Özgür KARAKAŞ

İSKENDERUN TEKNİK
ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA
TEZİ

ASİT REJENERASYON TESİSİ YAN ÜRÜNÜ HEMATİTİN KIRMIZI DEMİR OKSİT PİGMENTE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Özgür KARAKAŞ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

EYLÜL 2020

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EYLÜL 2020

ASİT REJENERASYON TESİSİ YAN ÜRÜNÜ HEMATİTİN KIRMIZI DEMİR OKSİT PİGMENTE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Özgür KARAKAŞ

DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2020

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ☑ Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
- ☑ Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ☑ Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ☑ Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- ☑ Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ☑ Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Özgür KARAKAŞ

14/09/2020

ASİT REJENERASYON TESİSİ YAN ÜRÜNÜ HEMATİTİN KIRMIZI DEMİR OKSİT PİGMENTE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

(Doktora Tezi)

Özgür KARAKAŞ

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2020

ÖZET

Demir ve çelik endüstrisinde asitleme hatlarından çıkan kirli asit rejenere edilerek elde edilen HCl yeniden kullanılır. Sprey Roaster tipi asit rejenerasyon tesislerinde (ARP) bu işlem sırasında kırmızı toz hematit yan ürün olarak çıkar. Türkiye'deki yıllık üretimi yaklaşık 15000 ton civarında olan hematit genellikle demir çelik firmaları tarafından düşük bir katma değer ile ferrit üretimi için satılarak uzaklaştırılır. Bu çalışmanın amacı, hematiti, ferrit için satmaktan oluşana nazaran 20 ila 30 kat daha yüksek bir katma değer oluşturacak şekilde kırmızı demir oksit pigmente (kdop) dönüştürecek, endüstriyel olarak da uygulanabilirliği olan metodu ortaya koymaktır.

Çalışmada, piyasada yoğun olarak kullanılan Bayferrox 180 M marka kdop'i hedef pigment olarak belirlenmiş ve hematit ile paralel olarak morfolojik, fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Hematitin geliştirilmesi gereken, parça boyutu dağılımı, yığın yoğunluğu, suda çözünebilir madde miktarı, klorür miktarı ve pH değeri gibi parametreler tespit edilmiş ve her biri için bobin boyalarında kullanıma uygun beklentileri karşılayacak değerlere ulaşılan işlem adımları uygulanmıştır.

Hematitin boya imalatına uygun pigmente dönüştürülmesine kadar olan iş paketlerinde, SEM, XRD, ICP-OES, optik mikroskop, Lazer difraksiyon ile parça boyutu dağılım ölçüm cihazı, renk spektrofotometresi ve benzeri ekipmanlarında yer aldığı kapsamlı bir laboratuvar altyapısı kullanılmıştır. Optimum öğütme sistem ve parametrelerinin tespiti kapsamında 4 farklı laboratuvar tipi öğütücü ile denemeler yapılmıştır. Diğer öğütücülerde kekleşme ve yapışma sorunu gözlenmekle birlikte, D_{97} değeri 4,9 µm olacak şekilde pigment kalitesinde parça boyutu dağılımına, jet mill ile 0,8, 3,0 ve 7 bar öğütme basınçlarında uygun sınıflandırıcı hızları ile ulaşılmıştır. En yüksek öğütme verimi 23,5 kg/saat ile, 7 bar öğütme havası basıncı ve 3000 dev/dakika sınıflandırıcı hızı ile elde edilmiştir.

Klorürün giderilmesi için iki farklı metot önerilmiş ve çalışmada bunlardan biri olan ısıl işlem ile klorür giderme metodu kullanılmıştır. Klorürü giderme prosesine uygun fırın yine çalışma kapsamında 10 kg/saat kapasiteli olarak tasarlanmış, imal edilmiş ve tüm çalışmadaki süreçlerde kullanılmıştır. Bu metot ile %0,5 civarındaki klorür miktarını %0,04 değerine kadar azaltmak mümkün olmuş ve pigment spesifikasyonundaki diğer tüm parametreler de yakalanmıştır.

Hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigment (hükdop) ve hedef pigment kullanılarak poliester esaslı pigment pastası, pastadan ise full tone, beyaz tint ve RAL 3009 renkli yarı mat bobin boyası laboratuvar ölçekli olarak üretilmiştir. Hem hükdop hem de hedef pigment ile üretilen bu boyalar ve boyaların laboratuvar ölçekli panellere uygulanması ile elde edilen panellerde gerekli tüm performans testleri Kansai Altan Ar-Ge merkezi altyapısı kullanılarak uygulanarak hükdop'un boya ve kuru boya filmindeki davranışları incelenmiştir. Tüm sonuçlar gerekli beklentileri karşılamakla beraber, yaş boyalı panele uygulanan ovalama testinde (Rub Out Test) hükdop'un dispersiyonunda hedef pigmente göre bir miktar düşük performans gözlenmiştir. Hızlandırılmış yaşlandırma testlerinde hükdop tatminkâr sonuçlar vermiştir.

Son safhada, laboratuvar ölçeğinde başarılı olan hükdop kullanılarak AkzoNobel Kemipol üretim tesislerinde 360 kg endüstriyel ölçekli RAL 3009 renkli poliester esaslı yarı mat bobin boyası üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu boya ile MMK Metalurji boyama hattında 40 ton galvanizli bobin ticari amaca uygun olarak boyanmıştır. RAL 3009 boyalı saclara, boyalı bobin normu olan DIN EN 10169'a göre uygulanan tüm testlerde gerekli beklentilerin sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu boyalı saclar, Hatay, Türkiye'de, denize 642 m mesafede 32 m rakımda, hafif endüstriyel çevresel şartlarda doğal yaşlandırmaya maruz bırakılarak, renk ve parlaklıklarındaki değişimler 15 ay boyunca 3'er aylık arayla izlenmiştir. 15 ay sonunda, renk değeri dE 0,73 kadar değişirken, boyalı sac parlaklığının %97,1'ini korumayı başarmıştır.

Anahtar Kelimeler	:	Demir çelik, Asit rejenerasyon tesisi, Hematit, Kırmızı demir oksit pigment, Jet mill, Boya
Sayfa Adedi	:	168
Danışman	:	Doç. Dr. Erdoğan KANCA

RED IRON OXIDE PIGMENT DERIVATION FROM ACID REGENERATION PLANT BY-PRODUCT HEMATITE

(Ph. D. Thesis)

Özgür KARAKAŞ

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY

ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

September 2020

ABSTRACT

In the iron and steel industry, spent pickling liquor from pickling lines is regenerated and the HCl obtained is reused. In the Spray Roaster type acid regeneration plants (ARP), red hematite powder is the by-product of this process. The annual production of hematite in Turkey is approximately 15,000 tonnes and usually sold for manufacturing ferrite with adding a low value to the steel producer company. The aim of this study is to present an industrially applicable method that will derivate hematite into red iron oxide pigment (riop) to create 20 to 30 times higher added value than selling for ferrite.

In the study, Bayferrox 180 M brand riop, which is used intensively in the market, was determined as the target pigment and morphological, physical and chemical characterizations were made in parallel with hematite. Parameters such as particle size distribution, bulk density, amount of water-soluble substances, chloride content and pH value that need to be developed for hematite have been determined and process steps have been applied for each of them to reach the values suitable for use in coil coating paint.

A comprehensive laboratory infrastructure, including SEM, XRD, ICP-OES, optical microscope, laser diffraction particle size distrubitor, color spectrophotometer etc., has been used in the work packages during the conversion of hematite into pigment for paint industry. Within the scope of determining the optimum grinding system and parameters, trials were made with 4 different laboratory type grinders. Although the problem of caking and adhesion is observed in other grinders, pigment grade particle size distribution with D97 value of 4.9 μm has been reached with suitable classifier speeds at 0.8, 3.0 and 7 bar grinding pressures with jet mill. The highest grinding efficiency of 23.5 kg / hour was achieved with 7 bar grinding air pressure and 3000 rpm classifier speed.

Two different methods have been proposed to remove chloride and one of them, chloride removal by heat treatment method has been used in the study. The furnace suitable for the removal process of chloride has been designed, manufactured and used in all working processes with a capacity of 10 kg / hour. With this method, it was possible to reduce the amount of chloride from around 0.5% to 0.04% and all other parameters in the pigment

specification were also captured.

Polyester-based pigment paste prepared using both target pigment and red iron oxide pigment derivated from hematite (riopdh). Full-tone, white tint and RAL 3009 colored semi-matte coil coting paints were produced from the paste on a laboratory scale. All the necessary performance tests were done on paints and on the panels obtained by application of these paints. Kansai Altan R&D center infrastructure was used to investigate the behaviors of the riopdh in the paint system and dry paint film. Although all results meet the requirements, some low performance comparing to the target pigment was observed in the dispersion of the riopdh in the rub out test. In accelerated aging tests, riopdh gave satisfactoring results.

At the final stage after laboratory scale studies, 360 kg industrial scale RAL 3009 colored polyester-based semi-matte coil coating paint was produced at AkzoNobel Kemipol production facilities. 40 tons of galvanized coil has been produced in MMK Metalurji Color Coating Line (CCL) in accordance with commercial purpose by using the paint. It has been determined that all the test results of RAL 3009 Prepainted Galvanized (PPG) sheets meet the expectations of DIN EN 10169, the standard for Prepainted PPG products. In addition, the PPG sheets were exposed to natural aging test in light industrial environmental conditions at an altitude of 32 m at a distance of 642 m from the sea in Hatay region, Turkey. Changes in their color and brightness were monitored in every 3 months during 15 months. After 15 months, while the color value changed by 0.73 dE, PPG sheets managed to maintain 97.1% of the initial gloss.

Key Words	:	Iron and steel, Acid regeneration plant (ARP), Hematite, Red iron oxide pigment, Jet mill, Paint
Page Number	:	168
Supervisor	:	Doç. Dr. Erdoğan KANCA

TEŞEKKÜR

Doktora sürecim boyunca sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı sunan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Erdoğan KANCA'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Demir çelik sektöründe çıkan bu yan ürünün pigmente dönüştürülerek katma değerinin arttırılmasını sağlayacak çalışmayı ortaya koyarak ülke sanayisi, ekonomisine ve bilimsel literatüre katkı sağlayabilmek 15 yıllık arzumdu. Şüphesiz MMK Metalurji CEO'su Sn. Denis KVASOV'un bu fikre güvenerek firma altyapısının bu proje için kullanılması konusundaki destekleri olmasa bu arzumun gerçekleşmesi çok zordu. Kendilerine derin şükranlarımı sunuyorum. Uzmanlık ve altyapısal destek gerektiren benzer bir diğer kıymetli yardımı da Kansai Altan Ar-Ge Merkezi direktörü Sn. Selim YETİŞ ve Ayşenur ÖDEV'den aldım. Kansai Altan firması nezdinde kendilerine teşekkürlerimi sunuyorum.

Ön çalışmaları ile birlikte dört yılı aşkın bir süre boyunca çalışmaların planlanması ve yürütülmesi zaman zaman aşılamayacakmış gibi görünen sorunları da içerdi. Böyle durumlarda bile motivasyonlarını kaybetmeyerek yola devam etmemizi sağlayan, projenin her safhasında tutkusal bir azim ile birlikte çalıştığımız MMK Metalurji Sıcak Haddehane Müdürü Sn. Alper AKÜN'e, Merkez Laboratuvarı Yöneticisi Sn. İbrahim GÖÇER'e, Boya ve Renk Lab. Yöneticisi Sn. Tuğçe TUNÇBİLEK'e ve adını yazamadığım proje ekibindeki diğer tüm arkadaşlarıma sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Başta hayatımdaki en büyük kısmetim olan eşim Hülya KARAKAŞ Hanımefendi olmak üzere, akıllı, girişimci ve prensipli oğlum İbrahim Ali, nezaketli ve zeki oğlum Yusuf ve minik prensesim Zehra'ya bu süreçteki ve her zamanki sevgi, destek ve tahammüllerinden dolayı ne kadar teşekkür etsem, Rabb'ime bana bu güzel aileyi verdiği için ne kadar şükretsem azdır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xiii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xvi

RESİMLERİN LİSTESİ xviii

SİMGELER VE KISALTMALAR xx

1. GİRİŞ 1

1.1. Demir Çeliğin Kısa Tarihi 1

1.2. Dünyada Demir Çelik Sektörü 3

1.3. Türkiye'de Demir Çelik Sektörü 4

1.4. Demir Çelik Üretiminde Ortaya Çıkan Yan Ürün ve Atıklar 6

1.4.1. Atık ve yan ürünün tanımı ve demir çelik sektörü 6

1.4.2. Cüruflar 7

1.4.3. Tufal 9

1.5. Demir Çelik Sanayisinde Asitleme Prosesi 10

1.6. Asit Rejenerasyon Tesisi (ARP) 12

1.6.1. Akışkan yataklı asit rejenerasyon tesisleri 12

1.6.2. Püskürtmeli tavlama (Ruthner metodu) asit rejenerasyon tesisleri 14

1.6.3. Akışkan Yataklı ve püskürtmeli tavlama metotları arasındaki farklar 15

1.7. Pigment 15

1.7.1. Pigmentin kısa tarihi 15

1.7.2. Pigmentin yapısı ve özellikleri 16

1.7.3. Pigmentlerin sınıflandırılması ve çeşitleri 21

1.7.4. İnorganik Pigmentler 22

1.7.5. Demir Oksit Pigmentler 23

1.8. Demir Oksit Pigment Pazarı 25

1.9. Önceki Çalışmalar 27

1.9.1. Ferrit ve magnet üretiminde kullanılmasına ilişkin çalışmalar 27

1.9.2. Kükürt giderme amacıyla kullanılmasına ilişkin çalışmalar 31

1.9.3. Pigment ve boyar madde olarak kullanılmasına ilişkin çalışmalar 33

1.9.4. Diğer çalışmalar 37

1.10. Çalışmanın Amacı 38

1.11. Çalışmanın Getirdiği Yenilikler 39

2. MALZEME VE YÖNTEM 41

2.1. Çalışmada Kullanılan Yöntem 42

2.1.1. Hedef pigmentin belirlenmesi 42

2.1.2. Hematit ve hedef pigment arasındaki farkların tespitinde yöntem 44

2.1.3. Parça boyutu dağılımı tespit yöntemi 44

2.1.4. Renk ölçüm yöntemi 47

2.1.5. CIE Lab renk uzayı 49

2.1.6. Test yöntem ve standartları listesi 53

2.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 55

2.2.1. Morfolojik karakterizasyonda kullanılan cihaz ve malzemeler 55

2.2.2. Kimyasal ve fiziksel karakterizasyonda kullanılan cihaz ve malzemeler 55

2.2.3. Boya ve boyalı metal testlerinde kullanılan cihaz ve malzemeler 57

2.2.4. Parça boyutu dağılımlarının tespitinde kullanılan cihaz ve malzemeler 60

2.2.5. Hematite uygulanan ısıl işlemde kullanılan fırın tasarımı ve imalatı 61

2.2.6. Öğütme işlemlerinde kullanılan değirmenler 65

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 67

3.1. Hematit ve Hedef Pigmentin Morfolojik Yapılarının İncelenmesi 67

3.1.1. Hematitin makro yapısının incelenmesi 67

3.1.2. Hematit ve hedef pigmentin mikro yapısının incelenmesi 71

3.2. Hematitin Kimyasal Yapılarının İncelenmesi 77

3.2.1. Hematit ve hedef pigmentin demir oksit formlarının XRD analizleri 77

3.2.2. Hematit ve hedef pigmentin kimyasal kompozisyonları 77

3.3. Hematit ve Hedef Pigmentin Parça Boyutu Dağılımlarının İncelenmesi 79

3.3.1. Hematitin parça boyutu dağılımı 79

3.3.2. Hedef pigmentin parça boyutu dağılımı 81

3.4. Hematit ve Hedef Pigmentin Özelliklerinin Kıyaslanması ve Hematitin Geliştirilmesi Gereken Özelliklerinin Tespiti 82

3.5. Hematitin Klorür Miktarının Düşürülmesi Çalışmaları 84

3.5.1. Yüksek klorür miktarlı fraksiyonların ayrılması 84

3.5.2. Yüksek klorür miktarlı fraksiyonların ayrılması ile klorürün düşürülmesi yönteminin değerlendirilmesi 87

3.5.3. Klorürün ısıl işlem ile düşürülmesi ve ısıl işlemin diğer özelliklere etkisi 87

3.5.4. Isıl işlem ile klorürün azaltılması yönteminin değerlendirilmesi 91

3.6. Hematitin Pigment Kalitesinde Öğütülmesi Çalışmaları 92

3.6.1. Hematitin halkalı değirmen ile öğütme denemeleri 93

3.6.2. Hematitin dikey eksenli bilyeli değirmen ile öğütme denemeleri 94

3.6.3. Hematitin gezegen hareketli bilyeli değirmen ile öğütme denemeleri 96

3.6.4. Hematitin jet mill ile öğütme denemeleri 97

3.6.5. Öğütme denemelerinin özeti ve değerlendirilmesi 98

3.7. Hematitten Üretilen Kırmızı Demir Oksit Pigmentten Boya Üretimi 101

3.7.1. Pigment pastalarının hazırlanması 102

3.7.2. Boyaların stabilite testleri 105

3.7.3. Boya panellerinin hazırlanması ve özellikleri 106

3.7.4. Boya panellerinin mekanik testleri 107

3.7.5. Ovalama (Rub out) testi 108

3.8. Hükdop'un Renk Salınımı 110

3.8.1. Beş farklı parti Hükdop'un seçimi ve hazırlanması 111

3.8.2. Hükdop ile hedef pigment arasındaki renk farkı 112

3.8.3. Hükdop partilerinin renklerinin ortalamadan sapmaları 115

3.8.4. Hükdop'un renk salınımının değerlendirilmesi ve çalışmanın özeti 117

3.9. Hükdop'un UV Işığı ve Su Kondenzasyonuna Dayanım Testleri 118

3.10. Hükdop'un Nötral Tuzlu Su Sisi Korozyon Testi 120

3.11. Endüstriyel Ölçekli Boyalı Bobin (PPG) Üretimi 123
3.11.1. Endüstriyel ölçekli boyanın girdi kontrolleri 124
3.11.2. Boyama hattının temel özellikleri ve üretim parametreleri 125
3.11.3. Boyalı bobinin son kontrolleri 129
3.11.4. Boyalı bobinlerin doğal yaşlandırma testleri 130
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 136
4.1. Hematitin Karakterizasyon Sonuçları 137
4.2. Hematitin, Kırmızı Demir Oksit Pigmente (Kdop) Dönüştürülmesi 138
4.2.1. Klorür miktarının düşürülmesi 138
4.2.2. Hematitin pigment kalitesinde öğütülme sonuçları 140
4.3. Hükdop ile Yapılan Boyanın Analiz Sonuçları 140
4.4. Boyanın Galvanizli Panellerdeki Performans Sonuçları 142
4.4.1. Boya panellerinin mekanik testleri 142
4.4.2. Hükdop'un renk salınımı 142
4.4.3. Hükdop'un hızlandırılmış yaşlandırma test sonuçları 144
4.5. Endüstriyel Ölçekli Üretimler ve Sonuçları 146
KAYNAKLAR 147
ÖZGEÇMİŞ 164
DİZİN 167

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 1.1. Dünyanın en büyük 20 çelik üreticisi şirket 4
Çizelge 1.2. Akışkan yatak ve püskürtmeli tavlama arasındaki başlıca farklar..... 15
Çizelge 1.3. Doğal ve sentetik demir oksit pigmentler..... 24
Çizelge 1.4. Demir oksitlerin boya endüstrisindeki kalite standartları..... 24
Çizelge 1.5. Doğal ve sentetik demir oksit fiyat aralığı..... 26
Çizelge 2.1. Boyalara ait üretim reçeteleri..... 53
Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan test yöntemi ve standartları..... 54
Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal testlerde kullanılan diğer cihaz ve malzemeler..... 57
Çizelge 2.4. Boya ve boyalı metal test cihaz ve malzemeleri..... 58
Çizelge 2.5. Isıl işlem fırınının temel özellikleri 64
Çizelge 2.6. Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi değirmenlerin temel özellikleri 65
Çizelge 3.1. Hematit ve hedef pigmentin kimyasal kompozisyonları 78
Çizelge 3.2. Diğer kimyasal ve fiziksel özellikler..... 78
Çizelge 3.3. 12 farklı hematit partisinin elek analiz sonuçları..... 80
Çizelge 3.4. Hedef pigmentin parça boyutu dağılımı 81
Çizelge 3.5. Hematit ve hedef pigment özelliklerinin kıyas tablosu 83
Çizelge 3.6. Hematitin elek fraksiyonlarındaki klorür miktarları..... 85
Çizelge 3.7. Hematitin yüksek klorürlü fraksiyonlarının ayrılması..... 86
Çizelge 3.8. Isıl işlem ile hematitin klorür miktarındaki azalma miktarları 88
Çizelge 3.9. Isıl işlem ile hematitin pH değerindeki artış..... 89
Çizelge 3.10. Isıl işlem ile hematitin suda çözünebilen madde miktarındaki azalma 90
Çizelge 3.11. Isıl işlem ile hematitin nem miktarındaki azalma..... 91
Çizelge 3.12. 600 °C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem ile hematit içeriğinin değişimi..... 92

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.13. Halkalı değirmen ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları 93

Çizelge 3.14. Dikey eksenli bilyeli değirmen ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları .. 95

Çizelge 3.15. Gezegen hareketli bilyeli değirmen ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları 96

Çizelge 3.16. Jet mill ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları 97

Çizelge 3.17. Öğütme denemeleri özeti 99

Çizelge 3.18. Hazırlanan pastaların ezilme incelikleri 103

Çizelge 3.19. Boyaların stabilitesi sonuçları 105

Çizelge 3.20. Boya ve boyalı panel özellikleri 107

Çizelge 3.21. Boyalı panellerin mekanik test sonuçları 107

Çizelge 3.22. Ovalama testi sonuçları 109

Çizelge 3.23. Beş farklı hematit partisinden üretilen kdop özellikleri 112

Çizelge 3.24. Hükdop partilerinden üretilen full ton boyaların uzaysal CIE Lab renk değerleri ve ortalamanın hedef pigmentten sapması 113

Çizelge 3.25. Hükdop partilerinden üretilen beyaz tint boyaların uzaysal CIE Lab renk değerleri ve ortalamanın hedef pigmentten sapması 114

Çizelge 3.26. Hükdop partilerinden üretilen full ton boyada partilerin ortalamadan sapmaları 115

Çizelge 3.27. Hükdop partilerinden üretilen beyaz tint boyada partilerin ortalamadan sapmaları 116

Çizelge 3.28. UV ışığı ve su kondenzasyonu testi parlaklık sonuçları 119

Çizelge 3.29. UV ışığı ve su kondenzasyonu testi renk farkı sonuçları 120

Çizelge 3.30. Nötral tuzlu su sisi testi sonuçları (500 saat) 122

Çizelge 3.31. Boyama hattına alınmadan önce boya girdi kontrol test sonuçları 125

Çizelge 3.32. Endüstriyel boyalı bobin üretimine ait hat parametreleri 127

Çizelge 3.33. RAL 3009 boyalı bobin son kontrol sonuçları 130

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.34. Doğal yaşlandırma test şartları 131

Çizelge 3.35. Doğal yaşlandırma stant konumu için meteorolojik veriler 133

Çizelge 3.36. Doğal Yaşlandırma test sonuçları (Parlaklık değişimi) 134

Çizelge 3.37. Doğal Yaşlandırma test sonuçları (Renk değişimi) 135

Çizelge 4.1. Hükdop ve hedef pigment ile üretilen boyaların RUVx sınıfları 145

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. 2018 yılı en çok ham çelik üreten ilk10 ülke....3

Şekil 1.2. Türkiye'deki demir çelik tesislerinin bölgesel dağılımı (2018) 5

Şekil 1.3. 2012 yılı Avrupa'da çelik cürufu kullanım alanları 9

Şekil 1.4. Sürekli asitleme hattı akış şeması 11

Şekil 1.5. Akışkan yataklı ARP akış şeması 14

Şekil 1.6. Renklerin, dalga boyu eksenindeki dizilişleri....18

Şekil 1.7. Doğal (a) ve sentetik (b) demir oksit pigmentlerin kullanım alanları 25

Şekil 1.8. Tipik bir biyogaz tesisi akış şeması 32

Şekil 2.1. Bayferrox kırmızı demir oksit pigmentlerin baskın primer parçacık büyüklükleri 43

Şekil 2.2. Primer parçacıkların SEM görüntüleri ve renk tonlarındaki değişim....43

Şekil 2.3. Lazer kırınım yöntemi ile parça boyutu dağılımının ölçülmesi....45

Şekil 2.4. Asit rejenerasyon tesisinde hematitin oluşma mekanizması 47

Şekil 2.5. CIE Lab renk uzayı....50

Şekil 2.6. Sarı ve Kırmızı güllerin CIE Lab renk uzayında tanımları....51

Şekil 2.7. Fırında kullanılan paslanmaz çelik tamburun teknik resimleri....61

Şekil 2.8. Lab Compact CGS 10 Jet Mill yandan görünüşü 65

Şekil 2.9. Lab Compact CGS 10 Jet Mill üç boyutlu görünümü 66

Şekil 3.1. Hematitin XRD grafiği 77

Şekil 3.2. Hematitin ortalama parça boyutu dağılım grafiği....81

Şekil 3.3. Hedef pigmentin parça boyutu dağılım grafiği....82

Şekil 3.4. Hematitin elek fraksiyonlarındaki klorür miktarları grafiği 85

Şekil 3.5. Hematitin elenmesi ile uzaklaştırılacak klorür miktarına karşı uzaklaştırılacak malzeme miktarları grafiği 86

Şekil **Sayfa**

Şekil 3.6. Değişik sıcaklık ve süre ile klorürün azalma grafiği 88

Şekil 3.7. Değişik sıcaklık ve sürelerde pH değerindeki artış grafiği 89

Şekil 3.8. Değişik sıcaklık ve sürelerde suda çözünen madde miktarındaki azalma grafiği 90

Şekil 3.9. Değişik sıcaklık ve sürelerde nem miktarındaki azalma grafiği 91

Şekil 3.10. Öğütme havası basıncı ile öğütme verimi artışı grafiği 101

Şekil 3.11. Hematitten üretilen KDOP ve Hedef Pigmentten üretilen KDOP tiksotropi grafiği 104

Şekil 3.12. Boya dispersiyonunda aglomerat, agregat ve flokülatlar 108

Şekil 3.13. Hükdop partilerinden üretilen full ton boyada partilerin ortalamadan sapmaları grafiği 115

Şekil 3.14. Hükdop partilerinden üretilen beyaz tint boyada partilerin ortalamadan sapmaları grafiği 116

Şekil 3.15. NTSS Test panelinin hazırlanması 121

Şekil 3.16. Doğal yaşlandırma testinde parlaklık değişim grafiği 134

Şekil 3.17. Doğal yaşlandırma testinde renkteki değişim grafiği 135

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 1.1. Bessemer'in geliştirdiği tabandan üflemeli konverter 1

Resim 1.2. Elektrik Ark Ocağı 2

Resim 1.3. Değişik tür ve renkte pigmentler 18

Resim 2.1. Taramalı elektron mikroskobu 55

Resim 2.2. Rigaku Smartlab X-Ray Toz Difraktometresi (XRD) 56

Resim 2.3. ThermoFisher Scientific iCAP 7400 ICP-OES 56

Resim 2.4. Hach-Lange DR 5000 UV-Visible Spektrofotometre 57

Resim 2.5. Nötral tuzlu su sisi test kabini 59

Resim 2.6. Hızlandırılmış yaşlandırma test kabini 59

Resim 2.7. Fritsch sarsak elek sistemi 60

Resim 2.8. Malvern Mastersizer 3000 lazer difraksiyon parça boyutu dağılım cihazı 60

Resim 2.9. Fırın izolasyonunda kullanılan seramik elyaf battaniye 62

Resim 2.10. Fırın ısıtmasında kullanılan boru tip incoloy800 rezistans 62

Resim 2.11. Fırının çalışma pozisyonunda görüntüsü 63

Resim 2.12. Tambur yatay konumundayken fırının görüntüsü 63

Resim 2.13. Tambur tahliye konumundayken fırının görüntüsü 64

Resim 3.1. Hematitin yığın görünümü 67

Resim 3.2. Hematitin optik mikroskop görüntüleri – A. ve B. İçi boş kürecikler, C. Genel görünüm 68

Resim 3.3. Hematitin içi boş kürecikli yapısının SEM görüntüsü 69

Resim 3.4. Hematit küreciğinin iç çeperindeki kristallenmiş yapı (SEM) 70

Resim 3.5. Değişik parçacık yapısına sahip hematit görüntüsü (SEM) 71

Resim 3.6. Hematitin makro yapısından mikro yapısına doğru (A » B » C » D yönünde) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri 73

Resim **Sayfa**

Resim 3.7. Bayferrox 180 M kırmızı demir oksidin primer partikül yapısı 74

Resim 3.8. Hematitin primer partikül yapısı..... 75

Resim 3.9. Bayferrox 180 M kırmızı demir oksitteki düzensiz primer yapı örneği 76

Resim 3.10. Hematitteki düzensiz primer yapı örneği..... 76

Resim 3.11. Halkalı değirmen denemelerindeki kekleşme ve iç çepere yapışmalar 94

Resim 3.12. Dikey eksenli bilyeli değirmen denemelerinde kekleşen hematit numunesi... 95

Resim 3.13. Gezegen hareketli bilyeli değirmende kekleşen hematit numunesi..... 96

Resim 3.14. Grindometre ile ezilme inceliği tayini 103

Resim 3.15. Ovalama testi uygulanmış paneller..... 109

Resim 3.16. 500 saat NTSST uygulanmış test paneli 123

Resim 3.17. AkzoNobel Kemipol üretim tesislerinden bir görünüm 124

Resim 3.18. MMK Metalurji boyama hattına galvanizli bobinlerin yüklenmesi 128

Resim 3.19. MMK Metalurji boyama hattı son kat boya uygulaması..... 128

Resim 3.20. Üretilen RAL 3009 renkli poliester boyalı bobinler..... 129

Resim 3.21. Doğal yaşlandırma test standı 132

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
m^2	Metrekare
cm^2	Santimetrekare
cm^3	Santimetreküp
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
g	Gram
kg	Kilogram
s	Saniye
mbar	Milibar
MPa	Megapaskal
w/w	Ağırlıkça oran
N	Newton
Mt	Milyon Ton
ppm	Milyonda Bir
°C	Santigrat derece
%	Yüzde
C	Karbon
O	Oksijen
Fe	Demir
Si	Silisyum
Mn	Mangan

Kısaltmalar	Açıklamalar
YFC	Yüksek Fırın Cürufu
BOF	Bazik Oksijen Fırını
EAF	Elektrik Ark Ocağı
Kdop	Kırmızı demir oksit pigment
Hükdop	Hematitten üretilmiş kırmızı demir oksit pigment
RUVx	DIN EN 10169'a göre boyanın UV direnci sınıfı
D_x	% x'inin kendisinden küçük olduğu parçacık boyutu
CIE	Commission internationale de l'éclairage
CIELab	CIE renk uzayı sistemi
L	CIELab renk uzayında beyazlık-siyahlık ekseni
a	CIELab renk uzayında yeşillik-kırmızılık ekseni
b	CIE Lab renk uzayında mavilik-sarılık ekseni
E	CIE Lab renk uzayında bileşke renk
d	Fark (difference)
MÖ	Milattan Önce
MS	Milattan Sonra
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	X-Ray Diffraction
ICP	Inductively Coupled Plasma

1. GİRİŞ

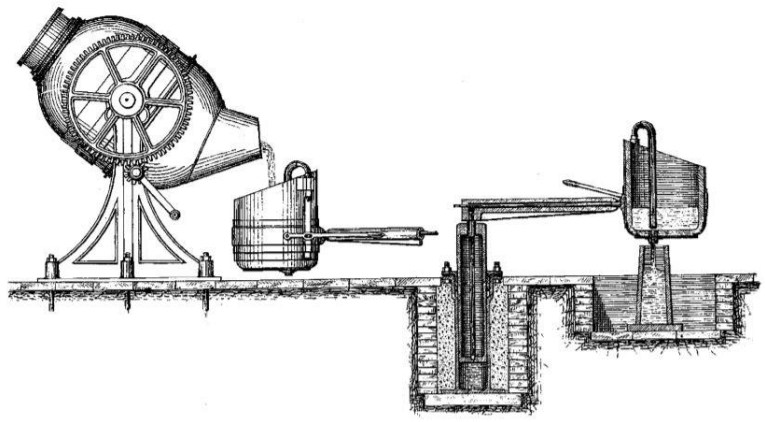
1.1. Demir Çeliğin Kısa Tarihi

Geleneksel olarak dünyanın en önemli ve eski üretim sektörlerinden biri Demir ve çelik endüstrisidir. Demir, 3.000 yıl kadar önce bile insanların kültür ve uygarlığının temellerinden biriydi ve insanlar cevherden demir elde etmeye çalışılıyordu. O zamanlarda bile demiri metalik olarak elde ederek kullanılır hâle getirmek için değişik teknikler deneniyordu.

Demirin kullanımının tarihi çok daha eski tarihlerde başlamış olsa da, Demir Çağı olarak tabir ettiğimiz MÖ 800'den itibaren demirin insan hayatına yoğun olarak girdiğini biliyoruz. Elimizde olan bugünkü bilgilere göre demir üretimi muhtemelen Anadolu'da ve kuzey Kafkasya'da başlanmıştır.

Su değirmenlerinin MS 10. yüzyılda kullanılmaya başlanması demirin üretiminde devrimsel bir etki yaptı. Bu dönemden sonra demir üretimi için suyun oluşturduğu güce yakınlık cevher yataklarına yakın olmaktan daha önemli bir hâle geldi. Bunun sonucu olarak izabe ocakları akarsuların vadilerine taşındı. Su değirmenlerinin ürettiği gücü kullanan körükler ile yüksek hava basınçları elde edilebilmesi, büyük fırınların inşa edilmesini ve eskisine göre çok daha yüksek üretim kapasitelerine ulaşılmasını mümkün hale getirdi.

Çeliğin seri imalatı Henry Bessemer tarafından 1856'da başlatıldı. Böylece, yüksek fırınlarda kok kömürü kullanılarak üretilen sıvı metal miktarlarındaki olağanüstü artışlar verimli bir çelik üretim yöntemi ile desteklenebiliyordu.

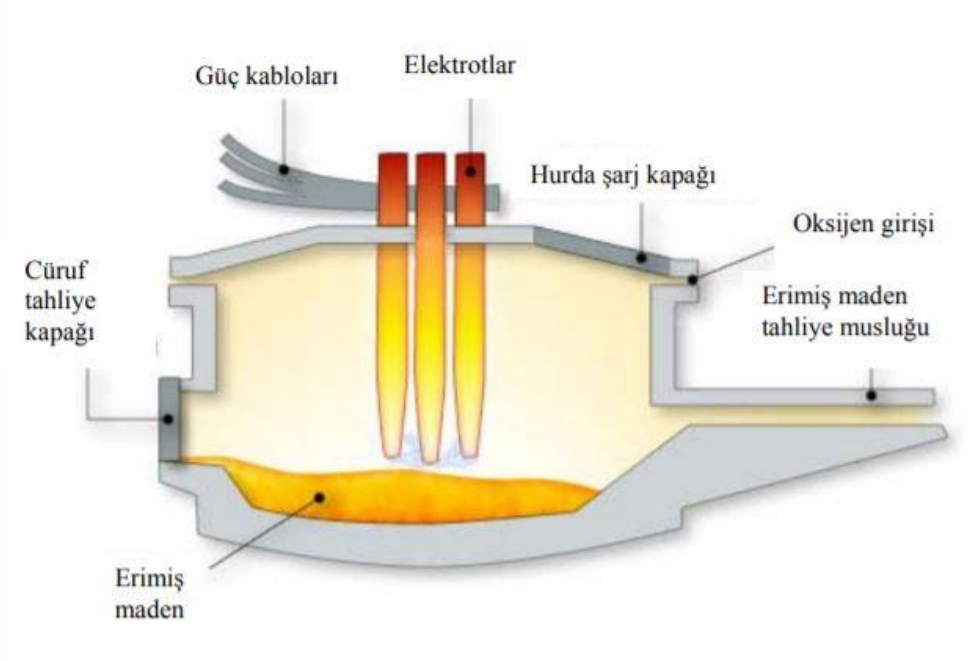


Resim 1.1. Bessemer'in geliştirdiği tabandan üflemeli konverter

Resim 1.1'de görülen Bessemer'in bulduğu yöntemde sıvı metale alttan hava üfleniyordu. Bu hava ile eser elementlerin ekzotermik bir yakılma ile kolayca ve hızla uzaklaştırılmasına olanak sunuyordu. Böylece sıvı çelik homojen olarak elde edilebiliyordu. Konverte adı verilen Henry Bessemer'in bu prosesi armudi bir fırında gerçekleştiriliyordu [1].

Fırın kapmamasındaki refrakter malzeme silisyum asidi içermekteydi. Bu asitli kaplama, çelik imalatı için, yalnızca oldukça seyrek olan düşük fosfor içerikli sıvı metalin rafine edilmesi açısından uygundu. İngiltereli S. G. Thomas 1879 yılında bazik dolomit kaplamalı bir konverter kullanarak yüksek fosfor içeren ergimiş metalin rafinasyonunu başardı [2]. Çelik üretimine yönelik başka bir etkili proses ise 1865 yılları civarında geliştirildi. Burada sıcak havayla ısıtılan ve sıvı metali ve/ya hurdayı çeliğe dönüştürebilen fırınlar kullanılıyordu. Dünyada açık hazneli fırın olarak bilinen bu teknik Almanya'da onu keşfedenlerin adıyla, Siemens-Martin yöntemi olarak ün kazandı.

İlk denemeleri 1850'li yıllarda başlayan çelik üretiminde elektrikle üretilen ısının kullanımı, elektrik enerjisinin ekonomik fiyatlarla ve yeteri kadar ve sunulabilir olması ile birlikte yaygınlık kazanmıştır.



Resim 1.2. Elektrik ark ocağı

Resim 1.2'de görülen elektrik ark ocakları günümüzde demir çelik imalatında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3]. Öteki yönteme nazaran daha ekonomik olan bu yöntemde sıvı çelik genellikle hurda çelikten elde edilmektedir. Elektrik ark ocağına hurda

çelik vinç yardımıyla aktarılır ve ocak kapağı kapatılır. Elektrotlarla iletilen elektrik güçlü bir ark oluşturmak suretiyle açığa çıkarılan ısı ile hurda eritilir. Bu proses esnasında kullanılan elektrik yaklaşık 100.000 nüfuslu bir şehrin bir günlük ihtiyacını karşılayabilecek miktardadır. Bir ark ocağı ile bir buçuk saatte 150 tondan fazla hurdayı eritmek mümkündür. Bir ton sıvı çelik üretimi için yaklaşık 7,3 GJ kadar enerji tüketimi gerçekleşir [4].

1.2. Dünyada Demir Çelik Sektörü

Son 100 yılın en istikrarlı büyüyen sektörlerinin başında hiç şüphesiz demir ve çelik endüstrisi gelmektedir. Bu endüstrinin sürekli büyüyen bir trend izlemesinin en önemli sebebi dünyadaki hemen hemen her tür gelişimin çeliği gerektirmesi ya da bir şekilde çelik kullanımı ile ilişkili olmasıdır. Ulaşım, turizm, eğitim, sağlık, ekonomi, sanayi ve daha birçok alandaki gelişim çok çeşitli ebat, kalite ve miktarlarda çelik kullanımı doğrudan ya da dolaylı olarak gerektirmektedir.

Dünya demir çelik üretiminde 2000 - 2018 yılları arasında iki kat artış sonucu, toplam 1,816 milyar tonluk bir üretim büyüklüğüne ulaşılmıştır [5]. 2000 yılında dünya çelik üretiminin % 15'lik kısmını üreten Çin Halk Cumhuriyeti 2018 yılında 928 milyon ton sıvı çelik üretim miktarı ile dünya çelik üretiminin % 50'sini gerçekleştirmiştir. Hindistan, İran ve ABD üretim paylarını artırırken Japonya, G. Kore ve Rusya gibi çelik üreticisi ülkelerin çelik üretimlerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır [5]. 2018 yılı itibariyle dünya çelik üretiminin %83'ünden fazlası, Şekil 1.1'de detayları verilen 10 ülke tarafından yapılmıştır.

Şekil 1.1. 2018 yılı en çok ham çelik üreten ilk10 ülke

Şekil 1.1'de "y.o.y." ifadesi yıldan yıla değişimi oklarsa değişimin yönünü ifade etmektedir.

Ülkelerden ayrı olarak dünyaca büyük ölçekli üretim gerçekleştiren en büyük 20 çelik üreticisi şirket ve güncel bilgiler ise Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Dünyanın en büyük 20 çelik üreticisi şirket

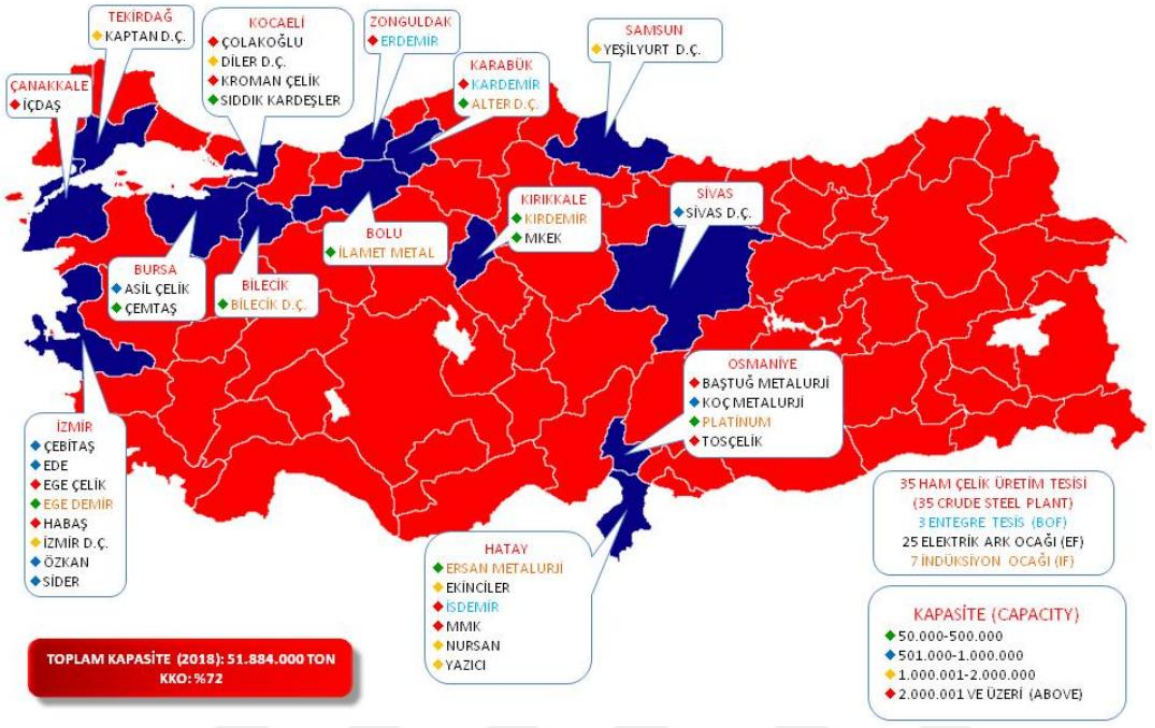
Sıra No	Şirket Adı	Kuruluş Yılı	Ülke	Üretim (Milyon Ton/2017 Yılı)
1	ArcelorMittal	2006	Lüksemburg- Hindistan	97
2	China Baowu Group	2016	ÇHC	65
3	Nippon steel and Sumitomo Metal Co.	1950	Japonya	47
4	HBIS Group	2008	ÇHC	45
5	POSCO	1968	G. Kore	42
6	Shangang Group	1975	ÇHC	38
7	Ansteel Group	1948	ÇHC	35
8	JFE Steel Co.	1950	Japonya	30
9	Shougang Group	1919	ÇHC	27
10	Tata Steel Group	1907	Hindistan	25
11	Nucor Co.	1905	ABD	24
12	Shandong Steel Group	2015	ÇHC	21
13	HYUNDAI Steel Company	1953	G. Kore	21
14	Jainlong Group	1999	ÇHC	20
15	Valin Group	1997	ÇHC	20
16	Maanshan Steel	1993	ÇHC	19
17	Novolipetsk Steel (NLMK)	1927	Rusya	17
18	Gerdau S. A.	1901	Brezilya	16
19	JSW Steel Ltd.	1982	Hindistan	16
20	Benxi Steel	1996	ÇHC	15

1.3. Türkiye'de Demir Çelik Sektörü

2018 yılında Türkiye 37,3 milyon ton çelik üretimi gerçekleştirerek, çelik sektöründe bir önceki döneme göre (37,5 milyon ton) ham çelik üretimi yaklaşık %0,6 oranında azaltmıştır. Türkiye üretimdeki düşüşe rağmen ham çelik imalatı sıralamasında, dünyada 8. sıradaki yerini korumuştur.

Türkiye'de, 2018 yılı itibariyle, demir cevherinden üretim yapan 3 adet Entegre Demir Çelik

tesisi ile hurdadan üretim yapan 31 adet İndüksiyon ve Elektrik Ark Ocaklı tesis bulunmaktadır [6]. Şekil 1.2'de söz konusu tesislerin bölgesel dağılımı görülmektedir.



Şekil 1.2. Türkiye'deki demir çelik tesislerinin bölgesel dağılımı (2018)

Türkiye'deki cevherden demir çelik üreten 3 tesis dışında tüm firmalar ark ocağı ya da indüksiyon ocağı ile elektrik enerjisi kullanarak hurdadan üretim yapmaktadır. Kuruluş sırasına göre bu üç cevherden üreten şirketler, Kardemir, Erdemir ve İsdemir'dir ve tümü kamu yatırımları olarak devreye alınmışlardır. Özel sektörün cevherden üretmek yerine hurda kaynaklı üretime yönelmesinin temel sebepleri, Türkiye'nin yerli cevher ve koklaşabilir kömür kaynaklarına sahip olmaması ile beraber bunlardan daha önemlisi cevherden üretim tesislerinin yatırım maliyetlerinin yüksek olmasıdır. 34 milyon ton gibi Çin'in 28'de biri büyüklüğündeki sıvı çelik üreticisi olan Türkiye'yi, dünyanın en fazla hurda ithal eden ülkesi durumuna sokmaktadır [7].

Genel olarak demir çelik üretiminin coğrafik yerleşiminin, Marmara Bölgesi, Hatay-Osmaniye Bölgesi ve İzmir Bölgesi olduğu Şekil 1.2'de görülmektedir. Demir çelik üretiminin bu dağılımındaki temel faktörler şunlardır:

- Tüketim merkezlerine yakınlık
- İşgücü ve yan sanayi gerekliliği
- Deniz başta olmak üzere raylı sistem taşımacılığı imkânları

1.4. Demir Çelik Üretiminde Ortaya Çıkan Yan Ürün ve Atıklar

1.4.1. Atık ve yan ürünün tanımı ve demir çelik sektörü

"Atık" tanımlanması konusunda birçok ulusal ve uluslararası ilgili kuruluş tarafından uzun yıllar boyunca üzerinde mutabakat sağlamakta güçlük çekilen bir kavramdır. Tanımlamanın zorluğu, çevresel etkilerinin yönetimi, uluslararası dolaşımının sınırlandırılması, ticari faaliyete etkisi, yasal mevzuat oluşturulması gibi bir dizi önemli alanı doğrudan etkiliyor olmasının yanı sıra gelişen teknolojik ve endüstriyel süreçlerle kapsamın sürekli değişiyor olmasıdır da [8]. Öte yandan "yan ürün" kavramının "atık" kavramına dayalı olarak tanımlanmak zorunda oluşu da konuyu karmaşık hale getirmektedir.

Tanımlamadan kaynaklanan ulusal ve uluslararası anlaşmazlıkların konuyu yoğun olarak mahkemelere ve Avrupa Birliği Atık Konseyine (The European Parliament Council on Waste) taşıması nedeniyle, Konsey, 1975 yılından 2006 yılına kadar bir çok sefer "atık" tanımında revizyonlar yapmıştır [9]. Konsey 2006 yılında, birçok tabloya atıf yaparak tanımladığı "atık" kavramı için öngördüğü en genel tanım "… sahibi tarafından atılan, atılması niyet edilen ya da atılması istenen malzeme ve nesnelerdir" şeklindedir. Yan ürün kavramı ise, "öncelikli amacı bu öğenin üretimi olmayan bir üretim işlemi sonucunda elde edilen ve atık olmayan madde veya nesnedir" şeklinde tanımlanmıştır [10].

Bu tanımlamalar çerçevesinden bakılarak bu çalışmaya konu olan asit rejenerasyon tesisinden (ARP) çıkan hematit bir yan ürün olarak değerlendirilmiştir.

Dünya ham demir çelik üretiminin önümüzdeki yıllarda 2 Milyar ton seviyeleri gibi müthiş bir rakama ulaşacağı öngörülmektedir. Demir ve çelikteki bu üretim büyüklüğü, doğal olarak onu istihdam, enerji yönetimi, çevre, genel ekonomi ve sürdürülebilirlik gibi diğer birçok alanı doğrudan ilgilendiren bir sektör haline getirmektedir. Bu çerçevede demir ve çelik üretimi sırasında ortaya çıkan atık ve yan ürünlerin katma değerinin arttırılması, çevresel etkilerinin azaltılması gibi konular tali bir çalışma alanı olmanın çok ötesinde değere sahip olmaktadır [8].

Demir ve çelik üretiminde başta yüksek fırın, ark ocağı ve pota ocağı cürufları olmak üzere, sıcak haddehane tufali, konvertör gazları, kok ve yüksek fırın gazları, atık ısılar, çinko potası cürufu (dross), atık yağlar, atık solvent ve boyalar, taşlama talaşları ve asit rejenerasyonu ile oluşan hematit gibi birçok yan ürün ve atık ortaya çıkmaktadır [11–15].

Türkiye demir ve çelik sanayisinde ortaya çıkan atıkların yönetimi Çevre ve Şehircilik bakanlığı tarafından incelenmekte ve yönetimi konusunda kılavuzlar yayınlanmaktadır [16]. Bunun haricinde demir çelik sektöründe atık yönetimi konusunda yapılmış birçok çalışmanın sunulduğu tezler ve makaleler literatürde bulunmaktadır [8].

Atıkların çevresel etkileri ve bunların giderilmesi çalışmalarının dışında, farklı sektörlerde katma değerli hammadde ve yarı mamul olarak değerlendirilmesi çalışmaları da azımsanmayacak sayılara ulaşmıştır.

1.4.2. Cüruflar

Cüruf, metal hurdalarının yada metal içerikli cevherlerin, eritilmesi ile oluşan ve metalden daha düşük yoğunluklu oksitler ve silikat kompleksleri olan ve yüzeyde toplanan bir yan ürün olarak tanımlanmaktadır [8]

Cüruflar pirometalürjik işlemlerde büyük miktarlarda ortaya çıkarlar ve geri dönüşümleri uygun proseslerle yapılmadığı ve kullanılmadıkları zaman ise büyük oranda atık yığınları oluştururlar. Artan endüstrileşme ile birlikte bu gibi yan ürün ve atıklar için depolama alanları gerekmekte ve bertaraf için gerekli maliyetler artmaktadır. Sahalar, bu atıklarla dolmakta, toprak, su ve hava kirliliği yaratan kaynaklar haline gelerek insan ve çevre sağlığına olumsuz etkiler yaratmaktadırlar [17].

AB'de ham çeliğin yıllık üretimi 170 milyon ton (Mt), Türkiye'de ise çelik üretimi tam kapasite durumunda yıllık 50 Mt civarındadır. Çelik imalatı prosesinde, üretimin %15-20'si kadar cüruf ortaya çıkmaktadır. Buna göre A.B. yılda 30 Mt ve Türkiye 9 Mt cüruf üretmektedir. Hindistan'da ise yaklaşık olarak yılda 18 MT demir cürufu üretildiği belirtilmektir [19]. Dünyada ise yılda toplam 400 milyon tondan fazla demir ve çelik cürufu oluşmaktadır [20]. Bunun da ötesinde, 2020'de dünya çelik üretiminin 1926 Mt olacağı tahmin edilmektedir ve bu miktarda cüruf için farklı uygulamaların oluşturulması gerekliliğini açıklamaktadır [18].

Çelik üretiminde ortaya çıkan cüruflara metalürjik cüruf denir. Genel olarak bu cürufları YFC ve BOF Cürufu ile EAF) Cürufunu içeren, çelikleştirme cürufları olarak iki kısımda ele almak mümkündür.

Yüksek Fırın Cürufları (YFC)

Bir yan ürün olan YFC, demir ve çelik tesislerinin yüksek fırın prosesleri sırasında oluşmaktadır. Yüksek fırın cürufları demir cevheri, kok, ve kireç gibi maddelerin 1450-1550 °C arasında indirgenmesi esnasında ortaya çıkmaktadırlar. Cürufun kimyasal içeriği, hammaddelerin türü, içeriği ve ergitme işlemlerine bağlıdır. Ayrıca cürufun miktarı da malzemeye bağlıdır [17].

Yüksek fırın cüruflarının bağlayıcı özelliği olduğu bilinmektedir. Yüksek fırın cürufu, Paris metrosu inşaatında kullanılmıştır (1889). YFC, çimento üretiminde katkı maddesi olarak ilk kez 1892'de Almanya'da ve 1896 yılında ise ABD'de kullanılmıştır. Beton katkı maddesi olarak kullanımı ise 1950 yıllardan sonra başlamıştır [21]. Yüksek fırın cürufu bir miktar demir içerir ve içindeki demirin üretimde geri kazanımı önemlidir. Bu nedenle demir ve çelik imalatı haricinde cüruflardan da geri kazanım ile metal elde edilmektedir [8].

Hava ile soğutulmuş YFC'nin bazı kullanım alanları bulunmaktadır. beton yol agregası, yol temel ve alt temel malzemesi, kayma direnci yüksek agrega olarak kar ve buz ile mücadele, asfalt betonu agregası, demiryolu blastı, stabilizasyon malzemesi, yapısal dolgularda dolgu malzemesi olarak kullanımı bu kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir. YFC, Portland Çimentosu ile birlikte kullanıldığında bağlayıcılık özelliği oluşturmaktadır. YFC'nun, fiziksel ve mekanik olarak beton özelliklerine olumlu katkılarının olduğu bilinmektedir [17].

Çelikleştirme Cürufları

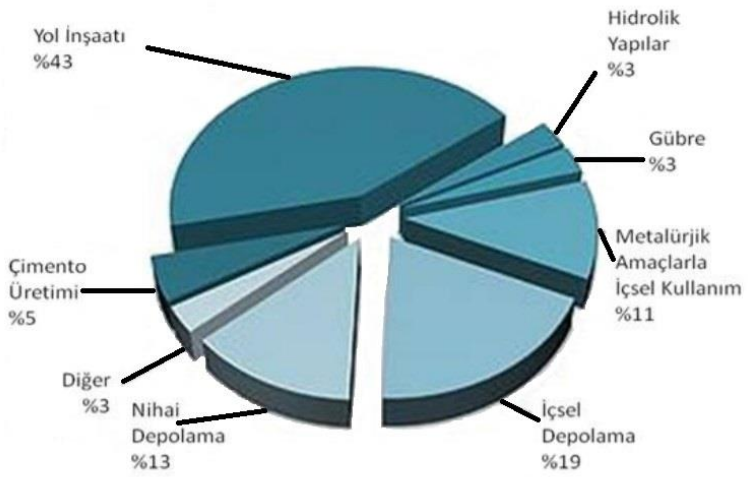
Bazik Oksijen Fırını Cürufu (BOF Cürufu) ile Elektrik Ark Ocağı Cürufu (EAF Cürufu) çelikleştirme cürufları olarak bilinmektedir [22]. Çelik cürufu farklı besleme malzemesi ve ergitme koşulları sonucu oluşan, değişik bir aralıktaki kimyasal ve mineral bileşimi olan demirden çelik yapılmasının bir yan ürünüdür. YF cürufları oksidasyon (yükseltgenme) prosesi ile elde edildiklerinden, çelikhane ve EAF cüruflarına nazaran çeşitli değerli elementler açısından daha zengindirler [17]. Çelikleştirme cürufları temel olarak SiO_2, CaO, Fe_2O_3, FeO, Al_2O_3, MgO, MnO ve P_2O_5 gibi bileşiklerden oluşmaktadır.

Cürufların kullanım alanları

Cürufların ana kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Karayolu ve demiryolu dolgu malzemesinde
- Klinker üretimi için çimentoda
- Beton agregası olarak
- Düşük dayanımlı kilit ve yer taşında

Türkiye'deki cürufun hangi alanlarda hangi oranlarda kullanıldığı konusunda yeterli veri olmamakla birlikte, Avrupa'daki kullanım oranları ile paralellik arz ettiği düşünülmektedir. Şekil 1.3'te ise 2012 yılı itibariyle Avrupa'da üretilen cürufun hangi alanlarda ne oranda kullanıldığını gösteren grafik görülebilir [22].



Şekil 1.3. 2012 yılı Avrupa'da çelik cürufu kullanım alanları

1.4.3. Tufal

Cüruf ile birlikte sıcak haddeleme tufali de demir çelik imalatında oluşan atık ve yan ürünlerden üzerinde çokça çalışma yapılmış olanlardan biridir. Metalin sıcak haddelenmesi sırasında yüzeyinde oksijen ile temas eden kısımlarda demirin oksitlenmesi ile oluşan tufal kırıkları işletmeler tarafından biriktirilerek satılmaktadır.

Bu malzemenin katma değerinin arttırılması yönünde yapılan çalışmalar sonucunda tufal, çimento, gübre, sinter hammaddesi, demir oksit üretimi, refrakter yapımı, ferro-alyaj

üretimi, katalizör üretimi, yol dolgu malzemesi ve elektrot yapımı gibi birçok ürün ve işlemde kullanılır hale getirilmiştir [23–30].

