

75224

İKİ DEĞERLİ DEMİR SÜLFATTAN SAF
DEMİR TOZU ELDESİ

75224

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Ümit UZAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Şubat 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ercan AÇMA

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR

Doç. Onuralp YÜCEL

1.6
21

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü destek yardımı vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan Hocam Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma katkıları bulunan Dr. M.Hakan SESİĞÜR, Met. Yük. Müh. Gökhan ORHAN, Met.Yük.Müh. Cem OKTAYBAŞ, Kim. Müh. Mehpare DEMİRKESEN, Kim. Müh. İnci KOL, Tek. Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamda bana destek veren tüm asistanlara, arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Met. Müh. Ümit UZAR
OCAK 1998

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1 GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2 TOZ METALURJİSİ	3
2.1 Toz Metalurjisinin TanınımıTarihçesi ve Önemi	3
2.2 Demir Tozu Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları	7
2.2.1 Demir oksitlerin redüksiyonuyla demir tozlarının üretimi	8
2.2.1.1 Proses şartları	8
2.2.2 Demir tozlarının pyron prosesiyle üretimi	11
2.2.2.1 Proses şartları	11
2.2.3 Düşük karbonlu demirden su atomizasyonuylad emir tozu üretimi	13
2.2.3.1 Proses şartları	13
2.2.4 QMP prosesiyle demir tozlarının üretimi	15
2.2.5 Domfer prosesiyle demir tozlarının üretimi	17
2.2.5.1 Proses şartları	17
2.2.6 Karbonlu buhar metalurjisi prosesiyle demir tozlarının üretimi	19
2.2.6.1 Proses şartları	19
2.2.6.2 Ticari kullanımdaki proses şartları	20
2.2.7 Demir tozlarının elektrolizle üretimi	21

2.2.7.1 Proses şartları.....	21
2.2.7.2 Ticari kullanımdaki proses şartları.....	22
2.2.8 Demir Tozlarının Akışkan Yatakta Redüksiyonuyla Eldesi.....	23
2.2.8.1 Nu-demir prosesi	23
2.2.8.2 HIP prosesi (Yüksek demirli briket prosesi).	24
2.2.8.3 FIOR prosesi.....	24
BÖLÜM 3 TEORİK İNCELEMELER.....	25
3.1 Sulu Çözeltilerden Demir Çöktürülmesi.....	25
3.2 Camras Patentine Göre Demir Çöktürülmesi.....	30
3.3 Fe - O - H Sistemi.....	31
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
4.1 Kullanılan Hammaddeler	35
4.2 Kullanılan Cihaz ve Aletler.....	35
4.3 Deneyin Yapılışı.....	37
4.3.1 Götüt çöktürme deneyleri.....	37
4.3.2 Camrasa göre götüt çöktürme deneyleri.....	37
4.3.3 Dehidratasyon deneyleri.....	38
4.3.4 Redüksiyon deneyleri.....	38
BÖLÜM 5 DENEY SONUÇLARI.....	39
5.1 Götüt Çöktürme Deney Sonuçları	39
5.2 Redüksiyon Deney Sonuçları	41
5.2.1 Redüksiyon deneylerinde sıcaklığın etkisi	41
5.2.2 Redüksiyon deneylerinde sürenin etkisi.....	43
5.3 Redüksiyon Deney Sonuçlarının Kinetik İncelenmesi.....	45
BÖLÜM 6 SONUÇLARIN İRDELENMESİ.....	58
6.1 Götüt Çöktürme Deneyleri	58
6.2 Redüksiyon Deneyleri.....	58

6.3 Üretilen Demir Tozlarının Tane Boyutu Dağılımının ve Bileşiminin İrdelenmesi.....	69
BÖLÜM 7 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ.....	74



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.2.1.1.1 Höganäs Prosesi Akım Şeması.....	10
Şekil 2.2.2.1.1 Pyron Prosesi Akım Şeması.....	12
Şekil 2.2.3.1.1 Su Atomizasyonu ile Demir Tozu Eldesinin Akım Şeması	14
Şekil 2.2.4.1 QMP Prosesinin Akım Şeması.....	16
Şekil 2.2.5.1.1 Domfer Prosesinin Akım Şeması.....	18
Şekil 2.2.6.1.1 Sıcaklık ve Basıncın $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'e Etkisi.....	20
Şekil 3.1.1 Fe-O-H Sisteminde Kararlı ve Kısmen Kararlı Çözünmüş Maddeler	25
Şekil 3.1.2 Fe - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Kararlılık Alanlarını Gösteren	26
Potansiyel - pH Diyagramı	26
Şekil 3.1.3 pH'nın $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Çözünürlüğüne Etkisi.....	26
Şekil 3.1.4 Sülfata Bağlı Olarak FeOOH Çözünürlüğü.....	28
Şekil 3.1.5 Demir (III) - Sülfat - su sistemi (25°C).....	29
Şekil 3.1.6 FeOOH Çözünürlük Yüzeyinin 3 Boyutlu Bilgisayar Çizimi (25°C).....	29
Şekil 3.3.1 Fe - O - H Sistemindeki Mevcut Dönüşümler.....	32
Şekil 3.3.2 Fe - O - H Reaksiyon Sistemi.....	33
Şekil 4.2.1 Götit Çöktürme Deney Seti.....	36
Şekil 4.2.2 Redüksiyon Deneylerinin Yapıldığı Sistem.....	36
Şekil 5.2.1.1 Eşeksenli Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.....	42
Şekil 5.2.1.2 Asiküler Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.....	42
Şekil 5.2.2.1 Eşeksenli Numunelerin Süreye Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.....	44
Şekil 5.2.2.2 Asiküler Numunelerin Süreye Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.....	44

Şekil 5.3.1 Eşeksenli Numunelerden Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Elde Edilen Eğrileri.....	46
Şekil 5.3.2 Asiküler Numunelerden Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Elde Edilen Eğrileri.....	47
Şekil 5.3.3 Eşeksenli Numunelerin $1 - (1-R)^{1/3} - t$ Eğrileri.....	50
Şekil 5.3.4 Eşeksenli Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.....	50
Şekil 5.3.5 Asiküler Numunelerin $1 - (1 - R)^{1/3} - t$ Eğrileri.....	52
Şekil 5.3.6 Asiküler Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.....	52
Şekil 5.3.7 Eşeksenli Numunelerin $1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} - t$ Eğrileri.....	54
Şekil 5.3.8 Eşeksenli Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.....	54
Şekil 5.3.9 Asiküler Numunelerin $1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} - t$ Eğrileri.....	56
Şekil 5.3.10 Asiküler Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.....	56
Şekil 6.2.1 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	60
Şekil 6.2.2 800°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	61
Şekil 6.2.3 900°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	61
Şekil 6.2.4 1000°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	62
Şekil 6.2.5 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 3000 Büyütmesi.....	63
Şekil 6.2.6 1000°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 3000 Büyütmesi.....	63
Şekil 6.2.7 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	64
Şekil 6.2.8 800°C / 60 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	65
Şekil 6.2.9 900°C / 60 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.....	65

Şekil 6.2.10 1000°C / 60 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron	
Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.....	66
Şekil 6.2.11 1000°C / 150 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron	
Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.....	66
Şekil 6.2.12 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron	
Mikroskobunda x 3000 Görüntüsü.....	67
Şekil 6.2.13 1000°C / 150 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron	
Mikroskobunda x 3000 Görüntüsü.....	68



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1.1 Toz Metalurjisinin Tarihçesi.....	5
Tablo 2.1.2 Toz Metalurjisi Yöntemlerini Kullanmayı Zorlayan Sebepler.....	6
Tablo 2.1.3 Toz Metalurjisi Yöntemlerini Kullanmayı Zorlayan Sebepler.....	7
Tablo 4.1.1 Deneylerde Kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'in Empürite Analizi.....	35
Tablo 5.1.1 Hava Debisinin Nihai Ürün Özelliklerine Etkisi.....	39
Tablo 5.1.2 Hava Üfleme Tipinin Ürün Ağırlığına Etkisi	40
Tablo 5.1.3 Demir Tozu Miktarının Ürün Ağırlığına Etkisi.....	40
Tablo 5.2.1.1 Redüksiyon Deneylerinde Sıcaklığa Bağlı Elde Edilen % Metalik Fe Değerleri	41
Tablo 5.2.2.1 Redüksiyon Deneylerinde Süreye Bağlı Elde Edilen % Metalik Fe Değerleri	43
Tablo 5.3.1 Eşeksenli Demir Tozlarının Metalik Fe Yüzdeleri.....	45
Tablo 5.3.2 Asiküler Demir Tozlarının Metalik Fe Yüzdeleri.....	45
Tablo 5.3.3 Eşeksenli Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kinetik Hesaplamaları.....	49
Tablo 5.3.4 Asiküler Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kinetik Hesaplamaları.....	51
Tablo 5.3.5 Eşeksenli Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerinde Kinetik Hesaplamaları.....	53
Tablo 5.3.6 Asiküler Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kinetik Hesaplamaları.....	55
Tablo 6.2.1 Elektron Mikroskopunda Görüntüleri Elde Edilen Numuneler.....	59
Tablo 6.3.1 Üretilen Eşeksenli Demir Tozlarının Tane Boyutu Dağılımı.	69
Tablo 6.3.2 Üretilen Asiküler Demir Tozlarının Tane Boyutu Dağılımı.....	70
Tablo 6.3.3 Üretilen Demir Tozlarının Bileşimleri.	70

ÖZET

İKİ DEĞERLİ DEMİR SÜLFATTAN SAF DEMİR TOZU ELDESİ

Bu çalışmada Demir-Çelik pickling (Yüzey temizleme) banyosu atık çözeltilerinin kristalizasyonu ile elde edilen demir tuzlarından ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) toz metalurjisinde en fazla kullanılan demir tozlarının eldesi için çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalarda ilk olarak götit ($\alpha\text{-FeOOH}$) çöktürme işlemi yapılmıştır. Götit iki ayrı grupta asiküler ve eşeksenli yapıda çöktürülmüştür.

Asiküler götitin çöktürülebilmesi için maya oluşturulması gerekir. Bu maya suda çözümlendirilen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'e stokiometrik oranda NaOH ilavesi ile 17 saatlik reaksiyon süresi sonucunda elde edilir. Elde edilen çekirdekler üzerinde asiküler götit oluşturulabilmesi için 50 g.l^{-1} $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunda 60°C sıcaklık, 300 dev/dak karıştırma hızıyla 4 saat boyunca hava üflenmesi gerekir. Eşeksenli götit çöktürülmesi için ise maya hazırlanmaksızın yukarıdaki belirtilen deney şartlarıyla çalışarak götit çöktürülebilmektedir.

Elde edilen asiküler ve eşeksenli yapıdaki götit ($\alpha\text{-FeOOH}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e dehidratasyonu ise 250°C sıcaklıkta 30 dakikada etüvde gerçekleştirilir.

Asiküler ve eşeksenli yapıdaki $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ farklı sıcaklık ve sürelerde hidrojenle tüp fırında redüksiyona uğratılmıştır. En saf demir tozuna ulaşılabilmesi için en optimum şartlar belirlenmiştir.

Eşeksenli yapıdaki numunelerde saf demir tozu 1000°C 'de 60 dakikada %99,75 saflıkta elde edilebilmiştir, asiküler yapıda ise 1000°C 'de 150 dakikada %99,29 saflıkta demir tozu elde olunmuştur. Eşeksenli yapıdaki numuneler kısa sürede redüklenirken asiküler yapıdaki numuneler daha uzun sürede redüklenir. Yapılan kinetik incelemeler sonucunda eşeksenli numunelerin ($26,03 \text{ k.j./mol}$) asiküler numunelere ($27,09 \text{ k.j./mol}$) göre daha az enerjiyle yüksek saflığa ulaşıldığı görülmüştür ve oluşan reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu saptanmıştır.

Yüksek sıcaklıktaki redüksiyon deneyleri sonucunda elde edilen ürün poroz olmayan süngerimsi yapıdadır ve simterleşmiş haldedir.

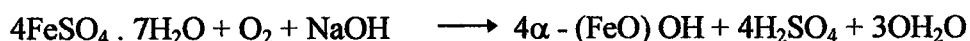
SUMMARY

PRODUCTION OF IRON POWDERS FROM FERROUS SULPHATE

Iron powder represents the largest tonnage of raw materials used in powder metal fabricating. Iron powder leads in commercial powder metal applications because it is inexpensive to produce compared to nonferrous metals; it possesses superior properties, particularly strength, compared to other metals or nonmetals; it has a favorable strength - to - weight - to - cost ratio; it alloys readily, especially with carbon, and consequently possesses all of the attributes of the iron-carbon system (including heat treatability); and it is available in sufficient quantity. Iron powder is not limited to the manufacture of powder metal parts. About one third of all iron powder produced is used for applications such as welding rods, flame cutting, food enrichment and electronic and magnetic applications.

At this project, starting material from which acicular and equ-axial particles of the iron oxides are prepared is alpha ferric oxyhydroxide ($\alpha(\text{FeO})\text{OH}$) = synthetic goethite, which can be obtained in acicular and equ-axial crystalline form. This is available commercially as a yellow pigment or it can be made by a process described by Penniman and Zoph (1921) and later in more detail by Camras (1954) Sodium hydroxide solution and ferrous sulphate solution are agitated so that a fresh surface is continually exposed to the atmosphere and this solution is known as seed material.

$\alpha(\text{FeO})\text{OH}$ is precipitated in colloidal form:



The colloidal particles are next used as nuclei in growth of larger crystals of $\alpha - (\text{FeO}) \text{OH}$

For acicular crystals (α - (FeO) OH), more ferrous sulphate is mixed with water and scrap iron and heated to 60°C and then the seed material produced in the step described above is added and air bubble through the mixture for about four hours.

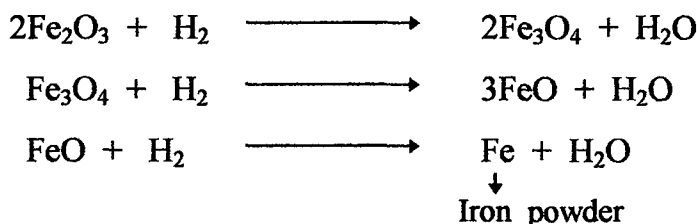
During this time α (FeO)OH grows on the colloidal nuclei to produce light yellow acicular crystals. The sulphuric acid formed in the process produced more ferrous sulphate by, reacting with the iron. For equ-axial crystals (α - FeO)OH which isn't need the seed material. Ferrous sulphate is mixed with water and scrap iron and heated to 60°C and air bubble through the mixture for about four hours. During this time equ - axial crystals of α - (FeO)OH is produced.

The crystals of α (FeO)OH are then filtrated washed and dried for dehydration.

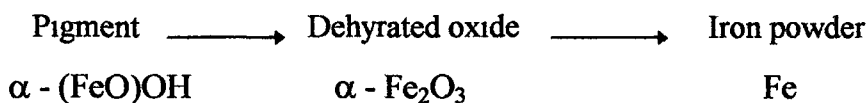
The yellow acicular and crystals of α (FeO)OH are dehydrated at 230 - 270°C to give red acicular and of hematite.



which are then reduced by heating in hydrogen at 500°C - 1000°C to iron powder.



Production steps of iron powder represented by



The production steps of iron powder are summerized in Figure 1.

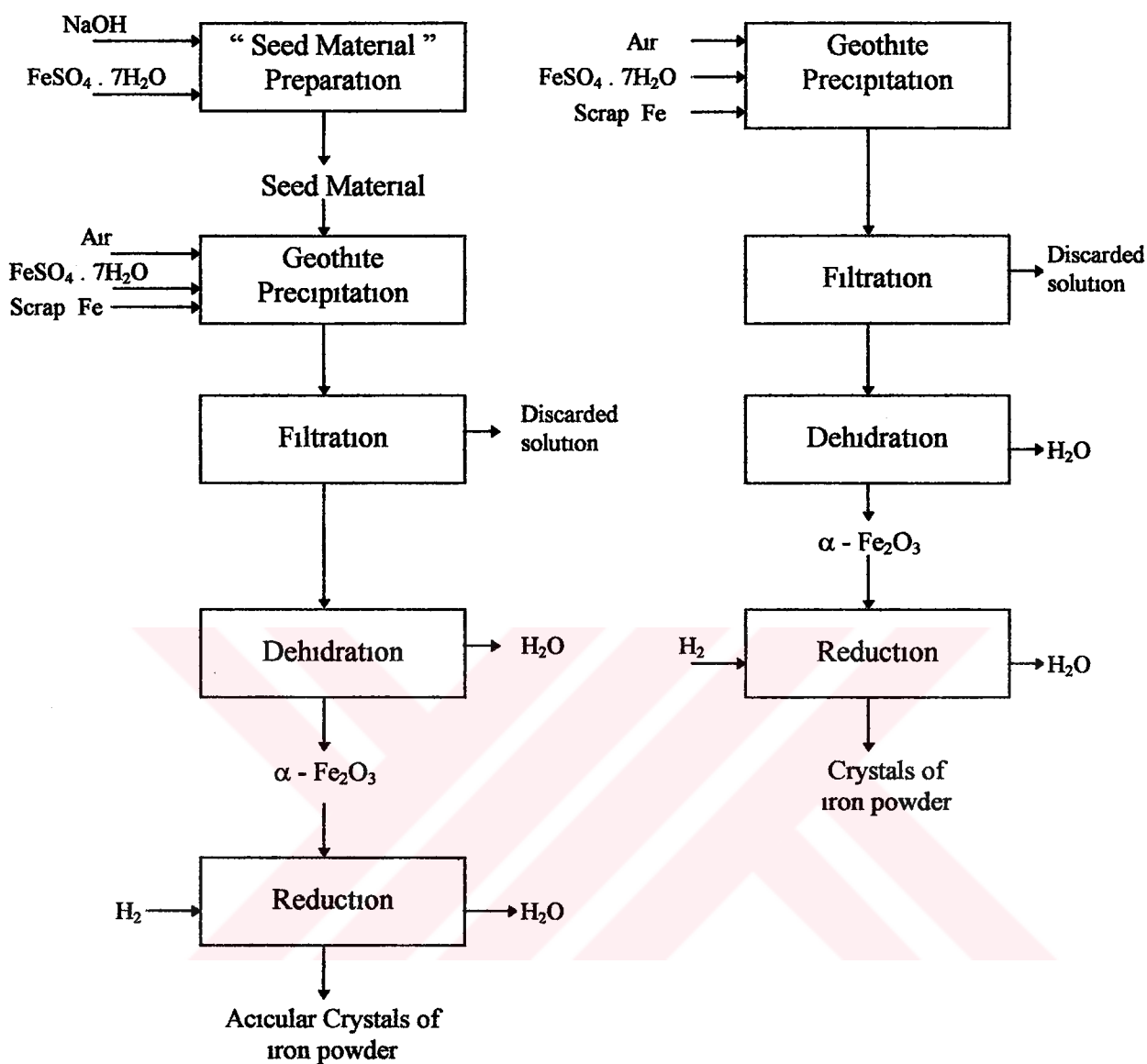


Figure 1. The flow sheet for production of iron powder.

In this study, production of iron powder from iron salts ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) which was obtained by crystallization of iron and steel pickling baths was investigated.

The impurity analysis of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtained from Ereğli Iron x Steel company is given in Table 1.

Table 1. The impurity analysis of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

	ppm
Mn	3.7
Pb	0.56
Cu	0.36
Zn	0.53
Na	0.15
K	0.17
Ca	1.6
SiO_2	200

This study can be classified in to 5 groups

- 1- Preparation of “seed material” for acicular crystals
- 2- Precipitation of goethite
- 3- Dehidratation
- 4- Reduction

At this study reduction is most important step that production of iron powder which is optimum conditions are tried to find. Equ-axial crystals of pure iron powder are obtained at 1000°C -60 min. Acicular of pure iron powder

are obtained at 1000°C-150 min. so acicular crystals of iron powder is need more reduction time than equ-axial crystals of iron powder.

After all kinetic examination ,Acicular crystals of iron powder (27.09 k.j./mol) is need more activation energy than equ-axial crystals of iron powder (26.03 k.j./mol).



BÖLÜM 1

GİRİŞ ve AMAÇ

Toz metalurjisi her geçen gün daha geniş kullanım alanına sahip olmaktadır ve giderek daha fazla toz üretimi yapılmaktadır.

Toz metalurjisi avantajları ve bazı malzemelerdeki imalat problemlerini ortadan kaldırılması nedeniyle kullanım alanı genişlemektedir. Toz metalurjisi sayesinde fiziksel ve mekaniksel özelliklerde iyileşme sağlamıştır. Bunlar; ince taneli yapı, boşluk olması, çekme mukavemetinin artması, iyi işleme kabiliyeti. Toz metalurjisi kullanımıyla imalatla ekonomiklik sağlanmaktadır, bu şekilde kayıplar azaltılmaktadır ve ham maddeler iyi değerlendirilebilmektedir. Sünük hale getirilmiş refrakter malzemelerin (wolfram, molibden, tantal, niobium bazlı malzemelerin) imalinde yaşanan zorluklarda toz metalurjisi ile ortadan kaldırılmıştır.

Ayrıca amalgamlarda kullanılan plastik metaller sert ve tok alaşımlar, (Bunlar metalsel karbürler ve bir yardımcı metalden ibarettir.) Bileşenleri birbiriyle zor karışan veya hiç karışmayan elektrik kontakt malzemeleri, gözenekli yataklar olmak üzere yukarıda sayılan tüm malzemelerin imalinde yaşanan problemler toz metalurjisi sayesinde önlenmiştir.

Bu yapılan tezin konusu olan demir tozları toz metalurjisinde en fazla tonajda kullanılan bir ham maddedir. Çünkü demir dışı metallere göre karşılaştırılırsa üretimi ekonomiktir. Diğer metal veya metal dışına göre karşılaştırılırsa en fazla özelliklere ve mukavemete sahiptir. Aynı zamanda demir tozları mukavemet, ağırlık, satış fiyatı oranıyla birbirini destekler. Demir tozlarının kullanımı yalnızca toz metal parçalarının üretimi ile sınırlı kalmaz, kaynak çubuğu, alevle kesme makinası üretiminde ayrıca elektronik ve magnetik uygulamalarda kullanılır.

Bu yüksek lisans çalışmasında Demir - Çelik pickling (Yüzey temizleme) banyosu atık çözeltilerinin kristalisasyonu ile elde edilen demir tuzlarından, ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) toz metalurjisinde kullanılan demir tozlarının üretimi için çalışılmıştır.

Yapılan çalışmalarda ilk olarak götit (α - FeOOH) çöktürme işlemi yapılmıştır. Götit iki ayrı grupta asiküller ve eşeksenli yapıda çöktürülmüştür. Daha sonra çöktürülen götit (α - FeOOH) α - Fe₂O₃'e dehidratasyonu ise etülide gerçekleştirilmiştir. α - Fe₂O₃ ise hidrojen ve tüp fırında redüksiyona uğratılan demir tozuna ulaşılmıştır. Bu tezin amacı ise, saf demir tozuna ulaşılırken yukarıda belirtilen proses boyuna en uygun parametrelerin tespiti ve bunların pratiğinin sağlanmasıdır. Ayrıca başlangıç ham maddede olarak kullanılan pickling banyosu atık çözeltileri bu şekilde değerlendirilmektedir.



BÖLÜM 2

TOZ METALURJİSİ

2.1. TOZ METALURJİSİNİN TANIMI TARİHÇESİ ve ÖNEMİ

Toz metalurjisi amacı, metal ve metalse alaşımların tozlarını ergitmeden, basınç ve sıcaklık yardımıyla, dayanıklı cisimler haline sokmaktır. Simterleme denilen bu ısıtım işlemi ergitmenin yerini tutmakta ve kullanılan metal tozunun ergitme noktasının altındaki bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Eğer kullanılan toz bir karışım ise simterleme işlemi bu tozlardan en yüksek ergime sıcaklığına sahip tozun ergime sıcaklığının altında yapılır. Simterlenen tozlar 1 ile 4 mikron gibi gayetince metal tanelerinden ibarettir [1].

