

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİT CEVHERİ KONSANTRESİNİN KARBOTERMİK
REDÜKSİYONUNA KARBONİZE ÇAY TESİS ATIKLARININ
ETKİSİ**

BAYRAM BOSTANCI
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ÜRETİM ANABİLİM
DALI**

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

ELAĞIĞ-2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİT CEVHERİ KONSANTRESİNİN KARBOTERMİK REDÜKSİYONUNA KARBONİZE
ÇAY TESİS ATIKLARININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAYRAM BOSTANCI
(142130103)

TEZİN ENSTİTÜYE VERİLDİĞİ TARİH: OCAK 2018

TEZİN SAVUNULDUĞU TARİHT: OCAK 2018

TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. MUSTAFA BOYRAZLI



DİĞER JÜRİ ÜYELERİ:

PROF. DR. ZEKİ ÇİZMECİOĞLU



DOÇ. DR. MEHMET DENİZ TURAN



ÖNSÖZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan imkanlarla yapmış olduğum yüksek lisans çalışması esnasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ertan EVİN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım için gerekli imkanların sağlanmasında ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında büyük yardımını gördüğüm tez yöneticisi değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI' ya, çalışmalarım sırasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Elif ARANCI ÖZTÜRK' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında öneri ve destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan arkadaşlarım Öyküm BAŞGÖZ, Eren CİHANGİROĞLU, Umut PARMAKSIZ ve Nadir ŞENGÜL' e teşekkür ederim. Ayrıca her zaman hem maddi hem de manevi olarak yanımda olan, başta annem ve babam olmak üzere ailemin tüm bireylerine ömrümce müteşekkirim.

Bu tez, Fırat Üniversitesi Rektörlüğü bünyesinde bulunan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 23.06.2016 tarihinde başlamış olan ve FÜBAP MF.16.35 kod numarası ve “Manyetit Cevheri Konsantresinin Karbotermik Redüksiyonuna Karbonize Çay Tesis Atıklarının Etkisi” isimli yüksek lisans projesi kapsamında desteklenmiştir. Projede verdiği ekonomik destekten dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSİ

BAYRAM BOSTANCI

ELAZIĞ - 2018

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
KISALTMALAR.....	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2.DEMİR CEVHERLERİ	3
2.1.Demir Cevherinin Oluşum Şekilleri.....	3
2.2.Demir Cevherlerinin Sınıflandırılması ve Başlıca Demir Mineralleri	4
2.3.Dünya ve Türkiye Demir Cevheri Rezervleri.....	5
2.3.1.Dünya Demir Cevheri Rezervleri	5
2.3.2.Türkiye Demir Cevheri Rezervleri	6
3.DEMİR CEVHERLERİNDEN PİK DEMİR ÜRETİMİ	9
3.1.Demir Cevheri Zenginleştirme Yöntemleri	9
4.DEMİR CEVHERLERİNİN TOPAKLAŞTIRMA İŞLEMLERİ.....	11
4.1.Briketleme	11
4.2.Nodülleme	12
4.3.Sinterleme	12
4.4.Peletleme	14

4.4.1.Yaş Pelet Bağlantı Teorileri	15
4.4.2.Peletlerin Sertleştirilme Yöntemleri	17
4.4.3.Peletlerde Aranılan Fiziksel ve Kimyasal Özellikler.....	18
4.4.4.Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi	23
5.YÜKSEK FIRINDA DEMİR CEVHERİ VE KONSANTRELERİNDEN PİK ÜRETİMİ	25
5.1.Yüksek Fırın	25
6.SÜNGER DEMİR (DRI) ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	29
6.1.Sünger Demirin Yapısı	29
6.2.Sünger Demirin Üstünlükleri	30
6.3.Sünger Demir Üretim Yöntemleri	31
6.3.1.Sünger Demir Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	32
6.4.Şaft Fırını Prosesleri	35
6.4.1.HYL Prosesleri	38
6.4.2.Purofer Prosesi.....	39
6.4.3.Akışkan Yatak Prosesleri	40
6.4.4.FIOR Prosesi	40
6.4.5.FINMET Prosesi.....	41
6.4.6.Circored Prosesi.....	41
6.4.7.Circofer Prosesi	42
6.4.8.Demir Karbür Prosesi	42
6.5.Döner Fırın Prosesleri.....	43
6.5.1.SL/RN Prosesi	44

6.5.2.SIIL Prosesi	44
6.5.3.ACCAR/OSIL Prosesi.....	44
6.5.4.CODIR Prosesi	45
6.5.5.DRC Prosesi	46
6.6.Döner Hazneli Fırın Proseslerinde Demir Tanesi Üretimi	47
6.6.1.FASTMET Prosesi	47
6.6.2.ITmk3 Prosesi.....	49
7.DEMİROKSİTLERİN İNDİRGENME REAKSİYONLARININ TERMODİNAMİK İNCELENMESİ	52
7.1.İndirgenme Reaksiyonunun Kinetik İncelenmesi	54
8.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
8.1.Materyal ve Metot	58
8.1.1.Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri.....	59
8.1.2.Çay Tesis Atıkları Üzerinde Yapılan Deneyler.....	62
8.1.3.Briketleme, Peletleme ve Redüksiyon Deneyleri	65
8.2.Deney Sonuçları	70
8.2.1.1200 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar	70
8.2.2.1300 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar	75
8.2.3.1350 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar	88
8.2.4.1400 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar	101
8.2.5.1450 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar	114
9.GENEL SONUÇLAR.....	133
10.KAYNAKLAR.....	134

ÖZGEÇMİŞ	140
-----------------------	------------



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Demir üretiminde kullanılan demir mineralleri (a)Hematit, (b)Manyetit, (c) Götit, (d) Limonit.....	4
Şekil 3.1. Demir cevherlerine uygulanan önışlemlerin sistematik diyagramı.....	10
Şekil 4.1. Briketleme işleminde kullanılan kalıp ve üretilen briketler.....	12
Şekil 4.2. Sinterleme işleminde kullanılan ızgara, üretilen sinter ve sinterleme işlemine beslenen malzemelerle birlikte temsili görüntü.....	13
Şekil 4.3. Peletleme işleminde kullanılan disk ve üretilen peletler.....	15
Şekil 4.4. Kompozit pelet üretim akım şeması.....	24
Şekil 5.1. Yüksek fırının şematik gösterimi.....	26
Şekil 5.2. Bir yüksek fırında reaksiyon ve sıcaklık zonlarının şematik gösterilmesi.....	27
Şekil 5.3. Bir yüksek fırın ve yan tesisleri. (1-sinter, 2-kok, 3-asansör, 4-besleme girişi, 5-kok tabakası, 6-cevher ve flaks sinter/pelet tabakası, 7-sıcak hava (≈ 1200 °C), 8-cüruf alımı, 9-pik demir alımı, 10-cüruf arabası, 11-pik demir için torpido arabası, 12-toz tutucu (siklon), 13-sıcak hava).....	28
Şekil 6.1. Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri.....	30
Şekil 6.2. Midrex' de gerçekleşen reaksiyonlar.....	36
Şekil 6.3. Sıcak briketlenmiş demir (HBI).....	37
Şekil 6.4. HYL II prosesi akış şeması.....	38
Şekil 6.5. Purofer prosesi akış şeması.....	39
Şekil 6.6. FIOR Prosesi akış şeması.....	40
Şekil 6.7. FINMET prosesi akış şeması.....	41
Şekil 6.8. Demir karbür prosesi akış şeması.....	42
Şekil 6.9. Döner fırının şematik gösterimi.....	43
Şekil 6.10. ACCAR/OSIL Prosesi akış şeması.....	45

Şekil 6.11. CODIR Prosesi akış şeması	46
Şekil 6.12. DRC Prosesi akış şeması.....	47
Şekil 6.13. Döner hazneli fırın içinde pelet seviyesi ve yakıcıların durumu.....	48
Şekil 6.14. Döner hazneli fırın şematik gösterimi.....	49
Şekil 6.15. Peletlerin redüksiyon akış şeması	50
Şekil 7.1. Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı.	53
Şekil 7.2. Demir oksit redüksiyonunun mekanizması.	55
Şekil 7.3. Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada $f = 1 - \exp[-3,53 \cdot 10^8 \cdot \exp(29338,4/T)]$ eşitliğine göre reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu	56
Şekil 7.4. Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, hematit, grafit ve çimento içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu.....	57
Şekil 7.5. Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri	57
Şekil 8.1. İşlem akış sırasına göre kullanılan ekipmanlar.	58
Şekil 8.2. -75+45µm boyutundaki konsantrenin optik mikroskop görüntüsü (16*31,5x büyütme oranı).....	60
Şekil 8.3. Cevherin XRD analizi.	60
Şekil 8.4. Konsantrenin XRD analizi.	61
Şekil 8.5. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan metal pota ölçüleri ve görüntüsü.	63
Şekil 8.6. 400-800 °C sıcaklık ve 30-2160 dakika süreyle karbonize edilmiş numunedeki karbon içeriği.....	64
Şekil 8.7. 400-800 °C sıcaklık ve 30-2160 dakika süreyle karbonize edilmiş numunedeki kükürt içeriği.	64
Şekil 8.8. Briketleme işlemlerinde kullanılan metal kalıp.	66

Şekil 8.9. Basma mukavemeti ölçüm cihazı.....	66
Şekil 8.10. Yapılan deneysel çalışmaların akış diyagramı.....	69
Şekil 8.11. S1, S2 ve S3 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.....	71
Şekil 8.12. S1 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	72
Şekil 8.13. S2 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	73
Şekil 8.14. S3 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	74
Şekil 8.15. S4, S5 ve S6 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.....	76
Şekil 8.16. S4 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	77
Şekil 8.17. S5 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	78
Şekil 8.18. S6 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	79
Şekil 8.19. S7, S8 ve S9 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.....	80
Şekil 8.20. S7 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	81
Şekil 8.21. S8 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	82

Şekil 8.22. S9 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	83
Şekil 8.23. S10, S11 ve S12 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	84
Şekil 8.24. S10 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	85
Şekil 8.25. S11 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	86
Şekil 8.26. S12 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	87
Şekil 8.27. S13, S14 ve S15 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	89
Şekil 8.28. S13 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	90
Şekil 8.29. S14 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	91
Şekil 8.30. S15 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	92
Şekil 8.31. S16, S17 ve S18 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	93
Şekil 8.32. S16 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	94

Şekil 8.33. S17 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	95
Şekil 8.34. S18 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	96
Şekil 8.35. S19, S20 ve S21 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	97
Şekil 8.36. S19 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	98
Şekil 8.37. S20 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	99
Şekil 8.38. S21 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	100
Şekil 8.39. S22, S23 ve S24 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	102
Şekil 8.40. S22 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	103
Şekil 8.41. S23 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	104
Şekil 8.42. S24 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	105
Şekil 8.43. S25, S26 ve S27 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	106

Şekil 8.44. S25 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	107
Şekil 8.45. S26 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	108
Şekil 8.46. S27 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	109
Şekil 8.47. S28, S29 ve S30 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	110
Şekil 8.48. S28 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	111
Şekil 8.49. S29 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	112
Şekil 8.50. S30 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	113
Şekil 8.51. S31, S32 ve S33 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	115
Şekil 8.52. S31 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	116
Şekil 8.53. S32 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	117
Şekil 8.54. S33 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	118

Şekil 8.55. S34, S35 ve S36 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	119
Şekil 8.56. S34 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	120
Şekil 8.57. S35 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	121
Şekil 8.58. S36 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	122
Şekil 8.59. S37, S38 ve S39 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.	123
Şekil 8.60. S37 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	124
Şekil 8.61. S38 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	125
Şekil 8.62. S39 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.	126
Şekil 8.63. Demir tanesi üretim aşamasında gerçekleşen olaylar ve demirin karbürizasyonu.	128
Şekil 8.64. Stokiyometrik oran 0,5 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi.	129
Şekil 8.65. Stokiyometrik oran 1 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi.	129
Şekil 8.66. Stokiyometrik oran 2 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi.	130

Şekil 8.67. $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 0,5 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri. 130

Şekil 8.68. $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 1 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri. 131

Şekil 8.69. $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 2 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri. 131



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Demir cevheri içindeki önemli mineraller	3
Çizelge 2.2. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri	5
Çizelge 2.3. Dünya demir cevheri rezervleri 10 ⁶ ton.....	6
Çizelge 2.4. Türkiye Potansiyel demir cevheri rezervi	7
Çizelge 6.1. Farklı yöntemlerle üretilen sünger demirlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri	30
Çizelge 6.2. Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması	32
Çizelge 6.3. Bazı sünger demir üretim yöntemlerinin avantajları.....	34
Çizelge 6.4. Midrex yöntemi ile üretilen Direk redüklenmiş demir (DRI) ve sıcak briketlenmiş demirin (HBI) kimyasal ve fiziksel özellikleri	37
Çizelge 8.1. Elazığ-Keban-Yukarıçakmak köyü cevheri zenginleştirme öncesi ICP Analizi.	61
Çizelge 8.2. Elazığ-Keban-Yukarıçakmak köyü cevheri zenginleştirme sonrası (konsantre) ICP Analizi.	61
Çizelge 8.3. % 3 ve % 6 CMC ilave edilerek üretilen briketlerin farklı sıcaklıklarda 120 dakika kurutulmaları sonucu elde edilen mukavemet değerleri.	67
Çizelge 8.4. 1300 °C’ de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.	75
Çizelge 8.5. 1350 °C’ de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.	88
Çizelge 8.6. 1400 °C’ de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.	101
Çizelge 8.7. 1450 °C’ de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.	114
Çizelge 8.8. Elde edilen demir tanesi kimyasal analizinin yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir analizleri ile karşılaştırılması.....	127

ÖZET

Manyetit cevheri konsantresinin karbotermik redüksiyonuna karbonize çay tesis atıklarının etkisi konulu bu tez çalışmasında Elazığ-Keban yöresinden temin edilen demir cevheri ve Rize-Çaykur tesislerinden temin edilen çay atıkları kullanılarak demir tanesi elde edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, Rize-Çaykur tesislerinden temin edilen çay tesis atıklarının karbonizasyonu gerçekleştirilmiş ve % 49,15 C, % 0,39 S içeren çay tesis atıklarının 800 °C’ de 1440 dakika işleme tabi tutulması sonucu % 94,68 C ve % 0,03 S içeren karbonize ürün elde edilmiştir. Bu ürünün ısı değeri ise 8823 cal/gr olarak ölçülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında soğukta sertleşen kompozit pelet üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda bağlayıcı olarak % 60’ lık melas çözeltisinden % 10 melas kullanılarak üretilen peletlerin 150 °C sıcaklıkta 180 dakika kurutma işlemine tabi tutulması sonucu mukavemet bakımından en uygun değer 360 N/pelet olarak elde edildiği görülmüştür.

Çalışmanın son aşamasında, $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 1/2, 1 ve 2 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numuneleri 1200, 1300, 1350, 1400 ve 1450 °C’ de, 5, 10 ve 15 dakika redüksiyon ve ergitme işlemine tabi tutuldu. 1200 °C sıcaklıkta elde edilen ürünün % 81-86 Fe içerdiği ve DRI olduğu belirlendi. 1300 ve 1350 °C sıcaklıkta yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerde Fe ve C’ nun yanı sıra Ca, Al ve Si’ da bulunduğu, metal-cüruf ayırımının tam olarak gerçekleşmediği ve elde edilen ürünün TDRI özelliğinde olduğu belirlendi. 1400 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde büyük oranda demir tanesi elde edildiği görülmüş ve yapılan analizlerde, cüruf-metal ayırımı neredeyse tam olarak gerçekleşmiş ve metalik demir oranı % 96,30 değerine kadar çıktığı görülmüştür.

1450 °C’ de yapılan deneylerde, cüruf ve demir tanesi birbirlerinden tamamen ayrılmışlardır. Elde edilen demir taneleri çakıl taşı benzeri yapıda ve yüksek görünür yoğunlukta üretilmişlerdir. Fe/C=3/8 alınarak üretilen peletlerin 1450 °C sıcaklıkta, 15 dakika işlem görmesi sonucu elde edilen demir tanesinde Fe⁰, % 97,10 Fe olarak ölçülmüştür.

SUMMARY

THE EFFECT OF CARBONISED TEA WASTE PLANTS ON THE CARBOTHERMIC REDUCTION OF MAGNETITE ORE CONCENTRATE

In this thesis study on the effect of carbonized tea plant wastes on carbothermic reduction of magnetite ore concentrate, it was aimed to obtain iron grains by using iron ore obtained from Elazığ Keban and tea wastes obtained from Rize-Çaykur facilities.

In the first phase of the work, the carbonization of the tea plant wastes obtained from the Rize-Çaykur facilities was carried out. Carbonized products containing 49,15% C, 0,39% S were treated with 1440 minutes at 800 °C, resulting in 94,68% C and 0.03% S carbonized product. The calorific value of this product is 8823 cal/g as measured.

In the second phase of the work, cold curing composite pellet production was carried out. As a result, it was found that the most suitable value of the pellets produced by using 10% molasses of 60% molasses solution as a binder was 180 N/pellet as a result of drying for 180 minutes at 150 °C.

At the final stage of the work, the composite pellet samples prepared as $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$, and stoichiometric ratios of 1/2, 1 and 2 were subjected to reduction and melting for 5, 10 and 15 minutes at 1200, 1300, 1350, 1400 and 1450 °C.

It was determined that the product obtained at 1200 °C temperature contained 81-86% Fe and was DRI. Experiments carried out at 1300 and 1350 °C revealed that the samples obtained were Fe, FeO and C as well as Ca, Al and Si, that the metal-slag separation was not complete and that the obtained product had a TDRI property. Experiments carried out at 1400 °C showed that large amounts of iron grains were obtained, and in the analyzes made, the slag-metal separation was almost complete and the metallic iron content reached 96.30%.

In experiments at 1450 °C, the slag and iron particles were completely separated from each other. Obtained iron granules were produced in pebble-like structure and high visible density. The pellets produced from Fe/C = 3/8 were treated at 1450 °C for 15 minutes and the metallic iron was measured as 97.10% Fe.

KISALTMALAR

ITmk3	: Yüksek Fırın Pik Demirine Alternatif Demir Tanesi Üretim Teknolojisi
RHF	: Döner Hazneli Fırın
EAF	: Elektrik Ark Fırını
BOF	: Bazık Oksijen Fırını
CBP	: Soğuk Bağlı Pelet
HBI	: Sıcak Biriketlenmiş Demir
DRI	: Direk Redüklenmiş Demir
TDRI	: Geçişli Direk Redüklenmiş Demir
CMC	: Sodyum Karboksi Metil Selüloz
PTC	: Pelet Teknoloji Kuruluşu
STO	: Stokiyometri
B.O	: Bazıklık Oranı

1. GİRİŞ

Demir ve çeliğin üstün mekanik özellikleri ile vazgeçilmez malzeme oluşundan dolayı demir-çelik sektörü gün geçtikçe gelişimini sürdürmektedir. Demir yer kabuğunda alüminyumdan sonra en çok bulunan ikinci metal olduğu halde mekanik özelliklerinin üstün olmasından dolayı en çok kullanılan metaldir. Günümüzde % 25 ve üzeri demir ihtiva eden demir yatakları ekonomik olarak işletilebilir kabul edilmektedir [1].

Dünyada demir içeren 300' ün üzerinde mineral olmasına rağmen demir cevheri olarak kabul edilen mineraller manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), siderit (FeCO_3) ve pirit (FeS_2)' dir [1].

Demir cevherlerinin nihai ürün olan pik veya çeliğe dönüştürülmesinde kullanılan bir izabe fırını olan yüksek fırında kullanılan şarj malzemelerinden birisi de pelettir. Pelet kullanım oranı tesisten tesise değişmekte olup bu değer Ereğli Demir Çelik Tesislerinde ki yüksek fırınlarda yaklaşık % 40 oranındadır.

Dünyanın medeniyet tarihinde yeni bir devir açan demir, yurdumuzun çok eskiden tanıdığı madenlerin başında gelmektedir. Demirin Asya' dan Mezopotamya, Mısır, Kıbrıs, Roma yolu ile Avrupa' ya geçtiğini tarih bize belgeleriyle ve açıkça göstermektedir. Milattan 16 yüzyıl evvel Maraş' ın kuzeyindeki Firmîs ve Kartal demir yataklarını işleten ve Anadolu' da demir sanayini kuran Etiler' e ait tarihi bir etüdde şu satırları okuyoruz. “Küçük Asya' nın büyük serveti maden ve sanayi idi. Etiler harp ganimetleri ile yaşayan bir millet değildi. Anadolu' da ki cevher yatakları sayesinde geniş ölçüde maden ve bilhassa demir müstahsili idiler. Büyük Eti imparatorluğunun devamlı olarak artan gelir kaynağı demir sanayidir. Küçük Asya demir hususunda çok zengin olup pek eski zamanlarda bunu kıymetli bir maden olarak piyasaya arz ederdi.”

Boğazköy civarında bulunan Etiler' e ait tuğla yığınlarında ise Mısır firavunlarından birinin Eti Krallarına mektup yazarak kendisine demir gönderilmesini rica ettiği okunmuştur. Metallerin eritilmesi işi milattan 1000 sene evvel bilhassa Truva şehrinde gelişmişti. Bu tarihte Krai «Hiram» Kudüs' teki meşhur mabedi inşa etmesi için Hazreti Süleyman' a maden eritmesini bilen bazı ustalar göndermiştir.

XIV. yüzyılda Timurlenk ordularına nal ve kılıç yetiştiren Divriği demir yatakları olmuştur. Kanuni Süleyman devrinde Türk ordularının ardında ileri bir demir sanayi bulunduğu Evliya Çelebi seyahatnamesinde yazılıdır [2].

Genel olarak, yüksek fırın şarjı içinde % 10-15' den fazla toz cevher istenmediğinden, madenlerden istihsal edilen ve iri cevhere katılmayan tozlar, ya atılmakta veya bir aglomerasyon yöntemi uygulanarak iri parçalar haline getirilmektedir [3].

Türkiye, Dünya demir-çelik üretiminde ilk 10 üretici arasındadır. Türkiye’deki 32 milyon ton olan ham çelik üretim kapasitesinin yaklaşık % 21’i Erdemir, Kardemir ve İsdemir gibi entegre tesislerde, % 79’u ise elektrik ark ocaklı tesislerde üretilmektedir. Elektrik ark ocaklarında yapılan demir-çelik üretiminde hammadde olarak kullanılan demir hurdasının alternatifi olan ve doğrudan indirgeme ile elde edilen sünger demirin üretim yöntemleri, bu geliştirilen yöntemlerden bir kısmını oluşturmaktadır. Sünger demirin yarı mamul olarak demir-çelik sektörüne getirdiği bu farklı yaklaşım, hurdanın fiyat ve kalite yönünden olumsuzluklarının önemli bir kısmını ortadan kaldırmaktadır. Diğer taraftan sünger demirin içerisinde bulunan gang mineralleri, izabede cürufu arttırdığından ve sünger demirden daha ileri kalitede yüksek fırınsız pik üretim teknolojisi arayışları, yeni teknolojilerin doğmasına sebep olmuştur.

Çay atığı, çay fabrikalarında üretimin çeşitli aşamalarında ayrılarak biriken çay çöpleri, lifler ve çay tozu karışımından oluşan odunsu bir maddedir. Ülkemizde özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde üretimi yapılan siyah çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık olarak 150-200 bin ton çay atığı çıkmaktadır. Bu miktar, çay yapraklarının standartlara uymayan hasadı sonucu daha da artmaktadır. Oldukça büyük bir potansiyele sahip olan çay atığı herhangi bir şekilde değerlendirilemediği gibi yakılması ve çürümeye terk edilerek yok edilmesi nedeniyle de çevresel problemlere sebep olmaktadır.

Bu çalışmada ülkemizin ihtiyaçları göz önüne alınarak laboratuvar şartlarında, manyetit cevheri konsantresinin redüksiyonuna karbonize edilmiş çay tesisi atıklarının etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların birinci aşamasında, Elazığ-Keban-Yukarıçakmak köyünde bulunan yaklaşık % 50 Fe tenörlü manyetit cevheri, serbestleşme tane boyutuna bağlı olarak, manyetik ayırıcıda zenginleştirilerek % 67,29 Fe tenörlü konsantre elde edilmiştir. İkinci aşamada, Karadeniz bölgesi ÇAYKUR tesislerinden temin edilen çay tesis atıklarının, farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki aşamalarda, bu karbonize ürün, manyetit cevheri konsantresi, organik bir bağlayıcı ve katkı (flaks) maddeleriyle birlikte harmanlanarak kompozit pelet üretimi gerçekleştirilmiş, kurutulan bu kompozit peletlerin (soğukta sertleştirilmiş pelet) yüksek sıcaklıklarda (1200-1450 °C’de) işleme tabi tutularak demir tanesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. DEMİR CEVHERLERİ

2.1. Demir Cevherinin Oluşum Şekilleri

Demir cevheri rezervlerinin % 80' i sedimanter kökenli olup, % 20' si ise (manyetit gibi) magmatik kökenlidir. Tipik olarak, bir yatak ekonomik işletilebilirliğe sahip olması için en az % 25 demir içermelidir [4]. Cevher yataklarının adlandırılmasında önemli kriter fiziksel görünümleridir. Buna göre, katmanlı, masif, artık, yan kayaç, şeklinde adlandırılabilirler.

Demir oluşumları kırıntı sedimanlar veya demir minerallerince doldurulmuş yataklar, kimyasal kayaçlar olabilir. Kayaçların içine uyumsuz bir şekilde gömülmüş düzensiz şekildeki demir cevheri yatakları masif yataklar olarak adlandırılır. Siderit, limonit ve hematit karbonatlı kayaçlar içine yerleşmesi ve asidik magmatik kayaçlar arasında oluşan manyetit gibi yataklanmalar masif yataklardır. Demir doğada çoğunlukla yüksek konsantrasyonlarda ve oksitli demir yataklarından temin edilir. Demir cevheri içindeki önemli mineraller çizelge 2.1' de gösterilmektedir [5].

Çizelge 2.1. Demir cevheri içindeki önemli mineraller [5].

Mineral	Kimyasal Formül	Yoğunluk (g/cm ³)
Demir	Fe	7,88
Manyetit	Fe ₃ O ₄	5,2
Hematit	Fe ₂ O ₃	5,2-5,3
Limonit	FeOOH	4-4,3
Siderit	FeCO ₃	3,7-3,9
Pirit	FeS ₂	5,0-5,2
Pirotit	FeS	4,6
Kalkopirit	CuFeS ₂	4,1-4,3
Apatit	Ca ₅ F(PO ₄) ₃	3,2
Vivionit	Fe(PO ₄) ₂ •8H ₂ O	2,6-2,77
Kuvars	SiO ₂	22,65
Ortoklaz	KAlSi ₃ O ₈	2,55
Plajiyoklaz	NaAlSi ₃ O ₈ / CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2,6-2,8
Kaolinit	Al ₄ (OH) ₈ SiO ₁₀	2,6
Muskovit	KAl ₂ (OH,F) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	2,6-2,8
Pirolusit	MnO ₂	5
Kalsit	CaCO ₃	2,6-2,8
İlmenit	FeTiO ₃	4,5-5

2.2. Demir Cevherlerinin Sınıflandırılması ve Başlıca Demir Mineralleri

Demir üretiminde en önemli olan demir mineralleri, hematit, manyetit ve limonittir. Sideritin kullanım alanı sınırlı olmakla beraber, pirit ve şamosit ise demir üretiminde pek fazla kullanılmamaktadır [5].

Hematitin çok az su içeren türleri hidrohematit olarak adlandırılmaktadır. İlmenit, götit, manyetit ve burnotit gibi minerallerden özellikle kiraz kırmızısı rengi, yüksek sertliği ve manyetik özelliği olmayışı ile ayrılır. Ekonomik öneme sahip hematit yataklarının çoğunluğu sedimanter yataklarda metasomatik oluşumlarla ilişkilidir [6].

Kimyasal bileşimi yaklaşık % 72 Fe ve % 28 O₂ olan manyetit ise, benzeri olan götit, kromit gibi minerallerden kuvvetli manyetik özelliğiyle ayrılır. 580 °C' nin üzerinde manyetik özelliği kaybolur. Bazı demir minerallerinin görüntüleri şekil 2.1' de, kimyasal formülleri ve yoğunlukları ise çizelge 2.2' de belirtilmiştir [1,5,6].



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.1. Demir üretiminde kullanılan demir mineralleri (a)Hematit, (b)Manyetit, (c) Götit, (d) Limonit [3].

Çizelge 2.2. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri [5].

Mineral Adı	Kimyasal Formül	Yoğunluk	Sertlik	Renk	Çizgi Rengi	Manyetik Özellik	Sınıfı
Manyetit	Fe ₃ O ₄	4,9-5,2	5,6-6	Demir siyahı	Siyah, metalik parlaklıkta	Kuvvetli manyetik	Oksitli
Hematit	Fe ₂ O ₃	4,9-5,9	6,5	İri kristalleri demir siyahı, toz hali açık kırmızı	Kiraz kırmızısı	Yok	Oksitli
Limonit	Fe ₂ O ₃ •3H ₂ O	4,0-4,3	5-5,5	Kahverengi, sarı	Kahveden sarıya	Yok	Hidroksitli
Siderit	FeCO ₃	3,7-3,9	4-4,5	Sarımsı beyazdan siyaha		Yok	Karbonatlı
Götit	Fe ³⁺ O(OH)	3,8	5-5,5	Kahverengi, sarımsı kahve, açık sarı	Sarımsı kahve	Yok	Hidroksitli
Pirit	FeS ₂	4,9-5,2	6-6,5	Açık piriç sarısı	Siyah	Para manyetik ısıtılınca manyetik özellik kazanır	Sülfürlü
İlmenit	FeTiO ₃	4,0-7,2	5-6	Demir siyahı çelik grisi	Siyah kahve		

2.3. Dünya ve Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

2.3.1. Dünya Demir Cevheri Rezervleri

En önemli çelik üretici ülkeler, demir cevheri ihtiyaçlarını birkaç ülkeden temin etmektedirler [5,7]. Çizelge 2.3’ de dünya demir cevheri rezervleri ve % Fe içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya demir cevheri rezervleri 10⁶ ton [5,8].

Ülkeler	Tüvenan		Ülkeler	Tüvenan	
	Rezerv	Baz Rezerv		Rezerv	Baz rezerv
Ukrayna	30.000	50.000	ABD	6.900	15.000
Rusya	25.000	56.000	İsveç	3.500	7.800
Çin	21.000	50.000	Kanada	1.700	3.900
Avustralya	18.000	40.000	Güney Afrika	1.000	2.300
Hindistan	13.400	16.200	Moritanya	700	1.500
Kazakistan	8.300	19.000	Diğer Ülkeler	12.900	38.000
Brezilya	7.600	19.000	DÜNYA TOPLAMI	150 000	320.000

2.3.2. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

Türkiye’ de üretilen demir cevherleri, Karabük, İskenderun ve Ereğli’ de kurulmuş üç entegre demir cevheri tesislerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde çeşitli bölgelerde demir cevheri yatakları olmasına rağmen, bu yatakların birçoğu işletmeye elverişli boyutlarda değildir. Entegre demir-çelik fabrikalarında kullanılabilecek özellikteki demir cevheri rezervleri Sivas, Erzincan, Kayseri, Ankara, Adana, Malatya, Kırşehir ve Balıkesir bölgelerinde yer almaktadır. Tüm cevherleşme türlerinde manyetit, apatit ve aktinolit ana minarolojik bileşimi oluşturmaktadır [6]. Türkiye potansiyel demir cevheri rezervleri çizelge 2.4’ de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye Potansiyel demir cevheri rezervi [9].

YATAK ADI	İLİ VE İLÇESİ	GÖRÜNÜR	MUHTEMEL +MÜMKÜN	TOPLAM	%Fe	AÇIKLAMA
Sultandere	Afyon-Çay	-	465	465	50,40	Dekapaj sorunu
Pınarbaşı	Adıyaman-Çelikhan	-	31 000	31 000	28,56	(P ₂ O ₅) sorunu
Kuşçayı	Çanakkale-Merkez	-	430	430	35,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂) sorunu
Örendüzü	İçel-Gülpınar	-	11 000	11 000	35,00	Dekapaj sorunu ve düşük tenör
Hortuna	İzmir-Torbalı	-	2 000	2 000	45,80	(As) sorunu
Nergele	K.Maraş-Elbistan	-	4 000	4 000	52,00	(As) sorunu
Cakkak dere	K.Maraş-Elbistan	-	1 200	1 200	40,00	SiO ₂ sorunu
Payas	Hatay-İskenderun	6 000	62 000	68 000	35,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂) sorunu
Katsal	Hatay-Kırıkhan	2 000	4 000	6 000	33,76	(Al ₂ O ₃ - SiO ₂ veTiO ₂)- düşük tenör sorunu
Cabbardağı	G.Antep-İslahiye	-	10 000	10 000	30,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂) -düşük tenör sorunu
Korudağ	G.Antep-İslahiye	-	80 000	80 000	30,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂)-düşük tenör sorunu
Küreci	Kütahya-Emet	20	620	640	42,00	SiO ₂ sorunu
Çatak	Kütahya-Emet	-	1 900	1 900	50,00	S sorunu
Karaağıl	Kütahya-Emet	-	2 000	2 000	48,80	PbS ve Zn sorunu
Güncek	Kütahya-Simav	-	140	140	40,00	Dekapaj sorunu
Dişbudak	Sivas-Divriği	-	300	300	41,41	SiO ₂ ve dekapaj sorunu
Kızıldağ	Sivas-Divriği	-	240	240	28,50	S ve SiO ₂ -düşük tenör sorunu
Kurudere	Sivas-Divriği	20	100	120	50,00	S sorunu
Yellice	Sivas-Divriği		125 000	125 000	19,00	Düşük tenör
Uzunkuyu	Yozgat-Sarıkaya		6 600	6 600	14,20	Dekapaj ve düşük tenör sorunu

Atkayası	Yozgat-Sarıkaya		380	380	22,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Karabacak	Yozgat-Sarıkaya		4 500	4 500	30,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Yılanpınar	Yozgat-Sorgun		30 000	30 000	20,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Battallar	Yozgat-Sorgun		13 000	13 000	20,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
İnüstü	Yozgat-Sorgun		42 000	42 000	20,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Karaçam	Eskişehir-Sivrihisar	400	1 750	2 150	45,00	Ni-As sorunu
Toplam			435 125	443 565	23,98	

3. DEMİR CEVHERLERİNDEN PİK DEMİR ÜRETİMİ

Maden yatağından çıkarılan demir cevherleri uygun kimyasal bileşime sahip olması durumunda sadece tane boyu özellikleri ayarlanarak ocaktan üretildiği şekilde yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabilir. Demir içeriği düşük olan ve/veya empürite içeren cevherler, demir içeriğini % 63' e kadar arttırmak, empüriteleri azaltmak ve ürünlerin fiziksel koşullarını kontrol etmek için genelde cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulup daha sonra sinter ya da pelet yapıldıktan sonra kullanılmaktadır [2].

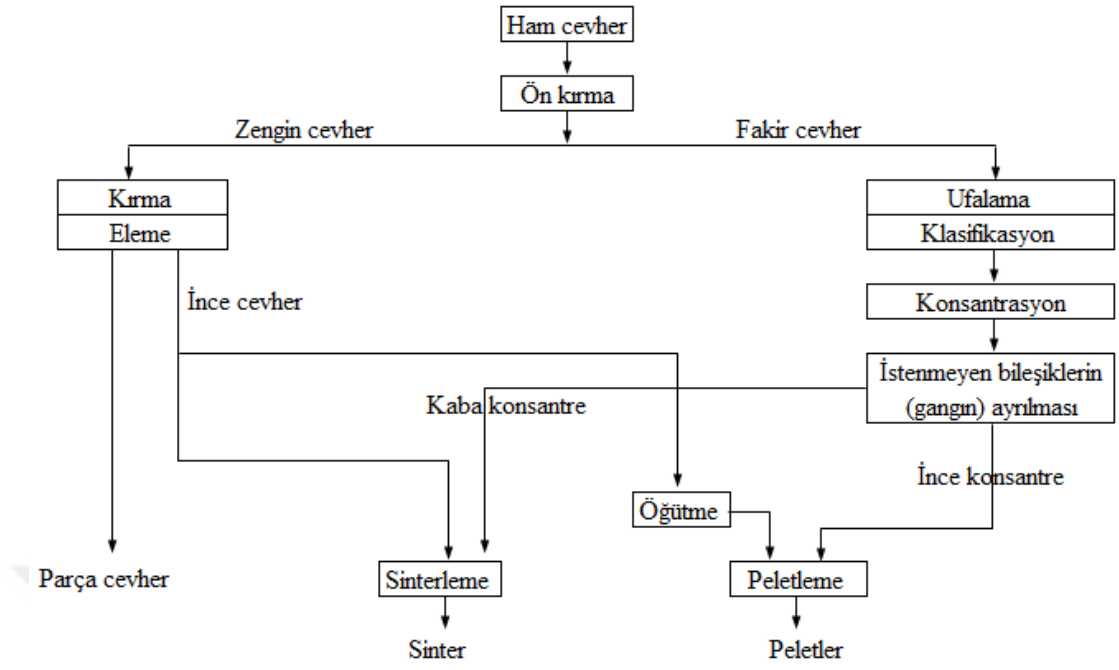
3.1. Demir Cevheri Zenginleştirme Yöntemleri

İzabeye elverişli olabilmesi için demir cevherlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekir. Aranılan fiziksel özellikler daha çok cevher tanelerinin boyut ve mukavemetleri ile kimyasal özellikler ise Fe, P ve alkali içerikleriyle ilgilidir. Ülkemizdeki cevherlerin tenörlerinin düşük olması nedeniyle cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulması zorunludur. Şekil 3.1' de sinterleme ve peletleme işlemlerine kadar olan cevher hazırlama kademelerinin genel bir akım şeması verilmektedir [2].

Zenginleştirmede gang miktarı düşürülür. Ancak demir cevherlerinin neredeyse tamamında gang asidiktir, fazla miktarda silika içerir. Cevher içindeki zararlı bileşenler, sülfür, alkali, vanadyum, bakır, krom, arsenik, fosfat ve titanyum olup, bunlar hem metalurjik işlemleri zorlaştırmakta, hem de demir ve çeliğin kalitesini düşürmektedir.

Cevher hazırlama metotları, kırma ve öğütme, yıkama, filtrasyon, sınıflandırma, boyutlandırma, gravite konsantrasyon, manyetik ayırma, flotasyon ve peletleme, sinterleme, briketleme ve nodüllemeye oluşan aglomerasyon işlemlerini içermektedir [4].

Demir cevherlerinin konsantrasyonu genel olarak demir cevheri ve gang arasındaki fiziksel farklılıklara dayanır. Flotasyon ve elektrokimyasal konsantrasyonda fizikokimyasal özelliklerdeki farklılıklar ön plana çıkar. Flotasyon reaktiflerinin pahalı olması nedeniyle son zamanlarda birçok işletme gravite ayırma ve manyetik jigleme metotlarının geliştirilerek demir cevherlerinde uygulanması yolunu tercih etmektedir [10,11].



Şekil 3.1. Demir cevherlerine uygulanan işlemlerin sistematik diyagramı [2,5].

4. DEMİR CEVHERLERİNİN TOPAKLAŞTIRMA İŞLEMLERİ

Toz demir cevherlerini ve çeşitli cevher hazırlama yöntemleriyle zenginleştirilmiş demir cevherleri konsantrelerini yüksek fırınlarda kullanılabilecek hale getirme işlemlerine genel olarak “topaklaştırma (aglomerasyon)” adı verilir. Yüksek fırın için besleme, yüksek hızda üniform olarak gaz akışına izin veren geçirgen bir malzeme olmalıdır. Toz haline getirilmiş demir cevheri konsantreleri hem geçirgenlik açısından olumsuzluklar oluşturduğundan, hem de yüksek gaz akışı esnasında ince tanelerin toz olarak olası taşınması açısından üretim olarak uygun değildir. Bu nedenle toz haline getirilmiş cevher, toz olarak fırının dışına atılıp malzemenin azalmaması, redüklenme hızının yüksek olması, fırın şarjının geçirimsizliğinin artırılması gibi nedenlerle, daha büyük partiküller halinde topaklaştırılması gerekir [2,12].

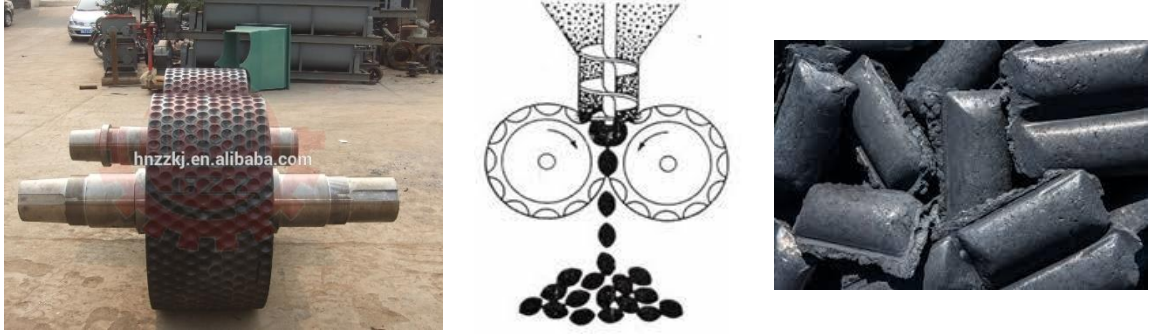
Topakların oluşabilmesi için katı madde tanecikleri arasında bağ kuvvetleri etkili olmalıdır. Topaklaştırmada bağ mekanizmaları;

- Katı hal köprüleri,
- Serbest hareketli olmayan adhezyon ve kohezyon kuvvetleri,
- Serbest hareketli sıvı yüzeylerinde sınır alanı kuvvetleri ve kapiler basıncı,
- Katı madde parçacıkları arasındaki çekim kuvvetleri şeklindedir.

Demir cevherlerine uygulanan topaklaştırma işlemleri; briketleme, nodülleme, vakum ekstürüzyonla şekillendirme, sinterleme ve peletleme olarak sıralanabilir. Günümüzde, demir cevheri ve konsantrelerine uygulanan topaklaştırma yöntemlerinden sinterleme ve peletleme en çok kullanılan iki yöntemdir [12].

4.1. Briketleme

Briketleme, partiküller arasındaki temas noktasında ergime oluşması için ya basınç sırasında ya da sonrasında, ısıtma ve bir kalıbın içinde konsantrenin basınçla sıkıştırılması prensibine dayanır. Briketlerin basınçla şekillenmesi esnasında tüketilen enerji, briketlerin yüzeylerinin aşınması gibi nedenlerle diğer aglomerasyon türlerinden daha pahalı olan briketleme işlemi bağlayıcıya gereksinim olmaksızın yeterince yumuşak olan tanelerin mekanik deformasyonla birbirlerine bağlanması şeklinde yapılmaktadır (şekil 4.1) [2,13].



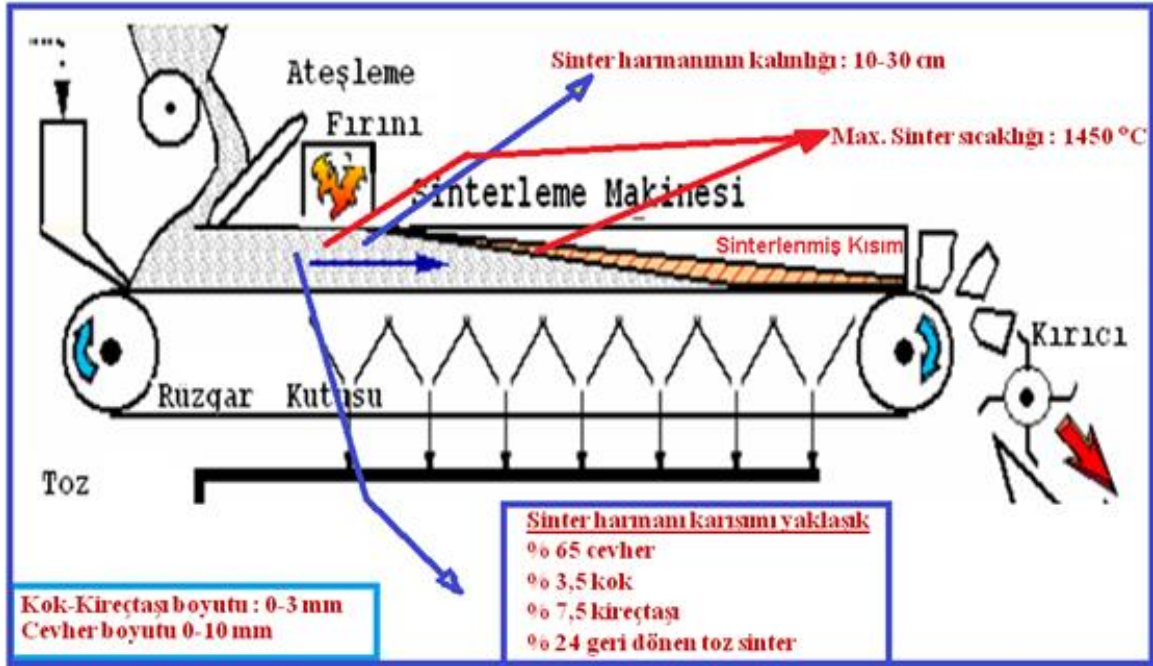
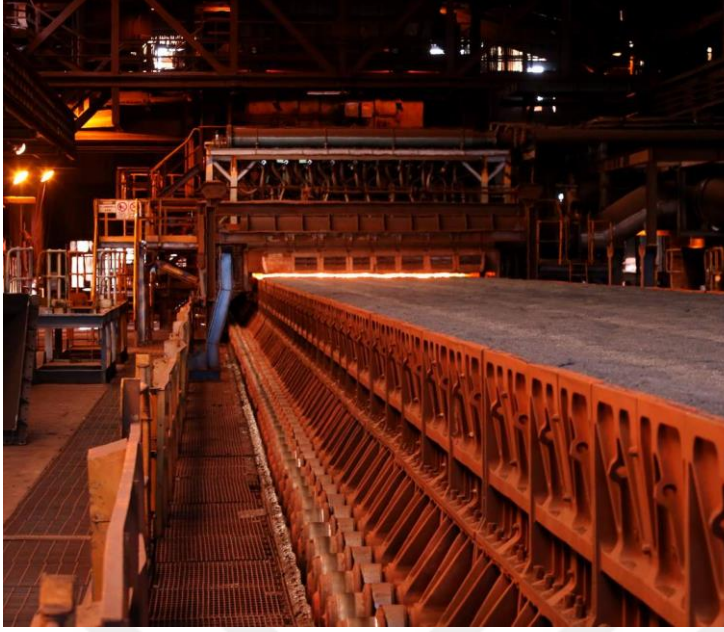
Şekil 4.1. Briketleme işleminde kullanılan kalıp ve üretilen briketler [14,15].

4.2. Nodülleme

Nodülleme, demirli malzemelerin döner bir fırına şarj edilmesi ve ergimeye başladığı noktaya kadar ısıtılmasıyla yapılmaktadır. Nodüller, şarj fırının içinde karıştırılırken kısmen ergiyen tanelerin sıvılaşmış kısmı ile birbirlerine bağlanmaları sonucunda oluşmaktadır. Bu işlemin besleme malının tane boyutu, nodüllerin yüksek gerilimi, ve neme karşı duyarsız olma gibi birkaç avantaja sahip olmasının yanı sıra, yüksek yakıt tüketimi, operasyonun kontrolündeki zorluklar üniform olmayan nodül boyutları ve yüksek fırında zayıf nodül redükleneabilirliği gibi dezavantajları vardır [13,16].

4.3. Sinterleme

19. yüzyılda metal endüstrisinde kesikli bir işlem olarak ortaya çıkan sinterleme demir cevherlerinin yanı sıra bakır ve kurşun cevherleri içinde kullanılmıştır. Sinterleme toz cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Bu şekilde yapılan topaklama işlemi sonucunda büyük, sert ve gözenekli parçalar elde edilir (şekil 4.2) [2,17-19].



Şekil 4.2. Sinterleme işleminde kullanılan ızgara, üretilen sinter ve sinterleme işlemine beslenen malzemelerle birlikte temsili görüntü [17-19].

Parça demir cevheri, yüksek fırına belirli bir tane iriliğinde verilir. Bu nedenle iri parçalar kırılır ve bu kırma işlemi esnasında belirli oranlarda tozlanmalar olur. Bunun yanı sıra taşıma, doldurma, boşaltma esnasında da sinterlenmesi gerekli ince cevher tozu meydana gelir. Bu bakımdan hemen hemen her entegre demir çelik tesisinde bir de sinterleme tesisi bulunmaktadır [20,21].

Sinterleme için demir cevheri tozuna (0-8 mm) gerekli katkı maddeleri ($\text{CaO}+\text{MgO}$) ve kok tozu ilave edilmekte ve karışım tromel ve betonyer tipi bir karıştırıcıya verilmektedir. Karıştırıcıda katı komponentlerin iyice karışmasının yanı sıra toz halindeki çok ince taneciklerin topaklanması da sağlanmaktadır. Bu nedenle karıştırıcıya belirli oranda nem de verilmektedir.

Karıştırıcıda iyice karışıp topaklanan malzemeler, bantlar vasıtasıyla sinterleme fırınına gider. Bu fırın genellikle döner ızgaralı olup bont fırın tipindedir. Izgara üzerine önce 10-20 mm kalınlığında ince sinter verilir. Böylelikle, hem ızgara açıklıklarının kapanması sağlanır hem de ızgaralar yüksek sıcaklıktan korunur. Izgara üzerine yüklenen malzeme ateşleme başlığı altından geçerken karışım içindeki kok ateşlenir ve yanmaya başlar. Izgara ilerledikçe üstten verilen hava vasıtasıyla yanma alt kısma doğru ilerler. Yanma zonunda sıcaklık, 1300-1400 °C' ye kadar çıkmaktadır. Bu sıcaklık nedeniyle, cevher ve katkı maddeleri, sıcaklıkla parçalanarak içeriklerini kaybetmekte ve taneler arasında sinter bağları kurulmaktadır. Sıcaklıkla parçalanan içeriklerden bir kısmı kükürt gibi yüksek fırında istenmeyen içeriklerdir. Bunun yanı sıra bu maddelerin çıkması sonucu sinter gözenekliliği artmakta ve cevherin reaksiyon özelliği yükselmektedir.

Döner ızgaralı fırının sonuna doğru sinterleme işlemi tamamlanmaktadır. Sinter fırını terk ettikten sonra kırma ve eleme işlemine tabii tutulmaktadır. Çok ince kısımlar (6 mm altı) sinterlemeye tekrar gönderilirken 6-20 mm arası boyut aralığındaki malzemenin bir kısmı ızgara altlığı olarak kullanılmaktadır [2,19-21].

4.4. Peletleme

Dünya üzerinde bulunan yüksek kaliteli cevherlerdeki azalma, yüksek tenörlü cevherlerin neredeyse tükenmiş olması ve düşük tenörlü cevherlerin içindeki demirin miktarını arttırmanın gerekliliği, bir takım cevher zenginleştirme işlemlerinin yapılmasını gerekli kılmıştır. Cevherlerin öğütülmesi, elenmesi ve zenginleştirilmesi ile indirgenme için ideal şartlar elde edilemez. Bu işlemlerin yanında cevherlerin bir topaklaştırma tekniğine tabi tutulmaları gerekir [12].

Özellikle toz cevherlerin taşınmasının zorluğu ve taşınırken ki kayıplar peletlemenin önemini arttırmıştır. Ayrıca demir cevherinin toz haldeyken yüksek fırına beslenmesi hemen hemen imkânsızdır, zira yüksek fırının verimli çalışabilmesini sağlayan gözeneklerin ve hava üfleme deliklerinin tıkanmasına sebep olur. Bütün bu sebeplerden dolayı demir cevherinin üretim için fırına verilmesinden önce peletlenmesi gerekir.

Peletleme (şekil 4.3), uygun şartlarda üretilerek toz haline getirilmiş demir cevherinin su ve uygun bağlayıcılarla da karıştırılarak, döner tabla ya da bir kesik koni içerisinde merkezkaç kuvvetinin etkisiyle topaklaştırılması işlemidir. Pelet, yüksek fırına beslenecek ve direk redüksiyona uygun olacak şekilde oluşturulmalıdır [2,3].



Şekil 4.3. Peletleme işleminde kullanılan disk ve üretilen peletler [19,22].

Sinter ham karışımının meydana getirilmesinde cevherin 6-8 mm büyüklüğüne kadar kırılması icap ederken, cevherin veya konsantrelerin peletlenebilmeleri için tane büyüklüklerinin, % 50-80' inin 0,045 mm' nin altında olması gerekir. Elde edilecek peletlerin boyutları tablanın eğimi, dönme hızı, ilave edilen su ve suyun tablaya verildiği yerle doğrudan orantılıdır. Bu sebeple pelet boyutlarının kontrol altında tutulması bu söylenenlerin kontrol altında tutulmasıyla mümkündür [2,23].

Yaş pelet uygulamalarında su, demir cevherine içindeki nem oranı % 10 olacak şekilde katılır ve içerisine belli oranında bağlayıcı ve aynı zamanda kireçtaşı, olivin ve dolomit gibi flaks maddeleri de katılarak mikserlerde karıştırılır ve homojen bir yapı elde edilir. Sonrasında ise pelet makinelerinde peletlenerek pişirilir ve kuru mukavemet kazandırılır [3].

4.4.1. Yaş Pelet Bağlantı Teorileri

Peletlerin topaklanıp bilye şeklini alması suyun yüzey gerilimi ve parçaların birbirine çarpması sonucundandır. Başlangıçta su eklenerek ufak bir pelet çekirdeği oluşturulur. Bu

çekirdek büyür, bilye şeklini alarak pelet halini alır. Disk döndürülmeye başladığı andan itibaren taneler sürekli olarak birbirine çarparlar ve yüzeylerinde bulunan suyun etkisiyle aralarında bağ kuvvetleri oluşmaya başlar ve birbirlerine bağlanırlar. Burada taneleri bir arada tutan kuvvet, suyun ortaya çıkardığı kapiler kuvvettir. Bu sayede yuvarlak küreler haline gelmiş taneler bir arada durur. Taneler arası boşluklar ne kadar suyla dolarsa o kadar iyidir, ancak belirli bir noktadan sonra peleti daha da ıslatmak pelet içindeki taneleri daha da itmeye sebep olur, bu da mukavemeti düşürür bu sebeple suyun belli bir oranda tutulması önemlidir [3].

Peleti oluşturan taneciklerin arasındaki boşluklarda bulunan suyun basıncı tanelerin daha yoğun kütle haline gelmesini sağlayacak basınca sahiptir. Sıkıştırma kuvveti, tanelerin ufaklığı ile doğru orantılıdır. Suyun yapıştırma özelliği boşluk çapının düşmesi ile artar ve daha sonra boyutun düşmesi ile azalır. Ortalama su miktarını bulmak çok önemlidir. Çünkü az miktardaki su, boşluklara hava girmesine, çok fazla su da yapıştırıcı özelliğinin tahribine sebep olur. Ortalama su miktarı % 5-10 arasındadır [12].

Peletlerin porozite ve yoğunluğu büyük ölçüde peletleme tablasındaki mekanik kuvvetlere bağlıdır. Bu kuvvetler peletin, tablanın alt kısmına düşmesiyle ortaya çıkar ve bu sebeple tabla çapına ve eğim açısına bağlıdır. Peletin düşme yüksekliği eğimin düşürülmesiyle azaltılabilir. Fakat bu durumda işlem süresi artar. Bir pelet tarafından tablanın kenarına çarpmada harcanan kuvvet onun kütlesi ile doğru orantılıdır [12].

Peletlerin farklı özelliklerinin tahmini için birçok pelet kalite modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerde pelet özellikleri, peletlenen partiküllerin fiziksel karakteristiklerine, sıvı fazın yüzey gerilimi ve viskozitesine ve bağlayıcının bağ kuvvetine bağlı oldukları farz edilmiştir.

Yaş gerilim kuvveti, bir peletin yaş kırılma kuvvetidir. Neme doyurulmuş aglomeraların gerilim kuvveti için Rumpf aşağıdaki formülün uygulanabileceğini göstermiştir [13].

$$\sigma_t = C \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{\frac{\gamma}{d}} \cos \theta \quad (4.1)$$

Burada;

σ_t : Bir aglomeranın sürdürülebilir gerilme mukavemeti

C : Sabit

d : Aglomere içindeki tanelerin ortalama partikül boyutu

ε : Porozite

γ : Yüzey gerilimini temsil etmektedir.

Peletlerin kurutma ve ısıtma esnasında bozulup bozulmayacağını önceden bilmek için yaş kürelerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Isıtma esnasında peletlerin zayıflığı termal kavlamadan dolayıdır. Termal kavlama, akışkan buharlaşmasının neden olduğu peletin en dış tabakasının pul pul dökülmesinden peletin iç kısmında basınç artışının olduğu yerdir. Termal kavlamının aşağıdaki şekilde formülize edilebileceği belirtilmektedir [13].

$$\Delta p = K \frac{\eta}{d^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} Lv \quad (4.2)$$

Burada;

Δp : Aynı tane boyutuna sahip kürelerin poroz bir sisteminden geçen akışkanın akmasından sonuçlanan basınç düşmesi

K : Kozeny Karman sabiti

η : Sıvı fazın viskozitesi

d : Tane yarıçapı

ε : Porozite

L : Aglomere derinliği

v : Akışkanın akma hızı (kurutma hızı) olarak alınmaktadır.

Pelet kurutulur kurutulmaz artık söz konusu mukavemet parametresi kuru mukavemettir. Kuru mukavemet pelet içindeki tane morfolojisi ve kullanılan bağlayıcı türünün bir fonksiyonu olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [13].

$$\sigma_t = C \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{H}{d^2} \quad (4.3)$$

Burada;

ε : Porozite

σ_t : Bir aglomerenin sürdürülebilir gerilme mukavemeti

C : Sabit

H : Partüküller arası köprülerin ortalama mukavemeti

D : Aglomera içindeki tanelerin ortalama partikül boyutu olarak alınır.

4.4.2. Peletlerin Sertleştirilme Yöntemleri

Geleneksel pelet üretiminde, pişirme işlemi yaş pelet üretimini izler. Pişirme oksitleyici şartlar altında yapılır. Peletlerin pişirilmesi; kurutma, ön ısıtma ve pişirme, soğutma kademelerinden meydana gelir.

Soğukta sertleşen pelet üretiminde ise daha düşük sıcaklıklarda 100-300 °C' de peletlere kurutma işlemi uygulanır. Bu kurutma işlemi ile toz cevherin topaklaşması sırasında bağlayıcı ile toz cevherin birbirine bağlanması için kullanılan suyun uzaklaştırılması

amaçlanır. Düşük sıcaklıklarda kurutma işlemi ile yüksek mukavemet sağlamak için soğukta sertleşebilen pelet uygulamasında bağlayıcının cinsi önemlidir.

İsveç’ te geliştirilen Grancold yönteminde çimentolu yaş peletler sertleşme sırasında bağlayıcısız kuru, ince malzeme içerisine gömülür ve 24-36 saat bekletilir. Daha sonra elenerek hazır peletler ayrılır. Alınan peletler depolanma ve taşınma sırasında sertleşmelerini bitirirler.

Bunun yanında, karbonat bağ prosesi (kalker ile karıştırmak ve basınç altında CO₂ atmosferinde 120-150 °C’ de sertleştirmek), korozyon bağlayıcı prosesi (Corrosion bonding process) (demir parçalarının ve sodyum klorat ilavesi), zift ve katranlı otoklav bağlama ve Cobo yöntemi (Cold Bound) (İzabe tesislerinin atık tozları kireçle karıştırılarak otoklavda 200-220 °C’ de sertleştirilir) gibi çeşitli sertleştirme yöntemleri de mevcuttur [12].

4.4.3. Peletlerde Aranılan Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

- **Kimyasal Bileşim**

Peletler maliyet açısından demir cevherleri ile kıyaslanabilmeleri için daha üstün özelliklere sahip olmalıdırlar. Bunun manası daha az empürüte ve daha fazla demir içeriğinin olmasıdır [12].

- **Hava Etkilerine Dayanıklılık**

Peletler üretimlerinden tüketimlerine kadar geçen sürede hava ile temas halindedirler. Bu sebeple peletlerin rutubet kapmaları ve donmaları kullanılma özelliklerinin bozulmasına sebep olur [12].

- **Boyut**

Pelet boyutu, ısı ve kütle transferini etkileyen faktörlerdendir. Pelet içerisindeki demir cevheri partiküllerinin sinterlenmesi pelet çapından etkilenir. Geniş çaplı peletlerde peletin merkez kısmına kadar tam olarak ve yeterince sinterlenmesi zordur. Çünkü pelet çapı oksijenin porlar vasıtasıyla difüzyonunu da engeller. Daha küçük çaplı peletlerde ise kuruma ve sinterlenme ve kimyasal reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşir. Bundan dolayı üretilen peletler öyle bir tane büyüklüğüne sahip olmalıdır ki % 85’ i (ağırlıkça) 8 ile 15 mm arasında % 5 veya daha azı -5 mm olmalıdır. Modern uygulamalarda optimum pelet boyutunun 12,5 mm ve boyut aralığının ise -16+9,5 mm olması istenir [12].

- **Demir Cevherinin Ortalama Partikül Çapı**

Demir cevherinin ortalama partikül çapı partikül yüzey alanını belirlediğinden reaksiyonların hızını çok kuvvetli bir şekilde etkiler. Tane çapı ne kadar küçük olursa

partiküller arası sinterleme de o kadar iyi olacaktır. Bundan dolayı peletleme öncesi pelet kekini oluşturan demir cevherinin çok ince öğütülmesi avantajlıdır. Fakat partikülleri çok ince öğütmenin hem öğütme maliyetini artıracak ve hem de topaklanma için gereken su miktarını artıracak belirtilmektedir [12].

- **Mukavemet**

Gerek taşıma esnasında gerekse daha önemli olarak yüksek fırına yükleme esnasında ve yüklendikten sonra peletler, kırılma ve ufalanmaya karşı dayanıklı olmalıdırlar [12].

- **Porozite**

Peletlerin porozitesi, peletlerin yaş halde iken içerdikleri nem oranı ile orantılı olup ayrıca yüksek sıcaklıkta yapılan termal ısı işlem geçmişi ile de yakından ilişkilidir. Peletler gerek su buharı gibi kurutma sırasında ortaya çıkan veya oksijen gibi sinterleme esnasında difüzyonuna ihtiyaç duyulan gazların peletin iç bölgelerine doğru ya da dışarıya doğru hareketini sağlayacak miktarda optimize edilmelidir. İstenenden düşük orandaki porozite peletin kurutma ve pişme kademelerinde pelet içinde su buharı birikmesine ve buhar basıncı artışı sonucunda peletin çatlayıp dağılmasına kadar varan olumsuzluklara sebep olmaktadır.

Yüksek fırında kullanılacak peletlerde iyi bir redüklenme için % 22-30 civarında porozite olması gerekir [12].

