Al_2O_3) gibi saf alaşımlarla birleşerek sıvı demirin üzerindeki eriyik yapı oluşur. İlk tepkimede oluşan CO ve CO_2 üst taraftan dışarı atılırken diğer üç tepkime ürünleri cüruf olarak eriyik metalin üstüne yapışır. Kireç saf alaşımların cürufta birikmesini sağlayarak temizleyici işlevi görür. Su ile hızlı soğutularak granüle bir yapı oluşturulur. Oluşan bu yapının üretim aşamaları (Şekil 1.1) de gösterilmiştir (Yılmaz, 2017).



Şekil 1.1. Yüksek Fırın Yapısı

1.2.2. Çelikhane Cürufu

Çelikhane cürufu BOF'ta yan ürün şeklinde bazik oksijen prosesinde oluşmaktadır. Bu proste kireç cüruf yapıcılar (sıcak maden, hurda ve kireç ve dolomitik) konvertöre doldurulduktan sonra, konvertör içersine daldırılan bir lans vasıtasıyla yüksek basınçta oksijen üflenerek bu oksijenin şarjdaki sıvı oksit halindeki empüritelerle (CO, Si, Mn, P ve Fe) birleşmesi sağlanır. Bu oksitlerden sıvı halde olanları kireç ve dolomitik kireç ile birleştğinde cüruf oluşmaktadır. İşlem bittikten sonra sıvı çelik bir potaya dökülürken bu esnada oluşan cüruf sıvı halde, 1100–1500°C sıcaklığında özel cüruf potalarına boşaltılır, taşınır ve stok alanlarında soğumaya bırakılır. Bu şekilde üretilen 1 ton çelikten 100–150kg (%10–15) civarında cüruf meydana gelmektedir (Günay ve Kara, 2005).

Oluşan BOF cürufu kimyasal kompozisyonu ve miktarı açısından bazı değişkenlere bağlıdır bunlar arasında konvertöre yüklenen hammadde, elde edilen çeliğin cinsi ve işletme pratikleri olarak sayılabilir. Yüksek fosfor içeren sıcak metaller kullanıldığında %8-12 oranında SiO₂, düşük fosfor içeren çalışmalarda ise %15-20 oranında SiO₂ bulunmaktadır. Cüruf içersindeki silisyum miktarı arttıkça yanmış kireç kullanımında da artış olmaktadır. MnO miktarındaki bir artış ise, cürufun akışkanlığında ve hacminde artışa yol açtığından akışkan cürufu çalışması durumunda; fırın taşması ve verimliliğin düşmesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Düşük manganlı çalışması durumunda metal banyosundan sıçrayan parçacıklar oksijen lansına yapışabilirler. BOF'taki mangan miktarının %80'i, ve fosfor miktarının %90'ı oksitlenerek cürufa geçmektedir (Bilen, 2010).

Baziklik ve cüruf oksitlenme düzeyi niteliği cürufun reaksiyonlar ve çelik yapımında önemli olan iki temel özelliğidir. BOF için düşük fosforlu sıcak metal tercih edilmesi, fosfor ve kükürdü gidermede teorik olarak baziklik oranının minimum %3.5 olmasını gerekli kılmaktadır. Cüruf oksitlenme özelliği (FeO oranı) çelik yapımında oldukça önemlidir. FeO'nun fazla artışı konvertör astarının aşınmasına neden olmaktadır. Konvertörde yüksekten oksijen üflenmesiyle cürufta FeO düzeyi artmaktadır (Bilen, 2010).



Şekil 1.2. Cüruf Resimleri (İskenderun Katı Atık Bertaraf Tesisleri, 2009)

1.2.3. Gübre Üretiminde Cüruf Kullanımı

BOF cürufu yeterli miktarlarda CaO ve MgO içerdiğinden asitli toprağın doğal asitliğini azaltmakta kullanılmaktadır. Bunun yanında cüruftaki fosfor ve çeşitli mineraller, gübrede olduğu gibi toprağı tarımsal yönden daha kullanışlı yapmakta ve toprağı dağılmaktadırlar. BOF cürufu Avrupa’da çoğunlukla bu amaçla kullanılmaktadır. Bazı uygulamalarda ise cürufun toplam miktarının %20’si gübre olarak değerlendirilmektedir (Bilen, 2010).

Çelik cürufu, CaO , SiO_2 ve MgO gibi gübre bileşenleri ayrıca bu üç bileşene ek olarak, FeO , MnO ve P_2O_5 içerdiğinden tarımsal amaçlarla geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Bunun yanında alkali özelliğinden dolayı toprağın asitliğini iyileştirme özelliği de bulunmaktadır. Çevresel anlamda önemli bir sorun oluşturan cürufun demir içeren inorganik gübre şeklinde kullanılabileceği de, bazı araştırmalarda bulgulanmıştır. Bu sayede tarım topraklarında gerek demir eksikliğinin giderilmesi gerekse ekonomik olması nedeniyle yurt dışından ithal edilen gübreye ikame olarak kullanılması mümkün olabilecektir (Uysal ve Bahar, 2018).

Demir (Fe) eksikliğinin tarımda verim ve kalite değişkenlerini etkileyen yaygın beslenme sorunları olduğu bilinmektedir. Türkiye’de yapılan araştırmalar Fe eksikliğinin tarım alanlarındaki topraklarda yaklaşık %27 seviyesine ulaştığını tespit etmişlerdir. Topraklardaki toplam Fe miktarı genel olarak yüksek olsa da

bitkiye faydalı olan formdaki Fe miktarı düşüktür. Toprak etmenleri yüzünden meydana gelen Fe eksikliği sorununa yönelik alınabilecek en etkili ve hızlı önlemlerin başında Fe içeren gübrelerin topraktan veya yapraktan bitkiye uygulanması gelmektedir (Demir, Yıldırım, & Köleli, 2014).

1.3. Tufal

1.3.1. Tufalin Tanımı ve İçeriği

Tufal çelik alaşımlarının yüksek sıcaklıkta tavlama esnasında çelik yüzeyindeki oksitlenmeden kaynaklanan ince demir oksit (FeO) tabakasıdır. Bu tabaka döküm makinesinde haddeleme veya deformasyon işlemi sırasında kırılmakta ve küçük pulcuklar halinde kütük veya malzeme üzerine ayrılmaktadır. Tufal, çelik üretimi sırasında ilk olarak döküm makinesinde, kalıp çıkışından itibaren çelik kütüğün, blumun veya slabın yüksek sıcaklıkta havayla temas ettiği tüm sürelerde, sonrasında ise haddeleme öncesi tav fırınlarında deformasyon sıcaklığına getirme aşamalarında veya çeliğin tüm yüksek sıcaklıklarda yapılan proseslerde meydana gelmektedir. Genel tufal bileşimi Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Haddehane Tufali Kimyasal Bileşimi

Bileşen	Fe (met+oxide tot)	FeMe t	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Miktarı (ağ.%)	96.91 – 97.18	70-76	0.92-1.16	0.71-0.83	0.46-0.98	0.16-0.32

Tufal, haddehanelerde, sıcak levha ve kütük yüzeyini soğutma işlemi esnasında, bu levha ve kütük yüzeyinin üzerinde oluşan oksit tabakasına denmektedir ve bu tabaka yaklaşık %80 oranında metalik ve oksitli demir içermektedir. Oluşan bu tufaller atık olarak kabul edilerek genellikle işlem maliyeti nedeniyle üretim sahasından uzaklaştırılmakta bazen de hurda olarak satılabilmektedir. Demir-Çelik fabrikalarında bulunan haddehanelerde oluşan bu

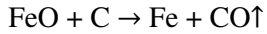
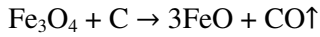
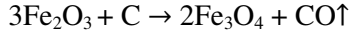
tufal aslında yüksek oranda demir içermesi sebebiyle günümüzde giderek önemi artan artıklar kapsamındadır. Türkiye'deki çelik fabrikalarının haddehanelerinde kesin tam miktarı bilinmemekle birlikte çelik üretim miktarının %3'ü kadar miktarının oluşan tufal miktarı olduğu söylenebilir. 2011'de Türkiye'de üretilen ham çelik levha miktarının 31.5 milyon ton olduğu düşünülürse bu hesaplama toplamda yaklaşık bir ton tufal üretildiği söylenebilir. Türkiye'de üretilen toplam çeliğin %70'i Elektrik Ark Fırınlarında gerçekleştiğinden bu fırınlar yıllık 30 milyon ton hurda satın almaktadırlar ve ton başına da 35-40kg miktarında tufalin sıcak haddeleme işlemi sırasında ortaya çıktığı düşünülürse kabaca bir hesaplama yıllık toplamda 1 milyon ton tufal oluştuğu söylenebilir. Çelik üretiminin artması ile birlikte döküm, haddeleme ve tavlama işlemleri neticesinde tufal miktarında da artış olacaktır.

Bir molekül demir yarım mol oksijenle oksitlenebilmekte, bunun için de 66.7 kcal enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Vüstitin manyetite dönüşmesinde 32kcal, manyetitin hematite dönüşmesinde de 45.2kcal'lik enerjiye gereksinim duyulmaktadır. Demir karbürün oksijen ile parçalanmasıyla oluşan tufalle ortaya çıkan oksijen ve karbondioksit miktarı malzeme toplamından daha büyük olmaktadır. Hızlı ısıtmada tufal kalınlığı daha ince; daha uzun süre bekletildiğinde ise daha büyük olmaktadır (Gündoğdu, 2013).

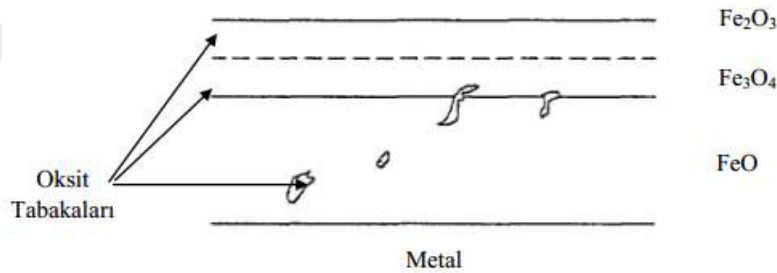
1.3.2. Tufal Tabakaları

Çekirdek tabaka da denilen iç tabaka toz halinde tufal, çelikhane tozları ve bağlayıcı katkı maddelerinden oluşmaktadır. Tufal ve tozlar FeO , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 içermektedir. Toz partiküllerinin ortalama çapı $100\mu\text{m}$ 'dir. Orta tabaka demir, çelikhane tozları ve serbest karbon içeren gaz külünden oluşmaktadır. Bu karışım reaksiyonlar sonucunda CO gazı üretmektedir ve patlamaya neden olmaktadır. Orta katmanın kalınlığı ne kadar fazla olursa patlama tepkimelerinin şiddeti de o kadar yüksek olmaktadır. Buna ek olarak tepkimeler sonucunda eriyikte oluşan ürünler lokal türbülansa yol açarak demir ve çelikhane tozlarının dağılmasına neden

olmaktadır. İyi karışım koşulları lokal serbest karbonun demir ve çelikhane tozlarına transferini kolaylaştırmaktadır. Dış tabaka kalsiyum oksit tabakasıdır ve yüksek sıcaklıkta karışımın stabilitesini sağlamaktadır.



En basit tufal olan demir oksit (FeO)'in ısıtılan yüzey sıcaklığı 900°C'yi aştığı anda tufalleşme hızı da artar ve yüzeyde meydana gelen tufal kalınlığı merkezden dışarı doğru %80 vüstit (FeO), %18 Manyetit (Fe₃O₄) ile %2'si α-Hematit (Fe₂O₃) olmak üzere 3 ayrı demir oksit fazı katmanlı bir yapı halinde bulunur. Şekil 1.3.'de tufalin yapısı gösterilmektedir (Gündoğdu, 2013).



