

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN İLE REDÜKSİYONA UYGUN AKIŞKAN YATAK TASARIMI VE
ÇELİK DEKAPAJ ATIKLARINDAN METALİK DEMİR ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arif OĞUZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

ARALIK 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN İLE REDÜKSİYONA UYGUN AKIŞKAN YATAK TASARIMI VE
ÇELİK DEKAPAJ ATIKLARINDAN METALİK DEMİR ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Arif OĞUZ
(506151202)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet İ. TİMUR

ARALIK 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151202 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Arif OĞUZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HİDROJEN İLE REDÜKSİYONA UYGUN AKIŞKAN YATAK TASARIMI VE ÇELİK DEKAPAJ ATIKLARINDAN METALİK DEMİR ÜRETİMİ ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet İ. TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gökhan ORHAN**
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 25 Kasım 2016
Savunma Tarihi : 21 Aralık 2016





Aileme,



ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca sabırla bütün sorunlarımın çözümünde yol gösteren, iyi bir mühendis olmanın yolunu çizen, hayata daha farklı bakmamı sağlayan çok değerli hocam Prof. Dr. Servet İ. TİMUR'a vermiş olduğu emeklerinden ve göstermiş olduğu sabrından dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her zaman kapısını çalabildiğim, hiçbir zaman yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a teşekkür ederim.

Laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren ve karakterizasyon çalışmalarında engin bilgilerini paylaşmaktan esirgemeyen Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN ve Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımcı olan Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ ve Araş. Gör. Levent KARTAL'a, başım her sıkıştığında kapılarını gönül rahatlığıyla çalabildiğim, bana abilik ve ablalık yapan Araş. Gör. Yasin KILIÇ ve Uzm. Met. Yük. Müh. Ayşe AYPAR KILIÇ'a ve moral ve motivasyon desteğim Met. Yük. Müh. Cevahir DURMAZ ve Met. Müh. Alaaddin Cem OK'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimine başladığım andan itibaren yolumu aydınlatan Met. Yük. Müh. Candeniz UYSAL ve Met. Yük. Müh. Emin KONDAKÇI'ya teşekkür ederim.

Modelleme çalışmaları sırasında modelin oluşturulması ve sistemin kritik parametrelerinin oluşturulması aşamalarında çok önemli katkı sağlayan Sayın Met. Yük. Rıfat YILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, Met. Müh. Fatih KURT, Met. Müh. Aslı Su BORA, Met. Müh. Selman FINDIKLI, Met. Müh. Çağatay ÜSTÜN, Met. Müh. Burak ZEREN Met. Müh. Esra TÜYSÜZ, Met. Müh. Çağrı ÖZTÜRK, Mak. Müh. Kağan BENZEŞİK'e teşekkür ederim.

Analizlerimde yardımcı olan Kim. Müh. Nihal CEBBAR, Araş. Gör. Onur TAZEGÜL, Araş. Gör. Çağatay YELKARASI, Araş. Gör. Sıddıka MERTDİNÇ ve Araş. Gör. Emre TEKÖĞLU'na teşekkür ederim.

Malzeme tedariklerini sağlayan ve TEYDEB projesi süresince desteklerini esirgemeyen BORÇELİK firmasına ve Sayın Mak. Müh. Can YILMAZ'a, proje süresince göstermiş olduğu desteklerinden dolayı Mak. Müh. Serkan BİLGİN'e ayrıca tasarım ve imalat çalışmaları sırasındaki yardımlarından dolayı Mak. Müh. Şükrü ÇİFTÇİ'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında desteklerini eksiksiz hissettiğim annem Fatma OĞUZ, babam Kadir OĞUZ ve kardeşim Büşra OĞUZ'a en içten duygularımla teşekkür ederim.

Kasım 2016

Arif OĞUZ
(Metalurji ve Malzeme Müh.)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. YASSI ÇELİK ÜRETİMİ ve GALVANİZLEME	3
2.1 Yassı Çelik Üretimi	3
2.2 Galvanizleme	3
2.3 Yüzey Temizleme İşlemleri (Dekapaj)	5
2.3.1 Dekapaj atık çözeltilerinin bertarafı ve değerlendirme yöntemleri	5
2.3.1.1 Asit geri kazanım yöntemleri	6
2.3.1.2 Asit geri kazanım ve metal uzaklaştırma yöntemleri	8
2.4 Fe_xO_y 'den Direkt Redüksiyonla Demir Üretimi	10
2.4.1 Direkt redüksiyon prensibi	11
2.4.1.1 Fe_xO_y yapısının redüksiyonun termodinamiği	11
2.4.1.2 Fe_xO_y yapısının redüksiyonunun kinetiği	13
2.4.2 Direkt redüklenmiş demir üretim yöntemleri	15
2.4.2.1 Gaz redükleyici kullanılan yöntemler	15
2.4.2.2 Katı redükleyici kullanılan yöntemler	17
3. AKIŞKAN YATAK TEKNOLOJİLERİ	19
4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR	27
4.1 Demir Oksitin Direkt Redüksiyonu	27
4.2 Direkt Redüksiyon Sırasında Karşılaşılan Yapışma-Aglomerasyon Problem.	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	33
5.2 Deneysel Soğuk Akışkan Yataklı Fırın Tasarımı	37
5.2.1 140 mm çaplı pleksiglas akışkan yatak	37
5.2.1.1 30° açılı nozul sistemi	38
5.2.1.2 30°-45° karma açılı nozul sistemi	40
5.2.1.3 90° açılı kısa nozul sistemi	41
5.2.1.4 Sürekli kanallı gaz dağıtıcı sistemi	43
5.2.1.5 Meş gaz dağıtıcı sistemi	44
5.2.2 80 mm çaplı pleksiglas akışkan yatak	45
5.2.2.1 Sürekli kanallı gaz dağıtıcı sistemi	46
5.2.2.2 Meş gaz dağıtıcı sistemi	47
5.3 Akışkan Yatak Modellenmesi	50

5.4 Hidrojen ile Redüksiyona Uygun Akışkan Yatak Tasarımı ve İmalatı	59
5.5 Deneylerin Yapılışı.....	63
5.5.1 Döner fırın	63
5.5.2 Akışkan yatak	64
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ.....	65
6.1 Döner Fırın Deney Sonuçları.....	65
6.1.1 Döner fırında gerçekleştirilen redüksiyon deneyleri	65
6.1.2 Döner fırında ön oksitlenmiş numunelerle gerçekleştirilen redüksiyon deneyleri	69
6.2 Hidrojen Redüksiyonlu Akışkan Yatak Sistemi Deney Sonuçları	73
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	87



KISALTMALAR

AY	: Akışkan Yatak
DAY	: Dolaşımli Akışkan Yatak
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımı Prensipli Elementel Analiz Ünitesi
DR	: Direkt Redüksiyon
DRI	: Direkt Redüklenmiş Demir





SEMBOLLER

ΔP	: Basınç değişimi
L	: Akışkan yatak uzunluğu
ε	: Akışkan yatak boşluk oranı
U_o	: Boş kolon gaz hızı
U_{mf}	: Minimum akışkanlaşma hızı
Φ	: Küresellik faktörü
d_p	: Partikül çapı
ρ	: Akışkan yoğunluğu
V_{ort}	: Ortalama akış hızı
μ	: Akışkanın dinamik viskozitesi
D	: Boru çapı
Re	: Reynold sayısı
Ar	: Arşimed sayısı
bed_w	: Akışkan Yatak Genişliği
bed_H	: Akışkan Yatak Toplam Yüksekliği
$solid_{H0}$	: Disperse Faz Kolon Yük.
in_H	: Disperse Faz Yoğunluğu
$rhod$	: Gaz Giriş Bölgesi
muc	: Dinamik Viskozite
$diam$	: Partikül Çapı
$phid_0$	: Disperse Faz Kolon Hacim Fraksiyonu
U_{inj}	: Enjektör Hızı
$phid_{inj}$	: Enjektör Disperse Faz Fraksiyonu
H_{inj}	: Enjektör Giriş Yüksekliği



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çinko kaplama yöntemleri [4].	4
Çizelge 2.2 : Çürük asit rejenerasyon yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları / dezavantajları [1].	9
Çizelge 2.2 (devam) : Çürük asit rejenerasyon yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları / dezavantajları [1].	10
Çizelge 2.3 : Direkt redüklenmiş demir üretim prosesleri [15,16].	15
Çizelge 5.1 : Fe_xO_y ürününün ortalama karakteristik özellikleri.	33
Çizelge 5.2 : Tane boyutu analizi.	35
Çizelge 5.3 : 1,5 kg şarjın radyal hava sağlayıcı yardımıyla akışkanlaşma kontrolü.	49
Çizelge 5.4 : 0,5 kg ve 1 kg'lık şarjların azot gazı ile akışkanlaşma kontrolü.	50
Çizelge 5.5 : Modellemede kritik olarak tanımlanmış özellikler.	51
Çizelge 5.6 : Optimize edilen parametreler.	54
Çizelge 6.1 : Döner fırın deney sonuçları (oksidasyondan önce).	68
Çizelge 6.2 : Döner fırın deney sonuçları (oksidasyondan sonra).	70
Çizelge 6.3 : Akışkan yatak deney sonuçları.	73



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yassı çelik üretim şeması [3]	3
Şekil 2.2 : Dekapaj atık çözeltilerinin geri dönüşümü için kullanılan genel yöntemler [1,7]	6
Şekil 2.3 : Bauer-Glaessner diyagramı [13]	12
Şekil 2.4 : Hematit [14]	14
Şekil 2.5 : Hematitten redüksiyon sonucu oluşan manyetit yapısı [14]	14
Şekil 2.6 : Hematitten redüksiyon sonucu oluşan wüstit yapısı [14]	14
Şekil 2.7 : Hematitten redüksiyon sonucu oluşan demir yapısı [14]	14
Şekil 3.1 : Akışkanlaştırılmış partiküllerin sıvı gibi davranışlarının şematik gösterimi [22]	19
Şekil 3.2 : Dünyada uygulamada kullanılan ilk akışkan yatak (Winkler akışkan yatak) [22]	20
Şekil 3.3 : Akışkanlaşmada farklı aşamaların şematik gösterimi [22]	20
Şekil 3.4 : Basınç değişimi-hız diyagramı [26]	21
Şekil 3.5 : Akışkan yatak türleri [22]	23
Şekil 3.6 : Basınç düşümü ve hava hızına bağlı olarak AY yakma sistemlerinin sınıflandırılması [22]	24
Şekil 3.7 : Aktif yatak yüksekliğinin şematik gösterimi [28]	24
Şekil 5.1 : Fe_xO_y	33
Şekil 5.2 : Farklı zamanlarda alınan Fe_xO_y ’ ye ait XRD grafikleri	34
Şekil 5.3 : Fe_xO_y ’ ye ait mikro yapı görüntüleri	35
Şekil 5.4 : Döner fırının şematik yapısı	36
Şekil 5.5 : Tez çalışmasında tasarımı ve imalatı gerçekleştirilen ülkemizin hidrojen redüksiyonuna uygun ilk Akışkan Yatak Fırını	36
Şekil 5.6 : Ø 140mm ve 1500 mm yükseklikte pleksiglas soğuk akışkan yatak modeli	37
Şekil 5.7 : Kullanılan nozulların teknik resmi	38
Şekil 5.8 : (a) Nozul tablası (b) 30° açılı nozullar	38
Şekil 5.9 : 30° açılı nozul sistemi 8kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m ³ /sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m ³ /sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=7$ m/s) ($Q=140$ m ³ /sa)	39
Şekil 5.10 : 30° açılı nozul sistemi 5 kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m ³ /sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=5$ m/s) ($Q=100$ m ³ /sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=9$ m/s) ($Q=180$ m ³ /sa)	39
Şekil 5.11 : 30° ve 45° karma açılı nozulların teknik resmi	40
Şekil 5.12 : 30° ve 45° açılı 8 adet delik açılan nozullar	40
Şekil 5.13 : 30° - 45° karma açılı nozul sistemi 5kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m ³ /sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=5$ m/s) ($Q=100$ m ³ /sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=10$ m/s) ($Q=200$ m ³ /sa)	41

Şekil 5.14 :30° - 45° karma açılı nozul sistemi 3kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m ³ /sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m ³ /sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=9$ m/s) ($Q=180$ m ³ /sa)	41
Şekil 5.15 : Kısa ve 90°'lik kanallı nozullar	42
Şekil 5.16 : Kısa nozul sistemi 1kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m ³ /sa) (b) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=5$ m/s) ($Q=100$ m ³ /sa)	42
Şekil 5.17 : Sürekli kanallı dağıtıcı.....	43
Şekil 5.18 : Sürekli kanallı dağıtıcı sistemli 3kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m ³ /sa) (b) (c) artan hava miktarı ile artan kabarcıklanmalar ($V=8$ m/s) ($Q=160$ m ³ /sa)	43
Şekil 5.19 : Sürekli kanallı dağıtıcı sistemi 1kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m ³ /sa) (b) akışkanlaşma başlangıcı ($V=3$ m/s) ($Q=60$ m ³ /sa) (c) (d) artan hava miktarı ile artan kabarcıklanmalar ($V=8$ m/s) ($Q=160$ m ³ /sa)	44
Şekil 5.20 : Sürekli kanallı dağıtıcı sistemi 1kg şarjda görülen hareketsiz kısımlar ..	44
Şekil 5.21 : Meş gaz dağıtıcı.....	45
Şekil 5.22 : Meş gaz dağıtıcılı sisteminde düzensiz akışkanlaşma (dengesiz akışkanlaşma)	45
Şekil 5.23 : 80mm çaplı 1200 mm uzunluğundaki pleksiglas soğuk akışkan yatak..	46
Şekil 5.24 : Gaz dağıtıcı sistemleri (a) Sürekli kanallı dağıtıcı (b) Meş sistemi	46
Şekil 5.25 : 1,5 kg şarjın gaz dağıtıcı olarak sürekli kanallı dağıtıcı, gaz kaynağı olarak radyal vantilatör kullanıldığı 20 m ³ /sa debi ile yapılan deneylerde akışkanlaşma	47
Şekil 5.26 : 1 kg 12 m ³ /sa debi ile yapılan deneyler (a) sabit yatak (b) (c) akışkanlaşma	48
Şekil 5.27 : 1 kg 14 m ³ /sa ile yapılan deneyler (a) sabit yatak (b) (c) akışkanlaşma ..	48
Şekil 5.28 : 1 kg 16 m ³ /sa ile yapılan deneyler (a) sabit yatak (b) (c) akışkanlaşma ..	48
Şekil 5.29 : Pleksiglas akışkan yatak üzerindeki basınç ölçüm noktaları.....	49
Şekil 5.30 : Kurulan 2-Boyutlu (2D) model	51
Şekil 5.31 : Rüzgar kutusu-yatak arası bölgenin detay meş dağılımı	52
Şekil 5.32 : Başlangıç durumunda hacim fraksiyonu	52
Şekil 5.33 : Akışkanlaşma davranışının zaman bağlı değişimi (0, 1, 2, ve 3. sn)	53
Şekil 5.34 : Zamana bağlı yüzey hız değişimi	53
Şekil 5.35 : Zamana bağlı disperse fazın akı (flux) değişimi (15. sn'den itibaren sistem rejime ulaşmıştır)	54
Şekil 5.36 : Hesaplanan sürekli fazın (gaz) zamana bağlı hızının değişimi (15. sn'de akış rejime girmektedir)	55
Şekil 5.37 : Uygulanan meş model sonucu.....	56
Şekil 5.38 : Hesaplanmış akışkanlaşma evreleri. Partiküllerin hacim fraksiyonları. ..	56
Şekil 5.39 : Akışkanlaşmanın ilerleyen safhalardaki görünümü. Partikül hacim fraksiyonu.	57
Şekil 5.40 : Akışkanlaşmanın ilk evrelerinde partikül hızı hesap sonuçları.	58
Şekil 5.41 : Akışkanlaşmanın ilerleyen evrelerinde partikül hızı hesap sonuçları. ...	58
Şekil 5.42 : Akışkan Yatak Deney Düzenegi Tasarımı	60
Şekil 5.43 : Isıtma sistemine ait 3 zon ve deney sonrası hızlı soğutmayı sağlamaya yönelik tasarlanmış açılır kapılı konstrüksiyonel fırın yapı	60
Şekil 5.44 : Sıcaklık ölçüm sistemi (Üst taraf reaktör içi alt taraf direnç tarafı olmak üzere 6 zon)	61

Şekil 5.45 : Gaz besleme, kontrol ve ölçüm sistemleri.....	61
Şekil 5.46 : Farklı kesitlerden bağlantı yerleri ve diğer görüntüler	62
Şekil 5.47 : Reaktif ve taşıyıcı gaz ön ısıtma sistemi	62
Şekil 5.48 : İmalat aşaması tamamlanmış AY ve ısıtma fırınının görüntüleri	63
Şekil 6.1 : 2/1 l/dk redükleyici/taşıyıcı oranında yapılan deney sonucu [850°C, 60 dk.].....	65
Şekil 6.2 : 3/1 l/dk redükleyici/taşıyıcı oranında yapılan deney sonucu [850°C, 60dk.].....	66
Şekil 6.3 : Orijinal Fe_xO_y teneciğinin kesit yapısı (mt : Fe_3O_4 , hm Fe_2O_3).....	67
Şekil 6.4 : Ön oksidasyon uygulanmış numunelerin redüksiyon verimleri [850°C’de 60 dk.].....	69
Şekil 6.5 : % 98 metalik demir SEM görüntüleri [–1400+850, redükleyici(H_2) /taşıyıcı gaz (N_2) oranı 3/1 l/dk, 850 °C,60 dk.].....	71
Şekil 6.6 : % 98 metalik demire sahip numunenin EDS analizi [–1400+850, redükleyici(H_2) /taşıyıcı gaz (N_2) oranı 3/1 l/dk, 850 °C, 60 dk.].....	71
Şekil 6.7 : Bu tez çalışmasında kullanılan benzer malzemeler ile gerçekleştirilen pilot boyutlu bir çalışma sonrasında kontrol edilemeyen geri oksidasyon [45]	72
Şekil 6.8 : Redüksiyon aşamasında birbirine yapışmış iki tanenin yapışma yüzeyi ara yüzey görüntüsü [850°C 3/1 l/dk.,60dk.]	72
Şekil 6.9 : Redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak redüksiyon veriminin değişimi [120dk., 16m ³ /sa.,%40 H_2].....	74
Şekil 6.10 : 500°C’ de gerçekleştirilen deney sonucunda redüklenmiş tanelere ait mikroyapı görüntüsü a)100x büyütme b)200x büyütme [16m ³ /sa., 120 dk. ve %40 H_2]	75
Şekil 6.11 : 650°C’ de gerçekleştirilen deney sonucunda redüklenmiş tanelere ait mikroyapı görüntüsü a)100x büyütme b)200x büyütme [16m ³ /sa., 120 dk. ve %40 H_2]	75
Şekil 6.12 : 725°C’ de gerçekleştirilen deney sonucunda redüklenmiş tanelere ait mikroyapı görüntüsü a)100x büyütme b)200x büyütme [16m ³ /sa., 120 dk. ve %40 H_2]	76
Şekil 6.13 : Akışkan yatakta 725°C’ de redüklenmiş yaklaşık 500 µm boyutundaki bir tanenin SEM görüntüsü [16m ³ /sa %40 H_2 120 dk.]’	76
Şekil 6.14 : 725°C’ de redüklenen tanenin dıştan merkeze doğru alınan EDS sonuçları [16 m ³ /sa 120 dk. %40 H_2]	77
Şekil 6.15 : 725°C’ de yapılan deney sonrası reaktör duvarlarına yapışan taneler [16 m ³ /sa 120 dk. %40 H_2]	78
Şekil 6.16 : 725°C’ de yapılan deney sonrası reaktörden çıkan bloklaşmış numune [16 m ³ /sa 120 dk. %40 H_2].....	78



HİDROJEN İLE REDÜKSİYONA UYGUN AKIŞKAN YATAK TASARIMI VE ÇELİK DEKAPAJ ATIKLARINDAN METALİK DEMİR ÜRETİMİ

ÖZET

Dünya genelinde gelişmesini sürdüren otomotiv, beyaz eşya ve makine sanayine paralel olarak yassı çeliklere gösterilen talep artarak devam etmektedir. Yassı çelik ürünlerin uzun ömürlü olması ve üzerine yapılacak boya işlemi gerekliliği (otomotiv, beyaz eşya gibi) nedeni ile yassı çelik ürünler genellikle sıcak daldırma galvaniz yöntemi kullanılarak üzerlerine çinko kaplama işlemi yapılarak kullanılmaktadır. Kaplama yapılacak çelik malzemenin üzerinde bulunabilen kir, yağ ve pas gibi kalıntılar yüzünden standart ve başarılı bir kaplama gerçekleştirilememektedir. Bu sebeple her kaplama prosesinde olduğu gibi, galvanizleme işleminde de çelik yüzeylerin temizlenmesi işlemi gerçekleştirilmektedir. Temizleme işleminin ardından oluşan atık asidik çözeltinin rejenerasyonu üzerinde önemle durulan bir konudur. Rejenerasyon işlemi için atık asit konsantrasyonlarına göre farklı yöntemler seçilip, uygulanabilmektedir.

Bu tez kapsamında Borçelik Çelik Sanayi Ticaret A.Ş.'nin çelik dekapaj atıklarından elde edilen FeCl_2 'ün pirometalurjik dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan Fe_xO_y 'den direkt redüksiyon yöntemi ile metalizasyon oranı yüksek metalik demir elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar döner fırın ve akışkan yataklı fırın olmak üzere iki farklı sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ülkemizde hidrojen ile çalışmaya uygun akışkan yatağın bulunmaması sebebiyle öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere akışkan yatak tasarım ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Tasarım ve imalat kısmında yardımcı olması açısından soğuk sistem çalışmaları ve modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

İlk soğuk sistem çalışmalarında 140 mm çaplı pleksiglas(görsel) akışkan yatak tasarlanıp, akışkanlaşma durumlarını kontrol edebilmek için gaz dağıtıcı olarak; farklı nozul sistemleri, sürekli kanallı gaz dağıtıcı ve meş gaz dağıtıcı sistemleri ile 8 kg, 5kg, 3kg ve 1 kg malzemeler ile denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda yeterli gaz hızının sağlanamadığı, çok yüksek gaz hızlarında bile yatak içinde hareketsiz kısımların olduğu gözlemlenmiştir.

Daha sonra 80 mm çaplı ikinci bir sistem tasarlanıp burada sürekli kanallı ve meş gaz dağıtıcı sistemleriyle denemeler yapılmıştır. Denemelerde 1,5 kg ve 1 kg numune kullanılarak akışkanlaşma koşulları takip edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 1 kg numune ile yatağın başarılı bir şekilde akışkanlaştırılması sağlanmıştır. En ideal koşulun meş sistemiyle yapılan çalışmalarda $16\text{m}^3/\text{sa.}$ debi ve 1 kg numune ile elde edildiği saptanmıştır.

Redüksiyon amaçlı akışkan yataklı simülasyonu sayısal analiz yöntemleri kullanılarak, tez kapsamında imalatı gerçekleştirilecek olan sistemi bire bir gerçekleştirmek amacıyla hazırlanmıştır. 70-100 mm çapında 1000-4500 mm boyunda reaktör temel alınmıştır. Öncelikle modelin güvenilirliğini test etmek amacıyla, uç şartlarda, yaklaşık 20 farklı reaktör boyutu denemeleri yapılmış, herhangi bir sorun tespit edilmemiştir.

Kurulan modelde öncelikle başlangıç şartları kontrol edilmiş daha sonra partikül hızları ve davranışları incelenmiştir. Sistemin rejime girdiği ana kadar hesaplamalara devam edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda optimize edilen parametrelerle Euler-Euler modeli kurulup, oda sıcaklığında ve 650°C sıcaklıkta akışkanlaşma evreleri takip edilmiştir.

Soğuk sistem ve modellemeden elde edilen bilgiler ışığında, sıcak akışkan yataklı fırın tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. İmalat sırasında akışkan yatak çalışmalarında en kritik parametrenin sıcaklık olması sebebiyle termokuplların yerleştirilmesi ve redüksiyon sonrası akışkan yatağın hızlı soğumasını sağlayabilmek amacıyla 3 zonlu ve açılır kapılı konstrüksiyonel fırın tasarlanmıştır. Ayrıca sisteme verilen gazların soğuk olmasının yaratacağı olumsuz etkiyi bertaraf etmek için ön ısıtma fırını ilave edilmiştir. Bütün çalışmalar öncesinde yüksek gaz debilerinde çalışma gerekliliği ve hidrojenin patlayıcı özelliğinden dolayı %100 sızdırmazlık kontrolleri yapılmıştır.

Demir oksit partiküllerinin redüksiyon davranışlarını gözlemleyebilmek için döner fırında 850°C' de farklı tane boyutlarında, farklı redükleyici/taşıyıcı gaz oranında denemeler gerçekleştirilmiş olup %99,9 metalizasyon sağlanmıştır.

Tasarlanıp imal edilen akışkan yatakta gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda düşük sıcaklıklarda redüksiyonun mümkün olduğu gözlemlenmiştir. 725°C' de 16 m³/sa %40 H₂ ile gerçekleştirilen deney sonucunda %86 metalizasyona ulaşılmıştır.

FLUIDIZED BED DESIGN SUITABLE FOR REDUCTION WITH HYDROGEN AND METALLIC IRON PRODUCTION FROM STEEL PICKLING WASTE

SUMMARY

Demand for flat steel is continue to increasly in parallel with the automotive, white goods and machinery industries that continue to develop worldwide. Due to the long life of flat steel products and the necessity of painting on them (automotive, white goods) flat steel products are generally used by hot dip galvanizing and zinc plating process. Residues such as dirt, oil and rust on the steel coating material, are not allow to a standard and successful coating. For this reason, as in every coating process, steel surfaces are cleaned in galvanizing process. It is an important issue on the regeneration of the waste acidic solution after the cleaning process.

Various methods can be chosen and applied according to different waste acid concentrations for regenaration process.

Within the scope of this thesis, it is aimed to obtain metallic iron with a high metallization rate by direct reduction method of Fe_xO_y which is the result of pyrometallurgical decomposition of FeCl_2 obtained from steel pickling waste of Borçelik Çelik Sanayi Ticaret A.Ş. Experimental studies were carried out using two different systems, rotary furnace and fluidized bed.

Since there is no fluidized bed suitable for working with hydrogen in our country, fluidizied bed design and manufacturing have been performed primarily for use in experimental works. Cold system studies and modeling studies have been carried out in order to assist in design and manufacturing.

In the first cold system operation, a 140 mm diameter plexiglass fluidized bed was designed different nozzle systems, continuous channel gas distributor and mesh gas distributor systems used as a gas distributor to control the fluidization conditions and experiments were made by with 8 kg, 5 kg, 3 kg and 1 kg samples.

Then a second system with 80 mm diameter was designed and tested with continuous channel and mesh gas distributor systems. Experiments were carried out using 1.5 kg and 1 kg of sample and the flow conditions were monitored. As a result of the work done, a bed of 1 kg sample was successfully fluidized. It has been determined that the most ideal condition is obtained with $16\text{m}^3/\text{h}$, 1 kg sample in the work carried out with mesh system.

The fluidized bed simulation for reduction is prepared by using numerical analysis methods to realize the system which will be manufactered within the scope of the thesis.

The simulation was carried out in reactors with a diameter of 70-100 mm and a length of 1000-4500 mm. First, in order to test the reliability of the model, about 20 different reactor sizes have been tried in extreme conditions, and no problems have been identified.

In the created model, first the initial conditions were checked, then particle velocities and behaviors were examined. The calculations have been continued until the system has entered the regime.

Euler-Euler model was established with optimized parameters according to the work done, and fluidization stages at room temperature and 650°C temperature were followed.

The design and manufacture of hot fluidized bed furnaces have been carried out in the information obtained from cold system and modeling. Because the temperature is the most critical parameter in the fluidized bed operation during the manufacturing process, a three-zone, open-door construction oven has been designed to accommodate the thermocouples and to provide rapid cooling of the fluidized bed after the reduction. In addition, a preheating oven has been added to eliminate the negative effect of the cold gases being supplied to the system. Before to doing experiments, 100% impermeability checks were made due to the necessity of operating in high gas turbines and the explosive nature of hydrogen.

In order to observe the reduction behavior of iron oxide particles, experiment were carried out in a rotary kiln at 850°C for 60 minutes, with mixed(original) and -850 + 500, -1400 +850 μm grain sizes and ratio of 2/1, 3/1, l/min used for reductant/carrier gases. and it was observed that the metallization was not stable as a result of the experiments. For this reason it is thought that the material has maghematite (magnetite + hematite) structure.

Bed formation in the fluidized bed system used in acid regeneration and the inoculant loaded into the system to grow the reaction product Fe_xO_y structure are transformed into the magnetite structure in the waiting process and / or during the grinding stages. Since the material is based on magnetite + hematite and the magnetite can not move to the grain due to the spinel structure, it causes different reduction characteristics to be observed in different grain sizes.

Reduction was performed by applying pre-oxidation treatment (to make the hematite completely out of the sample) to ensure that all materials have similarity and the same reduction characteristics on the basis of this data. The pre-oxidation process is provided in a standard electric oven, atmospheric conditions in which samples are kept at 600°C for 24 hours. After the oxidation process was applied, metallization was achieved over 95% of the samples reduced in the rotary kiln.

In the first work on the designed and builded fluid bed, a 20-minute trial was carried out at 500°C with 16m³/h flow rate 40% H₂ content in order to test systems operating status .

Subsequently, 120 minutes of experiments were carried out with 16 m³/h of 40% H₂ at 500, 575, 650 and 725°C, respectively. It has been observed that reductions at low temperatures are possible as a result of the experiments carried out.

Cooling to room temperature was carried out at 650°C. However, it was observed that the sample removed from the reactor was oxidized back very quickly and the material was pyrophoric and therefore a longer cooling process was required.

After the experiment performed at 725°C, it was observed that the granules started to stick to each other and to the furnace walls. Last experiment done at 725°C because the progress of adherent adversely affect the fluidized bed parameters.

It has been observed that the reduction progresses topochemically in the experiments performed. Experiments with 16 m³/h, 120 min., 40% H₂ at 725°C achieved 86% metallisation and reduction was observed in all grains.



1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya üzerinde gelişen otomotiv, beyaz eşya ve makine sanayi paralelinde yassı çeliklere olan talep her geçen gün artarak devam etmektedir. Yassı çelik ürünlerin uzun ömürlü olması ve üzerine yapılacak boya işlemi gerekliliği (otomotiv, beyaz eşya gibi) nedeni ile yassı çelik ürünler genellikle sıcak daldırma galvaniz yöntemi kullanılarak üzerlerine çinko kaplama işlemi yapılarak kullanılmaktadır. Kaplama yapılacak çelik malzemenin üzerinde bulunabilen kir, yağ ve pas gibi kalıntılar yüzünden standart ve başarılı bir kaplama gerçekleştirilememektedir. Bu sebeple her kaplama prosesinde olduğu gibi, galvanizleme işlemi öncesinde çelik yüzeylerin asidik çözeltilerde temizlenmesi gerçekleştirilmektedir.

Asidik yüzey temizleme işlemi olarak bilinen dekapaj işlemi, çeliğe daha temiz bir yüzey kazandırmak için yapılan bir işlemdir. Dekapaj işlemi çeliğin yüzeyinde oluşan oksit tabakasını bir asit banyosunda (HCl , H_2SO_4) temizleme işlemidir. Eskiden demir çelik sektöründe dekapaj işlemi için H_2SO_4 banyoları kullanılırken 1964 yılından günümüze daha hızlı sonuç alınması, ekonomik olması, kaliteli ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmesi, rejenerasyonunun daha kolay olması gibi sebeplerden dolayı HCl çözeltileri kullanılmaktadır [1].

Kullanılmış dekapaj atık çözeltilerinin geri dönüşümü için kullanılan pek çok yöntem mevcuttur. Kullanılan yöntemler sonucunda atık çözeltilerden elde edilen ürünlerin tekrardan dekapaj banyosuna geri beslenip beslenemeyeceği kullanılan asit türüne, bileşimine ve konsantrasyonu gibi etmenlere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ülkemizde ki işletmelerde uygulanacak çürük asit değerlendirme yöntemleri yer problemine bağlı olarak tercihler yapılmaktadır. Ülkemizde en önemli problem küçük ve orta ölçekli işletmelerimizin geri kazanım yerine genellikle bertaraf yöntemini tercih etmeleridir [1].

