

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TUFALİN DEMİR CEVHERİ KONSANTRESİ İLE KARIŞTIRILARAK PELET
ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN VE İNDİRGENEBİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Osman IŞIKGÜL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TUFALİN DEMİR CEVHERİ KONSANTRESİ İLE KARIŞTIRILARAK PELET
ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN VE İNDİRGENEBİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Osman IŞIKGÜL

(506101222)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN

TEMMUZ 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101222 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi “**Osman IŞIKGÜL**”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Tufalin Demir Cevheri Konsantresi ile Karıştırılarak Pelet Üretiminde Kullanılabilirliğinin ve İndirgenebilirliğinin İncelenmesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. C. Fahir ARISOY**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Temmuz 2012**

Savunma Tarihi : **25 Temmuz 2012**

ÖNSÖZ

Tez çalışmasının gerçekleşmesini sağlayan ve gerek yüksek lisans öğrenimim gerekse tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi, verdiği destek ve çalışmaya yaptığı katkılardan ötürü tez danışmanım Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN' e teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince benden desteklerini ve katkılarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Fahir ARISOY' a ve Araş. Gör. Erdem ŞEŞEN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Kimyasal analizlerin gerçekleşmesinde yardımcı olan Kim. Müh. İnci KOL' a ve yine çalışmanın tamamlanması için gerekli analizlerin yapılmasını sağlayan Araş. Gör. Murat ALKAN' a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında sağladıkları destek, duydukları güven ve benim için yaptıkları fedakarlıklardan ötürü aileme çok teşekkür ederim.

Temmuz 2012

Osman Işıkgül

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ.....	3
2.1 Dünya Demir - Çelik Üretimi.....	3
2.2 Dünya Doğrudan İndirgenmiş Demir Üretimi	4
2.3 Türkiye Demir - Çelik Üretimi.....	5
2.4 Türkiye'nin Demir Çelik İthalat ve İhracatında Dünyadaki Yeri	7
3. DEMİR ÇELİK ÜRETİMİNDE HAMMADDELER	11
3.1 Demir Cevheri ve Türkiye Demir Cevheri Madenciliği	11
3.1.1 Demir cevherinin tanımı ve sınıflandırılması	11
3.1.2 Türkiye demir cevheri yatakları ve demir cevheri üretim rakamları	13
3.2 Tufal	14
3.2.1 Tufal oluşumu ve yapısı	14
3.2.2 Tufallerin tavlama ve haddeleme üzerine etkileri.....	16
3.3 Kömür.....	17
3.3.1 Türkiye'deki mevcut kömür durumu	19
3.3.1.1 Türkiye'de linyit üretimi ve tüketimi	20
3.4 Öğütme	21
3.5 Bağlayıcı.....	24
3.5.1 Peletleme (Aglomerasyon).....	25
3.5.2 Peletlemede küreleşme mekanizması.....	25
4. DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ	29
4.1 İndirgemenin Termodinamik İncelenmesi	29
4.2 İndirgemenin Kinetik İncelenmesi	32
4.3 Doğrudan İndirgeme Teknolojileri.....	35
4.3.1 Gaz indirgeyici kullanılan prosesler	35
4.3.1.1 Midrex prosesi.....	36
4.3.1.2 HYL prosesi	37
4.3.2 Katı İndirgeyici Kullanılan Prosesler.....	38
4.3.2.1 SL/RN prosesi	38
4.3.2.2 FASTMET prosesi	39
4.3.2.3 ITmk3 prosesi.....	41
5. DEMİR OKSİTLERİN DOĞRUDAN İNDİRGENMESİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR.....	43

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler	45
6.1.1 Tufal	45
6.1.2 Manyetit cevheri konsantresi	45
6.1.3 Soma-linyit kömürü.....	48
6.1.4 Bağlayıcı.....	48
6.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar	48
6.2.1 Fırın	48
6.2.2 Çubuklu değirmen	49
6.2.3 Peletleme cihazı.....	49
6.2.4 Diğer cihazlar	49
6.3 Deneylerin Yapılışı.....	50
6.3.1 Pelet üretimi	51
6.3.2 Pelet üretimi deney sonuçları	52
6.3.2.1 Peletleme davranışlarının incelenmesi	52
6.3.2.2 Yaş pelet ve kurutma sonrası mukavemet ölçümleri.....	52
6.3.2.3 Peletlerin pişirme sonrası basma mukavemeti ölçümleri	53
6.3.2.4 Pişirme işlemi sonrasında peletlerin optik mikroskop incelemesi	54
6.3.3 Briket üretimi ve indirgeme deneylerinin yapılışı.....	55
6.3.4 İndirgeme Deney Sonuçları.....	57
6.3.4.1 Farklı karışımlarla hazırlanan briketlerin metalizasyon derecelerinin karşılaştırılması.....	57
6.3.4.2 X-ışını analizlerinin sonuçları	62
6.4 Sonuçların Değerlendirilmesi	68
6.4.1 Pelet üretimi deney sonuçlarının değerlendirilmesi	68
6.4.2 İndirgeme deney sonuçlarının değerlendirilmesi	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

EAF	: Elektrik Ark Fırını
BOF	: Bazık Oksijen Fırın
DRI	: Doğrudan İndirgenmiş Demir
TTK	: Türkiye Taşkömürü Kurumu
EÜAŞ	: Elektrik Üretim Anonim Şirketi
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
MTA	: Maden Teknik Arama
Mt	: Milyon Ton
XRD	: X-Ray Diffraction (X-ışını difraksiyonu)
SL/RN	: Stelco - Lurgi / Republic Steel – National Lead
ITmk3	: Iron Making Technology Mark 3

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: 2007-2011 yılları arasında dünyada en çok doğrudan redüklenmiş demir üretimi yapan 6 ülkenin üretim miktarları (Mt).....	5
Çizelge 2.2: Türkiye'nin 2010 ve 2011 yıllarındaki çelik üretim miktarları ve Dünya ham çelik üretimi sıralamasındaki yeri	7
Çizelge 2.3: Dünya çelik ürünleri ithalatçıları.....	8
Çizelge 2.4: Dünya çelik ürünleri ihracatçıları.....	9
Çizelge 3.1: 2003-2009 yılları arasındaki tuvenan demir cevheri üretim miktarları.	13
Çizelge 3.2: Dünya kömür rezervlerinin türlere ve bölgelere göre dağılımı (milyon ton)	18
Çizelge 3.3: Uluslar arası genel kömür sınıflandırılması	19
Çizelge 3.4: 2010 yılı Türkiye kamu sektörü bazı önemli linyit rezervleri (bin ton)	20
Çizelge 3.5: Boyut küçültme işlemi esnasında harcanan enerji miktarının çeşitli boyut küçültme kanunlarına göre verilmesi.....	23
Çizelge 4.1: Midrex prosesi ile üretilmiş doğrudan indirgenmiş demirin özellikleri	37
Çizelge 6.1: Deneylerde kullanılan tufalin kimyasal bileşimi.....	47
Çizelge 6.2: Deneylerde kullanılan manyetit cevheri konsantresinin kimyasal bileşimi.....	47
Çizelge 6.3: Deneylerde indirgeyici olarak kullanılan linyit kömürünün kimyasal bileşimi.....	48
Çizelge 6.4: Öğütme işleminden geçirilmemiş tufalin elek analizi.....	50
Çizelge 6.5: Öğütme işleminden geçirilmiş 1kg tufalin elek analizi.....	51
Çizelge 6.6: Peletlerin etüvde kurutma sonunda ölçülen basma mukavemet değerleri	53
Çizelge 6.7: 4 farklı karışım ile hazırlanan peletlerin ortalama basma mukavemet değerleri	53
Çizelge 6.8: 1 kg tufal ve 1 kg toz manyetit konsantresinin indirgenmesi için gerekli olan kömür miktarı (stokiometrinin 1.5 katı).....	56
Çizelge 6.9: Yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizleri	57

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Dünya ham çelik üretiminin 2003-2011 yılları arasındaki değişimi.....	3
Şekil 2.2: Dünya ham çelik üretim grafiği (Aylık Eğim)	4
Şekil 2.3: 2011 yılı bölgesel olarak dünya doğrudan indirgenmiş demir üretim miktarlarının gösterimi (mt)	5
Şekil 2.4: Türkiye çelik haritası.....	6
Şekil 2.5: Türkiye'nin üretim yöntemlerine göre ham çelik üretimi	6
Şekil 3.1: Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe ₃ O ₄ ve Fe ₂ O ₃ değişimi	15
Şekil 3.2: Çelik yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda oluşan oksitli tabakaların (tufalin) şematik yapısı	16
Şekil 3.3: Dünya fosil yakıtlarının tahmini tükeniş süreleri (yıl)	18
Şekil 3.4: 2010 yılı itibarıyla Türkiye birincil enerji üretim payları	20
Şekil 3.5: Türkiye'de 1995-2009 yılları arasındaki linyit üretim miktarları (bin ton)	21
Şekil 3.6: Cevher veya tufal parçacığının su filmi ile kaplanması	26
Şekil 3.7: İlk sıvı köprüler ve zayıf kürelerin oluşması.....	26
Şekil 3.8: Topakların yoğun hale gelmesi	26
Şekil 3.9: a) Peletlerdeki kapılar gerilim ve basınç kuvveti, b) 2 parçacık arasındaki kapılar gerilim ve basınç kuvveti.....	27
Şekil 4.1: Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş Baur-Glaessner Diyagramı	31
Şekil 4.2: CO/CO ₂ ve H ₂ /H ₂ O atmosferleri için Baur-Glaessner diyagramı.....	32
Şekil 4.3: Karbon kompozit peletin indirgeme esnasındaki davranışı.	34
Şekil 4.4: Gaz indirgeyici kullanılan proseslerin kendi aralarında karşılaştırılması .	35
Şekil 4.5: Midrex prosesi akış şeması.....	36
Şekil 4.6: HYL-III prosesi	38
Şekil 4.7: SL/RN prosesi	39
Şekil 4.8: FASTMET prosesi akış şeması	40
Şekil 4.9: ITmk3 prosesi.....	41
Şekil 6.1: Tez çalışma konularının şematik olarak gösterimi.....	46
Şekil 6.2: Kullanılan tufalin XRD analizi.....	47
Şekil 6.3: Deneylerde kullanılan fırın.....	48
Şekil 6.4: Deneylerde kullanılan çubuklu değirmen.....	49
Şekil 6.5: Deneylerde kullanılan peletleme cihazı	49
Şekil 6.6: Peletlerde bulunan tufal miktarının değişimi ile pelet boyutu arasındaki ilişki	52

Şekil 6.7: Peletlerdeki tufal miktarı ile basma mukavemet değeri arasındaki ilişki..	54
Şekil 6.8: Karışım 1 ile hazırlanan peletin 50 X büyütmedeki optik mikroskop görüntü fotoğrafı.	54
Şekil 6.9: Karışım 2 ile hazırlanan peletin 50 X büyütmedeki optik mikroskop görüntü fotoğrafı.	55
Şekil 6.10: Karışım 1 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi.	58
Şekil 6.11: Karışım 2 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi.	59
Şekil 6.12: Karışım 3 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi.	60
Şekil 6.13: Karışım 4 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi.	60
Şekil 6.14: Hazırlanan 4 farklı briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin birbirleri ile karşılaştırılması.	61
Şekil 6.15: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 1 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.....	63
Şekil 6.16: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 2 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.....	64
Şekil 6.17: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 3 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.....	66
Şekil 6.18: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 4 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.....	67

SEMBOL LİSTESİ

R	: Reaksiyona girmiş kısmın oranı
k	: Reaksiyon sabiti
t	: Süre
T	: Sıcaklık

TUFALİN DEMİR CEVHERİ KONSANTRESİ İLE KARIŞTIRILARAK PELET ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN VE İNDİRGENEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ülkemizde çelik üretiminin % 74'ü elektrikli ark fırınları ile gerçekleşmektedir. Elektrikli ark ocaklı tesislerin üretim yapabilmeleri için gerekli olan hurda genel olarak ithalat yoluyla sağlanmaktadır. Hurda da oluşan dışa bağımlılığı giderebilmek için yerli kaynakların kullanılması ve hurdaya alternatif ürün elde edilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Doğrudan indirgenmiş demir, demirli hammaddelerin katı veya gaz redükleyici kullanılarak ergime olmaksızın, indirgenmesi sonucunda ortaya çıkan bir üründür. Yüksek metalizasyon derecesine sahip bu ürün, kararlı bileşime sahip olması ve bünyesinde iz elementini az bulundurması nedeniyle, elektrikli ark fırın tesislerinde hurdanın yerine alternatif olarak ve bazik oksijen fırınlarında şarj malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Tufal, haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, tav fırınlarından çıkan çelik, slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasıdır. Yaklaşık olarak % 70 oranının demir içeren bu madde uzun yıllardır demir – çelik tesislerinde atık olarak düşünülüp satılmıştır. Son yıllarda ülkemizde tufaldan, kurulan tesislerle doğrudan indirgenmiş demir üretimi yapıp, demir çelik sektörüne tufalin geri dönüşümü sağlamaya başlanmıştır. Bu maddenin geri kazanımı, hem ekonomik olarak hem de çevresel açıdan kazanç sağlayacaktır.

Bu çalışmada, tufalin çok ince boyutlara öğütülmeden, manyetit cevheri konsantresi ile karıştırılarak pelet üretiminde kullanılabiliirliğinin belirlenmesi ve yine tufalin çok ince boyutlara öğütmeden manyetit cevheri, indirgeyici olarak soma-linyit kömürü ve bentonit ile briketlenerek indirgenebiliirliğinin saptanması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında pelet üretimi deneyleri laboratuvar tipi peletleme diskinde, indirgeme deneyleri ise elektrik dirençli fırında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, karışımlardaki artan tufal miktarının (% 40, 50, 60 ve 70) pelet üretimine ve metalizasyona etkisi

incelenmiş, indirgeme deneylerinde artan süre de bir parametre olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan tufal enerji verimliliği açısından çok ince boyutlara öğütmeden -1 mm boyutuna indirilerek kullanılmış olup, manyetit cevheri konsantresi ise peletleme boyutunda kullanılmıştır. Deneyler sırasında alınan numunelerin analizlerinden elde edilen veriler değerlendirilerek artan tufal miktarının peletleme ve indirgeme reaksiyonu üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan deneyler ve analizler sonucunda elde edilen verilerin incelenmesiyle, karışımlardaki artan -1 mm boyutundaki tufal miktarının uygun pelet üretimini olumsuz yönde etkilediği, peletleme deneylerinde gerek pelet boyutu gerekse basma mukavemet değerleri açısından en iyi ve yeterli sonuçların % 40 tufal -% 60 manyetit cevheri konsantresi karışımıyla elde edilen peletlerde sağlandığı, pelet boyutunun 9-15 mm arasında, pişirme sonrası basma mukavemet değeri ise 210 kg/pelet olduğu belirlenmiştir. İndirgeme deneylerinde ise, % 40, 50, 60 ve 70 tufal içeren karışımlara indirgeyici olarak ilave edilen soma-linyit kömürü ile elde edilen briketlerin indirgenmesi sonucunda en yüksek metalizasyon oranları sırasıyla, % 92.02, 77.75, 82.11ve 87.97 olarak belirlenmiştir. En yüksek metalizasyon oranı % 40 tufal+%60 manyetit cevheri konsantresi+stokiometrinin 1.5 katı karbon sağlayacak soma-linyit kömürü+%1 bentonit karışımıyla elde edilen briketlerin indirgenmesi ile 60. dakika sonunda % 92.02 mertebesinde belirlenmiştir. İndirgeme deneylerinde endüstriyel olarak kullanılabilecek doğrudan indirgenmiş demir için tufalin çok ince boyutlara öğütülmeden kullanılabileceği ve artan tufal miktarının metalizasyon oranı üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

RESEARCH ON USABILITY OF MILL SCALE BY MIXING WITH IRON ORE CONCENTRATE IN PELLET PRODUCTION AND REDUCIBILITY OF THIS MIXTURE

SUMMARY

Steelmaking has been around since ancient and medieval times, when steel was produced by heating and manipulating iron ore at temperatures below the melting point of iron, and then going through the laborious ritual of re-heating and manual reworking to eventually end up with a useable piece of steel.

Nowadays, steel production takes place in two different ways. The first production way is performed by using iron ore and coke at integrated iron and steel plants. The other production way is performed by using scrap or alternative (direct reduced iron) materials at EAF facilities. Iron and steel industry tends EAF facilities due to high investment costs, energy requirements and environmental factors of integrated iron steel plants. EAF facilities have various property as low investment cost, work at small scale etc.

In terms of production processes 74% of the total steel production of Turkey is realized by electric arc furnaces. It is necessary to make the production of electric arc furnaces in general is provided through import of scrap. Use of domestic resources and produce the alternative product to scrap is provide to solve scrap import dependence.

Direct reduction iron is the product obtained through reduction of ferrous raw materials by gaseous or solid reductants, without any melting of the feed. Direct reduced iron is alternatively used instead of scrap in electric arc furnace and basic oxygen because of the characteristic properties which is high metallization degree, low impurity content and stability in composition.

Substantial developments in direct reduction ironmaking (DRI) technologies have been recently conducted providing sustainable mean, for metallurgical operations. The largest advantage of the DRI technologies relies on the fact that DRI does not require cokemaking and sintering. Both cokemaking and sintering, being at the front

end of the conventional blast furnace ironmaking technology, are considered as costly for the new process construction and are consistently causing environmental concerns. The DRI process, on the other hand, consists of carbothermic reduction of iron oxide directly with the volatiles liberated during coal devolatilisation as well as the carbon monoxide regenerated from coal char. This process provides an advanced utilisation opportunity for the high volatile coals, which were otherwise unusable in the steel industry.

In recent years, the demand for direct reduced iron has been increasing. This increase is due to the growing steel production in EAF facilities. EAF facilities seek the products that require low impurity raw materials contributes to increasing demand. The increasing total steel production led to difficulties in supplying ferrous raw materials for EAF facilities. Lack of supplying ferrous raw materials facilities can be solved by direct reduced iron.

Mill scale is an oxidized layer of steel alloys containing iron oxide on the surface of slabs and billets occurring during annealing in heating furnace at integrated iron and steel milling plant and continuous casting unit. This material which contains both iron in elemental form and three types of iron oxides: wustite (FeO), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and magnetite (Fe_3O_4). The iron content is normally around 70 %, with traces of non-ferrous metals and alkaline compounds, was sold as waste for many years by iron-steel facilities. Mill scale is contaminated with remains of lubricants and other oils and greases from the equipment associated with rolling operations. The oil content usually ranges between 0.1 and 2.0 %, but can reach up to 10.0 %. Mill scale is formed by flaky particles of a size of generally less than 5.0 mm. The size distribution depends on the point in the process where the mill scale is generated. The smallest particles (< 0.1 mm), known as mill scale sludge, are normally collected in the process water treatment units located close to the rolling machines.

Recycling of mill scale will have economical and environmental benefits. The reduction of mill scale to sponge iron (direct reduced iron) powder is a new way to take advantage of a cheap by-product of the steelmaking industry, yielding sponge iron that can be re-used to the electric furnace as metallic charge for steelmaking to obtain a product with a lower residual content and improved properties.

In this study determining usability of mixing mill scale, which is ungrinded fine sizes, with magnetite ore concentrate for pellet production and reducibility of briquetting mill scale with mixed magnetite ore concentrate, Soma-lignite coal and bentonite, is aimed. Scope of this study, all experiments were made on pelletizing disc which is using for testing of pellet production and electric resistance furnace which is using for reduction. The effect of increasing mill scale quantity in the mixing on production of pellet and metallization was inspected in these experiment. Mill scale, ungrinded fine size, which has -1mm, was used for energy efficiency. and magnetite ore concentrate that was used for experiments, has pelletizing size. Evaluation of the data collected by the analyses of the specimens acquired during the experiments intent to determine the effect of increasing mill scale quantity in the mixing on pelletizing and reduction reaction.

Examination of the data obtained in the experiments and analyzes, -1 mm in size in the mixtures increased the amount of oxide layer was found to negatively affect the production of appropriate pellets. Pellet size and the compressive strength values of pelletizing experiments in terms of both good and satisfactory results in the pellet that was obtained by % 40 mill scale- % 60 magnetite ore concentrate mixture. Pellets which are prepared by % 40 mill scale- % 60 magnetite ore concentrate mixture were reached the size of 9-15 mm and achieved the compressive strength of 210 kg/pellet.

In the reduction experiments, it was occurred that % 40, 50, 60 and 70 mill scaled mixtures were added soma-lignite coal in a reductant way and the whole is briquetted. After the whole briquettes are reduced, the highest metallization rates were analyzed % 92.02, 77.75, 82.11 and 87.97; respectively. The highest metallization rate obtained as % 92.02 at the end of 60. minutes by reducing briquettes which are produced with % 40 mill scale+ % 60 magnetite ore concentrate+ soma-lignite coal mixture. In the reduction experiments show that, mill scale which was ungrinded very fine sizes can be used for produce industrial direct reduced iron. Increasing the amount of oxide layer on the metallization ratio, there was no significant effect.

1.GİRİŞ

Günümüz demir – çelik sektöründe çelik üretimi genel olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. İlki entegre demir çelik tesislerinde demir cevheri ve kok kullanılarak gerçekleştirilen üretim, ikincisi ise elektrikli ark fırınlı tesislerde hurda veya alternatif ürün (doğrudan indirgenmiş demir) kullanılarak gerçekleştirilen üretilmektedir. Entegre tesislerin, yüksek yatırım maliyetleri, enerji gereksinimleri ve çevresel etkilerden dolayı demir çelik endüstrisi alternatif üretim yöntemlerine yönelmeye başlamıştır. Elektrikli ark fırınlı tesisler ise daha düşük yatırım maliyetleri ve daha küçük ölçekte çalışabilmeleri gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. EAF tesisleri bu avantajlarından dolayı günümüz demir – çelik endüstrisindeki yatırımların kendi üzerinde yoğunlaşmasını sağlamaktadır [1]. Türkiye demir – çelik endüstrisi genel olarak elektrikli ark fırını tesislerinde üretim gerçekleştirmektedir. Günümüz verilerinde EAF’li tesislerin çelik üretimindeki payı % 74, entegre tesislerin payı ise % 26 olarak verilmektedir [2]. EAF tesislerinde hurda kullanımının getirdiği bazı olumsuzluklar vardır. Bunlar, elektrik ark fırınlı tesislere olan yatırım talebin yüksek olmasından hurda bulunabilirliğinin azalması, hurda fiyatlarındaki değişimler ve hurda bileşimindeki belirsizlikler (kalıntı elementler) olarak sıralanabilir [1].

Türkiye çelik üretiminde Dünya’da önemli bir yere sahiptir. 2011 yılı verilerine bakıldığında Türkiye dünya sıralamasında 10. sırada yer almaktadır [3]. Ülkemizde elektrikli ark fırını tesislerinin miktarının çokluğu ve ülke kaynaklarımızın yeterli olarak kullanılamamasından dolayı Türkiye dışarıda hurda piyasasının en önemli müşterilerinden biri haline gelmektedir.

Demir - çelik üretiminin kaçınılmaz sonuçlarından birisi atıklardır. Haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, tav fırınlarından çıkan çelik, slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakası olan tufal, demir - çelik üretiminin en önemli katı atıklarından birisidir. Tufal, demir çelik endüstrisi açısından yıllardır hep atık olarak düşünülmüş ve genelde satılmıştır. Önemi ise son yıllarda anlaşılmaya başlanmıştır. Temiz bir demir oksit kaynağı olan

tufal elik üretiminin yaklaşık olarak %2-3'  kadar ortaya çıkmaktadır. Tufalin değerlendirilmesi hem alternatif bir ürün olması hem de atık olarak görülen bir çıktıyı tekrardan tesis içine döndürmek açısından çok önemlidir. Tufalin değerlendirilmesi, doğrudan indirgeme yöntemiyle veya BOF'da briketlenerek ve peletleme tesisinde demir cevheri ile kullanılması şeklinde gerçekleşmektedir [4].

Doğrudan indirgenmiş demir, demir-elik atıklarının ve demirli hammaddelerin (cevher, konsantre vb.) katı ve gaz indirgeyicilerle ergime olmaksızın indirgenmesiyle elde edilen yüksek metalizasyon derecesine sahip bir üründür. Doğrudan indirgenmiş demir bilhassa EAF' lı tesislerde hurdaya alternatif olarak kullanılabilecek bir üründür. Dünya'da doğrudan indirgenmiş demirin öneminin farkına varılmasından sonra üretim her geçen yıl artmaktadır [5].

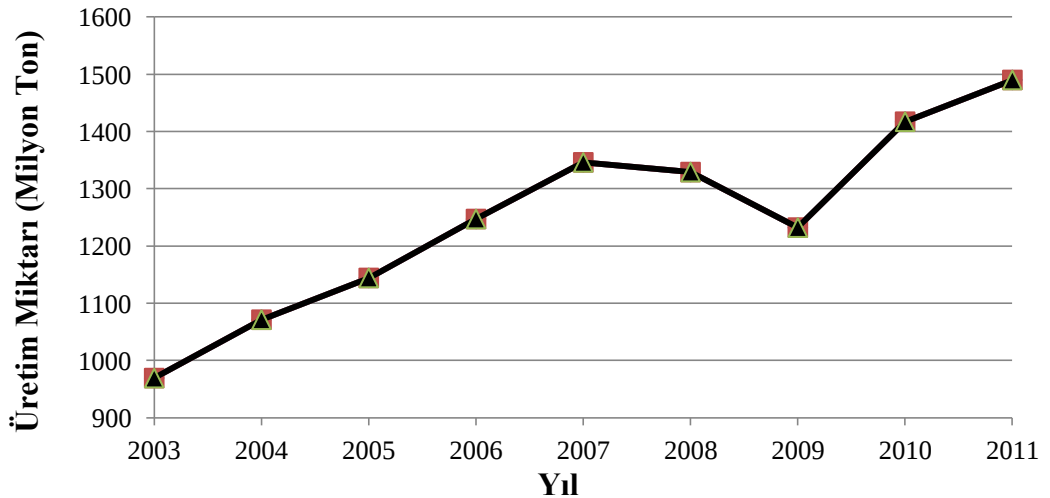
Bu çalışmada, demir – elik tesislerinde atık olarak ortaya çıkan tufalin geri kazanılmasına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla enerji verimliliği açısından çok ince boyutlara öğütülmemiş tufal (-1 mm), Manyetit Cevheri Konsantresi ve Soma-Linyit Kömürü kullanılmıştır. Laboratuar tipi peletleme diskinde peletleme deneyleri, elektrikli direnç fırınında indirgeme deneyleri gerçekleştirilerek, artan veya azalan tufal miktarının etkileri incelenmiştir. Farklı deneyler sırasında alınan numuneler ve nihai ürünler çeşitli analiz yöntemleriyle karakterize edilerek, endüstriyel açıdan uygunlukları araştırılmıştır.

2. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ

Demir-çelik endüstrisi dünya sanayisi için önemli bir yer teşkil etmektedir. Gelişen dünya şartlarında bu sektöre olan talep her geçen yıl artmakta, bu da üretim kapasitenin artmasına sebep olmaktadır. Demir-çelik endüstrisinde 2 farklı şekilde üretim yapılmaktadır. İlk olarak entegre demir çelik fabrikalarında kok kömürü ve demir cevheri kullanılarak yapılan üretim, ikinci olarak ise elektrik ark ocaklarında hurda veya alternatif ürünler kullanılarak yapılan üretimdir.