Presleme işlemi oda sıcaklığında bazen de daha yüksek sıcaklıklarda yapılır. Fakat sıcaklıkta presleme imkanı, kalıp matrisi malzemelerin presleme sıcaklığındaki mukavemet değerleri ile sınırlanmıştır. Simterleme ile elde edilen parçalara bazen son şekillerini vermek için son bir işlem tatbik edildiği gibi simterleme buna gerek bırakmayacak şekillerde yapılabilir.

Eski ve orta çağlarda çok sert çelikten mamul silahlar, kızıl derecede ısıtılan metal parçalarını yaklaştırmak ve sıcakta dövüp birleştirmekle imal edilirdi.

19. asrın sonlarında, endüstride platin ve iridium gibi yüksek sıcakta ergiyen metallerin kullanılması denenmiştir. Kimyasal bir usulle platin toz haline getirilmekte, bu toz çok yüksek basınçta sıkıştırılmakta ve sonra ısıtılmaktaydı. Böylece tozlar masif bir kütle haline gelmekteydi. 1826 yıllarında Rusya’da tedavüle çıkarılan platin para, toz metalurjisinin ilk endüstriyel tatbikatı olmuştur.

Uzun zamandan beri toz karışımların preslenmesi ile alaşımlar elde etmek için uğraşılmaktadır.

Katı halde metalse toz alaşımları üzerinde yapılan araştırmaları wolfram ve molibden’in simterleme ile endüstriyel imalatı takip edilmiştir. Wolfram’ın ergime noktası 3400°C molibdeninki ise 2600°C civarındadır. Bu iki metalden tel ve lehva imali, ergime noktası 1770°C olan sinterlenmiş platine nazaran daha büyük zorluklar

ortaya çıkarmıştır. Bu sebeple metalurjide simterlemenin ortaya çıkması ise wolfram ve molibden'in endüstriyel çapta imali toz metalurjisinden faydalanma arasında yüz seneye yakın bir zaman geçmiştir.

Tel çekme ile ince wolfram telleri elde edilirken, haddelerin büyük kuvvetlere maruz kalması ve bu kuvvetlerin ancak çok pahalı olan elmasla karşılanabilmesi, elmas yerine başka malzeme kullanma arzusunı uyandırmış, buda suni sert maddelerin esaslı bir şekilde incelenmesine sebep olmuştur. Bunlardan özellikle metalsel karbürler üzerinde durulmuş ve ergitme ile elde edilen wolfram karbürün hadde imalinde kullanılması denenmiştir. Dökme karbürün özelliklerinin çok değişik olması sebebiyle toz haline getirilmiş wolfram karbürün ergime noktasının tam altında bir sıcaklıkta simterlenmesi düşünülmüş; simterlenmiş saf wolfram karbürün çekme mukavemeti tatminkar olmadığından, buna kobalt tozu ilave edilmiştir (Kobalt burada bağlayıcı rolü oynamaktadır). Böylece simterleme ile wolfram karbür sertliğinde ve kobalt tokluğunda bir birleşme elde edilerek modern simterlenmiş sert alaşımlarının gelişme temelleri atılmıştır. Yapılarının bir alaşım yapısına benzemesi sebebiyle simterlenmiş sert alaşımlarının çekme mukavemetleri 120 ila 180 kg/mm² arasındadır. Halbuki ergime yolu ile edilen karbürlerin çekme mukavemetleri 20 ila 30 kg/mm² dir.

Aynı zamanda gözenekli yataklar, elmas alaşımları, elektrik kontak malzemeleri gibi başka simterlenmiş mamullerde gelişmiştir.

Toz metalurjisi aşağıdaki malzemelerin imal problemini tamamen halletmiştir :

- 1- Sünek hale getirilmiş refrakter metaller.
- 2- Amalgamlarda kullanılan plastik metaller.
- 3- Sert ve tok alaşımlar (Bunlar metalsel karbürler ve bir yardımcı metalden ibarettir.)
- 4- Bileşenleri birbiriyle zor karışan veya hiç karışmayan elektrik kontakt malzemeleri.
- 5- Gözenekli yataklar.

Toz metalurjisinin tarihçesinin teknikteki gelişimi Tablo 2.1.1. gösterilmiştir.

Tablo 2.1.1. Toz Metalurjisinin Tarihçesi [1]

Malzeme	Keşif Tarihi
Demirci kaynağı ile birleştirilmiş demir ve çelik tozlarından mamul silah ve ziynet eşyası veya kıymetli madenler	Orta çağ
Simterlenmiş platin	1800 - 1810
Madensel amalgamlı kurşun	1850 - 1855
Metalografitik karbon	1900 - 1903
Refrakter malzeme, molibden ve wolfram	1903 - 1905
İkili toz alaşım sistemlerinin denge diyagramlarının etüdü	1905 - 1910
Gözenekli parçalar	1910 - 1912
Simterlenmiş karbürler (WC, Mo ₂ C)	1914 - 1917
Wolfram - Platin, Wolfram - Bakır, Wolfram - Gümüş psödo alaşımlar	1917 - 1921
Simterlenmiş wolfram karbürler (Demir esaslı bağlayıcı)	1921 - 1922
Bronz alaşımlı yataklar	1925 - 1930
Simterlenmiş mıknatıslar	1934 - 1941
Gözenekli demirden mamul yataklar	1935 - 1940
Simterlenmiş demir ve çelik esaslı makina parçaları	1940 - 1950
Dövme toz metalurjisi ve dispersiyonla mukavemetlendirilmiş ürünler	1950 - 1970
Sıcak izostatik presleme, takım çelikleri, süperplastik ve süper alaşımlar	1970 - 1980
Hızlı katılaştırma ve enjeksiyonla kalıplama teknolojisi	1980 - 1990

Yüksek vakum tekniğinde çok saf ve gaz ihtiva etmeyen metalsel parçaların kullanılması istenir, hatta bu şarttır, Ergitme ve dökme usulü ile saf malzeme elde edilmez. Bunun nedeni ise deoksidasyon için yapılan ilaveler ve potadan gelen yabancı maddedir. Saf metalsel tozların uygun bir gaz atmosferi altında sinterlenmesi saf metalsel maddeler elde edilmesini mümkün kılar. Bu maddeler vakum tekniğine tamamen uygundur. Örnek olarak simter demiri, sinter nikeli ve demir - nikel - molibden ile demir - nikel - kobalt sinterlenmiş alaşımlarını gösterebiliriz.

Eğer döküm zorlukla ve önemli kayıplarla yapılıyorsa ve dökümle elde edilen malzemenin sıcakta dövülmesi imkansızsa, metalsel tozlardan itibaren direkt olarak,

yani sinterlenmeden sonra işlenmelerine lüzüm kalmıyan parçaların ekonomik olarak imali mümkündür. Ayrıca sinterlenmiş malzemenin yapısı dökümle elde edilmiş parçanın yapısına nazaran daha ince, mekanik özellikleri de daha iyidir.

Toz metalurjisi aşağıdaki avantajları sağlar :

- 1- Fiziksel ve mekanik özelliklerin iyileşmesi (tane büyüklüğü, boşluk olmaması, çekme mukavemetinin artması, iyi işlenme kabiliyeti).
- 2- İmalatta ekonomiklik
- 3- Kayıpların azlığı, hammaddenin iyi değerlendirilmesi.

Toz metalurjisi yöntemlerini kullanmayı sevk eden sebepler Tablo 2.1.2 ve 2.1.3'te göstermektedir.

Tablo 2.1.2. Toz Metalurjisi Yöntemlerini Kullanmayı Zorlayan Sebepler

a) Ergimesi imkansız ; sinterlenmesi gerekli [1]

Malzemelerin özellikleri	Kullanılan malzeme ve uygulama alanı	Toz metalurjisini yöntemlerini kullanmayı zorlayan sebepler
Sürek ve refrakter malzemeler hazırlanması	Wolfram, Molibden, Tantal, Niobium	1-Çok yüksek ergime sıcaklığı, eritme ve döküm zorlukları, 2-Refrakter metal ve fırındaki seramik arasında istenmeyen reaksiyonlar, 3-Ergimiş metalde gazların adsorplanması
Toz metalsel bağlayıcılarla sert refrakter malzemelerin kombinezonu	Sert alaşımlar ve sert simter mamulleri	1-Sert bir mamul ve tok metalsel bir bağlayıcı ile psödo - alaşımlı yapıların elde edilmesi 2- WC gibi sıvı halde ayrışabilen karbürler.
Gözenekli malzemelerin elde edilmesi	Gözenekli yataklar, madensel filtreler, diyaframlar, matkaplar	1- Ergitme veya döküm yolu ile elde edilmesi imkansız olan düzgün gözenekli yapılar.
Esas karakteristiklerini koruyarak bir çok bileşenenin birleşmesi	a)W-Mo ve Cu-Ag'den imal edilen simterlenmiş elektrik kontakörleri b)Metalografitik kömür c)Elmas gibi alaşımlar	a)1-Ergime arasında büyük farklar 2- Bileşenlerin sıvı halde birbirlerini eritme imkansızlığı b)1-Ergime noktaları arasında büyük farklar 2-Yoğunluklar arasında büyük farklar 3- Sıvı halde erime imkansızlığı c)1- Ergime noktaları arasında büyük farklar 2- Yoğunluklar arasında büyük farklar 3- Ergitme veya döküm yolu ile elde edilmesi imkansız olan ince taneli sert malzemeler 4- Sıvı metalin sert ürüne tesiri
Ergime sıcaklığı yüksek metallere, buharlaşmaya çok meyilli metaller	Fe, Co, Ni, ile Zn, Cd, Sn ve Pb.	Bileşenlerden biri diğerinin ergime sıcaklığında gaz haldedir.

Tablo 2.1.3. Toz Metalurjisi Yöntemlerini Kullanmayı Zorlayan Sebepler

b) Ergimesi mümkün; sinterlenmesi faydalı [1]

Ergitme yolu ile elde edilen malzemelerin özellikleri	Kullanılan malzeme ve uygulama alanı	Toz metalurjisi yöntemlerini kullanmanın faydaları
1-Pota malzemesinin reaksiyonları nedeniyle limitli saflık 2-Vakumla ergitmede güçlüklerle elde edilen saflık 3-Oluşturulması imkansız olan alaşımların meydana getirilmesi	Kıymetli metallerle demir esaslı madenlerden elde edilen alaşımlar, Teknikte vakum altında kullanılan malzemeler	1-Ergitme esnasında pisliklerin gaz absorpsiyonu veya pota malzemesinin reaksiyonu önlenmiş olur. 2-Mekanik ve fiziksel özellikler iyileşir 3-Kolaylıkla elde edilebilen alaşımların hazırlanması
1-Akıcılığı kötü ve az ekonomik küçük parçalar 2-Boşluk teşekkülü 3-Fazla fire 4-Kaba yapısı dolayısıyla düşük çekme mukavemeti ve gevreklik 5-Dövülmeyen ve haddelenmeyen malzeme 6-Talaş kaldırmada (tornalama frezeleme, zorluklar)	Demir - Nikel - Alüminyumla kalıcı mük-natıslar Demir esaslı malzemelerle Ni-Mo ve Cu-W gruplarının teşkil ettikleri alaşımlar, dayanan Fe-Cr-Al alaşımları	1-İnce yapı 2-Çekme mukavemeti iyi 3-Boşluk yok 4-İyi fiziksel özellikler 5-Bazı ölçüler dahilinde dövülebilir ve haddelenme kabiliyeti 6-Optimum malzeme sarfiyatı dolayısıyla iyi randıman

2.2. DEMİR TOZU ÜRETİM YÖNTEMLERİ ve KULLANIM ALANLARI

Demir tozları, toz metalurjisinde en fazla tonajda kullanılan hammaddedir. Demir tozları, ticari toz metalurjisinde lider konumdadır, çünkü demirdışı metallere göre karşılaştırılırsa üretimi ekonomiktir. Diğer metal veya metal dışına göre karşılaştırılırsa en yüksek özelliklere ve mukavemete sahiptir. Mukavemet, ağırlık, satış fiyatı oranıyla birbirini destekler. Karbonla alaşım yapar, belirli kaliteyi de içinde barındırır. Demir tozları yalnızca toz metal parçalarının üretimiyle sınırlı kalmaz, yaklaşık olarak 3'te 1 oranında demir tozları kaynak çubuğu, Alevle kesme makinası, elektronik ve magnetik uygulamalarda kullanılır [2].

2.2.1. Demir Oksitlerin Redüksiyonuyla Demir Tozlarının Üretimi

Bu yöntemle demir cevherleri karbonla redüklenirken demir tozlarının üretiminde en eski yöntemdir. İsveç demir prosesi höganasta geliştirilmiştir. İsveç 1900'lü yılların başında çelik yapımı için metalik demiri süngerimsi formda hammadde olarak üretmeye niyetlenmiştir. Prosesin modifiye edilmiş versiyonu demir tozlarının üretiminde en önemli endüstriyel metodlardan biridir, İsveç ve A.B.D' de pratik edilmiştir. Benzer biçimde Sovyetlerdede kullanılmıştır. İlk İsveç demir prosesi demir cevherlerinin metalik demire, demirin ergime sıcaklığının altında direkt redüksiyonunun yapılabilmesi için geliştirilmiştir. Metalik demiri üretebilecek birçok direkt redüksiyon prosesi olmasına rağmen bunların toz metal ürünlerinde demir tozu olarak kullanımları uygun değildir. Çünkü yüksek miktarda empürite içerirler. Aynı zamanda gerekli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip değildir.

2.2.1.1. Proses şartları

Högaras prosesinde kullanılan saf manyetit (Fe_3O_4) kuzey İsveç'ten elde edilir. Öğütme ve manyetik ayırmadan sonra bünyesinde %74,5 Fe içeriğine sahip olur.

Empüriteler bünyede katı eriyik olarak değil, ayrılabilir faz olarak yer alırlar. Sürekli kullanım için cevherler belirli derecede kalite içerir.

Kok mıcırı veya diğer karbon kaynakları demir tozlarının üretiminde indirgen madde olarak gereklidir. Bunlara ek olarak kireçtaşı kükürtle beraber kok içerisinde reaktan olarak kullanılır ve demir tozlarında yer alan empüriteleri önler. Cevherler döner fırına redüksiyon ve kurumaları için hazırlanır, daha sonrada manyetik ayırmaya tabi tutulur.

Kok ve kireçtaşı ayrı olarak % 85 kok ve % 15 kireçtaşı oranında karıştırılır. Bu karışımda döner fırında kurutulur ve benzer tane boyutu için kırmaya tabii tutulur.

Cevher ve kok-kireçtaşı karıştırılır ve seramik tüplere şarj edilir. Eksantrik bir çift çelik tüp seramik tüplerin alt kısmına konur. Cevher çelik tüpler arasına şarj edilir. Kok ve kireçtaşı karışımı ise iki eksantrik şarj tüplerinin iç kısmına ve şarj tüplerinin dış kısmına ve seramik tüplerinin iç duvarlarına şarj edilir. Daha sonra şarj edilen

tüpler, seramik tüplerden ayrılır. Ayrılan cevher ve redüklenmiş karışım biri diğeriyle kontak halindedir. Fakat bunlar karışmış halde değildir.

Şarj edilmiş seramik tüpler fırın arabalarına konur. Arabalarla fırın içerisine taşınır. Her arabada 6'şar 6'şar tüpler yerleştirilmiştir. Bu arabalar 170 metre bu uzun tünel fırın içerisine itilirki burada redüksiyon meydana gelir. Toplam 60 tane fırın arabası her biri 36 tane seramik tüp fırına taşınır. Her 53 dakikada bir araba fırına girerken diğeri dışarı alınır. Her bir araba yaklaşık olarak 68 saat fırın içinde kalır.

Fırının sıcak zonu içerisinde birçok kimyasal reaksiyon oluşur. Kireçtaşı ayrışarak genelde CO_2 haldedir, bunlarda kok içerisindeki karbonu okside ederek CO formuna çevirir. CO'te magnetitle reaksiyona girerki CO_2 ve demir oksitler oluşur. Demir oksitlerse ileride CO ile metalik demire redüklenir. Metalik demir partikülleri beraberinde simterlenerek süngerimsi demir tozu halini alır. Reaksiyon kok içerisindeki sülfür, kireçtaşı ile karışım halinde bulunan kok arasında oluşur.

Yukarıdaki gibi reaksiyon tekrarlanır. Prosesin sonunda, tüpler oda sıcaklığına soğutulur. Oksitlerin % 96'sı demire redüklenir. Demir % 0,3 karbon içerir.

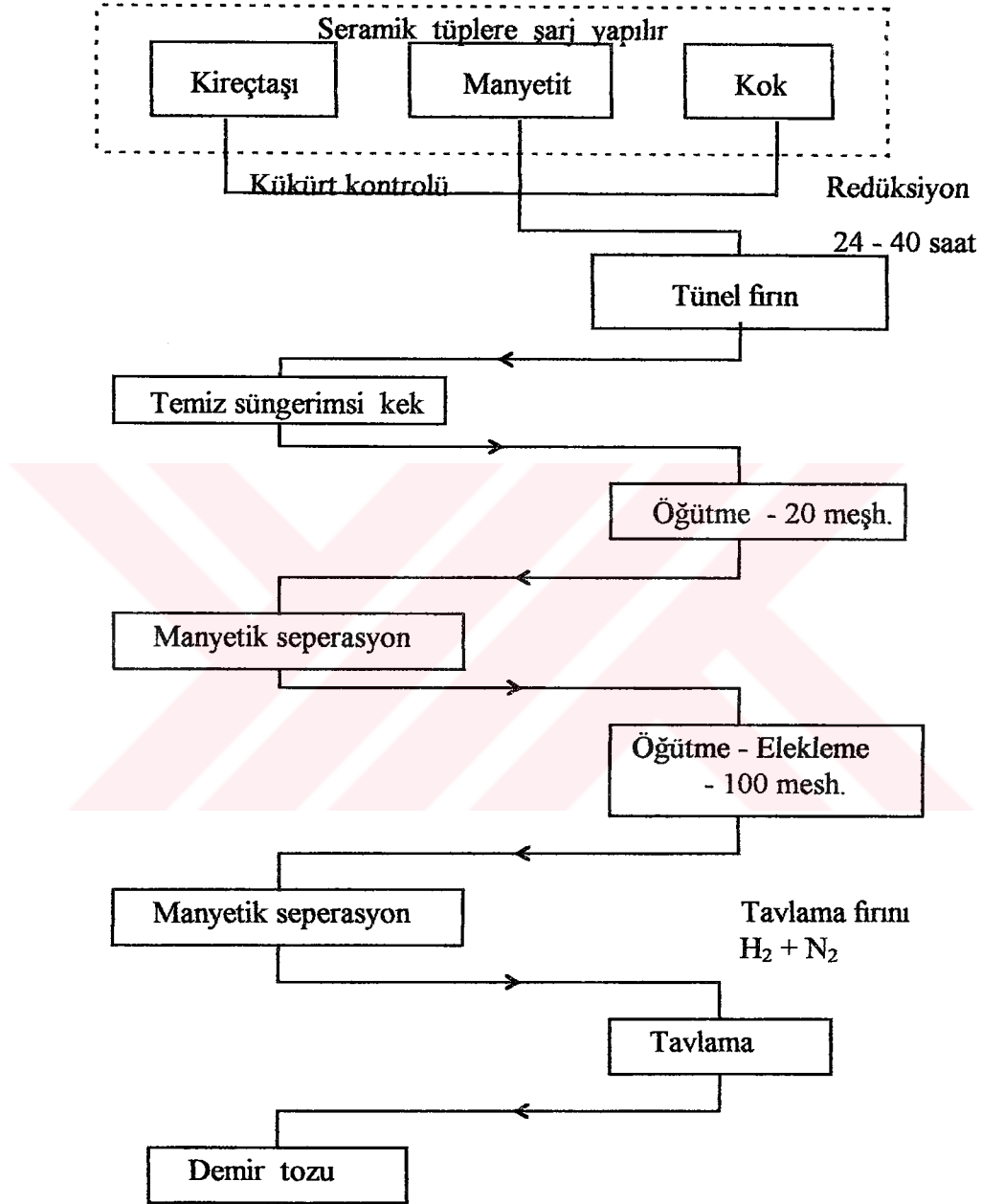
Fırından çıkarılan tüp içerisindeki kekler, yaklaşık olarak 25 mm boyutuna kırılır. Daha sonra ise ince öğütme ve manyetik seperasyona tabii tutulur ve eklenir. Böylece istenen boyuta ulaşılır ve metalik olmayan empüritelerden uzaklaşmış olunur. Bünyede % 1 oksijen ve % 0,03 karbon içerir. Daha sonra tavlama fırınına gönderilir, burada tozlar simterliğini kaybeder. Bünyedeki oksijen %1'den %0,3'e düşer, sonrada paketlenmeye gönderilir [3].

Höganastan aşağıdaki gibi özellikte tozlar elde edilir.

Bileşim	%	Elek analizi	%
Fe	98,2	+ 80	zerre
SiO_2	0,20	- 80 +100	1
C	0,01	-100 +150	18
H	0,26	-150 +200	26
S	0,01	-200 +250	9
P	0,01	-250 +325	24
		- 325	22

Yoğunluk : 2,58 gr/cm³

Şekil 2.2.1.1.1.'de höganäs prosesinin akım şeması görölmektedir.



Şekil 2.2.1.1.1. Höganäs Prosesi Akım Şeması [3]

2.2.2. Demir Tozlarının Pyron Prosesiyle Üretimi

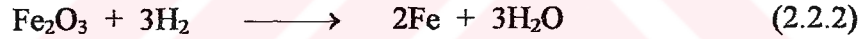
Pyron prosesi, oksitlerden redüksiyonla demir tozu eldesine alternatif bir yöntemdir. Pyron prosesi hammadde olarak demir cevherleri yerine haddahane curuflarını kullanır. Haddahane curufları mangan haricindeki alaşım elementlerini içermektedir.

2.2.2.1. Proses şartları

Haddahane curufları farklı haddelerden alınarak karıştırılır, fabrikaya beslenebilecek yeterince miktara ulaşınca kadar bekletilir. İstenmeyen objeler manyetik ayırmayla temizlenir. Bilyalı değirmende 100 meş'e indirilir. Boyut ayrımına dikkatlice tabi tutulur.

Oksidasyon kısmında çok ocaklı fırınlarda 980°C FeO ve Fe₂O₃'e çevrilirki, pyron prosesinin en kritik kısmıdır. Eş boyutlu pyron demir tozları burada elde olunur.

Hidrojen redüksiyonu elektrik fırınlarında yapılır. Hazırlanmış oksitler redüksiyon fırınına taşınır. Burada demir çevrilir.



Burada kapalı bir sistemde çalışılır. Simterlenmiş kek daha sonra öğütülerek ayrılır. Daha sonra ise bunlar harmanlanır.