Bu tez kapsamında Borçelik Çelik Sanayi Ticaret A.Ş.'nin çelik dekapaj atıklarından elde edilen $FeCl_2$ 'ün pirometalurjik dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan Fe_xO_y 'den direkt redüksiyon yöntemi ile metalizasyon oranı yüksek metalik demir elde edilmesi

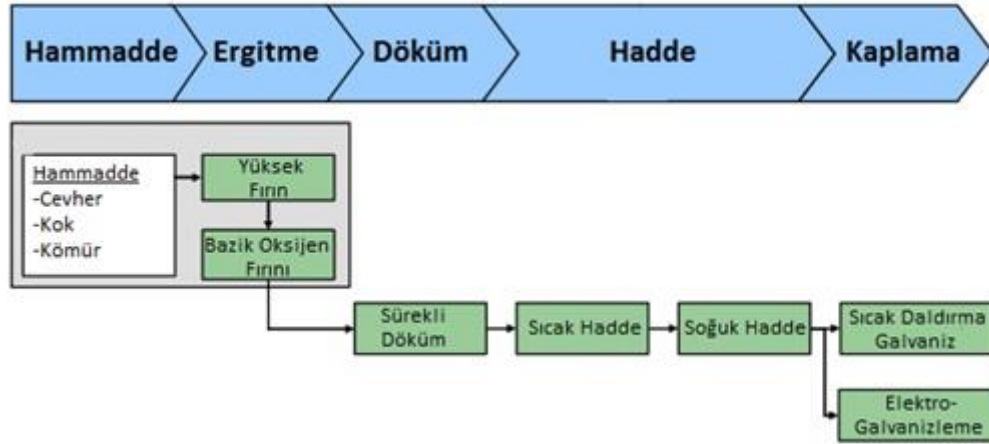
amaçlanmıştır. Ülkemizde kurulu hidrojen redüksiyonu ile çalışan akışkan yatak olmadığından dolayı, tez çalışması hidrojen redüksiyonu uygulanacak bir akışkan yatak tasarımı ve imalatı ile atık dekapaj çözeltilerinden termel bozunum ile elde edilen Fe_xO_y bileşiklerinin bu fırında redüksiyonu üzerine gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon deneyleri döner fırın ve akışkan yataklı fırın olmak üzere iki farklı sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



2. YASSI ÇELİK ÜRETİMİ ve GALVANİZLEME

2.1 Yassı Çelik Üretimi

Yüksek fırında üretilen sıvı ham demir cüruftan arındırılıp kükürt giderme işlemi yapıldıktan sonra çelikhaneye alınır. Çelikhanede saf oksijen üflenerek sıvı ham demirdeki karbon oranı düşürülür. Böylelikle sıvı ham demir sıvı çeliğe dönüştürülmüş olur. Üretilen sıvı çelik sürekli döküm tesislerinde kalıplara dökülerek yarı mamul olan slab veya kütük elde edilir. Elde edilen kütükler kangal haddehanelerine slablar ise sıcak haddehanelere gönderilir. Kütükten uzun ürün olan kangal, slabtıan yassı sıcak ürünler olan bobin ve levha üretilir. Bobinler soğuk haddehanede (oda sıcaklığı) haddelenip daha ince hale getirilerek soğuk ürün elde edilmektedir [2]. Yassı çeliğe ait genel bir akım şeması Şekil 2.1’ de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Yassı çelik üretim şeması [3]

2.2 Galvanizleme

Galvanizleme, demir-çelik malzemeyi korozyondan korumak ve ömrünü artırmak amacıyla yüzeyinin çinko ile kaplanması işlemidir. Çinkonun yüzeye kaplanması işleminde; elektrolitik kaplama, sıcak daldırma yolu ile galvanizleme, termal sprey, difüzyon (sherardizing) ve mekanik kaplama yöntemleri kullanılmaktadır [4-6].

Çinko kaplamada kullanılan yöntemler Çizelge 2.1’ de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Çinko kaplama yöntemleri [4].

Çinko Kaplama Yöntemi	Elektrolitik Kaplama	Termal Sprey	Sıcak Daldırma Galvaniz	Difüzyon (Sherardizing)	Mekanik Kaplama
Kaplama Kalınlığı [μm]	20'ye kadar	80-250	35-250	10-45	15'e kadar
Mekanik Direnç	İyi	İyi	Si < %0.03 için Çok iyi, %0.03<Si<0.12 ve Si>%0.25 için düşük	Çok iyi	Düşük
Faydalar	Düzdün bir görünüm, kusursuzluk	Parça boyutlarının sınırlama olmaksızın kontrol imkânı, hidrojen kırılabilirliği riskinin olmaması	Yüzeylerin metalurjik bağla bağlanması, Yüksek verimlilik ve iyi ekonomi, iç yüzeylerin kaplanması	Geometrisini muhafaza etmesi, hidrojen kırılabilirliği riskinin olmaması	Geometrisini muhafaza etmesi, hidrojen kırılabilirliği riskinin olmaması
Dezavantajlar	Hidrojen kırılabilirliği, iç yüzeylerin kaplanmasında problem	Kaplama gözenekli ve kapatıcı uygulaması gerektirir, yalnızca dış yüzeyleri kaplama	Heterojen bir görünüm, kaplama kalınlığı ve pürüzlülükte yüksek değişim, geometri değişimi	Düşük verimlilik, yüksek enerji talepleri	Düşük yapışma, anti-korozyon koruması için yetersiz kalınlık
Uygulama	Bağlantı elemanları, makine mühendisliği uygulamaları	Çelik yapılar	Küçük parçalardan çelik yapılara geniş uygulama alanı	Ağır hizmet uygulamaları için bağlantı elemanları	Dahili durumlarda hafif hizmet uygulamaları
Görünüm	Hafif parlak mat	Açık mat	Hafif parlak koyu mat	Koyu mat	Açık mat

Yassı çelik ürünlerin yüzeyinin korunması için endüstriyel olarak en çok kullanılan yöntem sıcak daldırma galvaniz yöntemidir. Sıcak daldırma galvanizleme, çinko eriyik içine daldırılan çelik parçalar üzerinde çinko alaşımlı bir kaplama yapma işlemidir. Bu işlem, kompleks bir dizi difüzyon prosesi, temel metalurjik reaksiyonlar ve termodinamik dönüşümler içerir. Başarılı bir galvanizlemenin ön koşulu çelik parçanın çinko eriyiği ile mükemmel bir şekilde ıslatılmasıdır. Bu nedenle, galvanize edilmek üzere tasarlanan parçalar, iyi bir kaplama yüzeyi elde etmek için galvanizleme işleminden önce yüzeylerinin çok iyi temizlenmesi gereklidir [4].

2.3 Yüzey Temizleme İşlemleri (Dekapaj)

Kaplama yapılacak çelik malzemenin üzerinde bulunabilen yağ, kir ve pas yüzünden düzgün bir kaplama yapılamaz. Bu nedenle çelik yüzeyin temizlenmesi zorunludur. Galvaniz sektöründe asitle yapılan bu temizleme işlemine Pickling veya Dekapaj denilmektedir. Dekapaj sonrasında elde edilen çelik daha temiz ve standart bir yüzeye sahiptir. Dekapaj işleminde geçmişte yaygın olarak sülfürik asit banyoları kullanılmaktayken 1964'ten sonra hidroklorik asit banyoları da kullanılmaya başlanmıştır. HCl asit banyolarının tercih edilmesinde; daha çabuk sonuç alınması, kaliteli ve homojen yüzey elde edilmesi, düşük asit tüketimi ve rejenerasyonun daha kolay olması gibi sebepler etkili olmuştur [1].

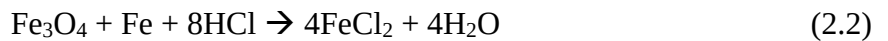
Avrupa ve uluslararası standartlara göre atık metal ve asit konsantrasyonları kesinlikle sınırlı seviyede bulunması gereklidir. Atığın nötralizasyonundan sonra izin verilen değer 2 mg/dm³ Zn, 10 mg/dm³ Fe, 1 g/dm³ Cl⁻, pH 6-9'dur. Bu nedenle dekapaj çözeltilerinin rejenerasyonu hem çevre korunumu açısından hem de ekonomik açıdan önem teşkil etmektedir [7].

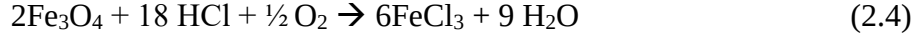
2.3.1 Dekapaj atık çözeltilerinin bertarafı ve değerlendirme yöntemleri

Asit ve demir iyonları konsantrasyonlarının çok geniş bir aralıkta olması çürük asit rejenerasyon için tek bir evrensel yöntemi seçimi yapmayı zorlaştırmaktadır. Asitlerin geri kazanımı, ekonomik açıdan çok önemli bir konudur ve dekapaj atıklarından elde edilen çürük asidin rejenerasyonu üzerinde ki araştırmalar hala incelenmekte ve geliştirilmektedir [7].

Günümüzde galvanizli saçların ve alaşımsız çeliklerin yüzey temizliği için uygulanan dekapaj işleminde ağırlıklı olarak HCl kullanılmaktadır. Dekapaj sonrası açığa çıkan çözelti serbest hidroklorik asit, bir miktar çinko ve demirce zengin bir içeriğe sahiptir.

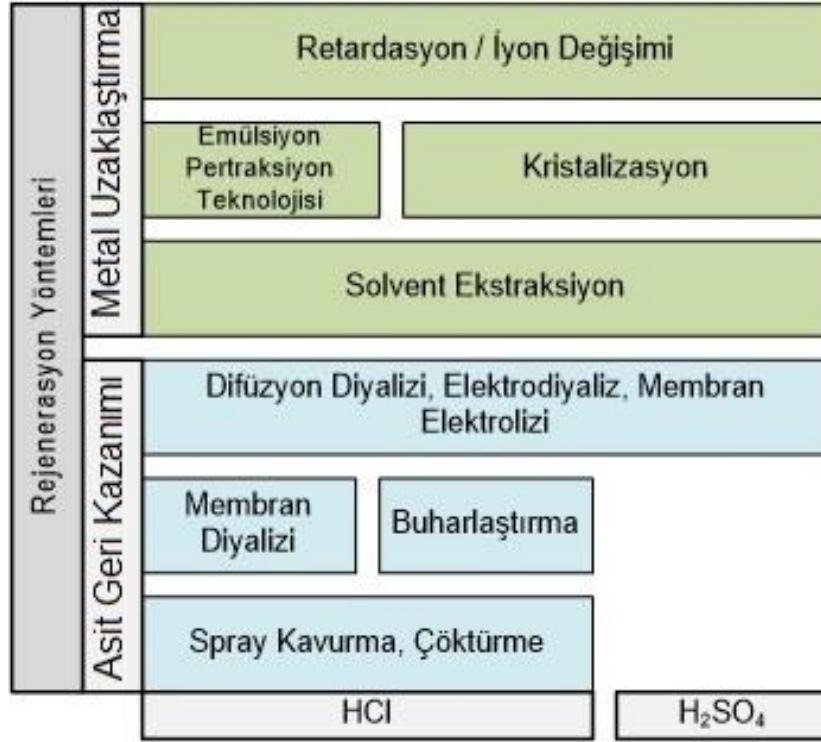
Dekapaj işlemlerinde (HCl ile) oluşan demir oksit farklılık göstermesinden dolayı gerçekleşen reaksiyonlarda farklılık göstermektedir. Aşağıda verilen reaksiyonlar (reaksiyon 2.1 – 2.5) eşliğinde oksit tabakası yüzeylerden temizlenmektedir [1,8].





Kullanılmış dekapaj çözeltilerinin geri dönüşümü uygulanan sistem pratiği açısından iki sınıfa ayrılmaktadır. İlki sadece asit geri dönüşümü için uygulanan elektrodializ, membran distilasyon, buharlaştırma ve spreycavurma yöntemlerdir. İkinci grup ise hem asidin geri kazanılmasını hem de çözünmüş metallerin uzaklaştırılmasını sağlayan solvent ekstraksiyon, retordasyon, iyon değiştirme ve kristalizasyon gibi yöntemlerdir. Metallerin uzaklaştırılması ve asitlerin geri kazanılması hem çevre koruma hem de ekonomik açıdan çok önemli bir konudur [1,7].

Şekil 2.2’ de dekapaj atık çözeltilerinin geri dönüşümü için kullanılan yöntemler verilmiştir.



Şekil 2.2 : Dekapaj atık çözeltilerinin geri dönüşümü için kullanılan genel yöntemler [1,7]

2.3.1.1 Asit geri kazanım yöntemleri

Atık çözeltilerden HCl geri kazanımı için kullanılan spreycavurma yönteminde (Ruthner prosesi), akışkan yatakta 800° C hidroklorik asit buharlaştırılır ve demir oksitler sürekli olarak granüler halde elde edilir. Gaz soğutmanın ardından HCl 200 g/dm³ e kondanse edilir. Bu asit dekapaj banyosuna geri beslenirken Fe₂O₃ sürekli

granüler halde elde edilmeye devam edilir ve primer demir çelik sektöründe kullanılabilir. Bu pirometalurjik yöntem çevre için dost canlısı değildir, enerji tüketimi ve proses çözeltisinin $0,5 \text{ g/dm}^3$ ten fazla Zn (II) içermesi durumunda kullanımına izin verilmemektedir. $0,5 \text{ g/dm}^3$ ten fazla Zn (II) içermesi durumunda buharlaşan çinkonun fırın duvarlarına yapışarak prosese zarar vermesi söz konusudur [9,10].

Sıcak daldırma galvaniz yapan küçük işletmelerin birçoğu asit geri kazanımı için kireç veya NaOH ile nötralizasyon yöntemini kullanmaktadır. Bu yöntemde karmaşık sistemlere gerek duyulmamasından dolayı diğer yöntemlere göre basit bir bertaraf yöntemidir. Ancak çok fazla kimyasal tüketimi mevcuttur ve nötralizasyon + sedimentasyondan sonra demir hidroksit ve çinko hidroksit çökeltileri süzülür ve bir depolama sahasında toplanır. Bu prosesin temel dezavantajı, depolama sahalarının maliyetidir. Ayrıca Fe ve Zn hidroksitlerin ve nötr tuzların karışımından herhangi bir seçici geri kazanım mümkün değildir. Ek olarak çok yüksek klorür içeriği nedeniyle tehlikeli atık sınıfında yer alır ve stabil bir bileşim değildir ve açıkta depolanmasına izin verilmemektedir [7,9].

Benzer problem farklı çinko konsantrasyonlarıyla kirlenmiş tuz fraksiyonlarının buharlaştırma yönteminde de görülmektedir. Bu asit geri kazanım yöntemine izin verilmesine rağmen yüksek yatırım ve işletme maliyeti vardır [7,9].

HCl' i geri kazanmak için difüzyon diyalizi ve membran distilasyonu gibi bazı membran teknikleri önerilmiştir. Her iki proses de bir membrandan karşı-iyon taşınması ve metal tuzlarının tutulması nedeniyle asit geri kazanımı sağlar. Bir zarın iki yüzü arasındaki asidin kimyasal aktivitesindeki fark, difüzyon diyalizi için bir itici güçtür. Membran distilasyonu, sıcaklığa ve membrana komşu tabakaların bileşiminden kaynaklanan kısmi bir basınç farkıyla yürütülür. Difüzyon diyalizi, en ucuz membran tekniklerinden biri olmasına rağmen, sadece Fe (II)' yi Zn (II)' den ayırmayı mümkün kılar. Bu yöntemle geri kazanılan HCl, asit ile birlikte taşınan Zn (II) ile kontamine olur. Membran distilasyonu, difüzyon diyalizinden daha fazla enerji tüketir, ancak HCl' nin geri kazanımı, atık suyun nötralizasyonu için kullanılan alkol tüketiminin azalması ve toksik metallerin ayrılması gibi ekonomik ve çevresel yararlar sağlar. Ne yazık ki, bu metotla metal iyonlarını filtre edilemeyen kısımdan geri kazanmak mümkün değildir. Sözü edilen dezavantajlara rağmen endüstride kullanılabilecek ileriye dönük bir teknik olarak kabul edilmektedir [7,9,10].

2.3.1.2 Asit geri kazanım ve metal uzaklaştırma yöntemleri

Dünya üzerinde metal tuzlarını da geri kazandıran dekapaj atık çözeltilerin rejenerasyon yöntemlerinden en ekonomik ve endüstride kullanılabilir en iyi teknikleri (BAT) araştırılmaktadır. Saf tuzların ayrılması, iyon değişim reçineleri ile mümkündür. Güçlü bazik anyon değiştiricileri, daha sonra suyla yıkanan metal klorokompleksleri tutmak için kullanılır. Bu yöntem, Fe iyonlarını hem Zn (II) hem de HCl' den ayırmayı sağlar. Böylece ürün olarak üç çözelti elde edilir: çinko klorür, demir klorür ve HCl. Yöntem, sırasıyla çinko ve demir için 1 ve 5 g / dm³'ü geçmeyen dekapaj atık çözeltilerindeki metal konsantrasyonu ile sınırlıdır. Ek olarak, çinko klorür çözeltisi çok seyreltilir ve daha fazla kullanılmadan önce konsantre edilmelidir (örneğin, akışkan banyoda, ZnCl₂ üretimi için). O zaman, daha büyük hacimlerde reçinelerin gerekli olması nedeniyle, dekapaj atık çözeltilerinde artan çinko konsantrasyonu ile yatırım maliyetleri de artmaktadır. Öte yandan, anyon değiştirme reçineleri asitin bir kolona tutulduğu asit retardasyon sistemlerinde uygulanabilir ve metal tuzları reçine yatağından geçer ve önce kolondan çıkarılır. Bu yöntemin başlıca dezavantajları zayıf seçicilik ve atık çözeltilerin seyreltilmesidir [7,9].

Solvent ekstraksiyon yöntemi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup çözelti içerisindeki metal iyonların organik (ekstrant) yardımıyla sıyrılarak ortamdan ayırıştırma işlemidir. Bu yöntemde demir ve çinko iyonları içeren dekapaj atık çözeltilerinden selektif olarak uzaklaştırılıp hem metal tuzlarını hemde asidin geri kazanımı sağlanmaktadır. Yöntemin uygulanma amacı; ekonomik açıdan avantajlı demire göre daha yüksek getirisi olan çinko konsantrasyonun daha yüksek olduğu dekapaj atık çözeltileridir. Bu nedenle genellikle dekapaj atık çözeltilerden Zn (II) iyonlarının selektif olarak geri kazanımında tercih edilmektedir. Kullanılan organik esaslı ekstrantların gelişmesiyle bu konuda yapılan çalışmalarda devam etmektedir. Bu yöntemin dezavantajı kullanılan asit çözeltisindeki serbest asit konsantrasyonun nötr koşullara yaklaştırılması gerekliliğidir. Yüksek hızlı üretim yapan işletmelerde nötr koşullara yaklaştıkça azalan çözme hızı sebebiyle tercih edilmemektedir [7,9,10].

Kristalizasyon yöntemi ile atık çözelti geri kazanımı 1900' lü yıllarda H₂SO₄ geri dönüşümü için endüstriyel olarak uygulanmaya başlanmıştır. H₂SO₄ atık çözeltisi kontrollü bir ortamda yada katalizatörlerle çözeltinin soğutulup demir iyonlarının çözünürlüğünü azalmasından yararlanarak demir sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O)

çöktürülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem işlem öncesi veya sonrasında ilave işlem gerekliliğinden çoğu araştırmalarda kompleks proseslerin bir adımı olarak kullanılmaktadır. Bu prosesin dezavantajı oluşan sülfatlı metal tuzlarının geri kazanımının zor olması, ağır metal iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılma zorluğu, enerji tüketimi ve yatırım maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu sebeplerden dolayı üreticiler genellikle yatırım maliyeti daha ucuz ve daha kolay olan yöntemlere yönelmektedirler [7,9].

Dekapaj sonrası oluşan atık asidik çözeltinin rejenerasyon yöntemleri, avantaj/dezavantajları Çizelge 2.2’ de topluca verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Çürük asit rejenerasyon yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları / dezavantajları [1].

YÖNTEM	DEKAPAJ ÇÖZELTİ TİPİ	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Spray Kavurma	HCl, Fe, Zn HNO ₃ , HF, Fe (III)	Büyük miktarda dekapaj çözeltileri için uygundur. Atık su ve çamur miktarı minimize edilmektedir. Nötralizasyon maliyetinin olmaması ve geri kazanılan asidin değeri proses maliyetini karşılamaktadır. Endüstriyel olarak uygulanabilmektedir.	Zn (II) iyonlarının konsantrasyonu prosesi sınırlandırmaktadır. Yüksek proses maliyetine sahiptir. Temiz su ve enerji tüketimi yüksektir. Kompleks donanım ve tasarımlar gerektirmektedir. Yüksek NO _x salınımına neden olur.
Çöktürme / Nötralizasyon	HCl, Fe, Zn HNO ₃ / HF	Düşük proses maliyetine sahiptir. Asidik atık çözelti dışında, nötrale edilmiş atık çamur oluşmaktadır. Basit ekipmanlarla kolayca uygulanabilmektedir. Küçük ölçekli tesislerde de uygulanabilmektedir.	Kimyasal tüketimi fazladır. Yüksek klor içerikli tehlikeli çökeltiler oluşmaktadır. Asit geri dönüşümü yapılamamaktadır. Oluşan çamurun depolanması maliyetlidir. Azot içeriği yüksektir.
Buharlaştırma	HNO ₃ / HF	HNO ₃ ve HF geri kazanımı mümkündür. Temiz asit tüketimini düşürmektedir. Asit karışımı içerisinde flor ve nitrat içeriğinde çok küçük değişiklikler olmaktadır. Oluşan atık su , nitrat içermemektedir. Toz emisyonu yoktur. Endüstriyel olarak uygulanabilmektedir.	Metaller nötrale edilmekte ve tehlikeli çökeltiler oluşturmaktadır. Yatırım ve proses maliyeti oldukça yüksektir. Enerji tüketimi yüksektir. İlave asit (H ₂ SO ₄) kullanımı gerektirmektedir.

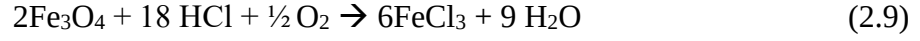
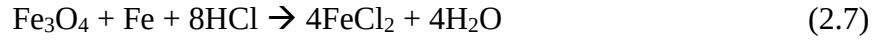
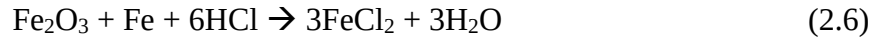
Çizelge 2.2 (devam) : Çürük asit rejenerasyon yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları / dezavantajları [1].

YÖNTEM	DEKAPAJ ÇÖZELTİ TİPİ	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Retardasyon / İyon Değiştirme	HCl, Fe, Zn HNO ₃ , HF, Fe (III)	Zn içeriği reçinelerde efektif şekilde tutulmaktadır. Çinko ve demirin selektif olarak ayrımı mümkündür. Düşük proses maliyetine sahiptir. Ufak ölçekli ekipmanlar ile uygulanabilmektedir. Endüstriyel olarak uygulanabilmektedir.	Büyük hacimde atık oluşumuna neden olur. Metal tuzlarının seyreltik çözeltileri oluşmaktadır. Temiz su tüketimi yüksektir.
Solvent Ekstraksiyon	HCl, Zn, Fe HNO ₃ , HF, Fe (III) H ₂ SO ₄ , Fe (III)	Kompakt ekipmanlar kullanılarak yüksek verim elde etmek mümkündür. Çinko ve demirin selektif olarak ayrımı mümkündür. Kapalı devre kontinü proses tasarımı mümkündür. Ürün olarak temiz ve değerli çözeltiler elde edilebilmektedir. Sadece fiziksel ayırım mümkündür. Geri kazanılan asidin dekapaj işlemine geri beslenmesi mümkündür. Toksik içeriği fazla ve yüksek hacimli çözeltiler geri kazanılabilmektedir.	Sıvı fazda organik empürite değeri ve ekstraktant kaybı yüksektir. Empüritelerin giderilmesi için toplayıcı bir ön işlem gerektirmektedir. Zn içeriği ile orantılı olarak proses maliyeti de artış göstermektedir. Uzun süreli çalışıldığında üçüncü bir ek faz oluşumu riski vardır. Sıyırma sonrası faz ayrımında problemler mevcuttur. Seyreltik sıyırma çözeltileri için ek işlemlere gerek duyulabilmektedir.
Kristalizasyon	HF, HNO ₃ , Fe, Cr Ni H ₂ SO ₄ , Fe	Düşük proses maliyetine sahiptir. Atık bertarafı gerekliliğinin diğer yöntemlere göre az olması. Toplam metal içeriği geri dönüştürülebilir halde kazanılabilmektedir. Geri kazanılan HNO ₃ / HF karışımının dekapaj işlemine devridaimi mümkündür. Temiz asit tüketimini düşürmektedir.	Tasfiye edilen asit çözeltileri yüksek oranda Ni içermektedir. Kristalizatörün içerisinde tufal oluşma riski vardır. Gaz salınımı yüksektir. Enerji tüketimi yüksektir.

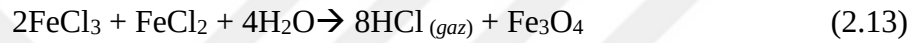
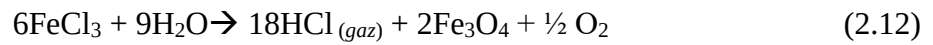
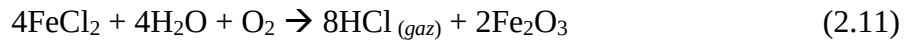
2.4 Fe_xO_y'den Direkt Redüksiyonla Demir Üretimi

Deneyisel çalışmalar öncesinde termodinamik olarak hidrojen ile Fe_xO_y bileşiklerinin redüksiyon olasılıkları incelenmiştir. Fe_xO_y bileşiğinde x ve y katsayıları çözme işleminde gerçekleşen reaksiyonlar ve akışkan yatakta termal parçalamada oluşan oksidan koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Dekapaj işleminde gerçekleşen reaksiyonlar:



Termal dekompozisyon esnasında gerçekleşen reaksiyonlar ise şunlardır:



Bu reaksiyonlar uyarınca oluşan yapının karışık oksit (Fe_xO_y) olması doğal bir sonuçtur.

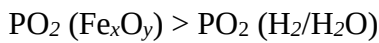
Deneyisel çalışmalarda Borçelik Çelik Sanayi Ticaret A.Ş'nin çelik dekapaj atıklarından elde edilen FeCl_2 'ün pirometalurjik dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan demir oksitler (Fe_xO_y) kullanılmıştır.

2.4.1 Direkt redüksiyon prensibi

Demir oksitten ergime noktası altında ki bir sıcaklıkta redüksiyon yoluyla katı halde metalik demir elde edilmesi işlemine direkt redüksiyon (DR), elde edilen metalik demire de direkt redüklenmiş demir denilmektedir [11,12].

2.4.1.1 Fe_xO_y yapısının redüksiyonun termodinamiği

Demir oksitlerin H_2 ile redüklenmesi gaz fazındaki oksijen kısmi basıncının, demir oksitlerin oksijen kısmi basıncından düşük olmasına bağlıdır.



Demir oksitlerin hematitten itibaren H_2 ile redüksiyonunda reaksiyon ürünü su buharı olduğundan, termodinamik reaksiyonda gaz karışımı olarak $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ alınmalıdır. Bu durumda redüksiyon, üç aşamada gerçekleşir.





Toplam reaksiyon:

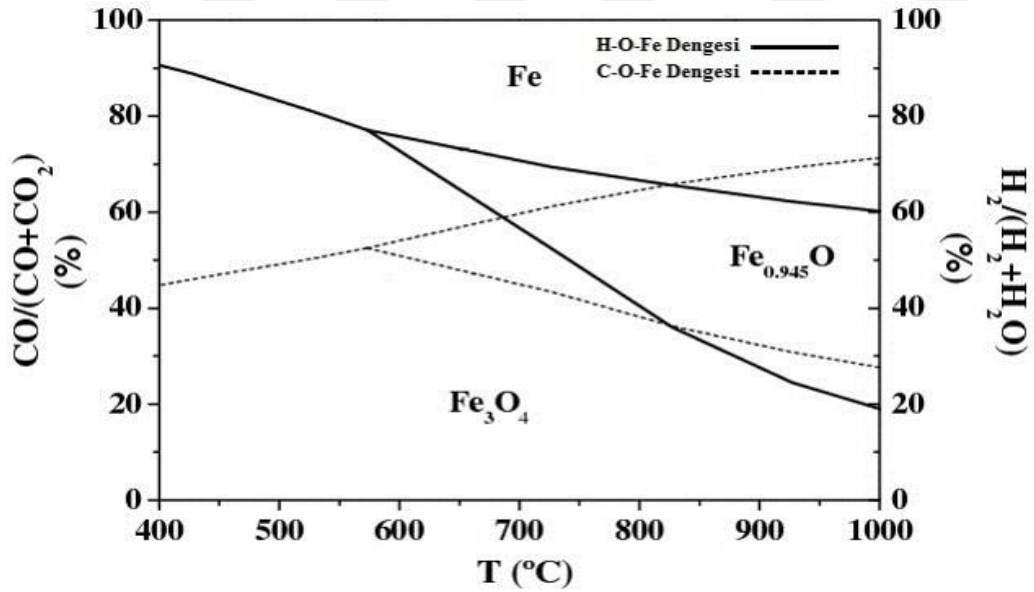


Redüksiyon işleminde gerekli olan redükleyici olarak karbon (C) ve/veya karbon monoksit (CO) gazı da kullanılabilir. Bu durumda reaksiyon Boudouard reaksiyonu olarak bilinir.



$K_p = P^2_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} \times a_C$ şeklindedir ve $a_C = 1$ alındığında kısmi basınçlar cinsinden; $K_p = P^2_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}$ olacaktır.

Şekil 2.4' te gösterilen Bauer- Glässner diyagramı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak demir ve oksitleriyle dengede olan gazların kısmi basınçlarını göstermektedir.



Şekil 2.3 : Bauer-Glaessner diyagramı [13]

Şekil 2.3' de demir oksitlerin bir CO/CO₂ veya H₂/H₂O gaz karışımının kısmi sıcaklıklarda redüklenme özellikleri [$\text{Fe}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 \rightarrow x\text{Fe} + y\text{H}_2\text{O}$] görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta hidrojenin redüksiyon kabiliyeti karbonun (C/CO) redüksiyon kabiliyetinden daha yüksektir. Hidrojen ile redüklenme işleminde 700°C' den düşük sıcaklıklarda daha yüksek bir hidrojen gazı kısmi basıncı

gerekmektedir, bununla beraber daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında daha az bir hidrojen ile daha kolay demir oksit-metalik demir redüksiyonu gerçekleşebilmektedir. Burada önemle belirtilmesi gereken diğer bir nokta hematitin grafiklerde yer almamasıdır. Bu durum literatürdeki grafiklerde de benzer şekildedir. Hematitin manyetite dönüşümü son derece kolaydır ve çok düşük redükten kısmi basınçlarında bile redüksiyon gerçekleşebilmektedir. Manyetit sahip olduğu spinal yapısı ve dolayısıyla güçlü bağlar sebebiyle redüksiyonu zor olan bir oksit bileşiktir. Deneyler kapsamında hammadde maghematit esaslı olup nispeten zor bir redüksiyon reaksiyonu beklenmektedir. Artan sıcaklık reaksiyonun kolaylaşmasını sağlamaktadır ancak bu durum özellikle FeO (Wüstit) fazının kolay sinterlenmesine neden olmaktadır. Bu aşamanın hızlı geçilmesi için hidrojen büyük önem taşımaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile manyetit – wüstit dönüşümü hidrojen ortamında kolaylaşırken karbonmonoksit ortamında nispeten zorlaşmaktadır. Bu durum da deneyler kapsamında hidrojen ile çalışmanın bir diğer gerekçesidir.

2.4.1.2 Fe_xO_y yapısının redüksiyonunun kinetiği

Demir oksitten demir eldesi şu adımlarla gerçekleşir: Hematitten (Fe₂O₃) manyetite (Fe₃O₄) dönüşür, ardından wüstite (FeO) son olarak demire (Fe) dönüşmektedir [14].