2.1 Dünya Demir - Çelik Üretimi

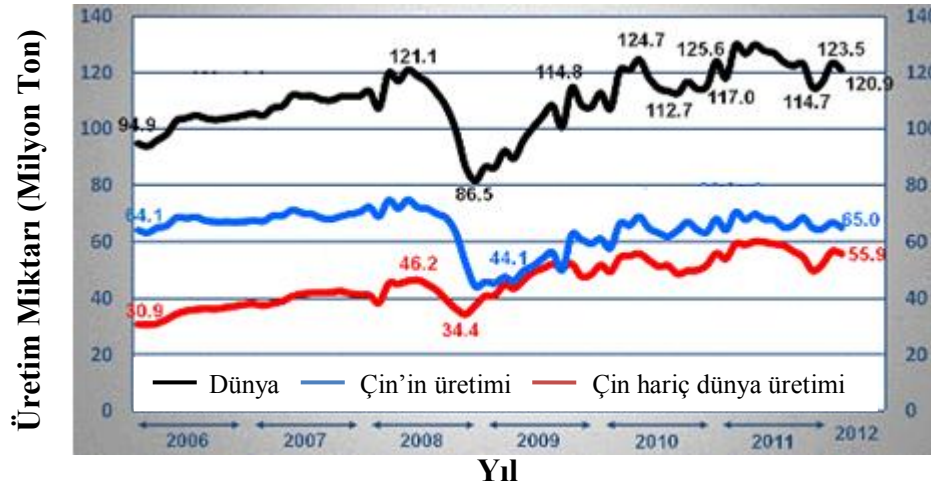
Dünya ham çelik üretiminde 2008 yılına kadar düzenli bir artış göstermekteyken, 2008 yılında yaşanan mali krizin sebep olduğu etki sonucu sektörde düşüş yaşanmıştır. Ancak 2009 yılı sonrası toparlanan sektör üretim miktarını tekrardan artırmış ve 2011 yılının sonunda 1,490 milyon tonluk üretim gerçekleştirilmiştir. Bu üretilen ham çeliğin % 45.1'i sadece Çin tarafından üretilmektedir [6]. Şekil 2.1'de dünya ham çelik üretiminin 2003 yılından 2011 yılına kadar olan değişimi görülmektedir.



Şekil 2.1: Dünya ham çelik üretiminin 2003-2011 yılları arasındaki değişimi [6].

Dünya demir çelik endüstrisine baktığımızda ortaya Çin ve diğerleri gibi bir tablo çıkmaktadır. Çin dünya ham çelik üretiminde büyük farkla zirvede yer almaktadır.

Şekil 2.2 de 2006 yılı ile 2012 yılının şubat ayı tarihleri arasındaki dünya ham çelik üretiminin aylık değişim eğimi olarak gösterilen grafiği görülmektedir [7].



Şekil 2.2: Dünya ham çelik üretim grafiği (Aylık Eğim) [7].

Şekil 2.2’de Çin’in dahil olduğu ve Çin’in dahil olmadığı iki farklı ve sadece Çin’in olduğu grafikler görülmektedir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere dünya ham çelik üretimine yön veren Çin olmaktadır [7].

2.2 Dünya Doğrudan İndirgenmiş Demir Üretimi

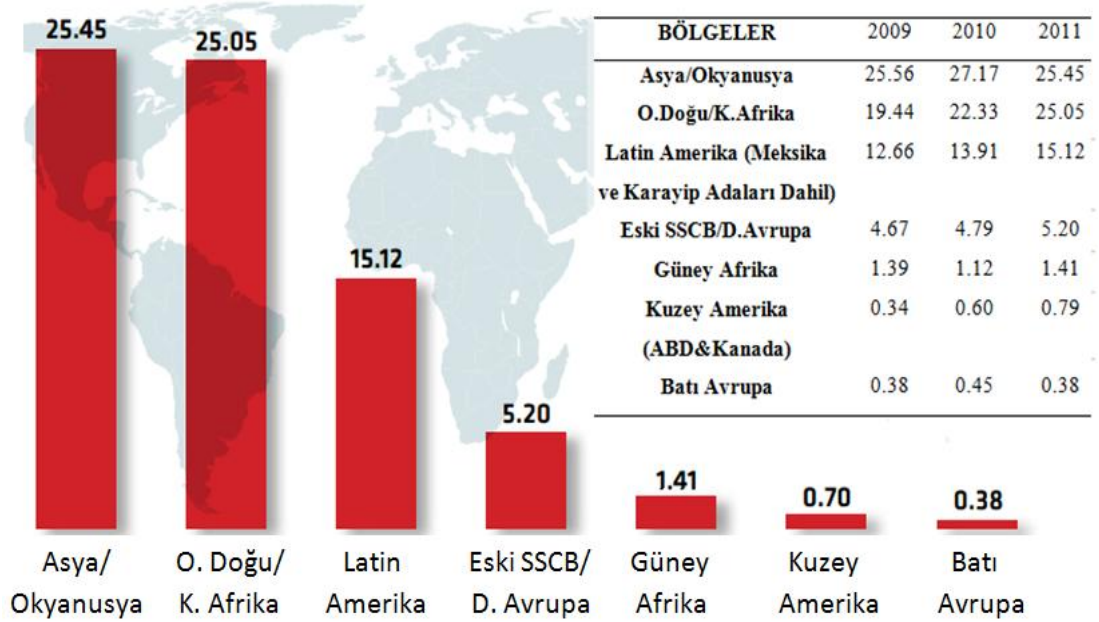
Dünyada doğrudan indirgenmiş demir üretiminin başında Hindistan gelmektedir. 2011 yılı üretim miktarlarına baktığımızda toplam üretimin (73.32 milyon ton) %29.96’sı olan 23.42 milyon ton ile Hindistan tarafından yapılmaktadır. Hindistan’ı takip eden diğer ülkeler ise sırasıyla İran, Meksika, Suudi Arabistan, Rusya ve Venezüella’dır. Çizelge 2.1’de 2007-2011 yılları arasında en çok doğrudan indirgenmiş demir üretimi yapan 6 ülke sıralanmaktadır. Sıralama 2011 yılı verilerine göre verilmektedir [5].

2007 yılından 2011 yılına kadar dünya doğrudan indirgenmiş demir üretimine baktığımızda 2009 yılındaki ufak düşüşün haricinde her geçen yıl üretimin arttığı gözlemlenmektedir. Doğrudan indirgenmiş demir üretimine olan ilginin ve yönelimin artmasının yegane sebepleri hurdaya alternatif sağlamak ve hurdadan daha temiz bir hammadde üretmektir. Gelişen dünya şartlarını ve demir çelik sanayisinde alternatif ürünlere olan ilginin günden güne arttığı göz önünde bulundurulursa, doğrudan indirgenmiş demir üretiminin ilerleyen yıllarda daha da artacağını düşünülmektedir.

Çizelge 2.1: 2007-2011 yılları arasında dünyada en çok doğrudan indirgenmiş demir üretimi yapan 6 ülkenin üretim miktarları (Mt) [5].

Ülke	2007	2008	2009	2010	2011
Hindistan	19.06	21.20	22.03	23.42	21.97
İran	7.44	7.46	8.20	9.35	10.37
Meksika	6.26	6.01	4.15	5.37	5.85
Suudi Arabistan	4.34	4.97	5.03	5.51	5.81
Rusya	3.41	4.56	4.67	4.79	5.20
Venezüella	7.71	6.87	5.61	3.79	4.47
<u>Dünya Toplamı</u>	67.22	68.03	64.44	70.37	73.32

Dünya doğrudan indirgenmiş demir üretim rakamlarını bölgelere göre karşılaştırdığımızda ise 2011 yılı verilerinde sırasıyla Asya, Ortadoğu ve Latin Amerika bölgelerinin başı çektiği görülmektedir. Şekil 2.3'te 2011 yılı dünya doğrudan indirgenmiş demir üretimin rakamlarının bölgesel olarak gösterimi görülmektedir. [5]

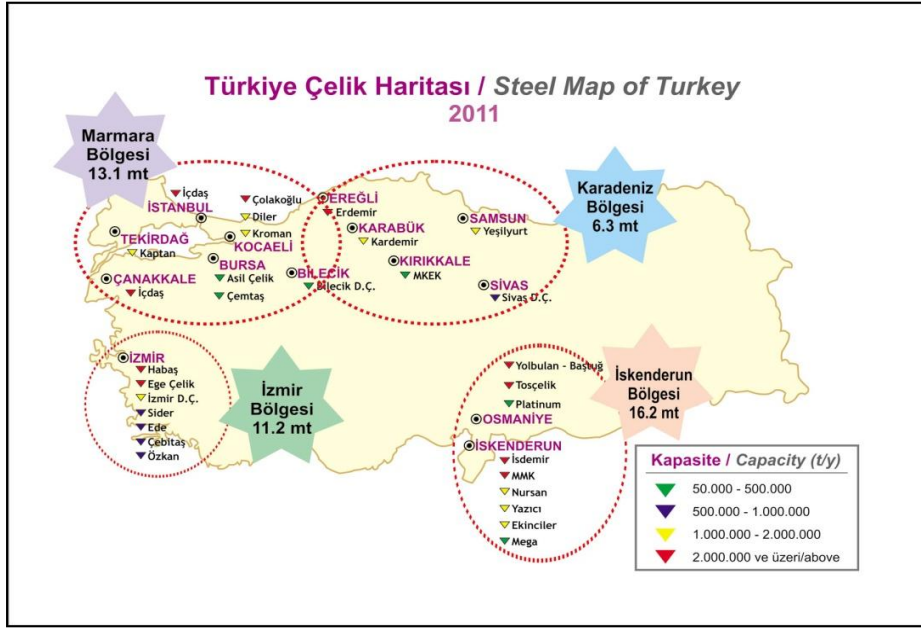


Şekil 2.3: 2011 yılı bölgesel olarak dünya doğrudan indirgenmiş demir üretim miktarlarının gösterimi (mt) [5]

2.3 Türkiye Demir - Çelik Üretimi

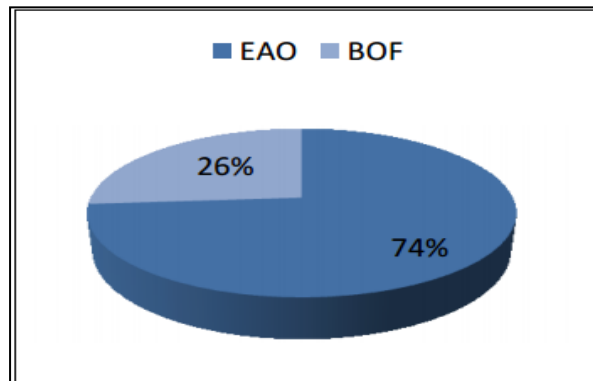
Türkiye ham çelik üretiminde dünya sıralamasındaki yerini her geçen gün üst sıralara çıkarmaktadır. Ülkemizde ağırlıklı olarak elektrikli ark ocaklı tesislerde hurda ile

Üretim yapılmaktadır. Entegre demir elik tesisi diye adlandırdığımız cevher ve kömür ile üretim yapan tesisler ise üç adettir. Şekil 2.4’de Türkiye’de elik üretimini yapan tesisler görülmektedir.



Şekil 2.4: Türkiye elik haritası [3].

Türkiye’de elik üretiminin çok büyük bir kısmı elektrikli ark ocaklı tesislerden sağlanmaktadır. Üretimde elektrikli ark ocaklı tesislerin tercih edilmesinin en büyük sebebi entegre demir elik tesislerine nazaran daha düşük yatırım ve iŐletme maliyetlerine sahip olmasıdır. Ancak hurda fiyatlarının her geçen gün artması ve hurdada büyük miktarda dışa bağımlı olunmasının gelecekteki elektrikli ark ocaklı tesislerdeki retilimi etkileyebileceği düşünülmektedir. Şekil 2.5’ de Türkiye’de ham elik üretiminde üretim yönteminin sahip olduğu paylar görülmektedir [2].



Şekil 2.5: Türkiye’nin üretim yöntemlerine göre ham elik retilimi [2].

Şekil 2.5’de görüldüğü üzere 2011 yılında Türkiye çelik üretiminin büyük bölümü yani yaklaşık %74 ü elektrikli ark ocağı tesislerinde üretilmektedir.

Çizelge 2.2’de Türkiye’nin 2010 ve 2011 yıllarındaki ham çelik üretim miktarı ve bu üretim miktarı ile dünya sıralamasındaki yeri görülmektedir. Türkiye’nin ham çelik üretiminde 29 milyon 143 bin ton ile 2011 yılı toplamında 10. sırada ve %17’lik üretimde yaşanan pozitif değişim açısından sıralamanın başında geldiği görülmektedir. 2012 yılı ocak ayı verilerinde ise, Türkiye’nin 2011 yılı ocak ayına göre %14.4’ lük artış ile ham çelik üretiminde Dünya sıralamasında 8. Sıraya ilerlediği görülmektedir [3].

Çizelge 2.2: Türkiye’nin 2010 ve 2011 yıllarındaki çelik üretim miktarları ve Dünya ham çelik üretimi sıralamasındaki yeri [3].

		2011 (1000 ton)	2010 (1000 ton)	% değişim
1.	Çin	683.265	627.506	8,9
2.	Japonya	107.595	109.599	-1,8
3.	A.B.D	86.247	80.495	7,1
4.	Hindistan	72.200	68.321	5,1
5.	Rusya	68.743	66.942	2,7
6.	Güney Kore	68.471	58.647	16,8
7.	Almanya	44.288	43.480	1,0
8.	Ukrayna	35.332	33.432	5,7
9.	Brezilya	35.162	32.926	6,8
10.	Türkiye	34.103	29.143	17,0

Çelik üretiminin sonuçlarından birisi katı atıklardan olan tufalin ortaya çıkışıdır. Tufal toplam üretimin yaklaşık olarak %3’ü civarı oluşmaktadır. 2011 verilerine baktığımız zaman toplam üretim olan 34.103 milyon ton ham çelik için yaklaşık olarak kabaca 1 milyon ton tufal açığa çıktığı tahmin edilmektedir. Ancak bu ortaya çıkan tufalin büyük kısmı dış ülkelere ihraç edilmektedir. Tufal temiz bir demir oksit kaynağıdır. Bu sebeple tufal indirgeme teknolojilerinde kullanılarak hem hurda yerine alternatif olabilir, hem de hurdadaki dışa bağımlılığımızı azaltıcı bir çözüm olabilir.

2.4 Türkiye’nin Demir Çelik İthalat ve İhracatında Dünyadaki Yeri

Türkiye çelik üretiminde dünya sıralamasında önemi gittikçe artmaktadır. Ancak tespit edilen rakamlar Türkiye’nin çelik ürünleri ithalatında da dünya sıralamasında 2011 yılı rakamlarına göre 6. sırada olduğunu göstermektedir. Türkiye’nin 2011 yılı

elik rnleri ithalatı 2010 yılında 10.6 milyon ton iken 2011 yılında 2010 yılına göre %4 azalarak 10.2 milyon ton olmuştur. Çizelge 2.3'te Dünya elik ürünleri ithalat miktarları ve Türkiye'nin bu sıralamadaki yeri görülmektedir.

Çizelge 2.3: Dünya elik ürünleri ithalatçıları [7].

		2010 (milyon ton)	2011 (milyon ton)	% değişim
1.	Avrupa Birliği lkeleri	26.6	34.0	28
2.	A.B.D	21.1	25.3	20
3.	Güney Kore	24.3	22.3	-8
4.	Çin	16.8	15.9	-5
5.	Tayland	12.1	12.3	2
6.	Türkiye	10.6	10.2	-4
7.	Kanada	8.4	8.8	4
8.	İran	9.5	8.3	-12
9.	Endonezya	7.3	8.3	14
10.	Hindistan	9.3	7.8	-16

elik üretiminin başlıca girdi kalemleri olan hurda, demir cevheri ve kömür üretimlerinin ülkemizde yetersiz olması, bu ürünlerde yurtdışına bağımlılığın süreceğini göstermektedir. 2010 yılında elektrik ark ocaklı tesislerin üretimlerinin artmasıyla, hurda ithalatı % 22 oranında artışla, 19.2 milyon tona ulaşmıştır. 2011 yılında ise Türkiye'nin hurda ithalatı % 11.8 artarak 21.46 milyon ton olmuştur.

Elektrik Ark Ocaklı (EAO) kuruluşlarda hammadde olarak kullanılan hurdanın % 70 civarındaki bölümü ithalat yoluyla karşılanmaktadır. İthalatın büyük bir kısmı ABD, Rusya, Ukrayna ve AB (27) lkelerinden yapılmaktadır. Entegre tesislerde ise, hammadde olarak kullanılan demir cevherinin % 60'ı ve metalurjik kok kömürü üretiminde kullanılan taş kömürünün % 90 civarındaki bölümü ithal edilmektedir [2].

İstatistiklerden de anlaşılacağı üzere Türkiye'nin demir elik üretiminde hammadde olarak dışa bağımlılığı artmaktadır. Türkiye hurda ithalatı ile dünyada zirvede yer almaktadır. 2011 yılı verilerine baktığımızda 21.5 milyon ton hurda ithalatı ile dünya toplam hurda ithalatının yaklaşık %28'ini Türkiye yapmaktadır [7]. Hem bilhassa EAF' lı tesislerde hurda bağımlılığını azaltmak, hem de yassı ürün üretiminde temiz hammadde istenmesi (daha az kalınlıltı) hurda dışı yani doğrudan indirgenmiş ürün üretimini zorunlu kılmaktadır. Bunun yanı sıra demir elik tesislerinde ortaya çıkan atıklar ve entegre tesislerde üretim için uygun olmayan demir cevherleri de yine doğrudan indirgeme teknolojisıyla geri kazanılabilmektedir.

Çizelge 2.4’de 2010 ve 2011 yıllarında Dünya’daki çelik ürünleri ihracat rakamları verilmektedir. Türkiye 2011 yılında 16.7 milyon ton çelik ürünleri ihracatı ile Dünya sıralamasında 7. Sırada bulunmaktadır. 2010 yılı ihracat rakamları ile karşılaştırıldığında Türkiye’nin çelik ürünleri ihracatı %5 arttığı gözlemlenmektedir.[2] 2011 yılı ilk 4 aylık verilere bakıldığında Türkiye’nin çelik ürünleri ihracatındaki en büyük payı sırasıyla Orta Doğu Ülkeleri, İtalya ve Amerika almıştır [2].

Çizelge 2.4: Dünya çelik ürünleri ihracatçıları [7].

		2010 (milyon ton)	2011 (milyon ton)	% değişim
1.	Çin	38.8	44.4	15
2.	Japonya	42.4	40.3	-5
3.	Avrupa Birliği Ülkeler	32.7	36.0	10
4.	Güney Kore	23.9	28.0	17
5.	Ukrayna	25.0	25.8	3
6.	Rusya	27.2	24.6	-10
7.	Türkiye	15.9	16.7	5
8.	A.B.D	11.2	12.5	12
9.	Brezilya	8.9	10.7	21
10.	Tayvan	9.8	10.3	5

3. DEMİR ÇELİK ÜRETİMİNDE HAMMADDELER

Demir çelik üretiminde günümüzde kullanılan temel demirli hammaddeler demir cevherleri ve demir çelik hurdasıdır. Bunun yanında geçmişte bir atık olarak değerlendirilen tufal günümüzde yeni yeni demir kaynağı olarak değerlendirilmeye başlanmıştır. Bu çalışmada demir cevherinin konsantresi ile birlikte tufalin demir çelik üretiminde demirli hammadde olarak değerlendirilebilirliği araştırıldığı için, aşağıda demirli hammadde olarak sadece demir cevherine ve tufale ait bilgiler verilmiştir.

3.1 Demir Cevheri ve Türkiye Demir Cevheri Madenciliği

Demir cevheri çeliğin hammaddesidir. Demir, çelik üretimi için yüksek fırın ve ark ocaklarına parça cevher, sinter, pelet, sünger demir gibi değişik şekillerde beslenmektedir. Ark ocaklarında çelik üretiminde hurdanın yanı sıra ham demir ve sünger demir de kullanılmaktadır [8].

3.1.1 Demir cevherinin tanımı ve sınıflandırılması

Demir çelik sektörünün ana hammaddesi demir cevheridir. Bir madenin cevher olarak değerlendirilebilmesi için işletilmesi ve kullanılmasının ekonomik olması gerekmektedir. Çelik sanayisinde kullanılan demir cevherlerinin harman tenörünün en az %57 Fe olması arzu edilmektedir. Demir cevherleri doğada Manyetit (Fe_3O_4), Hematit (Fe_2O_3), Limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Götit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Siderit (FeCO_3) ve Pirit (FeS_2) mineralleri şeklinde bulunmaktadır.

Demir madenciliğinde kullanılan tanımları şu şekilde açıklayabiliriz:

- Tüvenan cevher: Ocaktan doğal halde çıkarılmış ve hiçbir işleme tabi tutulmamış cevherdir.
- Parça cevher: Kırılıp elendikten sonra ayrılan 10-150 mm boyutları arasındaki cevherdir.
- Toz cevher: 0-10 mm boyutları arasındaki cevherdir.
- Sinterlik cevher: 0.15 mm elek altı en çok %10, 6.35 mm elek üstü en çok % 5 olan 0. 15-6.35 mm boyutları arasındaki cevherdir.

- Pelet: Zenginleştirme amacı ile belirli boyuta öğütülmüş ve sinterlenemeyecek boyuttaki cevher konsantresinin aglomera edilerek 4-16 mm arasında boyutlandırılmış, belirli bir ısısal işlem ile yüksek fırında kullanılabilecek dayanıma getirilmiş şeklidir.
- Sinterlik konsantre cevher: Zenginleştirilmiş 2-25 mm boyutlarında cevherdir.
- Kalibre cevher: 10-30 mm boyutlarındaki cevherdir.
- Safsızlıklar: Cevher içinde istenmeyen maddelerdir. Bazen bu safsızlıkları zenginleştirme yöntemleri ile ekonomik olarak cevher bünyesinden uzaklaştırmak mümkün değildir. Cevher bünyesinde bulunan bu safsızlıkların başlıcaları; SiO_2 , Al_2O_3 , S, Cu, As, Ti, P, Na_2O , K_2O , Pb, Zn gibi element ve bileşiklerdir [9].

Doğada yaygın olarak bulunan demir mineralleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

Manyetit (Fe_3O_4): Demir siyah renginde, yağlı metal parlaklığında, porselen üzerinde siyah çizgi bırakan, gevrek yapılı, güçlü manyetik özelliğe sahip, elektrik iletkenliği çok yüksek bir mineraldir. Sertliği 5.5 ve yoğunluğu $4.9\text{-}5.2\text{g/cm}^3$ arasındadır. Saf haldeyken % 72.2 Fe ve % 27.6 O_2 içerir. Manyetit, yüksek sıcaklıklarda oluşur ve tipik yüksek sıcaklık minerali olarak kabul edilir. Magmatik kayaç içinde yaygın olarak bulunur.

Hematit (Fe_2O_3): Kırmızı renkli, mat, porselen üzerinde kırmızı ve kahverengimsi kırmızı renk bırakan en çok rastlanan demir mineralidir. Yumuşak topraksı, gözenekli biçimlerde, gevrek yapıda olduğu gibi sert yapıda da olabilir. Hematit safken % 69.94 Fe ve % 30.06 O_2 içerir. Sertliği 5-6, özgül ağırlığı $4.6\text{-}5.3\text{ g/cm}^3$ arasındadır.

Götit (HFeO_2): Sarımsı kahverengiden koyu kahverengiye kadar değişen renkte, mat ile elmas parlaklığında olan mineraldir. Sertliği 5-5.5, özgül ağırlığı 4.37 g/cm^3 civarındadır. Bileşimi % 62.9 Fe, %27 O_2 ve % 10.1 H olarak bilinmektedir.

Limonit ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$): Koyu kahverengi ile siyah renkli, camsı parlaklıkta, yarı saydam amorf bir mineraldir. Sertliği 5-5.5, özgül ağırlığı $3.6\text{-}4\text{ g/cm}^3$ arasındadır. Demir içeriği en çok % 62,3'dür. Çoğu kez hematit, kil mineralleri ve mangan oksitlerle katışık halde bulunur.

Siderit (FeCO_3): Sarımsı beyaz ve bezelye rengine mat çizgi, beyaz ya da açık gri, gevrek ve çok iyi dilinimli olan mineraldir. Işığı iyi ya da orta derecede iletir. Sertliği 4-4.5, yoğunluğu $3.7\text{-}3.9 \text{ gr/cm}^3$ arasındadır. Saf siderit, % 62.1 FeO ve % 37.9 CO_2 içerir. Demir içeriği ise % 48.2 dir.

Diğer demir mineralleri; Pirit(FeS_2 ; % 46.6 Fe), Turgit($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; % 40-45 Fe), lepidokrokkit($\text{FeO}(\text{OH})$; % 62.9 Fe) ve Pirotin (FeS ; %57-63.5 Fe) dir [8].

Tenörü ve içeriği uygun olan demir cevheri yüksek fırınlara doğrudan şarj edilebilmektedir. Bunun yanı sıra içerdiği safsızlıklardan arındırılması ve tenörünün yükseltilmesi için demir cevheri zenginleştirilmekte, zenginleştirme sonrası yüksek fırınlarda kullanılabilmesi için peletlenmekte, bir kısım pelet de ark ocaklarında kullanılmak üzere sünger demir haline getirilmektedir. Uygun olan demir cevherlerinin de indirgenerek doğrudan sünger demir haline getirilmesi mümkündür[8].

3.1.2 Türkiye demir cevheri yatakları ve demir cevheri üretim rakamları

Türkiye önemli demir cevheri yataklarına sahiptir. Demir cevheri rezervleri Sivas, Kayseri ve Malatya bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Türkiye’de bugüne değin yaklaşık 900 Adet demir oluşumu saptanmış, bunlardan ekonomik olabileceği düşünülen 500 kadarının etüdü yapılmıştır. Halen işletilmekte olan demir madenlerinin önemli bir kısmı Sivas-Malatya-Erzincan bölgesinde yer almaktadır. Bu bölge rezervlerin büyüklüğü ve ilerde değerlendirilebilecek düşük tenörlü rezervleri içermesi nedeniyle Türkiye’nin en büyük demir cevheri bölgesidir. Divriği A+B Kafa, Dumlucu, Bizmişen, Kurudere, Çetinkaya, Otluklise, Deveci, Karakuz, Sivritepe, Hasançelebi bu bölgenin önemli demir cevheri yataklarıdır.

Ülkemizde entegre demir-çelik tesislerinin yılda yaklaşık 12 milyon ton demir cevheri gereksinimi vardır. Entegre tesisler için ülkemizde yaklaşık 5 milyon ton demir cevheri üretilmektedir. Çizelge 3.1’de 2003-2009 yılları arasındaki tuvenan demir cevheri üretim miktarları görülmektedir [10].

Çizelge 3.1: 2003-2009 yılları arasındaki tuvenan demir cevheri üretim miktarları[10].