1.5. Demir Çelik Sanayisinde Asitleme Prosesi

Yassı çelik üretimi sırasında, yüksek sıcaklık şartlarında metalik demir oksitlenerek sıcak haddelenmiş sac (sıcak sac) yüzeyinde tufal olarak adlandırılan bir demir oksit tabakası oluşturur [31]. Eş. 1.1, 1.2 ve 1.3'te verilen oluşma mekanizması ile meydana gelen bu oksit tabakasının çoğunluğu wüstittir ve bir miktar da manyetit ve hematit formlarını içerir [32].

$$Fe^0 + 1/2\ O_2 \rightarrow FeO \text{ (wüstit)} \quad (1.1)$$

$$3Fe^0 + 2\ O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \text{ (manyetit)} \quad (1.2)$$

$$2Fe^0 + 3/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \text{ (hematit)} \quad (1.3)$$

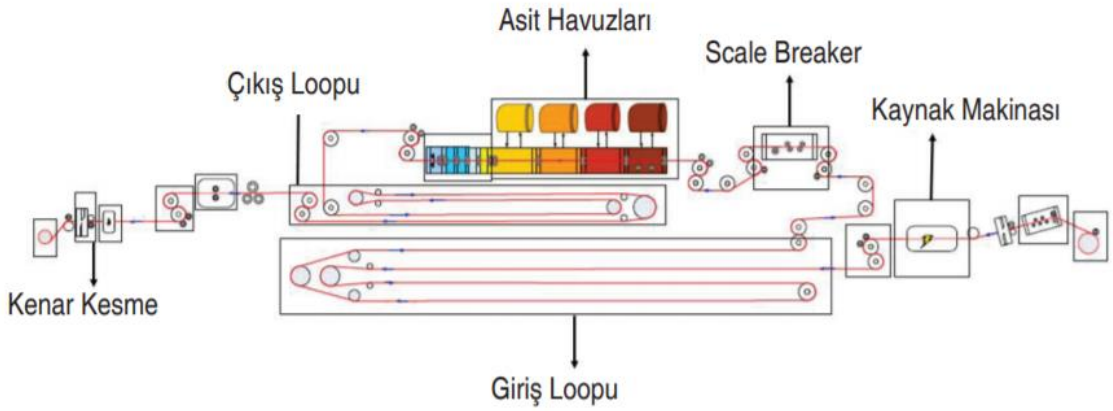
Sıcak saclar boru ve makine imalatı gibi bazı sektörlerde doğrudan kullanılabilecekleri gibi, soğuk haddeleme, galvanizleme, krom kaplama, kalay kaplama ve boyama gibi sonraki işlemlere tabi tutulduktan sonra da kullanılabilirler. Belirtilen bu sonraki işlemlere tabi tutulacak sıcak sacların yüzeyindeki tufal tabakasının uzaklaştırılması gerekir. Asitleme hatları sac yüzeyindeki tufalın asidik sıyırma ile uzaklaştırılmasını sağlayan tesislerdir [33].

İlk sürekli asitleme hattının patenti US1544506 A (Tytus, 1925) yayınlanma numarası ile 30 Haziran 1925 tarihinde John B. Tytus tarafından alınmıştır. Karbon çelikleri için kullanılan asitleme hatları genel olarak dört başlık altında incelenebilir. Bunlar:

- İt-çek (Push-Pull) Asitleme Hattı
- Yarı-Sürekli Asitleme Hattı
- Sürekli Asitleme Hattı
- Sonsuz Asitleme Hattı

Sürekli asitleme hatlarında ardışık bobinler birbirlerine kaynaklanarak asit havuzundan geçirilirler. Girişte kaynağın yapılması için gerekli olan giriş ilerlemesindeki durma esnasında prosesteki akışın devam etmesi amacıyla giriş loopu adı verilen bir depolama sistemi vardır. Benzer şekilde, çıkışta da bobinin sistemden koparılması süreci yaşanırken gerçekleşen durma sırasında prosesteki akışın devam edebilmesi için çıkış loopu olarak

anılacak bir depolama sistemi bulunur. Bu looplar, Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi, hareketli merdane sistemleriyle çalışırlar ve bu merdanelerin hareketleriyle looplar bobinin hat dışındaki kısımlarının durmasını sağlayacak şekilde dolup boşalırlar.



Şekil 1.4. Sürekli asitleme hattı akış şeması

Giriş mandrele yüklenen bobin, mandrelin dönmesi ile açılır ve roller yardımı ile doğrultucuya (flattener) yönlendirilir. Doğrultucuda bobinin baş ve sonlarındaki dalga giderilir, düzleştirilir. Doğrultucu sonrasında giriş makasta bobinin uygunsuz kısımları doğranarak bobin başı kaynağa hazırlanır. Bir önceki bobinin sonu ile arkadan gelen bobinin başı, kaynak makinasında alın alına kaynatılır ve kaynağın üzerinde bulunan cüruflar düzeltme (trim) bıçaklarıyla temizlenir. Kaynaklanan bobinler, giriş loopuna gönderilir. Giriş loopundan çıkan bobin, tufal kırıcı (scale breaker) makinasına gelir. Tufal kırıcı giriş ve çıkışındaki ana merdaneler arasında gerilen sacın üzerine, iş rolleri tarafından uygulanan dikey kuvvetlerin etkisi ile bobin yüzeyinde bulunan tufaller mekanik olarak kırılır ve %3'e kadar verilen uzama ile sıcak hadde kaynaklı oluşan kenar dalgaları minimize edilir.

Tufal kırıcıdan çıkan bant, asit banyolarından geçirilerek HCl ile temizlenir. Banyo sıcaklıkları ve asit konsantrasyonu belirli aralıklarda tutulur. Sac yüzeyinde, sacın kalitesi, sıcak haddeleme ve sarılma sırasındaki sıcaklığı gibi bir takım parametrelere bağlı olarak 40 ila 60 g/m^2 aralığında değişen miktarlardaki tufal asit ile sıyrıldığından, bobin ağırlığının bir bölümünü kaybeder. Asit banyolarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar, Eş. 1.4, 1.5, ve 1.6'da verilmiştir [34].

$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O \quad (1.4)$$

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O \quad (1.5)$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O \quad (1.6)$$

Bu reaksiyonlar sonucunda asit tanklarındaki HCl miktarı azalırken, solüsyonda Cl^-, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının konsantrasyonu hızla artar. Başlangıçta 180 g/l civarında olan HCl konsantrasyonu 50 g/l'nin altına düşerken, başlangıçta asit solüsyonunda bulunmayan Fe^{2+} ve Fe^{3+}'nın konsantrasyonu 120 g/l'nin üstüne çıkar ve artık bu solüsyon bobin yüzeyindeki tufalin uzaklaştırılması için yeterince etkili değildir. Demirce zenginleşerek tufal sıyırma etkisini yitirmiş bu asit solüsyonuna kirli asit denir. Orta ölçekli bir asitleme hattının oluşturduğu yıllık kirli asit miktarı binlerce tondur ve bu solüsyonun doğaya ya da denize deşarjı çevresel etkilerden dolayı birçok ülkede yasaktır [35]. Bu nedenle asitleme hattı işleten firmalar için bu kirli asidi geri dönüştürmek, hem çevresel etkileri nedeniyle hem de HCl'nin yeniden kazanımıyla elde edilecek tasarruf nedeniyle bir zorunluluktur.

1.6. Asit Rejenerasyon Tesisi (ARP)

Asitleme hatlarında oluşan kirli asit rejenerasyon tesislerinde (Acid Regeneration Plant, ARP) yaklaşık ağırlıkça %18'lik HCl olarak yeniden elde edilerek, asitleme prosesinde tekrar tekrar kullanılabilir duruma getirilerek, çevresel etki azaltılmış olur. Bu rejenerasyon prosesinin yan ürünü olarak ortaya çıkan katı demir oksit (Fe_2O_3) ise demir cevheri işleyen tesislerin sinter proseslerine katılarak demir kaynağı olarak kullanılır ya da ferrit ve magnet üretim tesisleri için hammadde olarak satılabilir.

Asit rejenerasyonu için en yaygın olarak kullanılan iki proses vardır. Bunlardan biri akışkan yataklı rejenerasyon diğeri ise püskürtmeli tavlama (Ruthner metodu) yöntemidir. Bu çalışmada kullanılan hematit püskürtmeli tavlama yöntemi ile elde edilmiştir.

1.6.1. Akışkan yataklı asit rejenerasyon tesisleri

Akışkan yataklı asit rejenerasyon prosesi, kirli asidin ısıtılmış bir ocağa pulverize olarak püskürtülerek oksijenle reaksiyonundan katı granüle Fe_2O_3(k) ve HCl (g) elde edilmesi işlemidir. Reaksiyon için 400 - 700 °C aralığında sıcaklık gerekmektedir. Gaz fazındaki HCl su ile tutularak (absorplanarak) rejenere asit (% 18 w/w) elde edilir. Bu asit ise yeniden kullanılmak üzere asitleme hattına gönderilir. Absorplama sıvısı asitleme hattında durulama suyu olarak kullanılmış asidik solüsyon kullanılır. Proses, deriştirme, kavurma, absorplama ve ekzost gazını arıtma basamaklarından oluşur.

Derişimin arttırılması:

Asitleme hattından gelen ve demir klorür içeren kirli asit ventüri buharlaştırıcıya (evaporator) beslenir ve reaktörden gelen kavurma gazı ısısı kullanılarak buharlaştırılarak derişimi arttırılır. Ventüri evaporatörden gelen ürün içerisindeki sıvı ve gaz fazları ayrıştırıcıda (separatörde) birbirinden ayrılır, sıvı faz evaporatöre döner ve gaz fazı, absorplama kulesine gönderilir. Kirli asidin % 25-30 kadarı burada buharlaşır ve kavurma gazı 92-96 °C sıcaklıklara kadar soğur. Küçük partiküller halindeki toz kavurma gazından uzaklaştırılır.

Kavurma işlemi:

Deriştiriciden gelen derişik kirli asit 4-10 bar basınçla tepesinden reaktör içerisine püskürtülerek brülörden gelen yanma gazları ile temas eder. Demir klorür oksijen ve su ile reaksiyona girerek Eş. 1.7 ve 1.8'de verilen pirohidrolitik reaksiyonlarla katı granüle demir oksit (Fe_2O_3) ve gaz fazındaki HCl oluşur.

$$4\ FeCl_2 + 4\ H_2O + O_2 \rightarrow 8\ HCl + 2\ Fe_2O_3 \quad (1.7)$$

$$2\ FeCl_3 + 3\ H_2O \rightarrow 6\ HCl + Fe_2O_3 \quad (1.8)$$

Gaz fazındaki HCl, reaktörün tepesinden buhar ve yanma gazlarıyla birlikte alınır. Katı granüle demir oksit ise konik reaktör tabanında çöker ve bir depoya pnömatik olarak taşınır. Reaktör içerisinde sıcak girdap oluşturacak şekilde teğetsel olarak monte edilmiş brülörler tarafından doğrudan ateşlenir. Reaktör içindeki sıcaklık, reaktörün değişik kısımlarında 700 ila 370 °C arasında değişiklik gösterir. Siklondan gelen gazlar bir ventüri tutucudan (scrubber) geçirilerek sıcaklığı 400 °C'ten 100 °C civarlarına düşürülerek soğumuş olarak absorpsiyon kolonuna gönderilir.

Absorplama:

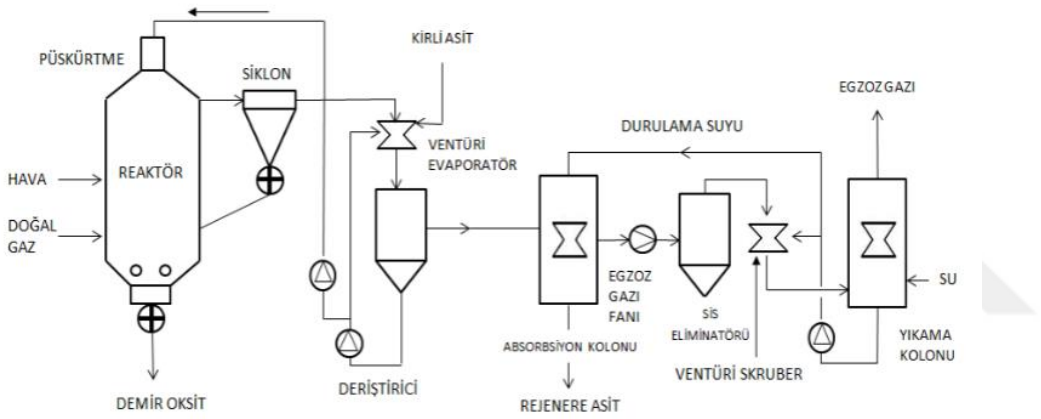
Evaporatörden absorplama kulesine geçen soğutulmuş kavurma gazındaki HCl, kulenin üst kısmından HCl gaz akışına ters yönde verilen durulama suyunda adiyabatik olarak absorplanır. Böylece %17 - %19 konsantrasyona sahip rejenere Hidroklorik asit elde edilmiş olur. Rejenere asit sürekli olarak absorpsiyon kulesinin altından alınır ve pompalanır. Geriye kalan gaz atılmadan içerisindeki klor tutulur.

Atık gazın arıtılması:

Kavurma gazı sistemdeki çekiş fanı ile iletilir. Gaz kaçakları, otomatik olarak çalışan bu fanlar yardımı üst akıştaki negatif basıncın düzenlenmesi ile engellenir. Soğutma suyu yıkaması ile fanlardaki tıkanmanın engellenmesi, atık gazdan HCl arıtma ve fanların soğutulması gibi işlemler yapılır.

Son yıkayıcılar, birçok sistemde temizleyiciler (ventüri) gibi yaş yıkayıcılar ile yıkayıcı kolonlarından ibarettir. Atık gazdaki çok düşük konsantrasyonlu Hidroklorik asit ve toz partikülleri suda tutularak atık gazdan alınır [36].

Tipik bir akışkan yataklı ARP akış şeması Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Akışkan yataklı ARP akış şeması

1.6.2. Püskürtmeli tavlama (Ruthner metodu) asit rejenerasyon tesisleri

HCl için diğer rejenerasyon yöntemi, püskürtmeli (sprey) tavlama (roasting) prosesidir. Bu yöntem Ruthner prosesi olarak da bilinmektedir. Sprey roasting yöntemi ile akışkan yatak prosesi arasında, ekipman farklılıkları dışında ciddi bir fark yoktur. Sprey roasting yönteminde $FeCl_2$ ve $FeCl_3$'ün (demir klorürün) ve suyun ayrışması yine pirohidrolitik olarak 450 °C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Derişimin arttırılması akışkan yataklı sistemdeki ile aynı mantıkla yapılır. Derişik kirli asit üstten ateşleme reaktörüne tekrar püskürtülür. Demir klorür ($FeCl_2$ ve $FeCl_3$) akışkan yatak prosesinde olduğu gibi burada da Eş. 1.7 ve 1.8'de verilen pirohidrolitik reaksiyonlarla gaz fazındaki Hidroklorik aside dönüştürülür. Fakat burada gri granüle değil toz formunda kırmızı hematit oluşmaktadır.

Kırmızı toz Fe_2O_3, reaktör tabanında birikir ve buradan değişik metotlarla toz hematit silolarına nakledirlir. Gaz fazındaki hidroklorik asit, yanma sonucu oluşan gazlar ve su

buharı ile birlikte buharlaştırıcı ve sonra da absorpsiyon kulesine gider. Kırmızı toz hematit kalitesi işletme stratejisi ve prensiplerine bağlı olarak değişen oranlarda klorür içerebilir. Burada da akışkan yataklı sistemde olduğu gibi rejenere hidroklorik asidin derişimi % 18 civarındadır.

1.6.3. Akışkan Yataklı ve püskürtmeli tavlama metotları arasındaki farklar

Her iki yöntem de HCl'nin %18 (w/w) civarındaki bir derişim ile geri kazanımını sağlar ve yan ürün olarak katı demir oksit (Fe_2O_3) ortaya çıkartır. Bununla birlikte akışkan yataklı tesisler granüle demir oksit üretirken püskürtmeli tavlama ile çalışan tesisler ise kırmızı toz demir oksit üretiler. İki yönteme ilişkin farklılıklar Çizelge 1.2'de verilmiştir [37,38].

Çizelge 1.2. Akışkan yatak ve püskürtmeli tavlama arasındaki başlıca farklar

	Akışkan Yatak	Püskürtmeli Kavurma
Reaktör Tipi	Silindirik Yataklı Reaktör	Dikey Reaktör
Reaktör Sıcaklıkları (°C)	800	450
Yan Ürün	Siyah Granüler Demir Oksit	Kırmızı Toz Demir Oksit
Ortalama Yan Ürün Boyutu	7 mm	146 µm
İşletme Maliyeti	Standart	% 25 daha az
Kirli asit işleme kapasitesi	10000 (l/saat)	22000 (l/saat)

1.7. Pigment

Bu çalışmanın bir yönü sektördeki asit rejenerasyon hatlarından yan ürün olarak çıkan hematit ve dolayısıyla demir çelik sanayisi iken, diğer bir yönü de bu yan ürünün dönüştürüleceği pigment ve boyar madde sanayisidir. Çalışmanın uygulama kısımlarına geçmeden önce pigmente, pigment sanayisine ve bu sanayinin oluşturduğu sektöre göz atmak gerekmektedir.

1.7.1. Pigmentin kısa tarihi

Tarih öncesi çağlardan bu yana insanoğlunun renklerle ilişkisi olagelmiştir. Doğal mineraller insanların kullandığı en eski pigmentlerdir. Bilinen en eski pigment türleri, mağara duvarlarının boyanmasında kullanılan ve 30 bin yıl öncelerine tarihlenebilen demir oksit pigmnetler ve oksit içerikli toprak olan ochre'dır (okra). İnsanların bu pigmentleri süslenmek, çömlekçilikte ve değişik estetik amaçlarla kullandıklarını arkeolojik bulgular

ortaya koymaktadır. İlk kullanılan renkler demir ve manganez cevherlerinin karıştırılarak yakılmasından elde edilen kırmızı, siyah ve menekşe tonlarıdır. Bunların dışında karbon siyahı olarak bilinen siyah pigment de tarih öncesi çağlardan beri insanların odunu yakarak elde ettikleri bir başka pigmenttir [39, 40].

Babil ve Mısır medeniyetlerinde boyamacılık, cam işçiliği ve kumaş boyama teknikleri ileri düzeyde idi. Yapay ultramarin kalsiyum ve bakır silikatlardan üretilen Ultramarine mavi şuanda bile Mısır mavisi adı ile kullanımı devam eden bir pigmenttir. Antimon sülfür (SbS) ve kurşun sülfür (PbS) galen siyahı olarak, cinnebar (HgS) kırmızı renkli pigment olarak, kobalt alüminyum oksit ise mavi pigment olarak kullanılırdı [41].

4. ve 6. Yüzyıllar arasındaki kavimler göçü döneminden Orta Çağ sonrasına kadarki dönem arasında pigment teknolojilerinde, tekstil boyamacılığı ve Naples Sarı pigment kullanımı haricinde önemli bir ilerleme olmadı [42].

Bu dönem sonrasında pigment teknolojileri alanındaki ilk hareketlilikler Rönesans hareketleri döneminde başladı. Carmen Kırmızısı (Deep Red) Meksika kökenlidir fakat İspanyollar ile meşhur oldu. Kobalt içerikli mavilerin camda kullanımı ise Avrupa'da yaygınlaştı. Daha sonraki dönemlerde hayvan atıkları, bazı böcekler ve yumuşakçalar gibi sıradışı biyolojik kaynaklardan pigment üretimi sağlanmaya başladı. Ancak bu kaynaklardan üretilecek renk paleti oldukça dar, miktar az ve üretim süreçleri de oldukça zordur. Mesela Tyrian Moru (Sur moru) olarak bilinen renk bir tür salyangozdan üretilmekteydi. [40, 42].

İlk modern yapay pigment olan Prusya Mavisi 1704 yılında yanlışlıkla üretildi. Fransız laciverti grandramin, lapis lazuli ve sarımen mavi 19. yy. içerisinde yoğun şekilde mavi ton ihtiyacını karşılamak üzere sentetik olarak üretildirler. Organik olarak W. H. Perkin tarafından 1856 yılında sentezlenen ilk pigment anilin moru olarak bilinen mauvine'dir ve Perkin leblebi olarak da anılır. 20. yy.'dan günümüze doğru gelindiğinde artık doğal pigmentlerin yerini büyük ölçüde sentetik pigmentler aldı ve pigment sektörü devasa büyüklüklere ulaştı [43].

1.7.2. Pigmentin yapısı ve özellikleri

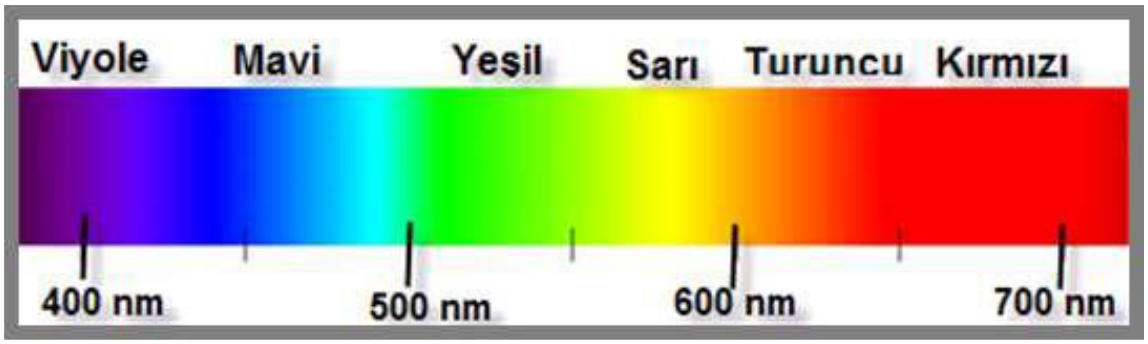
Bütün doğal ve yapay renkleri oluşturan moleküllere "pigment" adı verilir. Pigment molekülleri, belli bir enerji ile harekete geçerler. Renklerin oluşmasındaki tüm aşamalarda ışığın etkisi vardır. Pigmentlerle ışık arasında da ilişki vardır. Güneş ışığı, canlılardaki renk

molekülleri veya pigment molekülleri için önemli ve gereklidir. Bir pigment, dalga boyunun seçici absorpsiyonu (emme) sonucu yansıyan veya iletilen ışığın rengini değiştiren bir maddedir. Bu fiziksel süreç, bir maddenin ışık yayan flüoresan ve fosforesans gibi çeşitli parlaklık formlarından farklı bir süreçtir. Birçok malzeme belirli dalga boylarını seçici olarak emer [44].

Pigmentler, kendilerine ulaşan ışığın renk enerjisini elektrik sinyaline çevirirler. Pigmentlerin en önemli eylemi budur. Başka bir ifadeyle; insanın gözünde renk olarak gördüğü her şey aslında gözdeki özel pigment moleküllerinin bir tepkimesidir. Pigment molekülleri, kendilerine gelen ışığın dalga boyunu elektrik sinyaline çevirerek beyne iletir. Beyin de bu sinyallerin renk olarak algılar [45]. Çevremizdeki görünür ışığın sahip olduğu enerji düzeyi, canlıların ciltlerinde, derilerinde, tüylerinde, kürklerinde, pullarında veya yüzeylerinde bulunan pigment moleküllerini harekete geçirmek için gerekli enerji düzeyine eşittir. Belirli renklere karşılık gelen ve görünür ışığın aralığı içinde olan dalga boyları bu pigmentleri harekete geçirerek canlıların üzerindeki renklerin oluşmasını sağlar. Bitkiler ve çiçeklerdeki renk çeşitliliği de, bünyelerindeki pigment moleküllerinin ışığa karşı verdiği tepkinin bir sonucudur [46].

Pigmentler, görünür ışığın belirli dalga boylarını seçici olarak emdikleri ve yansıttıkları için renkler görünür. Beyaz ışık, 375-400 nanometre ile 760-780 nanometre arasındaki bir dalga boyundaki görünür ışığın tüm spektrumunun eşit karışımıdır. Bu ışık bir pigmentle karşılaştığında spektrumun parçaları pigmentin molekülleri veya iyonları tarafından emilir. Diğer dalga boyları veya spektrumun parçaları yansır veya dağılır. Yansıtılan ışık tayfı bir renk görünümü oluşturur. Pigmentlerin görünümü ışık kaynağının rengiyle yakından ilişkilidir. Güneş ışığı yüksek bir renk sıcaklığına ve eşit bir spektruma sahiptir. Bu sebeple gün ışığı, beyaz ışık için standart olarak kabul edilir. Yapay ışık kaynaklarında ise, spektrumlar bazı bölümlerde yüksek ve alçak olarak bulunur. Bu koşullar altında pigmentler de farklı renklerde görünür ve renk aralıkları oluşur [44]. Saf pigment, beyaz ışığın çok azını dışarı bırakır ve çok doygun bir renk üretir. Bununla birlikte çok miktarda beyaz bağlayıcı ile karıştırılan az miktardaki pigment, beyaz ışığın kaçak olması sebebiyle solgun veya doymamış olarak görünür.

Pigmentlerin dalgaboyu eksenindeki dizilişleri Şekil 1.6’da verilmiştir.



Şekil 1.6. Renklerin, dalga boyu eksenindeki dizilişleri

Pigmentlerin üretiminde aranan özellikler şunlardır; ultraviyole ışınlara karşı dayanıklılığı, ısı kararlılığı, düşük toksidite, renk verme mukavemeti, boyanması, dağılımı, şeffaflığı veya opaklığı, alkalilere ve asitlere karşı direnci, kimyasal olarak inertlikleri [43].

Pigmentler, küçük partikül büyüklüğüne sahip bir çözücüde veya bir bağlayıcıda çözünmeyen ancak boyanın temel taşlarından biri olup film vermeyen ama filmin içerisinde yer alan organik veya inorganik yapıda olan, renkli veya renksiz kimyasallardır. Değişik tür ve renkte pigmentler Resim 1.3'te verilmiştir.

Resim 1.3. Değişik tür ve renkte pigmentler

20. yüzyılda pigmentler genişleyen, bilimsel bir buluş konusu hâline geldi. Son 50 yıldır yapay renkli pigmentler, kadmiyum kırmızısı, manganez mavisi, molibden kırmızısı ve bizmutla karışık oksitler pazardaki yerini aldı. Anatas ve rutil yapılarıyla titanyum dioksit,

çinko oksit yapay beyaz pigmentlerden olup dolgu maddeleri olarak kullanılmaya başlandı. Luster pigmentleri artan bir öneme sahip oldu [47].

Boyanın sürüldüğü yüzeyi örtme gücü doğrudan pigmentlerin özellikleri ile ilgilidir. Örtme gücünü etkileyen iki önemli faktör bulunmaktadır. Bunlar kırılma indisi ve tanecik boyutudur.

Kırılma indisi birimsiz bir değer olup ışığın boşluktaki hızının maddenin içindeki hızına oranıdır. Işık en yüksek hızına boşlukta ulaştığından kırınım indisi her zaman birden büyük bir sayıdır. Pigmentler kendi içinden geçen ışık ile ne kadar çok etkileşimde bulunursa ışığın yolunu da o kadar çok saptırır [49].

Pigmentin kullanılacağı yapı içerisindeki (özellikle boya formülasyonlarında) örtücülük özelliklerinin tasarlanmasında kullanılacak pigmentin kırılma indis değerinin bilinmesi ve değerlendirilmesi önem arzeder. Pigmentin kırılma indis değerinin değerlendirilmesinde değişik yöntemler vardır [50].

Örtme gücünün üzerinde önemli diğer bir özellik de ışığın pigment tarafından saçılmasıdır. Işığın dalga boyu ile tanecik boyutu, ışığın saçılmasında önemli iki parametredir.

Taneciğin boyutu ışığın dalga boyu ile uyumlu değilse renkli boyalarda bulunan beyaz pigmentler renkte kaymalara neden olmaktadır. Büyük boyutlu tanecik rengi kırmızıya, olması gerekenden daha küçük boyutlu olan tanecik ise rengi maviye kaydırır. Beyaz boyalarda ise bu durum örtme gücünü azaltır. Pigment taneciklerinin geometrik şekilleri de boyaların özelliklerini etkilemektedir [51].

İğne yapılı pigmentler (çinko oksit) boyanın mekanik özelliklerini artırır. Yapraksı pigmentler de boyanın mekaniksel özeliklerini artırmaktadır. Yapraksı pigmentler sürülen boyada balık pulu gibi üst üste yığılarak yapının sağlamlaşmasına neden olur. Bu tür boya uygulamaları rutubet ve gaz geçirgenliğini en aza indirmektedir. Bu nedenle korozyona karşı boyalarda yapraksı pigmentler kullanılır [52].

Pigmentlerin önemli olan diğer bir özelliği de toplam yüzey alanıdır. Yüzey alanının büyük olması yüzey aktif maddelerin ve reçinenin iyi yapışmasına neden olmaktadır.

Pigmentlerin kalite unsurlarının belirlenmesinde aşağıdaki parametreler göz önünde bulundurulmaktadır;

- Kütle tonu: Pigmentlerin tek başına bir vernik içinde dispers edilmesi neticesinde meydana gelen renktir. Kütle tonu, standart bir pastaya göre mukayese edilir. Kullanılan verniğin, standart pastada kullanılan vernikle aynı özellikleri göstermesi gerekir. Standart ve numune cam plaka üzerine zemini kaplayacak şekilde sürülür ve karşılaştırma yapılır.
- Alt ton: Pigmentlerin diğer pigmentlerle karıştırıldıklarında meydana getirdikleri renk tonlarıdır.
- Renk verme kuvveti: Renkli pigmentlerde renk verme kuvveti tayini, belirli oranlarda beyaz bir pigmentle karıştırılarak, beyaz pigmentlerde ise renk verme kuvveti tayini belirli oranlarda siyah pigmentlerle karıştırılarak yapılır. Renk verme kuvveti standart pasta miktarı oranının 100 ile çarpılmasıyla % olarak bulunur. Aynı kütle tonuna sahip pigmentlerin renk verme tonları farklı olabilir. Örneğin, aynı kütle tonunda olan iki kırmızı pigment, beyazla karıştırıldığında birisi sarımsı, birisi pembe, diğeri mavimsi pembe verebilir.
- Örtme gücü: Boya içindeki her kg pigmentin örtebileceği m^2 yüzey olarak tanımlanır. Örtme gücü; pigmentin boya içindeki konsantrasyonuna, dispersiyon 10 derecesine, tane iriliğine, rengine ve pigmentin özelliğine, pigmentle verniğin kırılma indisleri arasındaki farka bağlıdır.
- Yağ absorbsiyonu: Belirli deney şartlarında 100 g pigmenti bağlamak için kullanılan minimum yağ miktarının mL ya da g olarak ifadesidir. Bu yağ genellikle asidi giderilmiş keten tohum yağıdır.
- Kusma: Bazı pigmentler bağlayıcı ve solventlerin bazılarında az miktarda çözünür. Bu pigmentlere kusan pigmentler denir.
- Dayanıklılık: İyi bir pigmentin ısıya, ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olması beklenir.

Pigmentlerin en önemli işlevi boyaya örtücülük kazandırmasıdır. Örtücülük pigmentin ışığı kırma indisi ile verniğin kırma indisi arasındaki farka doğrudan bağlıdır. Yani pigmentin kırma indisi büyüdükçe örtücülüğü de güçlenir. Örneğin rutil TiO_2 nin kırma indisi 2,76 ve anatas TiO_2 nin ise 2,55 olduğu için beyaz pigment olarak en çok tercih edilen pigment rutil TiO_2 dir.

Pigmentlerin renk verme gücü ise hem pigmentin cinsine hem de kullanım oranı ve

dispersiyon derecesine bağlıdır. İyi bir dispersiyon sağlanmadan kaliteli ve örtücü bir boya ve düzgün bir renk elde edilemez [53].

1.7.3. Pigmentlerin sınıflandırılması ve çeşitleri

Pigmentler fonksiyonlarına, elde ediliş şekline (kaynağına) ve yapısına göre sınıflandırılabilir. Bu öğelere göre sınıflandırma aşağıda verildiği gibidir [39].

Pigmentler, fonksiyonlarına göre üç ana grup altında incelenebilirler, bu guruplar şu şekildedir:

- Renk pigmentleri
- Görsel etki pigmentleri
- Fonksiyonel pigmentler

Pigmentler, kaynaklarına göre üç ana grup altında incelenebilirler, bu guruplar şu şekildedir:

- Mineral (doğal) pigmentler: Doğada kendiliğinden bulunan yapıdaki kristallerinden elde edilirler. Saflaştırma, yıkama, kurutma ve öğütme gibi bir takım süreçlerden sonra, pigment olarak kullanıma hazır hale getirilirler.
- Sentetik (yapay) pigmentler: Doğada kendiliğinden bulunmayan, bir takım kimyasal işlemlerle sentezlenerek üretilen pigment türleridir. Yapay pigmentlerin çoğu organik yapıya sahip olsa da çok miktarda kullanılan pigmentlerde de günümüzde sentetik yollarla üretilmektedirler.
- Bitkisel Pigmentler: Bitkilerden özütlenerek üretilirler. Genellikle kumaş boyası olarak kullanılan bitkisel kökenli pigmentler uzun zamandır insanlar tarafından kullanılmaktadırlar.

Pigmentler, yapılarına göre iki ana grup altında incelenebilirler, bu guruplar şu şekildedir:

Organik pigmentler:

Organik pigmentler yapılarında karbonun yanı sıra hidrojen, azot ve oksijen atomu olan pigmentlerdir. Doğal kaynaklı organik pigmentler hayvanlardan ve bitkilerden elde edilir. Örneğin cochineal koşnil (cochineal) böceğinden elde edilen kırmızı boya pigmenti gıdaları,

kozmetik ürünleri ve kumaşları renklendirmek amacıyla sıkça kullanılıyor. Günümüzde kullanılan organik pigmentlerin büyük kısmı ise petrol kaynaklı sentetik pigmentler.

İnorganik pigmentler:

İnorganik pigmentleri, çözünürlüğü yok sayılabilecek kadar az olan metal tuzları veya metal oksitleri olarak genel bir tarif içinde sınıflandırabiliriz. Ticari değeri olan ve bu amaçla üretilen, koloristik ve teknolojik açıdan enteresan sayılabilecek inorganik pigmentler, renk seçiminde doyurucu olabilecek geniş bir palet teşkil etmemektedirler. Bu sebeple bunları üreten firmalar, bir kısım temel özellikleri üzerinde oynayarak, teknolojik ve koloristik açıdan, bu pigmentlerin kullanılabilir renk serisini genişletmeye özen göstermişlerdir. Bu çalışmalara örnek olarak, pigment kristallerinin büyüklüklerinin değiştirilmesini veya kromofor (renk taşıyıcı) olarak bilinen başka metal iyonlarını söz konusu pigmentin kristal sistemi ile kombine ederek renk tonlarının çeşitlendirilmesi söz konusudur [39].

1.7.4. İnorganik Pigmentler

Yüksek performanslı pigmentlerin önemli bir sınıfı, kompleks inorganik renk pigmentleri olarak adlandırılırlar. Kimyasal olarak, bu pigmentler, doğal olarak oluşan minerallerle özdeş olan yapılardaki sentetik kristal metal oksitlerdir. İki veya daha fazla farklı metal pigment içerdikleri için kompleks pigmentler denir. Kompleks olmaları bir dizi metal kombinasyonu sağlar ve pratikte bu pigment sınıfı için çok çeşitli renkler oluşturur.

Kompleks inorganik renk pigmentleri olağanüstü renk kararlılığı gerektiren durumlarda kullanılırlar. Kimyasallara ve solventlere karşı dirençli ve çözünmez olduklarından, uygulama sırasında migrasyon (uygulamaları sırasında çözücü ile taşınmazlar) oluşturmazlar. Isı kararlılıkları, organik pigmentlerden yüzlerce kat daha yüksektir ve ultraviyole (UV) ışık karşısında renklerinde bir değişiklik ve bozunma olmaz.

Bu pigmentlerin bozulma olmaksızın UV ışığını emmesi, onları kendi başına iyi bir UV emici (absorber) ve örtücü bir pigment yapar. Bunlar, piyasada bulunan en kararlı ve dayanıklı renklendiriciler ve gerçekten yüksek performanslı ürünlerdir.

Kompleks inorganik renk pigmentlerin üretimi

Kompleks inorganik renk pigmentleri, metal oksitlerin ve / veya metal tuzları, hidratlar ve karbonatlar gibi oksit öncülleriyle olan karışımlarının kalsinasyonuyla elde edilir. Kalsinasyon sıcaklıkları tipik olarak 650 ila 1300°C arasındadır. Göreceli olarak düşük sıcaklıklarda, tüm ham maddeler metal oksitleri oluşturmak üzere ayrışırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda, bu oksit karışımı reaktif duruma gelir. Metal ve oksit iyonları, homojen bir katı oluşturmak için akışkan duruma geçerek birbirlerine karışırlar. Katıdaki iyonlar daha sonra, kalsinasyon sıcaklığı, Oksijen / Metal oranı ve mevcut metaller tarafından belirlenen kararlı bir kristal yapıyla yeniden düzenlenir. Bu yeni yapı renk pigmentidir. Kalsinasyon sonuncunda, kompleks inorganik renk pigmentleri genellikle yıkanmış spesifik bir partikül boyutu elde etmek üzere öğütülür ve son olarak üniform bir görüntü için karıştırılır. Ticari olarak kompleks inorganik renk pigmentleri üç ana grupta üretilirler. Bunlar;

- Titanyum dioksit bazlı titanatlar
- Alüminyum oksit bazlı alüminatlar
- Krom ve/ya demir oksit bazlı kromitler ve ferritlerdir [54].

1.7.5. Demir Oksit Pigmentler

Demir oksit pigmentleri sentetik ve doğal olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Doğal oksit pigmentleri ocher (okr), umber (ombra), sienna (siyena) ve kırmızı demir oksit olarak dört ana bölümde incelenir.

Renk değişimleri ve kimyasal içerikleri, gruplandırılmalarında ki ana kriterlerdir. Demir oksitlerin sentetik olanlarının, doğal olanlarının yerine kullanılması son zamanda daha çok önem kazanmıştır. Demir oksit pigmentlerinin boyama gücü çok yüksektir [55]. Çizelge 1.3'te doğal ve sentetik demir oksitler verilmiştir.

Çizelge 1.3. Doğal ve sentetik demir oksit pigmentler

Demir Oksit Pigmentleri	Doğal	Sentetik
Sarı	Götit α-($FeOOH.xH_2O$)	Götit
	Lepidokretit ɣ-($FeOOH.xH_2O$)	
	Okr	
	Siyena	
	Limonit	
Kırmızı	Hematit (Fe_2O_3)	Hematit
	Siderit (kalsine)	
	Pirit (kalsine)	
Kahverengi	Ombra	Öğütülmüş Hematit
	Limonit (kalsine)	Götit ve Manyetit
	Siderit (kalsine)	Manyetit, Hematit
	Götit (sülfür)	
Siyah	Manyetit (Fe_3O_4)	Manyetit
	Karışık Mineral	

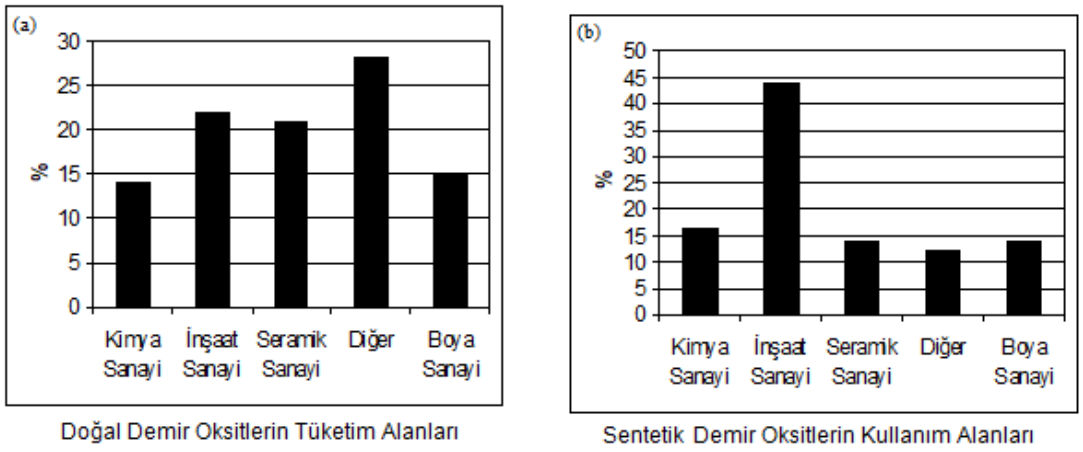
Boya, plastik, seramik, kâğıt sanayi demir oksit pigmentlerinin başlıca kullanım alanlarındandır. Özellikle boya endüstrisinde suda veya solventlerde çözünmeyen farklı renklerin üretilebilmesi büyük önem kazanmaktadır. Yüksek yoğunluğu, iri tane boyutu ve düşük yağ absorplama özelliklerinden dolayı hematit tercih edilmektedir. Korozyona karşı koruma etkisi de göz ardı edilemeyecek kadar iyidir. Fe_2O_3 içeriklerine göre boya endüstrisinde pigment olarak kullanılan demir oksitler içeriklerine göre A, B, C, D olarak sınıflandırılmıştır [56]. Çizelge 1.4'te bu sınıflandırma gösterilmektedir.

Çizelge 1.4. Demir oksitlerin boya endüstrisindeki kalite standartları

	%Fe_2O_3 İçeriği (en az)			
	A-Kalite	B-Kalite	C-Kalite	D-Kalite
Kırmızı	95	70	50	10
Sarı	83	70	50	10
Kahverengi	87	70	30	-
Siyah	95	70	-	-
Mikalı	85	-	-	-

Bu çalışmada, hedeflenen A kalite kırmızı demir oksit pigmenttir.

Son dönemde kimyasal yöntemlerle sentetik demir oksit pigmentlerinin üretimi çok yaygınlaşmıştır. Bunlardan en önemlileri; kırmızı, sarı, kahverengi ve siyahtır. Kullanım alanlarına göre doğal demir oksit pigmentlerinin ve sentetik demir oksitlerin tüketimleri Şekil 1.7'de verilmiştir [57].



Şekil 1.7. Doğal (a) ve sentetik (b) demir oksit pigmentlerin kullanım alanları

En önemli gruplardan birisi olan sentetik kırmızı demir oksit üretimi dört yöntemle yapılmaktadır. Bunlardan üçü kalsinasyon prensibine dayanırken, diğeri kimyasal çözündürmedir. Bu prosesler sonucu açık renkten koyu renge kadar farklı tonlarda kırmızı pigment üretilmektedir.

Sarı pigment üç prosesle üretilmektedir. İki proses demir oksit tuzlarında çözünürlüktür. Renk değişimi, tane boyutuna ve reaksiyon zamanına bağlı olarak değişir. Uzun reaksiyon zamanı ve büyük tane boyutu turuncu renkleri verirken, kısa reaksiyon zamanı ve küçük tane boyutu sarı tonlarda renk vermektedir.

Kahverengi demir oksit pigment, sentetik kırmızı, sarı ve siyah pigmentlerin karıştırılması, doğrudan çöktürme ve sentetik siyah oksidin kontrollü reaksiyonu olmak üzere üç farklı yöntem ile elde edilebilmektedir [58].

1.8. Demir Oksit Pigment Pazarı

Dünyadaki en büyük 11 demir oksit pigment üreticisi firma ölçeklerine göre şu şekilde sıralanabilir; Bayer Corp. (Almanya), Cathay Pigments (ABD), Elementis (Çin), Rockwood

Pigments (Kanada), Alabama Pigments. Co., Arizona Oxides L.L.C., Blue Ridge Talc Co., Harcros Pigments Inc., Mapico Inc, Weirton Stell Corp., International Steel Services Inc., Virginia Earth Pigments Co. İlk 4 şirket dünyadaki toplam demir oksidin %50'sinden fazlasını sağlamaktadırlar. Bu durum demir oksit pigment pazarının bu 4 şirket tarafından domine edildiğini göstermektedir.

Doğal demir oksit pigmentler, hem içerdikleri safsızlık miktarlarının yüksekliği, hem toksiditelerinin yüksekliği hem de renk verme şiddetlerinin ve canlılıklarının sentetik pigmentlere göre daha düşük olması nedeniyle daha düşük pazar fiyatlarına sahiptir.

Doğal ve sentetik demir oksit pigmentlere ait satış fiyatları Çizelge 1.5'te verilmiştir [58].

Çizelge 1.5. Doğal ve sentetik demir oksit fiyat aralığı

	Fiyat Aralıkları (USD/kg)	
Demir Oksit Pigment	Doğal	Sentetik
Sarı	0,75 - 1,25	1,75 - 4,00
Kırmızı	0,90 - 1,20	1,50 - 3,00
Kahverengi	0,80 - 1,10	1,30 - 2,50
Siyah	0,60 - 0,80	3,50 - 5,00

Bu çalışmada elde edilecek pigment için hedeflenen piyasa fiyatı Çizelge 1.5'te sentetik kırmızı demir oksit için verilmiş olan 1,50 – 3,00 USD/kg aralığıdır.

Dünyada demir oksit pigment tüketim miktarı 2016 yılı verilerine göre yaklaşık 2 460 000 ton/yıl civarındadır. Sarı, kahverengi ve siyah renkleri de olan demir oksit pigmentler içinde toplam tüketimin % 43 ile en yüksek oranını kırmızı demir oksit pigment oluşturmaktadır. Bu çalışmanın da hedef ürünü olan kırmızı demir oksit pigmentin 2016 yılı için dünyadaki yıllık tüketim miktarı 1 milyon tonun biraz üzerindedir [110].

Türkiye'nin üretim ve tüketim miktarları konusunda net veriler bulunmamakla birlikte, kırmızı demir oksit pigment tüketiminin yıllık yaklaşık 18 000 ton civarında olduğu ve tümünün ithalat ile karşılandığı tahmin edilmektedir [41].

1.9. Önceki Çalışmalar

Katma değerinin arttırılması için üzerinde yapılmış çokça çalışmanın olduğu demir ve çelik sektöründe ortaya çıkan bir diğer yan ürün ise asit rejenerasyon işlemi sırasında ortaya çıkan hematittir. Hematit üzerinde yapılmış çalışmaların temel amacı hiç şüphesiz katma değerinin arttırılmasıdır, fakat hematit, asitleme hattı olan demir ve çelik üreticileri için sadece depolanması için ihtiyaç duyulan alanın büyüklüğü nedeni ile bile işletmeden uzaklaştırılması gereken ve üzerinde çalışma yapılmaya değer bir üründür. Zira orta ölçekli bir asitleme hattı olan bir üreticide bile yıllık ortaya çıkan hematit miktarı 5 bin tonun üzerindedir. Hematit asit rejenerasyon tesisinde üretildiğinde mikron düzeyli parçacıklar halinde olduğundan, açık alanlarda depolanması yağmur, rüzgâr gibi şartlarla etrafa yayılabilmektedir, dolayısıyla depolanması kapalı alan gerektirmektedir. Hematitin yığın yoğunluğu 500 kg/m^3 civarında olduğu düşünüldüğünde 5 bin ton hematit için yıllık yaklaşık 10 bin m^3'lük bir hacim gerektirir [59]. Yıllar içerisinde ortaya çıkacak hematiti kapalı alanda depolamak şüphesiz büyük bir maliyet doğurur.

Hematit ile ilgili yapılmış çalışmaları, hedef kullanım alanlarına göre şu şekilde sınıflandırmak mümkündür:

- Ferrit ve magnet üretiminde kullanılmasına ilişkin çalışmalar
- Kükürt giderme (desülfürizasyon) amacıyla kullanılmasına ilişkin çalışmalar
- Pigment ve boyar madde olarak kullanılmasına ilişkin çalışmalar
- Diğer çalışmalar

1.9.1. Ferrit ve magnet üretiminde kullanılmasına ilişkin çalışmalar

Demir çelik üreticileri yan ürün olarak elde ettikleri hematiti yaygın olarak uyguladıkları değerlendirme şekillerinden biri doğrudan ya da aracılar yolu ile ferrit üretimi için hammadde olarak satmaktır. Ferrit hammaddesi olarak satıldığında, hematitin oluşturduğu katma değer 30-100 USD/ton bandında oluşmaktadır [60, 14].

Street'in (1979) yaptığı çalışmada, o yıllarda ferrit üretimi için kullanılan Fe_2O_3'ün büyük oranda pigment için kullanılmak üzere yapılan üretimden sağlandığını belirtmektedir. Ayrıca o yılların ferrit üretimine demir çelik sektöründeki asit rejenerasyon tesislerinde yan ürün olarak çıkan Fe_2O_3'ün de kullanılmaya başlandığını, fakat bu hammadde içerisindeki

safsızlıkların ve yüzey alanı özelliklerinin bir takım sorunlara da sebep olduğunu bildirmektedir [61]. O yıllardan bugüne kadar yapılan birçok çalışma ile artık ferrit üretiminde kullanılan pigment üretim tesislerinden elde edilen hematit, yerini, maliyeti çok daha düşük olan asit rejenerasyonundan elde edilen hematite bırakmıştır [62].

ARP yan ürünü hematitin ferrit hammaddesi olarak kullanımında klorür ve silika oranlarının düşük olması beklenmektedir. Tsuzaki, Takaki, Yoshikawa, Nakamura ve Kuriyama (1991) yaptıkları çalışmada silika ve klorür miktarlarının düşürülmesi için metotlar önermiş ve bu metotların maliyetlerinin analizlerini de ortaya koyarak endüstriyel uygulayıcılar için temel teşkil edebilecek bilgiler sunmuşlardır [63]. Tsuzaki ve diğerlerinin, bu çalışmalarında, hem çözünebilir silika hem de düşük çözünürlüklü silika için toz hematit üzerinde uygulanabilecek birkaç adımdan oluşan bir mekanizma önermişlerdir. Klorür miktarının düşürülmesi için önerdikleri yöntem ise toz hematit üzerinde yapılacak bir işlem olmayıp, hematitin kirli asitten ARP'de üretilmesi sırasında prosesin kontrolüne dayalıdır. Spray Roasting prosesi ile çalışan ARP'de hematitin düşük klorür içeriği ile elde edilebilmesi için kontrol altında tutulması gerektiğini belirttikleri 4 temel parametre şunlardır:

- Reaktör gövde şartları
- Yakma şartları: Yakıt debisi ve yakıt hava oranı
- Püskürtme şartları: Kirli asit püskürtme hızı, püskürtme kafalarının (nozzle) şekil, adet ve püskürtme açıları, kirli asitteki demir konsantrasyonu
- Reaktör içi taban şartları: Sıcaklık ve alıkonma süresi

Tsuzaki ve diğerlerinin klorür miktarı düşük hematit üretimi için ortaya koydukları proses kontrol şartları teorik olarak her ne kadar doğru ise de endüstriyel ölçekli üretim şartlarında belirtilen parametrelerden reaktör içi sıcaklıkların sabit tutulması kolay değildir. Öyle ki, asitleme hatları genellikle asitlenmiş sacı işleyen ve asitleme prosesinden sonra yer alan soğuk haddeleme hatlarının kapasitelerine göre daha yüksek kapasitelere sahiptirler. Bu da demir çelik üretimi yapan firmaların sipariş durumuna bağlı olarak asitleme hatlarının kapasite kullanım oranlarını düşürmekte ve bu hatların dur-kalk çalışmalarına sebep olmaktadır. Bununla birlikte ARP tesisleri de dur-kalk şeklinde çalışmakta ve yan ürün olan hematitin klorür miktarının en düşük olmasını sağlayacak reaktör şartlarında çalışmasını zorlaştırmaktadır. Tsuzaki ve diğerlerinin proses parametrelerinin optimizasyonuna dayalı düşük klorür miktarlarını yakalamak ancak sürekli ve stabil çalışma imkanlarına sahip hatlar

için geçerli olabilmektedir.

Takahiro K. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada demir çelik tesislerinin asit rejenerasyon tesislerinden elde edilen Fe_2O_3'ün yüzey alanlarının 3-5x10^3 m^2/g civarında olduğunu, bunun da ferrit üretimindeki 900 °C civarında gerçekleşen sinterleme sürecinde sorunlar doğurduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca konvansiyonel püskürtmeli kavurma (sprey-roasting) ile elde edilen hematitin klorür miktarının yüksek olduğunu ve bunun da düşük pH oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu sorunları gidermek amacıyla yaptıkları çalışmada, asitleme hattında oluşan kirli hidroklorik asidi kullanarak manyetit sentezlemişler ve elde ettikleri manyetiti kalsine ederek yüzey alanı 1x10^4 m^2/g'dan büyük hematiti elde ettiklerini belirtmişlerdir. Miktarsal olarak ne kadar azalma sağlandığını belirtmemekle birlikte, ortaya koydukları proses ile klorür miktarının da konvansiyonel püskürtmeli kavurma ile elde edilen hematite göre klorür miktarının daha az olduğunu böylece hematit süspansiyonunun pH değerinin 6 civarına yükseldiğini belirtmişlerdir [64].

ARP yan ürünü olan hematitin katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesi alanında literatürde yapılan incelemelerde bazı çalışmalara rastlanmıştır. Souza Ferreira A., Borges Mansur M. (2010) yüksek kalitede Fe_2O_3 üretimi için, ARP çalışma parametrelerini detaylı bir şekilde incelemişler ve reaktör sıcaklıkları, kirli asit debileri, hava oksijen oranları, püskürtme basıncı ve açısı gibi bir çok değişkenin optimum şartlarını ortaya koymuşlardır. Optimizasyon çalışmasında, oluşan hematitin kalitesini arttırmanın yanında enerji verimliliği ve maliyetleri de göz önüne almışlardır [65]. Fakat, asit rejenerasyon tesislerinin asıl gayesi kirli asitten saf asit ayrıştırması olması hasebiyle, işletme şartlarında sürekli oluşan yan ürün olan hematitin kalitesine odaklanacak şekilde optimum parametrelerle çalışmanın güçlüğü de ortadadır. Ayrıca, asitleme hatları genellikle dur-kalk tipi hatlar olduğundan, oluşan kirli asidin rejenerasyonunu yapan ARP tesisi de dur-kalk çalıştığından stabilizasyonun zor olduğunu da belirtmişlerdir. Souza Ferreira S., A., Borges, Mansur M. (2010)'in bu çalışması, ferrit üretimi için hammadde olarak kullanılacak hematitin üretilmesi için faydalı olmakla birlikte, pigment üretimi için yeterli değildir.

Takahiro K. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ortaya koydukları metodun maliyete olan etkilerinden bahsetmemiş olmaları büyük eksikliktir. Zira Street B. G.'nin de yayınında belirttiği üzere [61] 1979'lardan önce bile pigment kalitesinde yüksek saflıkta Fe_2O_3 üretimi yapılarak ferrit üretiminde kullanılmaktadır. Soft ferrit üretiminde asit rejenerasyon sürecinden ortaya çıkan hematite yönelinmesinin en önemli sebebi maliyet unsurudur.

Takahiro K. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki bir başka husus da konvansiyonel yöntem ile 3-5x10^3 m^2/kg aralığında bir yüzey alan değeri ile üretilebilen hematitte bu değerde sağladıkları artışın kayda değer olmamasıdır. Ayrıca, laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmada geliştirilmiş olan metodun endüstriyel uygulamalara ne ölçüde adapte edilebileceğinin belirtilmemiş olmasıdır.

Zaspalis V. ve Kolenbrander M. yaptıkları çalışmada, püskürtmeli kavurma yöntemi ile elde edilen demir oksidin, MnZn-ferrit hammaddesi olarak kullanımında reaktiviteye etki eden morfolojik faktörleri incelemişlerdir. Yaptıkları deneylerde, yüksek safsızlıktaki demir oksidin reaktivitesini ve ayrıca üretilen ferritin nihai yoğunluğu ve manyetik özellikleri üzerinde en etkin olan morfolojik parametreleri demir oksidin primer parçacık boyutu ve oluşan agregalardaki primer parçacık sayısı olarak tanımlamışlardır. Öte yandan demir oksidin yüzey alanı ile demir oksidin MnZn-ferrit üretim prosesindeki davranışı arasında anlamlı bir ilişki olmadığını da ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar yüksek reaktivite değerlerine ulaşmak için püskürtmeli kavurma ile elde edilmiş yüksek saflıktaki demir oksidin primer partikül boyutunun küçük olmasının önemli olduğunu, fakat daha küçük primer partiküllerin bir araya gelerek oluşturdukları agregatlardaki sayılarının daha fazla olduğundan ön ataşleme reaksiyonu için uygun olmadığını belirtmişlerdir. Çalışma ortaya koymuştur ki, MnZn-ferrit üretimi için kullanılacak demir oksit primer parçacık boyutu için optimum değerlerin 0,45 ve 0,55 µm aralığında olduğu ve agregat boyutunun da 1,6 µm'den küçük olduğu yönündedir [66].

Püskürtmeli kavurma ile elde edilmiş Fe_2O_3'ün hammadde olarak kullanıldığı MnZn-Ferrit içerisine H_3BO_3 katan YU C. ve arkadaşları, bor katkısının MnZn-Ferritin özelliklerine etkisini incelemişlerdir. 5x10^{-5} M konsantrasyondan daha az miktarlarda katılan boronun, oluşan MnZn-Ferritin gücü, geçirgenliği, mükemmel mikro yapısına ve yoğunluğuna kayda değer bir etki yapmadığı, fakat bu konsantrasyon seviyesinin üstündeki katkı durumunda, özellikle 1x10^{-4} M konsantrasyondan yüksek katkı durumunda, MnZn-Ferrit mikro yapısındaki mükemmel tane yapısının sandviç yapıya doğru kaydığı, geçirgenlik ve yoğunluk değerlerinde ani bir azalmanın başladığı kaydedilmiştir. Yu C. ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada boron ilavesinin arttırıldığı durumda MnZn-Ferrit magnetik gücünde de ciddi oranda kayıplar tespit etmişlerdir [67].

Bilindiği üzere asit rejenerasyon tesislerinde ortaya çıkan hematit, asitleme hatlarında sıcak haddelenmiş bobinlerin yüzeyindeki tuflin HCl ile sıyrılması ile ortaya çıkan kirli asitten

üretilmektedir. Asitlenen sacların kalite özelliklerine ve kimyasal kompozisyonlarına bağlı olarak kirli asit içerisinde Mn başta olmak üzere, Si, Cu, B, Cr, Ti ve benzeri bileşenler bulunabilmektedir. Bu bileşenler püskürtmeli kavurma reaktöründe oksitlenerek hematit içerisinde de bulunmaktadır. Dolayısıyla YU C. ve arkadaşlarının MnZn-Ferrit üretiminde kullanılacak hematitin B içeriği konusunda yaptıkları bu çalışmanın sonuçları, bu üretim için planlanan hematit üretimlerinde, seçilecek sıcak haddelenmiş sac asitleme stratejisinin önemli olacağını ortaya koymaktadır.