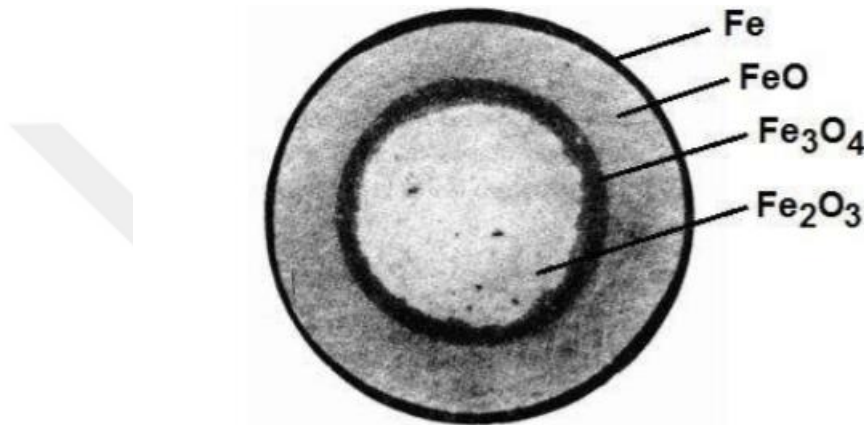
Şekil 1.3. Tufal Tabakası ve Yapısı.

Yüksek sıcaklıklarda çelik yüzeyinde oluşan tufalin yapısı incelendiğinde, vüstit (FeO) manyetit (Fe₃O₄) ve Hematit (Fe₂O₃) denilen, demir oksit içeren üç çeşit katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Birinci tabaka olan vüstitin ayırıcı özelliği diğer demir oksitlere (FeO) göre en düşük miktarda oksijene sahip olması ve metale yakın olan içteki tabakayı oluşturmasıdır.

Yaklaşık 570°C'nin üzerindeki indirgeyici ortamda demir cevheri sırasıyla şu değişikliklere uğramaktadır:

Hematit (Fe_2O_3) $\rightarrow$ Manyetit (Fe_3O_4) $\rightarrow$ Vüstit (FeO) $\rightarrow$ Metalik Demir (Fe)

İndirgenme cevherin ya da peletin dış yüzeyinden merkezine doğru olmaktadır. Ortamdaki indirgeyici; gaz cevherinin ya da peletin içlerine doğru ilerlerken, indirgenme sonucunda oluşan gazlar da cevher ya da peletin dış tarafında doğru hareket etmektedir.



Şekil 1.4. Peletin Dış Yüzeyinden Başlayan İndirgenmenin Gösterimi

1.3.2.1. Vüstit Tabakası

Vüstit, %23.1-25.6 arasında oksijen içeren bir demirin oksit bileşiğidir. Fe/O oranı teorik olarak 1'dir; fakat, kristal halde bulunan demir kafesinde iyon boşlukları bulunduğundan pratikte 1'e ulaşamamaktır. Söz konusu boşluklar demir iyonlarının kafes boyunca istediği gibi hareket etme olanağı sağlamaktadır (Gündoğdu, 2013).

Vüstit tabakası 1370 ile 1425 °C derece arasındaki sıcaklıklarda ergimekte olup bu tabakanın ergimesiyle birlikte tufalleşme hızında da artış olmaktadır. Tabakanın çelik yüzeyinde erimesinden dolayı tufalleşme hızı artmakta, yüzey kalitesini bozmakta ve yakıt tüketimini arttırarak fırının verimliliğini azaltmaktadır.

Artan boşlukla birlikte Vüstitin yoğunluğu da 5.728 g/cm^3 'ten 5.613 g/cm^3 'e düşer. 5700 °C'de Fe/Fe(1-y)O ile $\text{Fe(1-y)O/Fe}_3\text{O}_4$ denge eğrileri

kesişmektedir. Vüstit 5700 °C altında kararsız bir yapıya sahiptir bu nedenle bu sıcaklığın hemen altında manyetit demire indirgenmektedir (Gündoğdu, 2013).

1.3.2.2. Manyetit Tabakası

Tufalin orta tabakasını oluşturan İkinci tabakası manyetit, sıcaklığın 500 °C ve altında olduğu ortamlarda oluşmaktadır sıcaklık 700 °C'ye yükseldiğinde ise vüstit oluşmaya başlamaktadır ve daha yüksek sıcaklıklarda tufal tabakasının ancak %4'ünü içermektedir. Manyetit vüstitten daha aşındırıcıdır ve serttir.

1.3.2.3. Hematit Tabakası

Tufalin en dıştaki ve üçüncü tabakası olan hematit, çelik sıcaklığının 800°C ve altında olduğu ortamda meydana gelmekte; daha yüksek sıcaklıklarda ise tufal tabakasının ancak %1'ini teşkil etmektedir. Manyetit gibi hematit de sert ve aşındırıcı özelliğe sahiptir.

%70-76 oranında metalik demir içeren tufal, haddeleme işleminde %0.1 ila %10'a arasında farklı oranlarda oluşabilmektedir. Tufal Türkiye'de uzun yıllar dikkate alınmamış ve sadece bir atık olarak değerlendirilmiştir. Son yıllarda tufalin geri kazanımı ile ilgili çok detaylı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar iki grupta incelenebilir; birinci grup çalışmalarda tufal ergitme ünitelerinde hiçbir ön ısı ya da pyrometalurjik işlemlemeden kullanılırken ikinci grup çalışmalarda ise ön işlemlemeden geçirilerek şarj kompozisyonunda değişik oranlarda kullanılmaktadır. Ön işlem olarak nitelendirilen gruptaki çalışmalarda ergitme ocağının şarj kompozisyonuna girmeden önce Tufal'ın metalik demir oranının yükseltilmesi amaçlanmaktadır.

1.3.3. Tufal Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Çelik yüzeyindeki tufalin oluşum hızını etkileyen üç ana etmen; sıcaklık, süre ve fırın atmosferidir. Bunun yanında çeliğin fiziksel yapısı ve bileşimi de tufalleşme miktarını etkilemektedir. Tufal oluşum hızı çelik yüzey sıcaklığına bağlı

olarak artmaktadır. Sıcaklık 1100°C'ye yaklaşırken tufal oluşum hızı da en yüksek değerine ulaşmaktadır. Buna göre tav fırınında ideal ısı rejimi uygulanmasıyla çelik yan ürünün arzu edilen sıcaklıkta tavlanması sağlanır ancak çelik yan ürünün fırında kalma süresi uzadığında aşırı tufalleşme ortaya çıkar. Bununla birlikte fırında uzun süre bırakılsa da çelik yüzeyinde izolasyon tabakası oluşturulursa tufalleşme hızı yavaşlamaktadır (Önkibar, 2006).

Fırın atmosferindeki gazlar tufalleşmeyi etkilemektedir. Karbondioksit oksitleyici bir gaz olduğundan tufalleşmeyi artırmaktadır. Su buharı da tufal büyümesini hızlandırmaktadır. Kükürt dioksit aşındırıcı özelliğe sahip olduğundan çelikle karşılaştığında yüzeyde metal sülfür fazı oluşturarak tufalleşmeyi artırmaktadır (Önkibar, 2006).

Tufal oluşumunu etkileyen diğer bir etmen de çelik bileşimleridir. Çelikteki karbon miktarı oranının %0.07'den %0.49'a yükselmesi tufal miktarını azaltmaktadır çünkü çelik yüzeyinde meydana gelen CO, oksitleyici gazların yüzeydeki konsantrasyonunu azaltıcı yönde etki yaparak çeliğin oksidasyonunu engellemektedir. Çelikteki karbon miktarı 0.49 değerini geçtiğinde ise tufalleşme miktarı da artmaktadır. Tufal, Metal-tufal ara bölgesinde oluşan gazlar nedeniyle kırılmakta ve atmosferdeki oksitleyici gazlar metalle daha yoğun olarak temas haline geçerek metalin oksitlenmesini artırmaktadır.

Manganez miktarı %1.75 düzeyine kadar ve yüksek sıcaklıklarda tavlama tufalleşmeyi artırıcı etki yapmakta ve kalın bir tufal tabakası meydana gelmektedir. Krom miktarı %1.45'e kadar çelikte ve özellikle yüksek sıcaklıklardaki tavlama tufalleşmeyi engellemektedir.

Kromun diğer elementler ile olan bileşikler de çelikte tufalleşmeyi artırıcı etki yaratmaktadır. Çelik yüzey oksidasyonu esnasında metal-oksit ara yüzeyinde çelik iç bölgesine yayılan oksijen çelikte SiO₂ tanecikleri oluşturmada SiO₂'nin oluşturduğu fayalit (Fe₂SiO₄) fazı ise tufalleşme hızını arttırmaktadır. Silisyum ile oksit giderilmiş çelikler genellikle %0.25 Si içermektedirler. Bu miktar Si'nin oluşturduğu silikatlar tufalin çeliğe yapışmasına neden olduğundan tufalleşmeyi

arttırırken, demir içindeki difüzyonu çok yavaş olduğundan alaşım elementleri etrafında oluşan ince nikel tabakalar ise tufalleşme hızını azaltmaktadır. Bununla birlikte %5'e ulaşan yüksek konsantrasyonlarındaki nikel, tufalleşmeyi ve tufal kalınlığını arttırmaktadır.

Bakır oranı %0.21 düzeyine kadar olan çelik alaşımlarında tufal miktarı azalırken; bakırın diğer elementlerle yaptığı bileşikler ise tufalin artmasına yol açmaktadır. Çelikteki alüminyum yüzeyde sert Al_2O_3 tabakası oluşturduğu için bu tabaka tufalleşme hızını azaltmaktadır (Afacan, 2006).

1.3.4. Tufalin Etkileri

Fırın tabanında biriken tufalden dolayı ısı kaybı azalmaktadır. Tufal, demir miktarının bir kısmının tekrar kazanabildiğinden dolayı değerli bir atıktır ancak, asgari düzeyde tutulmalıdır. Tufal düşük ısı iletkenliği özelliği sayesinde çelik yarı mamulün ısı kaybını azaltmada izolasyon sağlamaktadır. Tavlanan çelik yarı ürünün yüzeyindeki küçük hatalar, oluşan tufal ile kaybolmaktadır (Gündoğdu, 2013).

Buna karşılık; itici tip fırınlarda, kütük tavlama işlemi sırasında çelik yarı mamul üzerinde oluşan tufal, fırının tabanında birikerek fırın verimini düşürmektedir. Çelik yarı mamul üzerinde oluşan tufal fırının tabanı yanında baca gazı kanallarında da yığılmakta bu durum ise yanma verimini azaltmaktadır. Fırın tabanında biriken tufal ek bakım gerektirmektedir. Fırın tabanında biriken erimiş tufal fırın soğurken katılarak tav fırının tekrar ısıtılması sırasında genleşme problemleri oluşturmaktadır. Çelik yarı mamul üzerinde (slab veya kütük) aşırı ısınmış tufal radyasyonla ısının bir kısmını yansıtarak çeliğe transfer olan ısıyı azaltmaktadır.