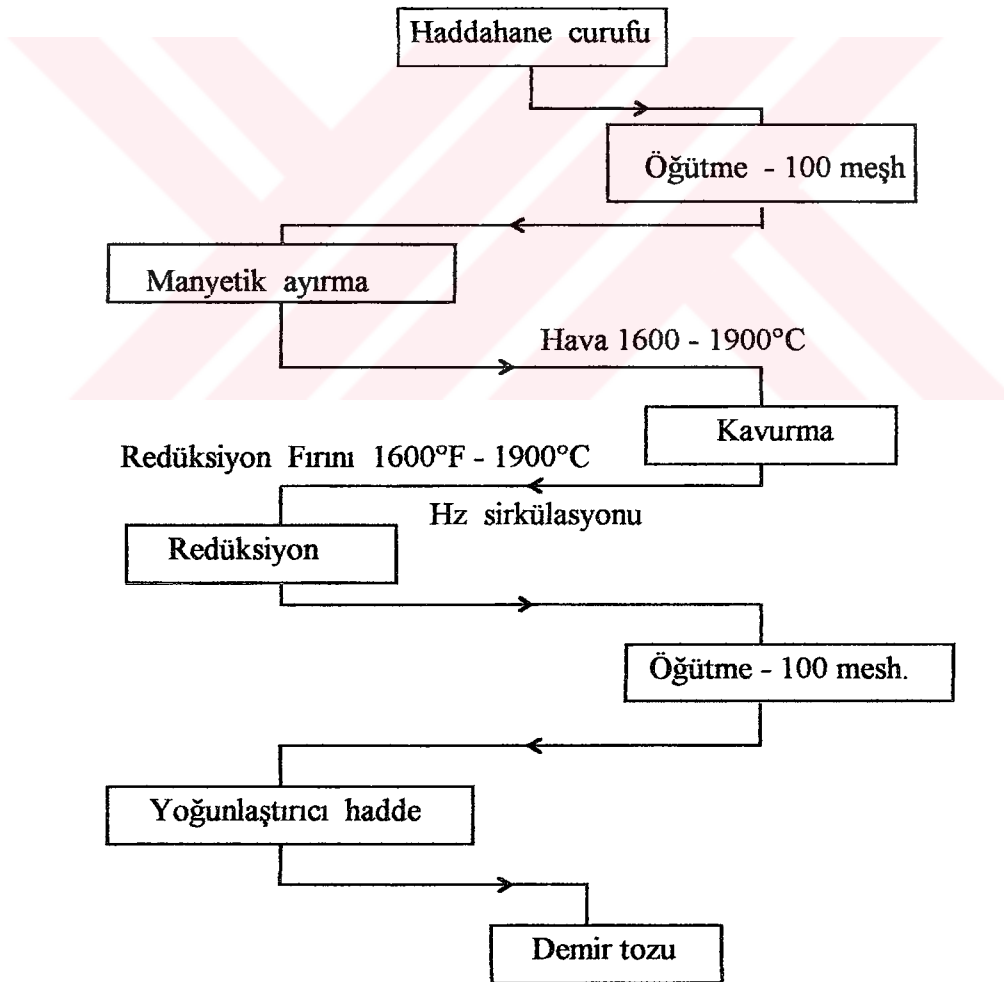
Pyron prosesinden elde edilen ürün Höganastan elde edilen üründen daha saftır. Çünkü redüklenme sıcaklığı ve zamanı daha yüksektir.

Bileşim	%
Fe	97 - 98,5
C	0,01 - 0,05
S	0,005
P	0,012
Mn	0,40 - 0,65

<u>Erimeyen asitler</u>	
AC-325	0,20 - 0,90
Diğer	0,20 - 0,45

<u>Hidrojen miktarı</u>	
DC 63	0,20 - 0,50
AC 325	1,00 - 1,75
R - 12	2,50 max
Diğer	0,70 - 1,20

Şekil 2.2.2.1.1'de prosesin akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.2.2.1.1. Pyron Prosesi Akım Şeması [4]

2.2.3. Düşük Karbonlu Demirden Su Atomizasyonu ile Demir Tozu Üretimi

1960'lı yıllarda düşük karbonlu demirden saf demir tozu üretimi, A.O. Smith Company tarafından su atomizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çok daha fazla toz bu prosesle üretilebilir. En yüksek sıkıştırılabilirliğe ve en saf toza bu yöntemle ulaşılabilir. Yüksek sıkıştırılabilirlik ve yüksek preslenebilirlik arzu edilen özelliklerdir.

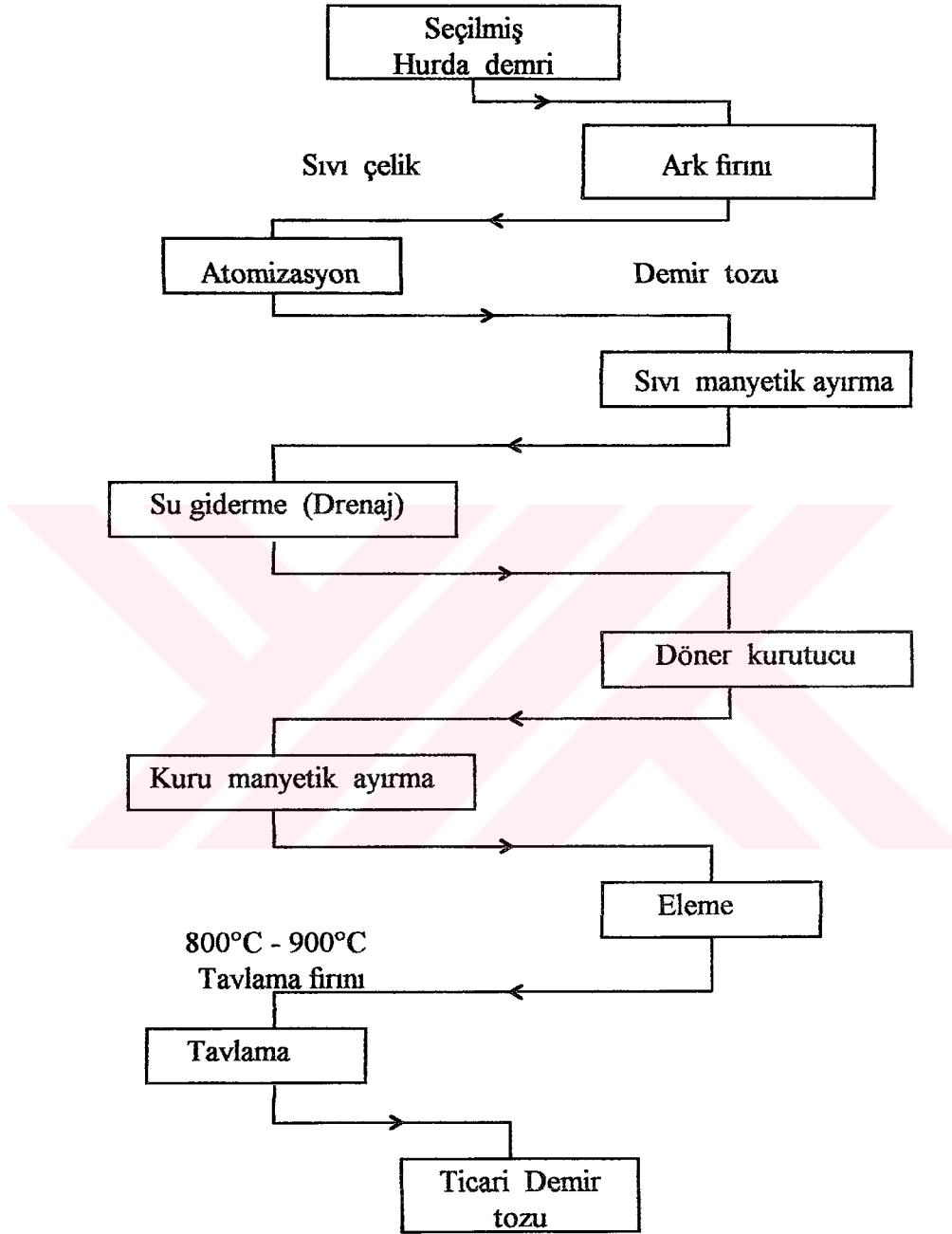
2.2.3.1. Proses şartları

Düşük karbonlu çelikler (% 0,1 C) 20 veya 30 ton civarında ark fırınlarında ergitilir. Daha sonra buradan curuf çekilir ve bünyeden P, Si ve diğer elementler uzaklaştırılarak yüksek saflıkta demir eriyiği elde edilir. Su atomizasyonu ise A.O. Smith tarafından dizayn edilmiş eriyik metali yüksek su basıncı altında atomize eden bir sistemde gerçekleştirilir. Atomize olan tozlar su dolu tankta biriktirilir. Burada elde edilen tozlar, 60 meşhlikte ve bünyesinde % 1'in altında karbon ve oksijen içermektedir.

Manyetik seperasyondan sonra su giderme ve kurulama işlemleri yapılır. Fırınlara 800°C ila 1000°C arasında hidrojen gazı altında tozlar verilir. Bu işlem esnasında oksijen % 0,2'ye karbon ise % 0,01'in altındadır. Aynı zamanda tozlar burada yumuşar ve tavlânır ve tozlar boyut ayırımına tabii tutulur ve paketlenir.

Tozların bileşim (%)			Elek analizi		%
Fe	—	99,0	+ 60	—	1
C	—	0,01	- 60 + 80	—	5
Mn	—	0,18	- 80 +100	—	7
S	—	0,02	- 325	—	26
P	—	0,01			
H ₂	—	0,15			

Şekil 2.2.3.1.1.'de prosesin akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.2.3.1.1. Su Atomizasyonu ile Demir Tozu Eldesinin Akım Şeması [5]

2.2.4. QMP Prosesiyle Demir Tozlarının Üretimi

Quebec metal powders limited (QMP) yüksek sıkıştırılabilirlik kapasitesine sahip demir tozlarını (QII - Fer et Titane Inc) şirketinden sağladığı sıvı pik demirden dönüşümle elde eder.

QMP prosesinde gelen sıvı metal endüksiyon ocaklarına dökülürki bu ocaklar 90 ton kapasitededir, tutucu fırın olarak işlev görürler. Burada belli bir sıcaklığa ulaşan sıvı metal tandişlere dökülür. Tandişlerden yüksek basınçtaki su jetlerine ulaşan sıvı metal, su jetlerinden geçtikten sonra granüler hal alır. Buradan alınan granüler ürün filtrele pompalanır ve doğal gazla ısıtılan döner fırınlarda kurutulur. Granüle ürün kısmı oksitlenir. Sıvı metalde karbon yüzdesi % 3,3 - 3,8 arasındayken karbon yüzdesi düşerek %3'e düşer, oksijen bileşimi ise % 3 ila 9 arasındadır.

Granüle ürünün elek analizi aşağıdaki gibidir.

<u>Elek analizi</u>	<u>%</u>
+ 30 meş	4 - 16
- 30 +100 meş	45 - 55
-100 +325 meş	18 - 38
- 325 meş	7 - 20

Daha sonra granüle olan ürün bilyalı değirmenlerde öğütülür. Aşağıdaki elek analizi alınır.

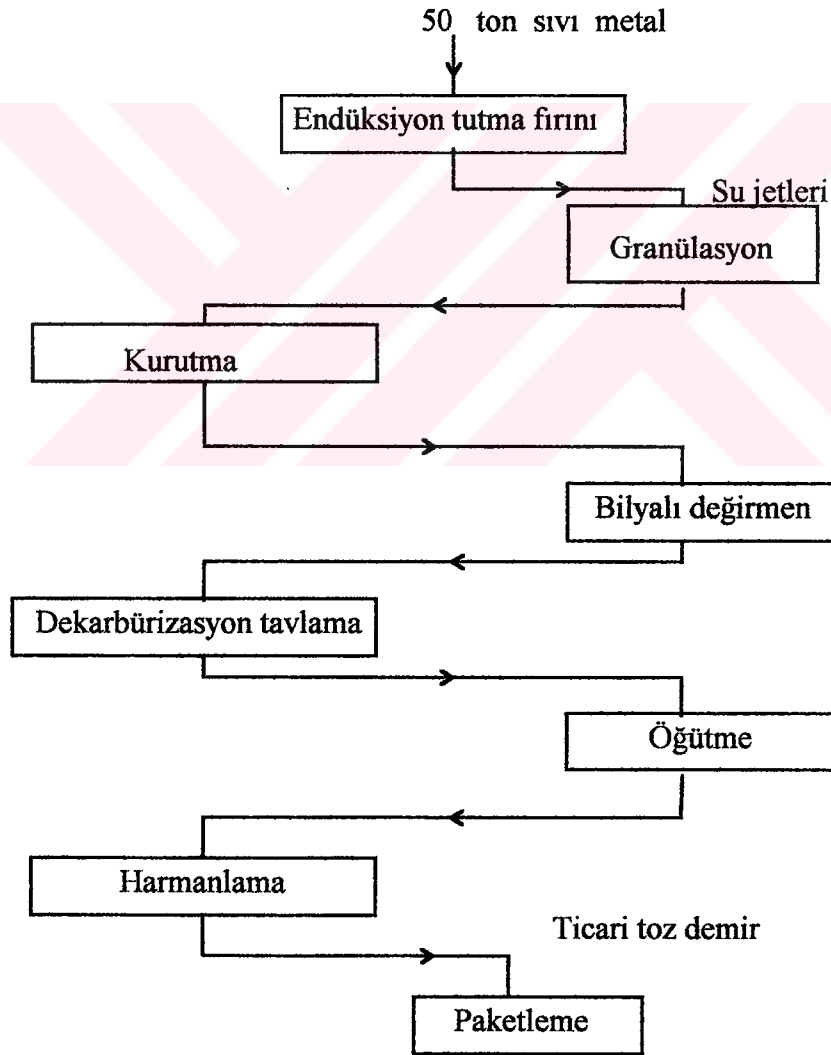
<u>Elek analizi</u>	<u>%</u>
+100 meş	1 - 7
-100 +200 meş	35 - 45
-200 +325 meş	18 - 28
- 325 meş	30 - 40

Daha sonraysa ürün karbon gideriminin ve tavlama işleminin yapıldığı redüksiyon fırınlarına gönderilir. Burada karbon ve oksijen bileşimi düşürülür. (C ve O %) değerleri % 0,1 - 0,2 değerlerindedir. Fırında malzeme tavlandığı için simterlenmişliği kaybolur, sonrada kırma, öğütme ve harmanlama işlemlerinden geçirilerek paketlenir [6].

QMP prosesiyle elde edilen ürünün kimyasal bileşimi ve elek analizi aşağıdadır.

Kimyasal bileşimi %			Elek analizi	%
C	—	0,08	+100 meş	2
O	—	0,17	-100 +140 meş	12
Fe	—	+ 99	-140 +200 meş	27
			-200 +325 meş	33
			- 325 meş	26

Şekil 2.2.4.1'de QMP prosesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.2.4.1.

QMP Prosesinin Akım Şeması [6]

2.2.5. Domfer Prosesiyle Demir Tozlarının Üretimi

Domfer prosesi 1952 yılında Iberville-Quebec te geliştirilmiştir. Domfer prosesinde yüksek karbonlu sıvı demir su atomizasyonu ile granüler hale getirilir, granüler ürün bilyalı değirmenlerde toz hale gelir. Karbon içeren ürün bünyesinde oksijen içeren hadde talaşıyla (FeO) karıştırılır, fırına verilir. Fırın içerisinde simterlenme sıcaklığında C ve O reaksiyona girerek CO gazı çıkarır ve geriye saf demir keki kalır. Bu kekte toz haline getirilerek saflaştırılır.

2.2.5.1. Proses şartları

Ergitme saflaştırma : Yüksek kalitedeki ayrılmış çelik hurdaları 14 tonluk endüksiyon ocaklarında ergitilir. Fırına düşük miktarda S ve C eklenir, böylece yaklaşık olarak karbon miktarı % 3,5 olur. Alaşımli çelik tozu için ise nikel ve molibdene eklenebilir. Yüksek basınçta su yardımıyla sıvı metal atomizasyona uğrattılır. Bu atomizasyon sonrası granüle olan ürün 0,8 ila 3,2 mm'lik boyuta sahiptir. Alınan ürün siklonda suyundan ayrılır ve döner fırında kurutulur.

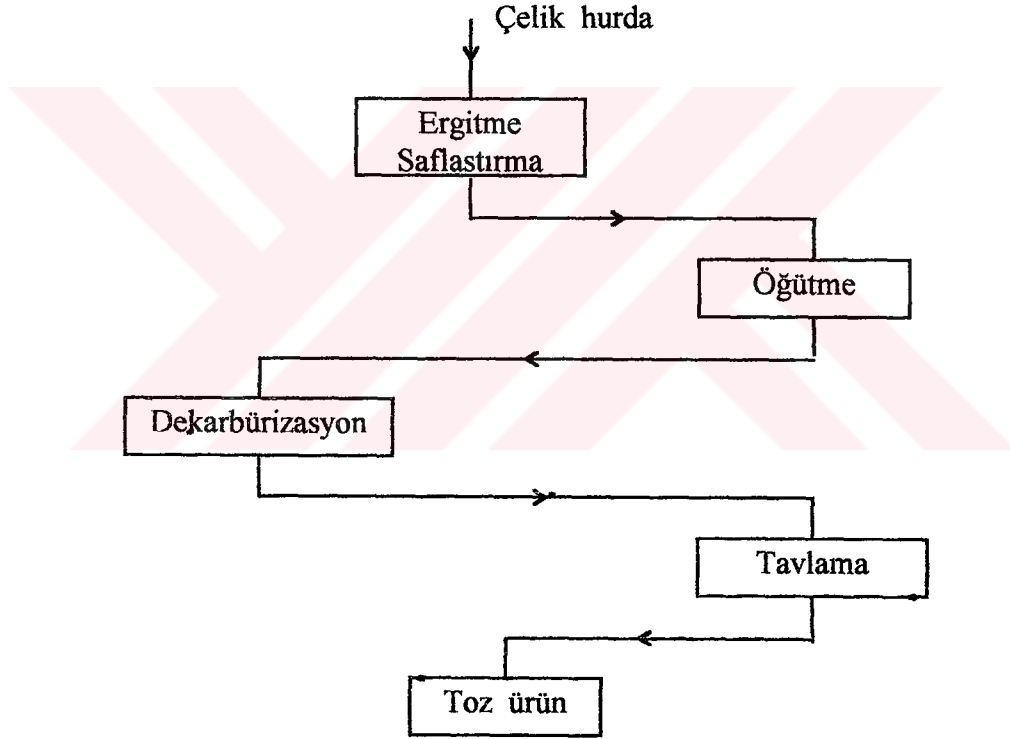
Öğütme : Yüksek karbonlu ürün çok gevrek, bunlar aranan toz boyutuna bilyalı değirmenlerde öğütülerek indirilir. Sonra öğütülen tozlar hadde talaşıyla gerekli C/O oranı için harmanlanır.

Dekarbürisasyon : Hazırlanan tozlar elektrik ısıtmalı fırınlara verilir, Yüksek karbonlu Fe ve hadde talaşı yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerler, CO gazı açığa çıkar. Saf demir simterleri fırından çıkarılarak oda sıcaklığına kadar soğutulur ve geriye ürün keki kalır. Bu ürün öğütülür, eleklenir, harmanlanır. Elde edilen bu ürünün karbon oranı % 0,08 oksijen oranı ise % 0,9 dur. Elde olunan tozlar kaynak elektrodu üreticileri ve kesici üreticileri için uygundur.

Tavlama : Düşük tonajda presleme yapabilmek için yumuşak saf tozlara ihtiyaç duyulur. Bunun için tozlar yeniden fırına gönderilir. Çözülmüş amonyak ortamında düşük sıcaklıkta tutulurlar, böylece çok yumuşak kekler öğütmeye gerek kalmaksızın redüklenerek toz boyutuna indirgenir. Tavlama ile karbon % 0,04'ün altına oksijen ise % 0,40'ın altına düşer. Bu yumuşak tozlar yüksek sıkıştırılabilirliğe sahiptir. Müşteriye bağlı olarak tozlar grafit ve bakırla istenirse harmanlanır.

Tozların Kimyasal bileşimi %			Elek analizi	%
C	—	0,02	+100	4
S	—	0,03	+150	20
P	—	0,03	+200	26
Mn	—	0,4	+325	32
Mo	—	0,1	- 325	18
H ₂	—	0,25		
Toplam Fe	—	Eklenen toza bağlı olarak değişir.		

Şekil 2.2.5.1.1' de domfer prosesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.2.5.1.1. Domfer Prosesinin Akım Şeması [7]

2.2.6. Karbonlu Buhar Metalurjisi Prosesiyle Demir Tozlarının Üretimi

Demir tozları aynı nikel tozları gibi karbonlu buhar metalurjisi tekniğiyle üretilir. Bu patent 1890 yılında Ludwig Mend tarafından alınmıştır. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ parçalanmasıyla demir tozu elde olunur.

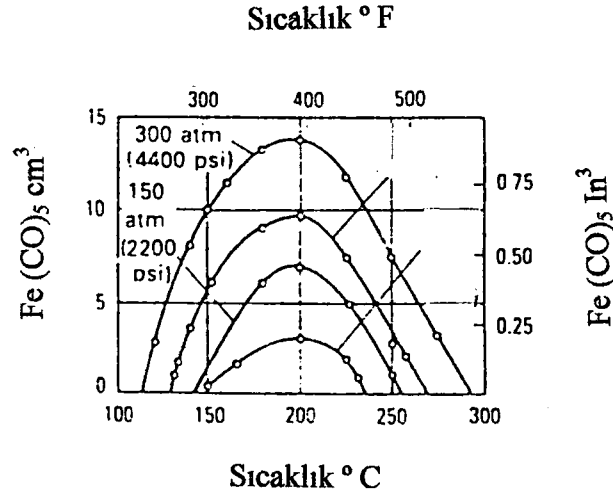
2.2.6.1. Proses şartları

Hammadde olarak kullanılan $\text{Fe}(\text{CO})_5$ karbonlu demir tozlarından elde edilir. Karbonlu demir tozları $102,8^\circ\text{C}$ 'de kaynama noktasında sıvı haldedir. Yüksek basınçlarda $170 - 200^\circ\text{C}$ arasında CO, demir tozlarıyla $\text{Fe}(\text{CO})_5$ formunu alır. Aşağıda ise $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'in fiziksel özellikleri vardır.

Formülü :	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Rengi ve durumu (NŞ) :	Sarı, sıvı halde
Moleküler ağırlık :	195,9
Fe yüzdesi :	% 28,51
Ergime noktası :	$- 21^\circ\text{C}$
Kaynama noktası :	$102,8^\circ\text{C}$
Özgül ağırlık :	1,457
Isı kapasitesi :	$- 964,0 \text{ kJ / g-mol}$ $- 230,2 \text{ kcal / g-mol}$

İlk önce stoklar yüzeyindeki oksitlerinden kurtulabilmesi için hidrojen veya başka bir ortamdan yararlanır. Böylece karbonla reaksiyona girilebilmesi için ön ortam hazırlanmış olunur.

Redüklenmiş stoklar reaksiyona sokulur. Reaksiyon ekzotermiktir. Karbonlaşma (130 ila 180) atm ve $(170 \text{ ila } 175)^\circ\text{C}$ arasındadır. Şekil 2.2.6.1.1'de bu değişim gözükmemektedir.



Şekil 2.2.6.1.1. Sıcaklık ve Basıncın $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'e Etkisi [8]

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ oluşum reaksiyonu sıcaklık ve CO'nin basıncının artmasıyla giderek artar. Yükselen basınç oluşabilecek ayrışmayı önler. 200°C 'in üzerinde ise CO ve CO_2 C'e döner. Elde edilen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ saflaştırılabilmesi için kondensasyon ve distilasyona uğrattılır, yapı $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ yapısına döner. Yüksek sıcaklıklarda CO'li atmosferde yüksek karbonlu tozlar elde olunur.

2.2.6.2. Ticari kullanımdaki proses şartları

A.B.D.' de GAF şirketinde karbonlu teknolojiyle yüksek saflıkta demir tozu elde olunur. Bu fabrikada ilk önce demir tozları hidrojen gazı altında yüzeyleri metalik demire redüklenir, daha sonra CO'le basınç altında reaksiyona sokularak belirlenmiş sıcaklıkta sıcaklıkta sıvı halde $\text{Fe}(\text{CO})_5$ elde olunur. Daha sonra tozlar kimyasal prosesler ve mekanik ayırmalarla saflaştırılır. Karbon bileşim maximum bünyede % 0,8'dir, bu oran % 0,075'e kadar düşürülmeye çalışılır.