- **Redüklenabilirlik**

Peletler genellikle sintere göre oldukça çabuk redüklenir. Ancak son yıllarda önem kazanan kendinden flakslı (self-fluxed) peletler; cürufun bir bağlayıcı olarak bulunması, pişirme sırasında boyutsal küçülme ve mikroporozitenin azalmasına sebep olduğundan normal asidik peletlerden daha yavaş redüklenir. Peletlerde redüklenebilirliği ölçmek için birçok test geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanlardan biri olan Gakushin testinde yeterli kalitede peletler minimum % 60 redüklenmelidirler.

- **Yüksek Fırın Şartlarına Dayanıklılık**

Demir cevheri aglomerelerinin mukavemeti; indirgenme esnasında cüruf fazının yumuşaması, bağlama fazının parçalanması, cüruf fazı üzerine redüksiyonun etkisi, indirgenmenin başlangıç kademesinde demir oksitlerin dağılması, wüstit ve demirin plastisitesi ve redüksiyonun son kademesinde aşırı şişmenin sebep olduğu dağılma gibi sebepler ile azalır.

Peletlerin yüksek fırında mukavemetlerinin azalmasını, yumuşamasını ve şişmesini ölçmek için geliştirilen testler vardır. Bunlardan Chiba düşük sıcaklık parçalanma testine -1 mm % 3' ten az olmalı, Burghaldt testinde % 80 indirgendiğinde basınç düşmesi 20 mm su basıncını aşmamalı ve şişme maksimum % 20 olmalıdır [12].

- **Aşınma Direnci**

Pişmiş peletlerde mukavemetin diğer bir göstergesi mukavemet, (tambur) indeksi ve toz (aşınma) indeksidir. İyi pişmiş peletler için ASTM prosedürüne göre tambur indeksinin, (+6,3 mm) % 92-97, aşınma indeksinin ise (595 mikron) % 2,5-5,0 olması gereklidir [24].

- **Peletleme İşleminde Kullanılan Bağlayıcı Maddeler**

Bağlayıcılar, demir cevherini peletlemede çok önemli iki işlevi yerine getirir: Bağlayıcı nemli cevherleri plastik yapar, böylece kontrollü bir oranda büyüyen çekirdekleri iyi şekillendirilmiş pelet haline getirir.

Kurutma esnasında, bağlayıcı, parçacıkları, aglomeralar içinde birlikte tutar; su ayrılır ve taneleri birlikte sinterlemek için pelet yeterince ısıtılana kadar onları bağlamaya devam eder.

Yaş peletlerin kurutulması işleminde pelet bünyesindeki rutubet buharlaşır. Ancak peletin sertleşmesini sağlayan pelet bağları oluşmadan peletteki bünye suyu buharlaşacağından kuru peletin bu süre içinde dağılmaması gerekmektedir. Bunun için peletlerde bağlayıcı olarak kullanılan katkı maddeleri; hem pelet üretimi sırasında serbest suyu kontrol eder ve hem de kuru peletin dağılmasını önleyici rol oynar [13].

- **Çimentolu Bağlayıcılar**

Killer ve birçok organik bağlayıcıdan farklı olarak, çimento esaslı bağlayıcılar su ile kimyasal olarak tepkimeye girerek sert, hidratlı bir çimento oluştururlar. Sertleşmiş bir çimento hala hidratasyon suyunu içerdiğinden, bağlanma eylemleri tersine çeviremez. Sonuç olarak, çimento ıslanıp sertleştirildiğinde, kurutulduktan sonra parçalanırsa, yeniden ısıtıldığında sertleştirilemez. Birçok çimento kalsiyum bileşiklerini temel alır ve sonuç olarak çimentoyla bağlı peletler kolayca kendinden flakslı hale getirilebilir. Çimento esaslı bağlayıcıların en büyük dezavantajı, peleti tamamen sertleştirmek için, genellikle birkaç saatlik bir süre gerektirmesidir [13].

- **Çimento**

En bariz çimentolu bağlayıcı, partikülleri birbirine bağlayan katı, çimentolaşma fazı oluşturmak üzere su ile tepkimeye giren sıradan portland çimentosudur. Sıradan Tip 1 portland çimentosunun tipik bileşimi, çimentonun amacına bağlı olarak yaklaşık, % 67 CaO, % 22 SiO₂, % 5 Al₂O₃, % 3 Fe₂O₃ ve çeşitli diğer bileşenlerdir. Bu maddenin çoğu alite (Ca₃SiO₅), belite (Ca₂SiO₄), alüminat (Ca₃Al₂O₆) ve ferrit (Ca₂AlFeO₅), az miktarda alkali sülfatlar ve kalsiyum oksit gibi diğer fazlar ile birlikte dört ana faz içindedir. Tipik portland çimentolarına ek olarak, ilgi çekici olabilecek kalsiyum alüminatlı çimentolar da vardır. Bu çimentolar, % 0.4' den daha az SiO₂ ihtiva edecek şekilde üretilebilir ve bu nedenle, bunların kullanımı sonrası, bağlayıcı tarafından pelete verilen silika miktarını en aza indirir. Kalsiyum alüminatlı çimentolar, portland çimentosunun 28 günde pelete verdiği mukavemeti, yalnızca birkaç saat içinde verir, 24 saat içinde ise portland çimentosunun 28 günde ulaştığı mukavemete ulaşabilir. Seri bir şekilde ilave edilecek hidratlı kireç ile daha da sertleştirilebilirler. Kalsiyum alüminatla yapılan bazı çalışmalarda konsantrenin uygun pelet

haline gelmesi için yüksek miktarda suya ihtiyaç olduğu bulunmuştur. Küçük peletlerde uygun bir bağlayıcıyken, pelet boyutu büyüdükçe özelliklerinin bozulduğu görülmüştür [13].

- **Puzolanik Malzemeler**

Puzolanik malzeme, çimentoya benzer bir malzeme oluşturmak üzere kireç veya diğer alkalilerle reaksiyona giren bir malzemedir. Puzolanik malzemeler arasında, ince bölünmüş silikat ve alüminosilikat camları bulunur; en kolay erişilebilir puzolan türü, kömürün yanmasıyla üretilen uçucu küldür (baca tozu). Uçucu külün büyük bir kısmı çimento katkısı ve dolgu malzemesi olarak kullanılır. Bununla birlikte, kayda değer bir miktarda uçucu külün, hala büyük bir maliyetle depolama alanlarına atıldığı ve hiçbir fayda sağlanmadığı da tespit edilmiştir. Bunun nedeni, birçok uçucu külün halihazırda geliştirilmiş olan uçucu kül piyasaları için uygun olmayan kompozisyonlara sahip olması ve bu yüzden kullanımlarının zor olmasıdır.

Özellikle, akışkan yataklı yanıcılar tarafından üretilen küllerin bir pazarları yoktur, çünkü bileşimleri “geleneksel” uçucu kül olmaktan çok farklıdırlar. Yüksek sülfat içeriği betonun gecikmeli olarak genişlemesine ve çatlamasına neden olur, bu da inşaatta kabul edilemez olur. Yüksek karbonlu uçucu küllerde genellikle piyasaya sürülmez, çünkü içerdikleri karbon, betona katılan havayı çeken kimyasallarla etkileşime girer. Demir cevheri peletleri için bağlayıcı olarak uçucu küllerin kullanılması, uçucu küller için çimento katkılarından önemli ölçüde farklı gerekliliklere ve halihazırda pazarlanamayan birçok külün kullanılmasına yönelik bir araç sağlayabilecek önemli bir farklı uygulamadır. Uçucu küller basit homojen malzemelerse, yüksek saflıkta alüminosilikat uçucu külü ve su arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir (Çimento kimyası gösterimini kullanarak burada $C=CaO$; $A=Al_2O_3$; $S=SiO_2$; $H=H_2O$; $S'=SO_3$ z =sayısal değişken olmak üzere).



Bu özel tepkime ile üretilen ürünler amorf bir kalsiyum silikat hidrat jeli (C-S-H) ve gehlenit hidrattır (C_2ASH_8). Bununla birlikte, uçucu küller basit homojen malzemeler değildirler. Kalsiyum alüminyum hidrat (C_4AH_{19}), ettringit ($C_3A_3C_3H_{32}$) ve kalsiyum monosulfoalüminat hidrat ($C_3A.CS.H_{12}$) da dahil olmak üzere en önemli fazlarla gerçek uçucu küller ile birlikte diğer çeşitli safhalar da oluşur; oluştuktan sonra bağlayıcı olarak davranırlar. Bu reaksiyonların hızları, bileşim, uçucu kül karakteristikleri, sıcaklık, sertleştirme hızlandırıcı veya geciktiricilerde dahil olmak üzere birçok faktöre bağlıdır. Puzolanik uçucu küller, bir puzolanik reaksiyona girmek için tamamlayıcı bir alkali ilavesini gerektiren sınıf F, çimentolu materyal gibi davranabilmek için yeterince alkali içeren (genellikle CaO halinde) sınıf C şeklinde ASTM tarafından sınıflandırılmışlardır. ASTM, sınıflandırma sistemi, akışkan yataklı uçucu küller veya yüksek karbonlu uçucu külleri içermezken, bu küller, kalsiyum içeriğine bağlı olarak puzolanik davranışlarında benzer şekilde değişime uğrarlar. Akışkan yataklı fırınlara ait uçucu küller çok yüksek bir kalsiyum içeriğine sahiptir ve ilave CaO ya ihtiyaç duymazlar, ancak birçok yüksek karbonlu uçucu kül, bağlanma özellikleri sergilemeden önce ilave CaO ya ihtiyaç duyarlar.

Uçucu kül, manyetit içerisine eklenmeden önce su ile söndürüldüğünde, kurutulmuş peletlerde elde edilen sonuçlar söndürülmemiş külle elde edilen sonuçlara çok benzerdir. Ancak kurutulmuş peletlerin mukavemeti uçucu küle kalsiyum klorür ilavesiyle önemli ölçüde arttırılabilir.

Kalsiyum klorür, uçucu külün daha etkili bir bağlayıcı haline gelmesi için uçucu kül içindeki sertleştirme reaksiyonlarında hızlandırıcı olarak görev yapar. Yüksek fırın cürufklarının geri kazanılması için yapılan çalışmalarda, peletleme işlemlerinin bazılarında uçucu külün pelet mukavemeti açısından bentonite nazaran daha üstün olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin, cürufta uçucu kül ile puzolanik reaksiyona giren reaktif kalsiyum bileşiklerinin varlığıdır. Reaktif kalsiyumun bentonit üzerinde herhangi bir faydalı etkisi yoktur. Akışkan yataklı fırına ait uçucu külü, suyla reaksiyona giren susuz kireç (CaO) içerir ve ilave kalsiyum bileşiklerine ihtiyaç duymadan doğrudan bir pelet bağlayıcısı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, eğer bu susuz CaO peletler kurutulmadan veya pişirilmeden önce tamamen hidrasyon yapılmazsa, kireç genişleyecek ve pelet çatlamasına neden olacaktır. Bu problem, uçucu külün manyetite eklenmeden önce “söndürmek” için su ilavesi yapılarak engellenebilir.

Daha iyi bir çözüm, kurutulmuş peletlerin mukavemetini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda peletlerin pişirmeye bağlı olarak çatlamasını önleyen uçucu küle kalsiyum klorür eklemektir. Uçucu külün karbon içeriğinin peletleme işlemi üzerindeki etkileri, farklı karbon içeriğine sahip birkaç uçucu kül karışımlarında % 11.11’ e kadar geniş bir aralıkta incelenmiş, külün karbon içeriği arttıkça, 105 °C’ de kurutulan peletlerin mukavemetinde hafif bir artış olmuştur. 1200 °C’ de pişirme sonrası mukavemet bakımından çok düşük değişimlerin olduğu gözlenmiştir [13].

Bu demir cevheri peletleme işlemlerinde % 11.11’ e kadar yüksek karbon içeriğine sahip uçucu küllerin kullanılabileceğini göstermektedir. Pelet sinterleme esnasında karbonun yanması ısıtma değeri sağlar ve bu nedenle bağlayıcı olarak yüksek karbonlu küllerin kullanılması sinterleme işlemi için yakıt gereksinimlerini biraz azaltacaktır.

- **Kalsiyum Oksit**

Hidrate kireçtaşı, su ile karıştırılıp kuruma ve yeniden kristallenmeye bırakıldığında çimento içerisinde sertleşecektir. Kalsiyum oksitin pelet bağlayıcısı olarak kullanımının pek çok avantajları vardır;

- Nihai ürüne silika katkısında bulunmaz.
- Pelet yüksek fırında redüklendiğinde bir flaks olarak görev yapar ve peletin performansını geliştirir.
- Kireç üretimi için uygun olan kireç taşı yatakları yaygın ve kolayca erişilebildiğinden kolaylıkla temin edilebilir.

- **Kısmen Organik Çimentolar**

Sertleşmek için birbirleriyle reaksiyona giren inorganik ve organik materyallerin bir kombinasyonundan oluşan birkaç çeşit bağlayıcı türü vardır. Bunun en yaygın örneği, birçok cevherin aglomerasyonu için güvenilir bir bağlayıcı olan kireç ve melasın kombinasyonudur. Melasın kirece oranı tipik olarak 2:1 ile 4:1 arasındadır ve belirli bir uygulama için kesin oran, deneyle belirlenebilir. Bağlayıcıyı sertleştiren reaksiyon, yüksek sıcaklıklarda yavaşlayan kalsiyum sukratın üretilmesidir ve bu nedenle peletlerin sertleşmesi ortam sıcaklığında gerçekleşmelidir. Bu bağlayıcı kullanılarak üretilen peletler başlangıçta oldukça zayıf, ancak yaklaşık 1 saat içinde tam mukavemete erişirler [13].

4.4.4. Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi

Soğukta sertleşen pelet üretiminin yöntemi de aynen pişirilerek sertleştirilen pelet üretimi şeklindedir. Buradaki tek fark bağlayıcı seçimidir, çünkü pelet pişirilmeden yalnızca kurutularak kullanılacağından bağlayıcı, bentonit, illit gibi bağlayıcı etkisini sıcaklıkla yitirmeyen türden ve bağlayıcılık özelliği kuvvetli olan tiplerden seçilmelidir. Soğukta sertleşen pelet üretiminde kullanılan bağlayıcı türlerine örnek olarak nişasta çeşitleri, reçineler, melas gibi türler gösterilebilir [12,13].

Kurutma işlemi ile pelet bünyesindeki su buharlaştırma etkisiyle bünyeden uzaklaştırılır. Suyun oluşturduğu kapiler kuvvetin etkisi yitirildiğinden taneleri bir arada tutan yegane kuvvet bağlayıcının oluşturduğu kuvvettir.

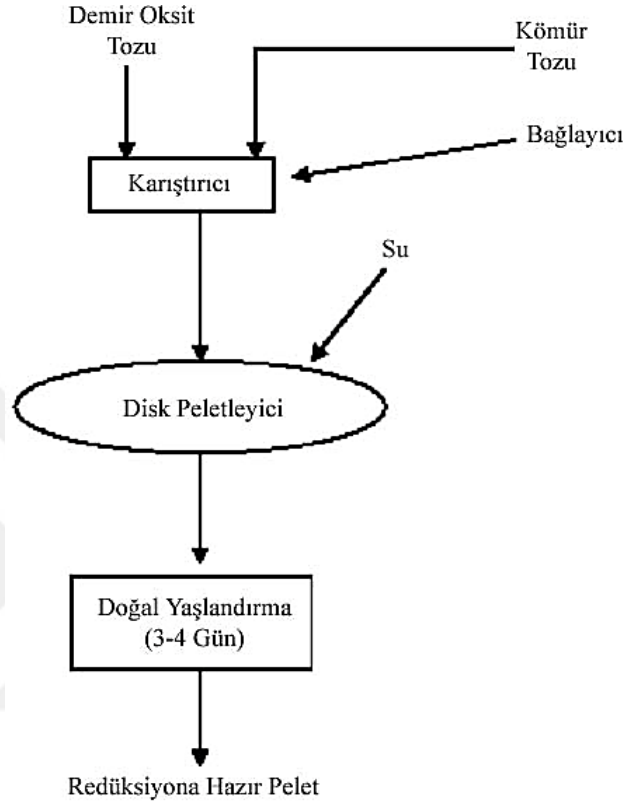
Soğuk bağlı pelet (CBP) direkt redüklenme prosesinin hem bir başlangıç hammaddesi olarak ve hem de Direk redüklenmiş demir (DRI)' in verimliliğinin artırılması ve enerji tüketimini azaltmak için dünyada pek çok ülkede geliştirilmiş ve endüstriyel bazda uygulamaya konulmuştur.

- **Soğuk Bağlı Peletlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

Genellikle soğuk bağlı peletler 250-300 N/Pelet basınç dayanımına, 7-10 kere/1 m düşme dayanımına, % 98' in üzerinde aşınma direncine (+3 mm) sahiptir. Soğuk bağlı peletlerin porozitesi % 21-23 arasındadır. Soğuk bağlı peletler her ne kadar diğerine göre daha düşük mekanik dayanıma sahip olsalar bile indirgenme davranışları oksitli ortamda pişirilen peletlere oranla daha üstündür. Soğuk bağlı peletlerin mükemmel indirgenebilmeleri yüksek porozite oranlarına bağlıdır [12]. Ayrıca organik bağlayıcılar tarafından pelete verilen karbon peletlerin indirgenebilirliklerini hızlandırır. Buna ilaveten soğuk bağlı peletlerden elde edilen indirgenme ürünlerinin toplam demir içeriği; aynı cevherin bentonit kullanılarak oksijenli ortamda pişirilerek elde edilen peletlerinkinden her zaman fazladır. Çünkü indirgenme esnasında bentonitin uçucu maddeleri peletin içerisinde kalırken organik bağlayıcıları bünyeden dışarı atılır [12,25].

- **Kompozit Pelet Üretim ve Kullanım Teknolojileri**

Kompozit pelet terimi genellikle ince demir oksit ve karbonlu madde (kömür, kok, odun kömürü) içeren peletler için kullanılır. Bunlar, kırılmadan taşınabilmeleri için düşük sıcaklıklarda yeterli mukavemet kazandırılmış peletlerdir. Aynı zamanda bu peletler yüksek sıcaklıkta ve redüksiyon sırasında oluşacak gerilimlere karşı dayanabilecek mukavemete sahip olmalıdır [12,26]. Şekil 4.4’ de kompozit pelet üretim akım şeması görülmektedir.



Şekil 4.4. Kompozit pelet üretim akım şeması [12].

Birçok ticari soğuk bağlı aglomerasyon yöntemi bulunmaktadır (PTC, COBO, Grancold; NCP gibi). Önceden MTU olarak anılan pelet teknoloji kuruluşu (PTC) soğuk bağlı aglomerasyon prosesinde, oksit atıklar; kireç, karbon ve silika ile peletlendikten sonra buhar atmosferinde sertleştirilirler. NCP soğuk bağlı pelet prosesi ise bağlayıcı olarak çimento, hammadde olarak ise entegre demir çelik tesisi tozları ile çamurlarını kullanmaktadır. Grancold prosesinde ise demir cevheri konsantresi ve bağlayıcı olarak da % 10 portland çimentosu veya cürufıla karıştırılıp peletlenir.

5. YÜKSEK FIRINDA DEMİR CEVHERİ VE KONSANTRELERİNDEN PİK ÜRETİMİ

Dünya metal üretiminin % 95' i demir olup demirin karbonla yaptığı alaşımlar yani çelikler en yaygın kullanılan mühendislik malzemelerini oluşturmaktadır [27].

Bir demir (Fe) karbon (C) alaşımı olan çelik dünyada en çok ve yaygın olarak kullanılan bir malzeme olarak ülkelerin kalkınmalarında önemli rol oynamaktadır. Gün geçtikçe çeliğe olan talep artmakta ve buna paralel olarak da çelik üretim sektörü kapasitesini hızla büyütmektedir. Demir-çelik sektörü incelendiğinde sıvı ham çelik üretiminin, demir cevherinden veya hurdadan geri dönüşüm olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildiği görülmektedir. İlk yöntem entegre tesislerde gerçekleştirilen çelik üretimi olup bu yöntemle primer hammaddeler olan demir cevheri ve kok kömürü kullanılarak sıvı ham çelik üretimi yapılmaktadır. İkinci yöntem ise elektrik ark ocaklarında hurda kullanılarak sıvı ham çeliğin üretildiği çelik üretim yöntemidir [28]. Günümüzde kitle çelik üretiminde büyük bir paya sahip olan geleneksel çelik üretiminin ilk aşaması sıvı ham demir üretimi olup yüksek fırın adı verilen düşey fırınlarda gerçekleştirilmektedir.

5.1. Yüksek Fırın

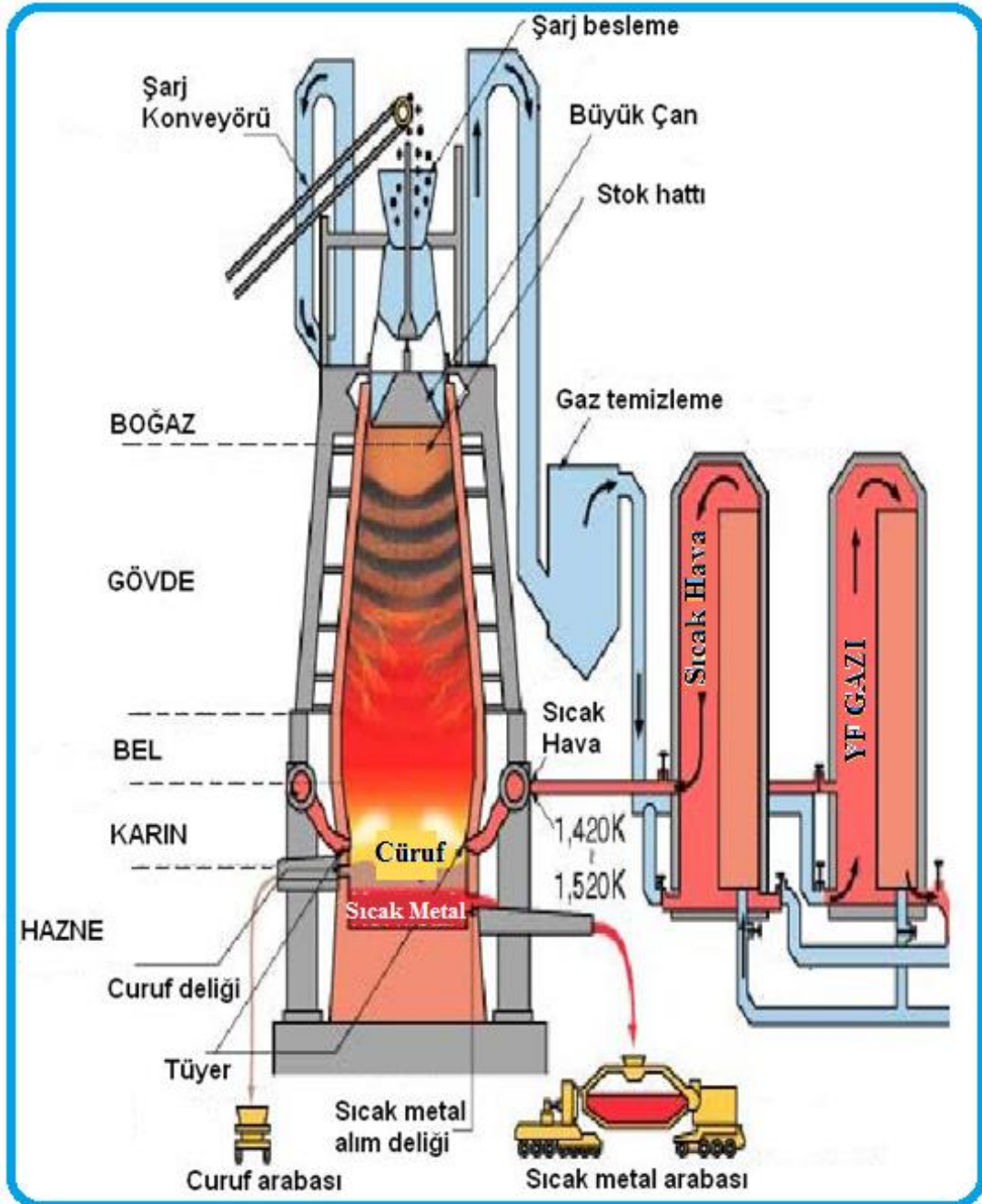
Yüksek fırının üst bölgelerinde ters akım prensibiyle katı-gaz, karın bölgesine doğru sıvı-gaz ve sıvı-katı, hazne bölgesindeyse sıvı-sıvı reaksiyonları gerçekleşmekte, bu reaksiyonlar sonucunda demir oksitler demire indirgenip, gang ise cüruflaştırıcı katkılarla cüruf halinde giderilmektedir. Elde edilen ürün hammaddenin bileşimine ve işletme koşullarına bağlı olarak Si, Mn, P ve S içeren karbonca doymuş sıvı ham demirdir. Yüksek fırında indirgenme ve reaksiyonlar için gerekli ısı kok kömüründen (karbondan) sağlanır. Karbonun yanması ve alev oluşumu ise fırına bakır tüyerlerden verilen hava ile gerçekleşmektedir [29].

Dünya çelik üretiminin yaklaşık % 60' ı yüksek fırınlar ve çelikhane vasıtası ile geriye kalan % 40' ı hurdaların eritilmesi ile elde edilmektedir. Hurda kaynağının da yüksek fırın olduğu göz önüne alınırsa çelik üretiminin % 99' u yüksek fırınlardan elde edilmektedir.

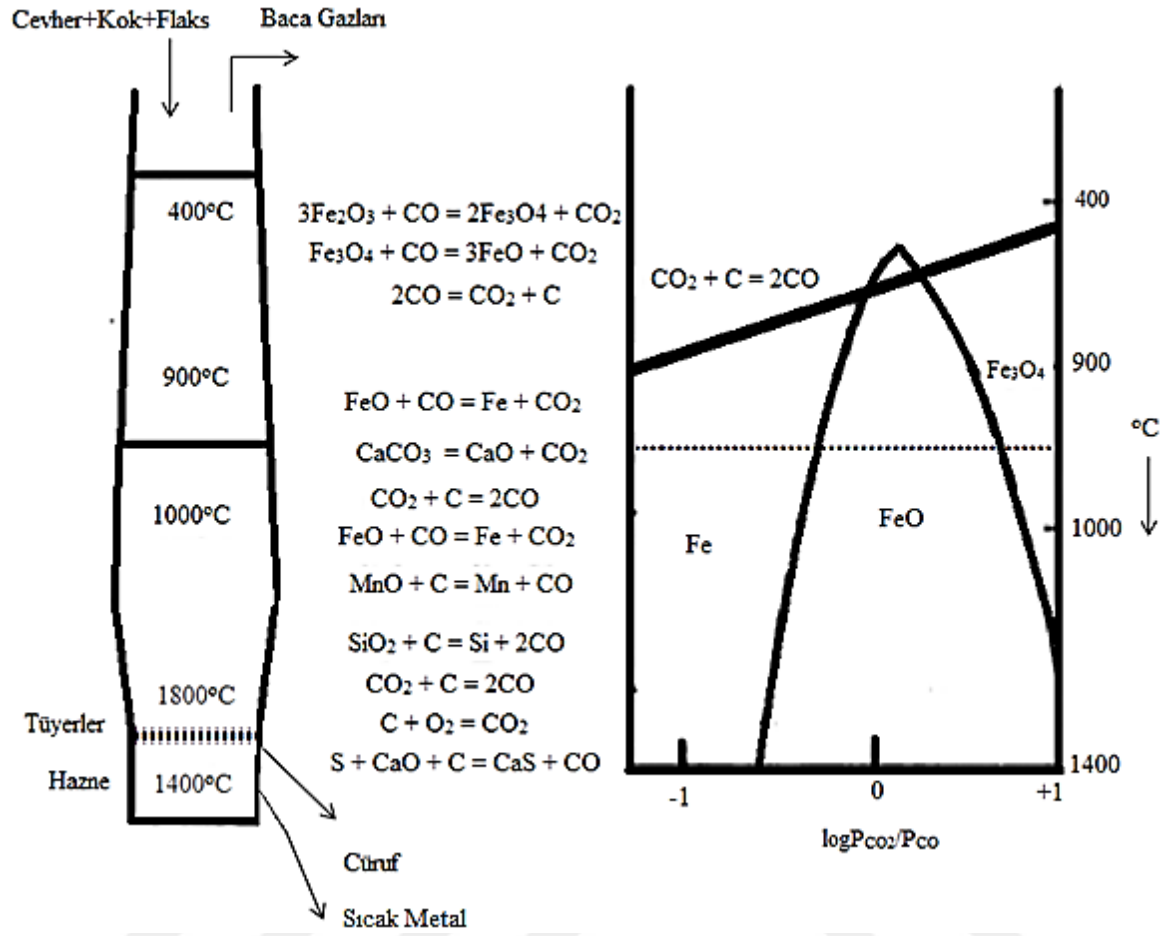
Yüksek fırınlarda sıvı pik elde etmek amacı ile demir içerikli hammaddeler (cevher, pelet, sinter gibi), cüruf elde etmek ve oluşacak cürufun özelliklerini ayarlamak için oksit içerikli hammaddeler (flaks malzemeleri; kireç taşı, dolomit gibi), ısı elde etmek amacı ile karbon içerikli hammaddeler (kok, kömür, katran, fuel oil gibi) kullanılmaktadır.

Yüksek fırında kullanılan hammaddeler yaklaşık olarak % 55-60 oranında sinter, % 30-35 oranında cevher, % 10-15 pelettir. Pik demirde % 92-93 Fe vardır. Geri kalan ise C, Si, Mn, P, S gibi elementlerdir. Fırın içerisindeki reaksiyonlar sonucu oluşan ısının gövde sacına

zarar vermemesi için gövde sacı, fırın iç kısmından çeşitli kalitelere refrakter tuğlalar ile korunmaktadır. Şekil 5.1’ de bir yüksek fırının şematik gösterimi, şekil 5.2’ de ise yüksek fırında meydana gelen reaksiyon ve sıcaklık zonlarının şematik görünümü yer almaktadır [30,31]. Şekil 5.3’ de bir yüksek fırın ve yan tesisler verilmektedir.



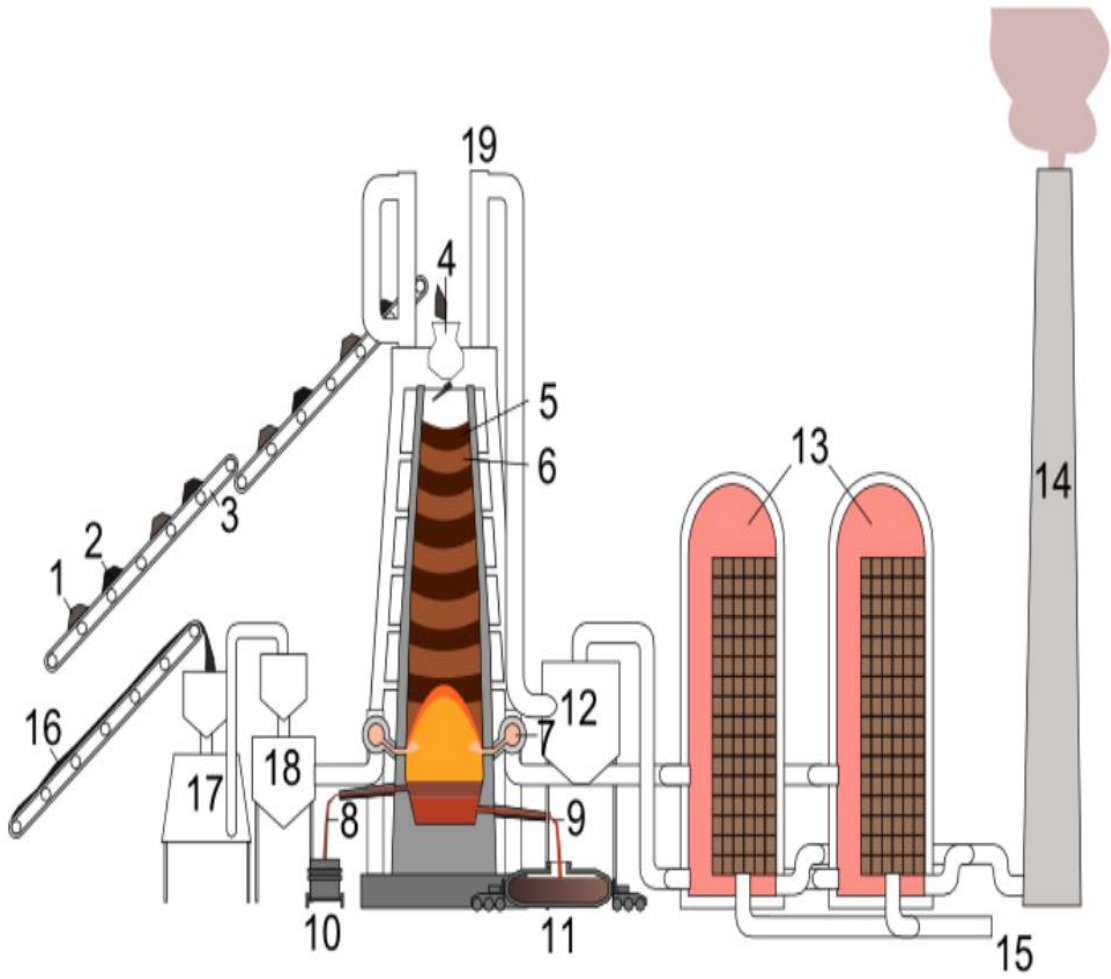
Şekil 5.1. Yüksek fırının şematik gösterimi [32].



Şekil 5.2. Bir yüksek fırında reaksiyon ve sıcaklık zonlarının şematik gösterilmesi [12].

Bir yüksek fırında bulunan yardımcı birimler şunlardır;

- Hammadde besleme sistemi
- Fırın üstü şarj sistemi
- Kömür enjeksiyon sistemi
- Sobalar
- Dökümhane
- Kontrol odası
- Soğutma sistemi ve refrakterler.



Şekil 5.3. Bir yüksek fırın ve yan tesisleri [32]. (1-sinter, 2-kok, 3-asansör, 4-besleme girişi, 5-kok tabakası, 6-cevher ve flaks sinter/pelet tabakası, 7-sıcak hava ($\approx 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), 8-cüruf alımı, 9-pik demir alımı, 10-cüruf arabası, 11-pik demir için torpido arabası, 12-toz tutucu (siklon), 13-sıcak hava).

6. SÜNGER DEMİR (DRI) ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Sünger demir, toz, parça ya da pelet halindeki demir cevherinin gaz ya da katı redükleyici kullanılarak ergime sıcaklığının altında (950-1100 °C’ de) redüklenmesi sonucu elde edilen ürünün adıdır [33]. Elde edilen bu ürün, yüksek oranda metalik demir içermesinin yanında, indirgenmemiş demir oksitler ile bir miktar karbon ve cevherden gelen gang bileşenlerini taşımaktadır. Redüklenen cevher, süngerimsi bir görüntüye sahip olduğu için “Sünger Demir” adı verilmiştir. Bu ürünün bir başka adı ise, direkt redüklenmiş demirdir (DRI). Buradaki direkt redüklenme tabiri, demir oksidin karbon ile reaksiyonunu ifade eden terim ile karıştırılmamalıdır. Sünger demir üretimiyle yüksek fırın kademesi pas geçildiği için bu tabir kullanılmaktadır [34].

6.1.Sünger Demirin Yapısı

Cevherin taşıdığı gang, redüksiyon sonunda demirden ayrılmayacağı için özellikle E.A.F.’ ye beslenecek sünger demir üretiminde kullanılacak cevherin, demir içeriği yüksek ve gang miktarı düşük olmalıdır. Genellikle gang içeriği % 2-4 arasında değişir [34].

Sünger demirin E.A.F.’ de kullanılmasının en büyük avantajı;

- Cu ve Sn gibi kirletici artıkları içermemesi,
- P, Mn ve V gaz esaslı proseslerde gang içinde kalması,
- DRI-E.A.F. çelik yapımında etkileyici bir faktör olmaması,
- Kükürt içeriğinin nispeten düşük olması ve kullanılan yakıt ve redükleyicinin kükürt miktarına bağlı olmasıdır.

Sünger demirin görünür yoğunluğu $\leq 4 \text{ g/cm}^3$ kadardır, ancak briket haline getirildiğinde yoğunluğu artmaktadır. HBI (sıcak briketlenmiş demir-hot briquetted iron), pelet ve parça sünger demirin (DRI’ nin) yüksek basınç altında 650 °C’ den yüksek sıcaklıkta sıkıştırılmasıyla üretilir. Bu sıkıştırma büyük boşlukları kapatır, yoğunluğu artırır ve redüklenmiş malzemenin iç yüzey alanını azaltır. Sonuç olarak HBI, pelet formundaki DRI’ den % 75 daha az su çeker. Yoğunlaştırılmış HBI, aynı zamanda daha az toz üretir.

E.A.F.’ ye beslenecek sünger demirde -5 mm boyutundaki ince oranı % 5’ ten az olmalıdır. Farklı yöntemlere göre üretilmiş olan sünger demirin özellikleri çizelge 6.1’ de verilmiştir. Şekil 6.1’ de ise sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri görülmektedir [35-44].

Çizelge 6.1. Farklı yöntemlerle üretilen sünger demirlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri [35-44].

	Midrex	HYL III	SL/RN
Toplam demir (Fe)	90-94	91-93	93,2
Metalik demir (Fe)	83-89	83-88	86,7
Metalizasyon	92-95	92-95	93
C	1,0-2,5	1,5-4,0	0,01
P	0,005-0,09	0,02-0,05	-
S	0,001-0,03	0,002-0,019	0,02
SiO ₂		1,5-2,5	
Al ₂ O ₃		0,4-1,5	
CaO	2,8-6,0	0,3-1,8	4,7
MgO		0,5-1,8	
MnO		0,06-0,15	
Ni, Cu, Cr, Mo, Sn	Eser	Eser	-
Yığın yoğunluğu (ton/m ³)	1,6-1,9	1,6-1,9	-
Görünür yoğunluk (ton/m ³)	3,4-3,6	2,8-3,5	-



Şekil 6.1. Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri [42].

6.2. Sünger Demirin Üstünlükleri

Mini çelik tesisleri, hurdanın kullanılabilirliği ve kalitesi üzerine kurulmuştur ve hurdanın dalgalanan fiyatı ve sağlanabilirliğinden etkilenir. Hurda içindeki kirleticiler de belli çelik kalitelerinin üretimini sınırlar [35,36].

Mini çelik fabrikalarının yanına kurulan işletmeler, çelik yapımında doğrudan kullanılan yüksek oranda metalleşmiş demir malzemenin kararlı üretimini sağlayabilirler. Elde edilen sünger demir (DRI) birtakım üstün özelliklere sahiptir [35].

Sünger demir (DRI) geniş ölçüde temin, kalite veya fiyat dalgalanmalarına maruz kalmaz.

Hurda ve sünger demirin karışımı veya tamamen sünger demir kullanımıyla daha yüksek ergitme hızlarına ulaşılması sonucu işletme verimliliği artar ve sonuç ürün daha iyi kontrol edilir.

Üniform fiziksel ve kimyasal özellikler, şarj işleminin sonunda ısı ve kimyasal şarjların güvenilir tahminine ve bu da ergitme periyodu sırasında C, S ve P kontrolüne imkân sağlar. Böylece rafinasyon periyodunda da kısalma sağlanır.

Tap to tap süresindeki azalma, verimliliği önemli ölçüde artırır ve sıvı çelik fiyatını düşürür.

Sünger demirin saflığı, çok düşük seviyede kirleticiler bulunması, gereken yüksek kaliteli çeliğin üretimini mümkün kılar.

Hurda ile karıştırılarak kullanıldığında ticari olarak kaliteli çeliklerin en ekonomik şekilde üretilmesinde düşük kaliteli hurda kullanımını sağlar.

Sünger demirin kararlı birim fiyatı ve sürekli şarjı, E.A.F.'nin verimliliğini artırarak çelik yapım maliyetini büyük oranda iyileştirir.

Uzun dönemde yüksek fırının üretimini arttırmak ve kok tüketimini azaltmak amacıyla şarj yapılabilir [35-44].

6.3.Sünger Demir Üretim Yöntemleri

Sünger demir üretim yöntemlerini farklı şekillerde gruplandırmak mümkündür [36]. Üretim sırasında kullanılan temel fırın prosesine göre, kullanılan redükleyici elemana göre çizelge 6.2' de, sünger demir üretim yöntemlerinin kullanılan fırın ve redükleyici cinsinden sınıflandırılması gösterilmektedir. Gaz redükleyici kullanılan yöntemlerde fırın haricinde bir dönüştürücü içinde doğal gaz, petrol ya da kömürden dönüştürülerek elde edilen redükleyici gazlarla işlem gerçekleştirilir. Cevherdeki demir oksitler, bu redükleyici gazlarla reaksiyona girerek redüklenirler [45-51].

Çizelge 6.2. Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması [42].

Teçhizat	Redükleyici Eleman		Demir oksit
	Katı	Gaz	
Şaft Fırını		Midrex	Parça cevher ya da pelet
		HYL III	
		Purofer	
Sabit Yatak		HYL I	Parça cevher ya da pelet
Döner Fırın	Krupp-Codir		Parça cevher ya da pelet
	SL/RN		
	DRC		
	TDR		
	JINDAL		
	SIIL		
	Accar/OSIL		
Akışkan Yatak		Fior	İnce cevher
		Finmet	
		Circored	
	Circofer	Demir Karbür	
Döner Hazneli Fırın	Fastmet		Toz cevher yada konsantre
	Kinglor-Metor		
	ITmk3		
	Inmetco		

Redükleyici madde olarak katı yakıtlar kullanıldığında daha çok kok tozu, ucuz kömürler veya linyit tercih edilir. Her durumda ana redükleyici eleman karbondur. Genellikle fırın içinde katı karbonun oksitlenerek CO oluşturması ve bu CO' nun demir oksitleri redüklemesiyle işlem gerçekleştirilir. Katı redükleyici kullanıldığında kömürün içerdiği kükürdün etkisini ortadan kaldırmak için bir miktar desülfürizasyon maddesi ilave edilir [42,45-51].

6.3.1. Sünger Demir Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Dünyada en fazla sünger demir üretimini gerçekleştiren iki önemli proses, Midrex ve HYL III prosesleri, doğalgazın dönüşümüyle redüksiyon yapmaktadırlar. Şaft fırını kullanan bu prosesler arasındaki ana farklar şunlardır [37-39].

HYL yüksek basınçta çalışır (lock hoppers-kilitli silolar gibi); Midrex atmosferik basınçta çalışır. Yüksek basınçta çalışmak HYL operatörlerine daha küçük teçhizat kullanma imkânı sunar. Ayrıca yüksek basınç, HYL' nin redükleyici gazında yüksek konsantrasyonda hidrojen bulunmasını sağlarken, Midrex' in redükleyici gazı daha fazla CO içerir. Midrex prosesi daha basittir.

HYL buhar dönüştürücüsüne sahiptir; Midrex stokiyometrik dönüştürücüye sahiptir. Midrex' in dönüştürücüsü giren bütün gazları işlemde kullanılan gaza dönüştürür fazla gaz bulunmaz.

Midrex' in dönüştürme ve redükleme prosesleri birbirine bağlıken, bu prosesler HYL tesisinde bağımsızdır.

Ticari açıdan en başarılı gaz redükleyici kullanılan yöntemdir. 1986 yılında sünger demir üretiminin % 54' üne, 1988 yılında % 64' üne, 2003 yılında % 64,6' sına ve 2006 yılında ise % 59,7' sine sahip olmuştur [37-54]. Çizelge 6.3' de bazı sünger demir üretim yöntemlerinin avantajları gösterilmektedir.

Çizelge 6.3. Bazı sünger demir üretim yöntemlerinin avantajları [42-57].(1. Kısım)

PROSES ADI	AVANTAJLARI
	Yaygın ticari kullanım
Midrex (Şaft Fırın Prosesi)	İspatlanmış performans Kolay uygulama Hammadde çeşitliliği
	CO ₂ ile dönüştürme işlemi; buhar sistemi, dönüştürülmüş gazın soğutulması, redükleyici gazın ısıtılması ve CO ₂ uzaklaştırılması ihtiyaçlarını ortadan kaldırır.
	Kanıtlanmış performansı (HYL II ve HYL III reaktör teknolojisi)
	Hammadde çeşitliliği
HYL (Şaft Fırın Prosesi)	Doğal gaz veya cevherdeki kükürde karşı hassas olmaması
	Dönüştürücü olmadığı için daha düşük kurulum maliyeti
	Yüksek enerji verimi (diğer etkili DRI tesislerinde %70 iken burada %87)
	Hylsa'nın garanti ettiği daha düşük işletme maliyeti
FINMET (Akışkan yatak Fırın Prosesi)	Düşük maliyetli demir cevheri incelerinin doğrudan kullanımı Kanıtlanmış akışkan yatak teknolojisi Gaz üretimi, cevher redüksiyonu ve briketlemenin ayrı yapılması nedeniyle proses ve işletmede yüksek esneklik
Circored (Akışkan yatak Fırın Prosesi)	Düşük fiyatlı ince cevheri direkt kullanabilme CFB' deki yüksek ısı ve kütle transferi koşulları
	Düşük yatırım ve işletim maliyeti
Circofer (Akışkan yatak Fırın Prosesi)	Düşük fiyatlı ince cevheri direkt kullanabilme Kanıtlanmış akışkan yatak teknolojisi
	Yüksek kaliteli ürün
Demir Karbür (Akışkan yatak Fırın Prosesi)	Düşük işlem sıcaklığı ve üretim maliyetleri Ürün oksitlenmeyeceği için depolama maliyetinin olmaması Demir karbür ile çelik üretiminin daha ucuz olması

(2. Kısım)

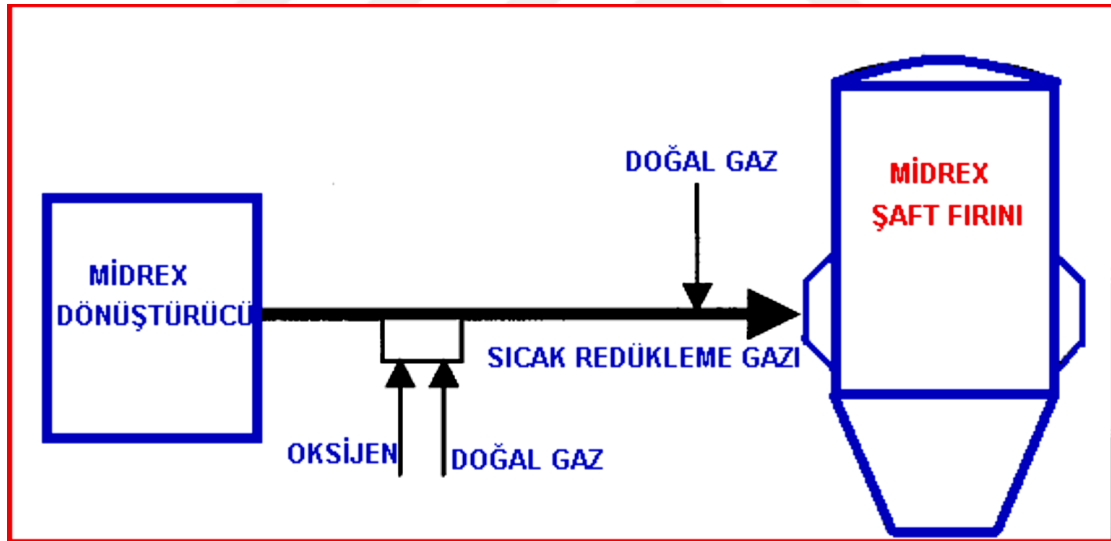
SL/RN (Döner Fırın Prosesi)	Proses enerjisi olarak %100 oranında koklaşmayan kömürün kullanılması, petrol ya da gaz gerektirmemesi
	Geniş aralıkta kömür türlerinin kullanılabilmesi
	Yüksek metalizasyon derecesi ve şarj malzemelerinde en kısa ön ısıtma süresi sağlayan yatakalıtı hava enjeksiyonu ile yüksek özgül çıktı miktarı
ACCAR/OSIL (Döner Fırın Prosesi)	Fırından çıkan malzemeyi sıcak olarak ergitme ünitesine besleme imkânı
	Özel dizayn edilmiş hava tüpleri, yatak altı hava enjeksiyonu ve hızlı sıcaklık kaydetme imkanları ile emniyetli proses ve sıcaklık kontrolü. Yüksek işletme imkânları
	Çeşitli atık gaz temizleme sistemlerine uyum ve atık ısıyı geri kazanma imkânı. Atık ısı geri kazanımı ile toplam enerjinin %30-50 kadarı buhar veya elektrik gücü üretiminde kullanılabilir.
FASTMET (Döner Hazneli Fırın Prosesi)	Düşük özgül kömür tüketimi
	İstenen ürün kalitesine daha hızlı ulaşma
	Daha uzun kampanya ömrü
FASTMET (Döner Hazneli Fırın Prosesi)	t/m ³ /gün olarak daha yüksek verimlilik
	Eksenel hava verilen reaktörlerle karşılaştırıldığında daha düşük kaliteli kömürler daha iyi değerlendirilebilir:
	Yaklaşık analiz ve CV
FASTMET (Döner Hazneli Fırın Prosesi)	Kül yumuşama sıcaklığı
	Aşınma indeksi
	Ufalanma
FASTMET (Döner Hazneli Fırın Prosesi)	Göstergelere göre Fastmet endüstrileşmiş ülkeler dâhil dünya çapında kurulu birçok demir yapım prosesi içinde en düşük maliyete sahip olanlardan biri olacaktır
	Üretim maliyetleri, dünyanın birçok bölgesinde rekabet fiyatlarıyla bulunabilen toz demir cevheri, kömür, kok ya da odun kömürü kullanılarak en aza indirilmektedir
	Hızlı redüksiyon, proses ayarlamasının çabuk ve çalıştırmanın kolay yapılmasına imkan sağlar. Bu işlem esnekliği, operatörlere ürün kalitesini sıkı kontrol etme ve üretim planındaki değişiklikleri karşılama imkanı sağlar
FASTMET (Döner Hazneli Fırın Prosesi)	Fastmet, tek bir döner hazneli fırında yılda 150.000-450.000 ton DRI' nın ekonomik üretimini sağlar. Proseste, kanıtlanmış, karmaşık olmayan teçhizat kullanıldığından yatırım maliyeti düşüktür
	Fastmet tesisi yerel ve ulusal çevre standartlarını karşılayacak şekilde dizayn edilebilir. Çıkan gaz klasik gaz temizleme sisteminde işlenir. Geri dönüşümle sıvı ve katı azaltılır

6.4. Şaft Fırını Prosesleri

Dünya sünger demir üretiminin % 66' sı Midrex İşletmeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Prosesin ana bileşenleri; Şaft fırını, gaz dönüştürücü ve soğutma gazı sistemleridir. Proses bugün en büyük modül kapasitesine (1.2 Mt/yıl) sahiptir. Sistemde kullanılan gaz redükleyiciler doğal gaz veya diğer yakıtların dönüşümünden sağlanmaktadır.

Katı hammadde fırının üst bölgesinden sürekli olarak beslenir. Redükleyici gazlar ters akım prensibine göre fırına beslenir. Fırının iç kısmı (redüksiyon bölgesi) refrakter kaplı çelik bir silindirdir.

Metalleşmiş ürünün boşaltma sıcaklığı 30-50 °C kadardır. Sıcak briketleme yapılacaksa soğutucu gaz devresi iptal edilir ve sıcak DRI şaft fırınından alınır. Redükleyici gaz şaft fırınından geri dönen gazın karışımından üretilir. Bu karışım kimyasal olarak % 90-92 H₂ ve CO' ya dönüştürülür. Sıcak redükleyici gaz 760-927 °C' de doğrudan şaft fırınında kullanılır. Midrex prosesinden elde edilen ürünün metalizasyon derecesi % 95' dir. C içeriği % 1-2.5 arasındadır [37-38]. Şekil 6.2' de Midrex prosesinin şematik görünümü ve gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir.



Redüksiyon	Karbürizasyon	Dönüşüm
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{Fe} + 2\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	$3\text{Fe} + \text{CH}_4 = \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

Şekil 6.2. Midrex' de gerçekleşen reaksiyonlar [42].

Çizelge 6.4. Midrex yöntemi ile üretilen Direk redüklenmiş demir (DRI) ve sıcak briketlenmiş demirin (HBI) kimyasal ve fiziksel özellikleri [37,38,42].

	DRI	HBI
Toplam Fe	% 90-94	% 90-94
Metalik Fe	% 83-89	% 83-89
Metalizasyon	% 92-95	% 90-94
C	% 1-2,5	% 0,8-1,2
P	% 0,005-0,09	% 0,005-0,09
S	% 0,001-0,03	% 0,001-0,03
Gang	% 2,8-6	% 2,8-6
Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Pb ve Zn	Eser	Eser
Yığın Yoğunluğu (t/m ³)	1,6-1,9	2,4-2,8
(lb/ft ³)	100-120	150-175
Görünür Yoğunluk (t/m ³)	3,4-3,6	5-5,5
(lb/ft ³)	210-225	310-340
Ürün Sıcaklığı	40 °C	80 °C



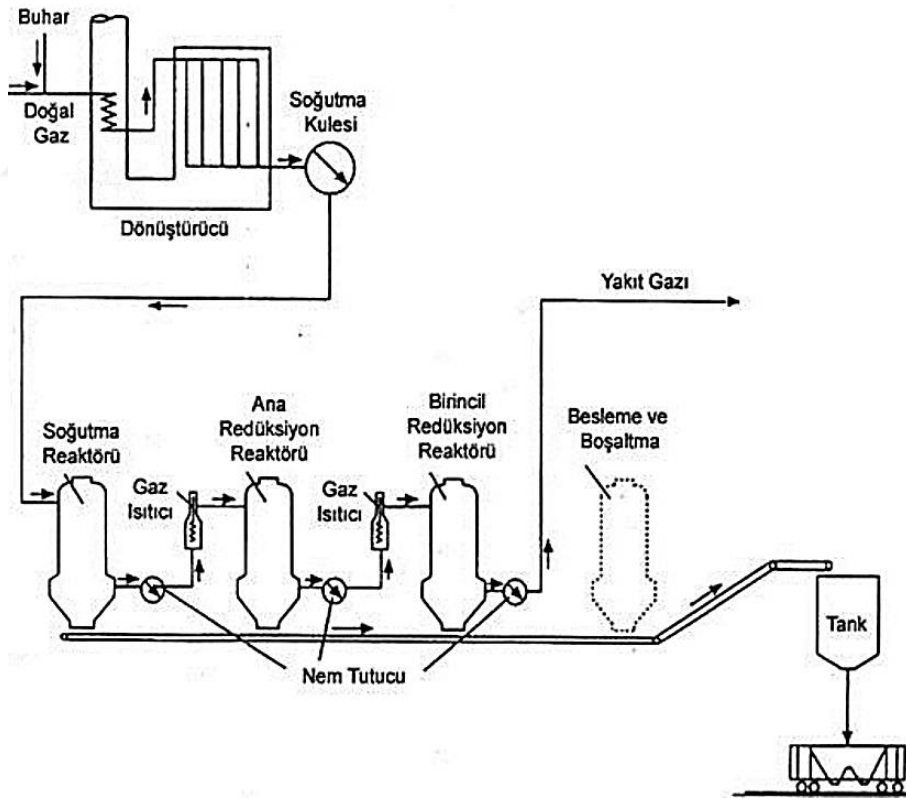
Şekil 6.3. Sıcak briketlenmiş demir (HBI) [58].

6.4.1. HYL Prosesleri

HYL prosesi gaza dayalı direk redüksiyon teknolojisi olarak geliştirilmiştir. Doğal gazın redükleyici gaza dönüşüm prosesi, su buharı kullanılarak gerçekleştirilir [40]. 1950'lerden bu yana HYL I, HYL II, HYL III ve HYLSA IVM Prosesleri geliştirilmiştir. HYL I prosesi, doğal gaz dönüştürücüsü, 4 adet sabit yataklı reaktör ve yardımcı sistemlerden (gaz ısıtıcılar, kompresörler, su sistemleri, elektrik tesisatı vb.) oluşur. Enerji tüketimini azaltmak ve HYL işletmelerindeki verimliliği arttırmak amacıyla paralel iki araştırma daha yapılmıştır ve HYL II ve HYL III bulunmuştur [42].

Orijinal 4 sabit yatak kavramı korunarak, yüksek sıcaklık gaz ısıtıcıları, redükleyici gazın redüksiyon prosesine dönmesi ve fabrika boyutlarının optimizasyonu üzerinde durduğu çalışma HYL II prosesi olarak adlandırılmıştır.

HYL II prosesinde redükleyici gaz doğal gazın fazla buharla dönüştürülmesiyle üretilir. Her bir kademe yaklaşık 3 saat sürer. Soğutma, karbürizasyon ve metalizasyonun son ayarı 3. reaktörde yapılır [12,40,42].



Şekil 6.4. HYL II prosesi akış şeması [34,40].

Redüksiyon aşamasını hareketli yataklı reaktörde gerçekleştirme temeline dayanan diğer bir araştırma ise HYL III prosesi olarak isimlendirilmiştir. HYL III prosesinde doğal gaz dönüştürücüsünden elde edilen redükleyici gaz, sudan arındıldıktan ve ısıtıldıktan (920 °C) sonra hareketli yataklı reaktöre verilmektedir.

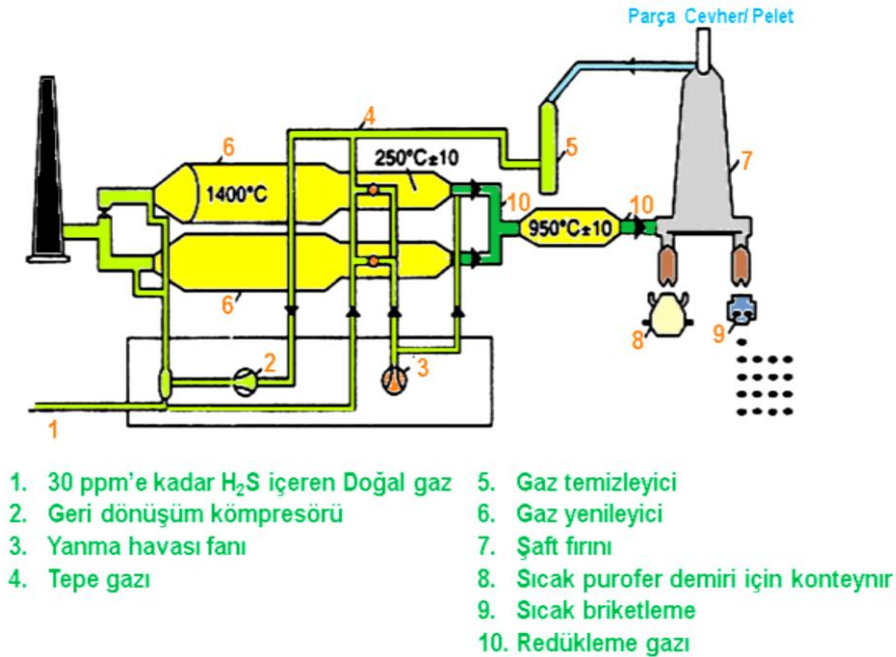
Ters akış prensibine göre çalışan hareketli yataklı reaktörde, redüksiyon kulesinin üst kısmından verilen pelet, parça cevher veya her ikisinin karışımı sıcak redükleyici gazların yukarı doğru hareketi ile reaktörün üst kısmında redüklenirler. Reaktörün konik kısmından aşağı inen yük koninin alt kısmından giren gaz tarafından (CH_4) soğutulur ve karbürize edilir. Ürün (DRI) otomatik olarak reaktörün dip kısmından alınır [40].

HYLSA IVM prosesi çok sayıda değişkenlikleri ve yenilikleri beraberinde getirmiştir. Bunlardan en önemlisi kendinden dönüştürücülü sistemdir. Bu proses demir cevheri peletlerini ve parça cevheri redükleyen, tipik redüksiyon sıcaklıkları ve orta redüksiyon basınçlarında çalışan hareketli yatak şaft fırınından oluşmaktadır (Dönüştürücüsüz HYL III ile aynıdır). Bu proseste doğal gaz dönüşümü reaktörün içerisinde DRI ürününün metalik kısmını katalizör olarak kullanarak tamamlamaktadır [34,36,40].

6.4.2. Purofer Prosesi

Doğalgazın rejeneratif dönüşümünden elde edilen redükleyici gazın pilot ölçekli bir hareketli ızgara üzerinde demir cevherinin redüksiyonunun incelenmesi ile başlamıştır. Daha sonra hareketli ızgara yerini pilot ölçekli şaft fırınına bırakmıştır. Bu tesiste redükleyici gaz doğalgazın hava ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Dönüşüm reaksiyonu endotermik olduğundan dönüştürücünün sıcaklığı düşer. $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de doğalgaz ve proses gazının karışımı diğer dönüştürücüye yönlendirilir. Burada ters akımlı ısıtma devresi sırasında fırın gazlarının bir kısmının yanmasıyla $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye yeniden ısıtılır [34,39,41,42].



Şekil 6.5. Purofer prosesi akış şeması [42].

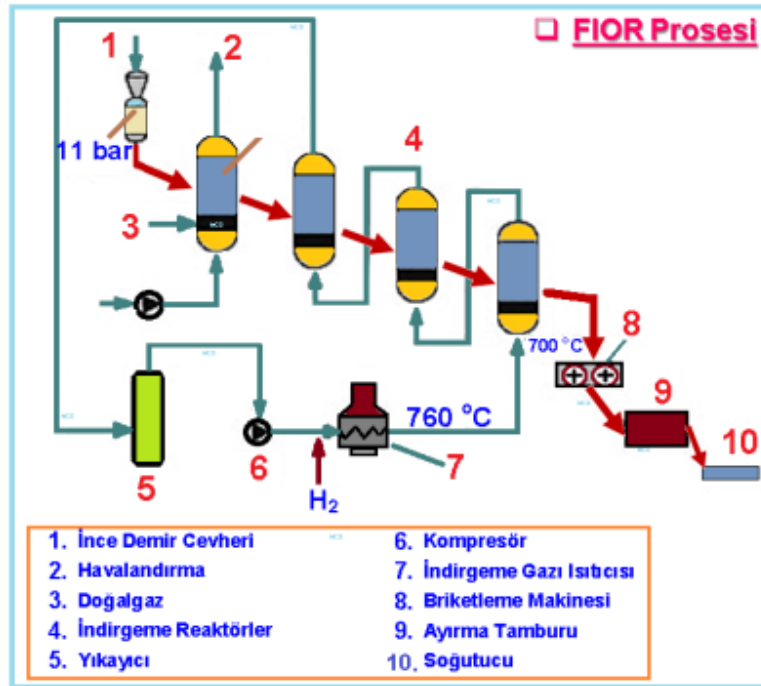
6.4.3. Akışkan Yatak Prosesleri

Günümüzde akışkan yatak tekniği, gaz katı temasının olduğu kurutma, peletleme, kavurma, kalsine etme ve katalizör rejenerasyonu gibi işlemlerde yaygın olarak kullanılır. Yakın zaman içinde akışkan yataklar demir-çelik endüstrisinde uygulama alanları edinmiştir. Akışkan yatak teknolojisi özellikle demir oksidin hidrojen, doğal gaz, kok gazı ve su buharı gibi gaz fazı indirgenlerle metale indirgenmesinde ön plana çıkar.