Çelikte meydana gelen tufal, izolasyon etkisi yaratarak ısının, çeliğin iç bölgelerine gitmesini engellemektedir. Aşırı tufallenmiş çelikte haddelemeden sonra ürünün yüzey kalitesi bozuk olmaktadır. Aşırı tufal oluşumu fırında verim

kayıplarına yol açmaktadır. Aşırı tufalleşme haddeleme sırasında motor güçlerinin büyümesine sebebiyet vermektedir. Aşırı tufal oluşumu, fırının bakım ihtiyacını arttırarak fırının kullanılabilirliğini azaltmakta bu nedenle verim kaybına neden olmaktadır. Çeliğe verilen ısı enerjisinin azalması daha uzun süreli ısıtılmasını gerektirmektedir. Bu durum fırın üretimini azaltmaktadır (Gündoğdu, 2013).

1.4. Demir

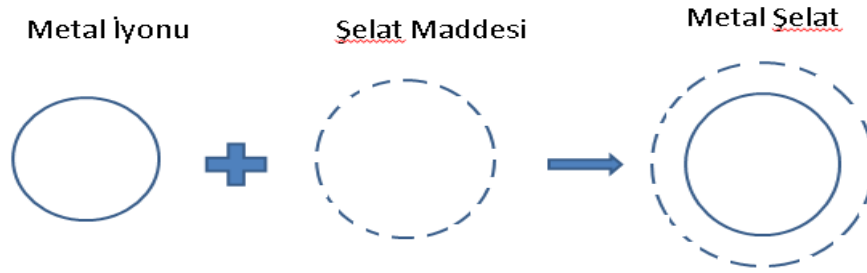
Demir yer kabuğunda en bol bulunan dördüncü elementtir ve tüm kara ve deniz canlılarının büyümesi ve gelişmesi için gereklidir. Yer kabuğunda bol miktarda bulunmasına rağmen kararlı +3 oksidasyon durumunun çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle okyanusta son derece düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu düşük konsantrasyon, fitoplanktonların verimliliğini sınırlamakta ve okyanusun büyük bölümünde gıda ağı yapısını düzenlemektedir. Demir ayrıca diazotroplar ile N_2 fiksasyonunu sınırlayarak nitrojen seviyesini kontrol etmektedir. Demir, deniz suyunda çözünürlük, kinetik kararsızlık ve biyolojik bulunabilirliği etkileyen son derece karmaşık kimyasal davranışlar sergilemektedir (Sunda & Huntsman, 2003).

Dünyada olduğu gibi Türkiye'deki topraklarda da demir noksanlığı en başta gelen sorunlardan biridir. Bu durumun temel sebepleri toprakların kireçli olması, yüksek olması ve pH değerinin ve toprakta bulunan bitki için faydalı elementlerin düzensiz olmasıdır. Bu durum esas olarak çeşitli gübrelerin düzensiz ve yanlış uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Fe'nin bitkideki hareketi az olup fotosentez için gereklidir ayrıca enzim faaliyetlerinde ve klorofil sentezinde de rol oynamaktadır. Toprakta demir bulunsun bile, bitkinin demiri almasında etkili olan bazı faktörler bulunmaktadır. Demir toprakta Fe^{2+} ve Fe^{3+} halinde farklı formlarda bulunmakta ve ortamda oksijen varsa Fe^{2+} ve seri şekilde Fe^{3+} e dönüşmektedir. Bunun haricinde genellikle demir hidroksit, demir oksit veya demir fosfat olarak bitkilerin demiri alamayacağı formlarda bulunmaktadır. Demir eksikliği belirtileri özellikle genç yapraklarda başlamaktadır. Genç yapraklar sararır ve damar araları

yeşil kalır, meyve büyüklükleri azalır, ana damar etrafında kahverengi lekeler belirir. İleriki safhalarda; yaprakların rengi beyaza yakın olduğunda yaprak damarları da sararmaya başlar hatta fotosentez eksikliği yüzünden yapraklar kuruyabilir.

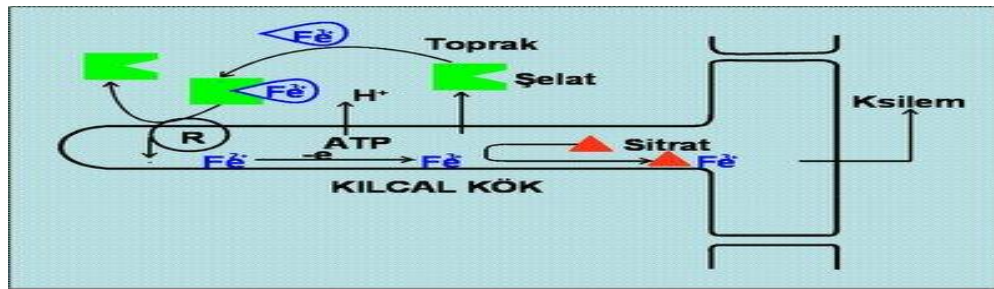
1.4.1. Şelat

Kapsadıkları metal (Fe^{3+}), şelat maddesi (EDTA, DTPA, EDDHA, amino-asit, humik asit, fulvik asit, sitratlar) ve ek iyon (Na^+ ya da NH_4^+) şeklinde üç bileşenden oluşan şelatlar bir metali yararışlı hale getiren molekül yapılarıdır.



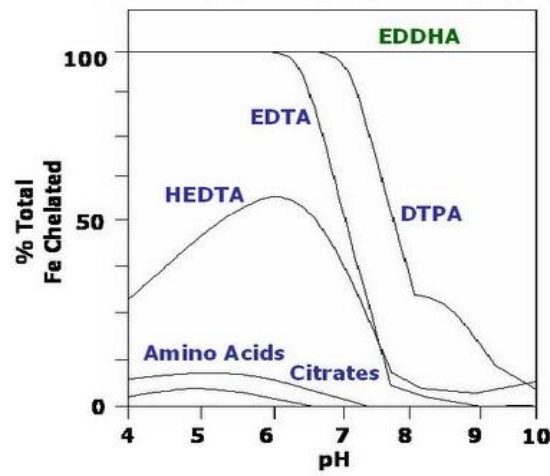
Şekil 1.5. Metal Şelat Kompleksi

Şelatlar kapsadıkları metali bitkinin kullanımına sunarlar fakat kendileri bitkiye girmezler.



Şekil 1.6. Demir Şelatın Absorbsiyonu.

Çok sayıda şelat formu bulunmaktadır bu farklı formların kullanım ve tercih sebeplerini belirleyen etkenler; etkili oldukları pH aralıkları ve fiyatlarıdır. Bakır, mangan, çinko vb. mikro-elementlerde yaprak uygulamaları da göz önüne bulundurulduğu için öncelikli olarak EDTA şelatı kullanılmaktadır. Şelatın topraktaki fayda düzeyleri farklı şelat maddelerine ve farklı pH değerlerine göre Şekil 1.5.'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. (Doktor Tarsa , 1998).



Şekil 1.7. pH Dayanıklılık Grafiği

1.4.2. Fe-Şelat Kompleks sentezi

Birçok tarımsal ürün, özellikle yarı kurak tropik bölgelerde demir eksikliğinden muzdariptir. Yeşilliklerin (yaprak vb.) inorganik demir tuzları ile püskürtülmesi veya FeEDTA (etilendiaminetetraasetik asit) ve FeEDDHA (etilendiaminedi-o-hidroksifenil asetik asit) gibi sentetik demir şelatları ile toprak tedavisi, demir eksikliğini düzeltmek için en çok kabul gören iki yöntemdir. Ürünlerin demir sülfat (FeSO_4) gibi inorganik tuzlarla püskürtülmesinin faydalı olduğu gösterilmiştir, ancak çoğu zaman sonuçların tutarsız olması ve demir eksikliğinin tatmin edici şekilde hafifletilmesi için genellikle birkaç kere püskürtmek gerekmektedir. Yapılan bir çalışmada FeSO_4 ile yaprak spreyi

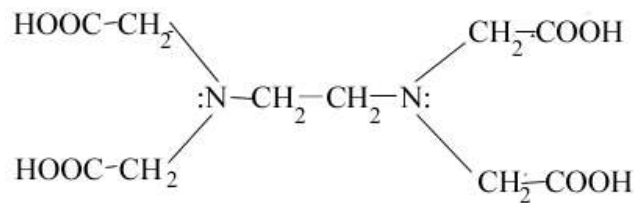
kombinasyonunun yer fıstığı içindeki demir klorozunun düzeltilmesinde en etkili yöntem olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, nohut (*Cicer arietinum* L.) için Saxena ve Sheldrake yeşillik üzerindeki %0.5 FeSO_4 'ün iki veya üç spreynin demir eksikliği semptomlarını düzelttiğini bulmuşlardır. Ayrıca tarla ve sera saksılarında kireçli topraklarda ($\text{pH} > 7.5$) yetişen yer fıstığı için FeEDDHA'nın toprak uygulamasının demir eksikliğini düzeltmede etkili olduğu, ancak FeEDTA'nın benzer koşullar altında etkili olmadığı gözlemlenmiştir (Sahrawat, 1988).

Asidik topraklar ya da yaprak uygulamalarında Fe-EDTA kullanılmalıdır. Hem asidik hem bazik topraklarda Fe-EDDHA kullanılmalıdır. Fe-DTPA ise serada veya topraksız üretim şartlarında ya da toprak pH'sı nötr olan topraklarda kullanılır.

Çizelge 1.3. Demir Şelatların pH Dayanıklılığı

Fe-Şelat	pH					
Fe-EDTA	6					
Fe-DTPA	6	7				
Fe-EDDHA	6	7	8	9	10	11

Etilendiamin tetraasetik asit(EDTA) H_4Y şeklinde kısaltılarak gösterilir ve dört protonlu (Dört adet iyonlaşabilen H^+ iyonu) bir asittir. Altı adet elektron çifti içeren bir liganttır. Daha fazla çözünmesinden dolayı EDTA'nın disodyum tuzu ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) kullanılır.



Şekil 1.8. EDTA(Etilen diamin tetra asetik asit)

Metal –EDTA Kompleksi

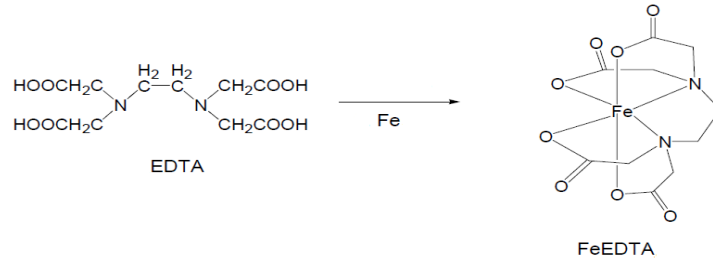
EDTA metal iyonları ile 1:1 mol oranında reaksiyona girer.



EDTA ile metal iyonları farklı Ph'larda bağlanır.

Çizelge 1.4. Metallerin EDTA İle Kompleks oluşum pH'ları

Metal iyonu	Minimum pH
Fe ³⁺	1
Fe ²⁺	5,1
Ca ²⁺	7,3
Mg ²⁺	10
Zn ²⁺	4,1



Şekil 1.9. Fe-EDTA Kompleks oluşumu.