Toz

2 ila 9 μm

Özgül ağırlık

1,2 ila 3,2 g/cm^3

Kullanım alanları :

- 1- Yüksek frekans nüvesi olarak radyo vericilerinde telefonlarda, televizyonda ve de radarlarda kullanılır.
- 2- Fren sistemlerinde
- 3- Kimyada
- 4- Eczacılıkta
- 5- Katalizörlerde
- 6- Teyp kasetlerinde

2.2.7. Demir Tozlarının Elektrolizle Üretimi

Demir tozları elektrolitik çöktürmeyle en saf halde ticari olarak üretilebilir. Sonuçta yüksek saflıkta düzensiz boyutta ürün elde edilir. Yüksek sıkıştırılabilirliğe ve mukavemete sahip tozlar bu avantajlarına rağmen yüksek üretim maliyetleri vardır. ABD.'de çeşitli uygulama alanlarında (300 ton/sene)'de tüketilmektedir.

Yıllarca telefon endüstrisinde, manyetik nüvelerde demir tozu kullanılmıştır. Elektrolitik demirin çok saf olmasından dolayı kendine kullanım alanı bulmaktadır.

2.2.7.1. Proses şartları

Metal tozları elektrolitik prosesle iki yöntemden biriyle üretilir.

- 1- Metal tozları paslanmaz çelik katot üzerinde gevşekçe yapışarak,
- 2- Düz sıkı tabakalar halindeki saf metal katotda toplanarak.

Metallerin elektrokimyasal polarizasyon karakteristikleri elektrolizde belirleyici rol oynar. Fe, Ni, CO gibi metaller yüksek elektrokimyasal polarizasyon özelliklere sahiptir. Katot potansiyelindeki büyük değişme, akım yoğunluğunda küçük değişmeye neden olur. Sonuçta düz, koherent tozları kolayca elde edilir.

Küçük akım yoğunluklarıyla çökeltme potansiyelleri değişen bakır, gümüş, çinko ve kadmilyum katotlardan süngerimsi veya toz halde ürün elde olunur. Katot

yüzeylerinden periyodik olarak bu tozlar kazınır. Bu tozların kırılğan yapıda olması istenir ve tam kontrollü hücre şartlarında biriktirilir.

Elektrolitik demir eldesi için klor ve sülfat banyosu olmak üzere iki tip banyo vardır. Her iki banyonun birbirlerine göre avantajları vardır. Klorürlü banyolar yüksek demir konsantrasyonuna sahiptir ve böylece Fe klorürlerin su içinde çözünürlükleri yükselir. Yüksek konsantrasyondaki demirden banyonun iletkenliğini artırır, böylece toz kaybı düşer. Klorür banyoları bunlara rağmen sülfat banyolarına göre daha koroziftir. Klorür banyolarında kalan klorür (yaklaşık % 0,1) ve bu sülfat banyolarında kalan sülfür miktarından daha zararlıdır. Sülfat banyolarına elektrik iletkenliğini artırmak için amanyum sülfat eklenir.

2.27.2. Ticari kullanımdaki proses şartları

SCM ABD'de demir tozu üretimi yapan (2700 ton/sene) yegane üreticilerden biridir. Aynı zamanda firma özel alaşımlar ve talaşta üretmektedir. Bu proseste sülfatlı elektrolit ve çözünür anotlar kullanılmaktadır.

Bu elektrolitik hücreler betondan yapılmış ve iç kısımları fiber-camla astarlanmıştır. Bu hücrelerin boyutları (3 x 0,75 x 0,75) m'dir. Elektrolit demir ve amonyum sülfat karışımı içerir. Her hücre 17 çözünür anot ve 16 katot içerir. Akım yoğunluğu ise 215 A/m²'dir ve silikon kontrollü sensörler kullanılmaktadır. 96 saatte kaplama yapılmaktadır ki bu esnada 3 mm kalınlığında katotlar elde edilir. Sistem % 95 verimle çalışmaktadır.

Bu katotlar daha sonra suyla yıkanarak elektrolitten temizlenir ve sıyırma makinasına gönderilir. Tozlar burada katotlardan sıyrılarak 15 mm boyutuna indirilmek üzere kırıcılara gönderilir. Kırıcılardan alınan tozlar öğütücü değirmenlere gönderilir, burada inert ortamda öğütülürler ve belli bir boyut ayırımına tabii tutulurlar. Bu tozlar kimyasal sahada uygulama alanına sahiptir.

Geniş uygulama alanlarında elektrolitik tozların kullanılabilmesi için tozlar tavllanır. Tavlanan tozlar karıştırılır ve çeşitli kalite kontrollerden geçirilen tozlar çeşitli uygulama alanları için hazırdır. Aşağıda elektrolizle elde edilen tozların yüzde bileşimi ve yüzde elek analizi verilmektedir.

Tozların bileşimi %			Elek analizi	%
Fe	—	99,61	+100	0,5
C	—	0,02	-100 +150	13,1
H	—	0,29	-150 +200	22,6
			-200 +325	29,4
			- 325	34,4

Yoğunluk = 2,31

2.2.8. Demir Tozlarının Akışkan Yatakta Redüksiyonuyla Eldesi

Akışkan yataklı prosesler endüstride geniş uygulama alanları vardır. Akışkan yataklar kullanılarak dünyada (25000 ton/sene) üretim yapılmaktadır. Akışkan yatakta yanma buharlaşma ısı transferi ve katodik reaksiyonlar yer alır.

Tipik olarak akışkan yataklı proseslerde akan gaz ortamında granüler taneler tutulur. Akan gazla granüler taneler reaksiyona girerler. Akışkan gaz olarak hava veya oksijen kullanıldığında oksidasyon, Hidrojen veya CO kullanıldığında redüksiyon yapılır.

Akışkan yataklar üç ayrı proste uygulama alanı bulurlar.

- 1- Nu - demir prosesi.
- 2- HIP prosesi
- 3- Fior prosesi

2.2.8.1. Nu-demir prosesi

1950 yılında U.S.A. çelik şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu proste 1,65 mm boyutunda saf demir cevherler kullanılır. Bu cevherler akışkan yatakta 600 ila 700⁰ C' ye tabi tutulur, redükleyici gaz olarak %73 Hidrojen, % 17 CO kullanılmaktadır. Bu gazlar doğal gazdan katalitik dönüşümle elde edilir. Demir cevherleri reaktörü sokulmadan önce 375⁰ C' de ön ısıtmaya tabi tutulur, sonrada özel bir fırında 925⁰ C'ye çıkarılır. Elde edilen demir tozları %90-95 saflıktadır. Bu tozlar elektrikli fırınlarda çelik yapımında kullanılır.

2.2.8.2. HIP prosesi (Yüksek demirli briket prosesi).

Bu proses Nu-ıran teknolojiye geliştirilmiştir. Bu proseste demir cevherleri 600-700⁰ C arasında %14 CO ve %75 Hz veya %85 Hz redüklenirler. HIP prosesi şu anda venezuellada uygulanmaktadır.

Venezuellada uygulanan bu proseste iki kademede saf demir cevherleri akışkan yatakta redüklenir.

1. Kademe $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ e redüklenir, bu esnada reaktör sıcaklığı 870⁰ C' dir ve düşük seviyede gaz harcanır.
2. Kademe $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ e redüklenir, burada ise reaktör sıcaklığı 700⁰ C dir. Daha sonra bu redüklenmiş demirler (%75 metalik demir) biriketlenip inert gaz ortamında soğutulur. Redüklenmiş biriketler yüksek fırınlarda kok oranını düşürmek için kullanılır. Venezuellada (651.000 ton/sene) üretim yapılmaktadır.

2.2.8.3. FIOR prosesi

Bu proses 1960 yılında A.B.D' de Esso research engineering tarafından geliştirilmiştir. Şu anda venezuellada kurulu olan tesiste (364000-400000 ton/sene) üretim yapılmaktadır.

Bu proseste -10 meşhlik demir cevherleri 4 akışkan yatakta redükleyici gazlarla redüklenmektedir. Redükleyici gaz ise yüksek konsantrasyonda hidrojen ve karbon monoksittir. Operasyon sıcaklığı 600°C aşmaz, gaz basıncı ise 10 atm'dir. Elde edilen ürünün bileşimi aşağıda verilmiştir.

<u>Kimyasal bileşimi</u>	<u>%</u>
Toplam Fe	92 - 93,5
Metalik C	83,5 - 89,6
C	0,03 - 0,1
P	0,16
S	0,01

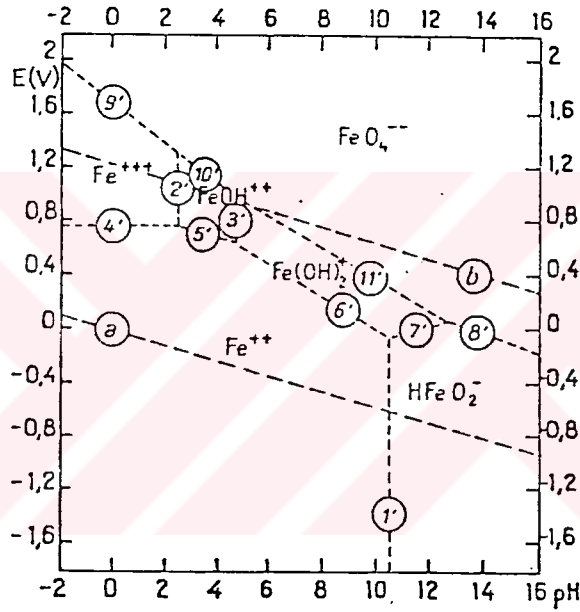
Yukarıdaki bu bileşim biriketlenir ve elektrikli fırınlarda çelik yapımında kullanılır.

BÖLÜM 3

TEORİK İNCELEMELER

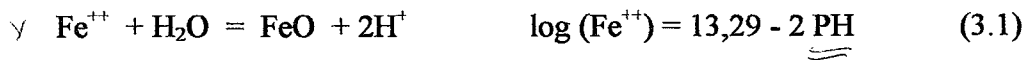
3.1. SULU ÇÖZELTİLERDEN DEMİR ÇÖKTÜRÜLMESİ

Demir - Su sisteminde PH ve potansiyele bağlı olarak bulunabilecek fazların kararlılık alanları Şekil 3.1.1. ve Şekil 3.1.2.'de gösterilmektedir.



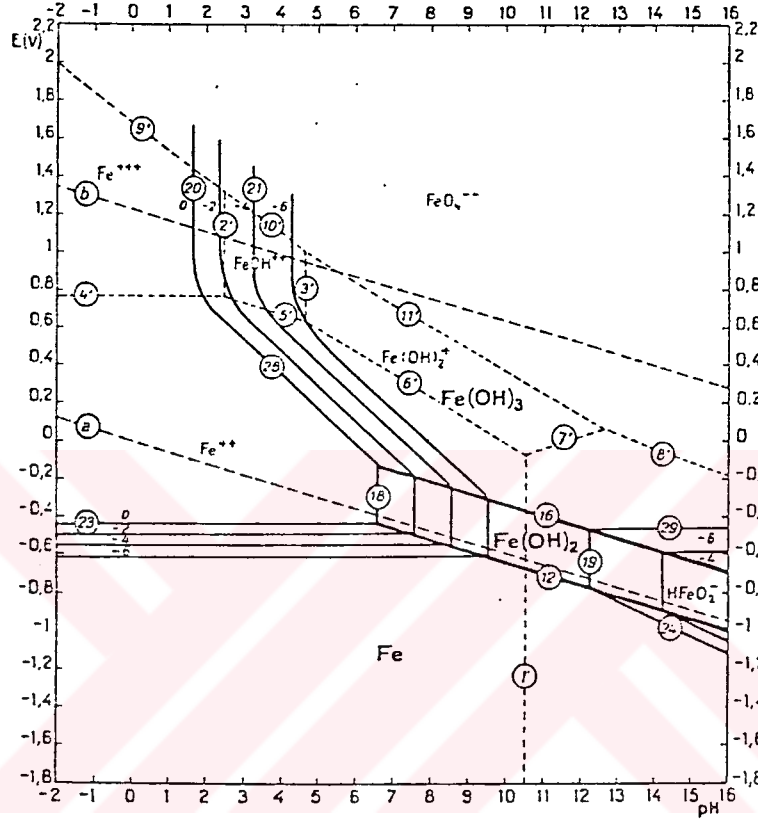
Şekil 3.1.1. Fe - O - H Sisteminde Kararlı ve Kısmen Kararlı Çözünmüş Maddeler[11]

Götüt çöktürme işleminde Fe^{++} konsantrasyonu $10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$ civarındadır. Böyle bir sistemde Fe^{++} nin Fe(OH)_2 halinde çöktürülmesi.

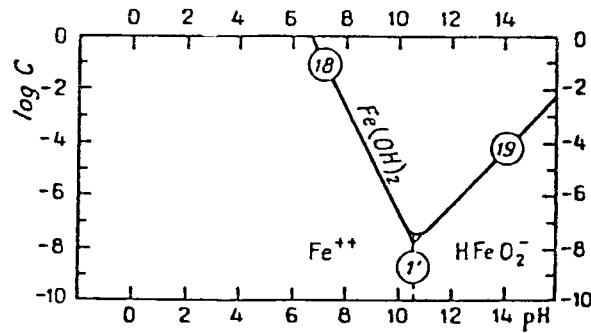


reaksiyonu ile mümkündür ve bu reaksiyon $\text{PH} = 6,68$ 'den daha yüksek PH değerlerinde Fe(OH)_2 verecek şekilde ilerlemektedir. Şekil 3.1.3.'den görüleceği

gibi $\text{PH} = 6,68$ 'den $10,53$ 'e yükseldiğinde çözeltinin Fe^{++} konsantrasyonu 10^{-8} - 10^{-7} mertebesine kadar düşmektedir [11]. Bizim çalışmamızın bir bölümünde bu işlem $\text{Na}(\text{OH})$ ilavesi ile yapılmaktadır. Daha sonra sistem hava üfleme sureti ile oksitleyici şartlara çekilmekte ve götit çökmesi teşvik edilmektedir.

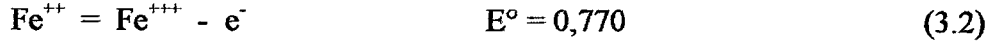


Şekil 3.1.2. Fe - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Kararlılık Alanlarını Gösteren Potansiyel - pH Diyagramı [11]



Şekil 3.1.3. pH'nın $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Çözünürlüğüne Etkisi [11]

$\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$ çiftinin potansiyeli pek çok farklı sistemde ölçülmüştür. Barry ve Hershey yaptığı araştırmalarda ve hesaplamalarda bu değeri $E^\circ = 0,772 \text{ V}$ olarak ortaya koymuşlardır. Buna karşılık Schumb, Sherill ve Sweetser ise aynı değeri $-0,770 \text{ V}$ olarak yayınlamışlardır [12]. Lattimer'e göre ise



Buna karşılık alkali çözeltilerde $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$ çiftinin potansiyeli



şeklinde bulunmuştur. Buradan görüldüğü gibi ferros hidroksit, ferros iyonundan çok daha iyi bir redükleyicidir. Bu etki demirin oksijen ile oksidasyonunda önemlidir.

Sülfirik asit çözeltilerinden demirin götit halinde çöktürülmesinde sülfat kompleksinin etkisi de büyüktür. Bilinen sülfat türleri FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{FeH} \text{SO}_4^-$ ve FeHSO_4 . SO_2 dir. Şekil 3.1.4'te $\text{PH} = 2$ 'de çözeltinin sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak FeOOH çözünürlüğü verilmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi çözeltinin serbest SO_4^{-2} konsantrasyonundaki azalma Fe^{+++} çözünürlüğünün düşmesine neden olmakta, buda götit oluşumunu teşvik etmektedir. Uygulamada SO_4^{-2} konsantrasyonu NaOH ilavesi ile kontrol edilmektedir. Şekil 3.1.4'te McAndrew, Warg ve Brown'un bir çalışmasında mevcut reaksiyonların denge sabitleri ve sülfat kompleksi oluşturulmak üzere FeOOH çözünmesinin genel eşitliği kullanılarak çizilmiştir.



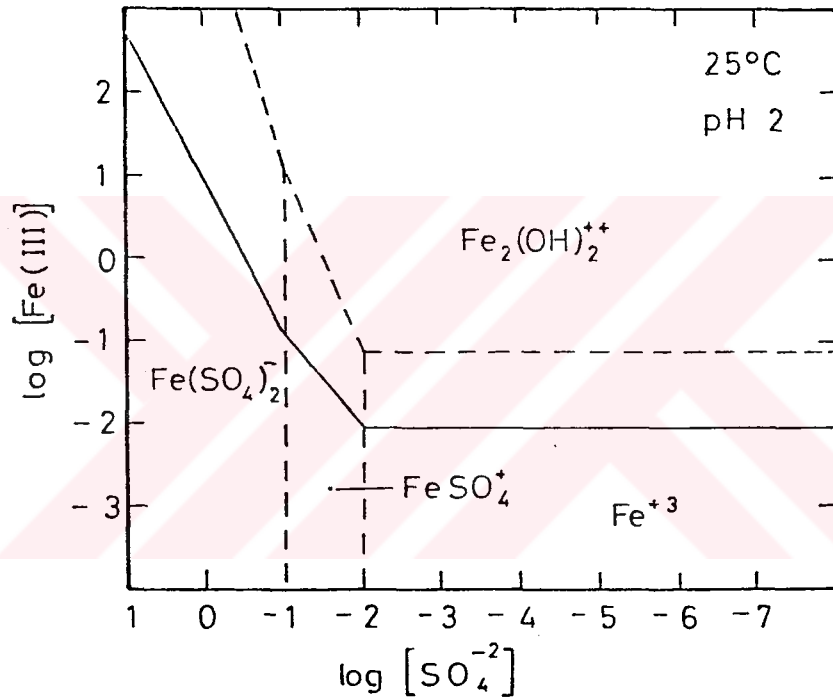
Burada $n = 0,1$ veya 2 'dir ve

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{-3-2n}]}{[\text{SO}_4^{-2}]^n [\text{H}^+]^3}$$

$$\log [\text{Fe}(\text{SO}_4)_n^{-3-2n}] = \log K + n \log [\text{SO}_4^{-2}] - 3 \text{ pH} . \quad (3.5)$$

Şekil 3.1.4’de (3.5) nolu eşitlik ile çizilen çözünürlük eğrisinin eğimi

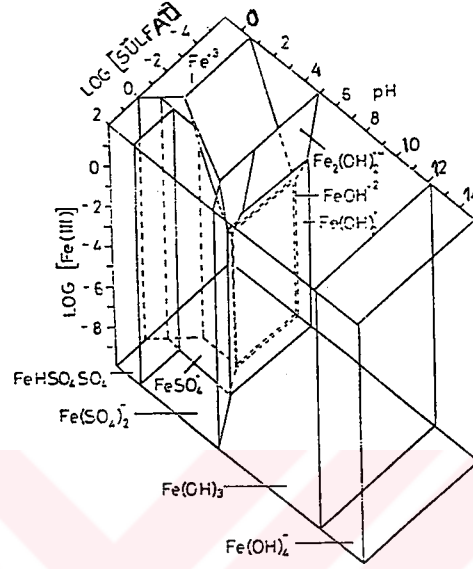
$$\frac{\log [\text{Fe (III)}]}{\log [\text{SO}_4^{-2}]} = n \quad \text{şeklindedir.}$$



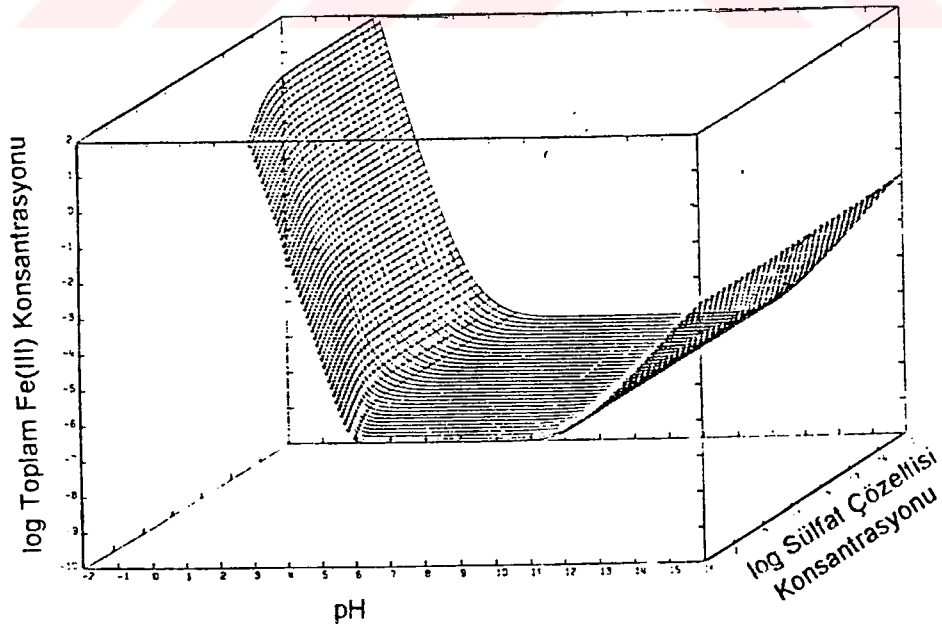
Şekil 3.1.4. Sülfata Bağlı Olarak FeOOH Çözünürlüğü [13]

$\log [\text{Fe (III)}] - \text{pH}$ ve $\log [\text{Fe (III)}] - \log [\text{SO}_4^{-2}]$ 'na ait kararlılık bölgeleri diyagramları bir araya getirilerek üç boyutlu kararlılık ve konsantrasyon diyagramları oluşturulmuştur. Şekil 3.1.5'te de Fe (III) - Sülfat - su sistemine ait böyle bir diyagram verilmektedir. Bu diyagramda çözünürlük bir yüzey ile belirlenmektedir [13]. Bu üç boyutlu diyagramda FeOOH çözünürlük yüzeyi Şekil 3.1.6'da verilmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi sülfat konsantrasyonuna da bağlı olarak Fe (III) çözünürlüğü PH = 2'den itibaren hızla düşmekte, PH = 5,5 - 6 civarında bu düşüş yavaşlayıp PH=11'e kadar sabit kalmaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere PH=2-12 arası götit çökme aralığı olup istenen özelliğe göre PH'sı seçilmektedir.



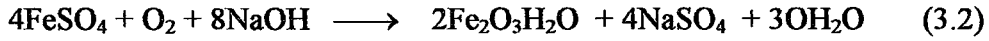
Şekil 3.1.5. Demir (III) - Sülfat - su sistemi (25°C) [13]



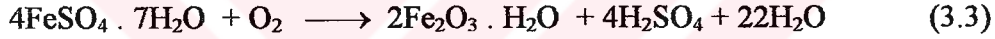
Şekil 3.1.6. FeOOH Çözünürlük Yüzeyinin 3 Boyutlu Bilgisayar Çizimi (25°C) [13]

3.2. CAMRAS PATENTİNE GÖRE DEMİR ÇÖKTÜRÜLMESİ

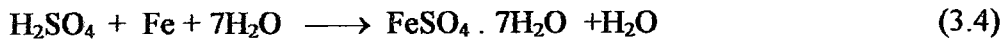
Demir oksitlerin üretimindeki en yaygın yöntem ilk çalışmalarını Penniman ve Zaph'ın 1921'de yaptıkları ve 1954'te comras'ın tamamladığı yöntemdir. Comras, 16 Kasım 1954 tarihinde 2694656 patent numarası ile Birleşik devletler patent bürosundan bu yöntemin patentini almıştır [14]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile formüle edilen demir vitrioldür. İşlemin ilk kademesinde demir vitriol, sodyum hidroksit ile muamele edilerek « seed material » olarak adlandırılan maya hazırlanır.