Demir cevherini indirgemek için akışkan yatak teknolojisinin kullanılması; saf cevher konsantrelerini aglomerasyona ihtiyaç olmadan işleme, hızlı bir ısı transferi sağlanması, gaz fazının indirgeme potansiyelinin etkin şekilde kullanımı ve reaktör boyunca ısıl şartların iyi şekilde kontrol edilmesi gibi avantajlar sağlar [42,43].

6.4.4. FIOR Prosesi

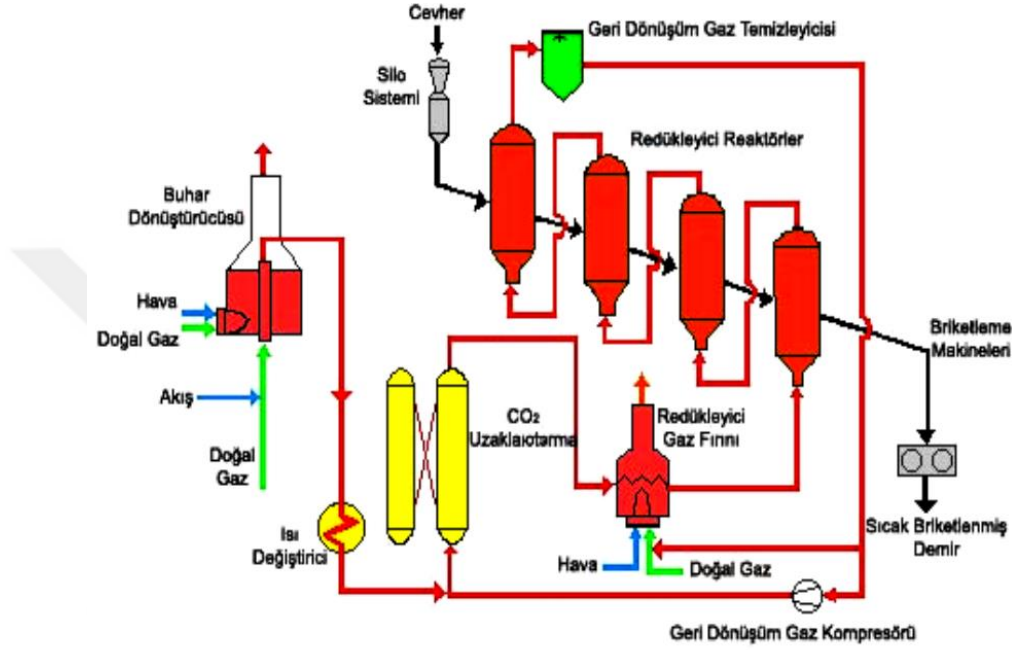
Doğalgaz esaslı sürekli direkt redüksiyon prosesidir ve Esso (şimdi Exxon) Research and Engineering Co. Tarafından geliştirilmiştir. Proseste, demir cevherinin inceleri seri halinde 4 adet akışkan yatak reaktöründe redüklenir. Ters yönde akan hidrojen zengin gaz, cevher tozlarını redükler, tozlar son reaktörden çıktıktan sonra briketlenir. Tesis, seri halde çalışan 4 akışkan yataklı reaktör, taze redükleyici gaz üretmek için bir dönüştürücü ve sıcak ürünü preslemek için briketleme bölümlerinden oluşmaktadır.



Şekil 6.6. FIOR Prosesi akış şeması [42].

6.4.5. FINMET Prosesi

Demir cevheri tozları seri halinde 4 adet alçalan akışkan yatak reaktöründe redüklenir. Finmet yönteminde buhar düzenleyici tarafından üretilen hidrojen zengin redükleyici gaz kullanılır. Redükleyici gazlar reaktörlerden yukarıya doğru akar [42].



Şekil 6.7. FINMET prosesi akış şeması [42].

Redüksiyon sıcaklığı reaktörün üst tarafında 550 °C' ye, reaktörün alt tarafında ise 800 °C' ye ulaşır. Redüklenmiş cevher son reaktörden çıkarken % 93 metalleşme yüzdesine sahiptir ve karbon miktarı % 1 ile 3 arasındadır. Redüklenmiş tozlar yoğunluğu 5 gr/cc olan briketler şeklinde preslenir [42].

6.4.6. Circored Prosesi

Düşük redüksiyon sıcaklıklarında çalışılan iki kademeli akışkan yatak yöntemidir ve redükleyici gaz olarak, gaz düzenleyicilerde üretilen doğal gaz kullanılır. Yöntemde kullanılan cevher tozlarının boyutları 0,03 mm ile 1 mm arasındadır ve ürün olarak sıcak briketlenmiş demir (HBI) elde edilir.

Ürün karbon içermez çünkü redükleyici saf hidrojendir, metan yerine doğalgazdan üretilir. Hidrojen, yüksek redükleme potansiyeline sahip tek redükleyici kaynak olarak iki kademeli reaktörde 630-650 °C' lik düşük sıcaklık bölgesinde reaksiyonları kolayca kontrol etme imkânı sunar [42].

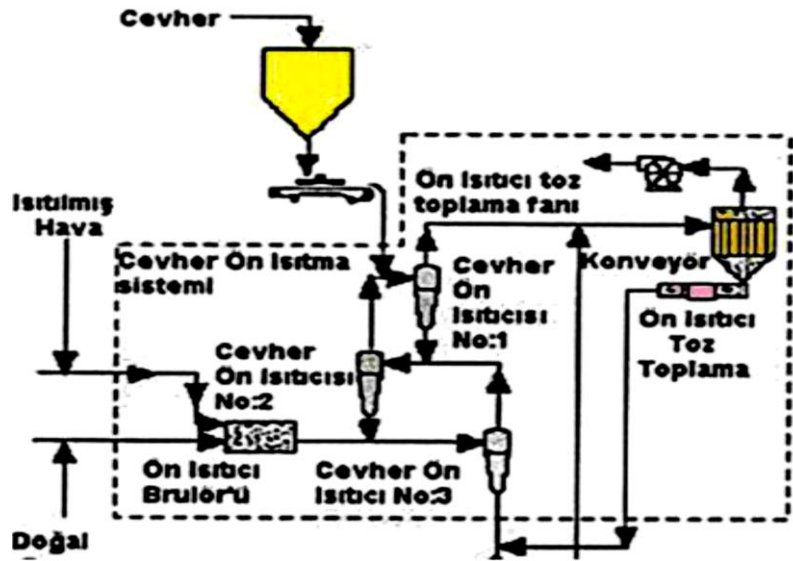
6.4.7. Circofer Prosesi

Circofer prosesi ince demir cevheri ile kömür gibi katı karbon kaynağı kullanarak redükleyici gaz üreten iki kademeli akışkan yatak prosesidir. Demir cevheri tozları ve geri dönen char her iki redükleme kademesinden çıkan gazlarla ön ısıtılır. Demir cevheri tozları iki kademede redüklenir. İlk olarak sirküle akışkan yatak reaktörü (CFB), tozları % 70 metalizasyon oranına redükler, daha sonra akışkan yataklı reaktör demir oksidi % 93 demire redükler. DRI tozları, kül ve artık char ikinci reaktörden boşaltılır. Bu prosesin ürünü sıcak briketlenmiş demirdir (HBI) [42].

6.4.8. Demir Karbür Prosesi

Demir karbür (Fe_3C)' ün kimyasal bileşimi % 93 demir ve % 6 karbondur. Sadece bazik oksijen fırınlarına ve elektrik ark fırınlarına beslemek için kullanılabilir. Demir karbür prosesi, diğer direkt redüksiyon proseslerinden daha düşük sıcaklıkta çalışan iki kademeli akışkan yatak yöntemidir. Düşük basınçlarda çalıştırılır ve H_2 üretmek için buharlı dönüştürücü kullanılır. CH_4 ile H_2 karıştırılarak karbürleyici gaz üretilir. Elde edilen Fe_3C tozu yaklaşık % 6 karbon içerir.

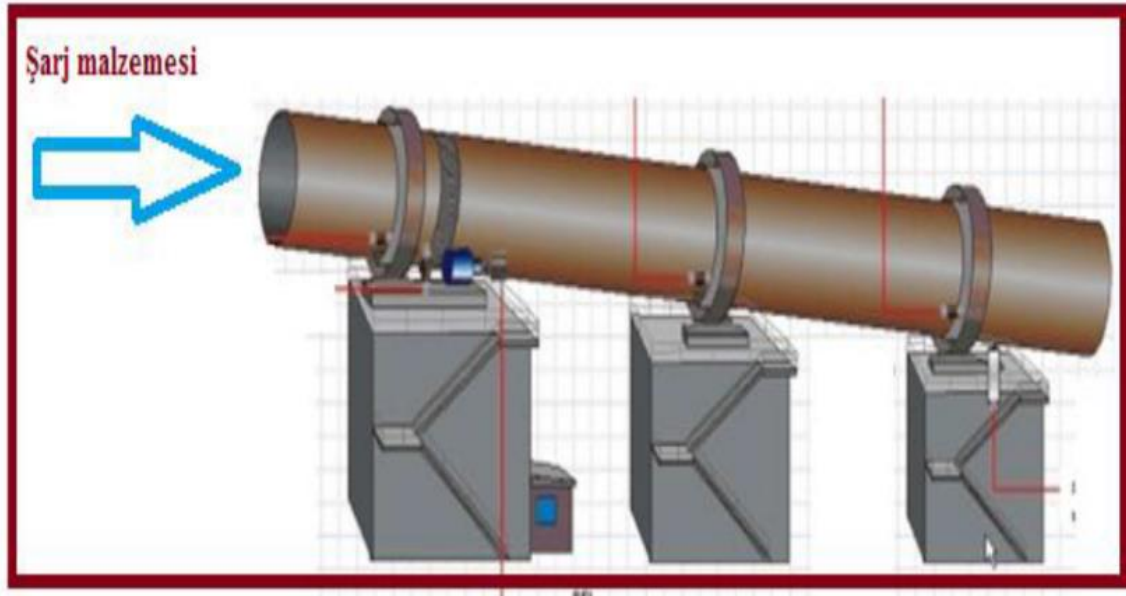
Demir oksit, 1 mm ile 0,1 mm arasındaki boyutlarda ince demir cevheri şeklinde demir karbür prosesine beslenir. İnce demir cevherleri seri şeklindeki siklonlarda ön ısıtılır. Sonra, kapalı doldurma hunilerinin içerisinde reaktör basıncının etkisinde bırakılır ve bir vidalı besleyici tarafından reaktöre beslenir [42]. Demir karbür prosesi akış şeması şekil 6.8' de görülmektedir.



Şekil 6.8. Demir karbür prosesi akış şeması [42].

6.5.Döner Fırın Prosesleri

Döner fırın içi refrakter astarlı yatay silindirik bir fırındır. Fırın, boşaltma ucuna doğru yatayla 3-4° lik açı yapar, Yüksek olan uçtan yüklenen harman boşaltma ucuna doğru, dönmenin ve yoğunluğun etkisiyle hareket eder. Kömür, flaks ve demir oksit fırının besleme ucundan girer ve ısıtma bölgesinden geçerken kömür uçucularını kaybeder, flaks kalsine olur ve şarj redüksiyon sıcaklığına ısınır. Yüksek sıcaklıkta CO₂ Boudouard reaksiyonuna göre karbonla reaksiyona girer. Proses ısısının bir kısmı fırının boşaltma ucundaki brülörlerden sağlanır. Fırındaki redükleyici atmosferi korumak için brülör havasız çalıştırılır.



Şekil 6.9. Döner fırının şematik gösterimi [42].

Döner fırın kullanan kömür esaslı farklı ticari prosesler iki başlık altında toplanabilir: Eksenel hava prosesi ve radyal hava prosesi. Bu iki proses arasındaki fark; reaktöre giren havanın giriş sistemindedir. Her iki proseste kendine özgü avantajlara sahiptir. Fırına beslenen demir oksit (parça cevher ya da pelet) kimyasal kompozisyon, boyut dağılımı ve redükleyici şartlardaki davranışları açısından belirli özellikleri taşımalıdır. Demir içeriği yüksek olmalı, S ve P ise düşük olmalıdır. En az 5 mm boyutunda olmalıdır.

Döner fırından boşaltılan katı ürünler soğutulur, elenir ve manyetik olarak ayrılır. DRI inceleri briketlenir ve çelik yapımında kullanılır [34,36,42].

Kömürlerin seçiminde;

- Reaktivite,
- Uçucu madde miktarı,
- Kükürt içeriği,
- Kül içeriği,
- Kül yumuşama sıcaklığı önemli faktörlerdir.

6.5.1. SL/RN Prosesi

Redüksiyon fırını ve sistem Codir prosesine ve diğer döner fırın teknolojilerine çok benzer. SL/RN ve Codir prosesleri arasındaki en önemli fark SL/RN prosesinde ürünün soğutucunun dışından indirekt su spreyiyle soğutulması ve fırın gazlarının bir atık ısı geri kazanım kazanında soğutulmasıdır. Dünya’da kömür kullanan teknolojiler içinde SL/RN prosesi en fazla üretim kapasitesine ve miktarına sahiptir. Demirli hammaddeyle birlikte nispeten yüksek uçuculu kömürler kullanıldığında düzgün bir fırın işlemi gerçekleştirilebilir.

Yüksek reaktiviteli, düşük serbest şişme indeksli ve yüksek kül yumuşama sıcaklığına sahip kömürler tercih edilir. Kömür koklaşmayan özellikte olmalıdır. Düşük kül yumuşama sıcaklığı fırındaki yapışmaları arttırır. Kömürdeki külün bileşimi de önemlidir, çünkü silisli kül, demir oksitlerle reaksiyona girerek düşük ergime sıcaklığına sahip bileşikler (demir silikat) oluşturarak metalik demire indirgemeyi engelleyebilirler.

DRI yaklaşık 1000 °C’ de alınır. Boşaltma ucundan kapalı bir olukla sıcak DRI döner soğutucuya gönderilir. Proses için gerekli havanın % 25’ i yatak altından verildiğinde ön ısıtma bölgesinde kömürdeki uçucuların yatak içinde yakılabilmesi mümkün olur. Fırının büyük bölümünde redüksiyon gerçekleştirilir bu da kapasiteyi attırır ve toplam yakıt gereksinimi azalır. Böyle bir uygulama, % 60’ a kadar nem içeren linyitlerin kurutulmaksızın kullanılabilmesine de imkân tanır. Bu teknik ayrıca proses verimliliğini önemli ölçüde yükseltir [34,36,42].

Proseste şarj;

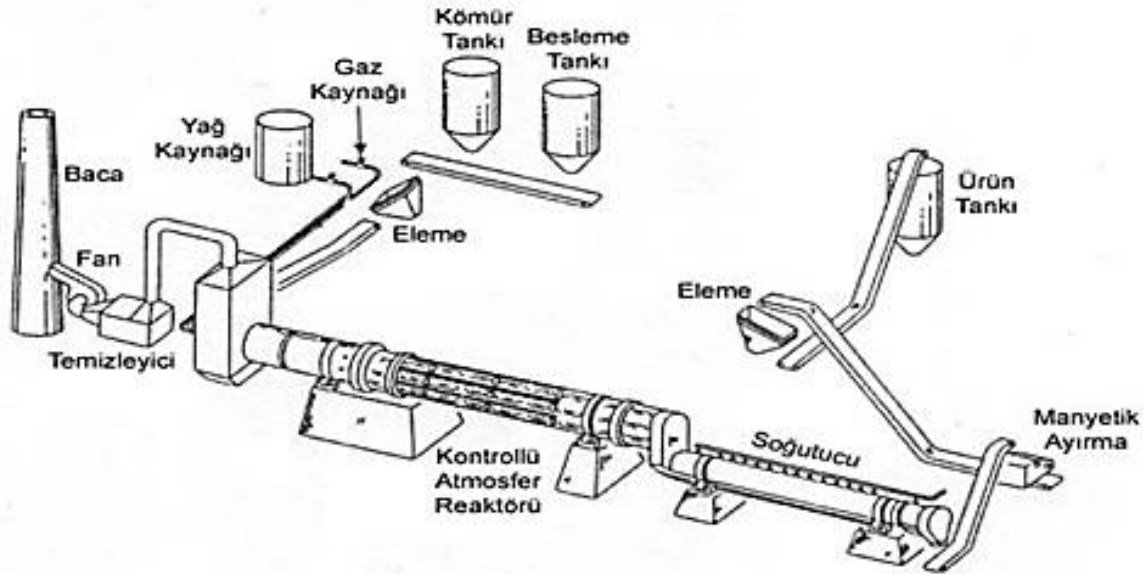
- Parça cevher/pelet, kömür, geri dönen char ve flakstan oluşur.
- Sünger demirin sülfürizasyonunu önlemek için kireç, kireçtaşı ve dolomit gibi bazik maddeler flaks olarak kullanılır.
- Çok çeşitli yakıt ve redükleyici kullanılması mümkündür; linyit, char, düşük sıcaklık koku, kok tozu ve antrasit güvenle kullanılabilir.

6.5.2. SIIL Prosesi

Döner fırın teknolojisini kullanan SIIL farklı bileşimlerdeki demir ve kömürler için kullanılabilme esneklik ve kapasitesine sahiptir. E.A.F.’ na uygun yüksek yoğunluklu ve kontrollü karbon içerikli sünger demir briketler üretilmektedir [34,36,42].

6.5.3. ACCAR/OSIL Prosesi

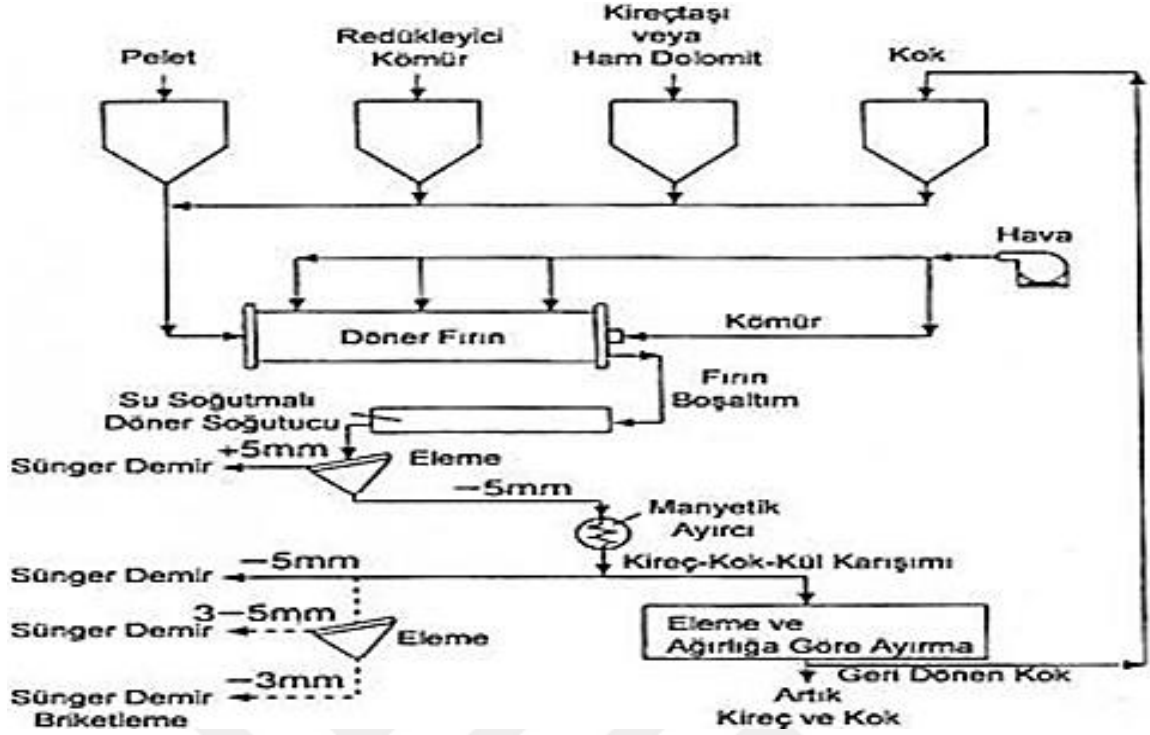
OSIL Prosesi reaktör olarak refrakter kaplı porta sahip döner fırın kullanımı ve sıvı, katı ve gaz yakıtı tek başına ya da kombinasyon halinde kullanabilme imkanıyla tektir. Fırın, yatak altından yakıt (hem gaz hem sıvı) enjeksiyonunu ve onların üzerinde hava enjeksiyonunu sağlamak için, radyal olarak ve fırın boyunca eşit aralıklarla yerleştirilmiş özel bir port sistemiyle donatılmıştır. Redükleyici gaz üretmek için gazlaştırıcı ya da dönüştürücü yoktur çünkü fırın hem gazlaştırıcı/dönüştürücü hem de reaktör olarak kullanılır [34,36,42].



Şekil 6.10. ACCAR/OSIL Prosesi akış şeması [34].

6.5.4. CODIR Prosesi

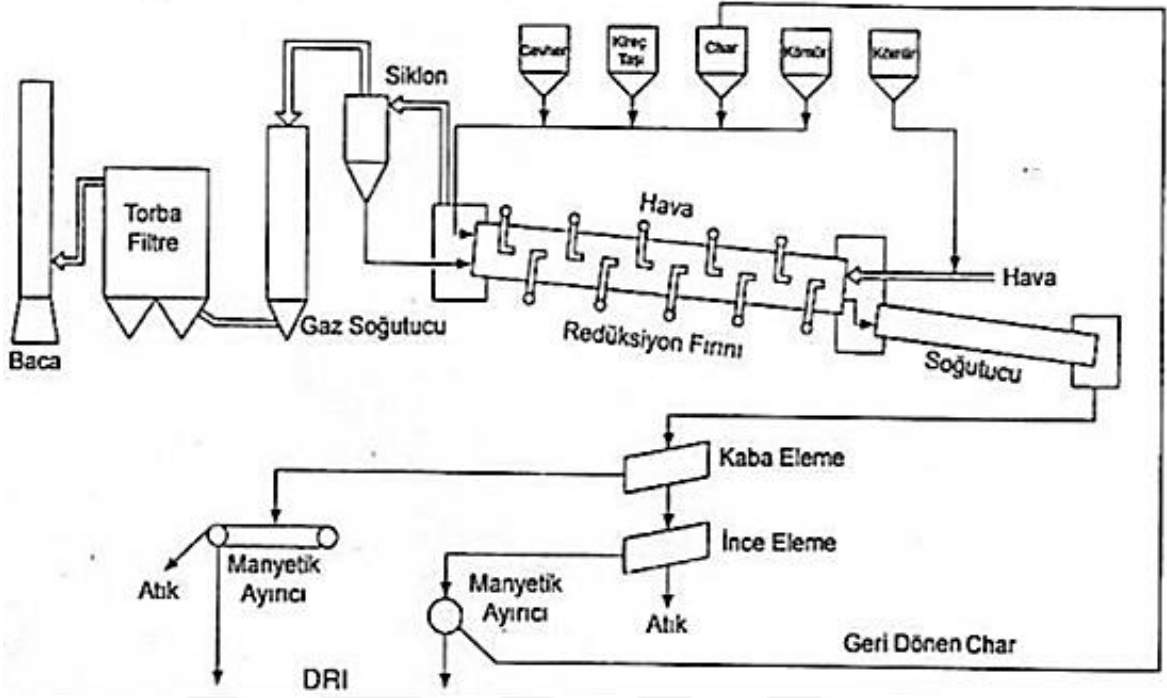
Krupp prosesinin amacı kireçtaşı ilave etmeksizin yüksek silikalı cevherleri işlemek ve çelik üretimi için aglomera bir ürün elde etmektir. Codir prosesi Krupp' tan daha düşük sıcaklıklarda çalışır ve standart DRI üretir. Parça cevher ya da pelet, katı redükleyici ve dolomit ya da kireçtaşıyla birlikte fırın girdilerini oluşturur. Geri dönen char da belli oranlarda döner fırına beslenir. Codir proses fırını boyunca ön ısıtma bölgesi fırının % 25-40' ı kadarlık bölümünü oluşturur. Fırında ihtiyaç duyulan ısı birincil olarak fırının boşaltma ucundaki brülörde pulverize kömürün yakılmasıyla elde edilir. İkincil ısı kaynağı ise fırın boyunca yerleştirilen hava tüplerinden fırının gaz boşluğuna verilen havadır. Fırın duvarlarına monte edilen 6 adet fan aracılığıyla gerekli hava sağlanır [34,42].



Şekil 6.11. CODIR Prosesi akış şeması [34].

6.5.5. DRC Prosesi

Direct Reduction Corporation (DRC) kömür esaslı bir döner fırın prosesidir. Sistem diğer döner fırınlara benzer. Cevher, kömür, geri dönen char ve flaks fırına belirli oranlarda sürekli beslenir. Harmanın ön ısıtma ve redüksiyon bölgelerinden geçişi tipik döner fırın işlemlerinde olduğu gibidir. Fırından alınan katı ürünler döner soğutucuya kapalı bir olukla aktarılır. Soğutma soğutucu dışından su spreyleneceğiyle yapılır. Soğuyan malzeme elenir ve manyetik ayırıcıdan geçirilir [34,42].



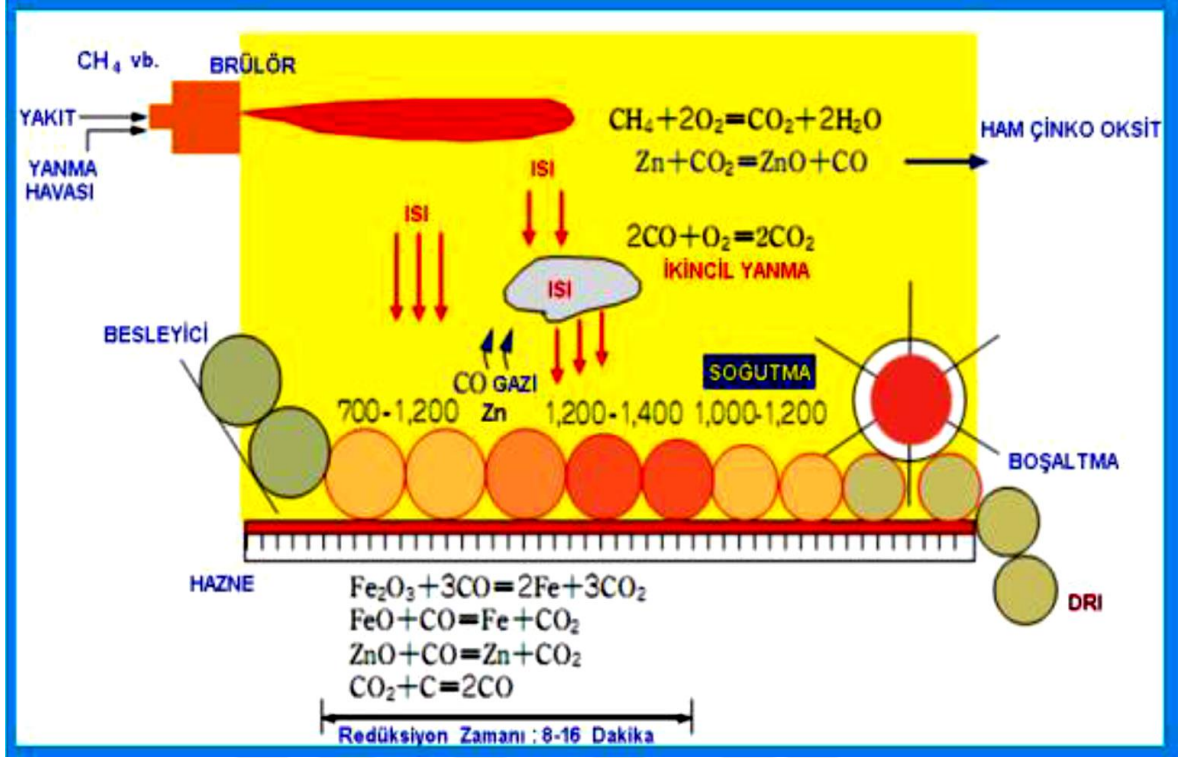
Şekil 6.12. DRC Prosesi akış şeması [42].

6.6. Döner Hazneli Fırın Proseslerinde Demir Tanesi Üretimi

6.6.1. FASTMET Prosesi

Fastmet prosesi Midrex Direct Reduction Co. Tarafından Kuzey Amerika'ya kömür esaslı bir proses kurmak amacıyla geliştirilmiştir. Laboratuvar ve pilot ölçekli denemelerin ardından Midrex ve Kobe Steel 1994'te ilk deneme tesisini Japonya'da kurmuşlardır.

Bu proses prensibiyle kurulmuş bir tesiste 28 m çapında döner hazneli fırın kullanılmaktadır. Sıcak DRI, BOF'a şarj edilmektedir. İkinci tesis ise yılda 16.000 ton çinko içeren çelik fabrikası atıklarını soğuk DRI ve ham çinko oksit üretmek üzere işlemesi planlanmıştır [12,34,42].

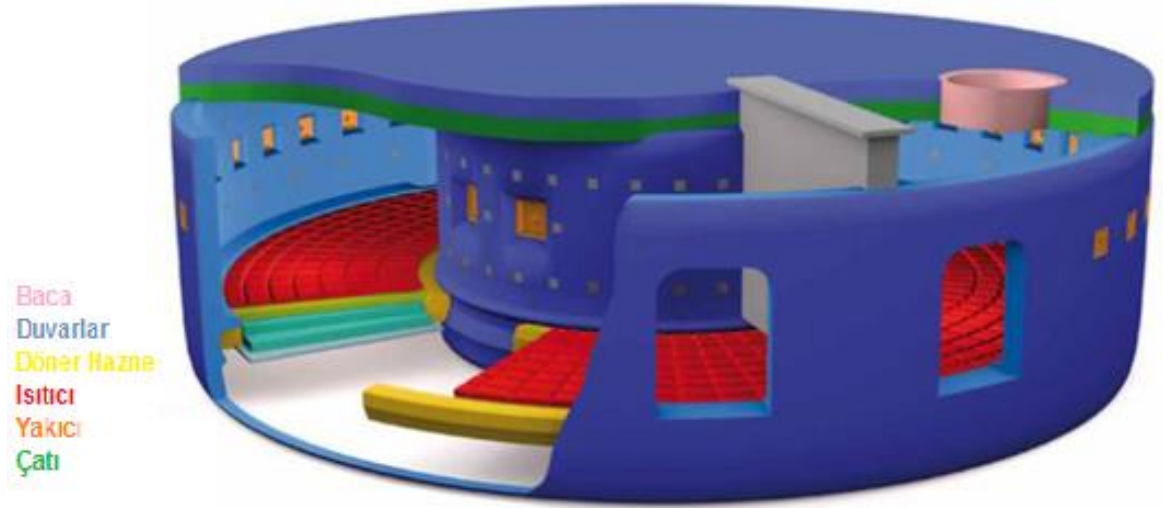


Şekil 6.13. Döner hazneli fırın içinde pelet seviyesi ve yakıcıların durumu [42,59].

Bu proseste demir oksit tozları, redükleyici olarak toz kömür ya da katı C taşıyan diğer maddeler kullanılarak (kompozit pelet formunda) metalik demire dönüştürülür. Ürün direkt redüklenmiş demirdir (ya pelet ya da briket formunda) ve E.A.F, yüksek fırın ya da diğer çelik yapım faaliyetlerinde kullanılabilir. Proseste kullanılabilecek hammaddeler üç kategoride toplanabilir; demir oksitler (birincil kaynaklar ya da demir içeren malzemeler), redükleyiciler (karbon kaynağı) ve bağlayıcı. Çok fazla miktarda hammadde kombinasyonları laboratuvar ölçeğinde ve pilot tesiste denenmiştir. Denenen malzemelerin bir kısmı şunlardır:

- Yüksek Fırın Tozu ve Çamuru
- Kok Tozu
- Düşük/Orta/Yüksek Uçuculu Kömürler
- Odunkömürü
- Yüksek Fırın Filtre Keki
- BOF Filtre Keki
- Mill Scale
- EAF Baca Tozu
- Pelet İnceleri
- Demir Cevheri Konsantresi

RHF döndükçe, pelletler RHF bölgesindeki radyasyonla 1250-1350 °C' ye ısıtılırlar (gaz, petrol ya da kömür yakan yakıcılar kullanılarak) ve demir cevheri metalik demire redüklenir [42].



Şekil 6.14. Döner hazneli fırın şematik gösterimi [42,60].

Redüksiyon, birincil olarak sabit elementel karbonun (redükleyicideki karbon), CO' ya dönüşmesi ve manyetit (Fe_3O_4) veya hematiti (Fe_2O_3) katı halde metalik demire (Fe^0) ve wüstite ($\text{Fe}_{0.95}\text{O}$) redüklemesi şeklinde yapılır, bu sırada CO ve CO_2 gazları çıkar.

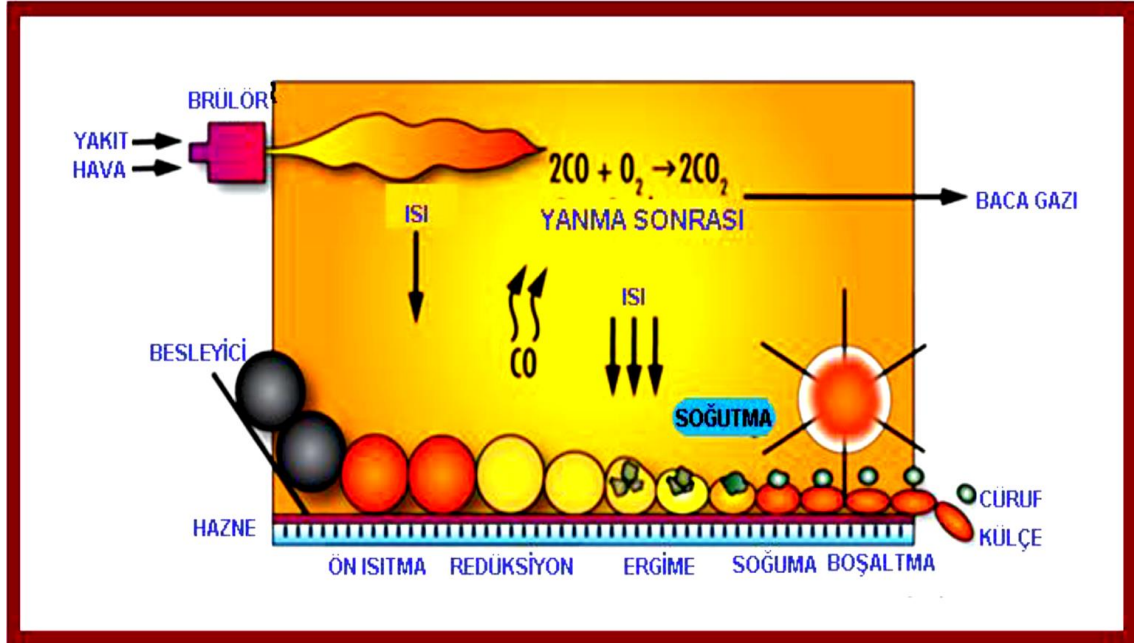
Demir oksit-karbon peleti içinde redüksiyonun oluşumu Fastmet prosesinde redükleyici gaz üretimi ve redüksiyon peletlerin içinde oluşur. Fastmet prosesinde redükleyici gaz üretimi ve redüksiyon peletlerin içinde oluşur. Karbonun bir kısmı demir karbür (Fe_3C) halinde metalik demirle katı çözelti oluşturur. Çelik tesisi atıklarının taşıdığı çinko oksit, kurşun oksit ve diğer uçucu metalik oksitler de metalik hale redüklenir ve buharlaşır. Bu metalik buharlar fırından çıkarken atık gazların içinde yeniden oksitlenir. Peletlerin fırın içinde kalma süresi 6-10 dk kadardır. Bu süre işlem gören malzemeye, briketlerin boyutuna ve diğer faktörlere bağlı olarak değişir. Bu süre içinde demir oksitler % 85-95 oranında metalik demire dönüştürülür. Demir oksit ve karbonun çok iyi teması, yüksek redüksiyon sıcaklığı ve yüksek ısı transfer hızı redüksiyon hızının yüksek olmasını sonuçlandırır. Fastmet ürünü DRI, döner hazneli fırından yaklaşık 1000 °C' de sürekli olarak boşaltılır. Ürün refrakter astarlı taşıyıcılarla sıcak şarj için yakındaki ergitme bölümüne ya da Fastmet HBI üretmek için briketlemeye taşınabilir [34].

6.6.2. ITmk3 Prosesi

ITmk3 prosesi, Fastmet prosesinde kullanılan fırına benzer bir döner hazneli fırın üzerine bina edilmiştir. Bu fırında demir cevheri, redükleyici ve bağlayıcılardan oluşan kuru ham peletler, sıcak metalik demir taneleri üretmek için redüklenirler [34].

Proses yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınçta çalışır. Bu alanda karbon kompozit peletler redüklenir ve 1350 °C' lik nispeten düşük bir sıcaklıkta ergitilir ve sıcak metal cüruftan kolaylıkla ayrılabilir. ITmk3 proses reaksiyonları, geleneksel demir üretim

prosesinden farklı olarak Fe-C' nin katı/sıvı ikili faz bölgesinde oluşur. Redüksiyondan sonra ergime oluşur ve pelet bünyesinde FeO % 2' den daha azdır. Bu yüzden refrakterlere FeO' in zarar vermesi söz konusu olmaz. Proseste kullanılacak demirli hammadde konusunda proses oldukça esnektir. Cevher tipinde herhangi bir sınırlama yoktur; ince ham cevherler (manyetit ve hematit) ve/veya demirli atıklar (demirli baca tozları, skal ve çamurlar) peletlenerek kullanılabilirler [12,34,36,42,52].



Şekil 6.15. Peletlerin redüksiyon akış şeması [34].

Proses metal ve cürufu bir kademede ayırdığı için demir cevherini etkili bir şekilde yoğunlaştırmış olur. Bu, cevher hazırlama tesislerinden gelen çok ince artıklar gibi düşük kaliteli demir oksitlerin kullanımını mümkün kılar, bununla birlikte demir tanesinin tonu başına enerji tüketimi düşük kaliteli cevher kullanıldığında artar. Oksidin bünyesindeki bütün demir metalik demire dönüştürülür.

ITmk3, kullanılan karbonlu redükleyici açısından da oldukça esnektir. Kullanılacak kömür Fastmet prosesinde kullanılanlardan daha düşük kül içeriğine sahip olmalıdır. Çok çeşitli özellikte kömürler kullanılabilir, istenen özellikler ise düşük kül ve kükürt içeriğidir. Proseste kömür, kok, petrol koku ve char (% 10 kül, en az % 50 sabit karbon içeren) kullanılabilir. Ayrıca yüksek fırın tozu ve katı, sıvı ya da gaz redükleyicilerin diğer formları rahatlıkla kullanılabilir.

Demir oksit hammaddesi ITmk3 fırınına demir cevheri, redükleyici ve bağlayıcıdan oluşan kurutulmuş ham peletler halinde beslenir. Bağlayıcılar peletlere taşıma sırasında gerekli olan yeterli mekanik mukavemeti vermek için ilave edilirler. Peletler kurutulur ve boyut aralığı 17-19 mm olacak şekilde elenirler. Kurutma 160-180 °C' ye ısıtılarak yapılır. Bu boyutun üstünde ve altındaki boyutlarda olanlar peletleme diskine geri beslenirler. Peletler daha sonra RHF üzerine dağıtılırlar. Fırın boyunca ilerlerken peletler 1350 °C' ye

ısıtılırlar. Peletlerin kuruması, kömürün uçucularının giderilmesi ve demir oksidin redüksiyonu ısıtma prosesi sırasında meydana gelir. Fırında işlem süresi 5-6 dk kadardır.

Fırından alınan malzeme 800 °C' ye soğutulur ve iri küresel demir tanelerini daha kırılğan olan cüruftan ayırmak için sıcak durumda elenir.

Sıcak ürün daha sonra sıcak metal ya da soğuk demir tanelerini cüruftan tamamen ayırmak için bir ergiticiye gönderilir. Ergiticide daha fazla ısıtma ergimiş demir damlalarının oluşmasını, demir kabuğu yapısının çökmesini ve daha sonra bir ergimiş demir tanesi halinde demir damlalarının birleşmesini sağlar.

Bu demir taneleri cüruftan tamamen ayrılmıştır. ITmk3 prosesinin hedefi ince cevher ve kömürden tek kademeli bir prosesle doğrudan ergimiş demir üretmektir. ITmk3 ürün olarak, granüle pik demire benzeyen katı demir taneleri üretir [12,34,42].



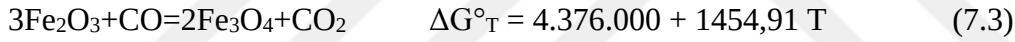
7. DEMİROKSİTLERİN İNDİRGENME REAKSİYONLARININ TERMODİNAMİK İNCELENMESİ

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.

Yüksek fırında demir oksitli hammaddelerin indirgenmesi büyük oranda karbonun yanmasıyla oluşan CO₂ gazının yüksek ortam sıcaklığında kararsız olması nedeni ile karbonla tekrar reaksiyona girmesi sonucu oluşan indirgeyici CO gazıyla gerçekleştirilir.

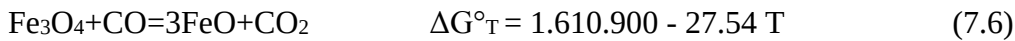


Demir oksitlerin karbonla redüksiyonuna direkt redüksiyon, CO ile olan redüksiyonuna da indirekt redüksiyon adı verilir. İndirekt redüksiyon, demir üretimi için temel redüksiyon şeklidir, şu reaksiyon ve denge sabiti hesaplarıyla belirtilmektedir;

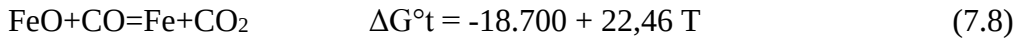


$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp \quad (7.4)$$

$$\ln Kp = \ln \frac{a_{Fe_3O_4}^2 \cdot a_{CO_2}}{a_{Fe_2O_3}^3 \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.5)$$



$$\ln Kp = \ln \frac{a_{FeO}^3 \cdot a_{CO_2}}{a_{Fe_3O_4} \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.7)$$

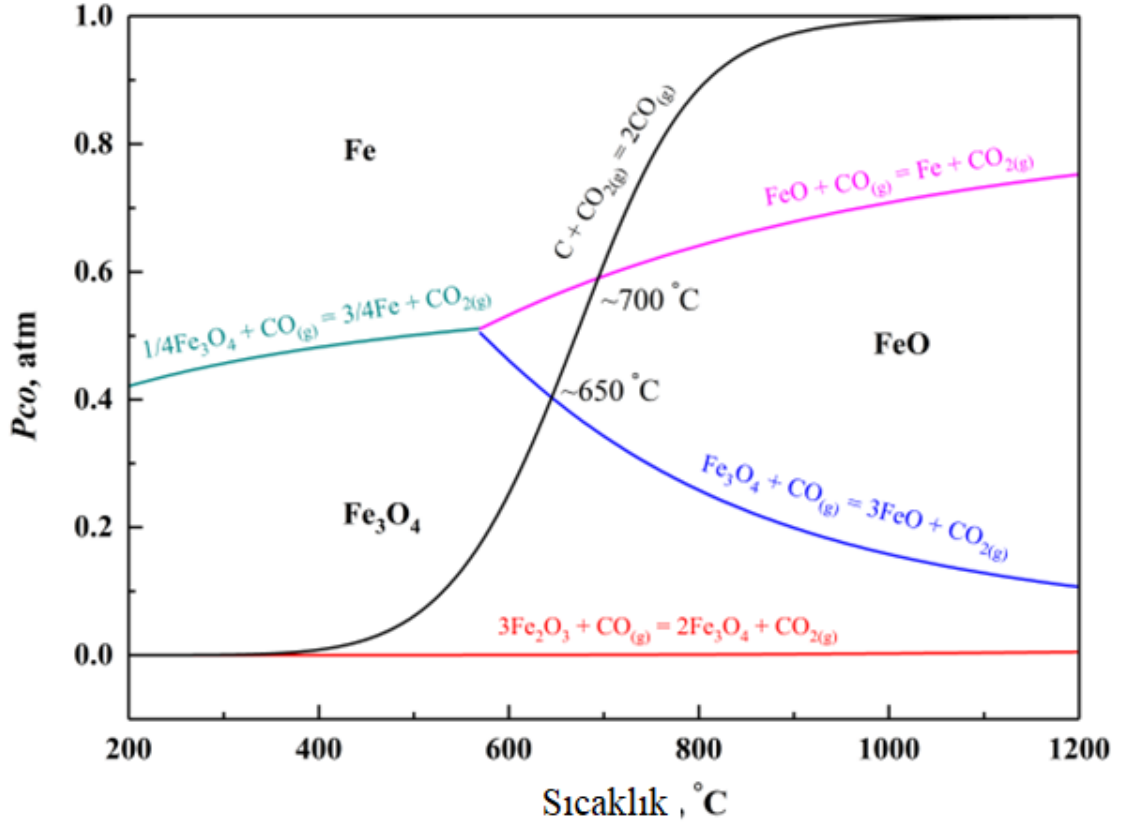


$$\ln Kp = \ln \frac{a_{Fe}^3 \cdot a_{CO_2}}{a_{FeO} \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.9)$$

Demir-oksijen-karbon sisteminde 600 °C' nin üzerinde CO₂ kararlılığını yitirmekte ve bu sıcaklıktan sonra CO kararlı hale gelmektedir ve CO₂, endotermik olarak C' la reaksiyona girerek CO oluşturmaktadır. Bu reaksiyona Boudouard reaksiyonu adı verilir ve şöyle açıklanabilir;



$$\ln K_p = \ln \frac{a_{CO}^2}{a_C \cdot a_{CO_2}} = \ln \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (7.11)$$



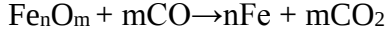
Şekil 7.1. Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı.

Şekil 7.1' e göre $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$ atm toplam basıncında demir oksitlerin metalik demire indirgenmesi ancak 700 °C' nin üzerinde mümkün olmaktadır, 700 °C' nin altında hematit manyetite, manyetit wüstiteye dönüştürülebilmektedir. Şekil 7.1' den, 650 ile 700 °C arasında manyetit-wüstit dönüşümünün, 650 °C' nin altında ise hematit-manyetit dönüşümünün gerçekleştiğini görmek mümkündür. $P_{CO} + P_{CO_2}$ toplam basıncı yükseldikçe demir oksitlerin indirgenme sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kayarak zorlaştığını görmek mümkündür. Burada CO kararlılık eğrisi altında sıcaklık ve gaz karışımı içerisindeki CO miktarı arttıkça demir oksitteki oksijen miktarı azalmakta ve metalik demire ulaşılmaktadır. Burada (7.2) numaralı reaksiyonun ekzotermik olması ve denge sabiti hesabından CO miktarının çok düşük olması sebebi ile ihmal edilmektedir.

Demir oksitlerin termodinamiği üç temel sistem üzerinde araştırılabilir. Bunlar; demir-oksijen sistemi, demir-oksijen-karbon sistemi ve karışık kristalli demir oksitlerin redüksiyon sistemidir.

7.1.İndirgenme Reaksiyonunun Kinetik İncelenmesi

Demir oksitlerin redüksiyon kinetiğini incelemek için ilk başta demir oksit kütlesinin mikro ve makro gözenekler içerdiğini ve redükleyici olarak da CO kullanıldığını varsaymak gerekir ve reaksiyon şu şekilde olmaktadır;



Bu reaksiyon, bazı ikincil reaksiyonların birleşmesinden oluşmaktadır. Şekil 7.2' de demir oksit redüksiyonunun mekanizması görülmektedir.

Bir reaksiyonda reaksiyon hızı, reaksiyona katılan bir maddenin miktarsal özelliklerinin zamana göre değişimi ile belirlenebilir. Buna göre reaksiyon hızı;

$$r = -\frac{dC}{dt}, \quad (7.12)$$

bağıntısı ile verilebilir.

Reaksiyon hızı, zamana bağlı olarak çizilen konsantrasyon değişiminin eğiminden hesaplanabilir. Homojen bir reaksiyonun hızını etkileyen en önemli parametreler sıcaklık ve konsantrasyondur.

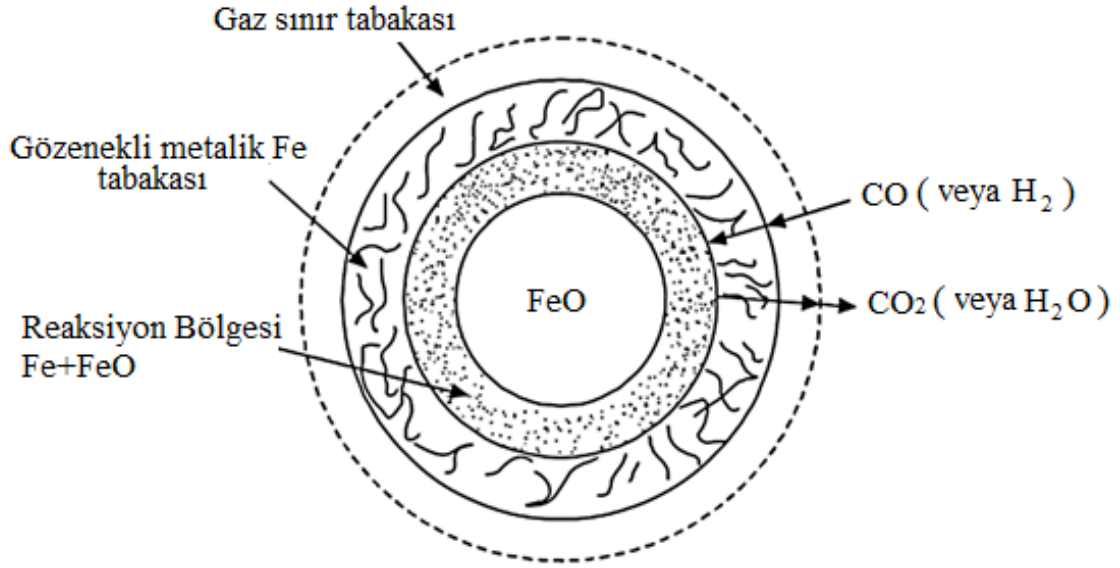
k = reaksiyon hız sabiti (sıcaklığa bağımlı), C = konsantrasyon, n = reaksiyon derecesi olmak üzere;

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (7.13)$$

Kimyasal reaksiyonların hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Homojen reaksiyonlarda sıcaklık ile hız sabiti arasındaki ilişkiyi veren eşitlik *Arrhenius* eşitliğidir.

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (7.14)$$

Bu denklemde E_A aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisini belirlemek için en az iki sıcaklık için k hız sabitlerinin belirlenmiş olması gereklidir. Bağıntıdaki A frekans (sıklık) faktörü, R , gaz sabitidir ($R=8.314 \text{ J/mol K}$). Arrhenius eşitliğinden görüldüğü gibi reaksiyon hızı sıcaklığa üssel fonksiyon olarak bağlıdır. Sıcaklıktaki küçük bir değişim hız sabitini çok fazla arttırmaktadır.



Şekil 7.2. Demir oksit redüksiyonunun mekanizması.

Redükleyici gaz, parça cevher içerisindeki makro ve mikro gözenekler aracılığıyla cevher içerisine girer. Bu gözeneklerin içerisinde oksit yüzeyiyle gaz arasında bir reaksiyon zinciri başlar. Sonra burada oluşan ürünler aynı yolu takip ederek dışarı çıkar. Bir reaksiyonun veya prosesin hızı, en yavaş basamağıyla tanımlanmaktadır.

Hematitin demire redüklenmesinin 900 °C ve 1200 °C arasındaki kinetiği birçok çalışma tarafından ele alınmıştır. Reaksiyon hızını etkileyen başlıca parametreler sıcaklık, reaksiyona giren maddelerin partikül boyutları ile redükleyici maddenin tipi ve miktarıdır. Genellikle kontrol basamağının karbon gazlaşma reaksiyonu (Boudouard Reaksiyonu) olduğu kabul edilmektedir. Ancak bazı araştırmacılar yüksek endotermik davranışa sahip olan reaksiyon için ısı transferinin de tüm hızın bulunmasında önemli bir rol oynadığını söylemektedirler.

Daha önceki kompozit pelet redüksiyonu çalışmalarında elde edilen en uygun kinetik eşitlik; f , reaksiyon oranı; t , reaksiyon süresi ve k ise kinetik sabit olmak üzere (7.15) eşitliğidir.

$$\ln(1-f) = -kt \quad (7.15)$$

Demir oksidin CO ile redüksiyonu ve Arrhenius kuralına göre sıcaklığın ve reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak (7.16) eşitliği elde edilir;

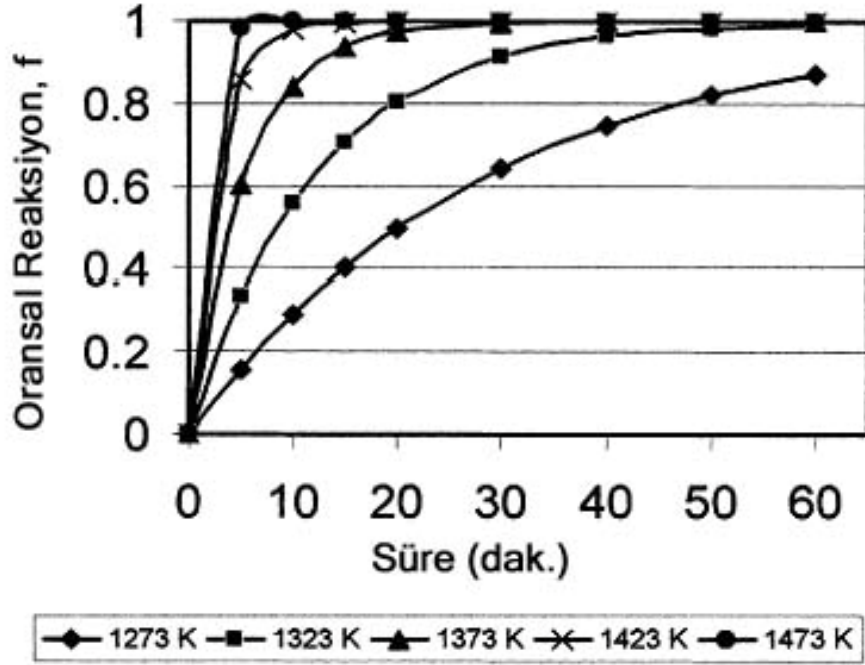
$$F = 1 - \exp[-3,53 \cdot 10^8 \cdot t \cdot \exp(-29338,4/T)] \quad (7.16)$$

f = reaksiyon oranı

t = reaksiyon süresi (dak.)

T = reaksiyon sıcaklığı (K)

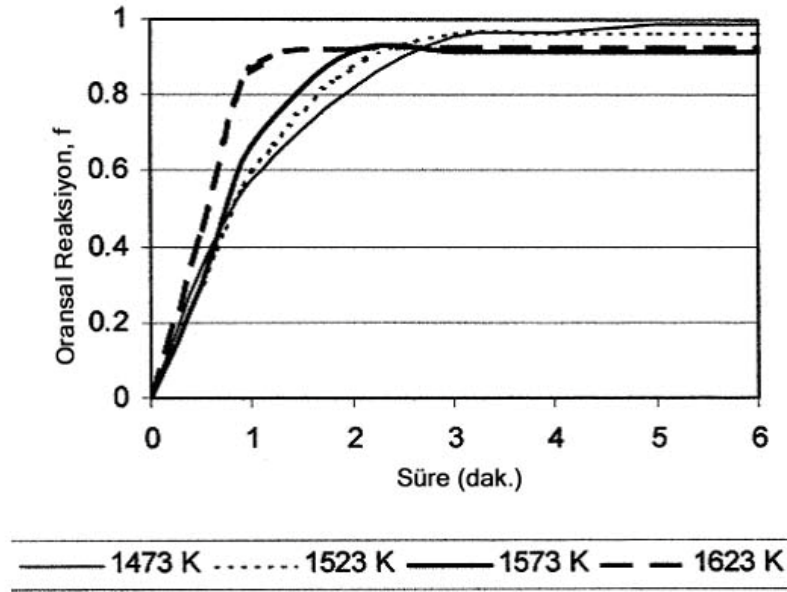
(7.16) eşitliğinin reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu şekil 7.10' de görülmektedir [12,34,61,62].



Şekil 7.3. Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada $f=1-\exp[-3,53 \cdot 108 \cdot t \cdot \exp(29338,4/T)]$ eşitliğine göre reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu [63].

Reaksiyona giren peletlerin yüzey ve merkez sıcaklıkları ölçüldüğünde prosesin izotermal olmadığı görülmektedir ve yüzey fırın sıcaklığına merkezden önce ulaşmaktadır. Bu sıcaklık farkı reaksiyonun ilk basamaklarında ve daha yüksek fırın sıcaklıklarında daha fazla görülmektedir. Daha büyük demir oksit ve redükleyici madde karışımları ısıtıldığında karışımın içerisindeki sıcaklık gradyanları ve ısı transferi hız belirleyici basamak olabilmektedir.

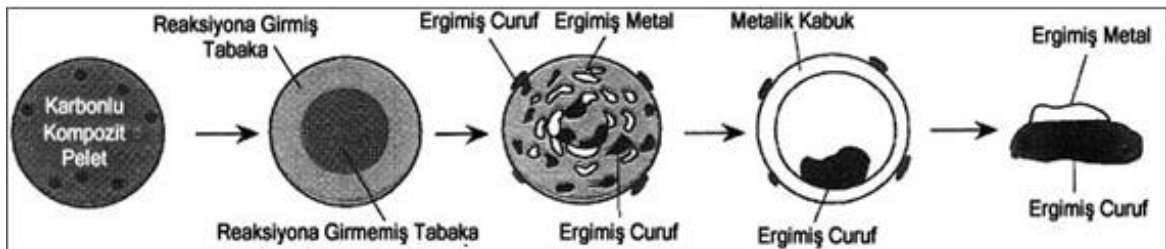
Yüksek sıcaklıklarda redükleyici maddenin tipi, miktarı ve boyutu düşük sıcaklıklardaki reaksiyonları daha az etkilemektedir. Yani yüksek sıcaklıklardaki Boudouard reaksiyonunun toplam reaksiyon hızındaki etkisi düşük sıcaklıklardaki hızdan daha az etkilidir ve bu yüksek sıcaklıklarda ısı transferi ana hız kontrol basamağıdır. Yüksek sıcaklıklardaki reaksiyon hızı deneysel sonuçları da bunu kanıtlamaktadır. Şekil 7.2' de hematit, grafit ve % 6,5 portland çimentosu içeren peletlerin 1200-1350 °C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında reaksiyonun çok hızlı olduğu görülmektedir. Şekil 7.4' den hesaplanmış aktivasyon enerjisi, 1200 °C' ye kadar olan aktivasyon enerjisinden çok daha düşük olan 46,3 kJ/mol' dür. Bu da prosesin ısı transferi tarafından kontrol ettiğini düşündürmektedir [61,63]



Şekil 7.4. Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, hematit, grafit ve çimento içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu [63].

Demir oksit ve karbon içeren kompozit peletler yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında demir oksitlerin redüksiyonundan sonra oluşan metalik demir, sıcaklığa ve ürünün karbürizasyon derecesine bağlı olarak kısmen veya tamamen ergiyebilir. Proses esnasında pelet yapısının değişimi birçok faktöre bağlıdır; Mesela fırın sıcaklığı, redükleyici maddenin tipi ve miktarı, pelet boyutu, fırında kalma süresi ve karışım içerisindeki gang, kül ve bağlayıcı miktarı.

Mourao ve Takano (2003) tarafından kompozit peletler çeşitli sürelerde yüksek sıcaklıkta prosese sokulmuş ve incelenmiştir. Bu modele göre demir oksitlerin karbon tarafından endotermik redüklendiği ilk ve hızlı bir periyod vardır bu da ısınma hızının kısmen yavaş olmasıyla sonuçlanır. Redüksiyon hemen hemen tamamlandığında ısınma hızı artar ve kömür külleri, cevherin gangı ve bağlayıcıdan oluşan cüruf yumuşamaya başlar. Metalik demirde karbon absorblayarak ergir. Sonuç olarak metal ve cüruf iki sıvı faz olarak ayrışır (şekil 7.5) [12,34,61,62].



Şekil 7.5. Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri [63].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Materyal ve Metot



a) Çeneli Kırıcı



b) Diskli Kırıcı



c) Bilyalı Değirmen



d) Titreşimli Elek



e) Yüksek ve Düşük alan şiddetli çalışabilen Yaş Manyetik Ayırıcı



f) Peletleme Makinesi



g) Etüv



h) Kül Fırını

Şekil 8.1. İşlem akış sırasına göre kullanılan ekipmanlar.

“Manyetit Cevheri Konsantresinin Karbotermik Redüksiyonuna Karbonize Çay Atıklarının Etkisi” isimli tez kapsamında deneysel çalışmalar 3 ayrı kısımda yapılmıştır.

1. Kısım deneylerde Karadeniz bölgesi ÇAYKUR tesislerinden temin edilen çay tesis atıklarının karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. Kısım deneylerde Elazığ Keban yöresinden temin edilen cevherin zenginleştirilmesi ve soğukta sertleşen kompozit briket ve peletlerin üretim aşaması gerçekleştirilmiştir.

3. Kısım deneylerde ise kompozit peletlerin farklı sıcaklık ve sürelerde indirgenme deneyleri yapılmıştır.

Çay tesis atıklarının karbonizasyon işlemlerinde, farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyon yapılarak karbon, kükürt ve kül içeriği bakımından en uygun şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

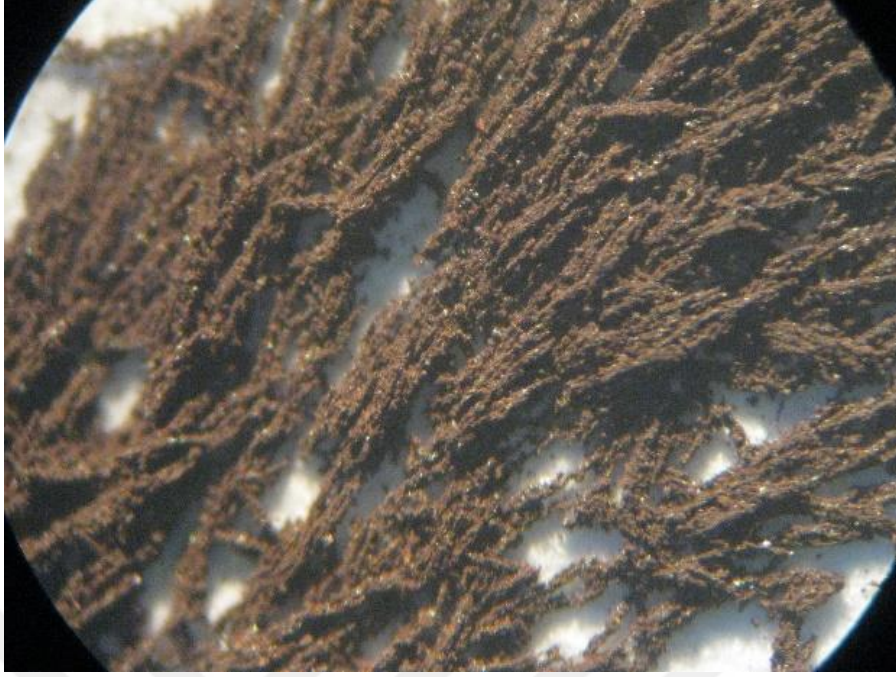
İndirgenme deneylerinde, karbonize ürün ve cüruf yapıcı ilavesi ile baziklik oranı 1 olan peletler oluşturulacak şekilde kompozit peletler üretilmiştir. Üretilen kompozit peletler değişik sıcaklık ve fırında kalma sürelerinde indirgenme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Deneyisel çalışmalar sonucunda fırın çalışma sıcaklığı, işlem süresi gibi değişkenler vasıtasıyla ürünlerin özellikleri ve miktarlarındaki değişimlerle fırın çalışma şartlarındaki farklılıkların tespit edilerek bu sayede en kaliteli ürün, en yüksek verim ve en uygun kapasiteyi verecek şekilde hammaddeler ve fırın parametreleri optimize edilmiştir.