1.4.3. Demir Sülfat Üretimi

Tufaldan FeCl₃ üretiminin yüksek maliyetlerle yapılabilmesi alternatif üretim tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur. Bu tekniklerden biri olan demir sülfat üretiminin incelenmesi sonucunda HCl yerine H₂SO₄ kullanımıyla

tufalin büyük oranda çözünmediği saptanmıştır. Proses sonucunda çözünmeyen kısmının ise %20 olduğu belirlenmiştir. Deney üretim akış şeması Şekil 1.10.'da verilmiştir. Yükseltgenmemiş kalıntı olarak muhtemel Fe^{2+} iyonlarının oluşmasını engellemek amacıyla sisteme %5 oranında hammadde olarak tufal kullanımı hurda demire ekonomik bir alternatif oluşturmaktadır. Bu proseste tufal parçaları öğütülme sonrası reaktöre beslenmektedir. Öğütülmüş tufal %25 seyreltik sülfürik asitle tepkimeye sokularak demir sülfat üretimi gerçekleştirilmektedir. Reaktöre beslenen sıcak hava reaksiyonu hızlandırmakta ve yükseltgenme sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda reaksiyona girmeyen katı çökeltiler ve yağ gibi atıklar flotasyonla sistemden uzaklaştırılabilmektedir. Flotasyon işlemi sonucunda %40 konsantrasyonundaki $Fe_2(SO_4)_3$ elde edilmektedir. Sistemde muhtemel yükseltgenmemiş kalıntı Fe^{2+} iyonlarını engellemek için sisteme %5 oranında klor gazı beslemesi yapılarak $FeClSO_4$ kompleksi üretilmektedir. Bu proses sonucunda elde edilecek demir sülfat maliyet analizi Tablo'da verilmiştir. Sonuç olarak üretim maliyetleri incelendiğinde tufal kullanımı ile demir sülfat üretiminin ekonomik bir yaklaşım olduğu belirlenmiştir (Dabak, Aslanoğlu, Soykan, & Karakaş).

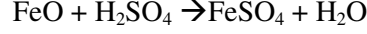
Çizelge 1.5. 1 ton $Fe_2(SO_4)_3$ (%40) için hammadde maliyetleri

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.

1.5. $FeSO_4$ Üretim Yöntemleri

Asitleme hatlarında, çelik şerit yüzeyindeki oksit tabakası sülfürik asitle muamele edildiğinde, demir sülfata dönüşmektedir.



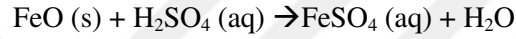
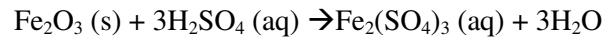
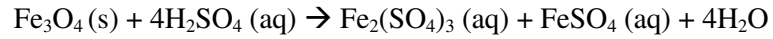
Bu reaksiyon, asitleme prosesi esnasında, asitleme solüsyonu içinde FeSO_4 miktarı artarken H_2SO_4 miktarının azaldığı saptanmıştır. Asitleme prosesinin devam edebilmesi için solüsyon içerisinde FeSO_4 'ü almak ve asit ilave etmek gerekmektedir. İçerisinde FeSO_4 miktarı artmış olan ve artık çelik şeridin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

Rejenerasyon yöntemi, son 30 yılda geliştirilmiş, asitleme hatları ile kapalı devre çalışma özelliğine sahip çevre kirlenmesi problemini tamamen ortadan kaldıran en ekonomik yöntem olarak bilinmektedir. Asit rejenerasyon tesisi vakum yolu ile soğutma ve kristalizasyon prensibine göre çalışmaktadır. Soğutma devamlı olarak suyun buharlaşması yoluyla gerçekleşmektedir. Buharlaşma, basıncın düşürülmesi, bu basınca denk gelen sıcaklığa ulaşınca kadar solüsyonun ısı kaybetmesi şeklinde olmaktadır.

Tesiste, yüksek verimli buhar jetleri ile donatılmış bir katalizör, kama kondanser, yardımcı kondanser, iki adet asit kondanseri, yoğunlaştırıcı, santrifüj, vakum pompası ve asit pompaları bulunmaktadır. Ön soğutuculardan geçen asit, katalizörün son kompartmanına 5 °C'ye kadar soğutulur. Yoğunlaştırıcının alt kısmında demir sülfat hepta hidratlı yoğun konsantre biriktirilir, daha sonra bir pompa ile santrifüje gönderilerek asitten ayrılır.

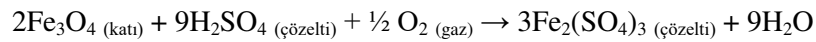
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konveyörlere alınarak silolara gönderilir. Rejenere asit ise asit kondenslerinde 50 °C'ye kadar, ön soğutuculardan gelen buhar vasıtasıyla ısıtılır ve hatta pompalanır. Kristalizör üzerindeki buhar jetlerinden gelen buhar ise karma kondanserlerde soğutma suyu 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

sanayide, su arıtma tesislerinde ve tarım Reaksiyonun başlama süresini kısaltmak amaçlı öğütme yapılması gerekmektedir. Bunun için en elverişli boyut <80 mikron'dur. Öğütme prosesi; öğütülecek malzeme boyutu olan 10000 mikrondan <80 mikrona indirme kapasitesine sahiptir.



Tufal diye tabir edilen manyetit Fe_3O_4 aslında Fe_2O_3 ve FeO 'dan oluşmaktadır. Sülfürik asitle olan reaksiyonları ayrı ayrı düşünülebilir. Reaktör asit ile temas edeceğinden reaktörün asite dayanıklı bir malzeme ile kaplanması gerekmektedir. 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 (Afacan, 2006).

Tufal + sülfürik asit + hava + ısı $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$ sülfat + reaksiyona girmeyen katı atık şeklinde bir işlem gerçekleşir. Bu işlemi kimyasal reaksiyon olarak açıklarsak:

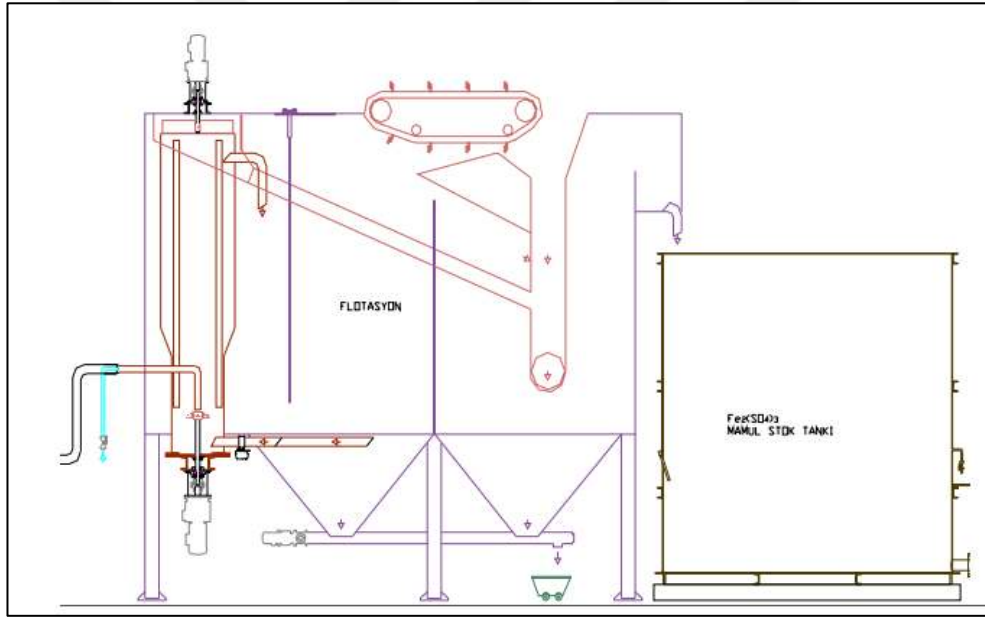


Reaksiyondaki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (çözelti): Ferrik Sülfat Fe^{3+} olarak tanımlanabilir.

1.5.1. Flotasyon (Ayrıcı Reaktör)

Flotasyonda amaç; farklı fazların oluşumunu homojen, hızlı ve kesintisiz bir şekilde sağlamaktır. Ayrılan fazdan, istenilen ürün alınabilmektedir. Mekanik flotasyon hücrelerindeki türbülans sebebiyle, ince gang tanelerinin yoğunlaşmasını önlemek için türbülans olmayan bir ortamda, tanelerin askıda kalmalarını sağlamak amacıyla, ince, uzun ve yüksek bir hücreye üst kesimden malzeme besleyerek yapılan flotasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Flotasyon işleminde hava, hücrenin tabanından verilmekte böylelikle kabarcıklar ve taneler zıt akımla karşılaşmaktadır. Bu zıt akım, ana ürünler ve gang tanelerinde fiziksel bastırıcı işlevini görmektedir. İri gang mineralleri böylelikle yüksek çökme hızları sayesinde hücreden hızlı bir biçimde ayrılmaktadır. Kabarcıkları takip eden ince gang mineralleri ise hücredeki kalın köpük tabakasında yıkama suyunun da etkisi ile geri yıkanmakta bu suretle yüksek tenörlü konsantr elde edilmektedir. Flotasyon kolonları esas olarak toplama bölgesi ve köpük bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Flotasyon mekanizması da 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) iletilmektedir. 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 geçirerek küçük hava baloncuklarını oluşturmaktadır. Bu da faz ayrışımını hızlandırmaktadır. Vortex hareket, hızlı bir karışım ve hava baloncuklarının dağılımının homojenliğini sürekli kıldığı için, tabana çökmek isteyen katı maddelerin hava baloncuklarıyla buluşmasını zorunlu hale getirmektedir. Faz ayrışma sonucu bu yöntemle ağır ve hafif atıkların neredeyse tamamı, ayırıcı reaktörün üst kısmında toplanır. Partiküler atıklar bu baloncuklara yapışmış halde reaktörün üst kısmında birikir ve bir köpük oluşturmaktadır. Flotasyon reaktörü üzerinde bulunan sıyrıcı sayesinde bu köpükler, köpük kanalı yardımı ile dışarıya alınmaktadır. Birinci flotasyon bölgesine bir taraftan besleme devam ettiğinden, oluşan köpüklerden arta kalan

solüsyon ikinci flotasyon bölgesine alınmaktadır. Solüsyonla birlikte kısmen, hava kabarcıkları da gelir. Hala ayrılmamış partiküller varsa, hava kabarcıklarına yapışmış halde düşük bir hızda ikinci bölgede de hareket etmektedir. Oluşacak köpük ve hafif atıklar, sıvı seviyesinin üzerindeki ikinci bölge sıyrıcısı ile köpük kanalına aktarılmaktadır. 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 birikmektedir. İşlem süresinde reaksiyona girmeyen ~%20 tufal flotasyonla tamamen alınmaktadır (Afacan, 2006).



Şekil 1.10. Birinci ve İkinci Bölge Flotasyon Şeması (Afacan, 2006).

1.6. Fe-Edta Üretim Yöntemleri

EDTA, bire bir kompleks oluşturmak için Fe(III) ile reaksiyona giren bir heksadentat şelat maddesidir. Bu bire bir komplekste EDTA, pH'a bağlı olarak Fe iyonunun altı, beş veya dört koordinasyon pozisyonunu işgal edebilir. Yüksek pH

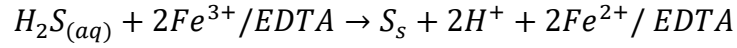
değerlerinde bir veya iki hidroksil karboksil ile ikame edilmektedir (Araujo, Dufresne, Lima, & Knudsen, 1970).

Horner ve arkadaşları solomon yöntemini kullanmışlar. Bu işlemde pH =11.3'te beş kat fazla etilendiamintetraasetik asit, tetrasodyum tuzu (edta, Sigma) içeren bir CHES (Sigma) tamponlu çözeltisi katı $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona sokulmuştur. Bu karışım katı madde tamamen çözünene kadar ısıtılmıştır. Fe^{3+} -EDTA kompleks konsantrasyonu 4 mM kadardır. Çözeltinin pH'ı daha sonra sodyum hidroksit ile 11.3'e yeniden ayarlanmış ve daha sonra süzülmüştür. Mor (purple) perokso kompleksi $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{O}_2)]^3$, önceki çözeltiye 10 kat fazla %30 H_2O_2 (Aldrich) ilave edilerek oluşturulmuştur. İzotopik zenginleştirme için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başlangıç bileşiği, Fe_2O_3 'ün (AMT Ltd.) geri akış altında 20 eşdeğer konsantre HCl (Carlo Erba) içerisinde çözündürülmesi ve daha sonra kuruyana kadar buharlaştırılması suretiyle elde edilmiştir (Horner, Jeandey, Oddou, Bonville, & Latour, 2002).