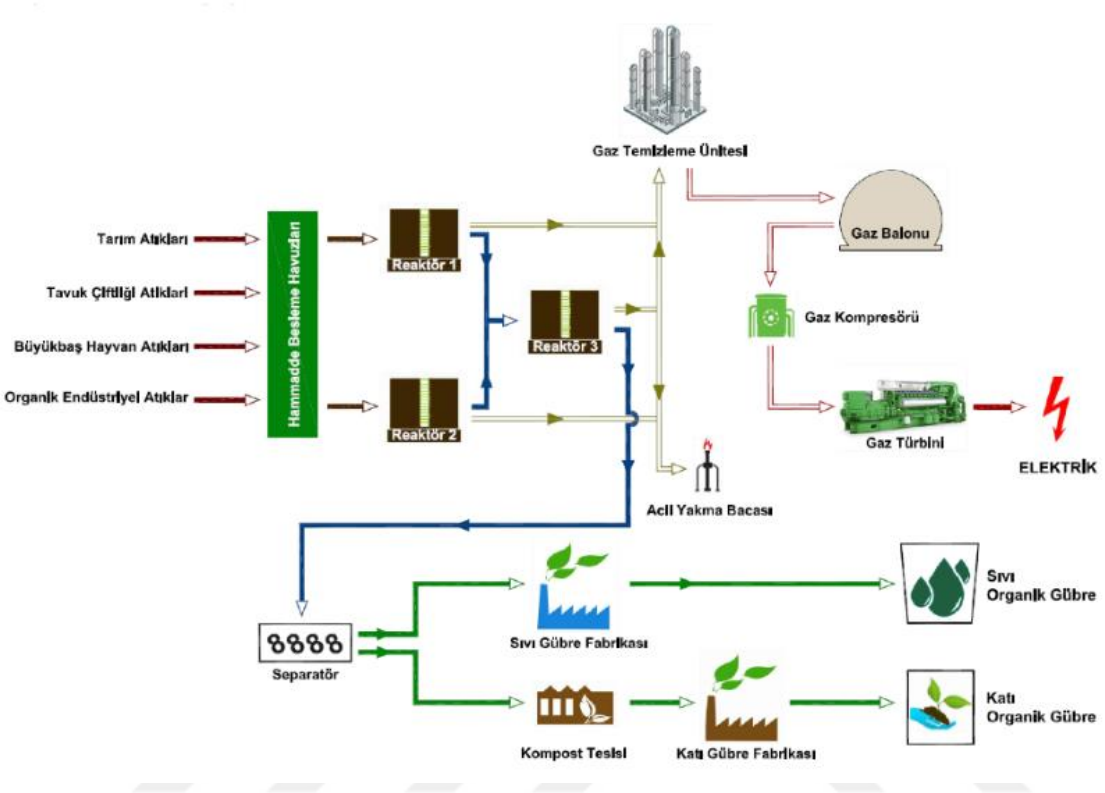
Kladnig W. F. püskürtmeli kavurma prosesi ve bu proses ile elde edilen hematit ve hematitin değişik alanlarda kullanımı ile ilgili çalışmaları ile bilinen, bu konudaki nadir bilim insanlarından biridir. Kladnig W. F.'in, Zenger M. F ile birlikte yaptıkları bir çalışmada, püskürtmeli kavurma ile elde edilmiş hematitten üretilen yumuşak ferrit prosesinde iki farklı sulu nitrat çözeltisi kullanarak konvansiyonel ferrit prosesine bir alternatif sunmuştur. Araştırmacılar bir pilot tesis tasarımı yapmış ve bu tesiste ürettikleri alternatif proses ile elde ettikleri ferritler ile konvansiyonel yöntem ile elde edilenlerin manyetik gücü, mikro tanecik yapısı kaynaklı özelliklerini kıyaslamışlardır [68].

Asitleme hatlarındaki kirli asidin rejenerasyonunda kullanılan püskürtmeli kavurma yöntemine, yöntemi sanayiye kazandıran M. J. Ruthner'e atıfla, Ruthner yöntemi de denilmektedir. Ruthner M. J. 2014 yılında yayınladığı bir makalesinde, yöntemin sanayide kullanıma başlanmasından bu yana, yöntem ile elde edilen hematitin kalite özelliklerinde yapılan geliştirmeler, üretilen miktarların dünyada kullanım alanlarına göre dağılımı ve yumuşak ve sert ferrit üretiminde kullanılan tekniklerin gelişimi ile ilgili detaylı bilgiler derlemiştir. Ruthner M. J. bu çalışmasında özellikle hematit içerisindeki 600 ppm'in üzerindeki klorürün, iki basamaklı bir yıkama ve ardından bir ısıl işlem ile 20 ppm seviyelerine indirilmesinin önemine vurgu yapmıştır [69].

1.9.2. Kükürt giderme amacıyla kullanılmasına ilişkin çalışmalar

Oksijensiz ortamda mikrobiyolojik floranın etkisi altındaki organik maddenin fermantasyonu ile oluşan kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve bileşiminde organik maddelerin bileşimine bağlı olarak yaklaşık; % 40-70 metan, % 30-60 karbondioksit, % 0-3 hidrojen sülfür ile çok az miktarda azot ve hidrojen içeren gaza biyogaz denilmektedir [70–73]. Biyogaz üretimi için tarım atıkları, hayvan çiftliği atıkları, organik endüstriyel atıklar ve evsel atıklar kullanılmaktadır [74,75]. Çevre dostu bir üretime sahip

olan biyogazın [70,76], üretimi sırasında %0-3 miktarında hidrojen sülfit (H_2S) de ortaya çıkmaktadır [77]. Tipik bir biyogaz tesisi akış şeması Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Tipik bir biyogaz tesisi akış şeması

Hidrojen sülfit, biyogazın enerji türbinlerinde yakılması sırasında, yakma haznesinde korozyona sebep olmasının yanı sıra [70,76,78,79], insan sağlığına ve çevreye de zararlıdır [73,76,79]. Dolayısı ile biyogazın üretiminden sonra kullanımı öncesi H_2S içeriği açısından temizlenmesi gerekmektedir [74,80–83]. Bu işleme sülfür giderme (desulfurization) denmektedir. Sülfür gidermenin birkaç farklı yolu olsa da en çok kullanılan kuru absorpsiyon yöntemidir [80,84–86]. Bu yöntemde üretilen biyogaz bir absorpsiyon kolonundan geçirilerek H_2S kimyasal olarak tutularak, gaz hidrojen sülfit içeriğinden büyük oranda arındırılır [72,87].

Absorpsiyon kolonlarında bu arındırma için aktif karbon, silika jel, zeolitler, iyon değiştirici reçineler, metal oksitler, Al ve Si içerikli karbon yapılar kullanılmakla birlikte [78,80,83,85,88–91] son yıllarda etkinliği ve ekonomik oluşu nedeniyle Fe_2O_3'ün (hematit) bu amaçla kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır [72,74,77,81,84,92].

Cristiano D. M. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada nano boyutlu demir oksidin biyogaz içerisindeki hidrojen sülfiti tutma kapasitesini incelemişlerdir. Araştırmacılar, kurdukları

laboratuvar ölçekli deney düzeneğine bir su buharı jeneratörü de ilave ederek nano boyutlu demir oksidin yaş ve kuru performanslarını incelemişlerdir. Çalışmada düşük konsantrasyonlu (200 ppm) hidrojen sülfit içeriği kullanmışlar ve bu şartlar altında demir oksidin kuru gazda bir gramı ile 2,5 mg gibi ciddi miktarda hidrojen sülfit tutulumu gözlemişlerdir. Öte yandan su buharı ile doyurulduğunda bu miktarın dramatik bir şekilde düştüğünü gözlemlemişlerdir [77].

Janetaisong P. ve arkadaşları biyogaz hidrojen giderme prosesi dolgu kolonlarında kullanılacak hematit (Fe_2O_3) ve manyetitin (Fe_3O_4) peletlenmesi ile elde edilecek verimi incelemişlerdir. Hidrojen sülfürün absorpsiyonuna etki eden birçok faktörden, gaz besleme hızı, absorpsiyon sıcaklığı, peletlemede kullanılan bağlayıcı ve pelet desen karakteristiğini göz önüne almışlardır. Bir simülatör üzerinde yaptıkları çalışmada, absorpsiyon sıcaklığının artışı ile artan absorpsiyon verimi gözlemişlerdir. Gözenek hacmi ve yüzey alanına bağlı olarak manyetitin hematite oranla daha yüksek absorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermişlerdir. Manyetitin değişik bağlayıcılar kullanılarak peletlenmesi denemelerinde en yüksek verimin nişasta ile elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Biyogaz besleme hızında yapılan artışın, pelet yapı gözeneklerine penetrasyonu arttırması ile absorpsiyon miktarında artışa neden olduğunu ve 60 °C'ın altındaki sıcaklıklarda pelet yapıya tutunmuş hidrojen sülfitin kolayca yapı üzerinden temizlenebildiğini, böylece, absorbanın absorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ile defalarca kullanılabileceğini değerlendirmişlerdir [84].

1.9.3. Pigment ve boyar madde olarak kullanılmasına ilişkin çalışmalar

Bu alanda yapılmış çalışmaları iki ana kısımda değerlendirmek gerekir. Püskürtmeli kavurma yöntemi ile elde edilen hematitin kırmızı demir oksit pigmente dönüştürülmesi çalışmaları ve kirli asidin kullanılarak doğrudan kırmızı demir oksit pigment elde etmeye yönelik çalışmalar.

Kirli asitten demir oksit pigment elde edilmesi ile ilgili çalışmalar

Asitleme hatlarında oluşan kirli asit 120-150 g/l gibi yüksek bir konsantrasyonda demir klorür içerir. Bu solüsyondaki yüksek konsantrasyondaki iyonik demirin alternatif bir kaynak olarak kullanımı birçok sektör ve enstitü araştırmacısı tarafından üzerinde ilgi ile durulmasına neden olmuştur. Bu tür çalışmaların bir kısmı da demir bileşiği kökenli pigmentlerdir. Özellikle sarı, siyah ve kırmızı demir oksit pigment sentezinde kirli asidin

kullanım imkânı incelenmiştir.

Bu konudaki ilk örnek çalışmalardan biri de Dewitt C. C. ve arkadaşlarının 1950'li yıllarda yaptığı çalışmadır. O yıllarda asitleme hatlarının çoğu sülfürik asit ile çalışmakta ve bu tesislerde kullanılan asit demir sülfatça zengindi. Ayrıca hidroklorik asit ve karışım asit kullanan hatlar da vardı. Araştırmacılar, her üç asidi kullanan hatlarda oluşan kirli asitten değişik renklerde demir oksit pigment üretimi imkânlarını ve ortaya çıkan proseslere etki eden faktörleri incelemişlerdir. Kimyasal çöktürme ile elde ettikleri değişik demir oksit yapılarını incelemiş, reaksiyon hızına etki eden, pH, sıcaklık ve katalizör kullanımı gibi faktörlerin, oluşan pigment rengi, canlılığı, parlaklığı ve opaklığına etkilerini ortaya koymuşlardır [93].

Yine Ismail M. H. ve arkadaşları sülfürik asit ile çalışan bir asitleme hattında oluşan kirli asitten demir oksit pigment üretimi yapmışlardır. Bu çalışmada, 700-900 °C aralığında sıcaklık şartları, 2 ila 10 saat işlem süresi ile birlikte atmosferik şartlar olarak da hava, kuru oksijen ve kuru azot kullanılmıştır. Püskürtmeli kavurma ile ürettikleri pigmentin parça boyutu, şekli, sinterlenme özellikleri ve yüzey alanının sıcaklığa bağlı olduğunu belirmişlerdir. Sıcaklık artışı ve inert ortam prosesinin parça boyutu büyümesine sebep olması nedeniyle kırmızı renk şiddetinde düşüş oluştuğu ve buna bağlı olarak pigmentin örtücülük zafiyeti gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışmanın ortaya koyduğu verilerin, optimum pigment kalitesine ise 700 °C ve 5 saatlik bir maruziyet süresi ile ulaşılabileceğini gösterdiği belirtilmiştir [94].

Ismail M. H. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elde ettikleri pigmentin renk değerlerine ilişkin hiçbir ölçüm metodundan bahsedilmemiştir. Oysa pigmentler için en temel parametreler renk özellikleridir ve renge ilişkin ölçüm metotları 100 yılı aşkın bir dönemdir bilinmektedir [95]. Günümüzde pigment renk ölçümlerinde en sağlıklı sonuçlar spektroskopik metotla CIELab renk sistemi ile ölçülebildiği değerlendirilmektedir [96,97]. Parça boyutu ile renk değerleri arasında kurulan ilişkinin dayandığı rasyonel bir renk verisinin olmaması çalışmanın önemli eksiklerinden olarak değerlendirilebilir [49,98]. Ayrıca elde ettikleri α-Fe_2O_3 kırmızı pigment için örtücülük değerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama parça boyutuyla ilişkilendirilmiş olması da hatadır. Zira pigment parça boyutu bir dağılım göstermektedir ve bunun parça boyutu dağılım grafiği verileri üzerinden değerlendirilmesi gerekir [51,53,99].

Nasr E. ve arkadaşları sülfürik asit ile çalışan bir asitleme hattı kirli asidinden katalitik dekompozisyon ile kırmızı demir oksit pigment olarak kullanıma uygun olduğunu belirttikleri ɣ- Fe_2O_3 sentezlemişlerdir. Araştırmacılar sentezledikleri ɣ- Fe_2O_3'i XRD ve SEM ile incelemişler ayrıca yüzey alanı ölçümlerini sağlayarak karakterizasyon yapmışlardır [100].

Asitleme hattında ortaya çıkan kirli asitten pigment üretimi üzerinde çalışan bir başka araştırmacı gurup ise Guangqin W. Ve arkadaşlarıdır. Araştırmacılar bu çalışmalarında kirli asitten sarı bir pigment olan α-FeOOH sentezi yapmışlardır. Sentezlenen malzemenin %90 kadar FeOOH içerdiğini belirten araştırmacılar, FeOOH ortalama parça boyutunun 50 ila 400 nm arasında değiştiğini yaptıkları lazer parça boyutu dağılım analizleri ile göstermişlerdir. Ayrıca araştırmacılar sentezledikleri bu pigmentin morfolojik karakterizasyonunu XRD ve SEM analizleri ile gerçekleştirmişlerdir [101].

Hematitten kırmızı demir oksit pigment elde edilmesi ile ilgili çalışmalar

Püskürtmeli kavurma yöntemi ile elde edilen hematitin kırmızı demir okside dönüştürülmesi ile ilgili çalışmaların safsızlıklardan arıtma, öğütme, klorür giderme, termal renk stabilitesi, örtücülük, renk haslığı, koogülasyon problemlerinin giderilmesi ve benzeri değişik safhaları vardır. Literatürde tüm safhaların bütüncül olarak ele alındığı kapsamlı çalışma örneklerine rastlanamamakla birlikte, sürecin değişik safhalarına ilişkin çalışmalar mevcuttur.

Bu konuda literatürde en yoğun çalışmaların bireysel ya da bir ekip ile birlikte Kladnig W. F. tarafından yapıldığı dikkati çekmektedir.

Kladnig W. F.'in literatürde, Horn J. E. İle 1990 yılında yayınlanmış mikron altı oksit tozlarının mikro dalga işlemi ile elde edilmesi adı ile yapılmış ve metal oksitlere odaklanmış bir çalışma olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada araştırmacılar, inorganik ve organik tuzların sulu çözeltilerinden mikrodalga dekompozisyonu ile suda dispersiyonları yüksek saf ve kompleks metal kristalleri elde etmişlerdir. 2,45 GHz frekanslı dalga boyunu 600 W gücünde uygulayarak elde ettikleri malzemelerin karakterizasyonlarını da bu çalışmada gerçekleştirmişlerdir [102].

Oksit malzemeler ile çalışmaya başlayan Kladnig W. F. daha sonra bu Fe_2O_3 üzerine yoğunlaşmış ve özellikle Fe_2O_3'ün demir çelik işletmelerindeki asitleme hattı kirli asidinin geri dönüştürülmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmesi prosesinin çevresel etkileri, yan

ürün olan Fe_2O_3 ve yan ürünün kullanım alanlarında çalışmalarını sürdürmüştür [35,68].

Hiç şüphesiz Kladnig W. F.'in konumuzla ilişkili olarak ortaya koyduğu en kapsamlı çalışma 2004 yılında yayınladığı, hidroklorik asit solüsyonunun (kirli asit) püskürtmeli kavurma yöntemi ile sentetik Fe_2O_3 pigmente dönüştürülmesi başlıklı inceleme makalesidir [103]. Kladnig W. F. bu çalışmasında demir oksit pigment türlerini kristalografik incelemeleri ile vermiştir. Özelde Fe_2O_3 pigmentin sarı, siyah ve kırmızı türlerini açıkladığı incelemesinde, kırmızı demir oksit pigmenti daha detaylı ele almıştır. Kırmızı demir oksit pigmente ilişkin konvansiyonel üretim teknolojilerini, dünya piyasasındaki üretim ve tüketim miktarlarını ve finansal tabloları detaylı olarak çalışmasında sunmuştur. Kladnig W. F. makalesinin son bölümünü tümüyle kırmızı demir oksidin daha düşük maliyetli bir pigment alternatifi olarak asitleme hattında çıkan kirli asidin püskürtmeli kavurma yöntemi ile elde edilmesine ayırmıştır. Bu bölümde araştırmacı, yan ürün olarak elde etme prosesine, bu prosesle çıkan yan ürünün özelliklerine ve kullanım alanlarına işaret etmiştir. Kullanım alanlarında özellikle pigment ve boyar madde tüketimi yapan sanayilere değinen Kladnig W. F., yeni üretim tesislerinde elde edilen kırmızı demir oksidin başta boya olmak üzere, plastik, yer karoları, seramik, mürekkep ve kağıt sanayiinde doğrudan kullanıma uygun olduğunu belirtmiştir. Fakat çalışma bu yan ürünün öğütülmesi, renk özellikleri, boya formülasyonlarında pH dengesine ve agregasyona etkisi, renk stabilitesi ve termal kararlılığı gibi, boyar madde olarak kullanıldığı durumlardaki etkilerine değinmemiştir.

Kladnig W. F. konuya ilişkin çalışmalarını 2008 yılında yaptığı bir yayında yer vermiştir. Bu yayında araştırmacı, asit rejenerasyon teknolojisindeki gelişmeleri tarihsel bir kronoloji içerisinde sunduktan sonra, özellikle asit rejenerasyon teknolojisinde sülfürik asit prosesinden hidroklorik asit prosesine geçilmesi ve yüksek alaşımlı paslanmaz kalite çeliklerin asitlenmesi konularını detaylı ele almıştır [37].

Araştırmacının konuya ilişkin en son çalışmasına 2010 yılındaki yayınında rastlanmaktadır. Kladnig W. F.'in bu çalışması 2008 yılında yayınlanmış olan yukarıda bahsettiğimiz yayınının genişletilmiş bir versiyonu olmakla birlikte, asit rejenerasyon prosesi ve pigment kalitesinde üretim ile elde edilen Fe_2O_3'ün çevresel etkilerine daha yüksek oranda yer verildiğini belirtebiliriz. Araştırmacı bu yayınında özellikle kırmızı demir oksidin depolanması ve taşınması sırasında ortaya çıkan kirleticiliğini ele almıştır [104].

Asit rejenerasyonu ile elde edilen hematitin renk yapısı açısından morfolojik karakteri

oldukça belirleyicidir. Katsuki H. yaptığı çalışmada porselen imalatında kullanılan kırmızı Fe_2O_3 morfolojisinin pigment rengine etkisini incelemiştir. Değişik yöntemlerle elde edilmesini sağladığı 155 nm ve 53 nm parça boyutuna sahip kırmızı Fe_2O_3 pigmenti, ticari kalite olarak piyasada kullanılan kırmızı Fe_2O_3 pigmente karşı porselen imalatında kullanarak, parça boyutu farklı bu ürünlerde renk ölçümleri yapmıştır. Yaptığı çalışmada elde ettiği verilere göre, kırmızı Fe_2O_3 morfolojisi kırmızının tonunu belirleme açısından büyük etkiye sahip. Daha küçük parça boyutlu Fe_2O_3 daha sarı yönde bir ton verirken parça boyutu büyüdükçe kırmızı rengin tonu maviye doğru kaymaktadır [105].

Sikalidis C. ve arkadaşları asitleme hattında oluşan kirli asidin rejenerasyon şartlarının reaktör sıcaklıkları açısından değiştirilmesi ile elde edilecek pigment olarak kullanılacak demir oksit yapısının değişimini incelemişlerdir. Araştırmacılar 275 °C üstü reaktör sıcaklıklarında oluşan yapının α-Fe_2O_3 (hematit) ve γ-Fe_2O_3'ün (magamit) değişik oranlara sahip bir karışımı olduğunu göstermişlerdir. Artan sıcaklıkla birlikte γ-Fe_2O_3 oranının düştüğünü ve 850 °C sıcaklığın üstüne çıkıldığında artık ana yapının α-Fe_2O_3'e dönüştüğünü bildirmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışma sonrasında elde ettikleri verilerle asitleme hatlarından çıkan kirli asidin 850 °C üstündeki sıcaklıklarda işlenmesi ile ortaya çıkacak yapının kırmızı demir oksit pigment olarak kullanılabileceğini değerlendirmişlerdir [106]. Araştırmacılar yaptıkları bu çalışmada reaktör sıcaklıklarına odaklanmışlar, ortaya çıkacak yapının pigment olarak kullanılabileceğini belirttikleri alanlarda göstereceği, renk, yağ absorpsiyonu, parça boyutu dağılımının yakalanması, pH'a etkisi, solmaya ve korozyona karşı direnci gibi noktalardan bahsetmemişlerdir.

Çalışmalarda göze çarpan en büyük eksiklik hematitin kırmızı demir oksit pigmente dönüştürülmesi prosesinin metalürji, kimya, kimya mühendisliği, boya ve boyar maddeler üretim teknolojisi, renk mühendisliği gibi birçok disiplini ilgilendirmesi nedeniyle tüm bu alanların interdisipliner bir bakış açısıyla yorumlanmamış olmasıdır.

1.9.4. Diğer çalışmalar

Hosseini A. ve Alizadeh M. bir Hidroklorik asit ile çalışan asitleme hattından çıkan kirli asidin rejenerasyonundan elde edilen hematitin karakterizasyonu yapmışlar ve katalitik davranışını incelemişlerdir. Araştırmacılar XRD ve TEM incelemeleri yaparak hematitin faz yapısını, morfolojisini ve parça boyutunu tespit etmişlerdir. Bu incelemelerine göre α- Fe_2O_3 yapısındaki malzemenin parça boyutu 50-300 nm arasında değişmektedir. Elde ettikleri

yüzey alanı ölçümlerinde ise malzemenin yüzey alanının ortalama 4,33 m^2/g olduğunu göstermişlerdir. Malzemenin katalitik aktivitesini incelemek için kuartz tüp yapıdaki bir fırını reaktör olarak kullanmışlar ve CO-CO_2 dönüşümünün 300 °C'de başlayıp, 600 °C'de sonlandığını gözlemlemişlerdir [107].

Li X. ve arkadaşları asitleme hattından çıkan kirli asidi kullanarak değişik morfolojilere sahip α- Fe_2O_3 sentezlemişlerdir. Morfolojinin değişimini reaksiyon şartlarını değiştirerek sağlamışlardır. Ortaya çıkan yapıların morfolojik karakterizasyonunu yaptıktan sonra malzemelerin, aromatik yapıların benzil klorür ile benzillenmesi reaksiyonunda yüksek katalitik performansa sahip olduğunu göstermişlerdir. Katalitik performans çalışmalarını anilin, anizol, fenol ve benzen üzerinde gerçekleştirmişlerdir [108].

Quaranta N. ve arkadaşları asit rejenerasyonundan yan ürün olarak elde edilen kırmızı demir oksidi kil tuğla imalatında kullanmışlardır. Böylece kırmızı demir oksidin çevresel etkisini ekonomik getiri de elde ederek azaltmayı hedefleyen araştırmacılar tuğla imalarında bu yan ürünü %50 oranında kullanmışlardır. 950-1000 °C sıcaklıklarda imalatını gerçekleştirdikleri tuğlanın performansını porozite, fiziksel ve mekanik özellikleri, hacimsel değişim ve kızdırma kaybı açısından değerlendirmiş ve kırmızı demir oksit yan ürününü kil tuğla imalatında kullanıma uygun olarak değerlendirmişlerdir [109].

1.10. Çalışmanın Amacı

Türkiye'de 2020 yılı itibariyle 3 büyük demir çelik üreticisinin yan ürün olarak kırmızı toz hematit üreten asit rejenerasyon tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerin kırmızı toz hematit kapasiteleri yıllık 22 bin tonun üzerindedir. Fiili üretimlerinin ise 2019 yılı itibariyle yıllık 15 bin ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu miktardaki kırmızı toz hematitin tümü bu firmalar tarafından başta ferrit üretimi olmak üzere biyogaz üretiminde kükürt giderme (desülfürizasyon) absorbanı ve bazı diğer amaçlarla kullanılmak üzere 30 - 100 USD bandında bir fiyat ile satılabilmektedir. Dönemsel olarak alıcı bulunamaması nedeni ile satış miktarları düşmekte ve firma stok alanları dolmakta, firmalar kırmızı toz hematiti bedelsiz olarak sadece nakliyelerinin sağlanması karşılığında satmak zorunda kalmaktadırlar.

Bununla birlikte boya başta olmak üzere, plastik, kâğıt, yer karoları, seramik, mürekkep, yapı kimyasalları gibi sektörler yıllık yaklaşık 18 bin ton civarında kırmızı demir oksit pigment tüketmektedirler. Türkiye'de tüketilen bu kırmızı demir oksit pigmentin tümü ithalat ile ton fiyatı 1700 – 3000 USD bandında değişen bir fiyat ile sağlanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı kırmızı toz hematiti, bu sektörlerin kullanıma uygun olarak kırmızı demir oksit pigmente dönüştürmek için gerekli süreçlerin geliştirilmesi ve endüstriyel adaptasyonu mümkün olan sürdürülebilir bir dönüşüm yönteminin ortaya koyulmasıdır. Böylece, yapılacak bir yatırım ile Türkiye'nin kırmızı demir oksit pigment ithalatının önüne geçerek Türkiye'nin cari açık pozisyonuna yıllık 25 milyon USD kadar katkı sağlamak mümkün hale gelecektir.

Bahsedilen yöntem ortaya konulurken hematitin detaylı bir karakterizasyonunun sağlanması ve ortaya çıkan kırmızı demir oksit pigmentin kalite gereksinimlerini laboratuvar şartlarında ve endüstriyel uygulamaları ile doğrulamak da bu çalışmanın amaçlarındandır. Kırmızı demir oksit pigment kullanılan sektörler içerisinde en yüksek kalite beklentisinin olduğu ve en yüksek miktarda pigmentin tüketildiği boya imalatı sektörü ve boya imalat sektörü içerisinde de yine en yüksek kalite beklentisi olan ürünlerden bir olan bobin boyaları endüstrisi, pigment kalitesinin doğrulanması için hedef sektör olarak seçilmiştir.

1.11. Çalışmanın Getirdiği Yenilikler

Yapılan literatür araştırmasında, asit rejenerasyon tesislerinden yan ürün olarak elde edilen hematitten bobin boyası üretecek kalitede kırmızı demir oksit elde edilmesi süreçlerinin tümünün verildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu anlamda bu çalışma ile ortaya konan yöntem literatüre kazandırılacak önemli bir yenilik olarak değerlendirilebilir.

Öte yandan, Amerika Birleşik Devletleri'nin doğal kaynaklarını ve doğal toksidite risklerini inceleyen bir devlet kurumu olan U.S. Geological Survey'in inorganik kaynaklara ilişkin her yıl yayınladığı bültenlerin 2016 yılına ait "2016 Minerals Yearbook" adlı nüshasında [110] rejenerasyon ürünü demir oksit pigment üreticisi 4 firmadan bahsedilmektedir. Fakat bu pigmentlerin demirin hangi tür oksitleri olduğu ve üretim detaylarına ilişkin bilgi yer almamaktadır. Bu firmaların bazıları ile bu konuda bilgi almak üzere yazışmalar yapılmış fakat firmaların hiçbirinden tatminkâr dönüşler elde edilememiştir. Bu firmalardan biri olan American Iron Oxide Co. Firmasının web sitesine (http://www.issi-amrox-usa.com/) ulaşılmış fakat ürün yelpazelerinde kırmızı demir oksit pigmentin yer almadığı görülmüştür. Dolayısıyla, literatür haricinde, ticari piyasalarda yapılan incelemelerde de kırmızı demir oksit pigmentin asit rejenerasyon tesislerinde yan ürün olarak çıkan kırmızı toz hematitten üretimine ilişkin tatmin edici bilgi bulunamamıştır.

Bu çalışmanın getirdiği bir başka yenilik ve literatüre katkısı ise hematite ilişkin yapılan

detaylı karakterizasyondur.

Bu çalışmanın en özgün yönlerinden biri de hematitin en önemli safsızlığı olarak kabul edilen klorürün düşürülmesi için önerilen iki adet yöntemi içermesidir.

Bunlardan biri literatürde ilk defa ortaya konmuş olan hematit taneciklerinin 500 µm'den iri parçacıklarının bu boyuttan küçük çaplı parçacıklara oranla kayda değer ölçüde fazla klorür içermesi fenomenidir [59]. Öyle ki 1 mm den büyük çaplı taneciklerde klorür içeriği % 18'in üzerine kadar çıkabilmektedir. Bu fenomenin gösterilmesi ile birlikte, bu çalışma bu fenomene dayanılarak klorür miktarının eleme gibi düşük maliyetli bir prosesle düşürülmesini sağlayan bir yöntem de önermiştir (Patent başvuru no: 2017/16368)

Klorürün düşürülmesine ilişkin ortaya konan ve bu çalışmada kullanılan diğer yöntem ise ısıl işlem ile klorürün uzaklaştırılmasıdır. Bu yöntem ile kullanıldığı bir çok sektörde (özellikle pigment olarak kullanımı durumunda) ciddi bozucu etkileri olan klorürün, % 0,5 civarından %0,04'ün altındaki oranlara düşürülmesi mümkün olabilmektedir.

Çalışmaya ait bir başka özgün durum da hematitin ısıl işleme tabi tutulmasına uygun fırının tasarım ve imalatının yapılmış olmasıdır. Fırın tümüyle hematitte klorürün etkin bir şekilde düşürülmesine uygun olacak şekilde, sıcaklık kontrollü, döner hazneli, hidroklorik asit emisyonunun uzaklaştırılabildiği ve bu emisyonun korozif etkilerine karşı dayanıklı bir yapıda tasarlanmış, imalatı gerçekleştirilmiş ve bu çalışmada etkin olarak bir yıl süre ile kullanılmıştır.

Çalışmanın literatüre katacağı en önemli yeniliklerden biri de hematitten üretilen pigmentin boya formülasyonları içerisindeki davranışının, boyada kullanımı sonrasında metal yüzeylere uygulanması ile gösterdiği özelliklerin piyasada yaygın olarak kullanılan hedef pigment olarak seçilen bir ürün ile kıyaslamalı olarak detaylı incelenmesine ilişkin verileri içermesidir.

Bunun ötesinde hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigment endüstriyel ölçekte 2 varil boya üretiminde kullanılmış, ticari amaç için endüstriyel ölçekli olarak bir demir çelik fabrikasının boyama hattında galvanizli saca uygulanmış ve piyasaya arz edilmiştir. Bu endüstriyel ölçekli çalışmaya ilişkin üretim parametreleri, doğal yaşlandırma testi sonuçları bu detaylarla ilk defa literatürde yer alacaktır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmanın değişik safhaları, alanında uzman laboratuvar altyapıları ve tesisler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hematitin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin tayinine yönelik test ve analizler, hematitten üretilen pigment ile üretilen boyadan endüstriyel ölçekli ticari boyalı bobin üretimi, üretilen bobinlere uygulanan testler ve doğal yaşlandırma testleri, MMK Metalurji San. Tic. ve Liman İşl. A.Ş. (MMK Metalurji) Laboratuvarları tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan hematit, MMK Metalurji ARP tesisinden temin edilmiştir. Ayrıca, hematite uygulanan ısıl işleme uygun fırının tasarlanması ve imalatı yine MMK Metalurji'de gerçekleştirilmiştir. MMK Metalurji, dünyanın en büyük demir çelik üreticilerinden biri olan Rus PJSC MMK Group'un, %100 sermayesi ile 2,5 milyon ton/yıl sıvı çelik üretim kapasiteli Hatay/Türkiye'deki iştirakidir. MMK Metalurji Laboratuvarları Türkiye'deki demir çelik tesisleri içerisinde en fazla test kaleminden TÜRKAK tarafından akredite edilmiştir.

Laboratuvar ölçekli boya üretimi, bu boyalara uygulanan testler, üretilen boyaların laboratuvar ölçekli sac panel uygulamaları ve bu panellere uygulanan testler Kansai Altan Boya Sanayi A.Ş. (Kansai Altan) Ar-Ge Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Kansai Altan, dünyanın en büyük boya ve kaplama üreticileri arasında yer alan Kansai Paint ve Türkiye'nin önde gelen boya ve boya kimyasalları üreticisi Altan Grup'un İzmir/Türkiye'deki iştirakidir.

Hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigment kullanılarak endüstriyel ölçekli 2 varil (360 kg) RAL 3009 poliester esaslı bobin boyası üretimi ve üretilen boyanın kalite kontrol testleri AkzoNobel Kemipol Sanayi ve Ticaret A.Ş. (AkzoNobel Kemipol) boya üretim tesislerinde gerçekleştirilmiştir. AkzoNobel Kemipol, Hollanda merkezli, 1792'den bu yana boya sektöründe yer alan dünyanın en eski ve en büyük boya üreticilerinden biri olan Akzo Nobel ile Altan Grup'un İzmir/Türkiye'deki iştirakidir.

Bu tesislerin altyapıları tarafından sağlanamayan bazı diğer testler ve doğrulama testleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mersin Üniversitesi, Gaziantep Üniversitesi ve İskenderun Teknik Üniversitesi laboratuvarlarından hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya konu olan proje TÜBİTAK tarafından finansal olarak desteklenmiştir (Proje No: 3170019).

2.1. Çalışmada Kullanılan Yöntem

Çalışmanın ön hazırlıkları sürecinde yapılan literatür taramasında, bugüne kadar demir çelik sektöründe asitleme hatlarında çıkan kirli asidin rejenerasyonundan yan ürün olarak elde edilen hematitin katma değerinin arttırılması amacıyla yapılan çalışmalarda, özellikle bu yan ürünün kırmızı demir oksit pigmente dönüştürülmesi çalışmalarında, gözlenen en önemli eksikliğin konunun tek bir bilimsel disiplin dalının bakış açısıyla ele alınmış olmasıdır. Bu dönüşümün sağlanması için uygulanacak işlem basamaklarının, metalürji mühendisliği, makine mühendisliği, boya teknolojileri, inorganik kimya, kimya mühendisliği ve endüstri mühendisliği gibi alanlarla doğrudan ya da dolaylı ilişkisi olduğu tespit edilmiştir.

Dolayısıyla çalışmanın projelendirilmesi ve proje iş paketlerinin uygulanması safhalarında belirtilen disiplinlerden gelen mühendis ve uzmanlardan oluşan bir proje ekibi kurulmuştur. Bu ekip proje basamaklarının tasarlanması ve uygulanması safhalarında belirli aralıklarla bir araya gelerek konuları interdisipliner bir yaklaşım ile ele alarak, ilk örnek üretimine kadar olan safhada, ortaya çıkacak metodun endüstriyel adaptasyona uygunluğunu da göz önünde tutmuşlardır.

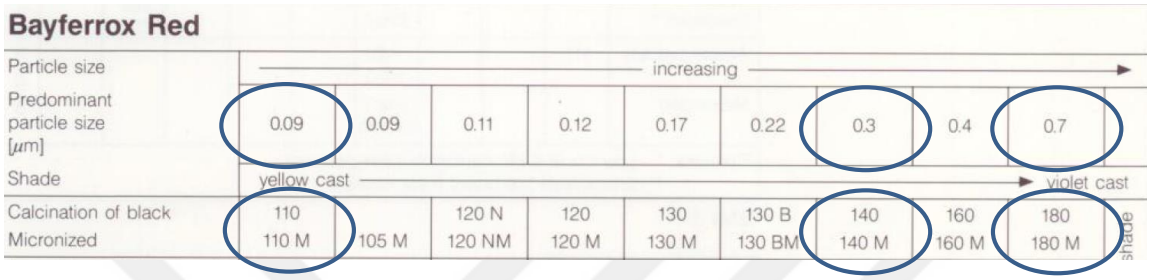
Çalışmanın başarıya ulaşmasındaki en önemli yöntemsel uygulamanın, bahsedilen bu interdisipliner yaklaşımı sağlayan ekibin oluşturulması olduğu değerlendirilmektedir.

2.1.1. Hedef pigmentin belirlenmesi

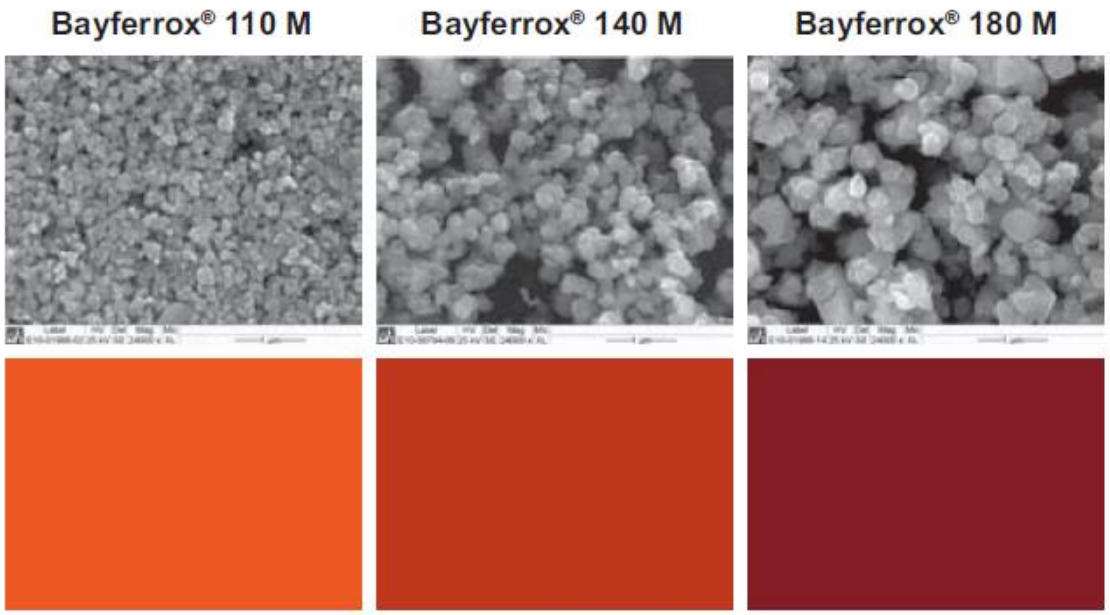
Piyasada kullanılan kırmızı demir oksit pigmentler başta 4 büyük uluslararası firma olmak üzere yüzlerce farklı pigment üreticisi tarafından sağlanmaktadır [41]. Boya başta olmak üzere piyasada kullanılan bu kırmızı demir oksit pigmentlerin renk tonları, primer parçacık boyutlarına bağlı olarak sarıdan maviye kadar, farklılaşmaktadır. Dolayısı ile asit rejenerasyon tesislerinde yan ürün olarak ortaya çıkan hematitin pigmente dönüştürüldüğünde kırmızının hangi tonunun hedeflenmesi gerektiği konusunda ön çalışmalar yapılarak, piyasada yoğun şekilde kullanılan markalara ait kırmızı demir oksit tonlarından birinin seçilmesi yöntemi benimsenmiştir.

Çalışma sonunda elde edilecek kırmızı demir oksit pigment için muadili olacak hedef pigmentin belirlenebilmesi için Türkiye'de boya üretimi yapan firmalar ile görüşülmüş, pigment ithalatçısı firmaların görüşlerine başvurulmuş ve Lanxess firmasının kırmızı demir oksit pigment tonlarından birinin hedef pigment olarak seçilmesine karar verilmiştir.

Lanxess ürünlerinden demir oksit pigment gurubu olan Bayferrox Kırmızı tonları arasında boya formülasyonlarında en yaygın olarak yer bulan 3 farklı kırmızı demir oksit pigment tonu Bayferrox 110, Bayferrox 140 ve Bayferrox 180 M olarak tespit edilmiştir. Bayferrox kırmızı demir oksit tonlarının baskın primer parçacık boyutuna göre dağılımları Şekil 2.1'de, primer parçacık boyutunun renk üzerinde etkisine ait görsel ve SEM görüntüleri Şekil 2.2'de verilmiştir [111,112].



Şekil 2.1. Bayferrox kırmızı demir oksit pigmentlerin baskın primer parçacık büyüklükleri



Şekil 2.2. Primer parçacıkların SEM görüntüleri ve renk tonlarındaki değişim

Böylece, hedef pigment belirlemede kullanılan bu yöntemle ortaya çıkacak olan hedef kırmızı tonunun, piyasada yaygın olarak kullanılan marka ve tonlardan birinin muadili olması amaçlanmıştır.

2.1.2. Hematit ve hedef pigment arasındaki farkların tespitinde yöntem

Hematitin hedef pigmente dönüştürülmesi basamaklarının tespitinde, her iki malzemenin de kimyasal ve morfolojik karakterizasyonlarının yapılarak hematitin geliştirilmesi gereken özelliklerinin tespiti yolu seçilmiştir.

Çalışmada kullanılan hedef pigment piyasadan temin edilmiştir. Ayrıca hedef pigmente ait firmanın sunduğu teknik dokümanlardan da faydalanılmıştır.

2.1.3. Parça boyutu dağılımı tespit yöntemi

Hedef pigment için parça boyutu dağılımı tespit yöntemi

Pigment olarak kullanılacak malzemelerin parça boyutu dağılımları boya başta olmak üzere, plastik, kâğıt, mürekkep, yapı kimyasalları, yer karolarının renklendirilmesi ve benzeri kullanım alanları için önemlidir [48].

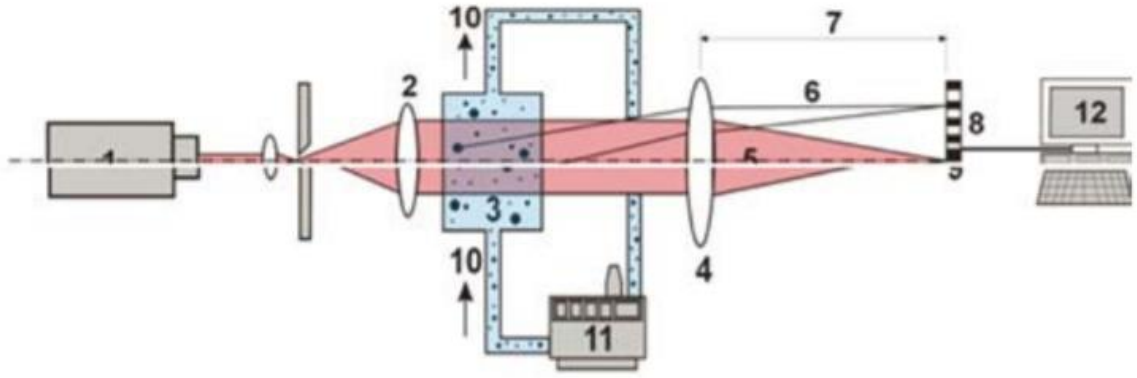
Parça boyutu dağılımı, boyada, boya filminin pürüzsüzlüğü, boyanın çökmeye karşı direnci, renk, renk şiddeti, örtücülük, polimerin saracağı yüzey alanının optimizasyonu gibi birçok nedenle kritik öneme haizdir [49]. Mürekkep ve yarı opak boya sistemleri için parça boyutu dağılım grafiğinin tepe noktası daha solda (küçük tanecik boyutunda) olması istenirken, astar boyalar, su bazlı inşaat boyaları gibi boya sistemlerinde parça boyutu dağılımı grafiğinin tepesinin daha sağda (iri tanecik boyutunda) olması beklenir. Yapı kimyasalları ve yer karoları gibi uygulamalarda ise parçacık boyutu dağılımı boya sistemlerine göre daha az önemli olmakla birlikte, genellikle boyaya göre çok daha kalın parçacık boyutlu pigmentler kullanılmaktadır.

Pigmentlerde parça boyutu dağılımının hangi aralıkta olması gerektiği konusunda yapılan incelemelerde literatürün yanı sıra pigment üreticilerinin teknik bilgi föyleri ve açıklayıcı raporları incelendiğinde bu aralığın yukarıda da belirtildiği gibi pigmentin kullanıldığı sektör ve ürüne göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir [113]. Bu çalışmada pigment parça boyutu dağılımının yüksek önem arz ettiği boya üretimi, özelde ise bobin boyaları hedeflendiği için hedeflenen parça boyutu dağılımı aşağıda belirtildiği şekilde ön görülmüştür.

D_{10}	0,4 - 0,8 µm
D_{50}	1,2 - 2,2 µm
D_{90}	2,5 - 4,0 µm
D_{97}	4,0 - 5,5 µm

Parça boyutu dağılımlarının ifade edilmesinde kullanılan D_x gösterimi, malzemenin % x kadarının belirtilen µm cinsinden büyüklükten küçük olduğunu belirtmektedir.

Yine yapılan incelemelerde bu boyutlarda toz parçacıkların ve pigmentlerin dağılım grafiklerinin tespiti için lazer kırınım yöntemine dayanan ASTM B822 - 10 kullanımı önerilmektedir [114–117]. Lazer kırınımı ile tane boyutu dağılımının ölçüldüğü bu yönteminin temeli, tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Lazer kırınım yönteminde, tanelerin üzerine lazer ışınları gönderilmekte ve tanelere çarparak kırılan ve ileri yönde yansıyan ışınlar bir mercekten geçtikten sonra detektörün üzerine düşmektedir. Detektörün üzerine düşen ışınlar bir dönüştürücü vasıtasıyla sayısallaştırılarak bilgisayar aracılığıyla tane büyüklüğü ve yüzdesi hesaplanmaktadır. Lazer kırınım yöntemi ve yöntemde kullanılan bileşenler Şekil 2.3'te gösterilmiştir [118].



Şekil 2.3. Lazer kırınım yöntemi ile parça boyutu dağılımının ölçülmesi

Şekil 2.3'te numaralandırılmış olan bileşenler şu şekildedir; 1. Lazer kaynağı, 2. Işın genişletici, 3. Ölçüm hücresi, 4. Mercek, 5. Herhangi bir taneciğe çarpmayan ışın demeti, 6. Aynı büyüklükteki tanelere çarparak kırılan ışınlar, 7. Merceğin odak uzaklığı, 8. Çok elemanlı dedektör, 9. Merkezi dedektör, 10. Süspansiyon akış yönü, 11. Örnek hazırlama ünitesi, 12. Bilgisayar

Lazer kırınımı tane büyüklüğü ölçüm yöntemlerinin içerisinde en popüler olanıdır ve bu yöntemin uygulanmasında Mie ve Fraunhofer kırınım teorileri olmak üzere iki farklı optik kuram kullanılmaktadır. Bu iki teori tane büyüklüğüne göre ölçüm uygunlukları açısından kendi aralarında oldukça önemli farklılık göstermektedir. Lazer kırınım yöntemiyle tane

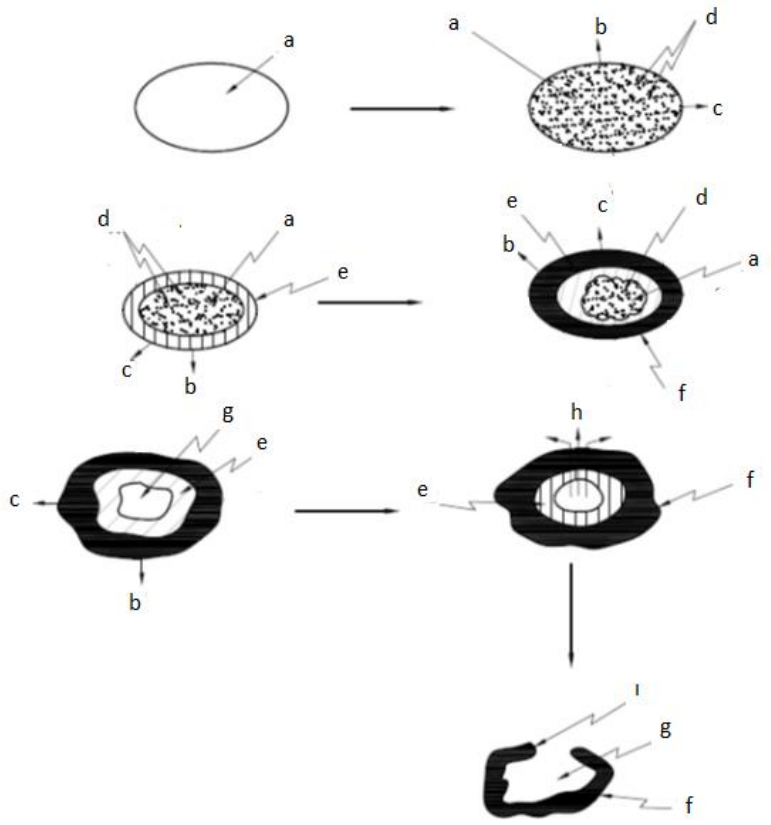
büyüklüğü ölçülen numunelerin hangi teoriye ve bu teorilerin birbirlerine göre farklılıkları dikkate alınmaksızın değerlendirmeye tâbi tutulması tane dağılımının yanlış değerlendirilmesi sonucunu doğurmaktadır [119–121].

Lazer kırınım metodu ile yapılan ölçümlerde Mie optik kırınım teorisi 50 µm'nin altındaki parçacıkların dağılımı konusunda daha doğru sonuçlar verirken, bu boyutun üzerindeki parçacıkların boyut dağılım ölçümleri için Fraunhofer optik kırınım teorisi tavsiye edilmektedir [117,119,121,122].

Literatürde yer alan bu bilgiler ışığında, bu çalışmanın tümünde öğütülmüş pigment parçacık boyutu ölçümleri ASTM B822 - 10 lazer kırınım metodu ve Mie optik kırınım teorisi esas alınarak yapılmıştır.

Hematit için parça boyutu dağılımı tespit yöntemi

Yapılan literatür taramasında püskürtmeli kavurma yöntemi ile asit rejenerasyon tesisinde yan ürün olarak oluşan hematitin oluşma mekanizması Itoh S. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [123] verilmiştir. Araştırmacıların verdikleri bilgilere göre, asit rejenerasyon reaktörüne püskürtülen kirli asit zerrecikleri, 500-800 ºC sıcaklıklarda oksijence zenginleştirilmiş hava ile karşılaştıklarında, zerreciklerin dış çeperinde Fe_20_3 kristallerinin oluşumu ile zerreciklerin çeperinde bir zar meydana gelir. Zar dışarıdan içeriye doğru büyüyerek, sert bir kabuğa dönüşür ve kabuk içerisinde oluşan HCl buharlarının oluşturduğu basınç çoğu zaman kabuğu kırar, bazen ise kabuk merkeze doğru büyümesini tamamlar ve içeride oluşan HCl'nin bir kısmı kabuğu oluşturan kristaller arası boşluk ve çatlaklardan dışarı kaçar. Böylece oluşan hematit içi boş kürecikler, bir ya da birden çok noktası patlamış kürecikler ve bu küreciklerin değişik büyüklükteki kırık parçacıklarından oluşur. Itoh S. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada hematitin oluşma mekanizmasına ilişkin verdikleri şematik gösterim Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Asit rejenerasyon tesisinde hematitin oluşma mekanizması

Şekil 2.4'te, a- kirli asit solüsyonu, b- H_2O, c- HCl, d- $FeCl_2$ Kristalleri, e- $FeCl_2$ Kristal Kabuğu, f- Fe_2O_3 Kabuğu, g- H_2O ve HCl Gaz boşluğu, h- H_2O ve HCl Gaz Çatlağı, ı- Fe_2O_3 Kabuk kırılması'nı ifade etmektedir.

Yapılan ön çalışmalar da, Itoh S. ve arkadaşlarının çalışmasında verdikleri kırılgan kürecikleri doğrular nitelikte lazer kırınım metodu ile parça boyutu dağılımı ölçüm denemelerinde numune hazırlama safhasında bu küreciklerin kırılarak olduğundan daha küçük parça boyutu dağılımı sonuçları elde edildiği gözlenmiştir.

Böylece, bu çalışmada, öğütülmemiş hematit ölçümlerinin tümünde, lazer kırınım metodunda oluşan bu negatif hatanın en aza indirilmesini sağlayacak şekilde parça boyutu dağılım analizleri TS ISO 3310-1 standardı esas alınarak sarsak elek ile yapılmıştır.

2.1.4. Renk ölçüm yöntemi

Çalışmanın nihai ürünü kırmızı demir oksit pigmenttir. Pigmentler kullanıldıkları alanda, korozyon dayanımı, dolgu malzemesi vb. amaçlar için görev yapsa da bir pigment için en önemli özellik renktir [96,124,125]. Dolayısıyla, pigment olarak kullanım aşamasına gelmiş

tüm ara ve nihai ürün için renk özellikleri bu çalışmada önemle üzerinde durulan bir nokta olmuştur.

Renk Nedir?

Renk, ışığın objeye çarptıktan sonra yansıyarak insan gözüyle algılanmasına denir. İnsan gözü 360 nm ile 740 nm arasındaki dalga boylarını algılayabilir. Işık olmadığında rengi algılayamadığımız gibi nesne olmadığı zaman da rengi ifade edemeyiz. Dolayısıyla rengi algılayabilmek için ışık, nesne ve kişi gerekmektedir. Görünen ışık bölgesi içindeki dalga boylarından ışığı görebiliriz; ayrıca ışık başlı başına bir renk değildir. Tanımda belirttiğimiz üzere, ışık göze girdiğinde ve retinayı uyardığında ve beyin ona tepki verdiğinde "görme hissi üretmek için gözdeki retinayı uyarabilen, ışın yayan enerji", renk kavramı oluşur [126].

Renk Algısı

Rengi görsel tanımlamalarla ifade etmek, çoğu zaman yanlış sonuçlanmaktadır. Renk algısı, kişiden kişiye göre değişmekte olup; cinsiyet, kişinin psikolojik durumu, gözlerin hassasiyeti gibi faktörler bu kanıyı desteklemektedir. Bir elma birine göre sadece kırmızı iken, bir diğeri bordo veya açık-koyu kırmızı gibi yorumlar yapabilmektedir. Rengin sözel ifadesi oldukça zor olup, birimler arasında da sorunlara yol açabilmektedir. Bir rengin tanımı çoğu zaman herkese göre farklı anlama gelebilmektedir. Rengi görsel değerlendirirken, değişkenlik yaratan faktörler yalnızca kişiler değildir. Böyle yorumlanmasına yol açan birçok faktör mevcuttur. Bunlardan en önemlisi renk kontrolü yapılan ortamın aydınlatması, yani ışık faktörüdür. Ticari amaçlı renk kontrolleri, üretim sürecini etkileyen, yanılmalar neticesinde mali olarak dahi işletmeyi etkileyen önemli hususlardan biridir. Bu şekilde renk karşılaştırmalarında, kişilerin bulunduğu ortamın aydınlatması (gün ışığı, sarı ışık veya floresan gibi aydınlatmaların kullanılması), havanın açık - kapalı olma durumu, renk kontrolü yapıldığı saat dilimi gibi kişiden bağımsız etkenler de mevcuttur.

Rengin nasıl göründüğü, ışığın rengin üzerine hangi açıyla düştüğüne göre değişir. Yarı-saydam görüntüye sahip nesnelerde renk, gözlem açısına göre değişebilirken, aynı durum metalik yüzeylere sahip nesneler için de geçerlidir. Renge hangi açıyla baktığımız veya ışığın hangi açısıyla düştüğü de rengi görsel olarak algılamamızı değiştiren faktörlerdendir.

Rengi algılamamızda nesnelerin boyut farklılıkları ve arka planın kontrast etkisi de bir diğer faktörlerdendir. Aynı renkteki nesneler farklı ebatlarda ise, büyük olanın rengini daha açık

ve daha canlı olarak algılarız. Söz konusu eğilim, alan etkisi şeklinde adlandırılır Aynı boyuttaki aynı renk nesneler için ise, arka planı koyu renk olan nesne daha koyu görülürken, beyaz arka plandaki renk daha açık olarak algılanır. Buna da kontrast etkisi denilir.

Renk kontrolü sanayi alanında neredeyse tüm sektörlerde yapılması gereken, önemli noktalardan bir tanesidir.

Boya, gıda, ilaç, kozmetik, diş protezciliği, beyaz eşya, plastik, otomotiv, tekstil, yapı sektörü (ahşap- metal-cam-seramik) gibi sektörlerde önem arz eder.

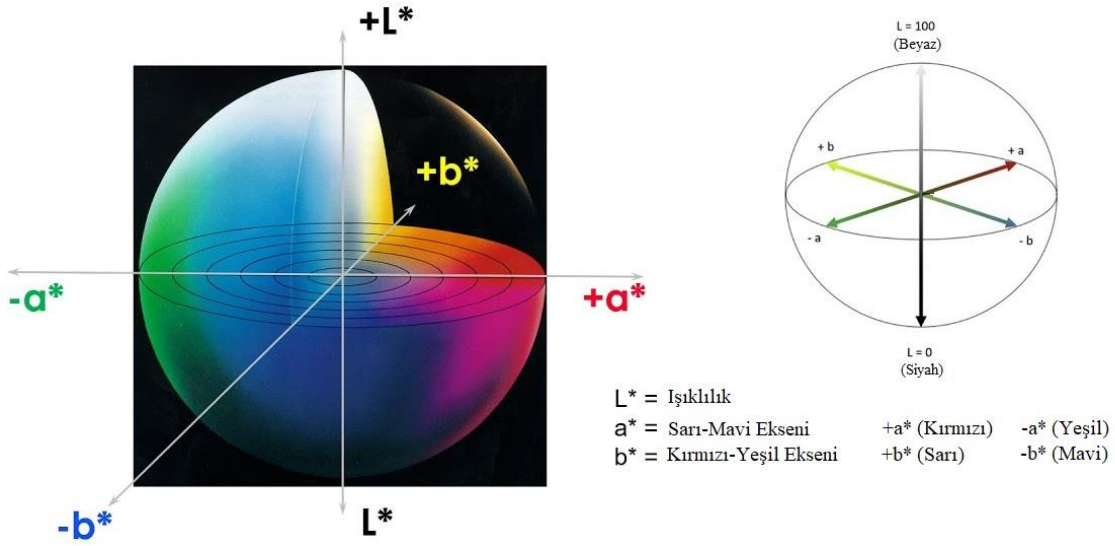
Rengin Tanımlanması

Rengin nesnel olarak tanımlanması için geliştirilen sistemlerdir. "Görsel Sistemler" ve "Matematiksel Sistemler" olarak iki tür renk tanımlama sisteminden söz edilebilir [127]. Görsel sistemler, belli bir sistematik içinde oluşturulan çok sayıda standart renk kartından oluşurlar. Belirlenmek istenen renk, o görsel sistem içindeki en yakın renk kartının koduyla anılır. Munsell Renk Sistemi [95] ve Doğal Renk Sistemi (NCS) [128–130] en yaygın kullanılan görsel renk sistemleridir [131]. Matematiksel renk sistemleriyse, her bir noktası bir renge karşılık gelen üç boyutlu sanal renk uzayları oluşturarak kurulur [132,133]. En yaygın olarak kullanılanları CIE Lab ve CIE Luv renk uzayı sistemleridir.