Demir oksit redüksiyon işlemi aşağıdaki temel adımlardan oluşur: [14,15]

- Gaz formundaki reaktanların demir cevheri partikülünün dış yüzeyine taşınımı
- Gaz reaktanların boşluklardan iç yüzeye difüzyonu
- Demir cevherinin redüksiyonu
- Ürünlerin partikül üstündeki gözeneklerden dış yüzeye difüzyonu
- Ürünlerin dış yüzeyden difüzyonu

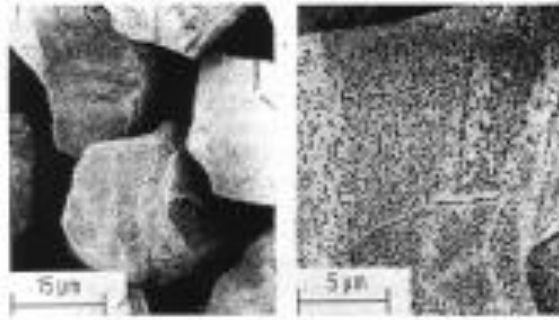
Demir oksitin redüksiyon sırasında demir oksitin sinterlenmesi ve kafes yapısındaki oksijen konsantrasyonu değişimi nedeniyle hacim değişimi görülür. Hekzagonal kafes yapısına sahip hematit, kübik kafes yapısına sahip manyetite dönüştüğünde hacim artar ve ferrit oksit kristallerin sıklığı zayıflar ve çok sayıda çatlak oluşur (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5). Hematitten manyetite çok hızlı gerçekleşen redüksiyon 2 fazın önemli farklı redüksiyon hızları takip eder. Redüksiyon esnasında wüstitin yüzey yapısı daha gözenekli hale gelir (Şekil 2.6). Hematitten demire redüksiyon gerçekleştiğinde yüzey yapısı wüstit yüzey yapısından çok daha porozlu bir hale gelir (Şekil 2.7) [14].



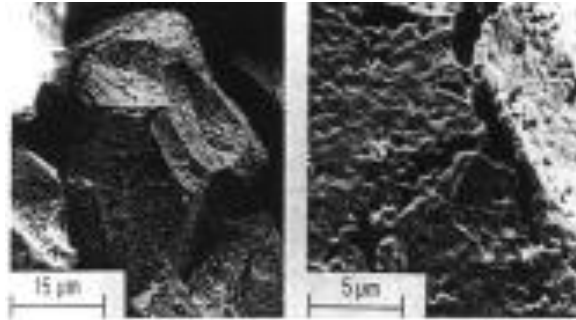
Şekil 2.4 : Hematit [14]



Şekil 2.5 : Hematitten redüksiyon sonucu oluşan manyetit yapısı [14]



Şekil 2.6 : Hematitten redüksiyon sonucu oluşan wüstit yapısı [14]



Şekil 2.7 : Hematitten redüksiyon sonucu oluşan demir yapısı [14]

Oksit fazın yoğun olması durumunda reaksiyon merkezde hematit üstünde manyetit, wüstit ve demir sıralamasında topokimyasal bir yapı formunda olur. Bu durumda tabakalardan biri veya daha fazlası (genellikle manyetit) çok yoğun ve kompakttır.

İstenen reaksiyon ara yüzeyine CO ve H₂ geçişine izin vermeyerek daha fazla redüklenmeye engel olur [12].

2.4.2 Direkt redüklenmiş demir üretim yöntemleri

Dünya üzerinde kok üretimine elverişli kömürün azalması, geleneksel entegre demir - çelik tesislerinin uzun kurulum süresi ve maliyetleri, hurda fiyatlarının artması, yüksek fırın sürecinde kullanıma uygun olmayan cevherler ve koklaşmayan kömür gibi sebepler insanlığı çelik üretiminde yeni teknoloji arayışına itmiştir. Bilim insanları bu konu üzerinde çok fazla araştırma yapmış ve yapmaya devam etmektedir. Araştırmalara en çok konu olan kısım ise Direkt İndirgeme (DR) teknolojisidir [11,15,16].

DR prosesi ile elde edilen ürünlerin (DRI) elektrik ark fırınlarında kullanımının artması, hurdaya nazaran içerdiği iz elementlerinin az olması, birçok ülkenin ucuz doğalgaza ve zengin demir cevherlerine ulaşabilmesi ve koklaşmayan kömürün kullanılabilmesi gibi imkanlar bu prosesin hızla gelişmesine yol açmıştır [11].

Direkt redüklenmiş demir (DRI) üretimi kullanılan redükleyici türüne bağlı olarak gaz redükleyici ve katı redükleyici kullanılan yöntemler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır [11,15,16].

Direkt redüklenmiş demir üretiminde kullanılan prosesler Çizelge 2.3’ de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Direkt redüklenmiş demir üretim prosesleri [15,16].

Redüktan	Reaktör Tipi	Prosesler
Gaz	Dikey Şaft	Midrex, Hyl III ve IV,
	Akışkan Yatak	FIOR, Finmet,
	Döner Fırın	Circored, Iron Carbide
Katı	Döner Hazneli	SL/RN, CODIR
	Akışkan Yatak	FASTMET
		Circofer

2.4.2.1 Gaz redükleyici kullanılan yöntemler

Redükleyici olarak genellikle H₂ ve CO’ in ayrı ayrı veya beraber kullanıldığı bu yöntemde en çok dikey şaft fırını ve akışkan yatak teknolojileri üzerine çalışmalar

mevcuttur. Dünya DRI üretiminin yaklaşık %80' i gaz redükleyici kullanılan yöntemlerle yapılmaktadır [15]. Proseslerin kolay gerçekleşmesi kontrolünün kolay olması gibi nedenlerden dolayı ağırlıklı olarak DRI üretimi gaz redükleyici kullanılarak yapılmaktadır.

Gaz redükleyici kullanımında en çok tercih edilen proses Midrex prosesidir. Bir şaft fırınında pelet veya yığın şeklindeki cevherlerin % 95 oranında H₂ ve CO içeren gaz karışımıyla karşı akış yaparak, fırının üstünden beslenen cevherler yerçekimi etkisiyle fırın tabanına ilerlerken alt taraftan verilen gazlarla tepkimeye girerek fırın tabanına ulaşır. Beslenen cevher fırın içinde ön ısıtma, redüksiyon ve soğutma olmak üzere üç aşamadan geçer. Bu proste tepkimeler sonucunda harcanan gazlar zenginleştirilerek tekrar sisteme geri beslenmektedir. Enerji veriminin çok yüksek olması bu prosesin en önemli seçim kriteridir [11,12,15,17].

Başlangıçta Meksika'da geliştirilen HyL prosesi sonradan İtalyan teknoloji şirketi Tenova tarafından alınıp ENERGIRON olarak anılmaya başlanmıştır. HyL-III prosesi HyL-I prosesinin devamı niteliğinde olup 4 ayrı reaktör (HyL-I) yerine tek bir hareketli şaft fırınında gerçekleştirilmektedir. Doğalgaz veya hidrokarbonların ayrıştırılmasıyla elde edilen redükleyici gazlar kullanılan proste parça cevher veya peletler kullanılmaktadır. Midrex prosesine benzeyen bu proste fırın dizaynı ve buhar geri dönüşümü gibi farklılıklar vardır [11,12].

1960'larda geliştirilen FIOR prosesi 1976'da Venezuela'da ticari olarak faaliyete alınmış olup 2000 yılına kadar faaliyet göstermiştir. Hala varlığını sürdürmesine rağmen, emdüstriyel olarak kullanılmamaktadır. Dört ayrı akışkan yataktan oluşan sistemde, birinci reaktörde ön ısıtma işlemi yapıp ikinci reaktöre alınan numunelerin redüklenme işleminin %10'luk kısmı burada gerçekleştirilir. Geriye kalan kısmı ise son iki reaktörde gerçekleştirilmektedir. FINMET prosesi FIOR prosesinin geliştirmek için kurulmuş olup redükleyici olarak kullanılan gaz geri dönüştürülen proses gazının doğalgazla karıştırılmasıyla elde edilir. Dört reaktöre ve akışkan yataklı bir kurutucuya sahip olan bu sistemin Venezuela'da aktif olarak çalışan bir tesisi mevcuttur [12].

Circored prosesi demir cevherinin redüksiyonu sırasında yapışma problemini çözmek için redükleyici gaz olarak saf hidrojen kullanımıyla daha düşük sıcaklıklarda redükleme işlemi yapmak üzere Lurgi (Outotec) tarafından geliştirilmiştir. Proses biri sirkülasyonlu diğeri kabarcıklı olmak üzere iki akışkan yataktan oluşmaktadır. Demir

cevheri tozları ilk olarak 800°C’de kurutma ve ön ısıtma işlemi yapıldıktan sonra yaklaşık 630°C ve 4 barda çalıştırılan sirkülasyonlu akışkan yatakta % 70 metalizasyon elde edilene kadar tutulur. Sirkülasyonlu akışkan yatakta çalışılan sıcaklık diğer indirgeme proseslerinde çalışılan sıcaklığın altındadır ve bu nedenle yüksek sıcaklıktaki ince toz esaslı işlemlerde ortaya çıkan yapışma probleminden kaçınılır. Sirkülasyonlu akışkan yataktan sonra kabarcıklı akışkan yatağa aktarılan numunelerin son redüksiyonu burada gerçekleşir [11,12,18].

2.4.2.2 Katı redükleyici kullanılan yöntemler

DR prosesinde kullanılan diğer yöntem katı esaslı redükleyici kullanılan yöntemdir. Gaz esaslı redükleyicilere göre daha az tercih edilen bu yöntemde ağırlıklı olarak döner fırında gerçekleştirilen prosesler dikkat çekmektedir [11,12].

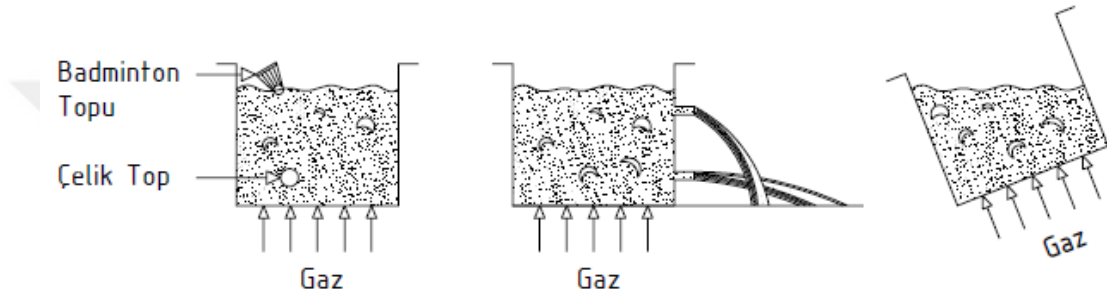
SL/RN yönteminde hafif eğik bir yatay döner fırında yığın cevherler yada peletler redüktan (düşük maliyetli koklaşmayan kömür) ve kireç taşı yada dolomit beraber bulunur. Tahliye ucunda başlatma için veya redüktan enjekte etmek için bir brülör bulunur. Fırın ön ısıtma ve indirgeme olmak üzere iki proses bölgesine ayrılmıştır. Yük indirgeme alanına girmeden önce fırın uzunluğunun % 40-50’si olan bir ön ısıtma bölgesinden geçer. Ön ısıtma bölgesinde 1000°C’de uçucu bileşenleri cevherden ayrılır ve fırının üst bölgesinde toplanır. Yüklenen malzemeler daha sonra kullanan şarj türüne bağlı olarak 1000 ila 1100°C arasında olan indirgeme bölgesine geçer. Nihai metalizasyon yaklaşık %93, karbon içeriği % 0,1-0,2 seviyelerindedir [11,12].

Circofer prosesi Outotec firması tarafından geliştirilen sirkülasyonlu ve kabarcıklı akışkan yatak içeren sistemlerden oluşmaktadır. İnce demir cevherinin ön ısıtılması yerine kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen CO ve H₂ ile % 85’ e kadar sirkülasyonlu akışkan yatakta indirgenmektedir. Reaktör atıl gazı soğuk demir cevherini ön ısıtmak için kullanılmaktadır. Sirkülasyonlu akışkan yataktan alınan yüksek metalizasyonlu ürün kabarcıklı akışkan yatağa aktarılıp geri dönüştürülen CO ve H₂ ile % 90’ın üzerinde bir metalizasyon elde edilebilmektedir [11,19,20].



3. AKIŞKAN YATAK TEKNOLOJİLERİ

Katı parçacıkların bir gaz veya sıvı yardımıyla akışkan benzeri davranış sergilemeleri durumuna akışkanlaşma denilmektedir. Diğer bir tabirle akışkanlaştırma katı parçacıklara akışkan davranımı özellikleri kazandırılmasıdır [21,22]. Şekil 3.1’ de akışkanlaşma davranışları şematik olarak gösterilmiştir.

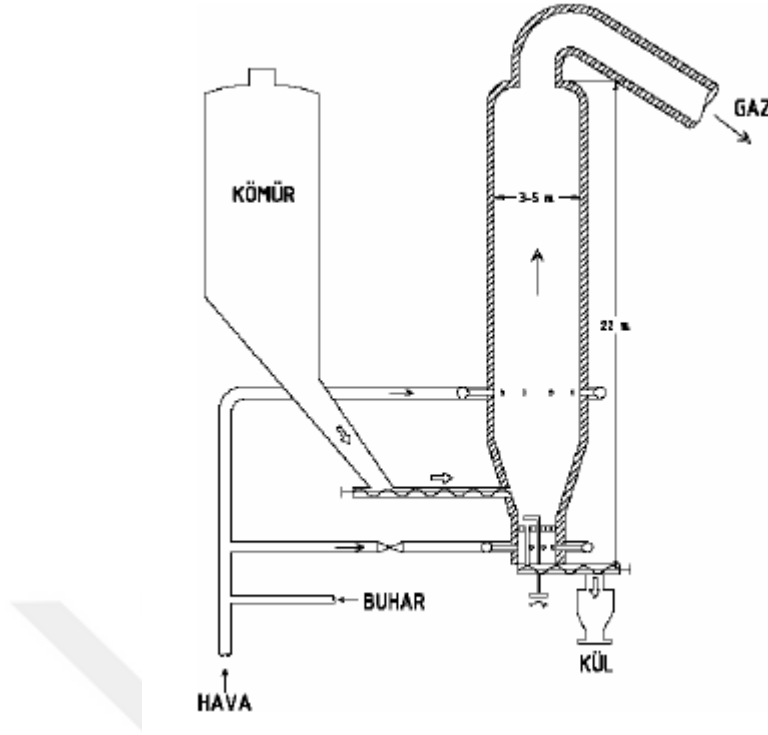


Şekil 3.1 : Akışkanlaştırılmış partiküllerin sıvı gibi davranışlarının şematik gösterimi [22]

Akışkan yatakların çalışmasını sağlayan temel prensip Almanya’ da Fritz Winkler tarafından yapılan deneyle ortaya çıkmıştır. Kömür parçacıklarıyla dolu bir potadan geçirdiği gazların kömür parçacıklarının yer çekimi kuvvetini yenerek, kaynayan suya benzer bir davranış gösterdiğini gözlemlemiş ve bu duruma akışkanlaşma demiştir. İlk akışkan yatak kalitesiz kömürlerin yakılması amacıyla geliştirilmiştir [22,23].

İkincil nesil akışkan yatak olarak bilinen bir diğer tip dolaşımli akışkan yataklar (DAY) kabarcıklı akışkan yataklardan sonraki bir nesildir. Hızlı akışkan yatağın temellerini Warren Lewis ve Edwin Gilliland katalitik parçalanmaya uygun bir gaz-katı teması bulmayı denerlerken atmışlardır [22,23].

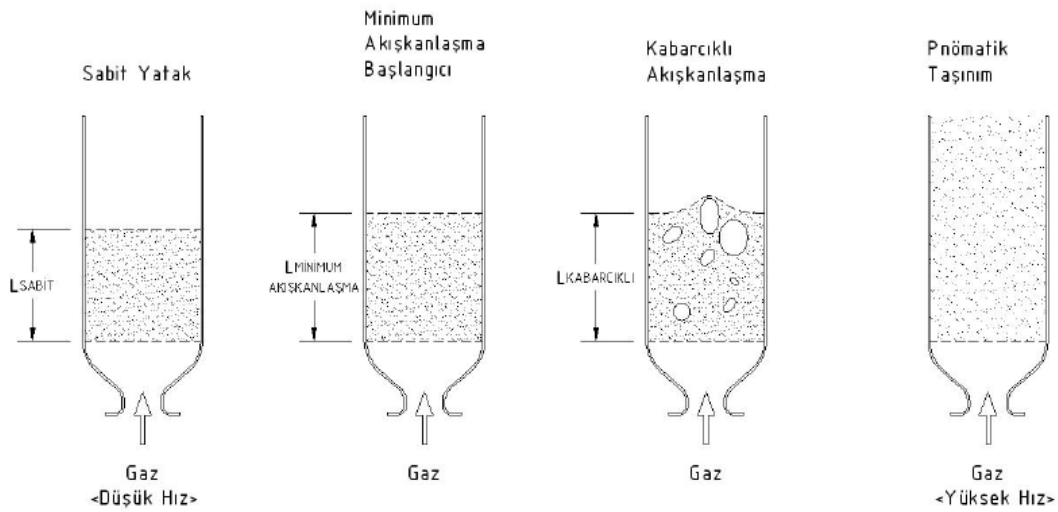
1960’ lı yıllarda Lurgi, yapılan laboratuvar çalışmalarında küçük parçacıkların yüksek hızlarda taşınması için hızlı akışkan yatak işleminin mükemmel bir işlem olduğunu tespit etmiştir. 24 ton/gün kapasiteli alüminyum kalsinasyon işlemini geliştirmiştir [22,23].



Şekil 3.2 : Dünyada uygulamada kullanılan ilk akışkan yatak (Winkler akışkan yatak) [22]

Finlandiya’ da bulunan Ahlstorm Group 1960’ların sonlarında kabarcıklı akışkan yatağı geliştirmek üzerine çalışmalar yapmışlardır ve ticari amaçlı ilk DAY Ahlstorm Group tarafından Finlandiya da kurulmuştur [23].

Akışkan yatak sistemlerinde akışkanlaşma sürecinde görülen tipik akışkanlaşma davranışları Şekil 3.3’ de verilmiştir.

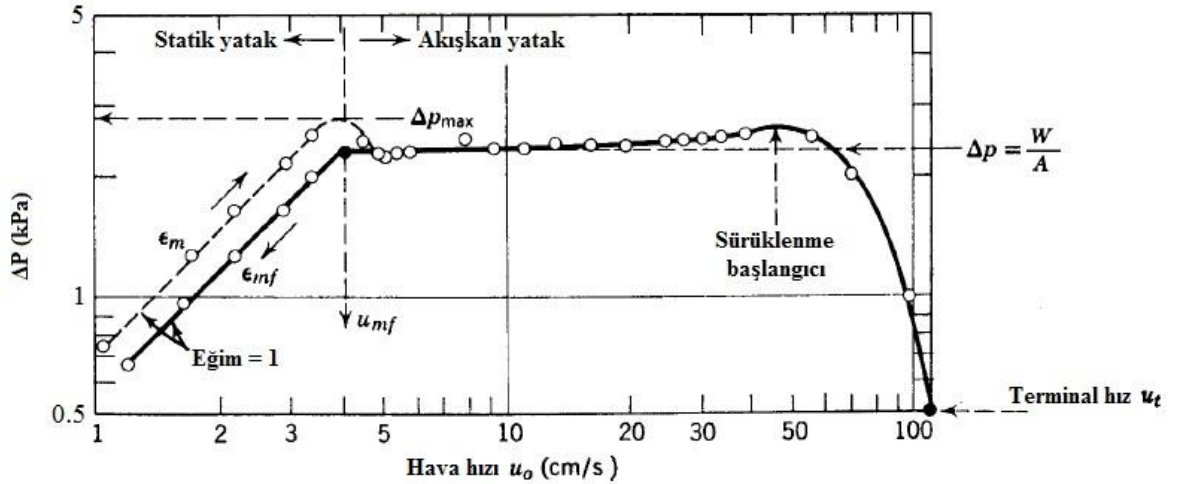


Şekil 3.3 : Akışkanlaşmada farklı aşamaların şematik gösterimi [22]

Bir kolon içerisinde bulunan partiküllere alttan verilen gaz hızının düşük olduğu durumlarda, gaz partiküller arasından kendine yol bularak sistemi terk eder. Kolonda yalnızca basınç düşümü gözlemlenir. Bu duruma sabit yatak denilmektedir. Sabit yatakta basınç düşümü Ergun eşitliği ile tanımlanmıştır [22,24,25]:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U_0}{(\phi \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U_0^2}{\phi \cdot d_p} \quad (3.1)$$

Kolona verilen gaz hızının artırılmasıyla partiküllere uygulanan kuvvet yer çekimini dengelediği durumda partiküller askıda kalmaya başlarlar. Partiküllerin askıda kalmaya başladığı fiziksel duruma **minumum akışkanlaşma** denilmektedir. Gaz hızının artışıyla partiküllerin baloncuk benzeri hava kabarcıklarının olduğu durum **kabarcıklı akışkan yatak** olarak ifade edilir. Kabarcıkların kütsel olarak hareket ettiği sistemden taşınmaya başladığı durum ise **sirkülasyonlu akışkan yatak** olarak belirtilir [24].



Şekil 3.4 : Basınç değişimi-hız diyagramı[26]

Minumum akışkanlaşma hızı (U_{mf}), yatak boşluk kesri (ε) ve küresellik faktörü (ϕ) bilindiği durumda Kunii ve Levenspiel tarafından verilen eşitlik ile hesaplanabilmektedir: [24,25]

$$\frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_{partikül} U_{mf} \rho_{gaz}}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_{partikül} U_{mf} \rho_{gaz}}{\mu} \right) = Ar \quad (3.2)$$

Küresellik faktörü ve yatak boşluk kesri bilinmediği durumlarda ise Wen ve Yu tarafından önerilen yaklaşım uygulanmaktadır [24,25] :

$$\frac{1}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \cong 14 \quad \text{ve} \quad \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 11 \quad (3.3)$$

Bu yaklaşımlarla minumum akışkanlaşma hızı hesaplanabilmektedir [24,25] :

$$U_{mf} = \frac{(\phi_p d_p)^2}{150} \frac{\rho_p - \rho_g}{\mu} g \left[\frac{\varepsilon_{mf}^3}{1 - \varepsilon_{mf}} \right] \quad \text{Re} < 20 \quad (3.4)$$

$$U_{mf}^2 = \frac{\phi_p d_p}{1,75} \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} g \varepsilon_{mf}^3 \quad \text{Re} > 1000 \quad (3.5)$$

İlerleyen zamanlarda Wen ve Yu tarafından bu denklemlerin daha büyük partiküller için minimum akışkanlaşmayı tanımlamada yetersiz olduğu düşünülerek, 100 μm üzerinde ki partiküller için bir başka denklem önerilmiştir [24,25] :

$$Re_{mf} = [(33,7)^2 + 0,0408 Ar]^{1/2} - 33,7 \quad (3.6)$$

$$Ar = \frac{d_{partikül}^3 \rho_{gaz} (\rho_{partikül} - \rho_{gaz}) g}{\mu^2}, \quad Re_{mf} \quad (3.7), (3.8)$$

$$= \frac{d_{partikül} U_{mf} \rho_{gaz}}{\mu}$$

Thonglimp ve arkadaşlarına göre [24,25] :

$$Re_{mf} = [(31,6)^2 + 0,0425 Ar]^{1/2} - 31,6 \quad (3.9)$$

Leva'ya göre [24,25] :

$$U_{mf} = 1,1 \times 10^{-3} \left[\frac{d_{partikül}^{1,82} (\rho_{partikül} - \rho_{gaz})^{0,94} g^{0,94}}{\mu^{0,88} \rho_{gaz}^{0,06}} \right] \quad (3.10)$$

Bir boru içerisindeki akış, şartlara bağlı olarak laminar veya türbülanslı akış olarak anılmaktadır. Düşük hızlarda ki akış, akım çizgili yani laminardır. Hız kritik değerin üzerine çıktığında türbülanslı akış denilmektedir. Laminar ve türbülanslı akış arasındaki geçiş aniden gerçekleşmez bu bölgeye de geçiş bölgesi denilmektedir [27].

Dairesel bir borudaki akışta Reynold sayısı,

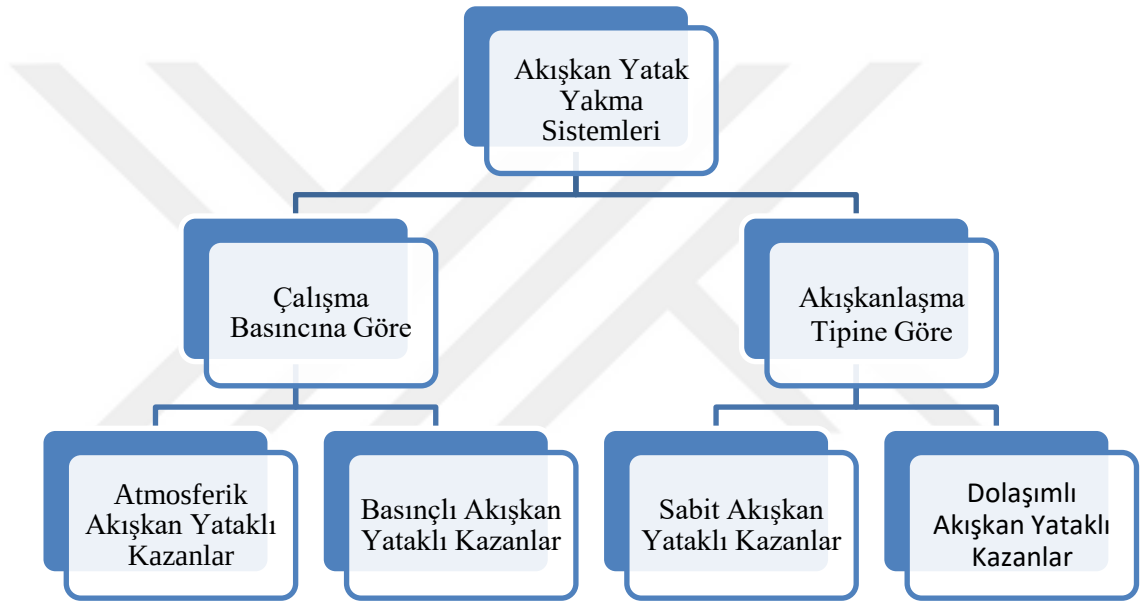
$$Re = \frac{\rho \cdot V_{ort} \cdot D}{\mu} \quad (3.11)$$

olarak tanımlanır; burada ρ akışkan yoğunluğu, V_{ort} = ortalama akış hızı, D borunun çapı μ = akışkanın dinamik viskozitesidir [27].

Laminer akış ve türbülanslı akış arasındaki geçiş, borudaki akışta $Re < 2300$ için laminer, $Re > 10000$ için türbülanslı olarak tanımlanmaktadır. $2300 < Re < 10000$ arasında kalan kısımda laminlerden türbülanslı akışa geçiş akışı olarak anılmaktadır [27].

Uygulamalarda karşılaşılan çoğu boru akışları türbülanslı akıştır. Laminer akış küçük çaplı borularda veya yağ gibi viskozitesi oldukça yüksek akışkanlarda rastlanır [27].

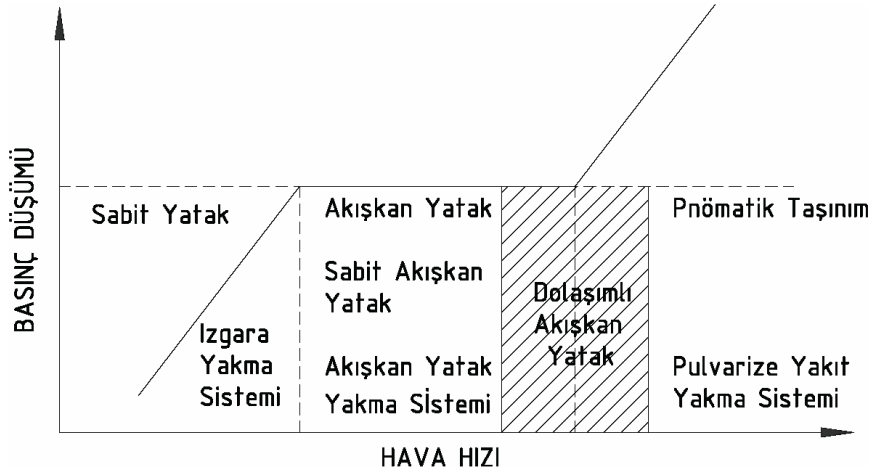
Akışkan yatak sistemleri başlıca çalışma basıncına göre ve akışkanlaşma tipine göre olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir. Şekil 3.4’ te başlıca akışkan yatak sistemlerinin şematik gösterimi verilmiştir [22].



Şekil 3.5 : Akışkan yatak türleri [22]

Literatürde kabarcıklı akışkan yataklar sabit akışkan yatak başlığı altında yer almış olup birinci nesil yatak işlemi olarak geçmektedir. Dolaşımli akışkan yatak sistemleri ise ikinci nesil olarak adlandırılmaktadır. Basınc düşümü ve hava hızına bağlı olarak AY yakma sistemlerinin sınıflandırılması şekil 3.5’ te verilmiştir.

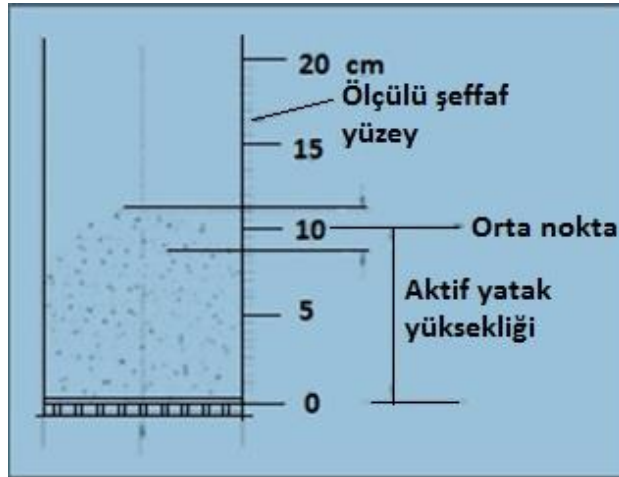
Sabit (Kabarcıklı) akışkan yataklar düşük kaliteli ve düşük emisyonlu yakıtların yakılarak gerekli olan ihtiyacı karşılamak için ortaya çıkmışlardır. Verilen gaz hızının artırılmasıyla minumum akışkanlaşmanın üzerine çıkılan durumlarda kabarcıklanmalar oluşmaya başlar ve kabarcıkların yatak içerisindeki malzemeyi karıştırmasıyla mükemmele yakın bir karışım elde edilir. Bu tip akışkan yataklarda serbest bölge ve yatak bölgesi arasında açıkca ayırım yapılabilmektedir[22].



Şekil 3.6 : Basınç düşümü ve hava hızına bağlı olarak AY yakma sistemlerinin sınıflandırılması [22]

Dolaşimli akışkan yatak sistemleri sabit yatak sistemlerine göre çok daha yüksek hızlarda çalışan sistemlerdir. Bu sistemlerde yüksek gaz hızının etkisiyle ince taneler reaktör içinde serbestleşirler ve serbest bölge ve yatak bölgesi ayrımı yapılamaz. Akış etkisiyle sürüklenip reaktörden çıkan parçalar bir siklonda gazlardan ayrılarak tekrar sisteme geri gönderilir. Böylelikle bir dolaşım sağlanmış olur [22].

Yatak içerisinde akışkanlaştırılan partiküllerin ulaştığı en üst nokta ile sabit yatak arasında kalan bölgeye **aktif yatak yüksekliği** olarak tanımlanır [28]. Şekil 3.6' da aktif yatak yüksekliği görseli verilmiştir.



Şekil 3.7 : Aktif yatak yüksekliğinin şematik gösterimi [28]

Akışkan yataklar günümüzde kimya, metalurji, ısı transferi ve çevresel teknolojiler ile ilaç sanayinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Ülkemizde ise gerçek anlamda akışkan yatak uygulaması kömür yakma dışında olmamakla beraber, kurutma amaçlı yaygın

kullanım söz konusudur. Ancak kurutma amaçlı uygulamalarda sadece hareket eden yatak üzerinde akışkanlaşma pratiği söz konusudur.