Frare, Vieira, Silva, Pereira ve Gimenes (2009), Kuru EDTA (74.44g) 0.25M EDTA çözeltisi elde etmek için, 1 L tam-saf su içinde çözölmüştür. Standart bir 0.1 M Zn^{2+} çözeltisi, 6.537 g çinko tableti HCl içerisinde çözöndürerek ve daha sonra bu karışımı ultra saf su ile toplam 1 L hacme seyrelterek hazırlanmıştır. Çinko çözeltisi, çinko çözeltisinin rengi kırmızıdan maviye dönene kadar EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir. Toz halindeki demir (4.00g), tüm demir tüketilene kadar 60 mL HBr (%98) ile reaksiyona sokulmuş ve FeBr_2 elde edilmiştir. Ürünün stabil olmaması nedeniyle, bu reaksiyon 49°C kontrollü bir sıcaklıkta ve kapalı bir sistemde bir argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. FeBr_2/HBr çözeltisi, vakum altında süzölmüş ve çözöcü, bir argon atmosferi altında depolanan kuru FeBr tuzu verecek şekilde buharlaştırılmıştır (Frare, Vieira, Silva, Pereira, & Gimenes, 2010).

EDTA çözeltisinin pH değeri, 4.0 M NaOH ile 9.5'e ayarlanmışır. Bir Argon atmosferi altında, EDTA çözeltisine FeBr_2 (6.068g) ilave edilerek, karışım, ultra saf su ile 900 mL'ye seyreltilmiştir. pH, 4.0 M NaOH ile 7.5'e yeniden

ayarlanmıştır. Hidrojen sülfürün ayrılması ve Denklem 1'deki gibi Fe^{3+} /EDTA ile reaksiyona girmesi için 7'nin üzerinde bir pH seviyesi gerekmektedir.



Son olarak, çözelti, 1.06 demir-EDTA oranıyla 0.2 M Fe/EDTA verecek şekilde toplam 1L hacme kadar seyreltilmiştir. Deneylerde kullanılmadan önce, Fe /EDTA çözeltisi vakum altında su buharlaştırması ile 0.4 M'ye konsantre edilmiş ve daha sonra yoğun bir hava kabarcığı ile aktif formuna (Fe^{3+} /EDTA) dönüştürülmüştür (Frare, Vieira, Silva, Pereira, & Gimenes, 2010).

1.7. Çalışmanın Amacı

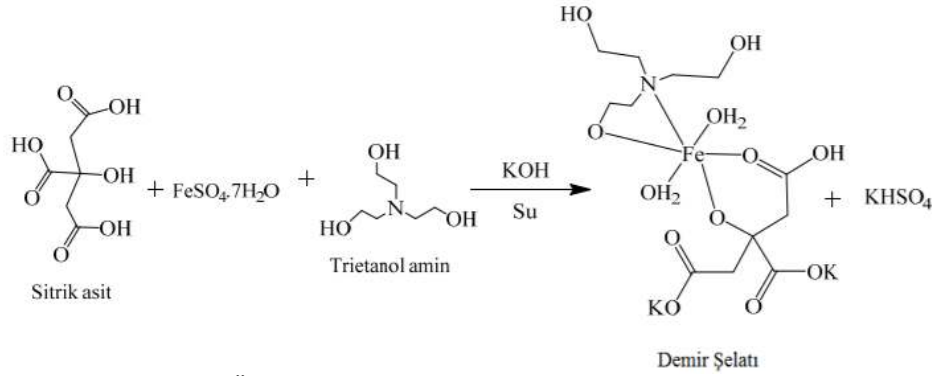
Bu çalışmada, piyasada bulunan demir gübreleri yerine kullanılabilecek demir-çelik endüstrisi atıklarından elde edilen inorganik ve organik yapıda çözeltilerin tarım topraklarını iyileştirme malzemesi (gübre) olarak kullanımına sunulması amaçlanmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Demir ve arkadaşları; Çelikhane cürufundan ve haddehane tufalinden, Fe ve diğer bitki besin elementlerinin geri kazanımı ve bu elementlerin bitki büyümesine etkisini ortaya koymak amacıyla bir araştırma yapmışlardır. Araştırmanın uygulamasında Cüruf ve tufal örnekleri önce öğütülmüş ve daha sonra toplam besin elementi ile kirletici potansiyelini belirlemek amacıyla Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr başta olmak üzere Be, B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb içeriği, İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)'te belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre Ark ocağı kaynaklı cürufunda %23 Fe, ızgara altı cürufunda %55 Fe ve tufalde %40 Fe tespit edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise en fazla Fe konsantrasyonuna sahip olan ızgara altı cürufu ile tufal örnekleri şelatlayıcı ajan olan EDTA ve konsantre HNO₃ ile çözünürleştirilmiştir. Hazırlanan bu demirli gübre çözeltisi farklı dozlarda, laboratuvar ortamında yetiştirilen mısır (*Zea mays*) bitkisine uygulanmıştır. Araştırma sonucunda toplamda sekiz haftalık süre içerisinde yetiştirilen mısır bitkisinde Fe dozu arttırıldığında kuru madde miktarında, klorofil içeriğinde ve Fe alımında da artış olduğu ortaya konmuştur.

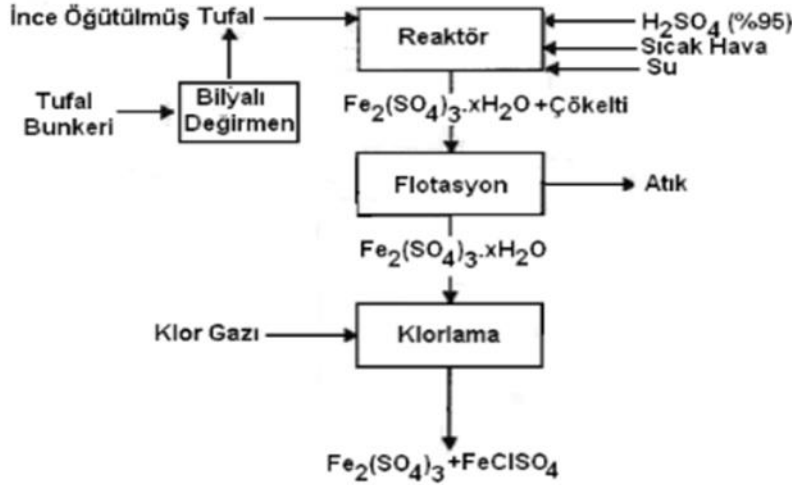
Gönül ve arkadaşları; Yaptıkları optimizasyon çalışması sonucunda mekanik karıştırıcı 500mL'lik balon içerisine önce 200 mL su ardından 0.1mol (19.21 g) sitrik asit katarak çözmüşlerdir. Daha sonra 0.3 mol (16.83 g) potasyum hidroksit (KOH) katı olarak parça parça ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Bu şekilde elde edilen potasyum sitrat çözeltisi üzerine demir sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O) ve 0.1mol (14.9 g) tri etanol amin (C₆H₁₅NO₃)eklenerek karışım sonucunda kahverengi yoğun bir çözelti elde edilmiştir.



Şekil 2.1. Demir Şelat Üretim Şeması

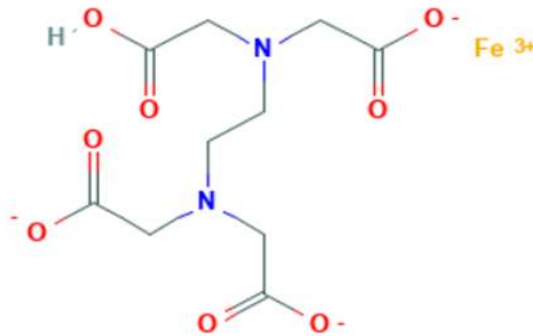
Afacan; Tufal demir çelik işletmelerinde üretim sürecinde çok miktarlarda atıl olarak ortaya çıkmaktadır. Bu tufallar halen yeteri kadar değerlendirilmemektedir. Bazı entegre demir çelik fabrikalarında yüksek fırına şarj malzemesi olarak yüklemektedir. Bu yöntemle değerlendirme sınırlı kalmakta ve üretim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

Dabak ve arkadaşları; Hurdadan ve tufaldan FeCl₃ üretiminin yüksek maliyetli olması nedeniyle tufaldan demir sülfat üretiminin ERDEMİR’de üretilebilirliği incelenmiştir. Bu yöntemde çözücü olarak H₂SO₄ kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar çerçevesinde geliştirilen teknolojik yaklaşımlar neticesinde sülfürik asitin tufal çözmede kullanılabilirliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda, tufalın sülfürik asitte büyük oranda çözünmediği tespit edilmiştir. Proseste, yaklaşık %20’lik bir kısmın çözünmediği tespit edilmiştir.

Şekil 2.2. Tufal ile Hazırlanan Fe_2SO_4 Çözeltisi Akım Şeması

Horner ve Arkadaşları; pH (11.3) düzeyinde bir FeIII-EDTA'ya (EDTA = etilendiamintetraasetik asit) H_2O_2 ilavesiyle oluşturulan izotopik olarak zenginleştirilmiş bir $[\text{Fe}(\text{EDTA}(\text{O}_2))_3]$ kompleksini, Mössbauer spektroskopisi ile incelemişlerdir. $[\text{Fe}(\text{EDTA}(\text{O}_2))_3]$ kompleksinin bu yöntemle oluşturulmasına Solomon yöntemi denilmektedir.

Frare ve Arkadaşları; Fe/EDTA katalitik çözeltisini, bir EDTA çözeltisine FeBr tuzu ilave ederek hazırlamışlardır. Fe-EDTA formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{FeN}_2\text{O}_8$ kimyasal yapısı ise aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Fe-EDTA Şelatı

Sahrawat; Hindistan’da yaptığı bir çalışmada Bir Vertisole (pH 8.3) ve bir Alfisole (pH 5.8) ilave edilen FeSO_4 , FeEDTA ve FeEDDHA’nın davranışı, 8 hafta boyunca 30 °C’de - 33 kPa toprak neminde inkübe edilen toprak numunelerinde DTPA ekstrakte edilebilir Fe’nin periyodik olarak izlenmesi yoluyla incelenmiştir. FeEDDHA’nın 8 hafta boyunca hem Alfisol hem de Vertisol’de yüksek miktarlarda ekstrakte edilebilir Fe muhafaza etmede en etkili olduğu bulunmuştur. Hem FeSO_4 hem de FeEDTA, Alfisol’de orta derecede etkili olmalarına rağmen Vertisol’de tamamen etkisiz çıkmıştır. Bu sonuçlar, FeEDDHA’nın yüksek pH’lı Vertisollerde toprak uygulaması için en etkili demir kaynağı olduğunu göstermektedir. Sodyum demir (III) etilendiamintetraasetat (NaFeEDTA), demir emilim inhibitörleri içeren gıdalarda yüksek biyo-yararlanımı nedeniyle demir gübresi olarak oldukça umut vaadedicidir.