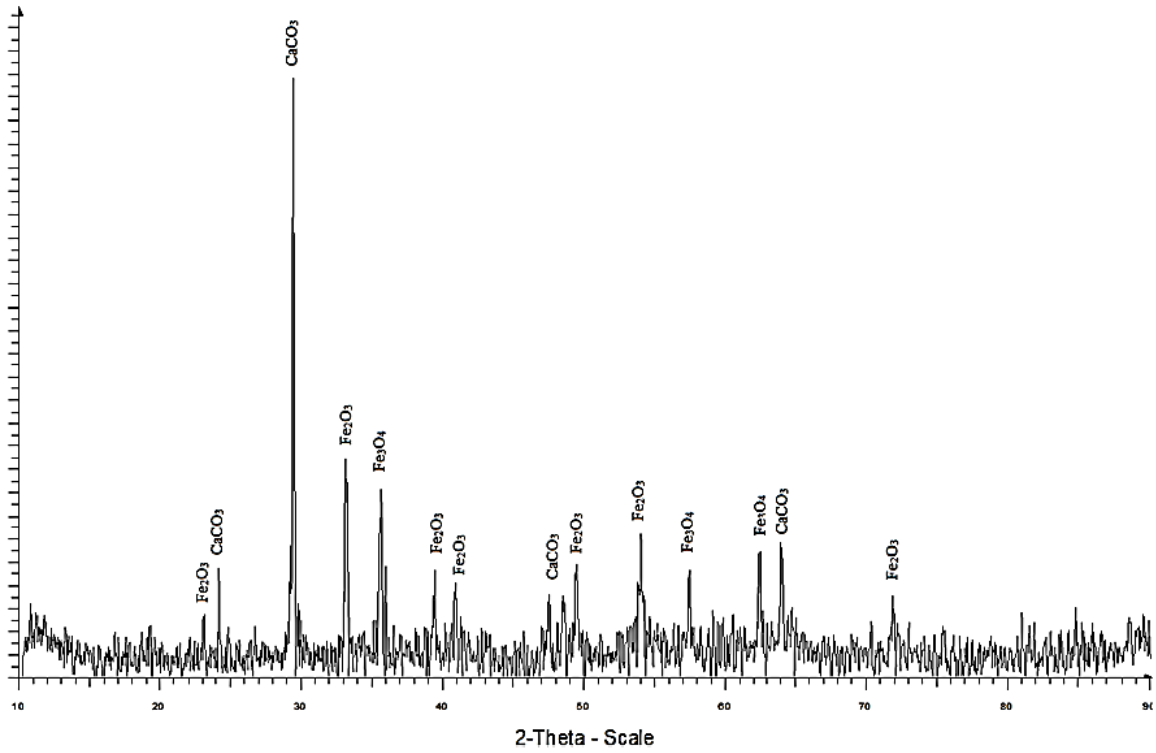
8.1.1. Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Deneylerde Elazığ Keban yöresinden alınan ve analizi çizelge 8.1' de verilen yaklaşık % 50 Fe içeren demir cevheri (hematitli manyetit cevheri) kullanılmıştır. Maden sahasından numune alma kurallarına göre alınan cevher, önce şekil 8.1.a,b ve c' de görülen çeneli kırıcı, diskli kırıcı ve bilyalı değirmen kullanılarak kırma-öğütme işlemlerinden geçirildi ve tane serbestleşme boyutu tespit edildi. Cevherin XRD analizine bakıldığında (şekil 8.3) hematit ve manyetitin yansıra CaCO_3 , SiO_2 gibi gang minerallerini de içerdiği görülmektedir. Tane boyutu $-75 \mu\text{m}$ ' ye düşürülen malzeme düşük alan şiddetli yağ manyetik ayırıcıdan geçirildi ve demir içeriği % 67,29' a çıkarıldı.

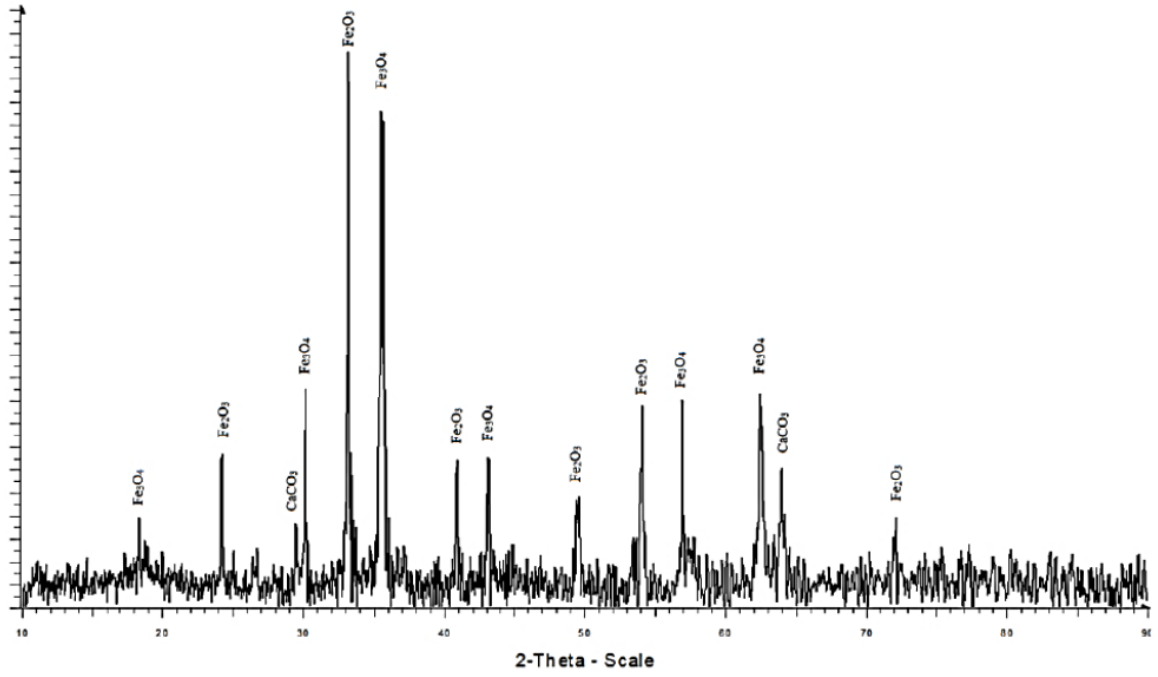
Optik mikroskopla yapılan incelemede konsantrenin manyetit taneciklerinin yanı sıra yoğun olarak hematit kristallerinden müteşekkil olduğu görülmüştür (şekil 8.2). Hem cevher hem de konsantrenin (pelet keki) XRD analizleri Malatya İnönü Üniversitesinde (şekil 8.3 ve 8.4), ICP analizleri ise (çizelge 8.1 ve 8.2) Kanada ACME Lab laboratuvarlarında yapıldı. Elde edilen konsantre 5 litrelik kapalı kaplarda muhafaza altına alındı.



Şekil 8.2. -75+45µm boyutundaki konsantrenin optik mikroskop görüntüsü (16*31,5x büyütme oranı).



Şekil 8.3. Cevherin XRD analizi.



Şekil 8.4. Konsantrenin XRD analizi.

Çizelge 8.1. Elazığ-Keban-Yukarıçakmak köyü cevheri zenginleştirme öncesi ICP Analizi.

Bileşen	Miktar (%)	Bileşen	Miktar (%)
Fe	49,87	MgO	0,12
SiO ₂	2,71	Na ₂ O	<0,01
Al ₂ O ₃	0,39	MnO	0,09
CaO	13,21	Cr ₂ O ₃	0,020

Çizelge 8.2. Elazığ-Keban-Yukarıçakmak köyü cevheri zenginleştirme sonrası (konsantre) ICP Analizi.

Bileşen	Miktar (%)	Bileşen	Miktar (%)
Fe	67,29	MgO	0,12
SiO ₂	1,8	Na ₂ O	0,02
Al ₂ O ₃	0,26	MnO	0,09
CaO	1,36	Cr ₂ O ₃	0,116

Redükleyici malzeme olarak çay tesis atıkları karbonizasyon ürünü, cüruf yapıcı olarak CaO ve bağlayıcı madde olarak melas kullanılmıştır.

Melas, şeker üretiminde teknik ve ekonomik şartlar altında şuruplardan kristal şeker alındıktan sonra geriye kalan kısımdır. Melasın % 47-52' sini toplam şeker oluşturmaktadır. Şeker dışı maddeler organik ve inorganik maddeleri ihtiva eder. Melasın % 23' ünü azotlu pektin ile hemiselülozun oluşturduğu azotsuz organik maddeler, % 12' sini potasyum, sodyum, demir gibi mineral maddelerin bileşimi organik maddeler, % 15' ini de su oluşturur. pH değeri 5,5 ile 10 arasındadır.

Çay atığı, çay fabrikalarında üretimin çeşitli aşamalarında ayrılarak biriken çay çöpleri, lifler ve çay tozu karışımından oluşan odunsu bir maddedir. Ülkemizde özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde üretimi yapılan siyah çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık olarak 150-200 bin ton çay atığı çıkmaktadır. Bu miktar, çay yapraklarının standartlara uymayan hasadı sonucu daha da artmaktadır. Oldukça büyük bir potansiyele sahip olan çay atığı herhangi bir şekilde değerlendirilemediği gibi yakılması ve çürümeye terk edilerek yok edilmesi nedeniyle de çevresel problemlere sebep olmaktadır.

Çay atıkları karbon, azot, potasyum bakımından zengin, fosfor bakımından ise fakirdir. Bir çalışmada çay atığında karbon azot oranı C/N, 26 olarak verilmiştir. Önemli besi maddelerinden olan fosfor oranı fevkalade düşük olup yaklaşık olarak % 0,18' dir.

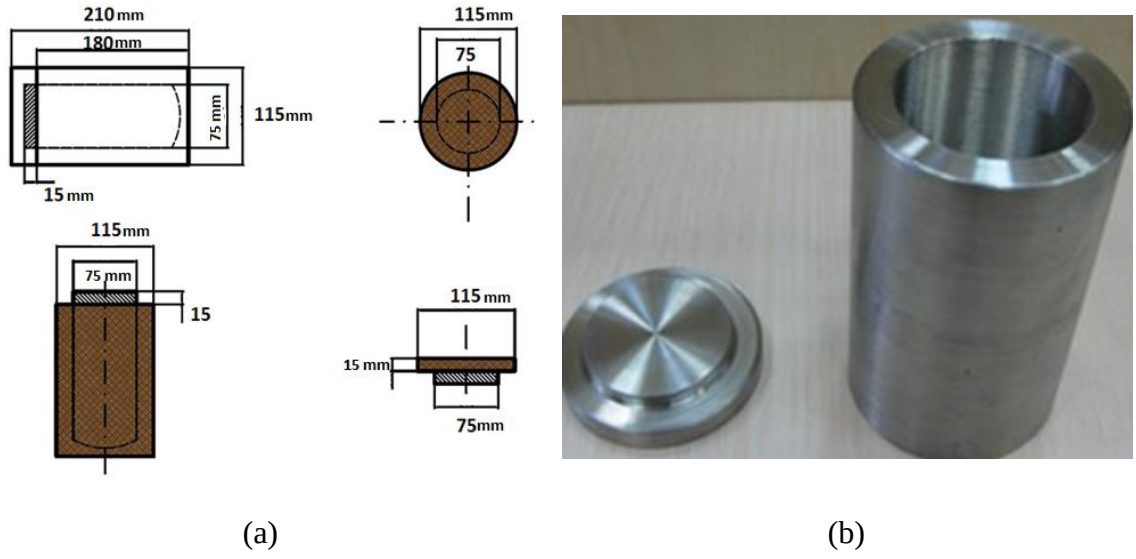
Tarlalardan toplanan çay çeşitli üretim aşamalarından geçtikten sonra geride kalan atık, "çay tesisi atığı" olarak adlandırılmaktadır. Gerek fırın çıkışında gerekse tasnifin çeşitli aşamalarında kurutulmuş çaylar lif tutucularından geçirilerek lif ve çay çöplerinden ayrılırlar. Tasnif sonrası ayrılan bu lif ve çay çöpleri ise çay fabrikası atığının önemli bir kısmını oluşturmaktadır [64].

Tasnif işlemi sonucunda meydana çıkan çöpsel artıklar bir veya iki kez tekrar değerlendirilmeye çalışılmakta, neticede lifsel ve çöpsel atıklar oluşmaktadır. Atık miktarı çay ürününün fiziki durumuna, işletme tekniği ve teknolojisine bağlı olarak değişmekte birlikte, imal edilen kuru çayın % 7' sine ve bazen de % 15' ine kadar çıkabilmektedir [64].

Çay tesis atıkları önce 105 °C sıcaklıkta 4 saat kurutma işlemine tabi tutularak % 2 nem içeriği tespit edilmiş daha sonra, kurutulan numuneden 5 gr tartılarak özel olarak yaptırılan vida kapaklı metal bir pota (şekil 8.5) içine konulmuş ve muffle tipi bir fırında farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deney sonucunda malzemenin yaklaşık olarak % 60-76 arasında değişen oranlarda ağırlık kaybına uğradığı görülmüştür.

8.1.2. Çay Tesis Atıkları Üzerinde Yapılan Deneyler

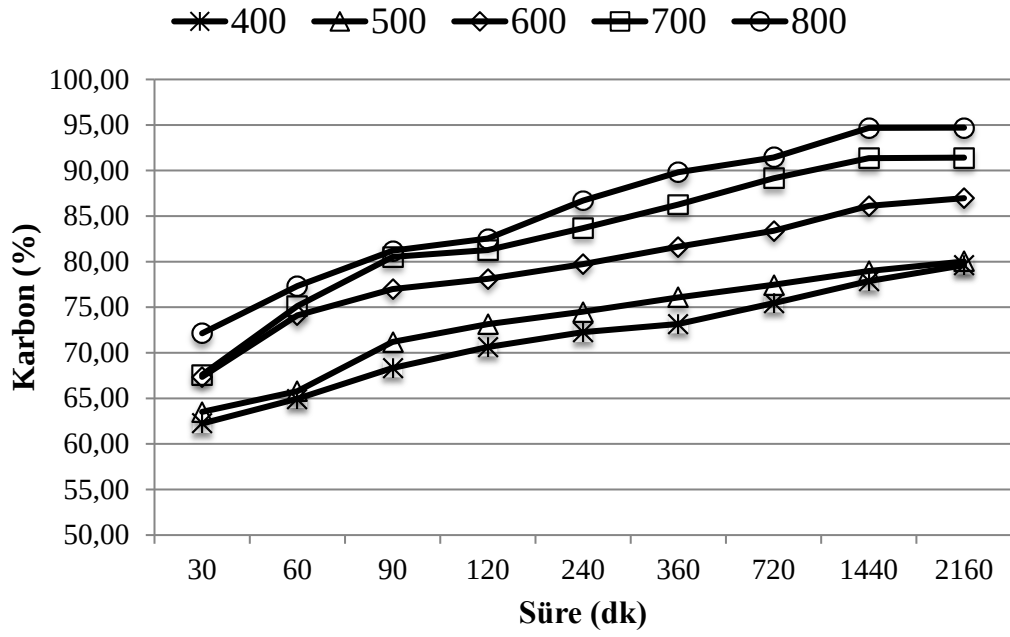
Çalışmalarda Rize-Çaykur tesislerinden temin edilen ve % 49,15 C, % 0,39 S içeren çay tesis atıkları kullanılmıştır.



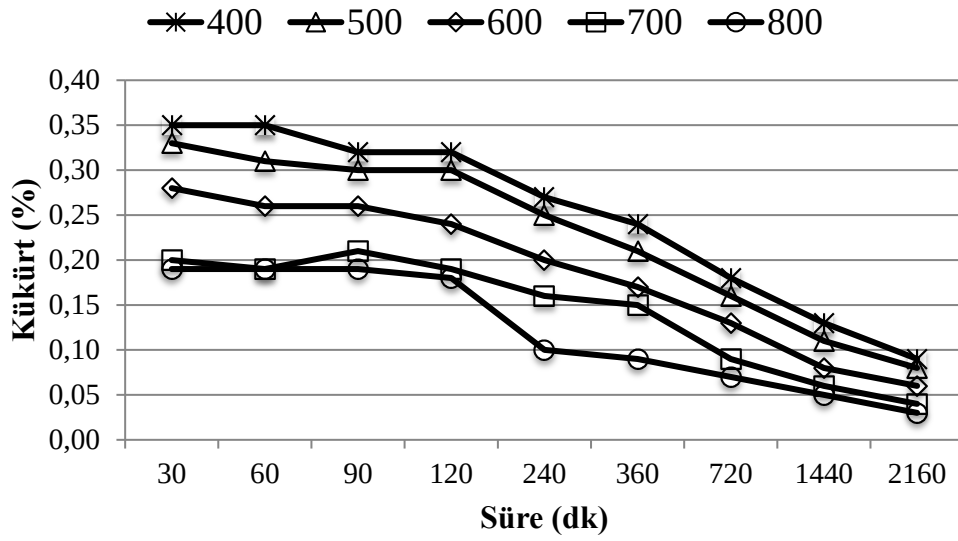
Şekil 8.5. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan metal pota ölçüleri ve görüntüsü.

Çay tesis atıkları önce 400, 500, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda ve 30, 60, 90, 120 dakika sürelerde karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş ve sabit karbon-kükürt içeriğine bakılmıştır. Metal oksitlerin redüksiyonunda redükleyici elemanın içerdiği sabit karbon ve kükürt gibi bileşenler çok önemli rol oynamaktadır. 800 °C’ de 120 dakika işlem gören numunede karbon ve kükürt içeriği ise sırasıyla % 82,54 kükürt içeriği ise % 0,18 olarak gerçekleşmiştir. 800 °C’ de 120 dakika işlem gören numunenin kalorimetrik analizi sonucu ısı değeri 8652 kal/gr olduğu tespit edilmiştir.

Sonraki karbonizasyon çalışmalarında çay atıklarının karbonizasyonu 2160 dakikaya kadar değişen sürelerde devam ettirilmiş ve elde edilen numunelerin yapılan analizleri sonucunda 1440 dakika karbonize edilen ürünün % 94,68 C ve % 0,03 S içerdiği, % 76 kütle kaybının gerçekleştiği ve ısı değeri 8823 cal/gr olduğu görülmüştür. Redüksiyon deneylerinde redükleyici amil olarak bu malzeme kullanılmıştır.



Şekil 8.6. 400-800 °C sıcaklık ve 30-2160 dakika süreyle karbonize edilmiş numunedeki karbon içeriği.



Şekil 8.7. 400-800 °C sıcaklık ve 30-2160 dakika süreyle karbonize edilmiş numunedeki kükürt içeriği.

- **Karbonize Edilmiş Çay Tesis Atığında Kül Analizi**

1 g karbonize edilmiş çay atığı, bir potaya konularak oda sıcaklığındaki muffle tipi fırına yerleştirildi, fırın sıcaklığı 750±10 °C' ye çıkarılıp 60 dakika bu sıcaklıkta bekletilen numune, fırından alındıktan sonra desikatör içerisinde soğutuldu. Hassas terazide tartılan numunelerin % Kül içeriği aşağıda verilen denkleme göre hesaplandı (ASTM 5142-02a, 2003). Yapılan analiz neticesinde karbonizasyon ürününde % 4,67 oranında kül olduğu hesaplanmıştır.

$$A = \left(\frac{F-G}{W} \right) * 100 \quad (8.1)$$

Burada;

F=kül ve potanın ağırlığı

G= boş pota ağırlığı

W= Başlangıç numune ve pota ağırlığı

- **Karbonize Edilmiş Çay Tesis Atığında Uçucu Tayini**

1 gr karbonize edilmiş çay tesisi atığı, sızdırmaz kapaklı bir potaya konularak, kül fırınına yerleştirildi. Fırına argon gazı beslenerek, sıcaklık 50 °C/dk hızla artacak şekilde 950 °C sıcaklığa ayarlandı. Bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilen pota, fırından çıkartılıp desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Soğutulan pota tartıldı ve uçucu madde tayini aşağıda verilen denkleme göre hesaplandı (ASTM 5142- 02a, 2003). Yapılan analiz sonucunda karbonizasyon ürününde % 30,42 oranında uçucu olduğu hesaplanmıştır.

$$V = \left(\frac{B-C}{B} \right) * 100 \quad (8.2)$$

Burada;

B= ısıtmadan önceki pota ve numunenin toplam ağırlığı

C= ısıtmadan sonraki pota ve numunenin toplam ağırlığı.

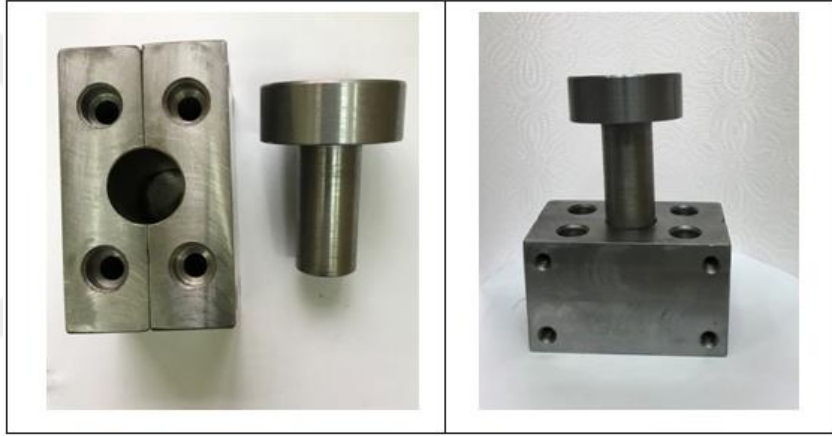
8.1.3. Briketleme, Peletleme ve Redüksiyon Deneyleri

- **Briketleme Deneyleri**

Düşük alan şiddetli yaşı manyetik ayırıcıdan elde edilen manyetit konsantresi (pelet keki) 105 °C' de 12 saat kurutulduktan sonra, karbonize edilmiş çay tesis atıkları ve flaks (CaO), (baziklik oranı 1, stokiyometrik oranı 0,5-1 ve 2) harmanlandıktan sonra bir karıştırıcı yardımı ile 10 dakika boyunca homojen bir karışım elde etmek için karıştırıldı.

Aglomerasyon için peletleme ve briketleme çalışmaları yapıldı. Briket için CMC, peletleme için % 60' lık melas çözeltisinden % 10 ilave edilerek kendinden redüklenebilen kompozit (self-reduced pellet) peletler ve briketler üretildi. Üretilen bu topaklar farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kurutma işlemine tabi tutularak mukavemet değerlerine bakıldı.

Öğütülmüş cevher, karbonize edilmiş çay atığı, sönmemiş kireç ve CMC, baziklik oranı 1, Fe/C oranı 2/3 olacak şekilde tartılarak harmanlandı. Kurutulup harmanlanmış numuneden 4' er gram alınıp % 10 suyla nemlendirilerek, özel bir kalıp (şekil 8.8) içerisine yerleştirilip 70 kg/cm^2 lik kuvvet uygulanarak briketlendi. Bu briketler 300°C sıcaklığa çıkabilen bir kuru hava stelizatöründe $100, 150, 200^\circ\text{C}$ de ve 30, 60, 90, 120 ve 180 dakika süreyle kurutularak şekil 8.9' da verilen basma cihazında mukavemet değerleri ölçüldü. % 3 ve % 6 CMC ilave edilerek üretilen briketlerin farklı sıcaklıklarda 120 dakika kurutulmaları sonucu elde edilen mukavemet değerleri çizelge 8.4 verilmiştir.



Şekil 8.8. Briketleme işlemlerinde kullanılan metal kalıp.



Şekil 8.9. Basma mukavemeti ölçüm cihazı.

Çizelge 8.3. % 3 ve % 6 CMC ilave edilerek üretilen briketlerin farklı sıcaklıklarda 120 dakika kurutulmaları sonucu elde edilen mukavemet değerleri.

	100 °C		150 °C		200 °C	
	Dikey M.	Yatay M.	Dikey M.	Yatay M.	Dikey M.	Yatay M.
%3 CMC	895	68	937	78	970	84
%6 CMC	967	73	973	82	989	85

Dikey M.=Dikey Mukavemet Yatay M.=Yatay Mukavemet

Bu değerlere göre % 3 CMC ilave edilerek üretilen briketlerde yeterli mukavemet değerlerinin elde edildiği anlaşılmaktadır [65]. CMC fiyatlarının yaklaşık olarak 600 \$/ton olduğu göz önüne alındığında % 3 CMC ilavesinin ekonomik açıdan da bir kazanç sağlayacağı görülmektedir. Ancak bu briketler 1100 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulduğunda redüksiyon oranının % 24 olarak gerçekleştiği görülmüştür. Benzer şartlarda üretilen peletlerde redüksiyon oranı daha yüksek çıktığı için, bundan sonraki çalışmalarda pelet üretilmesine karar verilmiştir.

• Peletleme Deneyleri

Deneylerde 75 mikronluk elekten geçirilen konsantre (pelet keki), karbon kaynağı olarak stokiyometrik oranlarda karbonize çay tesis atıkları, baziklik ayarlayıcı olarak CaO kullanıldı. Bağlayıcı olarak, melas/su oranı 60/40 olan melas çözeltisinden % 10 alınarak peletleme aşamasında püskürtülmüştür. Konsantre önce katkı maddeleri ilave edilmeksizin, bir karıştırıcı içine konularak yaklaşık 5 dakika kadar karıştırılıp, topaklaşmaların oluşması önlenmiş, ardından ilave edilen karbonize ürün ve CaO ile birlikte 10 dakika karıştırılmıştır.

Laboratuvar ölçekli yatayla 45° lik açı yapan kendi eksenini etrafında 35 devir/dakika hızla dönebilen küresel pelet (şekil 8.1(f)) tamburuna önce az miktar malzeme ilave edilerek pelet çekirdekleri oluşturuldu. Bu çekirdekler suda çözünmüş olan bağlayıcı (melas çözeltisi) püskürtülerek nemlendirildi ve malzeme ilavesine devam edilerek daha büyük peletler oluşturma işlemine başlandı. Şekillendirilen peletler 12-14 mm boyutuna ulaşınca periyodik olarak tamburdan alındı ve test için ayrıldı. Bu işlem oluşturulmuş peletler 200-300 gr oluncaya kadar devam ettirildi. Pelet üretimi aşamasında ilave edilen melas çözeltisinin pelet içindeki taneciklerin bağlanma mekanizmalarına etkisi büyüktür. Pelet özellikleri, peletlenen partiküllerin fiziksel karakteristiklerine, sıvı fazın yüzey gerilimine ve viskozitesine ve bağlayıcının bağ kuvvetine bağlıdır. Aşırı miktarda su her bir peletin birbirine yapışmasına sebep olacak ve pelet makinesinden uzaklaştırılması zorlaşacaktır. Soğukta sertleşen kompozit pelet üretimini amaçlayan bu çalışmada 30-35 dakikalık pelet üretim süresi yeterli olmaktadır.

Soğuk bağlı kompozit peletlerin hazırlanmasında organik bağlayıcı içeren yaş peletler kurutulmaları esnasında sertleştirilerek, kurutma ve pişirme safhaları bir arada

yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmada peletlerin kurutma işlemleri 250 °C' ye kadar çıkabilen bir etüvde yapılmıştır.

Peletler üzerinde yaş düşme ve kuru basma testleri yapılmış olup, verilerin doğruluğu açısından üretilen ham peletlerin tüm testleri en az 10 pelet üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekillendirilen peletlerin yaş dayanımları 45 cm' den çelik bir yüzey üzerine düşürülerek kırıldığı ana kadar tekrarlanmış, yapılan deneylerde yaş düşme sayısı bağlayıcı miktarı ve türüne bağlı bir şekilde 4' den 26' a kadar değiştiği gözlenmiştir.

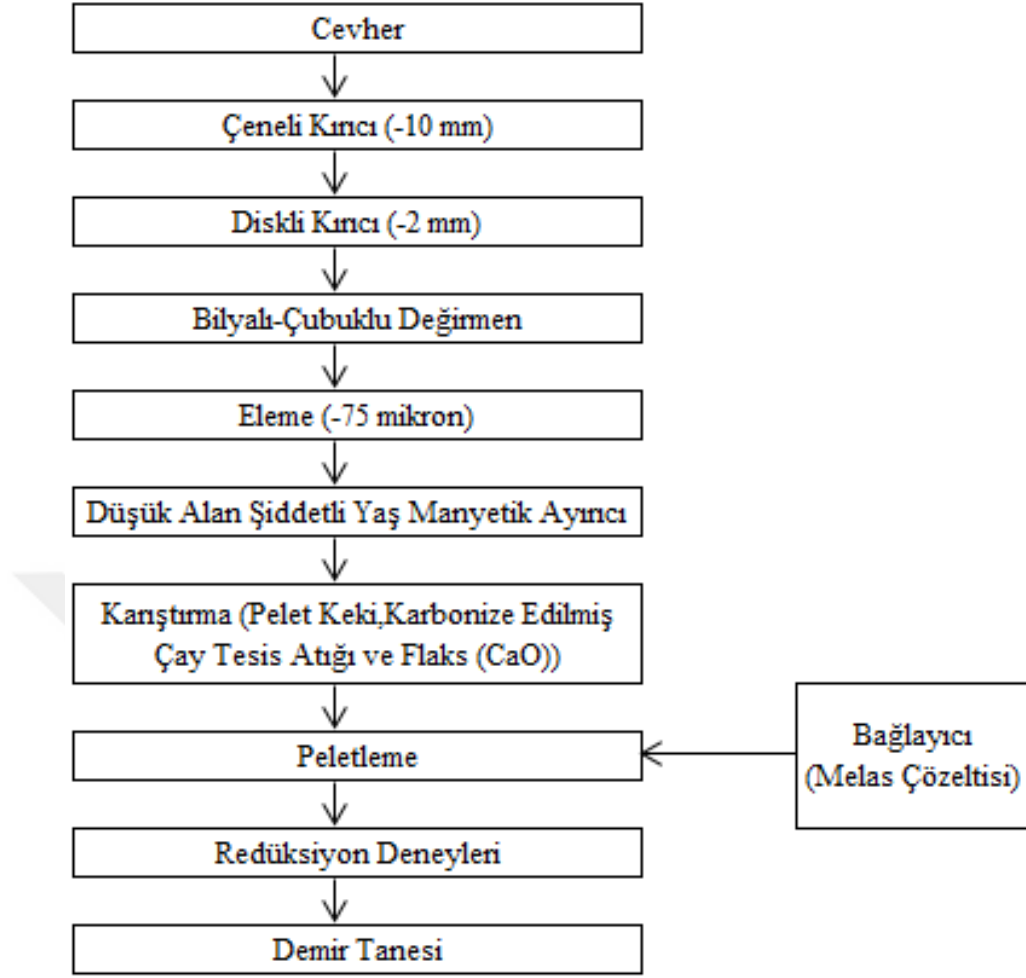
Farklı sıcaklıklarda kurutulan peletlerin kuru basma dayanımları Fırat Üniversitesi Metalurji ve malzeme mühendisliği, pirometalurji laboratuvarlarında bulunan şekil 8.9' da gösterilen mukavemet test makinasında, iki çelik plaka arasına konulan peletin kırılınca kadar yük uygulanması şeklinde yapılmıştır. Basma dayanımlarının tespitinde her bir grup pelet türünden 12-14 mm çapa sahip olan rastgele 5 numune seçilmiş ve bunların basma dayanımları ölçülerek ortalamaları alınmıştır.

Kurutma işlemleri sonucu, en ideal mukavemet değerinin 150 °C sıcaklıkta 180 dakika kurutma işlemine tabi tutulan numunelerde 360 N/pelet olarak elde edildiği görülmüştür.

Soğukta sertleşen kompozit peletler için literatürde tavsiye edilen basma dayanımı değeri 250-300 N/pelet olup elde edilen sonuçlar bu değere göre yorumlanmıştır [66].

- **Redüksiyon Deneyleri**

Kurutma işlemini müteakip pelet numuneleri şekil 8.10' da verilen akış diyagramına uygun bir şekilde redüksiyon deneylerine tabi tutuldu.



Şekil 8.10. Yapılan deneysel çalışmaların akış diyagramı.

Redüksiyon deneyleri 1600 °C' ye çıkabilen Nevola marka kül fırınında (şekil 8.1(i)) 1200, 1300, 1400 ve 1450 °C sıcaklıklarda, 5, 10, 15, dakikalık sürelerde gerçekleştirildi. Redüksiyon derecesi hesapları numunelerdeki kütle kaybından yola çıkarak (8.3) nolu denkleme göre, metalizasyon derecesi ise (8.4) nolu denkleme göre hesaplanmıştır [50,51,52].

$$X(\% \text{ Redüksiyon}) = \frac{\text{Giderilen Oksijen Miktarı}}{\text{Giderilebilir Toplam Oksijen Miktarı}} \cdot 100 \quad (8.3)$$

$$\text{Metalizasyon Derecesi} = \frac{\text{Metalik Demir Ağırlığı}}{\text{Numunedeki Toplam Demir Ağırlığı}} \cdot 100 = \frac{Fe^0}{Fe_t} \quad (8.4)$$



Reaksiyonuna göre Fe_3O_4 ' ün karbonla direkt redüksiyonu için ilave edilecek karbon miktarı stokiyometrik orana göre belirlenmiş, deneylerde stokiyometrik oranın 1/2, 1 ve 2 katı kullanılmıştır. Ayrıca $\text{CaO}+\text{MgO} = \text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ olacak şekilde CaO ilavesi yapılarak kompozit peletler hazırlanmıştır. Redüksiyon ve ergitme deneyleri aşağıdaki sıralamaya uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Oda sıcaklığındaki kül fırınına, redüksiyon deneyleri için hazırlanmış kompozit peletler yerleştirilip, fırın çalıştırılmadan 5 dakika boyunca 3 lt/dk akış hızıyla argon gazı beslenerek fırın içerisindeki havanın süpürülmesi sağlandı. Sonra fırın sıcaklığı, çalışma sıcaklığına ayarlandı ve fırın hedef sıcaklığına ulaşınca kadar argon gazı beslenmeye devam edildi. Fırın deney sıcaklığına ulaştıktan sonra ise 5, 10 ve 15 dakikada bir fırından bir pelet alınarak, desikatörde oda sıcaklığına varıncaya kadar soğutuldu. Bu işlem bütün çalışma sıcaklıkları (1200, 1300, 1350, 1400 ve 1450 °C) için aynı şekilde gerçekleştirildi.

Redüksiyon işlemleri sonrasında, elde edilen numunelere X-ışını kırınım, SEM, EDX ve TG-DTA analizleri yapılmıştır.

8.2. Deney Sonuçları

8.2.1. 1200 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

1200 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde, S1, S2 ve S3 numaralı numunelerde sırasıyla % 44,3717, % 54,1333 ve % 64,8104 oranında redüksiyon dereceleri elde edilmiş olup numunelerin fotoğrafları, XRD görüntüleri şekil 8.11 (a) ve (b)' de verilmektedir. Karbon çökmesi sonucu oluşan Fe_3C ve Fe_7C_3 fazları, FeO ' nun karbonla direkt indirgenmesi sırasında olduğu ve çökelen karbon miktarının düşük reaksiyon sıcaklıklarında daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Redüksiyon oranının 1200 °C sıcaklıkta beklenildiği kadar yüksek çıkmaması dikkat çekicidir. Literatürde bu durumun oluşan Fe_3C fazıyla yakından ilişkili olduğundan bahsedilmektedir. Kalın bir karbon tabakası FeO ' nun yüzeyini örter ve düşük redüksiyon hızlarına hatta redüksiyonun tamamlanmamasına neden olur. Uzun reaksiyon süreleri, sementitin ayrışmasına ve kademeli olarak Fe_3C içeriğinin azalmasına neden olur [67]. Ancak burada 10 dakikalık bir redüksiyon süresi söz konusudur. Redüksiyon süresinin artmasıyla redüksiyon derecesinin artacağı literatürde belirtilmektedir. Burada elde edilen ürün % 81-86 Fe içeren direkt redüklenmiş demirdir.

S3 numaralı numunenin hem makro görüntüleri, hem de XRD görüntüleri redüksiyon süresi arttıkça redüksiyon derecesinin arttığını ve numunede metalleşmenin başladığını göstermektedir. Tezin asıl amacı demir tanesi elde etmek olduğundan, 1200 °C sıcaklıkta sadece stokiyometrik oran değiştirilerek deneyler tamamlanmıştır. Bu numunelere ait SEM görüntüleri ve bu görüntülerde farklı bölgelerden alınmış EDX analizleri şekil 8.12, 8.13 ve şekil 8.14' de verilmiştir.



S1) Sic: 1200 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 10 dk

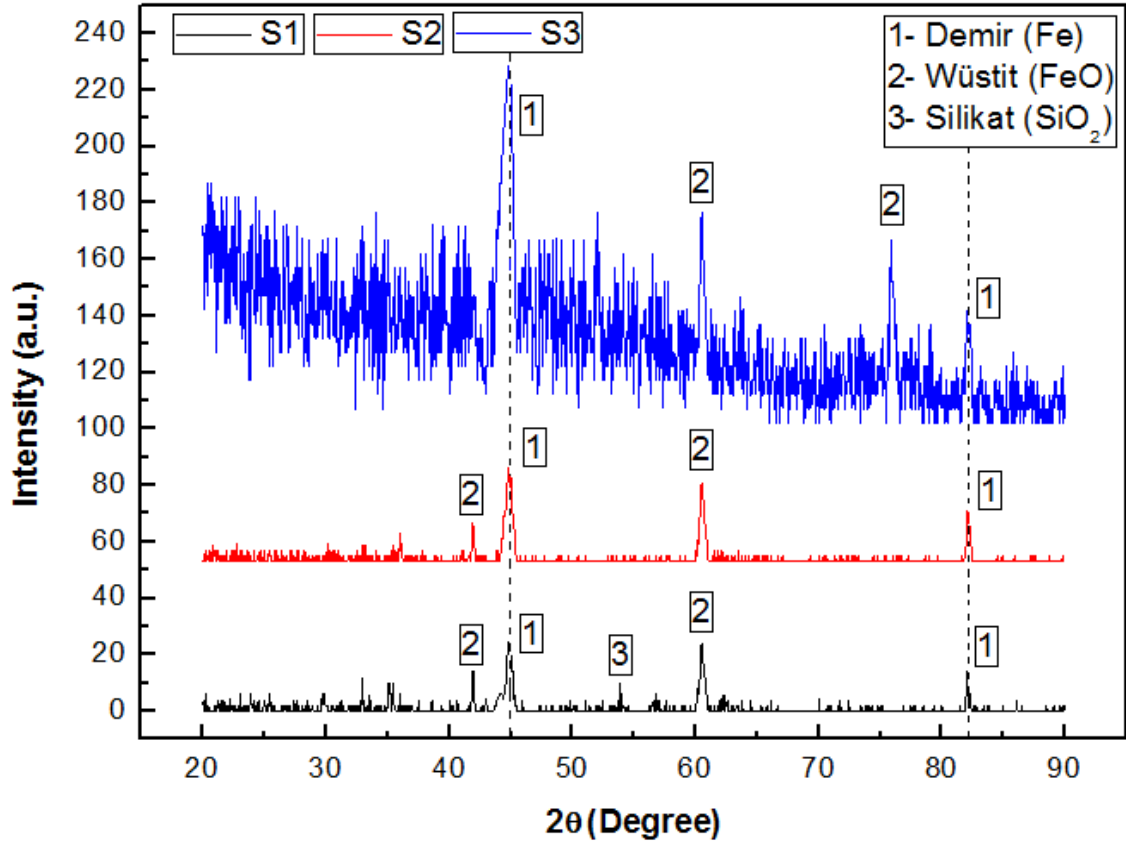


S2) Sic: 1200 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 10 dk



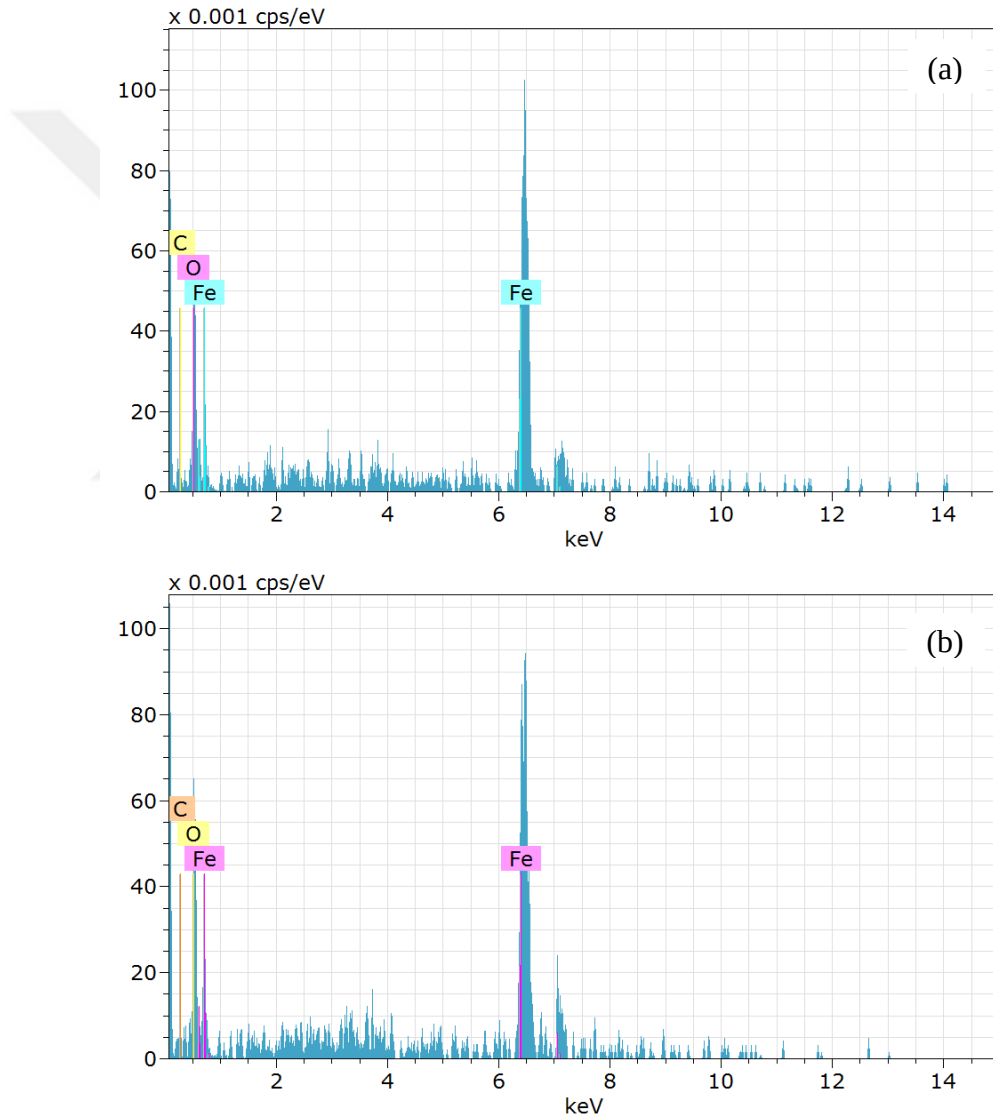
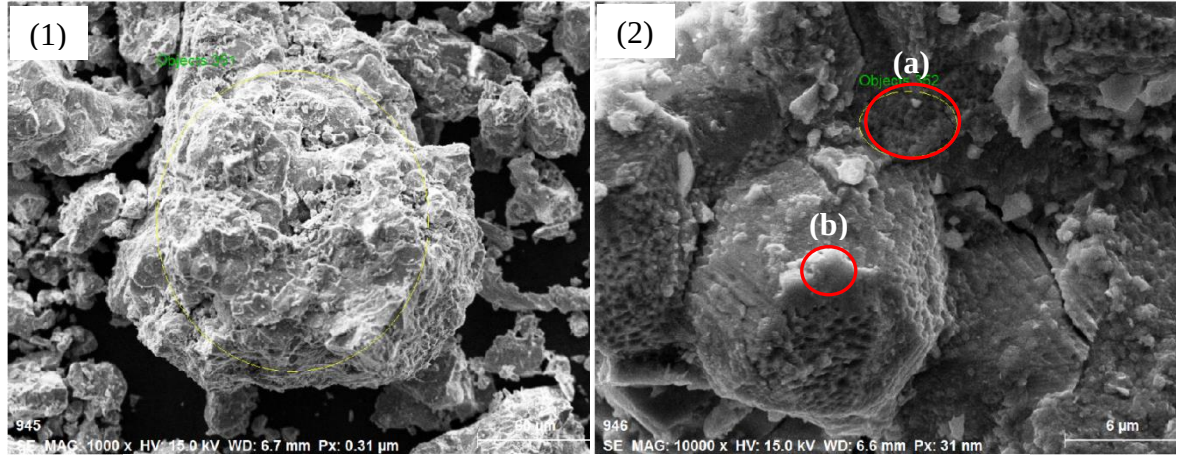
S3) Sic: 1200 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 10 dk

(a)

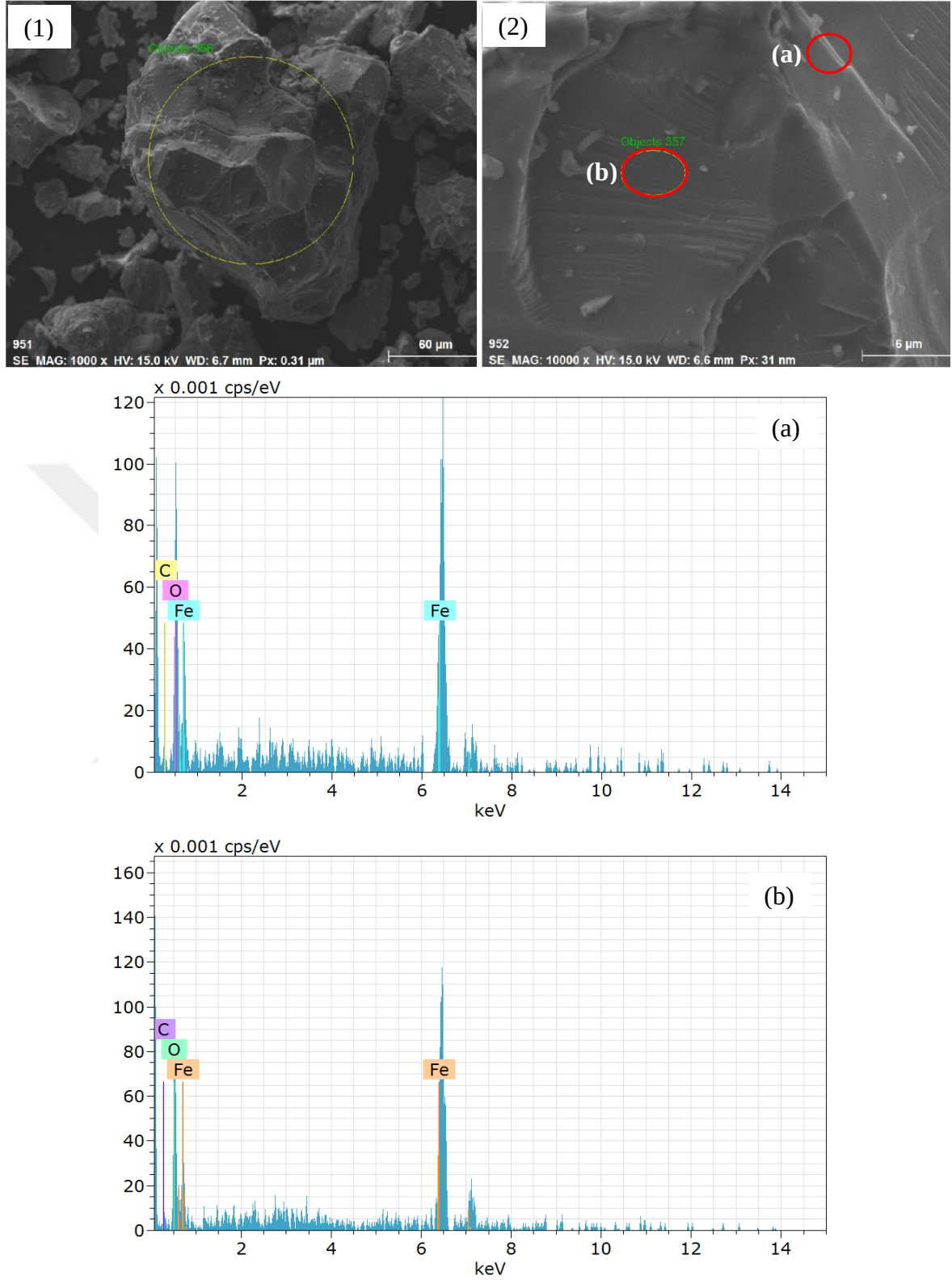


(b)

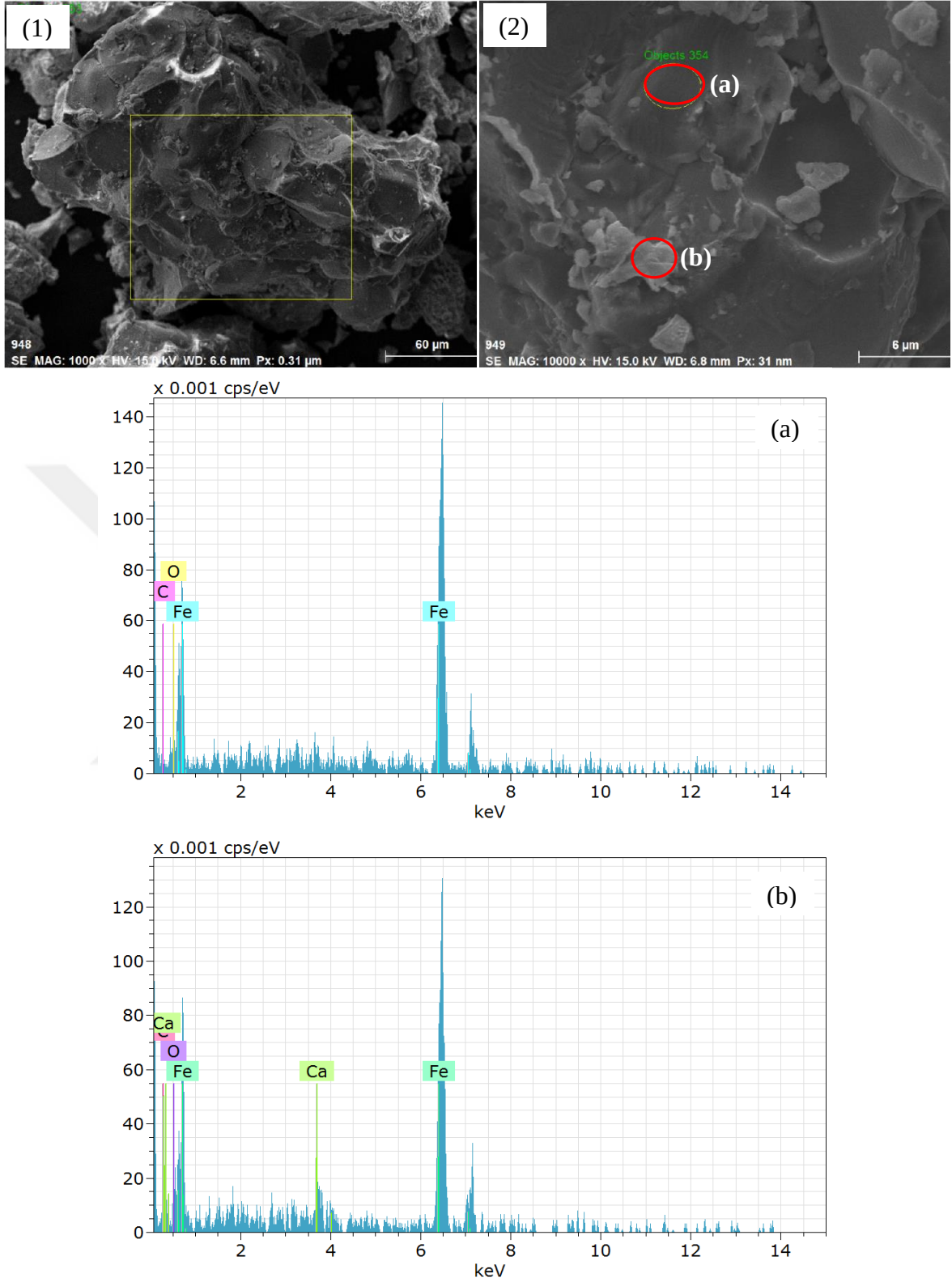
Şekil 8.11. S1, S2 ve S3 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.12. S1 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.13. S2 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.14. S3 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.

8.2.2. 1300 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

1300 °C sıcaklıkta yapılan redüksiyon işlemleri esnasında cüruf oluşum reaksiyonları, cüruf ergimesi ve saf demir eldesine yönelik demir oksit reaksiyonları gerçekleşmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda manyetit saf demire redüksiyon işleminden sonra fırın sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak 3 değişik kimyasal ve fiziksel oluşumda ürün elde edilmiştir. Bu ürünler Direk Redüklemiş Demir (DRI), Geçişli Direk Redüklenmiş Demir (TDRI) ve Demir Tanesi olarak belirtilmektedir [12].

Direk redüklenmiş demir ürünleri süngerimsi yapıda ve düşük görünür yoğunluğa sahip olan tam bir katı hal ürünüdür. 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde elde edilen S1, S2 ve S3 numaralı numuneler DRI olarak adlandırılmaktadır. DRI' da cüruf metal kısımdan ergime olmadığı için ayrılamamıştır (şekil 8.11.(a)). Geçişli direk redüklenmiş demir ürünlerinde ise kısmi cüruf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI' ya göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. TDRI, DRI' ya göre kısmi ergimeden kaynaklanan daha iyi metalizasyon derecesi ve daha çok karbon çözünürlüğüne sahip bir üründür. Sonuç olarak kısmi ergimeden dolayı kısmi cüruf ayırımı gerçekleşmiştir. Çizelge 8.4' de 1300 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri görülmektedir. S4-S12 arasındaki numunelerde özellikle 15 dakikalık deneylerde kısmen literatüre uygun TDRI elde edildiği görülmektedir. Bu numunelere ait görüntüler S4, S5 ve S6 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.15(a) ve (b)' de S7, S8 ve S9 numaralı numunelerin şekil 8.19(a) ve (b), S10, S11 ve S12 numaralı numunelerin ise şekil 8.23(a) ve (b)' de verilmiştir. S4-S12 arasındaki numunelerin SEM ve EDX analizleri sırasıyla şekil 8.16(a) ve (b), şekil 8.17(a) ve (b), şekil 8.18(a) ve (b), şekil 8.20(a) ve (b), şekil 8.21(a) ve (b), şekil 8.22(a) ve (b), şekil 8.24(a) ve (b), şekil 8.25(a) ve (b), şekil 8.26(a) ve (b)' de verilmiştir.

1300 °C sıcaklıkta yapılan 15 dakikalık deneyler sonucu elde edilen numunelerin SEM ve EDX analizlerine bakıldığında Fe ve C' nun yanı sıra Ca, Al ve Si de bulunduğu görülmektedir. Metal cüruf ayırımının tam olarak gerçekleşmediği ve elde edilen ürünün TDRI özelliğinde olduğu söylenebilir.

Çizelge 8.4. 1300 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.