Akışkan yatak teknolojisinin DRI üretiminde tercih edilmesinin en önemli sebebi diğer reaktörlerin aksine kullanılan cevherin herhangi bir peletleme veya aglomerasyon işlemine gerek duymadan ince toz halde kullanılabilir olmasıdır. İnce cevherin yüzey alanı pelet veya topak (aglomere) cevherinden daha yüksek olduğu için indirgeme reaksiyonları daha hızlı gerçekleşir. Reaktördeki termal ve kimyasal verimlilik genellikle, yük malzemelerinin ters akımlı bir akışla indirgeyici gazlarla sağlanan beslemenin iyi karıştırılmasıyla elde edilir. Reaktördeki indirgeme gaz hızı, optimum akışkanlaştırmanın sağlanacağı ve atık gaz akımının taşınmasının ortadan kaldırılacağı bir şekilde ayarlanmalıdır. Bu gereksinimleri karşılamak için, reaktörlerin çoğu yüksek basınçlarda çalışmaktadır. Yüksek derecede metalizasyonda çalışırken bu reaktör ile ilgili operasyonel problemler yaşanmaktadır. Bunun nedeni, malzemelerin yapışması akışkanlaştırmaya müdahale edeceğinden metalleşmenin artmasıyla malzemelerin yapışma eğiliminin artmasıdır [29,30].



4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

İTÜ kütüphane olanaklarının erişime açık olan veri tabanları, mevcut kütüphane imkanları ve internet üzerinde yapılan araştırmalarda, dekapaj atıklarından elde edilen demir oksitlerin (Fe_xO_y) direkt redüksiyonu ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak demir cevherlerinin direkt redüksiyonu ile ilgili literatürde uzun yıllardır yapılan araştırmalar mevcuttur.

4.1 Demir Oksitin Direkt Redüksiyonu

Hassoli ve arkadaşları[31] yapmış oldukları çalışmada laboratuvar boyutlu 20 mm çaplı bir akışkan yatakta hidrojen ile hematitin redüksiyonu çalışması yapılmıştır. Redüksiyon zamanının, sıcaklığın, yüzeysel gaz hızının ve deneylerde kullanılan hematit miktarının redüksiyon oranına etkisini incelemek için 80, 100 ve 140 gram numuneler, 500 - 900°C arasındaki sıcaklıklarda ve 10 - 40 dakika arasındaki sürelerde denemeler yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneylerden sonra en ideal koşulun (% 90 indirgeme oranı) 750 °C, 30 dk., 80 g numune ve 0,28 Nm/sn. yüzeysel gaz hızı olduğunu belirtilmektedir.

Wagner ve arkadaşları[32] yapmış oldukları çalışmada endüstriyel olarak hematitin hidrojen ile redüksiyonunun nasıl gerçekleşebileceğini öngörmek açısından yaptıkları çalışmada, demir oksitin hidrojen ile indirgenmesi üzerine bir laboratuvar çalışması yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda % 99,9 saflıkta 5 μm ' den küçük, çapı 1 μm ve nanoboyutta hematit tozları kullanılmış ve termobalans (Setaram tag 24) kullanarak gerçekleştirmişler. Termobalans iki simetrik fırına sahip olup biri referans olarak alınan potaların diğerine numuneleri koyarak gerçekleştirmişler. Zamanın etkisini gözlemleyebilmek için % 10 H_2 (% 90 He) gazıyla 800°C' de kesikli olarak yaptıkları deneysel çalışmalar sonucunda XRD analizleriyle hematitten manyetite redüksiyonun çok hızlı gerçekleştiği, yapıda ki hematitlerin tamamının manyetite redüklendikten sonra wüstit piklerinin oluşmaya başladığını ve manyetit piklerinin son bulmasıyla (tamamının wüstite redüklenmesiyle) demir piklerinin görülmeye başladığını söylemektedirler. Yapmış oldukları Mössbauer analizleri sonuçlarına göre ise her bir ara oksitin bir önceki saflığa zarar verecek şekilde oluşumunun görüldüğünü,

hematitten manyetiteye dönüşüm hızlı ve eksiksiz gerçekleştiğini. ikinci adımda, manyetit tükendiğinde wüstit görünür ancak manyetit sonuna kadar kalan süre boyunca wüstit azalmaya başlar. Bu manyetit varlığı, X-ışını kırınımı sonuçlarıyla çelişir ve X-ışını analizinin daha düşük hassasiyetine bağlanabilir olduğunu belirtmişler. Wüstit' in indirgenmesi bütün indirgeme sürecinin en uzun basamağı olduğunu söylemektedirler. Yaptıkları SEM analizleri sonucunda başlangıç malzemesi hematit parçacıkları arasındaki porozitenin yüksek olduğu, hematitten manyetite gerçekleşen dönüşüm sırasında morfolojik değişimlerin çok az olduğu görülmüş. Manyetitten wüstite dönüşümde morfolojik değişimin nispeten çok yüksek olduğu ama manyetit ve wüstitin ayrımının zor olduğunu, wüstit demir dönüşümlerinin keskin bir şekilde görülebildiğini belirtmişlerdir.

Thurnhofer ve ekibi [33] yapmış oldukları çalışmada laboratuvar ölçekli bir akışkan yataкта, endüstriyel sistemlere benzer bir proses kurarak hematit cevherinin akışkan yataкта indirgenişinin 2 kademeli olarak(ön redüksiyon+redüksiyon) gerçekleştirildiği zaman daha iyi sonuç alındığını belirtmişler ve buna yönelik çalışma gerçekleştirmişler. Ön redüksiyon işleminin final redüksiyon oranında oldukça etkili olduğunu söylemektedirler. Ön redüksiyon sonrası oluşan yapının çok önemli olduğu, hematitin manyetite göre daha iyi redüklendiğini, manyetit varlığında düşük final redüksiyon oranının görüldüğü wüstit fazının final redüksiyonu için çok daha iyi sonuçlar verdiğini vurgulamaktadırlar.

Turkdogan ve ekibi [34-37] seri olarak yayınladıkları çalışmalardan ilkinde hematin hidrojenle redüksiyonu çalışmasında, indirgeme zamanındaki parçacık boyut etkisinin üç büyük sınırlayıcı hız kontrol süreci olduğunu;

(i) üniform iç redüksiyon

(ii) karışık kontrollü sınırlama

(iii)poroz demir tabakasına gaz difüzyonu

olduğunu belirtmişler ve (ii) ve (iii) prosesinin ürün katmanlarının oluşumu ile bağlantılı olarak topokimyasal yapıda görüldüğünü belirtmişlerdir.

Gerçekleştirdikleri deneylerde poroz demir tabakasında gaz kontrollü difüzyonun hız kontrol süreci olarak önemli rol oynadığını söylemektedirler. İkinci ve üçüncü yayınladıkları çalışmalarda demir oksit cevherinin gözenek yapısının redüksiyona etkilerinden bahsetmişlerdir. Demir oksit gözenekli olmadığı durumlarda gaz redüktanla indirgenme sonucu oluşan demirin yapısının gözenekli olduğunu

söylemektedirler. Demir oksitlerin gözenek alanı ne kadar büyükse redüksiyondan sonra oluşan demirin yapısının da o denli büyük olduğu, hematitin indirgenme sıcaklığı arttıkça wüstit ve demir gözenek yapısının daha kaba hale geldiğini ve gözenek yüzey alanının belirgin bir şekilde azaldığını vurgulamaktadırlar. Ayrıca CO indirgenmesi ile elde edilen gözenek yapısının, H₂ ile indirgenmesi ile elde edilen gözenek yapısından daha kaba olduğu ve bunun muhtemelen CO redüksiyonunun H₂ redüksiyonundan çok daha yavaş olmasından kaynaklandığını söylemektedirler. Yayınladıkları son çalışmada matematiksel analiz gerçekleştirmiş olup partikül boyutunun azalması ve sıcaklığın artmasıyla redüksiyon oranının arttığını gözlemlemişler.

4.2 Direkt Redüksiyon Sırasında Karşılaşılan Yapışma-Aglomerasyon Problem

Yapılan literatür araştırmalarında yapışmanın üç farklı tipinin olduğundan bahsedilmektedir [14, 38-40].

- Birinci tip yapışma whisker büyümelerinden kaynaklı
- İkinci tip yapışma demir çökeltilerinden kaynaklı
- Üçüncü tip yapışma gang içeriğiyle ötektik nokta oluşumundan kaynaklı,

Zhang ve arkadaşları [41] yapmış oldukları çalışmada ise CO ile yapılan çalışmalarda whisker büyümelerinden kaynaklı yapışmalar görülürken, saf hidrojen ile yapılan çalışmalarda çok poroz bir yapının görüldüğü, whisker büyümelerinden kaynaklı yapışma görülmediğini belirtmektedirler.

Komatina ve arkadaşları [14] yapmış oldukları araştırmalar sonucunda yayınladıkları makalede, demir cevherinin akışkan yatakta direkt redüksiyonu boyunca karşılaşılan yapışma problemlerini açıklamışlardır. Yapışma problemlerine neden olan sebeplerin sıcaklık, demir cevherinin şekli ve boyutu, tanenin dış yapısı, gaz hızı ve inert malzeme içeriği gibi sebepler olduğunu belirtmişlerdir. Yapışma eğiliminin; sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olduğu, 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yapışmanın görülmediğini artan sıcaklıkla beraber yapışma eğiliminin arttığı, küresel şekilli cevherlerin köşeli cevherlerle karşılaştırıldığında yapışmaya daha az meyilli olduğu, tane boyutu küçüldükçe arttığı, inert malzeme içeriğinin artmasıyla düştüğünü belirtmişlerdir

Zhang ve arkadaşları[41] akışkan yatakta yaptıkları çalışmada demir cevherinin direk redüksiyon prosesinde karbon çökmesinin, akışkanlaşmaya, parçacıkların yapışmasının etkisine ve demirin redüksiyonuna olan etkisi incelenmiştir. Bu olguları incelemek için 106 -150 μm arasında ki demir cevheri, 600 °C ile 800 °C sıcaklıkları arasında saf H_2 , saf CO ve % 80 H_2 - % 20 CO oluşan gaz karışımları ile deneyler gerçekleştirmişlerdir. Saf H_2 ile gerçekleştirilen tüm deneylerde akışkanlık yitiminin gözlemlendiğini belirtmektedirler. Artan sıcaklıkla beraber metalizasyon oranının arttığı ancak yapışma görüldüğü ve reaksiyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği ilerleyen zamanla beraber reaksiyon hızının yavaşladığını vurgulamaktadırlar. % 80 H_2 - % 20 CO oluşan gaz karışımları ile gerçekleştirilen deneylerde ise akışkanlık yitiminin görülmediği ancak % 80'in üstünde metalizasyonun da olmadığını belirtmektedirler. Karışım gazlarıyla yaptıkları çalışmada tane sınırlarında C çökmesi gerçekleştiği ve bu çökeltinin yapışmayı önlediğini vurgulamaktadırlar.

Hayashi ve Iguchi [42], yapmış oldukları çalışmada yedi farklı demir cevherini laboratuvar tipi akışkan yatakta 900°C'de N_2/H_2 gaz karışımları kullanarak redüksiyon potansiyellerini, sülfür potansiyellerini ve yapışma davranışları incelemişlerdir. H_2S ilavesi olmadan Al_2O_3 içeriği zayıf olan beş cevherde metalizasyonun hemen ardından kısa demir whiskerları ve/veya poroz demirler oluşarak yapışma gösterdiği, Al_2O_3 içeriği zengin olan cevherlerde yapışma görülmediği belirtilmektedir. Redükleyici gazlara FeS oluşumuna imkan vermeyen H_2S ilavesiyle indirgenme davranışının pek değişmediği, FeS oluşumuyla neredeyse redüksiyon sonuna kadar yatağın akışkan olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca tane şeklinin etkisinin de incelendiği çalışmada açısallık ve dörtgen şekilli paritküllerde yapışma görülürken, küresel şekilli paritküllerde görülmediğini belirtmişlerdir. Özetle araştırmacılar yapı içerisindeki gang miktarının artırılmasıyla yapışma davranışının azaldığını iddia etmişlerdir.

Wong ve çalışma grubu [43] dikey muffle fırın kullanarak demir oksit peletlerinin üzerine yüksek fırın cürufllarıyla kaplayarak redüksiyon sırasında görülen yapışmayı engelleme çalışması gerçekleştirmişlerdir. Redükleyici gaz olarak % 80 CO % 20 CO_2 kullanılmıştır. Peletlerin yapışma eğiliminin hem redüksiyon sıcaklığı hem de kalış süresiyle arttığını belirtmişlerdir. Peletlerin yapışmasının büyük oranda bitişik peletler arasındaki whiskerların yapışması ve sinterlenmesinden kaynaklandığı gösterilmiştir. Oksit partiküllerin (gangtan gelen farklı metaloksitlerin oluşturduğu cüruf) varlığı

boşluk etkisi getirerek peletlerin yapışmasını önlediği whiskerların oksit partiküllerine doğru büyüyerek bitişik peletlerden uzak durduğunu ileri sürmüşlerdir.

Shao ve arkadaşları [38], 30 mm çapında görsel bir akışkan yatakta % 98 analitik saflıkta, 38-75 μm tane boyutunda demir kullanarak artan sıcaklıkla yapışma ve akışkanlık yitimini kontrol ettikleri çalışmada sıcaklığın 500°C' ye yaklaşmasıyla bazı tanelerin (50 μm 'den küçük) yapışmaya başladığını ve artan sıcaklıkla yapışma ihtimalinin arttığını gözlemlemişlerdir. Çalışma sıcaklığının yapışma başlangıç sıcaklığının altında ise akışkan yatağın basınç düşümü sabit, üstünde ise basınç düşümü aniden gerçekleşmekte ve akışkanlık yitimi olmaktadır, yapışma sıcaklığı ile ergime sıcaklığının yarısı ($T_c=0,5 T_m$) arasında iken, basınç düşümü yavaş yavaş azaldığı ancak akışkanlaşmanın halen sağlanabilmekte olduğunu belirtmişler. Ayrıca akışkan yatakta demir tozu yapışması ve akışkanlık yitimi, belirli bir sıcaklıkta demirin fiziksel özelliklerinin değişmesinden kaynaklanmakta olduğunu belirterek whisker ve eksik kristalizasyonun bunun için gerekli koşul olmadığını iddia etmektedirler.

Huang ve ekibi [39] yaptıkları çalışmada 12,5-16 mm boyutlarında yerli (Çin) demir cevheri peletlerini, yüksek saflıkta H_2 , CO, CO_2 ve N_2 gazları kullanarak 800 -1000°C arası sıcaklıklarda yapışma davranışlarını incelemişlerdir. Bütün atmosferlerde artan sıcaklıkla yapışma eğiliminin arttığı belirtmektedirler. 800 -900°C' aralığında yapışma indeksinin çok benzer olduğu 950 -1000°C aralığında maksimuma çıktığı, dolayısıyla 950°C'nin dönüm noktası olarak kabul edildiğini söylemektedirler. Yapışma indeksinin CO atmosferinde H_2 'ye göre çok daha yüksek olduğu belirterek, yapışmanın metalik demirin yüzey enerjisi tarafından belirlenen yapışma kuvvetine atfedildiğini ve sıcaklığın yükselmesinin de yüzey enerjisinin yükselmesine yol açabilir olduğunu söylemektedirler. 850°C' de yapışma yüzeyi üzerinde lif (fibrous) şeklinde metalik demir çökelmiş. Bu tür yapışma, peletleri mekanik olarak bağlanması, iğnelerin temas ettirilmesi ile başlatıldığı ve daha düşük sıcaklıklarda oluşumun görüldüğünü belirtmişlerdir. Sıcaklığın artırılması (950°C) yeni oluşan demirin difüzyonu ve kristalizasyonunu geliştirdiği böylelikle yapışmanın arttığını ileri sürmüşlerdir. Gaz kullanımında ise karışım gazı içerisindeki H_2 miktarının artmasıyla yapışmanın yüksek sıcaklıklarda ciddi bir düşüşe sebep olduğu, İndirgeyici gazdaki H_2 içeriğinin demir morfolojisi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu, gözenekli demir çökeltilerinin oluştuğunu belirtmektedirler. Artan H_2 miktarıyla gözeneklerin arttığı bunun da hem yapışma oranını azalttığı hem de redüksiyon hızını

artırdığını belirtmişlerdir. Özetle sıcaklık arttıkça demir çökeltilerinin değiştiğini düşük sıcaklıkta yapışkan ara yüzeylerinde lifli demirlerin birbirine bağlandığını, yüksek sıcaklıkta yüksek aktivite ve yüzey enerjisine sahip yeni çökelti demirlerin yapışma oranını artırdığını ileri sürmüşlerdir.

Huang ve ekibi [40], yapmış oldukları diğer çalışmada yapışmaya engel olabilmek için peletlere SiO_2 ve CaO kaplayarak yapışma durumlarını kontrol etmişlerdir. Pelet yapışma durumunun, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı, indirgeyici gazdaki H_2 içeriğinin artmasıyla azaldığını belirtmişler. Yapışma ara yüzeylerindeki lifli demir çökeltisinin peletleri daha düşük sıcaklıklarda birbirine bağladığı ve zayıf yapışmaya neden olurken yüksek sıcaklıkta daha yoğun demir çökeltilerinin güçlü yapışmaya neden olduğunu belirtmişler. Kaplama yapılan peletlerde yapışma oranının bir miktar azaltılabildiği ancak redüksiyon oranının ve hızının da yavaşladığını söylemektedirler.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Borçelik Çelik Sanayi Ticaret A.Ş' nin çelik dekapaj atıklarından elde edilen FeCl_2 'ün pirometalurjik dekompozisyonu sonucu ortaya çıkan Fe_xO_y 'den direkt redüksiyon yöntemi ile metalizasyon oranı yüksek metalik demir elde edilmesi amaçlanmıştır.

5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Borçelik firmasından temin edilen Fe_xO_y formundaki demir oksit numuneleri kullanılmıştır. Temin edilen numuneler demir oksit cevherlerinin aksine yapısında iz elementleri eser seviyede bulunmakta ve pirometalurjik dekompozisyon sonucu elde edilen numuneler küresel bir yapıya sahip olmaktadır. Farklı zamanlarda alınan numunelerin paçallanmasıyla elde edilen Fe_xO_y bileşiğinin genel görünüşü Şekil 5.1' de kimyasal analizi Çizelge 5.1' de görülmektedir.



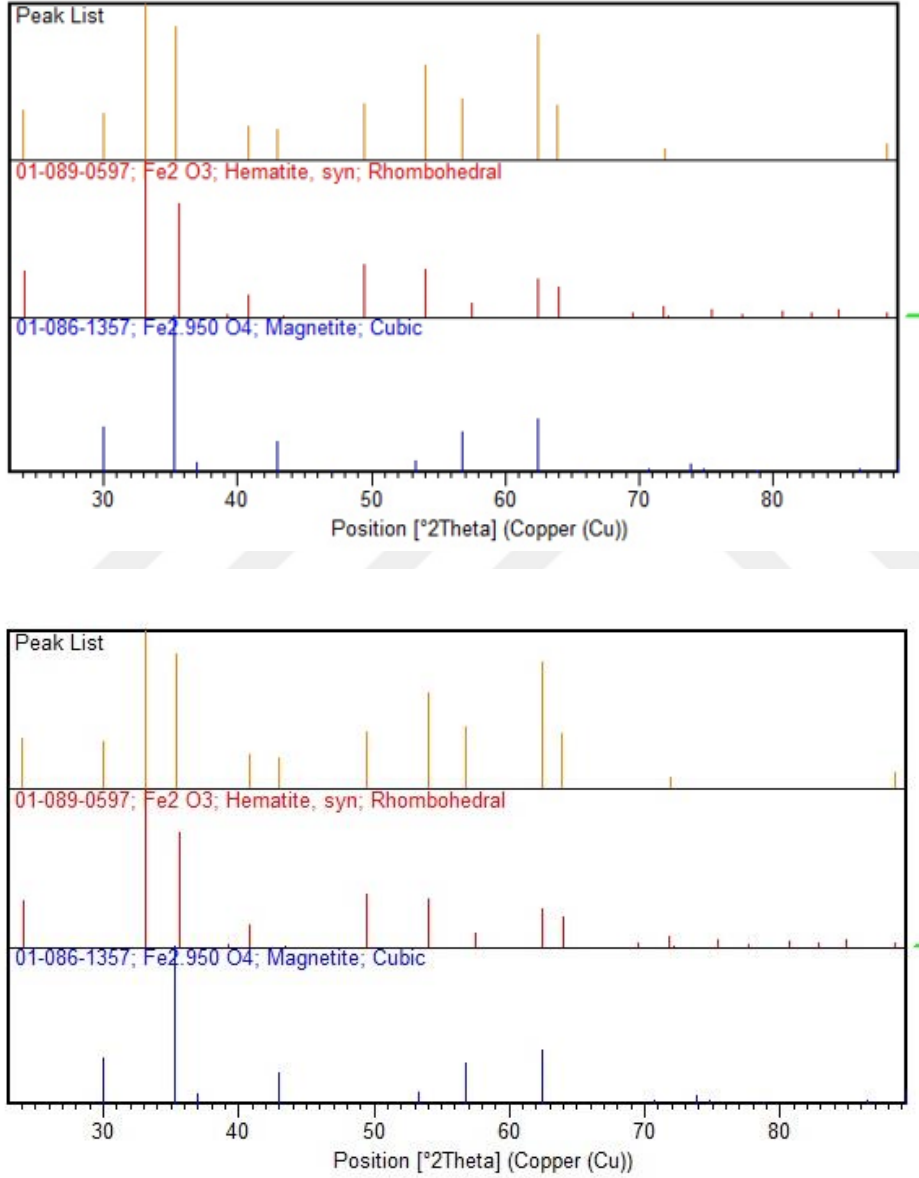
Şekil 5.1 : Fe_xO_y

Çizelge 5.1 : Fe_xO_y ürününün ortalama karakteristik özellikleri.

Bileşik	Ağırlıkça %	Bileşik	Ağırlıkça %
Fe_2O_3	99.01	Cl	0.081
Na_2O	0.1	CaO	0.06
Al_2O_3	0.074	TiO_2	0.036
SiO_2	0.15	Cr_2O_3	0.074
P_2O_5	0.027	MnO	0.29

Numunelere yapılan yaş analiz sonucu toplam demir oranı % 73,55 (kalan oksijen + az metal) metalik demir oranı ise % 0,1'dir. Yoğunluk analizi sonucu 4,9598 g/cm³, bulunmuştur.

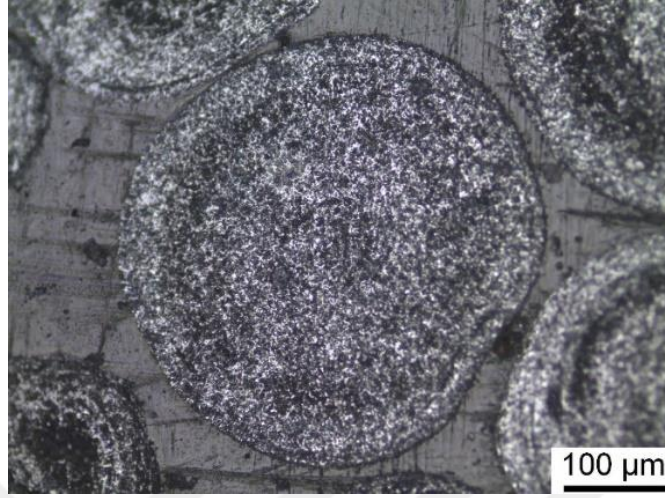
Borçelik' ten temin edilen numunelere ait XRD sonuçları Şekil 5.2' de verilmiştir. XRD grafiklerinde görüldüğü gibi hematit ve manyetit pikleri numuneye ait piklerin hepsini örtmektedir.



Şekil 5.2 : Farklı zamanlarda alınan Fe_xO_y' ye ait XRD grafikleri

Fe_xO_y yapıları dekompozisyon sisteminde aşılama malzemesi olarak kullanılan eski Fe_xO_y üzerinde katmanlar halinde oluşmaktadır. Şekil 5.3' de ürünlerin kesit görüntüleri verilmiştir. Kesit yapılarından da görüldüğü gibi taneler farklı fazların

etkisiyle katmanlı bir yapıya sahiptirler ve katmanlar arasındaki boşluklar dikkat çekmektedir. Bu yapısından dolayı redüksiyon işlemi sırasında gaz geçirgenliğinin kolay olması beklenmektedir.



Şekil 5.3 : Fe_xO_y ' ye ait mikro yapı görüntüleri

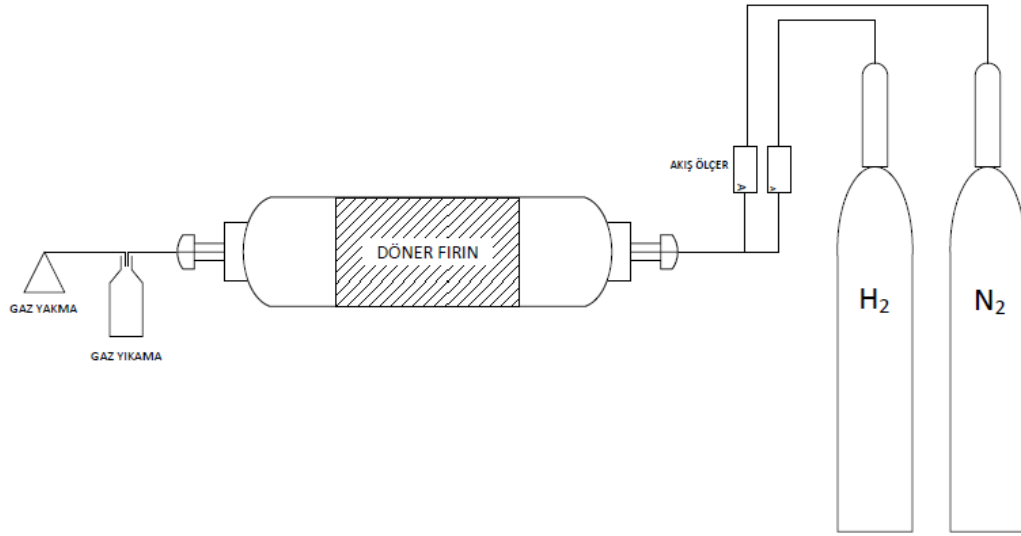
Numunelere yapılan tane boyutu analizi Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Tane boyutu analizi.

Tane Boyutu [mm]	[%]
0,100 – 0,200	0,38
0,200 – 0,315	3,80
0,315 – 0,500	44,84
0,500 – 1,000	47,82
1,000 – 2,000	3,25

Deneyler sırasında kullanılan laboratuvar tipi döner fırın elektrik enerjisi ile ısıtılmakta ve 1200°C'ye kadar çalışma imkanı sağlamaktadır. Fırına ait şematik yapı Şekil 5.4 'te verilmiştir. Fırın içindeki çelik hazne orta bölgesi daha geniş çaplı olacak şekilde dizayn edilmiş ve üzerine ilave edilmiş dişli elektrik motoru yardımıyla döndürülmektedir.

Döner fırında yapılan deneyler atmosfer kontrollü olup redükleyici olarak H_2 , taşıyıcı gaz olarak N_2 gazı kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası gazlar gaz yıkama şişesinden geçirilerek fırın içerisinde gaz basıncı sağlanmaktadır. Hidrojen gazının patlayıcı riski göz önüne alınarak redüksiyonda kullanılmayan fazla hidrojen yakılarak sistemden uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 5.4 : Döner fırının şematik yapısı

Hidrojen ile çalışmaya uygun olarak bu tez kapsamında tasarlanan ve imal edilerek deneysel çalışmalarda kullanılan akışkan yataklı fırın gaz kontrol sistemleri, ön ısıtma fırını, reaktör kısımlarından oluşmaktadır. Reaktör kısmı için tasarlanan fırın sıcaklığı reaktör içerisinde eşit dağıtabilmek için 3 zonlu ve hızlı soğumayı sağlayabilmek için kapaklı olarak tasarlanmıştır. Ön ısıtma fırını gelen gazın ısıtılmasını sağlayabilmek için alümina bilyalar ile doldurulmuştur. Akışkan yatağa ait görüntü şekil 5.5’ te verilmiştir.



Şekil 5.5 : Tez çalışmasında tasarımı ve imalatı gerçekleştirilen ülkemizin hidrojen redüksiyonuna uygun ilk Akışkan Yatak Fırını

Deneyleerde saf azot ve saf hidrojen gazları ile gerçekleştirilmiş olup Linde marka gazlar kullanılmıştır.

Kimyasal analizler Perkin Elmer marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon alışmaları sırasında Leica marka optik mikroskop, Jeol marka SEM ve EDS cihazları, Philips marka XRD kullanılmıştır.

5.2 Deneysel Soğuk Akışkan Yataklı Fırın Tasarımı

Bu başlıkta demir dekapaj atıklarının hidrojen ile redüksiyonu için kullanılacak olan akışkan yataklı fırının imal edilmesi surecinde gerçekleştirilmiş hesaplamalardan hareketle imalat aşamasında hatayı azaltmak ve gerçek akışkanlaşma koşullarını gozlemleyebilmek ve imalata yardımcı olabilmek amacıyla gerçekleştirilen soğuk sistem (gorsel akışkan yatak) alışmalarını içermektedir.

5.2.1 140 mm çaplı pleksiglas akışkan yatak

Bu alışma kapsamında sıcak testlere geçmeden önce, akışkanlaşmanın gerçekleştirilmesi ve sıcak testlerde gerekli olacak hidrojen gaz miktarlarının deneysel olarak doğrulanması için farklı nozul türleri ve modellemeden elde edilmiş Ø 140 mm pleksiglas üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Ø 140 mm ve 1500 mm yüksekliğindeki pleksiglasta (şekil 5.6) radyal vantilatörden sağlanan hava yardımıyla deneyler yapılmıştır. Sisteme verilen hava rzėar kutusuna giriş bölmesinde bulunan vana yardımıyla kontrollü bir şekilde artırılarak, artan hava miktarı ve farklı miktarlardaki şarjlarda akışkanlaşma durumları incelenmiştir.

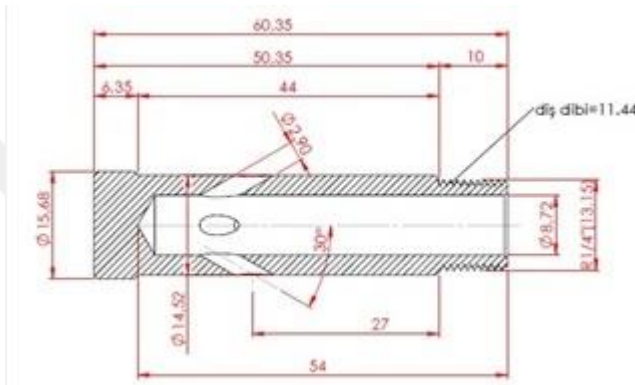


şekil 5.6 : Ø 140mm ve 1500 mm yükseklikte pleksiglas soğuk akışkan yatak modeli

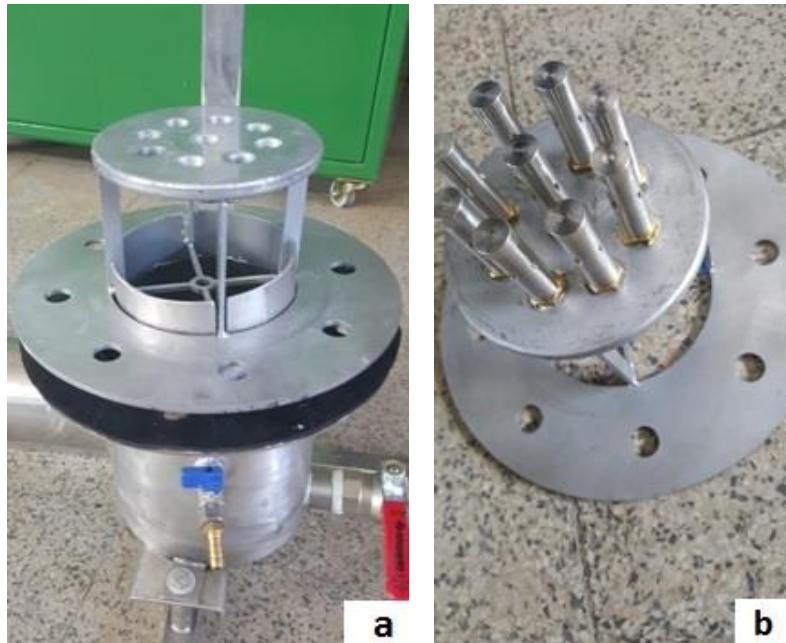
5.2.1.1 30° açılı nozul sistemi

Akışkan yatak uygulamalarında en önemli teknik problem, yatak içinde laminar akış sağlayacak gaz dağıtıcı dizaynıdır. Gaz dağıtıcının fiziksel yapısı dışında diğer önemli faktör ise rüzgar kutusunda oluşturulacak basıncın taban alanında homojen dağılımı ve gazın düzenli olarak sisteme beslenmesidir.