Ünal ve arkadaşları; Bu çalışmada, çelik ve atık olarak hadde tufali, kömür ve oksit tabakası karışımından sünger demir üretimi incelenmiştir. İlk adımda, sünger demir oluşturmak için hidrojen atmosferi altında dönen bir fırın kullanılarak kömür ve oksit tabakası karışımı azaltılmıştır. Erimiş ve katılaşmış sünger demir ve cürufu ışık (LM) ve taramalı elektron mikroskopları (SEM) kullanılarak karakterize edilmiş ve ayrıca sünger demir ve oksit fazlarında enerji dağılımını kullanarak cüruf içindeki element dağılımını belirlemek için x-ışını haritalaması yapılmıştır. X-ışını spektrometresi (EDS). İkinci aşamada, üretilen sünger demir erimiş pik demire eklenmiş ve daha sonra bir ledeburitik ve dönüştürülmüş ötektoid dökme demir matrisi oluşturmak için karışım katılaştırılmıştır. Son döküm malzemesi üzerindeki mikroyapı karakterizasyonu, dönüştürülmüş ötektoidi içeren bir ledeburitik döküm matrisinin elde edildiğini göstermiştir.

Zhu ve Arkadaşları; tarafından yapılan çalışmada, Caco-2 hücreleri tarafından NaFeEDTA , FeSO_4 ve FeCl_3 ’ten demir alımı, bir demir emilim artırıcı olan askorbik asit (AA) yokluğunda veya mevcudiyetinde, seçilen pH seviyelerinde; ve bir demir emilim inhibitörünün bifosantrolin disülfonik asit

(BPDS) yokluğunda veya varlığında karşılaştırılmıştır. Demir alımının göstergesi olarak hücrelerde ferritin oluşumu kullanılmıştır. Her üç Fe kaynağından alım AA olmadan benzer çıkmıştır. Fe'ye kıyasla 5:1 molar fazlalıkta AA eklenmesi, FeSO₄, FeCl₃ ve NaFeEDTA için alımı 5.4, 5.1 ve 2.8 kat arttırmıştır. AA'nın NaFeEDTA'dan alım üzerindeki daha küçük etkisi, NaFeEDTA'nın daha yüksek çözünürlüğü ve/veya EDTA'nın Fe³⁺ için güçlü bağlanma afinitesi ile ilişkili olabilir, bu da AA ve duodenal sitokrom b'nin EDTA'ya bağlı Fe'yi etkili bir şekilde azaltmasını önleyebilmektedir. Alım, 5.8–7.2 aralığında ortamın pH'ı ile ters orantılı olmuştur. DMT-1 tarafından alım protonla eşleştigi için, üç demir kaynağının tamamında pH ve Fe alımı arasındaki ters ilişki, hepsinin hücreye DMT-1 yolunu izlediğini göstermektedir. Ortama BPDS eklenmesi, üç demir bileşiğinin hepsinden de eşit şekilde alımını inhibe etmiştir. BPDS Fe²⁺'yi Fe³⁺'ya bağladığı ve sadece Fe²⁺'nin DMT-1 tarafından taşındığı için, BPDS'nin NaFeEDTA'dan alımını inhibe ettiği bulgulanmıştır .

Uzun; Granüle cürufun fermante gübre ile zenginleştirilmesi ile biber, marul ve salatalık tohumları üzerinde çalışmalar yapılmış ve yetiştirilen gıdalardaki ağır metallerin insan sağlığına etkileri konusunda araştırma yapılmıştır. Araştırma sonucuna göre yetiştirilen marul ve salatalık için kurşun, bakır, alüminyum, civa, kadmiyum gibi ağır metal değerlerinin kabul edilebilir en yüksek değerin altında olduğu saptanmıştır.

Ali ve arkadaşları; Bu çalışmada demir çelik endüstrisi silikat demir cürufunu çeltik arazisine sel sularından kaynaklı CH₄ emisyonun azaltılması amacıyla 0, 1, 2 ve 4Mg/ha-1 oranlarında uygulamışlardır. CH₄ emisyonu kapalı-bölme metodu ile artan demir cürufu uygulaması miktarları ile ölçülmüştür. Toplam CH₄ emisyonu 4 Mg/ha uygulama oranında %16-20 oranında azalım gösterirken, pirinç tane verimi %13-18 oranlarında artırılmıştır. Silikat gübre pirinç bitkisi gelişimini desteklemiş, kök biokütlesi, hacmi ve gözenek oluşumunu olumlu yönde etkilemiştir.

Xian ve Qing-Sheng; Demir cürufunun demir gübresi olarak uygulanması fizibilitesinin belirlenmesi amacıyla yaptıkları çalışmada demir yönünden fakir kalkerli toprak numunelerine cüruf ve asitlendirilmiş cüruf eklemişlerdir. Araştırma sonuçları, 10-20 g/kg oranlarında cüruf ve asitlendirilmiş cüruf uygulamalarının kuru ürün (mısır) ve demir alımını artırdığını ortaya koymuştur.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Verilerin Toplanması

Çalışmada deney için kullanılan cüruf ve tufal atıkları Baştuğ Metalurji San. A.Ş.'den alınmıştır. Elde edilen atıklara ICP ve SEM-EDX analizi yapılmıştır. Atıkların görüntüsü ve EDX analizlerinden ortaya çıkan yapısında bulunan elementler Şekil 4.1., 4.2., Çizelge 4.2., 4.3.'te verilmiştir.

3.2. Materyal

3.2.1. Kullanılan Kimyasallar

- KOH
- HNO₃
- EDTA
- H₂SO₄
- Toluen
- Salisilaldehid
- Etilendiamin
- Asetikasid
- NaCN
- HCl
- NaOH
- Aktif Karbon

3.2.2. Kullanılan Cihazlar

- Terazı : And hr:-120 (10-3 hassasiyet) marka.
- ICP-OES : Perkin-Elmer Optima 2100DV ICP,
- ICP-MS : İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
- pH-metre : pH 211 Hanna Instruments,

- Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı: Velp(630 Watt),
- Etüv :Elektromag M420P
- Bilyalı Değirmen.
- AAS : Perkin-Elmer
- SEM-EDX : Taramalı Elektron Mikroskopu
- Erime noktası tayin cihazı: Gallenkamp.

3.3. Metod

3.3.1. Tufalin Öğütülmesi

Çalışmada materyal olarak demir-çelik endüstrisi atığı olan haddehane tufali kullanıldı. Maden mühendisliği kırma-öğütme Laboratuvarında bilyalı değirmende 10kg'lık bilya ile 1kg'lık tufal 120dk süresince öğütüldü. Tufal yaş eleme yapılarak 45-90 mikron gibi küçük boyutlara getirildi.

3.3.2. Cürufun Öğütülmesi

Çalışmada materyal olarak demir-çelik endüstrisi atığı olan çelikhane cürufu kullanıldı. Maden mühendisliği kırma-öğütme Laboratuvarında bilyalı değirmende 10 kg'lık bilya ile 1 kg'lık cüruf 120 dk süresince öğütüldü. Cürufta kuru eleme yapılarak 300 mikron gibi küçük boyutlara getirildi.



Şekil 3.1. Bilyalı Değirmen

3.3.3. Tufalin Elementel Analizi

0.1 g tufal 10 mL HNO₃ ile 300 °C'ta 2 saat süresince geri soğutucu ile muamele edildi. Çözeltideki demir konsantrasyonu 0-7 ppm arasında olacak şekilde seyreltildi. Toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek maksadıyla tufalin toplam element içeriği ICP-MS'de belirlenmiştir. Kullanılan materyallerin element içerikleri TS EN 13650 metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Cürufun Elementel Analizi

0.1 g cüruf 10mL HNO₃ ile 300 °C'ta 2 saat süresince geri soğutucu ile muamele edildi. Çözeltideki demir konsantrasyonu 0-7 ppm arasında olacak şekilde seyreltildi. Böylece toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek maksadıyla tufalin toplam element içeriği ICP-MS'de belirlendi.

3.3.5. Tufalin H₂SO₄ ile Çözünürleştirilmesi

10 g Tufal ve 15 mL H₂SO₄ 2 mL saf su ile manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üstünde 300 °C'ta 2 saat boyunca geri soğutucu ile muamele edildi. Çözelti saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak 2 saat süresince karıştırıldı.

3.3.6. Tufalden Fe-EDTA Çözeltisinin Kazanımı

10 g Tufal 15 mL H₂SO₄ manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üstünde 300 °C'ta 2 saat süresince geri soğutucu ile muamele edilerek çözelti 250 mL'ye tamamlandı. Çözelti tekrardan manyetik karıştırıcı üstünde geri soğutucu altında 2 saat süresince karıştırıldı. Çözelti filtre edildikten sonra süzgeç kağıdında kalan atık etüvde kurutuldu ve tartıldı. Filtre olan çözelti KOH çözeltisi ile pH=1 olacak şekilde ayarlandı. Bu esnada 54 g EDTA çözeltiye ilave edildi. Daha sonra çözelti KOH ile pH=6 olacak şekilde ayarlandı.

3.3.7. Tufalden $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Çözeltisinin Kazanımı

10 g Tufal ve 15 mL H_2SO_4 2 mL saf su ile manyetik karıştırıcı ısıtıcı üstünde 300 °C'ta 2 saat reflüks edilerek çözelti 250 mL'ye tamamlandı. Çözelti tekrardan manyetik karıştırıcı üstünde geri soğutucu altında 2 saat boyunca karıştırıldı. Çözelti filtre edildikten sonra süzgeç kağıdında kalan atık etüvde kurutuldu ve tartıldı. Filtre olan çözeltinin pH'sı 0-1 arasında tespit edildi. Daha sonra çözelti KOH ile pH=2 olacak şekilde ayarlandı.

3.3.8. Fe-EDTA Sentezi

100 mL'lik şilifli bir balona 10.0051 g. Tufal, 2 mL saf su, 15mL H_2SO_4 eklendikten sonra 2 saat süreyle geri soğutucu altında reflüks edilmiştir (başlangıç saati 10:40-12:40). Elde edilen çözelti 250 mL'ye seyreltilip 2 saat süreyle karıştırılmıştır (başlangıç saati: 13:50-15:50). Çözelti süzüldükten sonra pH oranı 0,7 olarak ölçülmüştür. pH değeri 1'e KOH ile ayarlanmıştır. Toplam 54.41 g EDTA pH=1'de iken çözeltiye ilave edildiğinde pH=5 olarak gözlenmiştir. Çözeltide şeffaf bordo rengi gözlemlenmiştir.6'nın üzerindeki pH değerinde çökme gözlenmiştir. Fe-EDTA analizi için AAS cihazı kullanılmıştır. AAS sonuçları aşağıdaki gibidir:

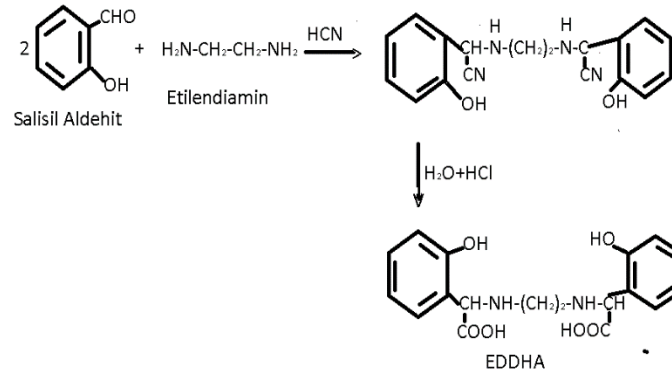
FeAAS = 4.3 ppm

100 mL çözeltide 2.15 g demir varlığı tespit edilmiştir.