Num. No	Metalizasyon Derecesi	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Stokiyometri	Fe ⁰ (%)
S4	21,02	5	1300	0,5	79,00
S5	39,03	10	1300	0,5	84,00
S6	65,09	15	1300	0,5	85,40
S7	25,63	5	1300	1	79,50
S8	57,85	10	1300	1	86,00
S9	74,00	15	1300	1	87,00
S10	30,01	5	1300	2	79,00
S11	65,10	10	1300	2	83,00
S12	78,08	15	1300	2	87,00

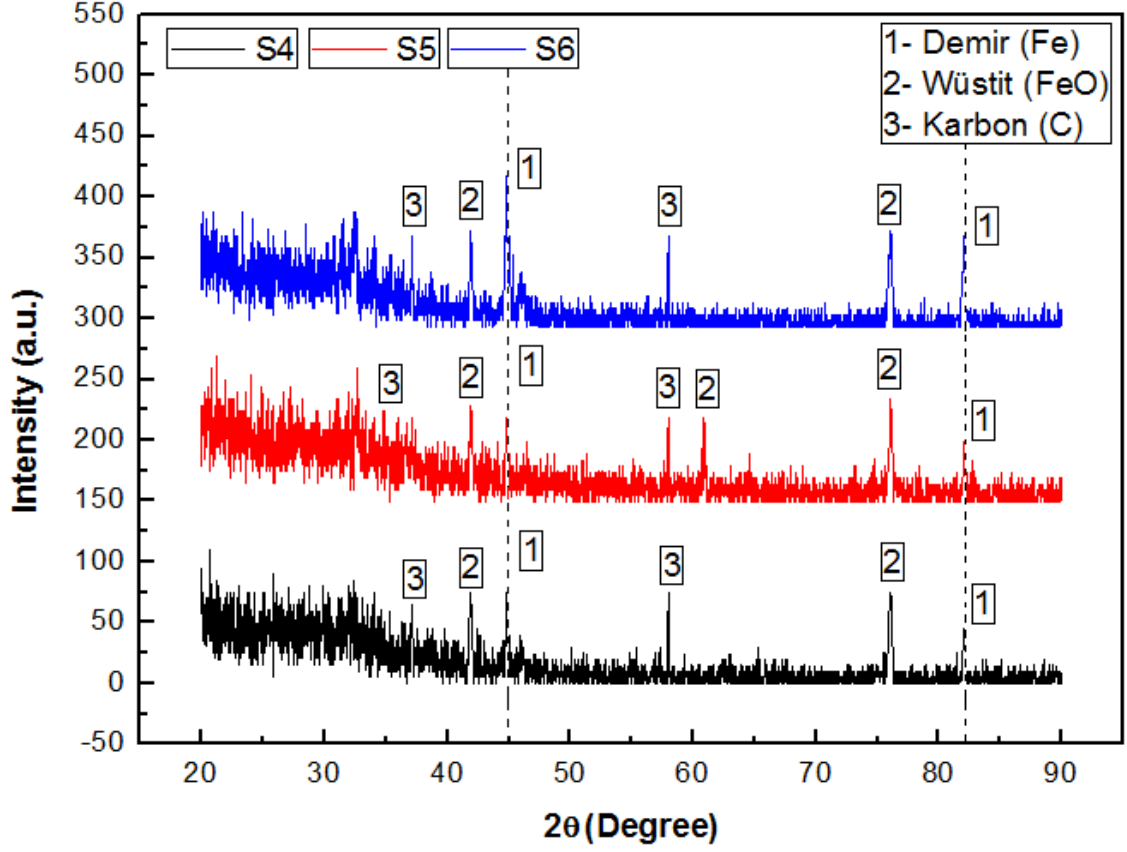


(a)

S4) Sıc: 1300 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 5 dk

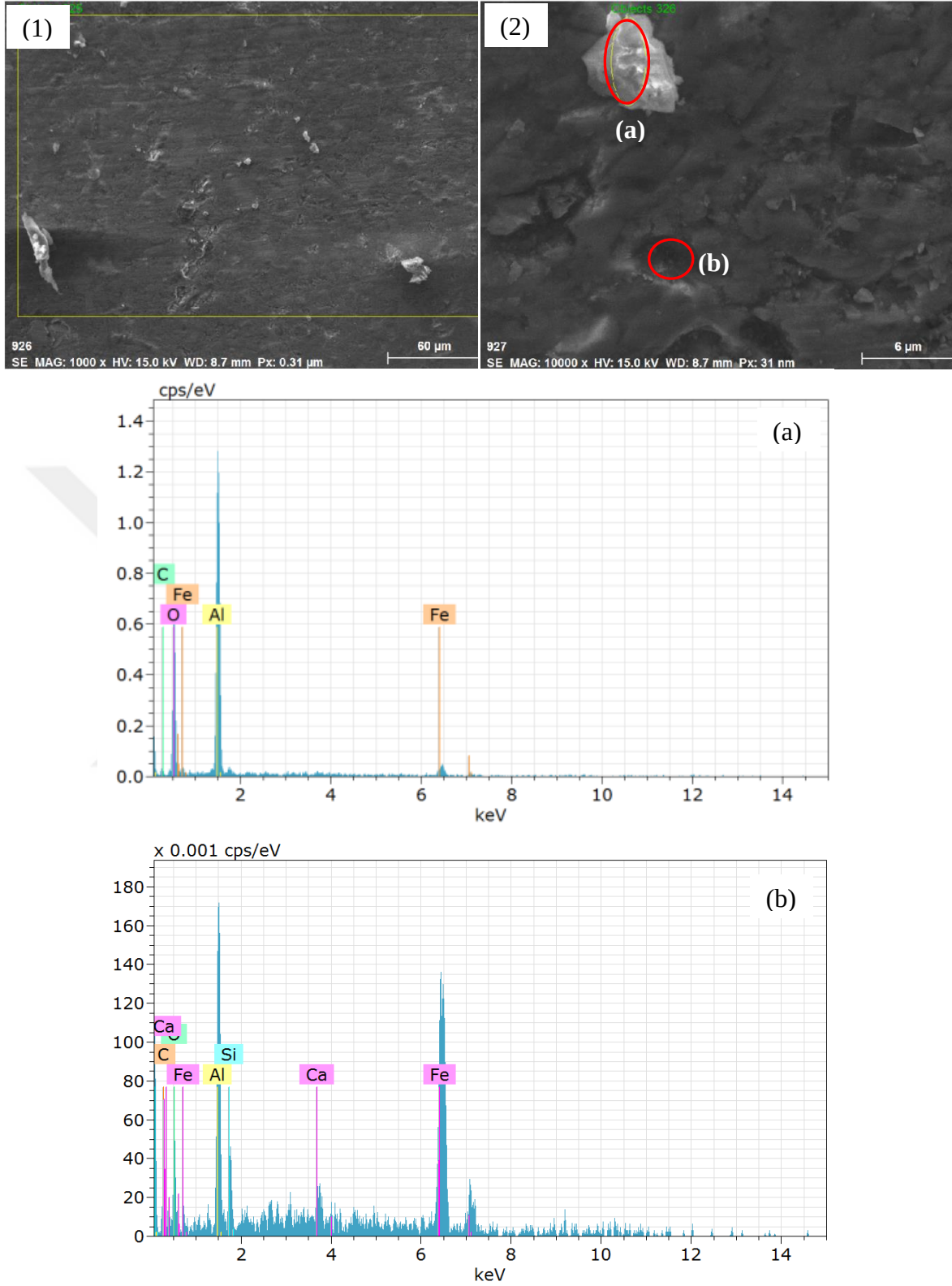
S5) Sıc: 1300 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 10 dk

S6) Sıc: 1300 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 15 dk

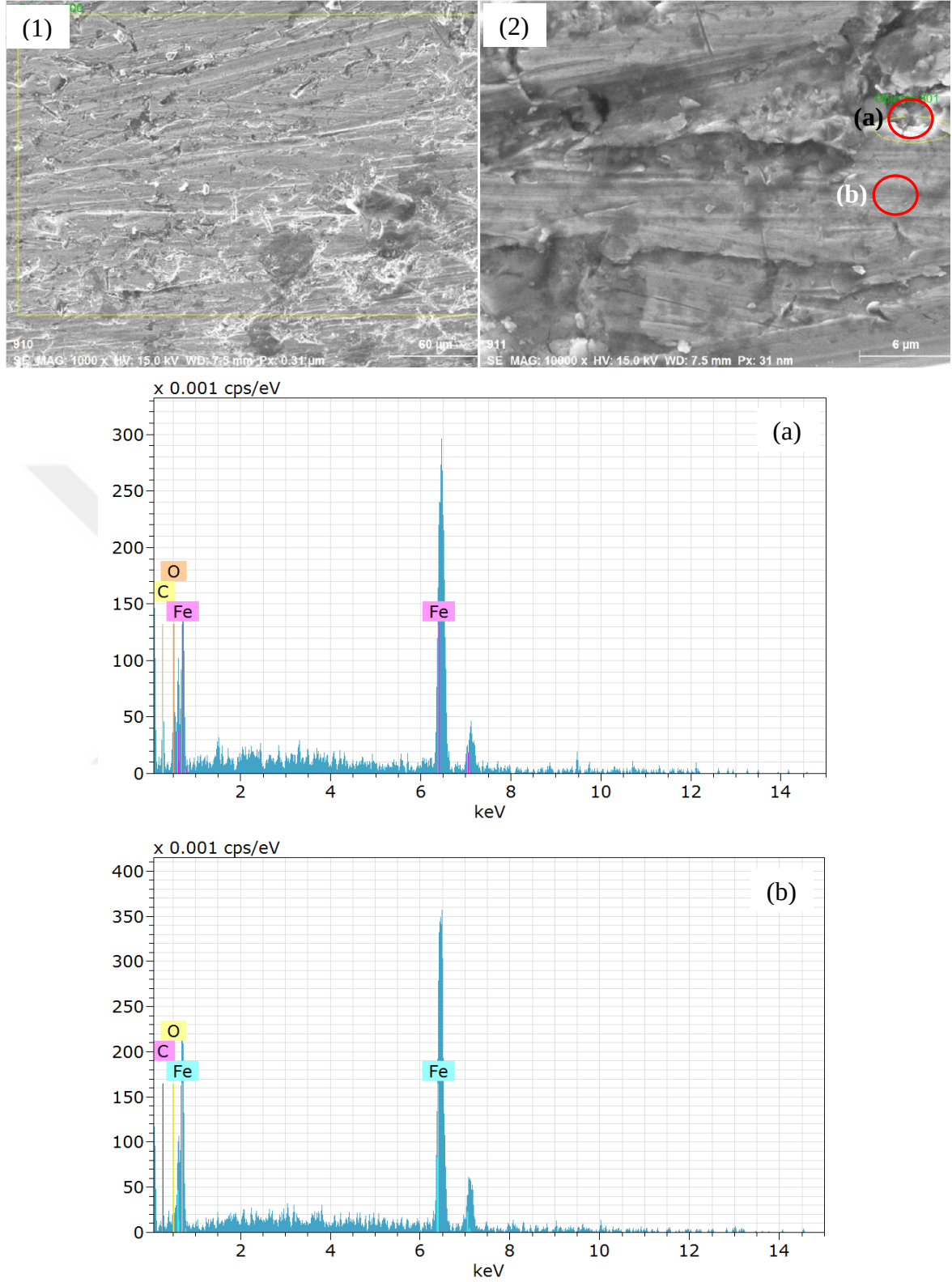


(b)

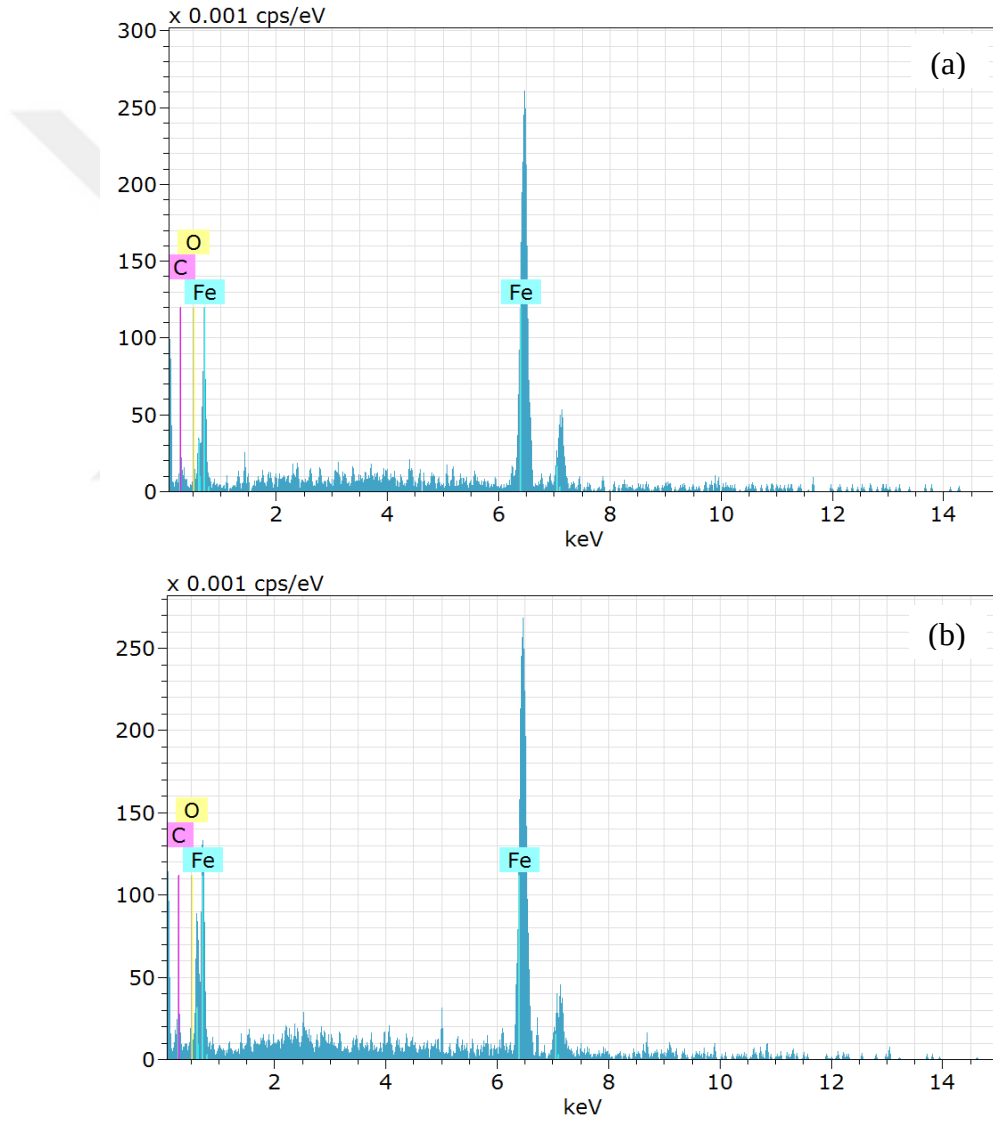
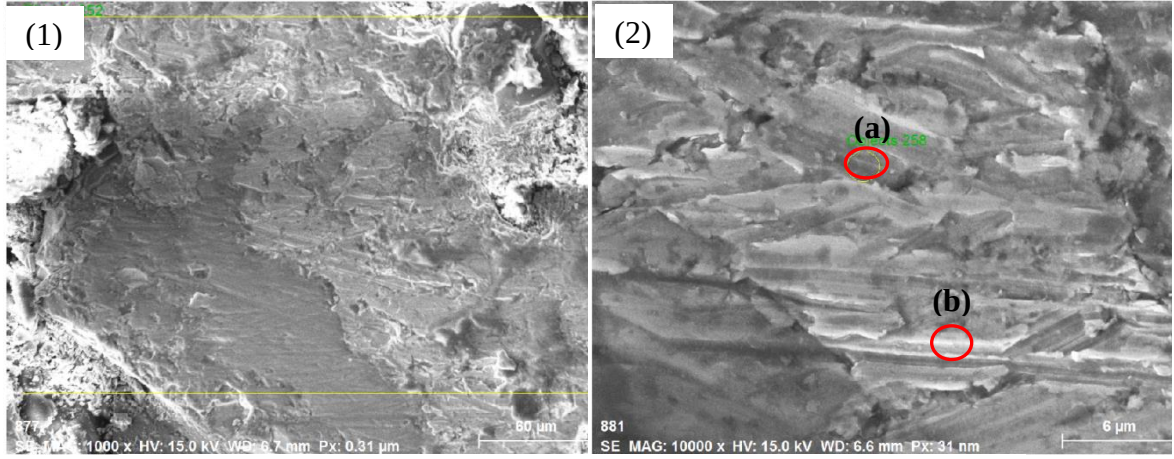
Şekil 8.15. S4, S5 ve S6 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.16. S4 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.17. S5 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



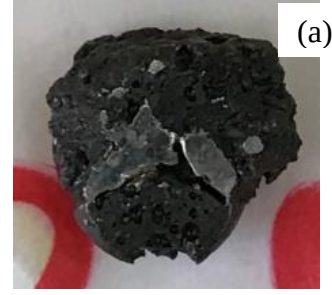
Şekil 8.18. S6 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



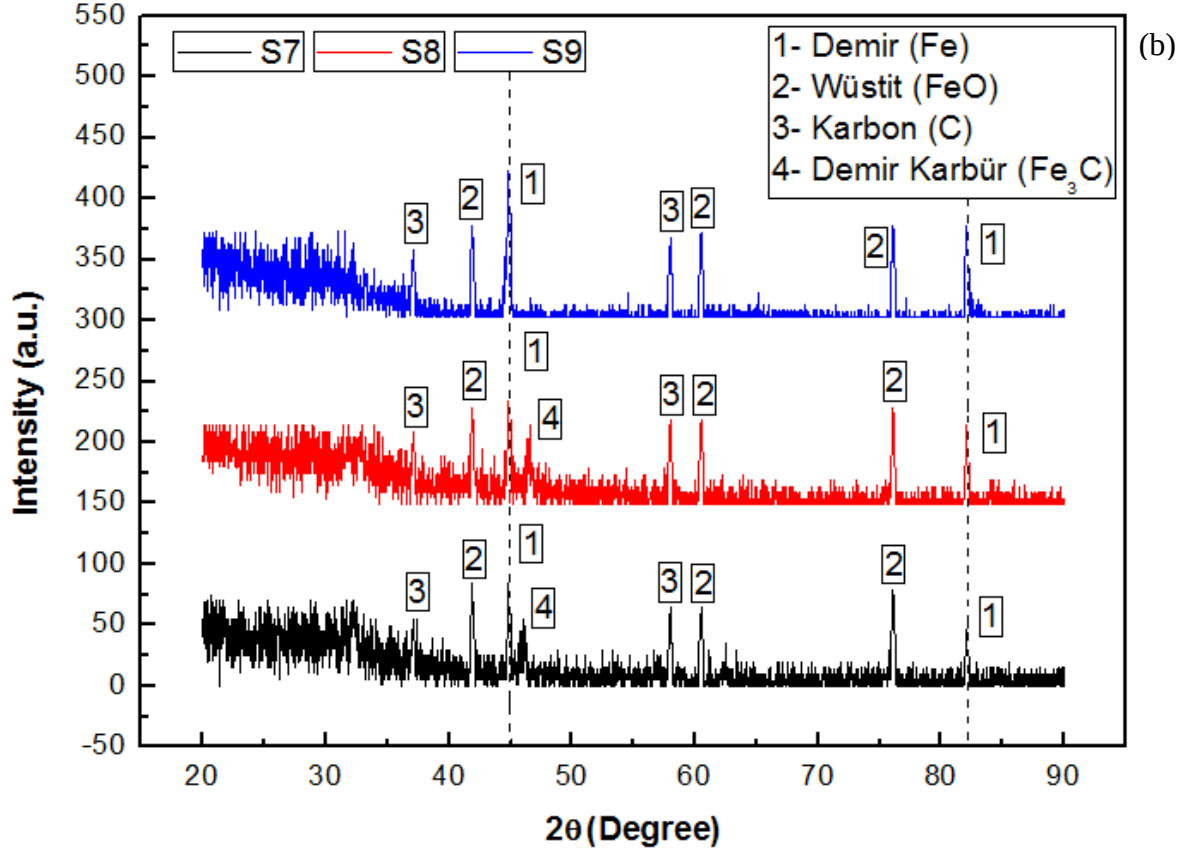
S7) Sic: 1300 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 5 dk



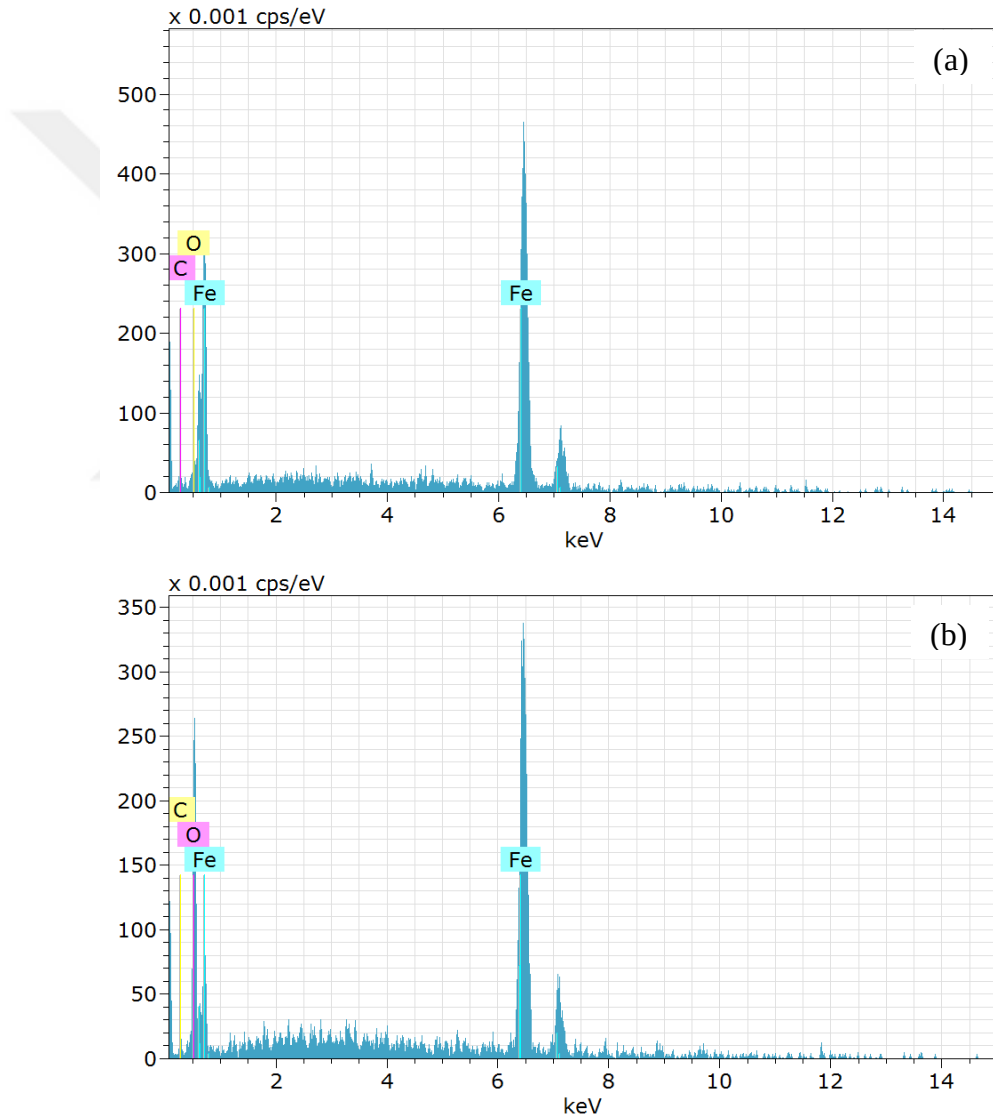
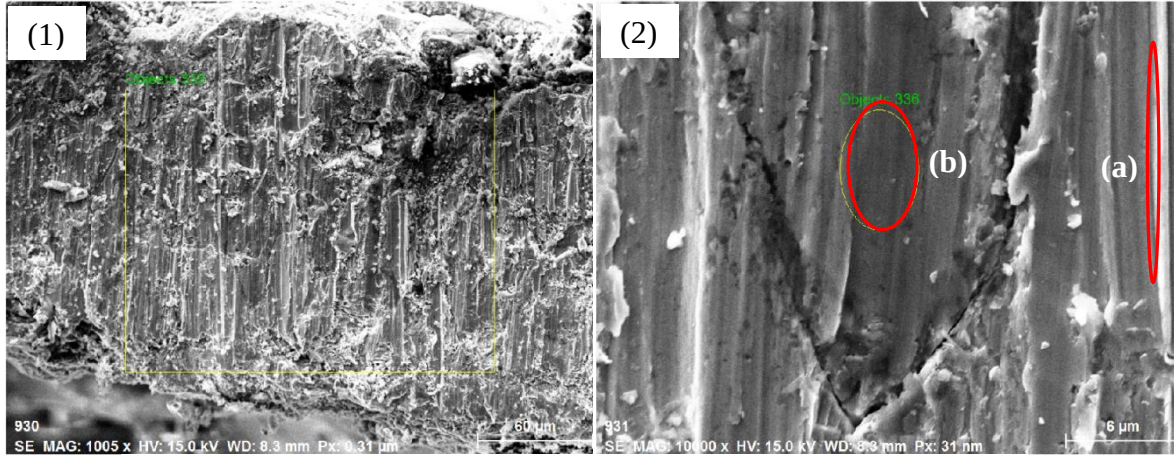
S8) Sic: 1300 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 10 dk



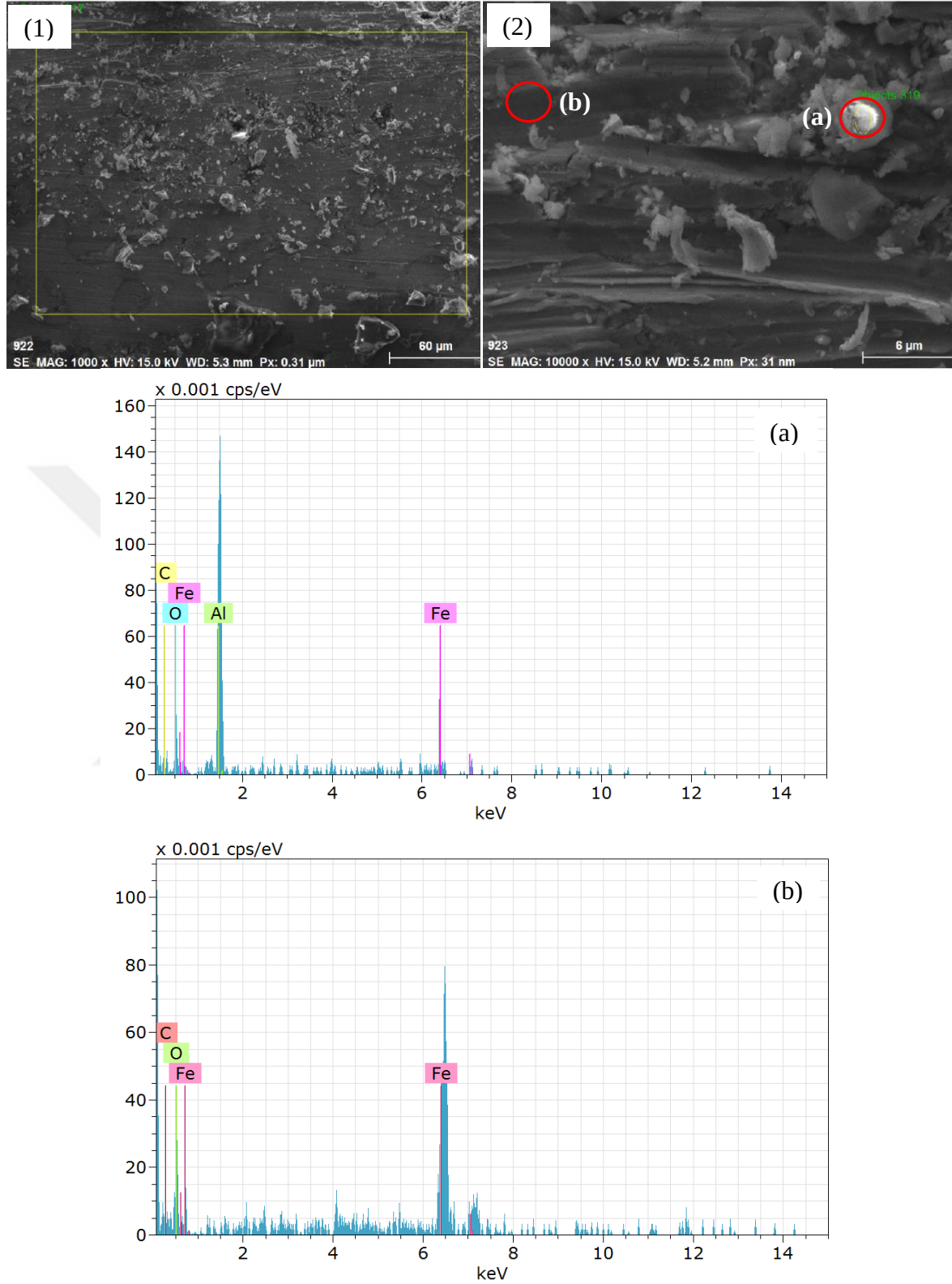
S9) Sic: 1300 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 15 dk



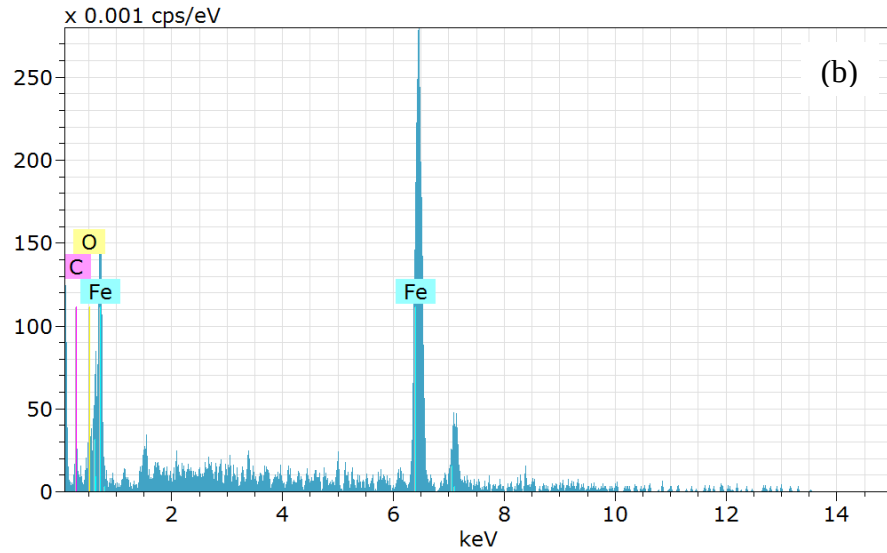
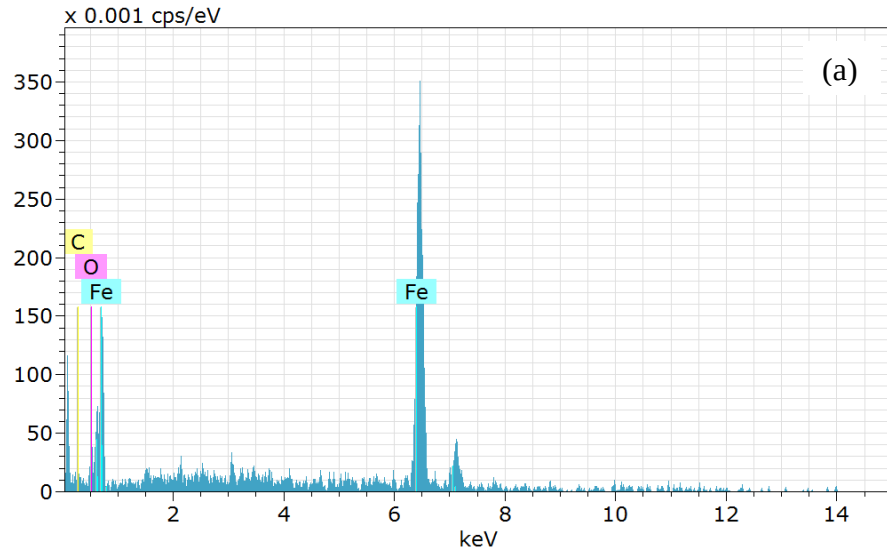
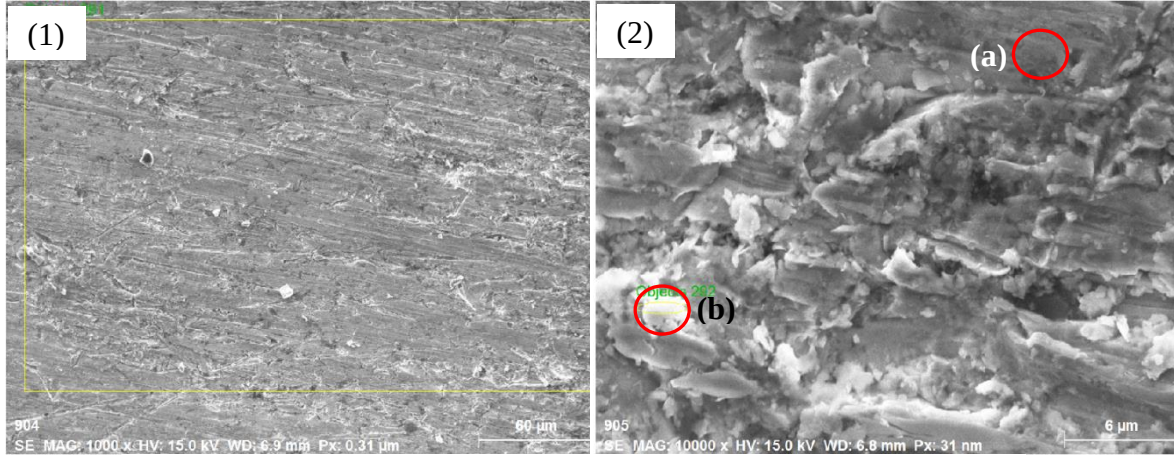
Şekil 8.19. S7, S8 ve S9 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



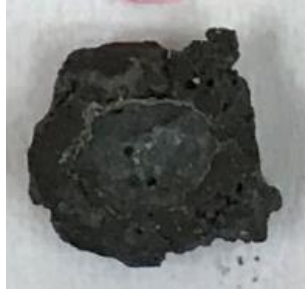
Şekil 8.20. S7 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.21. S8 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.22. S9 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



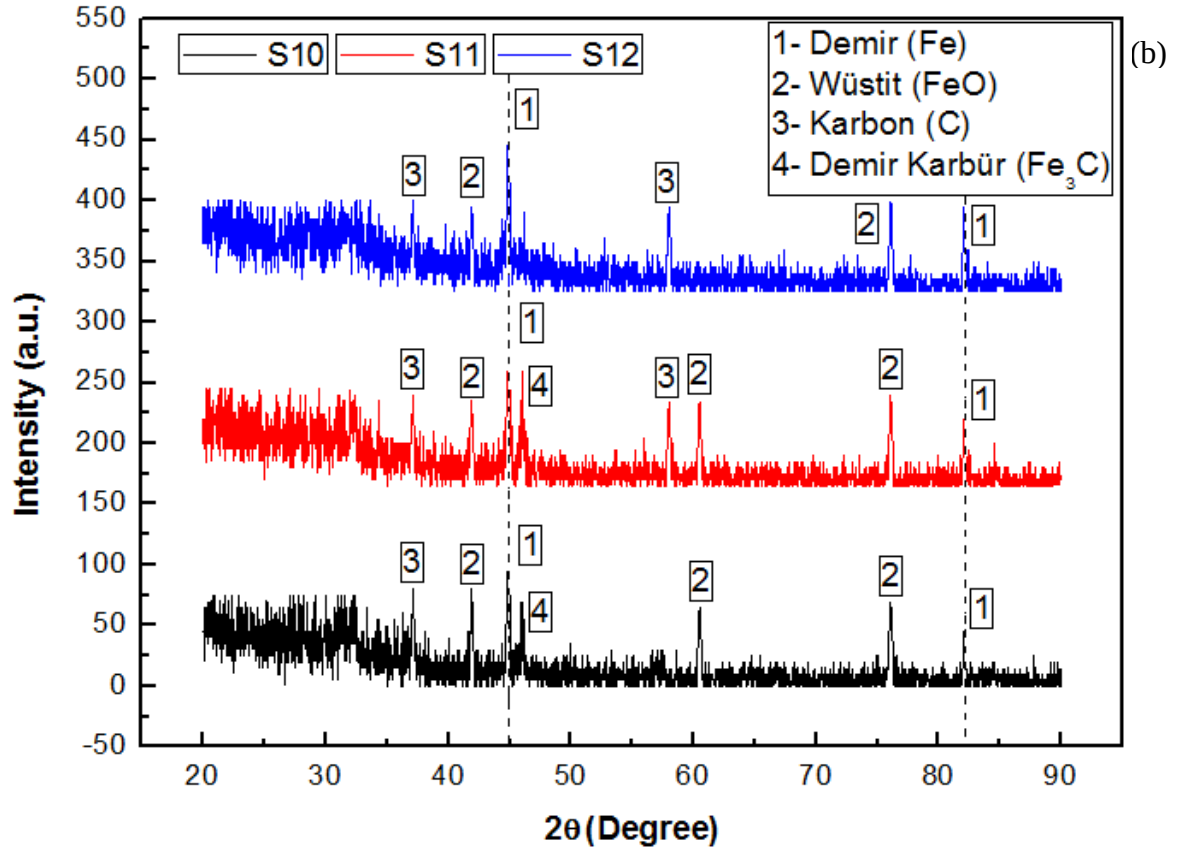
S10) Sıc: 1300 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 5 dk



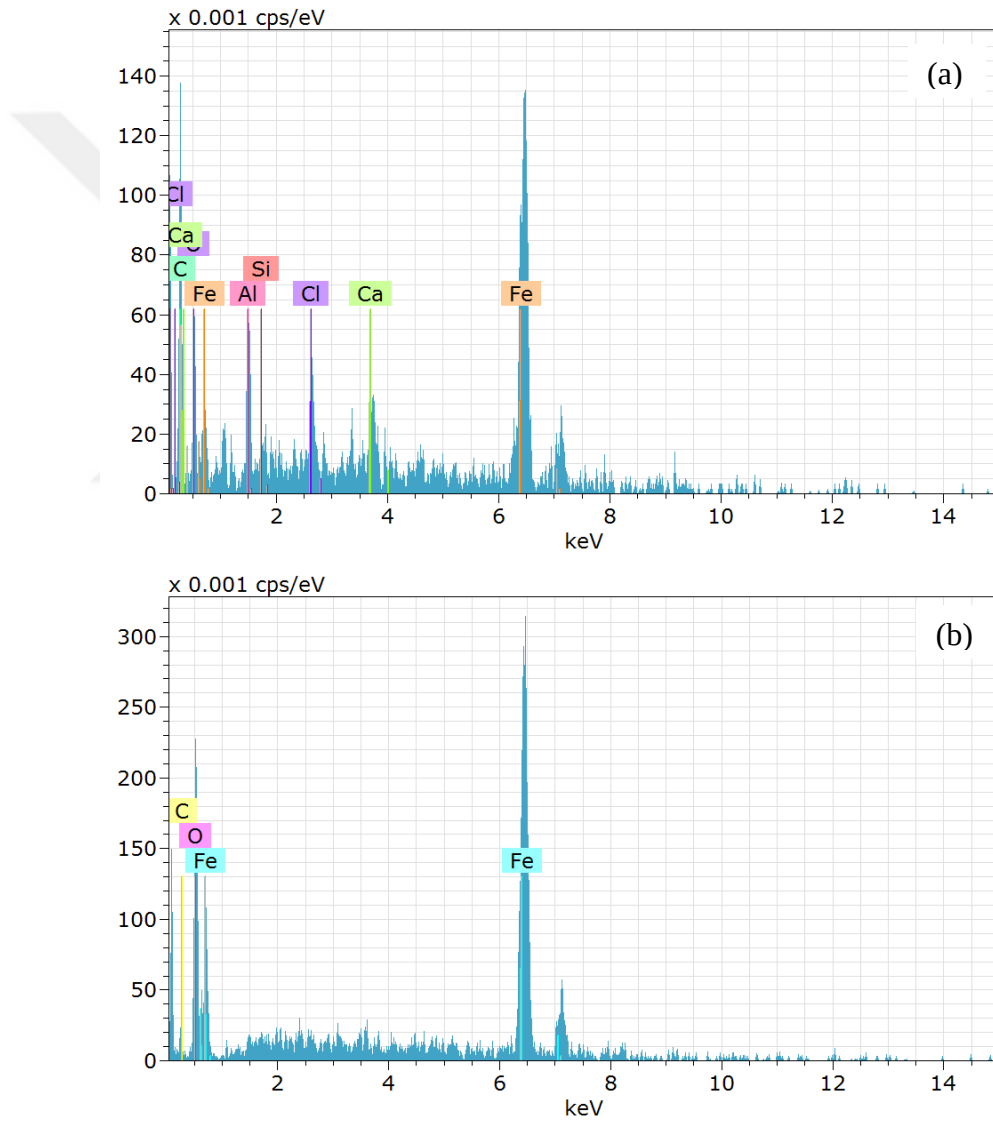
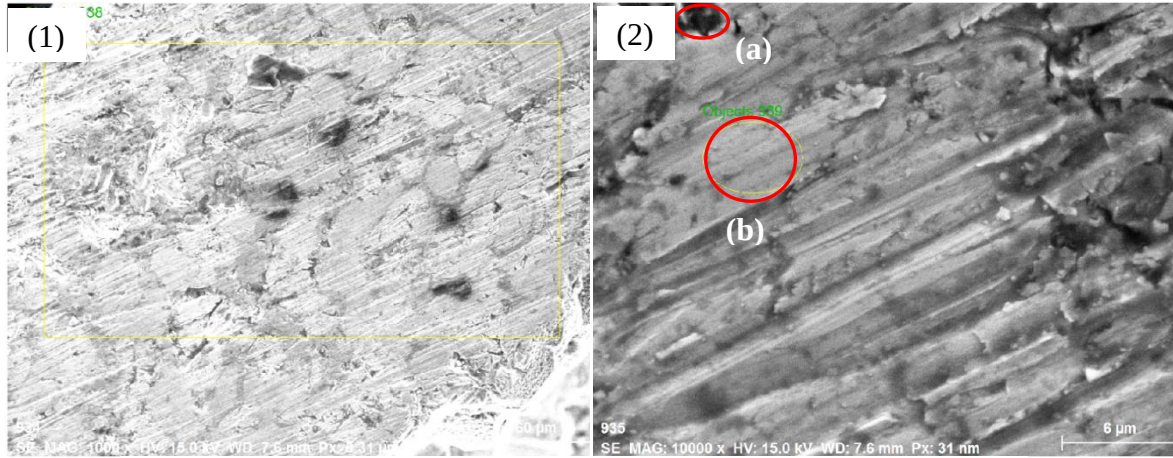
S11) Sıc: 1300 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 10 dk



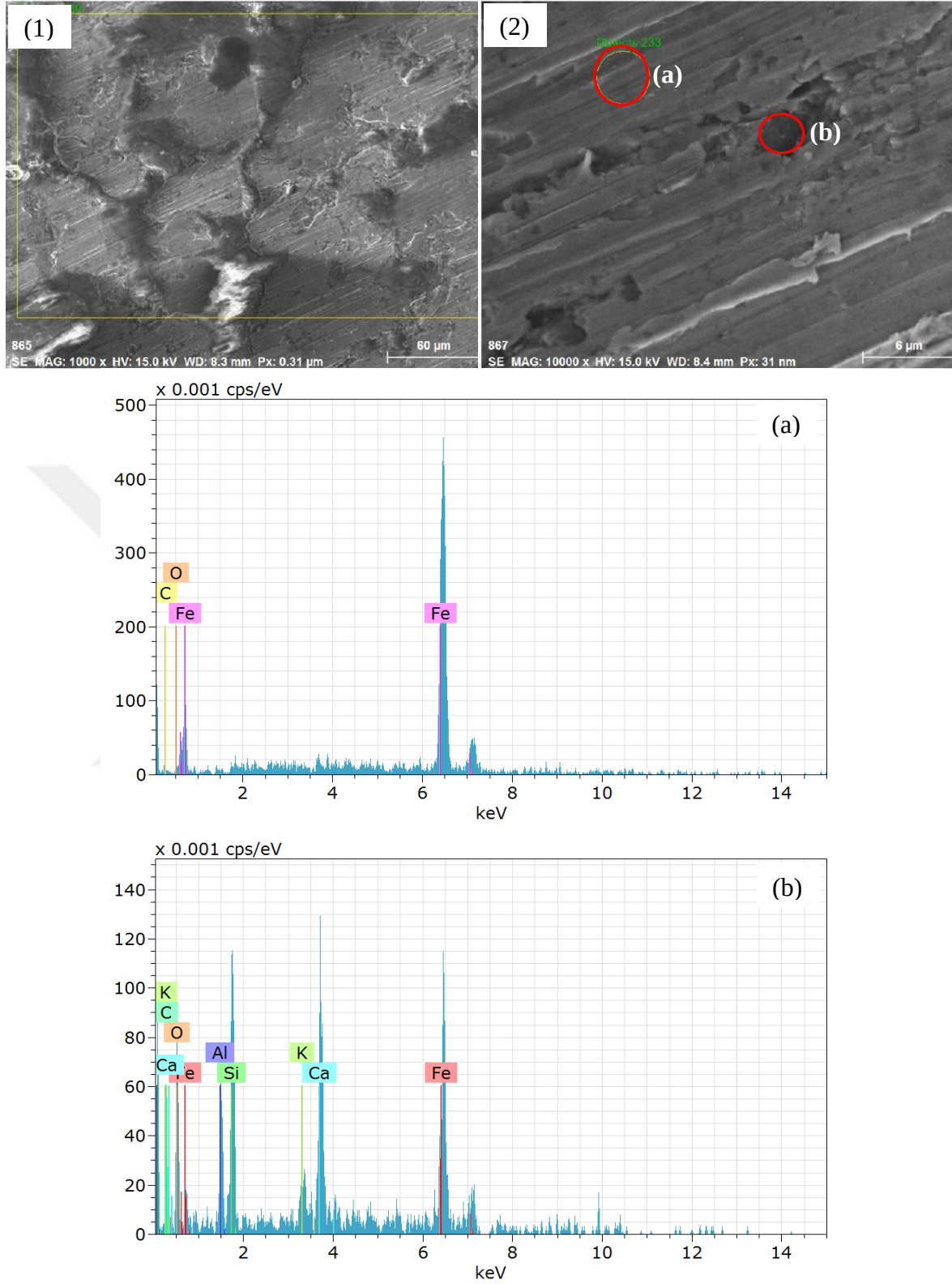
S12) Sıc: 1300 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 15 dk



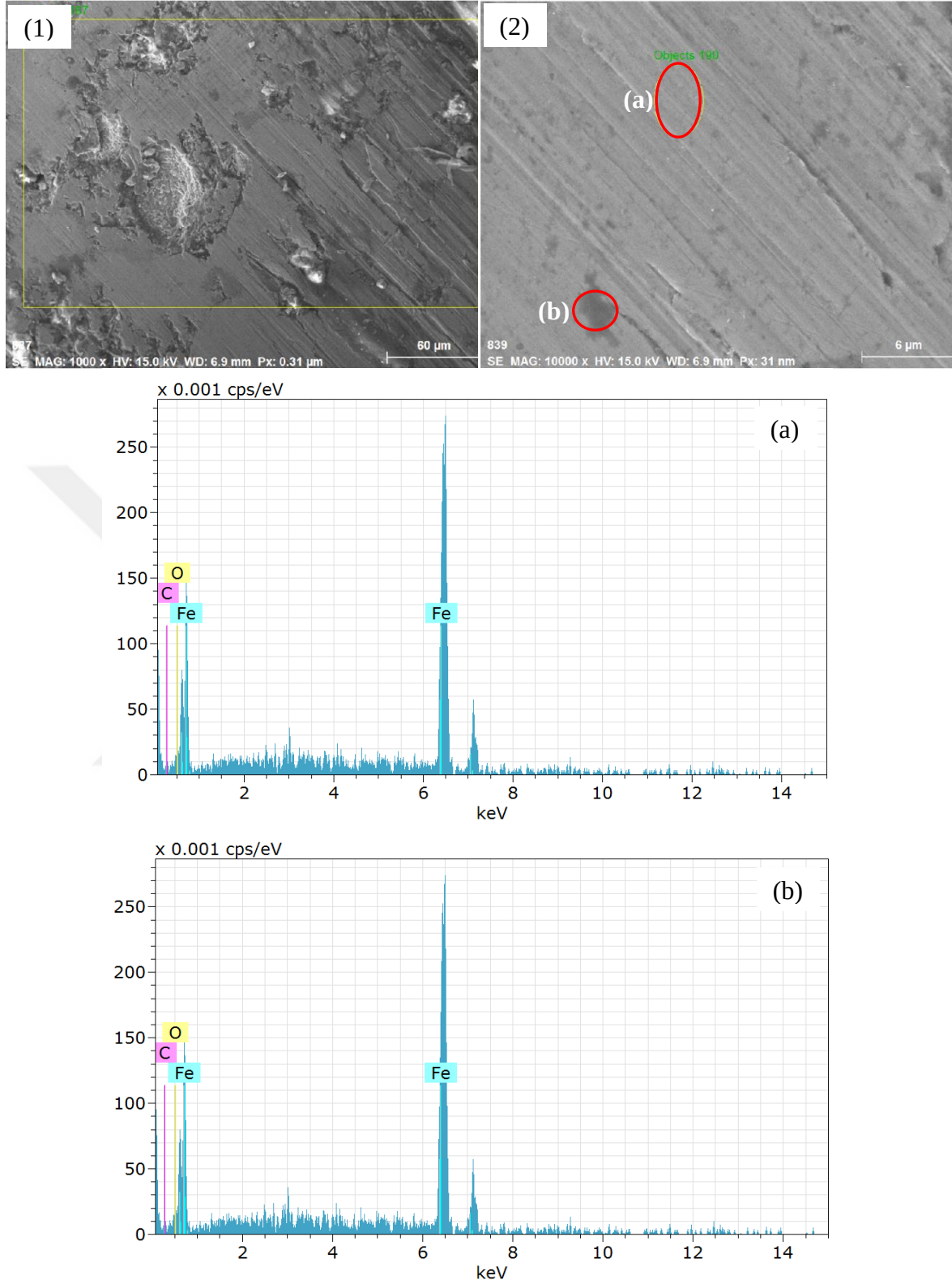
Şekil 8.23. S10, S11 ve S12 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.24. S10 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.25. S11 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.26. S12 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.

8.2.3. 1350 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

1350 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde yine kısmen TDRI ürünü elde edildiği görülmektedir. Literatürde bu ürünün elde edildiği sıcaklıklar, yarı ergitme koşulları olarak tanımlanmakta ve bu sıcaklık aralığının 1300-1350 °C arasında olduğu bildirilmektedir [12]. Burada yine XRD ve SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere cüruf-metal ayırımı tam olarak gerçekleşmemiş, ancak artık metalizasyonun başladığı ve DRI ürününden daha ileri bir ürün elde edildiği görülmektedir. Çizelge 8.5' de 1350 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri ve metalik demir oranı görülmektedir.

Çizelge 8.5. 1350 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.

Num. No	Metalizasyon Derecesi	Süre(dk)	Sıcaklık (°C)	Stokiyometri	Fe ⁰ (%)
S13	30,02	5	1300	0,5	82,30
S14	68,07	10	1300	0,5	85,60
S15	86,06	15	1300	0,5	88,30
816	34,34	5	1300	1	84,80
S17	55,86	10	1300	1	86,20
S18	70,00	15	1300	1	89,60
S19	35,32	5	1300	2	84,50
S20	67,01	10	1300	2	88,30
S21	86,10	15	1300	2	93,40

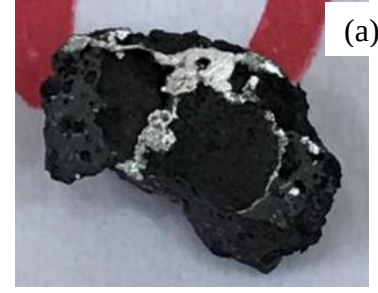
S13-S21 arasındaki numunelerde özellikle 15 dakikalık deneylerde kısmen literatüre uygun TDRI elde edildiği görülmektedir. Bu numunelere ait görüntüler S13, S14 ve S15 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.27(a) ve (b)' de verilmiştir. S16, S17 ve S18 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri şekil 8.31(a) ve (b)' de verilmiştir. S19, S20 ve S21 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri ise şekil 8.35(a) ve (b)' de verilmiştir. S13-S21 arasındaki numunelerin SEM ve EDX analizleri sırasıyla şekil 8.28(a) ve (b), şekil 8.29(a) ve (b), şekil 8.30(a) ve (b), şekil 8.32(a) ve (b), şekil 8.33(a) ve (b), şekil 8.34(a) ve (b), şekil 8.36(a) ve (b), şekil 8.37(a) ve (b), şekil 8.38(a) ve (b)' de verilmiştir.



S13) Sic: 1350 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 5 dk

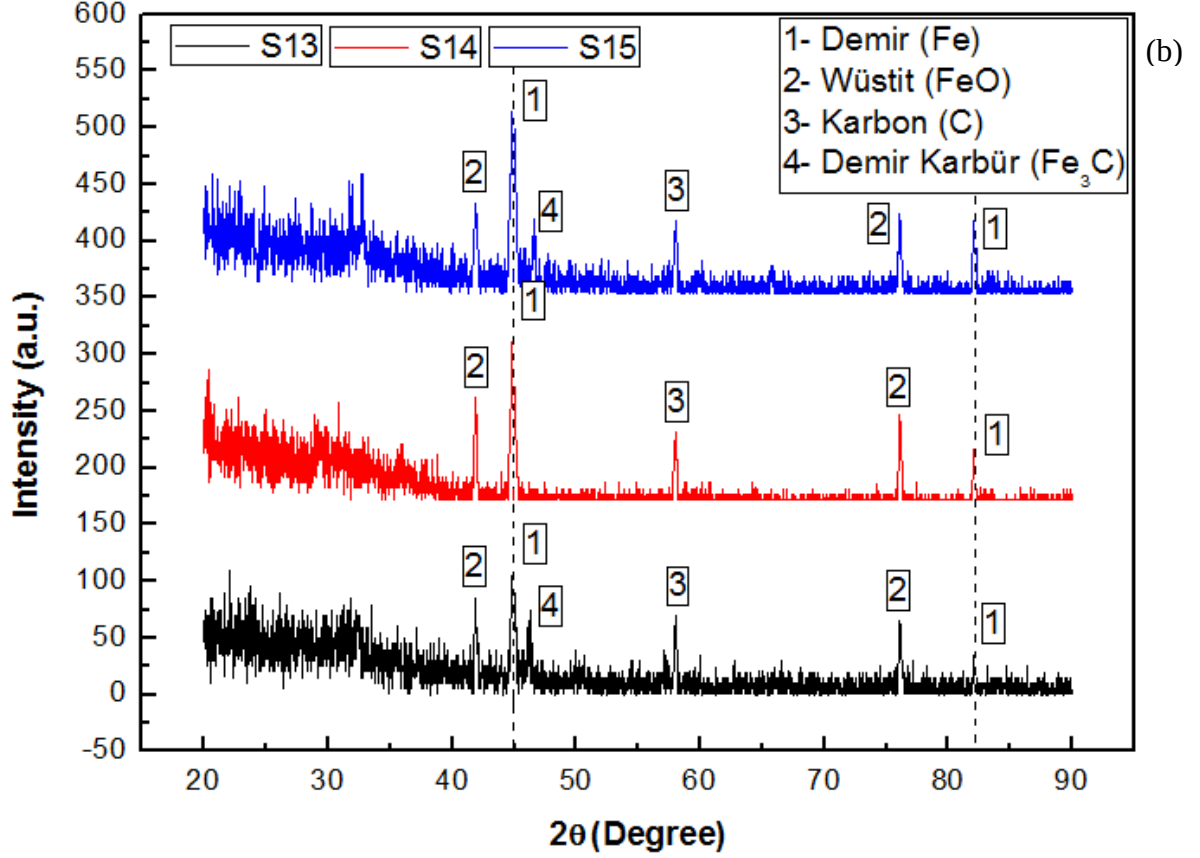


S14) Sic: 1350 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 10 dk



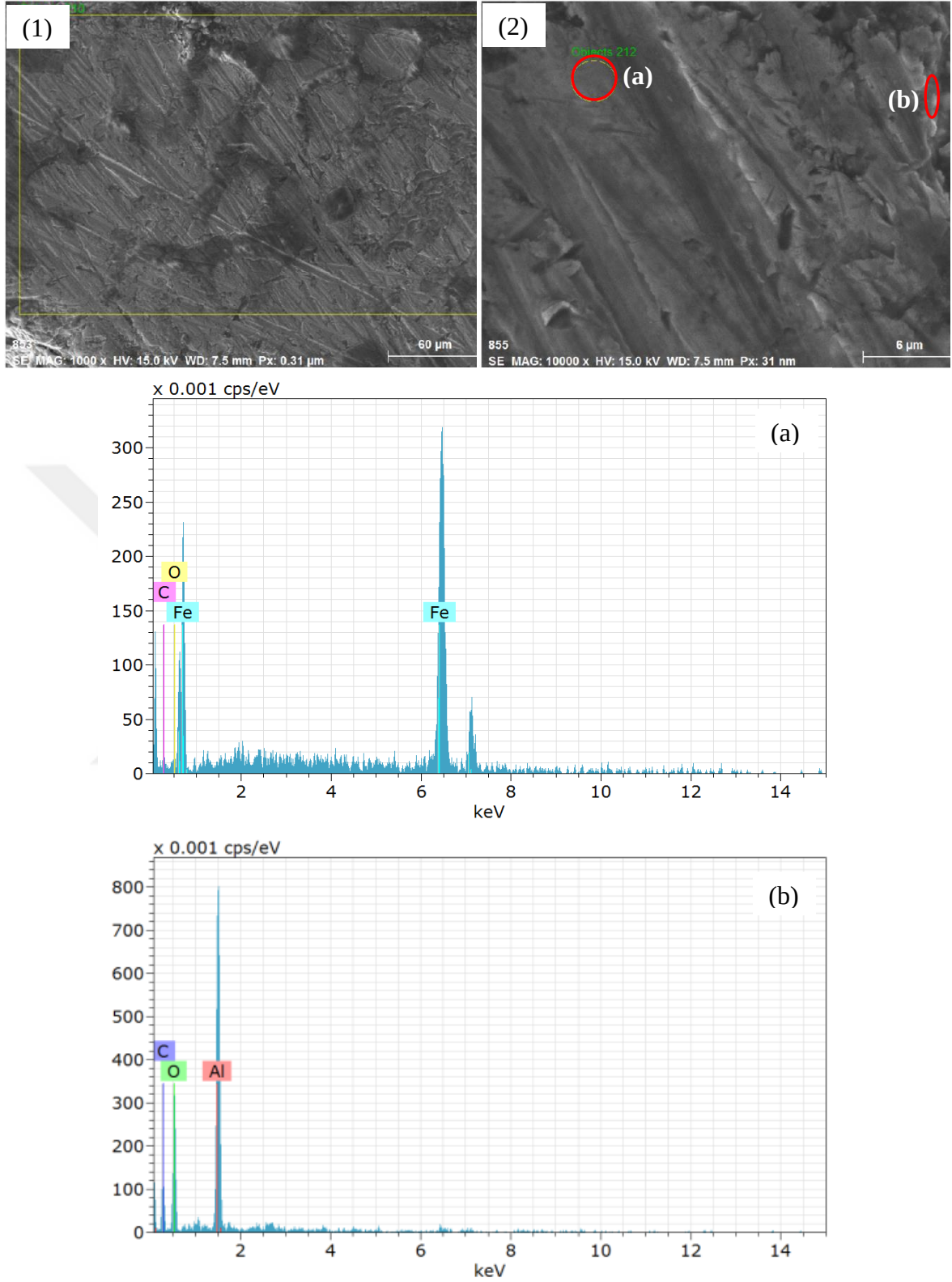
S15) Sic: 1350 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 15 dk

(a)

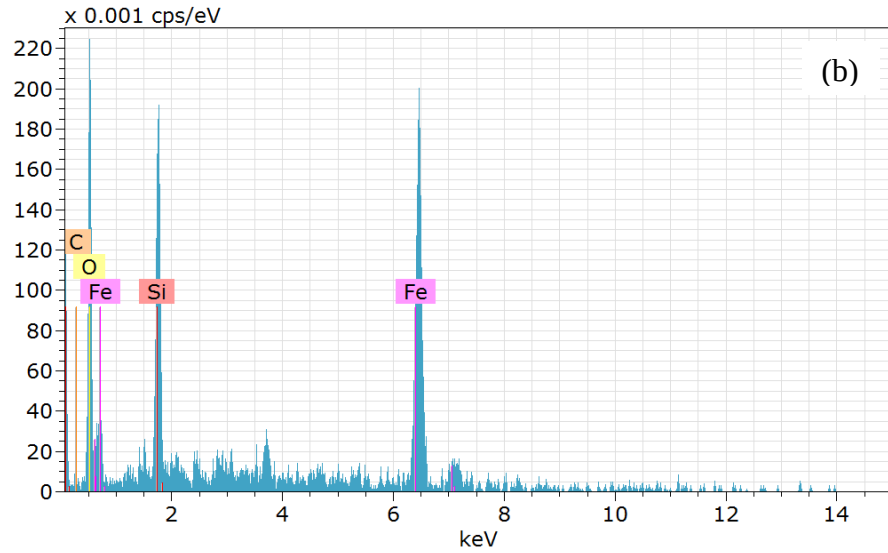
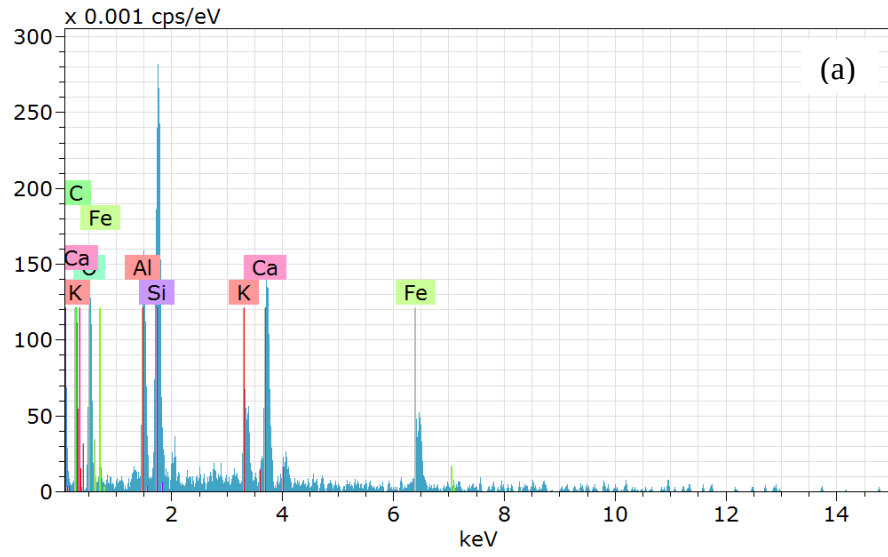
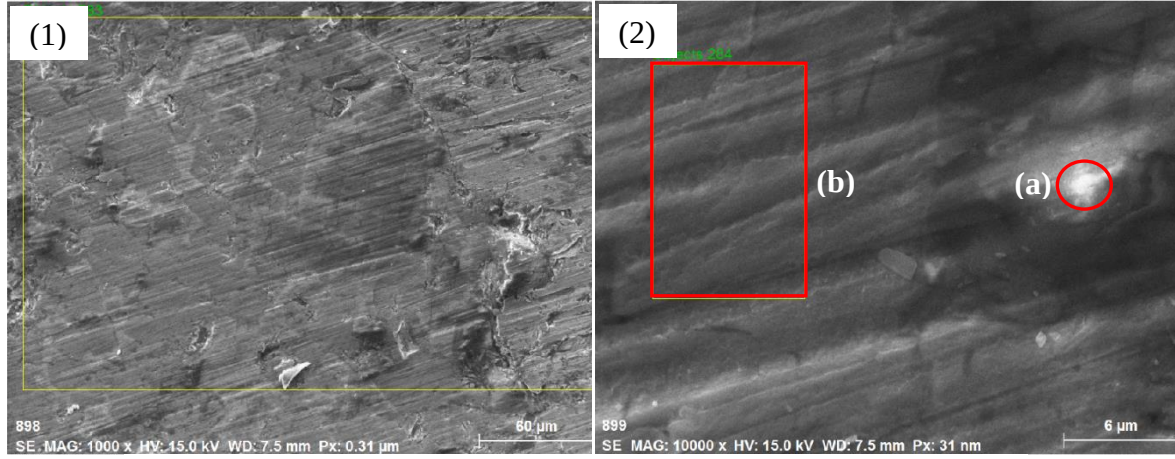


(b)

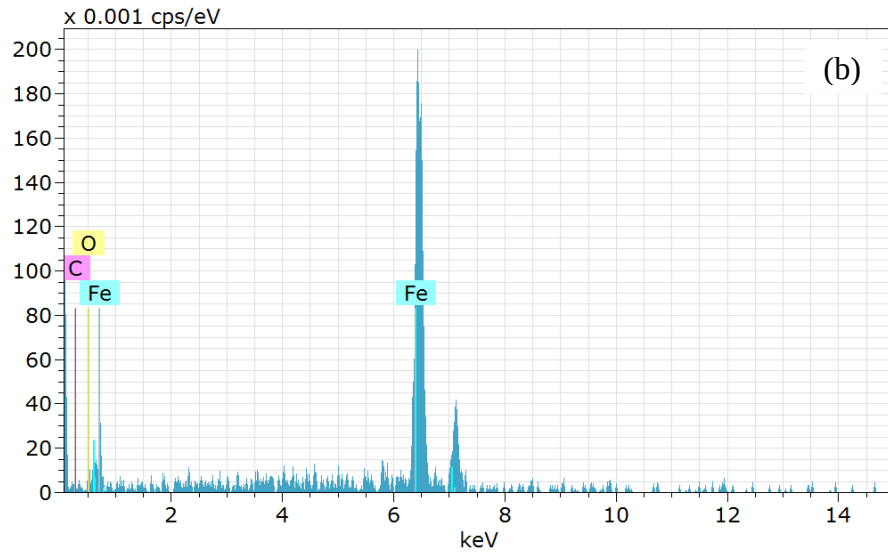
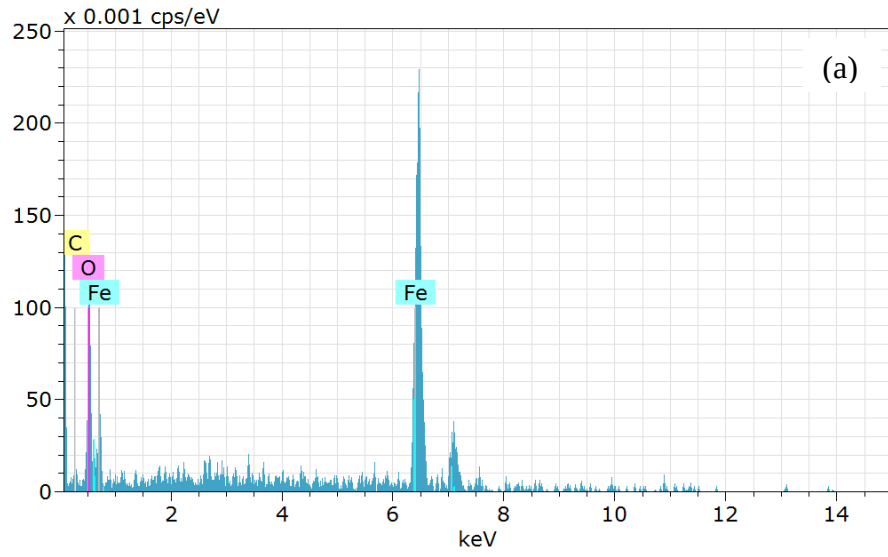
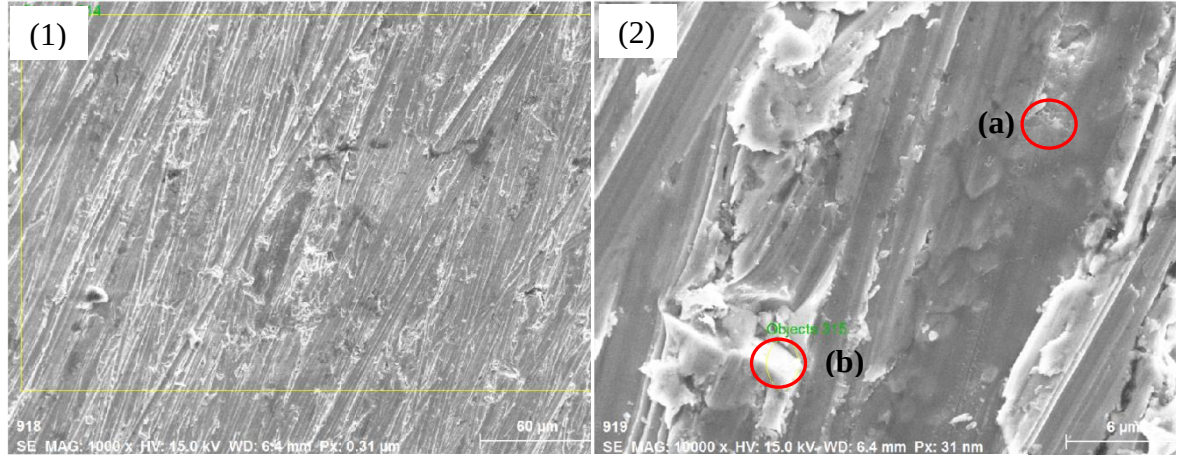
Şekil 8.27. S13, S14 ve S15 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