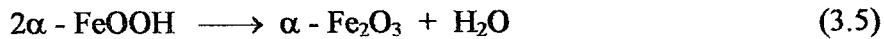
oluşan ara ürün kolloidal yapıdadır. Bu ürün ayrı bir kaptaki ferrosülfat çözeltisi ve hurda demir ile birlikte 60°C 'ye ısıtılır. Bu işlem sırasında sisteme üflenerek hava ile ;



reaksiyon gereği ortamdaki ferrosülfatı tüketecek ve sistemin demir konsantrasyonu düşecektir. Ancak ortama ilave edilen hurda demir (3.3) nolu reaksiyonda oluşan sülfirik asit yardımı ile,

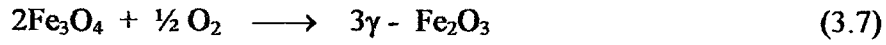
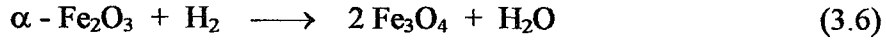


reaksiyonu ile sisteme tekrar ferrosülfat verir ve böylelikle çözeltinin demir konsantrasyonu sabit kalır. Dört saat boyunca hava üflenerek yapılan bir karıştırma işlemi ile tane büyütme kademesi sonunda katı sıvı ayrımı yapılır. Elde edilen α - FeOOH kristalleri yaklaşık 0,25 - 1,25 μm uzunluğunda ve 0,05 - 0,3 μm genişliğindedir. Bu işlemde elde edilen asiküler α - FeOOH kristalleri $230 - 270^\circ\text{C}$ 'de dehidratasyona uğratarak asiküler kristalli hematite çevrilmektedir.



Bizim çalışmamızda da asiküler kristalli hematitler yukarıdaki işlem kademeleriyle elde edilmektedir. Eşeksenli kristaller ise maya « seed material » hazırlamaksızın uygun ortamda demir vitriyolden çöktürülerek elde edilir.

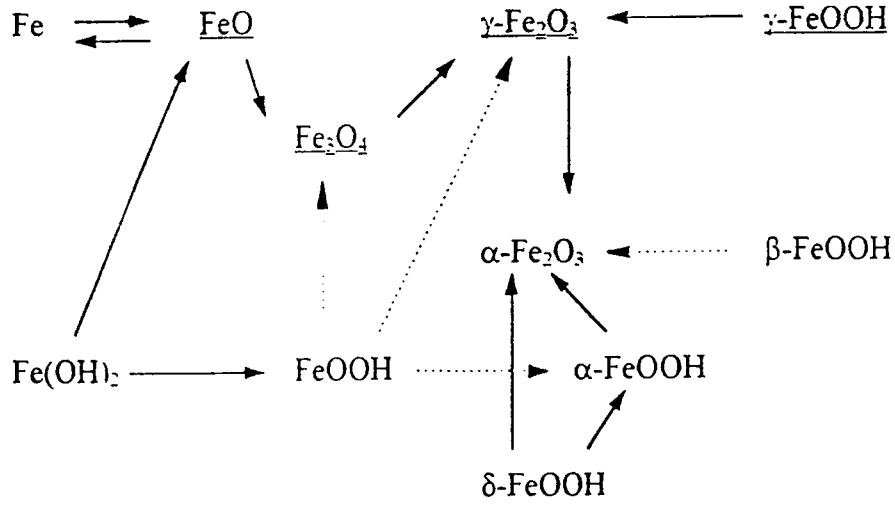
Camras bu yöntemi γ - Fe_2O_3 elde etmek için geliştirmiştir. Elde ettiği asiküler kristalleri 300-400°C'de manyetite redükleyip, 200-500°C'de kırmızımsı kahve renkli γ - Fe_2O_3 'e reaksidasyonunu gerçekleştirmiştir.



3.3. Fe - O - H SİSTEMİ

Demir oksitler ve oksitli bileşikler arasındaki ilişkiler en iyi bilinen topotaksi dönüşümleridir. Şekil 3.3.1'de demir oksit ve hidratlar arasındaki mümkün dönüşümler verilmektedir. Bu şekilde, topotaktik düz oklarla, non topotaktik dönüşümler ise kesik oklarla verilmektedir. Ayrıca altları çizili olarak verilen bileşikler sıkı paket kübik yapıda diğerleri ise sıkı paket hegzagonal yapıdadır. Ancak β - FeOOH 'ın daha kompleks bir yapısı vardır [15].

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ yapılan araştırmalarda beklenmedik bir şekilde kararlı olduğu bulunmuştur. Fakat $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suya karşı çok duyarlıdır ve latiste yaklaşık % 20 ferrik iyonu kalana yapısını korur. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ topotaktik olarak FeO 'ya yada nontopotaktik olarak Fe_3O_4 'e dönüşür. Kuvvetli alkali varlığında α - FeOOH 'e oksitlenir. Fakat asla γ - FeOOH vermez.



Şekil 3.3.1. Fe - O - H Sistemindeki Mevcut Dönüşümler [15]

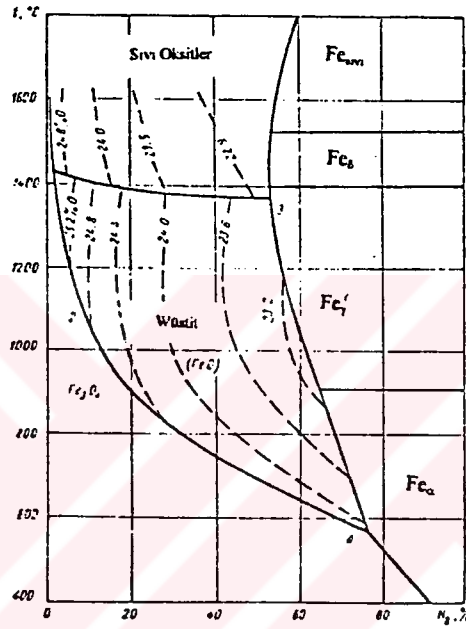
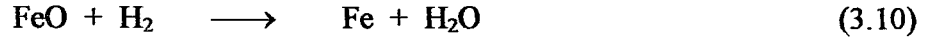
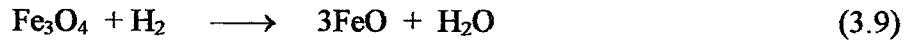
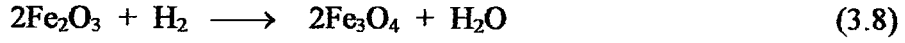
Fe(OH)_2 'nin seyreltik hidrojen peroksit veya amonyum persülfatla yavaş oksidasyonu maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) verir. Kübik yapıda olan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lepidocracite'in ($\gamma\text{-FeOOH}$) dehidratasyonu ile elde edilebilir.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eldesi $\alpha\text{-FeOOH}$ 'in termik işlemi ile de gerçekleştirilebilmektedir. $\alpha\text{-FeOOH}$ 'in $230 - 270^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında havada kalsinasyonu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vermektedir. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüşümü,



reaksiyon sırası ile gerçekleşir. Sıcaklığın yükseltilmesi ile $\gamma\text{-}\alpha$ dönüşümünde yapılabilir. Ancak $\alpha\text{-}\gamma$ geri dönüşü oldukça güç bir reaksiyon tipidir.

$\gamma\text{-FeOOH}$ 'in parçalanması ile elde edilen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ten metalik Fe üretiminin kimyasal denge şartları Fe - O - H sistemiyle incelenebilmektedir. Şekil 3.3.2'dedir. bu sistemde temel reaksiyonlar ;



Şekil 3.3.2. Fe - O - H Reaksiyon Sistemi [15]

Şekil 3.3.2’de belirtilmesine rağmen α - Fe_2O_3 denge sahası T - % H_2 eksenlerinde gaz atmosferinin % 100 H_2O şartına yakın olduğu bölgededir. Bu bölgeden itibaren redükleyici gaz ortamında H_2 kısmi basıncı 10^{-6} - 10^{-5} atmosfer olsa bile Fe_2O_3 hemen bütün sıcaklıklarda Fe_3O_4 ’e redüklenebilmektedir. Aynı yorumla çok düşük H_2 kısmi basınçlarında ve 400°C ’den düşük sıcaklıklarda redüksiyon süresine bağlı olarak metalik demire kadar gitmek de mümkündür.

Yüksek sıcaklıklarda 700°C ve üstünde süreye bağlı olarak saf demir tozu kolayca elde olunur. Deneylerde de yeterli sonuçlar alınmıştır.

Sarı renkte ve asiküler yapıdaki α - FeOOH kristalleri 250°C’de dehidrate edilerek kırmızı renkte hematite dönüşür. Daha sonra hematit kristalleri Hidrojen atmosferi altında 500°C’den itibaren metalik demir’e dönüşür.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. KULLANILAN HAMMADELER

Saf demir tozlarının üretim parametrelerinin incelenmesi ve yöntemin yerli hammadde kaynaklarına uygulanması amacı ile yapılan deneylerde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kaynağı olarak Ereğli Demir Çelik Fabrikalarından temin edilen ve pickling banyosu artığı olarak adlandırılan demir vitriolü kullanılmıştır. Kullanılan hammaddenin kimyasal analizi Tablo 4.1.1'de verilmektedir.

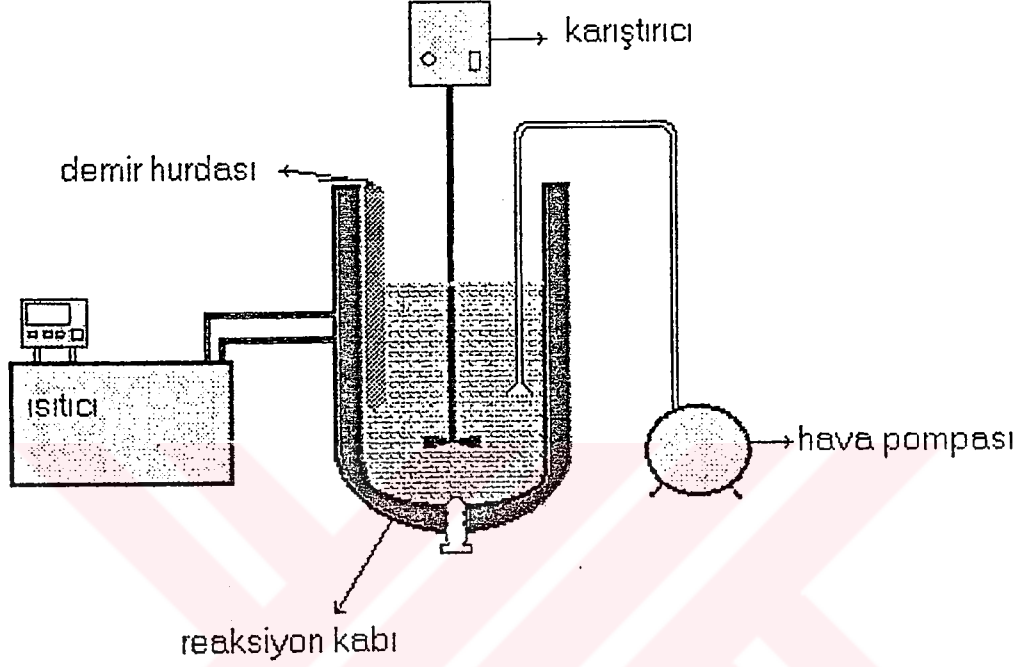
Tablo 4.1.1. Deneylerde Kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'in Empürite Analizi

	ppm
Mn	3.7
Pb	0.56
Cu	0.36
Zn	0.53
Na	0.15
K	0.17
Ca	1.6
SiO_2	200

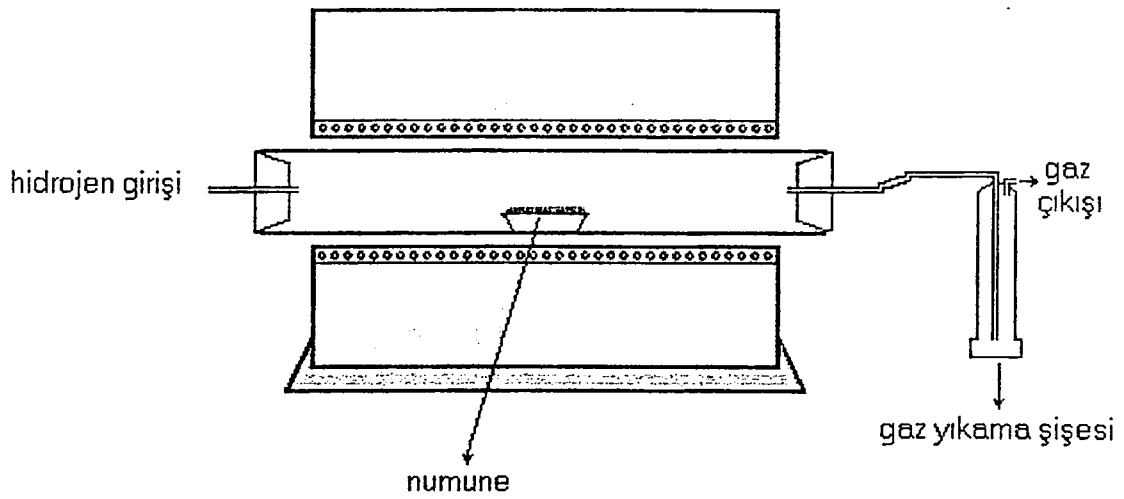
4.2. KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER

Saf demir tozlarının üretim parametrelerinin incelenmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Götüt çöktürme kademesinde marka mikser deney sistemi kullanılmıştır.

Deney sistemi Şekil 4.2.1’de verilmektedir. Götüt tanelerinin dehidratasyonu için NÜVE marka bir etüv kullanılmıştır. Redüksiyon işlemleri ise 1100°C’ye kadar çıkabilen HERAUS marka tüp fırınlarda gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin yapıldığı sistem Şekil 4.2.2’de verilmektedir.



Şekil 4.2.1. Götüt Çöktürme Deney Seti



Şekil 4.2.2. Redüksiyon Deneylerinin Yapıldığı Sistem

Elde edilen toz ürünlerin fotoğraflanmasında ve tane yapılarının incelenmesinde JEOL - JSM - 840 marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. Kimyasal analizlerde, Perkin-Elmer 110B atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan diğer alet ve malzemeler standart cam eşyalar, pH-metreler, kimyasal safiyette asit ve diğer kimyasallardır.

4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

4.3.1. Götüt Çöktürme Deneyleri

Götüt çöktürme deneylerinde Camras patentindeki stokiometrik orandan faydalanılarak $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözömlendirilerek demir tozu sarkıtılmış beherde üstten karıştırma yoluyla reaksiyona sokulmuştur. Karıştırma süresi 4 saat olarak belirlenmiş, elde edilen ürünler biriktirilip redüksiyon deneyi için hazırlanmıştır.

4.3.2. Camrasa Göre Götüt Çöktürme Deneyleri

Çekirdekleştirici ürün eldesine yönelik çalışmalarda camras patentine uygun stokiometrik oranda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH suda çözömlendirilerek bir beherde üstten karıştırma yoluyla reaksiyona sokulur. 17 saat süren karıştırma süresi sonunda maya hazırlanır. Elde edilen maya çözeltiye ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözömlendirilmiştir.) ilave olunur. 4 saat boyunca demir tozu sarkıtılmış beherde karıştırılarak reaksiyona sokulur. Karıştırma sonunda elde edilen ürün biriktirilerek redüksiyon deneyleri için hazırlanır.

4.3.3. Dehidratasyon Deneyleri

Gerek çekirdekli üründe (asiküler yapıda) gerek normal ürünler (eşeksenli yapıda) dehidratasyonla hematite döndürülür bu dönüşüm $\alpha\text{-FeOOH} \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ şeklindedir. Bu işlem etüvde $\frac{1}{2}$ saatte 250°C 'de meydana gelir.

4.3.4. Redüksiyon Deneyleri

Elde edilen hematit ürünün ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) saf demir tozuna geçişi hidrojen gazı altında belli sıcaklıklarda tüp fırınlarda gerçekleşir. 500°C 'den 1000°C 'ye kadar 10 dakikadan 2,5 saatte kadar redüksiyon sürelerinde bu dönüşüm yapılır.



BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARI

5.1. GÖTİT ÇÖKTÜRME DENEY SONUÇLARI

Eşeksenli ve asiküler yapıda götit elde edebilmek için yapılan deneylerde, kullanılan hava miktarının, hava kabarcık çapının ve çözeltiye sarkıtılan demir tozu miktarının etkisi araştırılmıştır.

Hava debisinin götit çöktürme reaksiyonuna ve nihai ürün özelliklerine etkisinin araştırılması amacıyla yapılan deney sonuçları aşağıdaki Tablo 5.1.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1.1. Hava Debisinin Nihai Ürün Özelliklerine Etkisi

Hava Debisi (λ / saat)	Nihai Katı Ağırlığı (% Artış)
50	30,9
150	46,7
250	52,8
450	64,9

Tablodan da gözüktüğü gibi hava debisinin artışıyla katı ürün ağırlığında yüzde olarak artış gözükmemektedir. En uygun hava debisi $450 \lambda.s^{-1}$ ’lik olduğu gözükmemektedir.

Hava kabarcık çapının götit çöktürmede etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneylerde aşağıdaki Tablo 5.1.2’de sonuçlar bulunmuştur.

Tablo 5.1.2. Hava Üfleme Tipinin Ürün Ağırlığına Etkisi

Hava Üfleme Tipi	Por çapı (μm)	Katı Ağırlığındaki Artış (%)
1 numara firit	100 - 160	55
2 numara firit	40 - 100	59
3 numara firit	16 - 40	65

Tablodan da anlaşıldığı üzere hava kabarcık çapı küçüldükçe katı ağırlığına artış gözükmemektedir. En küçük kabarcık boyutunu veren 3 numaralı firit en yüksek çöktürmeyi sağlayabilmektedir.

Çözeltiliye sarkıtılan demir tozu miktarının katı ürün ağırlığına etkisinin araştırılması amacıyla yapılan deney sonuçları aşağıda Tablo 5.1.3'de gösterilmektedir.

Tablo 5.1.3. Demir Tozu Miktarının Ürün Ağırlığına Etkisi

Demir Tozu ağırlığı (gr)	Katı ağırlığındaki Artış (%)
100	58
200	61
300	63

Tablodan da gözüktüğü gibi çözeltiye daldırılan demir tozu miktarı arttıkça nihai ürün miktarı arttıkça nihai ürün miktarı da artmaktadır. 300 gr demir tozundan en yüksek nihai ürün elde edilmektedir.

5.2. REDÜKSİYON DENEY SONUÇLARI

Dehidratasyondan elde edilen Fe_2O_3 'ten en saf demir tozu dönüşümünü sağlayabilmek için seri deneyler yapılmıştır. Bu seri deneylerde sıcaklığın, sürenin ve kristal yapısının etkisi incelenmiştir.

5.2.1. Redüksiyon Deneylerinde Sıcaklığın Etkisi

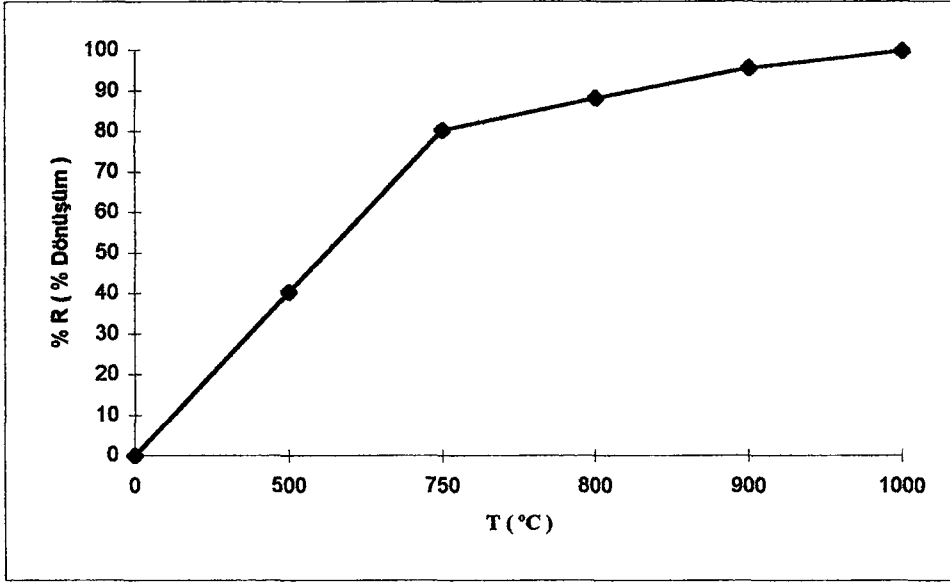
Redüksiyon deneylerinde 500°C 'den 1000°C 'ye kadar deneyler yapılmıştır. Eşeksenli ve asiküler kristal yapıdaki numuneler farklı sıcaklıklara tabi tutulmuş ve aşağıdaki tabloda 5.2.1.1.'de % metalik Fe değerleri elde edilmiştir.

Tablo 5.2.1.1. Redüksiyon Deneylerinde Sıcaklığa Bağlı Elde Edilen % Metalik Fe Değerleri (Süre 60 dakika sabit alınmıştır).

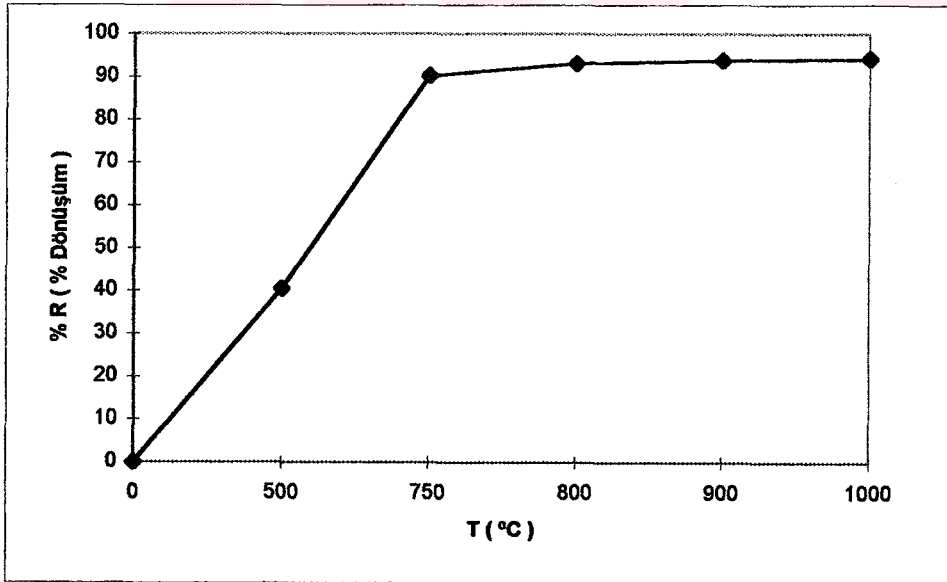
EŞEKSENLİ		ASİKÜLER	
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	% Fe	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	% Fe
500	40,24	500	40,54
750	80,24	750	90,27
800	88,12	800	93,05
900	95,56	900	93,78
1000	99,75	1000	94,22

Yukarıdaki tablodan da görüldüğü gibi artan redüksiyon sıcaklığıyla % Fe giderek artmakta ve saf demir tozuna doğru gidilmektedir. Yukarıdaki tablo kristal yapılar açısından incelenecek olursa, eşeksenli numuneler yüksek saflığa (1000°C 'de % 99,75 Fe) ulaşırken, asiküler numuneler (1000°C 'de % 94,22 Fe) yüksek saflığa ulaşamamaktadır. Fakat asiküler numunelerde daha düşük sıcaklıklarda (750°C 'de % 90,27 Fe) eşeksenlilere (750°C 'de % 80,24) göre daha yüksek saflığa ulaşılmaktadır.

Sıcaklığa bağlı olarak (% metalik Fe) yüzde metalik demir değişimi eşeksenli ve asiküler numuneler için Şekil 5.2.1.1. ve Şekil 5.2.1.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2.1.1. Eşeksenli Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.
Süre (60 dak.)



Şekil 5.2.1.2. Asiküler Numunelerin Sıcaklığa Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.
Süre (60 dak.)