2.1.5. CIE Lab renk uzayı

CIE Lab renk uzayı, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) tarafından 1976 yılında önerilen [134] "matematiksel yapılı" bir renk tanımlama sistemidir [135,136]. Sistem daha sonra 2004 yılında "Joint ISO/CIE Standard" adı ile yayınlanarak standardize edilmiştir [137,138]. Sistem, renkleri tanımlarken, insan gözündeki konik yapılı ışık algılama hücrelerinin üç tipte olduğu ve bunların mavi, yeşil ve kırmızı ışıklara hassas olduğu bilgisini temel alır [139–141]. Buradan hareketle yapılan modelleme sonucunda her renk; L, a ve b kısaltmalarıyla anılan üç bileşen cinsinden ifade edilir [139,142]. CIE Lab renk sistemi, rengi belirlenecek olan nesnenin yanı sıra, ışığa ve gözlemciye ilişkin tanımlar da getirdiği için diğer renk tanımlama sistemlerine oranla daha hassas ve tekrarlanabilen sonuçlar verir [140,143].

Şekil 2.5'te verilen CEI Lab renk uzayı, rengi L, a ve b ile ifade edilen üç eksenli bir sistem içerisinde tanımlar. Her renk bu 3 eksende aldığı değerlerin uzaysal uzamlarının kesiştiği noktada tanımlanır.



Şekil 2.5. CIE Lab renk uzayı

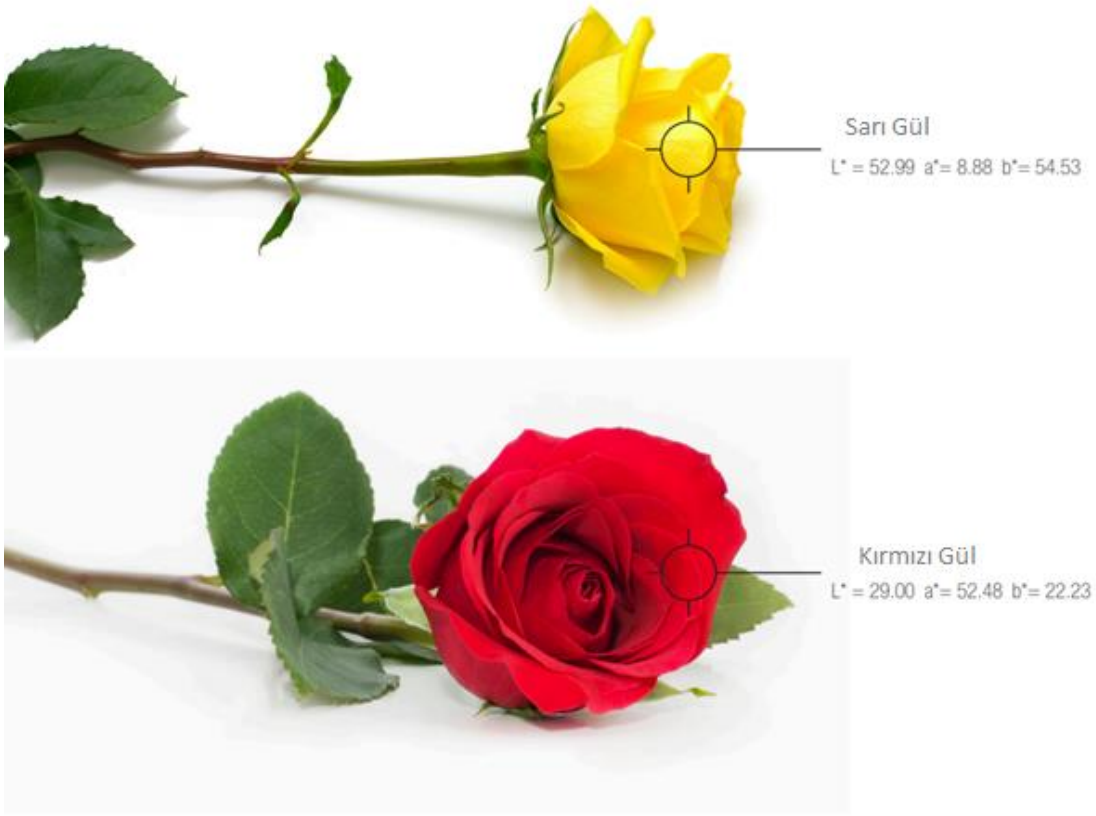
Burada;

L : Beyazlık/aydınlık (+L) ve Siyahlık/Karanlık (-L)
a : Kırmızılık (+a) ve Yeşillik (-a)
b : Sarılık (+b) ve Mavilik (-b)
değerlerini ifade eden eksenlerdir.

Şekil 2.6'da Sarı ve Kırmızı renkli güllerin CIE Lab renk uzayındaki tanımlanması gösterilmektedir. Burada;

Sarı Gül	L_s: 52,99	a_s: 8,88	b_s: 54,53
Kırmızı Gül	L_k: 29,00	a_k: 5,48	b_k: 22,23

değerlerini almışlardır. Sarı gül daha açık renkli bir görünüme sahip olduğu için, kırmızı güle göre daha büyük bir L değerine sahip iken, Kırmızı gül a değeri açısından daha büyük ve yine sarı gül ise b değeri açısından daha büyüktür.



Şekil 2.6. Sarı ve kırmızı güllerin CIE Lab renk uzayında tanımları

Bu iki gülün renklerinin birbirinden farkının büyüklüğü nedir? Elbette bariz olan bu iki rengin farkını insan gözü rahatlıkla algılayabilir ve sarı gülün kırmızıdan daha sarı ve kırmızı gülün de sarı güle göre çok daha fazla kırmızılık içerdiği kolayca söylenebilir. Fakat endüstriyel ve ticari uygulamalarda, ürünlerin renkleri arasındaki farkın daha sarı ya da daha kırmızı olarak ifade edilmesi yeterli değildir. Bir boya üreticisine sipariş verildiğinde, satın alınacak boyanın rengi üzerinde alıcı ve satıcının net bir tanımlama konusunda mutabık kalmış olmaları gerekir. Tedarik edilen rengin bire bir talep edilen ile aynı olması teorik olarak mümkün olamayacağına göre, tedarik edilecek rengin, talep edilen renkten ne ölçüde sapabileceği de yine alıcı ve satıcı arasında mutabık kalınması gereken bir parametredir.

Bu sorunun ortadan kaldırılması için ΔE (Renk farkı) kavramı oluşturulmuştur. İki renk arasındaki fark, renklerin CIE Lab uzayındaki konumları arasındaki uzaklık olarak ifade edilir. Bu uzaklık ise renklerin CIE Lab uzayındaki değerleri arasındaki farkın kökü cinsinden Eş. 2.1 ile belirlenir.

$$\mathrm{d}E = \sqrt{\mathrm{d}L^2 + \mathrm{d}a^2 + \mathrm{d}b^2} \qquad (2.1)$$

Bu eşitliği Şekil 2.6'da verilen kırmızı ve sarı güller için uygularsak;

$$dE_{ks} = \sqrt{(29{,}00 - 52{,}99)^2 + (52{,}48 - 8{,}88)^2 + (22{,}23 - 54{,}53)^2}$$

$$dE_{ks} = 17{,}2$$

Kırmızı gülün sarı gülün renginden farkı 17,2 olarak tespit edilmiş olur. Renk farkının açıklanması için verilen bu örnek gösterimde ortaya çıkan renk farkı doğal olarak endüstriyel uygulama tolerans limitlerine göre oldukça büyüktür. Mesela bobin boyaları için yaygın olarak kullanılan renk farkı kabul limitleri aşağıdaki gibidir [144].

Standart renkler için	$dE \leq 1$
Wrinkle ürünler için	$dE \leq 1$
Metalik renkler için	$dE \leq 2$
Sedef renkler için	$dE \leq 2$
Backcoat için	$dE \leq 2{,}5$

Renk değerlerinin ölçülmesi

Gerek hedef pigmentin gerekse bu çalışma ile elde edilen kırmızı demir oksit pigmentin renk ölçümlerinde spektroskopik renk ölçümü metodu ve CIE Lab renk uzayı sistemi kullanılmıştır.

Hiçbir zaman tozların doğrudan renk ölçümü yapılmamış, ilgili toz malzeme, standart bir boya formülasyonuyla bobin boyasına çevrilmiş ve panellere uygulanarak renk ölçümleri yapılmıştır.

Laboratuvar şartlarında kırmızı demir oksit pigmentten ilk olarak pigment pastası üretilmiştir. Bu pigment pastasına alt ilaveler eklenerek Full Tone olarak adlandırılan, içerisinde sabit bir oranda (% 18,6) sadece kırmızı demir oksit pigment içeren boya yine laboratuvar şartlarında üretilmiş ve bu boyanın panel uygulaması yapılarak renk ölçümleri yapılmıştır.

Daha sonra laboratuvar şartlarında Full Tone'a kırmızı demir oksit pigment oranı sabit olacak şekilde (%10,2) titanyum dioksit pigment pastası ilave edilerek (titanyum dioksit pigment oranı sabit: %8) Beyaz Tint olarak adlandırılan boya elde edilmiştir. Bu boyanın da panel uygulaması yapılarak renk ölçümü yapılmıştır.

Endüstriyel deneme için (bobin boyama hattında boyalı sac üretimi için) ise, bobin boyasında en yüksek oranda kırmızı demir oksit içeren renk olan RAL 3009 sabit bir

formülasyon ile gerekli ilaveler ile endüstriyel şartlarda 2 varil olarak üretilmiştir.

Renk ölçümleri için kullanılan bobin boyası üretim reçeteleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boyalara ait üretim reçeteleri

Malzeme	Pigment Pastası, %	Full Tone Alt İlave, %	Beyaz Tint Alt İlave, % (L*~50)	RAL 3009 renkli Alt İlave, %
Doymuş Polyester	12,0	60,0	63,0	38,8
Hexamethylolmelamine (HMM)	1,5	8,0	8,0	6,8
Katkılar	16,3	10,2	10,2	8,1
Solvent	15,7	3,2	2,2	38,3
Kırmızı Demir Oksit Pigment	54,5	18,6	8,6	6,0
Titanyum Dioksit Pigment	-	-	8,0	0,5
Diğer Renk Pigmentleri	-	-	-	1,5
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0

Pigment, bobin boyasına çevrildikten sonra her seferinde 0,5 mm kalınlıklı, 15 cm x 15 cm ebatlı 100 g/m^2 galvaniz kaplı saclara bar aplikatörlerle 20 $\pm$ 1 µm kalınlıkta uygulanmıltır. Daha sonra bu panellerin, 300 $\pm$ 4 °C'de döner boya kurutma fırınında 232 $\pm$ 2 °C metal tepe sıcaklığına (Peak Metal Temperature, PMT) kadar kürlenmesi sağlanmıştır. Su ile soğutulup yüzeyi kurutularak renk ölçümüne hazır hale getirilen renk paneli, renk spektrofotometresi ile D65 gün ışığında, d/8 geometrisi ile SP "in" fonksiyonunda ölçülmüştür. Boyaya çevirme ve renk panelinin hazırlanma işlemi her seferinde standart şartlarda yapılmış ve renk ölçümlerinde DIN EN 13523-3:2001 standardı kullanılmıştır [145].

2.1.6. Test yöntem ve standartları listesi

Bu çalışmada yapılan testlerde esas alınan test yöntem ve normatif dokümanlarının listesi Çizelge 2.2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan test yöntemi ve standartları

Test Kategorisi	Testin Adı	Yöntem / Cihaz	Standart Doküman
Karakterizasyon Testleri	Morfolojik İnceleme	SEM	
	Demir oksit yapılarının incelenmesi	XRD	
	Kimyasal Kompozisyon	ICP-OES	TS EN ISO 11885
	Parça Boyutu Dağılımı	Lazer Difraksiyon	ISO 13320
	Yüzey Alanı Tayini	Lazer Difraksiyon	
	Yağ Absorpsiyonu	Gravimetrik	ISO 787-5
	Klorür Miktarı Tayini	Spektrofotometrik	TS EN 872
	Yığın Yoğunluğu		TS EN 1097-3 / ASTM C29 / ISO 787-10
	Nem Miktarı	Gravimetrik	ASTM D3173
	Kızdırma Kaybı	Gravimetrik	TS EN 459-2
	pH Tayini	pHmetre	TS EN ISO 10523
	İletkenlik Tayini		TS 9748 EN 27888/T1
Boya Testleri	Viskozite	DIN Cup 4	ISO 2431
	Yoğunluk	Piknometre	ISO 2811-1, ASTM D 1475
	Katı Madde Miktarı	Gravimetrik	ISO 3251
	Ezme İnceliği	Grindometrik	ASTM D-1210, TS EN ISO 1524
Boyalı Metal Testleri	Kuru Film Kalınlığı	Tahribatlı	ISO 2808, ASTM D3359
	Renk Sapması	Spektrofotometrik	EN 13523-3
	Parlaklık	Glosmetre 60°	EN 13523-2, TS EN ISO 2813, ASTM D523
	Kalem Sertliği	Mitsubishi-Hi Uni	EN 13523-4, ASTM D3363
	Darbe Direnci	Impact Tester	EN 13523-5, TS EN ISO 6272-1, ASTM D2794
	Derin Çekme	Cupping Tester	EN 13523-6, ISO 1520
	Derin Çekme Sonrası Yapışma	Cupping Tester	EN 13523-6, ASTM D3359
	T - Bükme	-	EN 13523-7
	Solventlere (MEK) Dayanım	DJH MEK Rub Tester	EN 13523-11, ASTM D7835
	Konik Bükme		TS EN ISO 6860
	Clemen Testi		EN ISO 1518
	Buchholz Batma Testi		TS 6037, EN ISO 2815
Korozyon ve Hızlandırılmış Yaşlanma Testleri	Nötral Tuzlu Su Sisi Testi	Sheen Fogmaster SSFT	EN 13523-8, ASTM B117
	QUV Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi	UVA-340	ASTM D4587-11,EN 13523-10
	Nem Dayanımı Korozyon Testi		ASTM D4585, EN ISO 6270-1, EN ISO 6270-2

2.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

2.2.1. Morfolojik karakterizasyonda kullanılan cihaz ve malzemeler

Çalışmanın değişik safhalarında hedef pigment olan bayferrox 180 M kırmızı demir oksit pigmentin, asit rejenerasyon tesisi yan ürünü olan kırmızı α-Fe_2O_3 ve bunların değişik işlemlerden geçirilmiş formlarının morfolojisi ThermoFisher Scientific (FEI) Apreo SEM (ThermoFisher Scientific UltraDry EDS detektörlü) ile incelenmiştir. Ekipmanın görüntüsü Resim 2.1'de verilmiştir.

Resim 2.1. Taramalı elektron mikroskobu

2.2.2. Kimyasal ve fiziksel karakterizasyonda kullanılan cihaz ve malzemeler

Çalışmada α- Fe_2O_3 ve hedef pigmentin demir oksit yapıları Rigaku Smartlab X-Ray Powder Diffractometer (XRD) ile incelenmiştir (Resim 2.2).

Resim 2.2. Rigaku Smartlab X-Ray Toz Difraktometresi (XRD)

Çalışmada kullanılan α- Fe_2O_3 ve hedef pigmentin kimyasal kompozisyonu ThermoFisher Scientific iCAP 7400 ICP-OES ile tayin edilmiştir (Resim 2.3).

Resim 2.3. ThermoFisher Scientific iCAP 7400 ICP-OES

Klorür ve diğer anyon ve katyonların miktarının tayininde Hach-Lange DR 5000 UV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır (Resim 2.4).

Resim 2.4. Hach-Lange DR 5000 UV-Visible spektrofotometre

Çalışmadaki diğer kimyasal ve fiziksel testlerde kullanılan cihaz ve malzemeler Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal testlerde kullanılan diğer cihaz ve malzemeler

Test Adı	Cihaz / Malzeme	Marka / Model
Kızdırma Kaybı	Kül Fırını	Prothrem / PLF130-6
Yoğunluk	Mezür	ISOLAB / Cam Mezür
Nem miktarı	Nem Tayin Cihazı	AND / MX-50
pH	pHmetre	HACH / HQ 40d
İletkenlik	İletkenlik	HACH / HQ 40d
Hassas Tartımlar	Hassas Terazi	AND /GR-200
Numune Hazırlama	HCl	Merck / Hidroklorik asit %37 analitik saflıkta
Numune Hazırlama	HNO_3	Merck / Nitrik asit %65 analitik saflıkta

2.2.3. Boya ve boyalı metal testlerinde kullanılan cihaz ve malzemeler

Boya ve boyalı metal testlerinde kullanılan cihaz ve malzemelerin listesi Çizelge 2.4'te, Tuzlu su sisi test kabini ve Hızlandırılmış yaşlandırma test kabini (UV ışığına ve su kondenzasyonuna dayanım test cihazı) Resim 2.5 ve Resim 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.4. Boya ve boyalı metal test cihaz ve malzemeleri

Test Kategorisi	Testin Adı	Cihaz Marka / Model
Boya Testleri	Viskozite	Sheen -DIN Cup 4
	Yoğunluk	Sheen Piknometre-50 ml
	Katı Madde Miktarı	Etüv Nüve FN-400
	Ezme İnceliği	Grindometre Sheen 501/50
Boyalı Metal Testleri	Kuru Film Kalınlığı	Erichsen Paint Borer 518S
	Renk Sapması	Xrite Ci7800
	Parlaklık	Glosmetre BYK Tri-glossmaster
	Kalem Sertliği	Mitsubishi-Hi Uni, Sheen Wolff-Wilborn
	Darbe Direnci	BYK Gardner/ ISO Impact Tester
	Derin Çekme	BYK Automatic Cupping Tester
	Derin Çekme Sonrası Yapışma	BYK Automatic Cupping Tester
	T - Bükme	-
	Solventlere (MEK) Dayanım	DJH MEK Rub Tester
	Konik Bükme	-
	Clemen Testi	TQC Clemen Sertlik Cİhazı
	Buchholz Batma Testi	BYK Gardner Buchholz Cihazı
	Kürlendirme	Aalborg kürlendirme fırını H-12-850AA
	PMT Ölçümleri	Reatec Temperature Indıcators 199-260°C
	Numune uygulamaları	Aplikatör Bar Sheen
	Substrat	0,5 mm, DX-51, 100 g/m^2 galvanizli sac
Korozyon ve Hızlandırılmış Yaşlandırma Testleri	Nötral Tuzlu Su Sisi Testi	Sheen Fogmaster SSFT
	Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi	QLAB-QUV/Spray UVA-340

Resim 2.5. Nötral tuzlu su sisi test kabini

Resim 2.6. Hızlandırılmış yaşlandırma test kabini

2.2.4. Parça boyutu dağılımlarının tespitinde kullanılan cihaz ve malzemeler

Bu tezin yöntem kısmında detayları açıklandığı gibi öğütülmemiş hematitin parça boyutu dağılımı parçacıkların daha küçük parçalara kırılması ile yanıltıcı sonuçlar vermemesi için sarsak elek ile tespit edilmiştir. Elek analizleri Fritsch marka sarsak elek sistemi kullanılmıştır (Resim 2.7).

Resim 2.7. Fritsch sarsak elek sistemi

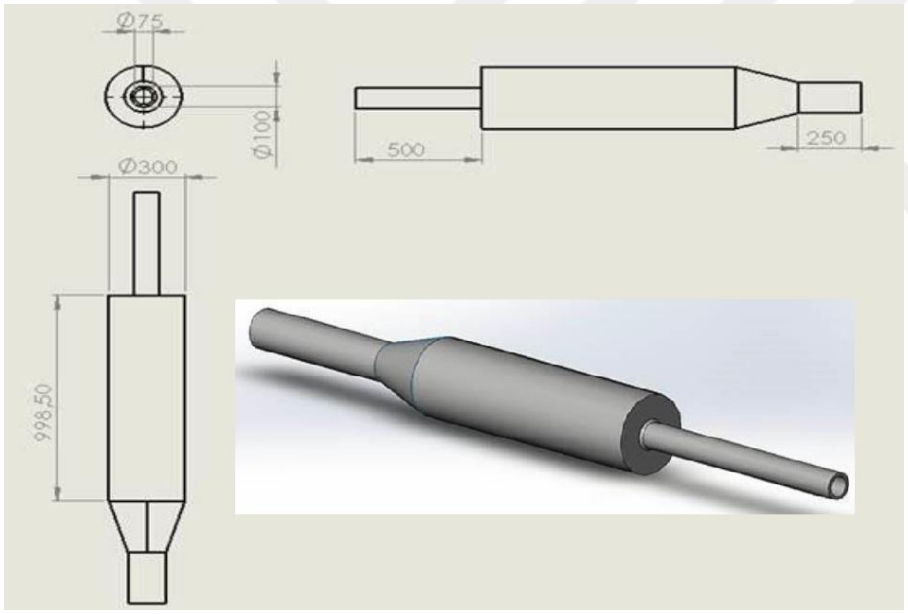
Öğütülmüş hematit ve hedef pigmentin parça boyutu dağılım analizlerinde Malvern Mastersizer 3000 kullanılmıştır (Resim 2.8)

Resim 2.8. Malvern Mastersizer 3000 lazer difraksiyon parça boyutu dağılım cihazı

2.2.5. Hematite uygulanan ısıl işlemde kullanılan fırın tasarımı ve imalatı

Hematitteki klorürün giderilmesi için kullanılmak üzere hidroklorik emisyonuna dayanıklı, homojen ısıtma sağlayabilen, döner tamburlu, toz malzeme beslenmesi ve tahliyesi kolay, düşük maliyetli, bakım ve tamir kolaylığı vb. işe özel diğer gereksinimleri karşılayabilecek ve endüstriyel üretim için temel oluşturacak özellikte ısıl işlem fırını bu çalışma içerisinde tasarlanmış, imalatı yapılmış ve çalışmanın gerektirdiği tüm safhalarda kullanılmıştır.

Fırının çıkması gereken en yüksek sıcaklık değerleri önceden yapılan laboratuvar ölçekli testlerle belirlenmiş ve tambur şekli (Şekil 2.7) ve malzemesi, izolasyon malzemesi (Resim 2.9) ve rezistans (Resim 2.10) gibi kritik malzemeler, ısı kayıpları da göz önünde bulundurularak en az 2 yıl kullanıma uygun olarak seçilmiştir.



Şekil 2.7. Fırında kullanılan paslanmaz çelik tamburun teknik resimleri

Resim 2.9. Fırın izolasyonunda kullanılan seramik elyaf battaniye

Resim 2.10. Fırın ısıtmasında kullanılan boru tip incoloy800 rezistans

Fırın yatay eksenli elektrik motoru ile tahrikli, döner mekanizmalı, izole edilmiş ceket içine oturtulmuş tambur sistemine sahiptir. Fırın içi sıcaklıkları fırın içine yerleştirilen sıcaklık sensörleri ile anlık olarak takip edilebilmekte ve set değerlerinde istikrarlı ısıtma sağlayabilmektedir. Fırın içi toz malzeme tahliyesi, tamburun monoray bir vinç yardımı ile menteşe sistemi üzerinde 90°'ye kadar kaldırılması ile sağlanmaktadır. Fırının çalışma pozisyonundaki, tamburun yatay ve tahliye konumlarındaki görüntüleri sırası ile Resim 2.11, Resim 2.12 ve Resim 2.13'te verilmiştir.

Resim 2.11. Fırının çalışma pozisyonunda görüntüsü

Resim 2.12. Tambur yatay konumundayken fırının görüntüsü

Resim 2.13. Tambur tahliye konumundayken fırının görüntüsü

Hematitin ısıl işleminin yapılmasına uygun olarak tasarım ve imalatı yapılan fırının temel özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Isıl işlem fırınının temel özellikleri

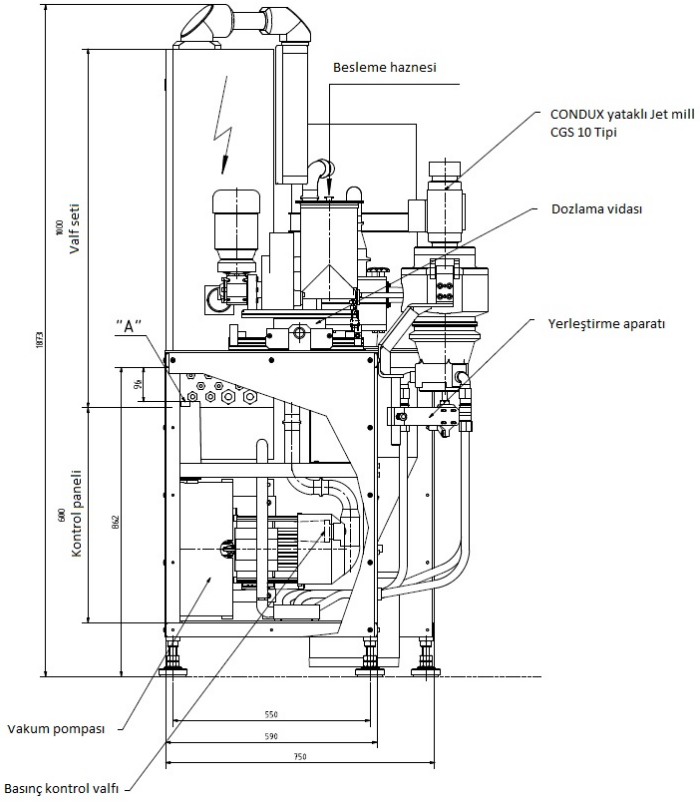
Fırın özelliği	Değer
Tek seferde kapasite (kg/hematit)	10
Maksimum Sıcaklık (°C)	800
0'dan 600 °C'e ulaşma süresi (dakika)	28
Sıcaklık hassasiyeti (%)	± 3
Dönüş hızı (devir/dakika)	20
Rezistans adedi	5
Rezistans gücü (W)	5 x 1
Tambur boyu (cm)	165
Tambur ağırlığı (kg)	85
Fırın ağırlığı (kg)	192
Fırın ebadı (en/boy/yükseklik, cm)	75/220/150

2.2.6. Öğütme işlemlerinde kullanılan değirmenler

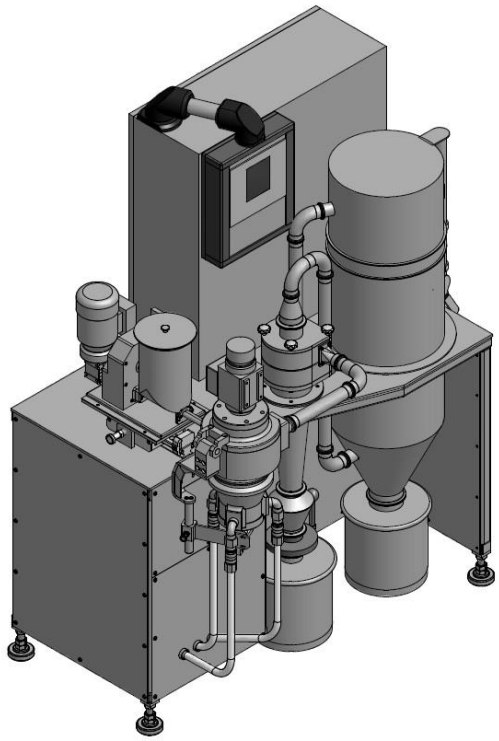
Çalışmada öğütücü olarak kullanılan ana ekipman Netzsch Marka Lab Compact CGS 10 tipi jet mill'dir. Çalışma içerisindeki tüm öğütme işlemlerinde optimum öğütme verimi alınan jet mill kullanılmıştır. Jet millin bu çalışma için ana ekipman seçilmesi safhasında halkalı değirmen, gezegen hareketli bilyeli değirmen ve dikey eksenli bilyeli değirmenler ile hematitin öğütülmesi için en uygun cihazın seçilmesi için çalışmalar yapılmıştır [146]. Öğütme işlemlerinde kullanılan Jet mill'e ait çizim ve görseller Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da, tüm öğütücü ekipmanların özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi değirmenlerin temel özellikleri

Değirmen Tipi	Marka / Model	Devir Aralığı (dev / dak)	Öğütücü Hazne Kapasite
Halkalı değirmen	Fritsch / Pulverisette 9	600-1500	250 ml
Gezegen hareketli bilyeli öğütücü	Retsch / PM 100	100-650	500 ml
Dikey eksenli bilyeli değirmen	JM-3I	100-1200	600 ml
Jet Mill	Netzsch / CGS 10	12000	210 mm (çap)



Şekil 2.8. Lab Compact CGS 10 Jet Mill yandan görünüşü



Şekil 2.9. Lab Compact CGS 10 Jet Mill üç boyutlu görünümü

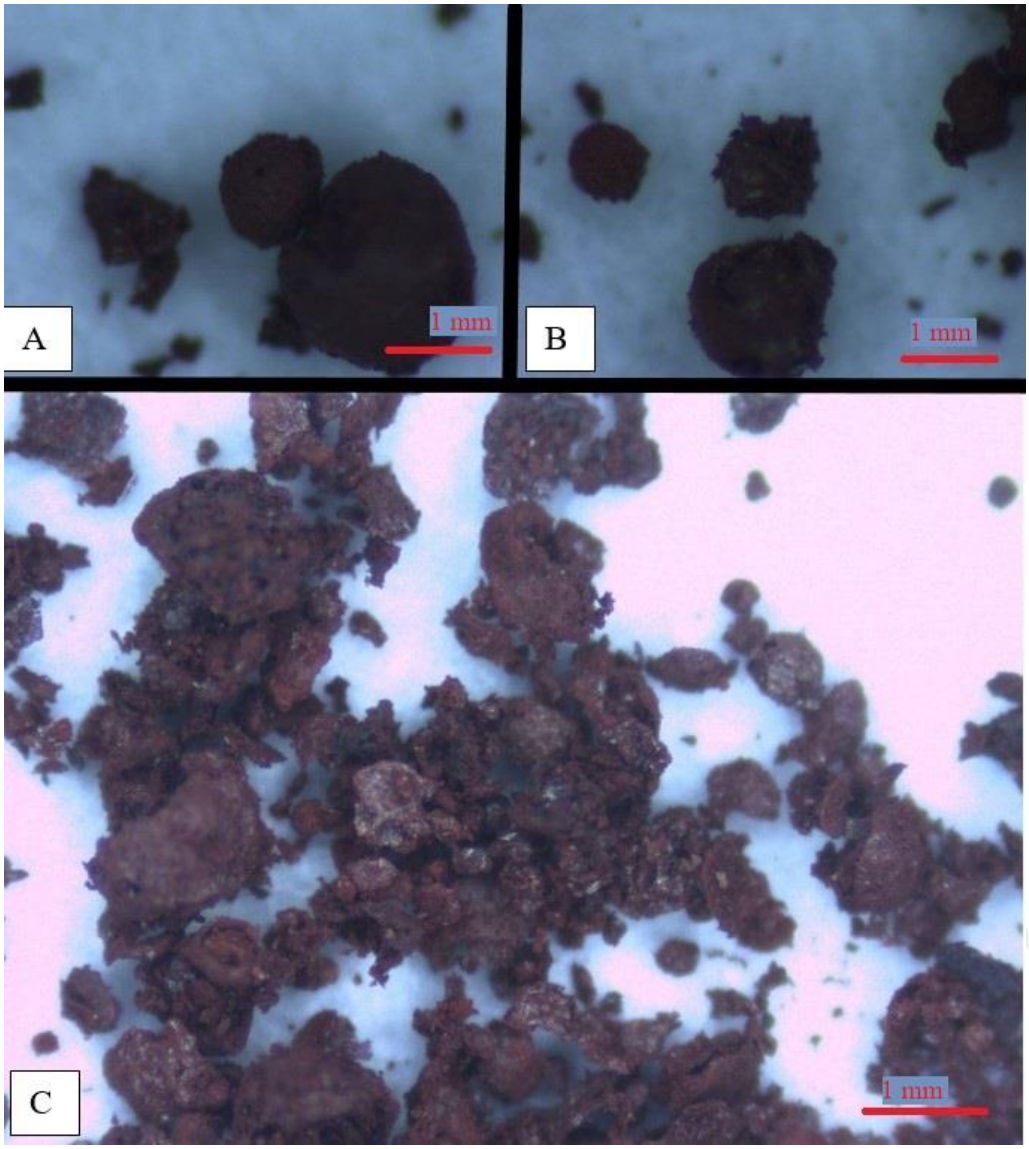
3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Hematit ve Hedef Pigmentin Morfolojik Yapılarının İncelenmesi

3.1.1. Hematitin makro yapısının incelenmesi

Resim 3.1'de hematitin fotoğraf makinesi ile çekilmiş bir yığın görüntüsü yer almaktadır. Çıplak göz ile yığın içerisindeki küresel parçacıklar görülebilmektedir. Küresel parçacıkların renklerinin yığının tümüne bakıldığında, koyu, kahverengine dönük kırmızı olduğu görülmektedir. Daha dikkatli bir bakıldığında bazı parçacıkların gri-siyaha dönük koyulukta olduğu da görülecektir.

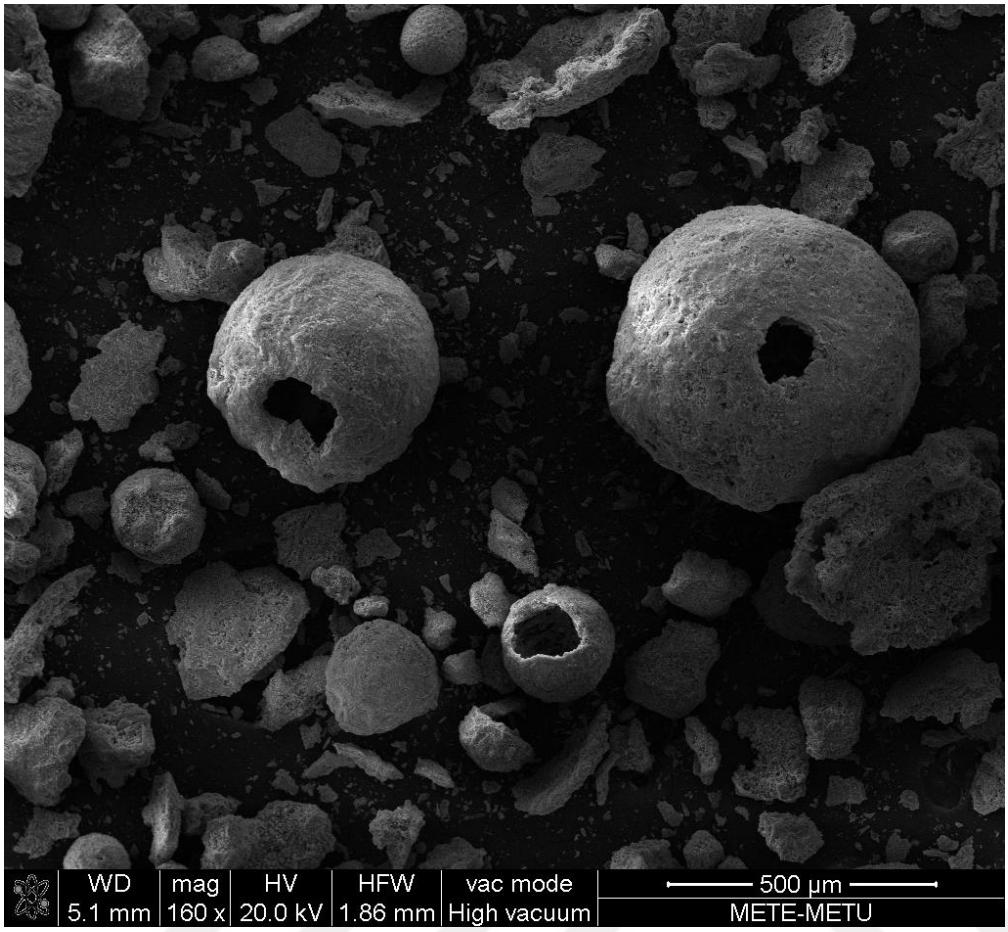
Resim 3.1. Hematitin yığın görünümü



Resim 3.2. Hematitin optik mikroskop görüntüleri – A. ve B. İçi boş kürecikler, C. Genel görünüm

Parçacıklar, optik mikroskop altında bir miktar daha büyütüldüğünde (Resim 3.2), Resim 3.1'deki fotoğrafta prüzsüzmüş gibi görünen küreciklerin yüzeyinin aslında ciddi düzensizlikler ve porozlar içerdiği fark edilebilmektedir. Resim 3.2 A'da boyutu 2 mm'den fazla olan bir küresel parçacık, 3.2 B'de ise benzer yapıda ancak daha küçük boyutlu olan küresel parçacık görülebilmektedir. Resim 3.2 C'de ise bu küreciklerin kırıkları ve ufalanmış parçacıkları görülmektedir.

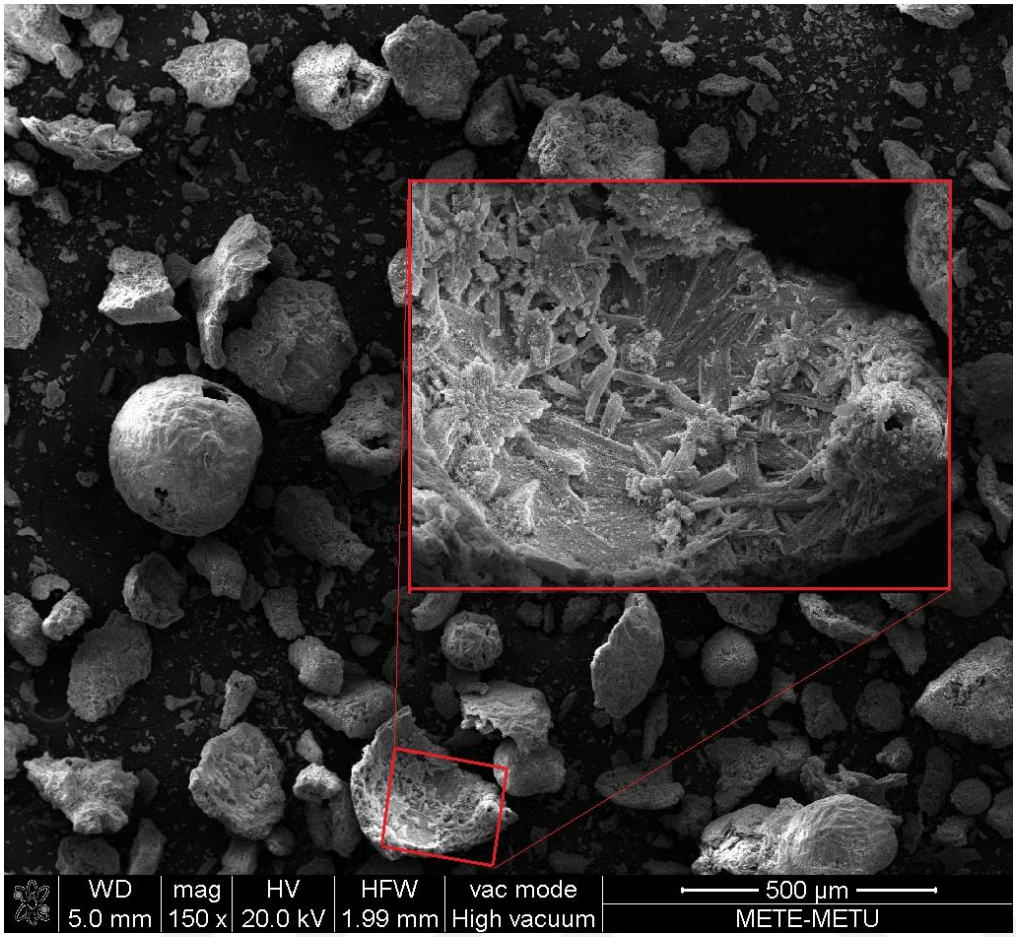
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile hematitin makro yapısını daha detaylı olarak incelemek mümkün olmuştur.



Resim 3.3. Hematitin içi boş kürecikli yapısının SEM görüntüsü

Resim 3.3'te hematit taneciklerinin makro ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Bu SEM fotoğrafında belirgin olarak içi boş kürecikler görülmektedir. Küreciklerin üzerinde bir delik bulunmaktadır. Yapı Itoh, Endo, Maki ve Kosaka'nın (1976) yaptığı çalışmada [123] hematitin püskürtmeli kavurma reaktöründe pirohidroliz ile oluşma mekanizması ile uyum içindedir.

Öyle ki Itoh ve diğerleri yaptıkları çalışmada, kirli asidin reaktöre küçük zerrecikler halinde püskürtülmesi ile bu küresel zerreciklerin dış çeperlerinden içe doğru kristallenme oluşumu başladığını belirtmektedirler. Bir taraftan zerrecik dış çeperinde önce $FeCl_2$ ve ardından Fe_2O_3 kristallerinin oluşumu ile bir kabuk oluşumu gelişip kalınlaşırken, diğer yandan zerreciğin içindeki sıvı kısım gaz fazına geçmeye başlar. Resim 3.4'te kürenin kırık bir parçasının iç çeperindeki kristallenmiş yapılar görülmektedir.



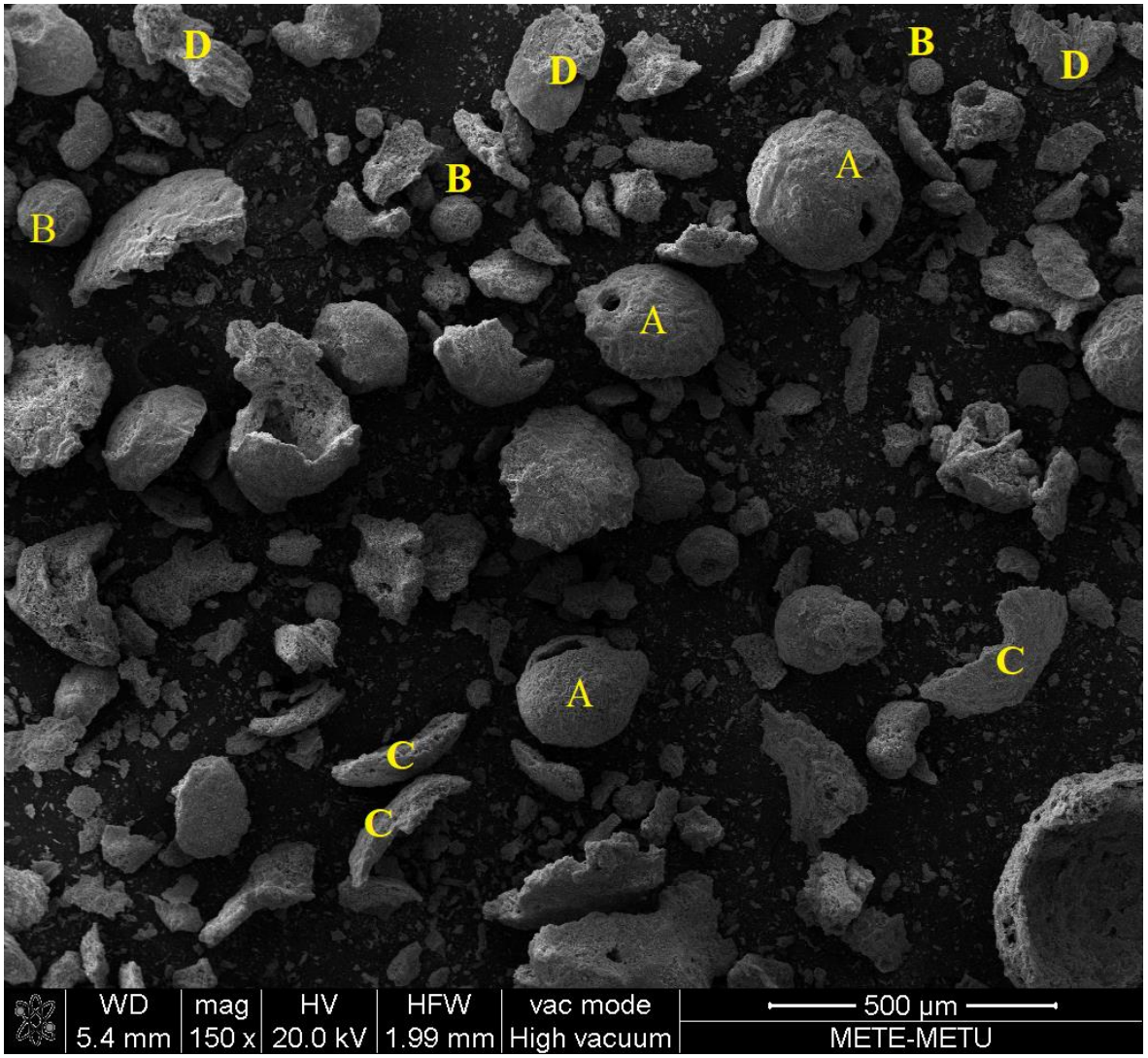
Resim 3.4. Hematit küreciğinin iç çeperindeki kristallenmiş yapı (SEM)

Itoh ve arkadaşlarına göre, oluşumunu sürdüren içi boş küre yapının dış kabuğu kalınlaşırken artan sıcaklıkla küre içi boşluktaki gaz fazına geçen HCl ve H_2O'nun kısmi basınçları da artarak dış kabuğu kırar. Oluşan kırık delikten gaz fazındaki malzeme tahliye olur.

Bu "kabuk mukavemeti-iç basınç" dengesine etki eden en önemli faktör kürenin yarıçapıdır. Artan küre yarıçapı ile kabuğun kırılma olasılığı da artarken, daha küçük yarıçaplı kürecik oluşumlarında kabuk kırılmayabilmektedir. Bu durumda küre üzerinde bir delik bulunmamaktadır. Böylece hematit kürecikleri üzerinde delik bulundurduğu gibi deliksiz de olabilmektedir.

Ayrıca küreciklerin iç basıncıdaki ani artışlar nedeniyle veya dış kabuğun henüz yeterince kalınlaşmadığı durumlarda ya da küreciklerin birbirine ve reaktör çeperlerine çarpmasıyla kürecikler çoğu zaman kırılmaktadır. Dolayısıyla püskürtmeli kavurma ile asit rejenerasyonunda ortaya yan ürün olarak çıkan kırmızı toz hematit içi boş ve üzerinde delik olan kürecikler, içi boş ve üzerinde delik olmayan kürecikler ve bunların kırıklarından oluşmaktadır.

Bunun haricinde küresel şekil almamış yapılara da rastlanmakla birlikte parçacıklarda küresel oluşuma bir meyil olduğu gözlenmektedir. Bahsedilen hematitin bu 4 farklı yapıdaki parçacıkları Resim 3.5'teki SEM görüntüsünde verilmiştir. Burada, A üzerinde delik olan içi boş küresel parçacıklar, B üzerinde delik olmayan küresel parçacıklar, C içi boş küreciklerin kırıkları ve D ise küresel olmayan parçacıklardır.



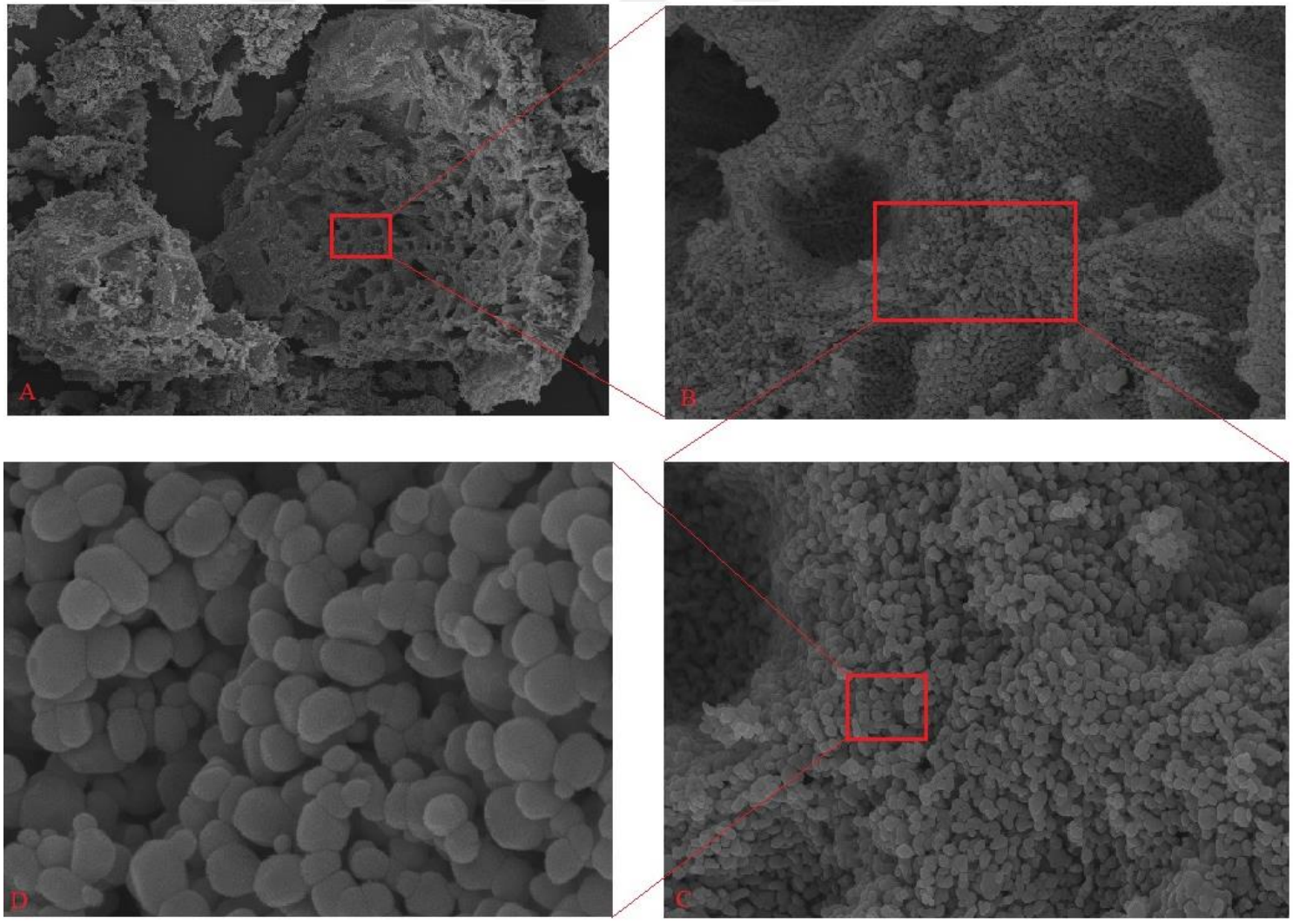
Resim 3.5. Değişik parçacık yapısına sahip hematit görüntüsü (SEM)

3.1.2. Hematit ve hedef pigmentin mikro yapısının incelenmesi

Hematit ve hedef pigment için mikro yapı incelemesi, malzemeyi oluşturan primer partikül incelemesinden ibarettir. Demir oksit pigmentler baskın primer partikül yapısı ve boyutu renk tonu üzerinde etkilidir. Primer partiküller hem hematit hem de hedef pigment için boyut ve şekil olarak incelenmiştir.

Hematitin makro yapısından mikro yapısına doğru incelenmesi

Hematitten alınan bir numunedeki içi boş küre kırığı SEM altında artan büyütmelerle incelenerek gözlenen yapılar Resim 3.6'da verilmiştir.

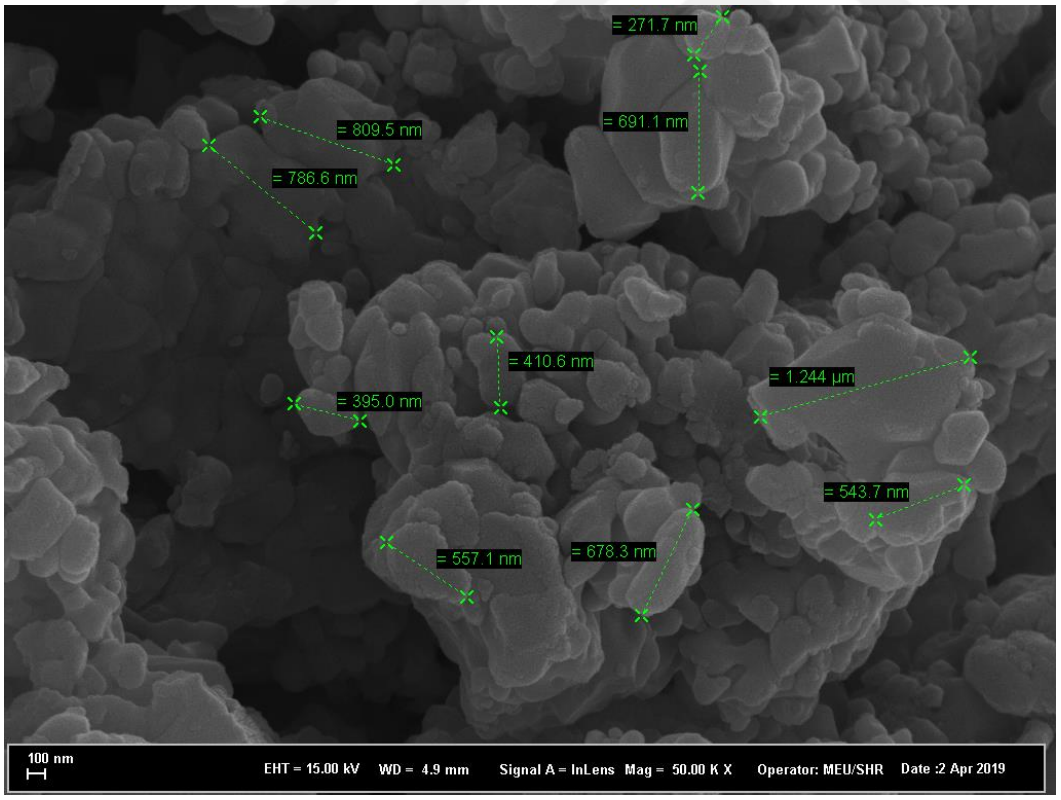


Resim 3.6. Hematitin makro yapısından mikro yapısına doğru (A » B » C » D yönünde) büyütülerek alınmış SEM görüntüleri

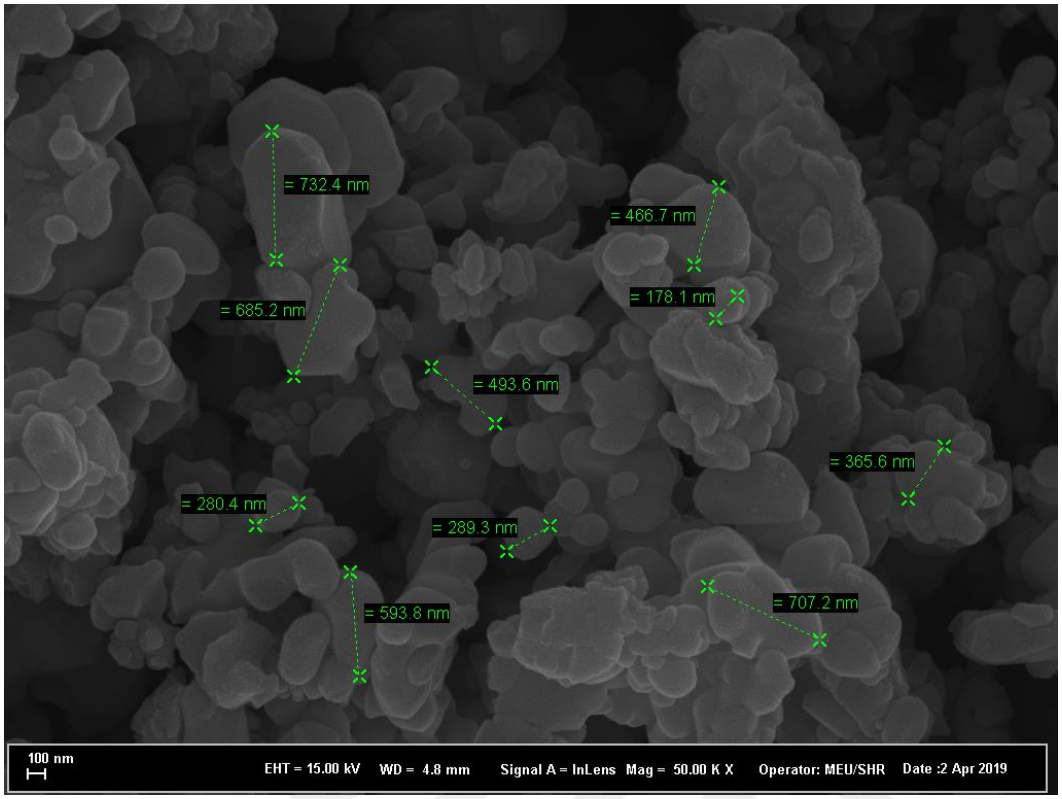
Resim 3.6 A'da görülen yapı hematitin içi boş küresel yapısından oluşmuş bir kırık parçadır. Bu parçanın en dışındaki yapı daha az gözenekli sıkı bir istiflenmeye sahip iken, görüntünün büyütülerek Resim 3.6 B'de verilmiş kısmının daha gözenekli bir petek örgüsüne sahip olduğu görülmektedir. Resim 3.6 B'de görülen gözeneklerin arasındaki petek üzerinden alınan daha büyük ölçek görüntü olan Resim 3.6 C'de, peteğin daha küçük benzer boyutlu taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Bu tanecikler de büyütüldüğünde Resim 3.6 D'deki tanecik yapıları daha ayrıntılı olarak görülebilmektedir. Bu taneciklere primer partikül denmektedir. Reaktör içerisine püskürtülen kirli asit damlacıklarının dış çeperinde oluşan kristallenmeler bu primer yapıları yan yana, üst üste biriktirerek en küçük yüzey alanına sahip küresel yapıları oluşturma eğilimine girmektedirler.

Hematit ve hedef pigmentin primer partikül yapısının karşılaştırılması

Hematit ve hedef pigment olan Bayferrox 180 M kırmızı demir oksit pigment numuneleri 50K büyütme ile primer partikül yapıları incelenmek üzere SEM ile görüntülenmiştir.