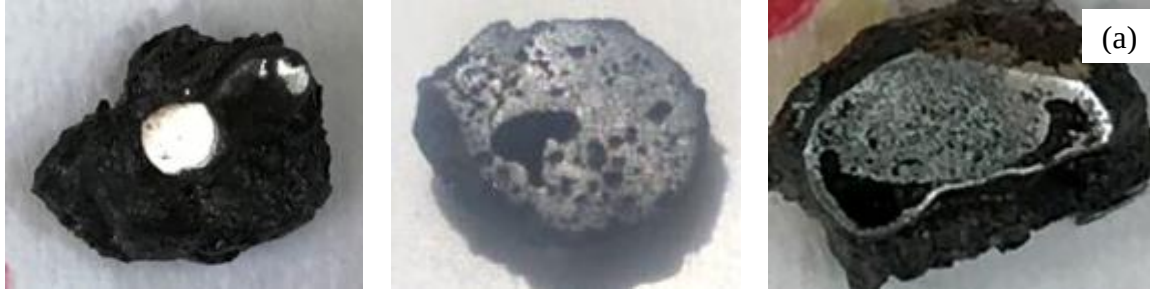
Şekil 8.28. S13 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.29. S14 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



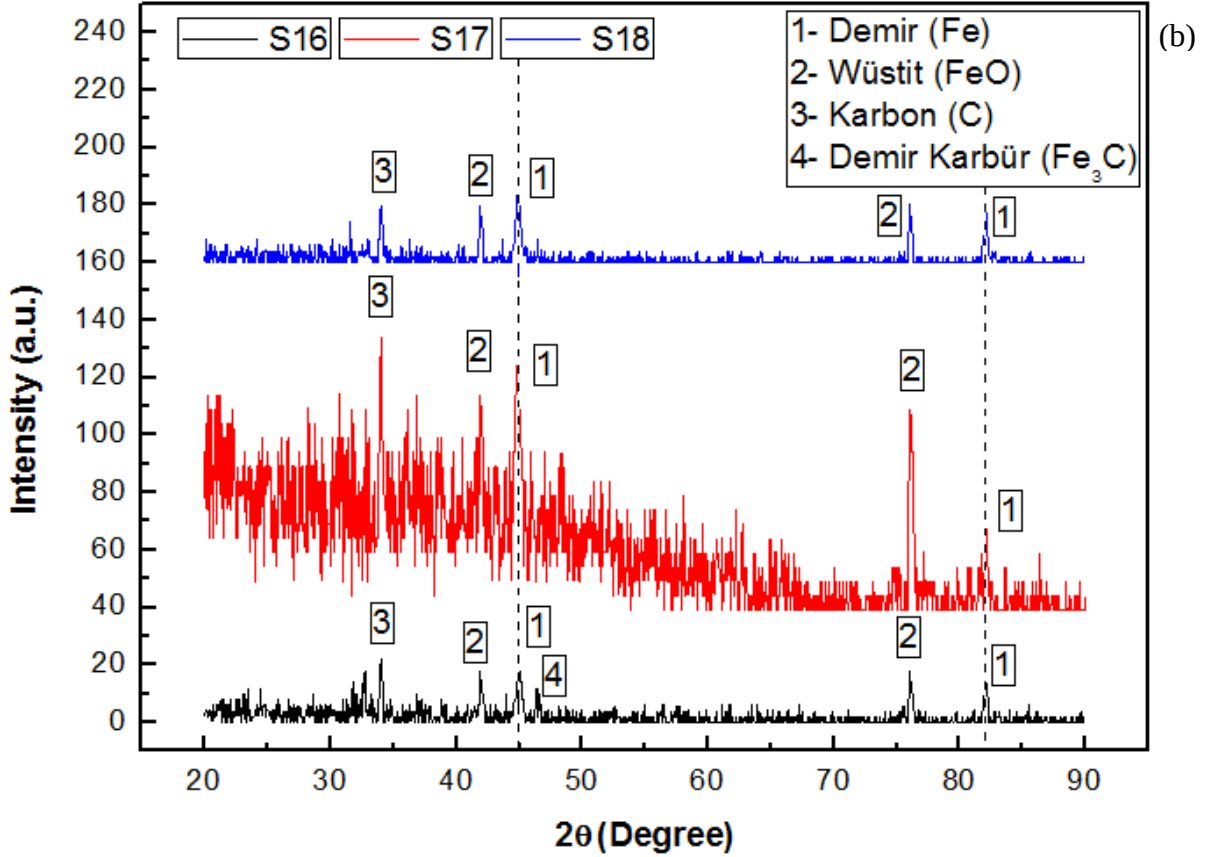
Şekil 8.30. S15 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



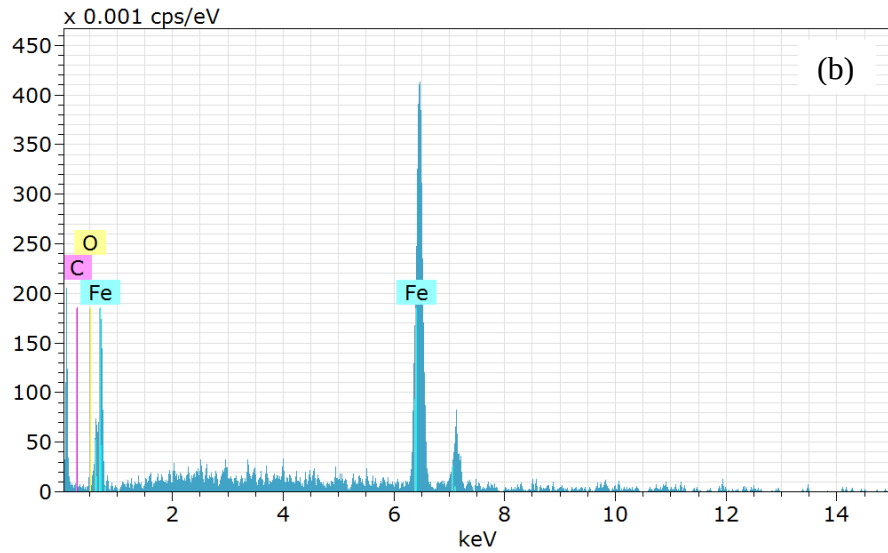
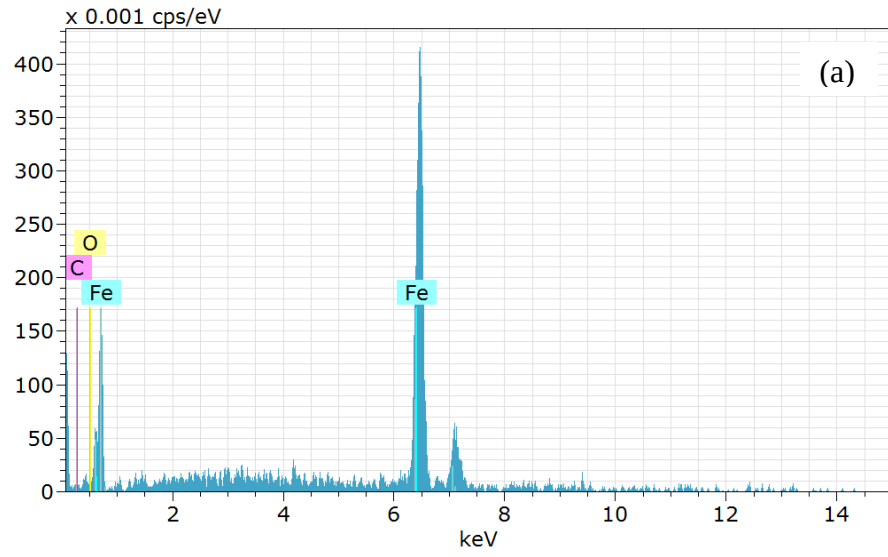
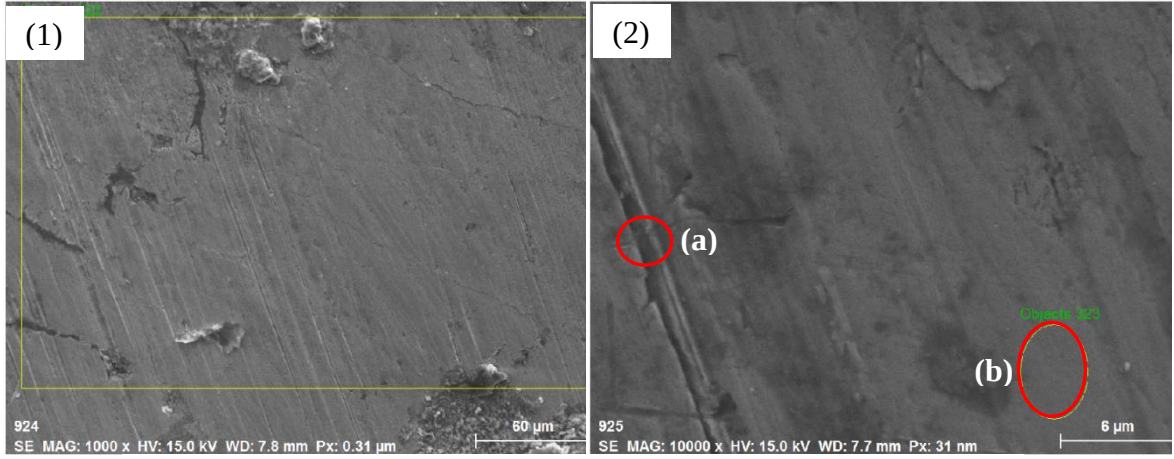
S16) Sic: 1350 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 5 dk

S17) Sic: 1350 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 10 dk

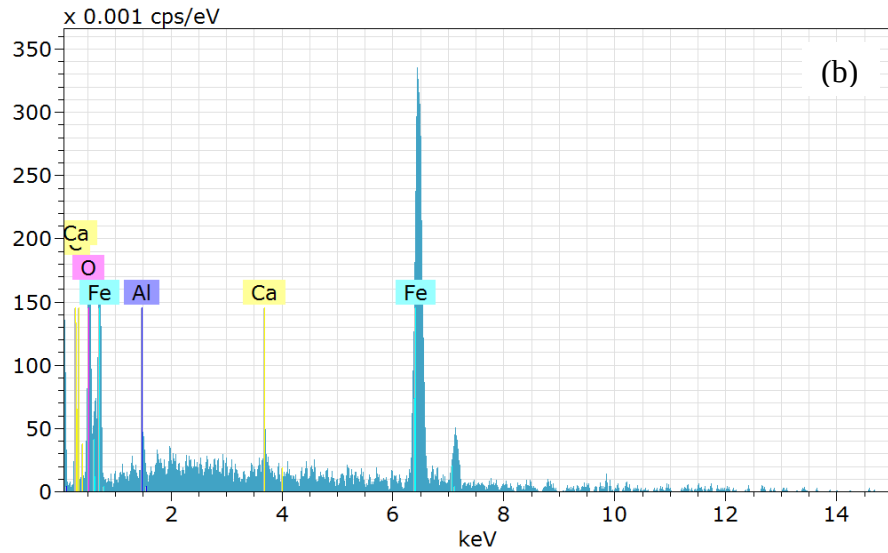
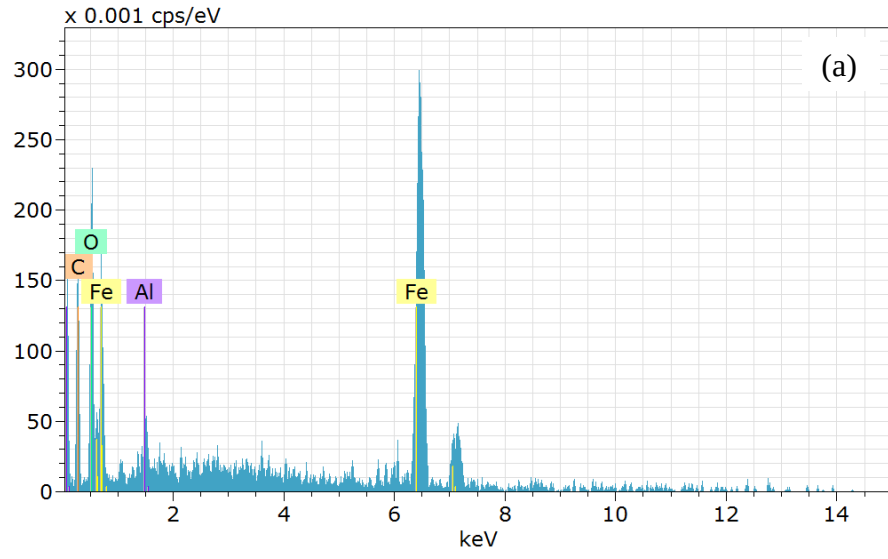
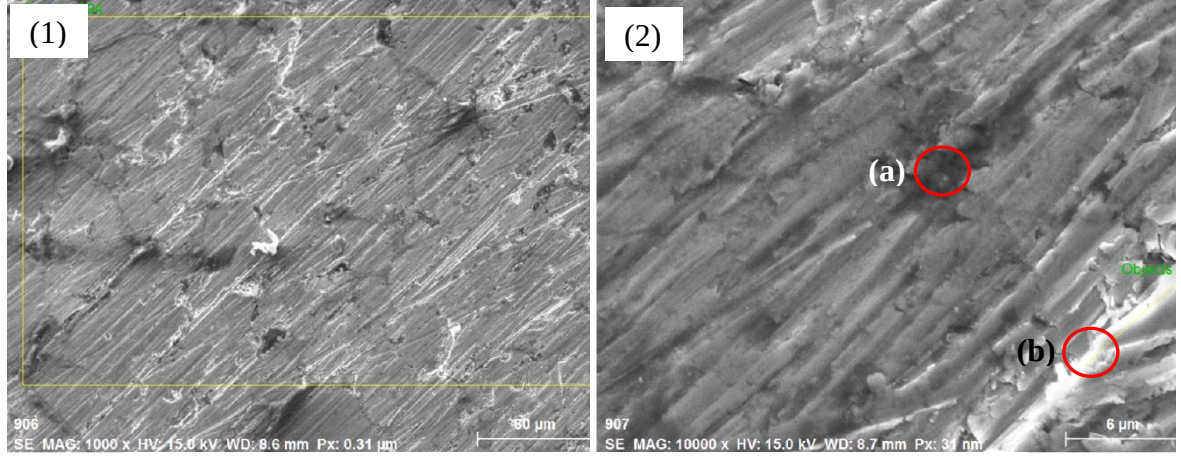
S18) Sic: 1350 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 15 dk



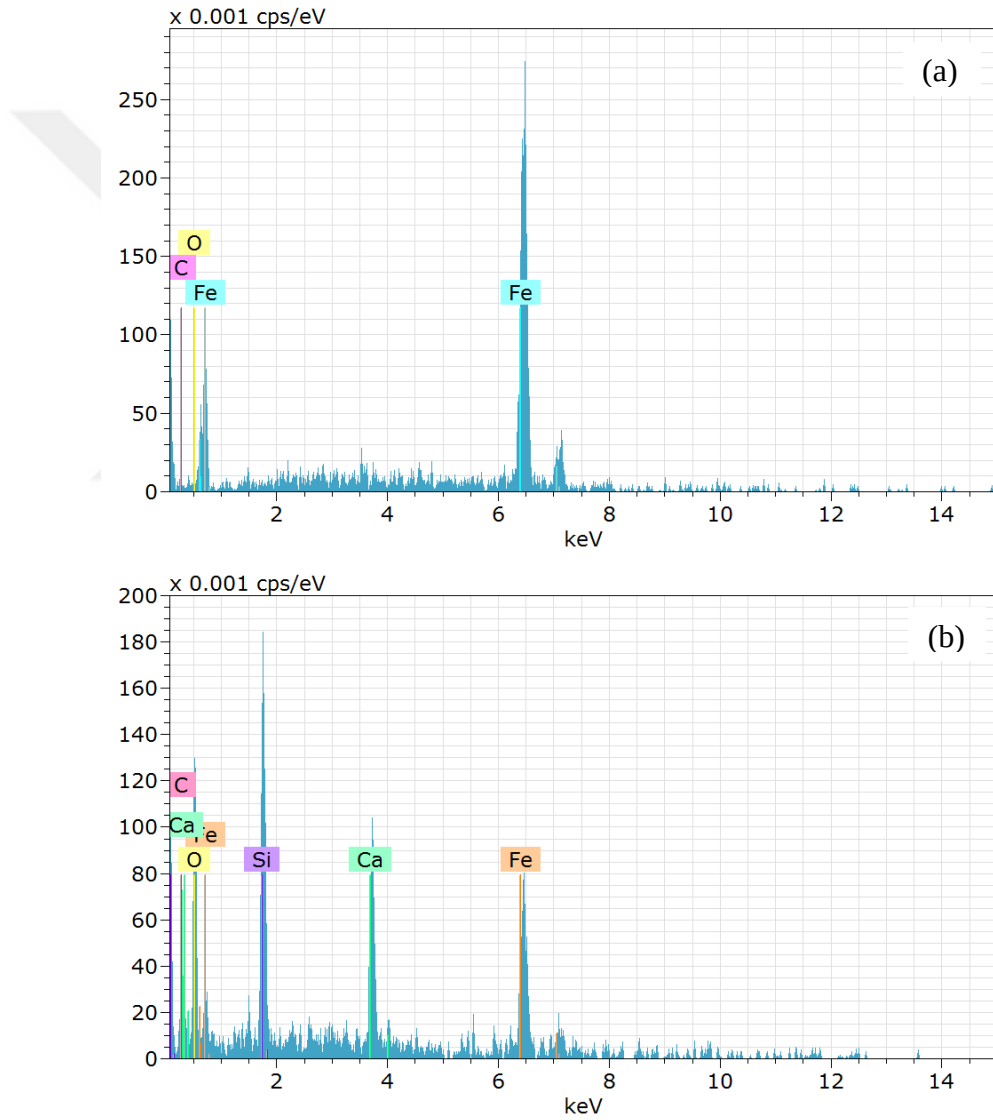
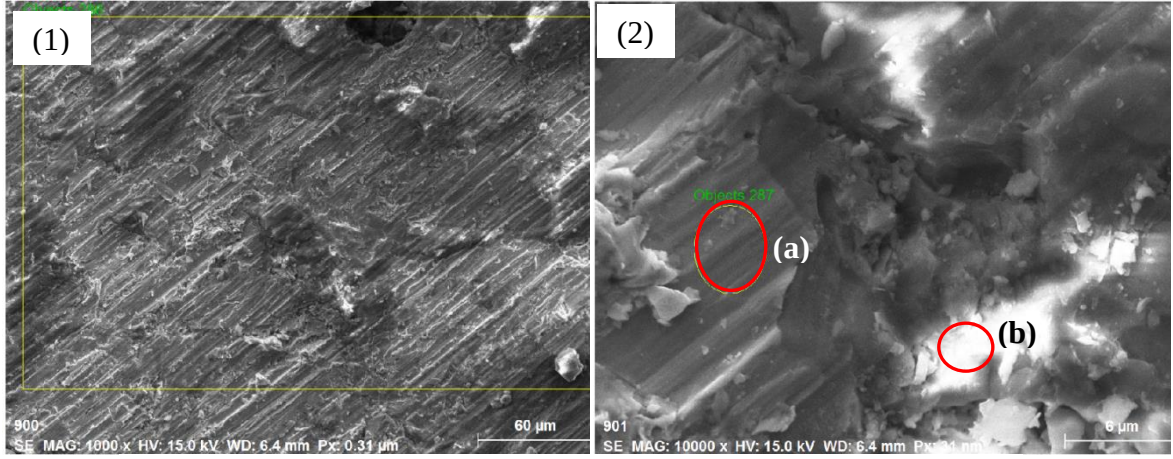
Şekil 8.31. S16, S17 ve S18 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.32. S16 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.33. S17 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



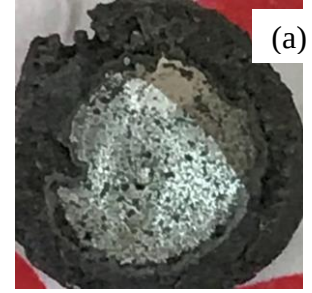
Şekil 8.34. S18 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



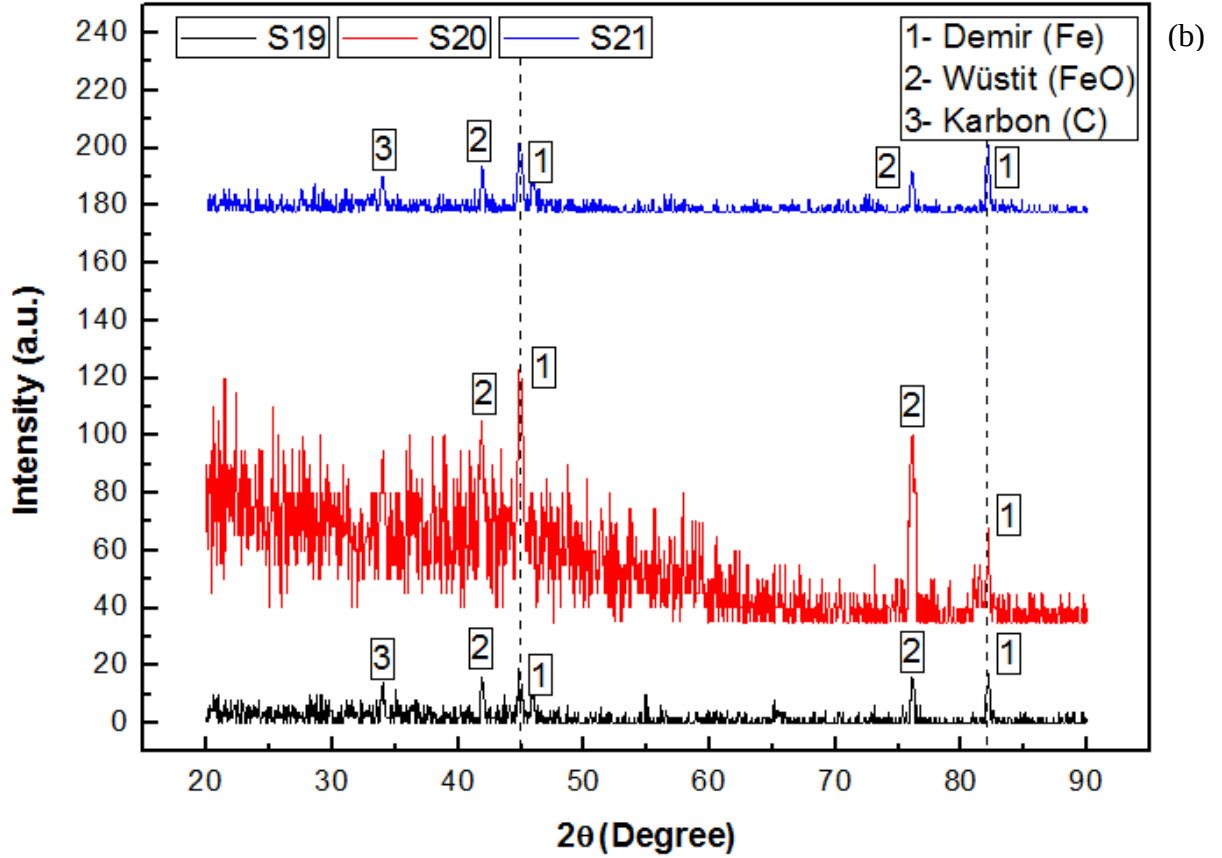
S19) Sic: 1350 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 5 dk



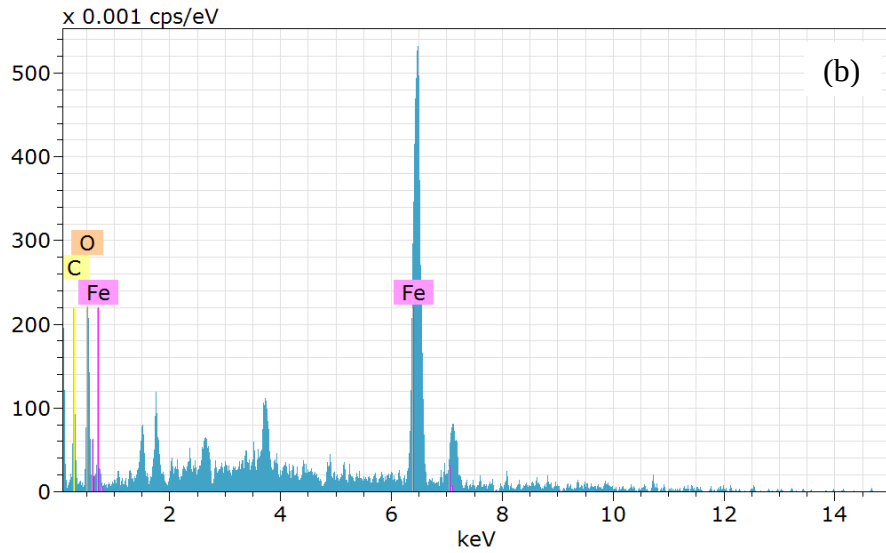
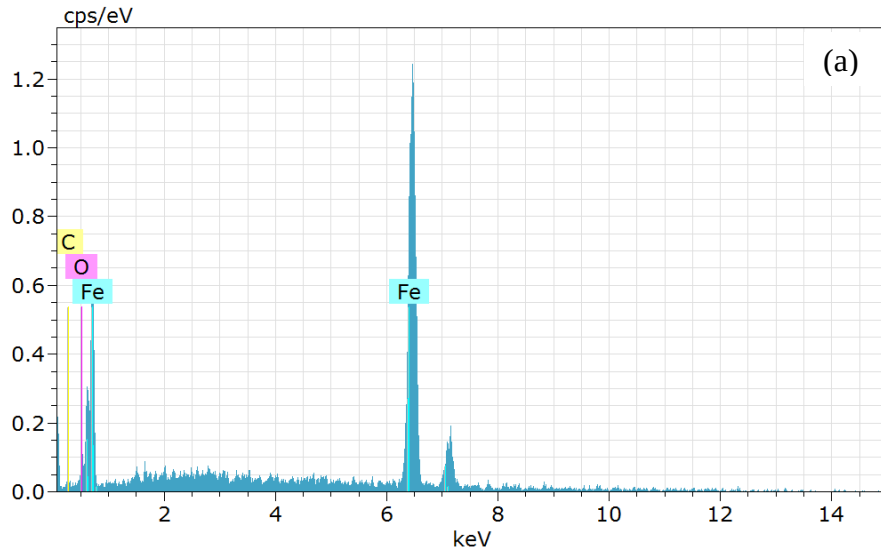
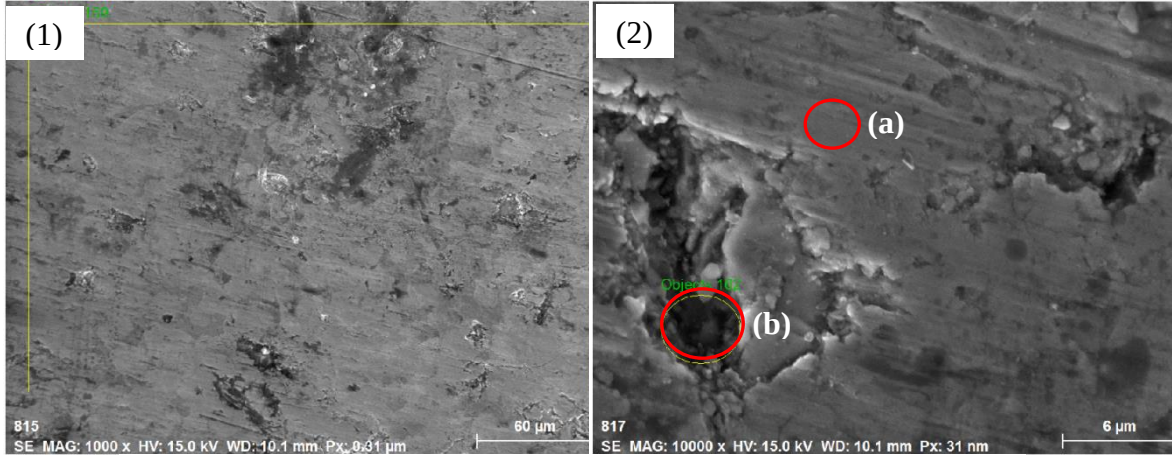
S20) Sic: 1350 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 10 dk



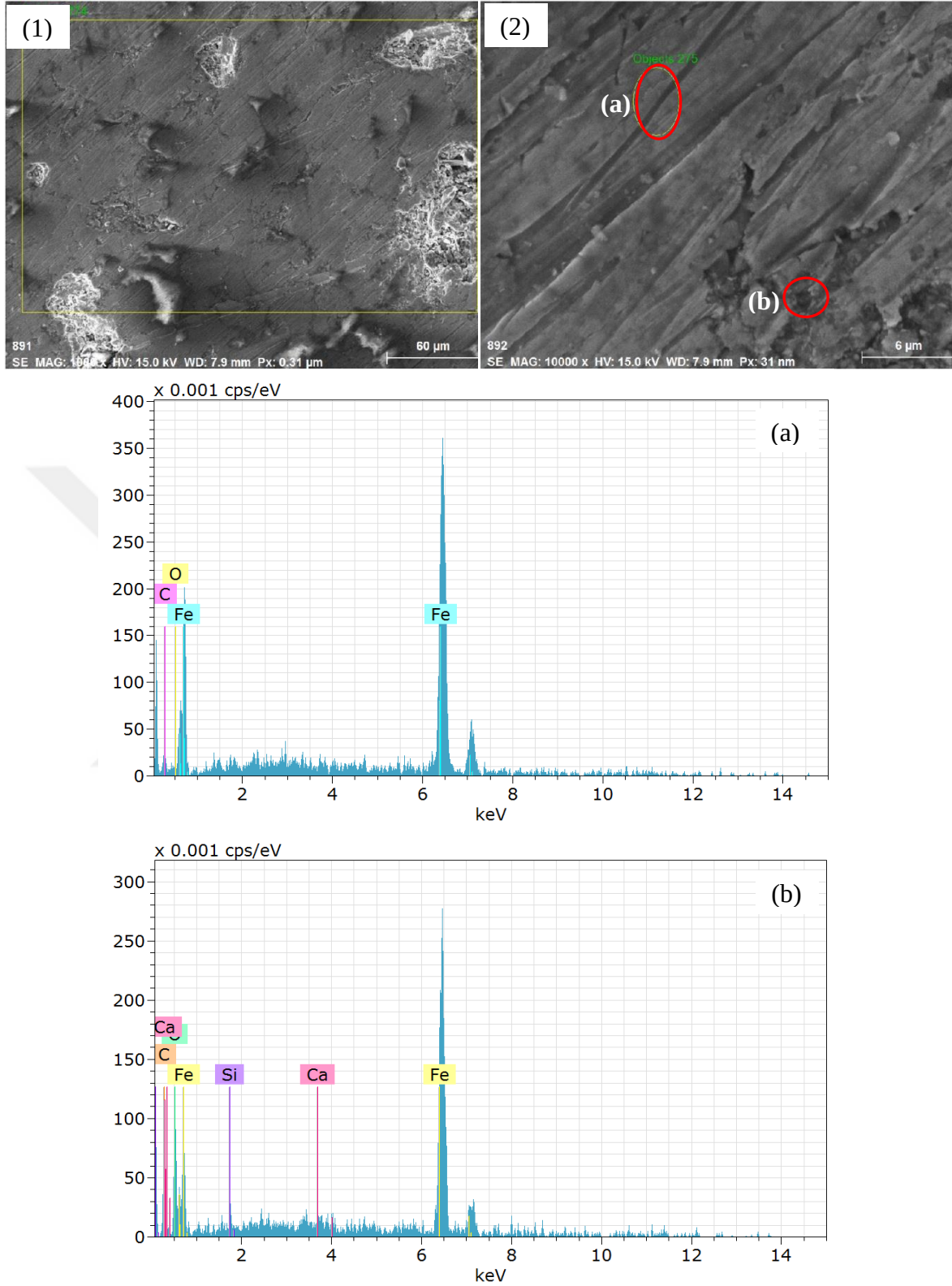
S21) Sic: 1350 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 15 dk



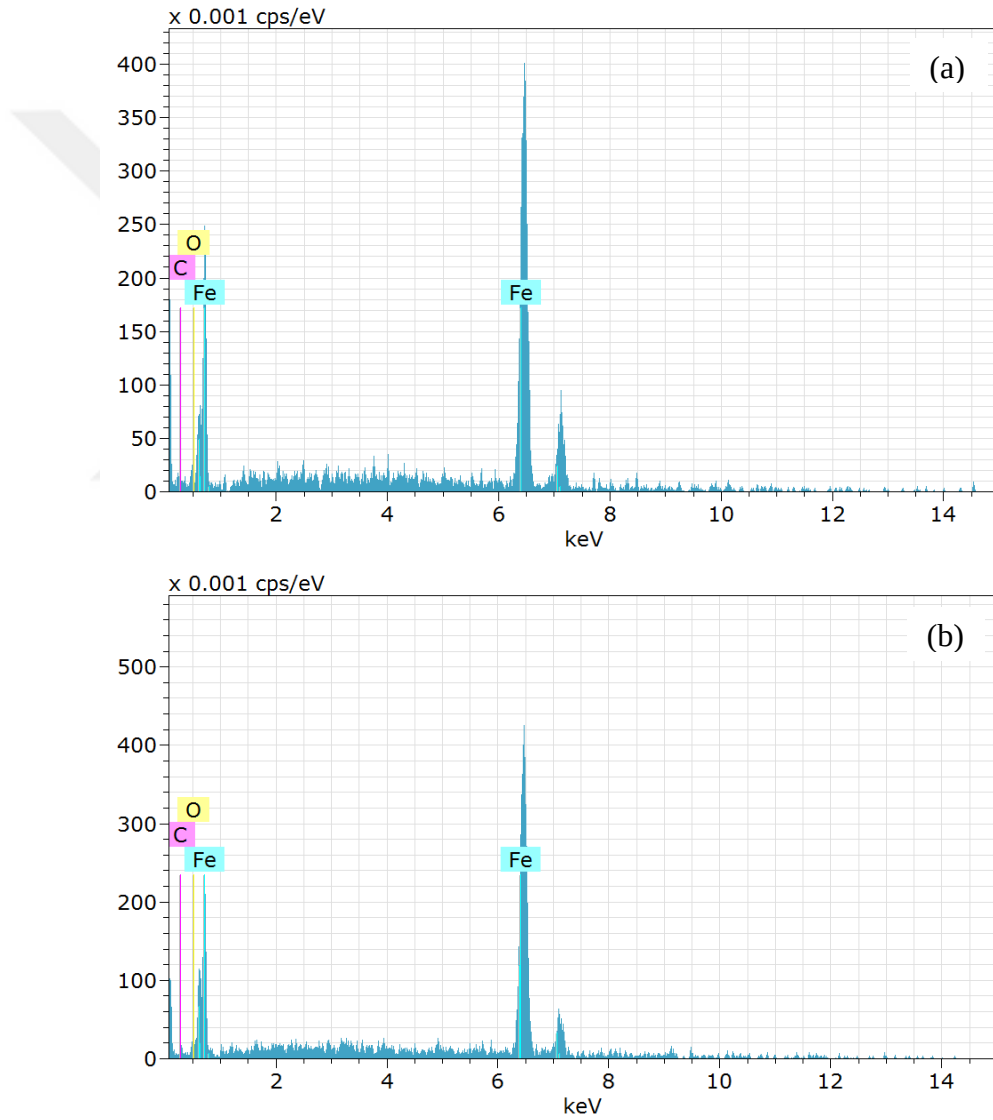
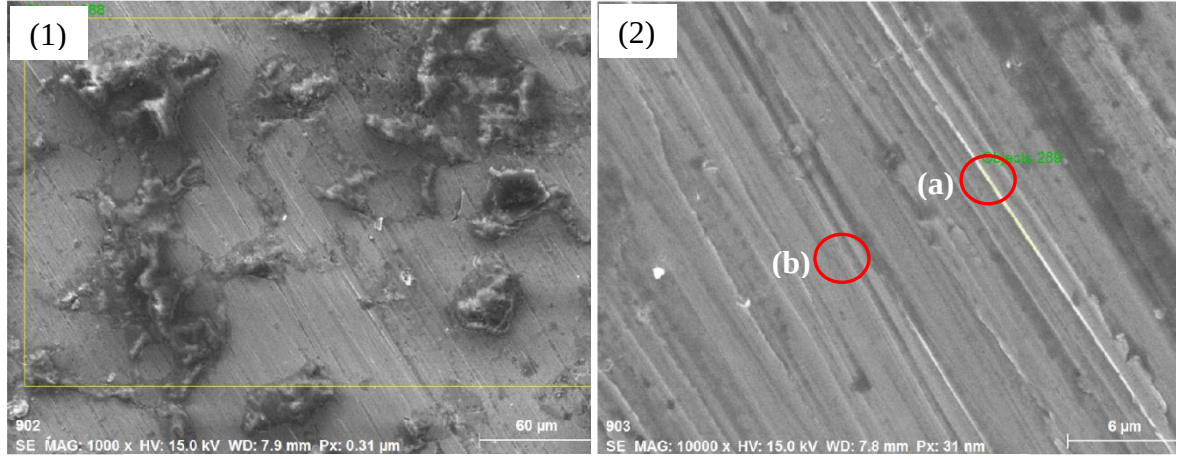
Şekil 8.35. S19, S20 ve S21 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.36. S19 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.37. S20 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.38. S21 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.

8.2.4. 1400 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

1400 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde büyük oranda demir tanesi elde edildiği görülmektedir. XRD ve SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere cüruf-metal ayırımı neredeyse tam olarak gerçekleşmiş, metalik demir oranı % 96,30 değerine kadar çıkmıştır. Bu çalışmada karbonize çay atıkları kullanılmıştır. Karbonize çay atıklarında hem kül hem de kükürt içeriği kokla kıyaslanmayacak kadar azdır. Dolayısıyla elde edilen üründe demir içeriğinin yüksek çıkması karbonize çay atıkları ile redüksiyon şartlarına bağlanabilir. Çizelge 8.6' da 1400 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri ve metalik demir oranı görülmektedir.

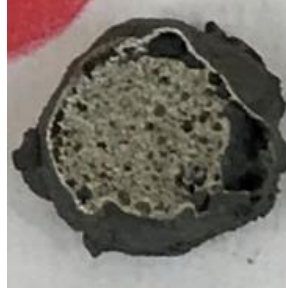
Çizelge 8.6. 1400 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.

Num. No	Metalizasyon Derecesi	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Stokiyometri	Fe ⁰ (%)
S22	30,02	5	1300	0,5	89,20
S23	68,07	10	1300	0,5	93,50
S24	86,06	15	1300	0,5	95,30
S25	34,34	5	1300	1	91,20
S26	55,86	10	1300	1	94,20
S27	70,00	15	1300	1	95,80
S28	35,32	5	1300	2	93,10
S29	67,01	10	1300	2	94,50
S30	86,10	15	1300	2	96,30

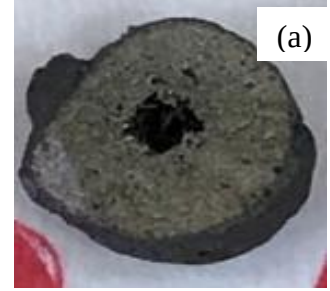
S22-S30 arasındaki numunelere ait görüntüleri, S22, S23 ve S24 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.39(a) ve (b)' de verilmiştir. S25, S26 ve S27 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.43(a) ve (b)' de verilmiştir. S28, S29 ve S30 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.47(a) ve (b)' de verilmiştir. S22-S30 arasındaki numunelerin SEM ve EDX analizleri sırasıyla şekil 8.40(a) ve (b), şekil 8.41(a) ve (b), şekil 8.42(a) ve (b), şekil 8.44(a) ve (b), şekil 8.45(a) ve (b), şekil 8.46(a) ve (b), şekil 8.48(a) ve (b), şekil 8.49(a) ve (b), şekil 8.50(a) ve (b)' de verilmiştir.



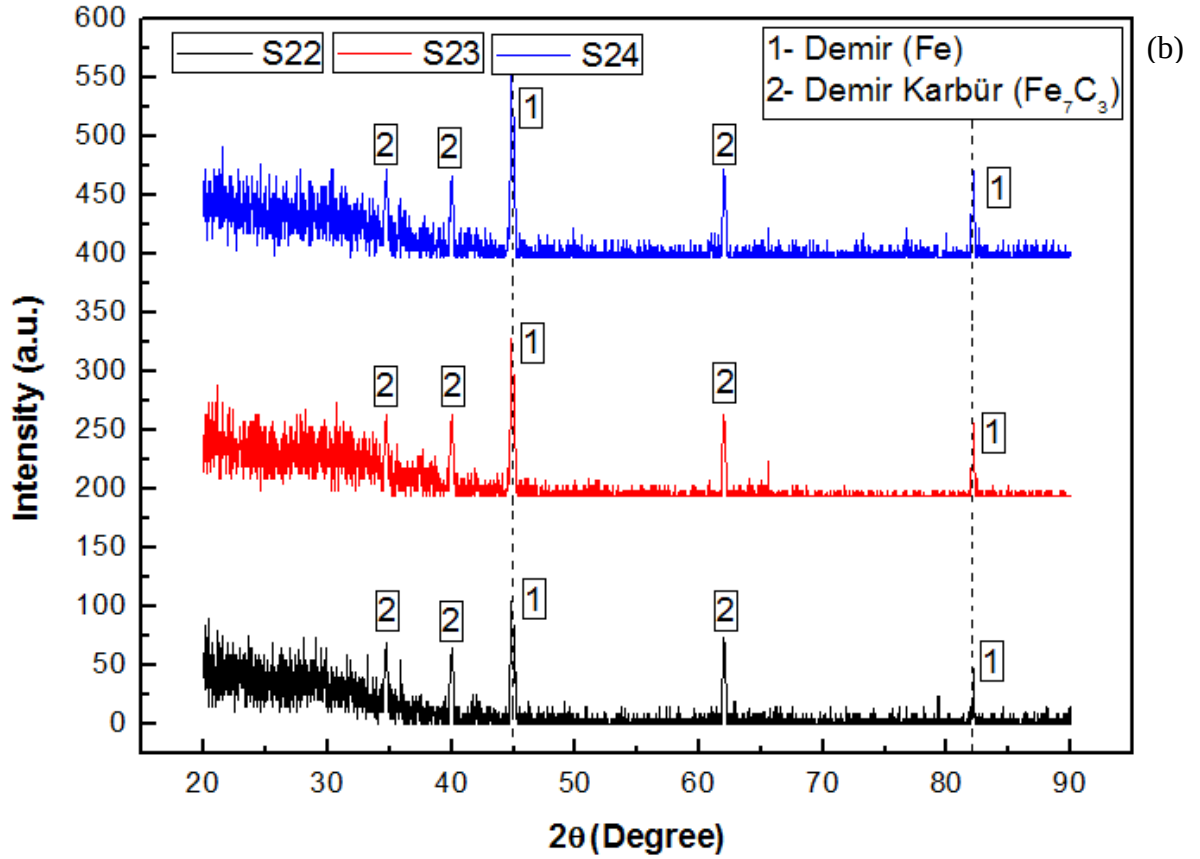
S22) Sıc: 1400 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 5 dk



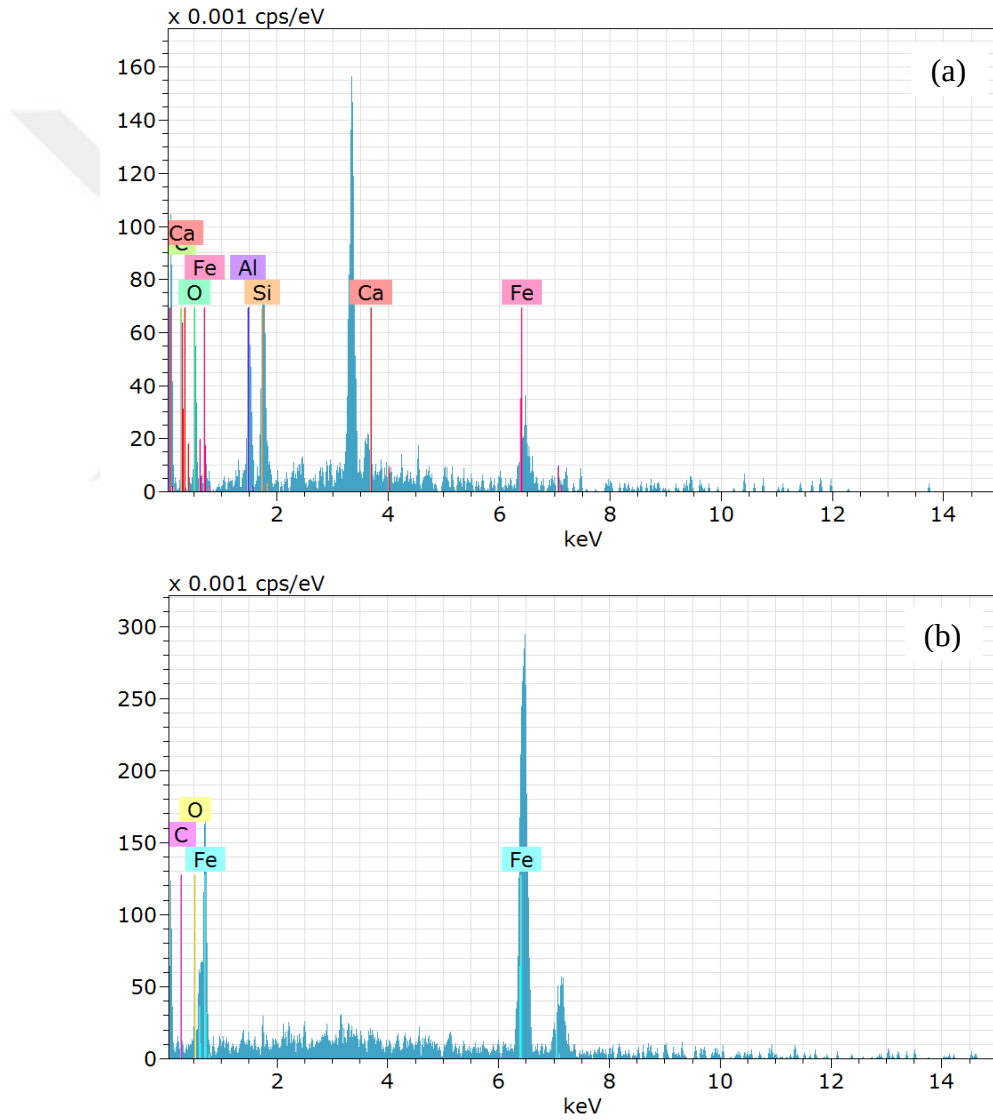
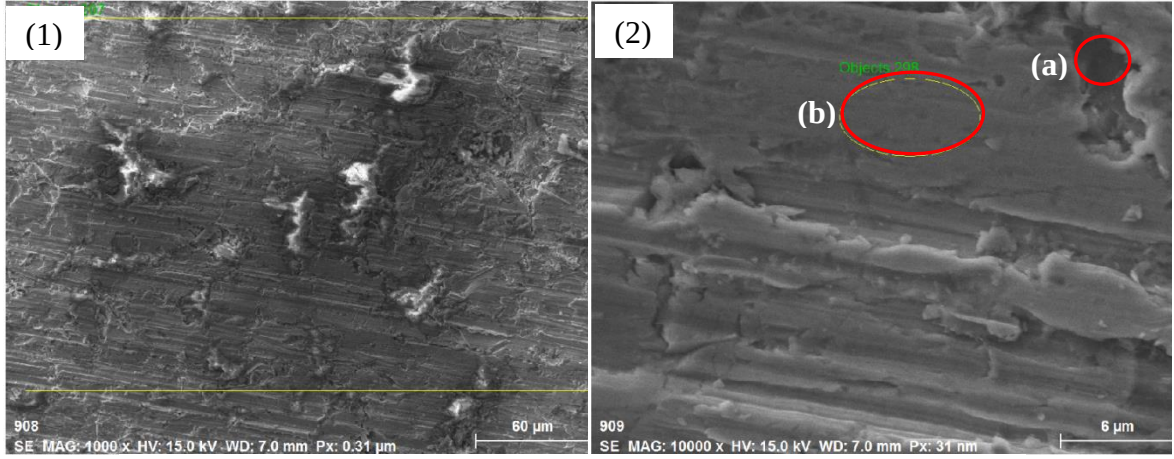
S23) Sıc: 1400 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 10 dk



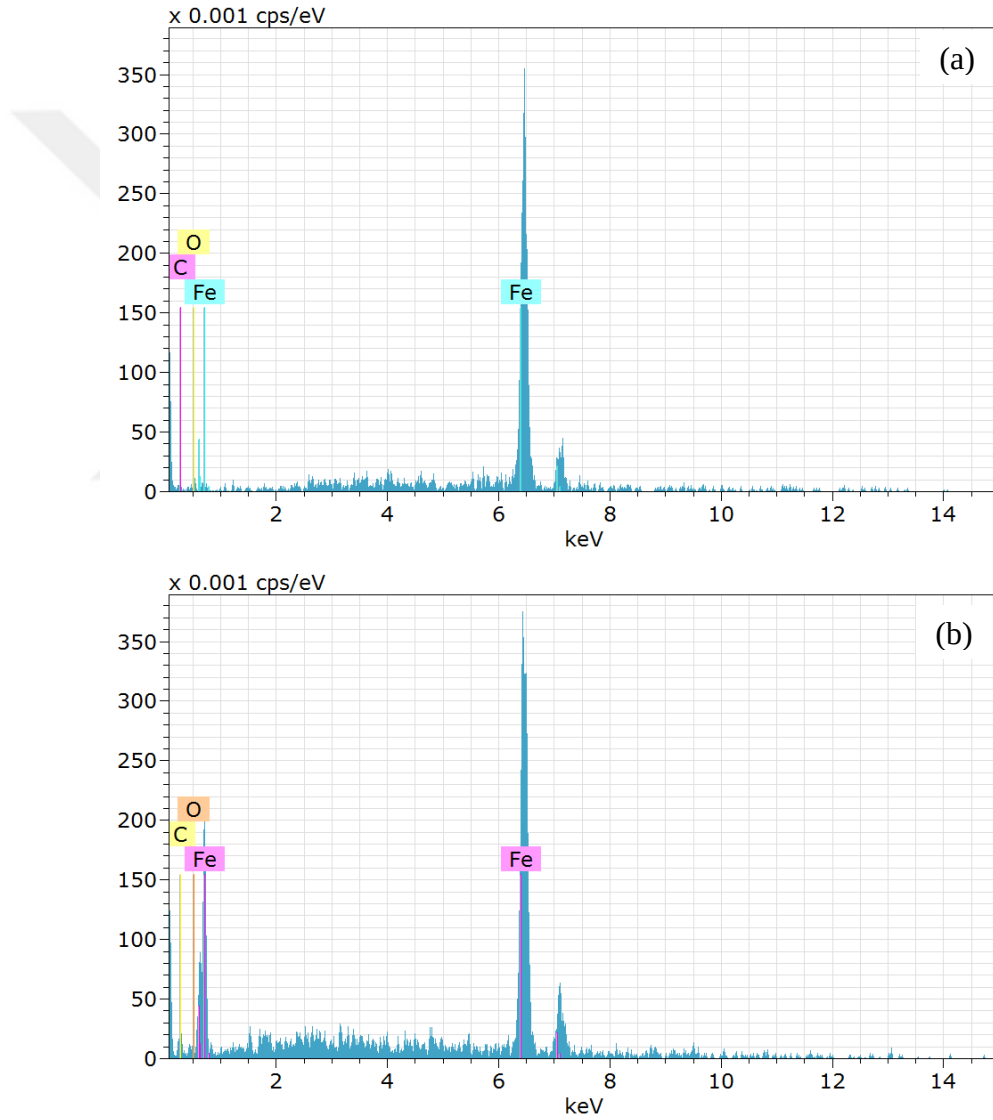
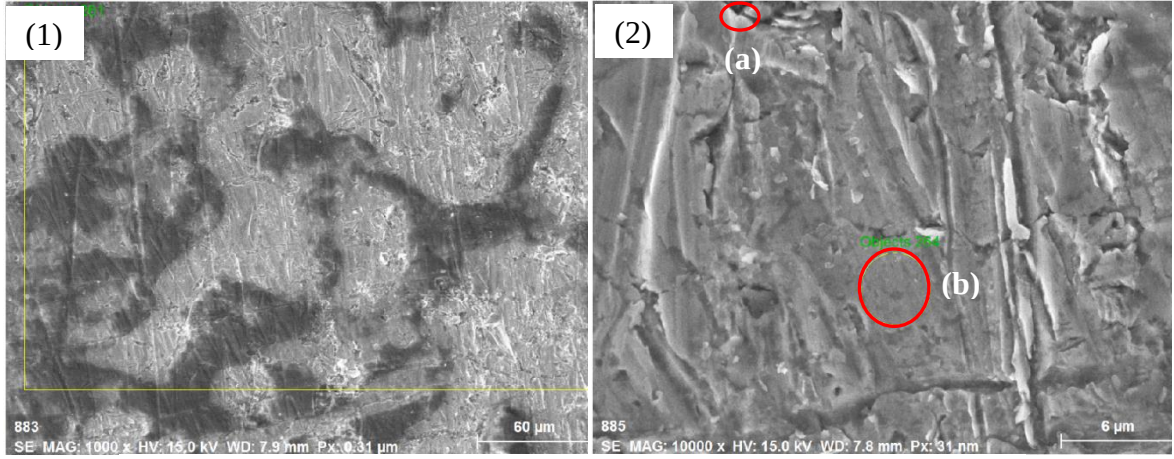
S24) Sıc: 1400 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 15 dk



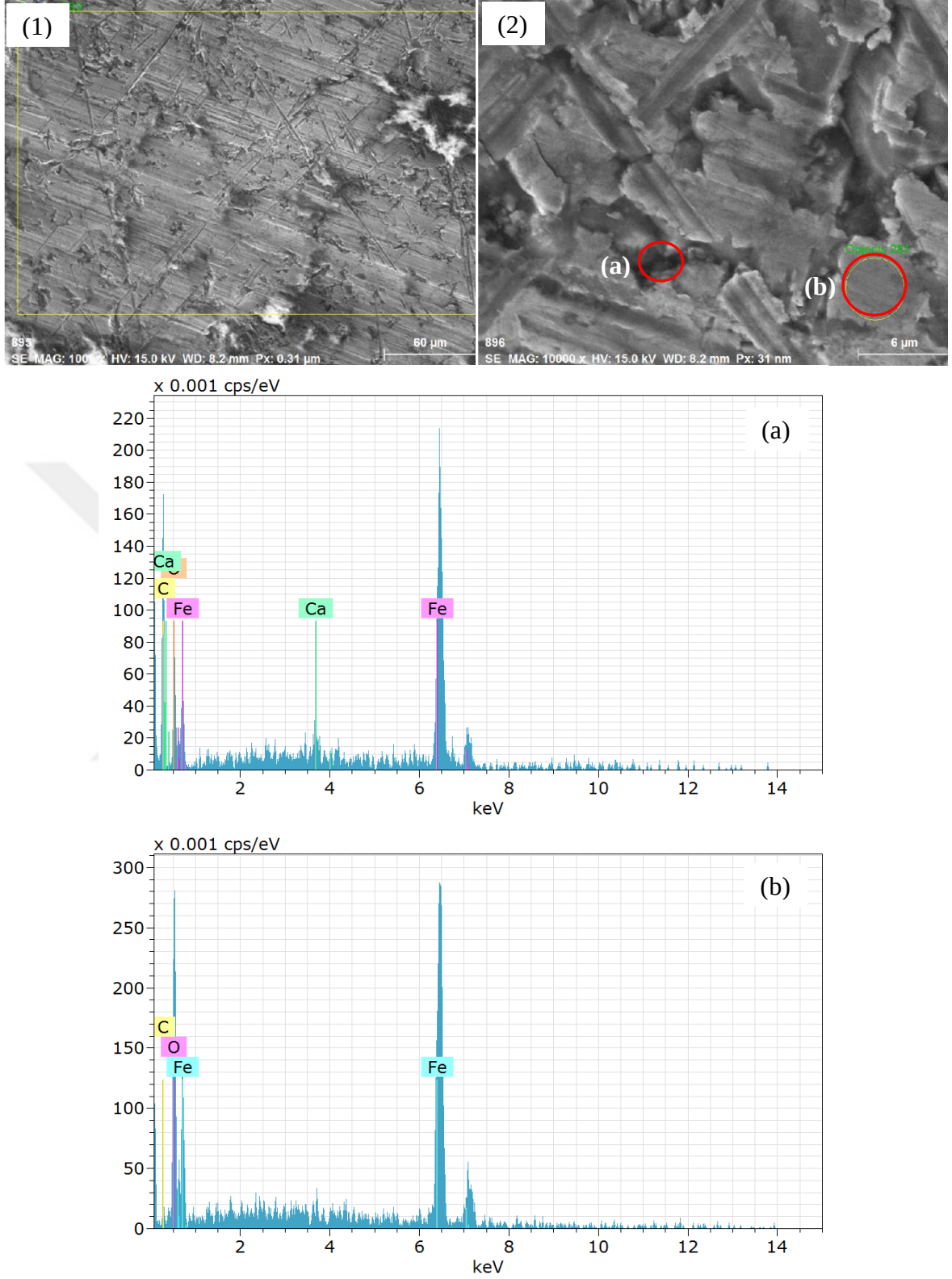
Şekil 8.39. S22, S23 ve S24 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.40. S22 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



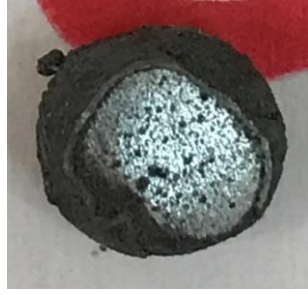
Şekil 8.41. S23 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



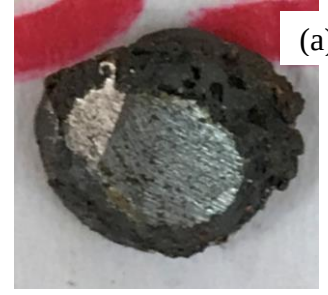
Şekil 8.42. S24 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



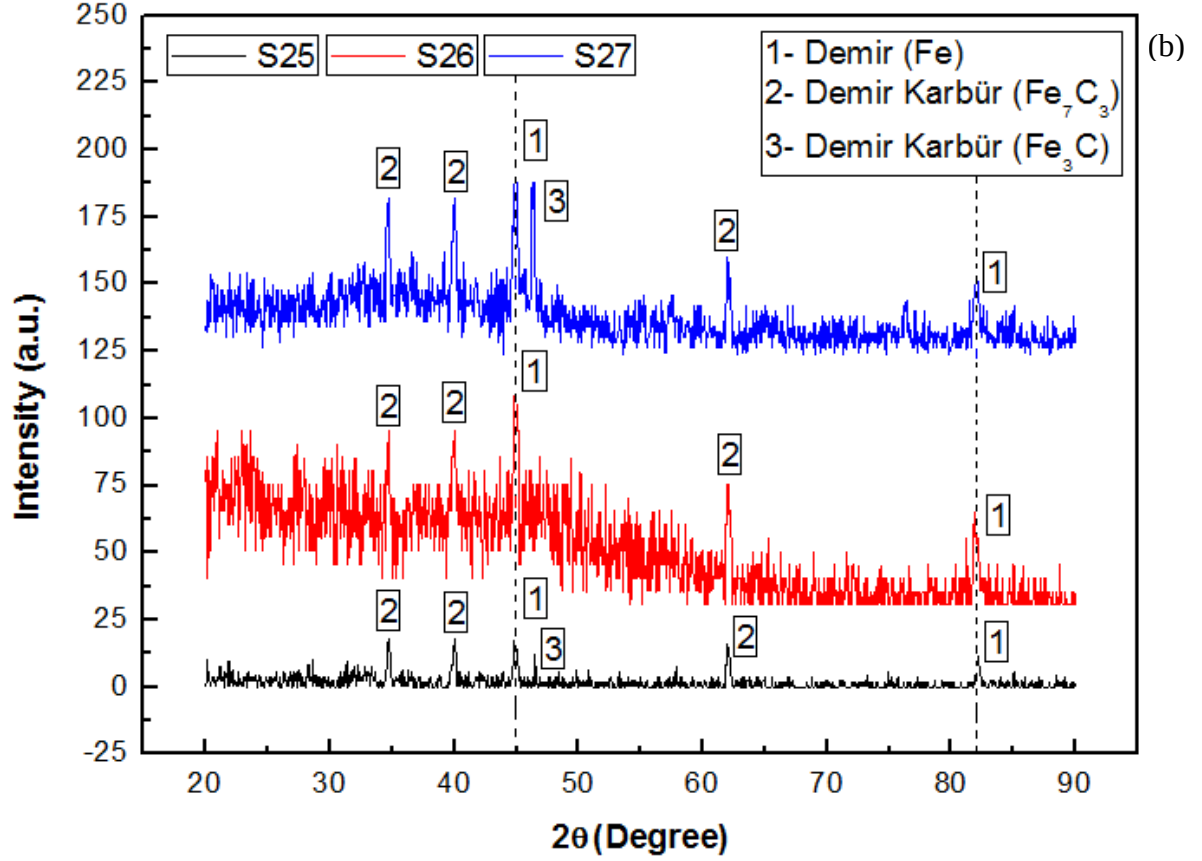
S25) Sıc: 1400 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 5 dk