Yıl	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Üretim($\times 10^3$)ton	4.208	4.119	4.598	3.785	4.849	4.696	3.854

3.2 Tufal

Haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasına tufal denmektedir [11].

3.2.1 Tufal oluşumu ve yapısı

Oksitlenme veya kuru şartlarda meydana gelen korozyon, metallerle karbon dioksit, oksijen, kükürt gibi oksitleyici gazlar veya karışımları arasında ortam sıcaklıklarında veya yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bir reaksiyondur. Metal oksitlenmesi en genel tanımlamasında; oksijen ile birlikte oksit bileşiklerinin oluşumu ve bunların gelişimi olarak tanımlanır [12].

Oksitlenmenin ilk kademesi, metalin temiz olan yüzeyine oksijenin kimyasal adsorbsiyonudur. Oksijen molekülleri metal yüzeyinde adsorbe edilir, daha sonra metal atomları ile elektronlarını paylaşacak olan bu oksijen molekülleri atomik hale geçerler. Bazı metal atomlarında da adsorbe edilmiş oksijen atomları düzlemlerine doğru hızlı bir hareketlenme meydana gelir. Bu oluşum 1 nm kalınlığında oldukça yüksek bir kararlılığa sahip, yüzeye bağlı ve sürekli bir tek tabakayı meydana getirir. Bu oksit filminin ilerlemesi, oksijenin kimyasal adsorbsiyonu ve elektronların, metal ve oksijen iyonlarının yayınımları ile devam eder. Oksit oluşumunun bu kademesinde, çekirdeklenme için tercih edilen yüksek enerjili epitaksiyel bölgelerde oksit birikiminin oluşması ile oksitlenmenin ilerleyişi durur. Çekirdek bu durumda metalin ve oksijenin yüzey yayınımları ile yatay olarak büyümeye başlar ve homojen kalınlıkta ve sürekli bir ideal tabaka meydana gelir [12].

Tufal oluşum reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir.

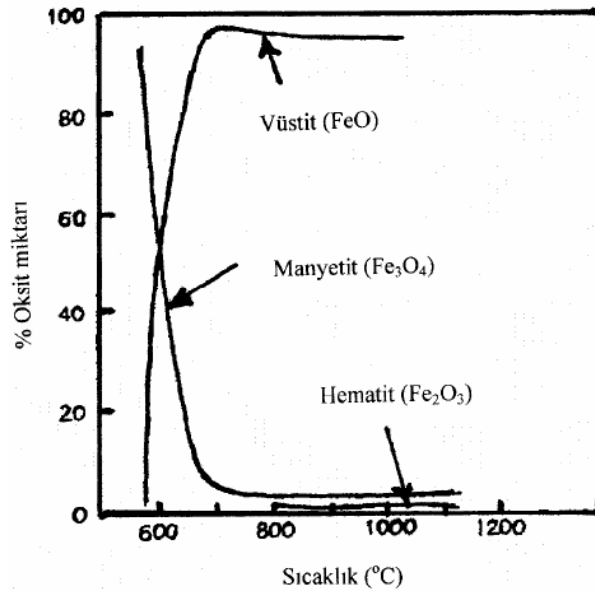


Wüstit (FeO), diğer demir oksitlere göre en düşük oksijen miktarına sahiptir ve metale yakın içteki tabakayı oluşturmaktadır. Wüstit artan sıcaklıkla beraber tufaldeki miktarı artmaktadır ve çelik sıcaklığı 700°C altına düştüğünde wüstit tufal tabakasının % 95'ini oluşturmaktadır. Wüstit diğer demir oksitlere göre 1370-1425°C

arasındaki düşük sıcaklıklarda ergimektedir ve wüstit tabakasının ergimesiyle tufalleşme hızı artmaktadır.

Manyetit (Fe_3O_4), tufalin orta tabakasını oluşturmaktadır. Çelik sıcaklığının 500°C altında olduğu ortamda tufal sadece manyetitten oluşmaktadır. Sıcaklığın 700°C 'ye yükselmesiyle manyetitin yerini wüstit almaya başlamaktadır ve daha yüksek sıcaklıklarda manyetit tufal tabakasının ancak % 4'ünü içermektedir.

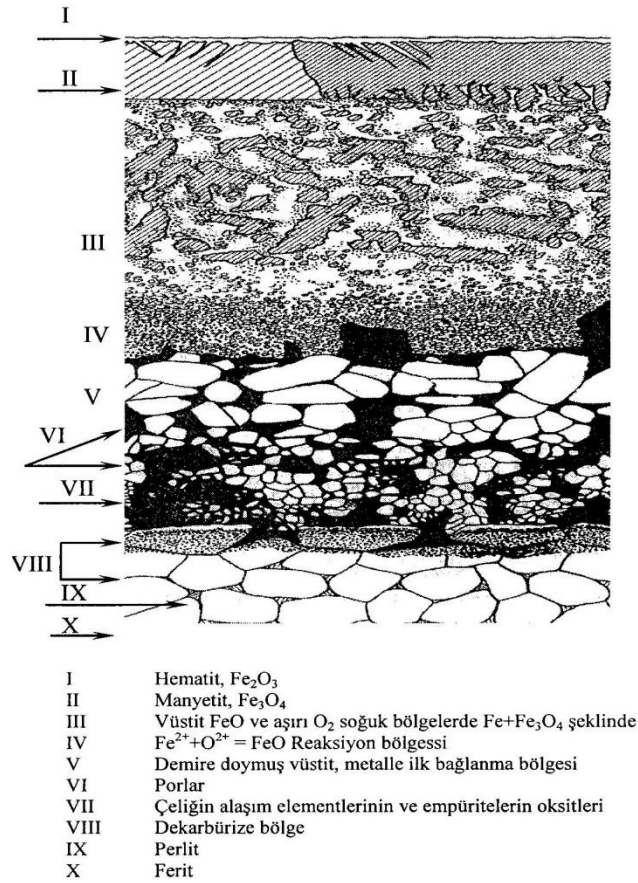
Hematit (Fe_2O_3), tufalin en dıştaki atmosfere açık tabakasını oluşturmaktadır. Çelik sıcaklığının 800°C altında olduğu ortamda oluşmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda tufal tabakasının ancak % 1'ini oluşturmaktadır. Manyetite benzer olarak hematit de sert ve aşındırıcı özelliktedir. Şekil 3.1' de sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO , Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 değişimi verilmektedir [11].



Şekil 3.1: Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO , Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 değişimi [11].

Tufal normal olarak % 70 civarında Fe içerir. Haddeleme esnasında, hadde ekipmanlarından kaynaklı yağ yüzünden tufalde yağ kalıntıları oluşmaktadır. Yağ içeriği genellikle % 0.1- 2.0 arasında olmaktadır, ancak kimi zaman % 10'lara kadar ulaşabilmektedir. Tufal pulsu (yonga) yapıya sahiptir [13].

Hava atmosferinde oluşan oksit tufali küçük porlar içerir. Katı halde metal yüzeyine bağlanmış olan tufal plastik şekil değişimlerinde metal ile çok iyi uyumluluk gösterir. Çelik yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda oluşan oksitli tabakaların şematik yapısı Şekil 3.2'de gösterilmektedir [14].



Şekil 3.2: Çelik yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda oluşan oksitli tabakaların (tufalin) şematik yapısı [14].

Tufal temiz bir demir oksit kaynağıdır. Aynı zaman da maliyet açısından nispeten ucuz olduğundan indirgeme teknolojileri açısından iyi bir kaynak olarak gözükmektedir. Üretimde toplam çelik üretiminin yaklaşık olarak %2-3'ü kadar tufal açığa çıkmaktadır. Tufal, entegre demir çelik tesislerinde briketlenerek BOF' da ve peletleme tesisinde demir cevheri ile kullanılmaktadır. EAF'lı tesislerde ise tufal, doğrudan indirgenmiş demir olarak kullanılmaktadır [4].

3.2.2 Tufallerin tavlama ve haddeleme üzerine etkileri

Çelik yarımamüllerin tavlama sırasında yüzeyde oluşan tufalin tavlama ve tavlama sonrası yapılan sıcak haddeleme üzerinde iyi ve kötü etkileri vardır.

Olumlu etkiler:

- 1- Fırın tabanında biriken tufaldan dolayı ısı kaybı azalır. Fakat ısı kaybı önemli ise cehennemlik bölge refrakterleri ince tutulmalıdır.
- 2- Tufal bir kısım demir miktarının tekrar kazanabildiğinden dolayı önemlidir. Fakat tufal minimum seviyede tutulmalıdır.

3- Tufal düşük ısı iletkenliğinden dolayı çelik yarı mamulün ısı kaybını azaltmak için izolasyon rolü oynar.

4- Tavlanan çelik yarı ürünün yüzeyindeki küçük hatalar oluşan tufal ile kaybolur.

Olumsuz etkiler:

1- İtici tip fırınlarda, kütük tavlama işlemi sırasında çelik yarı mamül üzerinde oluşan tufal, fırının tabanında birikmek suretiyle fırın verimini düşürmektedir.

2- Çelik yarı mamül üzerinde oluşan tufal fırının tabanı yanında baca gaz kanallarında yığılır. Bu durum yanma verimini azaltmaktadır.

3- Fırın tabanında biriken tufal ilave bakım ihtiyacı meydana getirir

4- Fırın tabanında biriken erimiş tufal fırın soğurken katılaşır. Tav fırının tekrar ısıtılması sırasında genleşme problemleri oluşur.

5- Çelik yarı mamül üzerinde (slab veya kütük) aşırı ısınmış tufal radyasyonla ısının bir kısmını yansıtır. Bu durum çeliğe transfer olan ısıyı azaltmaktadır.

6- Çelik üzerinde oluşan tufal izolasyon etkisi yaparak ısının çeliğin iç bölgelerine gitmesini engellemektedir.

7- Aşırı tufallenmiş çelikte haddelemeden sonra ürünün yüzey kalitesi bozuktur.

8- Aşırı tufal oluşumu fırında verim kayıplarına sebep olmaktadır.

9- Aşırı tufalleşme haddeleme sırasında motor güçlerinin büyümesine sebep olmaktadır.

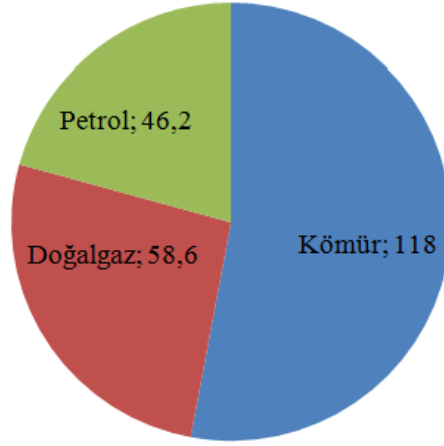
10- Aşırı tufal oluşumu fırının bakım ihtiyacını arttırmakta ve dolayısıyla fırının kullanılabilirliği azalarak verim kaybı oluşturmaktadır.

11- Çeliğe verilen ısı enerjisinin azalması daha uzun süreli ısıtılmalara sebep olmaktadır. Bu durum fırın üretimini düşürmektedir [11].

3.3 Kömür

Doğrudan indirgeme teknolojilerinde kullanılacak redüktan, katı ve gaz olarak iki şekilde seçilmektedir. Katı redükleyici olarak kömür, gaz redükleyici olarak ise doğalgaz kullanılmaktadır. Fosil enerji kaynaklarından olan kömür, dünya üzerinde yaygın olarak bulunması, üretilmesi ve görünür rezervlerinin şu anki üretim seviyeleri baz alındığında, ömürlerinin diğer fosil yakıtlardan uzun oluşu, fiyat

istikrarı, taşıma kolaylığı, depolama imkanlarının rahatlığı, kullanımının kolaylığı yönünden emniyetli ve güvenilir olması, kullanıcıya arzının diğer yakıtlara göre ucuzluğu ve sürekliliği, gibi özellikleri ile vazgeçilmez bir enerji kaynağıdır [15]. Şekil 3.3’de Dünya fosil yakıtlarının tahmini tükeniş süreleri verilmektedir.



Şekil 3.3: Dünya fosil yakıtlarının tahmini tükeniş süreleri (yıl) [16].

Şekil 3.3’e bakıldığında bugünkü seviyelerle Dünya doğalgaz rezervinin yaklaşık olarak 58 yılda, petrol rezervinin 46 yılda, kömür rezervinin ise 118 yılda tükenebileceği görülmektedir. Ayrıca ilerleyen teknoloji ile birlikte şu anda ekonomik olarak işletilemeyen rezervlerin işletilebileceği ve yeni rezervlerin bulunabileceği göz önünde bulundurulursa kömür rezervinin daha uzun yıllar yetebileceği düşünülmektedir. Bu yüzden diğer fosil yakıtlara göre kömürün kullanılması daha önemli hale gelmektedir. Çizelge 3.2’de Dünya kömür rezervlerinin türlere ve bölgelere göre dağılımı görülmektedir.

Çizelge 3.2: Dünya kömür rezervlerinin türlere ve bölgelere göre dağılımı (milyon ton) [17].

	Bitümlü	Alt Bitümlü ve Linyit	Toplam	Yüzde(%)	Ömür(Yıl)
Kuzey Amerika	108.501	128.794	245.088	28,5	231
Orta ve Güney Amerika	6.890	5.618	12.508	1,5	148
Avrupa-Asya	92.990	211.614	304.604	35,4	257
Ortadoğu-Afrika	32.721	174	32.895	3,8	127
Asya-Pasifik	159.326	106.517	265.843	30,9	57
Dünya	404.762	456.176	860.938	100	118

Kömürler çeşitli özellikleri baz alınarak sert (taş kömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmaktadır. Uluslar arası genel kömür sınıflandırılması Çizelge 3.3’de verilmektedir.

1. Sert Kömürler (Taşkömürü-Hard Coal): Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürdür. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılır.
2. Kahverengi kömürler (Brown Coal): Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg. (5700 kcal/kg) altında kalorifik değere sahip olan kömürdür. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar.

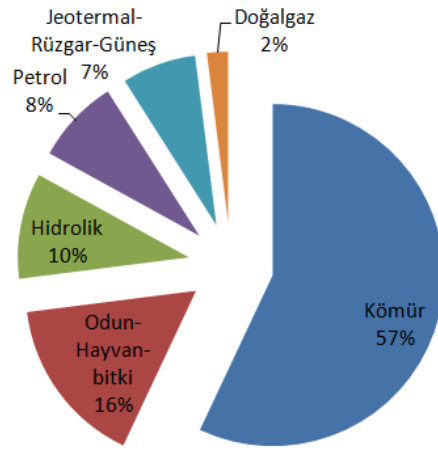
Çizelge 3.3: Uluslar arası genel kömür sınıflandırılması [17].

A. TAŞKÖMÜRÜ (HARD COAL)	B. KAHVERENGİ KÖMÜRLER(BROWN COALS)
1. KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	1. ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4.165-5.700 kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
2.KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER a. Bitümlü Kömürler b. Antrasit	2. LİNYİT (4.165 kcal/kg’ ın altında ısı değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

3.3.1 Türkiye’deki mevcut kömür durumu

Ülkemizde, çok sınırlı doğalgaz ve petrol rezervlerine karşın, 535 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taşkömürü ve 9,8 milyar tonu görünür rezerv niteliğinde toplam 11,5 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Bu miktar Dünya linyit rezervlerinin %5,9’unu oluşturmaktadır. Türkiye’de kömür genel olarak linyit ve taşkömürü başlıkları altında değerlendirilmekte olup taşkömürü rezervleri TTK tarafından, linyit rezervlerimiz ise Elektrik Üretim Anonim Şirketi (EÜAŞ), Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) ve özel sektör tarafından işletilmektedir. 2010 yılı itibariyle Türkiye birincil enerji üretimleri Şekil 3.4’te görülmektedir.

Şekil 3.4’te belirtildiği üzere ülkemizin birincil enerji üretiminin başında kömür gelmektedir. Doğalgaz ve petrol ile kıyaslandığında kömür, yerli üretim açısından önemli bir yer teşkil etmektedir [17].



Şekil 3.4: 2010 yılı itibariyle Türkiye birincil enerji üretim payları [17].

3.3.1.1 Türkiye’de linyit üretimi ve tüketimi

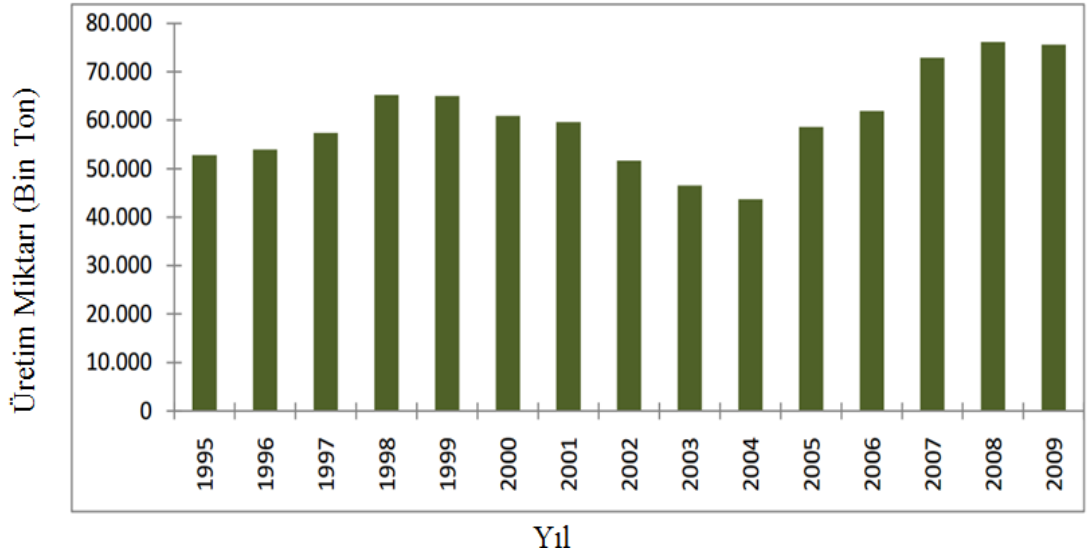
Özellikle 2005-2008 yılları arasında EÜAŞ tarafından finanse edilen ve Maden Tetkik Arama (MTA) tarafından uygulanan Afşin-Elbistan Linyit Havzası detaylı linyit aramaları ve diğer havzalarda TKİ tarafından desteklenen ve MTA tarafından yapılan arama çalışmaları ile Türkiye linyit rezervi önemli ölçüde artırılmıştır. Linyit rezervleri ülke geneline yayılmıştır. Hemen hemen bütün coğrafi bölgelerde ve kırktan fazla ilde linyit rezervlerine rastlanılmaktadır. Linyit rezervlerinin %42’si EÜAŞ, %23’ü MTA, %21,5’i TKİ ve geri kalan %13,5’i ise özel sektör elindedir. Çizelge 3.4’te 2010 yılı Türkiye kamu sektörü önemli linyit rezervleri görülmektedir.

Çizelge 3.4: 2010 yılı Türkiye kamu sektörü bazı önemli linyit rezervleri (bin ton)

Yeri	Görünür	Muhtemel	Toplam	Alt Isıl Değ. Kcal/kg
Tufanbeyli	323.329		323.329	1298
Çan	82.924		82.924	3000
Elbistan	4.402.890		4.402.890	1031-1201
Karapınar	800.000	480.000	1.280.000	1320
Soma	608.088	57.995	666.083	2080-3340
Tavşanlı	283.017		283.017	2560
Milas	277.844		277.844	1642-2279

Ülkemizde, 2009 yılı itibariyle kömür üretimi 66,7 milyon ton linyit ve 2,9 milyon ton taşkömürü olmak üzere toplam 69,6 milyon ton olmuştur. 1980’li yıllardan itibaren sürekli bir azalış eğilimine giren taşkömürü üretimleri 2004 yılında 1,9

milyon tona kadar gerilemiştir. Bu tarihten sonra tekrar hareketlenen üretim 2009 yılında 2,9 milyon ton düzeyine kadar yükselmiştir. Benzer bir gelişim çizgisi linyit üretimleri için de söz konusudur. Linyit üretimleri, özellikle 1970’li yılların başlarından itibaren, petrol krizlerine bağlı olarak elektrik üretimine yönelik linyit işletmeleri yatırımlarının başlaması ile hızlanmıştır. 1970 yılında yaklaşık 5,8 milyon ton olan linyit üretimi 1998 yılında yaklaşık 65 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ancak, bu tarihten itibaren, özellikle enerji yönetimleri tarafından yapılan doğalgaz alım anlaşmaları nedeniyle, sürekli bir iniş yaşayan linyit üretimi 2004 yılında 43,7 milyon ton ile en düşük seviyesini görmüş, ancak bu tarihten sonra tekrar yükselmeye başlamış, 2009 yılı üretimi 75,6 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Şekil 3.5’de Türkiye’deki 1995-2009 yılları arasındaki linyit üretim miktarları verilmektedir [17].



Şekil 3.5: Türkiye’de 1995-2009 yılları arasındaki linyit üretim miktarları (bin ton)

Ülkemizde linyit üretimi, Enerji Sektörü (Termik Santral), Sanayi Sektörü ve Isınma (Konut) Sektörü olmak üzere 3 ana sektörün taleplerinin karşılanmasına yöneliktir. 2009 yılı itibariyle linyit üretiminin %50’si TKİ, geri kalan ise EÜAŞ ve özel sektör tarafından yapılmıştır. Linyit tüketiminde ise en büyük pay %82 ile termik santrallere aittir [17].

3.4 Öğütme

Öğütme, kırma sonrası boyut küçültme prosesinin son aşamasıdır. Cevherin içerdiği farklı mineralleri birini diğerinden serbest hale getirmek, prosese uygun boyut ya da

yüzey alanı veya kullanım amacına uygun boyut sağlamak amacı ile öğütmede değişik değirmenler kullanılırken, öğütme şekli prosesin akışına bağlı olarak kuru ya da yaş olarak seçilebilir. Öğütücü ortam ise bilya, çubuk, çakıl, öğütülecek cevherin iri parçaları veya başka bir cevher olabilir. Öğütme işleminde partiküller genel olarak 2,5 cm'den 10 μm 'ye kadar olabilmektedir.

Bütün cevherlerin çeşitli faktörlere bağlı, ekonomik bir öğütme derecesi vardır. Bu faktörler arasında en önemlileri olarak kıymetli mineral veya minerallerin serbestleşme tane iriliği ve daha sonraki zenginleştirme işlemleri için uygun boyutlar sayılabilir. Bu optimum öğütme derecesinin sağlanması ve kontrolü, iyi bir cevher hazırlanmanın anahtarını oluşturmaktadır. Az öğütme, ekonomik ayırmanın yapılamamasına, konsantrasyon kademesinde randıman ve tenörün düşmesine, aşırı öğütme ise kıymetli minerallerin verimli ayırma boyutlarından fazla öğütülmesine gang minerallerinin ayırmayı engellemesine ve lüzumsuz enerji kaybına neden olur [19].

Öğütme “kuru” veya “yaş” olmak üzere iki şekilde yapılabilmektedir. Kuru öğütmenin enerji sarfiyatı yaş öğütmeye göre yaklaşık %30 daha fazladır. Bunun başlıca nedeni; kuru öğütmede ince tanelerin daha hızlı topaklanması ve öğütücü ortamla teması keserek yastıklama etkisi sonucunda öğütmeyi yavaşlatmasıdır. Bu yüzden kuru öğütmelerde topaklanmayı önleyici bazı dağıtıcı kimyasallar da kullanılabilmektedir. Ayrıca, birim değirmen ve öğütücü ortam ağırlığı dikkate alındığında kuru öğütme, yaş öğütmeye göre kapasite yönünden daha düşüktür. Kuru öğütmenin bir diğer sakıncası ise değirmen gövdesinin aşırı ısınması ve bunun sonucunda yüksek hızlarda çalıştırılamamasıdır. Bu yüzden cevher hazırlama tesislerinde öğütme genellikle yaş olarak yapılmaktadır. Halen ince öğütmede en yaygın kullanılan değirmen tipi konvansiyonel bilyalı değirmenlerdir. Ancak, bilyalı değirmenlerde kullanılan en küçük bilya boyutu 25 mm olmasından dolayı, değirmen içindeki çarpma hareketlerinden öğütülen cevhere aktarılabilecek enerji, küçük boyutlarda küçültme için yeterli olmamaktadır. Küçük tanelerin ufalanmasında basınç ve kesme kuvvetleri gereklidir. Çarpma ve aşınma kuvvetlerinin baskın olduğu bilyalı değirmenlerde öğütme iri boyutta kalmaktadır. Bilyalı değirmenlerin ekonomik öğütme sınırları 100 μm ' ye kadardır. Bu sınırların altına inildiğinde bilyalı değirmenlerin spesifik enerjileri üstel olarak artış gösterir. Bilindiği gibi endüstriyel tesislerde öğütme, enerjinin en yaygın ve en verimsiz olarak kullanıldığı

işlem kademesidir. Özellikle, tane boyutu küçüldükçe tanelerin kırılmaya karşı olan dirençlerinin artmasıyla birlikte tüketilen enerji miktarları da aşırı bir şekilde artmaktadır. Öğütme konusunda yapılan çalışmaların çoğunda enerji boyut küçültme arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece, en az enerji ile en fazla boyut küçültmenin yolları araştırılmıştır. Bilindiği gibi, konvansiyonel değirmenlerde (çubuklu ve bilyalı) harcanan enerjinin bir kısmı doğrudan boyut küçültmede kullanılmakta, önemli bir bölümü ise faydalı bir iş yapmadan ısı ve ses olarak kaybedilmektedir. Ayrıca, 100 mikronun altındaki öğütmelerde konvansiyonel değirmenlerin verimi çok azalmakta (enerji tüketimi aşırı artmakta) ve öğütme ekonomik olmaktan çıkmaktadır [20].

Öğütme kaba, ince ve çok ince öğütme olarak üç bölüme ayrılabilir. Günümüzde öğütme genellikle çubuklu, bilyalı ve otojen döner değirmenler ile titreşimli değirmenlerde gerçekleştirilmektedir. Cevher hazırlama tesislerinde birinci ve ikinci kademe kırma 0,1-2 kWs/t, ince öğütmede 5-20 kWs/t, çok ince öğütmede 20-100 kWs/t, 10 μ m altındaki öğütmelerde de 100-1000 kWs/t civarında enerji tüketilmektedir. Çizelge 3.5’de boyut küçültme işlemi esnasında harcanan enerjiyi hesaplamak için geliştirilen çeşitli boyut küçültme kanunlarına göre enerji miktarları verilmektedir.

Çizelge 3.5: Boyut küçültme işlemi esnasında harcanan enerji miktarının çeşitli boyut küçültme kanunlarına göre verilmesi [20].