3.3.9. Etilen diamin-bis-(ortohidroksi fenil)diasetik asit(EDDHA) Sentezi

Termometre bağlı manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde 3 boyunlu reaksiyon balonu içine 43.278 g Toluen içerisinde 2.754 g Etilendiamin, 10.646 g Salisilaldehit karışımı 1 saat süreyle geri soğutucu ile muamele edildi (10:20-11:20). Bu aşamada şift bazı oluştu. Bu çözelti 5-10 °C soğutuldu. 2 damla Asetik asit ilave edildi. 5 dakika sonra 2.5 g HCN'ye ekivalens 4.5 g NaCN ve 3.37 g HCl

ilave edildi. Karışım 3 saat 30 °C’de tutuldu (11:50-14:50). 0 °C’ye soğutulmuş 8.96 g %37’lik HCl karıştırılarak 5 dakika içerisinde ilave edildi. Sonra karışım karıştırılarak 10 dakika içerisinde sıcaklık 20 °C’ye yükseltildi ve iki tabaka ayrıştı. Sulu tabaka 2 saat 30 °C’de 1 saat 40 °C’de karıştırıldı. Sonra 20mL su ile seyreltildi ve karışımdan kristallendirildi. Elde edilen ligand HCl ile pH=4’e getirildi. 0.7 g aktif karbonla muamele edilerek çözeltiyi etkilememek için minimum 0.3 g NaOH katıldı ve ligand çöktürüldü. Sarı renkli çökelti su ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. Erime noktası tayin edildi. 130 °C’de bozunarak eridi.



Şekil 3.2. EDDHA Sentezi (Aydın ,1998)



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada demir çelik endüstrisinde elde edilen atıklara ICP ve SEM-EDX analizi yapılmıştır. Cüruf ve tufal örnekleri bilyalı değirmende 40-90 mikron boyutlarına öğütüldükten sonra toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek için element içeriği indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir. İkinci aşamada demirli gübre çözeltilisi hazırlamak için en fazla Fe konsantrasyonuna sahip olmasından dolayı tufal şelatlayıcı ajan etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) ve konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) ile çözünürleştirilme gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan demirli gübre çözeltilerinin ($Fe_2(SO_4)_3$ ve Fe-EDTA) kütlece %Fe oranları tespit edilmiştir.

4.1. Tufal ve Cürufların ICP-MS Analiz Sonuçları

Çizelge 4.1. ICP-MS Sonuçları

Numune	Al(ppb)	Cr(ppb)	Fe(ppb)	Fe %	K(ppb)	Mg(ppb)	Na(ppb)	Ni(ppb)	Ca(ppb)	Si(ppb)
Cüruf	474,304	11,542	1344,218	20,17	N.D.	90,663	11,081	0,968	1643,21	73,722
Tufal	N.D.	1,731	5165,207	77,48	N.D.	2,047	N.D.	0,974	68,088	N.D.

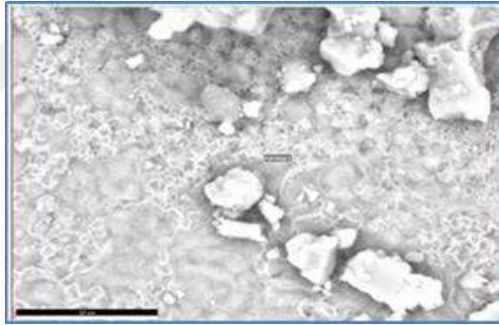
Kırma-öğütme laboratuvarında öğütülerek boyutları sırasıyla 300, 45-90 mikrona getirilen çelikhane cürufu ile haddehane tufali örneğinin toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek için toplam element içeriği ICP-MS'de tespit edilmiştir. Çizelge 4.1'de örneklerin ICP-MS'te belirlenen toplam element sonuçları gösterilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere yapılan analizde en fazla Fe konsantrasyonu tufalde elde edilmiştir. Çelikhane cürufu ile tufalde yapılan toplam metal analizinde Fe konsantrasyonu sırayla 1344.218, 5165.207 ppb olarak bulunmuştur. Örneklerin % olarak Fe içeriği; cüruf, ızgara ve tufal için sırasıyla 20.17, 77.48 bulunmuştur.

4.2. Tufal EDX Sonuçları

Çizelge 4.2.Tufal EDX Analiz Sonuçları

Element	O K	AlK	SiK	CaK	LaL	MnK	FeK
Weight %	19.63	0.15	0.5	0.22	0.22	0.09	79.26
Atomic %	45.9	0.21	0.47	0.06	0.06	0.06	53.1
Net int.	861.2			34.8			2456.81

Çizelgede görüldüğü gibi tufalde kütlece %79 oranında demir tespit edilmiştir. Kirlетici element içermemektedir. Eser miktarlarda bitkiler için faydalı elementler içermektedir.



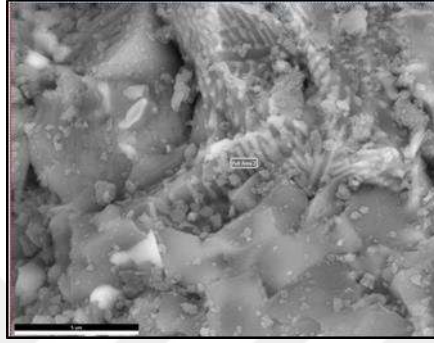
Şekil 4.1. SEM-EDX Tufal görüntüsü

4.3. Cüruf EDX Sonuçları

Çizelge 4.3.Cüruf EDX Analiz Sonuçları

Element	OK	MgK	AlK	SiK	CaK	CrK	MnK	FeK
Weight%	37.33	0.63	5.87	7.79	28.73	1.62	1.64	16.4
Atomic%	59.45	0.66	5.54	7.06	18.26	0.8	0.76	7.48
Net int.	559.38	33.64	414,82	625.79	1797.27	64.5	54.35	474.42

Çizelgede görüldüğü gibi cürufta kütlece %16.4 oranında demir tespit edilmiştir. Cürufun kütlece demir oranının düşük olması ve kirletici element içermesi (Al, Cr) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeEDTA çözeltileri için kullanılmasında uygun bulunmamıştır.



Şekil 4.2. SEM-EDX Cüruf görüntüsü

4.4. Tufal Örneğinin Çözünürleştirilmesi

Bu çalışmada, elde edilen çözeltiler ve elde edilen bulgular Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çözeltilerin Fiziksel Özellikleri

Çözelti	Verim %Fe	Renk	pH	Fiziksel Hal
FeEDTA	2.15	Şeffaf Bordo	6	Sıvı
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2.63	Açık Sarı	2	Sıvı

Tufal örneğinin Fe içeriğinin yüksek olması nedeniyle, bunların uygun çözücüler ile çözünür forma getirilmesi amacıyla laboratuvarında EDTA ve H_2SO_4 ile çözünürlük deneyleri gerçekleştirilmiştir. 9 Mart 2012 tarihli ve 28288 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan “Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelerle Dair Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmeliğe” göre Fe içeren maddeden asit ya da şelatlayıcı bir madde ile hazırlanan demirli gübre çözeltisinin kütlece en az %2 suda çözünür Fe içermesi gerekir. Tufalin H_2SO_4 ile elde edilen gübrenin

elementel analiz sonucu Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Tufalin H_2SO_4 ile hazırlanan gübre çözeltisinin suda çözünür Fe içeriği %2.63 oranında olup yönetmelikte istenen ve sınır değer olan %2'den daha büyüktür. Tufalin EDTA ile elde edilen gübrenin suda çözünür Fe içeriği %2.15 oranında bulunmuştur.



Şekil 4.3. Fe-EDTA çözeltisi

Şekil 4.4. $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisi

4.5. Tufaldeki Demirin H_2SO_4 ve HNO_3 ile Çözünürleştirilmesinin Değerlendirilmesi

Çizelge 4.5. Tufalin H_2SO_4 ile Çözünürleştirilmesi

Tufal(g)	H_2SO_4 (mL)	Saf su(mL)	Çözünen Fe(g)	Çözünen Fe %
10.0051	15	250	7.74	96
10.0052	15	250	6.59	82

Çizelge 4.6.'de görüldüğü gibi tufalin HNO_3 ile çözünürleştirilmesinde demirin çözünme yüzdesi maksimum %28.5 olarak tespit edilmiştir. Tufaldeki demirin HNO_3 ile çözünmesi oransal olarak istenilen miktarda olmadığı için farklı bir çözücü kullanılmıştır. Çizelge 4.5.'de görüldüğü gibi tufalin H_2SO_4 ile çözünürleştirilmesinde demirin çözünme yüzdesi maksimum %96 olarak tespit edilmiştir. Tufaldeki demirin H_2SO_4 ile çözünmesi sağlanmıştır.

Çizelge 4.6. Tufalin HNO₃ ile çözünürleştirilmesi

Tufal(g)	HNO ₃ (mL)	HNO ₃ (C)	Saf Su(mL)	Çözünen Tufal(g)	Çözünen Fe %
2.0177	10	3N	250	0.28	17.50
2.0069	10	5N	250	0.17	10.60
10.0143	30	65%	250	2.28	28.50

4.6. EDDHA Sentezi Değerlendirilmesi

Bu çalışmada EDDHA sentezlenmeye çalışılmış ancak elde edilen bulguların teorik verilerle uyuşmaması sebebiyle sonuç elde edilememiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu çalışmada inorganik ve organik gübre ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe-EDTA) olma özelliğine sahip bitki besin maddeleri elde edilmiştir. Bitki besin maddeleri oda koşullarında stabil ve sıvı halde bulunmakta suda %100 çözünmektedir. Bitki besin maddeleri SEM-EDX, ICP-MS ve AAS gibi analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Çalışmada kullanılan örnekler ağır metal derişimleri açısından karşılaştırıldığında tufal örneğinin cüruf örneklerine göre nispeten daha temiz olduğu, tufalde ağır metallere rastlanmadığı tespit edilmiştir.

Cürufta tespit edilen ağır metaller nedeniyle bitki besin maddesi olarak kullanılması uygun görülmemiştir.

Sülfürik asidin nitrik aside göre tufali daha iyi çözdüğü tespit edilmiştir.

“Demir-çelik endüstrisi atıklarından demir gübresi eldesi” konulu poster 19-22 Haziran 2019 tarihli Çorum VII. Anorganik Kimya Kongresi'nde sunulmuştur.

5.2. Öneriler

Tufal, yüksek miktarda demir içermesi ve demir iyonunun da bitkiler için yaşamsal derecede önemli bir mikro besin elementi olması nedeniyle oldukça önemli ve ekonomik değer içeren bir atık durumundadır. Fe elementi bitkilerde klorofil oluşumunu sağlayarak fotosentezde önemli bir rol oynamaktadır. Türkiye'deki toprakların genelde yüksek oranda kireç içermesi klorozun da fazla olmasına yol açmakta ve kirecin bitkiye faydalı formda bulunan az miktardaki demiri de toprağa absorbe ederek yararsız bir duruma getirmektedir. Demir noksanlığından kaynaklanan klorozun giderilmesi ancak Fe gübrelemesiyle mümkün olmaktadır.