Resim 3.7. Bayferrox 180 M kırmızı demir oksidin primer partikül yapısı

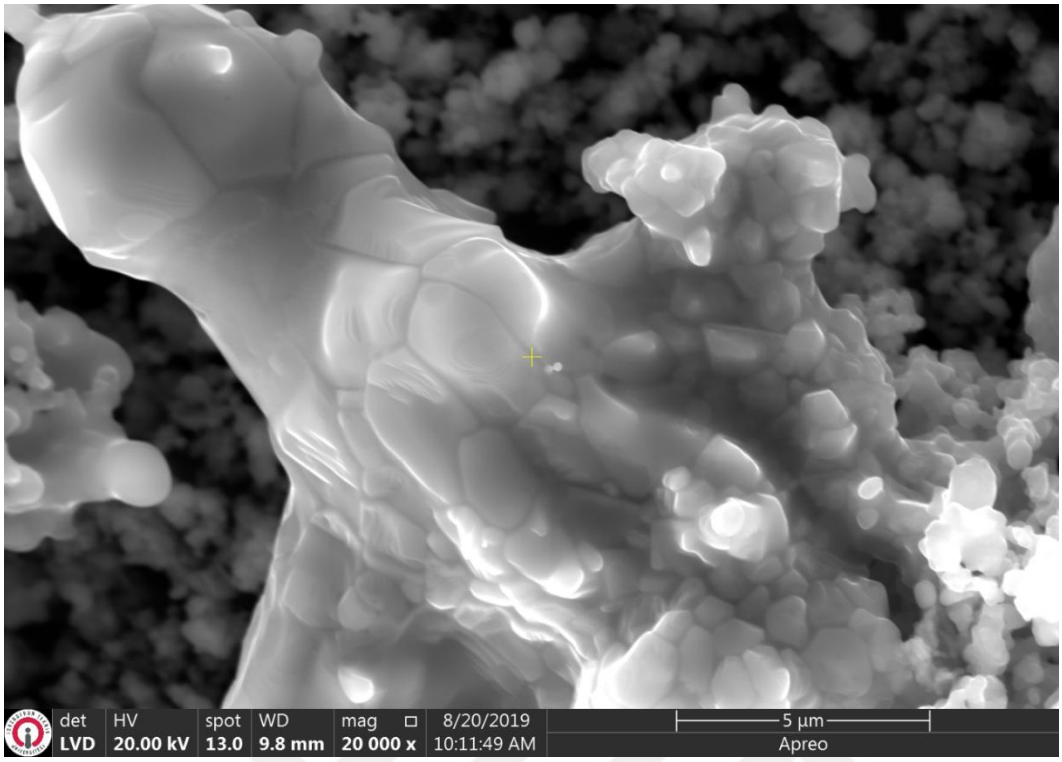


Resim 3.8. Hematitin primer partikül yapısı

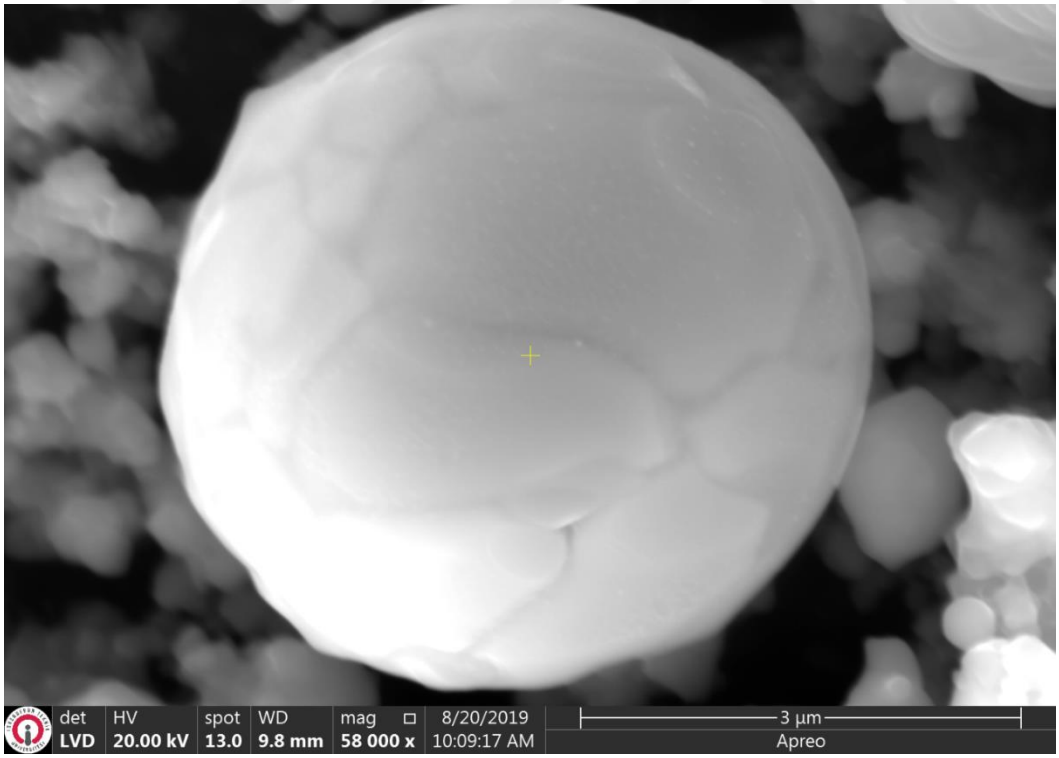
Resim 3.7'de hedef pigmentin Resim 3.8'de ise hematitin primer partikül yapı ve büyüklükleri görülmektedir. Her iki malzemenin primer partikül şekillerinin benzer ve mükemmel olmayan küresel yapıda oldukları görülmektedir. Her iki malzemeye ait primer partiküller de yumuşak köşeli, yer yer tomurcuklanmalar ve yer yer de eliptik uzamalarla küresellikleri bozulmuş yapılardan oluşmaktadır.

Her numunenin 10'ar değişik bölgesinden alınan primer partikül ölçümlerinde baskın primer partikül çapı hematit için yaklaşık 612 nm ve Bayferrox 180 M kırmızı demir oksit pigment için ise yaklaşık 643 nm olarak hesaplanmıştır.

SEM ile yapılan incelemelerde her iki numune içerisinde yer yer aşırı düzensiz primer partikül yapıları da gözlenmiştir. Hematitte de hedef pigmentte de baskın olarak primer partikül yapıları mükemmel olmayan ve çapları 150 ila 1400 nm arasında değişen küresellik içerirken Resim 3.9'da hedef pigment numunesinde ve Resim 3.10'da da hematit numunesinde rastlanan düzensiz yapılara örnekler verilmiştir. Bu düzensiz primer partiküller daha sıkı istiflenmeye sahip diş minesini andıran ve boyutları 6 µm'ye varan formlara sahiptir. Burada dikkati çeken durum her iki numunedeki düzensizliklerin morfolojilerinin birbirine yakın olmasıdır.



Resim 3.9. Bayferrox 180 M kırmızı demir oksitteki düzensiz primer yapı örneği

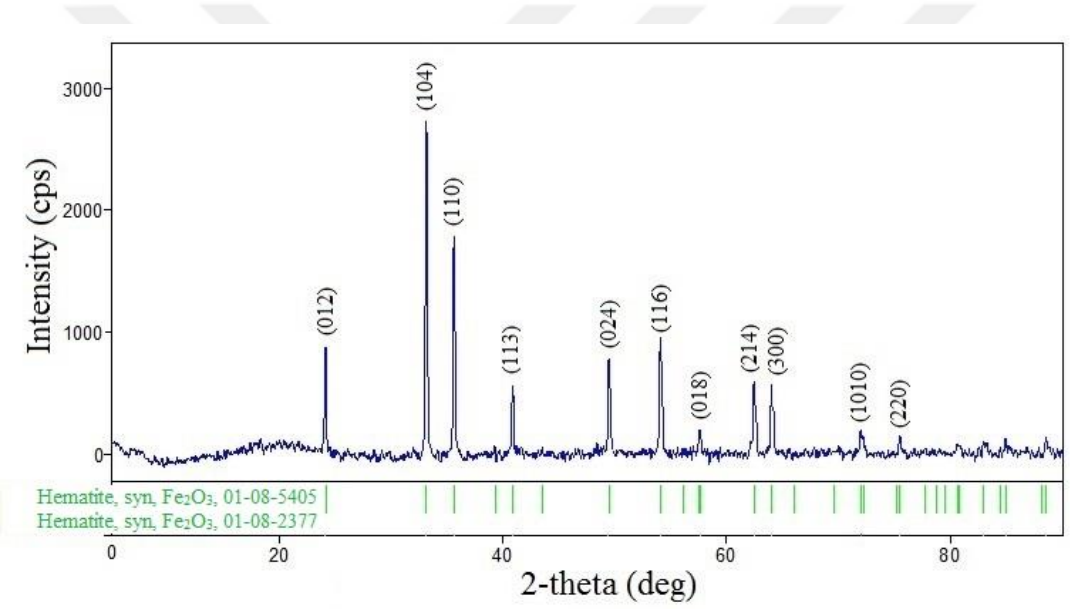


Resim 3.10. Hematitteki düzensiz primer yapı örneği

3.2. Hematitin Kimyasal Yapılarının İncelenmesi

3.2.1. Hematit ve hedef pigmentin demir oksit formlarının XRD analizleri

Asit rejenerasyon tesislerinde $FeCl_2$ ve $FeCl_3$'ten gelen Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları, aşırı oksijen ortamında oksitlenerek tümünün Fe_2O_3 (hematit) formunda olması hedeflenir. Fakat reaksiyon şartlarındaki olumsuzluklar bazı durumlarda demirin daha düşük oksijen seviyelerindeki ürünleri de ortaya çıkarabilir. Bunlar FeO (wüstit) ve Fe_3O_4 (manyetit) türleridir. Kırmızı demir oksitlerin α-Fe_2O_3 yapısında olduğu bilinmektedir. Hematit içerisindeki demir oksitlerinin hem türlerinin hem de yapılarının tespit edilmesi için XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizinde elde edilen pikler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Hematitin XRD grafiği

XRD grafiğinde tümü JCPDS kataloğunda 01-080-5405 ve 01-080-2377 numaralı α-Fe_2O_3 (hematit) denk gelen 11 farklı pik gözlenmiştir. Böylece rejenerasyondan elde edilen demir oksit içerisinde, wüstit ya da manyetit formlarının yer almadığı, demirin tüm oksitlerinin α-Fe_2O_3 yapısında olduğu tespit edilmiştir.

3.2.2. Hematit ve hedef pigmentin kimyasal kompozisyonları

Metaller ve metal oksitler

Hematit ve hedef pigmentin ICP-OES ile kimyasal kompozisyon tayini yapılmış ve Çizelge 3.1'de verilmiştir. Elde edilen elementel sonuçlar bazı bileşenler için oksitleri biçiminde ifade edilmiştir. Demir elementinin, yapılan XRD analizinde α-Fe_2O_3 (hematit) dışında bir

forma sahip olmadığı görüldüğü için bu formdaki oksidi ile ifade edilmiştir.

Çizelge 3.1. Hematit ve hedef pigmentin kimyasal kompozisyonları

	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MnO	P	Cr	Cu
	%	%	%	%	%	%	%	%
Bayferrox 180 M	97.200	1.284	0.076	0.011	0.050	0.034	0.066	0.122
Hematit	99.420	0.009	0.049	0.000	0.262	0.008	0.021	0.024

Çizelge 3.1'e göre hematit ve hedef pigment arasındaki temel farklar, SiO_2 ve MnO açısından denebilir. SiO_2'in hedef pigment içerisine renk şiddetini ayarlamak için sonradan katılmış olduğu değerlendirilmiştir. MnO'in kaynağı ise asitleme hattında tufal alma işlemi sırasında düşük karbonlu çelikten asit banyosuna çözünen mangandır. Bunlarla beraber hematitin Fe_2O_3 içeriği bir miktar hedef pigmentinkinin üzerindedir. Her iki malzemede pigment performansına etki etmeyecek miktarda diğer elementler de mevcuttur.

Diğer kimyasal ve fiziki özellikler

Hematit ve hedef pigmente ait diğer kimyasal içerik ve bazı fiziksel özellikler yapılan testlerle tayin edilmiştir. Malzemelere ait değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Diğer kimyasal ve fiziksel özellikler

Özellik	Birim	Hematit	Bayferrox 180 M
Kızdırma Kaybı (1000 °C'de)	%	0,95	0,81
Klorür Miktarı	%	0,43	0,02
Suda çözünebilen madde miktarı	%	0,52	0,26
Yığın Yoğunluğu	g/cm^3	0,51	1,23
Nem Miktarı	%	0,94	0,85
pH (%10 Süspansiyon)	-	2,92	5,64

Hematit ve hedef pigmentin Çizelge 3.2'de verilen özellikleri incelendiğinde, kızdırma kaybı ve nem miktarlarının benzer fakat klorür miktarı, pH, suda çözünebilir madde miktarı ve yığın yoğunluğu değerlerinde kayda değer farklılıklar olduğu görülmektedir. Klorürün suda çözünebilir madde miktarının bir bileşeni olduğu göz önüne alındığında, suda çözünebilen madde miktarının büyük bir çoğunluğunu klorürün oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Suda çözünebilen madde miktarının pigment yapısında % 0,3'ü geçmemesi beklenir.

Özellikle klorür içeriği açısından pigment ari olmalıdır. Boya başta olmak üzere pigmentin kullanıldığı alanlarda, özellikle metal yüzeylere uygulanan boya türlerinde suda çözünebilen maddeler ürün sisteminde (polimer bağlayıcılarda) ve uygulanan metal yüzeylerde korozyona sebep olabilmektedir. Yine pH değeri nötrale yakın değerlerde olmalıdır. Asidik ve bazik pH değerleri pigmentin kullanıldığı sistemlerde istenmeyen reaksiyonları başlatabilmekte ve bozucu etkilere sebep olmaktadır.

Hematit daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi içi boş kürecikler ve bunun kırıklarını yoğun şekilde içermektedir. Dolayısıyla öğütülmemiş olmasından dolayı hematitin yığın yoğunluğunun hedef pigmente oranla oldukça düşük olması beklenen bir durumdur. Yığın yoğunluğu kendi başına pigment niteliğine olumsuz bir etkiye sahip olmamakla birlikte, düşük yığın yoğunluğuna sahip pigmentler, boya üretimi başta olmak üzere ürün prosesi sırasında kullanılan kaplarda büyük hacim kaplayacakları için üretim operasyonunda sorun oluşturabilirler. Bu nedenle hematitin pigmente dönüştürülmesinde yapılacak iyileştirmelerden birisi de yığın yoğunluğunun arttırılması olacaktır.

3.3. Hematit ve Hedef Pigmentin Parça Boyutu Dağılımlarının İncelenmesi

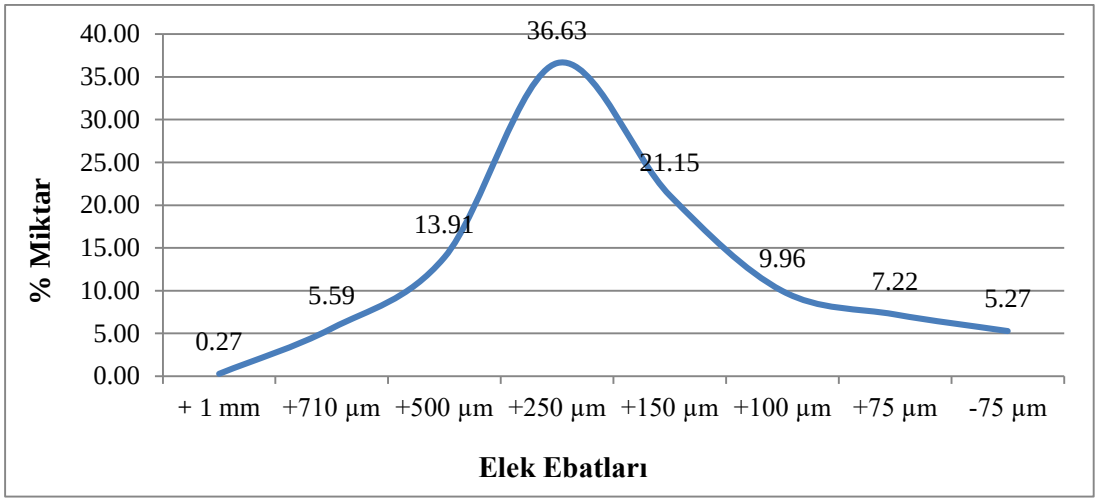
Bu çalışmanın yöntem kısmında detayları verildiği şekilde hematitin parça boyutu dağılımı sarsak elek yöntemi ile hedef pigmentin parça boyutu dağılımı ise lazer difraksiyon yöntemi ile tespit edilmiştir.

3.3.1. Hematitin parça boyutu dağılımı

Değişik günlerde üretimi yapılmış 12 farklı hematit partisinden alınan numuneleri elek analizi yapılarak, parça boyutu dağılımı bu partilerin ortalaması olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3.3. 12 farklı hematit partisinin elek analiz sonuçları

Hematit Parti No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ortalama Miktarlar (%)
Elek Gözenek Ebatları	+ 1 mm	0,17	0,17	0,50	1,00	0,17	0,17	0,16	0,05	0,17	0,35	0,01	0,33	0,27
	+710 µm	2,20	2,40	7,00	7,90	4,70	5,80	1,80	3,95	9,16	8,50	3,63	10	5,59
	+500 µm	10,80	11,60	14,00	24,10	15,30	13,20	13,00	19,17	15,17	15,67	10,03	4,83	13,91
	+250 µm	15,00	23,00	36,50	51,83	36,83	38,33	47,30	47,33	34,50	48,15	40,00	20,83	36,63
	+150 µm	27,33	27,50	20,50	7,33	19,00	20,00	23,64	19,00	21,50	16,83	26,67	24,5	21,15
	+100 µm	20,67	16,17	9,83	3,17	11,33	10,67	6,50	5,00	10,00	5,17	8,50	12,5	9,96
	+75 µm	19,66	14,00	7,17	2,00	6,84	6,67	4,30	3,33	3,83	2,50	5,50	10,84	7,22
	-75 µm	4,17	5,16	4,50	2,67	5,83	5,16	3,30	2,17	5,67	2,83	5,66	16,17	5,27



Şekil 3.2. Hematitin ortalama parça boyutu dağılım grafiği

Çizelge 3.3'te verilen 12 farklı hematit partisine ait elek analiz sonuçlarının ortalama değerlerinden oluşturulmuş olan Şekil 3.2'deki parça boyutu dağılımından da görüleceği gibi, hematit parçacıkları içerisinde 1 mm üzerindeki boyutlara da 75 µm'den küçük parça boyutlarına da rastlanmaktadır. Bir çan eğrisi oluşturan hematitin parça boyutu dağılım grafiğinde tepe 250 µm civarında oluşmakta ve toplam parçacıkların yaklaşık yarısı 150 µm ila 500 µm arasında yer almaktadır.

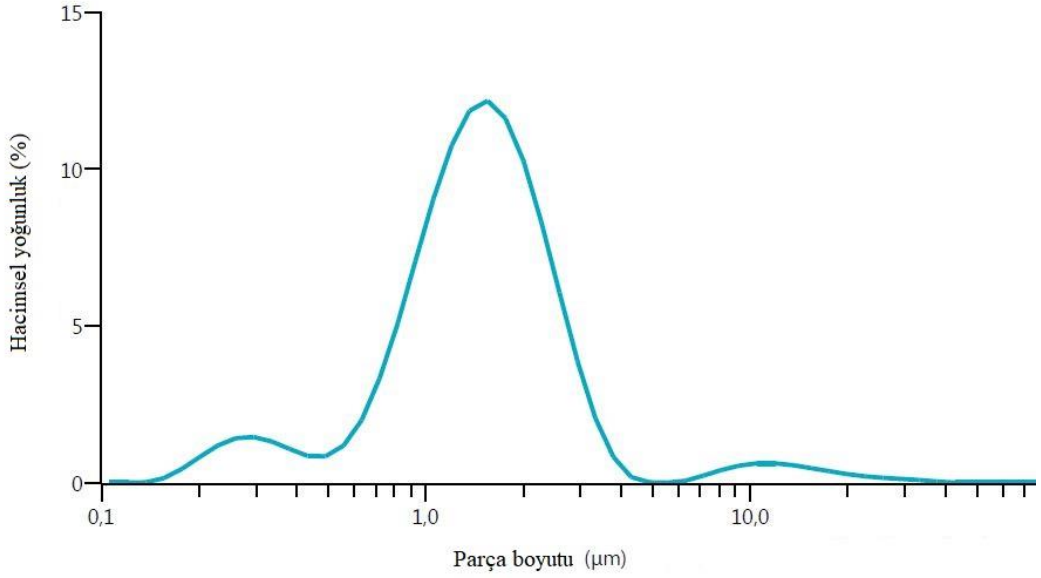
Genel olarak pigmentlerin parça boyutu dağılımlarında, parça boyutlarının % 97'sinin yaklaşık 6 µm'den küçük olması beklendiği göz önüne alındığında (bu çalışmada hedef dağılım D_{97} 4,0 – 5,5 µm olarak belirlenmiştir) hematitin bu haliyle çok kaba parçacıklardan oluştuğu ortadadır.

3.3.2. Hedef pigmentin parça boyutu dağılımı

Hedef pigmentin parça boyutu dağılımı lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmüştür. Ölçüme ait sonuçlar Çizelge 3.4'te ve dağılım grafiği ise Şekil 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hedef pigmentin parça boyutu dağılımı

Parça boyutu dağılımı (µm)			
D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}
0,56	1,55	3,26	5,04



Şekil 3.3. Hedef pigmentin parça boyutu dağılım grafiği

Hedef pigmentin Çizelge 3.4'te verilen parça boyutu dağılımlarının, genel olarak demir oksit pigmentler için beklenen aralıklarda olduğu görülmektedir. Şekil 3.3'deki dağılım grafiğinde ise çan eğrisinin iki tarafında iki küçük tepecik oluşumu dikkati çekmektedir. Dağılım grafiğindeki bu tepecikler kaçak olarak değerlendirilebilir.

3.4. Hematit ve Hedef Pigmentin Özelliklerinin Kıyaslanması ve Hematitin Geliştirilmesi Gereken Özelliklerinin Tespiti

Yapılan morfolojik, kimyasal, fiziksel incelemeler ve parça boyutu dağılım ölçümlerinden elde edilen veriler Çizelge 3.5'te özet halinde verilmiştir.

Çizelge 3.5. Hematit ve hedef pigment özelliklerinin kıyas tablosu

Kimyasal / Fiziksel Özellik	Birim	Hematit	Hedef Pigment	Limit Değerler*	Geliştirme İhtiyacı
Fe_2O_3 Miktarı	%	99,42	97,20	> 95,00	Hayır
Fe_2O_3 yapısı		α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	Hayır
Kızdırma Kaybı (1000 °C'de)	%	0,95	0,81	< 1,10	Hayır
Klorür Miktarı	%	0,43	0,02	< 0,10	Evet
Suda çözünebilen madde miktarı	%	0,52	0,26	< 0,30	Evet
Yığın Yoğunluğu	g/cm^3	0,51	1,23	1,00 - 1,40	Evet
Nem Miktarı	%	0,94	0,85	< 1,00	Hayır
pH (%10 Süspansiyon)	-	2,92	5,64	4,00 - 6,5	Evet
Baskın primer partikül şekli		MOK**	MOK**	MOK**	Hayır
Baskın primer partikül boyutu	nm	643	612	600 - 800	Hayır
D_{10}	µm	-	0,56	0,4 - 0,8	-
D_{50}	µm	-	1,55	1,2 - 2,2	-
D_{90}	µm	-	3,26	2,5 - 4,0	-
D_{97}	µm	-	5,04	4,0 - 5,5	-
+1 mm	%	0,27	-	-	Evet
+710 µm	%	5,59	-	-	Evet
+500 µm	%	13,91	-	-	Evet
+250 µm	%	36,63	-	-	Evet
+150 µm	%	21,15	-	-	Evet
+100 µm	%	9,96	-	-	Evet
+75 µm	%	7,22	-	-	Evet
-75 µm	%	5,27	-	-	Evet

* Limit değerler Bayferrox 180 M ürün kataloğundan alınmıştır

** Mükemmel Olmayan Küresel

Çizelge 3.5'e göre hematitin pigmente dönüştürülmesi için geliştirilmesi gereken özellikler görülmektedir.

Klorür miktarı % 0,43 civarındadır ve bu değerin %0,1'in altına indirilmesi gerekir. Suda çözünen madde miktarı % 0,52 olarak ölçülmüştür ve bu değerin de % 0,3'ün altına çekilmesi gerekmektedir. Klorür değerinin %0,1'in altına çekilmesi ile suda çözünen madde miktarı da %0,3 limitinin altına düşürülmüş olacağından, uygulanacak metodun, klorür miktarını düşürürken, malzemeye herhangi bir suda çözünebilen madde ilavesi yapmaması gerekmektedir. Malzeme içerisindeki klorürün hidroklorik asit formunda olduğu bilinmektedir, dolayısıyla, pH değerinin yükseltilebilmesi için klorürün hidroklorik asit

formunda uzaklaştırılması gerekir ki suyun pH değerini düşüren protonlar da uzaklaştırılmış olsun.

Şu hali ile hematitin parça boyutu dağılımı, pigment kalitesindeki dağılımdan çok uzaktır. Pigment kalitesinde bir parça boyutu dağılımını sağlamak için uygun öğütme sistemi ile öğütülmesi gerekmektedir. Hematitin parça boyutunun büyük, parçacık yapısının baskın olarak içi boş kürecikler halinde olması doğal olarak yığın yoğunluğunu düşürmektedir. Uygun öğütme işlemi sonrası yığın yoğunluğunda da artış beklenmektedir.

3.5. Hematitin Klorür Miktarının Düşürülmesi Çalışmaları

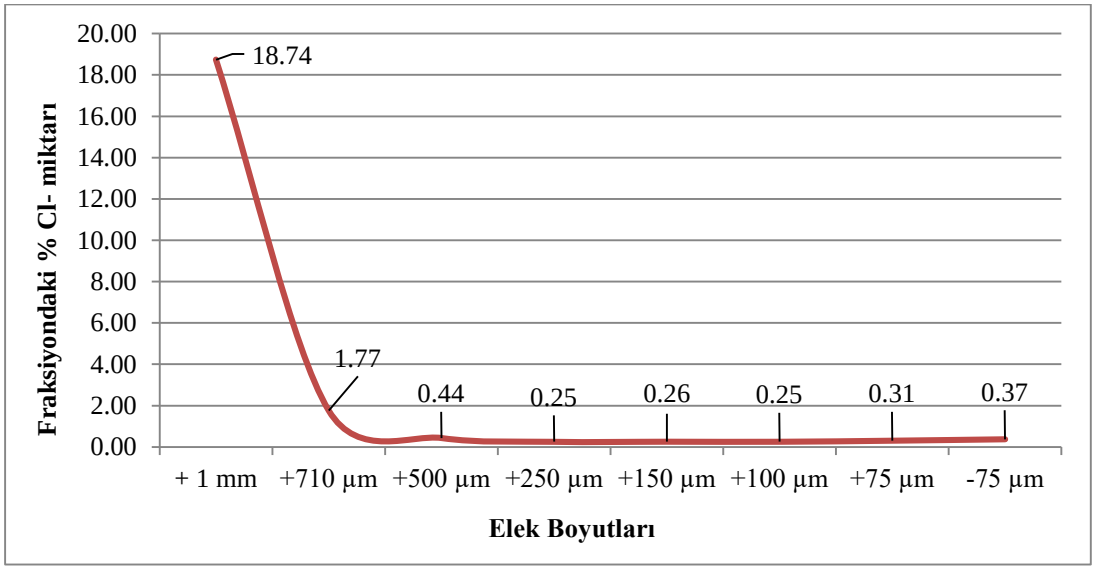
Hematitin klorür miktarının düşürülmesi çalışmaları iki farklı yaklaşımla yürütülmüştür. Birinci yaklaşım elek fraksiyonlarındaki klorür miktarlarının farklılığından yola çıkarak, yüksek miktarda klorür içeren fraksiyonların ayrılması şeklindedir. İkinci yaklaşım ise, hematit bünyesindeki klorürün ısıl işlem ile uzaklaştırılması şeklindedir.

3.5.1. Yüksek klorür miktarlı fraksiyonların ayrılması

Hematitin parça boyutu dağılımları 12 farklı hematit partisinin elenerek 8 fraksiyona ayrılması ile tespit edilmişti. Literatür taramasında tespit edilmiş olan Itoh ve diğerlerinin çalışması [123] kirli asidin, rejenerasyon tesisi reaktöründe oluşma mekanizmasını açıklamaktadır. Bu çalışmaya göre reaktör içerisine püskürtülen kirli asit zerreciklerinin dış yüzeyinde başlayan kristallenmelerle hematit oluşumu başlamakta ve içi boş küreciklerin oluşumu ile sonlanmaktadır (Bkz. Şekil 2.4.). Bu içi boş küreler SEM incelemelerinde gözlenmiştir (Bkz. Resim 3.3.). Bu içi boş küreciklerin çapları büyüdükçe, reaktör içerisindeki çarpışmalar, siloya aktarılması ve paketlenmesi sırasında kırılma eğilimlerinin arttığı düşünülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde küre çaplarının minimum 600 µm civarında olduğu ve 1,2 mm'ye kadar olanlarının bahsedilen etkilerle kırılmadıkları tespit edilmiştir. 1,2 mm ve daha büyük çaplı küreciklerin ise kırılarak parçalarına ayrıldıkları gözlenmiştir. 600 – 1200 µm aralığında çaplara sahip içi boş küreciklerin genellikle kırılmaması nedeniyle içerisinde hapsolmuş hidroklorik asidin çıkışının gerçekleşememiş olabileceği düşünülerek, elek fraksiyonlarının her birinin klorür miktarı ayrı ayrı ölçülmüş 12 farklı partideki ortalama klorür miktarı olan %0,42 değerinin fraksiyonlara Çizelge 3.6'da verilen oranlarda dağıldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 3.6. Hematitin elek fraksiyonlarındaki klorür miktarları

Elek Boyutu	Fraksiyon Miktarı %	Fraksiyondaki % Cl^- Miktarı
+ 1 mm	0.27	18.74
+710 µm	5.59	1.77
+500 µm	13.91	0.44
+250 µm	36.63	0.25
+150 µm	21.15	0.26
+100 µm	9.96	0.25
+75 µm	7.22	0.31
-75 µm	5.27	0.37



Şekil 3.4. Hematitin elek fraksiyonlarındaki klorür miktarları grafiği

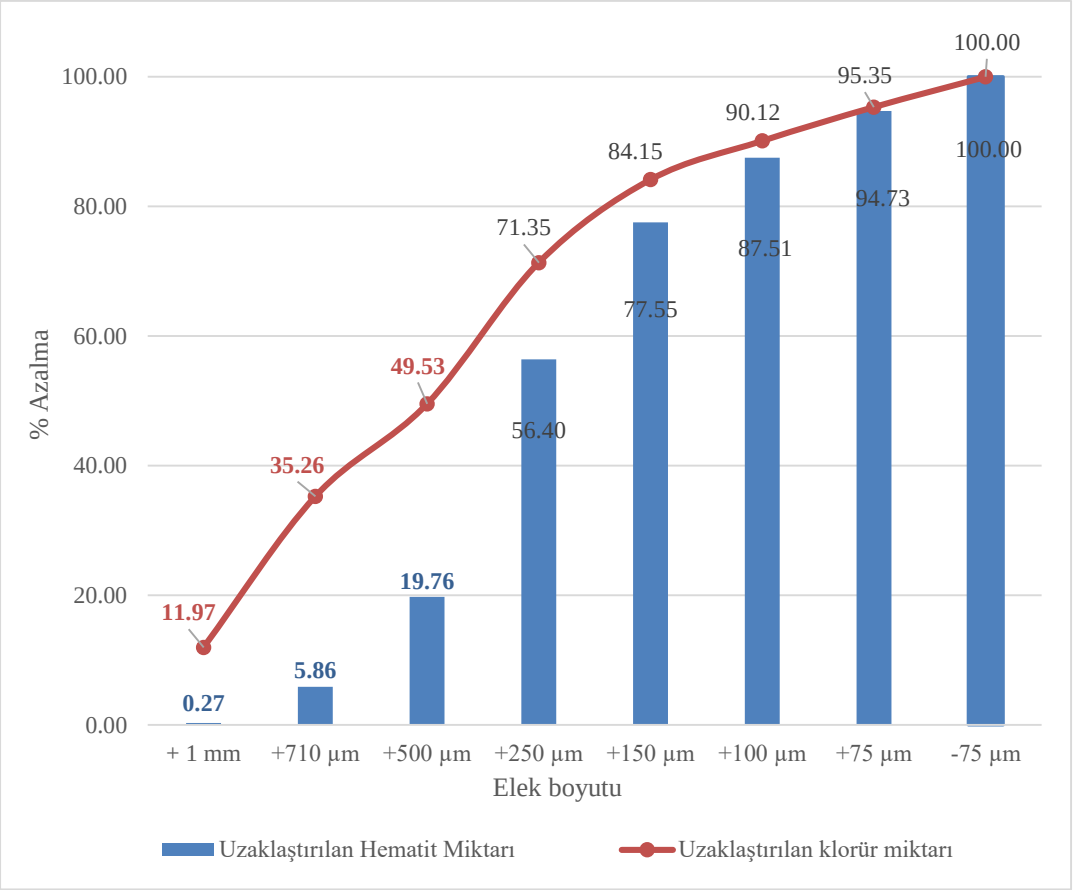
Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, toplamında % 0,42 klorür içeren hematitin klorür miktarları boyutlarına göre dağılımında ciddi oranda farklılık göstermektedir. 500 µm'den büyük parçacıkların klorür miktarı, bu boyuttan küçük parçacık gruplarına göre daha yüksektir ve 1 mm üzerindeki parçacıkların klorür oranı %18,78 gibi çok yüksek bir değere ulaşmaktadır.

Bu tespitten yola çıkarak hematit içerisindeki iri parçacıkların elenerek, elek üstünün uzaklaştırılması ile hematitin bir kısmının kaybedilmesi ile birlikte klorür miktarının azaltılabileceği değerlendirilmiştir.

Bu yöntem ile klorür miktarında sağlanacak düşüş ve malzemeden kaybedilen miktarı hesaplayabilmek için her bir fraksiyondan gelen klorürün hesaplanarak ve kullanılacak elek gözenek boyutuna göre kümülatif olarak uzaklaşacak klorür ve malzemeden kayıp miktarları elde edilebilir.

Çizelge 3.7. Hematitin yüksek klorürlü fraksiyonlarının ayrılması

Elek Boyutu	Fraksiyon Miktarı % (w/w)	Fraksiyondaki % Cl^- Miktarı	Fraksiyondaki Cl^- miktarının yığının Cl^- miktarına % katkısı	Fraksiyondaki Cl^- miktarının yığının Cl^- miktarına % oranı	Ayrılacak hematit oranı % (w/w)	Kümülatif Cl^- Miktarı	Kümülatif % Cl^- Oranı
+ 1 mm	0.27	18.74	0.05	11.97	0.27	0.05	11.97
+710 µm	5.59	1.77	0.10	23.29	5.86	0.15	35.26
+500 µm	13.91	0.44	0.06	14.27	19.76	0.21	49.53
+250 µm	36.63	0.25	0.09	21.82	56.40	0.30	71.35
+150 µm	21.15	0.26	0.05	12.80	77.55	0.36	84.15
+100 µm	9.96	0.25	0.03	5.97	87.51	0.38	90.12
+75 µm	7.22	0.31	0.02	5.22	94.73	0.40	95.35
-75 µm	5.27	0.37	0.02	4.65	100.00	0.42	100.00



Şekil 3.5. Hematitin elenmesi ile uzaklaştırılacak klorür miktarına karşı uzaklaştırılacak malzeme miktarları grafiği

Çizelge 3.7'deki kümülatif klorür oranlarına karşı eleme ile ayrılmış olacak hematit miktarları Şekil 3.5'teki grafikte verilmiştir. Buna göre,

- Hematit, 1 mm gözenek boyutu olan elek ile elenerek, elek üstü atıldığında, kalan malzemenin klorür miktarı %11,97 oranında düşürülmüş olacaktır. Buna karşı elek

üstü atılacağına göre, malzeme ağırlıkça % 0,27 azalmış olacaktır.

- Hematit, 710 µm gözenek boyutu olan elek ile elenerek, elek üstü atıldığında, kalan malzemenin klorür miktarı %35,26 oranında düşürülmüş olacaktır. Buna karşı elek üstü atılacağına göre, malzeme ağırlıkça % 5,86 azalmış olacaktır.
- Hematit, 500 µm gözenek boyutu olan elek ile elenerek, elek üstü atıldığında, kalan malzemenin klorür miktarı % 49,53 oranında düşürülmüş olacaktır. Buna karşı elek üstü atılacağına göre, malzeme ağırlıkça % 19,76 azalmış olacaktır.

3.5.2. Yüksek klorür miktarlı fraksiyonların ayrılması ile klorürün düşürülmesi yönteminin değerlendirilmesi

Klorür miktarlarının bu yöntemle azaltılabileceği yapılan çalışma ile ortaya konmuştur. Bu yöntemle klorürün azaltılmasının bazı avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Yöntem eleme gibi basit bir işleme dayanmaktadır. Yöntemin işletilmesi oldukça basittir. Yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması da yöntemin uygulanması açısından önemli bir avantajdır. Öte yandan yöntem hematitin bir kısmının elenerek uzaklaştırılmasını gerektirdiğinden kayda değer miktarda kayıp söz konusudur. Ayrıca yöntem klorürün tamamını uzaklaştırma imkânı sunamamakta ancak bir kısmının uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

Dolayısıyla bu çalışmada ortaya konulan bu yöntemin, hematitin pigmente dönüştürülmesi işlemi için kullanılmayacaktır. Öte yandan, yöntem, klorürün tümüyle uzaklaştırılmasının gerekmediği ferrit hammaddesi olarak kullanılması ve biyogaz üretiminde kükürt hidrürün uzaklaştırılması gibi alanlarda kullanılabilir olması hasebiyle önemlidir.

3.5.3. Klorürün ısıl işlem ile düşürülmesi ve ısıl işlemin diğer özelliklere etkisi

Hematit içerisindeki klorürün giderilmesinde uygulanan ikinci yöntem ısıl işlemdir. Daha önceki bölümlerde asit rejenerasyon tesisi reaktöründe hematitin oluşumu sırasında bir miktar klorürün hidroklorik asit formunda hematit içerisinde hapsolduğu belirtilmişti. Bu yöntemde hematit tarafından tutulan hidroklorik asidin ısı ile uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Klorürün uzaklaştırılması için uygulanan ısıl işlemin, pH, suda çözünebile madde miktarı ve nem miktarı gibi diğer özellikleri de değiştireceği bekleneceğinden, ısıl işlem öncesi ve sonrasında bu değerler de ölçülmüştür.

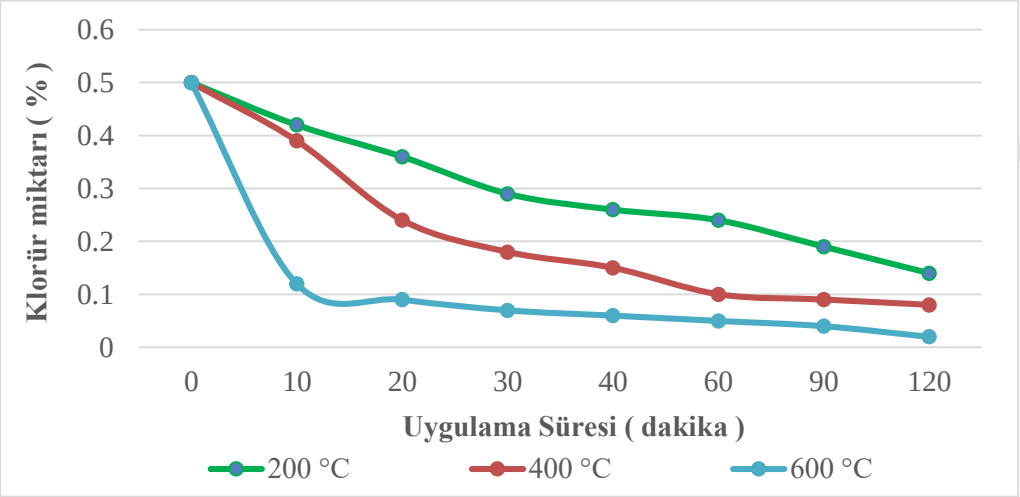
Hematitin başlangıçtaki (0. Dakika) klorür miktarı, % 10'luk süspansiyonunun pH değeri,

suda çözünebilen madde miktarı ve nem miktarı tayin edilmiştir. Küçük ölçekte kül fırınında yapılan ön denemelerde elde edilen sıcaklık ve süre ile yukarıda verilen özelliklerin değişimi göz önünde bulundurularak, numuneler 200 °C, 400 °C ve 600 °C sıcaklıklarda döner ısıl işlem fırınında 10 ila 120 dakika aralığındaki süreler boyunca ısıl işleme maruz bırakılmıştır.

Isıl işlemin hematitin klorür miktarına etkisi

Çizelge 3.8. Isıl işlem ile hematitin klorür miktarındaki azalma miktarları

	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)							
		0	10	20	30	40	60	90	120
Cl^- (%)	200	0,50	0,42	0,36	0,29	0,26	0,24	0,19	0,14
	400	0,50	0,39	0,24	0,18	0,15	0,10	0,09	0,08
	600	0,50	0,12	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,02



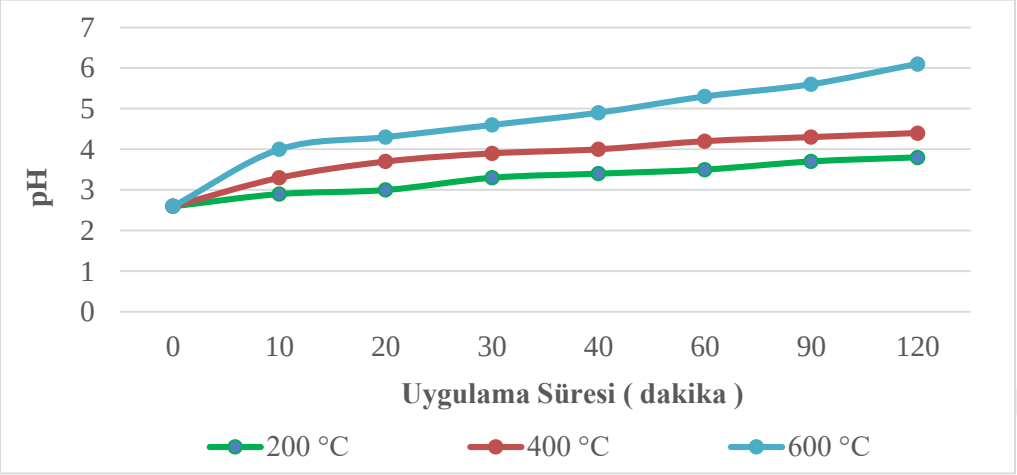
Şekil 3.6. Değişik sıcaklık ve süre ile klorürün azalma grafiği

Çizelge 3.8 ve Şekil 3.6'da görülebileceği gibi, çalışılan tüm sıcaklık ve süre aralıklarındaki ısıl işlem ile klorür miktarında azalma gerçekleşmektedir. Artan sıcaklık ile klorürün azalma hızı da artmaktadır. Başlangıçta % 0,5 olan çalışma numunesindeki klorür miktarı, bu çalışmada hedeflenen maksimum % 0,1 klorür miktarı, 200 °C sıcaklıkta 120 dakikalık ısıl işlem uygulaması ile yakalanamazken, 400 °C uygulaması ile 60. dakikada ve 600 °C uygulamada ise 20. dakikada hedef değeri yakalamak mümkün olmuştur.

Isıl işlemin hematitin pH değerine etkisi

Çizelge 3.9. Isıl işlem ile hematitin pH değerindeki artış

	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)							
		0	10	20	30	40	60	90	120
pH	200	2,6	2,9	3,0	3,3	3,4	3,5	3,7	3,8
	400	2,6	3,3	3,7	3,9	4,0	4,2	4,3	4,4
	600	2,6	4,0	4,3	4,6	4,9	5,3	5,6	6,1



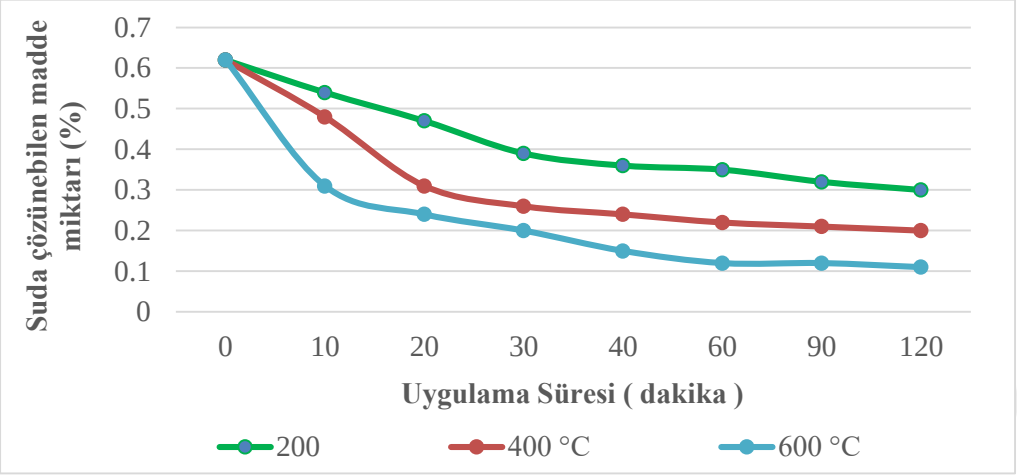
Şekil 3.7. Değişik sıcaklık ve sürelerde pH değerindeki artış grafiği

Klorürün hidroklorik asit formunda uzaklaştığı göz önüne alındığında azalan klorür ile hematitin %10'luk süspansiyonunda suda çözünen hidronyum iyonları da azaldığından pH değerinde de kayda değer artışlar sağlanmıştır. Çizelge 3.9 ve Şekil 3.7'de görülebileceği gibi çalışma aralığındaki tüm sıcaklık ve sürelerde pH değerinde artış gözlenmiştir. 200 °C sıcaklıktaki 120 dakikalık ısıl işlem uygulamasında bu çalışmada hedeflenen 4 - 6,5 pH aralığı yakalanamazken, 400 °C sıcaklıkta 40 dakikalık ve 600 °C sıcaklıkta ise 10 dakikalık bir ısıl işlem süresi çalışma numunesinin başlangıçtaki 2,6 olan pH değerinin 4,0 düzeyine çekmiştir.

Isıl işlemin hematitin suda çözünebilen miktarına etkisi

Çizelge 3.10. Isıl işlem ile hematitin suda çözünebilen madde miktarındaki azalma

	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)							
		0	10	20	30	40	60	90	120
Suda Çözünebilen Madde Miktarı (%)	200	0,62	0,54	0,47	0,39	0,36	0,35	0,32	0,30
	400	0,62	0,48	0,31	0,26	0,24	0,22	0,21	0,20
	600	0,62	0,31	0,24	0,2	0,15	0,12	0,12	0,11



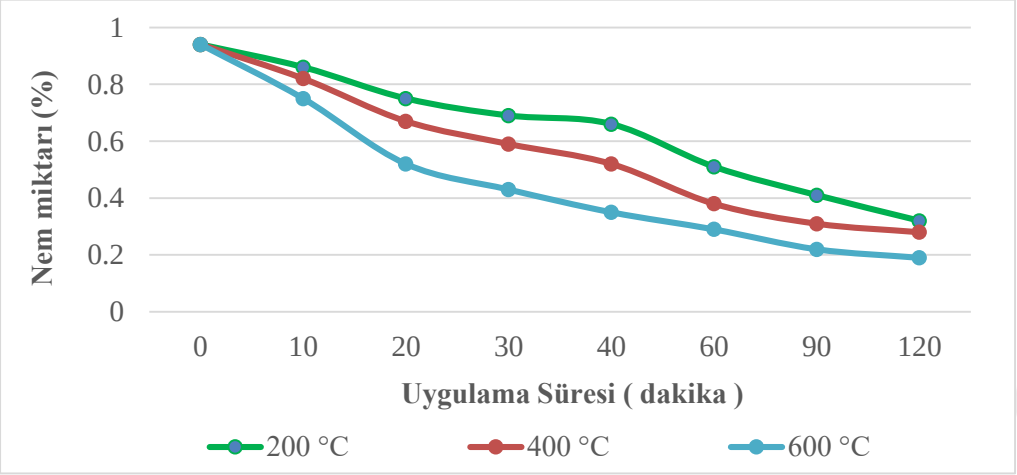
Şekil 3.8. Değişik sıcaklık ve sürelerde suda çözünen madde miktarındaki azalma grafiği

Klorür, hematit içerisindeki suda çözünebilen madde miktarının en önemli bileşenidir. Çalışma numunesinin başlangıç değeri % 0,62 olan suda çözünebilen madde miktarının, % 0,50'si klorürden kaynaklanmaktadır (Bkz. Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.10). Dolayısıyla klorürün uzaklaştırılması bu çalışmadaki maksimum % 0,3 olan suda çözünebilen madde miktarı hedefine ulaşmada ciddi oranda katkı sağlamaktadır. Çizelge 3.1. ve Şekil 3.8'de verilen hematit içerisindeki % 0,62 başlangıç suda çözünebilen madde miktarı değeri, 200 °C sıcaklıkta 120 dakikalık bir ısıl işlem uygulama süresi ile yakalanabilmektedir. Sıcaklık 400 °C'ye çıkarıldığında bu süre 30 dakikanın altına ve 600 °C'de aynı işlem ile 20 dakikanın altındaki bir sürede hedef değere ulaşmak mümkün olmaktadır.

Isıl işlemin hematitin nem miktarına etkisi

Çizelge 3.11. Isıl işlem ile hematitin nem miktarındaki azalma

	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)							
		0	10	20	30	40	60	90	120
Nem Miktarı (%)	200	0,94	0,86	0,75	0,69	0,66	0,51	0,41	0,32
	400	0,94	0,82	0,67	0,59	0,52	0,38	0,31	0,28
	600	0,94	0,75	0,52	0,43	0,35	0,29	0,22	0,19



Şekil 3.9. Değişik sıcaklık ve sürelerde nem miktarındaki azalma grafiği

Çizelge 3.11 ve Şekil 3.9'da hematitin başlangıç nem miktarının zaten bu çalışmadaki maksimum % 1 olan değerden daha düşük, % 0,94 olduğu görülecektir. Isıl işlem tüm sıcaklıklarda nem miktarı düşmektedir. Düşüşün hızı bekleneceği gibi artan sıcaklık ile artış göstermekte ve 600 °C'deki 120 saatlik işlem sonrasında % 0,20'nin altına düşmek mümkün görünmektedir.

Ancak, diğer birçok toz malzemede olduğu gibi hematitin de ortam nemine bağlı olarak ısıl işlem sonrasında nem miktarı, nem absorpsiyonuna bağlı olarak yeniden yükselecektir. Dolayısıyla hematitin nem nihai nem miktarı öğütme işlemi sonrasında yeniden kontrol edilecektir.

3.5.4. Isıl işlem ile klorürün azaltılması yönteminin değerlendirilmesi

Isıl işlem ile klorürün giderilmesi iş paketinde ortaya çıkan veriler bu yöntem ile klorürün sıfıra yakın bir miktara kadar düşürülebildiğini ortaya koymaktadır. pH, suda çözünebilir

madde miktarı ve nem miktarı gibi değerler de göz önüne alındığında optimum uygulama sıcaklığının 600 °C ve optimum işlem süresinin ise 60 dakika olması gerektiği görülmektedir. 600 °C sıcaklıkta 1 saatlik ısıl işlem sonucunda başlangıç değerlerinin geldiği miktarlar Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. 600 °C sıcaklıkta 1 saat ısıl işlem ile hematit içeriğinin değişimi

	Başlangıç değeri	600 °C 1 Saat ısıl işlem sonrası
Klorür Miktarı (%)	0,50	0,05
pH (%10'luk Süspansiyonda)	2,60	5,30
Suda Çözünebilen Madde Miktarı (%)	0,62	0,12
Nem Miktarı (%)	0,94	0,29

120 dakikaya kadar işlemin uzatılması değerlerde bir miktar daha iyileşme sağlıyor olsa da, 60 dakikalık işlem süresi hedef değer aralıkları için yeterli olacağından, uygulamadaki enerji sarfiyatı göz önüne alınarak, bu çalışmada uygulanacak süre 60 dakika olarak tespit edilmiştir.

3.6. Hematitin Pigment Kalitesinde Öğütülmesi Çalışmaları

Pigmentlerde parça boyutu aralıkları 0,3 – 15 μm aralıklarında iken hematit içerisindeki parçacıkların boyutu çok daha büyüktür. Öyle ki 1 mm üzerindeki parçacıkların oranı 12 farklı hematit partisine uygulanan elek analizlerinde ortalama % 0,27 olarak tespit edilmiştir.

Pigment ve dolgu malzemelerinde değişik yapıdaki bilyeli değirmenler, halkalı değirmenler ve jet mill olarak adlandırılan öğütme sistemleri kullanılmaktadır. Asit rejenerasyonunda yan ürün olarak ortaya çıkan hematit için optimum öğütme sisteminin ne olduğu konusunda yapılmış bir çalışmaya rastlanamadığından, bu işlem için seçilecek öğütücünün hangisi olması gerektiği bu iş paketinde yapılan denemelerle ortaya çıkarılacaktır.

İş paketinde tümü laboratuvar ölçekli olmak üzere 4 farklı öğütücü ile öğütme çalışmaları yapılmıştır (Öğütücü özellikleri için Bkz. Çizelge 2.6). Öğütme çalışmaları, demir oksit pigment kalitesinde parça boyutu dağılımları, hedef pigment olarak seçilen Bayferrox 180 M kırmızı demir oksit pigmentin parça boyutu dağılımına ulaşılacak şekilde sürdürülmüştür. Öğütme işlemleri sırasında seçilen öğütme miktarları bir takım ön çalışmalar sonucunda tespit edilmiş ve hetr öğütme işlemi sırasında hematitin davranışına ilişkin gözlemler de

kaydedilmiştir.

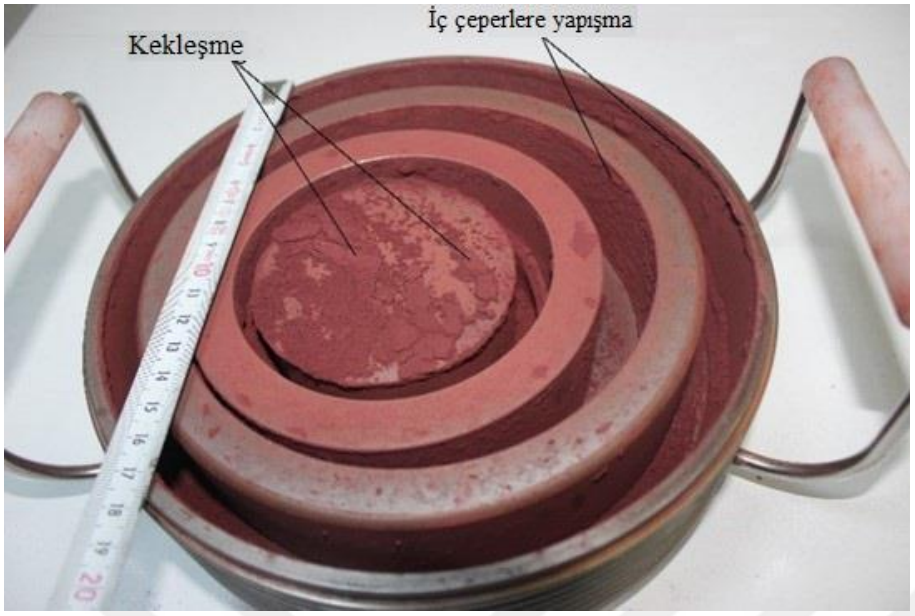
3.6.1. Hematitin halkalı değirmen ile öğütme denemeleri

600 °C'de 1 saatlik ısıl işlem ile klorürden arındırılmış hematit numunesi ile halkalı değirmende öğütme çalışmaları yapılmıştır. Değirmen deviri 600 ila 1400 aralığında değiştirilerek yapılan öğütme denemelerinin tümünde 5 dakikadan daha kısa süre içerisinde kekleşmeler ve değirmen iç çeperlerine yapışmalar gözlenmiştir. Kekleşme gözlendiği anda, 15. dakikada ve 30. dakikada numuneler alınmış ve lazer difraksiyon ile parça boyutu dağılım analizleri yapılmıştır. Kekleşmenin ilk görüldüğü andaki sonuçlarla 15. ve 30. dakikalarda alınan numuneler arasında kayda değer bir fark görülmemiştir. Kekleşme sonrasında uzatılan sürenin öğütme performansına katkı sağlamadığı değerlendirilerek, 30. dakika sonuçları (Çizelge 3.13) çalışma verisi olarak kaydedilmiştir. Hiçbir öğütme denemesinde hedeflenen pigment kalitesindeki parça boyutu dağılımı yakalanamamıştır.

Çizelge 3.13. Halkalı değirmen ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları

Hız (dev/dak)	Kekleşme	Süre (dak)	D_{97} (µm)	D_{90} (µm)	D_{50} (µm)	D_{10} (µm)	Yüzey Alanı (m^2/g)
600	Var	30	201.6	98.5	7.2	2.1	3.345
800	Var	30	189.6	92.8	8.8	2.2	3.261
1000	Var	30	191.0	94.8	7.8	1.9	3.221
1200	Var	30	180.5	90.9	7.1	2.0	3.310
1400	Var	30	187.4	95.8	8.9	2.2	3.340
Ortalama:			190.0	94.6	8.0	2.1	3.259

Halkalı değirmen ile yapılan öğütme denemelerindeki kekleşme ve değirmen halkalarının iç çeperlerine hematitin yapışmasına ait görüntü Resim 3.11'de verilmiştir.