	Enerji(kWs/t)			
	0,009	0,090	0,90	9,0
Rittinger Kanununa göre hesaplanan enerji	0,009	0,090	0,90	9,0
Kick Kanununa göre hesaplanan enerji	2,500	2,500	2,500	2,500
Bond Kanununa göre hesaplanan enerji	0,220	0,690	2,180	6,910
Pratikte boyut küçültme esnasında harcanan enerji	0,350	0,600	1,600	10,000
	1m-100 mm	100-10 mm	10-1mm	1mm-100 μ m
	Primer Kırma	Sekonder Kırma	İri Öğütme	İnce Öğütme

3.5 Bağlayıcı

Bağlayıcılar hem demir çelik endüstrisinde kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilen cevherin aglomerasyon işlemlerinde hem de doğrudan indirgenmiş demir üretiminde demir oksitlerin peletlenmesi veya briketlenmesi işleminde kullanılmaktadır. Bağlayıcının iki ana görevi vardır biri cevher konsantresi/demir oksit içindeki serbest suyu tutmak, diğeri ise peletlerin veya briketlerin dağılmasını önlemektir. Demir çelik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bağlayıcılardan birisi bentonittir [21].

Bentonit, düşük maliyeti ve ülkemizde bolca bulunuşundan dolayı çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Volkanik kil veya tuf gibi camsı volkanik gercin kimyasal ayrışmasıyla ve başlıca montmorillionit (smektit) grubu minerallerden oluşan bentonit kısmen kolloidal silisten ibaret, yumuşak, şekillenebilir, açık renkli kil taşıdır. Ca, Na ve Na-Ca montmorillomitlerden oluşmasına göre bentonitin jeolojik özellikleri değişmektedir. Örneğin Na ve Na-Ca bentonitler demir tozu peletlenmesi ve sondaj işlemlerinde kullanılırken, Ca bentonitler ağartma vb. işlerde kullanılmaktadır. Bentonitin teorik formülü ise $(\text{Na}_{0.7})(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O})$ 'dan oluşmaktadır. Bentonit döküm sektöründe kalıp kumunun hazırlanmasında yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bentonitin emsalsiz yapıştırıcı ve sıcağa dayanıklılık özelliği sayesinde, kum kalıpların iyi akışkanlık, sağlamlık ve sıcağa gösterdikleri kararlılıkla yüksek kaliteli dökümlerin üretimi mümkün olmaktadır. Döküm sektörü bentonitin en çok kullanıldığı alandır. Bentonit ayrıca, demir çelik endüstrisinde demir tozlarının peletlenmesinde ve doğrudan indirgenmiş demir üretiminde peletleme ve briketleme işlemlerinde kullanılmaktadır.

Dünya bentonit rezervleri ABD, Rusya, Türkiye, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır. Türkiye toplam bentonit rezervinin %15'ine sahiptir. Ülkemizin başlıca bentonit yatakları Biga yarımadası, Gelibolu yarımadası ve kuzeyi, Eskişehir-Ankara yöreleri, Çankırı-Tokat bölgesi, Ordu-Trabzon bölgesi, Kayseri-Nevşehir-Niğde bölgesi ve Malatya-Elazığ bölgesindedir [22].

3.5 Peletleme ve Peletlemede Küreselleşme Mekanizması

Agglomerasyon, genel anlamda bağlacı ile toplama işlemidir. Hammaddeleri daha sonraki işlem kademelerine hazırlamak amacıyla yapılır. Bu anlamda özellikleri (boyut ve mukavemet gibi fiziksel ve birçok açıdan kimyasal özellik) yeterli düzeyde

olmayan hammaddelerin, özellikle cevherlerin özelliklerini iyileştirmek, tenörün yükseltilmesi amacıyla yapılan zenginleştirme sonrası kazanılan konsantreleri fırında kullanılır boyuta getirmek ve demir çelik ürünleri atıklarını geri kazanmak amacıyla yaygın olarak kullanılır.

3.5.1 Peletleme (Aglomerasyon)

Birçoğu demir cevheri ve konsantrelerinin aglomerasyonunda kullanılmamakla birlikte, genel olarak, hammaddelerin özelliklerine ve amaca bağlı olarak değişen birçok aglomerasyon teknikleri vardır. Bu teknikler bağlayıcı kullanılarak veya kullanılmaksızın ve sıcak veya soğuk uygulamalarla gerçekleştirilen aglomerasyon prosesleridir [23].

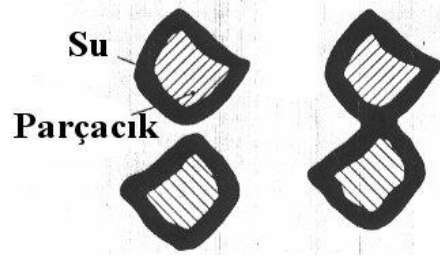
Peletler yüksek fırınlarda ve direkt indirgeme proseslerinde demirli hammadde olarak kullanılmaktadır. Yani peletin bir kısmı, hurda yerine geçebilen sünger demir üretiminin hammaddesi durumundadır. Bunlara ek olarak demir cevherlerinin çok temiz konsantrelerinin peletleri direkt indirgemeyle toz metalurjisi için demir tozu üretiminde kullanılırlar.

Peletlenebilirlik boyutuna sahip (toplam şarjın %50-80'i 325 mesh yani 44 mikronun altında olmalı) konsantre veya demir çelik ürünü atığı (tufal vb.) uygun oranda bağlayıcı ve nem ilavesi ile harmanlandıktan sonra tambur veya disklere şarj edilirler. Peletlemede genel bağlayıcı bentonittir. Ancak özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla organik bağlayıcılarla peletleme çalışmaları yapılmaktadır. Üretilen yaş peletlerin 9-16 mm arasında olması ve yeterli mukavemete sahip olması gerekmektedir [24].

Peletleme işlemi sıcak bağlı yapılacak ise 1200-1350 °C' lerde pişirme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Pişirme işleminden sonra gerekli mukavemet tane boyutu ve bağlayıcı miktarına da bağlı olarak kazandırılacaktır.

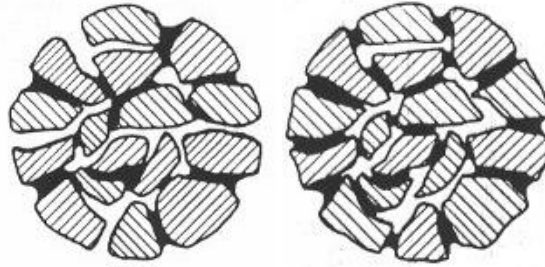
3.5.2 Peletlemede küreleşme mekanizması

Peletleme işleminde kuru cevher parçacığı veya demir çelik ürünü atığı(tufal vb) su ile temas ederse, parçacığın yüzeyi ıslanır. Cevher parçacığı su filmi ile kaplanır. Islanmış parçacıklar diğerlerine değdiğinde, su filminin yüzey gerilimi nedeniyle, sıvı köprüler oluşur. Şekil 3.6'da cevher veya tufal parçacığının su filmi ile kaplanması görülmektedir.



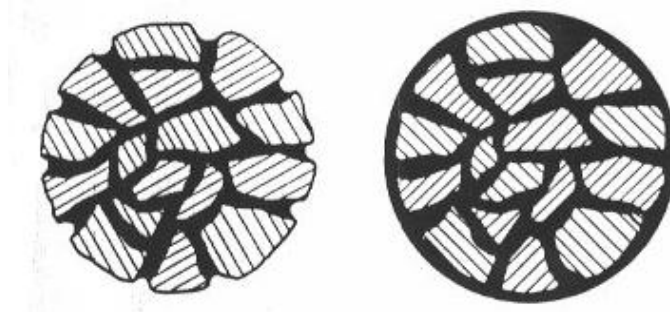
Şekil 3.6: Cevher veya tufal parçacığının su filmi ile kaplanması [23].

Parçacıkların yuvarlama ünitesinin içindeki hareketi ve su damlacıklarının birleşmesi sonucunda, cevher tanelerinin ve/veya tufallerin birleşmesi ile ilk topaklanma oluşur. Bu zayıf topağın içerisindeki çok miktarda boşlukların arasında ilk sıvı köprüler görülür. Bu sıvı köprüler taneleri birarada tutar. Artık zayıf küreler oluşmuştur. Şekil 3.7’de peletleme sırasında ilk sıvı köprülerin ve zayıf kürelerin oluşumu görülmektedir.



Şekil 3.7: İlk sıvı köprüler ve zayıf kürelerin oluşması [23].

Yeni su kaynağı ile topaklar yoğunlaşır. Daha çok su iç kısımları sarar ve topaklar daha yoğun hale gelir. Şekil 3.8’de peletleme sırasında topakların yoğun hale gelmesi görülmektedir.



Şekil 3.8: Topakların yoğun hale gelmesi [23].

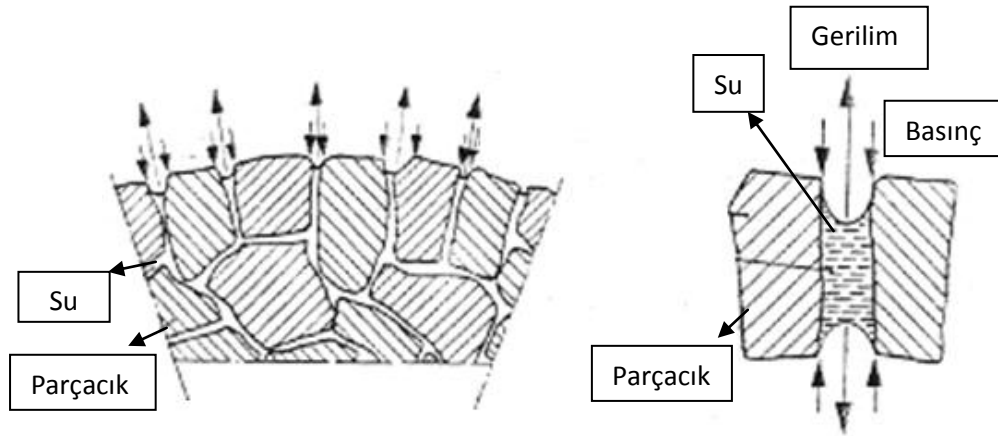
Yaş küre oluşumunun bu aşamasında esas olarak sıvı köprülerin kılcal kuvveti etkindir. Optimum küre oluşumu; kürenin içindeki bütün porların sıvı ile dolması,

ancak kürenin dışının henüz tamamen sıvı ile kaplanmamış olması durumunda gerçekleşir [23].

Yaş kürelerin oluşumu ve onların mekanik mukavemetleri üç faktörle ilgilidir.

- Tane(parçacık) yüzeyi ve su arasındaki bağlanma kuvveti
- Tane(parçacık) ile ilgili özellikler: parçacıkların boyut dağılımı, spesifik yüzeyi, parçacıkların yüzey özellikleri ve ıslanabilirlik.
- Tambur ve diskte katı parçacıkların su ile yuvarlanması sırasında etkin hale gelen mekanik basınç ve çarpışma kuvvetleri.

Cevher parçacıkların topağında porlardaki konkav sıvı yüzeyleri ve kılcal emişler cevher parçacıklarını bir arada tutarlar. Şekil 3.9'da parçacıkları bir arada tutan kuvvetler şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.9: a) Peletlerdeki kapilar gerilim ve basınç kuvveti, b) 2 parçacık arasındaki kapilar gerilim ve basınç kuvveti.

Küre oluşumunda topakların kılcal boşluklarının su ile dolma oranlarına göre tanelerin çekme kuvvetleri değişir. Kılcal boşlukların su ile doluluk oranlarına göre bağlanma; köprülenme, kılcallık ve yüzey geriliminin yalnız veya birlikte etkisi ile olur. Topağı oluşturan parçacıklar su filmi ile tamamen kaplandığı zaman topaklanmada aşırı durum meydana gelir. Bu durumda suyun yüzey gerilimi aniden düşerek katı parçacıklar tamamen serbest hale gelirler ve kılcal (kapiler) kuvvetlerin etkisi aniden düşer.

Sıvı ile sağlanan aglomerasyonda, optimum mukavemetin; cevher parçacıkları arasındaki boşlukların sıvı ile (örneğin su) neredeyse tamamen dolduğu ve aglomere yüzeylerinde su dolu kılcalların sıvı yüzeylerinin içbükey (concave) olduğu

durumlarda gerçekleştiği varsayılır. Böylece ortaya çıkan kılcal gerilme, yaş aglomerenin (rneğin pelet) mukavemetinin başlıca nedenidir. Sıvı doluluk oranı bu aşamada, toplam boşluğun 0.8 - 0.9 oranında dolmuş değerlere ulaşmıştır. Köprü bağı pratik olarak artık yoktur. Ancak belirli koşullarda, parçacığın boyutuna bağlı olarak, pelet yüzeyinde etkili olarak kalabilir. Köprülenme ile optimum bağlanma gücü; tam etkili kılcal bağlanma gücünün yaklaşık %35'ine erişebilir [23].

4. DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ

Tabiatta demir, en çok oksitli olarak (hematit ve manyetit) bulunur. Demir oksitlerin, yüksek oksijen afinitesine sahip indirgeyicilerle (CO , H_2 , C) yapısındaki oksijenin uzaklaştırılıp alt oksitlerine ve/veya metalik hale dönüştürülmesine indirgenme adı verilmektedir. Ve bu işlem teknolojik olarak iki farklı şekilde yapılmaktadır [25].

Birinci yöntem yüksek fırınlarda indirgeyici olarak kok kullanılarak gerçekleştirilen yöntemdir. Demir koktan %2-4.5 arasında karbon alarak ergime sıcaklığını $1534\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den karbon içeriğine bağlı olarak $200\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ daha aşağıya düşürür. Kokun yanması için gerekli olan oksijen hava ile sağlanır. Hava fırına rejeneratif sobalar tarafından ısıtılarak gönderilir. Yüksek fırında üretilen 1 ton pik demir başına, tüketilen kok miktarı 1000 kg ile en az 450-500 kg arasında değişir. Fırına tüyerlerden giren sıcak hava, kok karbonunu tüyerlerin hemen önünde yakarak CO_2 'i oluşturur. Yanma sonucunda elde edilen büyük ısı, üflenene havanın sıcaklığına bağlı olmak üzere $1800\text{-}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında bir alev sıcaklığı verir. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ üstünde CO_2 kararsız (unstable) olduğundan dolayı karbonu ile reaksiyona girip $\text{CO}_2\text{-C-}2\text{CO}$ oluşturur. Böylece tüyer gazında CO ve azot bulunur. Kuru hava kullanıldığında tüyer gazı %35 CO ve %65 N_2 içerir. Bu sıcaklık gaz aktif kok yatağından Bosh-Belly ve gövdeye doğru yükselir ve demir oksitleri indirger [26].

İkinci indirgeme yöntemi olan doğrudan indirgeme yöntemi ise ergime olmaksızın katı fazda oksitli demirin metalik hale kömür veya gaz indirgeyicilerle indirgenmesidir. Bu yöntemde sonuç ürün metalizasyon yüzdesi yüksek doğrudan indirgenmiş demirdir. Bu yöntem yüksek fırın kadar yaygın olmamakla birlikte endüstriyel öneme sahiptir ve önemi her geçen yıl artmaktadır [27].

4.1 İndirgemenin Termodinamik İncelenmesi

Demir oksitlerin metalik demire indirgenmesi demir-oksijen-karbon(veya hidrojen) termodinamik dengesinin indirgenme koşuluna doğru bozularak hammaddelerin içerdiği oksijenin indirgeyicilerle uzaklaştırılması ile gerçekleşmektedir. Bu koşulda demir oksitler seri reaksiyonlar neticesinde metalik demire indirgenmektedir [27].

Demir oksitlerin bir CO/CO₂ veya H₂/H₂O gaz karışımı ile indirgenmesi; ancak gaz fazının kısmi oksijen buhar basıncının, demir oksitlerin kısmi oksijen buhar basıncından daha küçük olduğu durumlarda gerçekleşebilir. Sembolik olarak demir oksitleri F_xO_y şeklinde gösterirsek, indirgenme;

$$PO_2(F_{ex}O_y) > PO_2(CO/CO_2 \text{ veya } H_2/H_2O) \quad (4.1)$$

şartına bağlıdır.

Yüksek fırında demir oksitli hammaddelerin indirgenmesi büyük oranda karbonun yanmasıyla oluşan CO₂ gazının karbonla tekrar reaksiyona girmesi sonucu oluşan indirgeyici CO₂ gazıyla gerçekleşir.

$$C_{(k)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad (4.2)$$

$$CO_{2(g)} + C_{(k)} = 2CO_{(g)} \quad (4.3)$$

Hematitin , CO/CO₂ gaz karışımı ile indirgenmesi aşağıda verilen bağıntılar şeklinde gerçekleşmektedir [28].

$$3 Fe_2O_3 + CO = 2 Fe_3O_4 + CO_2 \quad (4.4)$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3 FeO + CO_2 \quad (4.5)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \quad (4.6)$$

$$1/4 Fe_3O_4 + CO = 3/4Fe + CO_2 \quad (4.7)$$

Hematitin H₂/H₂O gaz karışımı ile Fe' e indirgenmesi ise aşağıdaki bağıntılar şeklinde gerçekleşmektedir.

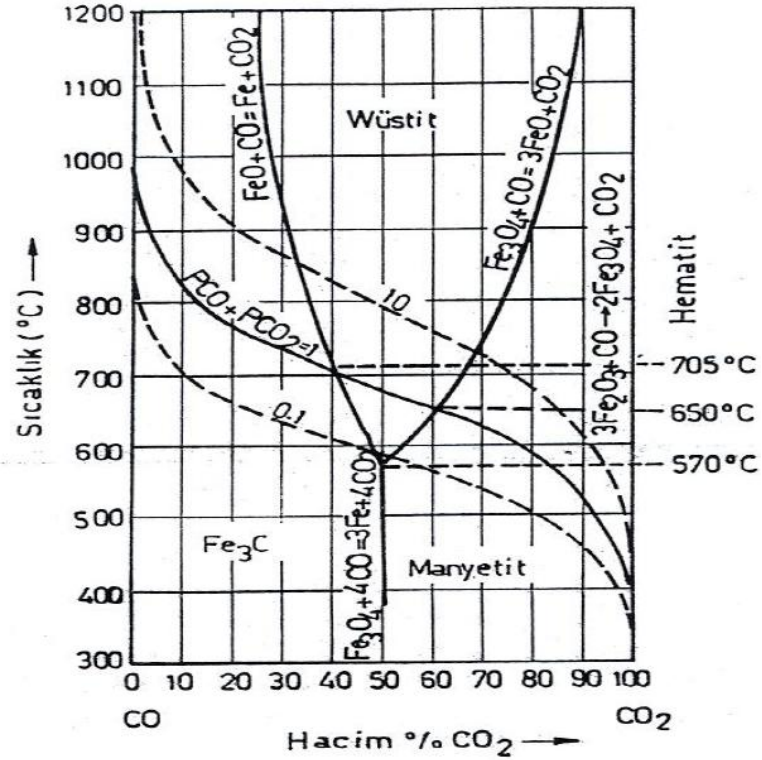
$$3 Fe_2O_3 + H_2 = 2 Fe_3O_4 + H_2O \quad (4.8)$$

$$Fe_3O_4 + H_2 = 3 FeO + H_2O \quad (4.9)$$

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O \quad (4.10)$$

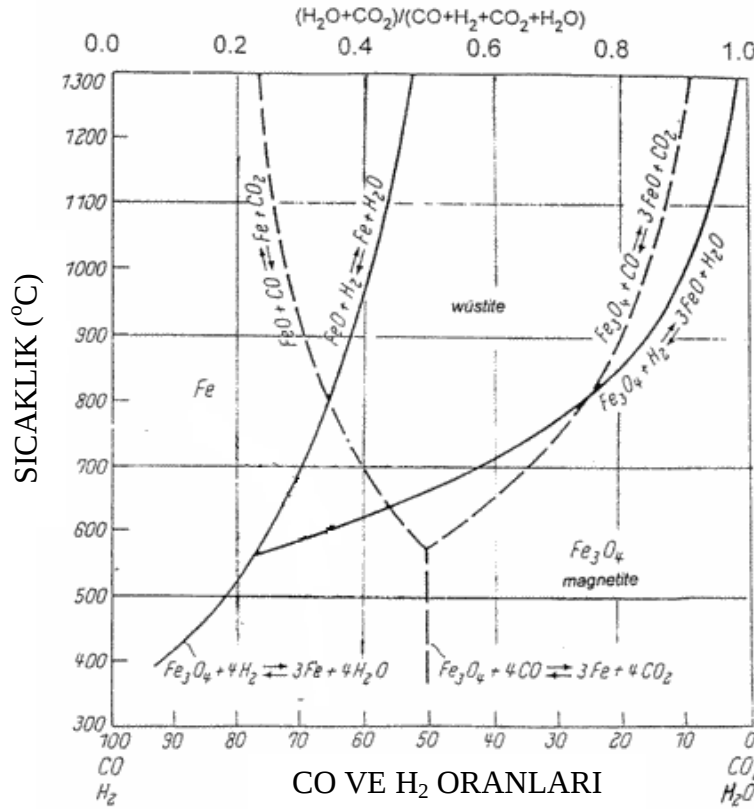
(4.3) denklemi Boudouard denklemi, (4.2) ise karbonun yanma denklemi olarak bilinmektedir. Karbon içeren malzemelerden CO (karbon monoksit) üretimi bu reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmektedir.

Demir oksitlerin indirgenme reaksiyonlarının serbest enerji değişimi açısından dengede olmalarını sağlayan sıcaklık ve CO/CO₂ ve H₂/H₂O oranlarını ortaya koyan eğrilerin yer aldığı grafik Baur-Glaessner Diyagramı olarak adlandırılmaktadır. şekil 4.1’de (4.4), (4.5) ve (4.6) denklemlerinden yararlanılarak çizilen Baur-Glaessner ve Boudouard eğrileri, şekil 4.2’de ise hem karbon monoksitin hem de hidrojenin indirgeyici görevini gördüğü reaksiyonlara yer veren Baur-Glaessner diyagramı gösterilmektedir.



şekil 4.1: Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş Baur-Glaessner Diyagramı [25].

şekil 4.1’e göre $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ atm toplam basıncında demir oksitlerin metalik demire redüksiyonu ancak 705°C’nin üzerinde mümkün olmaktadır, 705°C’nin altında demir oksitler metalik demire redklenememekte ancak hematit manyetit haline dönüştürülebilmektedir. Ayrıca bu şartlarda Boudouard reaksiyonu C açığa çıkacak yönde gelişmektedir (kurumlaşma CO azalır, CO₂ artar). Aynı şekilde, 650 ile 705°C arasında manyetit-wüstit dönüşümünü gerçekleştirmek de mümkündür. 650°C’nin altında ise, hematitin manyetite redüklenmesi bu gaz basıncında gerçekleştirilebilmektedir. $P_{CO} + P_{CO_2}$ toplam basıncı yükseldikçe, karbonun demir oksitleri redükleme kabiliyeti azalır, aynı gaz bileşiminin sağlanması için sıcaklığın yükseltilmesi gereklidir [25].



Şekil 4.2: CO/CO₂ ve H₂/H₂O atmosferleri için Baur-Glaessner diyagramı [29].

4.2 İndirgemenin Kinetik İncelenmesi

Demir oksitli hammaddelerin indirgenmesi heterojen reaksiyondur. Heterojen reaksiyon süreçleri, reaktanlar arasındaki arayüzeyler ile karakterize edilirler. Örneğin katı-gaz reaksiyonlarında arayüzey; gaz ile temas eden katının dış yüzeyidir. Sıvı-sıvı reaksiyonları için arayüzey; birbirleri içinde karışmayan iki sıvı arasındaki temas yüzeyleridir. Bütün heterojen reaksiyon süreçleri, gerçekte, arayüzey doğasına bağlı olan beş grup içinde toplanırlar: Katı-Gaz, Katı-Sıvı, Katı-Katı, Gaz-Sıvı, Sıvı-Sıvı. Heterojen reaksiyonların birden fazla faz arasında gerçekleşmesi aşağıdaki şekilde olmaktadır [30].

1. İndirgeyici gazın reaksiyon arayüzeyine yayınması.
2. Arayüzey reaksiyonları.
 - a) İndirgeyici gazın reaksiyon arayüzeyine (veya por yüzeyine) adsoblanması.
 - b) İndirgeyici gazla parçacık arasındaki kimyasal reaksiyon.
 - c) Reaksiyon sonucu oluşan reaksiyon ürünlerinin desorbsiyonu.
3. Reaksiyon sonucu oluşan reaksiyon ürünlerinin arayüzeyden yayınması.

Genellikle yukarıda sıralanan adımlardan birinin hız sabiti diğerlerine göre oldukça düşük olur. Bu durumda bu adım hızı kontrol eden adımdır ve bu adımın hızı da toplam reaksiyon hızını belirler. Heterojen reaksiyonlar, en yavaş adıma bağlı olarak yayınma (difüzyon) kontrollü, kimyasal reaksiyon kontrollü, bu iki adımın hız sabitlerinin eşit olması durumunda ise karışık kontrollü olarak gelişir.

Difüzyon kontrollü prosesler, kimyasal kontrollü proseslere göre sıcaklığa daha az bağımlıdır. Difüzyon katsayısının sıcaklığa bağımlılığı lineerken, kimyasal reaksiyonlarda hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı eksponansiyeldir. Sadece katı katı reaksiyonlarda difüzyon katsayısı sıcaklıkla eksponansiyel olarak değişir ve bu tip reaksiyonlar yüksek aktivasyon enerjisine sahip reaksiyonlar olarak bilinir.

Heterojen reaksiyonlarda arayüzey alanı, reaksiyona giren maddelerin bir fazdan diğerine taşınmasında taşınan madde miktarı arayüzey alanına bağlı olduğu için son derece önemlidir. Katı madde ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda küçük partiküller, büyük yüzey alanına sahip olmasından dolayı büyük maddelerden daha hızlı reaksiyon verir.

Bir hematit (Fe_2O_3) parçacığının indirgenmesinde, indirgeyici gaz ile reaksiyona giren oksijenin oksit kafesinden ayrılması ile demirin termodinamik olarak kararlı tüm oksitleri birbiri ardınca oluşurlar. İndirgenme, topokimyasal olarak, yani indirgenme ile oluşan ürünlerin ara yüzeyleri parçacığın orijinal yüzeyine paralel olacak şekilde merkeze doğru ilerleyerek devam eder. İndirgenmiş, kısmen indirgenmiş ve indirgenmemiş bölgeler sıra ile Fe/FeO , $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ arayüzeylerle birbirinden ayrılır.

Reaksiyon kontrol mekanizmasına göre hız eşitlikleri şu şekilde verilebilir:

1. Sınırlı kalınlıkta poroz bir reaksiyon ürünü tabakasına sahip bir üründe belirli sıcaklıkların altında genelde kimyasal reaksiyon hız belirleyici adımdır. Bu durumda R-t ilişkisi aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$1-(1-R)^{1/3} = kt \quad (4.11)$$

Reaksiyonun kimyasal kontrollü olması durumunda $[1-(1-R)^{1/3}] \cdot t$ değişimi lineerdir ve eğimden hız sabiti hesaplanır.