5.2.2. Redüksiyon Deneylerinde Sürenin Etkisi

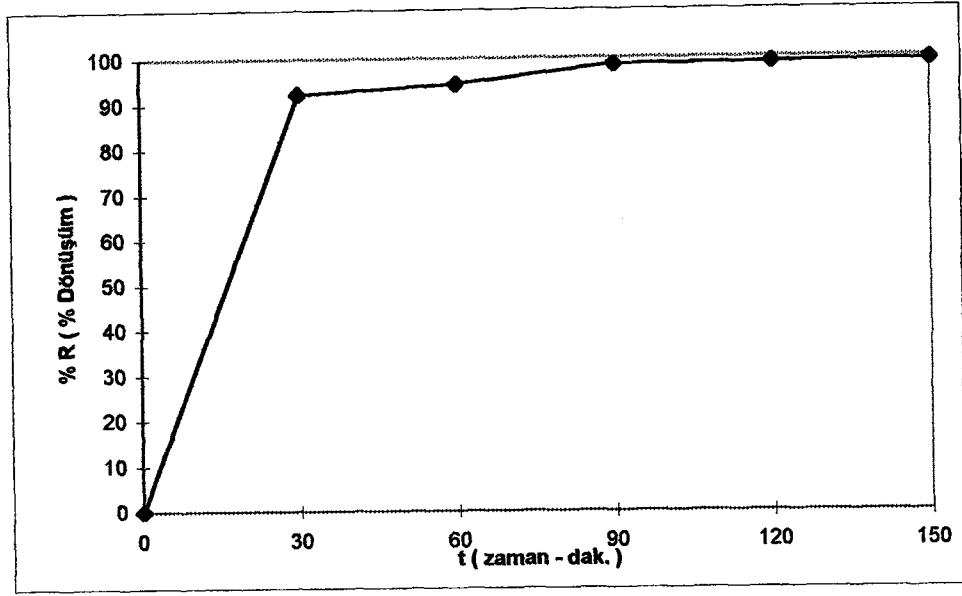
Redüksiyon deneylerinde 10 dakikadan 150 dakikaya kadar deneyler yapılmıştır. Eşeksenli ve asiküler kristal yapıdaki numuneler farklı sürelerle tabi tutulmuş ve aşağıdaki tabloda 5.2.2.'deki % metalik Fe değerleri elde edilmiştir.

Tablo 5.2.2.1. Redüksiyon Deneylerinde Süreye Bağlı Elde Edilen % Metalik Fe Değerleri (Sıcaklık 1000°C olarak sabit alınmıştır).

EŞEKSENLİ		ASİKÜLER	
Süre (dak.)	% Fe	Süre (dak.)	% Fe
10	66,15	30	92,11
20	74,57	60	94,22
30	87,88	90	98,53
60	99,75	120	98,85
		150	99,29

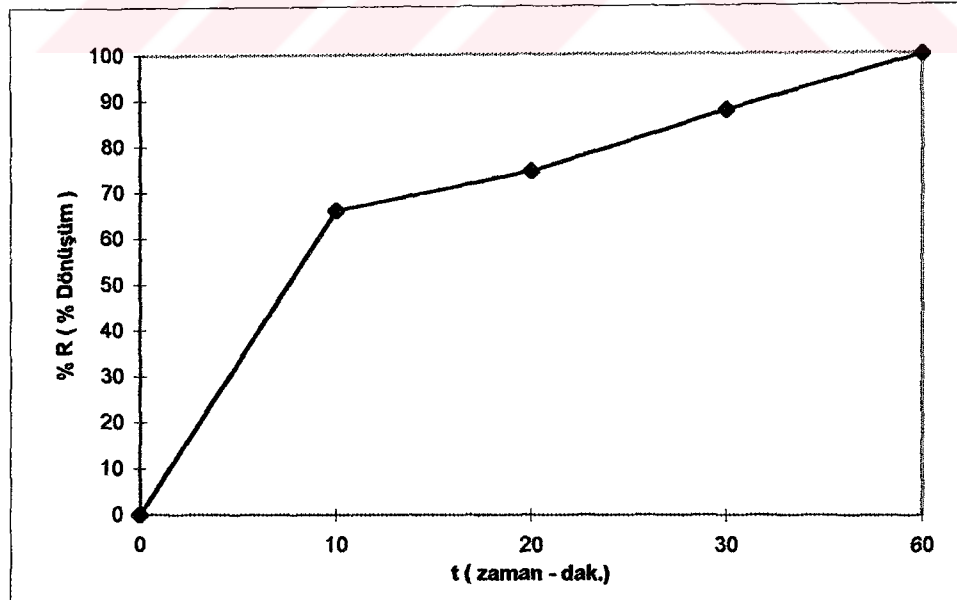
Yukarıdaki tabloda verildiği gibi artan redüksiyon süresiyle % Fe giderek artmakta ve saf demir tozuna doğru gidilmektedir. Yukarıdaki tablo kristal yapılar açısından incelenecek olursa, asiküler numuneler kısa sürede (30 dakikada % 92,11 Fe) yüksek saflığa ulaşırken eşeksenli numuneler (30 dakikada % 87,88 Fe) yüksek saflığa ulaşamamaktadır. Fakat eşeksenli numunelerde daha uzun sürede (60 dakikada % 99,75 Fe) asikülere (60 dakikada % 94,22 Fe) göre daha yüksek saflığa ulaşılmaktadır. Asiküler numunelerin yüksek saflığa ulaşması için daha uzun süre gerekmektedir (150 dakikada % 99,29).

Süreye bağlı olarak (% metalik Fe) yüzde metalik demir değişimi eşeksenli ve asiküler numuneler için Şekil 5.2.2.1. ve Şekil 5.2.2.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2.2.1. Eşeksenli Numunelerin Süreye Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.

(1000 °C)



Şekil 5.2.2.2. Asiküler Numunelerin Süreye Bağlı Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.

(1000 °C)

5.3. Redüksiyon Deney Sonuçlarının Kinetik İncelenmesi

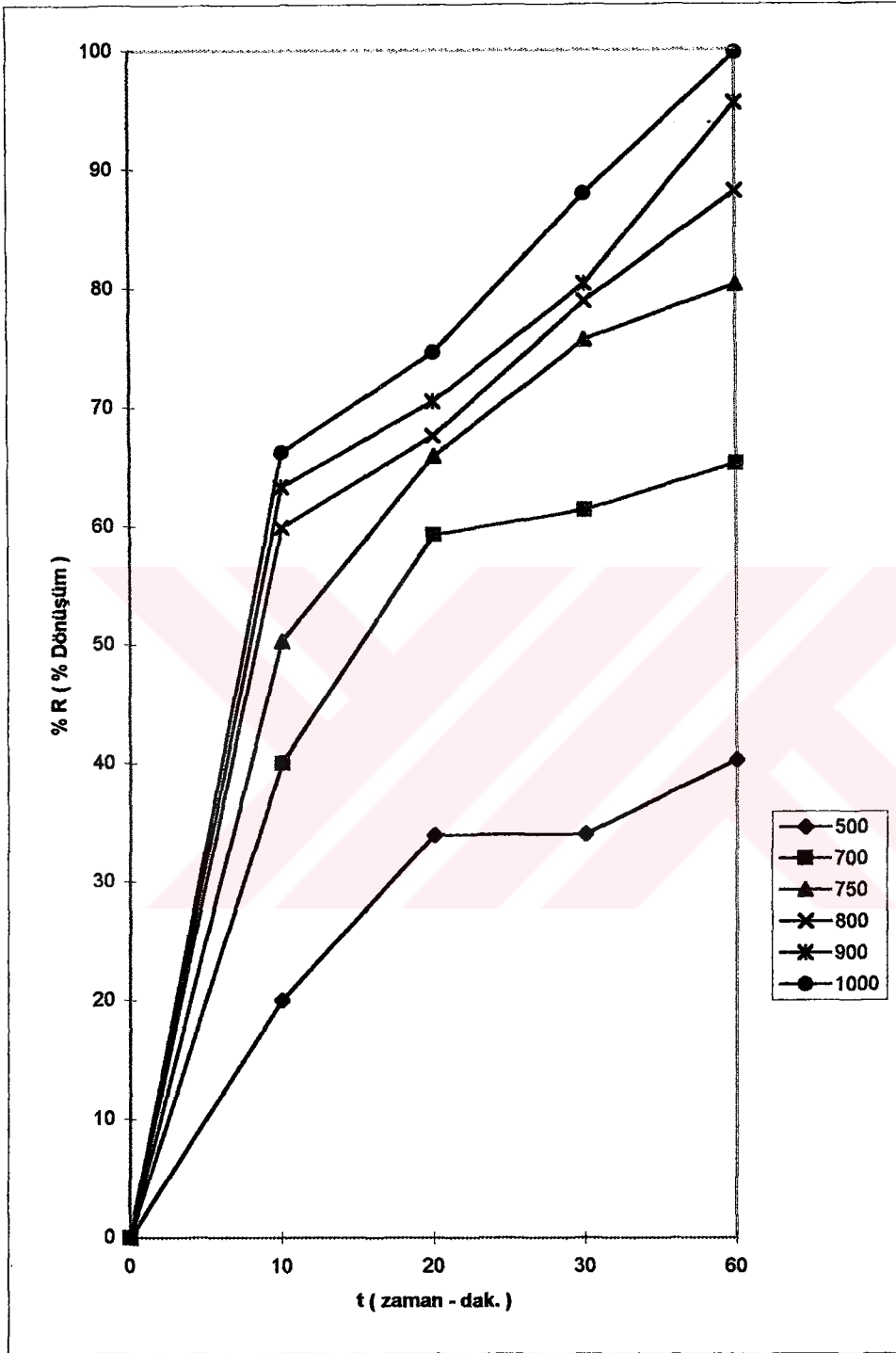
Tablo 5.3.1. ve Tablo 5.3.2.'de farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen eşeksenli ve asiküler demir tozlarının metalik demir yüzdeleri verilmektedir. Bunlara bağlı olarak demir tozlarının % R - t (Yüzde dönüşüm - zaman - dak) eğrileri eşeksenli numuneler için Şekil 5.3.1.'te asiküler numuneler için Şekil 5.3.2.'te verilmiştir.

Tablo 5.3.1. Eşeksenli Demir Tozlarının Metalik Fe Yüzdeleri

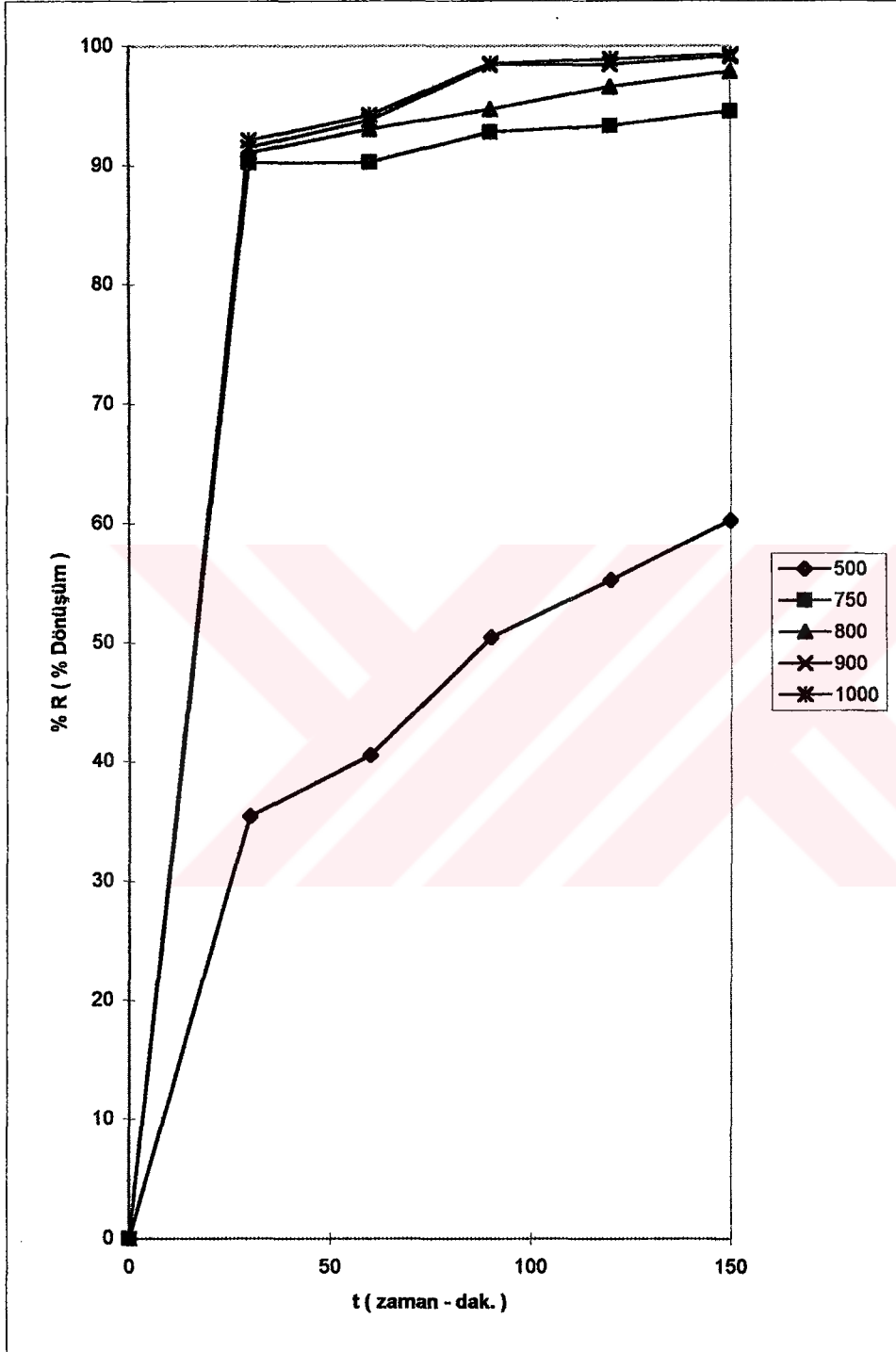
	10 dak	20 dak	30 dak.	60 dak.
500°C	20,02	33,94	34,0	40,24
700°C	40,02	59,24	61,3	65,21
750°C	50,26	65,81	75,63	80,24
800°C	59,84	67,54	78,87	88,12
900°C	63,25	70,43	80,33	95,56
1000°C	66,15	74,57	87,88	99,75

Tablo 5.3.2. Asiküler Demir Tozlarının Metalik Fe Yüzdeleri.

	30 dak.	60 dak.	90 dak (1,5 saat)	120 dak. (2 saat)	150 dak. (2,5 saat)
500°C	35,46	40,54	50,45	55,24	60,23
750°C	90,24	90,27	92,8	93,33	94,54
800°C	91,08	93,05	94,72	96,59	97,88
900°C	91,52	93,78	98,45	98,50	99,11
1000°C	92,11	94,22	98,53	98,85	99,29

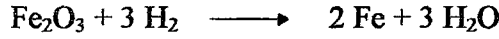


Şekil 5.3.1. Eşeksenli Numunelerden Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.

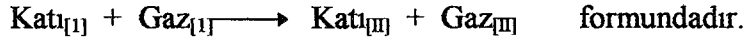


Şekil 5.3.2. Asiküler Numunelerden Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Elde Edilen Dönüşüm Eğrileri.

Yaptığımız redüksiyon deneyleri



olarak gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm



1- Bu reaksiyon sonucunda elde edilen ürün porlu yapıdaysa reaksiyon kimyasal kontrollüdür.

$$\frac{dW}{dt} = k'' \cdot A = k' W^{2/3} \quad [16]$$

veya

$$1 - (1 - R)^{1/3} = k \cdot t \quad (5.3)$$

şeklindeki eşitlikle ifade edilir.

2- Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün porlu yapıda değilse reaksiyon difüzyon kontrollüdür.

$$1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} = k \cdot t \quad [5.4] \quad [16]$$

Crank and Ginstling and Brounshtem eşitliğiyle ifade edilir.

Yukarıdaki 1 numaralı kimyasal kontrollü kinetik modelden faydalanarak eşeksenli numuneler için Tablo 5.3.3. asiküler numuneler için Tablo 5.3.4. oluşturulmuştur.

Tablo 5.3.3.'ten faydalanılarak eşeksenli numuneler için şekil 5.3.3.'te $1 - (1 - R)^{1/3} - t$ eğrileri, şekil 5.3.4.'te $\ln k - T$ eğrileri çizilmiştir.

Tablo 5.3.4.'ten faydalanılarak asiküler numuneler için şekil 5.3.5.'te $1 - (1 - R)^{1/3} - t$ eğrileri, şekil 5.3.6.'da $\ln k - T$ eğrileri çizilmiştir.

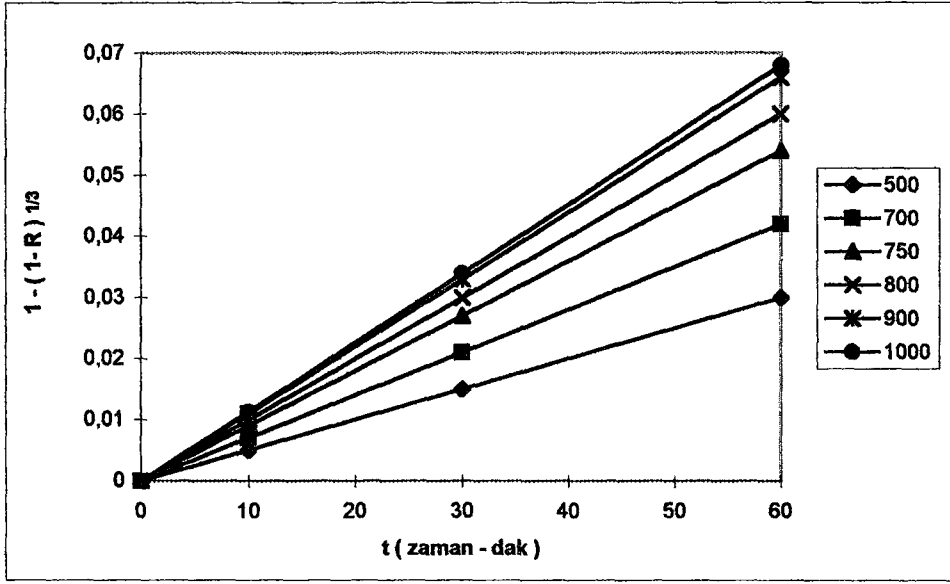
Yukarıdaki 2 numaralı difüzyon kontrollü kinetik modelden faydalanarak eşeksenli numuneler için Tablo 5.3.5. asiküler numuneler için Tablo 5.3.6. oluşturulmuştur.

Tablo 5.3.5.'ten faydalanılarak eşeksenli numuneler için şekil 5.3.7.'de $1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} - t$ eğrileri şekil 5.3.8.'de $\ln k - T$ eğrileri çizilmiştir.

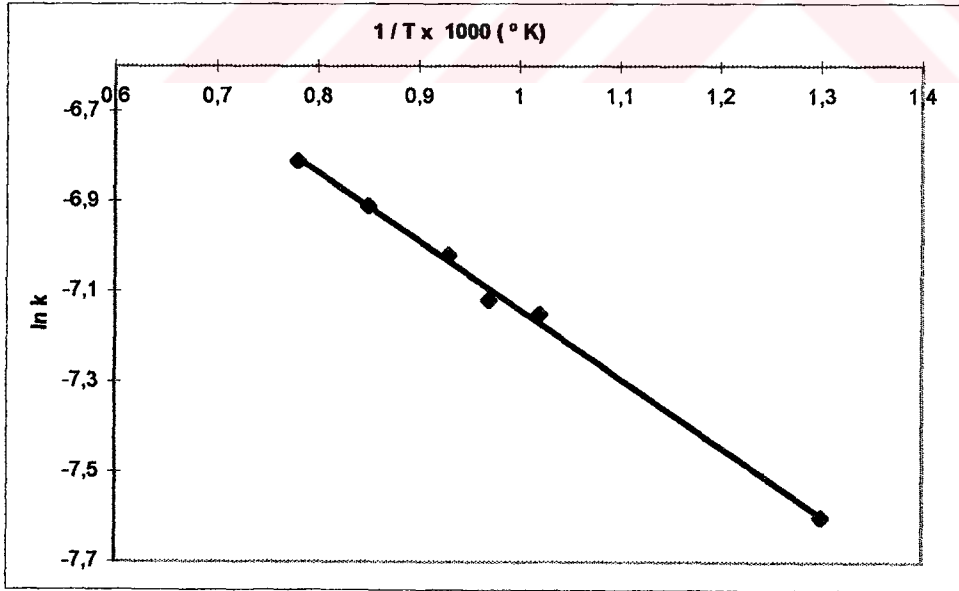
Tablo 5.3.6.'dan faydalanılarak asiküler numuneler için şekil 5.3.9.'da $1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} - t$ eğrileri şekil 5.3.10.'da $\ln k - T$ eğrileri çizilmiştir.

Tablo 5.3.3. Eşeksenli Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kinetik Hesaplamaları.

EŞEKSENLİ						
Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk ağırlık (W ₀) gr.	Son ağırlık (W) gr.	$R = 1 - W / W_0$	$1 - (1-R)^{1/3}$	Hız sabiti (k)
500	10	2,170	2,06	0,047	0,016	0,0016
500	30	2,747	2,527	0,08	0,027	0,0009
500	60	4,841	4,40	0,09	0,030	0,0005
700	10	3,013	2,77	0,08	0,028	0,0028
700	30	2,317	2,03	0,122	0,042	0,0014
700	60	2,434	2,11	0,13	0,042	0,0007
750	10	3,562	3,20	0,10	0,035	0,0035
750	30	3,019	2,56	0,151	0,051	0,0017
750	60	3,028	2,546	0,159	0,054	0,0009
800	10	2,848	2,509	0,119	0,041	0,0041
800	30	2,615	2,207	0,156	0,054	0,0018
800	60	2,424	1,999	0,175	0,060	0,0010
900	10	2,318	2,028	0,125	0,044	0,0044
900	30	3,225	2,712	0,159	0,054	0,0018
900	60	3,124	2,508	0,197	0,066	0,0011
1000	10	2,828	2,46	0,130	0,045	0,0045
1000	30	3,104	2,567	0,173	0,060	0,0020
1000	60	2,755	2,209	0,198	0,066	0,0011



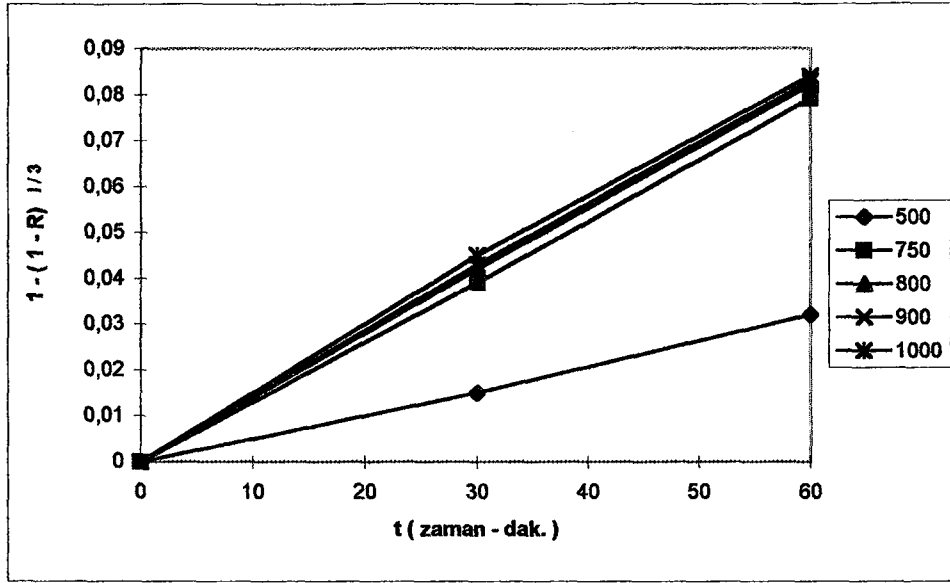
Şekil 5.3.3. Eşeksenli Numunelerin $1 - (1-R)^{1/3} - t$ Eğrileri.