Resim 3.11. Halkalı değirmen denemelerindeki kekleşme ve iç çepere yapışmalar

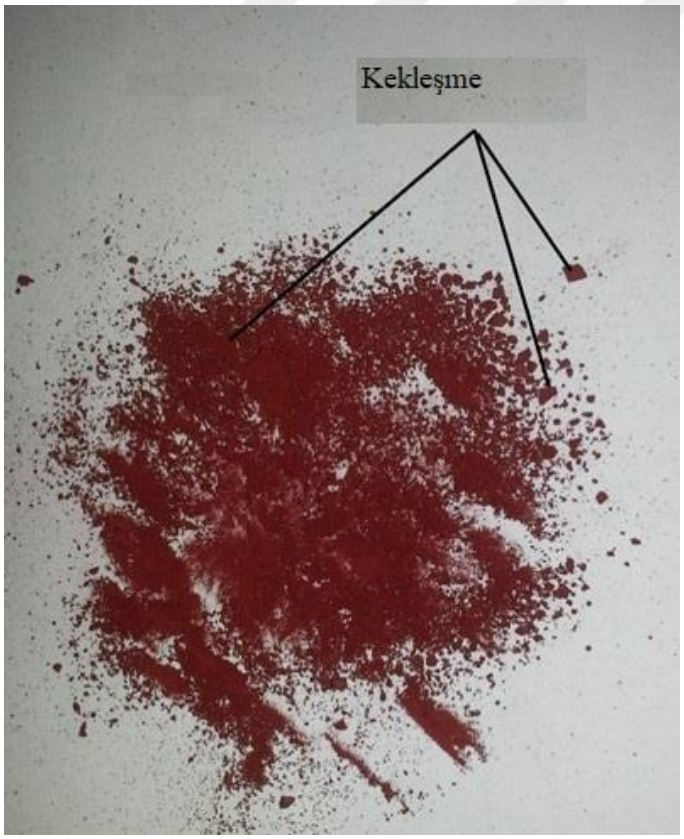
3.6.2. Hematitin dikey eksenli bilyeli değirmen ile öğütme denemeleri

Dikey eksenli bilyeli değirmen ile iki farklı bilye çapı ve miktarında 700 devir/dakika ile yapılan ön denemelerde 15 dakikadan kısa sürelerde hematitin kekleştiği gözlenmiştir. Öğütme işlemi 400 ila 1000 devir/dakika aralıklarında farklı devirlerde denenmiş yine 15 dakikadan kısa sürelerde kekleşme gözlenmiş fakat deneme 30. dakikaya kadar sürdürülmüştür. Farklı bilye çap ve miktarlarıyla, kısa ve uzun öğütme süreleri boyunca sürdürülerek yapılan tüm çalışmalardan alınan numunelerde lazer difraksiyon ile yapılan parça boyutu dağılımı analizlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 3.14'te verilmiştir. Dikey eksenli bilyeli değirmen ile yapılan öğütme denemelerinin hiçbir kombinasyonu hedeflenen parça boyutu aralığında öğütme sağlamamıştır.

Çizelge 3.14. Dikey eksenli bilyeli değirmen ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları

Hız (dev/ dak)	1. Bilye çapı (mm)	1. Bilye Miktarı (g)	2. Bilye çapı (mm)	2. Bilye Miktarı (g)	Süre (dak)	Kekleşme	D_{97} (µm)	D_{90} (µm)	D_{50} (µm)	D_{10} (µm)	Yüzey Alanı (m^2/g)
700	2.97	4435	-	-	15	Var	157.6	79.8	5.9	1.5	3.624
700	2.97	4435	8.49	336	15	Var	165.2	78.1	4.3	1.4	3.597
400	2.97	4435	-	-	30	Var	154.5	77.7	4.2	1.2	3.658
700	2.97	4435	-	-	30	Var	158.6	69.8	4.1	1.1	3.789
1000	2.97	4435	-	-	30	Var	149.0	69.8	3.9	1.1	3.800
400	2.97	4435	8.49	336	30	Var	136.5	59.4	4.8	1.2	3.781
700	2.97	4435	8.49	336	30	Var	132.8	66.5	5.1	1.1	3.799
1000	2.97	4435	8.49	336	30	Var	138.4	62.7	4.4	1.2	3.823
Ortalama:							149.1	70.5	4.6	1.2	3.734

Dikey eksenli bilyeli değirmen ile yapılan öğütme denemelerinde kekleşmiş hematite ait görüntü Resim 3.12'de verilmiştir.



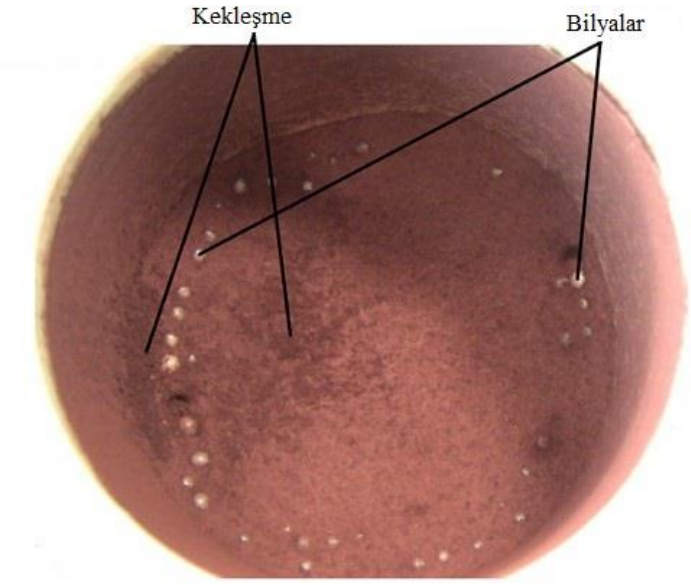
Resim 3.12. Dikey eksenli bilyeli değirmen denemelerinde kekleşen hematit numunesi

3.6.3. Hematitin gezegen hareketli bilyeli değirmen ile öğütme denemeleri

Gezegen hareketli bilyeli değirmen ile iki farklı çap ve miktarda bilye kullanılarak yapılan öğütme çalışmalarında, daha önce yapılan denemelere benzer şekilde ilk 10 dakika içerisinde kekleşmeler gözlenmiştir. Kekleşme anında ve 30. dakikada alınan numunelerde lazer difraksiyon ile yapılan parça boyutu dağılımlarının benzer olduğu, uzayan sürenin öğütme performansına katkı sunmadığı gözlenmiştir. 30. dakika numunelerindeki parça boyutu dağılım sonuçları Çizelge 3.15'te ve kekleşmiş hematite ait görüntü ise Resim 3.13'te verilmiştir.

Çizelge 3.15. Gezegen hareketli bilyeli değirmen ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları

Hız (dev/dak)	Bilye çapı (mm)	Bilye Miktarı (g)	Süre (dak)	Kekleşme	D_{97} (µm)	D_{90} (µm)	D_{50} (µm)	D_{10} (µm)	Yüzey Alanı (m^2/g)
200	5	500	30	Var	197.6	91.6	5.1	1.5	3.692
400	5	500	30	Var	175.4	86.1	6.0	1.4	3.620
600	5	500	30	Var	164.0	82.3	5.3	1.2	3.785
200	3	620	30	Var	168.3	88.9	5.8	1.1	3.501
400	3	620	30	Var	159.6	79.8	5.0	1.1	3.499
600	3	620	30	Var	126.5	88.1	6.0	1.2	3.622
Ortalama:					165.2	86.1	5.5	1.3	3.620



Resim 3.13. Gezegen hareketli bilyeli değirmende kekleşen hematit numunesi

3.6.4. Hematitin jet mill ile öğütme denemeleri

Jet mill ile hematitin pigment kalitesinde öğütülmesi denemeleri, öğütme performansına etki eden öğütme havası basıncı ve sınıflandırıcı hızı parametreleri değiştirilerek yapılmıştır. Öğütme havası basıncı için düşük (0,8 bar), orta (3,2 bar) ve yüksek (7,0 bar) değerler kullanılmıştır. Her bir basınç değeri için sınıflandırıcı hızı en düşük değer olan 2000 devir/dakika'dan başlanarak 1000 devir/dakika aralıklarla arttırılarak, hedeflenen pigment kalitesindeki parça boyutu dağılımına ulaşıncaya kadar denemeler yapılmaya devam edilmiştir. İlgili basınç değerinde, hedef dağılımın yakalandığı sınıflandırıcı hızında verim hesaplamak amacıyla 30 dakikalık bir deneme öğütmesi daha gerçekleştirilmiştir. Jet mill ile yapılan öğütme denemelerinde elde edilen öğütülmüş malzemenin parça boyutu dağılımı ve yüzey alanı değerleri Çizelge 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16. Jet mill ile yapılan öğütme denemesinin sonuçları

Deneme No	Öğütme Basıncı (bar)	Sınıflandırıcı Hızı (dev/dak)	Süre (dak)	Öğütme verimi (kg/saat)	Kekleşme	D_{97} (µm)	D_{90} (µm)	D_{50} (µm)	D_{10} (µm)	Yüzey Alanı (m^2/g)
D1	0.8	2000	12	-	Yok	16.9	12.5	3.0	1.2	4.358
D2	0.8	3000	10	-	Yok	10.8	6.8	2.9	1.1	5.019
D3	0.8	4000	11	-	Yok	7.4	6,0	2.6	1.0	5.985
D4	0.8	5000	12	-	Yok	6.1	5,2	2.4	0.9	6.081
D5	0.8	6000	10	-	Yok	5.4	3.9	2.0	0.7	6.982
$D_{0.8}$	0.8	6000	30	6.3	Yok	5.3	3.9	1.9	0.7	7.324
D6	3.2	2000	10	-	Yok	10.1	7.3	2.4	1.0	5.321
D7	3.2	3000	10	-	Yok	8.1	6,0	2.2	0.9	5.671
D8	3.2	4000	11	-	Yok	6.4	4,6	1.9	0.9	6.602
D9	3.2	5000	10	-	Yok	5.5	3.9	1.8	0.9	7.058
$D_{3.2}$	3.2	5000	30	11.7	Yok	5.4	3,8	1.6	0.7	7.409
D10	7	2000	10	-	Yok	5,4	3,4	1.6	0.6	7.696
D11	7	3000	10	-	Yok	5,0	3,1	1.4	0.6	8.098
$D_{7.0}$	7	3000	30	23.5	Yok	4,9	3,1	1.3	0.5	8.231

Çizelge 3.16.'da görüleceği gibi, düşük, orta ve yüksek basınçlarda sırasıyla, 6000, 5000 ve

3000 devir/dakika sınıflandırıcı hızlarında hedeflenen parça boyutu dağılımları yakalanmıştır. Hiçbir denemede kekleşme gözlenmemiş, öğütme haznesinde birikme ya da yapışma olmamıştır. Yalnız, 30 dakikalık verim hesabı için yapılan öğütme denemelerinde, öğütücü hazne ile siklon arasındaki toz manipülasyonu sisteminde kısmi birikmeler olmuştur. Bu birikmelerin, kullanılan jet millin laboratuvar ölçekli olması nedeniyle manipülasyon sistemi borularının çaplarındaki darlıktan kaynaklandığı anlaşılmış [147] ve endüstriyel ölçekli jet millde bu borular çok daha geniş olacağı için bu birikme sorunu ile karşılaşılmayacağı değerlendirilmemiştir.

Hematitin pigment kalitesinde öğütülmesinde hedeflenen parça boyutu dağılımlarına ulaşmak için düşük basınçlarda yüksek, yüksek basınçlarda daha düşük sınıflandırıcı hızlarına ihtiyaç duyulduğu gözlenmiştir.

Tüm öğütme havası basıncı değerlerinde uygun sınıflandırıcı hızı ile hedeflenen parça boyutuna ulaşılmakla birlikte, artan basınç ile birim zamanda siklonda biriken öğütülmüş malzeme miktarının da ciddi oranda arttığı gözlenmiştir. Öyle ki 7,0 barlık öğütme havası basıncında, 3000 devir/dakika sınıflandırıcı hızıyla laboratuvar ölçekli bir ekipman ile saatte 23,5 kg malzemeyi öğütmek mümkün olmuştur.

Beklendiği üzere parça boyutu dağılımları, hedeflenen aralığa doğru (daha ince parça boyutlarına doğru) yaklaştıkça yüzey alanında ciddi oranda artışlar gerçekleşmiş ve 7,0 bar öğütme havası basıncıyla hedef dağılımlar yakalandığında, öğütülmüş hematitin yüzey alanı 8231 m^2/g değerine ulaşmıştır.

3.6.5. Öğütme denemelerinin özeti ve değerlendirilmesi

Tüm öğütücülerle yapılan denemelere ait ortalama parça boyutu analizi sonuçları, yüzey alanı değerleri ve kekleşme gözlemlerine ait veriler Çizelge 3.17'de verilmiştir.

Çizelge 3.17. Öğütme denemeleri özeti

Deneme Tipi	Kekleşme	Öğütme verimi (kg/saat)	D_{97} (µm)	D_{90} (µm)	D_{50} (µm)	D_{10} (µm)	Yüzey Alanı (m^2/g)
Halkalı Değirmen	Var	-	190.0	94.6	8.0	2.1	3.259
Dikey Eksenli Bily. Değ.	Var	-	149.1	70.5	4.6	1.2	3.734
Gezegen Harek. Bily. Değ.	Var	-	165.2	86.1	5.5	1.3	3.620
Jet Mill $D_{0.8}$	Yok	6.3	5.3	3.9	1.9	0.7	7.324
Jet Mill $D_{3.2}$	Yok	11.7	5.4	3,8	1.6	0.7	7.409
Jet Mill $D_{7.0}$	Yok	23.5	4,9	3,1	1.3	0.5	8.231
Öğütme Hedefi		-	4,0-5,5	2,5-4,0	1,2-2,2	0,4-0,8	-

Hematitin pigment kalitesinde öğütülmesine ilişkin yapılan denemelerde hematitin pigment kalitesinde öğütülmesi sadece jet mill ile mümkün olabilmektedir. Diğer öğütücülerin tümünde malzeme kekleşmekte ya da bununla birlikte öğütücü haznesinin iç çeperlerine yapışarak daha küçük parçalara öğütülmesini engellemektedir.

Öğütme işlemlerinde kekleşme başta gıda maddelerinin öğütmesi proseslerinde olmak üzere diğer bazı malzemelerde de karşılaşılan bir problemdir [148]. Literatürde öğütme işlemlerinde kekleşme olayının yapısına bağlı olarak malzemenin camsı geçiş sıcaklığı ve nem miktarına bağlı olarak gerçekleştiği belirtilmektedir [149]. Hematitin camsı geçiş sıcaklığının 1100 °C'nin üzerinde olduğu [150] göz önüne alındığında, kekleşmenin hematitin yüksek nem miktarına bağlı olarak gerçekleştiği değerlendirilmiştir. Isıl işlem sonrasında % 0,30'un altına düşmüş olan hematitin nem miktarının, yüksek nem absorpsiyonuna bağlı olarak öğütme öncesinde % 0,91'e kadar çıktığı yapılan testlerle belirlenmiştir.

Bilyeli ve halkalı değirmen sistemlerinde kekleşmenin azaltılması ve öğütme performansının arttırılması, öğütme sırasında topaklanma önleyici uygun kimyasalların kullanımı ile mümkün olabilmektedir [49,148,151,152]. Bu çalışmada hematitin pigment olarak kullanıma uygun olarak öğütüleceğinden, malzemenin kontamine edilmesi kabul edilmemektedir.

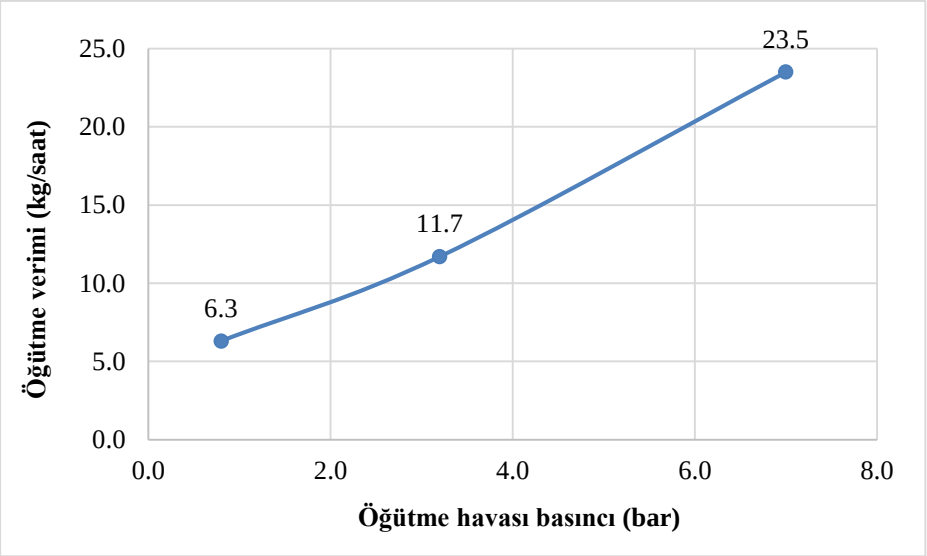
Yine kekleşmenin bilyeli ve halkalı değirmen sistemlerindeki öğütme sırasında önlenmesinin bir başka yolu olarak literatürde yaş öğütme tavsiye edilmektedir [153,154]. Boya üretim teknolojilerinde pigmentlerden pigment pastası yapılması safhasında bilyeli

değirmen ile yaş öğütme işlemleri sıklıkla kullanılmaktadır [49,53]. Pigment pastası daha sonraki süreçlerde uygun katkı ve solvent ilavesi ile yine yaş boya sistemlerinde kullanılmak üzere hazırlandığı için yaş öğütme belirtilen teknolojiler açısından uygun olmakla birlikte pigment üretiminde yaş öğütme daha sonraki süreçlerde kuru pigment arzı için yeniden kurutma gerektirecektir. Yaş öğütme sonrasında yeniden kurutma işlemi öğütülmüş parçacıkların aglomerasyonuna sebep olacağından [155] kuru pigment üretimi için uygun bir sistem değildir. Gerçi yaş öğütme sonrasında püskürtmeli kurutma gibi bazı yöntemlerle büyük oranda parçacıkların aglemerasyonunun önüne geçilebileceği biliniyorsa da [156,157] jet mill öğütmesi ile aşılabilen aglemerasyon sorununa püskürtmeli kurutma gibi yatırım ve işletme maliyeti yüksek bir çözüm önermek mantıklı değildir.

Jet mill öğütmelerinde kekleşme olayına rastlanmamasının temel sebebi, diğer öğütücü tiplerinden farklı olarak, öğütülen malzemenin öğütücü biyeler arasında ya da öğütücü hazne çeperleri ile öğütücü biyeler arasındaki çarpışmalarla bu yüzeylere temas durumunun olmamasıdır [158,159]. Jet mill öğütmelerinde öğütme büyük oranda hızlandırılmış malzeme taneciklerinin birbiriyle çarpışması ve öğütücü hazne çeperlerine çarptırılması ile gerçekleşmektedir [158–162].

Jet mill ile yapılan öğütme denemelerinde düşük, orta ve yüksek öğütme havası basınçlarının tümünde uygun sınıflandırıcı devir hızları kullanılarak hedeflenen parça boyutu dağılımları yakalanabilmiştir. Artan öğütme ile verimin ciddi oranda arttığı tespit edilmiş ve en yüksek verimin elde edildiği 7,0 bar basınç ve 3000 devir/dakika sınıflandırıcı hızı şartları hematitin pigment kalitesinde öğütülmesi için bu çalışmanın kalanında kullanılacak şartlar olarak belirlenmiştir.

Öğütme havası basıncı ile verimdeki artış Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10. Öğütme havası basıncı ile öğütme verimi artışı grafiği

3.7. Hematitten Üretilen Kırmızı Demir Oksit Pigmentten Boya Üretimi

Çalışmanın bu safhasına kadar yapılan işlemlerle hematitin hedef pigmente dönüştürülmesi için gereken iyileştirilmeler sağlanmış ve hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigment (Hükdop) boya formülasyonlarında (Bkz. Çizelge 2.1) denenmiştir.

Hükdop ve hedef pigment olan Bayferrox kırmızı demir oksit aynı formülasyon ile boyaya çevrilerek, hem boyanın hem de bu boyanın galvanizli sac yüzeylere uygulandığı panellerin performanslarına ilişkin testler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışma ile Hükdop'un boya formülasyonu içeresindeki davranışı da gözlenmiştir.

Pigmentlerden pigment pastası ve 3 farklı poliester esaslı boya üretilmiştir:

Pigment Pastası :

Pigment pastası, boya üretiminde kullanılmak üzere, poliester reçine, pigment (bu çalışmada, Hükdop ve hedef kırmızı demir oksit pigment kullanılmıştır) ve diğer katkılar ile yaş olarak öğütülerek hazırlanmış yarı mamuldür. Bu yarı mamul kullanılarak aşağıda belirtilen 3 farklı formülasyondaki boyalar üretilmiştir.

Full tone boya :

Ürün formülasyonundan diğer renk tintleri (pigment pastaları) çıkarılarak hazırlanan boyadır. Bu boyada pigment olarak sadece kırmızı demir oksit pigment bulunmaktadır. Böylece full tone boyada kırmızı demir oksit pigmentin kendi başına boya

formülasyonundaki davranışı incelenebilmektedir. Ayrıca, QUV-A lambası altında diğer renk bileşenlerinin etkisi olmadan, pigmentin tek başına UV'ye dayanımını test etmek için kullanılacaktır.

Beyaz tint boya :

Full tone olarak tanımlanan matlaştırıcısız hazırlanmış boyaya, beyaz renk pastası (TiO_2 pasta) girerek, L değeri (uzaysal ışıklılık değeri) 50 - 55 birim olacak şekilde hazırlanan boyadır. Dolayısıyla her full tone numuneye, L değerine bağlı olarak farklı oranda beyaz pigment girilerek L değeri 50 - 55 aralığına getirilmiştir, bu değer renk farkının en ayırt edici olduğu bölgedir. Full tone boyaya beyaz pasta girilerek elde edilen beyaz tint boya, demir oksidin TiO_2 medyumundaki davranışı ve kırmızılık değerinin tespitinde kullanılacaktır.

RAL 3009 boya :

Kırmızı demir oksit pigmentin yüksek oranda kullanıldığı (az miktarda diğer pigment pastaları da kullanılarak) RAL 3009 renkli ürün formülasyonuna göre hazırlanan boyadır. RAL 3009, poliester boya bobin boyası sektöründe RAL 9002 (Beyaz) renkli boyadan sonra en çok kullanılan renktir.

3.7.1. Pigment pastalarının hazırlanması

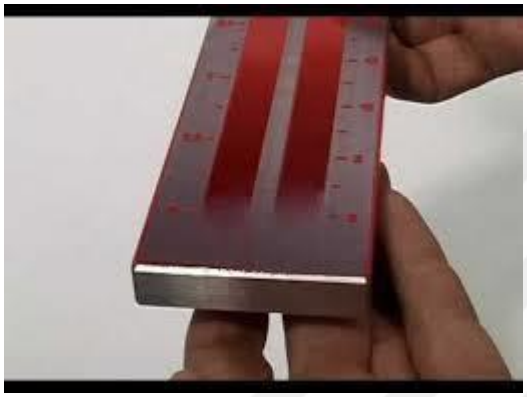
Pigment Pastalarının hazırlanması:

Boya üretimi yapılmadan önce pigment, bağlayıcı ve çözgenden oluşan ortama kesme, darbe kuvvetleri ile mekanik enerji verilerek pigment topaklarının parçalanması ve tekrar topak oluşumunu önleyecek kararlı bir yapının oluşturulması işlemine dispersiyon denir. Pigment dispersiyonu ilk karıştırma ve değirmen geçişi olmak üzere iki aşamadan oluşur. İlk karıştırma, yüksek viskozitedeki pigment pastalarını yüksek uç hızlarına ulaşabilen pervane bıçaklarıyla parçalama işlemidir. Aglomeratların daha küçük aglomeratlara ve agregatlara parçalanması amacıyla yapılır. Değirmen yardımıyla ezme aşamasında ise, boya içindeki agregat ve aglomeratlar boncukların birbirine, boya içindeki taneciklere ve değirmen çeperlerine çarpması sonucu ezilirler ve homojen dağılırlar.

Bu çalışmada pasta yapımı ve dispersiyon, laboratuvar koşullarında, daha küçük ölçekte ve kapalı bir sistem olan çalkalama makinasında yürütülmüştür. Bağlayıcı, solvent, pigment ve katkıların karışımından oluşan pasta, 1,4-1,6 mm çapında zirkonyum boncuklarla birlikte

cam kavanozlara konulmuş, farklı pigmentler aynı formülasyonda hazırlanmış ve LAU Disperser H200 model çalkalama makinası (shaker) içinde eş sürelerde ve eş devinimle ezilmiştir. Her pigmentten 3 ayrı kavanoz hazırlanmış, 80, 100 ve 120 dakika süreler dolduğunda makinadan çıkarılmıştır. Böylece tüm numunelerin, hem birbirlerine karşı durumları, hem de zamanla kendi içinde ezilme etkinlikleri karşılaştırılmıştır.

Değişik sürelerde dispersiyona tabi tutularak üretilen pastanın ezilme inceliği grindometre (Resim 3.14) ile tayin edilerek Çizelge 3.18'de verilmiştir.



Resim 3.14. Grindometre ile ezilme inceliği tayini

Çizelge 3.18. Hazırlanan pastaların ezilme incelikleri

Pigment Adı	Ezilme Süresi (dak)	Ezilme İnceliği (µm)	Kaçak Boyutu (µm)	Kaçak Miktarı
Hükdop	80	10	40	Çok az
	100	5	25	Çok az
	120	5	25	Çok az
Hedef Pigment	80	10	30	Çok az
	100	7,5	25	Çok az
	120	5	25	Çok az

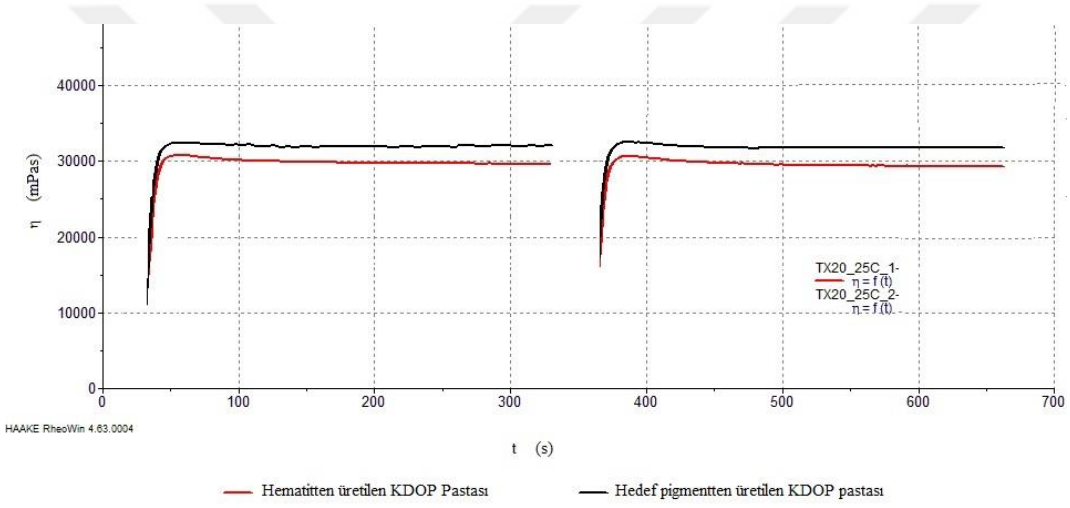
Ezilme inceliği birçok boya türünde olduğu gibi 20 µm civarında kuru boya filmi oluşturması beklenen bobin boyalarında oldukça önemlidir. Boya filmi içerisindeki pigment ve dolgu malzemeleri gibi katı partiküllerinin boya filmi katmanı içerisine gömülü olması beklendiğinden, boya içerisindeki en büyük parçacık boyutunun kuru boya filminin kalınlığının yarısı civarlarında olması beklenir.

Çizelge 3.18'de görüleceği gibi, hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigmentin 80, 100

ve 120 dakikalık ezilme sonrasındaki boyutları beklentileri karşılayacak düzeyde hatta hedef pigmentinkinden daha iyidir.

Pigment Pastalarının tiksotropik davranışları:

Tiksotropik davranış testi ile kesmeyle incelen bir malzeme olan pigment pastasının, viskozitesinin zamana bağlı değişimi gözlemlenmektedir. Test 3 adımda gerçekleştirilmektedir. İlk adımda 2 dakika boyunca sabit 0,1 s^{-1} kesme hızında (malzemenin durağan halindeki viskozitesi), ardından 30 saniye sabit 1000 s^{-1} yüksek kesme hızında ve 5 dakika boyunca yeniden 0,1 s^{-1}'de viskozitesinin eski haline dönme (toparlanma) süreci simüle edilmektedir. Test edilen numunelerin tiksotropi eğrileri Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Hematitten üretilen KDOP ve hedef pigmentten üretilen KDOP tiksotropi grafiği

Hükdop ile üretilen pasta ile hedef pigmentten üretilen pastanın tiksotropik davranışları birbirine benzer olmakla birlikte kesme hızının düşmesi ile birlikte Hükdop ile üretilen pastanın viskozitesi bir miktar daha yüksek olduğundan hedef pigmente göre daha iyi olarak değerlendirilmiştir.

Boyalar, özellikle bobin boyaları poliüretan merdanelerle uygulanmaları sırasında merdanenin, substrat yönüne ters dönmeleri nedeniyle yüksek kesme kuvvetlerine maruz kalırlar. Kesme kuvvetleri altında viskoziteleri düşer. Yüksek uygulama hızlarında yüzeye uygulanmış yaş boya filmi düşük viskozitesi nedeniyle akma, dalgalanma, damlama yapmamalıdır. Yani uygulama sonrası viskozite hızlı bir şekilde durağan halindeki seviyeye yükselmelidir (toparlanmalıdır). Bu özellik Hükdop ile üretilen pastanın viskozitesinin yüksek kesme hızları sonrası hedef pigment ile hazırlanmış pastanın viskozitesine göre daha

hızlı toparlandığına işaret etmektedir.

3.7.2. Boyaların stabilite testleri

Boyalar üretildikten sonra üretici stokunda, sevkiyatında ve kullanıcı stokunda uzun ve ağır şartlarda bekletilmek durumunda kalabilmektedir. Özellikle sıcaklık boyanın bazı özelliklerinin zaafa uğramasına sebep olabilir. Stabilite testleri, boyanın stoklanma sırasındaki ambalaj içi davranışlarını simüle eden testlerdir. Stabilite testi, boyanın, ağzı sızdırmaz şekilde kapatılmış olan ambalaj içerisinde, 50 °C sıcaklığa getirilen bir etüvde 21 gün boyunca tutulması öncesi ve sonrasında bazı özelliklerinin ölçülmesi ile yapılır. Pigment pastalarından hazırlanan 3 tür boyanın, 2'sine (full tone ve RAL 3009) stabilite testleri uygulanmıştır. Bu testlere ilişkin sonuçlar Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. Boyaların stabilitesi sonuçları

	Hükdop				Hedef Pigment			
	Full Tone		RAL 3009		Full Tone		RAL 3009	
	Başlangıç	50 °C'de, 21 gün sonra	Başlangıç	50 °C'de, 21 gün sonra	Başlangıç	50 °C'de, 21 gün sonra	Başlangıç	50 °C'de, 21 gün sonra
Viskozite, DIN 4, 23 °C (s)	-	-	91	130	-	-	89	163
Katı Madde Miktarı (%)	-	-	61,82	63,75	-	-	63,64	66,87
Yoğunluk (g/ml)	-	-	1,112	1,192	-	-	1,119	1,197
Parlaklık, 60° (%)	-	-	34,0	28,6	-	-	33,2	27,4
Çökme	Yok	Boyada az kıvam	Yok	Yok	Yok	Dipte az kıvam	Yok	Yok
Yüzme	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok
Faz Ayrışması	Yok	Az	Yok	Az	Yok	Az	Yok	Az

Stabilite testi uygulanan, Hükdop ve hedef pigment ile hazırlanmış boyalarda viskozite, katı madde miktarı ve yoğunluk değerlerinde beklendiği gibi artışlar gözlenmiştir. Hükdop ile hazırlanan boyadaki artışların hedef pigment ile hazırlanmış boyaya göre bir miktar daha az

olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte her iki boyadaki viskozite artışları beklenilen limitler içerisindedir ve benzer özellikler göstermektedir denilebilir.

Stabilite öncesinde boyaların panel uygulamalarında elde edilen parlaklık değerlerinin, stabilite sonrası uygulamalarda düştüğü gözlenmiştir. Her iki boya için de düşüş miktarları kabul edilebilir sınırlar içerisindedir.

Stabilite sonrasında çökme hiçbir boya için gözlenmemiştir. Fakat hedef pigment ile hazırlanmış full tone boya ambalajının dip kısmında az miktarda kıvamlılık gözlenmiş benzer kıvam alma Hükdop ile hazırlanmış boyanın tümünde gözlenmiştir. Bu miktardaki kıvamlanma kabul edilirdir.

Yüzme boya formülasyonunda kullanılan pigmentlerden birinin boya yapısından ayrışarak yüzeye çıkması durumudur. Boyaların hiçbirinde yüzme gözlenmemiştir.

Faz ayrışması, boya yapısındaki solventler (sıvı bileşenler) ile dolgu malzemelerinin (pigment, barit, kalsit gibi katı bileşenler) ayrışması ve sıvı bileşenlerin boya ambalajında üste çıkması durumudur. Tüm boyalarda stabilite testi sonrasında kabul edilebilir sınırlar içerisinde kalan az miktarda faz ayrışması gözlenmiştir.

Stabilite testi sonuçlarına göre, Hükdop ile hazırlanmış boyaların stoklanma süreleri boyunca stabilitesini koruyabileceği, hatta bazı özellikler açısından hedef pigment ile hazırlanmış boyadan daha stabil olduğu anlaşılmıştır.

3.7.3. Boya panellerinin hazırlanması ve özellikleri

Hazırlanan pigment pastaları kullanılarak üretilen full tone, beyaz tint ve RAL 3009 boyaları, daha sonraki testlerde kullanılmak üzere astarlanmış galvanizli panellere uygulanmıştır.

Uygulamaların tümü laboratuvar şartlarında bar aplikatörlerle yapılmış ve döner tablalı boya kurutma fırınında tam kürlenme sağlanana dek (yaklaşık 40 saniye) bekletilerek, çıkartılmış, soğutulmuş, kurulanmış ve elde edilen kuru boya filmi tüm panellerde kontrol edilmiştir. Çizelge 3.20'de üretilen boyaların ve boyalı panellerin temel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.20. Boya ve boyalı panel özellikleri

Pigment Adı	Boya Türü	Viskozite, DIN 4, 23 °C (s)	Kuru Film Kalınlığı (µm)	Parlaklık, 60° (%)	L	a	b	dE*
Hükdop	Full Tone	90	20	48	33,03	17,19	8,81	-
	Beyaz Tint	90	20	46	50,03	13,83	0,86	-
	RAL 3009	89	20	34	-	-	-	0,18
Hedef Pigment	Full Tone	90	20	47	33,56	19,28	9,91	-
	Beyaz Tint	91	20	46	50,29	14,92	1,36	-
	RAL 3009	89	20	33	-	-	-	0,24

* RAL kataloğu esas alınarak hesaplanmıştır

3.7.4. Boya panellerinin mekanik testleri

Bobin boyaları kullanılarak üretilen boyalı saclar (PPG) beyaz eşya, sandviç panel üretimi, cephe kaplamaları, havalandırma kanalları ve benzeri alanlarda kullanılırlar. Bu sektörlerde kullanılan saclar ürünlere dönüştürülürken bükme, kesme ve kalıplama gibi işlemlerden geçerler. Ayrıca boyalı sac yüzeylerindeki boya filminin belirli bir sertlikte olması, çizilmelere karşı bir noktaya kadar dayanıklı olması istenir. Boya filminin esnekliği de istenen başka bir özelliktir. Çalışmanın bu kısmında Hükdop ve hedef pigment ile üretilen boyalardan oluşturulmuş uygulama panelleri belirtilen işlemlerdeki performanslarının değerlendirilmesi için mekanik testlere tabi tutulmuştur. Bu testlere ilişkin sonuçlar Çizelge 3.21'de verilmiştir.

Çizelge 3.21. Boyalı panellerin mekanik test sonuçları

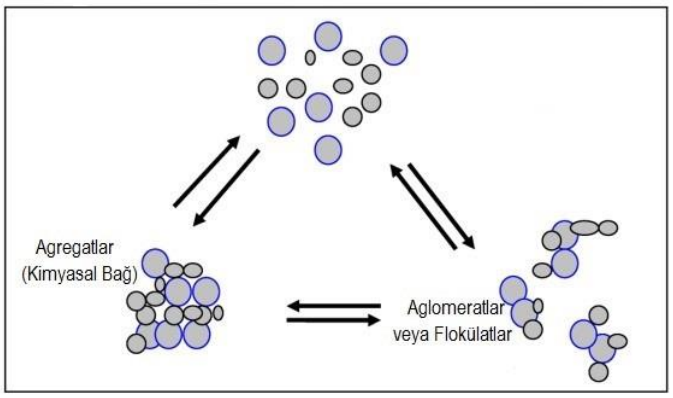
		Hükdop			Hedef Pigment		
	Limit değerler	Full Tone	Beyaz Tint	RAL 3009	Full Tone	Beyaz Tint	RAL 3009
Ters darbe (Impact)	> 10 J	+	+	+	+	+	+
Derin çekme (Cupping)	> 6 mm	+	+	+	+	+	+
Bükme (T-Bend)	< 3T	1,5T	1,5T	2T	2T	1,5T	1,5T
Yapışma	0%	0	0	0	0	0	0
Kalem Sertliği	> F	2H	2H	3H	3H	3H	2H
Solventlere Dayanım (MEK)	> 100 çift silme	+	+	+	+	+	+

Boyalı panellerin tümü limit değerler içerisinde mekanik özellikler sergilemektedirler. Hükdop ile üretilen boyaların uygulandığı paneller ile hedef pigmentten üretilen boyaların uygulandığı panellerin mekanik test sonuçları büyük oranda aynıdır.

3.7.5. Ovalama (Rub out) testi

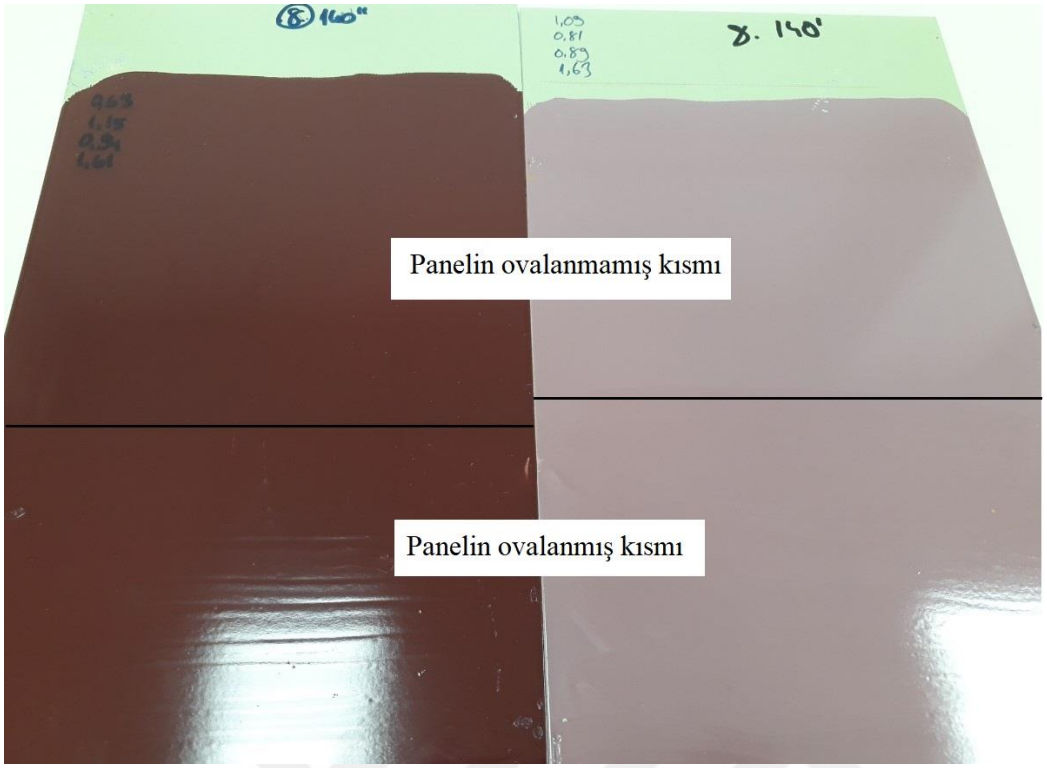
Pigmentler ne kadar iyi öğütülmüş olurlarsa olsunlar su ya da solvent bazlı sistemlerinde kullanıldıklarında küçük pigment parçacıklar bir araya toplanmış 8topakları halinde) agregatları halinde bulunurlar. Bu durum boya süspansiyonları için de geçerli olan bir sorundur. Bu nedenle boya üretiminde ilk safha bu agregatların daha küçük topaklara (aglomeratlarına) ve daha sonra da aglomeratları oluşturan parçacıklara ayrıştırılması yani dispersiyonu işlemidir (Şekil 3.12). Dispersiyon genellikle bilyeli öğütücüler ile ve bazı dispersantlar kullanılarak yapılır.

İyi disperse edilmemiş boyalar, yani pigment agregat ve aglomeratları içeren boyalar uygulama anında, bu topaklanmaların dağılması ve pigmentin renk şiddetinin artması ile boyanın renginde bir miktar değişime neden olurlar.



Şekil 3.12. Boya dispersiyonunda aglomerat, agregat ve flokülatlar

Boya dispersiyonunun doğru yapılıp yapılmadığını simüle etmek için ovalama testi (Rub out testi) uygulanır. Ovalama testi, yaş boyanın panele uygulanmasından sonra, panelin bir kısmının parmak ile ovalanması ile yapılır. Bir kısmı ovalanmış panel normal kürlendirme, soğutma ve kurutma işlemlerinden sonra, ovalanan kısımda ovalanmayan kısma oranla ne ölçüde renk değişimi olduğunun saptanması için renk spektrofotometresi ile analiz edilir. Resim 3.15'te alt kısımları ovalanmış paneller görülmektedir.



Resim 3.15. Ovalama testi uygulanmış paneller

3 farklı parti Hükdop ve hedef pigment ile üretilmiş full tone ve beyaz tint boyalara ovalama testi uygulanmış ve ovalanmamış kısımlara göre ovalanan kısımların ne ölçüde renk değişimine uğradığı belirlenmiştir. 3 farklı Hükdop ile üretilmiş boyaların renk sapması değerlerinin ortalaması ve hedef pigment ile üretilmiş boyaların renk sapması değerleri Çizelge 3.22'de verilmiştir.

Çizelge 3.22. Ovalama testi sonuçları

		Hükdop		Hedef Pigment	
Renk Yönleri	Limit değerler	Full Tone	Beyaz Tint	Full Tone	Beyaz Tint
dL	-	0,23	-0,42	-0,05	-0,56
da	-	0,82	0,76	0,08	0,26
db	-	0,31	0,29	0,11	0,19
dE	< 1,00	0,91	0,92	0,14	0,65

Yapılan ovalama testi sonuçlarına göre, hedef pigment ile yapılmış full tone boya ovalama ile dE=0,14 gibi çok iyi bir değer verirken, Hükdop ile yapılmış full tone boyaların renk sapması ortalaması dE=0,91 gibi yüksek bir değer vermiştir. Benzer durum beyaz tint boyalar için de gözlenmiş ve sırası ile bu değerler 0,65 ve 0,92 olarak ölçülmüştür.

Ovalama ile bu ölçüde renk sapması gözlenmesi, hematit ile üretilmiş kırmızı demir oksit pigmentin dispersiyonunun hedef pigmente oranla daha zor olduğunu ve boya içerisinde agregat ve/veya aglomeratların kısmen de olsa bulunduğunu göstermektedir. Öte yandan Hükdop için bu ovalama testi değerleri 1,00'ın altında olduğundan kabul edilebilir sınırlar içerisindedir.

3.8. Hükdop'un Renk Salınımı

Asit rejenerasyon hatları bilindiği üzere asitleme hatlarında kullanılan hidroklorik asidin yeniden elde edilmesi amacıyla kurulmuş tesislerdir, hematit ise bu prosesin bir yan ürünüdür. Dolayısıyla bu hatların işletmesi sırasında kullanılan proses parametreleri öncelikle kirli asit içerisindeki klorür iyonlarının tümünün yeniden verimli bir şekilde hidroklorik aside dönüştürülmesini amaçlayacak şekilde ayarlanır. Öte yandan, parametrelerin klorür iyonlarının tümüyle hidroklorik aside dönüştürülebilmesi, yan ürünün kalitesini de safsızlıklar ve ürün verimi açısından iyileştirir. Böyle olmasına rağmen parametre optimizasyonu hidroklorik asit verimine odaklanmıştır ve hematit kalitesi ikinci plandadır denilebilir. Dolayısıyla asit rejenerasyon hatlarının bahsedilen bu işletme felsefesi nedeniyle, elde edilen hematit her seferinde (her parti üretimde) demir oksit morfolojisi, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri açısından birebir aynı değildir. Bu farklılıklar temelde pigment üretimi açısından renk özellikleri bakımından bir takım salınımlara neden olabilir.

Hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigmentin renk salınımına olumsuz yönde etki edebilecek başka bir etken de asit rejenerasyon hatlarına beslenen kirli asidin kompozisyonundaki farklılıklardır. Bu farklılıklar asitleme hatlarında yüzeyinden tufal tabakasının sıyrıldığı sacların kimyasal kompozisyonlarındaki farklılıklardır.

Mesela mangan oksitlerinin yeşil, kahverengi ve siyah tonlara sahip oksitleri mevcuttur. Düşük karbonlu ve manganlı saclar asitlendiğinde oluşan kirli asit içerisinde Mn elementinin oranı düşük olacaktır ve asit rejenerasyon tesisinde ortaya çıkan hematit içerisindeki Mn oksitlerinin oranı da düşük seyredecektir (%0,15-%0,25 aralığında). Oysa yüksek karbon ve mangan içerikli çelik kaliteleri asitlendiğinde hematit içerisinde Mn oksitlerinin oranı da kırmızı demir oksit pigmentin renk özelliklerini değiştirecek oranda yüksek olacaktır.

Asitlenen sacların kimyasal kompozisyonundaki hematit rengine etki edebilecek diğer metaller, Si, Cu, Cr, Ni ve benzerleridir. Dolayısı ile pigment üretiminde kullanılacak

hematitin menşeini oluşturan asitleme hattında tufal tabakası sıyrılacak olan sacların kimyasal kompozisyonunun belirli bir aralıkta stabil olması, üretilecek pigmentin renk salınımının en az miktarda olması açısından önemlidir.

Öte yandan, asitleme hatları büyük oranda soğuk haddelenmek üzere kullanılacak sac kalitelerini işledikleri için, işletmelerin çoğunda soğuk haddelenmeye uygun düşük karbon ve düşük mangan içerikli sıcak sac kaliteleri kullanıldığı için kimyasal kompozisyondaki safsızlık miktarları büyük oranda sınırlı bir aralıkta seyreder. Bu çalışmada da renk salınımının en az olması için sürekli olarak düşük karbon ve düşük mangan oranına sahip sıcak sacların asitlendiği bir tesisin yan ürünü olan hematitin kullanılmıştır.

3.8.1. Beş farklı parti Hükdop'un seçimi ve hazırlanması

Hükdop'un renk salınımının tespit edilmesi için çalışmanın bu kısmında mangan oranı en düşük (MnO eşleniği %0,18) ve mangan oranı en yüksek (MnO eşleniği %0,24) aralığında değişen farklı günlerde ve farklı proses parametreleri ile üretilmiş 5 farklı parti hematitten kırmızı demir oksit pigment üretimi yapılmıştır. Bu beş farklı hematitin pigmente dönüştürülmesi için uygulanan ısıl işlem sıcaklık ve süreleri (600 °C, 1 saat) sabit tutulmuştur. Öğütme için kullanılan jet mill öğütme havası basıncı ve sınıflandırıcı hızları da daha önce belirlenen şartlarda (7,0 bar, 3000 devir/dakika) kullanılarak, parça boyutu dağılımı hedef aralıklara ulaştırılmıştır.

Eşdeğer proseslerle üretilen bu beş farklı parti Hükdop'tan aynı şartlarda full tone ve beyaz tint boyalar üretilerek, benzer şartlarda astarlı panellere uygulanmış, kürlendirilmiş, soğutulmuş ve kurutularak renk değerleri renk spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Bu beş farklı partili Hükdop ve boyalara ait özellikler Çizelge 3.23'te verilmiştir.

Çizelge 3.23. Beş farklı hematit partisinden üretilen kdop özellikleri

Parti No	Hematitin Parti Kodu	Parça Boyutu Dağılımı				Kimyasal Kompozisyon							
		D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}	Klorür Miktarı	pH	Nem Miktarı	Kızdırma Kaybı	Yoğunluk	MnO	SiO_2	Fe_2O_3
		µm	µm	µm	µm	%	-	%	%	g/cm^3	%	%	%
1.	19RIO0719A02	0,69	1,55	3,26	4,92	0,05	5,27	0,72	0,75	1,22	0,24	0,041	99,60
2.	19RIO0919C14	0,71	1,63	3,49	5,14	0,04	5,49	0,77	0,64	1,17	0,22	0,046	99,37
3.	19RIO0919A06	0,58	1,40	3,16	4,53	0,04	5,44	0,87	0,75	1,13	0,20	0,044	99,22
4.	19RIO0819B10	0,71	1,70	3,72	5,05	0,07	5,02	0,84	0,69	1,18	0,19	0,043	99,17
5.	19RIO1019C05	0,77	1,77	3,96	5,40	0,05	5,20	0,84	0,65	1,21	0,18	0,027	99,35

Ticari olarak asit rejenerasyon tesisi işletmesi şartlarında beş farklı üretim tarihinde alınan hematitlerde, işletmenin doğal şartlarına göre rastgele üretim parametreleri uygulanmış olduğu varsayılabilir. Çizelge 3.23 incelendiği zaman, hem parça boyutu dağılımları açısından hem de kimyasal kompozisyonlar açısından, düşük karbon ve düşük mangan içerikli (soğuk haddelenmeye uygun kaliteler) sacların asitlenmesi ile elde edilen hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigment üretiminin oldukça stabil özellikler sergilediği görülecektir. Mangan hematit kompozisyonundaki en yüksek safsızlığı oluşturan elementtir. Çizelge 3.23'teki Mn içerikleri en yüksekten en düşüğe doğru azalan şekilde seçilmiştir.

3.8.2. Hükdop ile hedef pigment arasındaki renk farkı

Bu 5 farklı hematit partisinden üretilen kırmızı demir oksit pigmentlerden üretilen full tone ve beyaz tint boyaların CIE Lab renk değerleri, bu değerlerin ortalaması ve hedef pigment ile aynı şartlarda üretilen full tone ve beyaz tint boyaların rengine göre sapma değerleri Çizelge 3.24 ve

Çizelge 3.25..'te verilmiştir.

Full tone boyaların renk değerleri ve hedef pigmentten sapmaları

Çizelge 3.24. Hükdop partilerinden üretilen full ton boyaların uzaysal CIE Lab renk değerleri ve ortalamanın hedef pigmentten sapması

Full Tone	1. Parti Hükdop	2. Parti Hükdop	3. Parti Hükdop	4. Parti Hükdop	5. Parti Hükdop	5 Parti Hükdop ortalaması	Hedef Pigment	5 parti Hükdop ortalamasının hedef pigmentten sapması
L	31.96	32.59	32.86	32.17	31.85	32.29	33.56	-1.27
a	14.54	15.01	14.81	14.89	14.45	14.74	19.28	-4.54
b	6.57	7.69	7.81	7.06	7.90	7.41	9.91	-2.50
dE								5.34

Beş partinin L, a ve b değerlerinin her birinin ortalaması, bu beş partili pigmentin harmanlanması sonucunda elde edilecek rengin değeri olarak değerlendirilebilir (Bkz. Çizelge 3.24., 5 Parti Hükdop ortalaması). Böylece, Hükdop'un full tone renk değeri bu beş farklı partinin ortalaması olarak kabul edilmiş hedef pigmentin full tone değerinden farkları tespit edilmiştir (Bkz. Çizelge 3.24, 5 Parti Hükdop ortalamasının hedef pigmentten sapması). Buna göre full tone boyada Hükdop;

- Hedef pigmentten L (açıklık-koyuluk) değeri açısından 1,27 birim daha koyudadır
- Kırmızılık yeşillik yönünde (a ekseninde) hedef pigmente göre 4,54 birim daha yeşilde yer almaktadır
- Mavilik sarılık açısından ise (b ekseninde) hedef pigmente göre 2,50 birim daha sarıdadır.
- L, a ve b eksenlerindeki renk farklarının bileşkesi açısından ise (dE değeri) Hükdop hedef pigmentten 5,34 birim daha uzaktadır.

Bu farklar, hematitten üretilen kırmızı demir oksit pigmentin, bu çalışmada hedef pigment olarak seçilmiş olan ve piyasada yoğun bir şekilde

kullanılan Bayferrox 180 M ticari kodlu üründen 5,34 birim daha farklı bir renk özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

Beyaz tint boyaların renk değerleri ve hedef pigmentten sapmaları

Çizelge 3.25. Hükdop partilerinden üretilen beyaz tint boyaların uzaysal CIE Lab renk değerleri ve ortalamanın hedef pigmentten sapması

Beyaz Tint	1. Parti Hükdop	2. Parti Hükdop	3. Parti Hükdop	4. Parti Hükdop	5. Parti Hükdop	5 Parti Hükdop ortalaması	Hedef Pigment	5 parti Hükdop ortalamasının hedef pigmentten sapması
L	50.45	50.29	50.22	50.20	50.45	50.32	50.29	0.03
a	11.52	11.89	11.92	11.47	10.50	11.46	14.92	-3.46
b	-1.61	-0.69	-0.18	-1.24	-1.15	-0.97	1.36	-2.33
dE								4.17

Daha önce belirtildiği gibi beyaz tint boya, full tone boya içerisine belirli bir miktarda (L değerinin 50-55 değerine getirilecek kadar) beyaz pigment pastası (TiO_2 pasta) ilave edilerek, saf pigmentten üretilmiş boyanın beyaz ile etkileşimini incelemek için üretilmiştir. Buna göre yapılan çalışmada (Çizelge 3.25) beyaz tint boyada Hükdop;

- Açıklık koyuluğu belirleyen L değeri her iki tür pigment için aynı değere getirildiği için, L eksenli fark görülmemektedir.
- Kırmızılık yeşillik yönünde (a ekseninde) hedef pigmente göre 3,46 birim daha yeşilde yer almaktadır
- Mavilik sarılık açısından ise (b ekseninde) hedef pigmente göre 2,33 birim daha sarıdadır.
- L, a ve b eksenlerindeki renk farklarının bileşkesi açısından ise (dE değeri) Hükdop hedef pigmentten 4,17 birim daha uzaktadır. Bu bileşke farkta L değerinin eşlendiği göz önüne alındığında, full tone ve beyaz tint sapmalarının büyüklükleri eşdeğerdir denilebilir.

3.8.3. Hükdop partilerinin renklerinin ortalamadan sapmaları

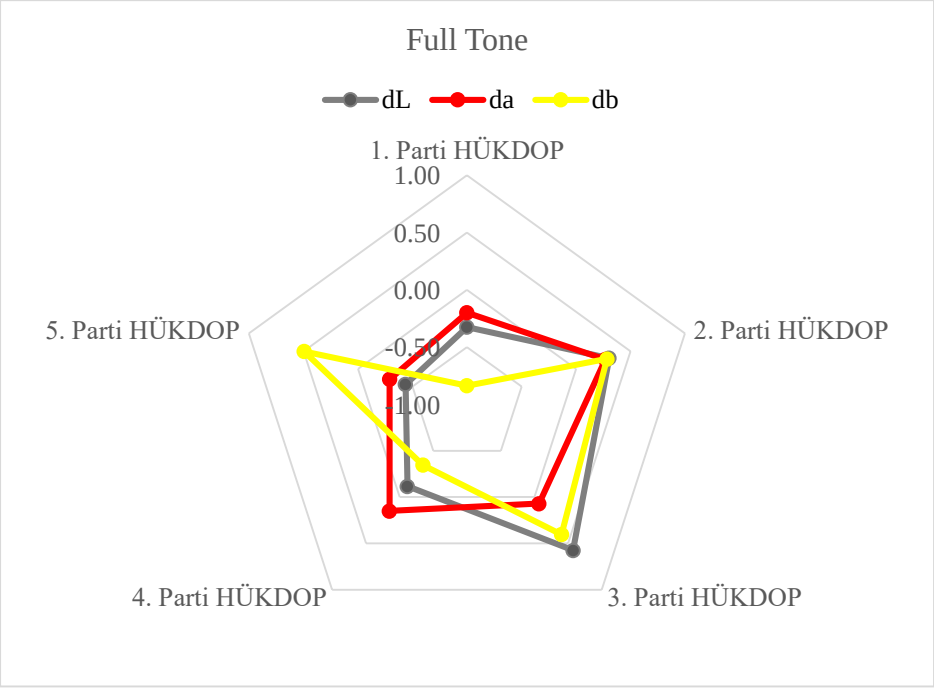
Çalışmanın bu bölümünde, beş farklı hematit partisinden üretilen kırmızı demir oksit pigment ile üretilmiş full tone ve beyaz tint boyaların L, a ve b eksenindeki değerlerin ortalamasından (bu ortalama hematit kaynağının renk değeri olarak kabul edilmiştir) kendi içerisindeki sapmaları incelenmiştir.

Full tone boyada pigment partilerinin ortalamadan sapmaları

Çizelge 3.26'da beş farklı Hükdop partisi ile üretilen full tone boyaların renk yönlerinin ortalamadan sapmaları, Şekil 3.13'te ise bu değerlerin grafik gösterimi bulunmaktadır.

Çizelge 3.26. Hükdop partilerinden üretilen full ton boyada partilerin ortalamadan sapmaları

Full Tone	Limit Değer	1. Parti Hükdop	2. Parti Hükdop	3. Parti Hükdop	4. Parti Hükdop	5. Parti Hükdop	
dL		-0.33	0.30	0.57	-0.12	-0.44	dE (sapma) değerlerinin ortalaması
da		-0.20	0.27	0.07	0.15	-0.29	
db		-0.84	0.28	0.40	-0.35	0.49	
dE	< 1.00	0.92	0.50	0.71	0.39	0.72	0.65



Şekil 3.13. Hükdop partilerinden üretilen full ton boyada partilerin ortalamadan sapmaları grafiği

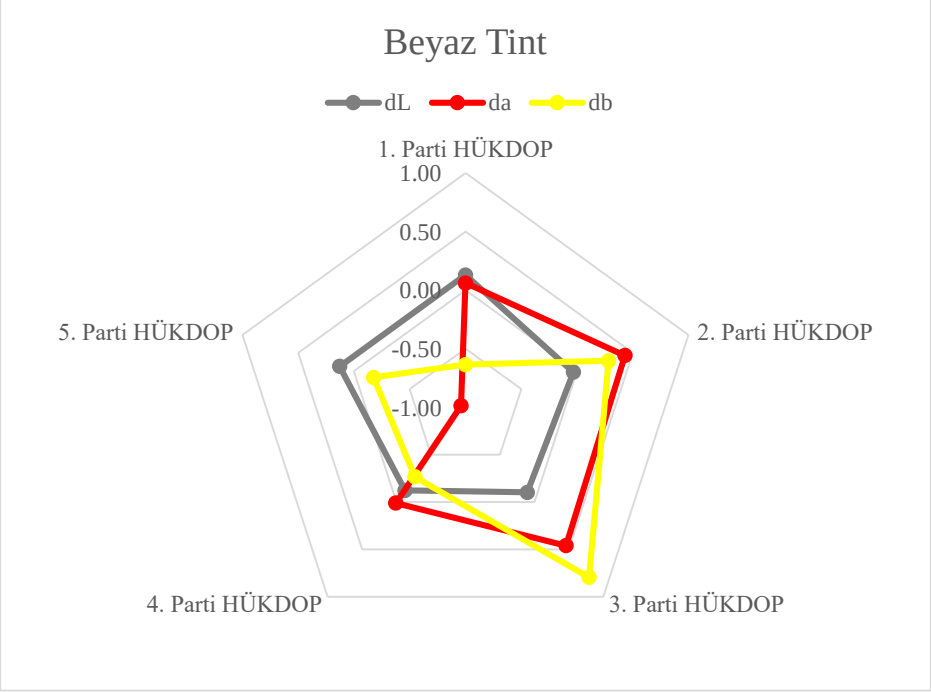
Hükdop partilerinin full tonda ortalamadan sapmalarının genel olarak limit dE değeri olarak kabul edilen < 1,00'dan küçük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 1. partinin dE değeri 0,92 gibi görece yüksek çıkmıştır. Bu partinin dE değerindeki yükseklik db (sarılık mavilik yönlü eksen) değerinin -0,84 olmasıdır. Yani 1. partinin diğer partilere nazaran daha mavide bir renk tonunda olmasıdır. Tüm partilerin dE sapmalarının ortalaması ise 0,65 gibi bir büyüklüktedir.