2. Yoğun bir reaksiyon ürünü tabakasının meydana gelmesi durumunda difüzyon yavaştır, arayüzey reaksiyonu ise dengeye ulaşmıştır. Bu durumda

reaksiyon hızını kontrol eden adımın difüzyon olması beklenir. Bu durumda R-t ilişkisi aşağıdaki bağıntı ile verilir.

a) Jander eşitliği:

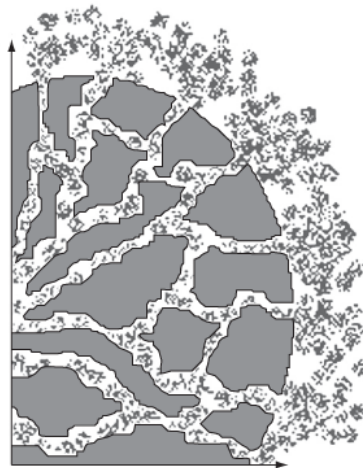
$$[1-(1-R)^{1/3}]^2 = kt \quad (4.12)$$

b) Crank ve Ginstling – Brounshtein eşitliği:

$$1-2/3R-(1-R)^{2/3} = kt \quad (4.13)$$

Yayınma kontrollü bir reaksiyonda, (4.12) ve (4.13) eşitliğinin sol tarafındaki değerlerin zamana göre grafiği lineer çıkacaktır ve eğim hız sabitine eşittir [25].

Doğrudan indirgenmiş demir üretiminde eğer kompozit pelet ya da demir oksit-kömür karışımlı briket kullanılırsa, indirgenmenin kinetiği farklılıklar gösterir. Demir oksitli cevher veya peletlerin indirgenmesinde indirgeyici gaz dış yüzeyden reaksiyona katıldığı için, indirgenme dış yüzeyden başlayarak içeriye doğru ilerlemektedir. İndirgeme difüzyon, kimyasal veya karışık kontrollü mekanizma ile genellikle topokimyasal özellikte ilerler. Ancak kompozit pelet ya da briketlerde indirgeyici ajan karbon, pelet ya da briketlerin tüm kütlesine yayılmış olduğundan indirgenme peletin veya briketin her bölümünde başlamaktadır. İndirgeme mikro ölçekte difüzyon, kimyasal veya karışık kontrollü mekanizma ile ilerleyebilir. Ancak topokimyasal değildir. Difüzyon direnç daha az olacağından indirgeme daha hızlı gerçekleşir. Şekil 4.3'de karbon kompozit peletin indirgenme davranışı görülmektedir [31].



Şekil 4.3: Karbon kompozit peletin indirgeme esnasındaki davranışı [31].

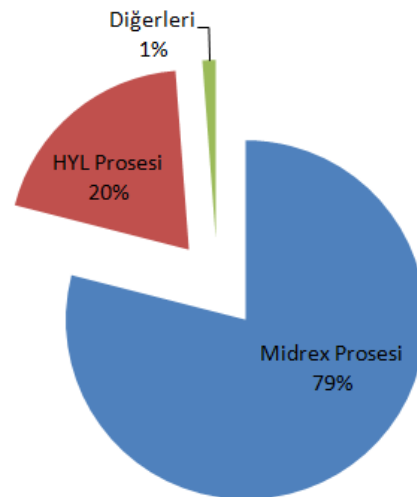
Şekil 4.3’de görüldüğü üzere indirgenme pelet bünyesinde var olan karbon kaynağı kömürden dolayı peletin her yerinde başlamış ve indirgenme cevher veya demir oksit pelete nazaran daha hızlı gerçekleşmektedir.

4.3 Doğrudan İndirgeme Teknolojileri

Doğrudan indirgeme teknolojisi, demir-çelik atıklarının ve demirli hammaddelerin (cevher, konsantre vb.) doğrudan indirgeme yoluyla yüksek metalizasyon derecelerine ulaşmasını sağlayan ve bu ortaya çıkan ürünü sanayiye kazandıran bir teknolojidir. Doğrudan indirgenmiş demir bilhassa EAF’ lı tesislerde hurdaya alternatif olarak kullanılabilecek bir üründür. Dünya’da doğrudan indirgenmiş demirin öneminin farkına varılmasından sonra üretim her geçen yıl artmaktadır. Doğrudan indirgeme prosesleri indirgeyici türüne göre iki şekilde sınıflandırılabilir: Gaz indirgeyici kullanılan prosesler, katı indirgeyici kullanılan prosesler:

4.3.1 Gaz indirgeyici kullanılan prosesler

İndirgeyici olarak gaz kullanılan proseslerdir. 2011 yılı verilerine bakıldığında Dünya doğrudan indirgenmiş demir üretiminin % 76.4’ü bu proseslerle gerçekleştirilmektedir. Gaz indirgeyici kullanılan prosesler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise, Midrex ve HYL proseslerinin doğrudan indirgenmiş demir üretiminin neredeyse tamamını gerçekleştirdikleri görülmektedir. Şekil 4.4’de gaz indirgeyici kullanılan proseslerin kendi aralarında karşılaştırılması verilmektedir [5].



Şekil 4.4: Gaz indirgeyici kullanılan proseslerin kendi aralarında karşılaştırılması

sıcak ürün fırının alt bölgesindeki soğutma sistemine alınır [33]. Çizelge 4.1’de Midrex prosesiyle üretilmiş doğrudan indirgenmiş demirin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 4.1: Midrex prosesi ile üretilmiş doğrudan indirgenmiş demirin özellikleri[33].

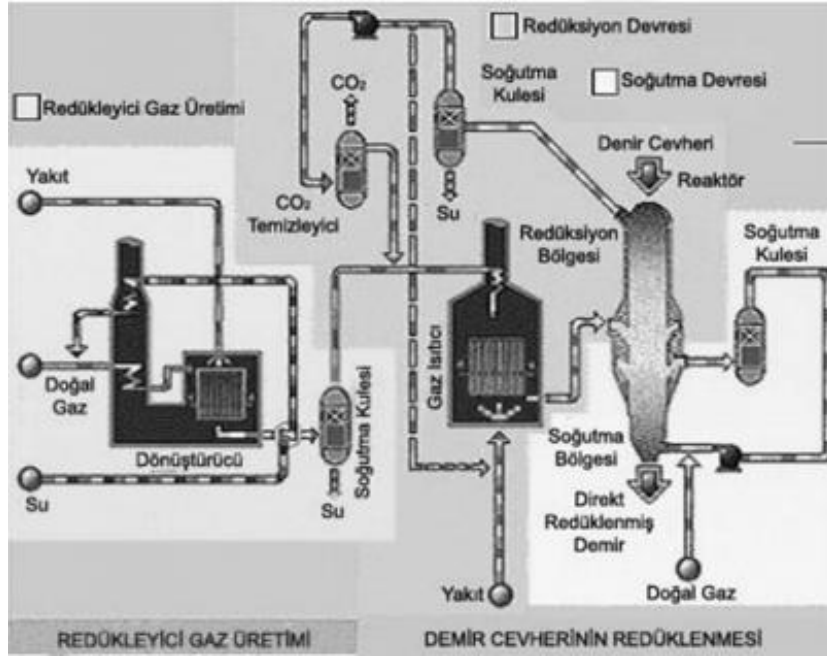
	DRI
Toplam Fe(%)	90-94
Metalik Fe(%)	83-89
Metalizasyon(%)	92-95
C(%)	1.0-3.5
P* (%)	0.005-0.09
S* (%)	0.001-0.03
Gang* (%)	2.8-6.0
Mn,Cu,Ni,Mo,Sn,Pb and Zn (%)	Eser
Yığın Yoğunluğu(t/m³)	1.6-1.9
Görünür Yoğunluk(t/m³)	3.4-3.6
Ürün Sıcaklığı(°C)	40

4.3.1.2 HYL prosesi

HYL prosesi ilk kez 1957 yılında Meksika’da, refrakter kaplı bir sabit yatak ünitesinde (retort) parça ya da pelet halindeki cevherin, CO ve H₂ karışımı ile indirgenmesi suretiyle endüstriyel ölçekte işletmeye girmiştir (HYL I). Daha sonraları modifiye edilen proses HYL II olarak uygulamaya devam etmiştir. Ancak prosesin kesikli yapısı, DRI piyasasında rekabet gücünü azalttığı için 1967 yılında sürekli üretime olanak sağlayan hareketli yatak düzenlemesi geliştirmek amacıyla bir araştırma programı başlatılmış ve 1979 yılında HYL-III prosesi geliştirilmiştir. Günümüzde HYL-I ve HYL-II büyük oranda terk edilmiş olup, üretime sadece önceden kurulmuş eski işletmelerde devam edilmektedir [34].

HYL-III yöntemi, yüksek basınç altında çalışan, gaz prensibli, devamlı olarak katı gaz hareketi olan bir reaktörde gerçekleşen doğrudan indirgeme yöntemidir. İki ana bölümden meydana gelmektedir. İlki redükleyici gaz eldesi (yani doğal gazın redükleyici gaza dönüşümü), ikincisi ise redüksiyon işleminin gerçekleşmesidir.

Prosesle parça cevher, pelet veya bu ikisinin karışımı şarj edilebilmektedir. Bu şarj şaft fırının üstünden beslenmektedir. Şarj malzemesi yüksek basınçta redüklendikten ve soğutulduktan sonra alt kısımdan dışarı alınır. Şekil 4.6'da HYL-III prosesi gösterilmektedir [35].



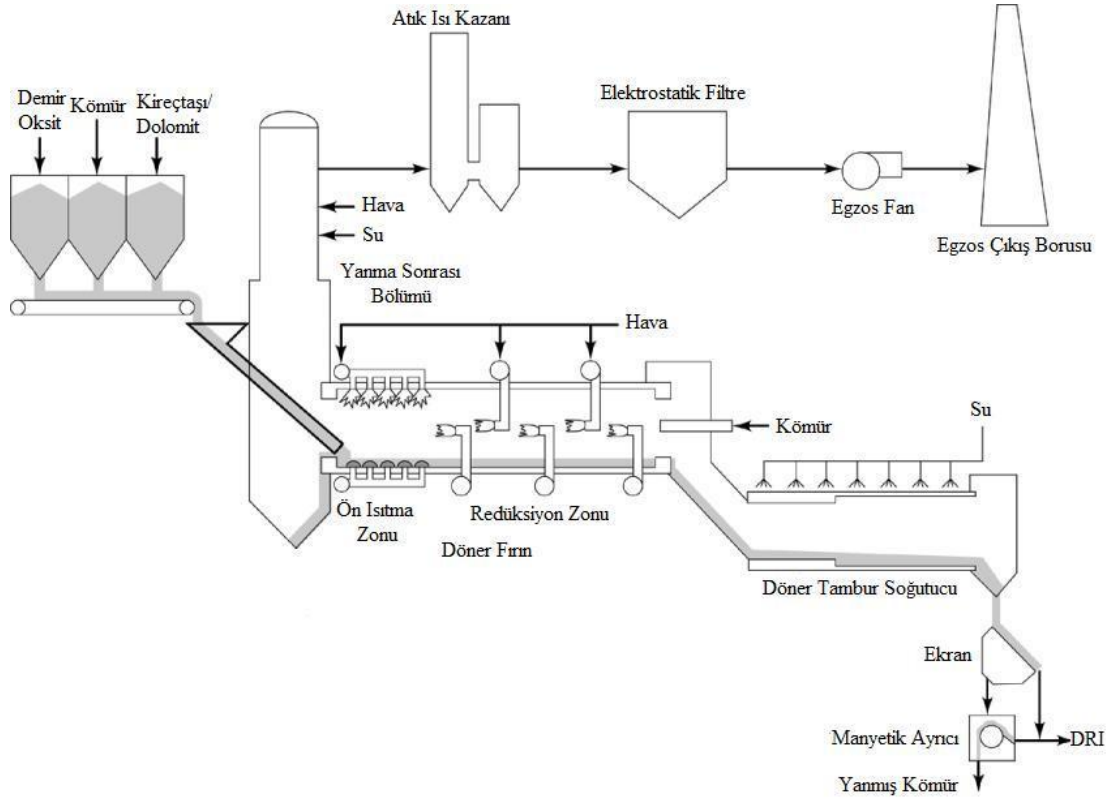
Şekil 4.6: HYL-III prosesi [35].

4.3.2 Katı İndirgeyici Kullanılan Prosesler

İndirgeyici olarak katı maddelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Dünya doğrudan indirgenmiş demir üretimine baktığımızda katı indirgeyici kullanılan yöntemler, gaz indirgeyici kullanılan yöntemlere göre daha azdır. 2011 yılı verilerinde Dünya doğrudan indirgenmiş demir üretiminin %23,6'sı katı indirgeyici kullanılan proseslerle sağlanmıştır [5]. Bu proseslerin en önemlileri SL/RN, FASTMET VE ITmk3 prosesleridir.

4.3.2.1 SL/RN prosesi

SL/RN prosesinde demir cevheri, kireçtaşı veya dolomit ve kömür döner fırına şarj edilir. Şarj edilen hammaddeler ilk aşamada bir ön ısıtma işlemine tabi tutularak kurutulur. Ön ısıtma sırasında, fırın içerisine üflenlen hava ile kömürdeki uçucu maddelerin yanmaya başlaması sonucu işlem süresi kısılır. Şarjın kurutulup redüksiyon sıcaklığına ulaşması sağlandığında demir oksitler, karbon monoksit gazı ile redüklenir [36]. Şekil 4.7'de SL/RN Prosesi akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 4.7: SL/RN prosesi [36].

SL/RN prosesinin belirgin özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

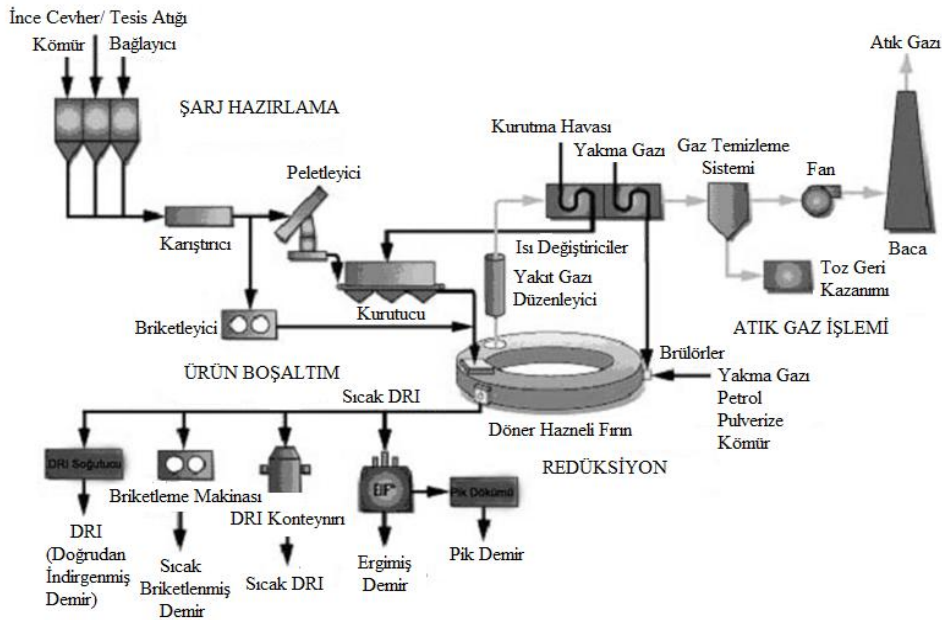
- Enerji olarak kömürün kullanılması petrol veya gaz gerektirmemesi,
- Geniş aralıkta kömür türlerinin kullanılabilmesi,
- Yüksek metalizasyon derecesi ve şarj malzemelerine kısa ön ısıtma süresi sağlayan sistemi,
- Çeşitli atık gaz sistemlerine uyum ve atık ısıyı geri kazanma imkanı. Atık ısı geri kazanımı ile toplam enerjinin %30-50 kadarı buhar veya elektrik gücü üretiminde kullanılabilir [35].

4.3.2.2 FASTMET prosesi

Demir-çelik endüstrisinden çıkan atıkların geri kazanımında kullanılan proses olan Fastmet Prosesini, Midland Ross ve Kobe Steel firmaları birlikte geliştirmişlerdir. Fastmet Prosesinin temelini oluşturan döner dairesel fırın, ilk olarak 1960'larda Midland Ross şirketi (Midrex Direct Corporation) tarafından pilot ölçekte geliştirilmiştir. 1992 yılında Midrex Teknik Merkezinde pilot tesis ve ardından 1995 yılında Kobe Steel Kakogawa işletmelerinde (Japonya) endüstriyel ölçekte deneme tesisi gerçekleştirilmiştir. Bütün bu ar-ge çalışmaları sonucunda, 2000 yılında

Nippon Steel'e ait Hirohata işletmelerinde (Japonya) ilk ticari Fastmet tesisi devreye alınmıştır. Bu tesiste 21 m çapında bir RHF(Döner Dairesel Fırın) kullanılmıştır. 2000 yılı nisan ayında ilk ticari üretim gerçekleştirilmiş; 2001 yılı Haziran ayında ise tesis sürekli işletmeye alınmıştır [37].

FASTMET prosesinde demir cevheri veya demir atıkları, redükleyici ve bağlayıcı malzeme ile karıştırıldıktan sonra peletlenebilir veya briketlenebilir. Peletleme işleminden geçen şarj malzemeleri 160 – 180°C'de kurutulurken, briketleme işlemine tabi tutulan şarj malzemeleri kurutulmadan döner hazneli fırına şarj edilir. Döner hazneli fırın 1250 – 1350°C' ye kadar ısıtılır. Şarj malzemesinin fırın içerisinde kalma süresi 6 – 10 dakika arasındadır. Bu süre zarfında % 85 – 95 demir oksit, metalik demire redüklenir [33]. Şekil 4.8'de FASTMET Prosesi akış şeması gösterilmektedir.



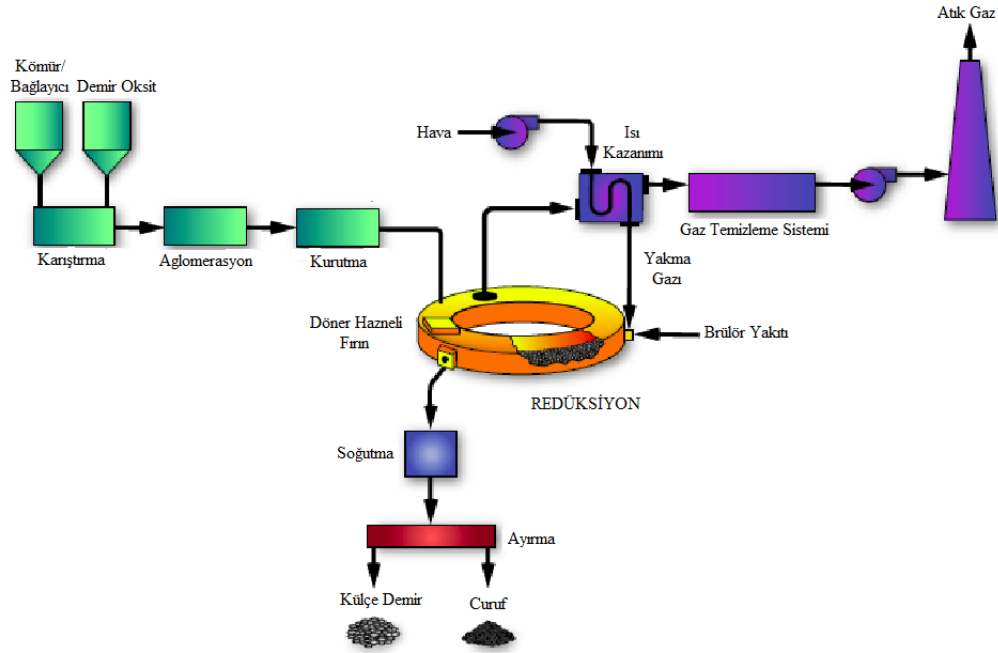
Şekil 4.8: FASTMET prosesi akış şeması [37].

Fastmet Prosesiyle elde edilen doğrudan indirgenmiş demirde, kullanılan girdi malzeme cinslerine ve oranlarına bağlı olarak % 90 metalizasyon, % 75 toplam Fe ve % 67,5 metalik Fe değerleri sağlanabilmektedir. Sünger demirdeki % C miktarı, isteğe göre %1,5-6 arasında ayarlanabilmektedir. Fastmet prosesinden elde edilen sünger demir, elektrik ark ocağı, çelik üretim konverterlerinde ya da yüksek fırınlarda kullanılabilir [37].

FASTMET ile aynı döner hazneli fırını kullanan diğer bir proses ise FASTMELT prosesidir. Bu proste döner hazneli fırına bir ergitme fırını eklenerek yüksek fırından elde edilen sıvı demire benzer yüksek kalitede bir sıvı demir ürün olarak elde edilmektedir. Kullanılan hammaddeler FASTMET prosesinde kullanılan ham maddelerle benzerlik göstermektedir.

4.3.2.3 ITmk3 prosesi

ITmk3 prosesi, Fastmet prosesinde kullanılan fırına benzer bir döner hazneli fırın üzerine kurulmuştur. Bu fırında demir cevheri, indirgeyici ve bağlayıcıdan oluşan kuru ham peletler sıcak metalik demir taneleri (nugget) üretmek için redüklenirler. ITmk3 prosesinin akış şeması Şekil 4.9’da verilmektedir.



Şekil 4.9: ITmk3 prosesi [38].

Proses yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınçta çalışır. Proste kullanılacak demirli hammadde konusunda proses oldukça esnektir. Cevher tipinde herhangi bir sınırlama yoktur ve demirli atıklar peletlenerek kullanılabilirler. Proses kullanılan karbonlu indirgeyici açısından da oldukça esnektir. İstenen özellikler düşük kül ve kükürt içeriğidir. Proste kömür, kok, petrol koku (%10 kül, en az %50 sabit karbon içeren) kullanılabilir. Bağlayıcı olarak bentonit (ağırlıkça %1-2) ve kireç-melas kullanılır. Peletlerin shaft fırınlarındaki kadar mukavemetli olması gerekmez [35].

5. DEMİR OKSİTLERİN DOĞRUDAN İNDİRGENMESİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Sharma T. tarafından yapılan çalışmada, çift katmanlı demir cevheri peletlerinin indirgenmesi incelenmiştir. Peletler en dış kabuk olan demir cevheri içinde, demir cevheri çekirdeği ve koklaşmamış kömür karışımı olarak hazırlanmıştır. Redüksiyon testleri izotermal koşullar altında ve 1000-1200 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Parametreler redüksiyon sıcaklığı ve zamanı ile karbon/demir oksit oranı olarak seçilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm maddeler -75µm boyutuna indirilmiştir. Testler 1000,1100 ve 1200 °C' lerde, 20,30 ve 60 dk'larda ve 3,4 ve 5 karbon/demir oksit oranlarında gerçekleştirilmiştir. En iyi metalizasyon derecesi, 1200 °C sıcaklık, karbon/demir oksit oranının 5 ve sürenin 40 dk olduğu şartta %85 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, redüksiyon oranına redüksiyon derecesinin, redüksiyon zamanı ve karbon/demir oksit oranından çok daha güçlü etkisi olduğu belirlenmiştir [39].

Park J. W. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yağlı hadde tufalinin doğrudan indirgeme yöntemiyle redüksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada, yağlı hadde tufali, kok tozu ve yüksek fırın curufu kullanılmıştır. Dört farklı tipte peletler hazırlanmıştır. Birincisi sadece yağlı hadde tufali kullanılarak elde edilen peletler, ikincisi yağlı hadde tufali ve kok tozu ile elde edilen peletler, üçüncüsü yağlı hadde tufali, kok tozu ve yüksek fırın curufu ile elde edilen peletler ve son olarak da yağlı hadde tufalinin yüksek sıcaklıkta işlem görmüş hali ve kok tozuyla elde edilen peletler. Deneyler 900-1150 °C arasında ve 0-120 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, yağlı hadde tufalindeki yağın bir redüksiyon etmeni gibi, indirgeme reaksiyonunda yer aldığı ve hematit ve manyetit fazlarının vüstita indirgenmesini sağlayabildiği belirlenmiştir. Artan kok tozu ve reaksiyon sıcaklığıyla birlikte metalizasyon oranının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek fırın curufunun indirgeyici olarak reaksiyonda yer almasının reaksiyon süresini kısalttığı belirlenmiştir [40].

Önkibar G. tarafından yapılan çalışmada -212µm boyutundaki tufal tozları -53µm'luk kömür ve -100µm'luk kireçle belirlenen oranlarda karıştırılıp bağlayıcı

olarak melas kullanılarak peletlenmiş belirlenen sıcaklıklarda indirgeme deneyleri yapılmıştır. Kömür olarak maden kömürü kullanılmış ve %15-20 ve 25 oranlarında ilave edilmiştir. İndirgeme deneyleri ise 1350,1375 ve 1400 °C' lerde yapılmıştır. Deneylerde en iyi sonuç ise 1375°C ve 1400 °C' lerde indirgeme işleminde %20 kömür ve %1 kireç ihtiva eden numunelerde elde edilmiştir. 1375 °C'de yapılan deneylerde metalizasyon derecesi % 51.57, 1400 °C' de yapılan deneylerde ise metalizasyon derecesi %59.76 bulunmuştur [11].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm, sürekli döküm tesislerinde oluşmuş tufali enerji tasarrufu açısından çok küçük boyutlara öğütmeden (1mm'lik elekten geçirerek), peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi ve belirlenen orandaki bağlayıcı ile farklı kompozisyonlarda karıştırarak peletlemek ve ardından elde edilen peletleri pişirme kademesi ile entegre demir-çelik tesislerindeki yüksek fırına bir ürün olarak hazırlamaktır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise sürekli döküm tesislerinde oluşmuş tufali çok ince boyutlara öğütmeden (1mm'lik elekten geçirerek), peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi, kömür ve bağlayıcı ile farklı kompozisyonlarda karıştırarak briket üretmek, bu briketleri belirlenen sıcaklıktaki fırında indirgemek ve EAF'ı için hurdaya alternatif ürün elde etmektir.

Şekil 6.1'de bu tez çalışmasında yer alan 2 farklı bölüm görülmektedir. Şekil anahatları ile verilmiş, ara kademeler atlanmıştır.

6.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde, tufal ve peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi, indirgeyici olarak linyit kömürü ve bağlayıcı olarak da bentonit kullanılmıştır.

6.1.1 Tufal

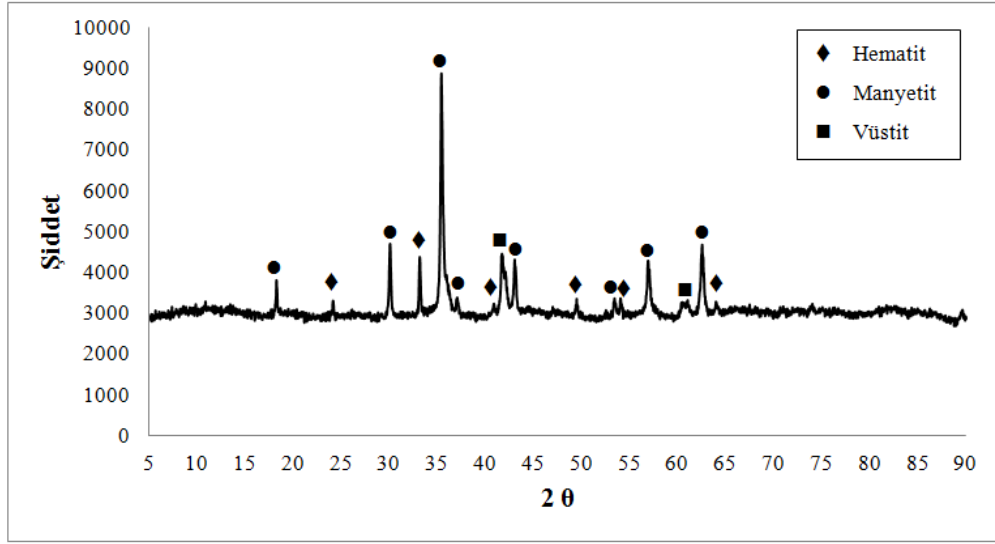
Deneylerde kullanılan tufal, Kroman Çelik Sanayi A.Ş. firmasının sürekli döküm tesisinden alınmıştır. Kullanılan tufalin kimyasal bileşimi Çizelge 6.1'de XRD analizi ise Şekil 6.2'de verilmiştir.