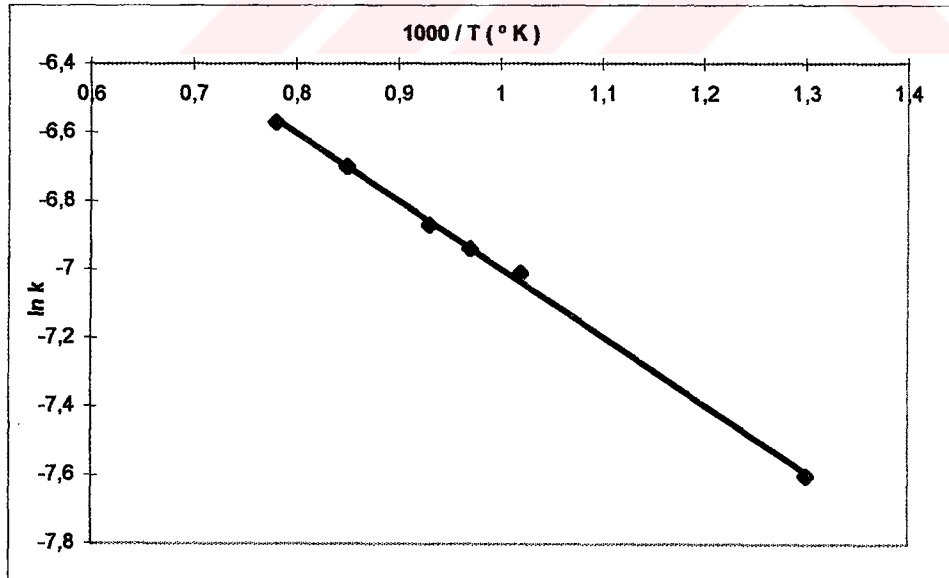
Şekil 5.3.4. Eşeksenli Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.

Tablo 5.3.4. Asiküler Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kinetik Hesaplamaları.

ASİKÜLER						
Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk ağırlık (W ₀) gr.	Son ağırlık (W) gr.	$R = 1 - W / W_0$	$1 - (1-R)^{1/3}$	Hız sabiti (k)
500	30	2,128	1,940	0,088	0,030	0,001
500	60	2,455	2,209	0,1	0,032	0,0005
500	90	2,327	2,036	0,125	0,036	0,0004
750	30	2,825	2,195	0,223	0,078	0,0026
750	60	3,017	2,341	0,224	0,079	0,0013
750	90	3,028	2,331	0,23	0,081	0,0009
800	30	2,857	2,211	0,226	0,081	0,0027
800	60	2,347	1,807	0,23	0,082	0,00137
800	90	2,315	1,77	0,235	0,083	0,0009
900	30	2,626	2,029	0,227	0,081	0,0027
900	60	2,728	2,095	0,233	0,083	0,0014
900	90	2,818	2,130	0,244	0,085	0,0009
1000	30	2,928	2,260	0,228	0,081	0,0027
1000	60	3,014	2,311	0,232	0,084	0,00139
1000	90	2,927	2,212	0,244	0,085	0,0009



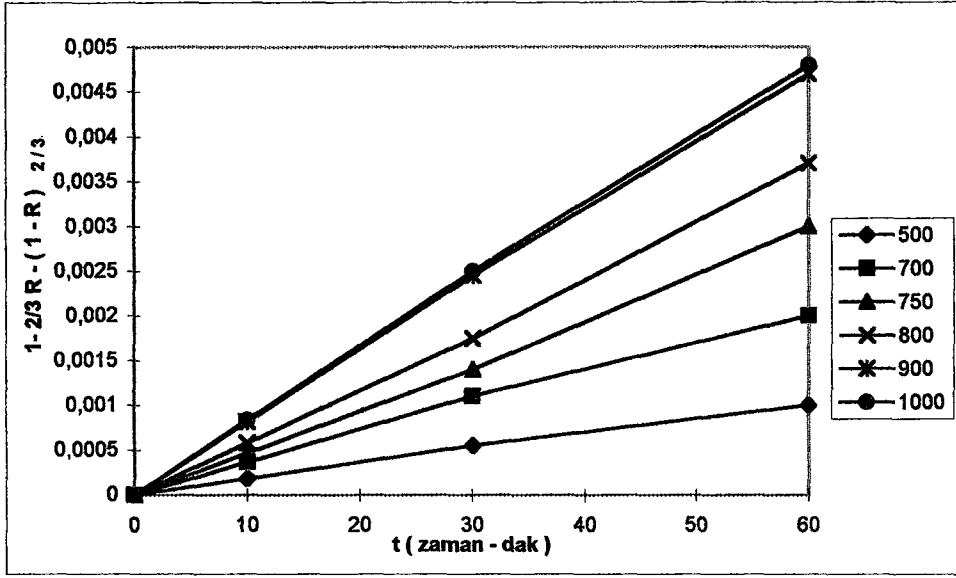
Şekil 5.3.5. Asiküler Numunelerin $1 - (1 - R)^{1/3} - t$ Eğrileri.



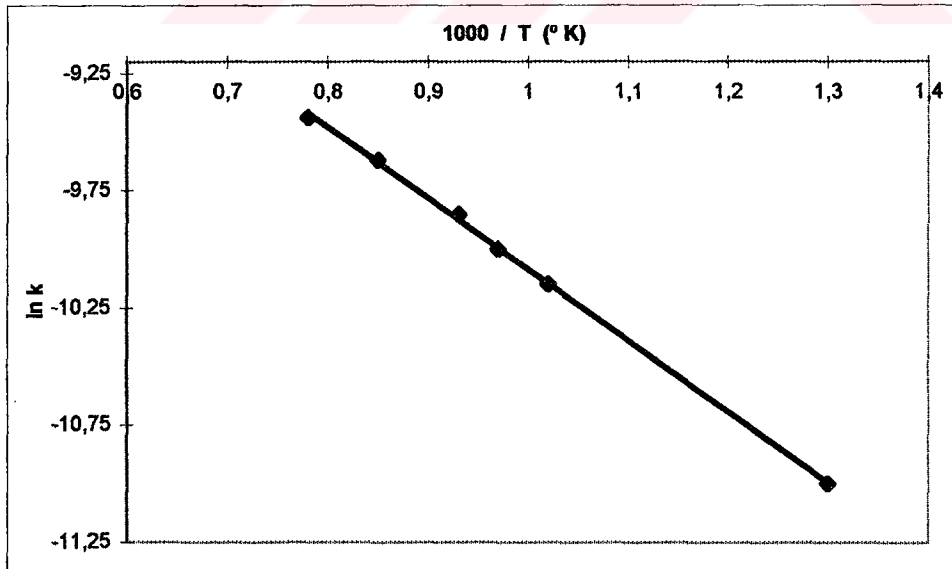
Şekil 5.3.6. Asiküler Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.

Tablo 5.3.5. Eşeksenli Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerinde Kinetik Hesaplamaları (Crank and Ginstling and Brounshtein eşitliğine göre).

EŞEKSENLİ						
Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk ağırlık (W ₀) gr.	Son ağırlık (W) gr.	$R = 1 - W / W_0$	$1 - 2/3R (1-R)^{2/3}$	Hız sabiti (k)
500	10	2,170	2,06	0,047	0,0002	0,000020
500	30	2,747	2,527	0,08	0,0007	0,000023
500	60	4,841	4,40	0,09	0,001	0,0000156
700	10	3,013	2,77	0,08	0,0007	0,000070
700	30	2,317	2,03	0,122	0,0017	0,000056
700	60	2,434	2,11	0,13	0,002	0,000033
750	10	3,562	3,20	0,10	0,0011	0,00011
750	30	3,019	2,56	0,151	0,0027	0,00009
750	60	3,028	2,546	0,159	0,003	0,000050
800	10	2,848	2,509	0,119	0,0016	0,00016
800	30	2,615	2,207	0,156	0,0029	0,000090
800	60	2,424	1,999	0,175	0,0037	0,000061
900	10	2,318	2,028	0,125	0,0018	0,00018
900	30	3,225	2,712	0,159	0,0030	0,00010
900	60	3,124	2,508	0,197	0,0047	0,000078
1000	10	2,828	2,46	0,130	0,0020	0,00020
1000	30	3,104	2,567	0,173	0,0036	0,00012
1000	60	2,755	2,209	0,198	0,00479	0,000079



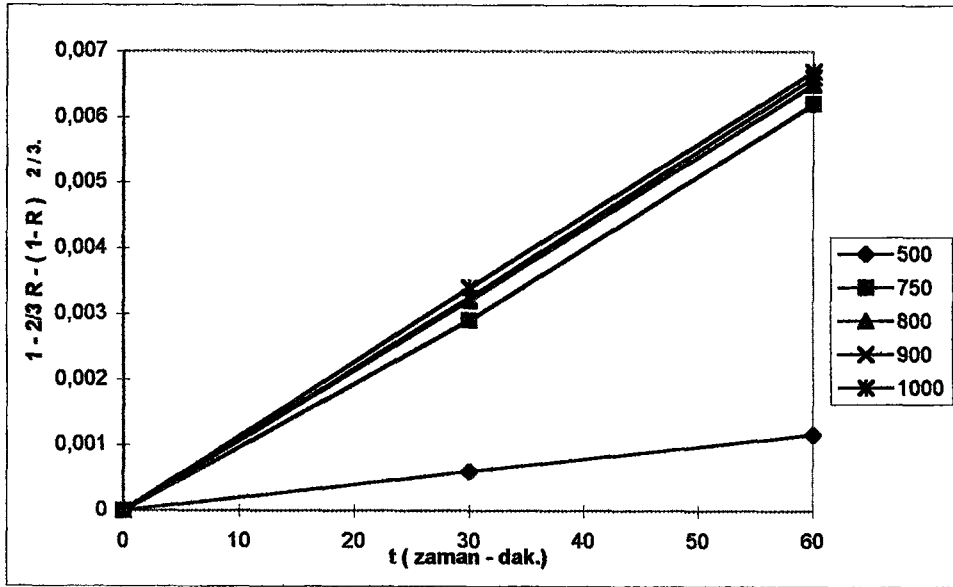
Şekil 5.3.7. Eşeksenli Numunelerin $1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} - t$ Eğrileri.



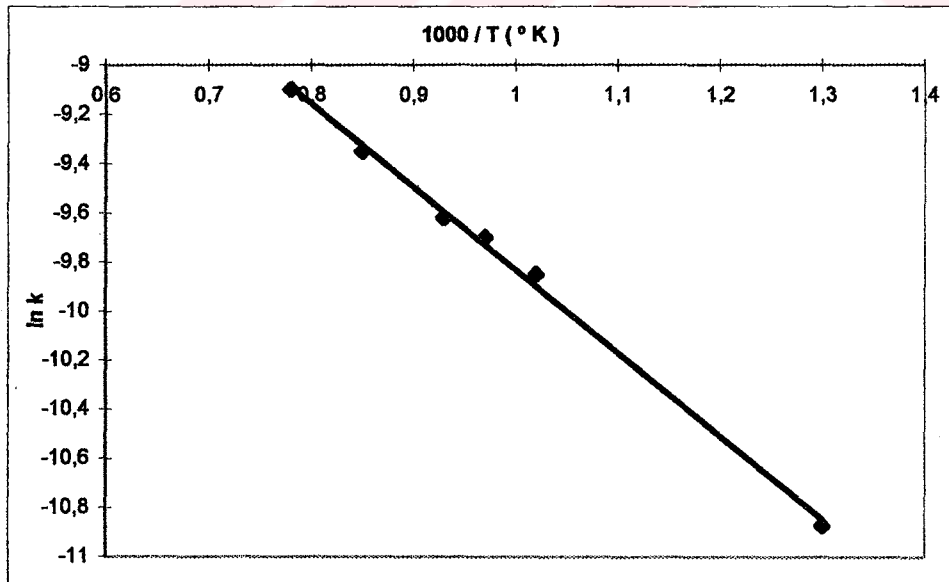
Şekil 5.3.8. Eşeksenli Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.

Tablo 5.3.6. Asiküler Demir Tozlarının Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kinetik Hesaplamaları (Crank and Ginstling and Brounshtein eşitliğine göre).

ASİKÜLER						
Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk ağırlık (W ₀) gr.	Son ağırlık (W) gr.	$R = 1 - W / W_0$	$1 - 2/3R - (1-R)^{2/3}$	Hız sabiti (k)
500	30	2,128	1,940	0,088	0,00089	0,000029
500	60	2,455	2,209	0,1	0,00116	0,000019
500	90	2,327	2,036	0,125	0,0018	0,000020
750	30	2,825	2,195	0,223	0,0061	0,00020
750	60	3,017	2,341	0,224	0,0062	0,00010
750	90	3,028	2,331	0,23	0,0065	0,000072
800	30	2,857	2,211	0,226	0,0063	0,00021
800	60	2,347	1,807	0,23	0,0065	0,00011
800	90	2,315	1,77	0,235	0,0068	0,000075
900	30	2,626	2,029	0,227	0,0063	0,00021
900	60	2,728	2,095	0,233	0,0066	0,00011
900	90	2,818	2,130	0,244	0,0074	0,000082
1000	30	2,928	2,260	0,228	0,0064	0,00021
1000	60	3,014	2,311	0,232	0,00669	0,000111
1000	90	2,927	2,212	0,244	0,0075	0,000083



Şekil 5.3.9. Asiküler Numunelerin $1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} - t$ Eğrileri.



Şekil 5.3.10. Asiküler Numunelerin $\ln k - T$ Grafiği.

Daha önce verilen [5.3]'teki kinetik modelden faydalanılarak, elde edilen $(\ln k - t)$ grafiklerin eğimlerinden eşeksenli numunelerde 12,61 kJ / mol , asiküler numunelerde 16,44 kJ / mol değerleri elde edilmiştir. Fakat bu değerlerin düşük çıkması nedeniyle [5.3]'teki kinetik modelle reaksiyonların kimyasal kontrollü olamayacağına karar verilmiştir.

[5.4]'teki modelle elde edilen $(\ln k - t)$ grafiklerin eğimlerinden eşeksenli numunelerde 26,03 kJ / mol, asiküler numunelerde 27,09 kJ / mol değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin uygun ve düşük çıkması nedeniyle [5.4]'teki kinetik modelle reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.



BÖLÜM 6

SONUÇLARIN İRDELENMESİ

6.1. GÖTİT ÇÖKTÜRME DENEYLERİ

Demir sülfat içeren sistemlerde demirin götit halinde çöktürülmesinde çözeltideki Fe^{++} iyonlarının $PH = 2 - 3$ mertebesinde Fe^{+++} 'e yükseltgenmeleri şarttır. Çözeltideki Fe^{++} 'nin oksijen ile $+3$ değerliğe yükseltgenmesi Hybie teorisine göre çözeltideki çözünmüş oksijenden çok, hava kabarcığının Fe^{++} iyonu ile temas yüzeyinde meydana gelmektedir. Dolayısıyla bu tip yükseltgenme işlemlerinde hava kabarcık sayısı ve şeklinin önemi büyüktür. Hava üflenerek gerçekleştirilen oksidasyonun etkin olabilmesi için sıvı - gaz temas yüzeyinin büyütülmesi ve kabarcık çapının azaltılması gerekmektedir. Götüt çöktürme deneylerinde hava debisi $50 \lambda. S^{-1}$ 'den başlayarak $450 \lambda. S^{-1}$ 'e kadar yükseltilmesi ile götit üzerindeki katı ağırlığındaki artış $\% 30$ 'dan $\% 65$ seviyelerine çıkmaktadır. $450 \lambda. S^{-1}$ hava debisinde yapılan çalışmalarda çeşitli hava üfleme firitleri ile yapılan deneylerde firitteki por çapının azalması ile götitin daha verimli çöktüğü kanıtlanmaktadır.

Çözeltiye sarkıtılan demir tozunun miktarının artmasıyla sisteme daha fazla Fe verilmekte (3,9) reaksiyonuna sisteme tekrar ferrosülfat verir. Böylece çözelti konsantrasyonu artar, (3,8) reaksiyonunca sistemde daha fazla götit çöker. Reaksiyonların sonucunda görüldüğü gibi çözeltiye sarkıtılan demir tozu miktarı artırılarak daha fazla götit çöktürülür.

6.2. REDÜKSİYON DENEYLERİ

İki ayrı grupta elde edilen eşeksenli ve asiküler yapıdaki $\alpha - FeOOH$ 'ın etüvde dehidratasyonu ile $\alpha - Fe_2O_3$ elde olunur. $\alpha - Fe_2O_3$ $500^{\circ}C$ 'den $1000^{\circ}C$ 'ye 10 dakikadan 2,5 saate kadar yapılan redüksiyon deneylerinde saf demir tozu elde edilmiştir. Bu sıcaklık ve süre aralığında yapılan çalışmalarda en optimum redüksiyon sıcaklığı ve süresi saptanmaya çalışılmıştır.

Eşeksenli yapıdaki numunelerde en saf demir tozu 1000°C'de 60 dakikada % 99,75 saflıkta elde edilebilmiştir. Asiküler yapıdaki numunelerde ise en saf demir tozu 1000°C'de 150 dakikada % 99,29 saflıkta elde olunmuştur. Buradan da görüldüğü gibi asiküler yapıdaki numuneler eşeksenlilere göre saf demir tozuna dönüşmesi için daha fazla redüksiyon süresi gerekmektedir.

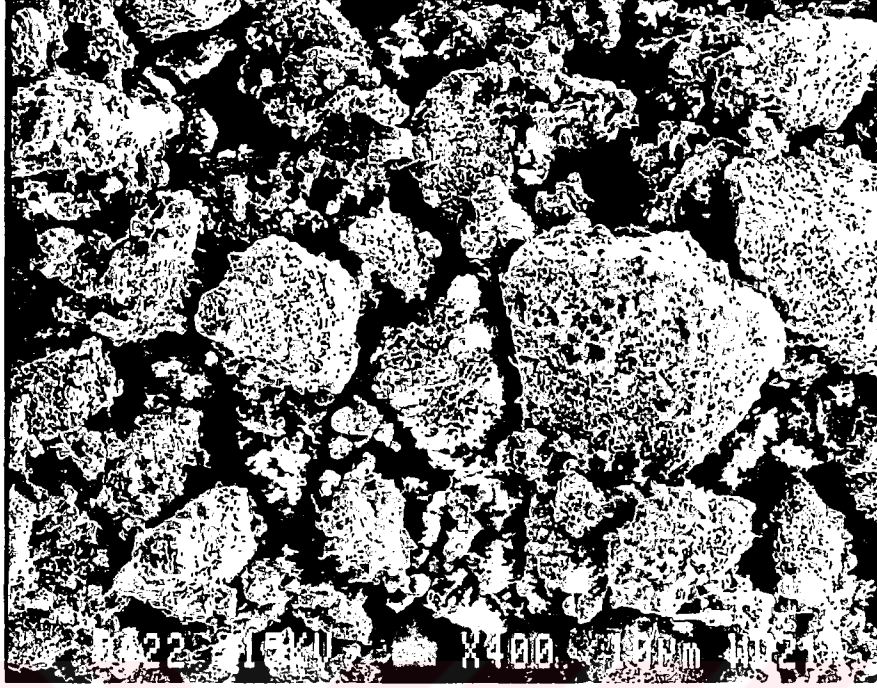
Yapılan kinetik incelemelerde de yukarıda açıklandığı gibi asiküler numuneler, eşeksenlilere göre daha uzun sürede yüksek saflığa ulaştıkları için aktivasyon enerjileri yüksektir. Asiküler numuneler için (27,09 kJ / mol) eşeksenli numuneler için (26,03 kJ / mol) bulunmuştur. Bu enerji seviyeleri reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Yüksek sıcaklıkta yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda elde edilen demir tozu ponlu süngerimsi yapıdadır ve simterleşmiş haldedir. Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde bunlar daha açık olarak gözükmemektedir. Eşeksenli ve asiküler demir tozlarından seçilen bazı örneklerin elektron mikroskopunda görüntüleri elde edilmiştir. Bu seçilen örnekler % metalik Fe miktarlarıyla tabloda 6.2.1'de verilmektedir.

Tablo 6.2.1. Elektron Mikroskopunda Görüntüleri Elde Edilen Numuneler

EŞEKSENLİ			ASİKÜLER		
Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	% Fe	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	% Fe
750	30	75,63	750	30	90,24
800	60	88,12	800	60	93,05
900	60	95,56	900	60	93,78
1000	60	99,75	1000	60	94,22
			1000	150	99,29

750°C / 30 dakikada eşeksenli numunenin redüksiyonunda % 75,63'lük metalik demire ulaşılmıştır. Bu numunenin görüntüsü Şekil 6.2.1.'de 400 büyütmede gözükmemektedir. Bu fotoğraftan görüleceği gibi redüksiyon daha yeterince gerçekleşmemiştir. Tane yapısı yeterince nodüler değildir.



Şekil 6.2.1. 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.

Artan redüksiyon sıcaklığı ve sürelerinde elde edilen görüntüler aşağıda birbiri ardına verilmiştir. 800°C / 60 dak. Şekil 6.2.2.'te, 900°C / 60 dak. Şekil 6.2.3.'te, 1000°C / 60 dak. Şekil 6.2.4.'te x 400 büyütmede elektron mikroskobundan elde edilen görüntülerde artan sıcaklıkla redüksiyonun gerçekleştiği yapının giderek simterleştiği süngerimsi bir yapıya doğru gittiği gözükmemektedir.

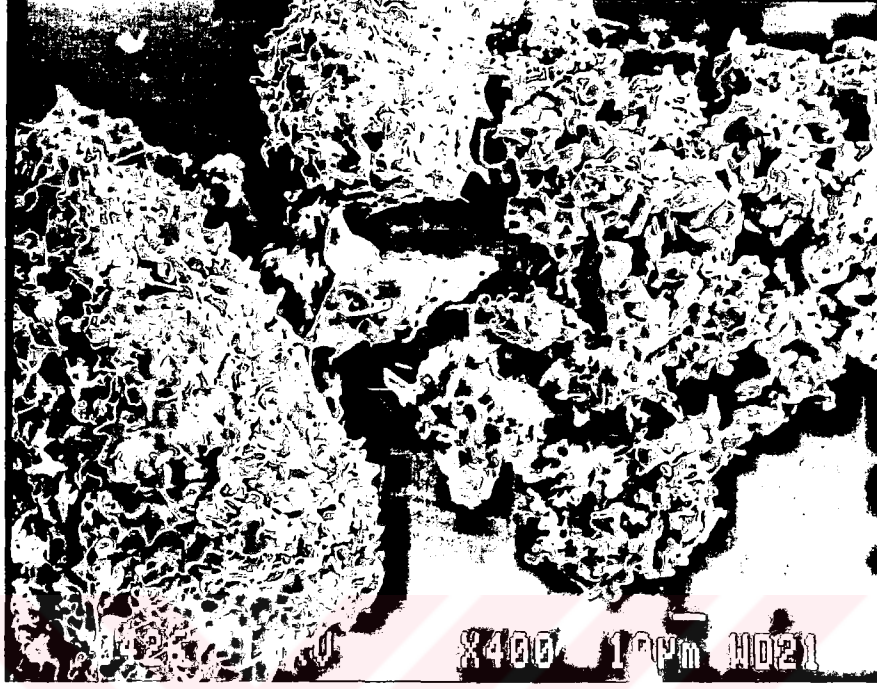
1000°C / 60 dak. Şekil 6.2.4.'te yapının tamamen redüklendiği % 99,75 metalik Fe elde edildiği belirgin biçimde gözükmemektedir.



Şekil 6.2.2. 800°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.