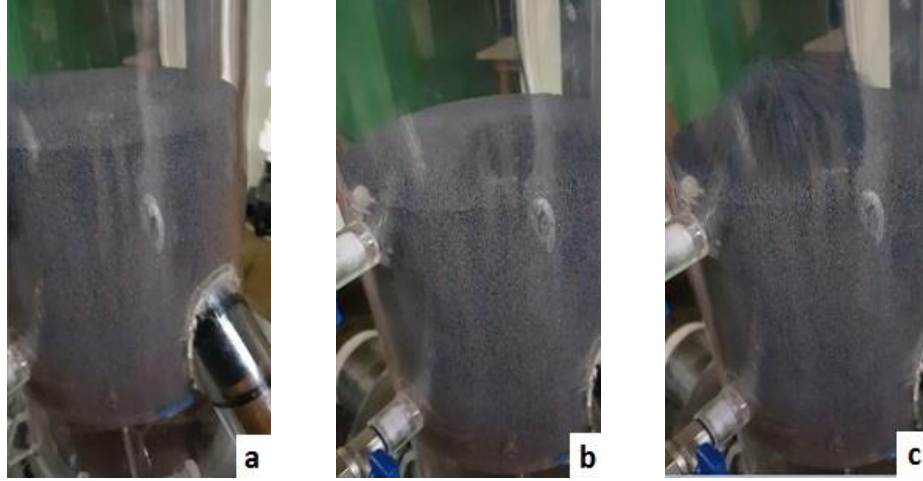
Yapılan ilk çalışmada literatür taramalarından da faydalanılarak toplam 9 adet nozul kullanılmıştır [44]. Nozullar üzerinde 30°'lik açıyla açılmış 4 adet 2,90 mm çapındaki deliklerden gazın yatağa girişi sağlanarak (Şekil 5.7 ve 5.8) akışkanlaşma durumu kontrol edilmiştir.



Şekil 5.7 : Kullanılan nozulların teknik resmi



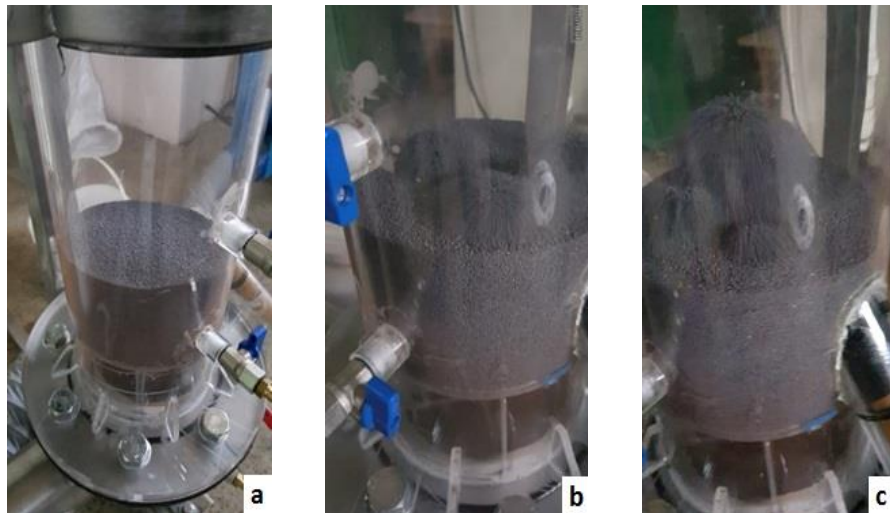
Şekil 5.8 : (a) Nozul tablası (b) 30° açılı nozullar



Şekil 5.9 : 30° açılı nozul sistemi 8kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m³/sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m³/sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=7$ m/s) ($Q=140$ m³/sa)

8 kg şarj ile yapılan deneylerde (Şekil 5.9) yatağın orta bölgesinde artan hava debisi ile beraber kabarcıklanmalar olduğu , kenar bölgelerde hava miktarı artırılmasıyla kaba kabarcıklı hıza ulaşılmasına karşın akışkanlaşmanın oluşmadığı hatta tanelerin hareketlenmediği ve sabit kaldığı görülmüştür.

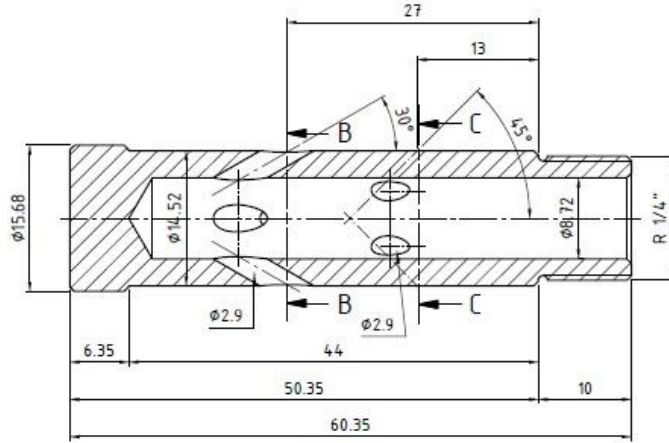
5 kg şarj ile yapılan deneylerde (Şekil 5.10) yatağın orta bölgesinde artan hava debisi ile beraber kabarcıklanmalar olduğu, 8 kg şarja göre daha kuvvetli oldukları tespit edildi. Ancak 8 kg şarjla yapılan deneydeki gibi kenar bölgelerinin hava miktarı artmasıyla bile hareketlenmediği, sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 5.10 : 30° açılı nozul sistemi 5 kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m³/sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=5$ m/s) ($Q=100$ m³/sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=9$ m/s) ($Q=180$ m³/sa)

5.2.1.2 30°-45° karma açılı nozul sistemi

30°'lik kanallardan gelen gaz ile akışkanlaşmanın sağlanamamasından dolayı 30°'lik deliklerin alt tarafına 13mm (delik merkezi) olacak şekilde 45°'lik ilave ikincil kanallar da açılarak (1 nozulda toplam 8 noktadan gaz çıkışı) yeni imal edilen nozullarla denemeler yapılmıştır (Şekil 5.11 ve Şekil 5.12).

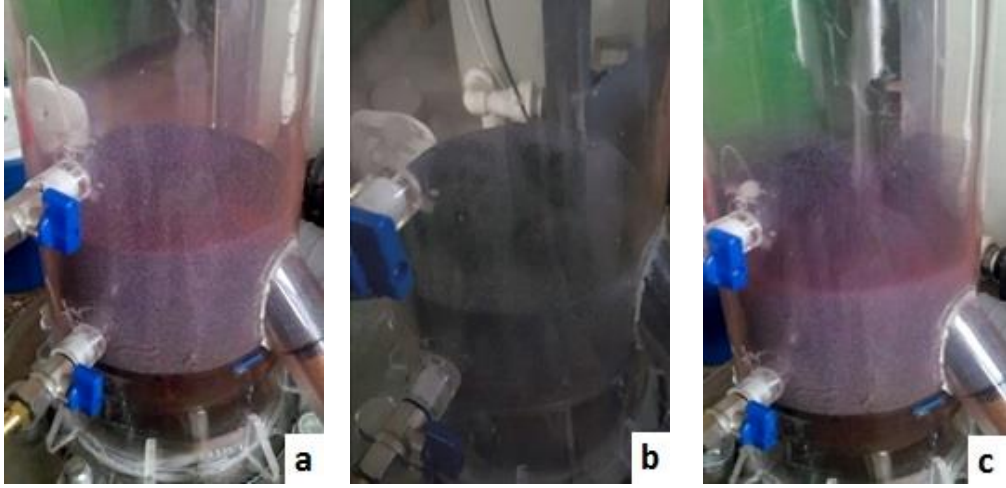


Şekil 5.11 : 30° ve 45° karma açılı nozulların teknik resmi

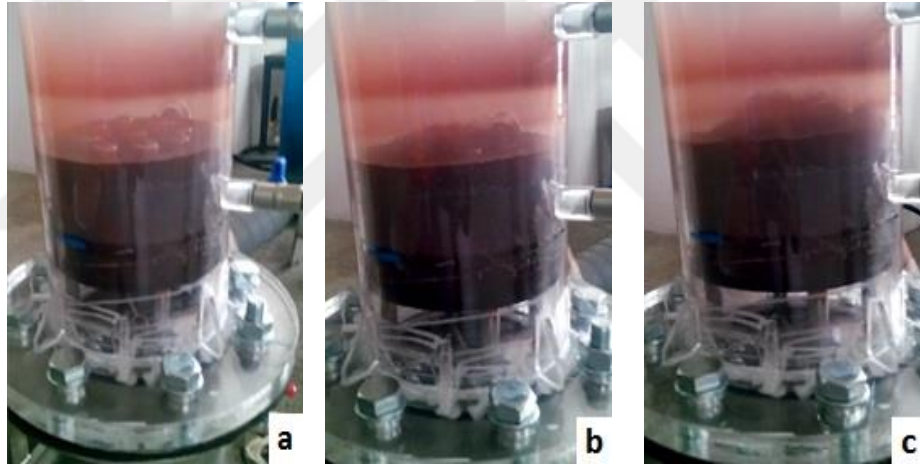


Şekil 5.12 : 30° ve 45° açılı 8 adet delik açılan nozullar

30° ve 45° açılı nozullarla yapılan çalışmalarda akışkanlaşmanın orta bölgelerde başladığı ve kabarcıklanma şeklinde ilerlediği (Şekil 5.13) gözlemlenmiştir. Bu deneylerde de sadece 30° açılı nozul sistemine göre daha efektif olduğu ama akışkanlaşmanın orta bölgelerde olduğu kenarların ise hareketsiz hava debisi ve yetersiz basınç nedeni ile sabit yatak olarak kaldığı (Şekil 5.14) görülmüştür.



Şekil 5.13 : 30° - 45° karma açılı nozul sistemi 5kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m³/sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=5$ m/s) ($Q=100$ m³/sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=10$ m/s) ($Q=200$ m³/sa)



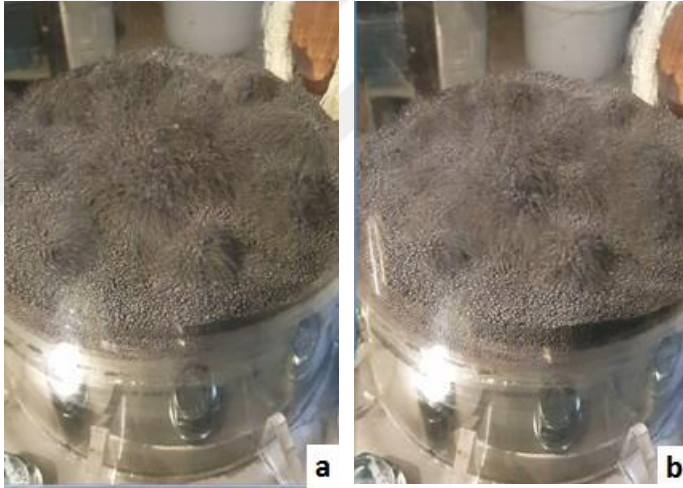
Şekil 5.14 : 30° - 45° karma açılı nozul sistemi 3kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m³/sa) (b) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m³/sa) (c) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=9$ m/s) ($Q=180$ m³/sa)

5.2.1.3 90° açılı kısa nozul sistemi

30°'lik ve 30°-45° karma açılı nozullarla yapılan deneylerde kenarların hiçbir şekilde akışkanlaştırılmadığı özellikle taban ile gaz kanalları arasında ölü bölgelerin kaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle sonraki denemelerde yeni bir tasarım ile nozulların boyu kısaltılarak (15mm) 90°'lik açıyla açılmış delikler içeren 2 mm çapındaki nozullar denenmiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 : Kısa ve 90°'lik kanallı nozullar



Şekil 5.16 : Kısa nozul sistemi 1kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) orta bölgelerde akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m³/sa) (b) artan hava miktarı ile orta bölgelerde kabarcıklanma ($V=5$ m/s) ($Q=100$ m³/sa)

Kısa nozullarla yapılan deneylerde (Şekil 5.16) geniş bir alanda kabarcıklanmalar görülmekle beraber artan hava miktarıyla nozul bölgelerinde ki kabarcık boyutlarının arttığı (standart uygulamada tercih edilemeyecek kaba gaz kabarcıklı akışkanlaşma) ancak ölü bölgelerin mevcudiyetini koruduğu görülmüştür.

Bu deneysel çalışmalarda nozul sistemi kullanımı ile tabanda gerekli gaz hızı ve gazın homojen dağıtımının sağlanamadığı açıkça görülmüştür.

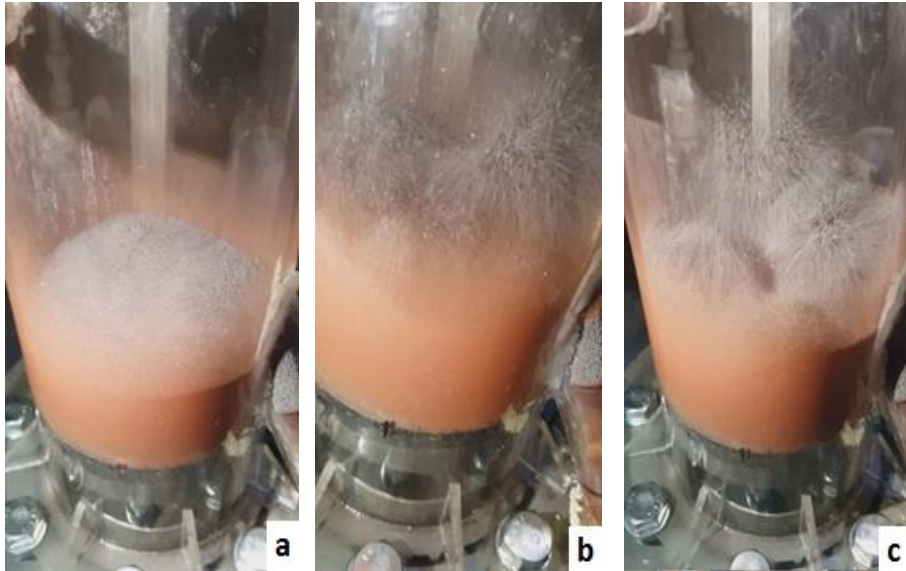
5.2.1.4 Sürekli kanallı gaz dağıtıcı sistemi

Gaz dağıtıcı olarak tasarlanan bir diğer sistem sürekli kanallı dağıtıcı sistemidir. 30 mm kalınlığındaki bir tabla üzerine lazer yardımıyla açılan 1 mm genişliğindeki oyuklardan oluşmaktadır (Şekil 5.17).

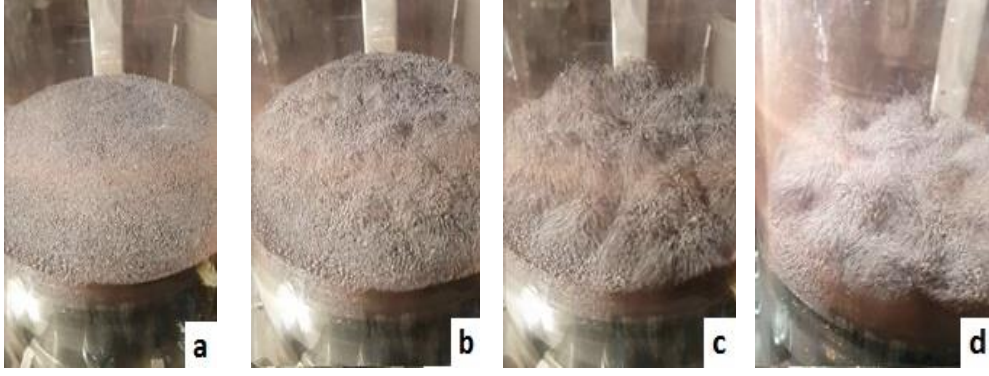


Şekil 5.17 : Sürekli kanallı dağıtıcı

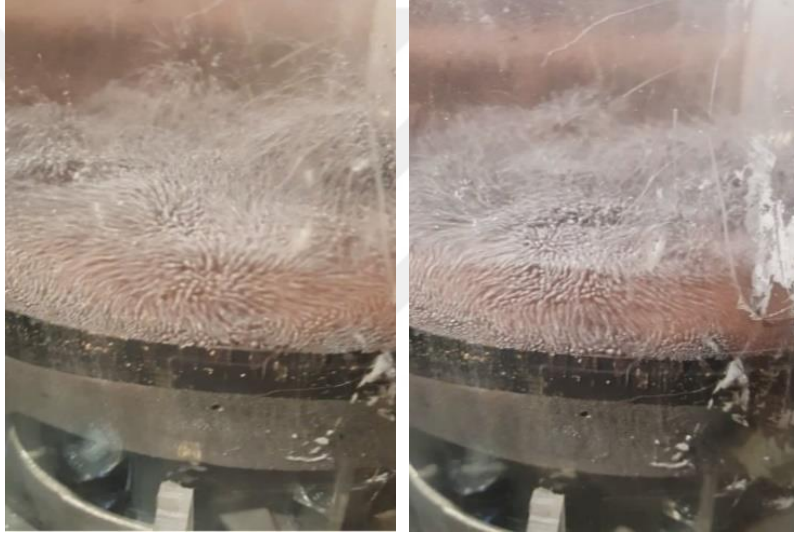
Sürekli kanallı dağıtıcı sistemiyle yapılan deneylerde artan hava miktarıyla yatak boyunca akışkanlaşmanın kabarcık şeklinde gerçekleştiği pleksiglasın duvar kenarlarında çok az bir bölgenin hareketsiz olduğu görülmüştür (Şekil 5.19 ve Şekil 5.20).



Şekil 5.18 : Sürekli kanallı dağıtıcı sistemli 3kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) akışkanlaşma başlangıcı ($V=4$ m/s) ($Q=80$ m³/sa) (b) (c) artan hava miktarı ile artan kabarcıklanmalar ($V=8$ m/s) ($Q=160$ m³/sa)



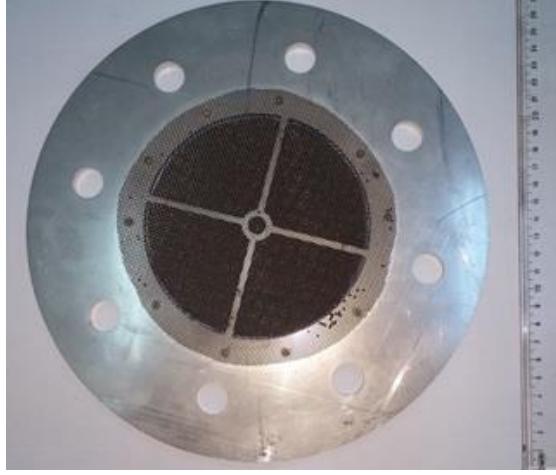
Şekil 5.19 : Sürekli kanallı dağıtıcı sistemi 1kg şarj yapılan akışkan yatakta (a) sabit yatak ($V=0$ m/s) ($Q=0$ m³/sa) (b) akışkanlaşma başlangıcı ($V=3$ m/s) ($Q=60$ m³/sa) (c) (d) artan hava miktarı ile artan kabarcıklanmalar ($V=8$ m/s) ($Q=160$ m³/sa)



Şekil 5.20 : Sürekli kanallı dağıtıcı sistemi 1kg şarjda görülen hareketsiz kısımlar

5.2.1.5 Meş gaz dağıtıcı sistemi

Nozüllü sistemlerde hedeflenen akışkanlaşma sağlanamadığından dolayı gaz dağıtıcı olarak 3 adet sıralı elek bulunduran meş sistemi kullanılmıştır (Şekil 5.21). Meş sistemi ile yapılan deneylerde gaz dağıtıcı sisteminin rüzgâr kutusuna çok yakın olduğu bu yüzden akışkanlaştırma için verilen gazın demir oksit partikülleri üzerinde homojen bir dağılım gösteremediği yatağın bir bölgesinin akışkanlaşmaya başlarken diğer bölgenin hareketsiz olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.22).



Şekil 5.21 : Meş gaz dağıtıcı



Şekil 5.22 : Meş gaz dağıtıcılı sisteminde düzensiz akışkanlaşma (dengesiz akışkanlaşma)

5.2.2 80 mm çaplı pleksiglas akışkan yatak

Çalışmanın bu bölümünde gaz debisi ve artık hidrojenin yaratacağı riskler dikkate alınarak reaktör çapı ve yüksekliği azaltılmış Ø 80 mm 1200 mm yükseklikte yeni bir sistem tasarlanarak imal edilmiştir. Pleksiglas akışkan yatağa (Şekil 5.23) akışkanlaşmayı sağlayacak gaz kaynağı olarak radyal vantilatör ve azot tüpü bağlanılarak akışkanlaşma durumları, gaz dağıtıcı olarak elek ve sürekli kanallı dağıtıcı sistemleri (Şekil 5.24) kullanılarak gözlemlenmiş ve aktif yatak yüksekliği, gaz debisi, gaz hızları ve basınç değişimleri incelenmiştir.



Şekil 5.23 : 80mm çaplı 1200 mm uzunluğundaki pleksiglas soğuk akışkan yatak

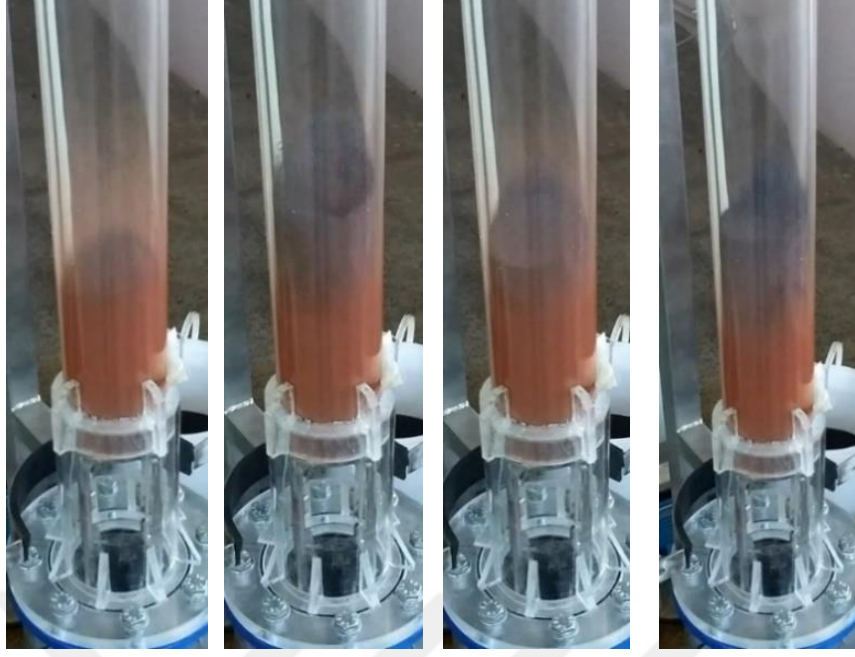
Yeni tasarlanan bu akışkan yatak modelinde de önceki çalışmalarda efektif sonuç alınan kesikli meş gaz dağıtıcı nozullar (Şekil 5.24) kullanılmıştır



Şekil 5.24 : Gaz dağıtıcı sistemleri (a) Sürekli kanallı dağıtıcı (b) Meş sistemi

5.2.2.1 Sürekli kanallı gaz dağıtıcı sistemi

Radyal vantilatör yardımıyla yapılan deneylerde gaz kaynağının doğasına bağlı olarak salınımlı olmasına karşın akışkanlaşma sağlanmıştır. Burada yapılan deneylerde akışkanlaşmanın yatak boyunca gerçekleştiği görülmüş ve bundan sonraki deneylerin sıcak deneylere geçiş aşamasında da bilgi verebilmesi açısından sürekli ve düzenli azot gazı akışı ile yapılmasına karar verilmiştir. Şekil 5.25’ da 1,5 kg şarjla gaz kaynağı olarak radyal vantilatör kullanılan, 20 m³/sa debi ile yapılan deneyde sağlanan akışkan yatak oluşumu verilmiştir.

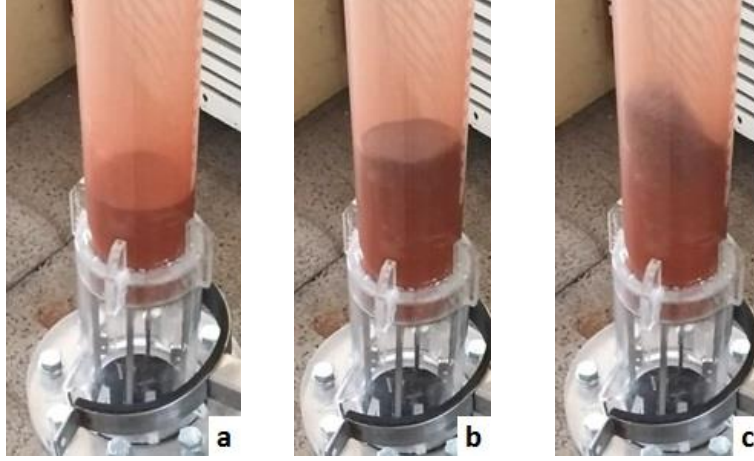


Şekil 5.25 : 1,5 kg şarjın gaz dağıtıcı olarak sürekli kanallı dağıtıcı, gaz kaynağı olarak radyal vantilatör kullanıldığı 20 m³/sa debi ile yapılan deneylerde akışkanlaşma

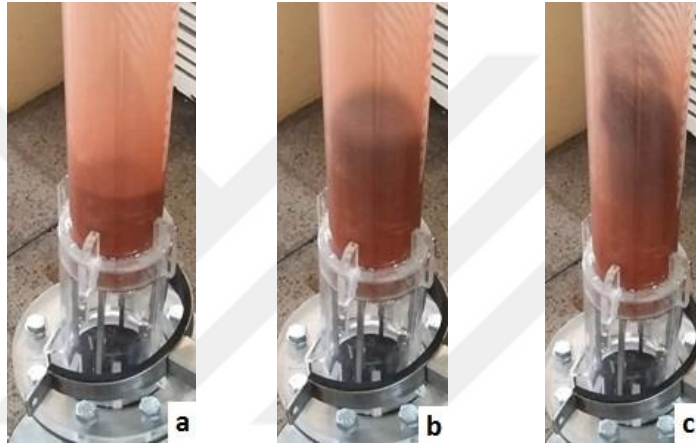
Sürekli kanallı gaz dağıtıcı sistemi ile yapılan çalışmalarda akışkanlaşmanın sağlanmış olduğu görülmesine rağmen sıcak testlerde literatür araştırmalarından edinilen bilgiler ışığında en büyük problemin yapışma olacağı düşünülmektedir. Bu sebepten sürekli kanallı gaz dağıtıcının yapışma sonrası temizlenme zorluğu, maliyet artırışı göz önünde bulundurularak gaz dağıtıcı olarak meş sisteminde ısrar edilmesi ve deneysel çalışmaların bu doğrultuda gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

5.2.2.2 Meş gaz dağıtıcı sistemi

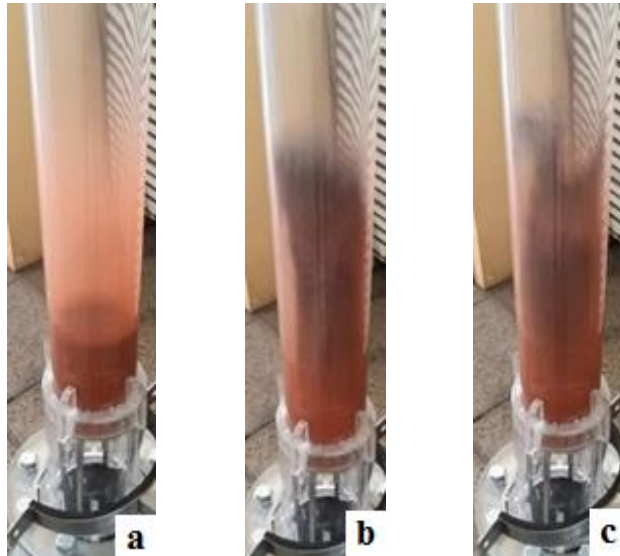
Azot gazı ile yapılan deneylerde 12, 14 ve 16 m³/sa gaz debisinde deneyler yapılmıştır. Azot gazı ile yapılan deneylerde 12 m³/sa debide yatağın akışkanlaştığı (Şekil 5.26) çok az bir bölgenin hareketsiz olduğu 14 m³/sa ile yapılan deneylerde (Şekil 5.27) yatağın akışkanlaştığı ve partiküllerin sirküle olmaya başladığı, 16 m³/sa debi ile yapılan deneylerde (Şekil 5.28) partiküllerin kütleli olarak taşınmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden gaz debisi son olarak 16 m³/sa' te denenmiştir.



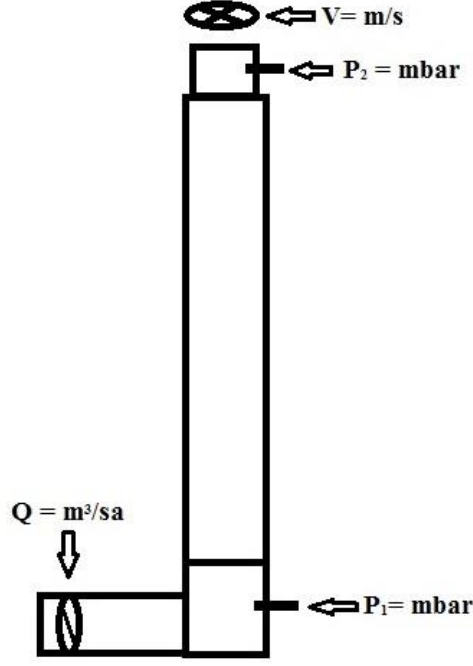
Şekil 5.26 : 1 kg 12 m³/sa debi ile yapılan deneyler (a) sabit yatak (b) (c) akışkanlaşma



Şekil 5.27 : 1 kg 14 m³/sa ile yapılan deneyler (a) sabit yatak (b) (c) akışkanlaşma



Şekil 5.28 : 1 kg 16 m³/sa ile yapılan deneyler (a) sabit yatak (b) (c) akışkanlaşma



Şekil 5.29 : Pleksiglas akışkan yatak üzerindeki basınç ölçüm noktaları

Pleksiglas soğuk akışkan yatak üzerinde ölçüm yapılan (hız, basınç ve debi) değerlerin ölçüm noktaları Şekil 5.29’da verilmiştir. Çizelge 5.3’te verilen değerler bu noktalarda yapılan ölçümlerden hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3 : 1,5 kg şarjın radyal hava sağlayıcı yardımıyla akışkanlaşma kontrolü.

Şarj [kg]	H [mm]	Debi [m³/sa]	P ₁ [mbar]	P ₂ [mbar]	ΔP [mbar]	V ₁ [m/s]	Aktif Yatak Yüksekliği [mm]	Reaktörden Çıkan Gaz Akışı	Nozül Tipi
1,5	120	18	41,2	0,2	41	2,6	172,09	Serbest	Sürekli kanallı
1,5	120	20	43,2	0,2	43	2,8	195,78	Serbest	Sürekli kanallı
1,5	120	18	42,2	1,6	40,6	4,2	172,59	Engellenmiş (1/2)	Sürekli kanallı
1,5	120	20	43,9	1,4	42,5	4,0	197,59	Engellenmiş (1/2)	Sürekli kanallı

Gerçekleştirilen deneylerde debi ve reaktörden çıkan gaz akış hızı değişimleriyle akışkanlaşma ve aktif yatak yükseklikleri takip edilmiştir. Artan gaz debisiyle beraber aktif yatak yüksekliklerinde ciddi bir artış olduğu (yaklaşık 25 mm), ancak reaktörden çıkan gazın kesit alanının daraltılmasıyla bu artışın çok düşük seviyede kaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.4 : 0,5 kg ve 1 kg'lık şarjların azot gazı ile akışkanlaşma kontrolü.

Şarj [kg]	Sabit Yatak Yüksekliği [mm]	Debi [m ³ /sa]	P ₁ [mbar]	P ₂ [mbar]	ΔP [mbar]	V ₁ [m/s]	Aktif Yatak Yüksekliği [mm]	Reaktörden Çıkan Gaz Akışı	Nozül Tipi
0,5	40	14	12,2	1,5	10,7	2,65	71	Engellenmiş (1/2)	Meş
0,5	40	16	13,2	2,3	10,9	3,46	78	Engellenmiş (1/2)	Meş
1	80	12	21,9	0,7	21,2	2,13	111,5	Engellenmiş (1/2)	Meş
1	80	14	24,2	1,8	22,4	2,46	147	Engellenmiş (1/2)	Meş
1	80	16	25,4	2,4	23,0	2,96	188,5	Engellenmiş (1/2)	Meş

Azot gazı ile yapılan çalışmalarda 0,5 ve 1 kg şarj malzemesi kullanılarak değişen gaz debileriyle beraber akışkanlaşmanın kontrolü yapılmıştır.