6.1.2 Manyetit cevheri konsantresi

Peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi Divriği-Erdemir Maden'den alınmıştır. Kimyasal bileşimi çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Deneylerde kullanılan tufalin kimyasal bileşimi

Bileşen	Oran (ağ.%)
Fe Toplam	71.06
Fe Metalik	1.15
Fe ²⁺	39.06
Fe ³⁺	30.85
Cu	0.35
Mn	0.67
Si	0.22



Şekil 6.2: Kullanılan tufalin XRD analizi

Çizelge 6.2: Deneylerde kullanılan manyetit cevheri konsantresinin kimyasal bileşimi

Bileşen	Oran (ağ. %)
Fe Toplam	68.90
Fe ²⁺	22.41
Fe ³⁺	46.06
TiO ₂	0.23
CaCO ₃	0.95
SiO ₂	1.74
MgCO ₃	1.05
Al ₂ O ₃	0.40

6.1.3 Soma-lyinit kömürü

İndirgeyici olarak, ülkemizde zengin rezerve sahip olduğumuz linyit kömürü kullanılmasına karar verilmiştir. Linyit kömürün kimyasal bileşimi çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3: Deneylerde indirgeyici olarak kullanılan linyit kömürünün kimyasal bileşimi

Bileşen	Oran (ağ.%)
C _{fix} (Sabit Karbon)	41.46
Kül	9.33
Nem	12.57
Uçucu Madde	36.64

6.1.4 Bağlayıcı

Bağlayıcı olarak gerek bulunabilirliği gerekse nispeten uygun fiyatlı olması nedeniyle bentonit kullanılmıştır. Bentonit Sivas Divriği Erdemir Maden'den temin edilmiştir.

6.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar

6.2.1 Fırın

Hazırlanan briketlerin indirgeme işlemlerinin ve elde edilen peletlerin pişirilmesi işlemlerinde HUPPERT marka elektrik dirençli fırın kullanılmıştır. Fırın maksimum 1300 °C' ye çıkabilmektedir. Şekil 6.3'de deneylerde kullanılan fırın gösterilmiştir.



Şekil 6.3: Deneylerde kullanılan fırın

6.2.2 Çubuklu değirmen

Deneylerde kullanılan tufalin boyutunu 1mm altına indirmek için KHD Humboldt Wedag marka çubuklu değirmen kullanılmıştır. Kullanılan çubuklu değirmen Şekil 6.4’de gösterilmiştir.



Şekil 6.4: Deneylerde kullanılan çubuklu değirmen

6.2.3 Peletleme cihazı

Deneylerde gerçekleştirilen peletleme işlemlerinde, tufal, manyetit cevheri konsantresi ve bağlayıcının bulunduğu harmanı peletlemek için 40 cm çaplı MULTİPEX marka peletleme cihazı kullanılmıştır. Peletleme cihazı Şekil 6.5’de gösterilmiştir.



Şekil 6.5: Deneylerde kullanılan peletleme cihazı

6.2.4 Diğer cihazlar

Deneylerde kullanılan kömürü 44-100µm botuna indirebilmek için öğütmek için halkalı öğütücü kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak tüm malzemeler titreşimli

elek kullanılarak boyutlandırılmıştır. Hazırlanan malzemeler ve deneyler sonunda elde edilen ürünleri kurutmak için DVT marka etüv kullanılmıştır. İndirgeme deneyleri için kullanılan briketler özel olarak hazırlanan briket hazırlama aparatıyla elde edilmiştir. Deneylerin ilk kısmı elde edilen peletlerin basma mukavemetlerini ölçmek için ALŞA marka basma cihazı kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin yapısını incelemek için Olympus marka optik mikroskop kullanılmış ve fotoğraflar Olympus marka fotoğraf makinesi ile çekilmiştir. Kullanılan malzemelerin ve elde edilen ürünlerin faz analizleri için ise XRD cihazı kullanılmıştır.

6.3 Deneylerin Yapılışı

Yapılan iki farklı deney için (pelet üretimi ve indirgenmiş demir üretimi) ortak amaçlardan bir tanesi tufali çok ince boyutlara öğütmeden kullanmak olduğundan tufal için literatürdeki araştırmalara nazaran daha büyük boyut olan 1 mm elek altı boyutu seçilmiştir. Deneylerde kullanılacak tufal herhangi bir işleminden geçirilmeden önce elek analizine tabi tutulmuştur. Alınan 1 kg tufal için 1.40 mm ve 1 mm elekler seçilerek elek analizi titreşim şiddeti 5, titreşim süresi 30 dk olarak ayarlanan titreşimli elek kullanılarak yapılmıştır. Eleme işlemi sonunda 1 kg tufal için 1.40 mm elek üstü, 1.40 – 1 mm aralığı ve 1 mm elek altı değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler Çizelge 6.4’de verilmektedir.

Çizelge 6.4: Öğütme işleminden geçirilmemiş tufalin elek analizi

<u>1.40 mm elek üstü</u>	<u>1.40 – 1 mm elek aralığı</u>	<u>1 mm elek altı</u>
405 g	167.5 g	425.4 g

Tufal 105 °C’ye ayarlanan etüvde kurutulduktan sonra Çizelge 6.4’de verilen değerler göz önünde bulundurularak, çubuklu değirmende enerji verimliliği için kısa bir süre öğütülmüştür. Ardından tekrar 1 kg tufal için 1 mm elek üstü ve 1 mm elek altı analizleri yapılmış ve kısa sürede öğütme sonunda 1 kg tufalin % 93.6’sı 1 mm elek altına geçtiği tespit edilmiştir. Peletleme işlemi için malzeme boyutunun önemli olmasından dolayı elek miktarı artırılarak 1 mm elek altında kalan tufalin 1 mm’ den 45 µm eleğe kadar elek analizi yapılmıştır. Elek analizinin sonuçları Çizelge 6.5’de verilmektedir.

Çizelge 6.5: Öğütme işleminden geçirilmiş 1kg tufalin elek analizi

<u>1 mm elek üstü</u>	<u>1 mm – 500 µm</u>	<u>500 µm – 125 µm</u>	<u>125 µm – 45 µm</u>	<u>45 µm elek altı</u>
64 g	397.4 g	414.3 g	79.0 g	45.3 g

İdeal peletleme için toplam şarjın %50-80'inin tane boyutunun 325 mesh (45 mikron) olması gerektiği bilgisinden yola çıkarak, Çizelge 6.5'de verilen tufalin boyutları ideal peletleme boyutunda olmadığından, tufal toz manyetit konsantre ile belirlenen ölçülerde karıştırarak kullanılmıştır. Kullanılan manyetit cevheri konsantresi peletleme boyutunda olup deneylere başlanmadan önce 105 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

6.3.1 Pelet üretimi

Deneylerimizin birinci aşaması olan pelet üretimi için, -1 mm boyutundaki tufal, peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi ve bağlayıcı olarak ise bentonit kullanılmıştır.

Pelet üretimi için 4 farklı kompozisyon seçilmiş olup kompozisyonlar sıralanmıştır:

- Karışım 1: (%60 Manyetit Cevheri Konsantresi + %40 Tufal) + %1 Bentonit
- Karışım 2: (%50 Manyetit Cevheri Konsantresi + %50 Tufal) + %1 Bentonit
- Karışım 3: (%40 Manyetit Cevheri Konsantresi + %60 Tufal) + %1 Bentonit
- Karışım 4: (%30 Manyetit Cevheri Konsantresi + %70 Tufal) + %1 Bentonit

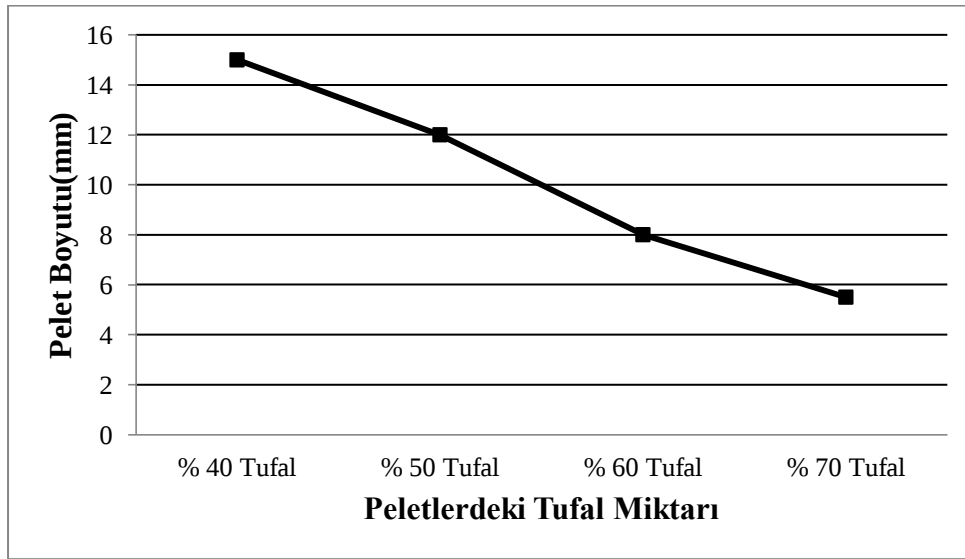
Her bir kompozisyon için 3'er kg'lık harmanlar hazırlanmış ve peletleme cihazında su ilave edilerek karışımlar ayrı ayrı peletlenmiştir. Elde edilen peletler, ilk olarak düşme testine tabi tutulmuş, ardından 110 °C' lik etüvde yaklaşık olarak 10 saat kurutulmuştur. Kurutulan peletlerin pişirme işlemi için sevki gerektiğinden bu sevk için yeterli mukavemete sahip olup olmadıkları ölçülmüştür. Ardından tüm peletler 1250 °C' deki fırında 30 dk'lık pişirme işlemine tabi tutulmuştur. Pişirilen peletlerin basma cihazı ile basma mukavemetleri ölçülmüştür.

Tufal çok ince boyutlara öğütülmediğinden ve yonga şeklini koruduğundan peletlerdeki bağlanma mekanizmasının ince tozlarla elde edilen peletlerdekinden farklı olabileceğinden yola çıkarak, peletler epoksi reçine ile bakalite alındıktan sonra bir miktar zımparalanıp parlatıldıktan sonra optik mikroskopta incelenmiştir.

6.3.2 Pelet üretimi deney sonuçları

6.3.2.1 Peletleme davranışlarının incelenmesi

Peletleme için hazırlanan 4 farklı kompozisyonlardaki harmanlarımız peletleme cihazında su ilave edilerek peletlenmiştir. Üretilen peletler sonunda ideal pelet boyutu olan 9-15 mm aralığını Karışım 1 ve Karışım 2 harmanlarıyla hazırlanan peletlerin sağladığı, diğer iki karışımın ise ideal pelet boyutuna ulaşamayıp, Karışım 3 harmanıyla hazırlanan peletlerin boyutunun 7-9 mm civarında, Karışım 4 harmanıyla hazırlanan peletlerin boyutunun ise 5-6 mm civarında kaldığı tespit edilmiştir. Ancak pelet oluşumu için gerekli olan ön çekirdeklenmenin her iki karışım için de meydana geldiği görülmüştür. Şekil 6.6'da peletlerde bulunan -1mm boyutundaki tufal miktarının değişiminin pelet boyuna etkisi görülmektedir.



Şekil 6.6: Peletlerde bulunan tufal miktarının değişimi ile pelet boyutu arasındaki ilişki

6.3.2.2 Yaş pelet ve kurutma sonrası mukavemet ölçümleri

Hazırlanan peletlerin yaş mukavemet ölçümü için pelet üretilir üretilmez örnek olarak seçilen 4-5 pelet 50 cm yükseklikten sert zemine bırakılarak yaş mukavemet testi yapılmıştır. Bu test de bir pelet üst üste 3-4 kez atıldığında parçalanmıyorsa yaş mukavemet testini geçmiş ve daha sonraki işlemler için (kurutma ve pişirme işlemleri için taşınma sırasında dayanıklı olma ve kolay dağılmama veya parçalanmama) yeterli yaş mukavemet değerine sahip olduğu kabul edilmiştir. Yapılan testte tüm kompozisyonlarda hazırlanan peletlerin en az 5 düşme sayısına ulaştığı gözlemlenmiştir.

Düşme testi yapılan peletler 110 °C’ de yaklaşık olarak 10 saat kurutulmuş ve ardından gerçekleşecek pişirme işlemi için sevk sırasında herhangi bir zarar görüp görmeyeceğinin tespitinin yapılması için basma mukavemetlerine bakılmıştır. Karışım 1 ve 2 den hazırlanan peletlerin yeterli mukavemete sahip oldukları ancak karışım 3 ve 4’ün mukavemetlerinin onlara nazaran daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ölçülen mukavemet değerleri Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6: Peletlerin etüvde kurutma sonunda ölçülen basma mukavemet değerleri

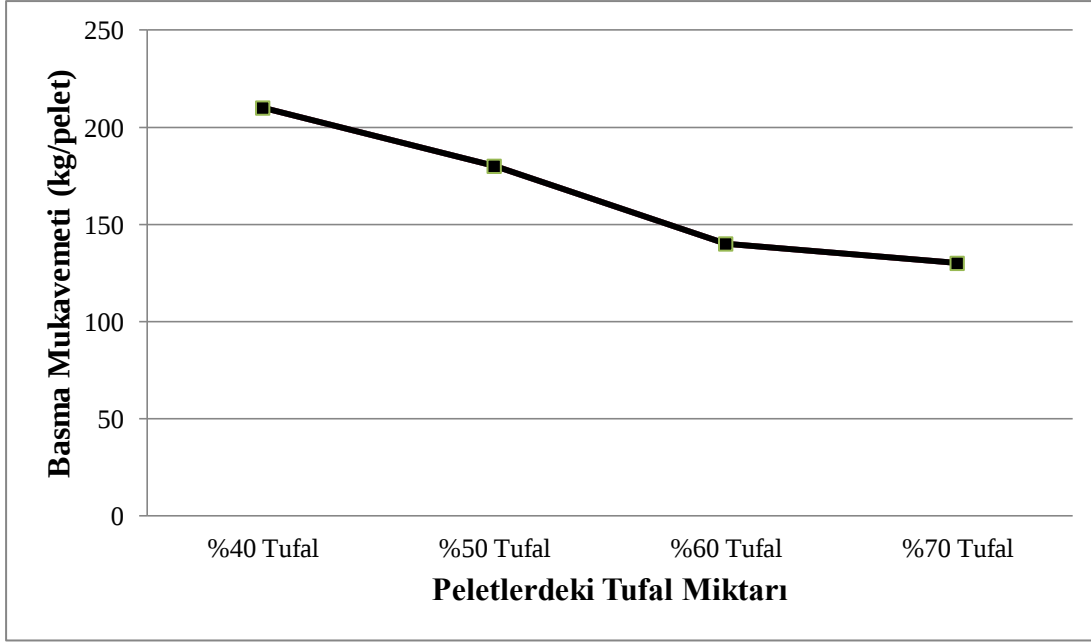
Pelet	Mukavemet Değeri (kg/pelet)
Karışım 1 ile hazırlanan peletler	7.6 kg/pelet
Karışım 2 ile hazırlanan peletler	7.1 kg/pelet
Karışım 3 ile hazırlanan peletler	5.1 kg/pelet
Karışım 4 ile hazırlanan peletler	3.51 kg/pelet

6.3.2.3 Peletlerin pişirme sonrası basma mukavemeti ölçümleri

Tüm kompozisyonlar için hazırlanan peletler, etüvde kurutma sonunda 1250 °C’de fırına konularak 30 dk pişirilmiştir. Pişirme işlemine tabi tutulan peletlerin basma mukavemet ölçümleri yapılmıştır. Basma mukavemet ölçümleri, peletlerin mümkün oldukça aynı boyutlarda olmasına ve ölçümlerin 4-5 defa tekrarlanmasına dikkat edilerek yapılmıştır. Pişirme sonrası peletlerin basma mukavemetinin 150-300 kg/pelet olması gerekmektedir [24]. Pişirme işlemi sonunda peletlerden, Karışım 1 ve Karışım 2 harmanı ile hazırlananlar pişirme sonrası yeterli basma mukavemet değerine ulaştıkları ancak, Karışım 3 ve Karışım 4 ile hazırlananların ise pişirme sonrası yeterli basma mukavemet değerine ulaşmadıkları görülmüştür. Ölçülen basma mukavemet değerleri Çizelge 6.7’de, peletlerde bulunan -1mm boyutundaki tufal miktarı ile basma mukavemet değeri arasındaki ilişki ise Şekil 9.7’de verilmektedir.

Çizelge 6.7: 4 farklı karışım ile hazırlanan peletlerin ortalama basma mukavemet değerleri

Pelet	Mukavemet Değeri (kg/pelet)
Karışım 1 ile hazırlanan peletler	210 kg/pelet
Karışım 2 ile hazırlanan peletler	180 kg/pelet
Karışım 3 ile hazırlanan peletler	140 kg/pelet
Karışım 4 ile hazırlanan peletler	130 kg/pelet

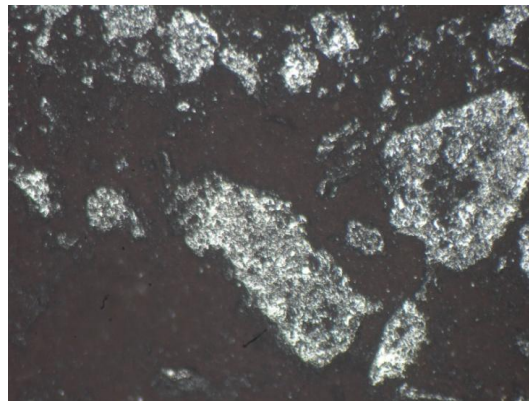


Şekil 6.7: Peletlerdeki tufal miktarı ile basma mukavemet değeri arasındaki ilişki

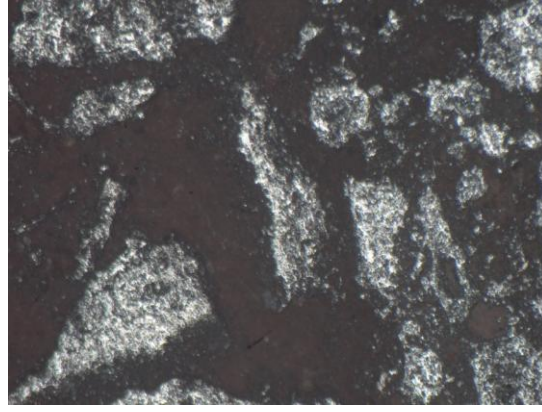
Şekil 6.7’ de görüldüğü üzere peletlerde bulunan -1 mm boyutundaki tufal miktarının artışı ile basma mukavemet değeri azalmıştır. Bu da hazırlanan harmanların artan toz boyutunun basma mukavemet değeri üzerine negatif bir etki yaptığını ortaya çıkarmaktadır.

6.3.2.4 Pişirme işlemi sonrasında peletlerin optik mikroskop incelemesi

Optik mikroskop incelemeleri, Karışım 3 ve 4 ile üretilen peletlerin yeterli pelet boyutuna ve yeterli basma mukavemeti değerlerine ulaşmadıkları için, Karışım 1 ve 2 ile hazırlanan peletlerle yapılmıştır. Peletler ilk olarak epoksi reçine ile kalıplanmış ve ardından zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Optik mikroskop görüntü fotoğrafları Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da görülmektedir.



Şekil 6.8: Karışım 1 ile hazırlanan peletin 50 X büyütmedeki optik mikroskop görüntü fotoğrafı.



Şekil 6.9: Karışım 2 ile hazırlanan peletin 50 X büyütmedeki optik mikroskop görüntü fotoğrafı.

Şekil 6.8 ve 6.9'daki fotoğraflardan görüldüğü gibi tufal ve manyetit cevheri konsantresi pelet içinde yeterli boşlukları sağlayacak şekilde bir arada bulunmaktadır. Yaş pelet oluşumunda tufal yongalarının oluşturduğu kılcallık, bağlanma mekanizmasına katkı sağlamaktadır. Bu açıdan %50 orana kadarki 1 mm ve altındaki boyutlardaki tufal, manyetit cevheri konsantresi ile yaş pelet oluşumunda bir sorun yaratmamaktadır.

6.3.3 Briket üretimi ve indirgeme deneylerinin yapılışı

Deneylerimizin ikinci aşaması olan indirgeme deneyleri için, peletleme deneylerinde olduğu gibi yine farklı oranlarda -1 mm boyutundaki tufal, peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi ile bağlayıcı olarak bentonit ve indirgeyici olarak ise stokiometrinin 1.5 katı karbon olacak şekilde soma-linyit kömürü kullanılmıştır. Kullanılan sırasıyla verilmektedir:

- Karışım 1: (%60 Manyetit cevheri konsantresi + %40 tufal karışımı) + stokiometrinin 1.5 katı kadar karbon sağlayacak miktarda soma-linyit kömürü + %1 Bentonit
- Karışım 2: (%50 Manyetit cevheri konsantresi + %50 tufal karışımı) + stokiometrinin 1.5 katı kadar karbon sağlayacak miktarda soma-linyit kömürü + %1 Bentonit
- Karışım 3: (%40 Manyetit cevheri konsantresi + %60 tufal karışımı) + stokiometrinin 1.5 katı kadar karbon sağlayacak miktarda soma-linyit kömürü + %1 Bentonit

- Karışım 4: (%30 Manyetit cevheri konsantresi + %70 tufal karışımı) + stokiometrinin 1.5 katı karbon sağlayacak miktarda soma-lyinit kömürü + %1 Bentonit

İndirgeme deneyleri için gerekli olan linyit kömürünün stokiometrik değeri, 1kg tufal ve 1 kg toz manyetik konsantresi için ayrı ayrı hesaplanmış ve karışımdaki miktarları ölçüsünde ilave edilmiştir. Stokiometrik oran hesaplanırken (6.1) ve (6.2) reaksiyonlarından yararlanılmıştır.



Sistemdeki mevcut demirin indirgenmesi için gerekli karbon miktarları tespit edilmiştir. Stokiometrik oranda karbon ilave edilmesi durumunda yeterli indirgemenin gerçekleşmeyeceği için stokiometrinin 1.5 katı fazla karbon baz alınmıştır. Kömürümüzde var olan C_{fix} değeri neticesinde gerekli olan kömür miktarı tespit edilip karışımlara ilave edilmiştir. Ardından toplam karışımın %1' i oranında bentonit sisteme ilave edilmiştir. 1 kg tufal ve 1 kg toz manyetit cevherinin indirgenmesi için gerekli olan kömür miktarı Çizelge 9.9'da verilmektedir.

Çizelge 6.8: 1 kg tufal ve 1 kg toz manyetit konsantresinin indirgenmesi için gerekli olan kömür miktarı (stokiometrinin 1.5 katı)

Malzeme (1 kg)	Kömür Miktarı (g)
Tufal	663.31 g
Toz manyetit konsantresi	711.23 g

Hazırlanan malzemeler, homojen bir karışmanın sağlanması için dikkatli bir şekilde karıştırılıp, dört farklı karışım için ayrı ayrı briketler hazırlanmıştır. Hazırlanan briketler 110°C' lik etüvde 10 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından briketler, hazırlanan çelik potaların içine konmuş ve indirgeme deneyleri için belirlenen sıcaklık olan 1100 °C'deki fırının içine yerleştirilmiştir. Briketler belirlenen sürelerde (10, 20, 30 ve 60. Dakikalar) fırında tutulduktan sonra metalizasyon derecelerinin belirlenmesi için kimyasal analize tabi tutulmuşlardır. Metalizasyon derecelerinin belirlenmesinden sonra ise tüm numunelere XRD analizi yapılmıştır. İndirgeme deneyleri sabit sıcaklıkta yapılmış olup, değişen reaksiyon sürelerinin (10, 20, 30 ve 60. Dakikalar) ve briketlerde bulunan değişken -1 mm tufal miktarının indirgenme üzerine olan etkileri incelenmiştir.

6.3.4 İndirgeme Deney Sonuçları

İndirgeme deneylerinde, hazırlanan briketlerdeki farklı karışımların metalizasyon derecelerine etkisi incelenmiş, ayrıca bu etkiler XRD analizleri ile de ortaya konulmuştur. Çizelge 6.9’da yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizlerine yer verilmektedir. Deneyler belirlenen sıcaklık olan 1100 °C’ de yapılmıştır.

Çizelge 6.9: Yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizleri

No	Süre	% Toplam Fe	% Metalik	% Metalizasyon
Karışım 1	10	64,86	46,25	71,30
	20	62,48	56,94	76,82
	30	68,58	56,89	82,95
	60	75,45	69,43	92,02
Karışım 2	10	68,49	34,36	50,16
	20	65,61	40,32	61,45
	30	69,44	49,36	71,08
	60	66,54	51,74	77,75
Karışım 3	10	63,93	36,85	57,64
	20	67,00	52,86	78,89
	30	75,10	61,73	82,19
	60	75,36	61,88	82,11
Karışım 4	10	63,21	38,31	60,60
	20	65,32	43,26	66,22
	30	70,91	54,53	76,90
	60	72,36	63,66	87,97

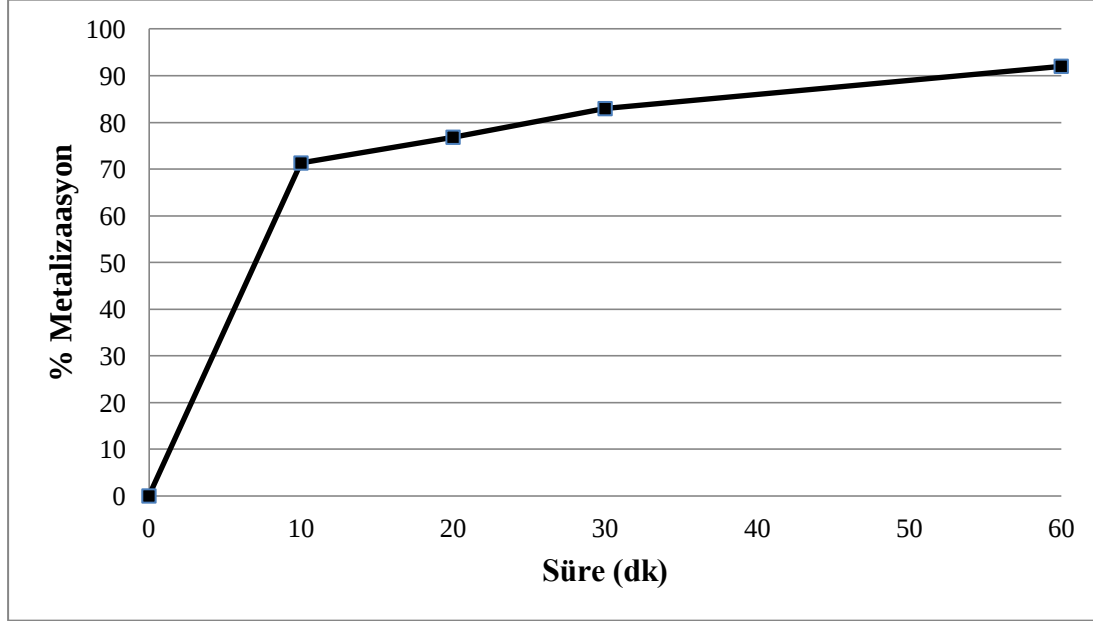
6.3.4.1 Farklı karışımlarla hazırlanan briketlerin metalizasyon derecelerinin karşılaştırılması

Metalizasyon derecesinin hesaplanma biçimini gösteren ifade (6.3)’de verilmektedir.

$$\% \text{ Metalizasyon} = \% \text{ Metalik Demir} / \% \text{ Toplam Demir} \quad (6.3)$$

Metalizasyon derecesinin hesaplanmasını gösteren ifadeye göre, metalizasyon mevcut toplam demirin ne kadarının indirgendiğini ifade etmektedir.