Beyaz tint boyada pigment partilerinin ortalamadan sapmaları

Çizelge 3.27'de beş farklı Hükdop partisi ile üretilen beyaz tint boyaların renk yönlerinin ortalamadan sapmaları, Şekil 3.14'te ise bu değerlerin grafik gösterimi bulunmaktadır.

Çizelge 3.27. Hükdop partilerinden üretilen beyaz tint boyada partilerin ortalamadan sapmaları

Beyaz Tint	Limit Değer	1. Parti Hükdop	2. Parti Hükdop	3. Parti Hükdop	4. Parti Hükdop	5. Parti Hükdop	
dL		0.13	-0.03	-0.10	-0.12	0.13	dE (sapma) değerlerinin ortalaması
da		0.06	0.43	0.46	0.01	-0.96	
db		-0.64	0.28	0.79	-0.27	-0.18	
dE	< 1.00	0.65	0.52	0.92	0.29	0.98	0.67



Şekil 3.14. Hükdop partilerinden üretilen beyaz tint boyada partilerin ortalamadan sapmaları grafiği

Hükdop partilerinin beyaz tint boyada ortalamadan sapmalarının genel olarak limit dE değeri olarak kabul edilen < 1,00'dan küçük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 3. Ve 5. partilerinin dE değerleri sırasıyla 0,92 ve 0,98 gibi görece yüksek çıkmıştır. 3. partinin dE değerindeki yükseklik db (sarılık mavilik yönlü eksen) değerinin 0,79 olmasıdır. Yani 3. partinin diğer partilere nazaran daha sarıda bir renk tonunda vardır. 5. partinin dE değerindeki yükseklik ise da (kırmızılık yeşillik yönlü eksen) değerinin -0,96 olmasıdır. Yani 5. partinin diğer partilere nazaran daha yeşilde bir renk tonunda vardır. Tüm partilerin dE sapmalarının ortalaması ise 0,67 gibi bir büyüklüktedir.

3.8.4. Hükdop'un renk salınımının değerlendirilmesi ve çalışmanın özeti

Hematit bilindiği üzere bir yan üründür ve bu yan ürünün morfolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri her üretim partisi için az ya da çok değişkenlik gösterir. Pigment üretiminde kullanılmak söz konusu olduğunda, hematit yapısındaki bu değişikliklerin partiden partiye ne ölçüde renge etki ettiği önemle incelenmelidir.

Çalışmanın bu kısmında, hematitin değişik zamanlarda üretilmiş partilerinin içerisinden, Mangan oranı en yüksek ve en düşük aralıkta hematit partilerinden 5 adet seçilerek, bu partiler pigmente dönüştürülmüştür. Elde edilen 5 farklı pigmentten full tone ve beyaz tint boyalar yapılarak galvanizli saclara uygulanmış ve CIE Lab renk değerleri spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlar hem hedef pigment ile hem de partiler arasında kıyaslanarak incelenmiştir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre beş parti Hükdop renk ortalaması full tone ve beyaz tint boyalarda sırasıyla hedef pigmentten dE 5,34 ve 4,17 birim farklıdır. İnsan gözünün yaklaşık dE 1,00 birimden büyük renk farkını görebildiği göz önüne alınırsa, Hükdop bariz bir şekilde hem full tone boyada hem de beyaz tint boyada gözle görülebilir şekilde farklıdır. Bu farklılıklar koyuluk, yeşillik ve sarılık yönlerindedir. Bununla birlikte bu ölçüde renk farklılıkları değişik firmaların ürettiği kırmızı demir oksit pigmentleri için geçerlidir. Bu çalışmada amaç, hedef pigment olarak seçilen Bayferrox 180 M ile aynı renk tonunu yakalamak değil, morfolojik, kimyasal ve fiziksel değerler açısından bir hareket noktası yakalamaktır. Ayrıca Bayferrox kırmızı demir oksit pigmentlerin Bayferrox 110 M (çok daha sarıda), Bayferrox 140 M 8orta sarıda) ve Bayferrox 180 M (mavide) farklı renk tonlarında ürünleri olduğu da unutulmamalıdır.

Çalışmanın renk konusunda esas odağı rengin salınımının yani partiden partiye tekrarlanabilirliğinin aralık değerinin dE < 1,00 yani insan gözünün görme limitinin altında olup olmadığının tespit edilmesidir.

Bu amaçla 5 farklı partinin hem full tone boyada hem de beyaz tint boyada ne ölçüde bu limiti sağladığı (ne ölçüde parti tekrarlanabilirliği sunduğu) incelenmiştir. Bu inceleme 5 farklı parti boyanın ortalama L, a ve b değerlerinden her bir partinin dL, da ve db sapmalarının ve her bir parti için bu sapma miktarların bileşke değeri olan dE değerinin hesaplanması ile yapılmıştır.

Buradan elde edilen veriler tüm partilerinin dE < 1,00 değerini sağladığı görülmüştür. Full tone boya için dE değerlerinin ortalaması 0,65 ve beyaz tint boya için aynı değerin 0,67 olduğu görülmüştür.

Elbette çalışmanın 5'ten çok parti ile gerçekleştirilmesi hematitin partileri arasındaki renk salınımının daha net tespitini sağlayacaktır, ancak her bir partiye uygulanan işlemlerin uzunluğu, 5 parti ile iktifa etmeyi gerektirmiştir. Bu veri seti ile elde edilen sonuçların, boya sektörü için pigment sağlamak açısından bu çalışmanın kapsamı için yeterli olduğu değerlendirilmektedir.

3.9. Hükdop'un UV Işığı ve Su Kondenzasyonuna Dayanım Testleri

Boyalı saclar kullanım alanlarında güneş ışığı, sıcaklık ve yağmur gibi doğal çevresel şartlara maruz kalırlar. Bu maruziyet boyalı sac yüzeyindeki boya filminin parlaklık ve renk değerlerinde değişimlere sebep olur. Bu değişimin büyüklüğü boya formülasyonunda kullanılan polimer tipi (bu çalışmada poliester) ile birlikte özellikle renk açısından büyük oranda kullanılan pigmentin türü ve yapısına da bağlıdır.

Boyalı sacın / boyanın dolayısıyla pigmentin doğal şartlarında bu özelliklerinin takibi çok uzun süreler alacağından, etki ağırlaştırılarak hızlandırılmış ve EN 13523-10 ile standardize edilmiştir. Bu metot belirtilen etkilerin 2000 saat gibi doğal şartlara kıyasla kısa bir sürede sonuçlarını almayı sağlar.

Bu çalışmada Hükdop ve hedef pigment ile üretilmiş full tone ve beyaz tint boyalar hazırlanmış ve astarlanmış galvanizli panellere uygulanarak teste tabi tutulmuştur.

Testte UV-A tipi lamba 0,68 W/m^2 şiddetinde UV irradians değeri kullanılmıştır. Paneller

birbirini takip eden şartların döngüsüne 2000 saat boyunca maruz bırakılmıştır. Bir döngü 8 saattir ve 4 saat kuru ortamda, 60°C'de UV radyasyonu, 4 saat UV radyasyonu olmadan 40°C'de su yoğuşması takip eder.

Panellerin her birinin başlangıç parlaklık değerleri ve RAL 3009 renkli boyalı saca göre renk farklarının bileşkesi dE cinsinden ölçülmüş ve 500 saat aralıklarla veriler alınmıştır. Test 2000 saat sonunda durdurularak final veriler de alındıktan sonra, parlaklığın ne oranda (%) kaybedildiği ve renk değişimindeki farkın ne ölçüde değiştiği hesaplanmış Çizelge 3.28. ve Çizelge 3.28.'da verilmiştir.

Boyalı sacların özelliklerini ve aranan nitelikleri tanımlayan EN 10169 standardında belirtilen RUVx sınıflarından (Resistance to UV light) hangisine girdiği tespit edilerek çizelgelerde verilmiştir. RUV sınıfları 1'den 4'e kadar parlaklık muhafazası ve renk değişim özelliklerini iyileşen sırayla tanımlar. Yani RUV2 sınıfına göre RUV3 sınıfı, boyalı sacın parlaklığını daha iyi muhafaza ettiğini ve renginin daha az değiştiğini gösterir.

Çizelge 3.28. UV ışığı ve su kondenzasyonu testi parlaklık sonuçları

Pigment Türü	Boya Türü	Parlaklık					Parlaklık Muhafazası (%)	RUV_x Sınıfı
		Başlangıç Parlaklık	500 s	1000 s	1500 s	2000 s		
Hükdop	Full Tone	30	27	27	21	18	60.0	RUV3
	Beyaz Tint	30	28	29	22	14	46.7	RUV2
Hedef Pigment	Full Tone	29	27	27	19	12	41.4	RUV2
	Beyaz Tint	28	25	26	19	14	50.0	RUV2

UV ışığı ve su kondenzasyonu testine ilişkin Çizelge 3.28'de verilen sonuçlarına göre, Hükdop ile üretilen full tone ve beyaz tint boyalarda başlangıçta 30 olan parlaklık değeri 2000 saatin sonunda sırasıyla 18 ve 14'e düşmüş ve böylece boya sistemleri parlaklığın sırasıyla %60 ve %46,7'sini korumuşlardır. Böylece Hükdop full tone boyada RUV3 ve beyaz tint boyada RUV2 sınıfına girmiştir. Bu çalışmada kullanılan poliester esaslı bobin boyalarında, karşılanması gereken RUV sınıfı RUV2'dir ve Hükdop ile üretilen her iki boya da bu asgari düzeyi yakalamıştır.

Hedef pigment ile üretilen her iki boyanın da RUV2 sınıfına tekabül eden sonuçlar ürettiği

göz önüne alındığında, Hükdop hedef pigmentin performansını vermekte hatta full tone boyada üzerine çıkmaktadır.

Çizelge 3.29. UV ışığı ve su kondenzasyonu testi renk farkı sonuçları

Pigment Türü	Boya Türü	Renk Farkı (dE)					Renk Farkındaki Değişim (%)	RUVx Sınıfı
		Başlangıç dE	500 s	1000 s	1500 s	2000 s		
Hükdop	Full Tone	2.17	2.34	2.12	2.05	2.18	0.01	RUV4
	Beyaz Tint	17.25	17.61	17.26	17.29	17.35	0.10	RUV4
Hedef Pigment	Full Tone	2.90	2.84	2.82	2.80	2.77	-0.13	RUV3
	Beyaz Tint	20.10	20.42	20.13	20.11	20.21	0.11	RUV4

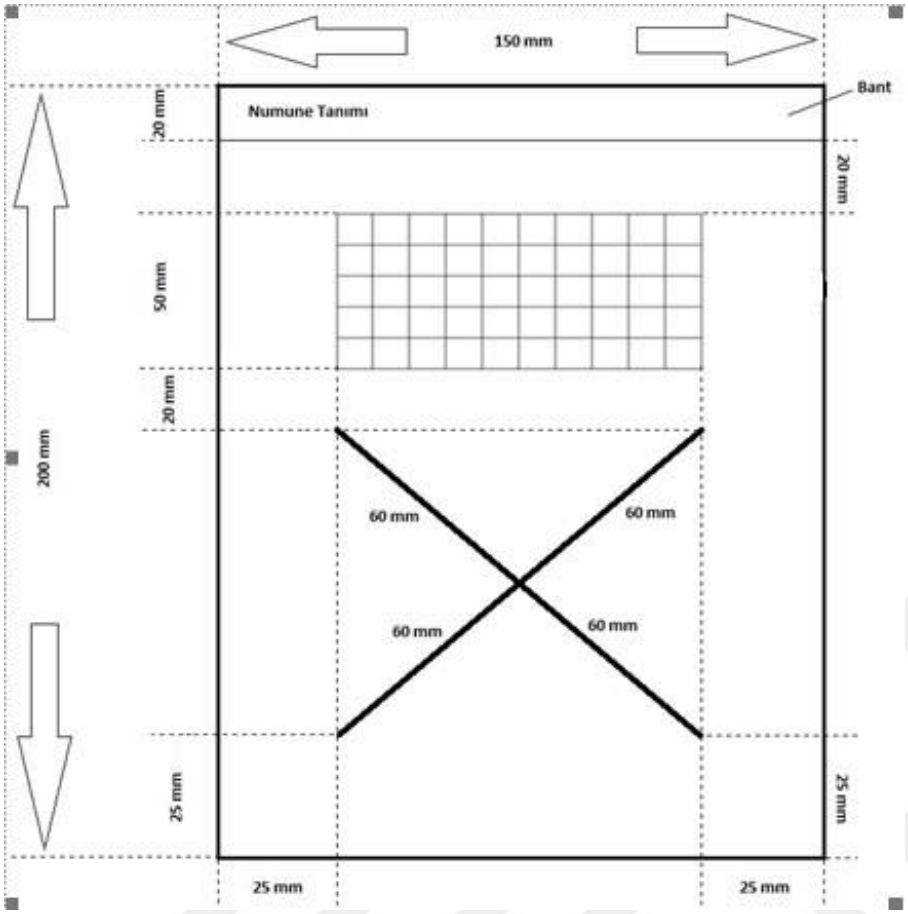
Çizelge 3.29'da verilmiş olan sonuçlara göre, Hükdop ile üretilen hem full tone hem de beyaz tint boyalar 2000 saat maruziyet sonunda % 0,1'in altında kalan oranlarda dE farkı oluşturarak, limit değer olan RUV2 sınıfından daha yüksek bir performans sergileyerek RUV4 sınıfına girmişlerdir. Hedef pigment için bu değerler full tonda RUV3 ve RUV4 sınıfları şeklinde oluşmuştur.

Bu verilere göre, Hükdop, UV ışığı ve su kondenzasyonu testlerini hedef pigmente oranla bir miktar daha iyi sonuçlarla geçmiştir.

3.10. Hükdop'un Nötral Tuzlu Su Sisi Korozyon Testi

Boyalı saclarda korozyon dayanımı testi EN 13523-8'e göre yapılır. Nötral tuzlu su sisi (NTSS) testi olarak adlandırılan bu test, saf suda hazırlanmış % 5'lik NaCl çözeltisinin 35 °C kabin şartlarında 15° açıyla boyalı sac panellere 500 saat boyunca sislendirilerek uygulanması sonrasında panelin boya filminde deformasyonun oluşumunu sağlar.

Test panelleri 15 x 20 cm ebadında hazırlanır. Panelin üst kısmında bir bölüm bırakılarak alt kısmına Şekil 3.15'te gösterildiği şekilde galvaniz tabakasına kadar inen bir çapraz çizik oluşturulur. Panelin üst ve alt kısmı boya veya yapışkan bant ile kapatılarak izole edilir, sol ve sağ kenarlar ise açık bırakılır.



Şekil 3.15. NTSS test panelinin hazırlanması

Deformasyonlar üç farklı kategoride izlenerek değerlendirilir:

Genel yüzeyde kabarcıklanma: Panelin çizik atılmamış üst kısmındaki alanda oluşabilecek iğne deliği görünümlü (pin hole), kabarcıklanmalar şeklindeki (blistering) korozyon oluşumları (pitting corrosion) incelenir. Bu tür korozyon, boyanın uygulanması sırasında oluşan hava kabarcıklarının, yaş boya tabakasını kürlenme sırasında terk etmeye zaman bulamadığı durumlarda, kuru filmde oluşan iğne deliği şeklindeki mikro boşluklardan kaynaklanan korozyon türüdür. Genel yüzeydeki kabarcıklanmalar, 50 cm^2'lik bir alana oturtulan, 50 adet 1 cm^2'ye bölünmüş bir şablon yardımı sayılır. Kabarcıklanma görülen kare sayısı iki ile çarpılarak % olarak ifade edilir.

Kenar Kesisinde Korozyon Yürümesi: Panelin sol ve sağ kısımlarında tuzlu su sisine maruz bırakılan iki kenar boyunca korozyonun kaç mm içeriye kadar ilerlediği her kenarda 8 noktadan ölçülerek ortalaması cinsinden ifade edilir. Boyalı saclar montajı sırasında çoğu zaman kesilir. Kesilen bu kenarlarda demir ve çinko tabakaları açıkta kalır ve tuzlu su sisi ve nem altında korozyon ilerlemesi her iki metalin indirgenme yarı potansiyelleri arasındaki farktan dolayı hızlıdır. Çinko tabakası demire göre daha hızlı yükseltgenerek çinko

oksitlerine ve hidroksitlerine dönüşerek tahrip olur. Kenar kesisinde korozyon yürümesi sacın kullanım alanındaki bu durumu simüle etmek üzere değerlendirilir.

Çapraz Çizikte Korozyon Yürümesi: Panelin alt kısmına, galvaniz tabakasına kadar inen çapraz çizikler atılır. Bu çizikler boyalı sacların taşınma ve montajı sırasında sert yüzeylerle sürtünmesi ile oluşabilecek çizilmeleri simüle ederler. Boya ve galvaniz tabakasının arasında miktarı 10 ila 20 mg/m^2 arasında değişen ince bir pasivasyon ara tabakası vardır. Bu pasivasyon tabakası çizilme durumunda korozyonun ilerlemesini durdurur ya da yavaşlatır. Boya formülasyonundaki suda çözünebilen maddeler ve özellikle klorür bu tabakanın fonksiyonunu yerine getirememesine ya da yeterince etkili olamamasına sebep olabilir. Çapraz çizikteki korozyon miktarı, çizik üzerinde ilerleyen korozyonun 6 farklı noktadaki uzunluğunun ölçümünün ortalaması cinsinden ifade edilir. Çizelge 3.30'da Hükdop ve hedef pigment ile üretilen full tone ve beyaz tint boyaların NTSS testine ait 500 saat sonundaki sonuçlar ve her bir değerlendirme kategorisine ait limit değerler verilmiştir. Şekil 3.16'da ise 500 saat NTSST sonrasında korozyona uğramış, kabaran kısımları sıyrılarak kenar ve çapraz çiziklerden ölçüm alınmış RAL 3009 poliester boyalı sac numunesine ait görsel verilmiştir.

Çizelge 3.30. Nötral tuzlu su sisi testi sonuçları (500 saat)

Pigment Türü	Boya Türü	Nötral Tuzlu Su Sisi Testi (500 Saat)		
		Genel Yüzeyde Kabarcıklanma (%)	Kenar Kesisinde Korozyon Yürümesi (mm)	Çapraz Çizikte Korozyon Yürümesi (mm)
Hükdop	Full Tone	0,0	2,8	0,2
	Beyaz Tint	0,0	2,9	0,3
Hedef Pigment	Full Tone	0,0	3,1	0,4
	Beyaz Tint	0,0	3,0	0,4
Limit Değerler :		Max % 4	Max 7 mm	Max 2 mm

Resim 3.16. 500 saat NTSST uygulanmış test paneli

Hiçbir test panelinde genel yüzeyde kabarcıklanma şeklinde korozyon görülmemiştir.

Kenar kesilerinde Hükdop full tone boyada korozyon ortalama 2,8 mm ve beyaz tint boyada ise 2,9 mm ilerlemiştir. Hedef pigment full tone ve beyaz tint için bu değerler sırasıyla 3,1 mm ve 3,0 mm olarak ölçülmüşlerdir. Genel yüzeyde korozyonun izin verilen maksimum ilerleme miktarı 7 mm olduğundan, her iki pigment için de sonuçlar olumludur.

Çapraz çiziklerde de yine Çizelge 3.30'da verilen sonuçlara göre tüm boyalar için maksimum 2 mm olan ilerleme limitleri başarı ile yakalanmıştır.

3.11. Endüstriyel Ölçekli Boyalı Bobin (PPG) Üretimi

Bu projenin bu kısmına kadar yapılan tüm çalışmalar laboratuvar ölçekli olarak sürdürülmüştür. Çalışmanın hedef sektörü bobin boyasında kullanıma uygun kalitede kırmızı demir oksit pigmenti asit rejenerasyon tesisi yan ürünü hematitten üretmek olduğu

için, elde edilen ve laboratuvar uygulamalarında performansı değerlendirilen pigment ile üretilen boyanın gerçek bir endüstri tesisinde galvanizli saca uygulanması çalışmanın bu kısmında gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, laboratuvar ölçekli ekipmanlar kullanılarak 2 günlük sürekli çalışma ile hematitten, 150 kg kırmızı demir oksit pigment üretilmiştir. Bu 150 kg Hükdop kullanılarak AkzoNobel Kemipol Sanayi ve Ticaret A.Ş (İzmir) (AkzoNobel) üretim tesislerinde, şirketin normal üretim prosedürlerine göre 2 varil (360 kg) poliester esaslı yarı mat RAL 3009 son kat boya üretimi gerçekleştirilmiştir. AkzoNobel üretim tesislerine ait bir fotoğraf Resim 3.17'de verilmiştir.

Resim 3.17. AkzoNobel Kemipol üretim tesislerinden bir görünüm

3.11.1.Endüstriyel ölçekli boyanın girdi kontrolleri

Üretilen 2 varil RAL 3009 renkli poliester esaslı yarı mat boyası, MMK Metalurji Sanayi Ticaret ve Liman İşletmeciliği A.Ş. (MMK Metalurji) tesislerine ait boyama hatlarında (CCL) galvanizli sac yüzeyine uygulanmak üzere sevk edilmiştir. MMK Metalurji'nin rutin girdi kontrol testlerine tabi tutulan boya, boyama hatlarında üretim uygunluğu açısından test edilmiş ve bu testlere ilişkin sonuçlar Çizelge 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.31. Boyama hattına alınmadan önce boya girdi kontrol test sonuçları

	Limit değerler*	RAL 3009 Poliester Boya Girdi Kontrol Sonuçları	Karar
Viskozite (s)	90 - 110	103	Uygun
Yoğunluk (g/cm^3)	1,06 - 1,200	1,16	Uygun
Kütlece Katı Madde Miktarı (%)	58 - 61	59,2	Uygun
Kaplama Alanı (m^2/kg.µm)	> 410	423	Uygun
Ezilme İnceliği ((µm)	< 25	20	Uygun
Parlaklık (%)	30 - 40	34	Uygun
Renk Sapması (dE)	< 1,0	0,48	Uygun
Kuru Film Kalınlığı (µm)	18 - 22	20	Uygun
Yüzey Kusuru	Krater, pin hole vb. yüzey kusuru olmamalı	Yok	Uygun
Ters darbe (Impact)	> 10 J boya filminde çatlama olmamalı	Yok	Uygun
Derin çekme (Cupping)	> 6 mm boya filminde çatlama olmamalı	Yok	Uygun
Bükme (T-Bend)	< 3T	1T	Uygun
Yapışma	0%	0	Uygun
Kalem Sertliği	> F	2H	Uygun
Solventlere Dayanım (MEK)	> 100 çift silmede açılma olmamalı	Yok	Uygun

* Limit değerler MMK Metalurji boya spesifikasyonundan alınmıştır

Girdi kontrol testlerinden onay alan Hükdop içerikli poliester RAL 3009 son kat boya, MMK metalurji boyama hattında, DX51 kalite, 0,50 mm kalınlıklı, 1200 mm genişliğinde, 100 g/m^2 çinko kaplı, her biri 20 ton olan 2 adet boyalı bobin üretiminde kullanılarak 40 ton boyalı sac üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.11.2.Boyama hattının temel özellikleri ve üretim parametreleri

Üretimin gerçekleştirildiği boyama hattı girişinde bobinler 2 adet açıcı mandrel ile hatta verilmekte ve ardışık bobinler birbirine perçin ile birleştirilerek sürekli üretim sağlanmaktadır. Sürekli üretim için hattın başında ve sonunda birer adet akümülatör yer almaktadır. Bobin açma ve sarma anlarında hattın baş ya da sonunun durması ya da yavaşlaması durumlarında, bobin akümülatörlerde birikmekte ve böylece hattın üretim hızında düşüş olmadan sürekli üretim imkânı oluşmaktadır.

Bobin yüzeyleri, hattın temizleme bölümlerinde, 3 adet tanktan sağlanan alkali temizleme

ajanları ile toz ve yağdan arındırılmakta, yüzeyleri 5 adet tankta sıcak saf su ile durulanmakta ve sıcak hava ile kurutulmaktadır.

Boyanma operasyonundan önce kimyasal işlem bölümünde, galvanizli sac yüzeyleri Cr^{3+} tipi yüzey kimyasal ajanları ile 15 mg/m^2 miktarında Cr^{3+} içerecek şekilde kaplanarak pasive edilmektedir. Bu işlem poliüretan merdanelerle belirli bir baskı altında sağlanmakta ve bobin yüzeyleri 5 m uzunluğundaki bir kurutma fırınında kurutulmaktadır.

Sac boyama odasına geldiğinde üst yüzeyi 5 µm kuru film kalınlığı oluşturacak şekilde krom free astar ile, alt yüzeyi ise 7 µm kuru film kalınlığı oluşturacak şekilde backcoat boya ile kaplanmakta ve kürlendirme fırınlarına ilerlemektedir. Fırından çıkan bobin quench sistemi ile yüzeyine püskürtülen saf su ile ortam sıcaklığına kadar soğutulmakta ve son kat boya uygulamasına hazırlanmak için sıcak hava fanları ile kurutulmaktadır. Son kat boya uygulaması kuru film kalınlığı 20 µm olacak şekilde yine boya odasında yapılmakta ve bobin son kat fırınına ilerlemektedir. Uygulamaların tümü poliüretan merdaneler ile ikili merdane sistemi ile tavadan beslenerek yapılmaktadır.

Boyama hattı bir astar bir son kat olmak üzere her biri 11 m uzunluğunda 4 bölmeli kürlendirme fırınına sahiptir. Fırınlar doğalgaz ile ısıtılan havanın fırın içine üflenmesi ile kürlendirme enerjisi sağlayan konvansiyonel tiptedir. Fırın sıcaklıkları ve çıkış sac sıcaklıkları gerekli ölçüm ekipmanları ile sürekli izlenerek kontrol altında tutulmaktadır. Fırın atmosferinde oluşan solvent buharları ilk üç bölmedeki egzoz fanları ile tahliye edilmekte ve solvent buharı ayrı bir sistemde yakılarak ısı rejenerasyonu sağlanmaktadır.

Son kat fırınından çıkan bobin de astar fırını sonrasındaki gibi soğutma ve kurutma işlemlerinden sonra yüzey gözlem istasyonuna gelmekte ve kalite kontrol operatörleri tarafından tüm yüzey kusur oluşumları açısından sürekli kontrol edilmektedir.

Yüzey gözlem istasyonundan çıkan boyalı bobin çıkış bıçağında müşteri siparişine uygun olarak 2-10 ton aralığında kesilerek çıkış mandrelinde belirli bir baskı altında sarılmakta ve paketlenmektedir.

Hat tam otomatik olarak çalışmakta ve hat üzerinde boya kalınlıklarını sürekli ölçen 6 adet x-ray detektör sistemi bulunmaktadır. Hattın anlık çalışma verilerinin tümü L1, L2 ve L3 yazılımları ile kontrol edilmekte ve kayıt altına alınmaktadır.

MMK Metalurji boyama hattında üretimi yapılan hematitten üretilmiş kırmızı demir oksit

içerikli RAL 3009 renkli poliester son kat boyanın endüstriyel üretimine ait temel hat parametreleri Çizelge 3.32'de verilmiştir. Bu üretimin gerçekleştirildiği CCL hattından görünümler Resim 3.18 ve Resim 3.19'da, üretimi yapılmış RAL 3009 poliester boyalı bobinlere ait görüntüler ise Resim 3.20'de, verilmiştir.

Çizelge 3.32. Endüstriyel boyalı bobin üretimine ait hat parametreleri

Hat Parametresi	Üretimde kullanılan değer
Uygulama Viskozitesi (s)	60
Alkali Temizleme Sıcaklığı (°C)	65
Üretim Hızı (m/dak)	100
Seviyelendirici Baskısı (%)	0,05
Pasivasyon konsantrasyonu (%)	21
Kimyasal aplikatör baskısı (%)	85
Kimyasal kurutma fırını sıcaklığı (°C)	200
Astar üst aplikatör hızı (%)	80
Astar üst aplikatör pozisyonu (mm)	41,8
Astar üst aplikatör baskısı (kg)	23,4
Astar alt aplikatör hızı (%)	90
Astar alt aplikatör pozisyonu (mm)	50
Astar alt aplikatör baskısı (kg)	920
Son kat üst aplikatör hızı (%)	109
Son kat üst aplikatör pozisyonu (mm)	41
Son kat üst aplikatör baskısı (kg)	183
Astar fırını 1. bölge sıcaklığı (°C)	180
Astar fırını 2. bölge sıcaklığı (°C)	210
Astar fırını 3. bölge sıcaklığı (°C)	285
Astar fırını 4. bölge sıcaklığı (°C)	275
Egzoz fan akış hızı (m^3/saat/1000)	58
Son kat Fırın 1. bölge sıcaklığı (°C)	200
Son kat Fırın 2. bölge sıcaklığı (°C)	240
Son kat Fırın 3. bölge sıcaklığı (°C)	300
Son kat Fırın 4. bölge sıcaklığı (°C)	290
Astar fırın tepe metal sıcaklığı (°C)	220
Son kat fırın tepe metal sıcaklığı (°C)	233
Bobin sarıcı baskısı (N/mm²)	50

Resim 3.18. MMK Metalurji boyama hattına galvanizli bobinlerin yüklenmesi

Resim 3.19. MMK Metalurji boyama hattı son kat boya uygulaması

Resim 3.20. Üretilen RAL 3009 renkli poliester boyalı bobinler

3.11.3.Boyalı bobinin son kontrolleri

Endüstriyel ölçekli üretimi yapılan RAL 3009 renkli bobinlerin paketlenip müşteriye sevki yapılmadan önce boyalı sacın son kontrolleri MMK metalurji ürün normlarına göre yapılmıştır. Boyalı saca uygulanan laboratuvar testleri sonuçları ve yüzey kalite kontrol verileri Çizelge 3.33'te verilmiştir.

Çizelge 3.33. RAL 3009 boyalı bobin son kontrol sonuçları

	Limit değerler*	RAL 3009 poliester boyalı sac son kontrol sonuçları	Karar
Astar Kuru Film Kalınlığı (µm)	4 - 6	6	Uygun
Backcoat Kuru Film Kalınlığı (µm)	6 - 8	7	Uygun
Son kat Kuru Film Kalınlığı (µm)	18 - 22	20	Uygun
Son kat Parlaklık (%)	30 - 40	36	Uygun
Son kat Renk Sapması (dE)	< 1,0	0,62	Uygun
Son kat Ters darbe (Impact)	> 10 J boya filminde çatlama olmamalı	Yok	Uygun
Son kat Derin çekme (Cupping)	> 6 mm boya filminde çatlama olmamalı	Yok	Uygun
Son kat Bükme (T-Bend)	< 3T	1,5T	Uygun
Son kat Yapışma	0%	0	Uygun
Son kat Kalem Sertliği	> F	3H	Uygun
Son kat Solventlere Dayanım (MEK)	> 100 çift silmede açılma olmamalı	Yok	Uygun
Backcoat Bükme (T-Bend)	< 3,5T	2T	Uygun
Backcoat Yapışma	0%	0	Uygun
Backcoat Solventlere Dayanım (MEK)	> 50 çift silmede açılma olmamalı	Yok	Uygun
Son kat Yüzey Kusuru	Krater, pin hole, boya almama, çizik vb. yüzey kusuru olmamalı	Yok	Uygun
Backcoat Yüzey Kusuru	Boya almama, ağır çizik vb. olmamalı	300-320 m aralığında hafif çizik	Uygun

* Limit değerler MMK Metalurji PPG ürün spesifikasyonundan alınmıştır

Böylece, asit rejenerasyon yan ürünü hematit kırmızı demir oksit pigmente dönüştürülmüş, bu pigment kullanılarak endüstriyel ölçekte 2 varil RAL 3009 poliester yarı mat son kat bobin boyası imal edilerek, yine endüstriyel ölçekteki bir boyama hattında 40 ton boyalı bobin üretiminde kullanılmıştır. Üretilen bobinlerin tümü firmanın boyalı ürün spesifikasyonlarına uygun bulunmuş, paketlenmiş ve müşteriye sevki gerçekleştirilmiştir.

3.11.4.Boyalı bobinlerin doğal yaşlandırma testleri

Hükdop ile laboratuvar ölçekli üretilen boya tipleri, UV ışığına dayanım ve su kondenzasyonu testi ve nötral tuzlu su sisi testi gibi suni hızlandırılmış yaşlandırma testlerine tabi tutulmuş ve hedef pigmente ve standart gereksinimlere göre değerlendirilmişlerdir.

Endüstriyel ölçekteki üretim çalışmaları ile elde edilen boyalı saclar ise doğal yaşlandırma testlerine tabi tutulmuştur.

Endüstriyel ölçekte Hükdop içerikli boya ile üretilen RAL 3009 poliester boyalı saclardan alınan numuneler doğal yaşlandırma standında 15 ay süre ile izlenmiştir. Buna paralel olarak hedef pigment ile endüstriyel olarak firmada üretilmiş RAL 3009 renkli poliester boyalı saclardan alınan numuneler de doğal yaşlandırma testine aynı süre boyunca tabi tutularak sonuçlar kıyaslanmıştır.

Paneller teste tabi tutulmadan önce parlaklık ve renk değerleri ölçülmüş, doğal yaşlandırmaya bırakıldıktan sonra her 3 ayda bir defa paneller, doğal yaşlandırma standından alınarak, yüzeyleri toz ve kirler uzaklaştırılacak şekilde izopropil alkol ile ıslatılmış pedlerle yüzey tahrip edilmeyecek şekilde temizlenmiş ve parlaklık ve renk ölçümleri okunmuştur. 15 ay sonunda parlaklığın başlangıç değerine göre % muhafaza miktarı ve renkteki değişim dE cinsinden hesaplanmıştır.

Doğal yaşlandırma testi şartları Çizelge 3.34'te, doğal yaşlandırma standına ait görsel Resim 3.21'de ve testin yapıldığı konum için meteorolojik veriler Çizelge 3.35'te verilmiştir.

Çizelge 3.34. Doğal yaşlandırma test şartları

Doğal Yaşlandırma Test Şartları	Değer
Konum Koordinatları	36° 47'09.3"Kuzey, 36°12'35.7"Doğu
Konum Adı	Dörtyol / Hatay / Türkiye
Denize Mesafe	641 m
Rakım	32 m
Stant Yönü	Güney
Panel pozisyonu	45°

Resim 3.21. Doğal yaşlandırma test standı

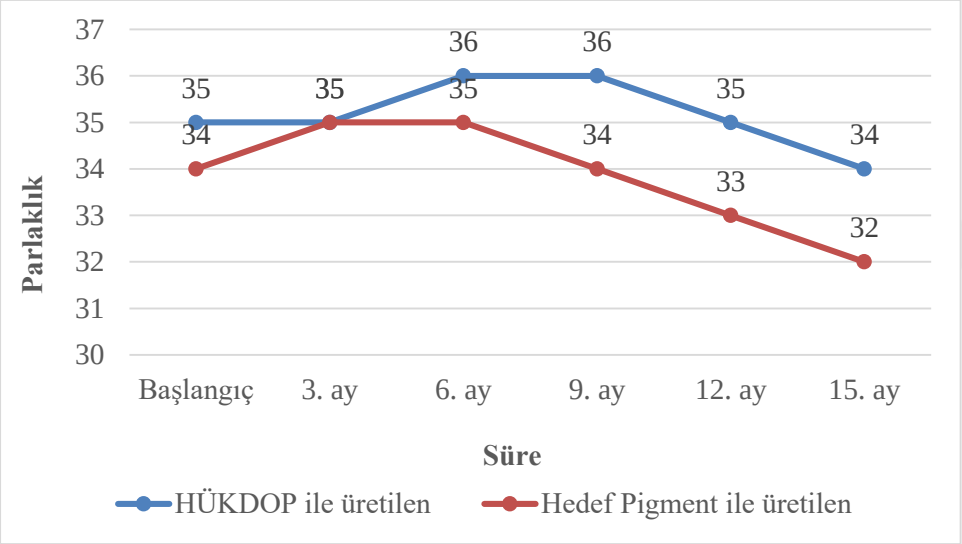
Çizelge 3.35. Doğal yaşlandırma stant konumu için meteorolojik veriler

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Yıllık
Ortalama Sıcaklık (°C)	8,0	9,7	13,0	17,2	21,2	24,8	27,2	27,8	25,7	20,7	14,3	9,4	18,3
Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	12,0	14,4	18,1	22,5	26,5	29,2	31,1	31,9	30,9	27,3	20,1	13,6	23,1
Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	4,6	5,7	8,4	12,1	16,3	20,8	23,8	24,5	21,1	15,1	9,5	5,9	14,0
Ortalama Güneşlenme Süresi (saat)	3,3	4,5	5,9	7,3	9,1	10,6	11,0	10,3	9,2	6,9	4,9	3,2	86,2
Ortalama Yağışlı Gün Sayısı	15,2	13,5	13,2	9,2	5,6	2,1	0,6	0,6	3,4	7,3	8,9	13,7	93,3
Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)	197,4	170,5	143,3	103,9	81,1	32,0	16,0	18,2	41,1	78,2	101,1	185,4	1168,2

15 ay doğal yaşlandırma testine maruz bırakılan endüstriyel olarak üretilmiş Hükdop içerikli RAL 3009 renkli poliester boyalı panellerde görülen parlaklık değişimleri hedef pigment ile endüstriyel olarak üretilen saca kıyasla Çizelge 3.36'da verilmiştir. Bu değişimlerin grafik gösterimleri Şekil 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.36. Doğal Yaşlandırma test sonuçları (parlaklık değişimi)

RAL 3009 poliester boyalı sac türü	Parlaklık (60°)						Parlaklık Muhafazası (%)
	Başlangıç	3. ay	6. ay	9. ay	12. ay	15. ay	
Hükdop ile üretilen	35	35	36	36	35	34	97.1
Hedef Pigment ile üretilen	34	35	35	34	33	32	94.1



Şekil 3.16. Doğal yaşlandırma testinde parlaklık değişim grafiği

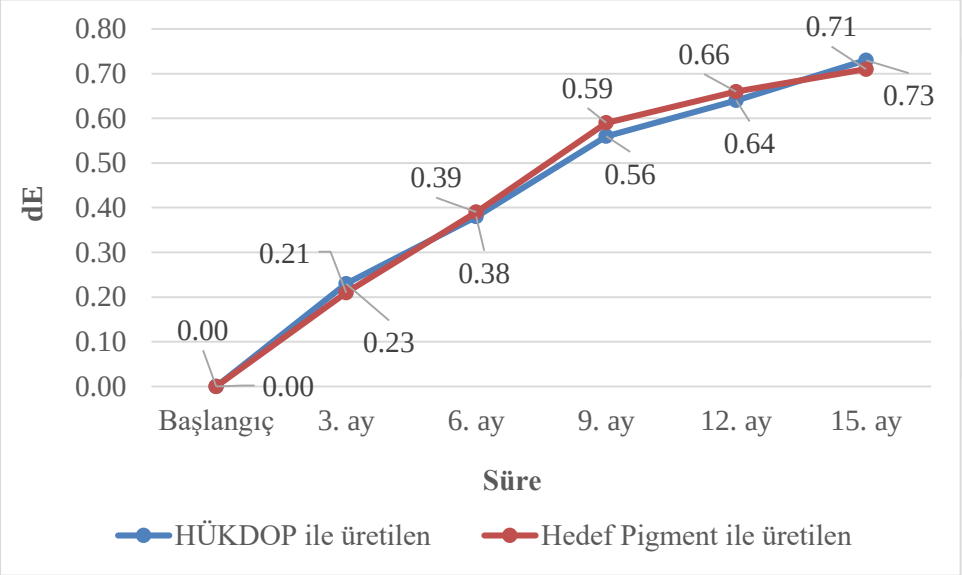
5 aylık doğal yaşlandırma verileri incelendiğinde her iki pigmenti içeren boyada da parlaklığın çok büyük oranda muhafaza edildiği görülmektedir. Hükdop içerikli boya filmi 6. ve 9. aylarda az da olsa parlaklık artışı sağlamış ve 15. ayı başlangıç parlaklığının % 97,1'ini koruyarak tamamlamıştır. Benzer parlaklık artışı davranışı hedef pigmenti içeren boya filmi tarafından 3. ve 6. aylarda sergilenerek, 15. ay başlangıç parlaklık değeri, %94,1 gibi yine çok başarılı bir muhafaza oranı ile tamamlanmıştır.

Her iki boyalı sac için kısmen artan parlaklık değeri kürlenmelerini tamamlama süreci olarak değerlendirilebilir. Muhafaza oranlarındaki poliester boya için yüksek sayılabilecek değerler ise her iki pigmentin de poliester reçine sisteminin UV karşısında olumsuz etkilenmesine sebep olabilecek bir davranışta olmadığını göstermektedir.

Doğal yaşlandırma testinin renk üzerindeki etkisine ait veriler ise Çizelge 3.37'de verilmiştir. Renkteki değişimlerin grafik gösterimi ise Şekil 3.17'de verilmiştir.

Çizelge 3.37. Doğal Yaşlandırma test sonuçları (Renk değişimi)

RAL 3009 poliester boyalı sac türü	Renk Farkı (dE)					
	Başlangıç	3. ay	6. ay	9. ay	12. ay	15. ay
Hükdop ile üretilen	0.00	0.23	0.38	0.56	0.64	0.73
Hedef Pigment ile üretilen	0.00	0.21	0.39	0.59	0.66	0.71



Şekil 3.17. Doğal yaşlandırma testinde renkteki değişim grafiği

Başlangıç renkleri sıfır noktası olarak alındığında 3'er aylık verilerin tümü dâhil 15 ay sonunda rengin başlangıç değerine uzaklığı dE cinsinden, Hükdop'u içeren boyalı sac için 0,73 ve hedef pigmenti içeren boyalı sac için 0,71 gibi birbirine çok yakın değerler oluşturmuşlardır. Genel olarak kırmızı demir oksit gibi inorganik pigmentlerin ışık haslığı değerlerinin mükemmel olduğu bilindiğinden [163–165], 15 aylık doğal yaşlandırma sonucunda dE 0,70 seviyelerindeki renk değişimleri beklenen bir durumdur. Fakat denize olan mesafenin yakınlığı, bölgenin sanayi tesisleri bulunduran bir konumda olması ve testin yapıldığı bölgenin yıllık ortalama sıcaklık ve güneşli gün sayısının görece yüksek olduğu bir durumda bile bu miktarlarda sapma üretebilmiş olması, Hükdop'un pigment olarak kullanımında üstün özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

2019 yılı itibariyle dünyada ham çelik üretimi yıllık 1,8 milyar tonun üzerine çıkmıştır. Demir çelik üretimi başta otomotiv, beyaz eşya, makine imalatı ve yapı sektörüne olmak üzere sınai imalat hammaddesi sağlayan bir sanayi sektörü olmaktan öte bu devasa üretim hacminin yarattığı atık ve yan ürünlerin etkileri ve katma değer üretme potansiyeli nedeniyle de sürekli olarak araştırmalara konu olan bir alandır. Bu atık ve yan ürünler üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde asit rejenerasyon tesislerinde yan ürün olarak ortaya çıkan hematitin, tufal ve cüruf gibi diğer atık ve yan ürünlere göre üzerinde daha az durulmuş bir malzeme olduğu görülmektedir. Özellikle Türkiye'de hematit üzerinde yapılmış çalışmalar çok yetersizdir. Bunun en temel nedeni dünyadakine benzer şekilde demir çelik sanayisinde ortaya çıkan tufal ve cüruf miktarına kıyasla hematit miktarının azlığı olabilir. Mesela, Türkiye'deki demir çelik sektöründe ortaya çıkan yıllık cüruf miktarı 11 milyon ton civarında iken, hematit kapasitesi 22 bin ton civarındadır ve kapasite kullanım oranlarına göre değişmekle birlikte fiili üretim miktarının 15 bin ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [22,166].

Asitleme hatlarındaki kirli asidin rejenerasyonunda ortaya çıkan hematit, firmalar tarafından ferrit ve biyogaz üretiminde desülfürizasyon absorbanı olarak kullanılmak üzere 30 – 100 USD bandındaki bir fiyat aralığında satılmaktadır. Dolayısıyla çalışmaların çoğunluğu bu alanlarda kullanılacak hematitin kalitesinin arttırılmasına odaklanmış görünmektedir.

Hematitin pigmente dönüştürülmesine ilişkin çalışma sayısı görece azdır. Var olan çalışmalar malzemenin başta hematitin en kritik safsızlığı olan klorür miktarın azaltılması olmak üzere diğer safsızlık miktarlarının azaltılması ve malzemenin bazı fiziksel özelliklerinin dönüştürülmesine odaklanmıştır.

Hematitin pigment olarak kullanılabileceği plastik, kağıt, yer karoları vb. alanlar içerisinde en yüksek kalite beklentisi boya sektöründedir. Su bazlı iç ve dış cephe inşaat boyaları, astar boyalar, ara katlar, genel sanayi boyaları göz önüne alındığında, boya sektöründeki en üst segment pigment kalitesi gereksinimi olan ürünler ise otomotiv ve bobin boyalarında göze çarpmaktadır. Otomotiv ve bobin boyaları segmentinde kullanılabilecek kırmızı demir oksit pigmentlerin diğer tüm alt segment ve sektörlerde kullanımı bir ölçüde garanti edilmiş olacaktır. Dolayısıyla bu çalışmada, hematitin dönüştürüleceği pigment kalitesi "bobin boyaları segmenti" olarak seçilmiş ve çalışmada dünyanın en büyük pigment üreticilerinden

biri olan Lanxess firmasının Türkiye boya sektöründe de yoğun olarak tüketilen Bayferrox 180 M kodlu ürünü hedef pigment olarak seçilmiştir.

Çalışma bu alanda yapılmış diğer çalışmaları aşacak şekilde, hematitin üretiminden itibaren;

- Fiziksel, kimyasal ve morfolojik karakterizasyonunun yapılması,
- Pigmente dönüştürülmesi için uygulanacak işlemler ve işlem parametrelerin tespiti
- Ortaya çıkan pigmentin hedef pigment ile paralel olarak laboratuvar ölçekli boya formülasyonlarında kullanılması ve boya performansının incelenmesi
- Boyanın galvanizli sac panellere laboratuvar ölçekli uygulamalarından elde edilen kuru filmin mekanik, fiziksel, renk ve hızlandırılmış yaşlandırma performanslarının incelenmesi
- Endüstriyel ölçekte 360 kg boya imalatının yapılması ve bu boyanın endüstriyel ölçekli bir işletmede 40 ton boyalı bobin üretiminde kullanılması
- Boyalı bobinlerin mekanik, fiziksel, renk özelliklerinin incelenmesi ve doğal şartlarda 15 ay takibi

safhalarının tümünü içermiştir.

Çalışmanın bu geniş kapsamı içerisindeki yukarıda belirtilen safhalarında öne çıkan sonuç ve gözlemleri şu şekilde özetlemek mümkündür:

4.1. Hematitin Karakterizasyon Sonuçları

Yapılan XRD analizlerinde, hematit içerisindeki demir oksit yapılarının tümünün, beklendiği gibi, α-Fe_2O_3 (alfa hematit) formunda olduğu ve wüstit ve manyetit gibi diğer oksit içeriğine rastlanmamış, ICP analizlerinde Fe_2O_3 eşleniği miktarının % 99'un üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Hematitin klorür miktarının % 0,43 gibi yüksek bir oranda olması malzemenin %10'luk süspansiyonunda pH'ını 2,9 gibi asidik bir değere getirmesi boyada kullanımının önündeki en önemli sorunlardan biri olarak iyileştirilmesi gereken bir durum olarak değerlendirilmiştir.

Hematitin SEM altındaki makro yapı görüntüleri, daha önceki çalışmaları doğrular şekilde içi boş kürecikler ve bunun kırıklarından oluştuğunu göstermiştir. SEM ile yapılan mikro yapı görüntülemeleri, primer partiküllerin, hedef pigmente benzer şekilde, istisnalar

içermekle birlikte, mükemmel olmayan kürecikler şeklinde ve boyut ortalamalarının 612 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Aynı değerin hedef pigment için 643 nm gibi hematitinkine yakın bir değerde olduğu tespit edilmiştir.

Hematitin 12 farklı partisi üzerinde yapılan parça boyutu dağılımı tespit çalışmalarında malzemenin parça boyutlarının pigment olarak kullanımdan çok uzak olacak şekilde % 50'sinin 150 ila 500 µm aralığında olduğu ve 1 mm'nin üzerine parçacıklar içerdiği gözlenmiştir. Oysa pigment olarak kullanıma uygun olarak bu çalışmada, D_{50} değeri (malzeme içerisindeki parçacıkların % 50'sinin kendisinden küçük olduğu değer) için hedeflenen aralık 1,2 ila 2,2 µm'dir. Lazer difraksiyon metodu ile yapılan çalışmalarda hedef pigmentin D_{50} değerinin 1,55 µm olduğu tespit edilmiştir.

4.2. Hematitin, Kırmızı Demir Oksit Pigmente (Kdop) Dönüştürülmesi

Hedef pigment ile paralel yapılan karakterizasyon çalışmalarında, hematitin Kdop'a dönüştürülmesi için iyileştirilmesi gereken özelliklerin, klorür miktarının düşürülmesi, suda çözünen madde miktarının düşürülmesi, pH değerinin yükseltilmesi, parça boyutunun düşürülmesi ve pigment kalitesindeki boyut dağılımının yakalanması ve yığın yoğunluğunun arttırılması olarak tespit edilmiştir.

İyileştirilmesi gereken bu özellikler için yapılacak işlemlerin, sıcaklıkla malzeme yapısının deformasyonu, renk özelliklerinin salınımının artması, yeni safsızlık ve interferansların oluşması gibi, malzemenin diğer özellikleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaması gerekliliği de göz önüne alınarak, iyileştirme çalışmaları iki ana başlıkta yürütülmüştür. Bu başlıklar klorür miktarının düşürülmesi ve uygun öğütme işlemleri olarak belirlenmiştir.

Öyle ki, yapılan araştırma ve denemeler malzemenin suda çözünen madde miktarı ve pH değerinin, klorür iyonlarının, hematit içerisine absorplanmış hidroklorik asit kaynaklı olması nedeniyle, klorür miktarına bağlı parametreler olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde, hematitin yığın yoğunluğunun, SEM incelemelerinde görülen hematitin makro yapısındaki içi boş kürecikler halindeki morfolojik karakterine bağlı olduğu ve uygun öğütme ile artacağı öngörülmüştür.

4.2.1. Klorür miktarının düşürülmesi

Klorür miktarının düşürülmesi için 2 yöntem ortaya konmuş ve çalışmaların tümünde yüksek performans ve verim avantajları nedeniyle 2. yöntem kullanılmıştır.

1. Yöntem: Yüksek klorür içerikli fraksiyonun ayrılması ile klorürün düşürülmesi

Yapılan çalışmalar, toplamında ortalama % 0,42 klorür içeren hematitin, klorür miktarları dağılımının, parçacık boyutu dağılımı ile ilişkili olduğu saptanmıştır. 500 µm'den büyük parçacıkların klorür miktarı, bu boyuttan küçük parçacık gruplarına göre daha yüksektir ve 1 mm üzerindeki parçacıkların klorür oranı %18,78 gibi çok yüksek bir değere ulaşmaktadır. Literatüre ilk defa giren bu tespit, bu çalışmada, iri parçacıkların elenerek ayıklanması ile klorür miktarının ciddi oranda düşürülebileceği bir yönteme temel teşkil etmiştir.

Yöntemin dezavantajları, uygulama ile klorürü pigment sektörü için gereksinim olan % 0,1 limit değerinin altına düşürmek için hematitin önemli bir kısmının elenerek kaybedilmesi durumudur. Pigmenti kullanan ve görece düşük pigment kalitesinin yeterli olduğu, yer karoları ve yapı kimyasalları gibi sektörler için uygulanabilecek bu yöntem, bu çalışmada tercih edilmemiştir.

2. Yöntem: Isıl işlem ile klorürün düşürülmesi

Yapılan ön çalışmalar klorürün ısıl işlem uygulanması ile azaltılabileceğini göstermiştir. Bu işlem için, amaca uygun olarak yaklaşık 10 kg/saat kapasiteli döner tamburlu bir fırın tasarlanmış, imal edilmiş ve ısıl işlem çalışmaları bu fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Hematitin klorür miktarının düşürülmesi için, imal edilen ısıl işlem fırını ile değişik sıcaklık ve süreler boyunca malzeme homojen ısıtmaya maruz bırakılmıştır. Sıcaklık ve sürenin klorür miktarı, pH, suda çözünen madde miktarı ve nem miktarı üzerindeki etkilere ait veriler incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda, malzeme, 600 °C sıcaklıkta, döner tamburlu fırın sisteminde 60 dakika boyunca homojen ısıtmaya maruz bırakıldığında, başlangıç değeri %0,50 olan klorür miktarı değerinin %0,05'in altına kadar çekilebildiği tespit edilmiştir. Başlangıç pH değeri 2,60 olan hematitin bu işlem sonucunda pH değerinin 5,30'a kadar çıktığı, suda çözünebilen madde miktarının 0,62'den 0,12'ye düştüğü ve nem miktarında da kayda değer azalmalar gözlenmiştir.

600 °C sıcaklık ve 60 dakikalık işlem süresi bu çalışmanın amaçları için optimum değerler olarak tespit edilmiştir, fakat istenilen amaca göre uygulanacak sıcaklık ve süre değerleri de değiştirilerek klorürü azaltmanın mümkün olduğu görülmüştür.

4.2.2. Hematitin pigment kalitesinde öğütülme sonuçları

Öğütme işlemleri yaş ve kuru olmak üzere ikiye ayrılabilir. Yaş öğütme sonrası yeniden kurutma gerekeceğinden öğütülmüş malzemenin yeniden topaklanması, bu çalışmada kuru öğütme sistemini zorunlu kılmıştır.

Pigment ve dolgu malzemelerinin öğütülmesinde en fazla kullanılan öğütücülerle hematitin kdop kalitesinde öğütülebilirliği denenmiştir. Denemelerde, dikey ve gezegen hareketli bilyeli değirmenler, halkalı değirmen ve jet mill olmak üzere dört farklı laboratuvar ölçekli öğütücü kullanılmıştır. Öğütme denemelerinde, bilye oranları, öğütme süreleri, karıştırma devirleri, öğütme havası basıncı ve sınıflandırıcı devri gibi öğütme performansı ve verimine etki eden parametrelerde değişiklikler yapılarak optimum öğütme şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

Yapılan denemelerde jet mill haricindeki öğütücülerle istenilen parça boyutu dağılımlarına ulaşılamamıştır. Sonuç alınamayan bu denemelerin tümünde kekleşme ve öğütücü haznesi iç çeperlerine yapışmalar olduğu tespit edilmiştir. Kekleşme ve yapışmaya sebep olan faktörün numunenin nem miktarının yüksek olması olduğu değerlendirilmiştir.

Jet mill ile 0,8, 3,0 ve 7,0 bar öğütme havası basıncı kullanılarak yapılan öğütme denemelerinin tümünde istenilen parça boyutu dağılımlarını sınıflandırıcı devrinin ayarlanması ile mümkün olacağı tespit edilmiştir. Artan öğütme havası basıncı ile öğütme veriminin arttığı görülmüş ve hedef parça boyutu dağılımına en yüksek verimin 7,0 bar öğütme havası basıncı ve 3000 devir/dakika sınıflandırıcı hızı ile ulaşılabildiği tespit edilmiştir. Belirtilen şartlarda jet mill ile yapılan öğütmede, 23,5 kg/saat verim ile D_{97} 4,9 µm, D_{90} 3,1 µm, D_{50} 1,3 µm ve D_{10} 0,5 µm parça boyutu dağılımı değerlerine ulaşmak mümkün olmuştur. Bu dağılımdaki malzemenin yüzey alanı ise 8231 m^2/g olarak ölçülmüştür.

4.3. Hükdop ile Yapılan Boyanın Analiz Sonuçları

Hematitten üretilen pigment ile pigment pastası, bu pastadan da full tone, beyaz tint ve RAL 3009 renkli poliester esaslı yarı mat bobin boyası laboratuvar ölçekli olarak imal edilmiş ve pigmentin boya içindeki davranışları incelenmiştir.

Hükdop'un, 120 dakikalık ezilme ile boya pastası imalatı sonucunda hedef pigmente benzer şekilde en büyüğü 25 µm olan çok az kaçak ile 5 µm'ye kadar ezilebildiği görülmüştür.

Pigment pastalarının tiksotropik davranışları incelenmiş, Hükdop ve hedef pigment ile üretilen pastalarının yüksek kesme kuvvetleri sonrasında viskozite artışının yeterince hızlı olduğu gözlenmiştir.

Full tone, beyaz tint ve RAL 3009 renkli boyaların stoklanması sırasındaki performanslarını simüle etmek için, 50 °C sıcaklıkta 21 günlük stabilite testleri yürütülmüştür. Bu süre sonunda, hem Hükdop hem de hedef pigment ile üretilen boyaların, viskozite, katı madde miktarı, yoğunluk, parlaklık, çökme, yüzme ve faz ayrışması açısından davranışlarının kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Pigmentlerin boya süspansiyonları içerisinde doğru bir şekilde dispersiyonunun sağlanabilmesi önemlidir. Dispersiyonun sağlanamadığı boyalarda pigmentler agregat ve aglomerat denen topakları halinde bulunmaya devam ederler ve uygulamaları sırasında bu topaklar dağılarak yer yer boyanan yüzeyde renk farklılıkları oluşur. Hükdop ve hedef pigmentin dispersiyon özelliklerinin simüle edilmesi için ovalama testi yapılmıştır. dE değeri Hükdop ile üretilen full tone boyada 0,91, beyaz tint boyada ise 0,92 olarak tespit edilmiştir. Aynı değerler hedef pigment ile üretilen boyalarda sırasıyla 0,14 ve 0,65 olarak tespit edilmiştir.