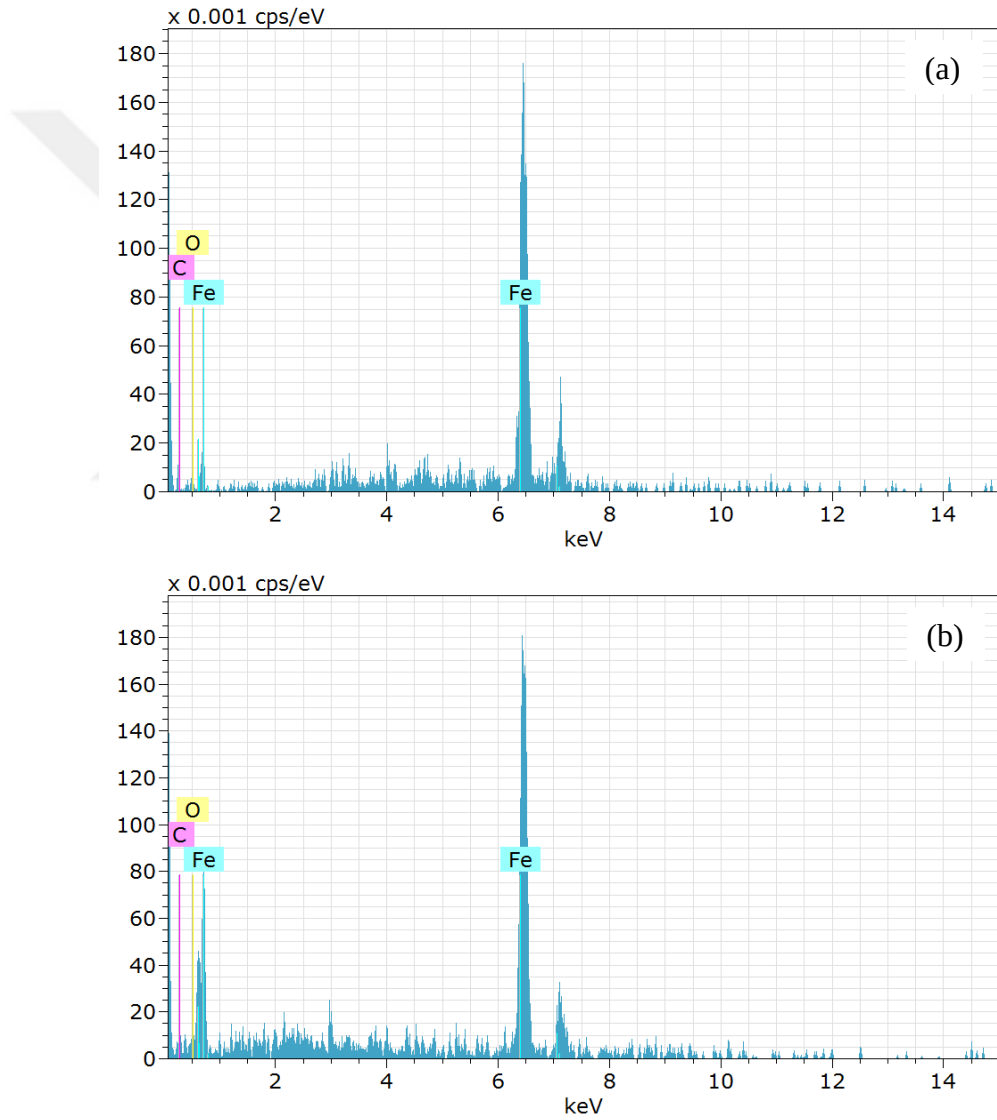
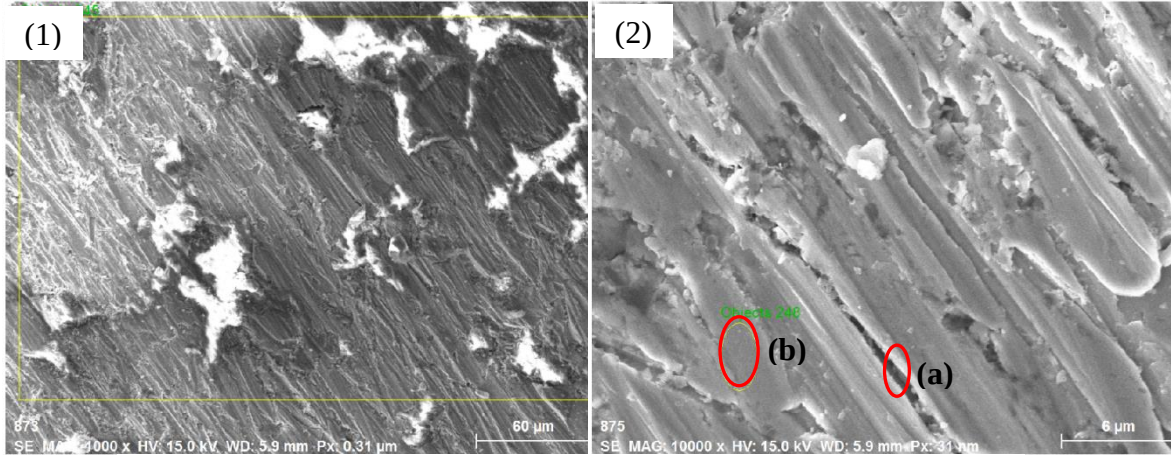
S26) Sıc: 1400 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 10 dk



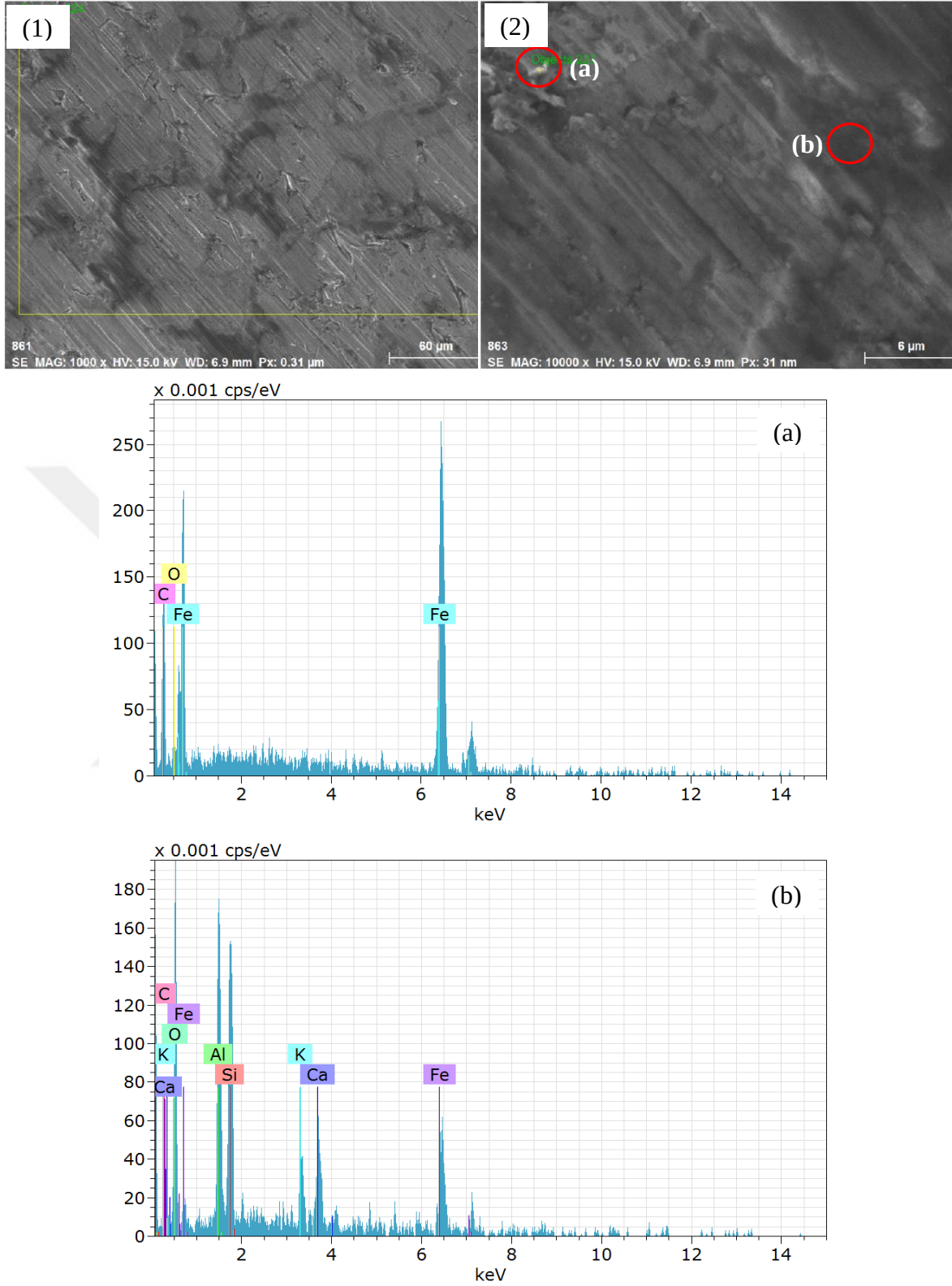
S27) Sıc: 1400 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 15 dk



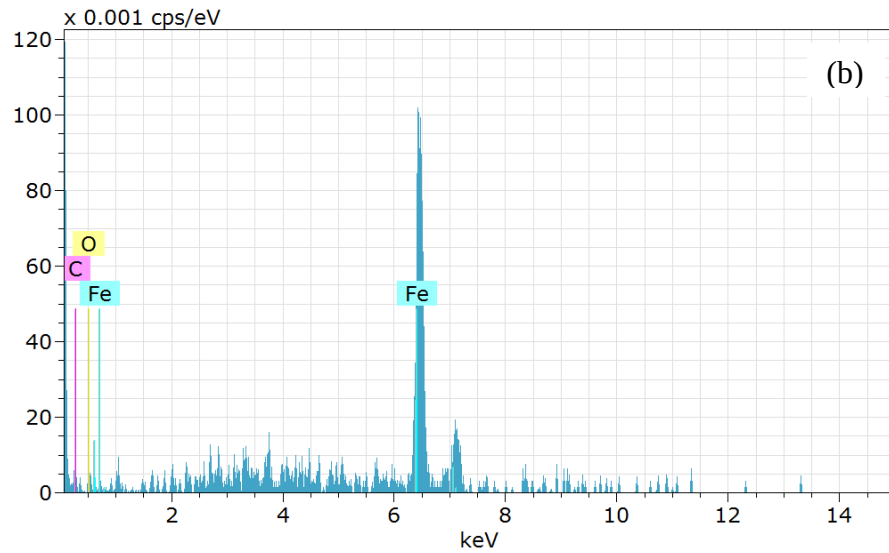
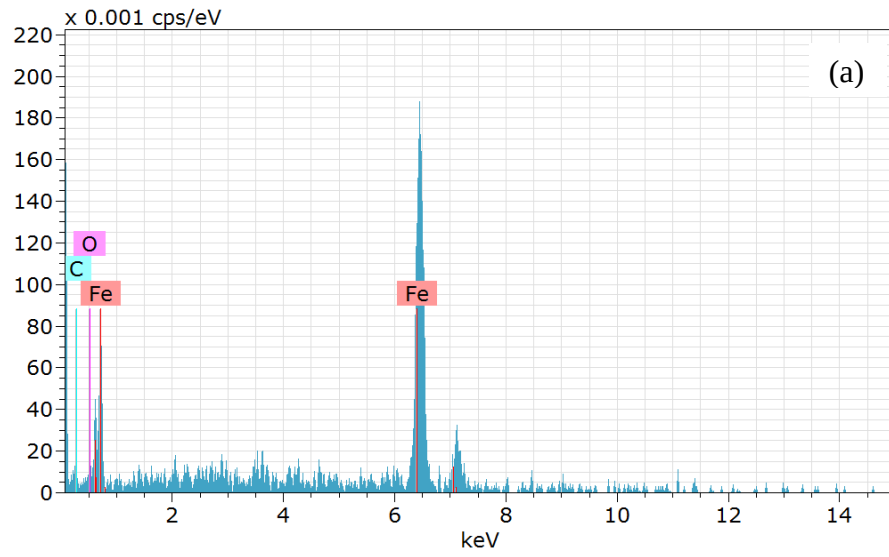
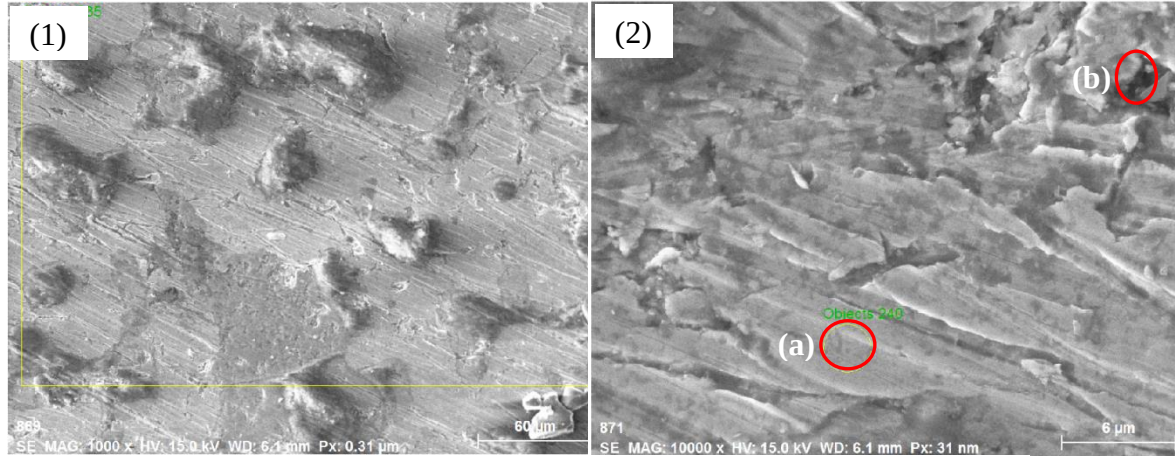
Şekil 8.43. S25, S26 ve S27 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.44. S25 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.45. S26 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



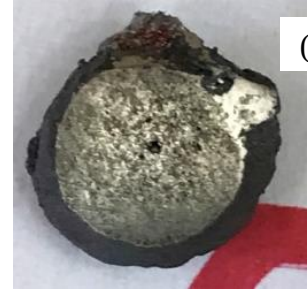
Şekil 8.46. S27 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



S28) Sic: 1400 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 5 dk

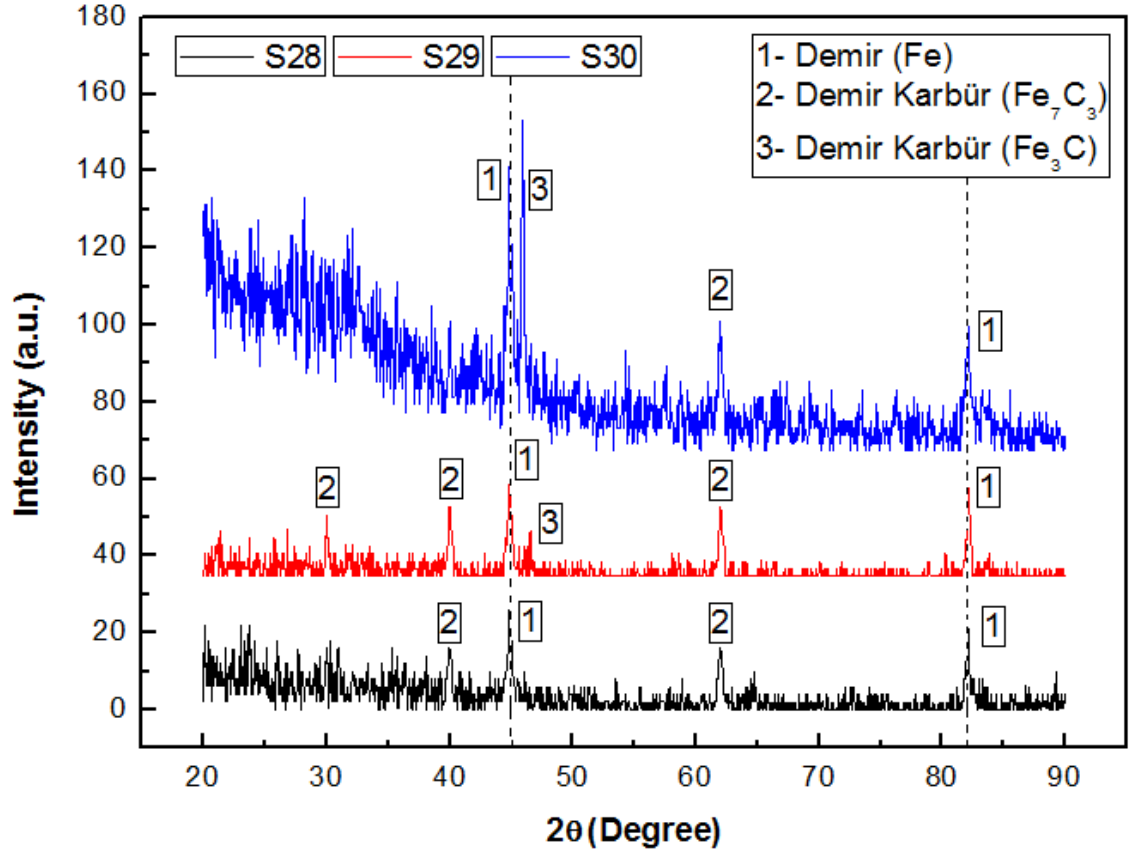


S29) Sic: 1400 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 10 dk



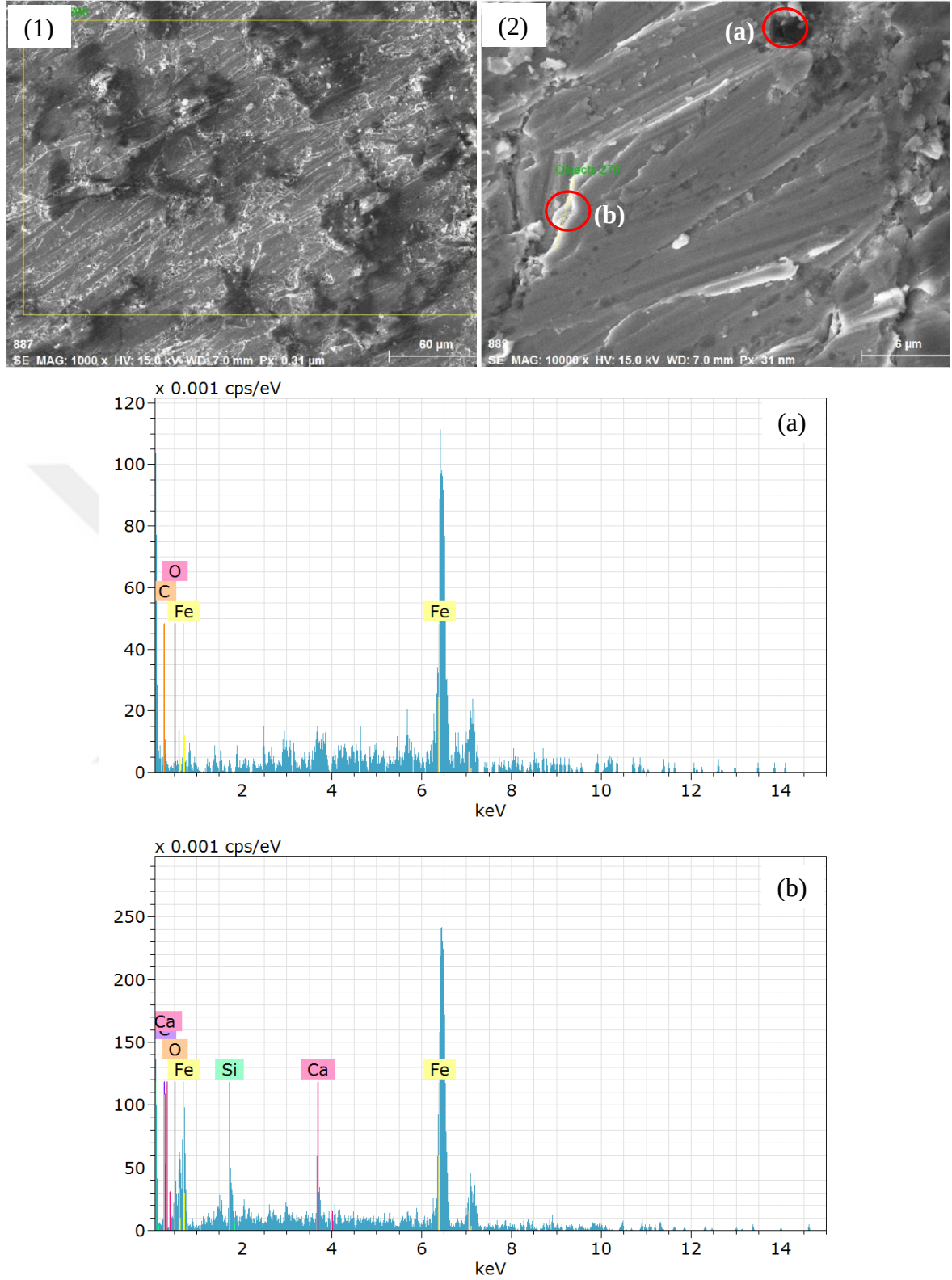
S30) Sic: 1400 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 15 dk

(a)

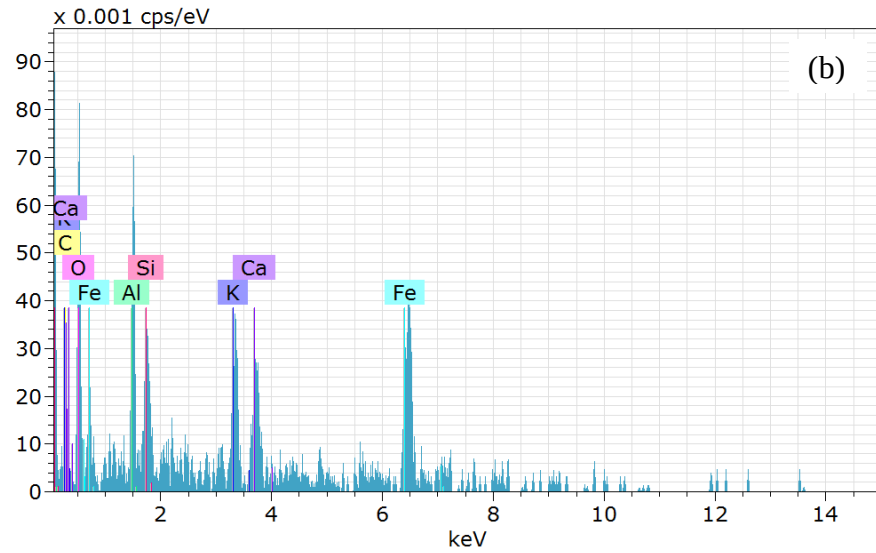
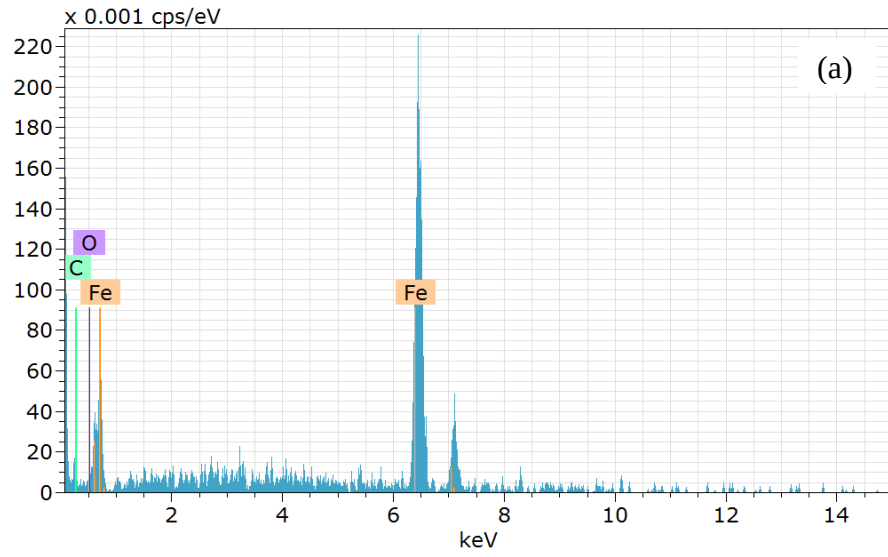
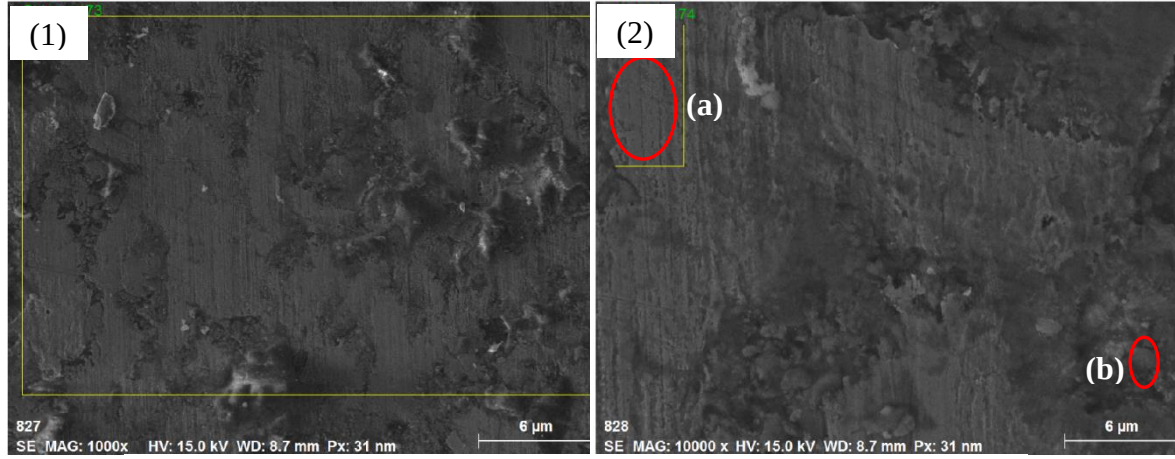


(b)

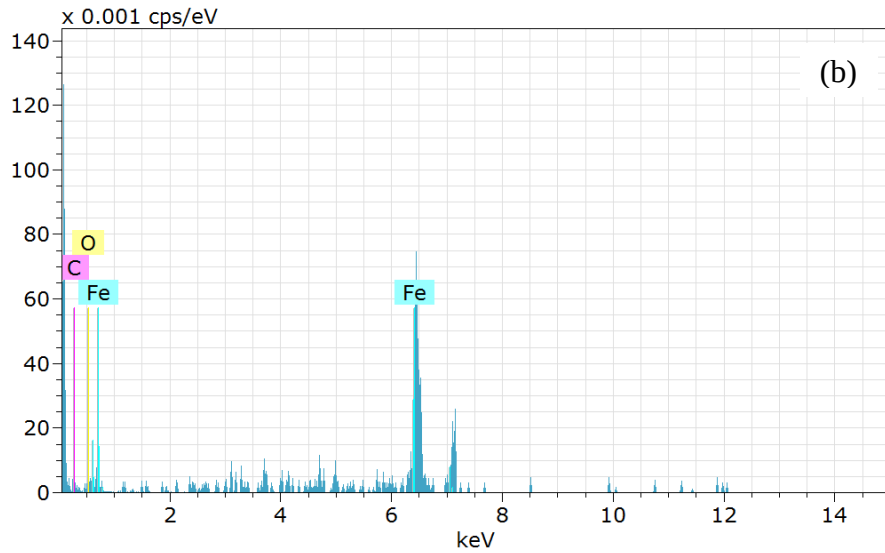
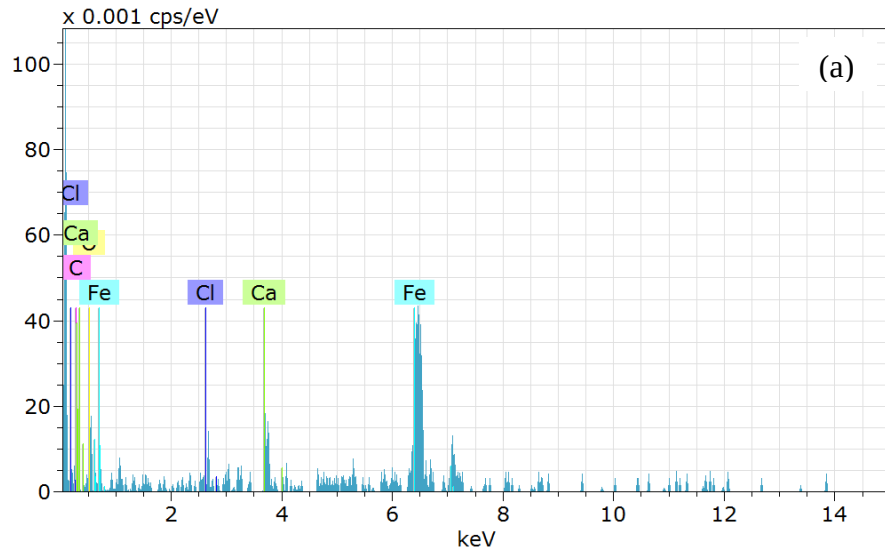
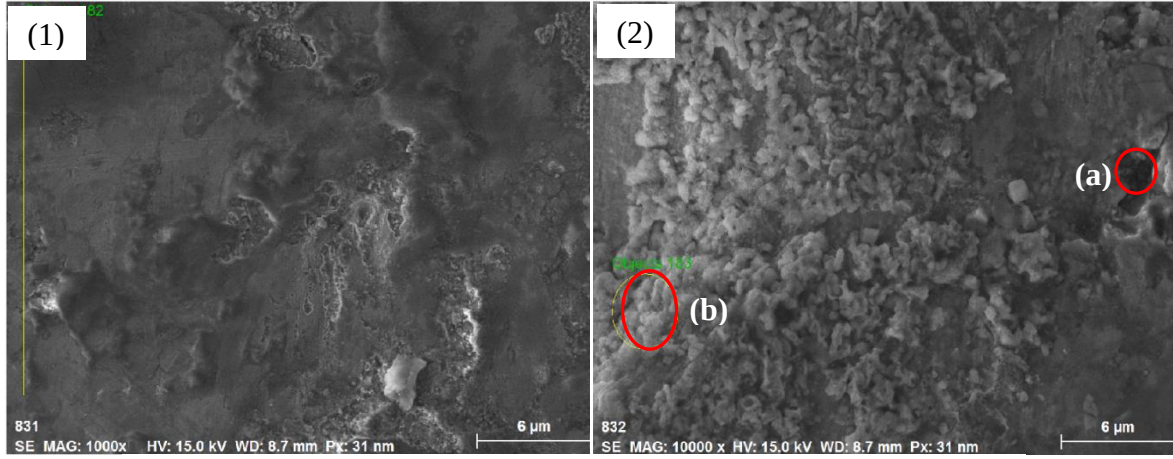
Şekil 8.47. S28, S29 ve S30 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.48. S28 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.49. S29 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.50. S30 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.

8.2.5. 1450 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Deneylerden Elde Edilen Sonuçlar

Sıcaklığın 1450 °C' ye çıkarılarak gerçekleştirildiği çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerde tam bir ergime sonrası cüruf ve demir tanesi birbirlerinden tamamen ayrılmışlardır. Elde edilen demir taneleri çakıl taşı şekli yapısında ve yüksek görünür yoğunlukta üretilmişlerdir. Demir tanesi ile birlikte bulunan cüruf kolayca katılmış üründen ayrılabilmiştir.

Elde edilen ürünlerde baziklik oranı 1, stokiyometrik oran 1/2, 1 ve 2 arasında tutulmuş ve demir tanesi üretimi 1450 °C' de 10 dakikadan sonra gerçekleşmiştir (S31-S39 arasındaki numuneler).

Çizelge 8.7. 1450 °C' de yapılan deneylerde elde edilen metalizasyon dereceleri.

Num. No	Metalizasyon Derecesi	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Stokiyometri	Fe ^O (%)
S31	82,93	5	1450	0,5	91,00
S32	90,00	10	1450	0,5	93,80
S33	93,48	15	1450	0,5	96,30
S34	84,00	5	1450	1	94,00
S35	90,98	10	1450	1	96,00
S36	92,56	15	1450	1	96,9
S37	88,02	5	1450	2	94,00
S38	93,51	10	1450	2	95,9
S39	93,92	15	1450	2	97,10

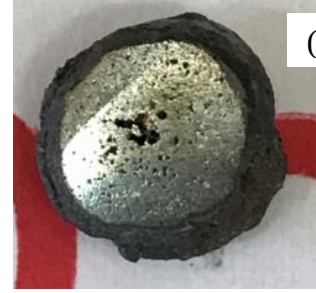
S31-S39 arasındaki numunelerde özellikle 15 dakikalık deneylerde kısmen literatüre uygun TDRI elde edildiği görülmektedir. Numunelere ait görüntüler S31, S32 ve S33 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.51(a) ve (b)' de verilmiştir. S34, S35 ve S36 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.55(a) ve (b)' de verilmiştir. S37, S38 ve S39 numaralı numunelerin fotoğrafları ve XRD analizleri, şekil 8.59(a) ve (b)' de verilmiştir. S31-S39 arasındaki numunelerin SEM ve EDX analizleri sırasıyla şekil 8.52(a) ve (b), şekil 8.53(a) ve (b), şekil 8.54(a) ve (b), şekil 8.56(a) ve (b), şekil 8.57(a) ve (b), şekil 8.58(a) ve (b), şekil 8.60(a) ve (b), şekil 8.61(a) ve (b), şekil 8.62(a) ve (b)' de verilmiştir.



S31) Sıc: 1450 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 5 dk

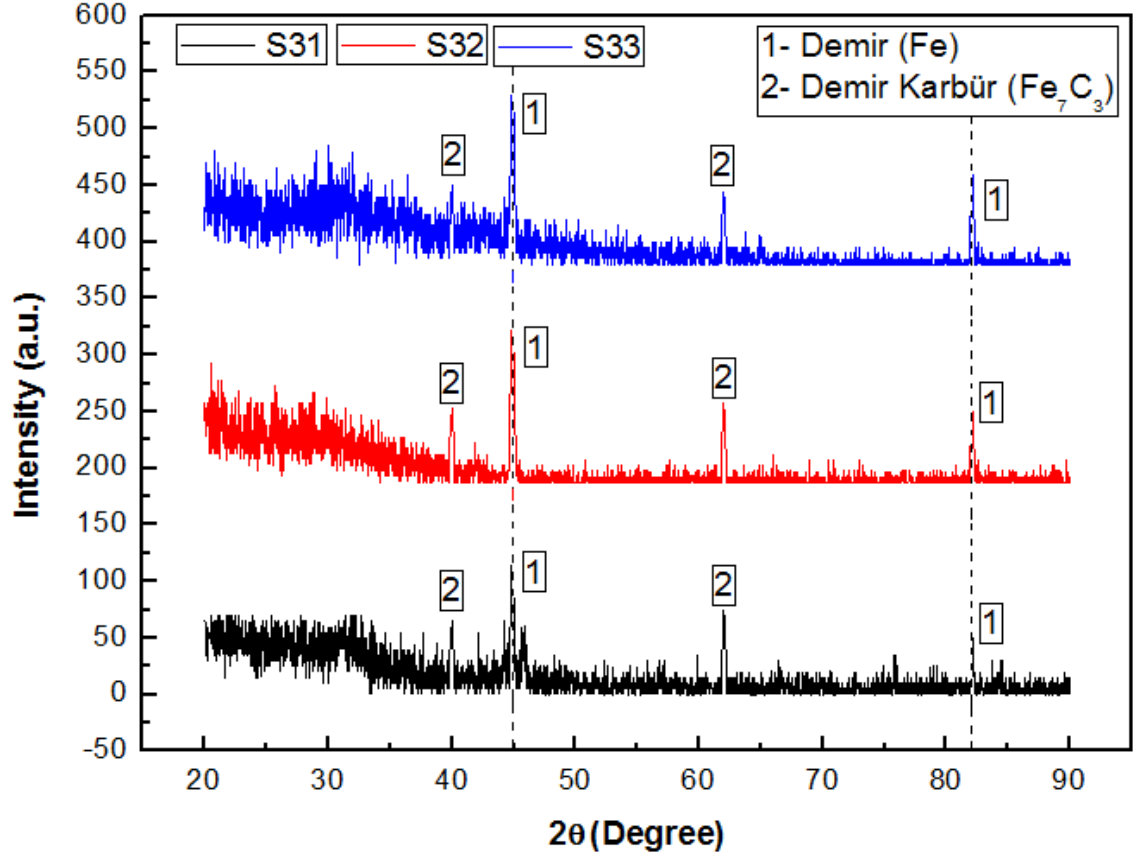


S32) Sıc: 1450 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 10 dk



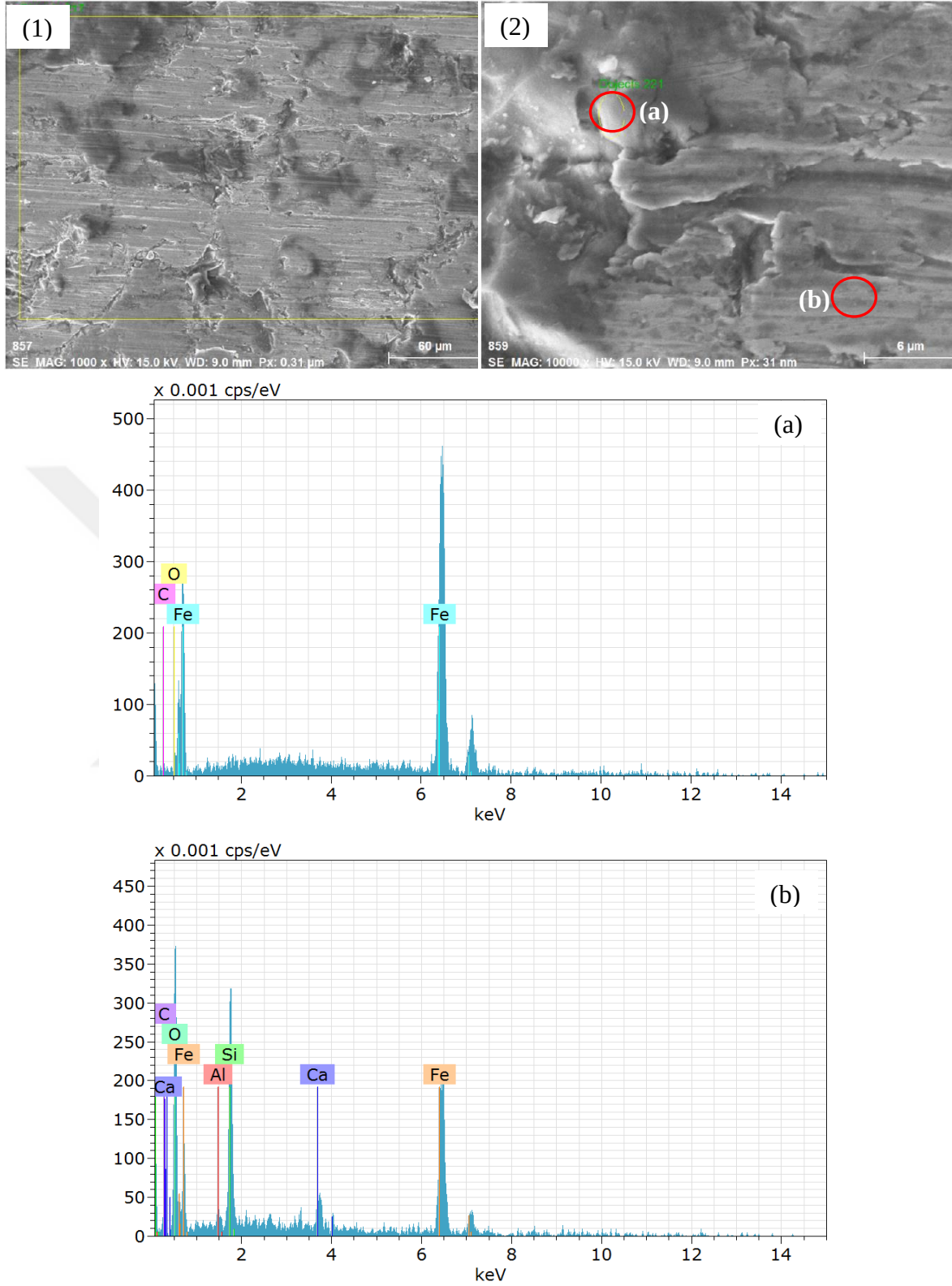
S33) Sıc: 1450 °C, Sto: 0,5,
B.O: 1, Süre: 15 dk

(a)

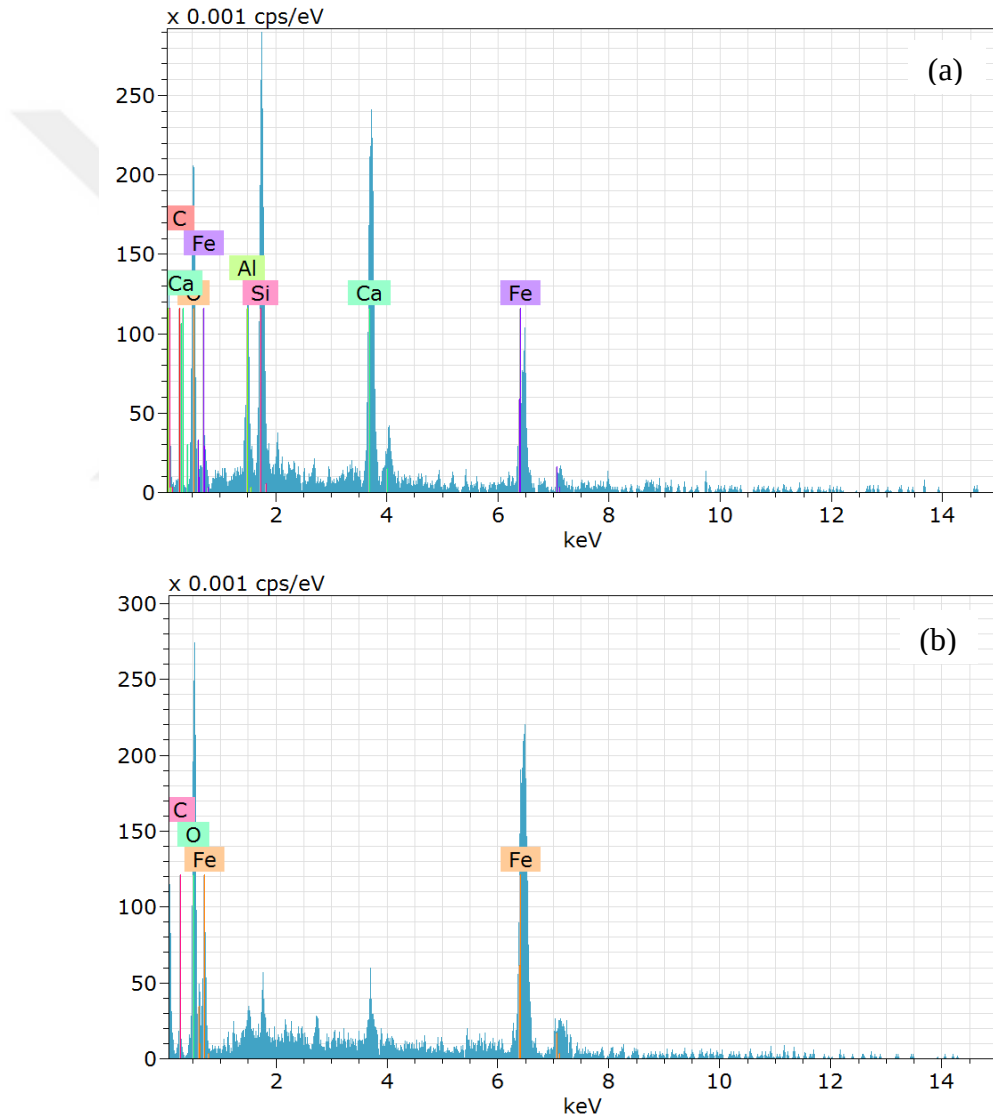
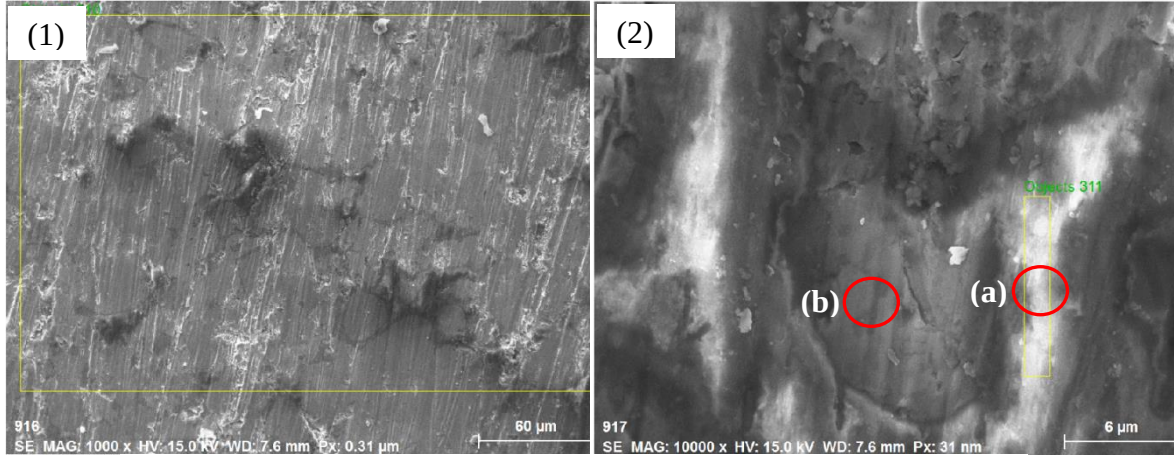


(b)

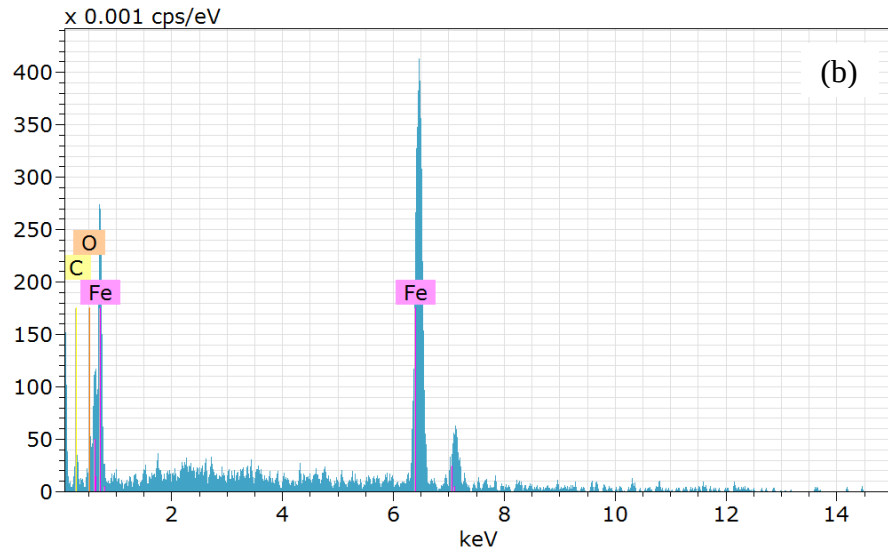
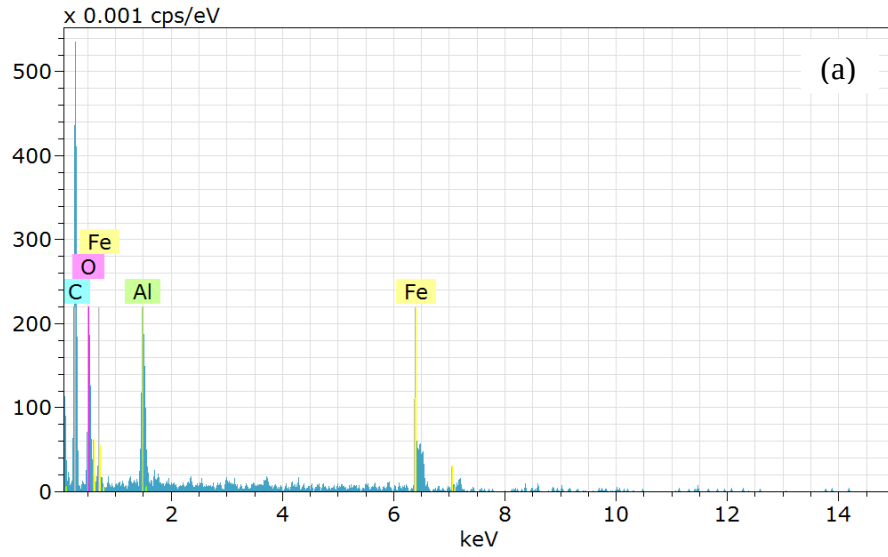
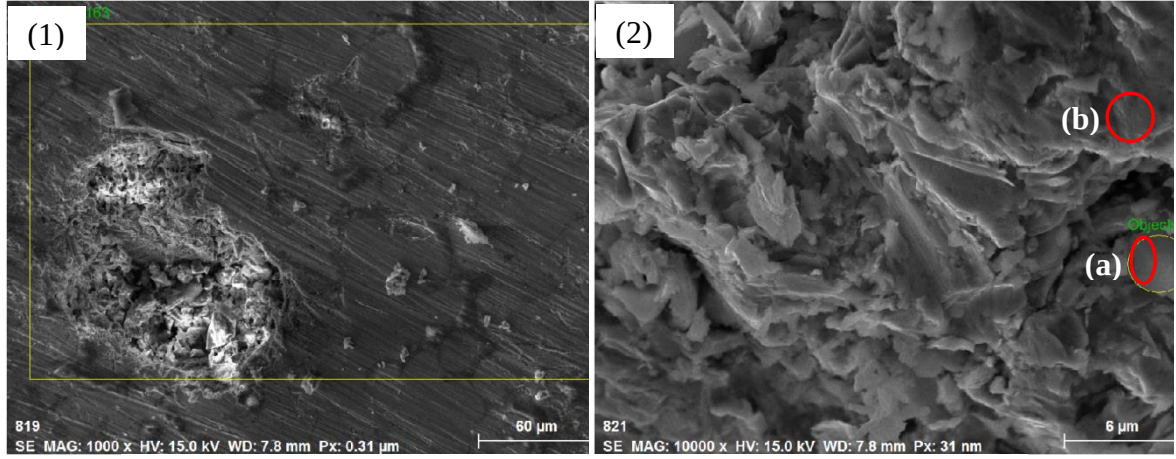
Şekil 8.51. S31, S32 ve S33 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.52. S31 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.53. S32 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



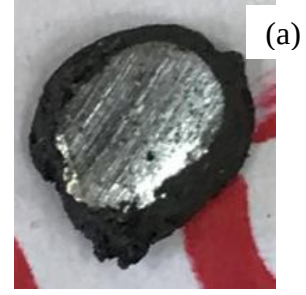
Şekil 8.54. S33 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



S34) Sic: 1450 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 5 dk

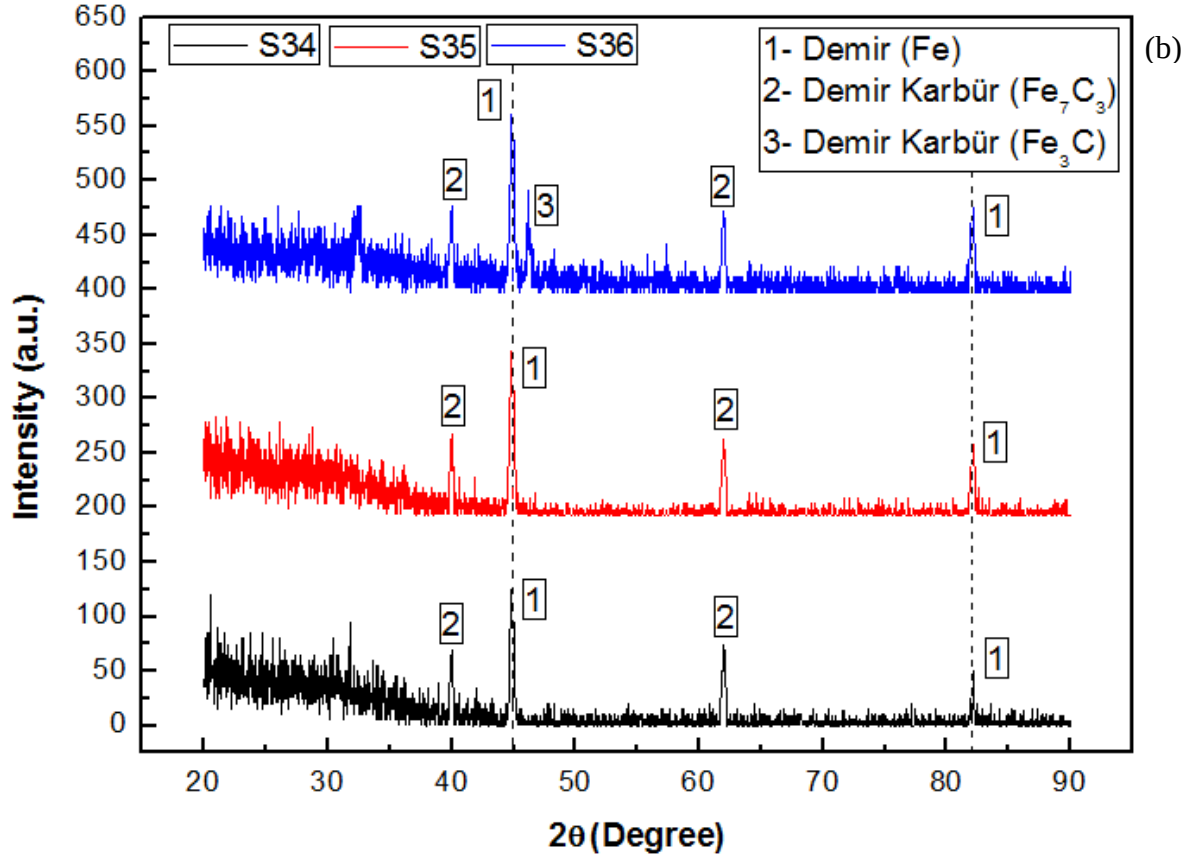


S35) Sic: 1450 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 10 dk



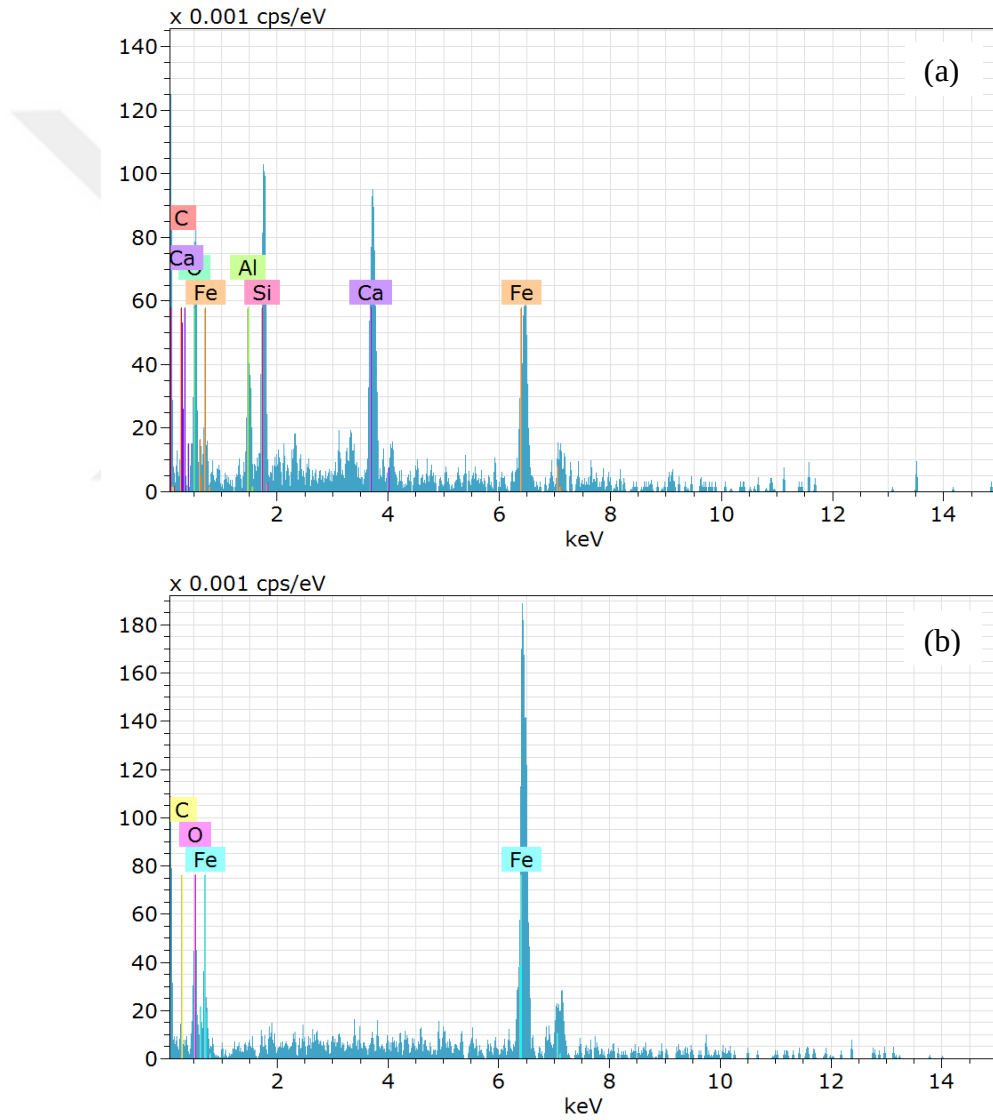
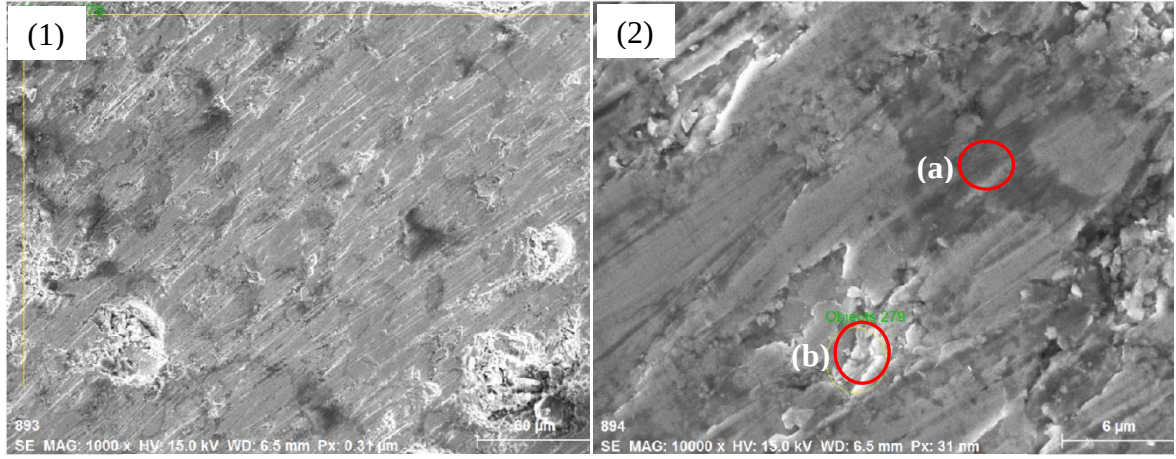
S36) Sic: 1450 °C, Sto: 1,
B.O: 1, Süre: 15 dk

(a)

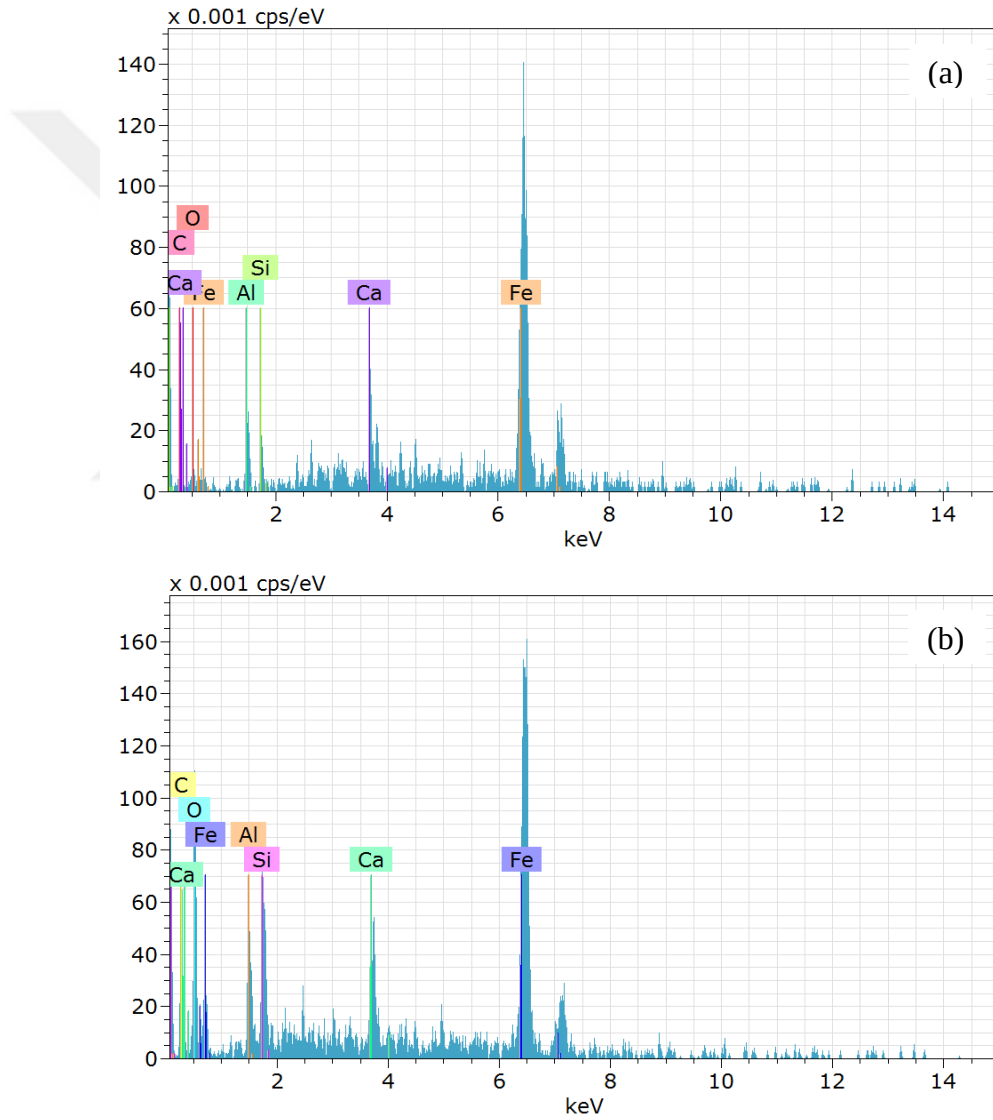
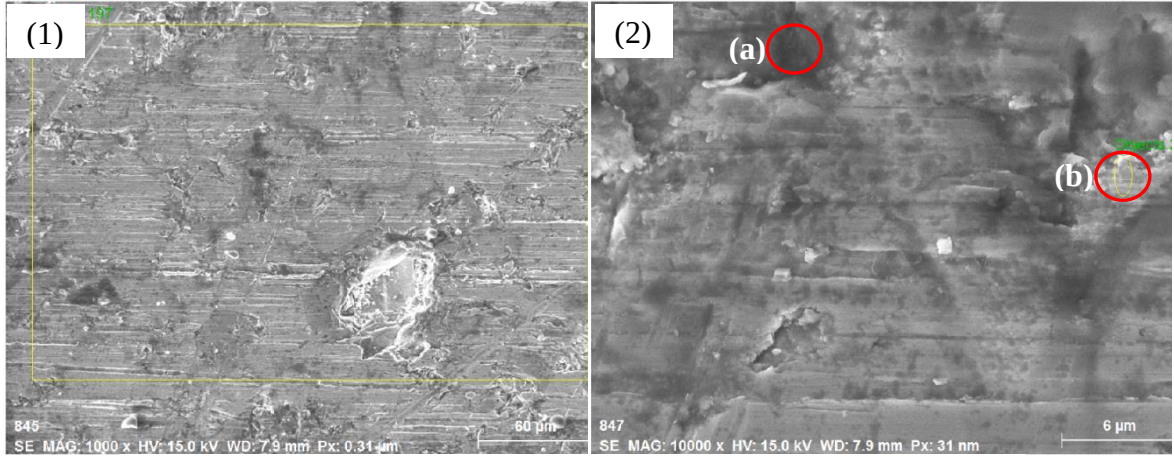


(b)