Karışım 1 ile hazırlanan briketlerle gerçekleştirilen deneyler 1100 °C sıcaklıkta ve 10, 20, 30 ve 60 dakikalarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen % Metalizasyon oranları süreye bağlı olarak şekil 6.10' da verilmektedir.

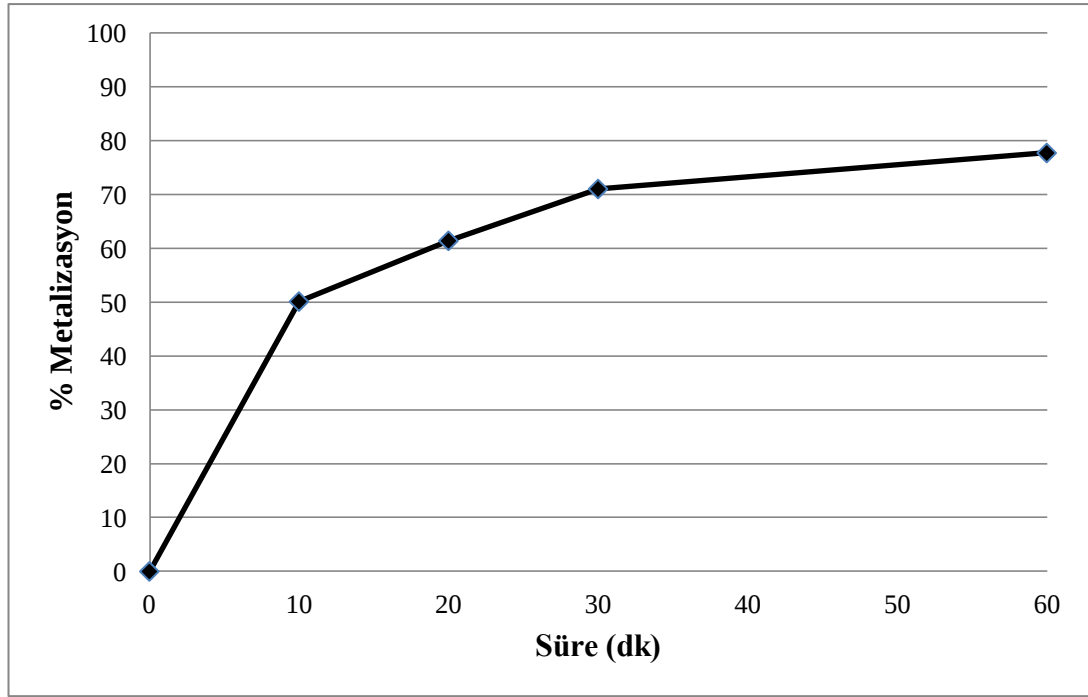


Şekil 6.10: Karışım 1 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi

Yapılan deneylerde ilk 10 dakikada metalizasyon % 71,30 mertebelerine ulaşmıştır. Daha sonra 20. dakikada metalizasyon çok yüksek bir artış göstermemiş olup % 76,82 mertebesinde kalmıştır. Yine 30. dakikada da metalizasyon aynı oranda bir artış göstermiş olup % 82,95 mertebesine ulaşmıştır. Ardından 60. dakikada fırından alınan numunede metalizasyon oranı % 92,02 mertebesine ulaşmıştır. Artan süreyle birlikte metalizasyon oranının arttığı ayrıca ilk 10 dakika haricinde artan süreyle birlikte metalizasyon oranı artışının yakın olduğu tespit edilmiştir.

Karışım 2 ile hazırlanan briketlerle gerçekleştirilen deneyler 1100 °C sıcaklıkta ve 10, 20, 30 ve 60 dakikalarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen % Metalizasyon oranları süreye bağlı olarak şekil 6.11' de verilmektedir.

Gerçekleştirilen deneylerde 10 dakikada metalizasyon oranı % 50,16 mertebesinde kalmıştır. Ardından metalizasyon oranı sırasıyla 20. dakikada % 61,45, 30. dakikada % 71,08, 60. dakikada ise % 77,75 olarak tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde artan süreyle birlikte metalizasyon oranının arttığı tespit edilmiştir.

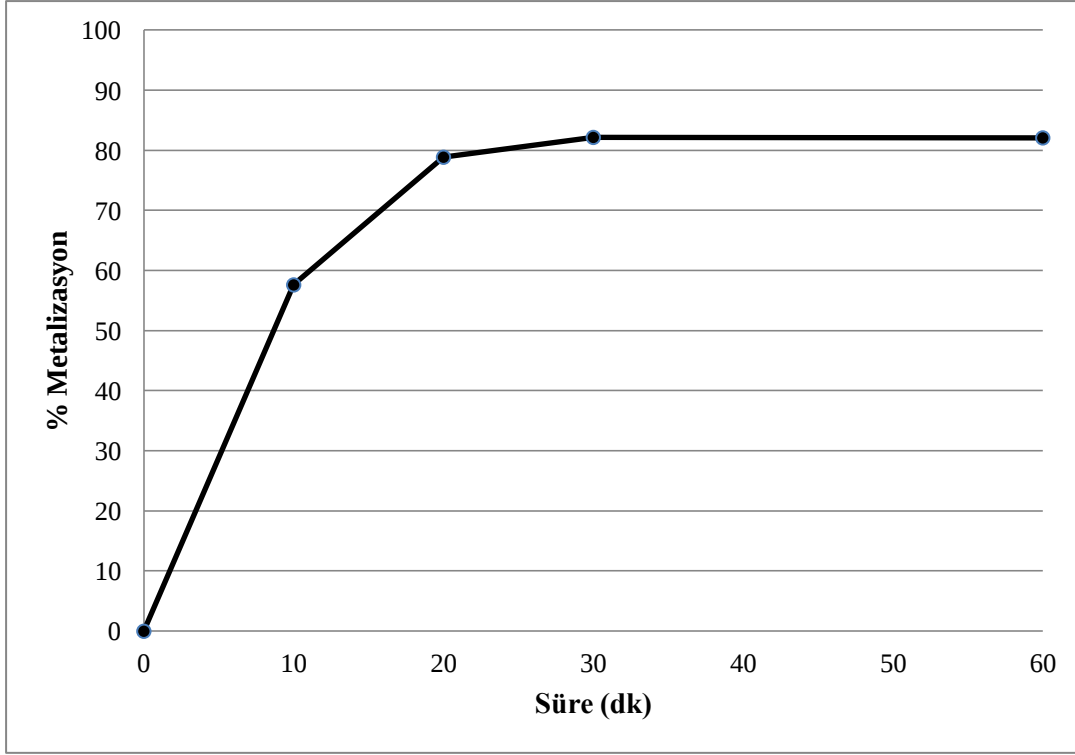


Şekil 6.11: Karışım 2 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi

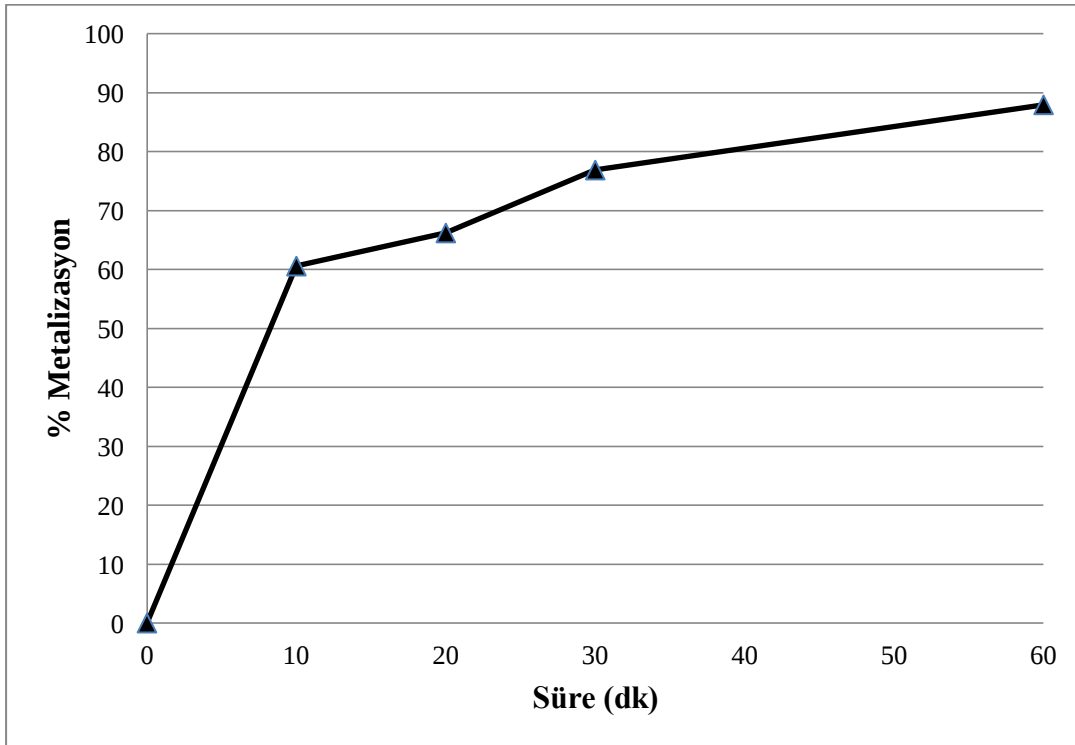
.Karışım 3 ile hazırlanan briketlerle gerçekleştirilen deneyler 1100 °C sıcaklıkta ve 10, 20, 30 ve 60 dakikalarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen % Metalizasyon oranları süreye bağlı olarak şekil 6.12’ de verilmektedir.

Yapılan deneylerde 10. dakikada metalizasyon oranı % 57,64 olarak belirlenmiştir. 20. dakikada metalizasyon oranı % 78,89 mertebesine ulaşmıştır. 30. dakikada % 82,19, 60. dakikada ise % 82,11 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere 10. ve 20. dakikalarda metalizasyon oranı hızlı bir şekilde artmaktayken 20. dakikadan sonra artış yavaşlama eğilimi göstermiş ve 30. dakikadan sonra ise metalizasyon artışı sonlanmış yani metalleşme sona ermiştir.

Karışım 4 ile hazırlanan briketlerle gerçekleştirilen deneyler 1100 °C sıcaklıkta ve 10, 20, 30 ve 60 dakikalarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen % Metalizasyon oranları süreye bağlı olarak şekil 6.13’ de verilmektedir.



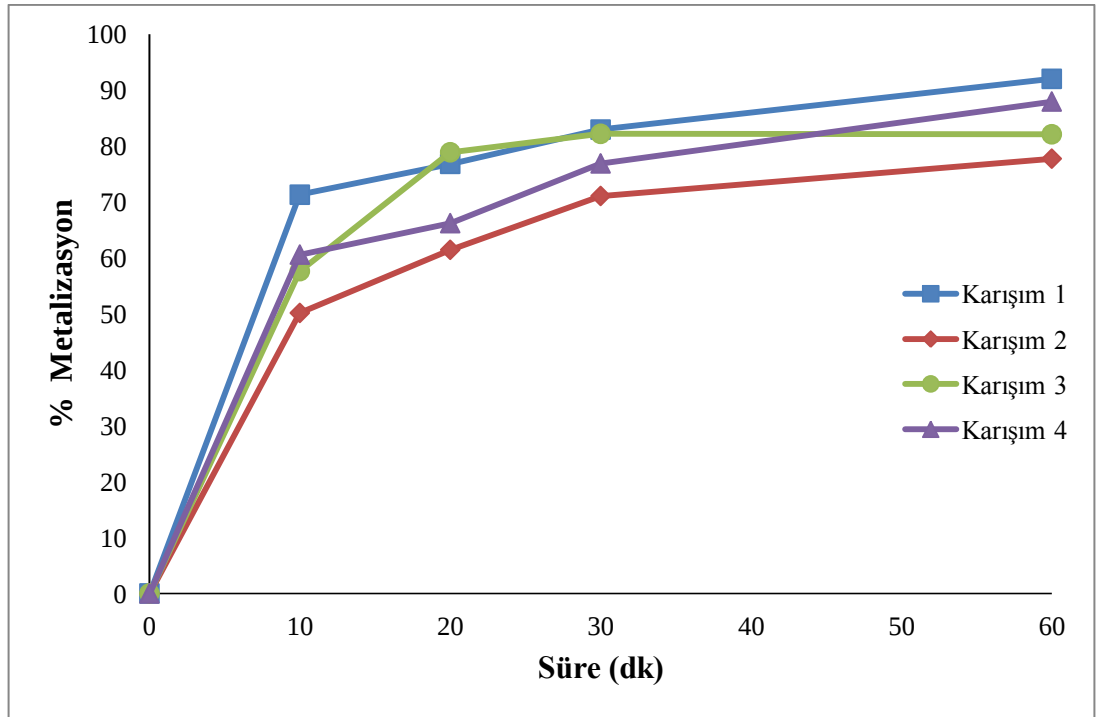
Şekil 6.12: Karışım 3 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi.



Şekil 6.13: Karışım 4 ile hazırlanan briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin süre ile değişimi.

Gerçekleştirilen deneylerde 10. dakikada metalizasyon oranı % 60,60, 20. dakikada % 66,22 olarak tespit edilmiştir. Metalizasyon oranı 30. dakikada % 76,90 mertebesine ulaşmıştır. 60. dakikada ise metalizasyon oranı % 87,97 olarak belirlenmiştir. İndirgeme deneylerinde artan süreyle birlikte metalizasyon oranının arttığı tespit edilmiş olup, ilk 10 dakikadaki artış oranının diğer süre aralıklarıyla karşılaştırıldığında çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanan 4 farklı briketlerin indirgeme deneyleri sonucunda belirlenen metalizasyon oranlarının birbirleri ile karşılaştırılmasını gösteren grafik Şekil 6.14' de gösterilmektedir.



Şekil 6.14: Hazırlanan 4 farklı briketlerin 1100 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme deneyleri sonucu elde edilen metalizasyon derecelerinin birbirleri ile karşılaştırılması.

Yapılan tüm deneyler karşılaştırıldığında, ilk 10 dakikada herbir karışımla yapılan deneylerde hızlı bir indirgenme gerçekleşmiş olup, en yüksek metalizasyon oranı, Karışım 1 (yani 1 mm elek altı tufal miktarının % 40 olduğu) ile hazırlanan briketlerin indirgeme deneylerinde elde edilmiş olup, Karışım 2 ile hazırlanan briketlerin indirgenmesinden elde edilen metalizasyon oranı ise en düşük olarak tespit edilmiştir. Aynı durum 30 ve 60. dakikalar için de geçerli olup, 20. dakikada ise Karışım 1 ve Karışım 3 ile hazırlanan briketlerin indirgenmesinden elde edilen metalizasyon oranı birbirine çok yakın olarak belirlenmiştir. Şekil 6.14'ün tamamını

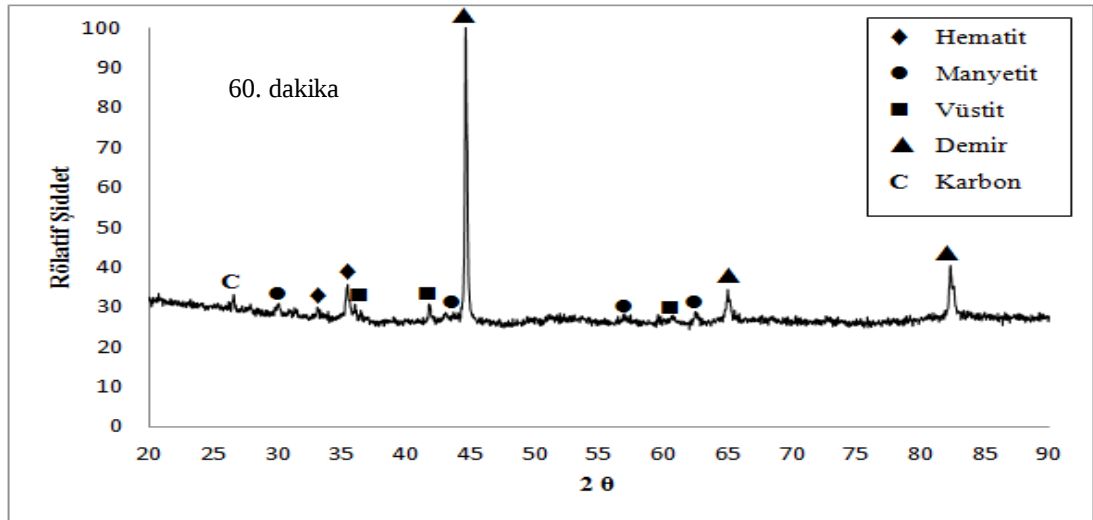
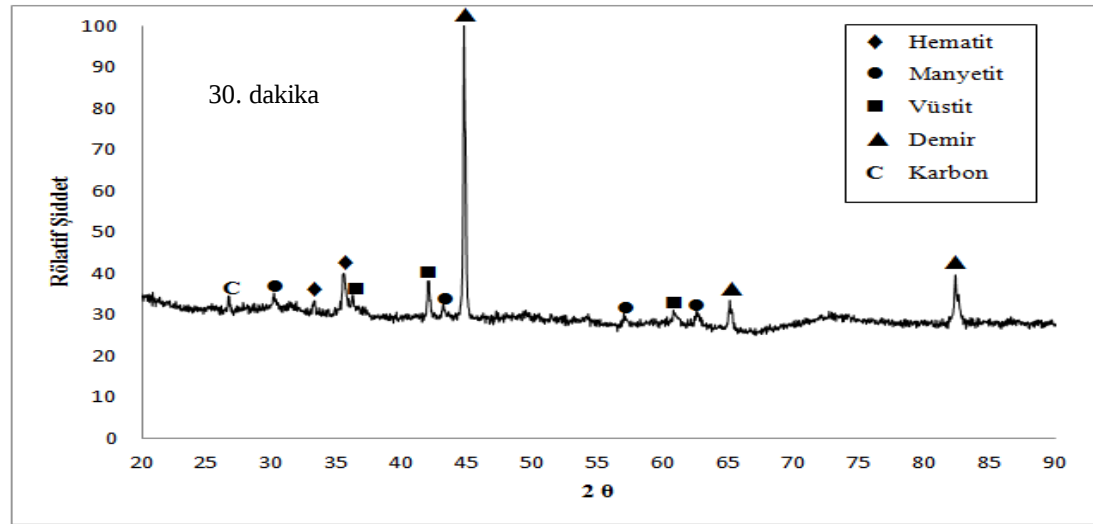
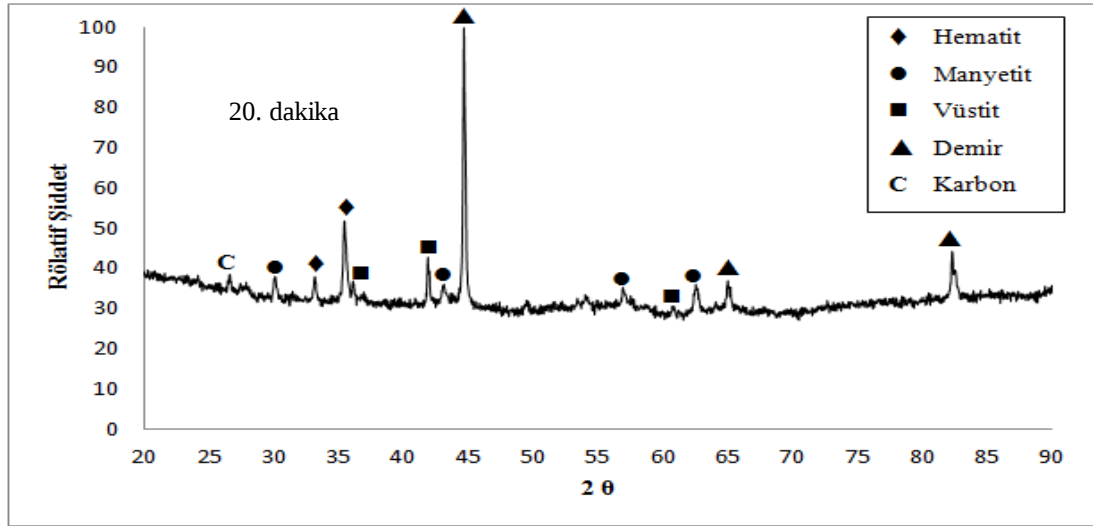
ele aldığımızda Karışım 2 ile hazırlanan briketler haricindeki tüm numunelerin metalizasyon oranı 60. dakika sonunda % 80 mertebesini geçmiş, Karışım 1 ile hazırlanan briketlerin metalizasyon oranı ise yapılan deneylerde elde edilen en yüksek metalizasyon değeri olan % 92,02 mertebesinde tespit edilmiştir. Karışımlarda artan veya azalan 1 mm elek altı tufal miktarının metalizasyon oranı üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Ancak literatürde tufali ve/veya kullanılan tüm girdileri ince boyutlara (peletleme boyutuna) öğütülerek gerçekleştirilen çalışmalarla karşılaştırıldığında, yapılan çalışmada tufali çok ince boyutlara öğütmeden (1 mm elek altı boyutuna getirerek) gerçekleştirilen indirgeme deneylerinde de yüksek metalizasyon oranlarına ulaşılabilirdiği tespit edilmiştir.

6.3.4.2 X-ışını analizlerinin sonuçları

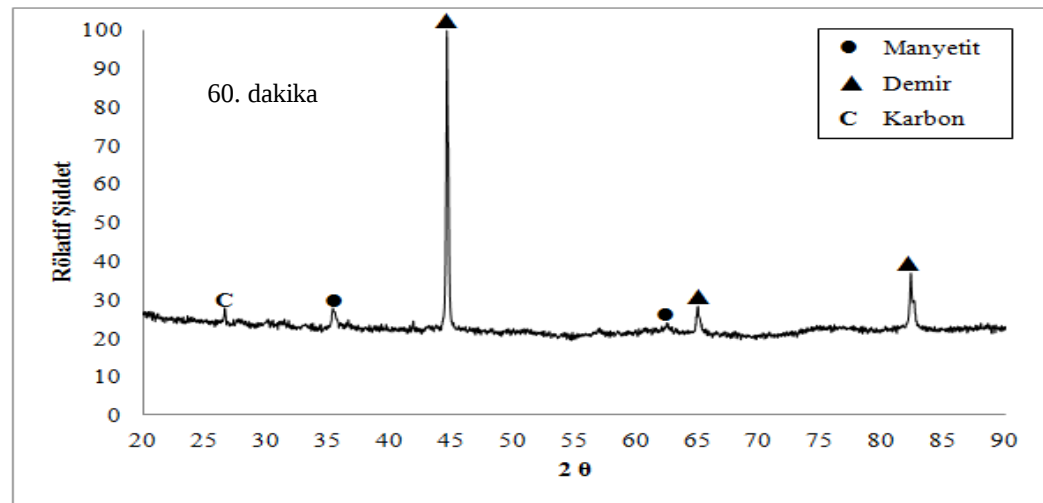
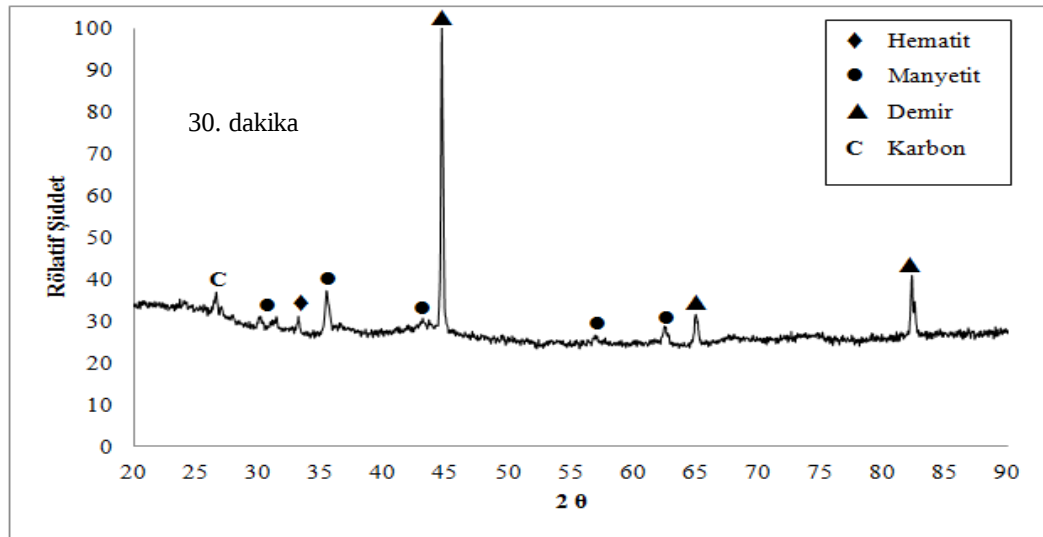
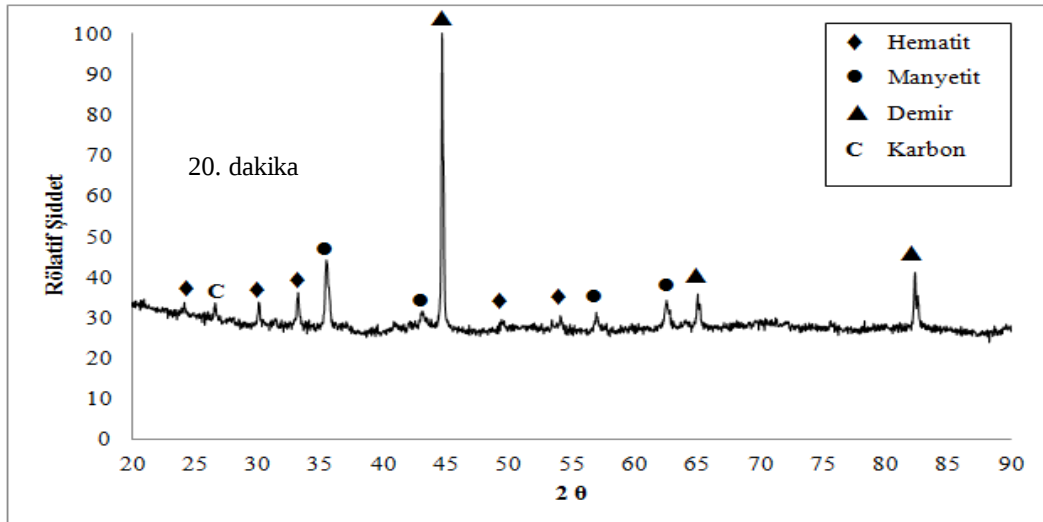
Deneyler sırasında alınan numunelerin içerdiği fazları belirlemek ve demir oksitlerin kademeli indirgemesini incelemek açısından tüm numunelere XRD analizleri uygulanmıştır. Sunulan XRD analizleri grafiklerinde, numuneler için belirlenen fazlar pikler üzerinde işaretlenmiştir.