0,5 kg şarjda sisteme giren gazın debisinin 14 m³/sa'ten 16 m³/sa'e artmasıyla beraber aktif yatak yüksekliğinin 71 mm'den 78 mm'ye 1kg'lık şarjda 12 m³/sa'ten 16 m³/sa'e artmasıyla aktif yatak yüksekliğinin 111,5 mm'den 188,5 mm'ye arttığı görülmüştür.

1 kg'lık şarjda 12 m³/sa debi ile yapılan çalışmada yatağın akışkanlaşmaya başladığı ancak yatağın bazı bölgelerinin hareketsiz olduğu (ölü bölge), sisteme giren gaz debisinin yetersiz olduğu saptanmıştır.

1 kg şarj ile yapılan deneylerde reaktöre beslenen gaz debisinin 16 m³/sa olduğu durumda sistemdeki partiküllerin kütsel olarak 300 mm' ye kadar çıkabildiği gözlemlenmiştir.

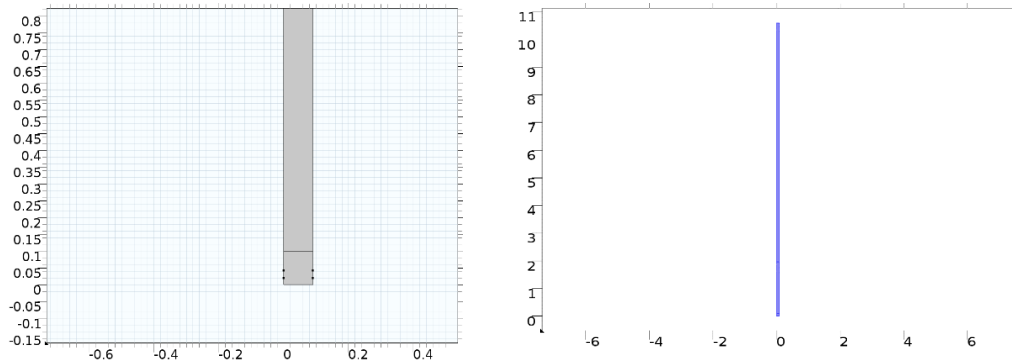
5.3 Akışkan Yatak Modellenmesi

Redüksiyon amaçlı akışkan yatak simülasyonu sayısal analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar tez kapsamında imalatı gerçekleştirilecek sistemi bire bir gerçeklemek amacıyla hazırlanmıştır. Modellemede kritik olarak tanımlanmış özellikler Çizelge 5.5' te verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Modellemede kritik olarak tanımlanmış özellikler.

Sembol	Değer	Özellik
U_{in}	1.52 [m/s]	Akışkan Yatak Giriş Hızı
bed_w	0.09 [m]	Akışkan Yatak Genişliği
bed_H	4.5 [m]	Akışkan Yatak Toplam Yüksekliği
$solid_{H0}$	1.855 [m]	Disperse Faz Kolon Yük.
inl_H	0.1 [m]	Gaz Giriş Bölgesi
ρ_{hod}	930 [kg/m ³]	Disperse Faz Yoğunluğu
μ_{uc}	1.8e-5 [Pa*s]	Dinamik Viskozite
$diam$	54e-6 [m]	Partikül Çapı
ϕ_{id0}	0.5	Disperse Faz Kolon Hacim Fraksiyonu
U_{inIinj}	U_{in}	Enjektör Hızı
ϕ_{idinj}	ϕ_{id0}	Enjektör Disperse Faz Fraksiyonu
H_{inj}	$bed_w/4$	Enjektör Giriş Yüksekliği

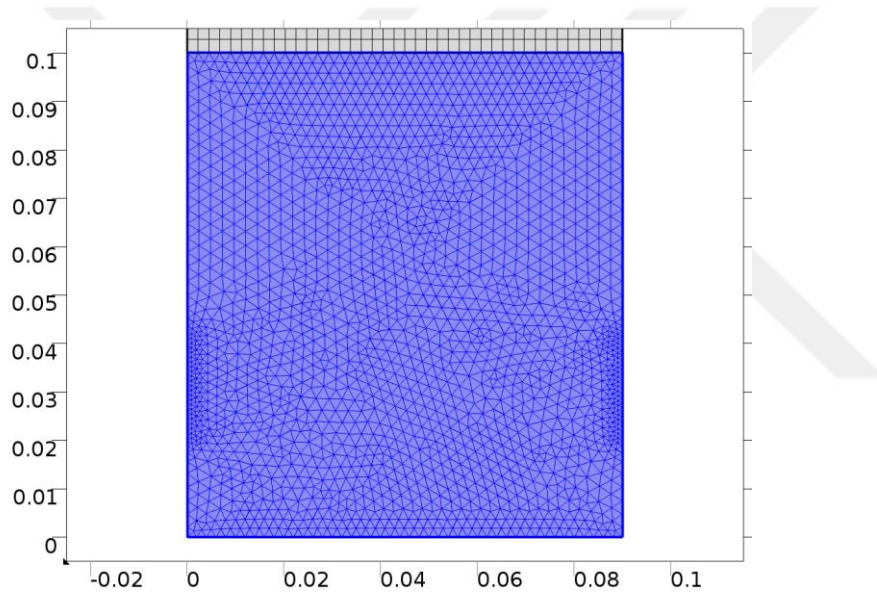
Tez sürecinde birinci aşamada akışkan yatak modeli iki boyutlu (2-D) olarak kurulmuştur, bu sayede hesaplama süresinde önemli bir kısalma sağlanmıştır. Şekil 5.30’da basit akışkan yatak geometrisi verilmiştir. Rüzgar kutusu (Windbox), yatak ve toplam akışkan yatak boyu değiştirilebilecek şekilde ayrı / bağımsız parçalar olarak model kurulmuştur. Hesaplamalarda Euler-Euler Modeli laminar akış için çözülmüştür.



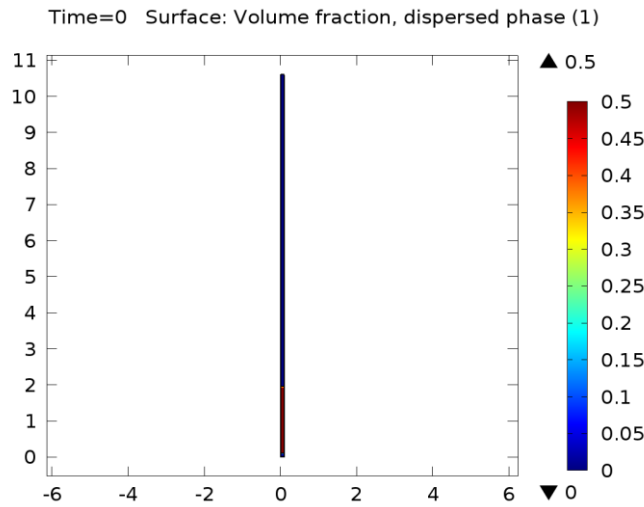
Şekil 5.30 : Kurulan 2-Boyutlu (2D) model

Şekil 5.31’de meş örneği rüzgar kutusu (windbox)-yatak arasından verilmiştir. Tez kapsamında kurulan akışkan yatağın öncelikle reaktör kısmındaki akışkanlaşma

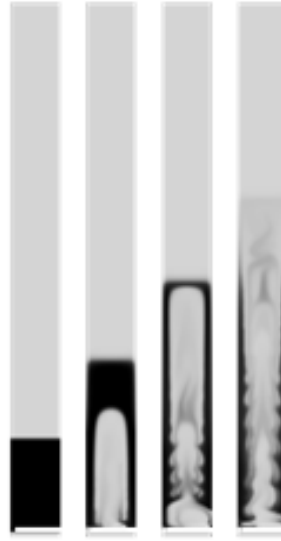
incelenmiş ve hacim fraksiyonu açısından akışkanlaşma Şekil 5.32, 5.33 ve 5.34’te verilmiştir. Öncelikle başlangıç durumu incelenmiş ve sıfırıncı saniye görüntüsü olarak anılan başlangıç anı sunulmuştur. Kullanılan dizayn parametreleri ayrıca kurulacak akışkan yatak ile bire bir alınmıştır. Hesaplamalarda genel davranışı değerlendirmek açısından 70 – 100 mm çapındaki reaktör temel alınmıştır. Reaktör boyu 1000-4500 mm arasında incelenmiştir. Bu tür modellemelerde birinci adım olan modelin güvenilirliği incelenmiş, farklı şartlarda denemeler yapılarak uç şartlarda model güvenilirliğinden sapma olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan yaklaşık 20 farklı reaktör boyutu ve tasarımı esnasında modelin güvenilirliğinde sorun tespit edilmemiştir. Bundan sonraki adım imalat parametrelerine göre hesaplamalara devam edilmesidir.



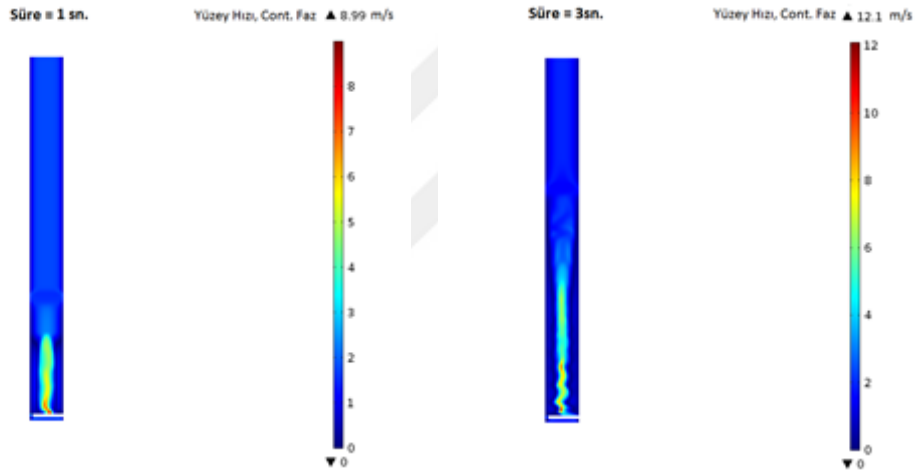
Şekil 5.31 : Rüzgar kutusu-yatak arası bölgenin detay meş dağılımı



Şekil 5.32 : Başlangıç durumunda hacim fraksiyonu

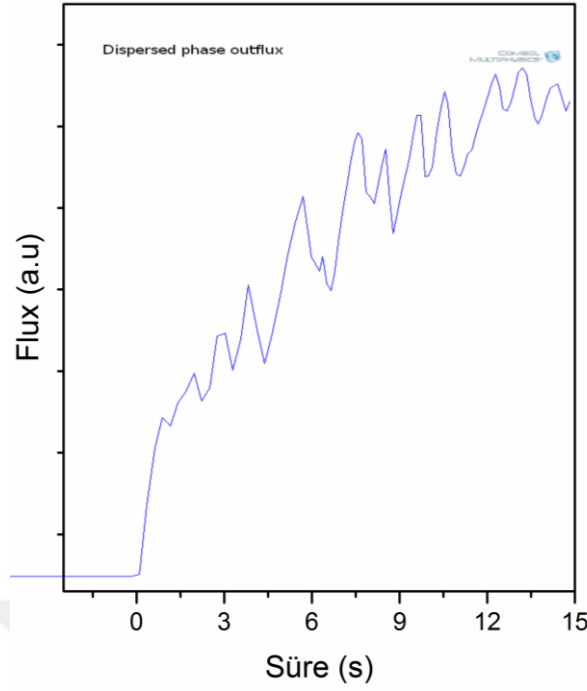


Şekil 5.33 : Akışkanlaşma davranışının zaman bağlı değişimi (0, 1, 2, ve 3. sn)



Şekil 5.34 : Zamana bağlı yüzey hız değişimi

Tez kapsamında yapılan modellemelerin devam eden aşamasında ise içerideki gaz, partikül hızları ve davranışı incelenmiştir. Hesaplamalar sistemin rejime girdiği şartlara kadar (steady state) olan zamanı içermektedir. Bu süre sonunda bir değişim olmayacağı için hesaplamalar durdurulacaktır. Ön hesaplamalar 15 saniye içerisinde sistemin tamamen rejime gireceğini göstermektedir. Şekil 5.35’ de sistemin rejime oturması esnasında temel tanımlanan parametrelerden/hesaplamalardan biri olan akı (flux) değişimi verilmiştir. Temel model kurulmuştur, sistem rejime gelmiştir. Şekil 5.36’da zamana bağlı ilk çözümleme sonuçları 15. sn’ye kadar verilmiştir. Bu süreden sonra hesaplama sonuçları birbirinin aynıdır.



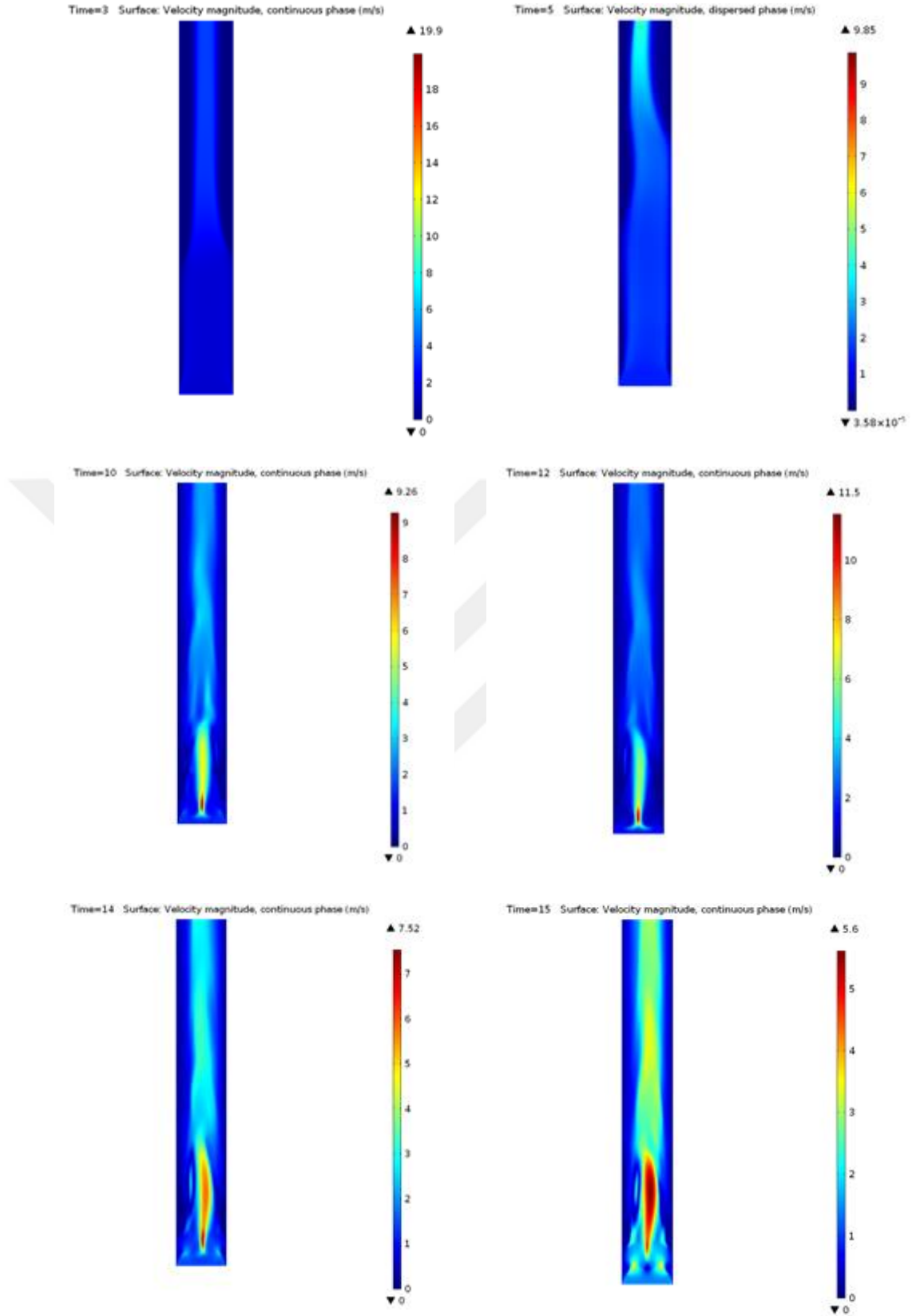
Şekil 5.35 : Zamana bağlı disperse fazın akı (flux) değişimi (15. sn'den itibaren sistem rejime ulaşmıştır)

İmal edilecek gerçek sıcak akışkan yatak tasarımında işlemleri kolaylaştırmak ve özellikle viskozitesi çok düşük olduğu için hidrojen kullanımında ön koşulların ayarlanmasında hata payının azaltılması amaçlanmıştır.

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda optimize edilen parametreler Çizelge 5.6' da verilmiştir.

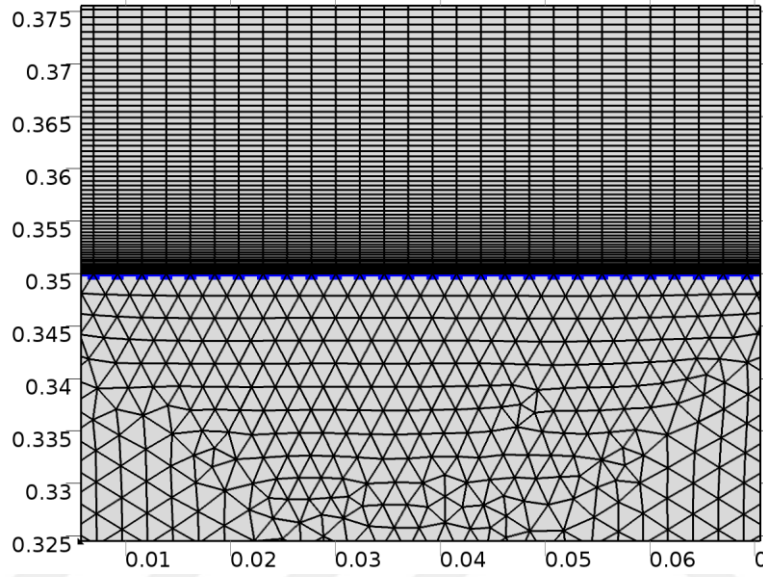
Çizelge 5.6 : Optimize edilen parametreler.

Sembol	Optimize Parametre
Uin	1.22 [m/s]
bedW	76.2 [mm]
bedH	900 [mm]
solidH0	88.18 [mm]
inlH	350 [mm]
rhod	4500 [kg/m ³]
rhoc	0.9 [kg/m ³]
muc	3.61e-5 [Pa*s]
diam	50e-6 [m]
phid0	0.55
xScale	10

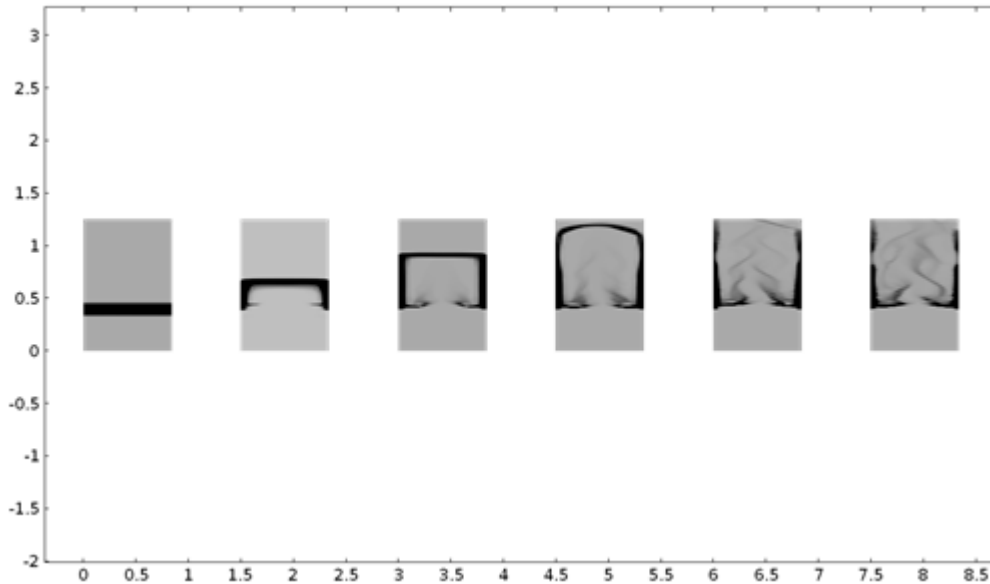


Şekil 5.36 : Hesaplanan sürekli fazın (gaz) zamana bağlı hızının değişimi (15. sn'de akış rejime girmektedir)

Model kurulumu tamamlanmıştır. Bu sayede devam eden süreçte deneysel sistemde gerçekleştirilecek parametre değişiklikleri doğrudan ön görülebilmektedir. Akışkanlaşmanın sıcaklığa bağlı değişimi yine model sayesinde hesaplanmıştır. Euler-Euler modeli laminar akışa uygun olarak şartları sağlamaktadır. Şekil 5.37’de realistik meş model sonucu sunulmuştur. Meş model hemen yatak geçiş bölgesinde ince (fine mesh) ardından geniş (coarse) olarak kurulmuştur. Bu sayede kritik geçiş bölgeleri çok daha hassas incelenmiştir.



Şekil 5.37 : Uygulanan meş model sonucu



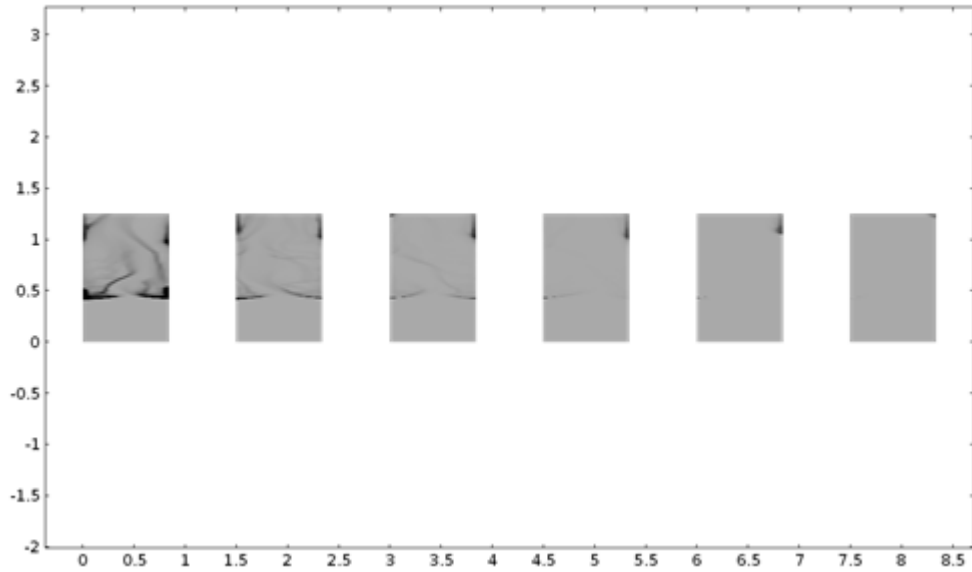
Şekil 5.38 : Hesaplanmış akışkanlaşma evreleri. Partiküllerin hacim fraksiyonları.

Kurulan modele oda sıcaklığındaki ölçülen parametreler başlangıç noktası olarak tanımlanmıştır. Bu sayede iterasyonlarda kolaylık sağlanmıştır. Şekil 5.38’de 650°C

sıcaklıkta akışkanlaşma evreleri verilmiştir. Şekilde dispers fazın hacim fraksiyonu verilmiştir. Hesaplama sonuçları deneysel çalışmalar için son derece önemlidir. Şekilden net olarak görüldüğü gibi fırın iç cidarlarında akışın ilk evrelerinde partikül hacim fraksiyonu yüksektir. Dolayısıyla sinterleşme ihtimali ortaya çıkmaktadır.

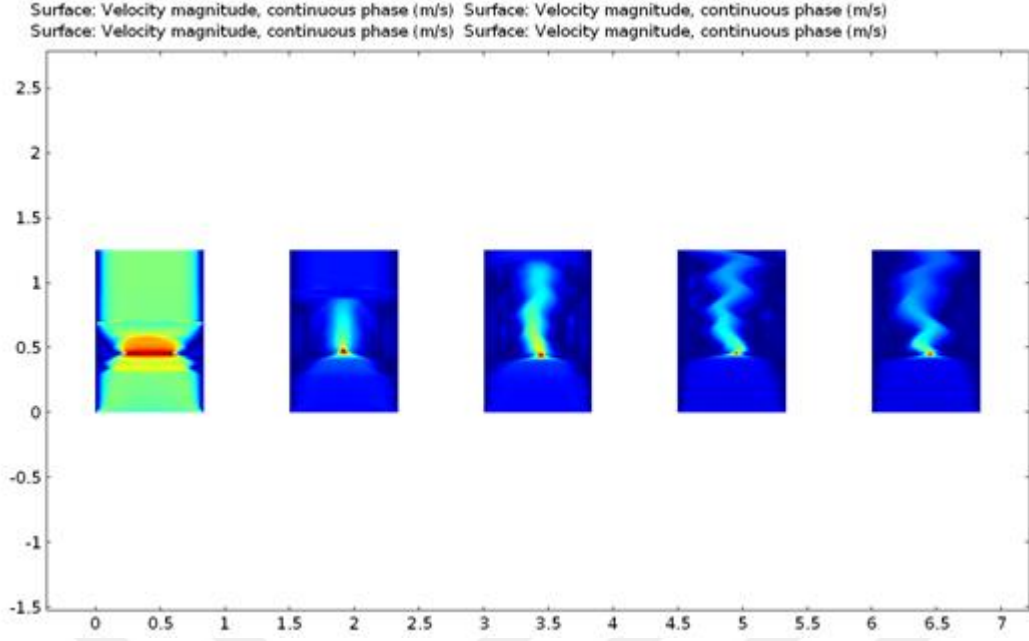
Tez kapsamında yapılan hesaplamalar ilerleyen redüksiyon evrelerinde seçilen akışkan yatak parametreleri ile iç cidar hızının arttırılabileceği gösterilmiştir. Şekil 5.39'da ilerleyen safhalara ait hesaplama sonuçları verilmiştir.

Yapılan hesaplamalarda AY parametreleri optimize edildikten sonra parça boyutu, gaz hızı, kompozisyonu ve fırın sıcaklığının etkileri değerlendirilmiş ve sınır şartlar incelenmiştir. Hesaplama sonuçlarının deneysel çalışmaların önüne geçmesi söz konusu değildir. Hesaplamalar ile deneysel eforun azaltılması, çalışılabilecek aralığın belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla AY içerisinde özellikle yüksek hız sınırlarına çıkılmış, yatak rejiminin bozulma şartları da incelenmiştir. Partikül boyutunun etkisi en kritik bileşenlerden biridir. Bu da ayrıca değerlendirilmiştir.



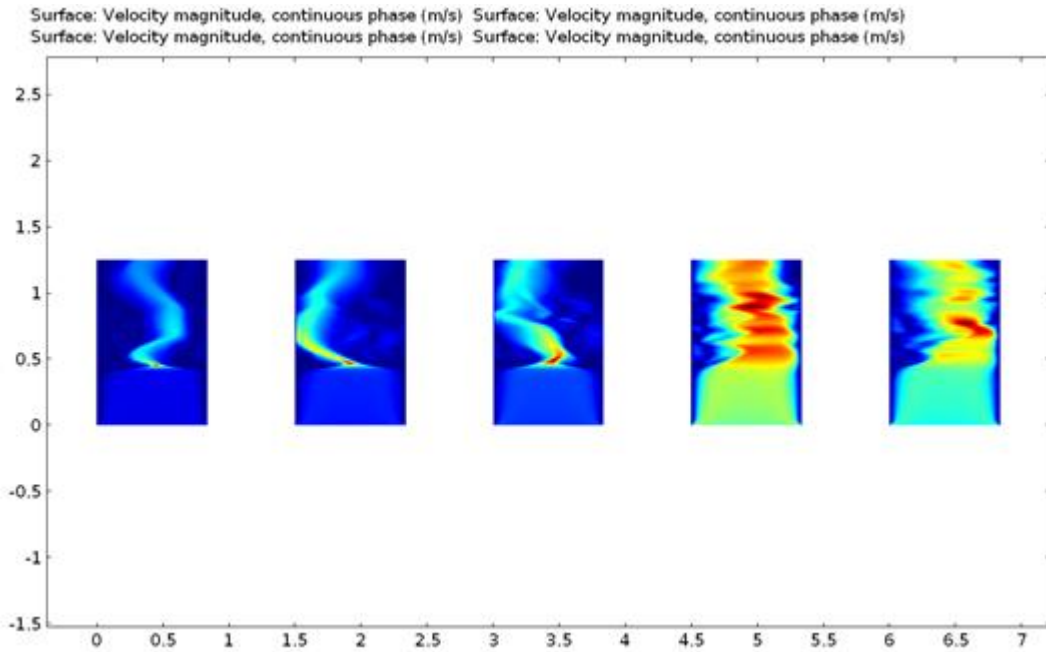
Şekil 5.39 : Akışkanlaşmanın ilerleyen safhalardaki görünümü. Partikül hacim fraksiyonu.

Akışkan yatak içerisinde partikül hızları belirtildiği gibi kritik öneme sahiptir. Deneysel olarak gaz hareketleri kontrol edilirken bunun partikül hareketine etkisi modelleme ile doğrudan görülebilmektedir. Bu amaçla yapılan hesaplama sonuçları şekil 5.40'da verilmiştir.



Şekil 5.40 : Akışkanlaşmanın ilk evrelerinde partikül hızı hesap sonuçları.

Özellikle akışkanlaşmanın ilk evrelerinde partikül hızlarının heterojen olduğu, yatağın ortasına doğru hızlandığı görülmektedir. Ancak bu sonucu partikül fraksiyonu ile de birlikte düşünmek gereklidir. Yukarıdaki hesaplama sonuçları orta bölgelerde nispeten düşük bir dağılım göstermektedir. İç çeperlerde ise hız nispeten düşüktür ve bu bölgelerde bir toplanma söz konusudur. İlerleyen safhalardaki hız sonuçları Şekil 5.41’de verilmiştir.



Şekil 5.41 : Akışkanlaşmanın ilerleyen evrelerinde partikül hızı hesap sonuçları.

İlerleyen safhalarda orta bölgelerde hız kayda değer biçimde artmaktadır. Diğer taraftan iç çeperlerde hız düşerek yapışma riskini ortaya çıkarmaktadır. Diğer önemli bir konuda disperse fazın yani demir oksitlerin fırın dışına gaz ile taşınımıdır. Yapılan hesaplamalar sonucunda bu taşınımın da 20 m³/saat değerinin üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Modelleme çalışmalarında yapılan hesaplamalara göre %100 H₂ ile çalışılması durumunda gaz viskozitesinin çok düşük olması sebebiyle akışkanlaştırılma sağlanamadığı sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda ideal gaz karışımının %40 H₂ %60 N₂ içerikli gaz karışımıyla elde edildiği tespit edilmiş olup sıcak sistem deneylerinde bu koşul ile çalışılmasına karar verilmiştir.

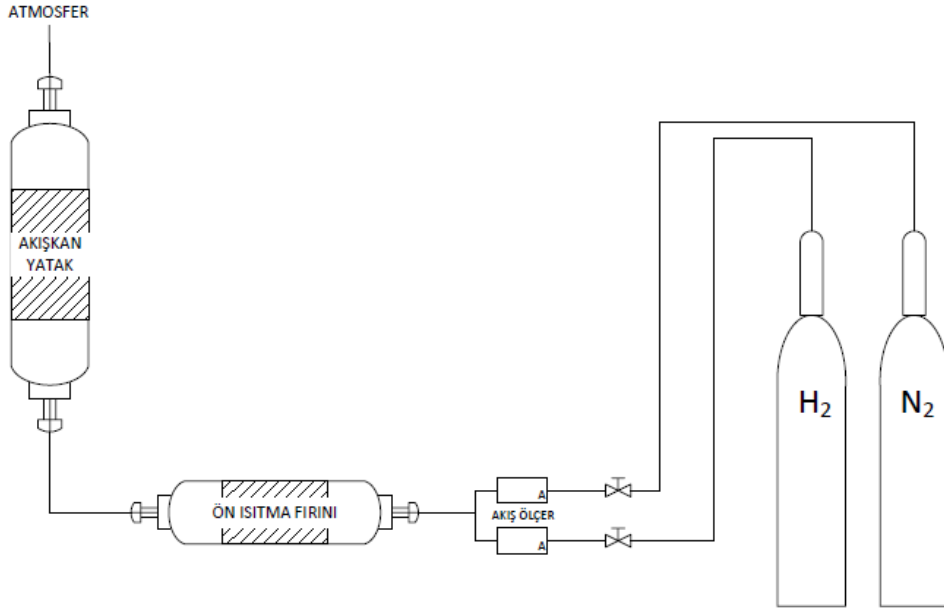
Sonuç olarak, yapılan akışkan yatak modelleme sonuçları ön deneysel ölçüm sonuçları ile iyileştirilmiştir. Böylece sonuçların yüksek sıcaklıkta güvenilirliği artırılmıştır. Yatak içerisindeki gaz akışları, akışkanlaşma şartları, safhaları ve akışkanlığın bozulduğu, şarjın dışarı taşındığı şartlar tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık AY ortamı, akışkanların ve partiküllerin termofiziksel /termokimyasal özellikleri hesaba katılarak öngörülmüştür. Optimum gaz akış şartları 650 °C sıcaklık için hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalara tespit edilen bu parametreler dikkate alınarak başlanacaktır.