Tufal’ın doğaya serbestçe bırakılması çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu atığın gübre olarak kullanılmasıyla hem çevreye zararı en aza indirgenecek hem de tarımdan daha fazla verim alınması sağlanarak yurt dışından gübre ithalatını da azaltarak ekonomiye kazandırılabilir. Çalışma sonucunda öneri olarak yüksek miktarda tufal ve cüruf gibi atık üreten demir çelik işletmelerinin yakın çevresinde gübre üretim tesisleri kurulabilir. Bu çalışmada demir çelik endüstrisi atıkları tufal ve cüruf incelenerek inorganik ve organik demir gübresi elde edilmiştir. Tufaldeki demir tarımda gübre olarak kullanıldığında katma değeri yüksek bir ürün olmaktadır. Demir çelik sektörü gibi yüksek miktarda atık üreten bir sektörün diğer değerli metallerinin geri kazanımı da ayrıca ülkemiz ekonomisine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Afacan, D. (2006). *Tufal'dan Demir Sülfat Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ali, M. A., Oh, J. H., & Kim, P. J. (2008). Evaluation of Silicate Iron Slag Amendment on Reducing Methane Emission from Flood Water Ricce Farming. *Agriculture, Ecosystems and Environment*(128), 21-26.
- Araujo, F. D., Dufresne, A., Lima, C. D., & Knudsen, J. (1970). Mössbauer Studies of Frozen Solutions of some Fe(III)-EDTA Compounds. *Chemical Physics Letter*, 7(3), 333-336.
- Bilen, M. (2010). *Çelikhane Curuflarından Liç-Karbonatlaştırma Prosesi İle Kalsiyum Karbonat Kazanılması*. Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dabak, S., Aslanoğlu, Z., Soykan, H., & Karakaş, Y. (tarih yok). *ERDEMİR'de Demir (III) Klorür ve Demir (III) Sülfat Üretimi*. Zonguldak: TMMOB Makine Mühendisleri Odası.
- Demir, A., Yıldırım, D., & Köleli, N. (2014). Çelikhane Cürufundan ve Tufalından Bitki Besin Elementlerinin Geri Kazanımı ve Bu Elementlerin Bitki Büyümesine Etkisi. *Uluslararası Mühendislik ve Bilim Alanında Yenilikçi Teknolojiler Sempozyumu* (s. 1298-1307). Karabük: Academic Platform.
- Ersöz, T., Düğenci, M., Ünver, M., & Eyiöl, B. (2015). Demir Çelik Sektörüne Genel Bir Bakış ve Beş Milyon Ton Üstü Demir Çelik ; İhracatı Yapan Ülkelerin Kümeleme Analizi ile İncelenmesi . *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(2), 75-90.
- Forder, B., & Walters, N. (2020, Ocak 27). *Global crude steel output increases by 3.4% in 2019*. Worldsteel Association: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2020/Global-crude-steel-output-increases-by-3.4--in-2019.html> adresinden alınmıştır

- Frare, L., Vieira, M., Silva, M., Pereira, N., & Gimenes, M. (2010). Hydrogen Sulfide Removal from Biogas Using Fe/EDTA Solution: Gas/Liquid Contacting and Sulfur Formation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(1), 34-41.
- Gönül, I., Delikanlı, A., & Serin, S. (2019). Yüksek pH Dayanımlı Yeni Tip Demir Şelat Formülünün Hazırlanması ve Yerfıstığı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(3), 261-270.
- Günay, E., & Kara, M. (2005). Erdemir Çelikhane Cüruflarının Ekonomik ve Ekolojik Değerlendirilmesi. 3. *Demir Çelik Kongresi* (s. 1-8). Zonguldak: TMMOB Makine Mühendisleri Odası.
- Gündoğdu, N. (2013). *Demir-Çelik Tesİslerinde Açığa Çıkan Tufalden Demirin Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Horner, O., Jeandey, C., Oddou, J.-L., Bonville, P., & Latour, J.-M. (2002). A Mössbauer Study of [Fe(edta)(O₂)]³⁻ Agrees with a High-Spin Fe^{III} Peroxo Complex. *European Journal of Inorganic Chemistry*(5), 1186-1189.
- Kaya, G., & Turan, S. (2004). Yüksek Fırın Cürufunun Seramik Sektöründe Katma Değeri Yüksek Ürünlerin Eldesinde Değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makina*, 45(536), 48-60.
- Keşan Ticaret Borsası. (2014). *Gübre Çeşitleri*. Keşan Ticaret Borsası Resmi Web Sitesi: http://www.kesantb.org.tr/site/gubre_cesitleri adresinden alınmıştır
- Khunte, M. (2018). Process Waste Generation and Utilization in Steel Industry. *International Journal of Industrial and Manufacturing Systems Engineering*, 3(1), 1-5.
- Larousse, M. (1969). *Gübre (Cilt 5)*. İstanbul: Meydan Yayınevi.

- Nadeem, M., & Pophale, A. D. (2013). Granular Slag - Potential Sustainable Material Alternative to Fine Aggregate in Construction Applications. *Gazi University Journal of Science*, 26(2), 269-278.
- Sahrawat, K. L. (1988). Extractable Iron in Two Soils of Contrasting Ph Fertilized with Ferrous Sulfate, Feedta and Feeddha. *Fertilizer Research*, 16, 31-35.
- Sarihan, E., Avşar, D., Göksu, M. Z., Polat, S., Çevik, C., Çevik, F., . . . Keskinan, O. (2006). İskenderun Demir Çelik Fabrikasından Çıkan Cürufun Yapısı, Çözünürlüğü ve Denizel Ortama Olası Etkileri. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 23(1), 127-134.
- Sunda, W., & Huntsman, S. (2003). Effect of pH, light, and temperature on Fe-EDTA chelation and , and temperature on Fe-EDTA chelation and. *Marine Chemistry*, 84(1-2), 35-47.
- Tokyay, M., & Erdoğan, K. (2009). *Cüruflar ve Cürufllu Çimentolar*. Ankara: Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği.
- Uysal, F. F., & Bahar, S. (2018). Cüruf Çeşitleri ve Kullanım Alanları. *Trakya University Journal of Engineering Sciences*, 19(1), 37-52.
- Uzun, Ü. (2014). *Demir Çelik Sanayisi Yüksek Fırın Cürufundan Gübre Eldesi*. Karabük Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Karabük: Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ünal, H. İ., Turgut, E., Ş.H., A., & Alkan. (2011, Mayıs 16-18). Hadde Tufalinden Sünger Demir Üretimi ve Sünger Demirin Pik Demire Aşılması Sonrası Mikroyapısal Karakterizasyonu. *Hadde Tufalinden Sünger Demir Üretimi ve Sünger Demirin Pik Demire Aşılması Sonrası Mikroyapısal Karakterizasyonu*. Elazığ: IATS.
- Xian, W., & Qing-Sheng, C. (2006). Steel Slag as an Iron Fertilizer for Corn Growth and Soil Improvement in a Pot Experiment. *Pedosphere*, 16(4), 519-524.

- Yılmaz, H. (2017). *Rwat (Rubber Wheel Abrasion Test) Yöntemi ile Endüstriyel Atıkların Al 6061 Üzerindeki Aşındırma Davranışlarının İncelenmesi*. Bartın Üniversitesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Bartın: Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhu, L., Raymon, P. G., Yeung, C. K., & Miller, D. D. (2006). Iron Uptake by Caco-2 Cells from NaFeEDTA and FeSO₄: Effects of Ascorbic Acid, pH, and a Fe(II) Chelating Agent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), 7924-928.
- Önkibar , G. (2006) .Entegre demir-çelik tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile ham demir üretimi , Sakarya Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- Doktor Tarsa , (2006). Mikro element <https://drt.com.tr/Blog/Mikro-Elementler--Demir-Fe/1020>
- Aydın , H. (1998). Etilen diamin bis-(ortohidroksifenil)diasetik asidin metal komplekslerinin oluşum sabitlerine çözücü ve iyon etkisinin incelenmesi , İstanbul Üniversitesi doktora tezi.

ÖZGEÇMİŞ

Adana’da doğdu. İlköğrenimini Cengiz Topel İlköğretim okulunda ve orta öğrenimini Gazi İlköğretim Okulu’nda tamamladı. Lise öğrenimini A. Paksoy Lisesinde tamamladı. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’nde öğrenim görmeye başladı ve 2005 yılında öğrenimini tamamlayıp mezun oldu. 2017 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

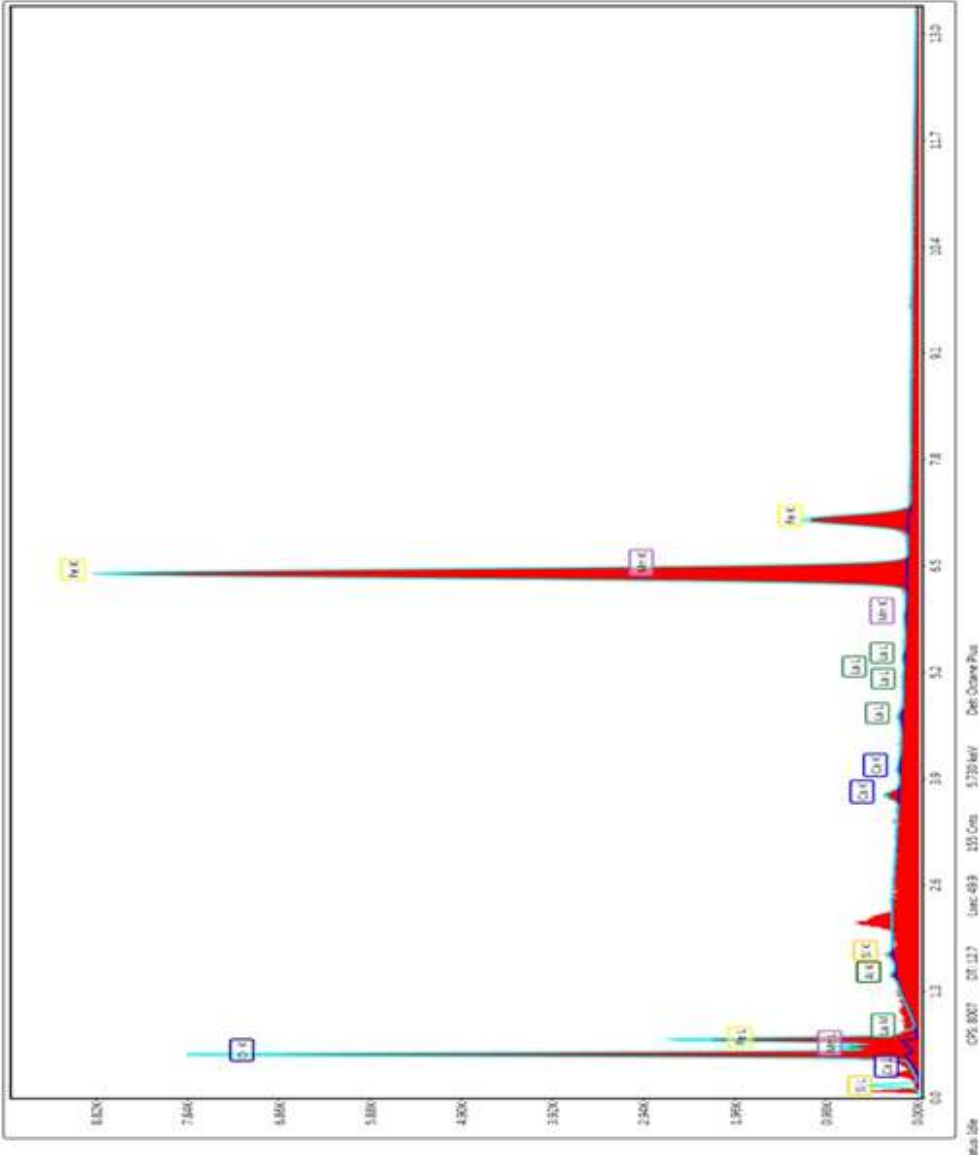




EKLER



EK.1- SEM-EDX Tufal Grafiği



EK.2- SEM-EDX Cüruf Grafiği