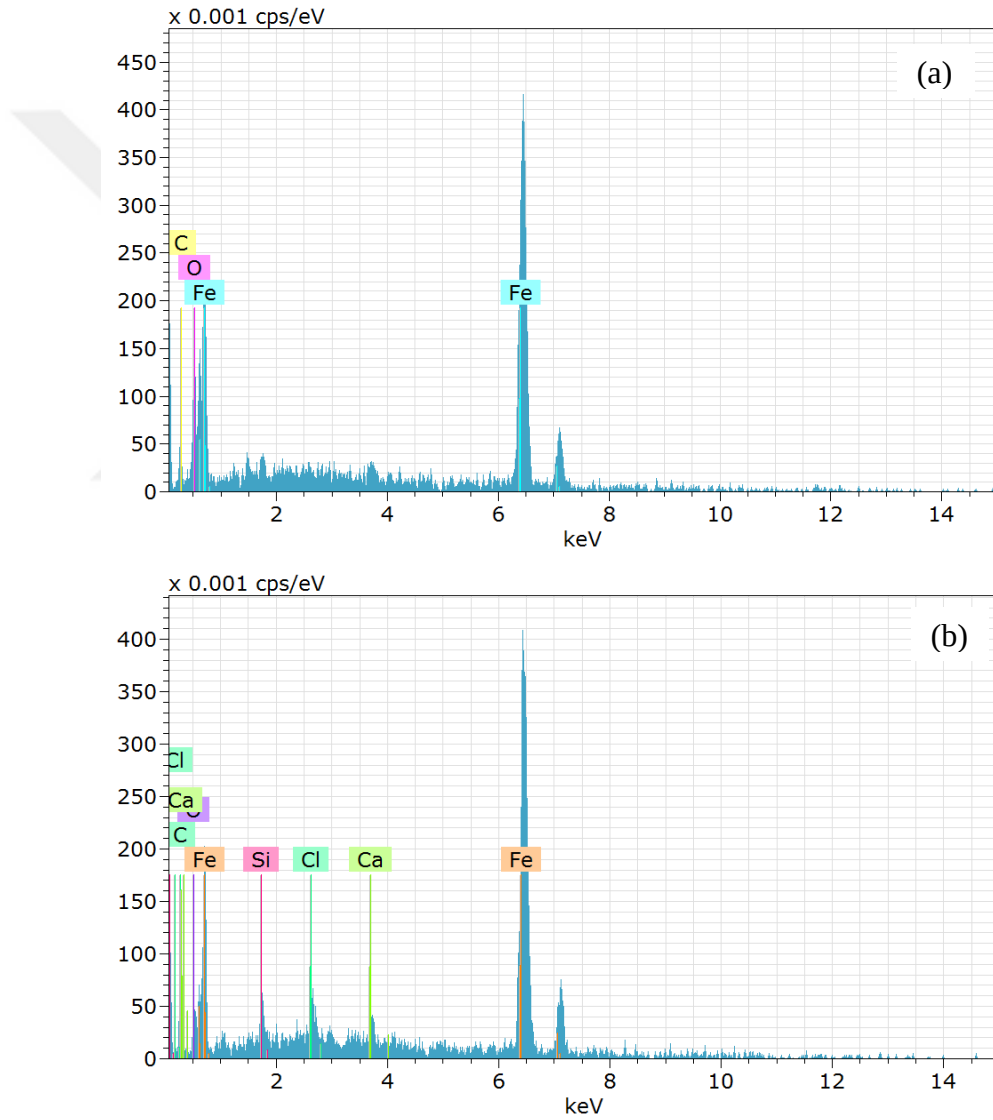
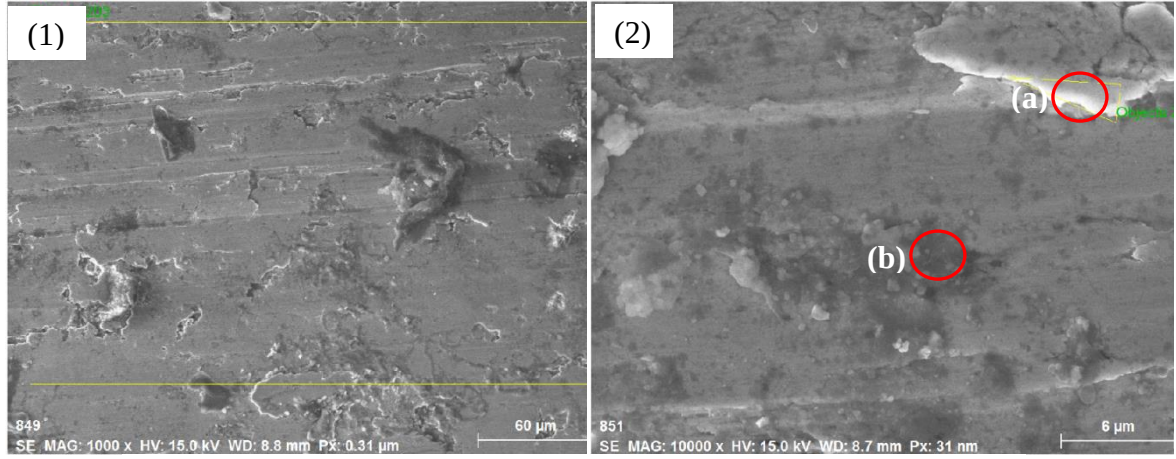
Şekil 8.55. S34, S35 ve S36 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.56. S34 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.57. S35 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



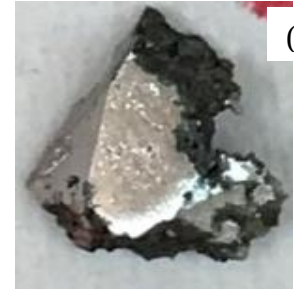
Şekil 8.58. S36 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



S37) Sıc: 1450 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 5 dk

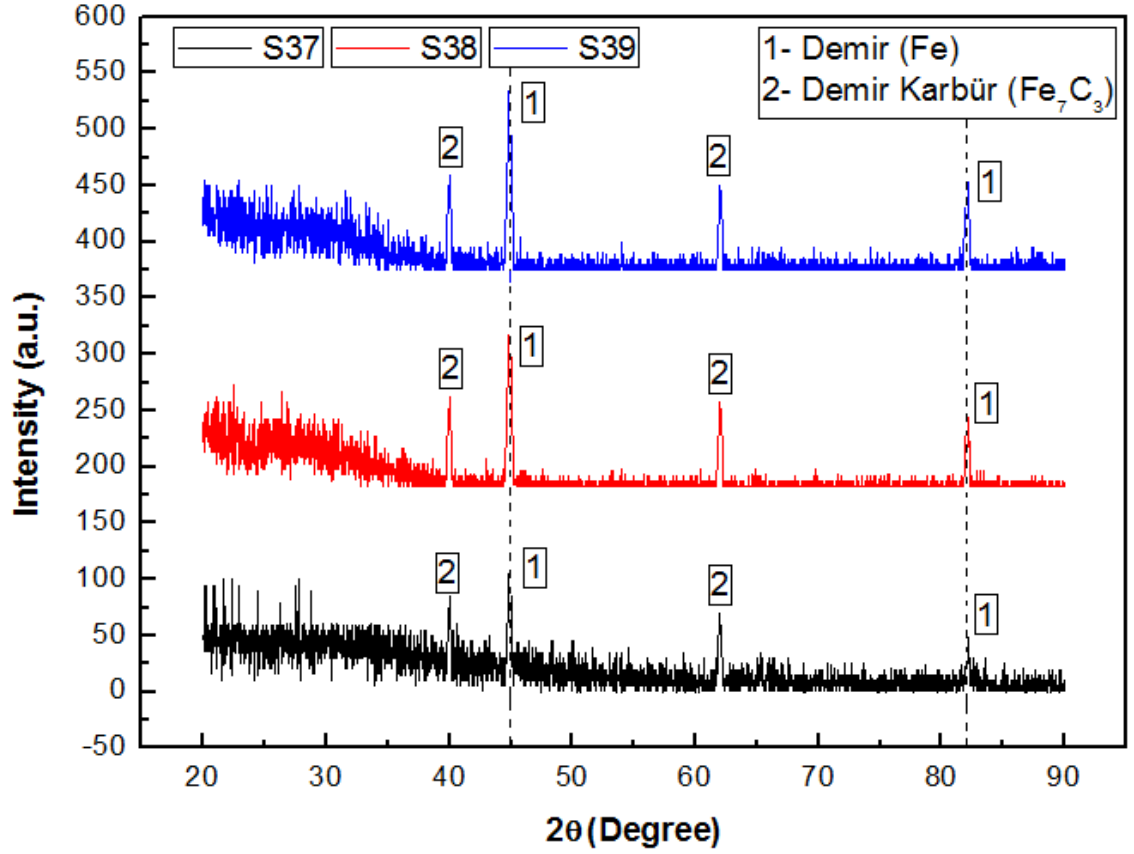


S38) Sıc: 1450 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 10 dk



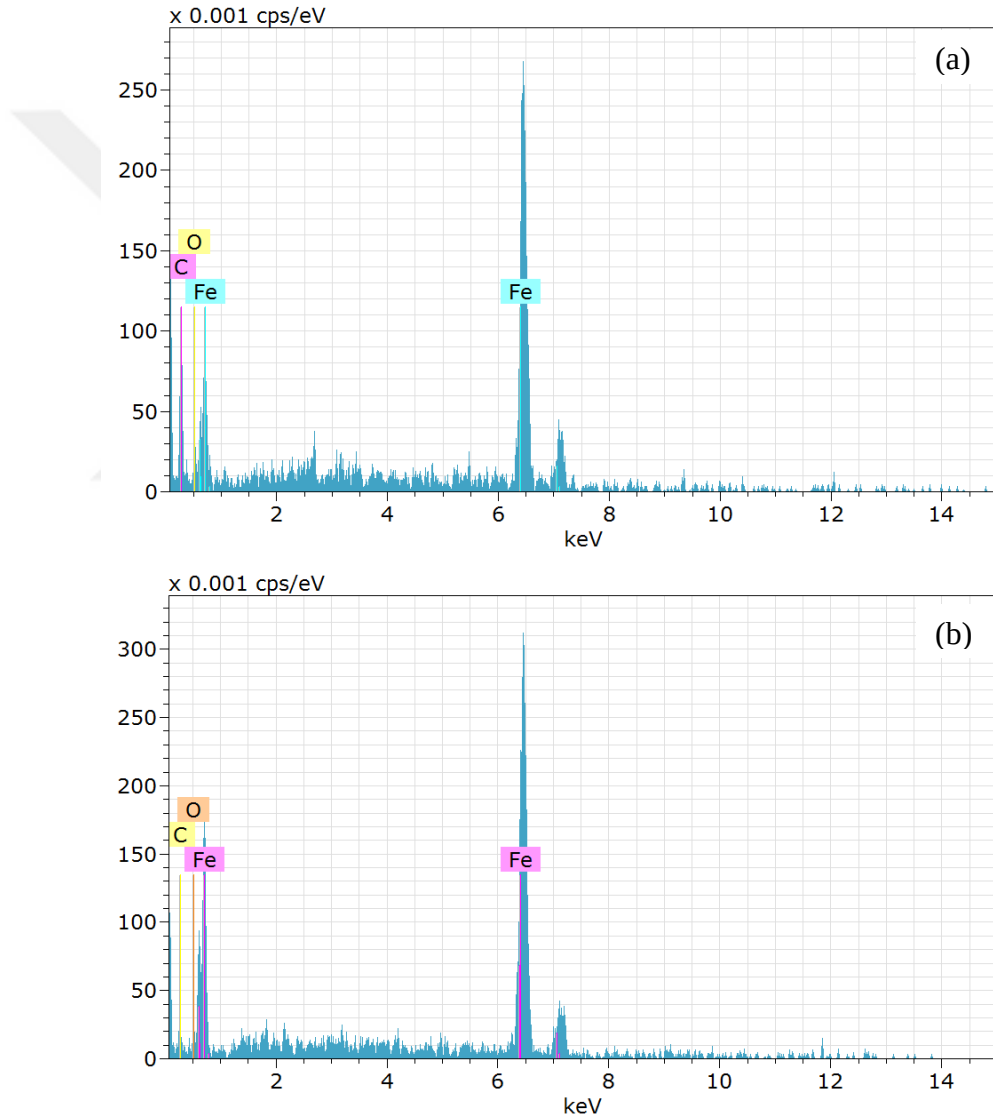
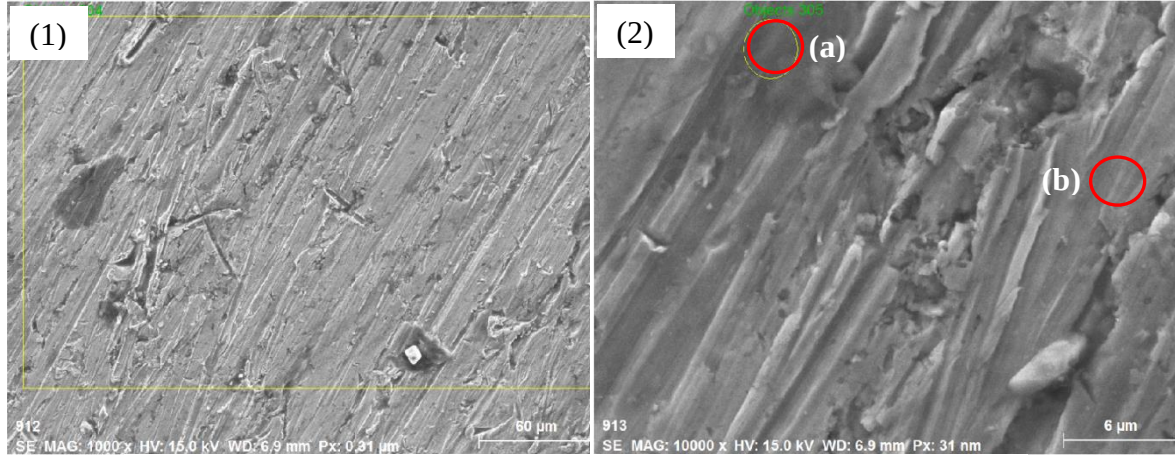
S39) Sıc: 1450 °C, Sto: 2,
B.O: 1, Süre: 15 dk

(a)

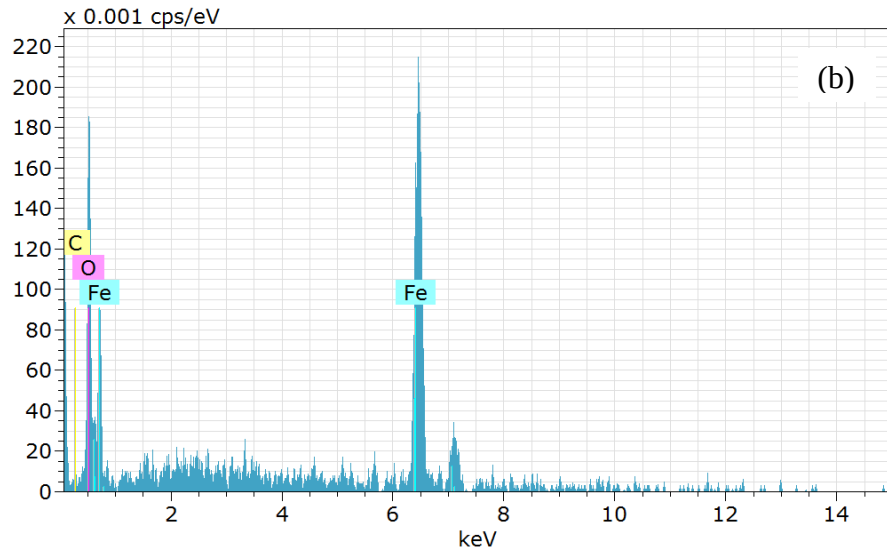
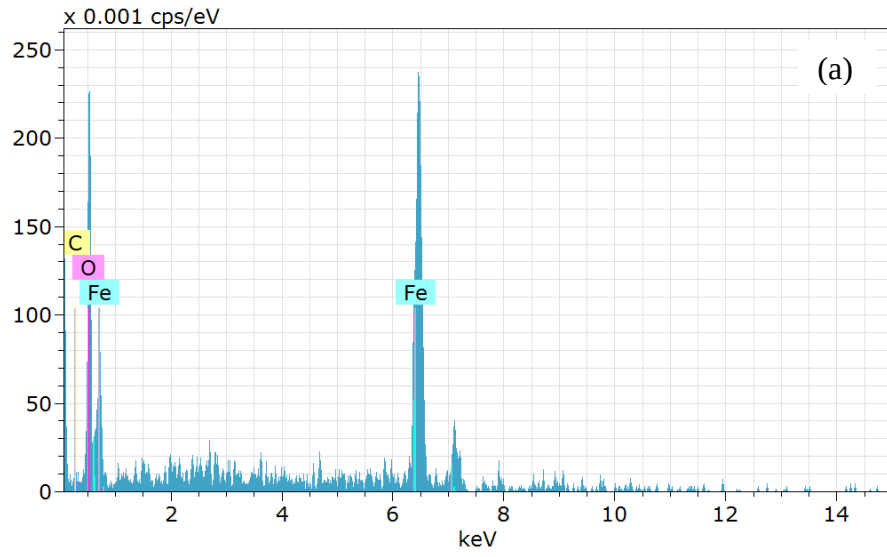
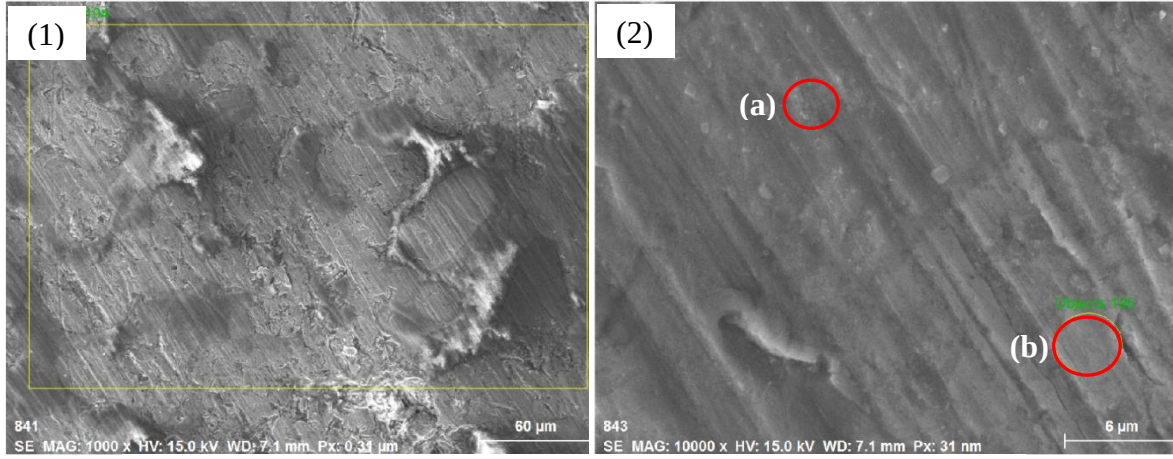


(b)

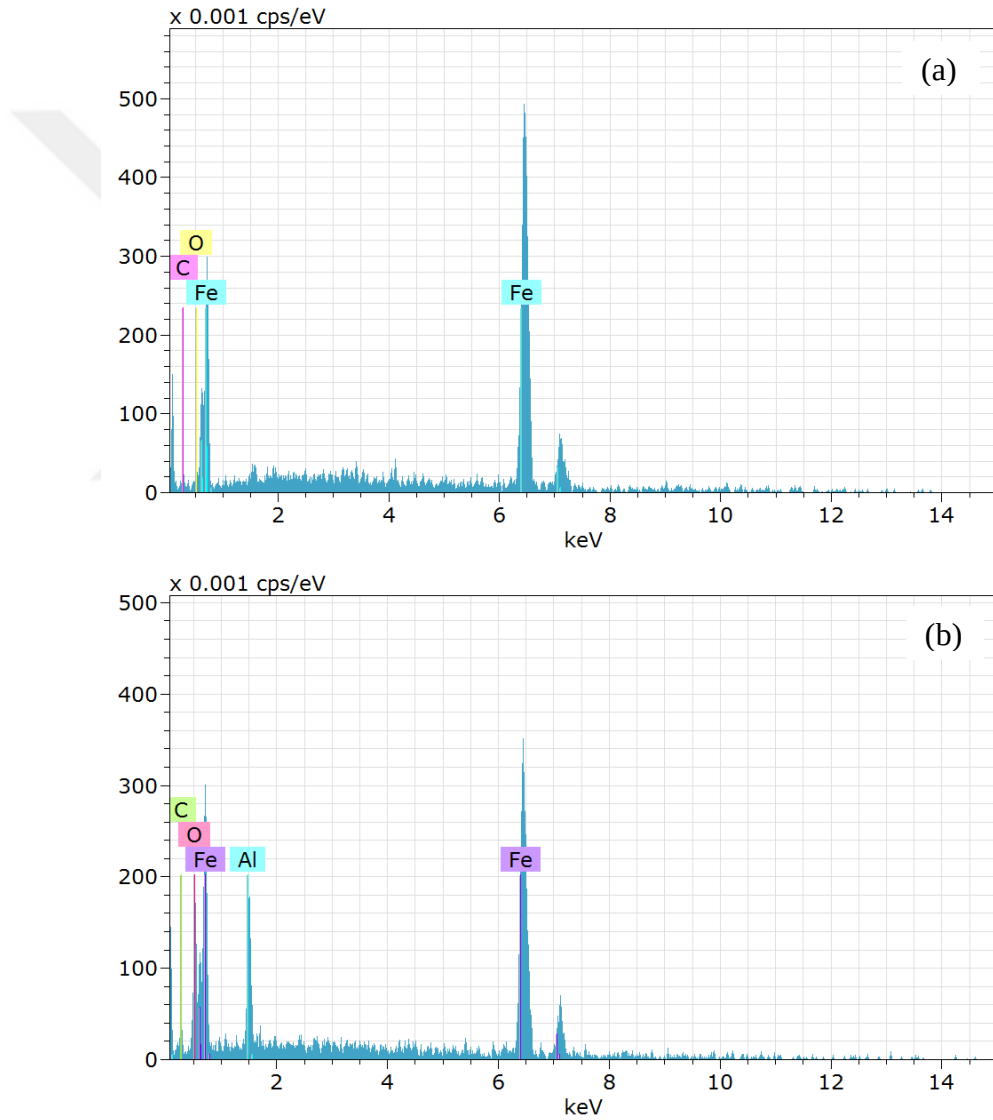
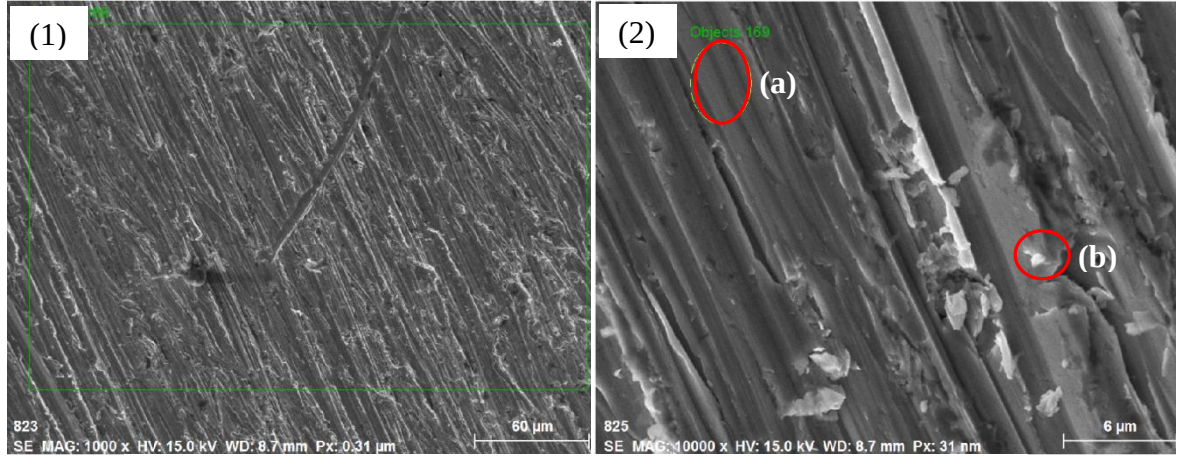
Şekil 8.59. S37, S38 ve S39 Numaralı numuneler (a) İşlem sonrası numune görüntüleri ve (b) XRD Analizleri.



Şekil 8.60. S37 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.61. S38 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.



Şekil 8.62. S39 Numaralı numunenin; (1) SEM görüntüsü (1000x), (2) SEM görüntüsü (10000x) (a) 10000x görüntüsündeki “a” bölgesinin EDX analizi ve (b) 10000x görüntüsündeki “b” bölgesinin EDX analizi.

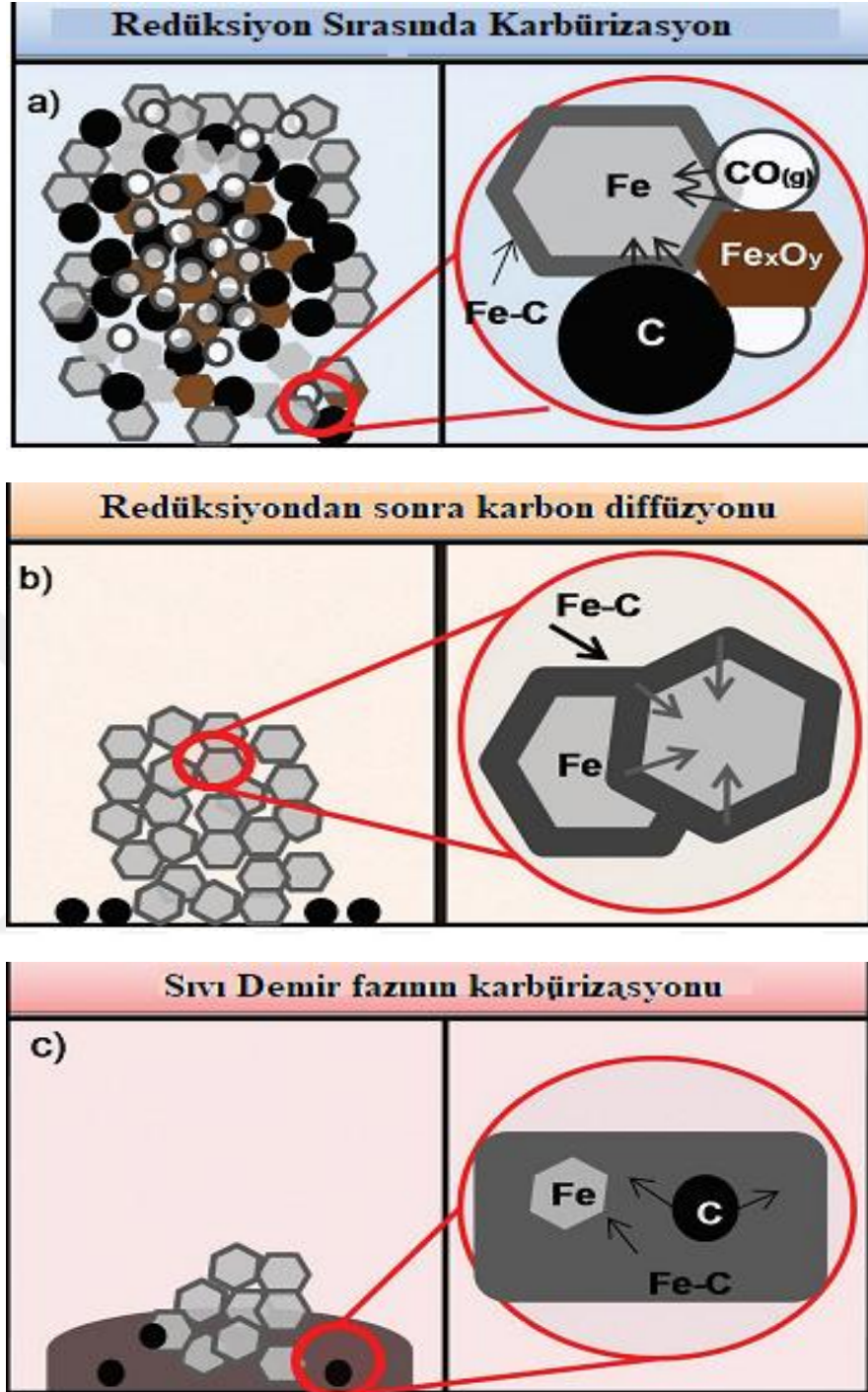
Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, yeterli karbon yayınımlı sağlanabilirse 1400 °C’ den daha düşük fırın sıcaklıklarında demir tanesinin üretimi mümkün olabilmektedir. (Şekil 8.11, 8.15, 8.19, 8.23, 8.27 ve Şekil 8.31). Bu durumda fırın sıcaklığı 1400-1447° C aralıklarında ise manyetit demire redüksiyonundan sonra demir-sementit denge diyagramında östenit fazı şekillenecektir. Katı haldeki karbon yayınımlı, östenitin karbon içeriği ergime zonunda (% 100 sıvı) yeterince yüksek olana kadar gerçekleşecektir. Şekil 8.59’ da verilen XRD görüntüsünden de bu durum anlaşılmaktadır.

Demir tanelerinin kimyasal analiz numuneleri, yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir ile karşılaştırmak amacı ile yapılmıştır. 1450 °C’ de 15 dakika işleme tabi tutulan numunede elde edilen ürünün analizi, pik demir ve beyaz dökme demir ile karşılaştırmalı olarak çizelge 8.8’ de verilmiştir. Çizelge 8.8’ de 1450 °C, 15 dakika, bazıklık oranı 1 ve stokiyometrik oranı 2 olan kompozit peletten elde edilen demir tanesinin kimyasal analizi, yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir analizleri ile karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 8.8. Elde edilen demir tanesi kimyasal analizinin yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir analizleri ile karşılaştırılması.

Karşılaştırma			Literatürde [12,67]	Çalışma Sonuçları
Element	Pik Demir (%)	Beyaz Dökme Demir (%)	Demir Tanesi (%)	Demir Tanesi (%)
Fe	90-95,5	93,3–97,3	(95-97), (94,9-95,4)	97,10

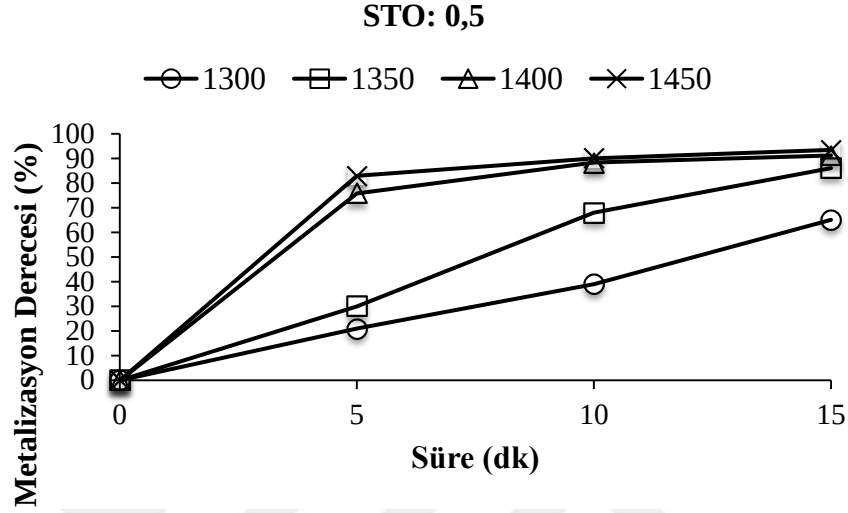
Çizelge 8.8’ de görüldüğü gibi demir taneleri, yüksek fırın pik demirine göre yüzde olarak daha fazla oranda demir içermektedirler. Demir tanesi üretim aşamasında gerçekleşen olaylar aşağıda şekil 8.63’ de şematize edilmiştir.



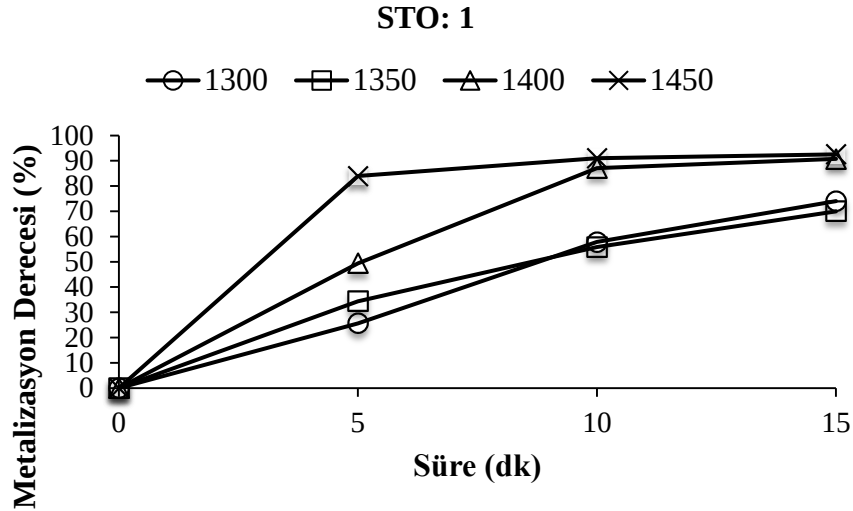
Şekil 8.63. Demir tanesi üretim aşamasında gerçekleşen olaylar ve demirin karbürizasyonu.

Şekil 8.63(a)' da görüldüğü gibi sıcaklık ve süreye bağlı olarak demir oksitler bir yandan oksijenini verirken bir yandan da CO ve C sayesinde demir karbürize olmaktadır. Bu esnada karbon tanelerinin demir oksitin yüzeyine sıvanması sonucu redüksiyon yavaşlamaktadır. Literatürde bu durumun 900 °C sıcaklıklarda olduğu bildirilmektedir. Şekil 8.63(b)' de ise redüksiyondan sonra gerçekleşen karbürizasyon görülmektedir. Şekil 8.63(c)' de ise sıvı demir fazının karbürizasyonu temsili olarak gösterilmektedir. Ayrıca stokiyometrik oran 0,5

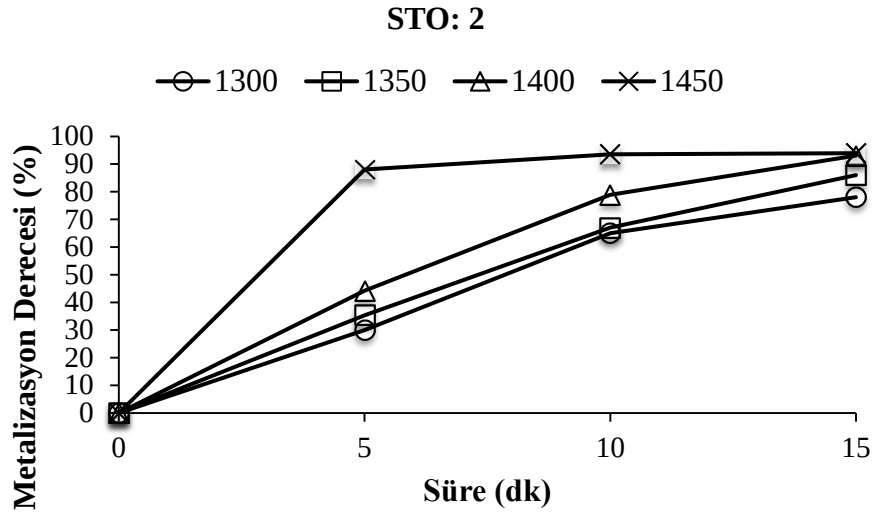
olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi, şekil 8.64, stokiyometrik oran 1 olan numunelerde şekil 8.65 ve stokiyometrik oran 2 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesindeki değişim şekil 8.66’ da verilmiştir. 1450 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde 3 farklı stokiyometrik oranda ve 3 farklı sürede Fe⁰ oranı % 91-97 arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 8.64. Stokiyometrik oran 0,5 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi.



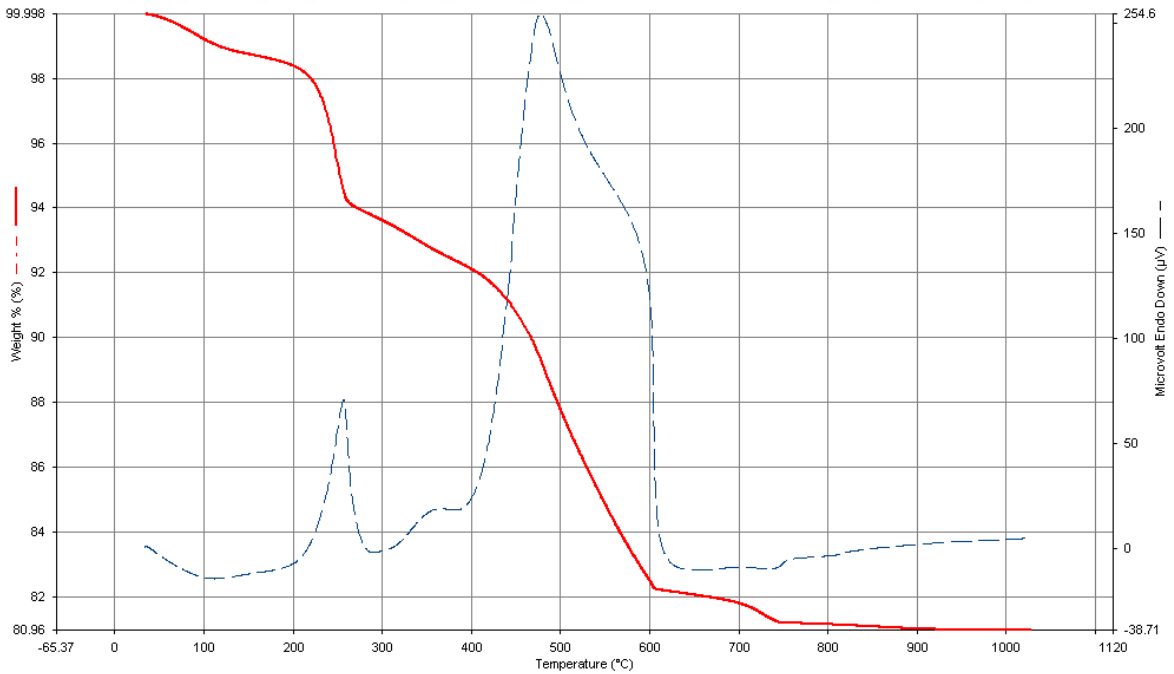
Şekil 8.65. Stokiyometrik oran 1 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi.



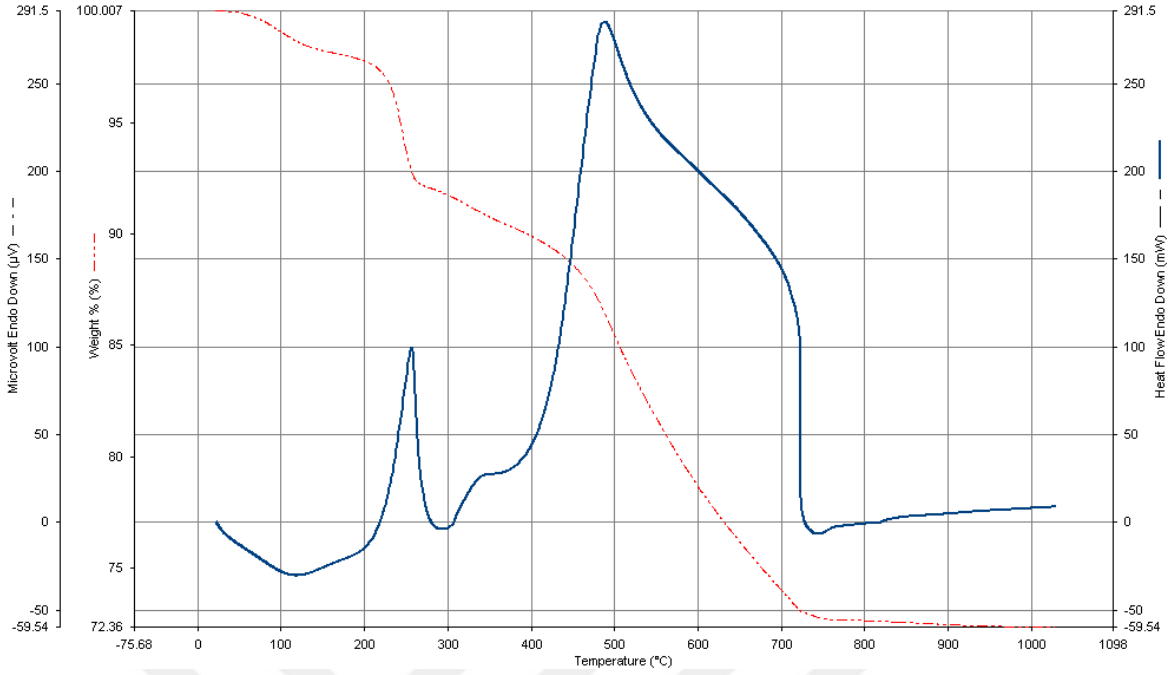
Şekil 8.66. Stokiyometrik oran 2 olan numunelerde süreye bağlı olarak metalizasyon derecesi.

- **TG-DTA Analizleri**

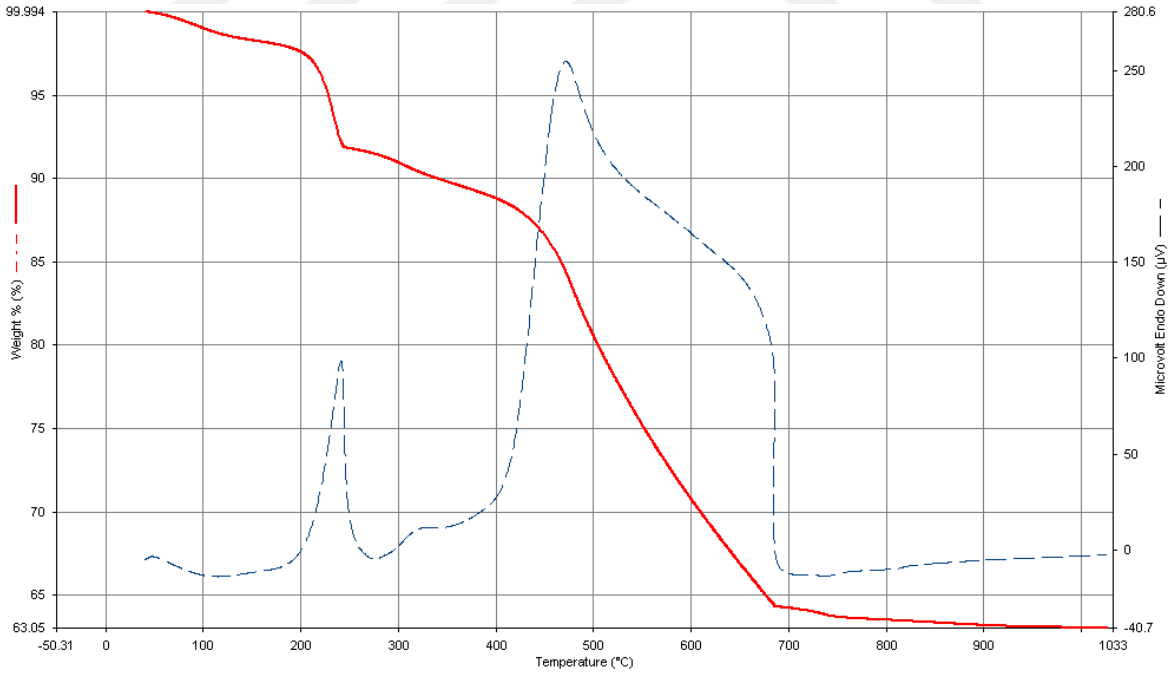
$\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$, ve stokiyometrik oran 1/2, 1 ve 2 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri yapılmış ve şekil 8.67, şekil 8.68 ve şekil 8.69’ da verilmiştir.



Şekil 8.67. $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 0,5 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri.



Şekil 8.68. $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 1 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri.



Şekil 8.69. $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 2 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numunelerinin TG-DTA analizleri.

Şekil 8.67, 68 ve şekil 8.69’ da verilen TG-DTA analizleri incelendiğinde, yaklaşık 200 °C sıcaklığa kadar gerçekleşen yaklaşık % 1,7 civarındaki ağırlık kaybının pelet bünyesinde bulunan nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. 200-250 °C sıcaklıklar arasında peletin bünyesinde bağlayıcı olarak görev yapan melasın bozulduğu ve bozulma ile yaklaşık % 4’ lük bir ağırlık kaybı gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Melasın bozulma reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup, 3 DTA eğrisinden de görüldüğü gibi sırasıyla yaklaşık bir değer olarak 3700, 5700 ve 4400 µV enerji açığa çıkarmaktadır.

Kompozit pelet üretiminde bazikliği ayarlayabilmek için ilave edilen CaO, pelet üretim aşamasında püskürtülen melas çözeltisindeki suyla reaksiyona girerek Ca(OH)₂ oluşturur. Ca(OH)₂, 580 °C’ nin üzerinde dehidrate olarak CaO ve H₂O’ ye bozulur. Bu bozulma endotermiktir. Ancak C+O₂=CO₂ reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon sonucu sırasıyla 60300, 104700 ve 90600 µV enerji açığa çıkmış ve aynı zamanda gazlaşmadan dolayı kütle kaybı yaşanmıştır. 430-700 °C arasında ise C+O₂=CO₂ dönüşümü, Fe-oksitlerin oksijen kayıpları (redüksiyon) ve bünyede bulunan uçucuların uzaklaştığından dolayı ani ağırlık kaybı yaşanmıştır.

9. GENEL SONUÇLAR

Manyetit cevheri konsantresinin karbotermik redüksiyonuna karbonize çay tesis atıklarının etkisinin 3 aşamada araştırıldığı bu çalışmada, demir cevheri, karbonize edilen çay tesis atıkları, bazikliği ayarlayıcı CaO bileşiği ve bir bağlayıcı (Melas) kullanılarak soğukta sertleşebilen kompozit pelet üretimi yapılmış ve bu peletler 1200-1450 °C sıcaklıklarda 5, 10 ve 15 dakika boyunca işleme tabi tutulmuş ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Birinci aşamada, Rize-Çaykur tesislerinden temin edilen çay tesis atıkları farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş, 800 °C' de 1440 dakika işlem gören numunelerde karbon ve kükürt içeriğinin sırasıyla % 94,68 C ve % 0,03 S olarak gerçekleşmiştir. Bu ürünün ısı değeri ise 8823 cal/gr olarak ölçülmüştür.
- Çalışmanın ikinci aşamasında soğukta sertleşen kompozit briket ve kompozit pelet üretimi gerçekleştirilmiştir. Briket deneylerinde bağlayıcı olarak % 1-6 CMC kullanılmış ve üretilen kompozit briketler 100, 150, 200 °C ve 30, 60, 90, 120 ve 180 dakika süreyle kurutularak mukavemet değerleri ölçülmüştür. % 3 CMC ilave edilerek üretilen briketlerde yeterli mukavemet değerlerinin elde edildiği anlaşılmış ancak bu briketlerin 1100 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulduğunda redüksiyon oranının % 24 olarak gerçekleştiği görülmüştür. Redüksiyon oranının düşük çıkmasından dolayı, sonraki çalışmalarda pelet üretilmesine karar verilmiştir.
- Soğukta sertleşen kompozit pelet üretimi deneyleri sonucunda bağlayıcı olarak % 60' lık melas çözeltisinden % 10 kullanılarak üretilen peletlerin 150 °C sıcaklıkta 180 dakika kurutma işlemine tabi tutulması sonucu mukavemet bakımından en uygun değer 360 N/pelet olarak elde edildiği görüldü.
- Çalışmanın son aşamasında, $\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = 1$ ve stokiyometrik oran 1/2, 1 ve 2 olacak şekilde hazırlanan kompozit pelet numuneleri 1200, 1300, 1350, 1400 ve 1450 °C' de, 5, 10 ve 15 dakika redüksiyon ve ergitme işlemine tabi tutuldu.
- 1200 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde karbon çökmesi sonucu oluşan Fe₃C ve Fe₇C₃ fazları, wüstit' in karbonla direkt indirgenmesi esnasında oluştuğu, 1200 °C sıcaklıkta gerçekleşen redüksiyon oranının, beklenilenden daha az çıktığı görüldü. Bu durum, kalın bir karbon tabakasının wüstit' in yüzeyini örtmesi ve düşük redüksiyon hızlarına hatta redüksiyonun gerçekleşmemesine neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu sıcaklıkta elde edilen ürünün % 81-86 metalik Fe içeren DRI olduğu anlaşılmaktadır.
- 1300 ve 1350 °C sıcaklıkta yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerde Fe ve C' nun yanı sıra Ca, Al ve Si' de bulunduğu, metal-cüruf ayırımının tam olarak gerçekleşmediği ve elde edilen ürünün TDRI özelliğinde olduğu belirlendi.
- 1400 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde büyük oranda demir tanesi elde edildiği görülmüş ve yapılan analizlerde, cüruf-metal ayırımı neredeyse tam olarak gerçekleşmiş ve metalik demir oranı % 96,30 değerine kadar çıktığı görülmüştür.

- 1450 °C’ de yapılan deneylerde, cüruf ve demir tanesi birbirlerinden tamamen ayrılmışlardır. Elde edilen demir taneleri çakıl taşı benzeri yapıda ve yüksek görünür yoğunlukta üretilmişlerdir. Fe/C=3/8 alınarak üretilen peletlerin 1450 °C sıcaklıkta, 15 dakika işlem görmesi sonucu elde edilen demir tanesinde Fe⁰ oranı, % 97,10 olarak gerçekleşmiştir.

Ülkemiz demir çelik üretiminin yaklaşık % 79’ lık kısmı Elektrik Ark Fırınları tesislerinde gerçekleştirilmektedir. E.A.F.’ nin ana hammadde hurda olup, bu hurdaların yaklaşık % 85’ i yurtdışından ithal edilmektedir. DRI (sünger demir) ve demir tanesi (iron nugget) olarak adlandırılan ürünler hem hurda ile birlikte E.A.F.’ da hem de bazik oksijen fırınlarında kullanılabilmektedir.

Çay atığı, çay fabrikalarında üretimin çeşitli aşamalarında ayrılarak biriken çay çöpleri, lifler ve çay tozu karışımından oluşan odunsu bir maddedir. Ülkemizde özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde üretimi yapılan siyah çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık olarak 150-200 bin ton çay atığı oluşmaktadır. Oldukça büyük bir potansiyele sahip olan çay atığı herhangi bir şekilde değerlendirilemediği gibi yakılması ve çürümeye terk edilerek yok edilmesi nedeniyle de çevresel problemlere sebep olmaktadır.

Türkiye, Dünya demir-çelik üretiminde ilk 10 üretici arasında olup demir çelik sektörümüz hammadde açısından dışa bağımlı bir konumda bulunmaktadır. Türkiye’ deki 32 milyon ton olan ham çelik üretim kapasitesinin yaklaşık % 21’ i Erdemir, Kardemir ve İsdemir gibi entegre tesislerde, % 79’ u ise elektrik ark ocaklı tesislerde üretilmektedir. Gerek entegre tesislerde kullanılan demir cevheri ve kömür, gerekse elektrik ark ocaklı tesislerde hammadde olarak kullanılan hurda, büyük oranda ithal edilmektedir. Bu da çelik maliyetinin yüksek olmasına yol açarak dış piyasalarda rekabet açısından negatif bir durum ortaya çıkarmaktadır.

Bu tez kapsamında, yerli demir cevheri ve çay tesis atıkları kullanılarak üretilen demir tanesi hurdayla birlikte ya da hurdaya alternatif olarak E.A.F. ve B.O.F.’ lar da kullanılabilecektir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Kahrıman A., Başçetin A., “Avrupa Birliği Üyelik Sürecinde Doğal Kaynaklarımızın Önemi-Demir II” İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü-İstanbul (2000).
- [2] Boyrazlı, M., (2008), “Demir Cevherleri İçerisindeki Safsızlıkların Olumsuz etkilerinin Giderilme Yollarının Araştırılması”, Doktora Tezi, YTU Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [3] Erten M.H., (1967), “Divriği Demir Cevheri Tozlarının Peletleme Yolu İle Aglomerasyonu” Cilt VI Sayı 1 Sayfa:10-15.
- [4] Weiss N.L., (1985), “SME Mineral Processing Handbook, Published by SME AIME” New York 25-1, 25-17.
- [5] Habashi F., (1997), “Handbook of Extractive Metallurgy” Volume I,VCH Verlagsgesellschaft mbH-A, Wiley Company D-69451 Weinheim, Federal Republic of Germany, 35-60.
- [6] Kurt H., (1998), “Maden Mühendisleri İçin Mineraloji ve Petrografi” 1.Baskı,Uğur Matbaacılık, Konya, Aralık 1998, 83-92.
- [7] Maurer A., Fainstein M., and Sheales T., (2000), “Outlook for Iron Ore” Australian Bureau of Agricultural and Resource Economics AIC Iron and Steel Forum Sydney, 27-28 March 2000.
- [8] Sengupta S., (2006), “Indian Iron Ore Industry in Global Perspective” Steelworld Monthly Journal Devoted to Steel&Allied Industry, October, 2006.
- [9] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu, DPT Projesi 8. Beş yıllık kalkınma planı Available From, “<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik635pdf>”.
- [10] Wills B.A., and Munn T.N., (2006) “Mineral Processing Technology” an Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Seventh Edition Elsevier Science & Technology Books, October 2006, P:226.
- [11] Lin I.J., Krush-Bram and M., Rosenhouse G., (1997), “The Benefication of Minerals by Magnetic Jigging, Part 1. Theoretical Aspects” International Journal of Mineral Processing 50 143-159.
- [12] Benkli Y.E, (2008), “Soğukta Sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarında İndirgenmesinin Araştırılması”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Eisele T.C., and Kawatra S.K. (2003), “A Review of Binders in Iron ore Pelletization” Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24:1-90, 2003.
- [14]https://www.alibaba.com/product-detail/Sponge-iron-briquette-machine-iron-ore_1076392870.html. 25 Aralık 2017.

- [15] <http://www.metalloinvest.com/en/partners/products/HBI>. 25 Aralık 2017.
- [16] Meech A.J., and Paterson J.G., (1984), “Agglomeration of Iron Ores and Concentrates” United States Patent, August, 14, 1984, Patent No: 4 465 510.
- [17] <http://news.steel-360.com/iron-ore/maximizing-high-alumina-iron-ore-fines-consumption-sinter-plant>. 25 Aralık.2017.
- [18] <https://www.primetals.com/portfolio/ironmaking/sinter-plant>. 25 Aralık 2017.
- [19] Boyrazlı M., Demir Çelik ders notları, (2017).
- [20] Vining K., (2005), “Iron Ore Sintering Using Charcoal” CSIRO Minerals-Iron Ore Processing 8th July.
- [21] Komarov S.V. and Kasai E., (2004), “Simulation of Sintering of Iron Ore Bed with Variable Porosity” Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University Phoenix User Conference Melbourne.
- [22] <http://www.haverniagara.com/en/products/pelletizing>. 24 Aralık 2017.
- [23] Oral K., (1970), “Demir Cevherinin Metalurjisinin Doğuşu ve Tekamülü” TMMOB Maden Mühendisleri Odası Madencilik Dergisi, Cilt: IX Sayı:6, Kasım,1970.
- [24] ASTM E 279-97, (2005), “Standard Test Method for Determination of Abrasion Resistance of Iron Ore Pellets and Sinter by the Tumbler Test” American Society for Testing and Materials Standards, U.S.A.
- [25] Qiu G., Jiang T., Huang Z., Zhu D., and Fan X., (2003), “Characterization of Preparing Cold Bonded Pellets for Direct Reduction Using an Organic Binder” ISIJ International, Vol. 43 No. 1, pp. 20–25.
- [26] Ghosh A., Mungolge M., Gupta N., and Tiwari S., (1999), “A Preliminary Study of Influence of Atmosphere on Reduction Behavior of Iron Ore-Coal Composite Pellets” ISIJ International, Vol. 39. No. 8, pp, 829-831.
- [27] Kayır Y.Z., (2001), “1. Demir Çelik Sempozyumu Ve Sergisi Açılış Konuşması” TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Başkanı Kdz., Ereğli, Zonguldak.
- [28] Ersundu A.E., (2007), “Yerli Demir Cevherlerinin Sünger Demir Üretimine Uygunluğunun Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Aydın S., (1987), “Divriği A Kafası Manyetit Cevherlerindeki Alkalilerin Klorlayıcı Buharlaştırma Yöntemi İle Giderilmesi” Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul-1987.

- [30] Hooey P.L., Sterneland J. and Hallin M., (2001), "Evaluation of High Temperature Properties of Blast Furnace Burden" 1st International Meeting on Ironmaking, Belo Horizonte, Brazil. September 24-26, 2001.
- [31] Aydın S., (1990b), "Dünya Sünger Demir Üretiminin Bugünkü Durumu" Metalurji Dergisi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (67-68): 41-45).
- [32] <https://muratsezik.wordpress.com/2015/06/25/yuksek-firinlar>. 23 Aralık 2017.
- [33] Treptow R.S., and Jean L., (1998), "The Iron Blast Furnace A Study in Chemical Thermodynamics" Journal of Chemical Education, Volume 75, No 1 January 1998.
- [34] Sarıdede M.N., (1998), "Döner Fırında Sünger Demir Üretimi" Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35] Ottmar H., and Siegers U., (1985), "Electric Furnace Steel Production-Technology and Metallurgy for Sponge Iron Charges" John Wiley and Sons Ltd., Great Britain.
- [36] Çizmecioglu Z., ve Sarıdede M.N., (2005), "Türkiye İçin Uygun Sünger Demir Üretim Teknolojisinin Araştırılması", Erdemir Maden tarafından YTÜ' ye hazırlatılan Proje, İstanbul.
- [37] Midrex Technologies, (1997), "Look Into Direct Reduction" Midrex Direct Reduction Corporation, North Carolina, U.S.A.
- [38] Midrex Technologies, (2007), "2006 World Direct Reduction Statics" Midrex Direct Reduction Corporation, North Carolina, and U.S.A.
- [39] Şeşen K., (1990), "Doğal Gazın Etkili Kullanım Alanı: Sünger Demir Üretimi" Doğal Gaz Dergisi, Tanıtım A.Ş., (9) : 34-39.
- [40] HYL III, (1996), "Proven Innovative Solutions", DRI the New Commodity, the Iron and Steel Technology and Services Division of Hylsa, Mexico.
- [41] Davis C.G., McFarlin J.F., and Pratt H.R., (1982), "Direct Reduction Technology and Economics" Ironmaking and Steelmaking, 9 (3): 93-129.
- [42] Boyrazlı M., (2014), "Demir ve Çelik Üretiminde Yeni Teknolojiler" Ders Notları F.Ü Met. ve Malz. Müh. Böl.
- [43] Wright J.K., Bowling K.McG., and Morrison A.L., (1981), "Reduction Of Hematite Pellets With Carbonized Coal in A Static Bed" Transactions of ISIJ, 21, 149-155.
- [44] Imer S., (1984), "Report of The Prefeasibility Study of The Coal-Based Direct Reduction Using Turkish Lignites as Only Energy Source and Turkish Iron Ores to Establish Suitability for Production of Sponge Iron According to The Rotary Kiln Method" United Nations Industrial Development Organization, Ankara.

- [45] Negami T., (2001), “ITmk3-Premium Ironmaking Process for the New Millennium” Direct From Midrex 1st. Quarter.
- [46] Bogdandy L.V., and Engell H.J., (1971), “The Reduction of Iron Ore: Scientific Basis and Technology”, Springer/Verlag, Berlin, p. 33. 1971.
- [47] Nagata K., Kojima R., Murakami T., Susa M., and Fukuyama H., (2001), “Mechanisms of Pig-iron Making from Magnetite Ore Pellets Containing Coal at Low Temperature”, ISIJ International, Vol. 41 (2001), No. 11, sf. 1316–1323.
- [48] Chinje U, F., and Jeffes J.H.E., (1989), “Effects of Chemical Composition of Iron Oxides on Their Rates of Reduction”, Ironmaking and Steelmaking, 16, 90-95. 1989.
- [49] Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06., “Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures”, Designation: D 5142-02a, January 2003.
- [50] T. Sharma, Ironmaking Steelmaking 20 (1993) 362-365.
- [51] S. Sun, W.-K. Lu, ISIJ Int. 39 (1999) 123-129.
- [52] Q. Wang, Z. Yang, J. Tian, W. Li, J. Sun, Ironmaking Steelmaking (1997) 457-460.
- [53] Mondal K, Lorethova H, Hippo E, Wiltowski T, Lalvani SB. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere-reaction controlled kinetics. Fuel Process Technol 2004;86:33–47.
- [54] Sastri MVC, Viswanath RP, Viswanathan B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. Int J Hydrogen Energy 1982;7(12):951–5.
- [55] Nasr MI, Omar AA, Hessien MM, El-Geassy AA. Carbon monoxide reduction and accompanying swelling of iron oxide compacts. ISIJ Int 1996;36 (2):164–71.
- [56] Jeongseog Oh., Dongsoon Noh., The reduction kinetics of hematite particles in H₂ and CO atmospheres, Fuel 196 (2017) 144–153.
- [57] Kinacı M.E., Lichtenegger T., Schneiderbauer S., Modelling of chemical reactions in metallurgical processes, 12th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries, SINTEF, Trondheim, NORWAY, May 30th - June 1st, 2017.
- [58] <http://www.metalloinvest.com/en/partners/products/HBI>. 25 Aralık 2017.
- [59] <http://ispatguru.com/fastmet-and-fastmelt-processes-of-ironmaking>. 25 Aralık 2017.
- [60] <http://www.calderys.co.in/refractories-solutions/hearth-furnace-reheat-furnaces.html>. 25 Aralık 2017.

- [61] Mourao M.B. and Santos D.M., (2004), “High Temperature Reduction of Iron Oxides by Solid Carbon or Carbon Dissolved In Liquid Iron–Carbon Alloy”, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 33: 229–235
- [62] Tanaka H., Kobayashi I., Tsuge O., Kikuchi S., Tokuda K., and Ito, S., (2004), “Development of ITmk3 Process”, *SCANMET II-2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking*, Page: 175–183, İsveç.
- [63] Takano, Cyro; Mourão, Marcelo B. “Self-reducing pellets for ironmaking: mechanical behavior. *Mineral Processing Extractive Metall. Rev*”2003, 24.3-4: 233-252.
- [64] <http://www.biriz.biz/cay>. 25 Aralık 2017.
- [65] Bostancı B., Cihangiroğlu E., Boyrazlı M., Arancı Öztürk E., “The Effect of CMC Addition on Briquette Strength in Production of Cold Bonded Briquette with Iron Based Powders” 8th International Advanced Technologies Symposium (IATS’17), Page 4062-4071, 19-22 Oct 2017.
- [66] Birol B., Benkli Y.E., Boyrazlı M., Sarıdede M.N., (2009), “Soğukta Sertleşen Kompozit Peletlerin Mukavemetine Bağlayıcı Türünün Etkisinin İncelenmesi” 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS’09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye.
- [67] Anameric B., Kawatra S.K., and Rundman K.B., (2005), “Carburization Effects on the Pig Iron Nugget Production” Annual SME Meeting, Metallurgical Process Fundamentals: Pyrometallurgical Processing Session.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	01.10.1991	
Doğum Yeri	Elazığ	
Lise	2005-2010	Mehmet Akif Ersoy Lisesi
Lisans	2010-2014	Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Yüksek Lisans	2015-2018	Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programı
Çalıştığı Kurumlar		
	2014-2015	Habaş Demir Çelik – Sıcak Sac Haddehanesi
	2016	AselsanNet – KGYS Projesi