Şekil 6.15’ de 1100 °C sıcaklıkta, karışım 1 ile hazırlanan briketlere uygulanan indirgeme deneylerinde farklı sürelerde alınan numunelere uygulanan XRD analizleri ve bu analizlerle belirlenen fazlar görülmektedir. Şekil 6.15’den görüldüğü üzere, tüm süreler için uygulanan analizlerde en yüksek şiddete sahip pikin demir piki olduğu, artan süreyle birlikte hematit ve manyetit piklerinin azaldığı, metalik demir piklerinin göreceli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Deneylerde indirgeyici olarak karbon kaynağı kömür kullanıldığından, analizlerde görülen karbon piki, numunelerde harcanmamış olan karbonu gösterebileceği düşünülmüştür.

1100 °C sıcaklıkta, karışım 3 ile hazırlanan briketlere uygulanan indirgeme deneylerinde farklı sürelerde alınan numunelere uygulanan XRD analizleri ve bu analizlerle belirlenen fazlar şekil 6.17’de verilmektedir. Şekil 6.17’de görüldüğü gibi, tüm sürelerde en yüksek şiddete sahip pikin demir piki olduğu, 20. dakikadan sonra hematit piklerinin azalma gösterdiği, 60. dakikada ise hematit piklerinin görülmeyip, sadece baskın olarak demir piki ve az miktarda manyetit piki görülmektedir.



Şekil 6.15: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 1 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.

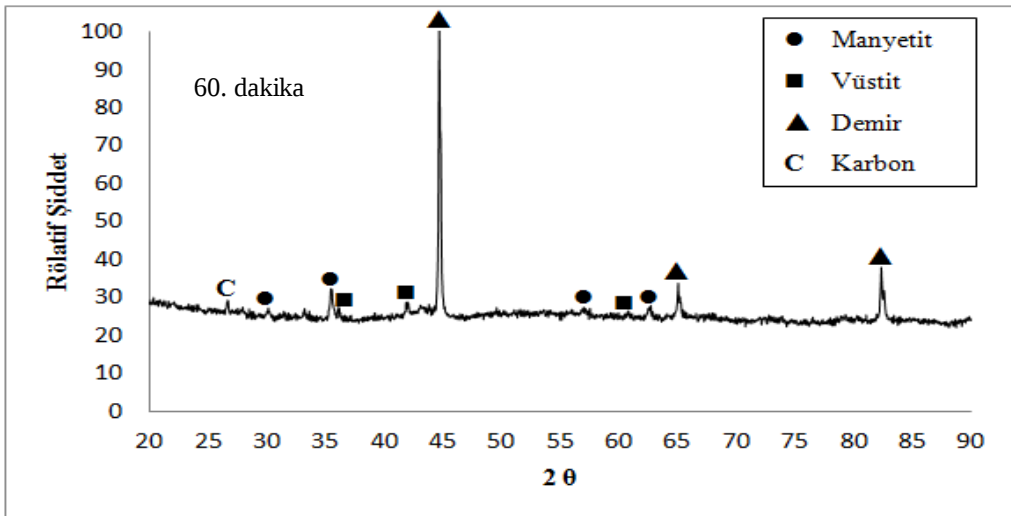
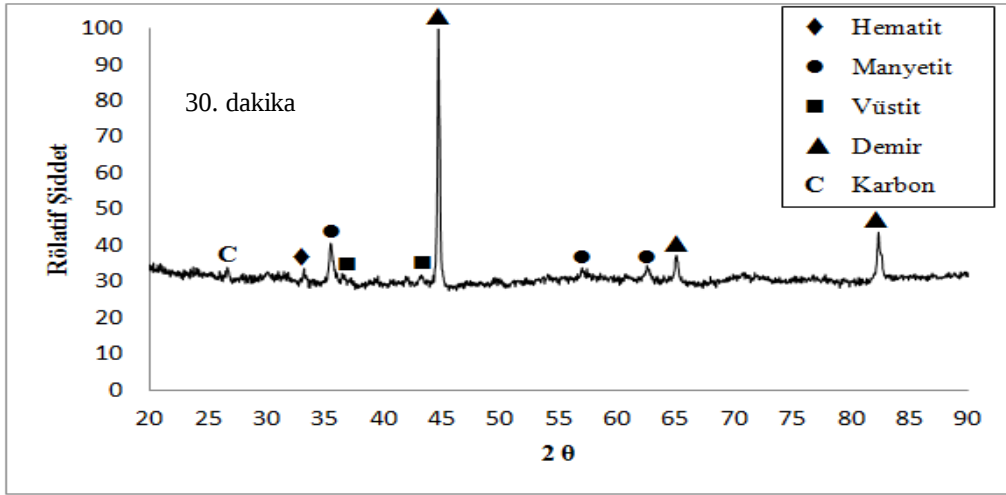
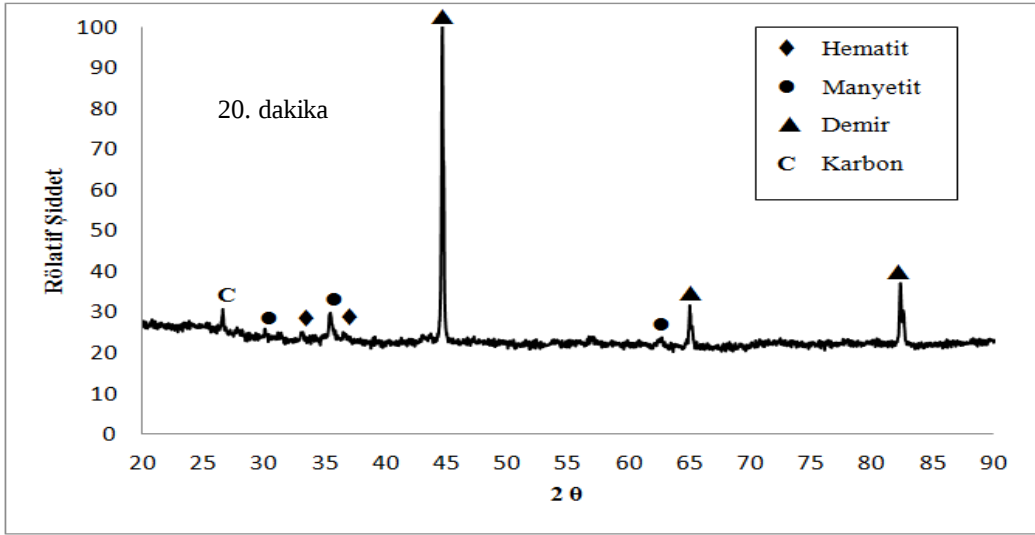


Şekil 6.16: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 2 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.

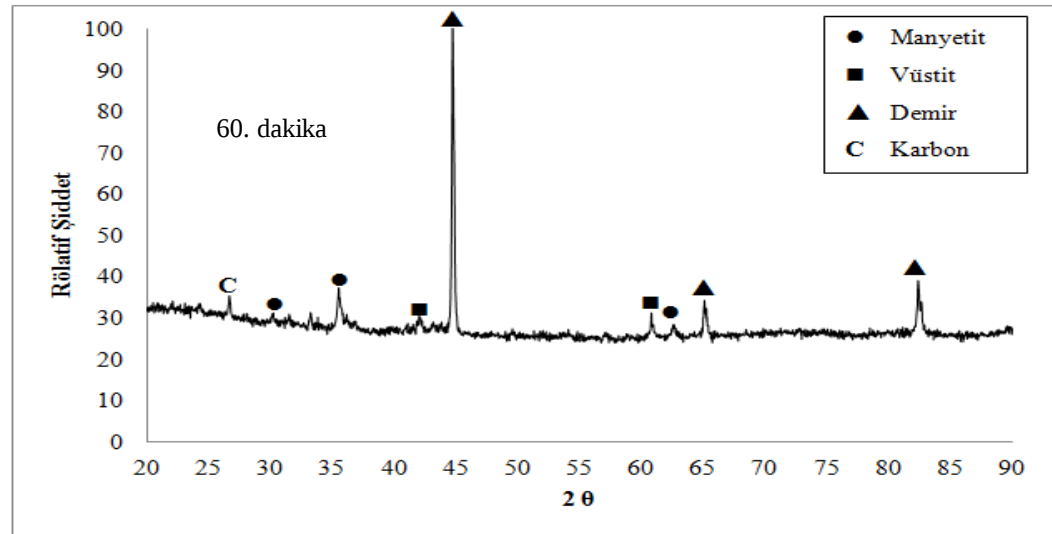
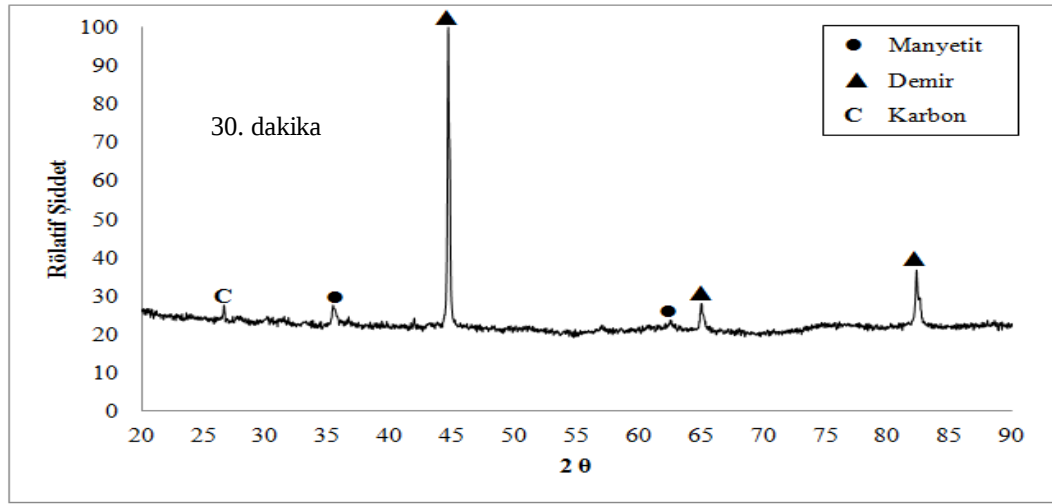
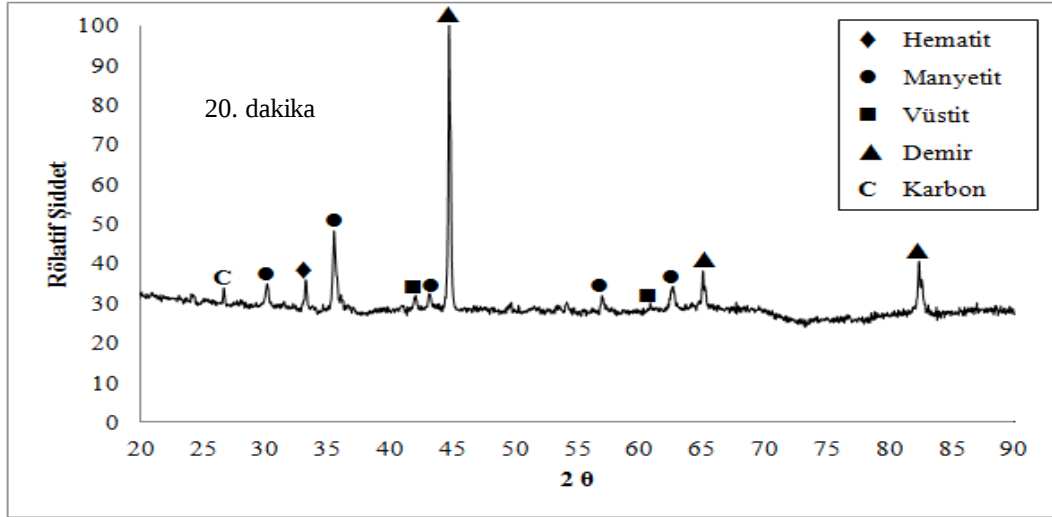
1100 °C sıcaklıkta, karışım 3 ile hazırlanan briketlere uygulanan indirgeme deneylerinde farklı sürelerde alınan numunelere uygulanan XRD analizleri ve bu analizlerle belirlenen fazlar şekil 6.17’de verilmektedir.

Şekil 6.17’den görüldüğü gibi, tüm süreler için uygulanan analizlerde en yüksek şiddete sahip pikin demir piki olduğu, artan süreyle birlikte fazların belirgin bir değişimi görülememekle birlikte 20. Dakikadan sonra vüstit fazının görüldüğü, hematit fazının göreceli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Karbon pikinin ise beklenildiği üzere 20. dakikadan sonra azaldığı belirlenmiştir. Karışım 3 hazırlanan briketlere uygulanan indirgeme deneylerinde 30. ve 60. dakikalarda tespit edilen %metalizasyon değerleri birbirine yakın olduğundan dolayı, XRD analizlerinde de 30. ve 60. dakikalarda büyük bir fark gözlemlenmiştir.

Şekil 6.18’ de 1100 °C sıcaklıkta, karışım 4 ile hazırlanan briketlere uygulanan indirgeme deneylerinde farklı sürelerde alınan numunelere uygulanan XRD analizleri ve bu analizlerle belirlenen fazlar verilmektedir. Şekilde tüm süreler için uygulanan analizlerde en yüksek şiddete sahip pik demir piki olarak tespit edilmiş, 20. dakikada tespit edilen hematit piki, 30. ve 60. dakikalarda görülmemiştir. 20. dakikada baskın olan demir pikinin yanı sıra, manyetit pikinin de diğer piklere göre nispeten yüksek olduğu, 30. dakikada ise baskın demir piki ile düşük şiddette manyetit piki tespit edilmiştir. 60. dakikada yani indirgeme deneylerinin sonunda yine yüksek şiddette demir piki ile, manyetit ve vüstit pikleri tespit edilmiştir.



Şekil 6.17: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 3 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.



Şekil 6.18: 1100 °C sıcaklıkta, Karışım 4 ile hazırlanan numunelere uygulanan indirgeme deneyleri sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.

6.4 Sonuçların Değerlendirilmesi

6.4.1 Pelet üretimi deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Bu tez çalışmasının birinci bölümünde, tufalin ince boyutlara öğütülmeden -1 mm boyutlarda, peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi ve bentonit ile belirli oranlarda karıştırılıp entegre demir çelik tesislerinde yüksek fırında kullanılabilir özelliklerde pelet üretmek amaçlanmıştır. Yapılan deneylerle elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Demir çelik tesislerinde katı atık olarak ortaya çıkan tufal, manyetit cevheri konsantresi ile karıştırılıp endüstride kullanılacak nitelikte peletler elde edilmiştir.
2. %70 ve %60 tufal içeren tufal – manyetit cevheri konsantresi karışımı ve bentonit ile üretilen peletlerin boyutları, basma mukavemet değerleri endüstriyel uygulamalar için yeterli bulunmamıştır. Basma mukavemet değerlerinin düşüklüğü peletlerin boyutlarıyla ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca yetersiz pelet boyutlarının, kullanılan peletleme cihazı ve sistemi ile ilgili olabileceği de düşünülebilir. Peletleme için gerekli olan çekirdeklenme her iki karışımda da gerçekleşmiş, ancak sistemin sürekli olmaması nedeniyle çekirdeklerin büyümesi gerçekleşmemiştir. Endüstriyel ölçekli sistemlerde belirtilen karışımlarla pelet üretimi denenmelidir.
3. %50 ve %40 tufal içeren tufal - manyetit cevheri konsantresi karışımı ve bentonit ile üretilen peletlerin fiziksel ve mekanik özellikleri endüstriyel uygulamalar için yeterli düzeydedir.
4. %50 ve %40 tufal içeren tufal - manyetit cevheri konsantresi karışımı ve bentonit ile üretilen peletlerin fiziksel ve mekanik özellikleri birbirlerine yakın olmakla birlikte, peletleme boyutu ve basma mukavemet değeri için ideal karışımın %40 tufal + % 60 manyetit cevheri konsantresi + %1 bentonit olduğu belirlenmiştir.
5. Karışımlarda artan -1 mm boyutundaki tufal miktarı ile boyut ve mukavemet açısından peletlenebilirliğin azaldığı görülmektedir. Bu da tufalin kullanılan boyutunun peletlenebilirlik için kaba olmasıyla açıklanabilmektedir.
6. Karışımlarda -1 mm boyutundaki tufalin artan oranı ile pişirme sonrasındaki basma mukavemeti değeri azalmaktadır.

7. Deney sonuçları, tufalin pelet üretiminde kullanılarak geri kazanımı için, tufalin çok ince boyutlara öğütülmesine gerek olmadığını ve peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi ile karıştırarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bunun da enerji tüketimi ve verimlilik açısından büyük yarar sağlayacağı açıktır.
8. Yüksek fırına şarj edilen peletlerin indirgeme davranışları önemlidir. Çalışmanın ikinci bölümünde aynı oranlardaki karışımlara kömür ilave edilerek briketler hazırlanmış ve doğrudan indirgenme davranışları incelenmiştir.

6.4.2 İndirgeme deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Çalışmanın ikinci bölümünde, tufal ince boyutlara öğütülmeden -1 mm boyutlarda, peletleme boyutundaki manyetit cevheri konsantresi, bentonit ve indirgeyici olarak kullanılan soma linyit kömürü ile farklı oranlarda karıştırılıp briketlenmesi ile elde edilen briketlerin 1100 °C sıcaklıkta ve farklı sürelerde indirgenerek, tufal ilavesinin indirgenme davranışlarına etkisi incelenmiştir. Deneylerde karışımlarda bulunan %40, 50, 60 ve 70 tufal oranları ve 10, 20, 30 ve 60 indirgeme süreleri parametre olarak seçilmiştir. İndirgenen briketlerin kimyasal analizleriyle %metalizasyon oranları, XRD analizleriyle yapılarındaki fazları belirlenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Demir – çelik tesislerinde katı atık olarak ortaya çıkan tufal, manyetit cevheri konsantresi, bentonit ve indirgeyici olarak ilave edilen kömür ile karıştırılıp briketler elde edilmiş ve bu briketler indirgenerek, endüstriyel açıdan uygun nitelikte doğrudan indirgenmiş demir üretilmiştir.
2. Karışım 1 ile (%60 konsantre, %40 tufal) hazırlanan briketlerin indirgenmesinde %92.02 metalizasyon değerine ulaşılmıştır. Bu metalizasyon değeri çalışılan koşullarda elde edilen en yüksek değerdir.
3. Metalizasyon oranları ile karışım oranları arasında bir ilişki yoktur. En yüksek metalizasyon oranı Karışım 1 (%60 konsantre, %40 tufal) ile %92.02 metalizasyon olarak, En düşük metalizasyon oranı, Karışım 2 (%50 konsantre, %50 tufal) ile %77.75 metalizasyon olarak gerçekleşmiştir. Karışım 3 ve Karışım 4 'ün metalizasyon oranları sıra ile %82.11 ve %87.97'dir.

4. Karışımlarda artan – 1 mm boyutundaki tufal oranının, çalışmanın birinci bölümünde gerçekleştirilen peletleme işleminde olduğu gibi, indirgenebilirlikte de olumsuz etkisi olmadığı, aksine %40 ve %70 oranlarında tufal içeren karışımlarla gerçekleştirilen indirgeme deneylerindeki metalizasyon değerlerinin, birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.
5. İndirgenen tüm tabletlerde, indirgeme işleminin ilk 10 dakikasında indirgenmenin çok hızlı gerçekleştiği, daha sonra yavaşlayarak devam ettiği gözlemlenmiştir.
6. Numunelere uygulanan XRD analizleri, numunede yer alan fazların, demir oksitlerin kademeli indirgenmesine uygun olacak şekilde gerçekleştiği saptanmıştır.
7. Deneylerin gerçekleşmesi için gerekli olan sıcaklığın 1100 °C, indirgeyicinin soma linyit kömürü ve indirgeyici miktarının stokiometrik olarak gerekli karbonun 1.5 katı karbon sağlanacak şekilde seçilmesinin doğru bir tercih olduğu tespit edilmiştir.
8. Sonuçlar, enerji verimliliği açısından tufalin çok ince boyutlara öğütülmemesinin, indirgenme açısından olumsuz bir etki yaratmadığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Minnitt, R. C. A. and Grobler, F.** (1999). The Increasing Role of Direct Reduced Iron in Global Steelmaking, *The Journal of The South Africa Institue of Mining and Metallurgy*.
- [2] **Demir Çelik Sektör Raporu.** (2011). T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi.
- [3] **Demir Çelik Üreticileri Derneği.** (2011). Güncel Özet İstatistikler.
- [4] **Bagatini, M. C., Zymla, V., Osorio, E., Vilela, A. C. F.** (2011). Characterization and Reduction Behavior of Mill Scale, *ISIJ International*, Vol 51, 1072-1079.
- [5] **Midrex Techonologies Inc.** (2011). World Direct Reduciton Statistics.
- [6] **worldsteel Committe on Economic Studies.** (2011). Steel Statistical Yearbook.
- [7] **International Steel Statistics Bureau.** (2011). Global Overview.
- [8] **Yıldız, N.** (2009). Demir Raporu, Türkiye Maden Mühendisleri Odası.
- [9] **D.P.T.** (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu.
- [10] **Url-1** <<http://www.migem.gov.tr>>, İstatistikler, alındığı tarih: 20.04.2012.
- [11] **Önkibar, G.** (2006). *Entegre Demir Çelik Tesisi Tufalinden Doğrudan Redükleme Yöntemi ile Ham Demir Üretimi* (yüksek lisans tezi). SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [12] **Moore, J. J.** (1981). Chemical Metallurgy, Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., London.
- [13] **Martin, M. I., Lopez, F. A., Rabanal M. E. and Torralba J. M.** (2010). Production of Sponge Iron Powder by Reduction of a By-Product the Steelmaking Industry. *PM 2010 World Congress-Water Atomized Powders*.
- [14] **Kazantsev, E. I.** (1977). *Industrial Furnaces, Design and Calculation Reference Book*, Moscow.
- [15] **D.P.T.** (2009). Dokuzuncu Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Enerji Hammaddeleri (Linyit, Taşkömürü, Jeotermal) Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [16] **BP** (2011). Statistical Review of World Energy.
- [17] **T.K.İ** (2010). Stratejik Planlama Koordinasyonu Birimi, Linyit Sektör Raporu, Ankara.
- [18] **Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi** (2010). Enerji Raporu, Ankara.

- [19] **Akçiçek, N.** (2007). *Bilyalı Değirmenlerde Bazı Öğütme Parametrelerinin Modellenmesi ve Optimizasyonu* (yüksek lisans tezi). C.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] **Hacifazlıoğlu, H.** (2009). İnce ve Çok İnce Öğütme İçin Alternatif Değirmen Tiplerinin Tanıtılması, *AKÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 17-30.
- [21] **Arol, A. ve Özbayoğlu, G.** (1971). Demir Cevheri Peletlenmesinde Bentonite Alternatif Bir Bağlayıcının Belirlenmesi, *Türkiye Madencilik ve Bilimsel ve Teknik 2. Kongresi*, Ankara.
- [22] **Kayır, Y. Z.** (2007). Bentonit Nedir?, *Endüstriyel Fırınlar ve Refrakterler Sempozyumu*, Sakarya
- [23] **Şeşen, M. K.** (2012). Demirli Hammaddelerin Aglomerasyonu Ders Notu.
- [24] **Meyer, K.** (1980). *Pelletizing of Iron Ores*. 23-27.
- [25] **Aydın, S., Şeşen M. K., Arısoy, C. F., Solak N.** (2001). Demirli Hammaddelerin İndirgenmesi ve Optik İncelenmesi, İTÜ Melaurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalurji Laboratuvarı Deney Föyleri.
- [26] **Biswas, A. K.** (1991). *Yüksek Fırın Prosesi*. Ereğli Demir Çelik Fabrikaları A.Ş.
- [27] **Şeşen, M. K.** (1986). *Avnik Demir Cevherinden Hazırlanan Peletlerin İndirgenme Davranışlarına Cao, Na₂O ve K₂O' in Etkisi*, (doktora tezi), İTÜ.
- [28] **Spitzer R. H.** (1982). Reduction of Iron Oxide with Carbon Monoxide in an Isothermal Fixed Bed Reactor, Extractive Metallurgy Laboratory Exercises, 49-63, Kentucky.
- [29] **Yunyun, W.** (2012). Effect of Different Parameters on the Direct Reduction Processes of Natural Iron Ores From Uganda, *KTH-School of Industrial Engineering and Management*, Sweden.
- [30] **Şeşen, M. K.** (1998). Metalurjik Süreçlerin Kinetiği, İ.T.Ü. Kimya METalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul
- [31] **Nogueria, A., Mourao, M., Takano, C., Santos, D.** (2010). Effect of Slag Composition on Iron Nuggets Formation from Carbon Composite Pellets. *Materials Research*, Vol. 13.
- [32] **Atsushi, M., Uemura, H., Sakaguchi, T.** (2010). Midrex Processes, Kobel Co. Technology Review, No. 29.
- [33] **Ersundu, A. E.** (2007). *Yerli Demir Cevherlerinin Sünger Demir Üretimine Uygunluğunun Araştırılması*, (yüksek lisans tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] **Url-2** <[http://www.demircelik.com.tr/-1-3206-direkt--indirgeme --proseslerii.html](http://www.demircelik.com.tr/-1-3206-direkt--indirgeme--proseslerii.html)>, alındığı tarih 30.04.2012.
- [35] **Sarıdede M. N.** (2011). Alternatif Demir Çelik Üretim Yöntemleri Ders Notu, Y.T.Ü.
- [36] **Lepinski J. A.** (2001). Iron by Direct Reduciton, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 1-16.

- [37] **Marzinc A.Ş.** (2010). Baca Gazı ve Tufal Geri Kazanımı Tesisi ÇED Raporu, Ankara.
- [38] **Rutherford, S., Kopfle, J.** (2009). Mesabi Nugget: World's First Commercial ITmk3 Plant, AIS Tech.
- [39] **Sharma, T.** (1997). Reduction Double Layered Iron Ore Pellets, *Int. J. Miner Process*, 49, 201-206.
- [40] **Park, J. W., Ahn, J.C. and Song, H.** (2002). Reduction Characteristics of Oily Hot Rolling Mill ssludge by Direct Reduced Iron Method, *Resources, Conservation and Recycling*, 34, 129-140.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Osman Işıkgül

Doğum Yeri ve Tarihi: Karabük, 12.02.1988

E-Posta: osman.isikgul@hotmail.com

Lisans: Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2005-2010)