Ovalama testi sonuçlarına göre Hükdop karşılanması beklenen dE < 1,00 değerini karşılamakla birlikte üst limite çok yakın ve hedef pigmente oranla yüksek bir değer vermiştir. Bu durum Hükdop'un bobin boyasında kullanılabilirliği konusunda sorun oluşturmamakla birlikte hedef pigmente göre dispersiyonunun daha zor olduğunu ve risk içerdiğini göstermektedir.

Hematitin bir partisinde gözlenen bu kritik dispersiyon davranışı, hematitin diğer partilerinde kabul edilebilir sınırın üzerine çıkabilir. Hematitten pigment üretme konusundaki en kritik sorunun malzemenin dispersiyonunun görece zor olması hususudur. Bu konuda değişik dispersiyon ajanları ve şartları geliştirilmesi ya da tespit edilmesi konusunda ileri çalışmalar yapılması gerekir. Başka bir çözüm de hematit yüzeylerinin kaplanması ya da malzemenin değişik ajanlarla sinterlenerek yüzey geriliminin bu sorunu giderecek yönde değiştirilmesi önerilmektedir.

4.4. Boyanın Galvanizli Panellerdeki Performans Sonuçları

Hükdop ve hedef pigment kullanılarak laboratuvar ölçekli olarak üretilen full tone, beyaz tint ve RAL 3009 renkli poliester esaslı yarı mat bobin boyaları laboratuvar ortamında galvanizli panellere uygulanmıştır. Standart 20 µm kalınlıklı kuru film elde edilecek şekilde yapılan uygulamalı paneller, kürlendirilmiş ve kuru film performansları incelenmiştir.

4.4.1. Boya panellerinin mekanik testleri

Tüm boyalarla üretilmiş olan boyalı panellere ters darbe, derin çekme, bükme, yapışma, kalem sertliği ve solventlere dayanım (MEK'e dayanım) testleri uygulanmıştır. Tüm panellerin 10 J darbe, 6 mm derin çekme ve 100 çift silme solvent dayanımı limitlerinde başarılı oldukları tespit edilmiştir. % 100 yapışma performansı göstermişlerdir. Bükme değerleri 1,5T ila 2T arasında ve kalem sertliği değerleri de 2H ila 3H değerleri arasında tespit edilmiştir. Boyalı sacın müşteriye sevki ve uygulama alanına montajındaki şartları simüle eden bu testler sonucunda, Hükdop ile üretilen boyaların başarılı oldukları gözlenmiştir.

4.4.2. Hükdop'un renk salınımı

Hükdop'un renk salınımının tespit edilmesi için çalışmanın bu kısmında mangan oranı en düşük (MnO cinsinden %0,18) ve mangan oranı en yüksek (MnO cinsinden %0,24) aralığında değişen farklı günlerde ve farklı proses parametreleri ile üretilmiş 5 farklı parti hematitten kırmızı demir oksit pigment üretimi yapılmıştır. Bu beş farklı hematitin pigmente dönüştürülmesi için uygulanan ısıl işlem sıcaklık ve süreleri (600 °C, 1 saat) sabit tutulmuş ve uygun parça boyutu dağılımında öğütülmüştür.

Eşdeğer proseslerle üretilen bu beş farklı parti Hükdop'tan aynı şartlarda full tone ve beyaz tint boyalar üretilerek, panellere uygulanmış ve renk değerleri ölçülmüştür.

Beş farklı partinin renk değerlerinin ortalaması ile hedef pigment ile oluşturulan panellerin renk farkları dE değeri full tone boya için 5,34 olarak hesaplanmıştır. Hükdop ile üretilen panellerin hedef pigment ile üretilen panellerden L, a ve b eksenindeki renk farkları şu şekilde tespit edilmiştir;

- Hedef pigmentten L (açıklık-koyuluk) değeri açısından 1,27 birim daha koyudadır
- Kırmızılık yeşillik yönünde (a ekseninde) hedef pigmente göre 4,54 birim daha

yeşilde yer almaktadır

- Mavilik sarılık açısından ise (b ekseninde) hedef pigmente göre 2,50 birim daha sarıdadır.

Beyaz tint için dE değerindeki fark 4,17 olarak hesaplanmış ve L, a ve b eksenlerindeki farkların ise şu şekilde olduğu tespit edilmiştir;

- Açıklık koyuluğu belirleyen L değeri her iki tür pigment için aynı değere getirildiği için, L eksenli fark görülmemektedir.
- Kırmızılık yeşillik yönünde (a ekseninde) hedef pigmente göre 3,46 birim daha yeşilde yer almaktadır
- Mavilik sarılık açısından ise (b ekseninde) hedef pigmente göre 2,33 birim daha sarıdadır.

Hükdop ve hedef pigment panelleri arasındaki renk farklarının dE cinsinden full tone ve beyaz tint için yukarıda tespit edilmiş değerlerinin bu ölçekte büyük olması, Hükdop'un hedef pigmentten bir miktar uzakta bir renk değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum çalışmamızın amacı açısından bir sorun teşkil etmemekle birlikte Hükdop'un renk değerinin bulunduğu noktanın tespiti için gereklidir.

Çalışmamızın amacı için renk konusunda Hükdop'un partileri arasındaki renk farkının büyüklüğünün ne olduğu önem arz etmektedir. Zira bu çalışmanın öngördüğü metot ile üretilecek pigmenti kullanacak sektörlerin her seferinde benzer renk tonunda (arasında kabul edilebilir oranda renk farkı olan partiler kastedilmektedir) ürünü tedarik ettiklerinden emin olmaları gerekir. Aksi halde değişen Hükdop partileriyle üretilecek boyaların renk değerleri az çok farklılık gösterecektir.

Bu amaçla 5 farklı partiden üretilen boyalı panellerin L, a ve b eksenlerindeki renk değerlerinin ortalaması ile her bir partinin L, a ve b eksenlerindeki renk değerleri ayrı ayrı incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda Hükdop partilerinin full tonda ortalamadan sapmalarının genel olarak limit dE değeri olarak kabul edilen < 1,00'dan küçük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte 1. partinin dE değeri 0,92 gibi görece yüksek çıkmıştır. Bu partinin dE değerindeki yükseklik db (sarılık mavilik yönlü eksen) değerinin -0,84 olmasıdır. Yani 1. partinin diğer partilere nazaran daha mavide bir renk tonunda olmasıdır. Tüm

partilerin dE sapmalarının ortalaması ise 0,65 gibi kabul edilebilir bir büyüklüktedir.

Beyaz tint için yapılan benzer çalışmada, 5 farklı parti ile üretilmiş boyaların ortalamadan sapmalarının genel olarak limit dE değeri olarak kabul edilen < 1,00'dan küçük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte 3. ve 5. partilerin dE değerleri sırasıyla 0,92 ve 0,98 gibi görece yüksek çıkmıştır. 3. partinin dE değerindeki yükseklik *db* (sarılık mavilik yönlü eksen) değerinin 0,79 olmasıdır. Yani 3. partinin diğer partilere nazaran daha sarıda bir renk tonu vardır. 5. partinin dE değerindeki yükseklik ise *da* (kırmızılık yeşillik yönlü eksen) değerinin -0,96 olmasıdır. Yani 5. partinin diğer partilere nazaran daha yeşilde bir renk tonu vardır. Tüm partilerin dE sapmalarının ortalaması ise 0,67 gibi kabul edilebilir bir büyüklüktedir.

Özetle, Hükdop partilerinin kendi aralarındaki renk salınımlarının büyüklüğü kabul edilebilir değerde olmakla birlikte limit değere yaklaşan partilerin varlığı da tespit edilmiştir. Salınım büyüklüğü değerindeki hassasiyet, çalışmanın örneklem parti sayısının arttırılması ile yükseltilebilir. Bu çalışmanın imkan, kapsam ve amaçları doğrultusunda 5 farklı parti ile elde edilen veriler yeterli görülmüştür.

4.4.3. Hükdop'un hızlandırılmış yaşlandırma test sonuçları

Boyalı saclar kullanım alanlarında güneş ışığı, sıcaklık ve yağmur gibi doğal çevresel şartlara maruz kalırlar. Bu maruziyet boyalı sac yüzeyindeki boya filminin parlaklık ve renk değerlerinde değişimlere sebep olur. Bu değişimin büyüklüğü boya formülasyonunda kullanılan polimer tipi (bu çalışmada poliester) ile birlikte özellikle renk açısından büyük oranda kullanılan pigmentin türü ve yapısına da bağlıdır.

Boyanın, dolayısıyla pigmentin doğal şartlarında bu özelliklerinin takibi çok uzun süreler alacağından, etki şartları ağırlaştırılarak daha kısa sürelerde sonuç almak mümkündür.

Çalışmanın bu kısmında laboratuvar ortamında hazırlanmış boyalı paneller UV ışığı ve su kondenzasyonuna dayanım testine ve nötral tuzlu su sisi testine maruz bırakılmıştır.

UV ışığı ve su kondenzasyonu test sonuçları (2000 saat)

Bu testin sonuçları, EN 10169 standardına göre artan dayanım sırasına göre RUV1, RUV2, RUV3 ve RUV4 ifade edilir ve poliester esaslı boyalar için beklenti RUV2 sınıfını karşılamasıdır. Değerlendirmede ilk olarak parlaklık ve renk için ayrı ayrı RUVx sınıfının

tespiti yapılır, boya sistemi için, en düşük seviyeli değer kabul edilir. Buna göre Hükdop ve hedef pigment ile üretilmiş full tone ve beyaz tint boyalara ait RUVx sınıfları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hükdop ve hedef pigment ile üretilen boyaların RUVx sınıfları

		RUVx Sınıfı		
Pigment Türü	Boya Türü	Parlaklık	Renk	Boya Sistemi
Hükdop	Full Tone	RUV3	RUV4	RUV3
	Beyaz Tint	RUV2	RUV4	RUV2
Hedef Pigment	Full Tone	RUV2	RUV3	RUV2
	Beyaz Tint	RUV2	RUV4	RUV2

Çizelge 4.1'deki verilere göre Hükdop full tone boyada hedef pigment değerini de aşarak RUV3 sınıfına, beyaz tint boyada ise normları karşılayacak şekilde, hedef pigment ile benzeşen RUV2 sınıfına girmiştir.

Nötral tuzlu su sisi test sonuçları (500 saat)

Hükdop ile üretilmiş paneller, hedef pigment ile üretilmiş boyalı paneller ile paralel olarak 500 saat nötral tuzlu su sisi testine maruz bırakılmıştır. Bu test sonuçları için 3 farklı açıdan yapılan değerlendirmelerin tamamında Hükdop'un normatif değerler baz alındığında başarılı sonuçlar ürettiği görülmüştür.

Genel yüzeyde kabarcıklanma ve noktasal korozyon açısından yapılan incelemede Hükdop ve hedef pigment ile üretilen full tone ve beyaz tint boyaların hiçbirinde kusura rastlanmamıştır.

Kenar kesisinde korozyon yürümesi miktarları Hükdop full tone için 2,8 mm ve beyaz tint için 2,9 gibi müsaade edilen en yüksek değer olan 4 mm'nin altında ölçülmüştür. Hedef pigment için bu değerler sırasıyla, 3,1 ve 3,0 olarak ölçülmüştür.

Çapraz çizikte korozyon yürümesi miktarları Hükdop full tone için 0,2 mm ve beyaz tint için 0,3 gibi müsaade edilen en yüksek değer olan 2 mm'nin oldukça altında ölçülmüştür. Hedef pigment için bu değerler her iki boya türü için 0,4 mm olarak ölçülmüştür.

4.5. Endüstriyel Ölçekli Üretimler ve Sonuçları

Çalışmanın bu kısmına kadar yapılan tüm çalışmalar laboratuvar ölçekli olarak sürdürülmüştür. Çalışmanın hedef sektörü bobin boyasında kullanıma uygun kalitede kırmızı demir oksit pigmenti asit rejenerasyon tesisi yan ürünü hematitten üretmek olduğu için, elde edilen ve laboratuvar uygulamalarında performansı değerlendirilen pigment ile üretilen boyanın gerçek bir endüstri tesisinde galvanizli saca uygulanması çalışmanın bu kısmında gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, hematitten dönüştürülen 150 kg kırmızı demir oksit pigment kullanılarak AkzoNobel üretim tesislerinde, 2 varil (360 kg) poliester esaslı yarı mat RAL 3009 son kat boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Boyanın endüstriyel üretimi esnasında herhangi bir olumsuzluk yaşanmamıştır. MMK Metalurji'ye sevk edilen boya, firma tarafından girdi kontrol testlerine tabi tutulmuş ve firmanın normlarına göre kabulü onaylanmıştır.

Boya, MMK Metalurji boyama hatlarında konvansiyonel fırınlı bir sistem ile 40 ton galvanizli bobine 20 µm kalınlığında uygulanmıştır. Boyalı bobinlerin üretimi ve hat üstü kalite kontrolü sırasında herhangi olumsuzluğa rastlanmamıştır. Boyalı bobinler (PPG) firmanın normlarına göre son kontrol testlerine tabi tutulmuş ve müşteriye sevki onaylanarak paketlenmiş ve ticari ürün olarak sevki gerçekleşmiştir.

Hükdop ile imal edilmiş 360 kg boyadan üretilen RAL 3009 renkli 40 tonluk bu endüstriyel üretimden ve firmanın daha önceden hedef pigment kullanılarak imal edilen boyadan ürettiği RAL 3009 renkli bobinlerden alınan numuneler, doğal yaşlandırma testleri ile 15 ay boyunca renk ve parlaklık açısından takip edilmiştir.

Doğal yaşlandırma şartlarındaki 15 ay sonundaki veriler, Hükdop menşeli numunelerde parlaklığın % 97,1 oranında korunduğunu, hedef pigment menşeli numunelerde ise korunum miktarının % 94,1 olduğu görülmüştür.

Doğal yaşlandırmanın aynı süre sonundaki verileri, Hükdop menşeli numunelerde rengin başlangıç değerine göre dE cinsinden 0,73 kadar değiştiğini göstermektedir. Hedef pigment menşeli numunelerde ise bu değişim 0,71 olarak ölçülmüştür.

Doğal yaşlandırma verileri hem parlaklık hem de renk açısından her iki pigment için benzer ve normlara uygundur.

KAYNAKLAR

1. J.-P. Birat, The relevance of Sir Henry Bessemer's ideas to the steel industry in the twenty-first century, Ironmak. Steelmak. 31 (2004) 183–189. doi:10.1179/030192304225018145.

2. M. de Bouw, I. Wouters, J. Vereecken, L. Lauriks, Iron and steel varieties in building industry between 1860 and 1914 – A complex and confusing situation resolved, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 2775–2787. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.03.009.

3. DEMİR ve ÇELİK ÜRETİMİNİN KISA BİR TARİHÇESİ, Met. Dünyası. (2020) 1–9. https://metaldunyasi.com.tr/tr/guncel/86/demir-ve-celik-uretiminin-kisa-bir-tarihcesi.html Görüntüleme.

4. S. Asil, Demir cevheri numunelerinde x-ışını floresans yöntemiyle molibden ve kalay tayini, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2007. https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/7473/1/7137.pdf.

5. World Steel Association, STEEL STATISTICAL YEARBOOK 2019 Concise version Preface, 2019. https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook.html.

6. T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı SVGM, Demir Çelik Sektör Raporu, 2019. http://satso.org.tr/DownloadFile.ashx?o=1fdffc5555db44e7bac38015d06fd1298aeb1d78afba4cccb8fd63349e27e4d4&bk=1.

7. TOBB, Türkiye demir ve demirdişi metaller meclisi raporu 2016, Ankara, 2016. https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2017/TÜRKİYE DEMİR VE DEMİR DIŞI METALLER MECLİSİ SEKTÖR RAPORU 2016_e-kitap/files/assets/common/downloads/publication.pdf.

8. Y. Öcal, Demir Çelik Sektöründe Atık Yönetimi, 2014. http://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/11/YasinÖcal.pdf.

9. UK Environment Agency, Guidance on The Legal Definition of Waste and Its Application, 2012. www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/69590/pb1381

3-waste-legal-def-guide.pdf.

10. Directive 2006/12/EC of The European Parliament and of Councıl on Waste, 2006. https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:114:0009:0021:EN:PDF.

11. E. Costa, By-products and waste materials in steelmaking, (2018).

12. S. Sarkar, D. Mazumder, Solid wastes generation in Steel Industry and their recycling potential, Manag. Util. Wastes from Met. Process. Ind. Therm. Power Station. (2015) 1–14.

13. WorldSteel, Steel industry co-products: worldsteel position paper., (2018) 6. https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:2941f748-b906-4952-8b11-03ffee835b39/Co-products_position_paper_vfinal.pdf.

14. W.W. Hodge, Wastes Problems of the Iron and Steel Industries, Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 1364–1380. doi:10.1021/ie50359a014.

15. D.K. Ambasta, B. Pandey, N. Saha, Utilization of Solid Waste from Steel Melting Shop, (2016) 1–15. http://www.meconlimited.co.in/writereaddata/MIST_2016/sesn/tech_4/3.pdf.

16. Y. Özge, Y. Ülkü, K. Tanju, SEKTÖREL ATIK KILAVUZLARI - DEMİR ÇELİK SANAYİ, 2017. https://webdosya.csb.gov.tr/csb/dokumanlar/cygm0056.pdf.

17. U. Reuter, M., Xiao, Y., and Boin, Recycling and Environmental Issues of Metallurgical Slags and Salt Fluxes, VII Int. Conf. MoltenSlags Fluxes Salts. (2004) 349–356.

18. İ. Gökalp, V.E. Uz, M. Saltan, E. Tutumluer, Technical and environmental evaluation of metallurgical slags as aggregate for sustainable pavement layer applications, Transp. Geotech. 14 (2018) 61–69. doi:10.1016/j.trgeo.2017.10.003.

19. G. Singh, R. Siddique, Effect of iron slag as partial replacement of fine aggregates on the durability characteristics of self-compacting concrete, Constr. Build. Mater. 128 (2016) 88–95. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.074.

20. S.Z. Carvalho, F. Vernilli, B. Almeida, M. Demarco, S.N. Silva, The recycling effect of

BOF slag in the portland cement properties, Resour. Conserv. Recycl. 127 (2017) 216–220. doi:10.1016/j.resconrec.2017.08.021.

21. O. Ünal, K. Güçlüer, Gazbeton Üretiminde Yüksek Fırın Cürufu (YFC) Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim. Derg. 16 (2016) 218–221.

22. Ç.V.Ş. BAKANLIĞI, Demir çelik cüruf raporu, TÜRKİYE ÇELİK ÜRETİCİLERİ DERNEĞİ, 2015.

23. M. Eissa, A. Ahmed, M. El-Fawkhry, Conversion of Mill Scale Waste into Valuable Products via Carbothermic Reduction, J. Metall. 2015 (2015) 1–9. doi:10.1155/2015/926028.

24. M. Eissa, Reduction of mill scale generated by steelprocessing.2010, (2017).

25. T.I. Platform, Uses description - Mill scale, Iron Platf. (2014) 33.

26. E. Arici, O. Keleştemur, Tufal Katkılı Harçların Basınç Dayanımının Taguchi Metodu ile Analizi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg. 30 (2018) 145–151.

27. T. Umadevi, A. Brahmacharyulu, P. Karthik, P.C. Mahapatra, M. Prabhu, M. Ranjan, Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant, Ironmak. Steelmak. 39 (2012) 222–227. doi:10.1179/1743281211Y.0000000063.

28. N.A. El-Hussiny, F.M. Mohamed, M.E.H. Shalabi, Recycling of mill scale in sintering process, Sci. Sinter. 43 (2011) 21–31. doi:10.2298/SOS1101021E.

29. T. Umadevi, M.G.S. Kumar, P.C. Mahapatra, T.M. Babu, M. Ranjan, Recycling of steel plant mill scale via iron ore pelletisation process, Ironmak. Steelmak. 36 (2009) 409–415. doi:10.1179/174328108X393795.

30. D.-A. Iluţiu-Varvara, C. Aciu, C. Maria Mârza, I.-M. Sas - Boca, M. Tintelecan, Assessment of recycling potential of the oily mill scale in the steelmaking industry, Procedia Manuf. 22 (2018) 228–232. doi:10.1016/j.promfg.2018.03.035.

31. R.Y. CHEN, W.Y.D. YUEN, Examination of Oxide Scales of Hot Rolled Steel Products, ISIJ Int. 45 (2005) 52–59. doi:10.2355/isijinternational.45.52.

32. X.L. Yu, Z.Y. Jiang, X.D. Wang, D. Bin Wei, Q. Yang, Effect of Coiling Temperature on Oxide Scale of Hot-Rolled Strip, Adv. Mater. Res. 415–417 (2011) 853–858. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.853.

33. M.J.L. Gines, G.J. Benitez, T. Perez, E. Merli, M.A. Firpo, W. Egli, Study of the picklability of 1.8 mm hot-rolled steel strip in hydrochloric acid, Lat. Am. Appl. Res. 32 (2002) 281–288.

34. F. Babick, K. Schießl, M. Stintz, Characterization of pyrogenic powders with conventional particle sizing technique: I. Prediction of measured size distributions, Part. Part. Syst. Charact. 29 (2012) 104–115. doi:10.1002/ppsc.201000024.

35. W.F. Kladnig, A review of steel pickling and acid regeneration an environmental contribution, Int. J. Mater. Prod. Technol. 19 (2003) 550. doi:10.1504/IJMPT.2003.003471.

36. H. AKARSU, İbrahim TÜKENMEZ, Demir Çelik Endüstrisinde Bir Asit Rejenerasyon Reaktöründe Tehlike ve İşletilebilirlik Analizi, Gazi Üniversitesi, 2018. https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/562588.

37. W.F. Kladnig, New development of acid regeneration in steel pickling plants, J. Iron Steel Res. Int. 15 (2008) 1–6. doi:10.1016/S1006-706X(08)60134-X.

38. M. Regel-Rosocka, A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 57–69. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.043.

39. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Pïgmentler, Kim. Teknol. (2013). http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Pigmentler.pdf.

40. Y. Kılıç, Antik çağ'da boya ve boyama, Selçuk Üniversitesi, 2018. http://acikerisimarsiv.selcuk.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/10973/493028.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

41. M. Tunçgenç, Türk boya sanayisi̇, İzmir, 2015. http://www.kmo.org.tr/resimler/ekler/2e64676b5be4266_ek.pdf.

42. B. YILMAZ KOLANCI, G. ADIGÜZEL, Antikçağda Statünün Rengi: Mor, Cedrus.

(2016) 261–285. doi:10.13113/CEDRUS/201713.

43. U. Eskier, Pigment Nedir? (Tarihi, Tanımı, Özellikleri), (2017). https://www.makaleler.com/pigment-nedir-tarihi-tanimi-ozellikleri.

44. H.H. Polat, Renk teorisi ve temel yanılgılar, Selçuk Üniversitesi Sos. Bilim. Enstitüsü Derg. (2012) 165–173.

45. Eda USTAOĞLU, RENKLERİN İNSAN YAŞAMINDAKİ YERİ, T.C. MALTEPE ÜNİVERSİTESİ SOSYAL, 2007.

46. M. PER, Renk Teorilerine Tarihsel Bir Bakış, J. Art Des. Sci. 8 (2012) 17–26. doi:10.17484/yedi.80836.

47. D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, Clay and iron oxide pigments in the history of painting, Appl. Clay Sci. 22 (2003) 223–236. doi:10.1016/S0169-1317(03)00076-0.

48. A. Rawle, The importance of particle sizing to the coatings industry Part 1 : Particle size measurement, Adv. Colour Sci. Technol. 5 (2002) 1–12.

49. A.M. Gueli, G. Bonfiglio, S. Pasquale, S.O. Troja, Effect of particle size on pigments colour, Color Res. Appl. 42 (2017) 236–243. doi:https://doi.org/10.1002/col.22062.

50. I. Niskanen, K. Peiponen, J. Ra, Assessment of Refractive Index of Pigments by Gaussian Fitting of Light Backscattering Data in Context of the Liquid Immersion Method Assessment of Refractive Index of Pigments by Gaussian Fitting of Light Backscattering Data in Context of the Liquid Imme, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 558–561. doi:10.1366/000370210791211754.

51. J. Song, J. Qin, J. Qu, Z. Song, W. Zhang, X. Xue, Y. Shi, T. Zhang, W. Ji, R. Zhang, H. Zhang, Z. Zhang, X. Wu, The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 130 (2014) 42–50. doi:10.1016/j.solmat.2014.06.035.

52. V. Gélinas, D. Vidal, Determination of particle shape distribution of clay using an automated AFM image analysis method, Powder Technol. 203 (2010) 254–264.

doi:10.1016/j.powtec.2010.05.016.

53. H.G. Völz, Comments on the development of tinting strength and ease of dispersion, Prog. Org. Coatings. 18 (1990) 289–298. doi:10.1016/0033-0655(90)80006-K.

54. M.N. Kayaalp, Kompleks İnorganik Renkli Pigmentler, Ecelak Boya Kim. Ltd. Şti. (2018) 1–6. http://www.turkchem.net/kompleks-inorganik-renkli-pigmentler.html.

55. Ç. BÖREKCİOĞLU, Homojen çöktürme yöntemiyle Fe2O3/α-Al2O3 pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu, Dumlupınar Üniversitesi, 2018. http://openaccess.dpu.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12438/8062.

56. M.R. Tohidifar, E. Taheri-Nassaj, P. Alizadeh, Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment, Mater. Chem. Phys. 109 (2008) 137–142. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.11.004.

57. L. Han, Y. Chen, M. You, Y. Wei, Catalytic synthesis of hematite–mica pearlescent pigments using a low-temperature method, J. Coatings Technol. Res. 9 (2012) 695–702. doi:10.1007/s11998-012-9419-5.

58. M. Karaveli, Demir Oksit Pigmentler ve pazarı, n.d. http://www.kirmizidemiroksit.com/sayfa/21-kirmizi-demiroksit-nedir.html%0ATicari.

59. Ö. Karakaş, E. Kanca, İ. Göçer, A. Akün, E. Püge, G.M. Lüle, T. Tunçbilek, Change in Chloride Content of Regenerated Red Iron Oxide Particles in Accordance with Particle Sizes.pdf, in: Proc. Third Int. Iron Steel Symp., 2017: pp. 239–243. http://udcs17.karabuk.edu.tr/.

60. L. Mei, A. Iizuka, E. Shibata, Recent Progress on Utilization of Metal-Rich Wastes in Ferrite Processing: A Review, Waste and Biomass Valorization. 9 (2018) 1669–1679. doi:10.1007/s12649-017-9909-x.

61. B.G. Street, Present Technology of Hard and Soft Ferrites, Powder Metall. 22 (1979) 62–74. doi:10.1179/pom.1979.22.2.62.

62. M. Sugimoto, The Past, Present, and Future of Ferrites, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 269–280. doi:10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.

63. M. Tsuzaki, K. Takaki, F. Yoshikawa, M. Nakamura, T. Kuriyama, Production processes of iron oxides for soft ferrites, J. Mater. Eng. 13 (1991) 135–140. doi:10.1007/BF02995818.

64. T. Kikuchi, Y. Okazaki, K. Ikeda, Fine iron oxide powder as a raw material of soft ferrites, 2005. https://www.jfe-steel.co.jp/en/research/report/006/pdf/006-07.pdf.

65. A.S. Ferreira, M.B. Mansur, Statistical analysis of the spray roasting operation for the production of high quality Fe2O3 from steel pickling liquors, Process Saf. Environ. Prot. 89 (2011) 172–178. doi:10.1016/j.psep.2010.11.005.

66. V. Zaspalis, M. Kolenbrander, Design principles for spray-roasted iron oxides for the manufacturing of ferrites, Powder Technol. 161 (2006) 169–174. doi:10.1016/j.powtec.2005.10.004.

67. C. feng YU, Y. guang LI, H. yu XU, J. sheng GAO, Influence of Boron Content in Iron Oxide on Performance of Mn-Zn Ferrites, J. Iron Steel Res. Int. 17 (2010) 59–62. doi:10.1016/S1006-706X(10)60060-X.

68. W.F. Kladnig, M.F. Zenger, Preparation of fine-grained high-μ ferrites by spray-roasting nitrate solutions, J. Eur. Ceram. Soc. 9 (1992) 341–349. doi:10.1016/0955-2219(92)90092-R.

69. M.J. Ruthner, Desired development aspects for spray roasted iron oxides predominantly for the production of ferrites, Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal Japan Soc. Powder Powder Metall. 61 (2014) 183–188. doi:10.2497/jjspm.61.S183.

70. E. Bocci, A. Di Carlo, S.J. McPhail, K. Gallucci, P.U. Foscolo, M. Moneti, M. Villarini, M. Carlini, Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 21876–21895. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.022.

71. D. Deublein, A.S. Editors, W.V. Gmbh, C. Kgaa, BIOGAS FROM WASTE AND RENEWABLE RESOURCES An introduction, in: Environ. Eng. Manag. J. “Gh., 2008: pp. 483–485.

72. N. de Arespacochaga, C. Valderrama, C. Mesa, L. Bouchy, J.L. Cortina, Biogas deep

clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications, Chem. Eng. J. 255 (2014) 593–603. doi:10.1016/j.cej.2014.06.072.

73. R. Darniowej, W.Ę. Dem, Changeability Model of the Bog Ore Hydrogen Sulfide Sorption Ability, in: Proc. ECOpole, 2012: pp. 1–6. doi:10.2429/proc.2012.6(2)068.

74. A.S.M. Magomnang, E.P. Villanueva, Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Dry Desulfurization Systems, in: Int. Conf. Agric. Environ. Biol. Sci. April 24-25, 2014 Phuket, International Institute of Chemical, Biological & Environmental Engineering, 2014: pp. 2–5. doi:10.15242/IICBE.C414016.

75. J. Kwaśny, M. Banach, Z. Kowalski, Przegląd Technologii Produkcji Biogazu Różnego Pochodzenia, Chem. - Czas. Tech. (2012) 83–102.

76. M.B. Kulkarni, P.M. Ghanegaonkar, Hydrogen sulfide removal from biogas using chemical absorption technique in packed column reactors, Glob. J. Environ. Sci. Manag. 5 (2019) 155–166. doi:10.22034/gjesm.2019.02.02.

77. D.M. Cristiano, R. de A. Mohedano, W.C. Nadaleti, A.B. de Castilhos Junior, V.A. Lourenço, D.F.H. Gonçalves, P.B. Filho, H2S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy, Renew. Energy. 154 (2020) 151–160. doi:10.1016/j.renene.2020.02.054.

78. P. Gislon, S. Galli, G. Monteleone, Siloxanes removal from biogas by high surface area adsorbents, Waste Manag. 33 (2013) 2687–2693. doi:10.1016/j.wasman.2013.08.023.

79. S.P. Hernández, M. Chiappero, N. Russo, D. Fino, A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H2 production systems, Chem. Eng. J. 176–177 (2011) 272–279. doi:10.1016/j.cej.2011.06.085.

80. M.C. Castrillon, K.O. Moura, C.A. Alves, M. Bastos-Neto, D.C.S. Azevedo, J. Hofmann, J. Möllmer, W.-D. Einicke, R. Gläser, CO 2 and H 2 S Removal from CH 4 -Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K 2 CO 3 , NaOH, or Fe 2 O 3, Energy & Fuels. 30 (2016) 9596–9604. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01667.

81. M.R. Al Mamun, S. Torii, Removal of Hydrogen Sulfide (H2S) from Biogas Using

Zero-Valent Iron, J. Clean Energy Technol. 3 (2015) 428–432. doi:10.7763/JOCET.2015.V3.236.

82. C. Xiao, Y. Ma, D. Ji, L. Zang, Review of desulfurization process for biogas purification, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 100 (2017) 012177. doi:10.1088/1755-1315/100/1/012177.

83. D. Mescia, S.P. Hernández, A. Conoci, N. Russo, MSW landfill biogas desulfurization, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 7884–7890. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.057.

84. P. Janetaisong, V. Lailuck, S. Supasitmongkol, Pelletization of Iron Oxide Based Sorbents for Hydrogen Sulfide Removal, Key Eng. Mater. 751 (2017) 449–454. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.751.449.

85. M. Hussain, N. Abbas, D. Fino, N. Russo, Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures, Chem. Eng. J. 188 (2012) 222–232. doi:10.1016/j.cej.2012.02.034.

86. E. Sisani, G. Cinti, G. Discepoli, D. Penchini, U. Desideri, F. Marmottini, Adsorptive removal of H 2 S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 21753–21766. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.173.

87. N.N. Zulkefli, M.S. Masdar, W.N.R. Wan Isahak, J. Md Jahim, S.A. Md Rejab, C. Chien Lye, Removal of hydrogen sulfide from a biogas mimic by using impregnated activated carbon adsorbent, PLoS One. 14 (2019) e0211713. doi:10.1371/journal.pone.0211713.

88. J. Kwaśny, W. Balcerzak, Sorbents used for biogas desulfurization in the adsorption process, Polish J. Environ. Stud. 25 (2016) 37–43. doi:10.15244/pjoes/60259.

89. A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, Practical methods of cleaning biogas from hydrogen sulphide. Part 1, Application of solid sorbents, Acta Innov. no. 12 (2014) 20–25.

90. G. García, E. Cascarosa, J. Ábrego, A. Gonzalo, J.L. Sánchez, Use of different residues for high temperature desulphurisation of gasification gas, Chem. Eng. J. 174 (2011) 644–651. doi:10.1016/j.cej.2011.09.085.

91. M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, A.G. Chmielewski, Application

of polyimide membranes for biogas purification and enrichment, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 698–702. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.098.

92. A.D. Delil, D. Yıldırım, M. Üniversitesi, M. Fakültesi, Ç.M. Bölümü, A.D. Delil, D. Yıldırım, Çelikhane Cürufundan ve Tufalından Bitki Besin Elementlerinin Geri Kazanımı ve Bu Elementlerin Bitki Büyümesine Etkisi Recovery of Plant Nutrition Elements from Steel Slag and Influence of These Elements on the Plant Growth, in: ISITES2014, 2017: pp. 1–7. doi:10.21541/APJES.283725.

93. C.C. DeWitt, M.D. Livingood, K.G. Miller, PIGMENT GRADE IRON OXIDES - Recovery from Iron-Containing Waste Liquors, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 673–678. doi:10.1021/ie50507a061.

94. H.M. Ismail, N.E. Fouad, M.I. Zaki, M.N. Magar, Particle characteristics of thermally recovered iron oxide pigments from steel-pickling chemical waste: Effects of heating variables, Powder Technol. 70 (1992) 183–188. doi:10.1016/0032-5910(92)85045-W.

95. A.H. Munsell, A Pigment Color System and Notation, Am. J. Psychol. 23 (1912) 236. doi:10.2307/1412843.

96. I.L. Weatherall, B.D. Coombs, Skin Color Measurements in Terms of CIELAB Color Space Values, J. Invest. Dermatol. 99 (1992) 468–473. doi:10.1111/1523-1747.ep12616156.

97. C. Gómez-Polo, M.P. Muñoz, M.C. Lorenzo Luengo, P. Vicente, P. Galindo, A.M. Martín Casado, Comparison of the CIELab and CIEDE2000 color difference formulas, J. Prosthet. Dent. 115 (2016) 65–70. doi:10.1016/j.prosdent.2015.07.001.

98. J.C. Kitchen, J.R. V. Zaneveldan, H. Pak, Effect of particle size distribution and chlorophyll content on beam attenuation spectra, Appl. Opt. 21 (1982) 3913. doi:10.1364/AO.21.003913.

99. A.. Medalia, L.. Richards, Tinting strength of carbon black, J. Colloid Interface Sci. 40 (1972) 233–252. doi:10.1016/0021-9797(72)90013-6.

100. N.E. Fouad, H.M. Ismail, M.I. Zaki, Recovery of red iron oxide pigmentary powders from chemically-modified steel-pickling chemical waste, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998)

27–29. doi:10.1023/A:1006533405891.

101. G. Wan, F. Lv, Y. Yang, X. Wang, Synthesis of Iron Oxide Yellow from Spent Pickling Solutions, MATEC Web Conf. 67 (2016) 6–11. doi:10.1051/matecconf/20166706091.

102. W.F. Kladnig, J.E. Horn, Submicron oxide powder preparation by microwave processing, Ceram. Int. 16 (1990) 99–106. doi:10.1016/0272-8842(90)90079-U.

103. W.F. Kladnig, Synthetic Fe2O3 pigments derived by spray roasting hydrochloric solutions - a review, Int. J. Mater. Prod. Technol. 21 (2004) 555. doi:10.1504/IJMPT.2004.005628.

104. W.F. Kladnig, Acid recycling in steel pickling plants : state-of-the-art and new developments in environmental protection, 5 (2010) 368–378.

105. H. Katsuki, Role of a-Fe 2 O 3 Morphology on the Color of Red Pigment for Porcelain, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 183–185.

106. C. Sikalidis, T. Zorba, K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, Iron oxide pigmenting powders produced by thermal treatment of iron solid wastes from steel mill pickling lines, J. Therm. Anal. Calorim. 86 (2006) 411–415. doi:10.1007/s10973-005-7168-8.

107. A. Hosseini, Characterization and Catalytic Behaviour of Nanostructured Iron Oxide Powder from Waste Pickle Liquor of Steel Industry, Int. J. ISSI. 7 (2010) 21–24. http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.996.5488&rep=rep1&type=pdf.

108. X. Li, X. You, B. Lu, X. Wu, J. Zhao, Q. Cai, Reclamation of Acid Pickling Waste: Preparation of Nano α - Fe 2 O 3 and Its Catalytic Performance, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 20085–20091. doi:https://doi.org/10.1021/ie503868e.

109. N. Quaranta, M. Caligaris, H. López, M. Unsen, G. Pelozo, J. Pasquini, A. Cristóbal, Reuse of red powder of steel plants as fine addition in ceramic bricks manufacture, in: WIT Trans. Ecol. Environ., 2012: pp. 1105–1113. doi:10.2495/SC120922.

110. Désirée E. Polyak, 2016 Minerals Yearbook, U.S. Geol. Surv. (2016) 50.1-50.12. https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2016-lithi.pdf.

111. Lanxess, Bayferrox - General Information Catalogue, (2007) 4–5.

112. Lanxess, Inorganic pigments using the Laux process, (2020) 5. https://bayferrox.com/uploads/tx_lxsmatrix/laux_brochure_english_compressed.pdf.

113. M. McGarvey, D. McGregor, R.. McKay, Particle size analysis by laser diffraction in organic pigment technology, Prog. Org. Coatings. 31 (1997) 223–228. doi:10.1016/S0300-9440(97)00041-6.

114. P.E. Plantz, Pigment Particle Size Using Microtrac Laser Technology, 2008. https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/33751608/Microtrac-Application-Notes-Pigment-Particle-Size-Measurement.pdf?response-content-disposition=inline%3B filename%3DPigment_Particle_Size_Using_Microtrac_La.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Am.

115. A. Sochan, H. Hern, Laser Diffractometry in the Measurements of Soil and Sediment Particle Size Distribution, 151 (2018). doi:10.1016/bs.agron.2018.04.003.

116. M.S. Dyuzheva, V. V Klyubin, Measurement of Continuous Particle Size Distributions of Finely Dispersed Powders by the Dynamic Light Scattering, Colloid J. Russ. Acad. Sci. Kolloidn. Zhurnal. 65 (2003) 571–574. doi:https://doi.org/10.1023/A:1026167621988.

117. H. Peng, R. Horton, T. Lei, Z. Dai, X. Wang, A modified method for estimating fine and coarse fractal dimensions of soil particle size distributions based on laser diffraction analysis, (2015). doi:10.1007/s11368-014-1044-8.

118. E. Malgır, Lazer Kırınım Yöntemiyle Tane Büyüklüğü Dağılımının Hesaplanmasında Fraunhofer ve Mie Kuramı, 2011.

119. G.B.J. de Boer, C. de Weerd, D. Thoenes, H.W.J. Goossens, Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering, Part. Part. Syst. Charact. 4 (1987) 14–19. doi:10.1002/ppsc.19870040104.

120. A. Sochan, C. Sl, K. Lamorski, A. Bieganowski, M. Ryz, W. Stelmach, Assessment of the usefulness of particle size distribution measured by laser diffraction for soil water

retention modelling, (2014) 803–813. doi:10.1002/jpln.201300594.

121. A. Gupta, G.E. Peck, R.W. Miller, K.R. Morris, Nondestructive measurements of the compact strength and the particle-size distribution after milling of roller compacted powders by near-infrared spectroscopy, J. Pharm. Sci. 93 (2004) 1047–1053. doi:10.1002/jps.20003.

122. M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials, Mater. Struct. 34 (2001) 342–350. doi:10.1007/BF02486485.

123. S. ITOH, I. ENDO, K. MAKI, A. KOSAKA, Ferric Oxide Produced by Spray Roasting of HCl Pickling Liquor, Tetsu-to-Hagane. 62 (1976) 1035–1044. doi:10.2355/tetsutohagane1955.62.8_1035.

124. W.R. Zhang, S.J. Hinder, R. Smith, C. Lowe, J.F. Watts, An investigation of the effect of pigment on the degradation of a naturally weathered polyester coating, J. Coatings Technol. Res. 8 (2011) 329–342. doi:10.1007/s11998-010-9305-y.

125. H.J.A. Saris, R.J.B. Gottenbos, H. Van Houwelingen, Correlation between visual and instrumental colour differences of metallic paint films, Color Res. Appl. 15 (1990) 200–205. doi:10.1002/col.5080150405.

126. D.İ. Budak, Sayısal İfadelerle Renk Tanımı ve Renk Ölçüm Metotları, Turkchem, Kim. Sanayi Haber Portalı. (2017) 1–7. http://www.turkchem.net/sayisal-ifadelerle-renk-tanimi-ve-renk-olcum-metot.html Turkchem,.

127. M. Melgosa, L. Gómez-Robledo, P.A. García, S. Morillas, C. Fernandez-Maloigne, N. Richard, M. Huang, C. Li, G. Cui, Color-quality control using color-difference formulas: progress and problems, (2017) 56. doi:10.1117/12.2271956.

128. A. Hard, L. Sivik, NCS—Natural Color System: A Swedish Standard for Color Notation, Color Res. Appl. 6 (1981) 129–138. doi:10.1002/col.5080060303.

129. A. Hard, L. Sivik, G. Tonnquist, NCS, natural color system?From concept to research and applications. Part I, Color Res. Appl. 21 (1996) 180–205. doi:10.1002/(SICI)1520-6378(199606)21:3<180::AID-COL2>3.0.CO;2-O.

130. A. Hård, L. Sivik, G. Tonnquist, NCS, natural color system-from concept to research and applications. Part II, Color Res. Appl. 21 (1996) 206–220. doi:10.1002/(SICI)1520-6378(199606)21:3<206::AID-COL3>3.0.CO;2-W.

131. D.B. Judd, D. Nickerson, RELATION BETWEEN MUNSELL AND SWEDISH NATURAL COLOR SYSTEM SCALES., J Opt Soc Am. 65 (1975) 85–90. doi:10.1364/JOSA.65.000085.

132. M. Miyahara, Y. Yoshida, Mathematical Transform Of (R, G, B) Color Data To Munsell (H, V, C) Color Data, in: T.R. Hsing (Ed.), Vis. Commun. Image Process. '88 Third a Ser., 1988: p. 650. doi:10.1117/12.969009.

133. P.L. Vora, H.J. Trussell, Mathematical methods for the analysis of color scanning filters, IEEE Trans. Image Process. 6 (1997) 321–327. doi:10.1109/83.551704.

134. M.R. Luo, Encyclopedia of Color Science and Technology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2020. doi:10.1007/978-3-642-27851-8.

135. R. McDonald, European practices and philosophy in industrial colour-difference evaluation, Color Res. Appl. 15 (1990) 249–260. doi:10.1002/col.5080150505.

136. J.R. McGrath, M. Beck, M.E. Hill, Replicating Red: Analysis of ceramic slip color with CIELAB color data, J. Archaeol. Sci. Reports. 14 (2017) 432–438. doi:10.1016/j.jasrep.2017.06.020.

137. I. 61851, International Standard ISO 11664-4 CIE S 014-4/E, 2008.

138. F. Grum, R.F. Witzel, P. Stensby, CIE Publication No. 015: Colorimetry, 2004. doi:10.1364/JOSA.64.000210.

139. M.R. Luo, G. Cui, B. Rigg, The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000, Color Res. Appl. 26 (2001) 340–350. doi:10.1002/col.1049.

140. G. Sharma, W. Wu, E.N. Dalal, The CIEDE2000 color-difference formula: Implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations, Color Res. Appl. 30 (2005) 21–30. doi:10.1002/col.20070.

141. M. del M. Pérez Gómez, L.J. Herrera, R. Pulgar, A. Yebra, M.J. Rivas, J. Santana, A

model for prediction of color change after tooth bleaching based on CIELAB color space, in: M.F.P. Martins Costa (Ed.), Third Int. Conf. Appl. Opt. Photonics, SPIE, 2017: p. 125. doi:10.1117/12.2272680.

142. M.D.M. Pérez, R. Ghinea, M.J. Rivas, A. Yebra, A.M. Ionescu, R.D. Paravina, L.J. Herrera, Development of a customized whiteness index for dentistry based on CIELAB color space, Dent. Mater. 32 (2016) 461–467. doi:10.1016/j.dental.2015.12.008.

143. C.J. Lin, Y.T. Prasetyo, N.D. Siswanto, B.C. Jiang, Optimization of color design for military camouflage in CIELAB color space, Color Res. Appl. 44 (2019) 367–380. doi:10.1002/col.22352.

144. MMK Metalurji Ürün Kataloğu, in: Hatay, 2018: p. 69. https://mmkturkey.com.tr/Files/urun_katalog.pdf.

145. DIN EN 13523-3:2017 Colour difference-Instrumental comparison, 2017.

146. O. Karakas, E. Kanca, An investigation on optimum grinding system and conditions for steel plant ARP by-product α-Fe2O3 for pigment industry, Eng. Sci. Technol. an Int. J. (2020). doi:10.1016/j.jestch.2020.03.005.

147. L.W. Chan, C.C. Lee, P.W.S. Heng, Ultrafine Grinding Using a Fluidized Bed Opposed Jet Mill : Effects of Feed Load and Rotational Speed of Classifier Wheel on Particle Shape, 28 (2002) 939–947. doi:10.1081/DDC-120006426.

148. H. Mitra, H.A. Pushpadass, M.E.E. Franklin, R.P.K. Ambrose, C. Ghoroi, S.N. Battula, Influence of moisture content on the flow properties of basundi mix, Powder Technol. 312 (2017) 133–143. doi:10.1016/j.powtec.2017.02.039.

149. H. Jung, Y. Lee, W. Yoon, Effect of Moisture Content on the Grinding Process and Powder Properties in Food: A Review, Processes. 6 (2018) 69. doi:10.3390/pr6060069.

150. S.I.S. Shaharuddin, I. Ahmed, D. Furniss, A.J. Parsons, C.D. Rudd, The Glass Transition Temperature of Iron and Titanium Containing Phosphate Based Glasses, Adv. Mater. Res. 1115 (2015) 178–181. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1115.178.

151. A. Ozkan, M. Yekeler, Fine Dry Grinding of Zeolite in a Laboratory Ball Mill, 20 (2003)

276–282.

152. J.M. Filio, K. Sugiyama, F. Saito, Y. Waseda, A study on talc ground by tumbling and planetary ball mills, Powder Technol. 78 (1994) 121–127. doi:10.1016/0032-5910(93)02775-6.

153. X. Bu, Y. Chen, G. Ma, Y. Sun, C. Ni, G. Xie, Differences in dry and wet grinding with a high solid concentration of coking coal using a laboratory conical ball mill: Breakage rate, morphological characterization, and induction time, Adv. Powder Technol. 30 (2019) 2703–2711. doi:10.1016/j.apt.2019.08.016.

154. L.G. Austin, M. Yekeler, T.F. Dumm, R. Hogg, The Kinetics and Shape Factors of Ultrafine Dry Grinding in a laboratory tumbling ball mill, Part. Part. Syst. Charact. 7 (1990) 242–247. doi:10.1002/ppsc.19900070139.

155. G. Nichols, S. Byard, M.J. Bloxham, J. Botterill, N.J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N.C. North, J.D. Sherwood, A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization, J. Pharm. Sci. 91 (2002) 2103–2109. doi:10.1002/jps.10191.

156. Z. Gong, M. Zhang, A.S. Mujumdar, J. Sun, Spray Drying and Agglomeration of Instant Bayberry Powder, Dry. Technol. 26 (2007) 116–121. doi:10.1080/07373930701781751.

157. C.C. Ferrari, S.P.M. Germer, J.M. de Aguirre, Effects of Spray-Drying Conditions on the Physicochemical Properties of Blackberry Powder, Dry. Technol. 30 (2012) 154–163. doi:10.1080/07373937.2011.628429.

158. G.M. Keener, W.R. Brode, Jet Mill Grinding, (1953) 1953.

159. L. Godet-Morand, A. Chamayou, J. Dodds, Talc grinding in an opposed air jet mill: start-up, product quality and production rate optimization, Powder Technol. 128 (2002) 306–313. doi:10.1016/S0032-5910(02)00172-9.

160. M. Nakach, Comparison of various milling technologies for grinding pharmaceutical powders, (2004). doi:10.1016/j.minpro.2004.07.039.

161. X. Xu, X. Li, F. Liu, W. Wei, X. Wang, K. Liu, Z. Liu, Batch grinding kinetics of scrap

tire rubber particles in a fl uidized-bed jet mill, Powder Technol. 305 (2017) 389–395. doi:10.1016/j.powtec.2016.10.019.

162. I.J.M. Process, S. Palaniandy, K. Azizi, M. Azizli, Mechanochemical effects on talc during fi ne grinding process in a jet mill, Int. J. Miner. Process. 92 (2009) 22–33. doi:10.1016/j.minpro.2009.02.008.

163. S. Butylina, O. Martikka, T. Kärki, Weathering properties of coextruded polypropylene-based composites containing inorganic pigments, Polym. Degrad. Stab. 120 (2015) 10–16. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.004.

164. S. Butylina, O. Martikka, T. Kärki, Effect of inorganic pigments on the properties of coextruded polypropylene-based composites, J. Thermoplast. Compos. Mater. 31 (2018) 23–33. doi:10.1177/0892705716646416.

165. V. Pintus, S. Wei, M. Schreiner, Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments, Microchem. J. 124 (2016) 949–961. doi:10.1016/j.microc.2015.07.009.

166. F.F. UYSAL, S. BAHAR, CÜRUF ÇEŞİTLERİ VE KULLANIM ALANLARI, Trak. Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg. 19 (2018) 37–52. https://dergipark.org.tr/en/pub/tujes/issue/32912/398010 (accessed January 25, 2020).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KARAKAŞ, Özgür

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 12.02.1976 / Hatay

Medeni hali : Evli

e-mail : ozgurkarakas06@gmail.com

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Giriş**	**Mezuniyet Tarihi**
Doktora	İskenderun Teknik Üniversitesi/ Makine Mühendisliği	2014	
Yüksek lisans	Mustafa Kemal Üniversitesi / Makine Mühendisliği	2011	2013
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Kimya	1994	2001
Lise	Hatay Osman Ötken A.L.	1987	1994

İş Deneyimi

Yıl	**Firma**	**Görev**
2009-Halen	MMK Metalurji	Laboratuvar Müd. & Ar-Ge Koord.
2004-2009	ERDEMİR	Kimyager
2002-2004	Kardelen Boya ve Kimya A.Ş.	Üretim Müdürü
2001-2002	Aksu Makine	Proje Sorumlusu
1999-2001	Aksan Boya ve Kimya A.Ş.	Kalite Kontrol
1997-1997	İSDEMİR	Stajiyer

YabancıDil

İngilizce

Yayınlar

O. Karakas, E. Kanca, An investigation on optimum grinding system and conditions for steel plant ARP by-product α-Fe2O3 for pigment industry, Eng. Sci. Technol. an Int. J. (2020). doi:10.1016/j.jestch.2020.03.005.

Ö. Karakaş, A. Akün, Effect of web based employee suggestion system software application on system performance : MMK Metalurji case, J. Mater. Electron. Devices. 1 (2020) 50–56. file:///C:/Users/okarakas/Downloads/63-Article Text-256-1-10-20200429.pdf.

İ. Göçer, E. Soylu, Ö. Karakaş, P. Özkan, M. Yilmaz, Integration of Laboratory Information Management Systems with SAP in an Iron-Steel company, J. Mater. Electron. Devices. 2 (2020) 26–29.

T. Tunçbilek, D. Yıldırım, A. Kalkan, H. Arslan, F. Akça, Ö. Karakaş, A. Akün, Investigation of the Effects of Dry Film Thickness and Peak Metal Temperature on Surface Effect on Polyester Wrinkle Coil Coatings, J. Mater. Electron. Devices. 2 (2020) 38–44

T. Tunçbilek, F. Akça, H. Arslan, D. Yildirim, A. Kalkan, Ö. Karakaş, A. Akün, Investigation of Curing Temperature Influence on Gloss and Color Parameters of Pre-Painted Coils, J. Mater. Electron. Devices. 2 (2020) 30–34.

Ö. Karakaş, T. Top, E. Kanca, H. Arslan, H. Çelik, F. Akça, G.M. Lüle, An Observation on Natural Weathering Effect on Colour and Gloss Properties of PPG Coils Based on Dörtyol / Hatay / Turkey Region Compared With, in: 3rd Iron Steel Symp. 2017 Karabuk-TURKEY, 2017: pp. 251–255.

Ö. Karakaş, E. Kanca, İ. Göçer, A. Akün, E. Püge, G.M. Lüle, T. Tunçbilek, Change in Chloride Content of Regenerated Red Iron Oxide Particles in Accordance with Particle Sizes, in: Mustafa YAŞAR (Ed.), Proc. Third Int. Iron Steel Symp., Karabuk University Karabuk, Turkey, Karabük, 2017: pp. 239–243. http://udcs17.karabuk.edu.tr/.

Ö. Karakaş, E. Kanca, İ. Göçer, A. Akün, E. Püge, G. Müge, A. Doğan, A. Özdemir, Affecting Factors on Gloss Value for Galvanized Cold Rolled Sheets, in: 3rd Iron Steel Symp. 2017 Karabuk-TURKEY, 2017: pp. 233–237.

Ö. Karakaş, E. Kanca, F. Cavdar, A. Akün, İ. Göçer, A Method for Assessment of Rust Preventive Oil on Galvanized Steel, in: 3rd Iron Steel Symp. 2017 Karabuk-TURKEY, 2017: pp. 147–151.

Ö. Karakaş, E. Kanca, A. Günen, H. Çelik, B. Çelik, Çinko kaplama miktarının, galvanizli boyalı sacların korozyon direncine etkilerinin incelenmesi, in: Proc. Second Int. Iron Steel Symp. 1-3 April 2015, Karabük, Türkiye, 2015: pp. 258–262.

B. Çelik, İ.H. Karahan, E. Kanca, Ö. Karakaş, A. Günen, Soğuk Haddelemede Kullanılan Soğutma Yağlarının Yığın Lekelenmesi Testi ile Korozyon Performansının Araştırılması, in: 2. Uluslar Arası Demir Çelik Sempozyumu (IISS'15), 1-3 Nisan 2015, Karabük, Türkiye, 2015: pp. 1–4.

Ö. Karakaş, E. Kanca, Z. Aydin, Galvanizli Sac Üretiminde Korozyondan Koruyucu Yağ Performansının İncelenmesi, Yüzey İşlemler. (2013) 10–26.

M. Çetin, Ö. Karakaş, E. Kanca, Yüzeyi Çeşitli tiplerde kaplanmış galvanizli sacların büküm bölgelerinde oluşan tahribatın incelenmesi, Met. Makina. (2012) 227–232.

Ö. Karakaş, E. Kanca, Z. Aydın, Galvanizli Sac Üretiminde Pasivasyon Ajanlari ve Koruyucu Yağ Kullanımının Korozyon Oluşumuna Etkilerinin İncelenmesi, in: Int. Iron Steel Symp. 02-04 April. Karabük, Türkiye, 2012: pp. 700–708.

DİZİN

A

ARP · v, 7, 13, 15, 16, 33, 34, 35, 48, 172
atık · 6, 7, 8, 10, 14, 15, 146

B

Bayferrox 180 M · xiii, 50, 80, 81, 82, 84, 89, 98, 121, 126, 147
Bessemer · 1, 2, 158
boya · xii, xiv, 7, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 26, 29, 30, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 58, 59, 60, 85, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 121, 126, 127, 128, 129, 130, 133, 134, 135, 136, 138, 139, 140, 143, 144, 146, 147, 151, 153, 154, 155, 156, 161, 162

C

CIE Lab · viii, xiii, xv, xvii, 56, 57, 58, 59, 119, 120, 121, 126
cüruf · 7, 8, 146, 160

D

demir çelik · xv, 3, 5, 6, 7, 10, 17, 33, 34, 42, 45, 47, 48, 49, 146
demir oksit pigment · iv, xiii, xvii, 31, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 59, 80, 98, 107, 117, 119, 123, 133, 152, 156
Dikey eksenli bilyeli değirmen · xiii, 71, 100, 101

E

Elektrik ark ocağı · 3

F

Fraunhofer · 53, 170

G

Gezegen hareketli bilyeli öğütücü · 71

H

Halkalı değirmen · xiii, 71, 99, 100
hematit · xii, xiii, 7, 11, 13, 17, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 43, 45, 47, 48, 53, 54, 67, 71, 75, 76, 77, 81, 83, 84, 85, 86, 87, 90, 91, 92, 93, 96, 97, 98, 99, 101, 102, 116, 117, 119, 123, 125, 126, 140, 146, 147, 148, 152
hurda · 3, 6

J

jet mill · x, 71, 98, 103, 105, 106, 117, 150, 174

L

Lazer kırınım · xv, 52, 53

M

Mie · 53, 170

P

Poliüretan · 176
primer parçacık · xv, 36, 49, 50

R

rejenerasyon · iv, vii, xii, xv, 7, 13, 14, 16, 17, 32, 33, 34, 35, 36, 43, 45, 46, 49, 53, 54, 62, 83, 90, 93, 116, 119, 132, 140, 146, 156

S

SEM · xv, xii, xiii, xvii, 41, 50, 61, 62, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 90, 148
Siemens-Martin · 2

T

tufal · 7, 10, 11, 12, 13, 84, 116, 117, 146

Y

yan ürün · 6, 7, 8, 16, 17, 32, 33, 34, 35, 42, 44, 45, 46, 49, 53, 76, 98, 146

TEKNOVERSİTE

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

teknoversite AYRICALIĞINDASINIZ

İSTE