5.4 Hidrojen ile Redüksiyona Uygun Akışkan Yatak Tasarımı ve İmalatı

Deneylerde kullanılan akışkan yatak düzenek tasarımının şematik görünümü Şekil 5.42' de verilmiştir.

Akışkan yataklı fırında yapılan deneylerde redükleyici gaz olarak H₂, taşıyıcı gaz olarak N₂ gazı kullanılmıştır. Kullanılan gaz miktarlarının çok yüksek olması sebebiyle sistem üzerinde ilave önlemler alınmıştır. Gaz miktarının çok yüksek olması göz önünde bulundurularak çıkan gaz yakılmak yerine atmosfere salınmaktadır.

AY imalatı 4 ana başlık altında sürdürülmüştür. Bunlardan ilki temel koşulları sağlayacak ekipmanların seçilmesi, satın alınması ve imalat sürecine hazırlanmasıdır.



Şekil 5.42 : Akışkan Yatak Deney Düzenegi Tasarımı

Sıcak Akışkan Yatak imalatında ikinci önemli adım, fırın dizaynı ve imalatıdır. Akışkan yatak içinde en kritik aşamanın redüksiyon prosesi olduğu ve bu aşamada da sıcaklığın aşırı kritikliği dikkate alınarak fırın 3 zonlu (Şekil 5.43) olarak tasarlanmıştır.



Şekil 5.43 : Isıtma sistemine ait 3 zon ve deney sonrası hızlı soğutmayı sağlamaya yönelik tasarlanmış açılır kapılı konstrüksiyonel fırın yapı

Fırın içine yerleştirilecek akışkan yataktan sıcaklık ölçümü için termokuplların yerleştirilmesi ve besleme amaçlı kullanılacağından ayrıca redüksiyon sonrası elde

edilen demir tozları fırın içinde soğutulacağından dolayı hızlı soğumayı sağlamak adına fırın akışkan yataktan ayrılabilir yapıda ve kapaklı olarak tasarlanmıştır.

Sıcaklık kontrolü reaktör içinden ve eş zonda direnç tarafından kontrol edilecek şekilde tasarlanmıştır(Şekil 5.44).



Şekil 5.44 : Sıcaklık ölçüm sistemi (Üst taraf reaktör içi alt taraf direnç tarafı olmak üzere 6 zon)

Akışkan yatakta kullanılacak farklı gaz oranlarında redüktan ve soğutma amaçlı olarak kullanılacak koruyucu gazların beslemesine yönelik olarak tam kontrollü gaz besleme sistemi seçilmiş ve gerekli tüm ölçüm ekipmanları ile donatılmıştır. (Şekil 5.45) Oluşturulan sistem gerekli olması durumunda sisteme verilecek gazların zaman kontrollü olarak manuel veya otomatik olarak besleme yapabilecek ve acil durumlarda geri basmayı engelleyecek özelliklere sahiptir.



Şekil 5.45 : Gaz besleme, kontrol ve ölçüm sistemleri

Akışkan yatak çapı ve yüksekliği, soğuk testlerde elde edilen verilerden hareketle tasarlanmış ve hidrojen ile çalışacağı dikkate alınarak tüm bağlantılarda ve kaynak noktalarında % 100 sızdırmazlık koşulu uygulanmıştır. Şekil 5.46' da farklı kesitlerden görüntüler verilmiştir.



Şekil 5.46 : Farklı kesitlerden bağlantı yerleri ve diğer görüntüler

Akışkan yatak sistemine verilecek havanın soğuk olmasının yaratacağı olumsuz etkiyi bertaraf etmek üzere sisteme ayrıca bir ön ısıtma fırını ilave edilmiştir. İlave edilen ön ısıtma fırınının seramik bir tarak içine doldurulmuş alümina bilyalar vasıtası ile efektif yüzey alanı artırılarak deneyler başlangıcında soğuma riski bertaraf edilmiştir. Ön ısıtma sistemi şekil 5.47’ de verilmiştir.



Şekil 5.47 : Reaktif ve taşıyıcı gaz ön ısıtma sistemi

Akışkan yatağın monte edilmiş halde fırın içinde görüntüleri Şekil 5.48’ de verilmiştir.



Şekil 5.48 : İmalat aşaması tamamlanmış AY ve ısıtma fırınının görüntüleri

Sürdürülen deneysel çalışmalar sonucunda tasarlanan hidrojen ile redüksiyona uygun akışkan yatak imalatı gerçekleştirilmiştir. Ana sistemin oluşturulmasının ardından öncelikle azot ile ve daha sonra soğuk ve sıcak çalışma koşullarında gaz sızdırmazlık testleri tamamlanarak tüm sistem çalışır durumda kullanıma hazırlanmıştır.

Hidrojenin havadan hafifliği ve patlayıcı özellikleri nedeni ile tüm yan üniteler oluşturulmuş ve iş güvenliği önlemleri alınmıştır.

5.5 Deneylerin Yapılışı

5.5.1 Döner fırın

Döner fırında yapılan deneylerde 160 g numune kullanılmıştır. Numuneler doğrudan fırının iç haznesine şarj edilmektedir. Şarj yapıldıktan sonra fırın ısıtılmaya başlanmıştır. Fırın istenilen sıcaklığa geldikten sonra içerideki oksijenin süpürülmesi için deney öncesinde azot gazı sistemden belirli bir süre geçirilmektedir. Bütün deneylerde gaz kaçağı olmaması için tüm bağlantı noktalarına sızdırmazlık kontrolü

yapılmıştır. Deney sonunda kapatılan fırın oda sıcaklığına kadar azot atmosferi altında soğutulmaktadır.

5.5.2 Akışkan yatak

Tez çalışmasının ana amacı olarak tasarlanan ve imalatı gerçekleştirilen ülkemizin ilk hidrojen redüksiyonu gerçekleştirilebilen akışkan yatağı ile yapılan deneylerde her denemede 1 kg numune kullanılmıştır. Numuneler reaktöre şarj edildikten sonra bağlantılar kapatılarak sızdırmazlık testi sonrasında sistem öncelikle koruyucu gaz ile süpürülerek ısıtılmaya başlanmıştır. Fırın istenilen sıcaklığa geldikten sonra içerideki kalan oksijenin patlamaya neden olmaması için tamamen uzaklaştırılmasına yönelik olarak nihai giderimine yönelik olarak azot gazı sistemden belirli bir süre daha geçirilmiştir. Bütün deneylerde sisteme hidrojen verilmeden önce tüm bağlantı noktalarına sızdırmazlık kontrolü yapılmıştır. Deney sonunda kapatılan fırınlar oda sıcaklığına kadar azot atmosferi altında soğutulmuştur.

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

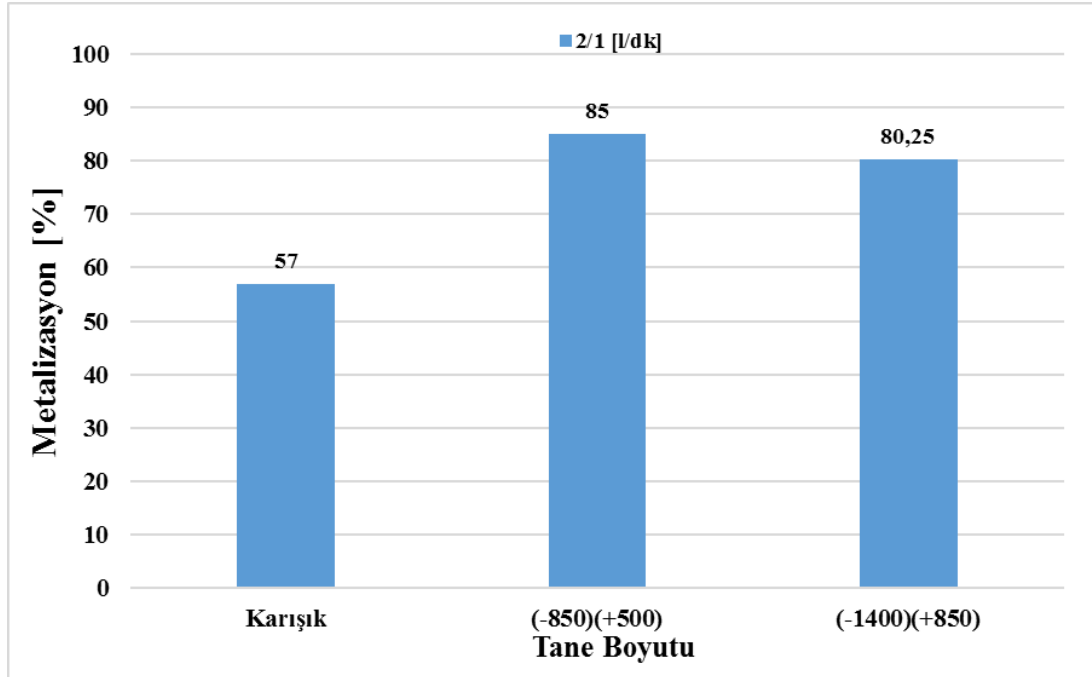
6.1 Döner Fırın Deney Sonuçları

6.1.1 Döner fırında gerçekleştirilen redüksiyon deneyleri

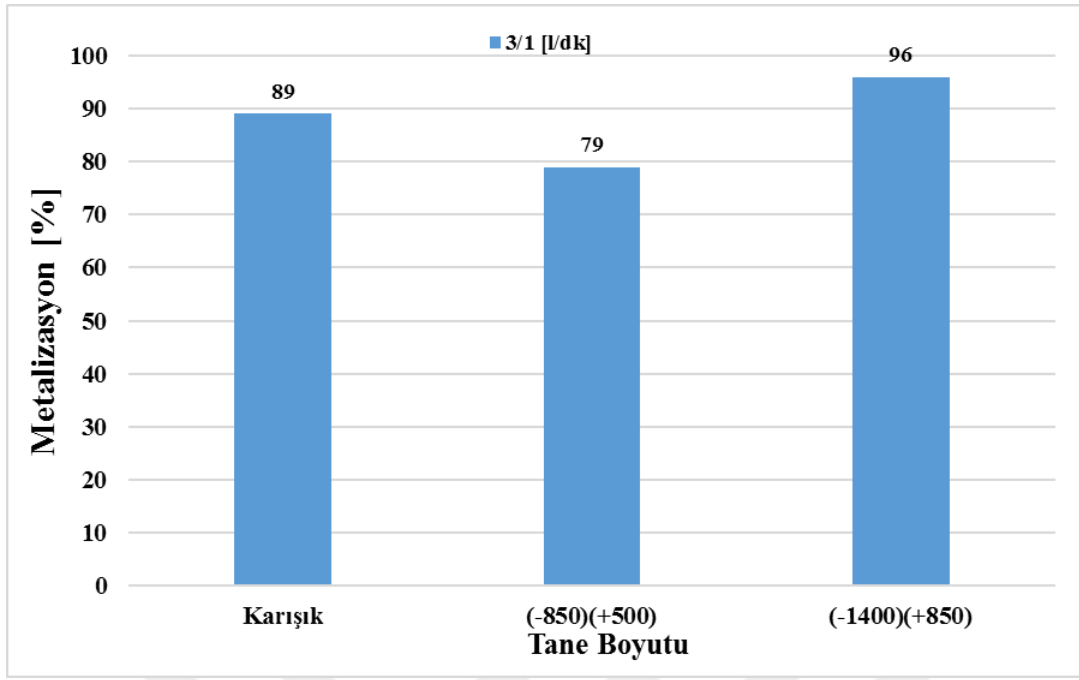
Akışkan yatakta gerçekleştirilecek deneysel çalışmalardan önce dekapaj çözeltilerinin rejenerasyonu ile elde edilen Fe_xO_y yapısındaki malzemelerin redüksiyon özelliklerini görebilmek adına bölümde yapılmış önceki çalışmalardan hareketle döner fırın sistemi kullanılarak redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneylerde, redükleyici (H_2) / taşıyıcı gaz (N_2) oranı 2/1 – 3/1 l/dk, tane boyutu ilk gelen numuneler (karışık) ve literatürde ince tozların yapışmaya daha meyilli olduğu bilgisinden hareketle daha büyük tanelerin yapışma ve metalizasyon davranışını görebilmek adına bir elek sisteminde elenerek -850 μ m +500 μ m ve -1400 μ m +850 μ m olan tane boyutlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tane boyutunun ve redükleyici/taşıyıcı gaz oranının redüksiyon ve yapışma üzerinde ki etkisini görebilmek için yapılan deney sonuçları Şekil 6.1 ve 6.2’ de verilmiştir.



Şekil 6.1 : 2/1 l/dk redükleyici/taşıyıcı oranında yapılan deney sonucu [850°C, 60 dk.]



Şekil 6.2 : 3/1 l/dk redükleyici/taşıyıcı oranında yapılan deney sonucu [850°C, 60dk.]

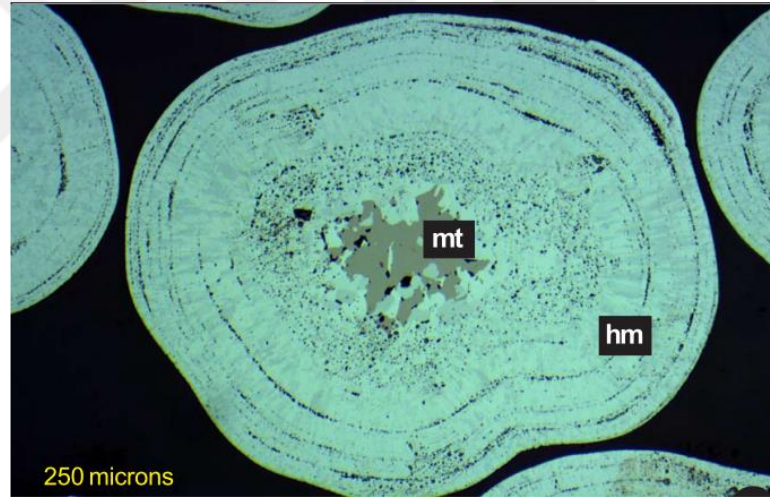
Şekil 6.1’ den görüldüğü üzere redükleyici (H_2) /taşıyıcı gaz (N_2) oranı 2/1 l/dk olarak gerçekleştirilen deneylerde karışık orijinal malzemede elde edilen redüksiyon verimi düşük kalırken, elenmiş ve tanımlı tane boyutu aralığında kalan taneler ile yapılan deneylerde redüksiyon verimi % 80 ler seviyesine ulaşmıştır.

Redükleyici (H_2) /taşıyıcı gaz (N_2) oranı 3/1 l/dk seviyesine çıkarıldığında ise (Şekil 6.2) karışık tane boyutlu malzemenin redüksiyon oranında artış gözlemlenirken -850 + 500 mikron boyutlu malzemelerde en düşük redüksiyon verimi elde edilmiştir. İri tane boyutlu -1400 + 850 malzemelerde ise redüksiyon verimi % 96 seviyelerine ulaşmıştır.

Şekil 6.1 ve 6.2’de görüldüğü gibi yapılan deney sonuçlarında metalizasyon oranının stabil olmadığı görülmektedir. Bunun olası sebebi Şekil 6. 3’ te verilen orijinal bir tanenin kesit yapısında açıkça görülmektedir.

Asit rejenerasyonunda kullanılan akışkan yatak sisteminde yatak oluşumu ve reaksiyon ürünü Fe_xO_y yapısının büyümesi amacıyla sisteme yüklenen aşılایıcı malzeme bekleme sürecinde ve/veya öğütme aşamalarında manyetit yapısına dönüşüm göstermektedir. Tane iç yapısında kalan bu manyetit redüksiyon özellikleri hematitten daha kötü olduğundan dolayı da redüksiyon verimleri tane boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Özellikle küçük taneli şarj malzemlerinde Fe_2O_3/Fe_3O_4 oranı daha küçük olduğundan redüksiyon verimi de düşük kalmaktadır. Malzemenin

manyetit+hematit esaslı olması ve manyetitin spinel yapısından dolayı redüksiyonunun zor gerçekleşmesi ve/veya Battle [11] ve arkadaşlarının bahsettiği gibi manyetit fazının yoğun bir yapı oluşturması ve bu yüzden redüktan gazın tane içlerine ilerleyememesi farklı tane boyutlarında farklı redüksiyon karakteristikleri gözlemlenmesinin ana nedenidir. Diğer bir etken de redüksiyon aşamasında taneler arası yapışma gerçekleşmesidir. Yapışma durumlarında ise artan tane boyutuyla beraber yapışma oranının azaldığı tespit edilmiştir. Farklı tane boyutlarına bağlı olarak elde edilen ürünlerin görselleri Çizelge 6.1’de topluca verilmiştir. Çizelge 6.1’ den açıkça görüleceği üzere -1400 +850 tane boyutlarında kullanılan gaz karışımından bağımsız olarak yapışma daha az gerçekleşmektedir. Şekil 6. 1 ve Şekil 6. 2’ de verilen redüksiyon oranları dikkate alındığında ise iri taneli şarjlarda redüksiyon veriminin de yüksek olduğu görülmektedir. Bu veriler de hem tane boyutuna bağlı olarak değişim gösteren $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ oranının hem de tane boyutuna bağlı olarak gerçekleşen yapışmanın redüksiyon hızı üzerinde etken olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 6.3 : Orijinal Fe_xO_y teneğiğinin kesit yapısı (mt : Fe_3O_4 , hm Fe_2O_3)

Bu verilerden hareketle tüm malzemelerin benzeşimi ve aynı redüksiyon karakteristiğine sahip olmasını sağlamak üzere numunelere ön oksidasyon işlemi uygulanarak (yapıyı tamamen hematite dönüştürmek için) daha sonra redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ön oksidasyon işlemi standart elektrikli fırında, atmosferik koşullarda numunelerin 24 saat, 600°C sıcaklıkta tutulması ile sağlanmıştır. Bu işlemde herhangi bir deneysel veri incelenmemiştir.

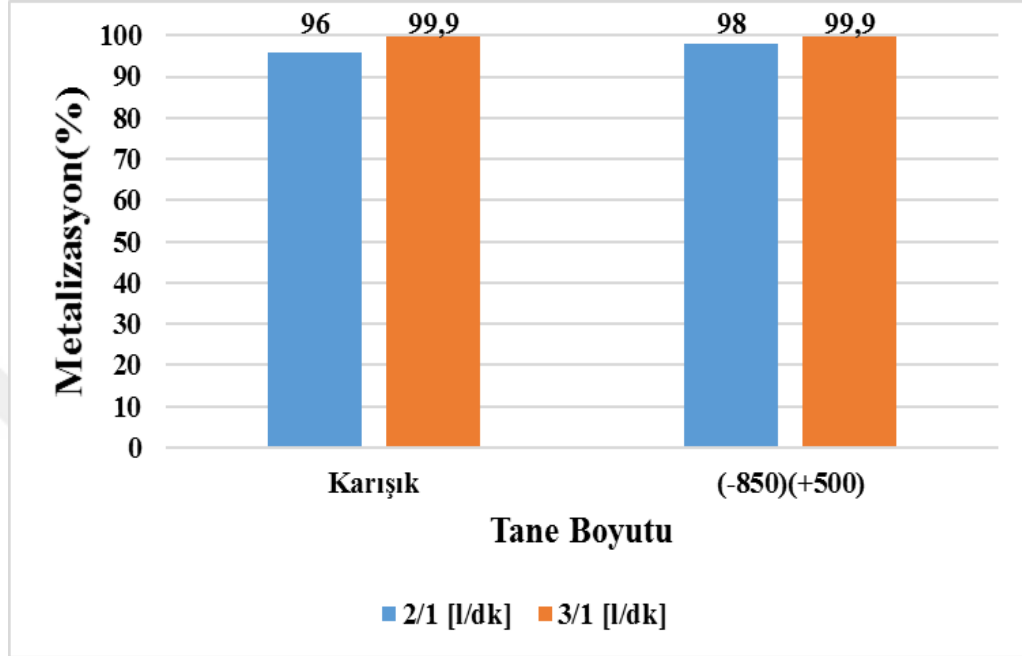
Ön oksidasyon işlemi uygulanmış malzemelerle ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçları takip eden bölümde verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Döner fırın deney sonuçları (oksidasyondan önce).

Redükleyici/ Taşıyıcı Gaz Oram (H ₂ /N ₂) [l/dk]	Tane Boyutu [µm]	Görünüm (Yapışma)	% Metalizasyon
2/1	Karışık		57
2/1	+500-850		85
2/1	+850-1400		80
3/1	Karışık		89
3/1	+500-850		79
3/1	+850-1400		96

6.1.2 Döner fırında ön oksitlenmiş numunelerle gerçekleştirilen redüksiyon deneyleri

Ön oksidasyon uygulanmış numunelerle yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 6.4’ de verilmiştir.



Şekil 6.4 : Ön oksidasyon uygulanmış numunelerin redüksiyon verimleri [850°C’de 60 dk.]

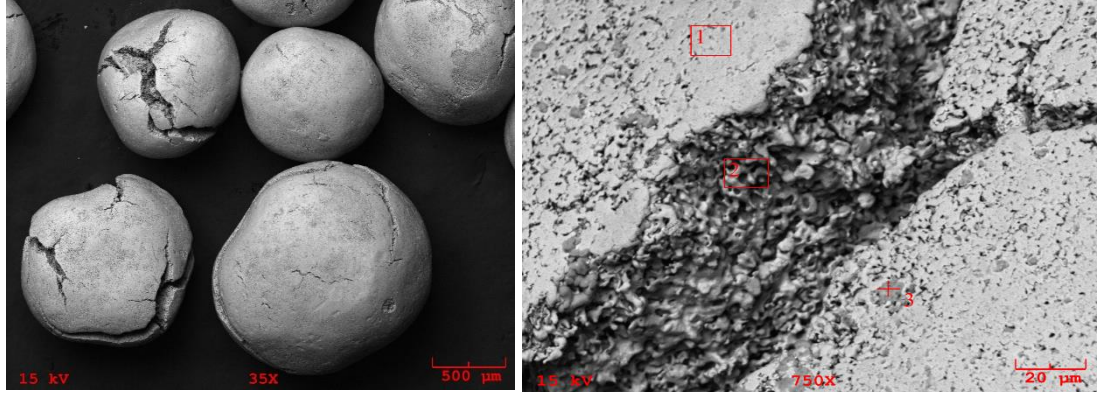
Şekil 6.4’ de görüldüğü gibi oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerde redüksiyon verimi artmış ve % 95 üstünde metalizasyon sağlanabilmiştir.

Numunelerin yapışma karakteristikleri ise değişmemiş ve oksidasyon yapılmadan redüklenen numunelerde ki gibi tane boyutu arttıkça azalmaktadır. Farklı tane boyutlu malzemeler ve farklı gaz karışımlarında yapılmış deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge 6.2’ de verilmiştir.

% 98 metalizasyon oranına sahip deneyden (–1400+850, redükleyici(H₂) /taşıyıcı gaz (N₂) oranı 3/1 l/dk, 850 °C,60 dk.) elde edilen üründen alınan örnek bir tanenin SEM görüntüleri Şekil 6.5’ te verilmiştir.

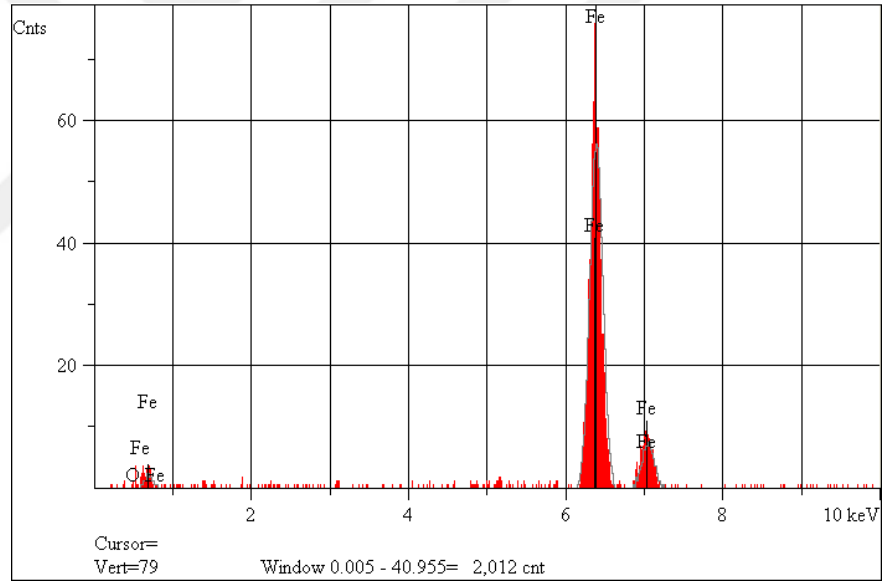
Çizelge 6.2 : Döner fırın deney sonuçları (oksidasyondan sonra).

Redükleyici/ Taşıyıcı Gaz Oranı (H ₂ /N ₂) [l/dk]	Tane Boyutu [µm]	Görünüm (Yapışma)	% Metalizasyon
2/1	Karışık		96
2/1	+500-850		99,9
3/1	Karışık		98
3/1	+500-850		99,9



Şekil 6.5 : % 98 metalik demir SEM görüntüleri [–1400+850, redükleyici(H_2)/taşıyıcı gaz (N_2) oranı 3/1 l/dk, 850 °C,60 dk.]

Şekil 6.5’te verilen tane yapısı incelendiğinde elde edilen ürünlerin redüksiyon esnasında kütle azalmasına bağlı olarak çatladıkları ancak beslenen tane yapısının korunduğu ve küresele yakın bir yapıda oldukları görülmektedir. Özellikle yüzeyden alınan EDS analizi ise Şekil 6.6’ da verilmiştir.



Şekil 6.6 : % 98 metalik demire sahip numunenin EDS analizi [–1400+850, redükleyici(H_2) /taşıyıcı gaz (N_2) oranı 3/1 l/dk, 850 °C, 60 dk.]

Yaş analiz sonucu % 98 metalizasyon bulunan numuneye yapılan EDS analizi sonucunda yapıda % 99.632 demir bulunmuştur. Bazı kimyasal analizlerde metalizasyon oranından daha düşük % Fe tespit edilmesinin (genellikle % 1 civarı) olası nedeni numunelerin asit dekapaj işleminde oluşan tabakalı yapısı nedeni ile gerçekte çok yüksek yüzey alanına sahip olmalarına bağlı olarak analiz öncesinde geçen sürede havadan geriye oksitlenmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Benzer malzemeler ile gerçekleştirilen bazı yarı pilot çalışmalarda ikincil oksidasyonun

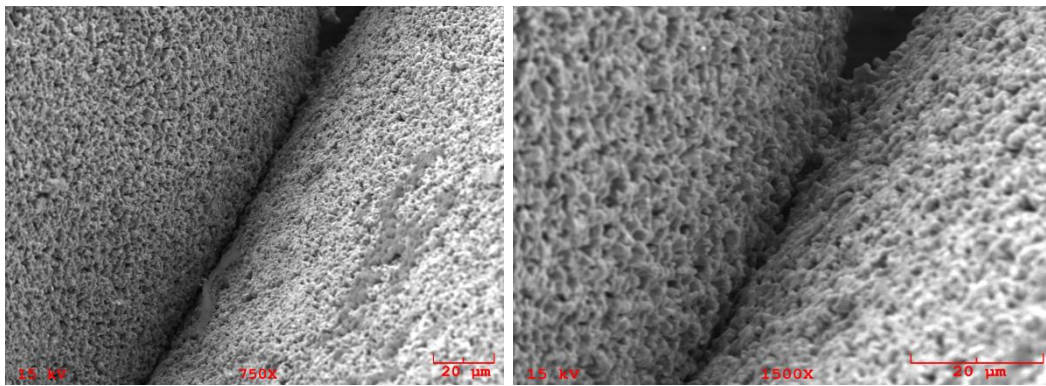
engellenemediği ve buna bağlı olarak tüm malzemenin hızla geriye oksitlendiği rapor edilmektedir.

Bu raporlardan alınan fotoğraf Şekil 6.7’ de verilmiştir.



Şekil 6.7 : Bu tez çalışmasında kullanılan benzer malzemeler ile gerçekleştirilen pilot boyutlu bir çalışma sonrasında kontrol edilemeyen geri oksidasyon [45]

Deneyisel çalışmalarda gerçekleşen yapışma morfolojisinin incelenmesi ve özellikle iğnesel iplikçikler üzerinden gerçekleşen yapışmanın varlığı ile ilgili yapısal incelemede yeterli veri elde edilememiştir. Bu deney sonucunda yapışma görülen iki tane arasındaki yüzeyin SEM görüntüsü Şekil 6.8’ de verilmiştir.



Şekil 6.8 : Redüksiyon aşamasında birbirine yapışmış iki tanenin yapışma yüzeyi ara yüzey görüntüsü [850°C 3/1 l/dk.,60dk.]

6.2 Hidrojen Redüksiyonlu Akışkan Yatak Sistemi Deney Sonuçları

Tez çalışması ve paralelinde sürdürülen araştırma projesi kapsamında tasarım ve imalatı gerçekleştirilen ülkemizin ilk hidrojen redüksiyonuna uygun akışkan yatağının çalışma verimi ve fonksiyonelliğinin gösterimi amaçlı olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar bu bölümde ele alınmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar akışkan yatağın fonksiyonelliğinin testine yönelik olduğundan dolayı incelenen parametre sadece sıcaklığa bağlı olarak redüksiyon verimi ve yapışma karakteristiğidir. Çalışmada gaz debisi, gaz bileşimi ve yatak yüksekliği gibi değişkenler simülasyon sisteminde alınan veriler ve genel tecrübelerden hareketle seçilmiştir.

Temel kimyasal dengeler açısından Fe_xO_y bileşimine sahip bir yapıların hidrojen ile redüklenmesine ait termodinamiksel denge (Bauer-Glaessner Diyagramı, Şekil 2.3) dikkate alındığında $560^{\circ}C$ sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda redüksiyonun gerçekleştiği bilinmektedir.

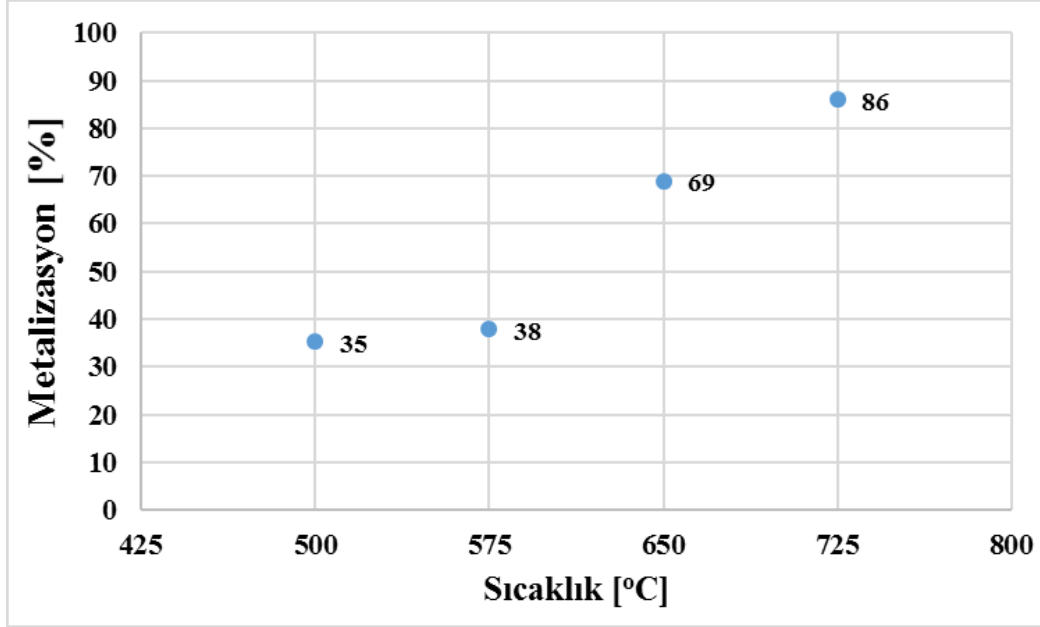
Akışkan yatakta yapılan çalışmalarda, literatürden edinilen bilgiler ve tez kapsamında yapılan döner fırın çalışmalarında elde edilen deneyimler ışığında akışkan yatağın işlevselliği açısından hayati problemin aglomerasyon olduğu ve yapışma karakteristiğinin de sıcaklık ve tane boyutuna bağlı olduğu dikkate alınarak redüksiyon deneyleri mümkün olan en düşük sıcaklıklarda denenmeye başlanmıştır. Akışkan yatakta gerçekleştirilen deneysel çalışmaların koşulları Çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Akışkan yatak deney sonuçları.