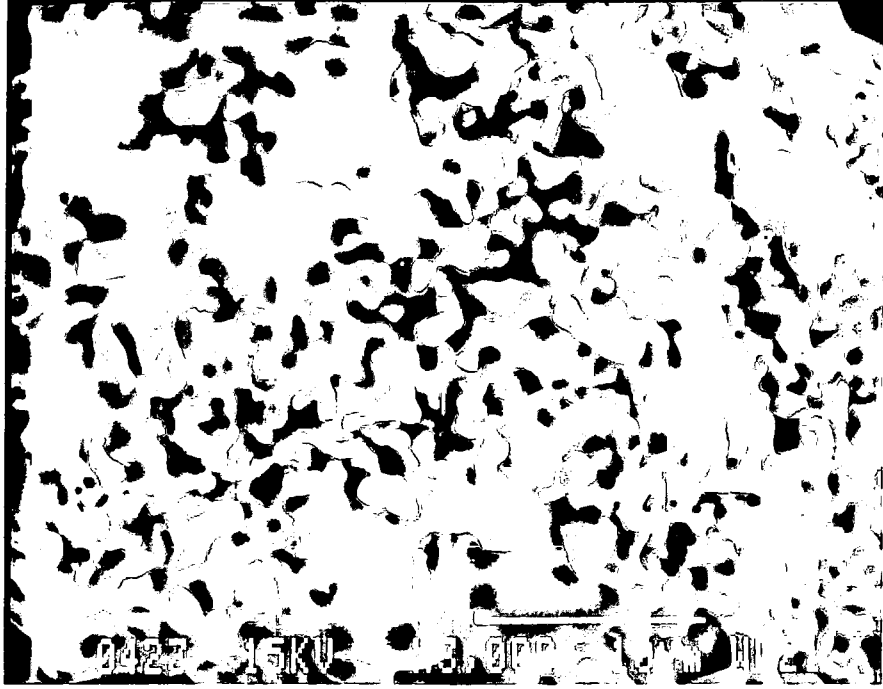


Şekil 6.2.3. 900°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.

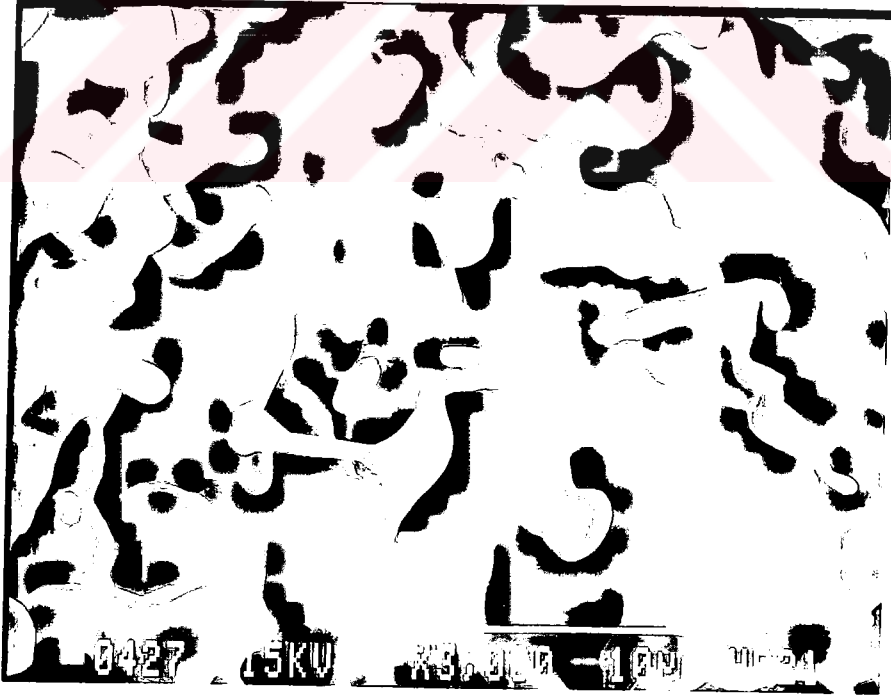


Şekil 6.2.4. 1000°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.

Eşeksenli numunelerde redüksiyonun daha iyi gözlenebilmesi için elektron mikroskobunda 3000 büyütmede görüntüler elde edilmiştir. 750°C / 30 dak. Şekil 6.2.5.'te 1000°C / 60 dak. Şekil 6.2.6.'da verilmiştir.



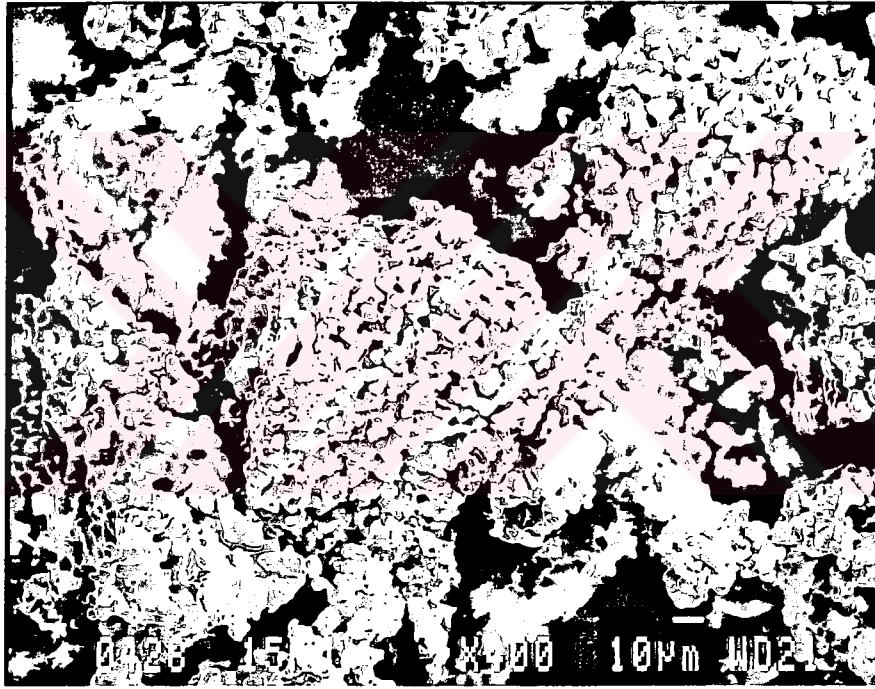
Şekil 6.2.5. 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 3000 Büyütmesi.



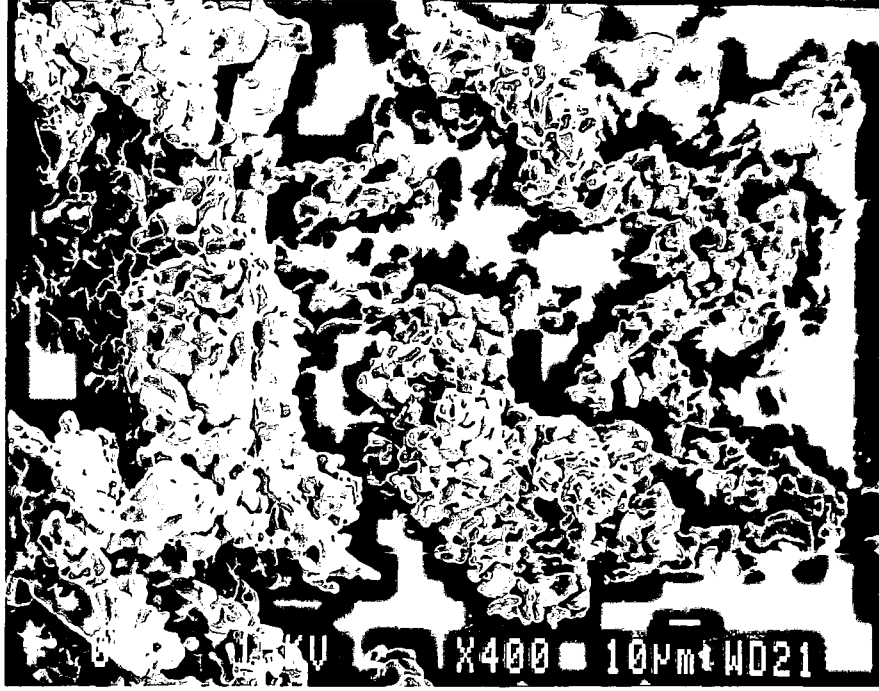
Şekil 6.2.6. 1000°C / 60 dak. Redüklenmiş Eşeksenli Numunenin Elektron Mikroskopunda x 3000 Büyütmesi.

Bu görüntülerden artan sıcaklık ve zamanla redüklenmenin değişimi açıkça gözlenmektedir. 1000°C / 60 dak. Şekil 6.2.6.'da yapının tamamının redüklendiği gözükmemektedir. Yapı simterleşmiş gözenekli bir yapıya ulaşmıştır, redüklenme tamamlanmıştır.

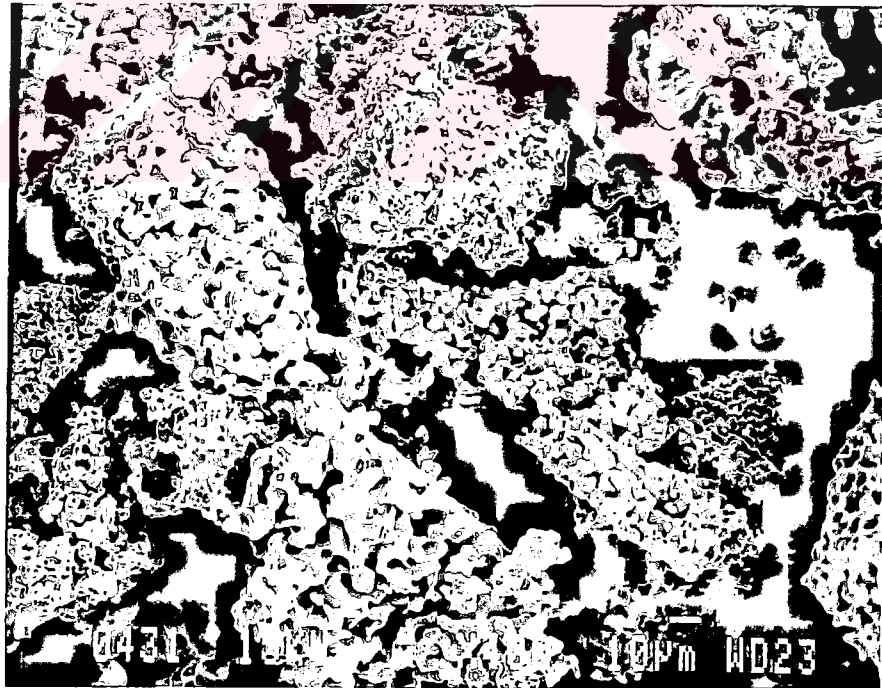
Asiküler numunelerden de elektron mikroskobunda görüntüler elde edilmiştir. 750°C'den 1000°C'ye kadar elde edilen 400 büyütmede görüntüler sırası ile verilmiştir. 750°/30 dak. Şekil 5.2.7.'de 800°C/60 dak. Şekil 6.2.8.'de, 900°C/60 dak Şekil 6.2.9.'da 1000°C / 60 dak. Şekil 6.2.10.'da, 1000°C / 150 dak. Şekil 6.2.11.'de redüklenmiş numunelerin görüntüleri verilmiştir.



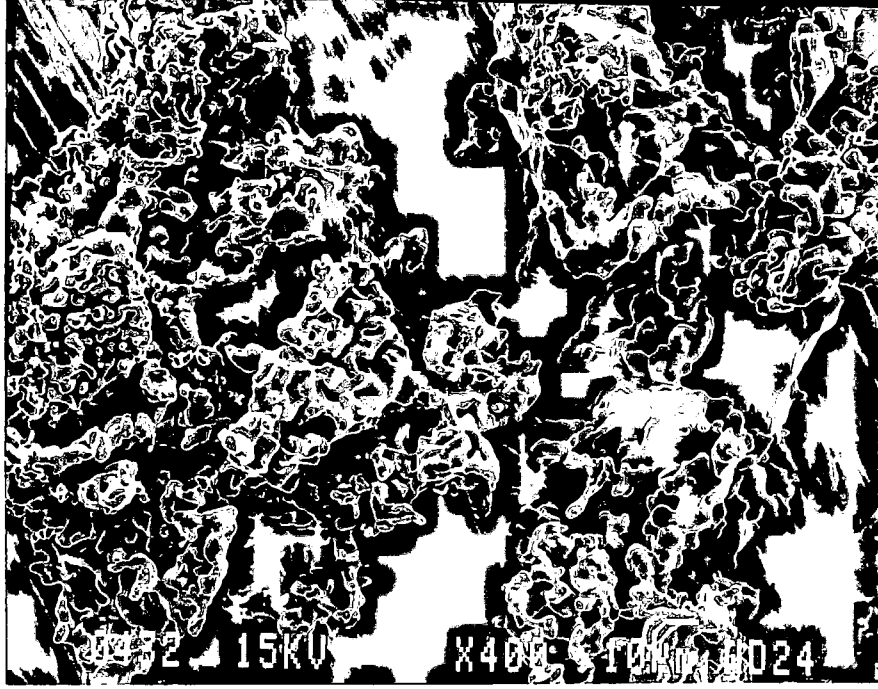
Şekil 6.2.7. 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.



Şekil 6.2.8. 800°C / 60 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.



Şekil 6.2.9. 900°C / 60 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskobunda x 400 Görüntüsü.

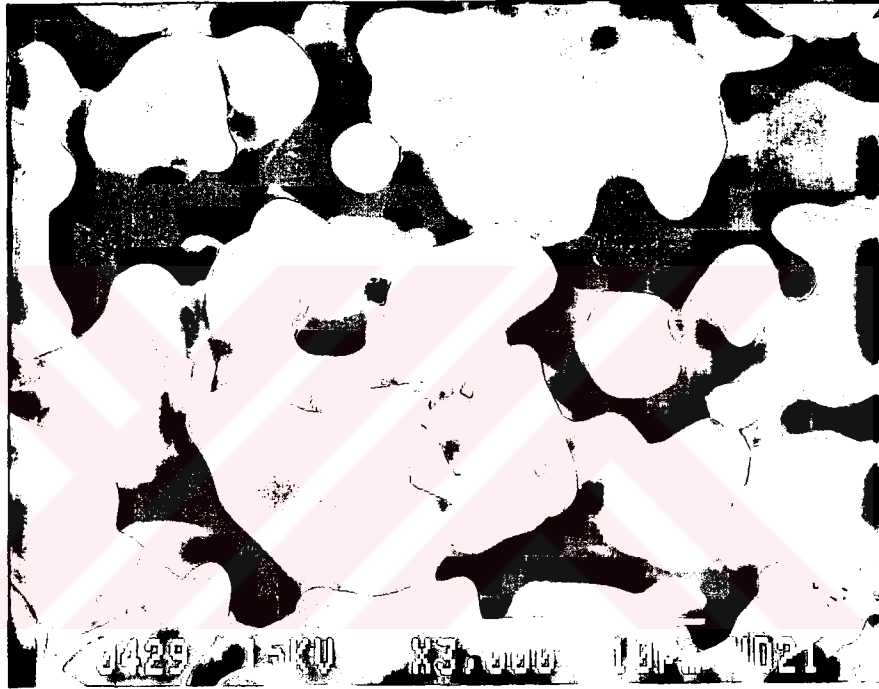


Şekil 6.2.10. 1000°C / 60 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.



Şekil 6.2.11. 1000°C / 150 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskopunda x 400 Görüntüsü.

Asiküler numunelerde redüklenmenin daha iyi görülmesi için elektron mikroskopunda 3000 büyütmede görüntüler elde edilmiştir. Bunlar 750°C / 30 dak. Şekil 6.2.12.'de 1000°C / 150 dak. Şekil 6.2.13.'de verilmiştir. 1000°C / 150 dak. büyütmede yapının tamamen redüklendiği nodüler bir yapıya kavuştuğu gözükmemektedir.



Şekil 6.2.12. 750°C / 30 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskopunda x 3000 Görüntüsü.



Şekil 6.2.13. 1000°C / 150 dak. Redüklenmiş Asiküler Numunenin Elektron Mikroskobunda x 3000 Görüntüsü.

Asiküler ve eşeksenli numunelerden elektron mikroskobunda elde edilen görüntüler birbiriyle karşılaştırıldığında, asiküler numuneler daha düşük sıcaklıkta daha fazla redüklenmektedir. Eşeksenli şekil 6.2.1.'de ve asiküler şekil 6.2.7.'de 400 büyütmede 750°C / 30 dak. elde edilen görüntülerden açıkça görülebilir.

Tamamen redüklenmiş asiküler ve eşeksenli numunelerin görüntüsü incelendiğinde eşeksenli 1000°C / 60 dak. Şekil 6.2.4.'te, asiküler 1000°C / 150 dak. Şekil 6.2.11.'de verilmiştir. Asiküler numuneler eşeksenlilere göre daha fazla simterleşmiş süngerimsi bir yapı göstermektedir, böylece asiküler numuneler eşeksenlilere göre redüklenme sonrasında kolayca öğütülebilir. Öğütülmesi kolaylaşan tozlar endüstrinin istediği ürün haline kolayca getirilebilir.

6.3. ÜRETİLEN DEMİR TOZLARININ TANE BOYUTU DAĞILIMININ VE BİLEŞİMİNİN İRDELENMESİ

Üretilen demir tozlarının tane boyutu dağılımları Tablo 6.3.1.'de eşeksenli yapıda numuneler için, Tablo 6.3.2.'de asiküler yapıdaki numuneler için verilmiştir.

Tablo 6.3.1. Üretilen Eşeksenli Demir Tozlarının Tane Boyutu Dağılımı.

Tane Aralığı (μm)	% Elek Fraksiyon	Tane Aralığına Karşıt Gelen Ortalama Tane Boyutu	Ortalama Tane Boyutu x % Elek Fraksiyon
- 15 + 10	34	12,5	425
- 10 + 8	10,4	9,0	93,6
- 8 + 6	10	7,0	70
- 6 + 5	5,2	5,5	28,6
- 5 + 4	5,2	4,5	23,4
- 4 + 3	5,1	3,5	17,85
- 3 + 2	7,7	2,5	19,25
- 2 + 1	10	1,5	15
- 1 + 0,8	2,3	0,9	27
- 0,8	10,1	0,8	8,08
Σ	100		703.0

Tablodaki değerlerden eşeksenli numuneler için demir tozunun ortalama tane boyutu $703.0 / 100 = 7.03\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur.

Tablo 6.3.2. Üretilen Asiküler Demir Tozlarının Tane Boyutu Dağılımı.

Tane Aralığı (μm)	% Elek Fraksiyon	Tane Aralığına Karşıt Gelen Ortalama Tane Boyutu	Ortalama Tane Boyutu x % Elek Fraksiyon
+ 15	13,4	15	201
- 15 + 10	1,7	12,5	21,25
-10 + 8	4,8	9,0	43,2
- 8 + 6	3,3	7,0	23,1
- 6 + 4	3,0	5,0	15
- 4 + 3	4,3	3,5	15,05
- 3 + 2	9,0	2,5	22,5
- 2 + 1	24,6	1,5	36,9
- 1 + 0,8	6,5	0,9	5,85
- 0,8 + 0,6	5,8	0,7	4,06
-0,6 + 0,5	1,3	0,55	0,715
- 0,5	22,3	0,5	11,15
Σ	100		401.0

Tablodaki değerlerden asiküler numuneler için demir tozunun ortalama tane boyutu $401.0 / 100 = 4.01\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi gerek eşeksenli, gerek asiküler tozlar çözeltiden çöktürülerek elde edildiğinden çok ince tane boyutuna sahiptir. Üretilen demir tozlarının bileşimleri Tablo 6.3.3.'te verilmiştir. Aşağıdaki tablodan da görüldüğü gibi eşeksenli numuneler asikülere göre daha saftır.

Tablo 6.3.3. Üretilen Demir Tozlarının Bileşimleri.

%	Eşeksenli	Asiküler
C	0,05	0,08
S	0,03	0,028
P	0,015	0,017
Mn	0,02	0,03
Na	0,005	0,008

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1- Pickling banyosu olarak bilinen $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ saf demir tozu üretimine elverişli bir hammaddedir.
- 2- Camras patentinden faydalanılarak yapılan götit çöktürme işlemlerinde asiküler yapıda ürün için mayalama süresi 17 saatte yapılmış ve de 4 saatte de α - FeOOH elde edilmiştir.
- 3- Dehidratasyon işleminde α - FeOOH 'ın α - Fe_2O_3 'e dönüşümü $\frac{1}{2}$ saatte 250°C 'de gerçekleştirilmiştir.
- 4- Redüksiyon işlemlerinde ise eşeksenli numunelerde en yüksek saflığa (% 99,75) 1000°C 'de 60 dakikada ulaşırken asiküler numunelerde ise daha uzun redüksiyon süresinde 1000°C 'de 2,5 saatte (% 99,29) ulaşılmıştır. Eşeksenli numunelerin daha avantajlı olduğu görülmüştür.
- 5- Yapılan kinetik incelemelerde ise eşeksenli numunelerin (26,03 kJ / mol) yüksek saflığa daha kısa sürede ulaşmaları sebebiyle asikülere (27,09 kJ / mol) göre daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Böylece kinetik incelemeler sonucunda da eşeksenli numunelerin asikülere göre avantajlı olduğu görülmüştür.
- 6- Bu çalışmayla, dışarıdan ithal edilen demir tozu, ülkemizde bu teknolojinin kurulmasıyla üretilirse yurt dışına döviz çıkışı engellenmiş olur.
- 7- Bizim çalışmamızda bir atık olan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'nun değerlendirilmesine yönelik bir çalışma olduğundan meydana getirdiği çevre kirliliği de önlenmiş olacaktır. Çalışma bu yönüyle de faydalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **ERSÜMER A.**, Toz Metalurjisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, (1970)
- [2] **WINSTROM B.G., SMITH A.O.**, U.S. Patent 3.309,733 "Apparatus for Producing Metal Powder" , pp. 79-80, (1967)
- [3] **LENEL F.V.**, Metal Handbook, pp. 80-81, (1980)
- [4] **HARRISON T.H.**, Pyron Corp. Press, p. 83, (1979)
- [5] **KLAR E.**, SCM Metal Products, p. 85, (1981)
- [6] **CAPUS J.M.**, Metal Handbook, pp. 86-88, (1980)
- [7] **RAY L.G.**, Damfer Metal Powders Press, pp.90, (1952)
- [8] **ANTONSEN D.H., TUNDERMANN J.H.**, Metal Handbook, pp.92-93, (1980)
- [9] **SAMAL K.S.**, SCM Metal products, p.93, (1979)
- [10] **STSKIN V.**, Metal Handbook, p.96, (1980)
- [11] **POURBAIX M.**, Atlas of Electrochemical Equilibra in Aqueous Solutions, Pergamon Press, pp. 307-321, London, (1966)
- [12] **LATTIMER M.W.**, The oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution, pp. 221-228, (1953)

- [13] **Mc. ANDREW R.T., WANG S.S., BROWN W.R.**, Precipitation of Iron Compounds From Sulphuric Acid Leach Solution. CIM Bulletin, pp. 101-110, (1975)
- [14] **CAMRAS M.**, U.S. Patent 2,694,656 Nov. 6, (1954)
- [15] **BURKIN A.R.**, The Chemistry of Hydrometallurgical Process, E & F Spon Ltd, pp. 87-89, (1960)



ÖZGEÇMİŞ

28.12.1972'de İstanbul'da doğmuştur. Orta öğrenimini Maltepe lisesinde 1986 yılında, Lise öğrenimini Haydarpaşa Teknik lisesinde 1990 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya - Metalürji Fakültesi Metalürji Mühendisliği Bölümünde öğrenim görme hakkını elde etmiştir. 1994 yılında bu bölümden Metalurji Mühendisi olarak ünvanı alarak mezun olmuştur. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda öğrenim görme hakkını elde etmiştir. Halen eğitimine devam etmektedir.