	Fırın Sıcaklık [$^{\circ}C$]	Reaktör Sıcaklık [$^{\circ}C$]	Ön Isıtma Fırını Sıcaklık [$^{\circ}C$]	Test Süresi [dk.]	Gaz Debisi [$m^3/sa.$]	Karışımında H_2 oranı [%]	Metalizasyon Oranı [%]
1.Deney	600	500±10	800	20	16	40	9,113
2.Deney	600	500±10	800	120	16	40	35,276
3.Deney*	660	575±10	800	120	16	40	37,857*
4.Deney	750	650±10	800	120	16	40	68,826
5.Deney	830	725±10	800	120	16	40	86,719

**Yeterli soğuma sağlanmadan çıkarılan ve geriye oksitlenen numune*

Akışkan yatağın devreye alınmasında ilk yapılan deneyde hidrojen gazının patlayıcı özelliğinden dolayı 20 dakika deneme sonrası (1 tüp H_2 tükendiğinde) risk minimizasyonu yapılarak deney durdurulmuştur. Bu nedenle bu deneyde elde edilen veriler, verim grafiklerinde kullanılmamıştır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen metalizasyon verimleri Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9 : Redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak redüksiyon veriminin değişimi
[120dk., 16m³/sa., %40 H_2]

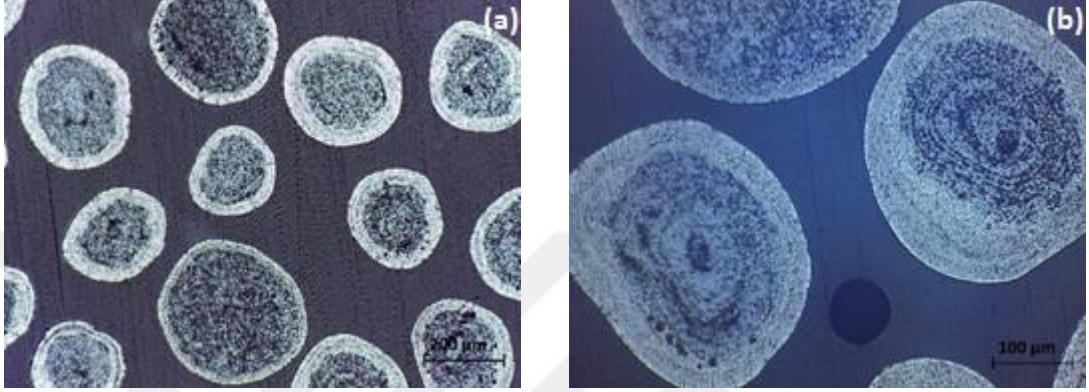
Şekil 6.9’ da görüldüğü üzere artan sıcaklıkla beraber, metalizasyon oranının termodinamiksel yaklaşımlarla uyumlu olarak beklentiler doğrultusunda arttığı gözlemlenmiştir. 575°C’ de yapılan deney sonrasında elde edilen metalizasyon değerinin düşük olmasının sebebi, yeterli soğumanın sağlanamamış olmasından ötürü reaktörden çıkartılan numune geriye oksidasyona uğramasıdır.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda metalizasyonun malzemenin topokimyasal yapısından dolayı dıştan merkeze doğru kademeli olarak ilerlediği tespit edilmiştir. Redüksiyonun farklı sıcaklıklarda ilerleyişini gösteren kesit görüntüleri Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12’ de verilmiştir.

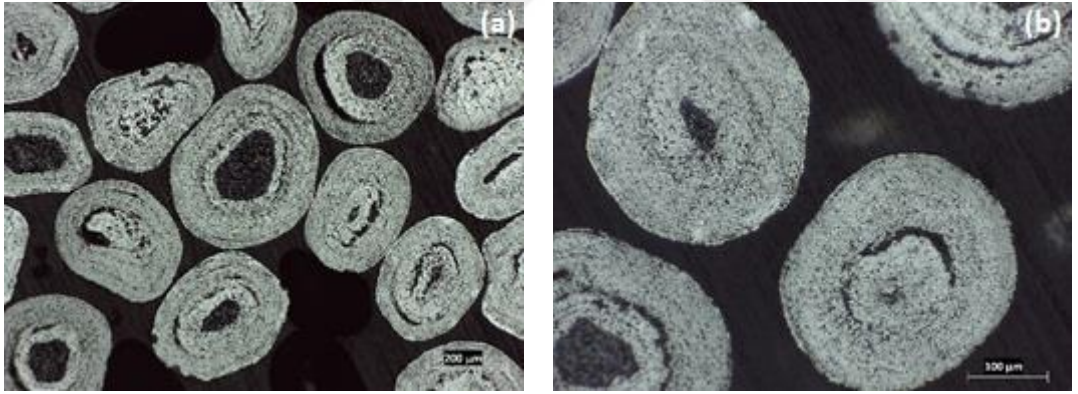
Mikroyapı görüntülerinde artan sıcaklıkla beraber tane merkezlerinde ki oksit tabakalarının 500 ve 650°C’ de çok net bir şekilde ayrımı yapılabilmekteyken 725°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmada tanelerde merkez bölgede oksit yapısı görülmemiştir.. Farklı çaplara sahip malzemelerde merkez bölgenin henüz redüklenmemiş olmasına bağlı olarak farklı metalizasyon oranlarına sahip oldukları

görülmüştür. Küçük çaplı tanelerin redüksiyonun daha hızlı tamamlandığı ve hatta 650°C’ de tamamen redüklenmiş taneler görünürken, tane boyutu daha büyük olan tanelerin redüksiyon işleminin tane merkezine kadar ilerlemediği diğer bir ifade ile 120 dakikalık redüksiyon süresinin yetersiz kaldığı görülmektedir.

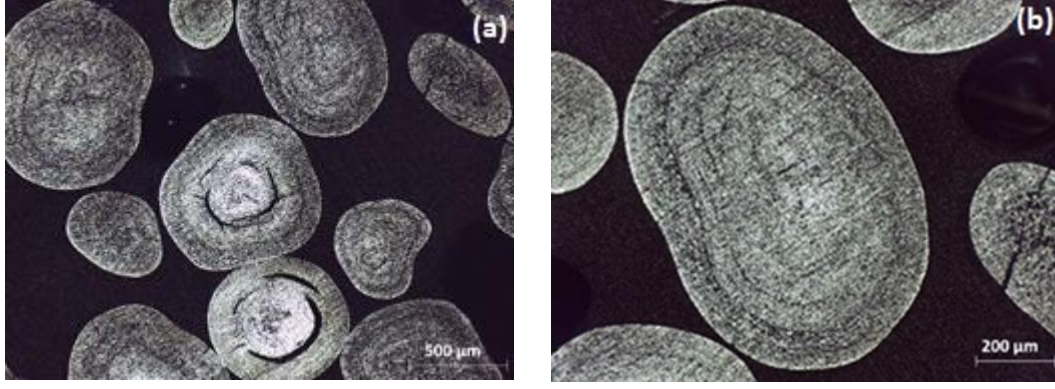
Kimyasal analiz sonuçlarına göre 725 °C’de % 86 metalizasyon sağlanmış olup elde edilen numuneye yapılan yoğunluk ölçümü sonucu 7,2663 g/cm³ bulunmuştur.



Şekil 6.10 : 500°C’ de gerçekleştirilen deney sonucunda redüklenmiş tanelere ait mikroyapı görüntüsü a)100x büyütme b)200x büyütme
[16m³/sa., 120 dk. ve %40 H₂]

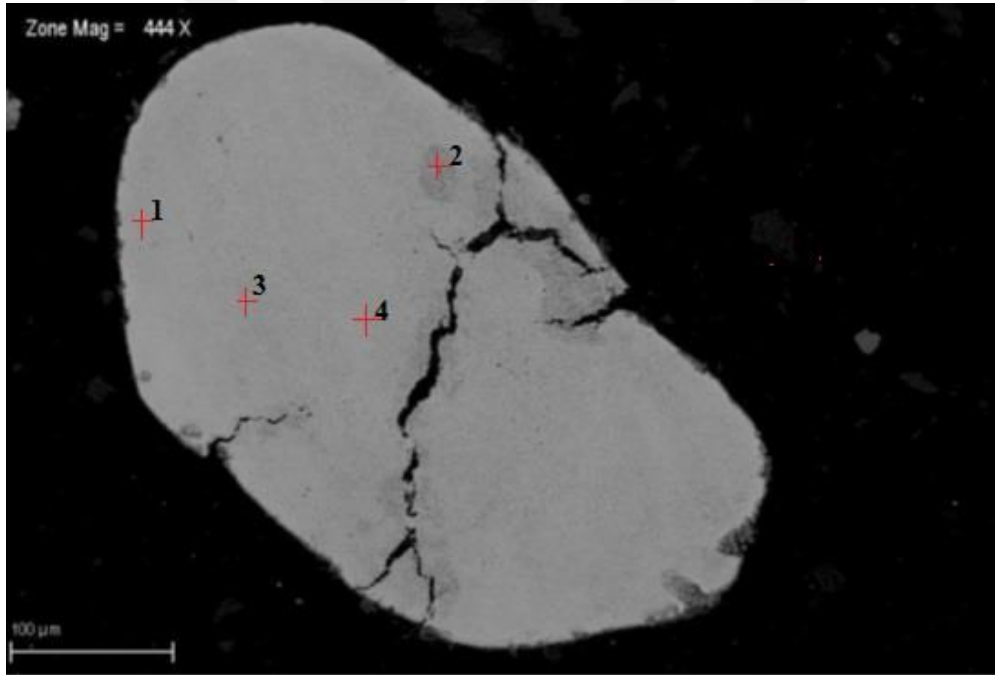


Şekil 6.11 : 650°C’ de gerçekleştirilen deney sonucunda redüklenmiş tanelere ait mikroyapı görüntüsü a)100x büyütme b)200x büyütme
[16m³/sa., 120 dk. ve %40 H₂]



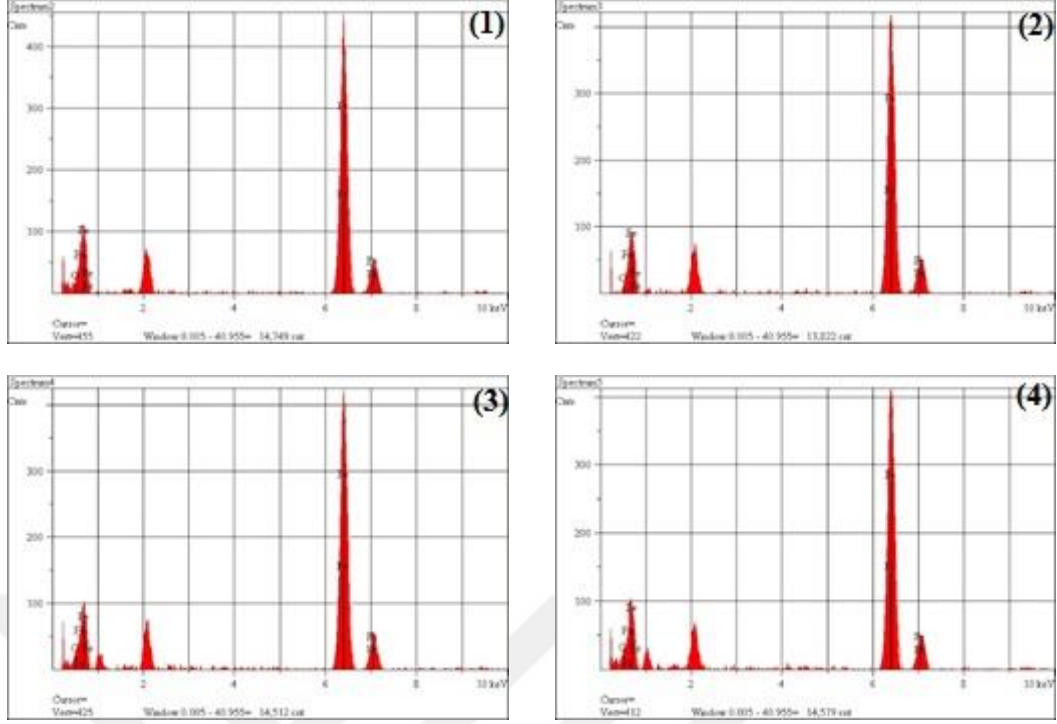
Şekil 6.12 : 725°C’ de gerçekleştirilen deney sonucunda redüklenmiş tanelere ait mikroyapı görüntüsü a)100x büyütme b)200x büyütme [16m³/sa., 120 dk. ve %40 H₂]

725°C’ de yapılan deney sonrasında elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.13’de ve yapılan EDS analizleri Şekil 6.14’ de verilmiştir. Yapılan EDS analizleri malzemenin topokimyasal yapıda olması sebebiyle dıştan merkeze doğru alınmıştır.



Şekil 6.13 : Akışkan yatakta 725°C’ de redüklenmiş yaklaşık 500 µm boyutundaki bir tanenin SEM görüntüsü [16m³/sa %40 H₂ 120 dk.]’

Şekil 6.14’ de verilen EDS sonuçlarına göre tanenin dış yüzeyinden alınan EDS sonucu % 98 Fe içerirken merkezden alınan EDS sonucunda % 97 Fe bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre redüksiyonun tanenin tamamında gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.14 : 725°C’ de redüklenen tanenin dıştan merkeze doğru alınan EDS sonuçları [16 m³/sa 120 dk. %40 H₂]

Şekil 6.14’ den açıkça görüleceği üzere 650°C ve üzeri redüksiyon sıcaklıklarında 120 dakika sonunda tam redüksiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

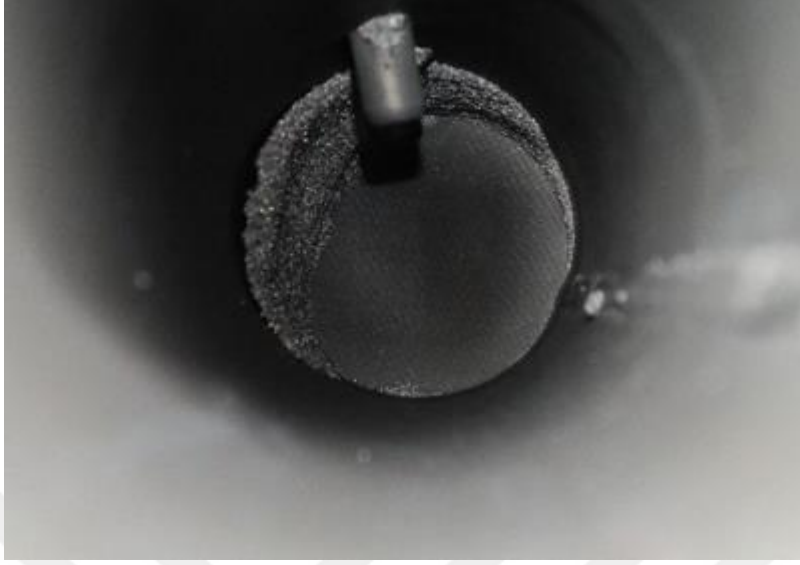
Redüksiyon sonucu elde edilen tanelerin en önemli özelliği tabakalı yapılarından dolayı (asit rejenerasyon sisteminde kullanılan akışkan yatakta termal parçalanma sonucu oluşan Fe_xO_y tozlarının mevcut yatak tozları üzerinde aglomerasyon ile büyüdüklerinden) basit bir öğütme işlemi ile toz haline getirilebilmeleridir.

Malzemenin tabakalı yapısının redüksiyon sonunda da korunuyor olması özellikle kolay ve ucuz bir öğütme uygulaması ile endüstride pahalı olarak satılabilen düşük tane çaplı metalik demir tozu üretimine olanak yaratmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinde 500 ve 575°C’ de gerçekleştirilen herhangi bir yapışma izine rastlanmazken 650°C’de yapılan deney sonucunda elde edilen malzemelerde tipik olmamakla beraber reaktör içerisinde duvara çok az bir miktar yapışma olduğu görülmüştür.

725°C’de yapılan deney sonucunda reaktör içerisinde çok fazla miktarda yapışma olduğu ve fırın duvarlarına yapışan tanelerin akışkan yatak parametrelerini etkileyecek boyuta (gaz debisi, hareket serbestiyeti, ortalama çap vb) ve işlemin sağlıklı olarak sürdürülmesine engel olacak şekilde ilerlediği görülmektedir. Benzer etki Zhang ve

arkadaşlarının [38] yapmış olduğu çalışmada görülmektedir. Deney sonrası reaktör içerisinde yapışan tanelere ait görüntü şekil 6.15 ve şekil 6.16’ da verilmiştir.



şekil 6.15 : 725°C’ de yapılan deney sonrası reaktör duvarlarına yapışan taneler
[16 m³/sa 120 dk. %40 H₂]



şekil 6.16 : 725°C’ de yapılan deney sonrası reaktörden çıkan bloklaşmış numune
[16 m³/sa 120 dk. %40 H₂]

725°C’de yapılan deney sonucunda gözlemlenen yapışmanın ince tanelerin fırın duvarlarına ve birbirine yapışarak oluştuğu tespit edilmiştir. Bu yapışmanın çok hızlı ve başladıktan sonra tipik olarak ilerlediği ve AY sistemlerinde akışkanlık yitimine neden olduğu Komatina [14] tarafından da bahsedilmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez kapsamında ülkemizde ilk kez redüksiyon amaçlı olarak hidrojen gazı ile çalışan akışkan yatak tasarlanmış ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Tasarım çalışmaları soğuk testler ve modelleme yardımıyla yürütülmüş ve idealize edilmiş boyutlarda gerçek sistem başarılı bir şekilde imal edilmiştir.
2. Soğuk testlerde 80 mm ve 140 mm çapında 1200 ve 1500 mm yüksekliğinde 2 farklı tasarım ile çalışılmıştır.
3. Akışkan yatak tasarımında farklı nozul tipleri kullanılabileceği ve en efektif nozul yapısının 30° açığa sahip 2,90 mm çaplı kanallardan oluşan ve taban alanının %35'ini kapsayacak şekilde seçilmiş 9 adet nozul ile sağlanabildiği tespit edilmiştir.
4. 30° açılı hava kanallarına sahip nozul kullanımında nozul çevresi ile kısıtlı bir alanda oluşan gaz deşarjının bütün yatağa dağıtılamadığı tespit edilmiştir.
5. Aynı nozul üzerinde 2 farklı seviyede hava kanalı açılmasının sistemden geçen hava miktarını artırmasına rağmen akışkanlaşma davranışı üzerinde etkin olmadığı görülmüştür.
6. Tabana paralel hava kanalına sahip olarak dizayn edilen nozulların, akışkanlaşma sağlayamadığı görülmüştür.
7. Sürekli kanallı gaz dağıtıcı türünde tasarlanan tabanın nozul olarak kullanılabildiği, bu tasarımın akışkanlaşma sağlama konusunda yeterli olduğu ancak kanallara sıkışan taneciklerin efektif gaz geçiş alanını daraltmalarına bağlı olarak laminar akışı engellenmesi nedeni ile efektif olmadıkları ayrıca endüstriyel bir sistemde gerek maliyet gerek ise değişim zamanında sistemin devre dışı kalma olasılığı nedeni ile endüstriyel uygulamaya uygun olmadıkları sonucuna varılmıştır.

8. Nozul yerine gaz dağıtıcı plaka olarak üst üste konulmuş gittikçe küçülen elek teli kullanımının hem pratik hem de efektif olduğu ve bu tür uygulamada sorunsuz olarak akışkanlaşma sağlanabildiği tespit edilmiştir.
9. Gerçekleştirilen soğuk testler sonucunda akışkan yatak çapı 80 mm ve boyutu 1200 mm olarak optimize edilmiştir. Bu boyutta bir akışkan yatakta efektif akışkanlaşma için $16 \text{ m}^3/\text{sa}$ gaz debisi ile çalışılmıştır.
10. Redüksiyon amaçlı akışkan yatak simülasyonu sayısal analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Model güvenilirliğinin kontrolü için 70 - 100 mm çap, 1000 - 4500 mm yükseklik aralığında farklı şartlarda model çalıştırılarak herhangi bir sapma olmadığı görülmüştür.
11. Model çalışmalarında optimize edilen parametreler (76,2 mm çap, 900 mm yükseklik) oda sıcaklığında ve 650°C 'de uygulamaya taşınarak reel testlerle doğrulama yapılmıştır.
12. Simülasyondan $20 \text{ m}^3/\text{sa}$ debinin üzerine çıkıldığında malzemenin akışkanlaşma gazı ile fırın dışına pnömatik olarak taşınacağı ve bu nedenle geri dönüşümlü bir dizayna gerek olduğu görülmüştür. Bu tasarım değişimi uygulamaya taşınmayarak düşük gaz debilerinde çalışılmıştır.
13. Hidrojen azot karışım oranının sadece redüksiyon açısından değil aynı zamanda gazın kaldırma kuvveti nedeni ile de kritik olduğu modellenme çalışmalarında tespit edilmiş ve tespit edilen veriler soğuk testlerde de deneysel olarak doğrulanmıştır.
14. Deneysel çalışmalarda simülasyon verilerinden hareketle ideal akışkanlaşma için $\% 40 \text{ H}_2 + \% 60 \text{ N}_2$ karışımı kullanılmıştır.
15. Döner fırında 850°C 'de 2/1 ve 3/1 l/dk redükleyici (H_2) / taşıyıcı (N_2) oranında karışık (orjinal) -850 + 500 ve -1400+850 tane boyutlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon sonucunda yaklaşık $\% 95$ metalizasyon sağlanmıştır.
16. Mazemenin maghematit yapısından dolayı redüksiyon oranının stabil olmadığı ve özellikle iç bölgelerde redüklenmeden kalan oksit yapısının bulunduğu ve redüksiyon veriminin bu nedenle düşük kaldığı tespit edilmiştir.
17. İç bölgelerde bulunan maghematit yapısının giderilmesi için 600°C 'de 24 saat ön oksidasyon işlemi uygulanmış ve ardından uygulanan 850°C 'de 2/1 ve 3/1 l/dk redükleyici (H_2) / taşıyıcı (N_2) oranında karışık (orjinal)

-850 + 500 tane boyutlarında redüksiyon deneyleri sonucunda > % 99 üzeri metalizasyonun sağlanmıştır.

18. İmal edilen yatakta 500, 575, 650, 725°C' de 16 m³/sa, 120 dk. %40 hidrojen içeriğiyle redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 725°C'de gerçekleştirilen deney sonucunda % 86 metalizasyon sağlanabildiği görülmüştür.
19. Artan sıcaklıkla beraber ince tozların yapışma eğiliminin yüksek olduğu görülmüştür.
20. Malzemenin tabakalı yapısının redüksiyon sonunda da korunuyor olması özellikle kolay ve ucuz bir öğütme uygulaması ile endüstride pahalı olarak satılabilen düşük tane çaplı metalik demir tozu üretimine olanak yaratacağı görülmüştür.
21. Akışkan yatak sisteminde 120 dakikanın tam redüksiyon için yetersiz kaldığı ve düşük sıcaklıklarda daha uzun işlem süresi gerekliliği görülmüştür.
22. Akışkan yatak sisteminde artan sıcaklıkla beraber metalizasyon oranının arttığı tespit edilmiştir.
23. Akışkan yatak sisteminde kesikli (batch tipi) kurulan sistemin üzerine siklon ilavesiyle kullanılmamış hidrojenin ve ince partiküllerin sisteme tekrar beslenilmesi ekonomik açıdan yararlı olacaktır.
24. İkinci bir ön redüksiyon akışkan yatağı ilavesi ile hem kullanılmamış hidrojenin kullanımının hem de ön redüksiyon işlemi ile redüksiyon süresini kısaltmak olasıdır.



KAYNAKLAR

- [1] **Kılıç, Y. & Timur, S.** (2012). Galvaniz Sektöründe Çürük Asit-I, Galvaniz Dünyası, 2, 22-25
- [2] Url-1 <<http://www.erdemir.com>>, alındığı tarih 20.09.2016
- [3] Url-1 < <http://www.consultingcase101.com> >, alındığı tarih 22.09.2016
- [4] **Kuklik, V. & Kudlacek, J.** (2016). Hot-dip Galvanizing of Steel Structures. Butterworth-Heinemann, 7-16.
- [5] **Çakır, A. F.** (2011). Demir Çelik Ürünlerinin Korozyonu ve Galvanizleme, *Galvaniz Dünyası*, 1, 4-6.
- [6] **Aktaş, S.** (2001). Galvanizli Hurdalardan Çinkonun Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Regel-Rosocka, M.** (2010). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1), 57-69.
- [8] **Agrawal, A. & Sahu, K. K.** (2009). An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of hazardous materials*, 171 (1), 61-75.
- [9] **Kılıç, Y. & Timur S.** (2012). Galvaniz Sektöründe Çürük Asit-II-III, Galvaniz Dünyası, 3,
- [10] **Regel-Rosocka, M., Cieszyńska, A., & Wiśniewski, M.** (2007). Methods of regeneration of spent pickling solutions from steel treatment plants. *Polish journal of chemical technology*, 9 (2), 42-45.
- [11] **Markotić, A., Dolić, N., & Trujić, V.** (2002). State of the direct reduction and reduction smelting processes. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 38 (3-4), 123-141.
- [12] **Battle T., Srivastava U., Kopfle J., Hunter R., & McClelland J.** (2014) The Direct Reduction of Iron, *Treatise on Process Metallurgy*, Volume 3, Pages 89-176
- [13] **Thursfield, A., Murugan, A., Franca, R., & Metcalfe, I. S.** (2012). Chemical looping and oxygen permeable ceramic membranes for hydrogen production—a review. *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7421-7459.
- [14] **Komatina, M. & Gudenau, H. W.** (2004). The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed. *Metalurgija*, 10 (4), 309-328.

- [15] **Ersundu, A. E.** (2007). Yerli Demir Cevherlerinin Sünger Demir Üretimine Uygunluğunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Narçin, N.** (1990). Döner Fırında Katı Redükleyici Kullanılarak Sünger Demir Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Url-1 < <https://www.midrex.com/>>, alındığı tarih 10.07.2016
- [18] Url-1 < <http://www.outotec.com/>>, alındığı tarih 25.08.2016
- [19] **Babich, A. & Senk, D.** (2013). *Chapter 12 - Coal use in iron and steel metallurgy. Woodhead Publishing Series in Energy* (Vol. 2). Woodhead Publishing Limited, 267-311.
- [20] **Hasanbeigi, A., Arens, M., & Price, L.** (2014). Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 645-658.
- [21] **Kunii, D. & Levenspiel, O.**, (1983). *Fluidization Engineering*, Wiley, New York, 1-13.
- [22] **Dülger, S.** (2007). Akışkan yataklı kömür yakma istemlerinde otomatik kontrol tasarım ve uygulaması, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [23] **Basu, P. & Fraser, S. A.** (1991). “Circulating Fluidized Bed Boilers”, *Butterworth – Heinemann, USA.*, 1-48, 95-240, 291-344.
- [24] **Erbaş, O.** (2007). Dolaşımli akışkan yatakta ısı transferi mekanizması ve bu mekanizmanın kuramsal ve deneysel analizi, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [25] **Baysal, Ö.** (2007). Akışkan yatak içerisindeki gaz-katı iki fazlı akışın hidrodinamiğinin sayısal olarak incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [26] **Fogler, H. S.** (1999). Chapter 12 - Elements of chemical reaction engineering, 1-44.
- [27] **Yunus, A. C. & Cimbala, J. M.** (2006). Fluid mechanics: fundamentals and applications. *International Edition, McGraw Hill Publication*, 321-386.
- [28] **Koç, K. B. & Çetinkaya, K.** (1999). “Akışkan Yatakta Katı Miktarının Yatak Yüksekliği ve Katı Oranına Etkisi” *Mühendislik Bilimleri Dergisi* 5 (1) s.865-870,
- [29] **Zervas, T., McMullan, J. T., & Williams, B. C.**, (1996b). “Gas-based direct reduction processes for iron and steel production.” *International Journal of Energy Research*, 20, pp. 157–185.
- [30] **Anameric, B. & Kawatra, S. K.** (2007). Properties and features of direct reduced iron. *Mineral processing and extractive metallurgy review*, 28 (1), 59-116.
- [31] **Hasolli, N., Jeon, S. M., Park, Y. O., & Kim Y. H.** (2005). Experimental Study on Hydrogen Direct Reduction of Hematite in a Lab Scale Fluidized

Bed Reactor by Estimating the Gas Consumption Rate, *Clean Technology*, **21**, 96-101

- [32] **Wagner D., Devisme O., Patisson F., & Ablitzer D.** (2006). A Laboratory Study of The Reduction of Iron Oxides by Hydrogen, *Sohn International Symposium*, **2**, 111-120
- [33] **Thurnhofer, A., Schachinger, M., Winter, F., Mali, H., & Schenk, J. L.** (2005). Iron ore reduction in a laboratory-scale fluidized bed reactor-Effect of pre-reduction on final reduction degree. *ISIJ international*, **45**(2), 151-158.
- [34] **Turkdogan, E. T. & Vinters, J. V.** (1971). Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **2**(11), 3175-3188.
- [35] **Turkdogan, E. T., Olsson, R. G., & Vinters, J. V.** (1971). Gaseous reduction of iron oxides: Part II. Pore characteristics of iron reduced from hematite in hydrogen. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **2**(11), 3189-3196.
- [36] **Turkdogan, E. T. & Vinters, J. V.** (1972). Gaseous reduction of iron oxides: Part III. Reduction-oxidation of porous and dense iron oxides and iron. *Metallurgical Transactions*, **3**(6), 1561-1574.
- [37] **Tien, R. H. & Turkdogan, E. T.** (1972). Gaseous reduction of iron oxides: Part IV. Mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control. *Metallurgical Transactions*, **3**(8), 2039-2048.
- [38] **Shao, J. H., Guo, Z. C., & Tang, H. Q.** (2011). Influence of temperature on sticking behavior of iron powder in fluidized bed. *ISIJ international*, **51** (8), 1290-1295.
- [39] **Yi, L., Huang, Z., & Jiang, T.** (2013). Sticking of iron ore pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide mixtures: Behavior and mechanism. *Powder technology*, **235**, 1001-1007.
- [40] **Yi, L. Y., Huang, Z. C., Li, T. H., & Jiang, T.** (2014). Sticking of iron ore pellets in direct reduction with hydrogen and carbon monoxide: Behavior and prevention. *Journal of Central South University*, **21**, 506-510.
- [41] **Zhang, T., Lei, C., & Zhu, Q.** (2014). Reduction of fine iron ore via a two-step fluidized bed direct reduction process. *Powder Technology*, **254**, 1-11.
- [42] **Hayashi, S. & Iguchi, Y.** (1992). Factors Affecting the Sticking of Fine Iron Ores during Fluidized Bed Reduction. *ISIJ international*, **32** (9), 962-971.
- [43] **Wong, P.L.M., Kim, M.J., Kim, H.S., & Choi, C.H.** (1999). Sticking behaviour in direct reduction of iron ore, *Ironmaking and Steelmaking* **26**, 53-57.
- [44] **Abdelgawad, B.** (2013). *Design of a Gas-Solid Fluidized Bed Reactor at High Temperature and High Pressure* (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).
- [45] 3140865 nolu kamuya açık olmayan Sanayi Ar-ge Projeleri Destekleme proje raporu



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Arif OĞUZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.03.1991 Osmangazi/BURSA
E-posta : arif.oguz.16@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği