

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR-ÇELİK TESİSLERİNDE AÇIĞA ÇIKAN TUFALDEN DEMİRİN GERİ
KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neşe GÜNDOĞDU

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

ŞUBAT 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR-ÇELİK TESİSLERİNDE AÇIĞA ÇIKAN TUFALDEN DEMİRİN GERİ
KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neşe GÜNDOĞDU

506051210

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cevat Fahir ARISOY

ŞUBAT 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506051210 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Adı SOYADI Neşe GÜNDOĞDU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“TEZ BAŞLIĞI DEMİR-ÇELİK TESİSLERİNDEN ELDE EDİLEN TUFALDEN METALİK DEMİRİN GERİ KAZANIMI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yard. Doç. Dr. Cevat Fahir ARISOY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M.Kelami ŞEŞEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yard.Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 05 Aralık 2012
Savunma Tarihi : 05 Şubat 2013

ÖNSÖZ

Tezin hazırlanması aşamasında destek aldığım danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Cevat Fahir ARISOY`a, Prof.Dr. Kelami ŞEŞEN`e, Prof.Dr. Hanzade AÇMA`ya laboratuvar sorumlusu sayın İnci KOL`a, teşekkür ederim.

Aralık 2012

Neşe GÜNDOĞDU
Endüstri Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Araştırması	2
1.3 Hipotez	4
2.1 Dünya'daki ve Türkiye'deki Demir-Çelik Endüstrisi.....	7
2.2 Demir-Çelik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	9
2.3 Demir-Çelik Üretim Teknolojileri	11
3.1 Öğütme Mekanizması ve Öğütücüler.....	19
3.1.1 Çubuklu değirmenler.....	22
3.1.2 Otojen değirmenler.....	24
3.1.3 Yarı otojen değirmenler	24
3.1.4 Bilyalı değirmenler.....	24
3.1.5 Çubuklu, bilyalı ve çakıllı değirmenlerin boyutlandırılması	24
3.2 Aglomerasyon	25
3.3 Metalik Demir Üretimi.....	40
3.3.1 MetalurjikYapı	40
3.3.2 İndirgeyiciler	48
4. TUFALLER.....	51
4.1 Tufalin Oluşumu ve Özellikleri	51
4.2 Tufallerin Sınıflandırılması.....	56
4.3 Tufallerin Değerlendirilmesi.....	58
4.4.1 Yüksek fırın.....	59
4.4.2 Bazık Oksijen Fırını	60
4.4.3 Elektrik Ark Fırını.....	60
4.4.4 Doğrudan İndirgeme Fırınları	62
5. DENEY ÇALIŞMALARI VE SONUÇLAR.....	63
5.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme, Araç-Gereçler.....	65
5.1.1 Tufal ve Konsantre Cevher	65
5.1.2 Kömür	66
5.1.3 Bağlayıcı	67
5.1.4 Fırın.....	67
5.1.5 Çubuklu Öğütücü	67
5.1.6 Peletleme Diski	67

5.2 Öğütme, Peletleme ve İndirgeme Deneylerinin Yapılışı	67
5.2.1 Öğütme Deneyi	67
5.2.2 Peletleme Deneyi ve Sonuçları	71
5.2.3 Peletlere uygulanan dayanım testleri.....	74
5.2.4 İndirgenme deneyi ve sonuçları	76
5.2.5 XRD Sonuçları	84
6. DENEYLERİN İRDELENMESİ VE GENEL SONUÇLAR.....	87
6.1 Öğütme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	87
6.2 Peletleme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	87
6.3 İndirgenme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi.....	88
6.4 Genel Sonuçlar ve Öneriler	89
7. KAYNAKLAR.....	93
EKLER.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	107

KISALTMALAR

OECD: Organization for Economic Co-operation and Development

EAF : Elektrik Ark Fırını

BOF : Bazik Oksijen Fırını

P : Basınç

W_i : Öğütme İndeksi

γ : Yüzey Gerilimi

σ : Porozite

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dünya çelik üretiminin yöntemlere göre dağılımı	7
Çizelge 2.2 : Sektörde girdi payları	9
Çizelge 3.1 : Enerji tüketimi.....	21
Çizelge 3.2 : Bazı malzemeler için ortalama iş indeksleri.....	22
Çizelge 3.3 : Değirmenlerin genel özellikleri.....	23
Çizelge 3.4 : Boyut büyüme metot ve uygulamaları[23].....	26
Çizelge 3.5 : Islatmanın kontrolü	32
Çizelge 3.6 : Melasın kimyasal kompozisyonu	37
Çizelge 3.7 : Kömür çeşitleri.....	48
Çizelge 4.1 : Tufalin demir-çelik üretimindeki yeri	58
Çizelge 4.2 : İkincil hammaddeler.....	59
Çizelge 4.3 : Yüksek fırına giren peletlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	60
Çizelge 4.4 : Doğrudan indirgeme fırınlarına giren peletlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	61
Çizelge 4.5 : Bağlayıcı türüne göre indirgeme fırınlarına giren peletlerin.....	61
mukavemetleri ile metalizasyon oranları.	61
Çizelge 5.1 : Tufal analizi.	65
Çizelge 5.2 : Konsantre cevher analizi.	66
İndirgeme deneylerinde indirgeyici olarak Soma Linyit kömürü kullanılmıştır. Bu kömüre ait analiz sonuçları çizelge 5.3’de, kömürün X-ışınları kül analizi ise şekil 5.3.’de verilmiştir.	66
Çizelge 5.3 : Kömür analizi.	66
Çizelge 5.4 : Öğütülmemiş ilk örneklemin boyut analizi.	68
Çizelge 5.5 : Öğütülmüş ikinci örneklemin elek analizi.....	69
Çizelge 5.6 : Pelet mukavemet dağılımı	75
Çizelge 5.7 : Melas ile bağlanan tabletlerin bileşimi ve ağırlıkları.	77
Çizelge 5.8 : İndirgeme deneyleri sonunda alınan tabletlerin kimyasal analiz	79
sonuçları.	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yıllara göre Türkiye'deki ve Dünya'daki ham çelik üretim miktarları	8
Şekil 2.2 : İndirgenmeye bağlı olarak kompozit pelette meydana gelen değişiklikler	10
Şekil 2.3 : Demir-Çelik üretim teknolojileri.....	11
Şekil 2.4 : Doğrudan indirgeme fırınlarının Fe-C diyagramına göre çalışma bölgesi.....	13
Şekil 2.5 : Midrex prosesi.....	14
Şekil 2.6 : HyL prosesi.	15
Şekil 2.7 : SL/RN akış şeması	16
Şekil 2.8 : FastMet prosesi.	17
Şekil 2.9 : ITmk3 prosesi.....	17
Şekil 3.1 : Toz yüzey üzerinde temas açısı.....	29
Şekil 3.2 : Granüllerin birleşme/parçalanma mekanizması.	30
Şekil 3.3 : Sıvı yapışma mekanizması durumları.	30
Şekil 3.4 : Peletleme Diski ve Şarj Hareketi.	33
Şekil 3.5 : Melasın a) Sıvı b) Reçine Görüntüsü	37
Şekil 3.6 : Rafinoz ve sakkaroz.	38
Şekil 3.7 : Melas ile peletlemede ilave edilen su ve melas oranına bağlı olarak değişen peletleme verimi ve dayanıklılık.	39
Şekil 3.8 : Fe-O faz diyagramı.....	41
Şekil 3.9 : Demir, vüstit, manyetit ve hematitin kararlı olduğu bölgeler	42
Şekil 3.10 : Reaksiyonların serbest enerjisi.	43
Şekil 3.11 : Bauer-Glaessner diyagramı.	44
Şekil 3.12: Topokimyasal model.....	46
Şekil 3.13 : Kompozit peletlerde redüksiyon.	47
Şekil 3.14 : Dünya kömür rezervleri ve üretim miktarları.....	50
Şekil 4.1 : Çelik yarı ürünlerinin tufalleşme davranışları.....	52
Şekil 4.2 : Tufal tabakası ve yapısı.	53
Şekil 4.3 : FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ 'ün sıcaklıkla değişimi.....	54
Şekil 4.4 : Hadde tufal yığını.	54
Şekil 4.5 : Tufal oluşumunun sıcaklık/süre ile olan ilişkisi.....	55
Şekil 5.1 : Deney süreci.	64
Şekil 5.2 : Tufalin XRD analizi.	65
Şekil 5.3 : Kül analizi.	66
Şekil 5.4 : Peletleme diski.	68
Şekil 5.5 : Öğütme öncesi elek üstü ve elek altı tufal görünümü a) 1,40 mm üstü b) 1 mm üstü c) 1 mm elek altı.	69
Şekil 5.6 : Öğütme sonrası tufal şarjının boyut aralığı- (a) +1 mm (b) -1mm , +500 µm (c) -500 µm +125 µm (d) -125 µm +53 µm (e) -53 µm.	70
Şekil 5.7 : Peletleme diskinde çekirdeklenme ve boyut büyüme süreci.	72
Şekil 5.8 : Karışımlara göre pelet boyutları.	72
Şekil 5.9 : Karışımlardan elde edilen peletler (a) 4.karışım (b) 3.karışım (c) 2.karışım (d) 1.karışım.	73
Şekil 5.10 : Melas çözeltisi ile bağlanmış peletlerin optik mikroskop altındaki 50 büyütmede elde edilen görüntüleri.	74
Şekil 5.11a : Karışımların yaş ve kuru mukavemet ölçümü.	75
Şekil 5.11b : Karışımların hesaplanan nem oranları.	76

Şekil 5.12 : Melas ile hazırlanmış tabletler.....	78
Şekil 5.13 : İndirgenmiş tabletler.....	78
Şekil 5.14 : Birinci karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.	80
Şekil 5.15 : İkinci karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.	81
Şekil 5.16 : Üçüncü karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.	82
Şekil 5.17 : Dördüncü karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.	82
Şekil 5.18 : 1100 ⁰ C’de 4 karışımın deney sonuçlarının karşılaştırılması.	83
Şekil 5.19 : Birinci karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.	85
Şekil 5.20 : İkinci karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.....	85
Şekil 5.21 : Üçüncü karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.....	86
Şekil 5.22 : Dördüncü karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.	856
Şekil A.1 : Birinci karışımın 10. ve 20 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	98
Şekil A.2 : Birinci karışımın 30 ve 60 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	99
Şekil A.3 : İkinci karışımın 10 ve 20 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	100
Şekil A.4 : İkinci karışımın 30 ve 60 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	101
Şekil A.5 : Üçüncü karışımın 10 ve 30 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	102
Şekil A.6 : Üçüncü karışımın 45 ve 60 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	103
Şekil A.7 : Dördüncü karışımın 10 ve 20 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	104
Şekil A.9 : Üçüncü karışımın 30 ve 45 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.	105
Şekil A.10 : Dördüncü karışımın 60 dakikalık redüksiyon süresine ait XRD analiz sonucu.	106

DEMİR-ÇELİK TESİSLERİNDEN ELDE EDİLEN TUFALDEN METALİK DEMİRİN GERİ KAZANIMI

ÖZET

Dökümhanelerde, haddehanelerde sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında yüksek sıcaklık (1100-1300°C) ve oksitleyici ortam nedeniyle kütük, slab ve ingot yüzeyinde oluşan oksit tabakasına hadde tufali denilmekte ve yüzeyden yüksek basınçlı ve debili su ile temizlenmektedir. Atık olarak kabul edilen çelik tufali belli bir sahada biriktirilerek hurda olarak satılmakta veya işlem maliyeti sebebiyle bedelsiz olarak üretim sahasından uzaklaştırılmaktadır.

Çelik fabrikalarının döküm, haddeleme bölümlerinde oluşan tufaller yüksek demir içeriği nedeniyle önemi artan atıklar arasındadır. Türkiye'deki haddehanelerde miktarı tam olarak bilinmemekle çelik üretiminin %3'ü oranında tufal olduğu varsayılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nin 2001 yılına ait Teknolojik Yol haritasında tufal miktarı Amerikan çelik üretiminin %7'sini kapsamakta, tufalden nasıl yararlanılacağına ilişkin çözüm yöntemleri eklenmiştir. Türkiye'de sadece entegre demir-çelik tesislerde tufallerin geri kazanımı için çalışmalar yapılmış olup birkaç firmanın hazırladığı uygulamaya geçilmemiş Marzinc projesi dışında projeler mevcut değildir.

Tufaller, çelik kütük üzerinden püskürtmenin etkisiyle farklı boyutlarda ayrışır. Ancak boyut farklılığı ve toz halinde taneciklerin çok olması yüksek fırın veya doğrudan indirgemenin yapıldığı mini fırınlar için uygun değildir. Bu sebeple belirli bir boyut aralığına getirilerek sinterlenir veya peletlenirler.

Tufalin açığa çıktığı tesis içerisinde çelik üretimine geri döndürülebilmesi için düşük maliyetli alternatif indirgeyici fırınlarda kullanılabilecek kompozit peletlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada çelik üretiminde açığa çıkan tufalin kömür ile karıştırılarak melas ile peletlenmesi ve bu peletlerin indirgenmekabiliyetlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Peletleme işlemi ile üretilecek kompozit peletlerin çelik üreten tesis içerisinde indirgenerek çelik üretim fırınlarına şarj edilmesi mümkündür. Bu çalışmada; tufallerin cevher konsantresi ile karıştırılarak yüksek fırında, BOF konverterinde, EAF'de veya Doğrudan İndirgeyici fırınlarda kullanılabilirliği ve indirgenebilirliği ayrıca tufallerin ince öğütmeye ihtiyaç duymadan peletlenebilirliği; tufal, konsantre ve bağlayıcı melas arasındaki yapışma mekanizması konularında araştırmalar yapılmıştır. Melasın bağlayıcı özelliği yanında karbon kaynağı olması indirgenme reaksiyonuna katkıda bulunulacağı düşünülerek ve oda sıcaklığında sertleşebilmesi sebebiyle tercih edilmiştir.

Kroman çelik firmasından temin edilen tufal yığını bileşim analizinden sonra kısa süreli olarak çubuklu değirmende öğütülmüş, Divriği Ermaden'den getirilen konsantre belirli oranlarda karıştırılarak 4 farklı harman haline getirilmiştir. Bu harmanlar sırası ile peletleme cihazına alınarak üzerine melasın %12'lik sulu çözeltisi-şurup püskürtülmüş, diskin hareketi ile harmanda peletler oluşmuş ardından

elde edilen bu aglomerelerin mukavemetleri ölçülmüştür. Daha sonra linyit ilavesiyle, kompozit peletle aynı özelliklere sahip tabletler üretilmiş 1100⁰C'lik sıcak fırında belli sürelerde indirgenmiştir. İndirgeme reaksiyonuna uğramış tabletlerin faz analizleri sonrasında karışımların indirgenme davranışları irdelenmiştir.

Yapılan çalışmada ince öğütmeye gerek olmadan tufaller 1mm altında olacak şekilde öğütülmüş, içinde %30, %40,%50 ve %60 Konsantre Cevher olan dört farklı oranda tufal ve konsantre karışımından konsantre demir cevheri oranına bağlı olarak 5-20 mm arasında peletler üretilmiştir. Boyut büyüme en çok %60 konsantre demir cevheri ve %40 tufal karışımında 20 mm olarak bulunmuştur. Yaş ve kuru basma dayanımı da 1300 gr ve 2100 gr olarak en yüksek bu karışımdan elde edilen peletlerde görülmüştür.

Dört farklı karışımdan alınan hammaddeden elde edilen tabletlerde en yüksek indirgeme süresi ve oranı olarak %30 Konsantre Cevher ve %70 Tufal bileşimine sahip karışımda görülmüş, tufal miktarı arttıkça redüksiyon oranında artış olmuştur. Karışımın 20. dakika sonunda %92,83 metalizasyon derecesine ulaştığı tespit edilmiştir. %60 Konsantre cevher ile %40 Tufal karışımında 60 dakika sonunda metalizasyon oranı %88'de kalmıştır.

RECYCLING OF IRON BY STEEL MILL SCALES OBTAINED FROM IRON-STEEL PLANTS

SUMMARY

Iron is the most abundant sixth element on earth however small quantity of in pure form. Iron ore deposits are scattered state and economic value of iron ores is 72% The head of main sectors of industrialization is iron and steel production. Steel products creates the most important fact of industrial development by developing of their amount, sorts and qualities.

Fine iron ore, dusts, integrated steel plant scraps and sludges, mill scales including economical iron rate are spent in several processes by bringing in certain sizes in order to make metallic iron and then converted to steel.

Steel is produced by two main methods, one is scrap melting in electric arc furnaces, the other is raw materials that mixture of iron ore, lime and coke of reducing and melting in blast furnace or basic oxygen furnace process in integrated plants.

World steel production increased stably between 10 years period of 1998 and 2008 however in 2008 and 2009 there had been a decline in production quantity. In 2010 the production level has reached 1,41 billion tonnes the highest level of all time by an increase of 15%. In Turkey it has increased from 26,30 million tonnes to 31,9 million ton of the year 2011 by an increase of 21,5%. The increase in production involves increase of 57% in long products and 43% in flat steels. By additon of new capacities the production quantity of long and flat steels can be reached to 62 million tonnes in 2015.

Iron and steel industry beginning concentrating of ores contains iron and steel production by several methods; bringing rod, shape, wire, sheet, plate with cold and hot forming; several casting, forging and heat treatment and coating processes.

Oxide layer, which occurs during cooling surfaces of the slab, ingot or billet in continuous casting process, is described as mill scale because of oxidized environment depend on high temperature (1100-1300°C) cleaned with high pressured and flow rate water in hot rolling plant. Iron content between 70% and 97 % provides mill scales reusing in iron and steel plants.

Mill scales obtained in casting, rolling mill parts of steel plants are solid wastes that increasing in importance because of including high amount of iron. The amount of mill scale being occured in Turkey's steel plants is not known exactly but supposed to be 3% of steel production in ratio. The technological roadmap of USA published in year 2001 has shown that their mill scale amount covering 7% of USA's steel production and adding useful way to recycling of mill scales. In Turkey only integrated steel plants has developed some recycling projects furthermore there are no projects except prepared by a few companies called Marzinc.

Mill scales separates in different shapes from steel billets by spraying effect. However because of dissimilarity in shape and high amount of dust particles, charging into blast furnace or direct reduction plants is not suitable powder mass unless agglomerating in a specific size range as pelletizing or sintering.

Size reduction theories trying to put forth is energy spent for crushing and grinding in certain sizes of ores. The physical change function in material by crushing and grinding is energy input. Grindability is about materials structure and crystal and physical distortions occurred in it. Nonhomogeneous of physical structure and size distribution in different grinding environment, shows different characteristics. The lower limit of grinding bounded by economical, technical and formal factors. Öğütme alt sınırı; ekonomik teknik ve yapısal alt faktörlerle sınırlanmıştır. Optimal condition is grinding degree of free grains occurred. Rod mills are usually used as first level grinding machines called as rough grinding mills. .

Agglomeration is defined as powders gathering with liquid binders for bringing stable lumps. The wetting by liquid binders is mainly controlled by spraying or spreading li. The low wettability of small grains is increased by using adsorbants. In the coalescence or growth stage, partially wetted primary particles and larger nuclei coalesce to form granules composed of several particles. The term nucleation is typically applied to the initial coalescence of primary particles in the immediate vicinity of the larger-wetting drop, whereas the more general term of coalescence refers to the successful collision of two granules to form a new larger granule.. As granules grow, they become consolidated by the compaction forces of the bed due to agitation. It is needed to form and examine both particle movement and binding mechanism for achieving controlled and desired grain growing in agglomeration processes. By the time passing, if the gravity force is quite high in collision, the solid particles would combine in different types and sizes. If these particles are kept in irregular stochastic movements, there would be integration in particles. In addition to that binding power growing by impact resists to breakage powers and never decrease unless other binding powers take place of it.

Agglomerate bonding mechanisms may be divided into five major groups. Solid bridges can form between particles by the sintering of ores, the crystallization of dissolved substances during drying as in the granulation of fertilizers, and the hardening of bonding agents such as glue and resins. Mobile liquid binding produces cohesion through interfacial forces and capillary suction. Intermolecular and electrostatic forces bond very fine particles without the presence of material bridges. Mechanical interlocking of particles may occur during the agitation or compression of, for example, fibrous particles, but it is probably only a minor contributor to agglomerate strength in most cases.

Secondary raw materials including powder iron ores or iron wastes are agglomerated by using binders. Usually inorganic binders as bentonite are used for powder mass agglomeration process. Roasting applied to agglomerates in order to hardening. However roasting process rising the energy consumption, it is accepted using organic binders to provide agglomerates drying and consolidated in low especially in room temperatures in order to prevent that unfavourable situation.

Molasses are organic sugar production wastes occurred from several production steps of sugar canes or beets. As an organic material is used to be as sweetener in food industry and as binder for increasing energy of low-calorie coals in coal trade. It is

used in beverage industry by a quarter. The organic matters in molasses are sucrose, raffinose, glucose and fructose. Raffinose has a regular bond structure so that it can not be decomposed but the amount in molasses is too low. Sucrose including high amount in molasses has irregular bond structure and easily decomposes and transforms to alcohols.

Reducibility is the property of removing oxygen with reducing gases from structure of iron oxides. It is expected decomposition during reduction process. Reduction tendency in minerals and agglomerates can be followed as a) limonite ve goethite b) hematite (ore fine) c) pellet d) sinter e) magnetite. Particle porosity, density, size and size distribution and crystal structures and composition of mixtures are a function of reducibility. Hematite crystal is in hexagonal close-packed form, magnetite and wustite have face centered cubic lattice structures. Hematite has 2 lattice structure called as rhombohedral ve spinel. Spinel is unstable form and by oxidation of magnetite under 400°C.

However mill scales come along within hot rolling plants can be recycling to integrated iron plants, the composite pellets can be produced in low-cost alternative steel plants and reduced in kiln beds. Reduction process of composite pellets obtained in mini furnaces in case their dry strength are too low. Composite pellets produced by pelletizing process can be recharged to steel-production plants after that.

In this study, researches were about pelletising, recharging into the BOF, BF, EAF or Direct Reduction Process by mixing mill scales and fine ores, also agglomeration of the mixtures without fine grinding of mill scales, binding mechanisms between mill scales, fine ores and molasses. Including free carbon molecules beside binding qualification, the molasses has been preferred to contribute reduction and ability to be stiffed.

Scale mass ordered from Kroman Steel has been ground in rod mills in a short time, mixed with fine ores supplied from Divriği Ermenek by several ratios and brought back 4 different mixtures. The molasses solution had been sprayed on mixture which were put on pellet disks in an order. As soon as evolution of disk agglomerates were occurred after that the wet and dry strengths were measured. After concluding pelletising mechanism, the composite tablets, which have same qualifications with composite pellets, had been produced by adding lignite coal and provided to reduce in furnace within 1100 degree Celsius at definite times. After taking results of reduction and phase analysis, the reduction were argued and made conclusions.

The mill scales were ground undersized 1 mm, mixed within four different ratios 30%, 40%, 50% and 60% fine ore concentrates, produced pellets between 5 and 20 mm in size depending fine ore concentrate ratio. The size growth had been measured the biggest in the mixture of 60% fine ore and 40 also % mill scales as 20 mm. Also the highest wet and dry strength values were found by 1300 gr and 2100 gr.

The highest iron metallisation rate had been noticed in the mixture of %30 fine ore concentrate and 70 % mill scales from composite tablets. The metallisation rate had reached 92,83 % at the end of 20 minutes in that composition, but reduction rate stayed 88% by the end of 60 minutes of 60% fine ore and 40% mill scale composition briquettes. It is observed from reduction experiment that higher present mill scales in mixtures having higher metallisation ratio. This may be because of crystalline structure of iron oxides in mill scales reducing metallic iron faster than ore concentrates.

1. GİRİŞ

Sanayileşmede temel sektörlerin başında demir-çelik üretimi gelmektedir. Çelik ürünler gerek miktar, gerekse cins ve kalitelerinin gelişimi ile endüstriyel gelişmenin de en önemli unsurunu oluşturmuşlardır.

Demir çelik endüstrisi; demir cevherlerinin arıtılmasından başlayarak, demir ve çeliğin çeşitli yöntemlerle üretimini, sıcak ve soğuk şekillendirme yöntemleriyle çubuk, profil, tel, levha, sac, boru haline getirilmesini çeşitli dövme, döküm ve ısıt işlemleri, koruyucu maddelerle kaplanmaları safhalarını kapsar.

Haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında slab ve kütük yüzeyinde oluşan içinde %97,16'ya varan metalik ve oksitli demir içeren oksit tabakasına tufal denilmekte ve yüzeyden yüksek basınçlı ve debili su ile temizlenmektedir. Atık olarak kabul edilen çelik tufali belli bir sahada biriktirilerek hurda olarak satılmakta veya işlem maliyeti sebebiyle üretim sahasından uzaklaştırılmaktadır.

Tufallerin geri kazanımı konusunda çelik üretiminde, çimento ve seramik üretiminde kullanılmasına yönelik akademik çevrelerin araştırma kuruluşlarının ve çelik üreticilerinin çalışmaları mevcuttur.

1.1 Tezin Amacı

Çelik fabrikalarının döküm, haddeleme bölümlerinde oluşan tufaller yüksek demir içeriği nedeniyle önemi artan atıklar arasındadır. Türkiye'deki haddehanelerde miktarı tam olarak bilinmemekle çelik üretiminin %3'ü oranında tufal oluştuğu varsayılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nin 2001 yılına ait Teknolojik Yol haritasında tufal miktarı Amerikan çelik üretiminin %7'sini kapsamakta, tufalden nasıl yararlanılacağına ilişkin çözüm yöntemleri eklenmiştir.

Bu çalışmada amaç çelik üretiminde oluşan Türkiye'de geri kazanımı için fazla çalışma yapılmayan tufali konsantre cevher ile karıştırarak çeşitli karışımlar hazırlamak, organik bağlayıcı olarak melası kullanarak bu karışımlardan aglomereler elde etmek, redüksiyon reaksiyonlarını analiz ederek en kısa sürede en yüksek

metalik demir oranına ulaşan karışımı belirlemek, bu karışımdan elde edilen sünger demir yığınının tufalin ortaya çıktığı çelik tesislerinde ham demir olarak kullanılmasını sağlamaktır.

1.2 Literatür Araştırması

Tufaller, döküm, slab, kütük ve ingot halindeki çeliklerin yüzeyinde oluşan ve basınçlı su ile kaldırılan çip görünümlü demirce zengin atıklardır. Kalınlığı ve rengi tavlama süresine, fırın sıcaklığına ve ortam atmosferine göre değişir. Çimento endüstrilerinde, bağlayıcı olarak kullanımı konusunda Said A-Otaibi'nin, Akindahunsi-Ojo'nun çalışmalarına rastlanmıştır. Said Al-Otabi'nin çalışmasında çelik tufalinin bileşenlerini analiz edildikten sonra su ve kum ile çeşitli oranlarda karıştırılıp dayanıklılık testlerine tabi tutulmuştur. Test sonuçları %40 oranında tufalin optimum şartlara sahip olduğunu göstermektedir.

Ecosid'in çalışmasında, Elektrik Ark Fırınlarında kullanılmak üzere tufal kullanarak elde ettiği demir-karbon tuğlaların 1100⁰ C'lik fırında katı halde indirgenerek 130 kg/cm³'lük basma mukavemetine sahip briketler elde edilebildiği %100 hurda kullanılarak yapılan çelik üretimi ile aynı seviyede verime ve enerji tüketimine sahip olduğu vurgulanmıştır. Marzinc'in çinko veya kurşun üretimi için tufalin değerlendirildiği hususunda projesi mevcuttur.

Sünger demir, cevher tozları ile çelik endüstrisinden gelen ekonomik oranda demir içeren atıkların(çamur, tufal) kömür ve bağlayıcı ile aglomerasyonundan elde edilen kompozit peletlerin düşük sıcaklıklarda indirgenmesiyle oluşmaktadır. Kömürün reaktivitesinin yüksek olması düşük sıcaklıklarda redüksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Ancak ülkemizde düşük kalorili linyit kömürü çok miktarda bulunmaktadır.

Mustafa Kemal Geçim tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada Türkiye'de farklı sahalardan çıkarılan düşük kalorili linyitlerin indirgeme verimliliği sabit karbon oranına, sıcaklığa ve süreye göre değerlendirilmiş; en uygun linyit cinsinin sabit karbon oranı yüksek olan kompozit peletlerde indirgemenin randımanlı olduğu bulunmuştur.

Kompozit peletlerin indirgenmesi pelet mukavemetlerinin düşük olması sebebiyle mini fırınlarda gerçekleştirilmektedir. İçerisinde indirgeyicisini içermesi reaksiyonlar yüksek fırında gerçekleşenden daha farklı olacaktır.

Sakarya Üniversitesi'nden Gültekin Önkibar'ın çalışmasında tufallerle ilgili ayrıntılı bilgi verilmiş, öğütülen tufale kireç ve kömür ilave oranına göre elde edilen kompozit peletlerin indirgenme oranında artış, dayanımında azalma gözlenmiştir.

Ekonomik değeri yüksek demirli hammaddelerin neredeyse tamamının tüketilmiş olması, düşük tenörlü büyük rezervli yatakların işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Düşük tenörlü demirli cevherlerin demir-çelik tesislerinde değerlendirilebilmesi için zenginleştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu işlemlerden biri öğütme olup, cevher hazırlama işlemlerinin verimliliği öğütme işleminin başarısına koşuttur.

Demir cevheri veya demir içeren ikincil hammaddelerin demir-çelik üretiminde proses verimliliğinin sağlanabilmesi için bağlayıcılar kullanılarak aglomere edilmektedir. Toz halindeki demirli hammaddeler inorganik maddeler(bentonit) ile aglomerasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Sonrasında aglomerelerin sertleşebilmesi için pişirme işlemi uygulanmaktadır. Ancak bu işlem harcanan enerjiyi arttırmaktadır. Bu olumsuzluğu önlemek adına daha düşük sıcaklıklarda aglomerelerin kurummasını ve sertleşmesini sağlayabilecek organik bağlayıcıların kullanılması yoluna gidilmiştir.

Melas şeker üretiminde kullanılan şeker pancarı, şeker kamışı gibi organik maddelerin çeşitli proseslerden sonra kalan organik artıklarıdır. Gıda sanayinde tatlandırıcı olarak kullanılan organik bir maddedir. Kömür ticaretinde düşük kalorili kömürlerden daha fazla enerji sağlanması için kullanılmaktadır. Olbrich'in çalışmasında melasta görülen organik maddeler sakkaroz, rafinoz, glukoz, fruktozdur. Rafinoz bağ yapısı düzenli olduğundan kolayca bozunmaz ancak melas içerisindeki miktarı düşüktür. Şeker artığında da yüksek oranda bulunan sakkarozun bağ yapısı düzensiz olduğundan melas kolayca bozunmakta ve alkole dönüşebilmektedir. Bu bakımdan yakıt sanayinde alkolün değerlendirilmesi hususunda Selçuk Üniversitesi'nden Kemal Ateş'in, çalışması mevcuttur. Elde edilen melasın sadece ¼'ü gıda sanayinde kullanılmakta olduğu, çok miktarda melasın atıl kaldığı da çalışmada konu edilmiştir.

Demir üretimine yönelik yapılan ve bağlayıcı olarak Novalak reçine, CMC, maltodekstrin, CaO ve melasın kullanılarak bu bağlayıcıların karşılaştırıldığı deneylerde(Agrawal), %9 oranında melasın kuru basma dayanımının

diğer 10 kg/pelet'ten düşük olduğu gözlenmiştir. Agrawal'ın "Iron and Steelmaking" dergisinde 2000 yılında yayınlanan bir diğer çalışmada makalesinde Ca(OH) ve % 9 melas ilavesiyle konsantre cevherden elde edilen peletlerin kuru basma dayanımı 2,5 kg/pelet olarak hesaplanmıştır. Benkli ile Boyrazlı'nın yapmış olduğu bir diğer çalışmada %30-60 arasındaki oranlarda melasın su ile karıştırılarak şarja püskürtülmesi ile elde edilen peletlerin Fe/C_{fix} oranlarına kuru basma ölçümleri karşılaştırılmış, Fe/C_{fix} ile %60 melas oranına sahip peletlerin 40 kg'lık azami kuru basma dayanımına ulaştığı, melas miktarı ile Fe/C_{fix} 'nin artması sonucunda da pelet porozitesinin düştüğü sonucuna ulaşılmıştır.

Shalabi'nin 2010 yılındaki çalışmada, farklı oranlarda melas ve su karıştırıldıktan sonra yüksek fırın artığı tozlara püskürtülmesiyle elde edilen aglomerelerin peletleme verimi ile basma mukavemeti ölçülerek su ve melas miktarları arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Elde edilen grafiklerde %5 Melas ve %11 su karışımı ile üretilen peletlerin mukavemeti değerleri 430 gr iken melas oranındaki artışın mukavemeti arttırdığı, %8'in üzerinde melasın peletleme verimini düşürdüğü bulunmuştur.

Stepanov ve Tleugabulov'un yüksek fırında kullanılmak üzere pelet üretimi deneylerinde, bağlayıcı olarak melasın kullanıldığı, çimento ilave edildiği peletlerin bir kısmı pişirilerek diğer kısmı da soğuk ortamda bekletilerek mukavemeti arttıracak iki yöntem izlenmiş, pişirilen peletlerde 10-15 kg/pelet kuru basma dayanımına, indirgeme sonrasında ürün pelet basma dayanımı 300-400 kg/pelet olarak bulunmuştur. Ancak %98 oranında metalizasyon oranına pişirilmeyen peletlerde ulaşıldığı tespit edilmiştir.

2010 yılında Fahri Cihan Demirci tarafından yapılan çalışmada sürekli döküm tufalinin kömür ile karıştırılarak %5 oranında melas ilave edilmesi sureti ile elde edilen kompozit peletler 1050, 1100 ve 1150°C sıcaklıklarda, farklı oranlarda farklı C_{fix}/Fe oranına sahip kömür cinsine göre metalizasyon oranları hesaplanmış ve karşılaştırma yapılmış olup C_{fix}/Fe oranı, miktarı ve sıcaklığı yüksek peletlerin metalizasyon oranı artmıştır.

1.3 Hipotez

2011 yılı verilerine göre Türkiye'de 31,5 milyon ton ham çelik/slab üretilmektedir. Toplam üretimin %70'lik payı elektrik ark ocaklarına aittir. Elektrik Ark Fırınları için 30 milyon ton hurda satın alınmaktadır. Ton başına 35-40 kg tufal

sıcak haddeleme işleminde ortaya çıktığı düşünüldüğünde yıllık toplam 1milyon ton tufal oluşmaktadır. Çelik üretim miktarının artması ile döküm, haddeleme ve tavlama işlemleri sonucunda oluşan tufal miktarında da artış beklenmelidir. Doğrudan demire indirgendiğinde hurdaya bağımlı çalışan ark fırınlı tesislerimize içerisindeki empüritelerin olmaması hammadde olarak kullanımını arttıracaktır.

Çelik haddehanelerinden elde edilen tufal ve konsantre cevherinin karışımını stokiyometrik oranda linyit kömürü karıştırıldıktan sonra bağlayıcı olarak tufal ve konsantrenin toplam ağırlığının %5'i oranında sulu melas çözeltisinin kullanılması ile üretilen yeterli mukavemete sahip kompozit peletin fırında indirgenmesi ile kısa sürede %90'nın üzerinde metalizasyon oranına sahip sünger demir elde etmek, bunu çelik hammaddesi olarak kullanmak mümkündür.

2. DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİNE GENEL BİR BAKIŞ

2.1 Dünya'daki ve Türkiye'deki Demir-Çelik Endüstrisi

Demir, yeryüzünde en çok bulunan altıncı element olmakla birlikte çok küçük bir miktarı saf haldedir. Ekonomik olarak değerlendirilebilen demir cevherinin içeriği %72 olup, doğada dağınık halde bulunur. En çok bulunduğu form olan Manyetit, siyah demir olarak tanınmaktadır. Hematit kırmızı, pirit pirinç sarısı, ilmenit çelik grisi, sulu kristaller limonit, götit ve siderit sarımtırak kahverengindedir.

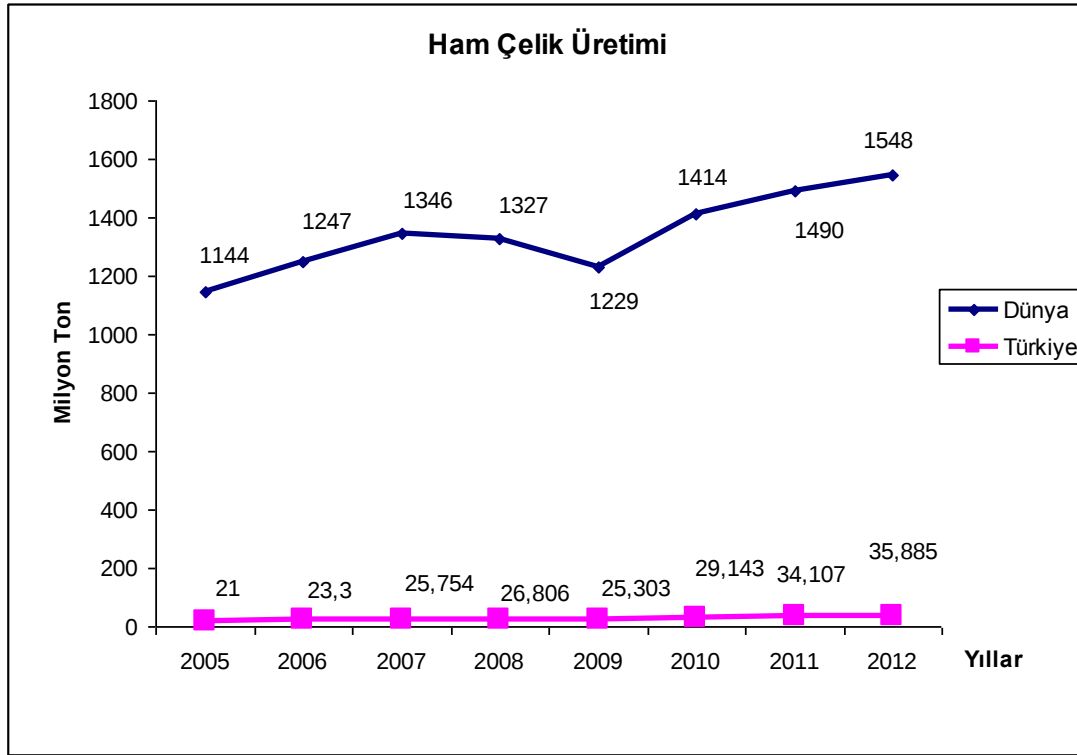
Çelik; demir cevheri, kireç taşı ve kok gibi hammaddelerin yüksek fırında ya da bazik oksijen fırınında ergitilmesi yoluyla entegre tesislerde ve hurdanın ergitilmesi ile elektrik ark ocaklarında (EAO) olmak üzere iki temel yöntemle üretilir. Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere Dünya üzerinde % 60 oranında entegre tesislerde çelik üretimi yapılırken, Türkiye'de bu oran %28,5'tur. Türkiye'de hammadde, ulaşım, tesis kurulum maliyetleri sebebiyle çelik üretimi büyük oranda EAO'ları üzerinden sağlanmaktadır.

Çizelge 2.1 : Dünya çelik üretiminin yöntemlere göre dağılımı [1].

Ülkeler	Entegre Tesisler %	EAO %	Diğer %
ABD	46,4	53,6	0
Brezilya	76,8	23,2	0
Çin	81,6	18,4	0
Hindistan	57,2	38,9	3,9
Türkiye	28,5	71,5	0
Rusya	61,6	16,3	22,1

1998-2008 yılları arasındaki 10 yıllık dönemde istikrarlı bir şekilde artış gösteren, 2008 ve 2009 yıllarında ise gerileyen dünya çelik üretimi, 2010 yılında % 15

oranında artışla, tüm zamanların en yüksek seviyesi olan 1,41 milyar ton seviyesine ulaşmıştır[2]¹.



Şekil 2.1 : Yıllara göre Türkiye'deki ve Dünya'daki ham çelik üretim miktarları[2].

Türkiye demir-çelik sektörü nihai mamul üretiminde, 2011 yılında, Türkiye üretimini toplam % 21,5 oranında artışla, 2010 yılındaki 26,30 milyon tondan 31,9 milyon tona yükseltmiştir. 2011 yılında elde edilen toplam 5,64 milyon tonluk üretim artışının, % 57 oranındaki kısmı uzun ürünlerde, % 43 oranındaki kısmı yassı ürünlerde gözlenmektedir. Yeni kapasitelerin de katkısıyla, 2011 yılında 31 milyon ton olan kütük ve slab üretim kapasitesinin yeni yatırımlarla 2015 yılında 62 milyon tona ulaşması beklenmektedir[3].

Sektörün en önemli sorunlarından biri ağırlıklı olarak ithal girdiyle çalışması olup, Elektrik Ark Ocaklı (EAO) kuruluşlarda hammadde olarak kullanılan hurdanın %70 civarındaki bölümü ithal edilmektedir. 2011 yılında 9,8 milyar dolarlık hurda ithal edilmiş ve bu ithalatın büyük bir kısmı ABD, Rusya, Ukrayna ve AB (27) ülkelerinden yapılmıştır. Entegre tesislerde ise, hammadde olarak 1,1 milyar dolar (4 milyon ton) taş kömürü ve 1,2 milyar dolarlık demir cevheri ithal edilmiştir[3].

¹ 2012 yılı sonunda dünya üzerinde ham çelik üretim miktarı 1 milyar 510 milyon ton olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2.2 : Sektörde girdi payları [3].

Girdiler	EAO		Entegre Tesisler	
	Yerli %	İthal %	Yerli %	İthal %
Mal Bazında				
Hurda	30	70	-	-
Demir Cevheri	-	-	40	60

2.2 Demir-Çelik Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Parça Cevher, 8-30 mm boyutları arasında doğrudan yüksek fırına beslenebilen demir cevheridir.

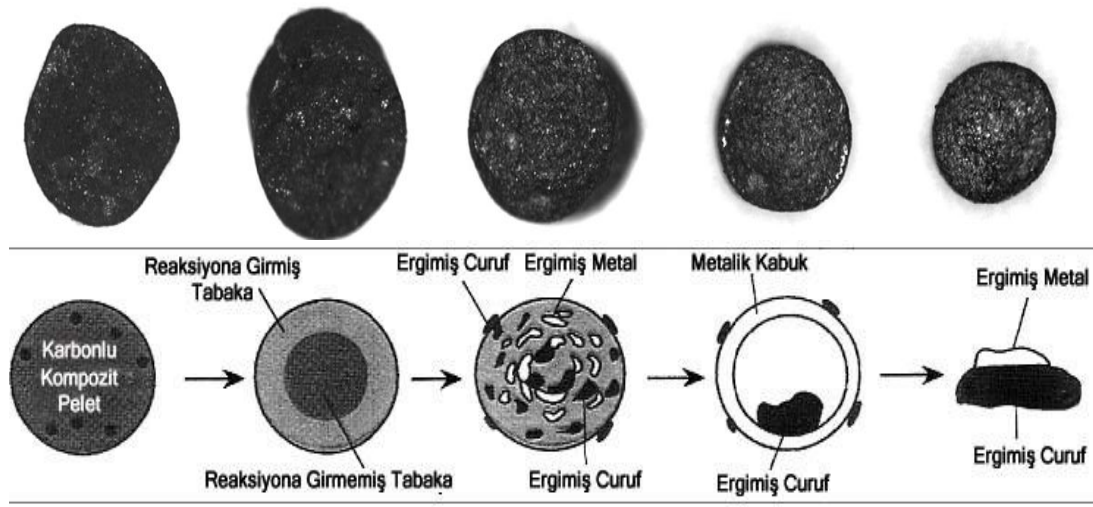
Sinter, parça cevher boyutlarından daha ince taneli cevherlerin kireç ve su ile karıştırılarak sinter bantlarında ısı ile sertleştirme işlemi sonunda elde edilen üründür. 1350⁰C’lik yanma ortamında düşük erime sıcaklığına gelebilen karışım katı cevher tanecikleri arasında bağlantı meydana getirir.

Pelet, demir-çelik fırınlarında kullanılamayan demir içeren demirli ince taneli parçaların ve tozların su, inorganik/organik bağlayıcılarla ve gerekli ise katkı maddeleri ile toplanarak mukavemet ve diğer bazı özellikleri kazanmış oluşan üründür.

Geleneksel demir üretim tesislerinin eskimesi, atık oksitlerin geri dönüştürülme gerekliliği ve CO₂ emisyon miktarı demir-çelik üretim tesislerinin geliştirilmesinde önemli faktörlerdir. Bu yüzden klasik yüksek sıcaklıkta hazırlama işlemlerinden (koklaştırma, sinterleme) uzaklaşmak için alternatif yollardan bir tanesi karbon içeren Kompozit Peletlerin kullanılmasıdır. Kompozit peletler taşınması için yeterli mukavemeti oda sıcaklığı veya civarında kazandırılmış peletlerdir. Aynı zamanda bu peletler yüksek sıcaklıkta ve redüksiyon sırasında oluşacak gerilimlere karşı dayanıklı olmalıdır. Oksit ve karbonun iyi karışmasına bağlı olarak yüksek reaksiyon hızına sahip olması, koklaşmamış kömür ve odun kömürü gibi tozların kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. Peletleme prosesinde pelet dayanımının maksimum olabilmesi için en uygun tanecik boyutu -325 Mesh’dir. Aglomerelerin dayanımının artması için boyut dağılımında bu boyuta sahip tanelerin harmanın

%60-70'si arasında olması beklenir[4].

Yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında demir oksitlerin redüksiyonundan sonra oluşan metalik demir, sıcaklığa ve ürünün karbürizasyon derecesine bağlı olarak kısmen veya tamamen ergiyebilir. Demir oksitlerin karbon tarafından endotermik olarak redüklendiği ilk ve hızlı bir periyot vardır bu da peletlerin ısınma hızının kısmen yavaş olmasıyla sonuçlanır. Redüksiyon tamamlandığında ısınma hızı artar ve kömür külleri, cevherin gangi ve bağlayıcıdan oluşan curuf yumuşamaya başlar. Metalik demir de karbon absorblayarak ergir. Sonuç olarak metal ve curuf iki sıvı faz olarak ayrışır[5].



Şekil 2.2 : İndirgenmeye bağlı olarak kompozit pelette meydana gelen değişiklikler [5,6].

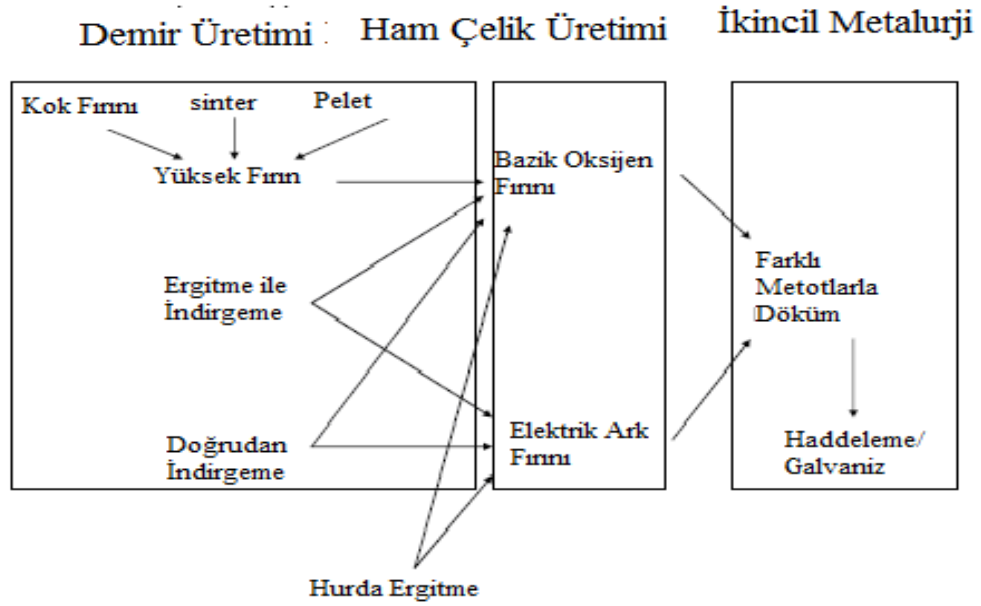
Tufaller, çelik üretimi yapılan tesislerde tavlama sonucu oluşan ince oksitli tabakadır. Basınçlı su püskürtülmesiyle üründen ayrıştırılır. Tavlamanın sıcaklığına, fırın atmosferine ve süresine bağlı olarak isimlendirilmektedir. Çimento endüstrilerinde bu haliyle iyi bir agrega olarak kullanılmaktadır[7]. Ayrıca karbon tuğla üretimi hususunda deneysel çalışma mevcuttur[8].

Çelikhane tufali, içerisinde %70'in üzerinde demir ihtiva eden ekonomik olarak değerlendirilmesi gereken hammaddedir. Çelik kütük üzerinden püskürtmenin etkisiyle farklı boyutlarda ayrışır[9]. Hurda ile birlikte veya hurdanın yerine kullanılmaktadır. Ancak boyut farklılığı ve toz halinde taneciklerin çok olması yüksek fırın veya doğrudan indirgemenin yapıldığı mini fırınlar için uygun değildir. Bu sebeple belirli bir boyut aralığına getirilerek sinterlenir veya peletlenirler.

2.3 Demir-Çelik Üretim Teknolojileri

Ekonomik olarak içerisinde %70 oranında metalik demir içeren cevherler, parça cevherler, tozlar, hurdalar, entegre tesis atıkları (çamurlar), katı haddehane atıkları(tufaller) demir-çelik üretiminin hammaddeleridir. Bunlar belli boyutlara getirilip çeşitli kademelerden geçirilerek önce demire ardından çeliğe dönüştürülür.

Yüksek fırında genellikle %70 oranında demir içeren ve mukavemetli parça cevher kullanılmaktadır. Bunun dışında parça cevher boyutlarına getirilen demirli sinter ve peletlerden de faydalanılır.



Şekil 2.3 : Demir-Çelik üretim teknolojileri[10].

Peletlerin sert ve genelde küresel maddeler olup yüksek fırında kullanılabilmeleri için aşağıdaki özellikleri taşımaları gerekir:

- Toz, kırıntı ve ince kısımdan arındırılmış olmalıdır.
- Taşınma ve stoklanma sırasında meydana gelecek kırılmaya karşı fiziksel olarak dayanıklılık göstermelidir.
- Yüksek fırında, ısıtılırken çeşitli tepkimeler sırasında meydana gelecek zamansız ufalanmaya karşı direnç gösterecek yapıda olmalıdır[11].

Pişirerek mukavemetlendirme esnasında sıcaklık arttıkça fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

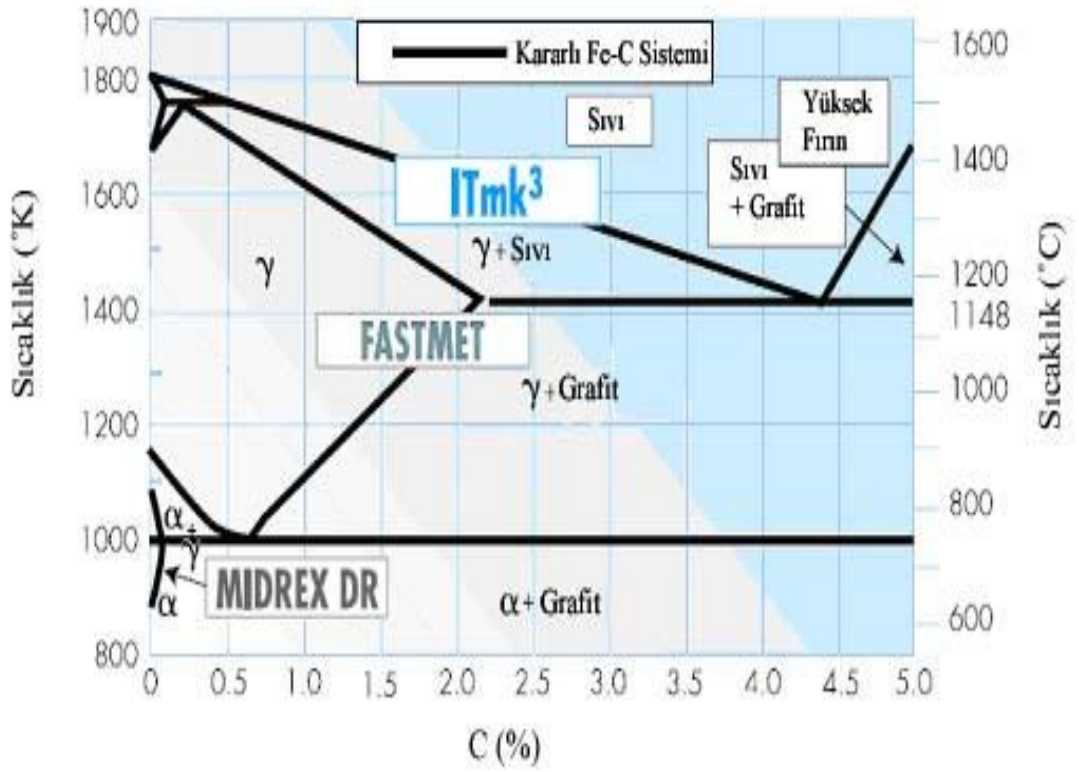
Manyetit tozlar hematite dönüşür. Dönüşme esnasında manyetit taneleri arasındaki hematit köprüleri oluşarak tüm taneleri monolite bağlar ve peletin mukavemetini oluşturur[11].

Dünya'daki çelik üretiminin %60'ı Bazik oksijen konverterleriyle yapılmaktadır. Temel hammaddeleri sıcak maden ve hurda/yan ürünlerdir. Proses olarak Elektrik Ark Fırını'ndan farklı olup, sisteme oksijen püskürtme ile kimyasal reaksiyonun başlaması için gereken enerji ihtiyacı karşılanmaktadır. Toplam şarjın %70-80'ini sıvı demir olup kalanı hurdadır. Püskürtülen oksijen saflığı %100'e yakındır. Sıcak maden ve hurda şarj edilmiş fırına süpersonik hızla yaklaşık 20 dakika üflenerek oksijenle şarj içindeki kükürdü ve silisyumu oksitler, oluşan ısı da hem hurdayı eritir hem de banyo sıcaklığını 150-200°C artırır. Şarja gönderilen oksijen demir, mangan ve fosfor ile reaksiyona girer ancak daha düşük ısı açığa çıkar. Fırına giren hammaddeler;

- Sıcak Metal: İçinde %4,5 C, %1 Si olan sıvı demirdir. Torpido veya potalarla çelikhaneye taşınır. Kükürt oranı desülfürizasyon ile %0,01'in altına düşürülür.
- Hurda/Tufal: Otojen oksijenle çelik üretimi işleminde, hurda için çok büyük ısı enerjisine ihtiyaç vardır. Konverterde %20-25 oranında bulunan hurda şarjın maliyetinin de avantajlı olması gerekir. Genellikle haddehanede oluşan hurda/tufal kullanılabilir.
- Curuf Yapıcılar: Sıcak metalin oksitlenmesiyle SiO_2 olarak ilk curuf oluşur. Bu curuf sıcak metal içindeki fosfor ve kükürdü bünyesine alır ve tutar. Flakslayıcı olarak kireçtaşı veya dolomit kullanılır. Entegre tesislerden elde edilir. BOF'de CaO/SiO_2 oranının curufta olması son curufta ise MgO oranının %8-10 arasında olması planlanır[12].

Elektrik üretimi ve temininde, kontrol sisteminin, refrakter malzemelerinin gelişmelerin yaşanması elektrik ark fırının kullanımını sağlayan faktörlerdendir. Hurda kullanılarak çelik özellikleri ayarlanabilmektedir. EAF'de kullanılan hurdalarda demirden daha düşük oksidasyon özelliğine sahip metallerin olmaması gerekmektedir[34].

Doğrudan indirgeme (sünger demir) üretim prosesleri, sünger demir elektrik ark ocaklarında kullanılan hurda çeliklerin kimyasal bileşiminin sabit olmayışı ve hurda teminindeki zorluklar neticesinde hurda çeliğe alternatif olarak geliştirilmiştir[13].



Şekil 2.4 : Doğrudan indirgeme fırınlarının Fe-C diyagramına göre çalışma bölgesi [5].

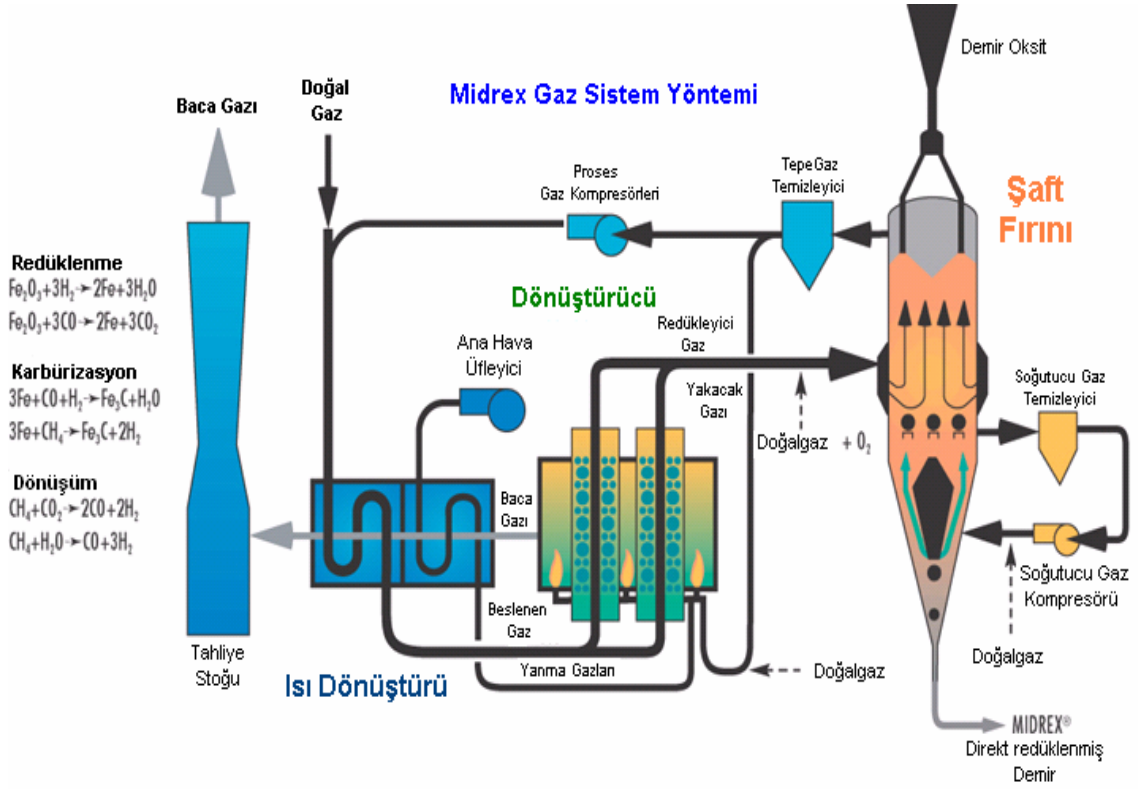
Sünger demir, toz, pelet veya parça halindeki cevherin veya ekonomik oranda demir içeren katı atıkların demirin sıvılaştırma sıcaklığı altında katı halde demire dönüştürülmesi işlemidir. Metalizasyon oranı %90-95, toplam demir oranı %85'in üzerindedir[5].

Sünger demir üretim yöntemleri fırın ve redükleyici elemanına göre sınıflandırılır[14]. Fırın elemanlarına göre:

Şaft fırın prosesleri; yüksek fırın tipinde hammaddenin tepeden fırına bırakıldığı 1 atmosferden düşük basınç altında çalışan fırınlardır. MIDREX, HYL prosesleri şaft fırınların kullanıldığı yöntemlerdir.

Midrex prosesi'nde redüklenme olayı ters akım prensibine göre tasarlanmış düşey şaft fırını kullanılarak yapılmaktadır. Fırının üstünden şarj edilen demir oksitli malzeme aşağı inerken yukarı doğru çıkan H₂ ve CO içeren gazlarla fırının üst

bölgesinde ısıtılır ve aşağı iniş sırasında redüklenir. İndirgenmiş sıcak ürün fırının alt bölgesindeki soğutma sistemine alınır[14].

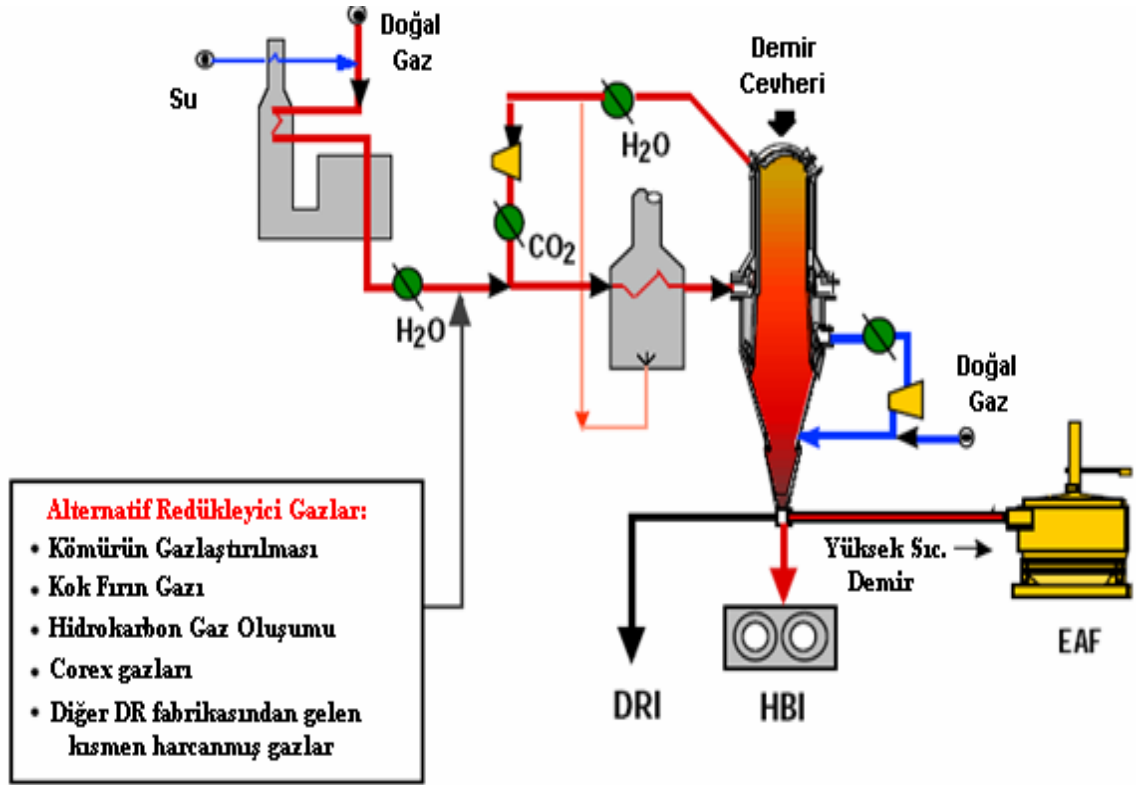


Şekil 2.5 : Midrex prosesi [13].

HyL yöntemleri'nde, sabit retort tipi fırınlarda parça cevheri ve peletleri redüklemek için dönüştürülmüş doğal gaz kullanır. Redüksiyon prosesi 980°C sıcaklığında gerçekleştirilir, sıcaklığın yüksek olması redükleme verimini artırırken, daha kararlı ürün elde edilmesini sağlar ve düşük tutuşma eğilimini artırır. Ürün soğutması 575 °C gibi sıcaklıklarda geri oksitlenmeyi yavaşlatıcı sementit (Fe₃C) kabuk oluşuncaya kadar sürer[13].

Akışkan yatak prosesleri; demir içeren nemli tozlar akışkan yatakta kurutulur, ön ısıtma işlemi yapılır ardından reaktörün içinden geçen tozlar indirgeyici gazlar yardımı ile indirgenir. Finmet prosesi olarak da bilinir.

Döner fırın prosesleri'nde; yatay silindirik bir fırında yüksek uçtan harmanın ilavesi ve yoğunluk farkı ile şarj metalik demire dönüştürülür. SL/RN, ACCAR metotlarında döner fırın kullanılır[13].

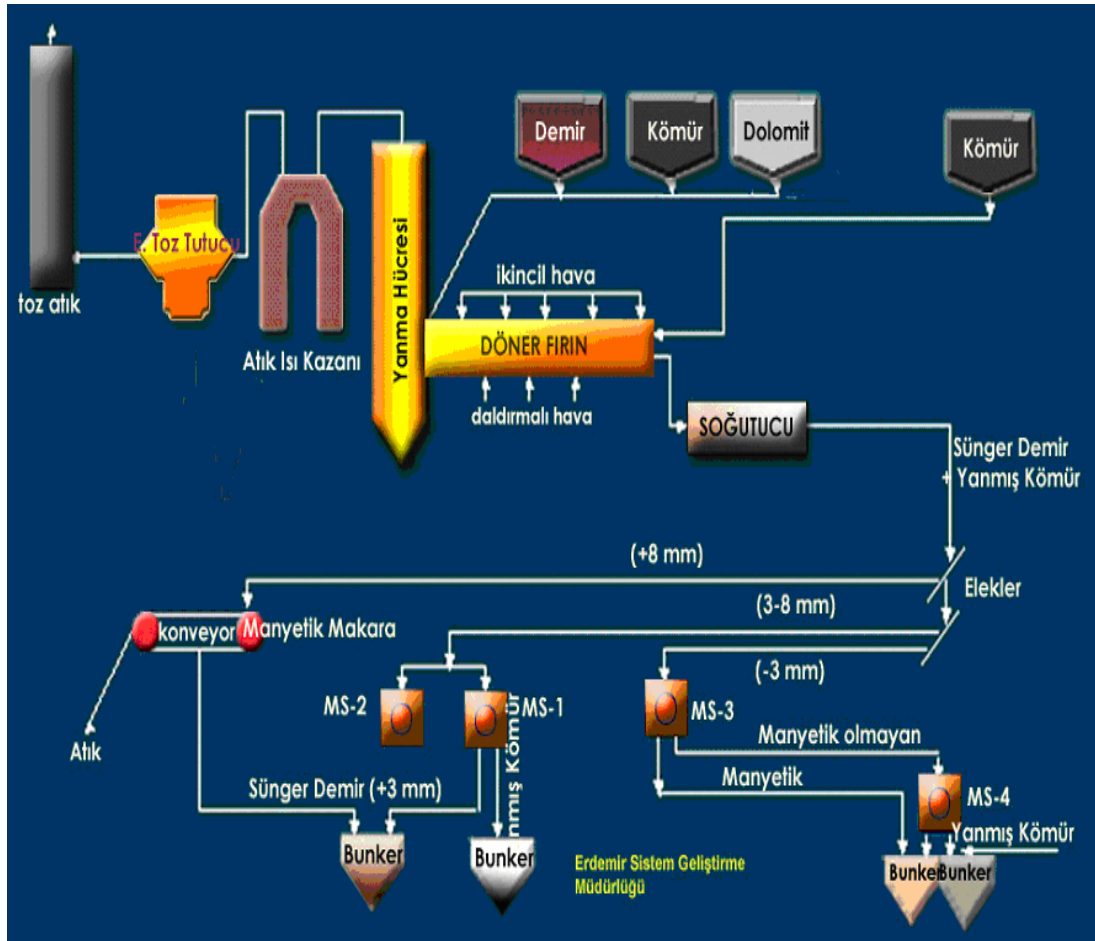


Şekil 2.6 : HyL prosesi [13].

SL/RN yönteminde, demir oksitli cevher, kömür karışımı ve dolomit yükleme ucundan fırına şarj edilir. Şarj edilen hammaddeler ilk aşamada bir ön ısıtma işlemine tabi tutularak kurutulur. Ön ısıtma sırasında, fırın içerisine üflenen hava ile kömürdeki uçucu maddelerin yanmaya başlaması sonucu işlem süresi kısılır. Şarjın kurutulup redüksiyon sıcaklığına ulaşması sağlandığında demir oksitler, karbon monoksit gazı ile redüklenir[13].

Döner hazneli fırın prosesleri ile demir oksit tozları katı karbon taşıyan tozlar yardımı ile metalik demire dönüştürülebilir. ITmk3, FastMet yöntemlerinde kullanılır[14].

FastMet yönteminde Peletleme işleminden geçen şarj malzemeleri 160-180°C’de kurutulurken, briketleme işlemine tabi tutulan şarj malzemeleri kurutulmadan döner hazneli fırına şarj edilir. Döner hazneli fırın 1350 °C’ ye kadar ısıtılır. Yüksek ısı altında pulverize kömür, demir cevheri içerisinde mevcut oksijeni yakarak yüksek demir içeriği sağlar. Sonuç olarak redüklenmiş peletler çelik üretimi için hazır hale gelirler[13].



Şekil 2.7 : SL/RN akış şeması[13]

ITmk3 prosesinde FastMet prosesinden farklı olarak döner hazneli fırının son bölgesinde sıcaklığın 1350°C 'yi aşması ile metalik demir ergiyerek gangdan uzaklaştırılır. Elde edilen sıvı ham demir kimyasal ve fiziksel olarak yüksek fırın ürününe benzemektedir[5].

Bunların dışında sünger demir üretimi için katı atıkları kullanan prosesler aşağıdaki gibidir.

Pyron prosesi akışkan yataklı fırında çelikhane tufalini hidrojen ile sünger demire dönüştürme işlemidir. Çelik endüstrisinde maliyetli yöntemlerinden biridir. Bu sayede elde edilen toz EAF'de şarj olarak değerlendirilebilmektedir. Üretilen sünger demir, elektrik motorlarının çeşitli parçaları, magnet üretimi için değerlendirilmektedir. Çelikhane tufalının 1000°C 'nin altında konveyör içerisinde hidrojen yardımı ile indirgenmesi tekniğidir. Bu sıcaklık üzerinde çalışan bazı fırınlarda aynı teknik hidrojen ve indirgeyici olarak grafitin yardımı ile 14 saatlik

3. DEMİR-ÇELİK ÜRETİMİ

Demir yüksek fırın proseslerinde veya doğrudan indirgeme yapan fırınlarda parça cevher, tüvenan, demirli atıklar, toz halinde ise aglomere edilmiş hammaddelerin (sinter, pelet, kompozit pelet) gaz veya katı redükleyicilerle indirgenmesiyle üretilmektedir. Yüksek fırından elde edilen sıvı ham demir bazik oksijen fırınlarında veya Elektrik Ark Fırınlarda karbon miktarı azaltılarak, mini çelik tesislerinde hurda ergitme ile direkt indirgeme fırınlarından alınan sünger demir kullanılarak çeliğe dönüştürülür.

Bu bölümde hammaddelerin metalik demir haline gelene kadar uygulanan öğütme, aglomerasyon ve indirgeme işlemleri ve kullanılan ekipmanlarla ilgili bilgi verilmiştir.

3.1 Öğütme Mekanizması ve Öğütücüler

Küçük tane boyutlarında yapılan boyut küçültme işlemine 'öğütme' denir. Öğütme, ufalama işleminin son aşaması olup 25 mm.den küçük tane boyutlarına uygulanır. Bu işlemler için kullanılan araçlara 'öğütücü' yada 'değirmen' denir. Cevher hazırlama tesislerinde kullanılan enerjinin yaklaşık % 50'si öğütme devrelerinde harcanmaktadır[17].

Diğer bir tanıma göre kırma sonrası, katı maddeleri -10 mm veya -5 mm tane büyüklüğüne kadar parçalanma(ufalanma) işlemine öğütme denilmektedir. Çarpma, sürtünme, bükülme kuvvetlerinin etkisi altındadır. Amacı iki türlüdür:

- Cevher zenginleştirme yöntemlerine uygun malzeme hazırlanması
- Diğer endüstri dallarına, hazırlama olarak kullanılır.

Öğütülebilirlik malzemenin yapısı, bu yapının içindeki kristal ve fiziksel yapı bozuklukları ile ilgilidir. Fiziksel yapı ve boyut dağılımının homojen olmayışı nedeniyle farklı öğütme ortamları ayrı bir özellik gösterecektir.

Öğütme alt sınırı; ekonomik teknik ve yapısal alt faktörlerle sınırlanmıştır. Mineralin serbestleşme, derecesine kadar öğütülmesi optimal koşullardır. Ancak fazla öğütme

şlam doğuracağından arzu edilemeyecek bir durumdur. Alt sınır sonsuz değildir. Bu sınır özel değirmenlerle 0,1 µm olarak belirlenmiştir.

Tane boyutuna göre öğütme aşamaları:

- İri öğütme: 1 – 4 mm (çıkış), 0,1-2 kW/s/t
- Orta öğütme: 0,25 – 0,5 mm, 5-20 kW/s/t
- İnce öğütme: 0,1 mm (çıkış), 20-100 kW/s/t
- Çok İnce Öğütme: <10 µm, 100-1000 kW/s/t

olarak düşünülebilir[18].

Hammadde öğüten değirmenler için uzunluk ile çap oranının 1,5-2,5 arasında olması beklenir. Değirmenin kritik hızı azami hızın %70-75'ini kapsamakta, şarj oranı da değirmen hacminin %26-33 arasında değişmektedir[18].

Öğütme teorisi ve parametreleri: Schönert (1979) bir malzemenin öğütme ekipmanlarındaki kırılma özelliklerini belirleyen parametreleri şöyle sıralamaktadır:

- Uygulanan kuvvetin büyüklüğü
- Kuvvetin temas ettiği yüzey alanı
 - Yükleme hızı
 - Yüklemenin yapılma şekli ve tane üzerine kaç noktadan yapıldığı
- Malzeme üzerinde yapılan iş (kuvvet x yer değiştirme)
- Malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri [19]

Boyut indirgeme ile ilgili olan teorilerin, ortaya koymaya çalıştıkları bağıntı, belli bir boyuta kırılan ya da öğütülen cevherin bu iş için ne kadar enerji harcadığıdır. Kırma ve öğütme ile maddede oluşan fiziksel değişimin fonksiyonu bir enerji girdisidir.

Bond'un ilkeleri;

1. ilke : Enerji girdisi = Ürünün enerjisi-Beslenmenin enerjisi.
2. ilke : Kırma ve öğütmede faydalı iş girdisi, üretilen yeni çatlak uzunluğu ile orantılıdır.
3. ilke : Bir parçacıktaki çatlaklar onun kırılma dayanımını belirler fakat bu iş indeksi değildir.

$$E = E_i \left(\frac{1}{\sqrt{X_P}} - \frac{1}{\sqrt{X_F}} \right) \quad [20] \quad (3.1)$$

E_i :Malzemenin %80 inin 100 mikronun altına düşen büyüklüğünü gösteren Bond İş İndeksi

X_P : Öğütmeden çıkan malzeme miktarı X_F : Öğütmeye giren malzeme miktarı

Çizelge 3.1 : Enerji tüketimi[20].

Teorem/E nerji Tüketimi (kWh/t)	10m-1m	1m-100 mm	100 mm-10 mm	10 mm- 1 mm	1mm- 100 µm	100 µm- 10 µm	10 µm- 1 µm
Rittinger	0,0009	0,009	0,09	0,9	9	90	900
Kick	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Bond	0,07	0,22	0,69	2,18	6,91	21,8	69,1
Pratik		0,35	0,6	1,6	10		

Bir cevher için ton başına enerji tüketiminin bulunabilmesi önce o cevherin öğütülebilirlik testi ile başlar.

- F(80), besleme için malzemenin %80 inin büyüklüğü ; P(80), öğütmeden sonraki malzemenin %80 inin büyüklüğü
- Bond İş İndeksi
- L/D
- Kritik hız değeri
- Besleme hızı [21]

$$W_L = \frac{62}{P_1^{0,23} \times Grp^{0,625} \times \left(\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right)} \quad [20] \quad (3.2)$$

P_1 : ,Testi yapılan boyutun mikron olarak değeridir.

Öğütücü Seçimi; pilot öğütme deneylerine bağlı olmakla birlikte ürünün enerji girdisi ile orantılı olması temelinde ölçeklendirilir[21].

Çizelge 3.2 : Bazı malzemeler için ortalama iş indeksleri [20].

Malzeme Cinsi	Ortalama Özgül Ağırlığı	Ortalama İş İndeksi
Kömür	1,63	11,37
Bakır Cevheri	3,02	13,13
Dolomit	2,82	11,31
Hematit	3,76	12,68
Manyetit	3,88	10,51

3.1.1 Çubuklu değirmenler

Çubuklu değirmenler genellikle birinci öğütme devreleridir. İri boyutta kırıcılar ya da kaba öğütücüler olarak adlandırılır. Genellikle yaş öğütmede kullanılırlar. Çubuklu değirmenlerde boy çap oranı (L/D) 1.4-1.6 arasındadır. Bu oranın 1.25 in altına düşmesi durumunda, değirmen içindeki çubukların birbirine karışarak öğütme ortamının bozulmasına, 2.5 den büyük olması, çubukların kırılmasına, eğilmesine, istiflerinin bozulmasına neden olur. Uygulamada kullanılan en uzun çubuk boyu 6-8 metredir. Kullanılan çubuk boyu, değirmenin iç alın astarı arasındaki mesafeden 10-15 cm daha kısa olmalıdır. Çubuklu değirmenin döndürülmesi için gerekli güç, çubukların değirmen içinde kapladıkları hacme, değirmenin kritik hızına ve değirmen iç çapına bağlıdır. Değirmenlerde malzeme, çubukların arasında bir hat boyunca öğütüldükleri için öğütme sonrası homojen bir ürün elde edilir. Bu nedenle açık devre çalışırlar. Çubuklu değirmenlerde kapasite, küçültme oranına doğrudan bağlıdır[22].

Çubuklu Değirmenlerin Avantajları;

- Öğütme şekli, ürünün tane boyu dağılımını kontrol ettiğinden kapalı devre öğütmeye gerek kalmaz.
- Öğütme ortamı oldukça ucuzdur.
- Çubuklar arası boşluk az olduğundan öğütme verimi yüksektir.
- Aşınan çubukların değiştirilmesi kolaydır [22].

Çizelge 3.3 : Değirmenlerin genel özellikleri [22].

Değirmen Türleri / Parametreler	Çubuklu Değirmenler	Bilyalı Değirmenler	Çakıllı Değirmenler	Otojen/Yarı Otojen Değirmenler
Kullanıldığı yerler	Cevherler iri öğütme	Cevherlerde ve çimento klinkerinde ince öğütme	Metal kirlenmesi istenmeyen (cam, seramik)	İri parçaların ince parçaları kırabildiği veya iri parçaların çarpma etkisiyle ufalanabildiği cevherler
Öğütücü ortam	Çubuklar	Bilyalar	Porselen veya çakmak taşı bilya	Cevherin kendisi veya/ +bilya
Astar	Çelik-lastik	Çelik-lastik	Seramik veya sileks, lastik	Çelik-lastik
Öğütme şekli	Boşalma şekline göre; sulu-kuru	Sulu-kuru	Kuru-sulu	Sulu-kuru(killi cevherler)
Öğütme boyutu	50mm-300 µm	30 mm-10 µm	30 mm-10 µm	300 mm – 20 µm
Çap/uzunluk oranı	1:1,5- 1:2,5	1:1-2:1	1:1-2:1	4:1-2:1 Su ile=3:1-2:1
Ortam (doluluk) oranı	%35-40	%40-45	%40-50	%35-50 yarı otojen=%26-28 (pülp+bilyalar)
Küçültme oranı	15/1-20/1	50/1-100/1	50/1-100/1	1000/1-2500/1
Kritik hız	%50-65	%60-75	%75-85	Sulu=%65-78 Kuru=%85
Ortam çapı	25-150 mm	İri öğütme=2-10 cm	25-2,5 cm	-
Katı oranı	%60-75	%65-80	-	-
Boşaltma şekli	Serbest taşma (Yaş öğütme)			

3.1.2 Otojen değirmenler

Otojen öğütme, cevherin kendi kendisini öğütmesidir. Değirmenleri kuru veya sulu çalışabilirler. Otojen öğütme, birinci kademe boyut küçültme olup, çoğu zaman kırma ve öğütmeyi bir arada yaparak cevher hazırlama tesislerindeki en büyük sorun olan aşınmayı azaltarak öğütme maliyetini düşürür. Otojen öğütmede kırma olayı üç değişik şekilde gerçekleşir:

- Çatlama
- Çentiklenme
- Aşındırma şeklinde kırma [22]

3.1.3 Yarı otojen değirmenler

Yarı otojen öğütme, tüvenan veya irice kırılmış cevherin, bir değirmende metal bilyaların da kullanılmasıyla öğütülmesi demektir. Otojen değirmenleri, yarı otojen değirmenlere çevirmek pahalı ve zor bir iştir. Bu nedenle otojen değirmenler % 45 bilya şarjlı bilyalı değirmenler gibi çalıştırılacağı düşünülmektedir[22].

3.1.4 Bilyalı değirmenler

Yatay pozisyonda yerleştirilmiş, silindirik çelik gövde ve iç yüzeyinde farklı tipte astarlara sahip öğütme elemanlarıdır. Malzemelerin kırılma mekanizması, değirmenin yatay eksen etrafında dönmesiyle birlikte öğütücü ortamında değirmenin içinde dönmesi ve aşındırma birlikte darbe kuvvetini malzemeye aktarmasıyla gerçekleşir[22].

Bilyalı değirmenler ikinci kademe ve ince öğütme devrelerinde kullanılırlar. Değirmenlere beslenen malzeme boyutu 9.5 - 1.2 mm, öğütülen cevherin boyutu da 600 - 45 mikron arasında değişmektedir. Sıklıkla kullanılan öğütücü olup, boy ile çapı arasındaki oran 1, 1.5 arasında değişir. Öğütücü hacminin %40-50 sini bilyalar/çubuklar kaplar. Öğütücüye konulan malzeme kuru veya ağırlıkça %20-40 oranında su içeren çamur halinde olabilir[17].

3.1.5 Çubuklu, bilyalı ve çakıllı değirmenlerin boyutlandırılması

Değirmenlerin boyutlarının (çap ve uzunluk) belirlenmesi, kararlı bir devrede belirli bir hızla değirmene beslenen yeni malzemeyi istenilen tane boyuna indirgemeleri

için çekmeleri gereken güce göre yapılır. Değirmene aktarılması gereken tahrik gücü; besleme hızı(t/sa)*özlü öğütme enerjisi(KW-sa/t) şeklinde hesaplanır[1].

Özlü öğütme enerjisinin doğru kestirimi tasarım aşamasındaki en önemli konudur. En güvenilir yöntem, pilot ölçekte en azından 1,5 m çapındaki değirmenlerle ve temsili cevher numuneleriyle yapılan çalışmalardan elde edilen değerlerdir. Laboratuarda Bond değirmeni ile standart koşullarda yapılan deneylerde çubuklu veya bilyalı değirmen için ayrı ayrı öğütme endeksi (W_i , KW-saat/metrik ton) bulunduktan sonra Bond eşitliğini kullanarak tesis ölçekli değirmenin şaftına her bir ton yeni besleme cevher içi aktarılması gereken tahrik gücü W (KW-saat/metrik ton) bulunabilir[22]:

$$W = 10W_t \left(\frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{F_{80}}} \right) \quad [22] \quad (3.3)$$

F_{80} = Değirmen beslemesinin %80'ninin geçtiği elek boyutudur.(mikron)

P_{80} = Değirmen ürünün %80'ninin geçtiği elek boyutudur.(mikron)

Bond eşitliğinde kullanılan iş endeksinin tespiti için yapılmış Bond öğütülebilirlik testinde, çubuklu değirmen için 13,2 mm, bilyalı değirmen için 3,3 mm kırılmış cevher kullanılmalıdır. Bu eşitlik 2,44 metre çapında yaş açık devre öğütme yapan çubuklu değirmenlerde, 2,44 metre iç çaplı, yaş kapalı devre öğütme yapan bilyalı değirmenlerde bir düzeltme yapmadan uygulanır. Bu nedenle eşitlikten hesaplanan gücün, tesis çapındaki farklı değirmen koşullarına uygulanabilmesi için sekiz adet düzeltme faktörü ile çarpılması gerekmektedir[22].

3.2 Aglomerasyon

Tane boyutu küçük parçaların bir araya gelerek kalıcı kütleler haline gelmesine boyut büyüme/aglomerasyon olarak tanımlanır. Bu süreçte malzemeleri birbirine yapıştıran bağlayıcılar kullanılmaktadır. Tüm boşluk alanı matris yapıştırıcı ile kaplı iken su, katı partiküller arasındaki boşluklara girmeye başlayınca topakların yüzeyindeki boşluk hacminde konkav sıvı sütunu oluşur ve dayanıklılık meydana gelir. Bir malzemenin parçacık büyüklüğündeki değişim ile kimyasal reaksiyon kinetiği arasında benzer bir ilişki kurulabilir [23].

Çizelge 3.4 : Boyut büyüme metot ve uygulamaları[23].

Metot	Ürün Boyutu(mm)	Granül Yoğunluğu	Miktar	Düşünceler	Özgün Uygulamalar
Dönen Yataklar (tambur, disk)	0,5-20	Orta	0,5- 800 t/sa	Küre Granüller	Gübre, demir/demir dışı cevherler, zirai kimyasallar
Tabletleme	10 mm	Çok büyük	<50 t/sa	Tozlaşma ihtimali	Demir/demir dışı cevherler, tıbbi kimyasallar

Sinter yatağında ısı vererek kısmi ergime ile beslenen malzemenin plastikleşmesi işlemi sinterleme, basınç yolu ile bir araya getirilmesi briketleme/tabletleme, tamburda su vererek malzemenin yığın haline gelmesi peletleme olarak adlandırılmaktadır[23].

Aglomerasyon proses hızı bir grup fiziko kimyasal etkileşmeler ile kontrol altında tutulmaktadır.

Granülasyon hızı süreci'nde dört kontrol mekanizması vardır. Bunlar ıslanma, birleşme/büyüme, sertleşme ve dağılmadır.

Parçacıkların bağlayıcı sıvı ile ıslanması ağırlıklı olarak püskürtme veya sıvı yayılması ile kontrol edilir. Islanabilirliği zayıf olan malzemenin ıslanabilme özelliğini geliştirecek şekilde yüzey aktif maddeler kullanılır. Yapışma/Büyüme kısmi olarak ıslanan tanelerin ve daha büyük çekirdeklerin çeşitli tanelerin bütünü olan granülleri oluşturmak için birleşmeleri olarak tanımlanabilir. Çekirdeklenme tanelerin kendilerinden daha büyük boyuttaki damlaların aniden etrafını sarması sonucu oluşan ilk yapışmaya verilen addır. Yapışma çekirdeklenmeye nazaran iki granülün daha büyük bir granülü oluşturmak için bütünleşmesidir. Granüllerin büyümesi sürecinde yataktaki çalkalanmaya bağlı olarak sertleşme etkili olmaya başlar. Şayet taneler arasındaki bağlar zayıf ise dağılma meydana gelecektir[23].

Islatma sürecinde, katı parçacıkların normal şartlar altında bir araya gelmesi mümkün değildir. Emme katmanları bir şekilde moleküler boyuttaki Van der Waals

kuvvetlerinin artmasıyla dayanıklılığının artmasına yardımcı olurlar. Küçük miktarlardaki serbest su molekülleri parçacıklar arasındaki temas noktalarında sıvı köprülerinin oluşmasını sağlar. Nem oranının artmasıyla, sıvı köprüler tüm bağlantı noktalarında var olmaya başlar. Teorik olarak %100 en yüksek doyuma, topaklanmanın veya kütlenin içindeki boş yerlerin dolmasıyla ve konkav sütunun yüzeyde oluşmasıyla tamamlanır. Tam doymuşluk altında, yüzey gerilimi ile sıvı damlacıklar oluşur ve katı parçacıkları çevreler. Suyun varlığı ile meydana gelen katı parçacık kütlesi olarak tanımlanan bulamaç şekilsizdir. Parçacıkların temas noktalarında belirgin adhezyon kuvvetler veya köprüler oluşur. Bağ sayısı, belli bir topak yapısı için, her bir parçacığın temas noktası ve onu çevreleyen su köprüsüne sahip diğer yakın parçacıkların toplamının ortalamasıdır. Bu anlamda aglomere, çok ince parçacıkların moleküler güçle bir araya getirilerek bağlanan doğal topaklardır. Bu yapıdaki bağ noktalarında nemli topakların, çözünen malzemenin yeniden kristallenmesi veya dış basınç etkileri ile bağ noktaları arasındaki mesafenin azaltılması ve aglomerenin kurumması ile bağ noktaları arasında katı köprüler oluşur[23].

Partiküllerin ıslanabilmesi, flotasyon, aglomerasyon, katı-sıvı ayırımı ve tozun bastırılması gibi pek çok teknolojik prosesi etkileyen önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Islanma hızı,

$$L^2 = C * r * \gamma * \frac{\cos(\phi)}{2} * \eta \quad (3.4)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. C kılcallık sabiti, r kılcallık yarıçapı, γ sıvının yüzey gerilimi, ϕ temas açısı, η ise sıvının viskozitesidir. Katı üzerinde sıvı damlacığının oluşturduğu temas açısının ölçümüne dayanan yöntemden elde edilen "kritik ıslanma yüzey gerilimi, γ değeridir. Bu değer altındaki sıvı yüzey geriliminde ve bu değere sahip olan flotasyon ortamlarında mineral tamamıyla ıslanmak suretiyle yüzmeyecektir. Temas açısı oluşması ve ıslanmayı sağlamak için kritik ıslanma değeri yüzey geriliminden daha yüksek değerde olmalıdır [24].

Bağlayıcı-parçacık sisteminin temas açısı tek başına birincil termodinamik hesap olmayıp, birbirine uyumlu olan her fazın moleküler etkileşimin bir fonksiyonu olan tek ara yüzey enerjilerinin bir tepkisidir. Ara yüzey enerjisi dağılım ve kutuplaşma bileşimlerinden oluşup bu bileşenler ara yüzeyin kimyasal karakterini etkiler. Katı-

sıvı ara yüzey enerjisi kritik katı-yüzey enerjisi olarak da adlandırılabilir. Partiküllerin ıslanması aynı zamanda yüzey enerjileri ile bağlantılıdır. Islatma dinamiği küçük boyutlardaki tozlardan oluşan ilk çekirdek üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [16].

Bağlayıcı sıvının ilk dağılımı tane granüllerinin ya da çekirdeğin boyut dağılımı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olabilir. Sıvının taneciği ıslatmış olduğu fazda son boyut ve hızı da önemlidir. Yetersiz bir ıslatan sıvı granülleşemeyen taneciklerin toz olarak kalmasına sebep olacaktır. İlk olarak taneciğin üzerine düşen damlanın kuvveti göz önüne alınır. Toz kompakt üzerindeki damlanın temas açısı ölçümü ifade edilmektedir. Sıvının katıya olan afinitesinin ölçümü olan temas açısı Young-Dupre eşitliği ile hesaplanmaktadır:

$$\gamma^{sv} - \gamma^{sl} \geq \gamma^{lv} * \cos \theta \quad [23] \quad (3.5)$$

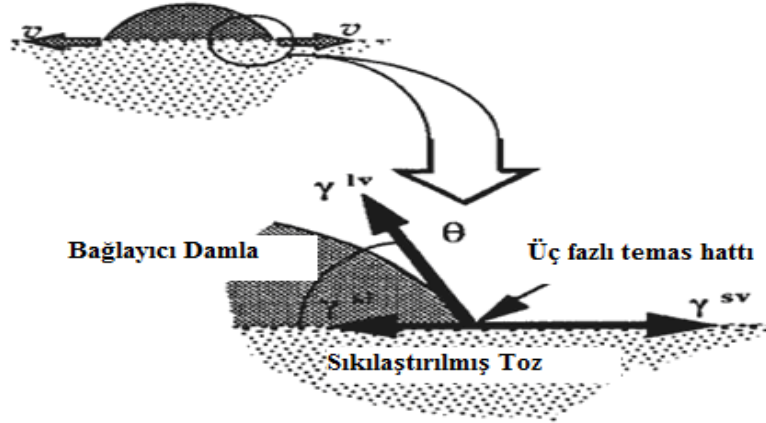
γ^{sv} : Katı-buhar ara yüzey enerjisi, γ^{sl} : katı –sıvı ara yüzey(ıslanma) enerjisi

γ^{lv} : sıvı-buhar ara yüzey enerjisi

Katı-buhar ara yüzey enerjisi katı-sıvı ara yüzey enerjisini aştığı zaman sıvı katıyı 90°'den düşük temas açısı ile ıslatır. Formül 3.5'te eşitliğin sağ tarafı ile ıslatma genliği kontrol edilir. Mükemmel bir ıslatma için temas açısının 0° olması gerekir. Bu durumda sıvı katı yüzey üzerine ince bir film halinde yayılır. Açının 180° olması durumu pratikte gözlenmez. Damla üzerine etki eden yerçekimi kuvveti damlayı katı yüzeyine çeker. Eğer açı 90°'den küçük ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı, 90°'den büyük ise ıslatmadığı söylenebilir. 20°'nin altında bir temas açısı güçlü bir ıslatma, 140°'den büyük açı ise güçlü bir ıslatmama özelliğini gösterir. Yüzey gerilimini veya ara yüzey enerjisini belirlemenin birçok yöntemi vardır. Bunlar sessil damla, Wilhelmy levhası, dinamik Wilhelmy, tek fiber Wilhelmy, Du Noüy halkası, asılı damla, maksimum kabarcık basıncı, damla ağırlığı ve kılcal yükselme yöntemleridir. Ancak bu yöntemlerden hangisinin tercih edileceği, yapılan ölçümlerin doğruluğu, uygulama kolaylığı ve ölçülen değerlerde düzeltmeler yapılabilme olanakları dikkate alınarak belirlenmektedir [23].

Kurumanın ıslanma ile eşzamanlı olarak oluştuğu düşünülürse, mevcut süreç değişkenlerinin beklenen etkiyi esasen değiştirebileceği gözden kaçırılmamalıdır.

Ayrıca eşzamanlı kuruma ıslatma dinamiklerinin boyuttan daha önemli olduğu anlamına gelmektedir [23].



Şekil 3.1 : Toz yüzey üzerinde temas açısı [23].

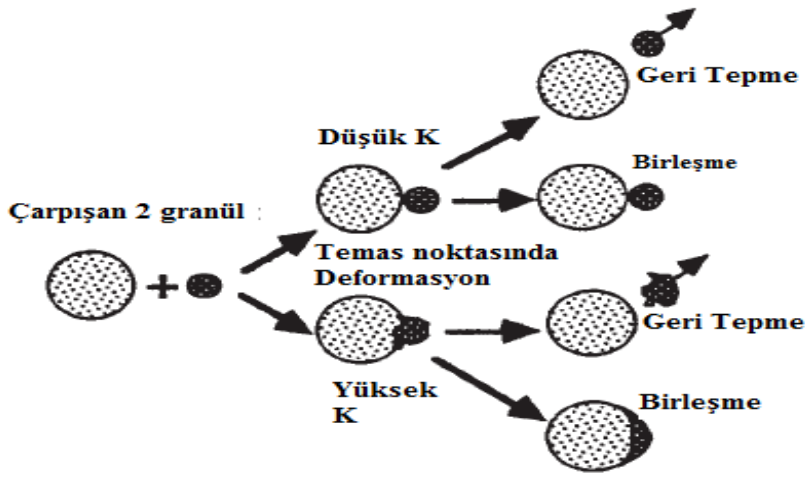
Yapışma gerilimi maksimum olmalıdır. Maksimum yapışma gerilimi temas açısının minimum edilmesi ve bağlayıcı çözeltisinin yüzey geriliminin arttırılması ile gerçekleşir. Adhezyon gerilimini etkileyen diğer değişkenler; kristallenme esnasında partikül formasyonu içindeki safsızlıkların ve partikül yapısının morfolojisi, granülleşme derecesi, safsızlıkların kaynağına ilaveten öğütme tekniği sayılabilir. Bağlayıcı viskozitesinin azalması bağlayıcının hem nüfuz hem de yayılım hızını arttırır. Bağlayıcı çözeltinin viskozitesi üzerinde ilk kontrol bağlayıcı konsantrasyonu ile ilgilidir [23].

Partiküller arasındaki büyük boşluklar bağlayıcının etki alanını genişletirken son genişliği küçültür. Damlanın homojen dağılımı ve püskürtme hızı ıslatma üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Damla boyutlarının küçük olması ıslanmanın kalitesini arttırır [23].

Büyüme fiziği ve temas mekaniği; granüllerin bağ kuvveti çalkalanma geriliminden kaynaklanan art arda parçalanma kuvvetlerine karşı direnç göstermeleri ile ilişkilidir. İşlemler esnasında granüllerin deformasyon kabiliyeti bağlanmayı veya temas alanını arttırır ve yayılan dağılma kuvvetleri dolayısı ile büyüme hızını arttırır [23].

Yapışma mekanizması beş ana gruptan oluşur. Boyut büyümede doğru aglomerasyon tekniği seçilirse bu mekanizmalardan birden fazlası etkili olabilir.

Katı köprüler; cevherlerin aglomerasyonu esnasında çözünmeyen partiküllerin kuruması sırasında oluşur.



Şekil 3.2 : Granüllerin birleşme/parçalanma mekanizması.

Sıvı bağlayıcılar; yüzeyler arası kuvvetler ve kılcal emiş gücü sayesinde kohezyonu meydana getirir. Sıvı ile ıslanan partiküllerin yapışması üç durumla tanımlanabilir. Pendular Durum'da küçük sıvı damlaları parçacık yüzeylerinde tutunurlar. Füniküler, sıvı miktarının artmasıyla damlaların birleşerek hava ile sürekli bir ağ oluşturduğu durumdur. Kapiller, aglomerelerin boşluk yüzeyleri tamamen dolduğu zaman ulaşılan durumdur. Yüksek vizkozite sınırında hareketsiz sıvı köprüleri oluşur. Burada adhezyon/kohezyon kuvvetlerinden faydalanılarak yapışma özelliği artar[23]. Moleküllerarası/Elektrostatik kuvvetler, malzeme köprüleri var olmadan çok küçük parçacıkların yapışmasını sağlar. Bu tür yapışma 1 mikrondan daha küçük partiküllerin aglomerasyonu için uygundur. Daha büyük parçacıklarda kısa menzilli kuvvetler partikül ağırlığını taşımasında güvenilir değildir ve basınç uygulanmadan adhezyon meydana gelmez.



Şekil 3.3 : Sıvı yapışma mekanizması durumları.

Mekanik bağ'da, çalkalanma esnasında özellikle lifli parçacıklarda oluşur. Bağlayıcı kuvvetler ile ortamdaki tüm aktif kuvvetlerin toplamı arasındaki oran;

$$T_a = \frac{\sum B_i(x)}{\sum F_{jy}(x)} > 1 \text{ adhezyonun gerçekleşmesi durumu} \quad (3.6)$$

Aglomerasyonda kontrollü ve istenen büyümenin sağlanabileceği metotlara ulaşabilmek için hem parçacık hareketinin hem de yapışma mekanizmasının oluşturulması ve irdelenmesi gerekmektedir. Katılar zaman geçtikçe çarpışma bölgesindeki çekim gücü yeteri kadar yüksekse değişik tipte ve ebatta partiküller çarpışarak bir araya gelir. Katı partiküller düzensiz stokastik hareket halinde tutulduğu müddetçe çarpışma ve birleşme meydana gelecektir. Buna ek olarak darbe ile büyüyen bağlayıcı kuvveti sistemdeki ayırıcı etkilere dayanacak güçtedir ve diğer bağlayıcı güçler yerini almadan zamanla yitirmez[23].

Büyümenin sağlanması için, birleşen partiküllerin tek kütlesi küçük ve yüzey büyüklüğüne eşit olmalıdır. Yüzey çapı 100-200 mikron arasında olmalı. Aglomerasyon gerçekleşmiyorsa sadece geçici bağlar meydana gelir. Partikül boyutları arzu edilenden daha büyükse istenilen inceliğe gelmesini sağlayan çarpışmalar ekonomik nitelikte olmaz[23].

Dağılma mekanizması; aşınma, erozyon ve yıpranma şeklinde mikro çatlaklığın yayılmasıyla tanımlanır.

Agglomerasyon Diskleri'de yerçekimi ve merkezkaç kuvvetleri arasındaki denge tarafından meydana gelen dönme hareketi ile partiküller hareketlendirilir. En sık kullanılanı tambur ve disklerdir. Katı ve sıvı etmenler diske sürekli ilave edilir. Diskte üretilen malzeme tabakası ile bu tabakanın kalınlığı kazıyıcı ile kontrol edilir. Diskin tipik işlem hacmi kritik hızın %50-70'i arasında, disk eğimi 45^0 - 55^0 arasındadır. Hız çok düşük ise kaymaya, çok yüksek ise püskürtücünün disk altında eşit olmayan yapılanmalara yol açar. Laboratuvar ortamlarında aynı disk çapı ve kritik hız oranı kullanılır. Yükseklik çapın %10-20'si kadardır. İşlem süresi disk eğiminin düşmesi, hızın ve nem oranının artması ile artar. Şarjın konumu ile püskürme nozülleri granülasyon hız dengesini kontrol etme parametreleridir[23].

Çizelge 3.5 : Islatmanın kontrolü [23].

Homojen Islatmayı Arttıran Değişkenlerin/ Malzemelerin Seçimi	Formül Değişikliğinde Değişkenleri Değiştirmede Kullanılan Yollar	Proses Değişikliğinde Değişkenleri Değiştirmede Kullanılan Yollar
Adhezyon gerilimini arttırmak Yüzey gerilimini arttırmak Temas açısını küçültmek	Adhezyon gerilimini arttırıp Marangoni etkilerini azaltma veya yüzey aktif madde konsantrasyonunu değiştirme. Islanabilir yüzey aktif maddelerle tozların kaplanması	Öğütmede safsızlık seviyesini kontrol etme kristal davranışını düzenleme Öğütmede yüzey pürüzlülüğünü azaltma
Bağlayıcı viskozitesini düşürmek	Bağlayıcının konsantrasyonunu düşürmek Bağlayıcıyı değiştirmek Kalınlaştırma yapan polimerleri ve seyrelticileri azaltmak	Eşzamanlı kuruma olmadan süreçlerin sıcaklığını arttırmak Sıvı artışı ile bağlayıcı konsantrasyonunun azaltarak eşzamanlı kuruma ile süreçlerin sıcaklığını düşürme
Sıvı giriş oranını arttırmak için boşluk boyutunu arttırmak Sıvı giriş genişliğini arttırmak için boşluk boyutunu düşürmek	Şarj malzemesinin düzgün boyut dağılımı	Öğütmeyi, parçacık boyut dağılımını ayarlamak uygun ise şarj oluşum durumlarını veya sınıflandırmayı değiştirmek
Püskürtme dağılımını düzenlemek	Bağlayıcı sıvının viskozitesini düşürmekle atomizasyonu geliştirmek	Püskürtme nozüllerini arttırarak birim zamanda birim kütlenin yataktaki ıslanma alanını arttırma, püskürtme oranını azaltma, hava basıncını veya iki sıvı nozülünün akış oranını arttırma
Katı karışımını arttırma	Şarjın toz akışkanlığını arttırma	Çalkalanma yoğunluk hızını arttırma,
Nem oluşumu kaybını minimize etme	Süreç sınırlarına uygun bir şekilde yapıştırma özelliğini gösteren formülasyonlardan sakınmak	Nozül damlaması ve kekleşmeyi engellemek için püskürtme nozüllerini oluşturmak.



Şekil 3.4 : Peletleme diski ve şarj hareketi.

Tambur eğimli silindir, ucu açık veya halka şeklinde kalan yüzüklerle tutturulmuştur. Eğim 0-10 derece arasındadır. Belli boyut altında olanların sisteme geri dönüşünün çok olduğu sistemlerdir. Geri dönüş oranı 2:1-5:1 arasındadır.

Granülasyon Hız Süreci ile İşlem Değişkenlerinin Etkisi;

1. Granüller ıslak kalarak, deforme olup sertleşebilirler. Granülün davranışı oluş sürecine bağlı bir fonksiyondur.
2. Geniş-dar boyutlu dağılımlarda farklı granülasyon davranışı gözlenir.
3. Büyüme mekanizmaları arasında karmaşık rekabet vardır.

Sertleşme: Granülün yoğunluğu ve boşluğu durumuna doğrudan bağlıdır. Sertleşme enerjisi ile granülün deformasyona dayanıklılığı arasındaki denge sertleşmenin hızını ve derecesini belirler. İşlem süresini arttırmak sertleşmenin derecesini de artacaktır. İşlem zamanı yatak derinliği arttırılarak da arttırılabilir. Büyüme hızı sıvı oranının artmasıyla yükselir. Düşük viskoziteye sahip bağlayıcılarda sertlik, akışkanlığın artmasıyla artarken, yüksek viskoziteye sahip bağlayıcılarda akışkanlığın artmasıyla azalır. Düşük viskoziteye sahip sıvılarda granül nem oranına çok yakın olduğunda granülleşme oluşmaya başlar[23].

Aglomerasyon, tek partiküllerin birbirine veya katı yüzeylere yapışması, yüzeye bağlı adhezyon kuvvetleri ve hacme dayanan ayrıştırma arasındaki ilişkisi yoluyla kontrol edilir. Sistemdeki tüm ayrıştırma kuvvetlerinin parçacıkların bağlantısında rol oynayan çekme kuvvetlerinden daha düşük olmasıdır. Tüm aglomereler için en önemli olan özellik dayanıklılıktır. Tüm gerilme durumlarında hatalar en yüksek

gerilme kuvveti altında meydana gelmektedir. Bu nedenle gerilme kuvveti ve dayanım aralarında teorik hesaplamalar ve modeller yolu ile benzerlik kurulabilir. Aglomerasyon mekanizmaları üç modelle açıklanabilir:

- 1- Aglomere içindeki toplam boşluk hacmi dayanımı sağlayan gücü ileten bir madde ile doldurulur.
- 2- Aglomerenin boşluk hacmi sıvı ile doldurulur.
- 3- Yapışma kuvvetleri aglomerenin oluşumunu sağlayan birincil parçacıkların temas noktalarında iletilir.
- 4- Aglomerenin boşluk hacmi gerilme-iletim maddesi ile doldurulduğunda; yani kuvvetli bir yapışkan kullanıldığında üç dayanma bileşeni aglomere dayanıklılığını ortaya koyar.
 - a) Boşluk Hacmi Dayanımı, yapışkan maddenin gerilme kuvvetidir.
 - b) Çekirdek Sınır Dayanımı, bağlayıcı ile parçacık arasında aglomerenin oluşmasını sağlayan adhezyon kuvvetlerinin neden olduğu gerilme kuvvetidir.
 - c) Aglomereyi oluşturan katı parçacıkların gerilme kuvveti

Katıyı ıslatan sıvının aglomere içinde tüm boşluğu yüzey üzerindeki boşluk bitimlerinde iç bükey bağlarla doldurduğu düşünülürse, negatif kapiller basıncı meydana gelecektir. Yüzey üzerindeki kuvvetler kapiller basınca göre hesaplanılamayacak derecede küçük olup, aglomerenin gerilme kuvveti kapiler basınca göre hesaplanır[23].

Mükemmel ıslatan sıvı ile dolan aglomerelerin maksimum gerilme kuvveti aglomerenin porozitesine bağlıdır. Şimdiye kadar adhezyon kuvvetleri ile ilgili yapılan çalışmalar basit olarak temas noktaları üzerinde yoğunlaşmıştır birçok farklı eş şekiller mümkün olup en basit model sıklıkla kullanılmıştır. Eş parçacıkların şekilleri birbirinden farklı olabilir. Bu nedenle şekilsiz yüzeylerdeki temas noktası konusunda bilgi mevcut değildir. Katı köprülerle meydana gelen aglomerenin dayanımının hesaplanmasında içindeki katı yapışkan maddenin tüm temas noktalarında düzgün olarak dağıldığını, bu nedenle sabit dayanıklı köprü olduğu düşünülebilir. Buna ek olarak hatanın sadece katı köprüde olduğu düşünülürse partikülde meydana gelen adhezyonun bağlayıcıdan daha yüksek olduğu hesaplanabilir[23].

Parçacık Boyutu; çekme ve emme kuvvetleri toz partiküllerinin boyutlarından genel olarak bağımsız olup tek tek partiküller arasındaki yüzey alanı tüm yapışma mekanizmaları etkili olduğunda küçülür, kütle adhezyona meydan okuyan kuvvetleri ortaya çıkaran bazı durumlar bağların kopmasına sebep olabilir. Bu nedenle, nanometre boyutundaki parçacık bünyesinde adhezyon kuvvetleri baskın olur, birbiriyle çok yakınlaşarak temas eden parçacıklar yapışır. Bu da aglomerede kimi zaman kütle kaybına sebep olabilir.

Tüm yapışma mekanizmaları yüzeylerde veya ara yüzeylerdeki moleküler etkileşimlere dayanırken bu noktadaki yapı ve mesafe tozların aglomerasyonunda büyük önem taşır.

Çok ince parçacıklar aglomere boyutlarının büyümesine neden olur. Yapıştırıcı bir sıvı içinde askılanan ince parçacıklar kuruma esnasında moleküler kuvvetlerin etkisiyle temas noktalarındaki sıvı köprüler içinde katı köprüler oluşturarak çökelirler. Kuru ve ince parçacıklar, daha büyük parçacıklar arasındaki uzaklığın azalması ve çekme kuvvetlerinin artması ile yüksek yüzey enerjisiyle boşlukları doldurabilir[23].

Gözeneklilik ve Yoğunluk Ölçümü: Üç önemli granül/yığın yoğunluğu mevcuttur. Kütlenin yoğunluğu ρ_b aglomerenin görünen yoğunluğu ρ_g ve katının gerçek yoğunluğu ρ_s . Aglomereler arası gözeneklilik ε_b ve aglomere içi porozite ε_g 'dir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$\varepsilon_b = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right) \quad \varepsilon_g = 1 - \left(\frac{\rho_g}{\rho_s} \right) \quad [23] \quad (3.7)$$

Tabletleme Hızı Süreci: Tabletleme tekniklerinin verimi, tanelerin gerilimi düzgün olarak iletilebilmesi, uygulanan gerilim ve sıkılaşma arasındaki ilişki ile nihai sıkıştırılmış tanenin sıkılaşma ve dayanıklılık özellikleri tarafından kontrol altında tutulur. Tabletleme ile gerilim iletimi arasındaki ilişki Toz Mekaniği'nin ana çalışma konusudur.

Proses ve Nihai Ürünün Formülasyonu: Aglomere edilmiş malzemenin nihai kullanım özellikleri aglomerenin boyutu ve porozitesine bağlıdır. Arzu edilen ürün kalitesine ulaşmada boyut ve porozitenin proses esnasında veya malzemede meydana gelen değişiklikten etkilendiği söylenebilir[23].

Her iki değişiklik nihai ürünün kalitesini geliştirmek için kullanılmaktadır. Aglomerasyon tekniğinin seçimi, kullanılan karıştırıcının şeklini belirlerken; malzeme değişkenleri, bileşenlerin seçimi veya ürün formülasyonu olarak açıklanır. İkisi birlikte hareket mekanizması ile ıslatma, büyüme, sertleşme, aşınma ve toz akışının hız sabitlerini belirler[23].

3.2.1 Bağlayıcılar

İstenilen aglomere ürünlerin elde edilmesi için bazen ihtiyaç duyulan dayanıklılığa sahip ürün elde etmek için malzemeye ekonomik olmayan yöntem uygulanması gerekebilir. Öğütme yapılması moleküler bağın güçlü olması veya yeniden kristallenmede ihtiyaç duyulan çözünmenin geręekleşmesi için yüksek sıcaklıklarda ısıtılması gibi işlemler ekonomik işleme engel olan aynı zamanda pahalı olan yöntemlerdir.

Bağlayıcı maddeler 2 ana grupta toplanabilir:

- İnorganik kimyasal maddeler,
- Organik maddeler [25]

İnorganik bağlayıcıların tersine, organik bağlayıcıların içinde bulunan bazı maddeler, peletleme işleminin ısısal bölümlerinde yok olmakta; ürün peletlerin kimyasal yapısında bulunmamaktadır.

3.2.1.1 Melas

Bağlayıcıların avantajından yararlanabilmek için peletleme de bentonitin yerine kullanılabilecek daha uygun bir bağlayıcı madde arayışı içine girilmiş ve daha düşük maliyetli selüloz özlü polimerler geliştirilmiştir.

Kimya literatüründe melas; şeker üretiminde, teknik ve ekonomik şartlar altında şuruplardan maksimum kristal şeker alındıktan sonra geriye kalan ana şuruptur[26]. şekerin sürekli kristalizasyonu sonucu elde edilen organik maddedir. Başlıca fermantasyon teknolojisinde en önemli hammaddelerden biri olarak kullanılmasının yanında, üre gibi azotlu bileşiklerle karıştırılarak hayvan yemi olarak da değerlendirilmektedir. Ayrıca melasın içerdii şekerin kimyasal yoldan ya da iyon değişimi yoluyla kristalleştirilip kazanılması yararlı olmakta ve ticari olarak uygulanmaktadır[26].

Şeker fabrikalarında şeker pancarından, kristal şeker elde edilirken, hasat şekli, depolama şartları ve şeker elde etme yöntemine bağlı olarak kristallendirilemeyen en son şurup şeklinde yaklaşık %4 oranında melas kalır[26].

Melasın bileşimi; inorganik maddeler, su, şeker ve şeker dışı organik maddelerden oluşan kompleks bir karışımdır. Melas, ortalama %75-80 kuru madde ve bu kuru maddenin %48-52'si toplam şeker ve %25-28'i şeker dışı maddelerden oluşur. Azot maddeleri fermentasyonu uyarırken, eser elementlerin toksik miktarları baskılayıcıdır.

Çizelge 3.6 : Melasın kimyasal kompozisyonu [27].

Kompozisyon	Ağırlıkça %
Protein *	0,09
Kuru madde miktarı	72,0
Kalsiyum	0,9
Fosfor	0,1
Potasyum	2,5
Su	20
Azot	2,5



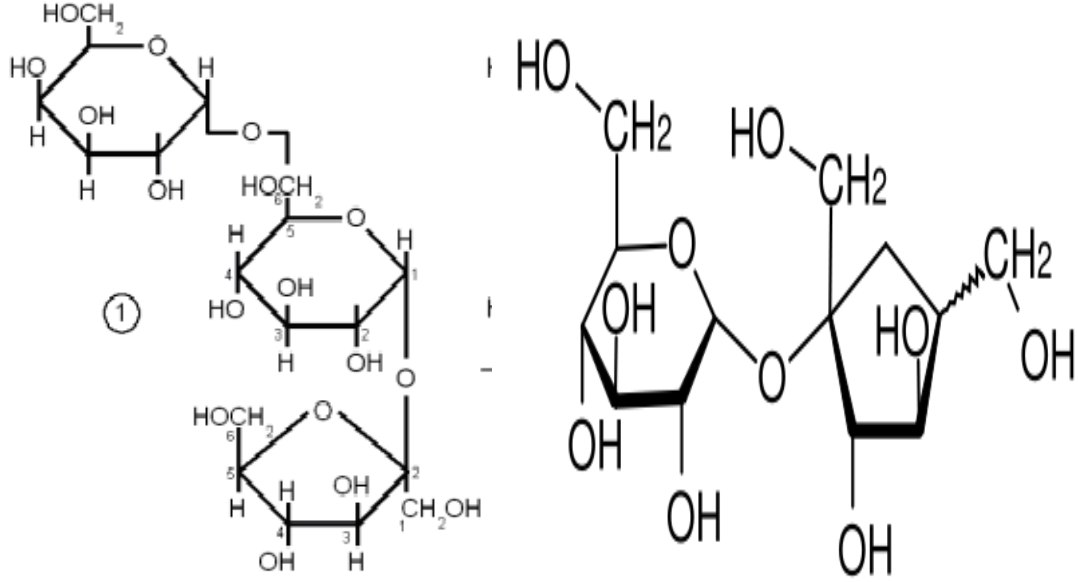
(a)



(b)

Şekil 3.5 : Melasın a) Sıvı b) Reçine Görüntüsü [27].

Şeker pancarı melasının yapısında %51 oranında sakkaroz, %1 oranında invert ve %1 oranında rafinoz, %19 oranında da şeker olmayan reçineli maddeler mevcuttur. Rafinoz alkole dönüşmesi zor reçine tipidir. Ancak şeker üreticileri için şeker terimi sakkaroz için kullanılmaktadır. Ticari kullanımlı melas %20 su içermektedir.



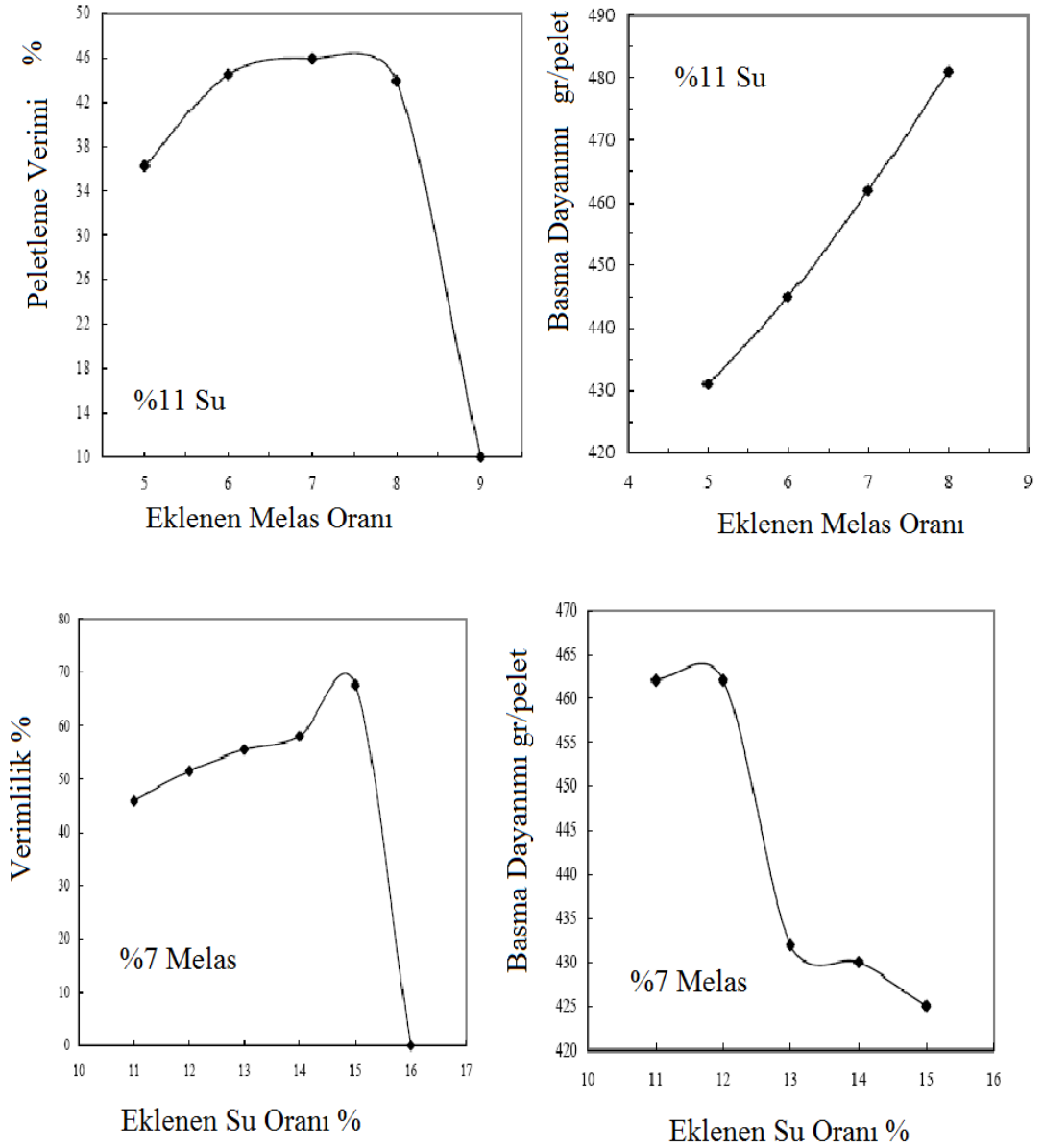
Şekil 3.6 : Rafinoz ve sakkaroz.

Karbon oranı 1,6-5 g/l arasında değişir. Melasın içerdiği şekerin ve diğer katı maddelerin çözünürlüğünü arttırmak için seyreltmek gerekmektedir. Bunun için de Briks faktörü kullanır. İdeal Briks değeri 76,3'tür[28].

Melas yapısı itibariyle sıcak ve oksijenli ortamlarda biyolojik değişime (bozunmaya) uğrayarak birkaç gün içinde alkole dönüşebilirler. Motorlu taşıtlarda alkolün petrol ürünlerine katkı olarak veya tümüyle onların yerine kullanılabilmesinin gerçekleşmiş olması, gelişmekte olan ülkelerin ekonomilerini düzeltmeleri açısından önemli bir imkanın doğmasını sağlamıştır[26].

Yerli kaynaklara dayalı enerji üretimi bakımından ülkemizde bugün için en bol ve en ucuz alkol hammaddesi olan melas önemli bir potansiyel göstermektedir. Şeker endüstrisi yan ürünü olan melas ortalama üretim miktarı 400-500 bin ton/yıl'dır [27].

Demirli malzemeye %7 oranında melas ve %11 oranında suyun eklenmesiyle peletler üretildiği, %15'e kadar su ilavesiyle pelet üretim veriminin arttığı ancak elde edilen ürünlerin dayanıklılığının azaldığı yönünde bazı çalışmalar mevcuttur[29].



Şekil 3.7 : Melas ile peletlemede ilave edilen su ve melas oranına bağlı olarak değişen peletleme verimi ve dayanıklılık [29].

3.2.1.2 Bentonit

Dünyada gerek bulunabilirliği, gerekse ucuz olması nedeni ile bağlayıcı olarak bentonit kullanımı çok yaygındır. Ana minerali olan montmorillonit $(Al, Mg)_2(OH)_2(Si, Al)_4O_{10} \cdot nH_2O$ ince tanelidir. Özgül yüzey alanı $10.000 \text{ cm}^2/\text{gr}$ 'a kadar çıkar. Doğal bentonit, herbiri 20 Å kalınlığında olan 15 - 20 tabakadan oluşmuştur. Bu ince tabakalar birbirleri üzerinde kayabilirler ve aralarına su alabilirler. Tabakalar arasına alınan su bentonitin şişmesine neden olur[25].

3.3 Metalik Demir Üretimi

İndirgenabilirlik kullanılan demir oksitin indirgeyici gazlarla yapısındaki oksijeninin giderilerek metalik demire dönüşebilmesi özelliğidir. Fırına redüksiyonu kolay olan malzeme alınır. Redüksiyon esnasında bozunma beklenir. Mineraller ve aglomereler arasında redüklenme eğilimi sırası ile a) limonit ve götit b) hematit (parça cevher) c) pelet d) sinter e) manyetit olarak gösterilebilir[30]. Taneciklerin porozitesi, yoğunluğu ve boyut ve boyut dağılımı ile karışımların kristal yapıları ve kompozisyonu indirgenabilirliğin bir fonksiyonudur[31]. Tanecik boyutunun redüksiyona etkisi sıcaklıkla birlikte değişmektedir ve 1300⁰C'nin üzerinde tanecik boyutunun etkisi ihmal edilebilir boyuttur [32].

3.3.1 MetalurjikYapı

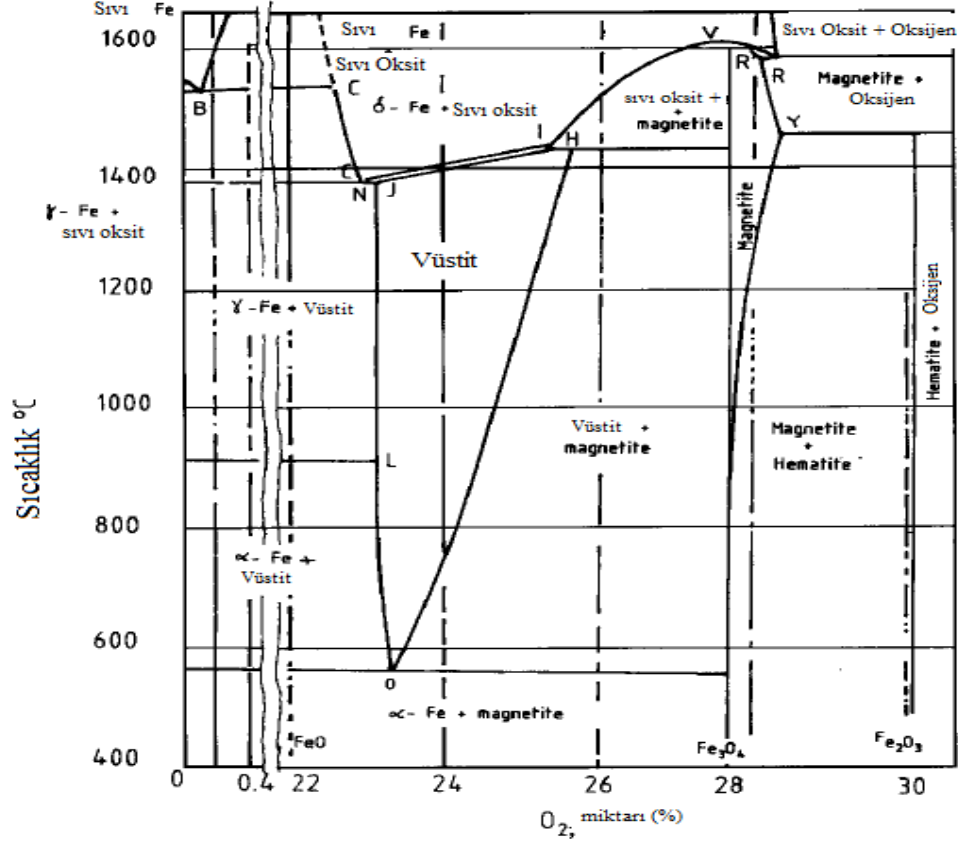
Demir cevherlerinin metalik demire dönüştürülmek suretiyle indirgenmesi teknolojik olarak gaz-katı reaksiyonlarına dayanmaktadır. Günümüzde cevherden demir üretmek için daha çok yüksek fırınlar kullanılmaktadır. Ancak bunun yanı sıra doğrudan indirgeme prosesleri de önemli bir yer kazanmıştır. Demir oksitlerin indirgenmesi dört adımdan meydana gelmektedir.

- a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
- b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ (570⁰C'nin altında)
- c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$
- d) $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$

Manyetit doğrudan veya vüstitte indirgenmek suretiyle demire indirgenmesi sıcaklık parametresine bağlıdır. Çünkü vüstit içinde katının hava ile teması ve sıcaklığa bağlı olarak %23-25 oksijen barındıran, stokiometrik olarak hesaba katılmayan bileşiktir. Kübik kafes sisteminde kristalleşen vüstitte oksijen alt kafesi tamamen dolu olmasına rağmen demir alt kafesinde bazı kafes noktaları boştur. $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ formülündeki y, elverişli demir kafesi noktalarının sayısına göre, boş demir iyonu kafes noktalarının oranını temsil eder. Vüstitin kompozisyonu, demirin aktivitesi veya gaz fazdaki O_2 'nin kısmi basıncıyla değişir[33].

Hematitten, metalik demire dönüşme adımları kristal yapıdaki değişimlerle ilgilidir. Hematit hekzagonal sıkı paket, manyetit ve vüstit yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahiptir. Hematit romboedral ve spinel kafes olarak 2 latis yapısına sahiptir. Spinel kafes yapısı kararsız bir yapı olup 400⁰C'nin altında manyetit oksidasyonu

sonucu oluşur[34]. Manyetite benzeyen gama hematit olup 400°C üzerindeki sıcaklıklarda alfa hematite dönüşmektedir[33].



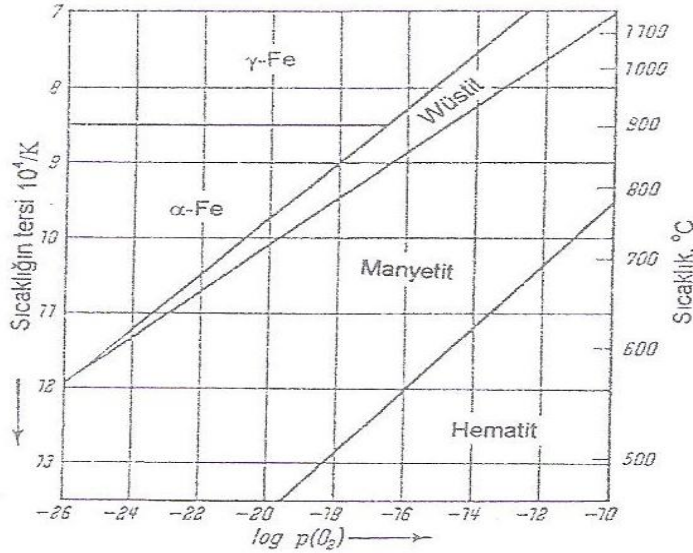
Şekil 3.8 : Fe-O faz diyagramı [34].

İkincil manyetit hematitin indirgenmesi, ikincil hematit, manyetit konsantrenin oksidasyonu ile meydana gelmektedir. İkincil hematitn oluşumu vüstit içeriğini düşürmektedir. Birincil hematite göre daha düşük sıcaklıkta kristal bağlar kurarak aglomerelerin dayanımını arttırmaktadır[35]. İkincil manyetitlerin oksitlenerek gama daha sonra alfa hematite dönüşmesi sıcaklığa bağlıdır. Birincil manyetite göre daha kararsız yapıda olup sıcaklık değişimlerinden daha kolay etkilenmektedir[36].

Vüstitin yoğunluğu artan boşluk içeriği ile 5,728 g/cm³'ten 5,613 g/cm³'e düşer. 570°C'de Fe/Fe_(1-y)O ile Fe_(1-y)O/Fe₃O₄ denge eğrileri kesişir. Vüstit 570°C altında kararsız bir yapıya sahip olduğundan bu sıcaklığın hemen altında manyetit demire indirgenir[33].

Vüstit, içinde %23,1-25,6 arasında oksijen barındıran demirin oksitli bileşiğidir. Fe/O teoride 1 olup kristal haldeki demir kafesinde iyon boşlukları yer aldığından pratikte bu değere ulaşamaz. Bu boşluklar demir iyonlarının kafes boyunca istediği şekilde hareket imanı sağlamaktadır[33].

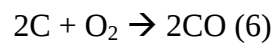
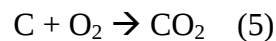
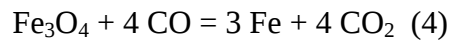
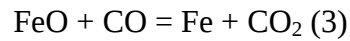
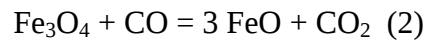
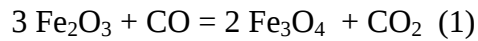
Boşluk arttıkça yoğunluk düştüğünden 570°C altında demir ve manyetite ayrıışmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kararlı hale gelmektedir. Manyetit spinel yapıda kristalleşir. Manyetitin oksitlenmesiyle iki farklı yapıda hematit oluşmaktadır. Alfa hematitin indirgenmesi esnasında daha büyük gözenekli demir ve demir oksit ürünleri elde edilmektedir[33].

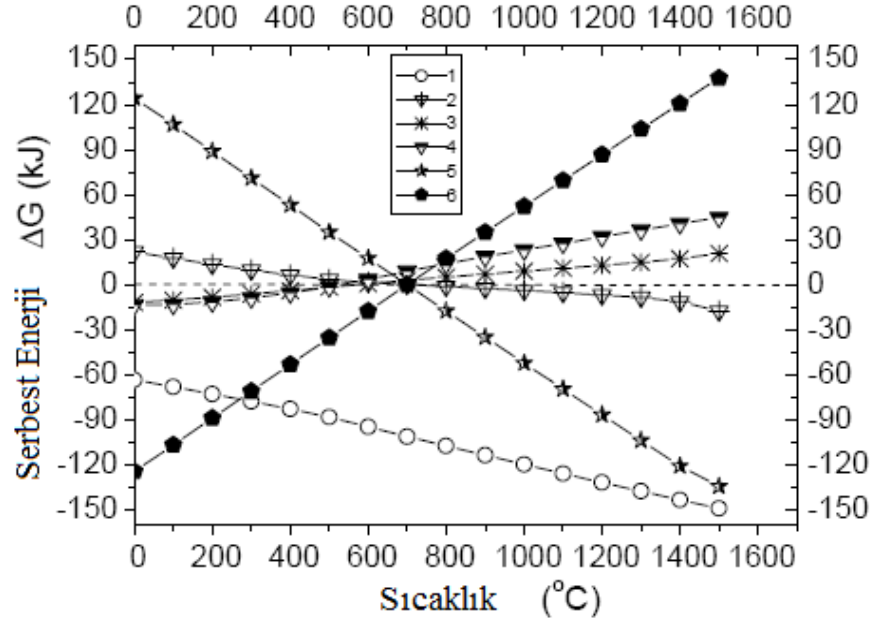


Şekil 3.9 : Demir, vüstit, manyetit ve hematitin kararlı olduğu bölgeler [33].

Hematitin manyetite dönüşmesi geriye dönülemez tek yönlü reaksiyon olmakla birlikte manyetit ile vüstit arasındaki reaksiyonlar çift yönlüdür. Düşük sıcaklıklarda karbon dioksit gazı oluşur. Yüksek sıcaklıklarda karbon monoksit gazı meydana gelmektedir.

Karbon monoksit ve karbondioksit gazlarının oluşumu egzotermiktir. Sıcaklığın artması ile karbon monoksit gazı oluşumu kolaylaşır. Yüksek sıcaklıklarda CO kararlılığı artar. Dolayısıyla indirgeme bu sıcaklıklarda daha da yüksek olacaktır.





Şekil 3.10 : Reaksiyonların serbest enerjisi [37].

Şekil 3.10 cevherden metalik demire dönüşüm reaksiyonlarının sıcaklığın artışıyla serbest enerjilerinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. Yedinci denklemin gerçekleşebilmesi için kömür içerisindeki karbonun iyon haline geçmesi gerekmektedir.

Karbon monoksit oluşum reaksiyonu Boudouard olarak bilinir. Denge sabiti

$K_p = P_{2CO}/P_{CO_2} \cdot a_c$ şeklindedir. $a_c=1$ alınırsa formül P_{2CO}/P_{CO_2} haline dönüşecektir.

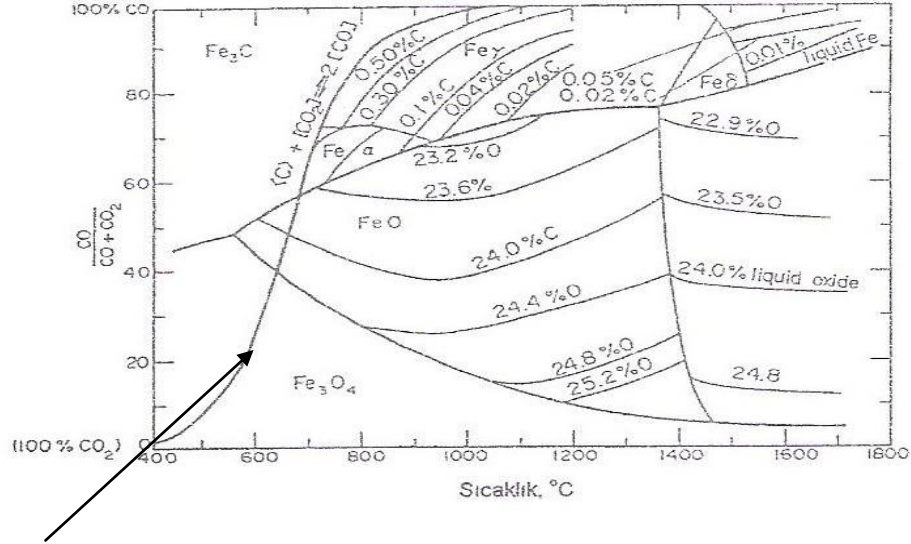
Denge durumunda C ile dengede olan CO ve CO₂'nin kısmi basınçları verilen bir sıcaklık ve toplam basınçla hesaplanabilir. Verilen bir sıcaklık için CO-CO₂ karışımındaki CO kısmi basıncı eğri değerinden farklı ise sistem dengeye ulaşana dek reaksiyon olacaktır.

Eğri altında kalan gaz karışımı daha fazla karbondioksit, üstünde kalan daha fazla karbon monoksit taşır. Sabit basınç ve sıcaklık altında gazların kısmi basınçları;

$$\Delta G = \frac{-RT \ln P_{CO}}{P_{C_2}} \quad P = P_{CO} + P_{CO_2} \quad (3.8)$$

Karbon monoksit ile olan indirgeme eş ısıya (oksijen giderimi 5 kcal/gr-atom'dan daha az bir reaksiyon ısisına sahip olma ısisı) yakındır. Sadece hematitin manyetite dönüşme ısisı egzotermik olduğundan 1000⁰C'de 12 kcal/gr-atom üzerinde bir ısı

yayar. Manyetitin vüstite hidrojenle indirgeme değeri endüstriyel tesislerde 11 kcal/gr-atom oksijen olarak hesaplanmıştır[38].



Boudouard Diyagramı

Şekil 3.11 : Bauer-Glaessner diyagramı [33].

Porozlu olmayan bir oksidin indirgenmesiyle oluşan porozite

$$\varepsilon = 1 - N \left(\frac{\rho_o}{\rho_p} \right) \quad [38] \quad (3.9)$$

formülü ile hesaplanabilir. N bir mol oksidin indirgenmesiyle oluşan katı ürünün mol sayısı, ρ_o ve ρ_p oksitin ve ürünün boşluksuz gerçek molar yoğunluklarıdır. Bu hesap reaksiyon esnasında şişme veya kabarma olmadığını varsaymaktadır. Ancak normal koşullarda demir oksitlerin indirgenmesi esnasında kabarma olmaktadır[38].

Kompozit peletlerde reaksiyon ısısı fırının ısıtılma hızıyla dengeli halde olursa pelet sıcaklığı sabit tutulabilir. Isı transfer hızı kimyasal reaksiyondan daha hızlıdır. Peletin sıcaklığı hızlı bir şekilde artarak ergimenin başlamasına neden olmaktadır[38].

Demir oksit indirgenme kinetiği ile ilgili araştırmalar sıcaklık ve gaz etmenlerinin, kısmi basınç ve parçacık boyutu gibi parametrelerinin etkisini ölçmeye yöneliktir[38].

İndirgeme esnasındaki çoklu reaksiyonlar düşük porozite sebebiyle peletin dar bölgesinde gerçekleşir. Bu durum hematitin manyetite, manyetitin vüstite dönüşme

reaksiyonlarında ara yüzey oluşumunun vüstitin demire dönüşme reaksiyonundaki ara yüzey oluşumundan daha kolay olduğunu göstermektedir. %30 porozlu 18 m²/g-mol boşluk yüzey alanına sahip hematit peletlerin belli bir sıcaklık ve boyut aralığında yapılmış olan deneylerde yüksek sıcaklıklarda indirgenme süresinin daha kısa olduğunu göstermektedir[39].

Demir oksitlerin redüksiyonu bir seri yardımcı proseslerin gerçekleşmesiyle oluşur. Bu prosesler şu şekilde gerçekleşir:

1. Redükleyici gaz cevher parçaları arasındaki makro boşluklardan akarak cevher parçalarını çevreleyen bir sınır tabakası oluşturur.

a) Redüksiyon gazının taşınmasıyla sınır tabakası boyunca oksit ve gaz faz arasında madde değişimi olur.

b) Redüksiyonun ilerlemesiyle redükleyici gaz, cevher parçasının ya da cevher parçası üzerindeki reaksiyon ürünlerinin makro ya da mikro gözeneklerinden yayılır.

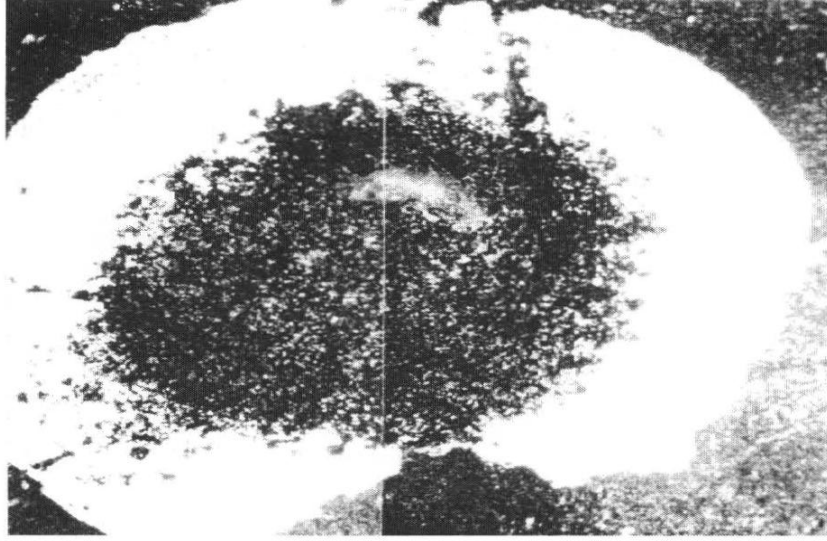
c) Oksit ve gaz faz arasındaki ara yüzeyde kimyasal reaksiyon meydana gelir. Kademeleri i-Redükleyici gazın adsorpsiyonu ii- Oksit kafesinden oksijenin ayrılması iii- Reaksiyon ürünlerinin (manyetit, vüstit veya demir) çekirdeklerinin oluşumu ve gelişimi iv-Reaksiyon ürünü gazların ayrışması ile oluşan ürünlerin ara yüzeyden taşınması[23]. Hız eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^3 = kt \quad (3.10)$$

Redükleyici gazın akışı yönünde ürünler uzaklaşır. Demir oksitlerin redüksiyonunda reaksiyon ara yüzeyi belirgin olarak görülür. Redüksiyon ilerledikçe ara yüzey dış yüzeyden merkeze doğru ilerleyerek ve redüklenmiş ve redüklenmemiş kısımlar arasında belirgin bir sınır oluşturur. İç indirgeme fazla olduğundan ara yüzey sınırları daha zor tespit edilir. Bu süreç, “Topokimyasal Model” olarak tanımlanır[38]. Hız eşitlikleri: a) Jander eşitliği: b) Crank- Ginstling – Brounshtein eşitliği:

$$a) \quad \left(1 - \sqrt[3]{1 - R}\right)^2 = kt \quad (3.11)$$

$$b) \quad 1 - \frac{2}{3}R \left(1 - R\right)^{2/3} = kt \quad (3.12)$$



Şekil 3.12: Topokimyasal model[26].

Üç limitli hız kontrol süreci mevcuttur:

- Oksitli partiküller içerisinde iç indirgeme ile plaka şeklinde metalik demir oluşumu konsantrasyon cevherde meydana gelir. Redüklenen kütle hacmi yani hız parçasının redüklenme hızından bağımsızdır. Reaksiyonun hızı;

$$1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 = kt \quad (3.13)$$

formülü ile hesaplanır.

- Redüksiyonun erken safhalarında sürekli gaz difüzyonu sebebiyle porozlu demir katmanı çok ince olup, redüksiyonun iç hızı i) oksidin boşluk ağzındaki gaz difüzyonu ve ii) vüstitin boşluk duvarlarındaki reaksiyonu ile birlikte kontrol edilir.
- Boşluklu demir katmanı yeterli derecede kalın olunca, redüksiyon hızı gaz difüzyonu(Hidrojen-Su Buharı/Karbondioksit-Karbon monoksit) ile kontrol edilir. Hız eşitliği aşağıdaki şekilde formüllendirilir:

$$\left[3 - 2F - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} \right] = Y = \frac{D_e}{\rho r^2} \left(\frac{(p_i - p_{i_{eq}})}{RT} \right) * t + C \quad [38] \quad (3.14)$$

p_i : Hidrojen veya karbon monoksit basıncı; $p_{i_{eq}}$: demir-vüstit dengesi

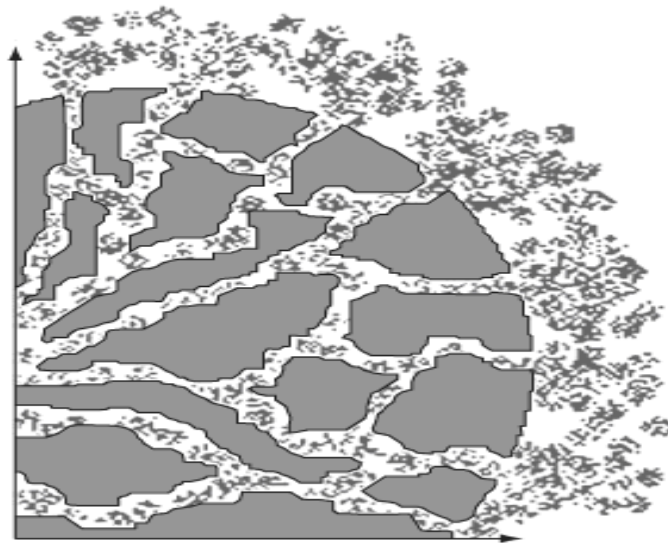
C: Sınırlandırılan olayın sınır koşullarından ayrılan ilk zamanı hesaba katan negatif sabit F: Eksilen oksijen miktarı

Yüksek sıcaklıklarda, yüksek oksitli peletlerde gaz akışı az olduğundan redüksiyon hızı daha çok pelet yüzeyinde ara yüzey katmanı içindeki yığın transferi ile kontrol edilir. Bu sınırlandırılan şartlarla hız, parçacık yarıçapının karesi ile ters orantılıdır. 1 mm üzerinde çapı olan peletlerde redüksiyon, denge haline uygun olarak dış yüzey ile sınırlıdır.

İndirgenen boşluklu demir katmanı kalınlığı 1mm olduğunda redüksiyonun sonraki hızı boşluklu demir katmanındaki gaz yayılımı ile kontrol edilir. Redüksiyon oranı %99 olduğunda veriler doğrusaldır[38].

Karbonun birçok formu porozlu olmakla birlikte karbonun gazlaşma hızı, boşluk yapısına, iç por yüzey alanına, porlar içindeki gaz geçirgenliğine ve partikül boyutuna göre kararlı olarak etkilenmektedir[38].

Kompozit peletlerin 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[5].



Şekil 3.13 : Kompozit peletlerde redüksiyon.

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[5].

3.3.2 İndirgeyiciler

3.3.2.1 Kömür

Fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz) içinde kömür dünyada en çok ve yaygın biçimde bulunan enerji kaynağıdır. Mevcut madencilik teknolojisi ile dünyada 1 trilyon ton kömür ekonomik olarak üretilecek seviyededir[40].

Kömür yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar haline uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir. Kömür organik olgunluğuna göre tiplere ayrılır[40].

Çizelge 3.7 : Kömür çeşitleri [40].

Enerji/Nem Miktarı	Yüksek Nem		Nemi Düşük		
Enerjisi Yüksek	-		Taş Kömürü (%50)		
	Düşük Kalorili Kömürler		Bitümlü (%49)		
Enerji Düşük	Alt Bitümlü (%19)	Linyit (%31)	Antrasit (%1) (Dumansız Yakıt)	Metalurjik (Koklaşabilir)	Termal (Elektrik Enerjisi)

Kömürün bugünkü kullanım oranı baz alındığında ise, 216 yıllık bir ömrü vardır. Bugün gelişmiş ülkelerin enerji üretiminin kaynağında, kömür bulunmaktadır. Katı redükleyici kullanılarak sünger demir üretimi prosesinin en büyük avantajı düşük kaliteli kömürlerin redükleme aracı ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmesidir.

Kömür reaktivitesinin yüksek olması daha düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlar ve fırının verimini artırır. Kömürdeki kül miktarının düşük olması istenmektedir. Genellikle kül miktarı %25 değerini geçmemelidir. Kül fırında yer kaplayan, ancak reaksiyona katkıda bulunmayan bir malzemedir. Kül içeriğinin yüksek olması fırın çalışma haznesini azaltmakta ve sünger demirde istenmeyen safsızlıkların oluşmasına yol açabilmektedir. Sabit karbon, kül içeriği, kükürt, uçucu madde vb. gibi kimyasal özelliklerinin yanı sıra kömür kalitesinin belirlenmesindeki önemli özellikler kömür reaktivitesi ve kül yumuşama sıcaklığıdır[41].

Kömür, ülkemizin sahip olduğu önemli doğal kaynaklardan biridir. Türkiye’de yoğun olarak bulunan kömür cinsi Linyit olup kok ve diğer bitümlü kömürlere oranla enerjisi çok düşüktür. Türkiye’de halen görünür 7 milyar ton, mümkün ve muhtemel 1,2 milyar ton olmak üzere yaklaşık 8,2 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Bu rezervler dünya genelinin % 2’sini oluşturmaktadır. Dünya linyit üretiminin ise % 8’i Türkiye’de yapılmaktadır[41].

Çok genel bir değerlendirme yapıldığında, linyit rezervlerimizin % 70’i 2000 kcal/kg’nin, % 94’ü 3000 kcal/kg’nin altında ısı değerlerine sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Isıl değeri 4000 kcal/kg’nin üzerindeki rezervlerin oranı ise % 0,84 oranındadır. Nem içeriğinin % 20’den % 30’a çıkması durumunda ısıl değerde yaklaşık 800 kcal/kg’lık bir düşme kaydedilmektedir[42].

Bununla birlikte külün yumuşama sıcaklığı kül miktarından daha önemli bir faktördür. Kül ergime sıcaklığının yüksek olması istenmektedir. Bu şekilde fırında yapışmanın önüne geçilebilmektedir. Ayrıca kullanılan kömürün kükürt oranı düşük olmalıdır. Bu nedenle, dolomit veya kireçtaşı sünger demir üretim prosesinde kükürt giderici olarak kullanılmaktadır. Beslemedeki dolomit veya kireçtaşı miktarının artırılmasıyla sistemden daha fazla kükürdün uzaklaştırılabileceği ve böylece % 2,0–2,5 değerlerine kadar kükürt içeren kömürlerin herhangi bir soruna yol açmadan proste kullanılabileceği düşünülmektedir[42].

	REZERV (Milyar Ton)				Üretim (Milyon Ton)			
			TOPLAM				TOPLAM	
2002 Yılı	Taş Kömürü	Linyit Kömürü	Kömür	%	Taş Kömürü	Linyit Kömürü	Kömür	%
Kuzey Amerika	117	140	257	26	936	91	1027	23
Güney Amerika	8	14	22	2	52		52	1
Avrupa	41	72	113	11	205	352	557	12
Eski SSCB Ülkeleri	98	133	231	23	322	181	503	11
Afrika	61	0,2	61,2	6	231		231	5
Asya ve Okyanusya	184	108	292	30	1890	142	2032	45
Türkiye	1	8	9	1	3	65	68	2
Toplam	510	475,2	985,2	100	3639	831	4470	100

Şekil 3.14 : Dünya kömür rezervleri ve üretim miktarları [42].

3.3.2.2 Doğalgaz

Yerkabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımıdır. Bir petrol türevidir. Yakıt olarak önem sıralamasında ham petrolden sonra ikinci sırayı alır. Doğal gazın büyük bölümü (%70-90'ı), Metan gazı (CH_4) adı verilen hidrokarbon bileşiğinden oluşur. Diğer bileşenleri; etan (C_2H_6), propan(C_3H_8), bütan (C_4H_{10}) gazlarıdır. İçeriğinde eser miktarda karbondioksit (CO_2), azot (N_2), helyum(He) ve hidrojen sülfür (H_2S) de bulunur[42].

4. TUFALLER

4.1 Tufalin Oluşumu ve Özellikleri

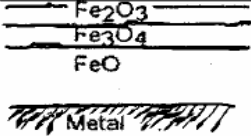
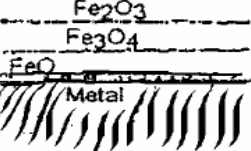
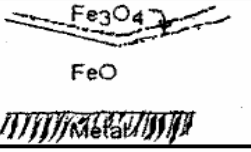
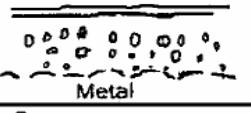
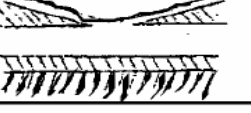
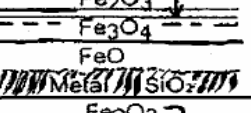
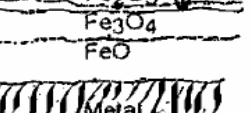
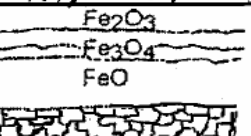
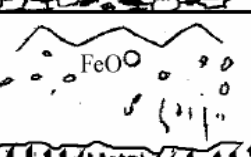
Metallerin oksidasyonu sonucunda oluşan katı metal oksit tabakasının hacmi, metalin orijinal hacminden daha az veya daha çok olabilir; daha az olması durumuna poroz, daha çok olduğunda ürün tabakası oluşması beklenir[9].

Haddehanelerde yanma olayında gereğinden fazla olarak verilen hava, yanmanın anormal olmasını, fırının soğumasını, yakıt tüketim miktarının artmasına neden olmaktadır. Sıcaklık-zaman ve oksijen ölçüsü başta olmak üzere çelik malzemenin oksidasyonuna birtakım nedenler etkindir. Fe-C alaşımlarının tavlama sırasında yüzeyde oluşan 3 ayrı demir oksit fazı katmanlı bir yapı oluşturarak meydana gelerek metalden ayrılmaya çalışırlar. Bu tabaka Tufal olarak tanımlanmaktadır. Tufalde aktif karbon yoktur[9].

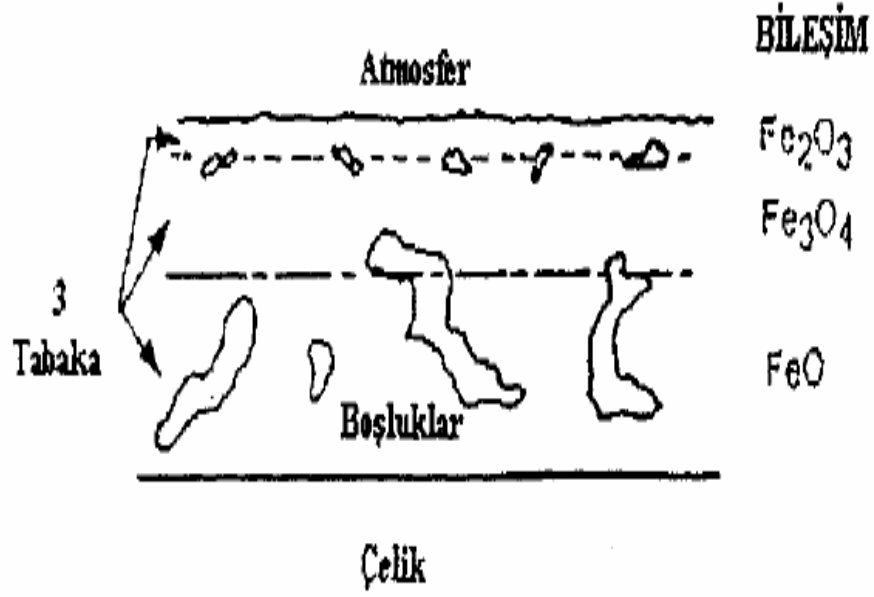
Türkiye'deki haddehanelerde miktarı tam olarak bilinmemekle birlikte üretilen çeliğin %4-5'i oranında tufal oluştuğu varsayılmaktadır. ABD'de 2001 yılında yayınlanan yol haritasında yan ürün toplamının %7'si olduğu ifade edilmiştir.

En basit tufal demir oksit (FeO)'dur. Isıtılan yüzey sıcaklığı 900°C yi geçtiği anda tufalleşme de hızlanır. Meydana gelen tufal kalınlığının %80 vüstit, %18 Manyetit ile %2 si α -Hematit'tir.[9]

Bir molekül demirin oksitlenebilmesi için yarım mol oksijen gerekir. Bunun için 66,7 kcal enerjiye ihtiyaç vardır. Aynı şekilde vüstitin manyetite dönüşmesi için 32 kcal enerjiye, manyetitin hematite dönüşmesi için 45,2 kcal'lik enerjiye gerek duyulur. Gazın tufal oluşumuna yardımcı demir karbürün oksijen tarafından parçalanmasından ibaret olup bu suretle ayrılan oksijen ve karbondioksit miktarı malzeme toplamından daha büyüktür. Hızlı ısıtmada tufal kalınlığı daha ince olurken daha uzun bekletildiği takdirde daha büyük olmaktadır[9].

TUFAL OLUŞUMU MEKANİZMA ADI	YAPI	KINETİK	MEKANİZMA
(1) KLASİK		PARABOLİK	DEMİR İYONLARININ WÜSTİT İÇİNDE DİFÜZYONU
(2) BOŞLUK OLUŞUMU		PARABOLİK PARBOLİKTEN DÜŞÜK HIZ	DEMİR İYONLARININ WÜSTİT İÇİNDE DİFÜZYONU VE DEVAMINDA FeO NUN YÜKSEK DEĞERLİKLİ OKSİTLERE DÖNÜŞÜMÜ
(3) YÜZEY REAKSİYONU		LİNEER PARABOLİK	FAZ ARA BÖLGE DİFÜZYONU İLE ARA BÖLGE ŞARTLARININ DEĞİŞİMİ
(4) PSEDOKLASİK		PARABOLİK	DEMİR İYON DİFÜZYONU
(5) GAZ FAZİ HAREKETİ		PARABOLİK	DEMİR İYON DİFÜZYONU VE OKSİJENİN METAL İÇİNDE HAREKETİ
(6) KIRIK VE BOŞLUKLAR		PARABOLİK	KARBON İHTİVA EDEN GAZLARIN HAREKETİ
(7) BOŞLUK, YARIK VE KIRIK		PARABOLİK	TUFALIN YARILMASI, DEMİR İYON DİFÜZYONUNDAN UZAKLAŞMA, OKSİJENİN METALE DOĞRU HAREKETİ
(8) FAYALİT TABAKASI		PARABOLİK	YAVAŞ DİFÜZYON
(9) İÇ OKSİDASYON		LİNEER PARABOLİK	DARALMIŞ KESİTTE DİFÜZYON
(10) ERİMİŞ SİLİKATLAR		PARABOLİK	SİNİN TUFAL-METAL ARABÖLGESİNDE TOPLANMASI İLE DÜŞÜK ERGİME SICAKLIĞINDAKİ SİLİKATLARIN OLUŞUMU
(11) KUVVETLENDİRME KARIŞTIRMA		PARABOLİK	DEMİR İYON DİFÜZYONU NI İLE ZENGİN BÖLGENİN OLUŞUMU

Şekil 4.1 : Çelik yarı ürünlerinin tufalleşme davranışları [9].

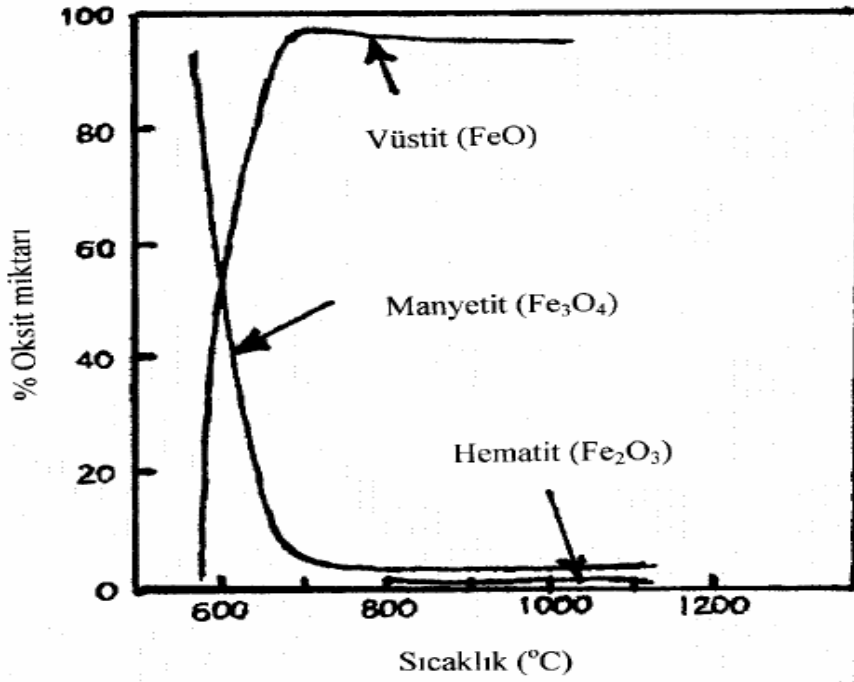


Şekil 4.2 : Tufal tabakası ve yapısı [9].

Metal yüzeyinden itibaren sırasıyla;

- 1- Vüstit; metale en yakın yüzeyde oluşan, düşük oksijen miktarına sahip olan oksit tabakasıdır. Tufaldeki miktarı sıcaklık artmasıyla artmaktadır. Çelik yüzey sıcaklığı 700°C yi aştığında tufal tabakasının %95'ini ihtiva eder. Çelik ve tufalin diğer fazlarına göre $1370-1425^{\circ}\text{C}$ düşük ergime fazlarına sahiptir. Tabakanın çelik yüzeyinde erimesi, tufalleşme hızını arttırarak yüzey kalitesini bozar aynı zamanda yakıt sarfıyatını arttırarak fırın verimliliğini azaltır.
- 2- Manyetit; tufal katmanlarında bir ara fazdır. Çelik yüzey sıcaklığı 500°C altında olduğunda tufal ağırlıklı olarak manyetitten oluşur. Sıcaklık 700°C nin üstüne çıktığında vüstit oluşumu başlar. Yüksek sıcaklıklarda manyetit, tufal yapısının %4 ünü oluşturur. Manyetit vüstitten daha aşındırıcıdır ve serttir.
- 3- Hematit; tufalin dış yüzey tabakasıdır. Hematit, çelik yüzey sıcaklığı 880°C 'ye eriştiği zaman oluşur. Tufal tabakasını %1'ini işgal eder. Manyetit gibi, hematit de sert ve aşındırıcıdır[43].

Sürekli dökümde sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında ve sıcak haddehanede slab, ingot, kütüğün yüksek sıcaklık ($1100-1300^{\circ}\text{C}$) ve oksitleyici



Şekil 4.3 : FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃'ün sıcaklıkla değişimi [43].

ortam nedeniyle yüzeyinde oluşan hadde tufali yüzeyden yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir.

Çelik yüzeyinde tufal oluşum hızını etkileyen üç temel faktör bulunmaktadır. Sıcaklık, süre ve fırın atmosferidir. Ayrıca çeliğin fiziksel yapısı ve bileşimi tufalleşme miktarını etkilemektedir[43].



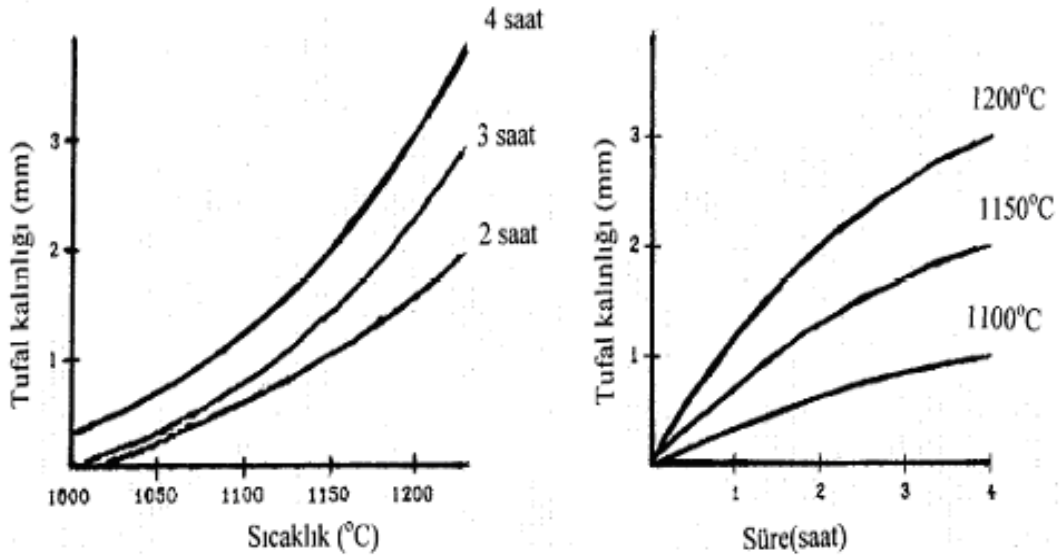
Şekil 4.4 : Hadde tufal yığını.

a) Sıcaklık ve Süre: Tav fırınında ideal ısı rejimi uygulanarak, çelik yarı ürününü istenilen sıcaklıkta tavlanması sağlanır. Yarı ürünün fırında kalış süresi uzadığında

aşırı tufalleşme olur. Fakat fırında uzun süre bırakılan çelik yüzeyinde, aşağıdaki nedenlerden dolayı tufalleşme hızı düşmektedir.

- i- Tufalin, çelik yüzeyinde izolasyon tabakası oluşturarak tufal/metal ara yüzeyinde sıcaklığı düşürmesi
- ii- Tufalin kalınlığı artarken, tufal ile metal ara yüzeyinde, oksijen difüzyon hızının yavaşlaması

b) Fırın Atmosferinin Etkisi: Tav fırınlarında çeliği kuşatan fırın atmosferi kullanılan yakıtın cinsine göre değişen miktarlarda gaz gruplarından oluşur. Oksitleyici atmosferin yanı sıra, redükleyici atmosfer de tufal oluşumuna sebep olmaktadır. Oksitleyici atmosferde oluşan tufal yüzeyden kolay uzaklaşırken redükleyici atmosferde oluşan tufal metal yüzeyine sıkıca bağlıdır. Bu tufal çok incedir. Oluşum hızı da çok yavaştır[43].



Şekil 4.5 : Tufal oluşumunun sıcaklık/süre ile olan ilişkisi[43].

c) Çelik Bileşimlerinin Etkisi

- Karbondioksit; fırın atmosferindeki oksitleyici gazlardan olup tufalleşmeyi arttırmaktadır
- Su Buharı; fırın atmosferinde tufal oluşumunu hızlandırır. 700 °C de karbon çeliklerinin oksidasyonu üzerinde yapılan çalışmalarda oksidasyonu arttırıcı yönde etki yaptığı kanıtlanmıştır.

- Kükürt Dioksit; korozif özelliğe sahip olup, fırın atmosferinde çelikle karşılaştığında yüzeyde metal sülfür fazı oluşarak tufalleşme artabilir.
- Karbon: Çelikteki karbon miktarı %0,07 den %0,49 a artarken tufal miktarı azalmaktadır. Çeliğin karbon miktarı bu miktarın üzerinde artarken tufalleşme de artmaktadır.
- Manganez: %1,75 manganez sıcaklığına kadar ve yüksek sıcaklıklarda tavlama tufalleşme artmakta, kalın bir tufal tabakası oluşmaktadır.
- Krom: %1,45'e kadar çelikte ve özellikle yüksek sıcaklıklardaki tavlama tufalleşme engellenmektedir. Kromun diğer elementlerle olan bileşiklerleri çelikte tufalleşmeyi artırmaktadır.
- Silisyum: Çelik yüzey oksidasyonu sırasında metal/oksit ara yüzeyinde, çelik iç bölgesine yayılan oksijen çelikte SiO_2 taneciklerin oluşmasına sebep olmaktadır. Fayalit fazı da tufalleşme hızını artırmaktadır. Silisyum ile deokside edilmiş çelikler genellikle %0,25 silisyumun oluşturduğu silikatlar, tufalin çeliğe yapışmasına sebep olur ve tufalleşmeyi artırırlar.
- Nikel: Alaşım elementleri etrafında oluşan ince nikel tabakası tufalleşmeyi azaltır. %5'e varan yüksek konsantrasyonlarda tufal kalınlığı artmaktadır.
- Alüminyum: Sert alümina tabakası tufalleşme hızını artırır[43].

4.2 Tufallerin Sınıflandırılması

Ağır Başlangıç Tufali: Tav fırınında kalınlığı 3-4 mm civarında olan kalın tufaldır. Tav fırınında uzun süre bırakılmış çelik yüzeyinde meydana gelir.

Fırın Tufali: Çelik ve tufal arasında çok kuvvetli bağ oluşturan başlangıç tufal şeklindedir. Genellikle yarı mamul çelik ürünlerin yüksek tavlama sıcaklığına maruz bırakıldığı durumlarda oluşur. Çelik yüzey sıcaklığı maksimuma çıktığı zaman tufal erir çelik ara yüzeyinde bağ oluşur. Redükleyici atmosfer bu oluşumu geciktirir.

Refrakter Tufali: Fırın tufalinin refrakter parçaları ile birleşmesinden meydana gelir. Erime sıcaklığı düşük refrakter parçalar çelik yüzeyine yapışır. Refrakter tufalinin rengi kullanılan refrakterlerin tipine bağlıdır.

Birincil Tufal: Ağır başlangıç tufaline benzer şekilde gelişir. Yaygın olarak çelik üst yüzeyinde siyah tanecikler şeklinde oluşur.

İkincil Tufal: Çelik yarı mamulün yüzeyinde tufal kırma prosesinden sonra meydana gelir. Kalınlığı, çelik yarı mamulün kimyasal yapısı, sıcaklığı, tufal kırma işleminin verimi ve tufal kırma işleminden sonraki oksidasyon süresine bağlıdır.

Kırmızı Oksit Tufali: Vüstit ile ilgili tufalin değişik çeşitlerini belirtmektedir. Haddelenen mamulün kimyasal kompozisyonu tufalin rengine etki eder[43].

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

a. Olumlu etkiler

- Fırın tabanında biriken tufaldan dolayı ısı kaybı azalır. Fakat ısı kaybı önemli ise cehennemlik bölge refrakterleri ince tutulmalıdır. Tufal bir kısım demir miktarının tekrar kazanabildiğinden dolayı önemlidir. Fakat tufal minimum seviyede tutulmalıdır.
- Tufal düşük ısı iletkenliğinden dolayı çelik yarı mamulün ısı kaybını azaltmak için izolasyon rolü oynar. Tavlama çelik yarı ürünün yüzeyindeki küçük hatalar oluşan tufal ile kaybolur[32].

b. Olumsuz etkiler

- İtici tip fırınlarda, kütük tavlama işlemi sırasında çelik yarı mamül üzerinde oluşan tufal, fırının tabanında birikmek suretiyle fırın verimini düşürmektedir.
- Çelik yarı mamül üzerinde oluşan tufal fırının tabanı yanında baca gazı kanallarında da yığılır. Bu durum yanma verimini azaltmaktadır. Fırın tabanında biriken tufal ilave bakım ihtiyacı meydana getirir Fırın tabanında biriken erimiş tufal fırın soğurken katılaşır. Tav fırının tekrar ısıtılması sırasında genleşme problemleri oluşur.
- Çelik yarı mamül üzerinde (slab veya kütük) aşırı ısınmış tufal radyasyonla ısının bir kısmını yansıtır. Bu durum çeliğe transfer olan ısıyı azaltmaktadır. Çelik üzerinde oluşan tufal izolasyon etkisi yaparak ısının çeliğin iç bölgelerine gitmesini engellemektedir.
- Aşırı tufallenmiş çelikte haddelemeden sonra ürünün yüzey kalitesi bozuktur. Aşırı tufal oluşumu fırında verim kayıplarına sebep olmaktadır

Aşırı tufalleşme haddeleme sırasında motor güçlerinin büyümesine sebep olmaktadır.

- Aşırı tufal oluşumu fırının bakım ihtiyacını arttırmakta ve dolayısıyla fırının kullanılabilirliği azalarak verim kaybı oluşturmaktadır. Çeliğe verilen ısı enerjisinin azalması daha uzun süreli ısıtılmalara sebep olmaktadır. Bu durum fırın üretimini düşürmektedir[43].

Sürekli dökümlerde proses esnasında ve sıcak haddehanelerde slab yüzeylerinin basınçlı su püskürtülerek temizlenmesi esnasında oluşur. Yüzey temizlemede kullanılan su çöktürme havuzlarına alınır. İçerisinde çökelen tufal vagonlara nakledilerek sinter de silolardan beslenerek kullanılır. Tufalin fiziksel özellikleri +3,15 mm % 35-40, -0,15 mm % 9-12 arasındadır[43].

Çizelge 4.1 : Tufalin demir-çelik üretimindeki yeri[43].

Tür	Birim	2001	2002	2003	2004	2005
Tufal	Kg/t	35,2	43,1	36,5	40,3	35,3
Satın Alınan Tufal	Kg/t	0	0	0	4,5	15,2
Toplam Tufal Kullanımı	Kg/t	35,2	43,1	36,5	44,8	50,5
Toplam Atık Kullanımı	Kg/t	182,1	128,8	147,9	162,8	108,4
Toplam Atık Kullanımında Payı	%	19	33	25	28	47

4.3 Tufallerin Değerlendirilmesi

Bilindiği üzere cevherler boyut ve içerisindeki metal oranına göre sınıflandırılır ve şarj içindeki metali verimli olarak elde edilebilmesi için uygun fırın ve zenginleştirme teknikleri uygulanır. Demir üretiminde belli boyutlardaki demirli ham malzemeler boyutlarına göre parça cevher, daha küçük parçalar halinde ise yatay

ızgaralarda curuflayıcı ile birlikte 600-650⁰C’de paketlenerek sinter ve toz halindeki şarj da bağlayıcılar ile topaklanarak pelet olarak hazırlanır. Aynı şekilde demirce zengin çelik ikincil hammaddelerin dolayısı ile tufalin boyutlarının peletlemeye uygun olması ve demir-çelik üretim fırınlarına toz halinde girişinin fırın verimliliğini kötü yönde etkilemesi yığın haline getirilmesinin nedenleridir[43].

Çizelge 4.2 : İkincil hammaddeler[43].

Hammadde Türü	Fe (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	S (%)
Yüksek Fırın Tozu	34,8	10,2	2,7	1,1	0,4
Yüksek Fırın Curufu	0,3	34,6	14,8	41,8	1,5
BOF Tozu	64,1	1,8	0,2	5,2	0,1
BOF Curufu	12,0	20,5	6,4	42,5	0,6
Tufal	64-97,16	3	1,9	3,2	0,1
Pelet Altı	64,8	4,3	0,8	0,6	0,02

4.4.1 Yüksek fırın

Çelikhanelerden elde edilen tufaller belli bir mukavemete sahip pelete dönüştürüldüğü zaman yüksek fırında değerlendirilebilmektedir. Çizelge 4.3 yüksek fırında indirgenecek peletlerin Daha önce yapılan çalışmalardan bağlayıcı olarak kullanılan melas nedeniyle yüksek sıcaklıkta pişirme yapılamayacağı sonucuna varılmıştır. Ancak Tleugabulov’un 2009 yılındaki çalışmasında melas eklenerek elde edilmiş peletlere ön ısıtmadan sonra pişirilme yapılmış 10-15 kg arasında mukavemet değerleri elde edilmiştir[44]. Yüksek fırınlarda sünger demir hammadde olarak kullanılabildiğine dair makaleler mevcuttur. Ancak sünger demirin hangi özelliklere sahip olması gerektiği belirtilmemiştir.

Çizelge 4.3: Yüksek fırına giren peletlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [43,45].

Fiziksel Özellikler			Kimyasal Özellikler	
Kuru Pelet Basma Dayanımı	Pişmiş Pelet Basma Dayanımı	Ortalama Pelet Düşme Sayısı	Madde	Oran
			Demir	>%65
			SiO ₂ +Al ₂ O ₃	<% 3,5
30 kg/pelet	150-350 kg/pelet	>4	P	<% 0,05
			S	<% 0,01

4.4.2 Bazık Oksijen Fırını

BOF'nin temel hammaddeleri sıcak maden ve hurda/yan ürünlerdir. Toplam şarjın %70-80'ini sıvı demir olup kalanı hurdadır. Dolayısı ile organik veya inorganik bağlayıcılar yardımı ile tufallerden elde edilen peletleri hem ham hem de katı redüklenmiş olarak BOF'de kullanmak mümkündür. Yüksek fırında olduğu gibi fiziksel özellikler aranmaz. %97 oranında demir içeriği sıvı çeliğin kimyasal özelliklerini iyileştirebilir[12].

4.4.3 Elektrik Ark Fırını

Elektrik Ark Fırınında hurda ve tufal tozları hammadde konumundadır. Tufal tozlarından elde edilen peletler kuruduktan sonra veya katı halde indirgenerek kullanılırlar. İçerisinde gang mineralleri çok düşük olduğundan sünger demir EAF'de çelik üretimine uygun hammaddedir. QASCO adlı çelik firmasının yayınladığı makalede EAF fırınlarında %95 oranında sünger demir ürünleri(DRI, HBI) kullanılmaktadır. Hammaddenin fırına girişi ile sıvı ham çeliğin fırından

alınması arasındaki sürenin uzadığı, grafit elektrot tüketimini arttırdığı, fırın duvarlarına yapışan maddeler nedeniyle hurda kayıplarına sebep olduğu ifade edilmiştir. Metalizasyon oranında artış, güç tüketiminde azalma, banyo sıcaklığının kararlı hale gelmesi gibi avantajları mevcuttur[46].

Çizelge 4.4 : Doğrudan indirgeme fırınlarına giren peletlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri[37,47].

Fırın Türü	Kimyasal Özellikler		Fiziksel Özellikler	
	Madde	% Oranı	Boyut	9-16mm
Şaft	Demir	67	Kuru Basma Mukavemeti	1kg İndirgemenin Sonra: 30 kg
	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	3	Ürün Pelet Basma Mukavemeti	250 kg
	P	0,03	Düşme Sayısı	>5
	S	0,008	-	-
Döner Fırın	Demir	%67	Basma Mukavemeti	>100 kg

Çizelge 4.5 : Bağlayıcı türüne göre indirgeme fırınlarına giren peletlerin mukavemetleri ile metalizasyon oranları[4,44,48,49].

Bağlayıcı Türü	Hammadde	Kuru Basma Mukavemeti	Pişmiş Pelet Basma Mukavemeti	Metalizasyon Oranı
Bentonit (%1)	Manyetit Konsantre	3 kg/pelet	180 kg/pelet	% 86
Melas (%6)	Manyetit Konsantre	2,5 kg/pelet	Soğuk Bağlı olduğundan pişirme yapılamamaktadır	% 88
Maltodekstrin (%16)	Manyetit Konsantre	2060 N/pelet		% 85
Melas (%3) + CaOH	Konsantre	10-15 kg/pelet	300-400 kg/pelet	%65-70

4.4.4 Doğrudan İndirgeme Fırımları

Sünger demir doğal gaz ve kömür kullanılan iki farklı prosesle üretilmektedir: Gaz ve kömür prosesleri. Redükleyici madde katı(kömür) olduğu zaman kok tozu düşük enerjili kömürler ve linyit; madde gaz olduğu zaman doğalgaz veya petrol kullanılır[5].

5. DENEY ÇALIŞMALARI VE SONUÇLAR

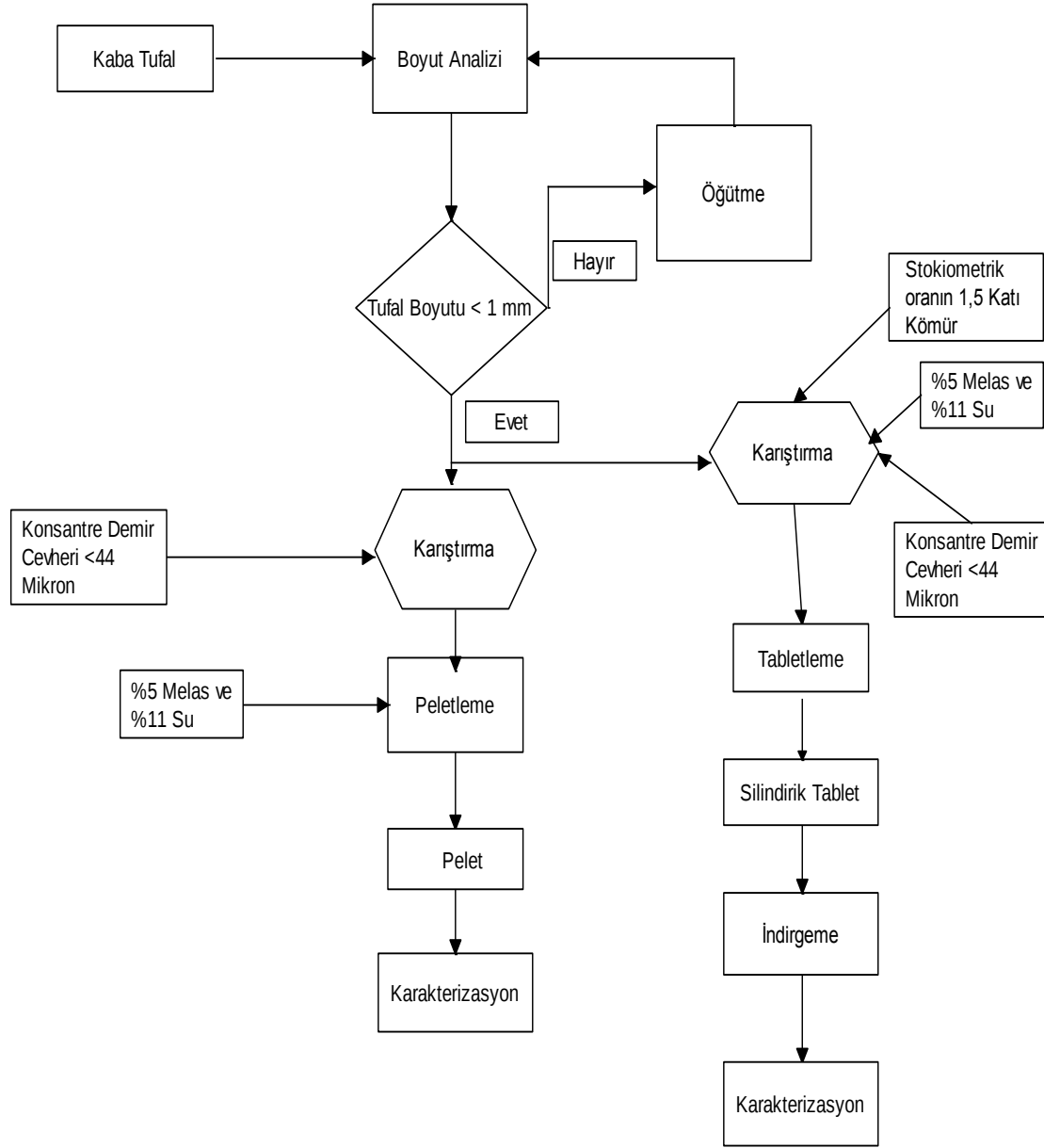
Demir-çelik tesislerinde ortaya çıkan demir-çelik atıklarından olan çelik tufali, içerisindeki %76 oranındaki demir içeriği ile yeniden değerlendirilmesi gereken bir ekonomik değerdir.

Demir içeren toz boyutundaki hammaddelerin kullanımında sıklıkla bağlayıcı olarak bentonitin kullanıldığı peletler üretilir ve yüksek fırında indirgenerek demir elde edilir. Ortaya çıktığı üretim tesisleri göz önüne alındığında açığa çıkan tufallerin aynı tesis içerisinde çelik üretimine geri döndürülebilmesi için yüksek fırın dışındaki alternatif daha düşük maliyetli, az yer kaplayan teknolojilerin kullanılması gerekmektedir. Yatay şaft fırınları ve döner fırınlar tufalin yeniden değerlendirilmesinde yatırım maliyetleri düşük indirgeme teknolojileri olarak sayılabilir. Bu tip fırınlarda indirgeyicisini içinde barındıran kompozit aglomereler kullanılarak metalik demir elde edilebilmektedir. Uygun mekanik özelliklere sahip kompozit peletlerin üretilmesinde düşük sıcaklıkta, pişirilmeden sertleşebilen bağlayıcıların kullanılması gerekmektedir. Pelet üretiminde kullanılan bentonitin nihai sertliğini yüksek sıcaklıkta pişirildikten sonra elde etmesi indirgeyicisini içinde barındıran kompozit peletlerin üretiminde kullanılmasını kısıtlamaktadır.

Şeker üretiminde açığa çıkan ve atık olarak sınıflandırılan melasın bağlayıcı özellik taşıdığı bilinmektedir. Kompozit peletlerin üretiminde atık olarak sınıflandırılan melasın kullanımı düşük sıcaklıkta sertleşme özelliğinden dolayı uygundur.

Tufalin açığa çıktığı tesis içerisinde çelik üretimine geri döndürülebilmesi için entegre demir çelik tesisleri dışındaki düşük maliyetli alternatif indirgeyici fırınlarda kullanılabilecek kompozit peletlere ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarla çelik üretiminde açığa çıkan tufalin kömür ile karıştırılarak melas ile peletlenmesi ve bu peletlerin indirgenme kabiliyetlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda tufalin aglomerasyon işlemleri öncesinde yapılması gereken boyut küçültme ve homojenizasyon işlemleri için öğütme işlemi çubuklu değirmende denenmiştir. Öğütme işlemlerinin ardından, hazırlanan tufalin peletlenmesi ve indirgenmesi işlemleri yapılmıştır. Üç aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmaları özetleyen akış şeması Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

Öğütme işlemlerinin uygulandığı birinci grup deneylerde farklı boyutlarda karışık halde temin edilmiş tufalin boyutlandırılması çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 5.1 : Deney Süreci.

Aglomerasyon işlemi için belirli bir boyutlar gerektiğinden laboratuvar ölçekli çubuklu değirmende öğütme işlemleri uygulanmıştır.

Çalışmanın ikinci kademesinde öğütülmüş tufalin peletleme çalışmaları yapılmıştır. Peletlemenin verimli olabilmesi için tane boyutu 44 µ altında kalan belirli oranlarda manyetit demir cevheri konsantresi ile karıştırılarak karışım hazırlanmış ve belirli orandaki melas ve su karışımı ile peletlenerek pelet haline getirilmiştir.

Üçüncü aşamada demir cevheri konsantresi ve tufal karışımı, bağlayıcı olarak sulu melas çözeltisi kullanılarak briketlenmiş kompozit tabletler üretilmiş ve fırında indirgenerek metalik demir elde edilmiştir.

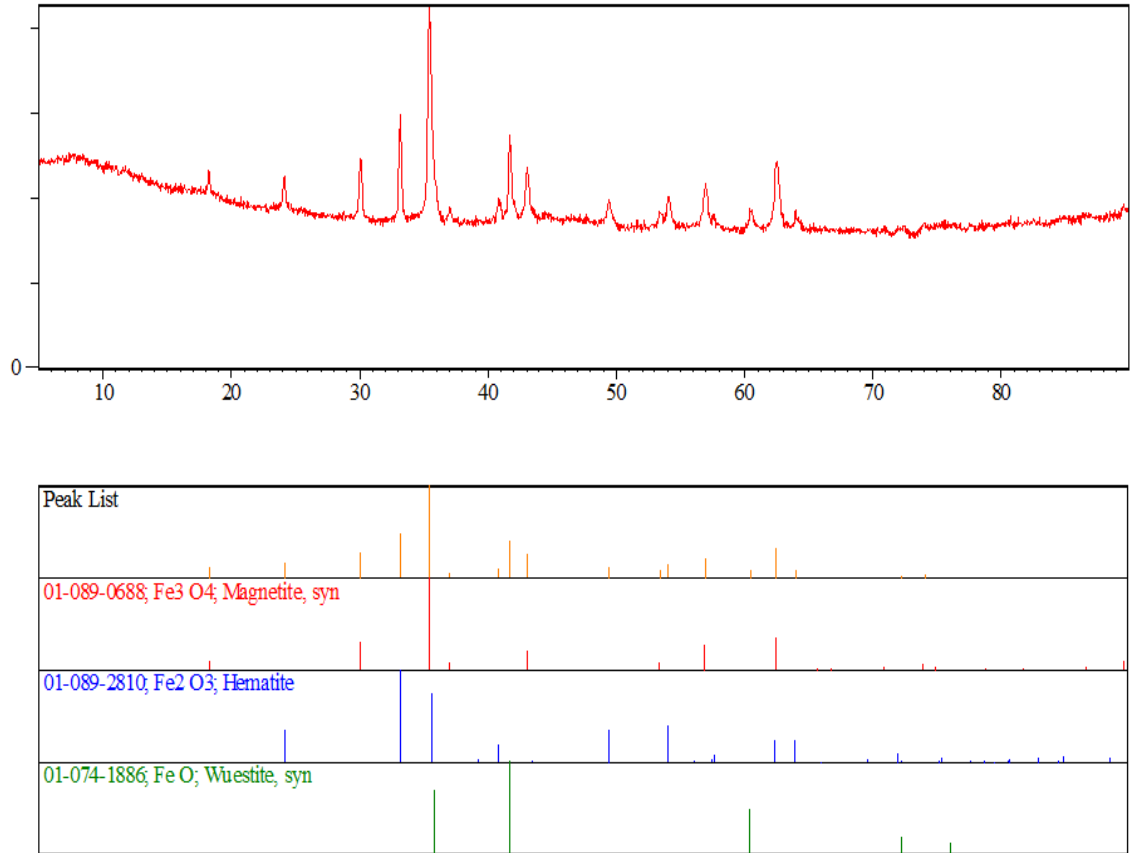
5.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme, Araç-Gereçler

5.1.1 Tufal ve Konsantre Cevher

Deneylerde Kroman Çelik'ten alınan yağsız tufal ile Divriği-Ermaden'den alınan manyetit cevheri konsantresi kullanılmış olup kimyasal bileşimleri çizelge 5.1 ve 5.2'de, tufalin faz analizi Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Tufal analizi.

Hammadde	Fe _(toplam) (%)	Fe ⁺² (%)	Fe ⁺³ (%)	Fe _(metalik) (%)	Cu	Mn	Si
Tufal	71,16	39,06	30,85	1,15	0,35	0,67	0,22



Şekil 5.2 : Tufalin XRD analizi.

Çizelge 5.2 : Konsantre cevher analizi.

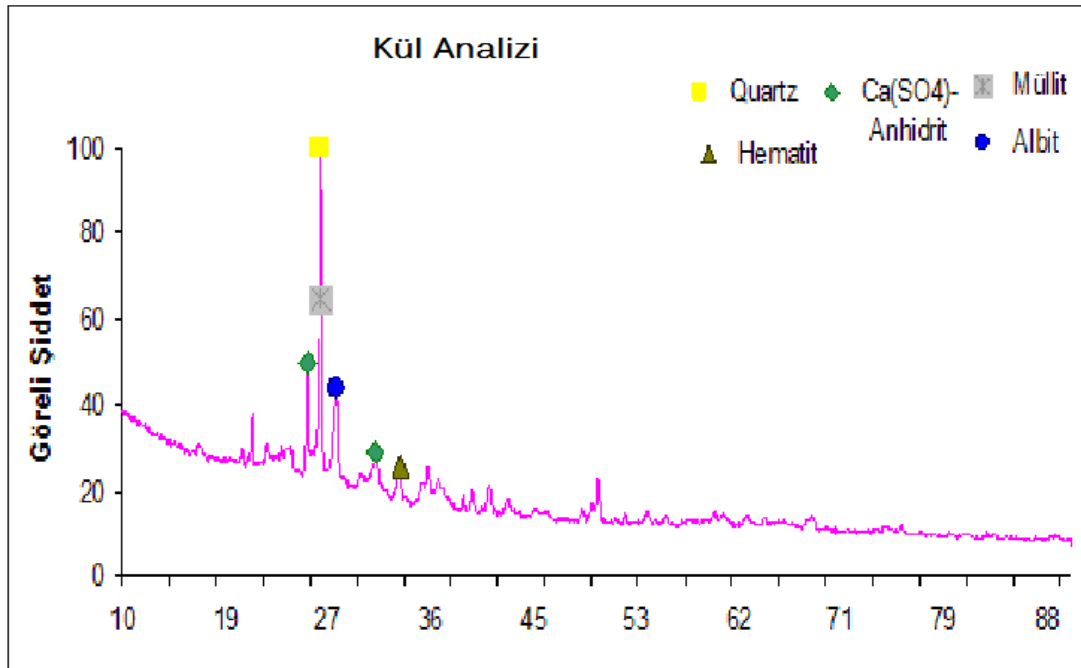
Hammadde	Fe _(toplam) (%)	Fe ⁺² (%)	Fe ⁺³ (%)	TiO ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgCO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Konsantre Cevher	68,90	22,41	46,06	0,23	0,5	1,74	1,05	0,4

5.1.2 Kömür

İndirgeme deneylerinde indirgeyici olarak Soma Linyit kömürü kullanılmıştır. Bu kömüre ait analiz sonuçları çizelge 5.3’de, kömürün X-ışınları kül analizi ise şekil 5.3.’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Kömür analizi.

Kömür Cinsi	C _{fix} /Fe _{top} - konsantre	C _{fix} /Fe _{top} - tufal	C(fix) (%)	Kül (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)
Soma Linyit	0,60	0,59	41,46	9,33	12,57	36,64



Şekil 5.3 : Kül analizi.

5.1.3 Bağlayıcı

Tufal-konsantre karışımının peletlenmesinde bağlayıcı olarak şarjın %5'i ağırlığında %12 katı oranına sahip sulu melas çözeltisi kullanılmıştır. Katı oran 100 gr ağırlığında sulu melastan alınan numunenin etüvde suyunun tamamen giderildikten sonra kalan katı ağırlığının ölçülmesi ile bulunmuştur. Melasın ısı değeri İKA C2000 pro markalı ısı ölçer cihazı ile ölçülmüş, 2270 cal/g olarak ölçülmüştür. %12'lik sulu melas çözeltisinin yoğunluğu piknometre yardımıyla 1,13 gr/cm³ olarak belirlenmiştir. Literatürde viskozite ölçümü 5000 centiPoise olarak bulunabilir. İyi bir mukavemet için şarjın %11'i kadar su melasla planeter karıştırıcıda 20 dakika süre ile karıştırılmıştır.

5.1.4 Fırın

Dıştan elektrik dirençli maksimum sıcaklığı 1300⁰C'ye ulaşan fırın indirgeme deneyleri için kullanılmıştır.

5.1.5 Çubuklu Öğütücü

Öğütme işlemleri 5 çubuklu laboratuvar ölçekli silindirik çubuklu değirmende 60 d/dk dönme hızında 10 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir.

5.1.6 Peletleme Diski

Peletleme işlemi, APEX marka 60 cm çapındaki peletleme diskinde 7-9 devir/dk. disk hızında gerçekleştirilmiştir. Diskin eğimi 45⁰C'dir.

Bunların dışında kömürün öğütülmesi için halkalı öğütücü, hazırlanan peletlerin kurutulması için etüv, peletlerin mukavemetlerini ölçmek için basma cihazı, tozların homojen karışımı için Planeter karıştırıcı, peletlerin bağ yapısını incelemek için Olympus marka optik mikroskop ve fotoğraf makinası ile PW 3040 XRD cihazı kullanılmıştır.

5.2 Öğütme, Peletleme ve İndirgeme Deneylerinin Yapılışı

5.2.1 Öğütme Deneyi

Kroman Çelik'ten alınan yağsız tufal yığınının öğütücünün öğütebilme boyutuna uygunluğunun belirlenmesi amacıyla temin edilen tufalden bir kg alınarak 3 mm, 2,5 mm, 1,40 mm ve 1 mm olan üç elek yardımı ile titreşim şiddeti 5 olan titreşimli elekte 30 dakika süre ile eleme yapılmıştır. Tufalin maksimum boyutu 3mm olarak

bulunmuştur. Eleme sonucunda temin edildiği haldeki tufal boyutunun öğütme işlemi için uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.4 : Peletleme diski.

Peletleme için gerekli boyutlara inilebilmesi için öğütme işlemi yapılmıştır. Boyut küçültme işlemi tufal kütlesinden 1 kg örnek alınarak çubuklu değirmende, 60 devir/dakika dönüş hızında 10 dakika süre ile öğütülmüştür.

Çizelge 5.4 : Öğütülmemiş ilk örneklemin boyut analizi.

Elek Boyutu	Miktar (%)
2,5 mm – 3 mm elek aralığı	2,4
1,40 mm-2,5 mm elek aralığı	41,4
1mm -1,40mm elek aralığı	16
1 mm elek altı	40,2

Öğütme işlemi sonrasında yığın boyut analizleri için titreşimli ekte elenmiştir. Elek aralıkları olarak 1mm, 500 µm, 125 µm ile 53 µm seçilmiştir. 1 kg öğütülmüş tufalin elek analizi çizelge 5.5’te gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.5 : Öğütme öncesi elek üstü ve elek altı tufal görünümü a) 1,40 mm üstü b) 1 mm üstü c) 1 mm elek altı.

Çizelge 5.5 : Öğütülmüş ikinci örneklemin elek analizi.

Elek Boyutu	Miktar (%)
+1 mm	6,6
-1mm, +500µm	37,7
-500µm , +125µm	42,8
-125µm , +53µm	8,2
-53µm	4,7

Kaba öğütmede Bond enerjisi kuralına göre en az enerjinin harcandığı -1mm elek altı tozların peletleme için uygun boyut olacağı değerlendirilerek öğütme işleminde -1mm boyut hedef boyut olarak kabul edilmiştir. Çizelge 3.7’de görüldüğü üzere 1mm boyutunun altına getirmek için harcanan enerji 1 mm’ye indirmek için gereken enerjinin Bond Kanunu’na göre 3 katı, pratikte ise 6 katıdır. Böylece daha az enerji

öğütme işlemi için harcanmaktadır. Boyut dağılımı; 1mm elek altı için %93,4 olarak bulunmuştur ve peletleme işlemlerinde bu toz kullanılmıştır.



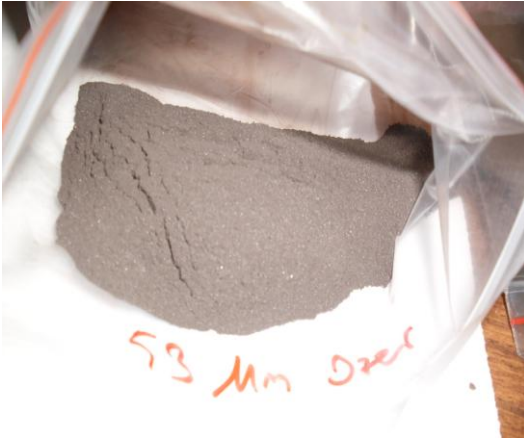
(a)



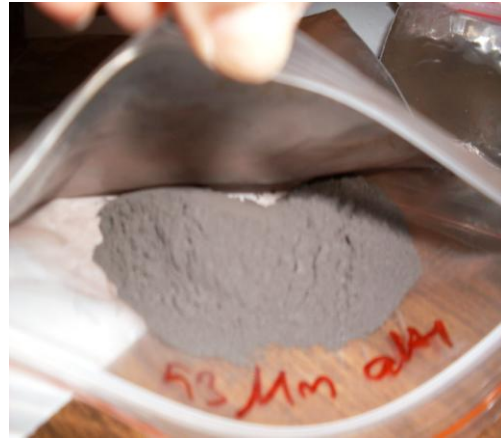
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.6 : Öğütme sonrası tufal şarjının boyut aralığı- (a) +1 mm (b) - 1mm , +500 μm e (c) -500 μm +125 μm (d) -125 μm +53 μm (e) -53 μm .

5.2.2 Peletleme Deneyi ve Sonuçları

Peletleme işleminde aglomerasyonun gerçekleşebilmesi için -325 Mesh boyutundaki tanelerin toplam kütlenin %60'ının üzerinde olması gerekmektedir[B. Agrawal, K. K. Prasad, S. B. Sarkar, and H. S. Ray]. Bu nedenle yapılan peletleme işlemlerinde iri öğütülmüş tufale farklı oranlarda ERMADEN firmasından temin edilmiş toz demir cevheri konsantresi ilave edilerek peletleme yapılmıştır. Demir cevheri konsantresine ait kimyasal bileşim Çizelge 5.2 de verilmiştir. Peletleme için dört farklı karışım hazırlanmıştır. Bunlar;

- a) %70 Tufal-%30 Konsantre -1.Karışım
- b) %60 Tufal-%40 Konsantre – 2.Karışım
- c) %50 Tufal-%50 Konsantre – 3.Karışım
- d) %40 Tufal-%60 Konsantre – 4.Karışım

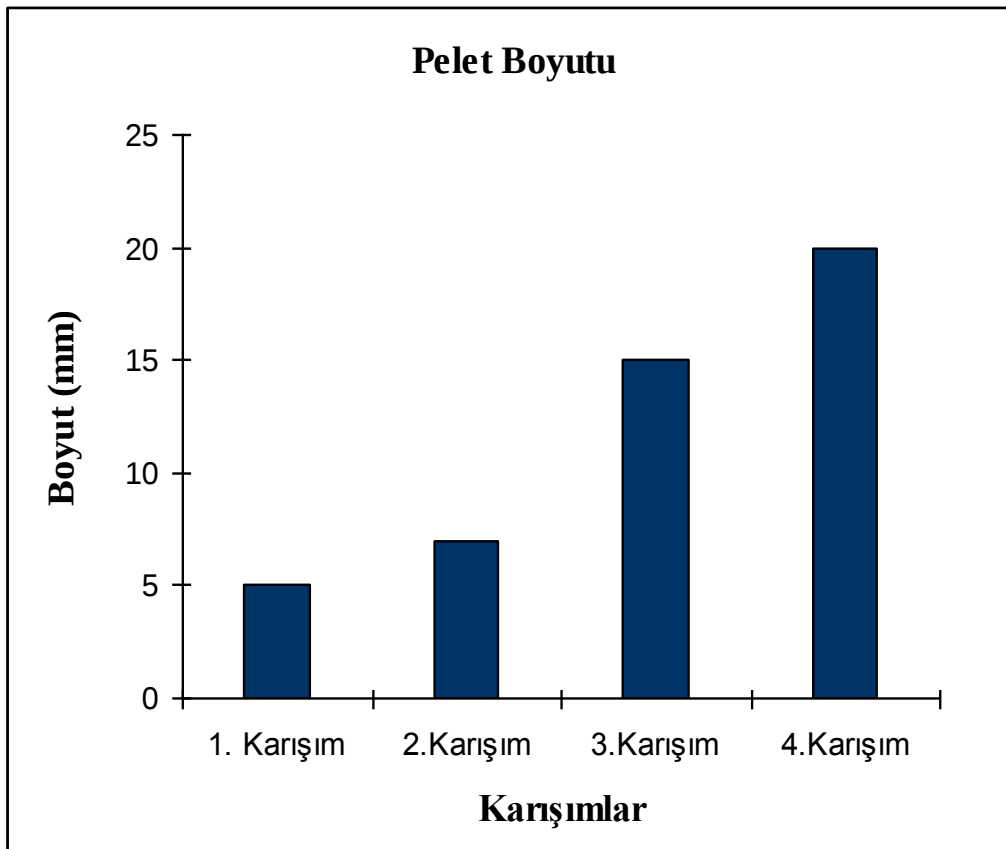
Tüm peletleme deneyleri için 3'er kg'lık karışım 20 dakika süreyle karıştırma cihazında karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Peletleme işleminde bağlayıcı olarak kullanılan melas, temin edildiği haldeki 150gr % 12 lik sulu çözeltisi 330gr su ile karıştırılarak %3,75'e seyreltilmiş peletleme diskine şarj edilen karışıma püskürtülerek peletleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan sulu melas çözeltisi peletlenme tamamlanıncaya dek kullanılmış, peletlenme durumuna göre kullanılan miktarlar farklılık göstermiştir. Peletlerde kullanılan çözelti miktarları peletleme işlemi sonrasında nem tayini yapılarak belirlenmiştir.

Melas su ile karıştırıldığı zaman daha akışkan olur ve yoğunluğu düşer. Melasın içerdiği katı partiküller su içerisinde ayrılmaktadır. Deneylerde melasın suda homojen olarak karışması ile püskürtme işleminde yapışkan maddenin eşit miktarda yığınla teması sağlanmıştır. Zayıf su bağları ve melasın yapıştırıcı etkisi ile aglomereler oluşmuştur.

Melas çözeltisi 4. karışımda diğerlerine nazaran daha hızlı bir şekilde yayılmış, peletleme ve boyut büyüme 10 dakika gibi kısa sürede gerçekleşmiştir. Konsantre oranı yüksek olan 3. ve 4.bileşimlerde 12-25 mm çapında peletler elde edilirken tufal oranı yüksek 1. ve 2. karışımlarda 4-8 mm arasında kalmıştır. Bu durum konsantre oranı %60 olan 4.karışım ve konsantre oranı %50 olan 3. karışımlarda cevher konsantresinden gelen ince tane boyutundaki tozların daha fazla olması ile açıklanabilir. Şekil 5.8 de 10 dakika süre sonunda elde edilen pelet boyutlarına ait grafik verilmiştir.



Şekil 5.7 : Peletleme diskinde çekirdeklenme ve boyut büyüme süreci.



Şekil 5.8 : Karışımlara göre pelet boyutları.

Şekil 5.9’da farklı bileşimler için elde edilen peletler görülmektedir. Konsantre oranı yüksek 3. ve 4. karışımlarda pelet yüzeyi pürüzsüz iken 1. ve 2. karışımlarda aglomereye yapışmış büyük boyuttaki taneler sebebiyle pürüzlü bir yüzey meydana gelmiştir.

Büyük boyuttaki tanelerin küre haline gelebilmesi için daha küçük boyutlu tanelerin gerektiği gözlenmiştir. Oluşan ilk çekirdeklerin birbirine bağlanması ile istenilen boyutta peletler meydana gelmiştir. Açık gri alanlarda ince toz miktarı yüksektir.



(a)



(b)



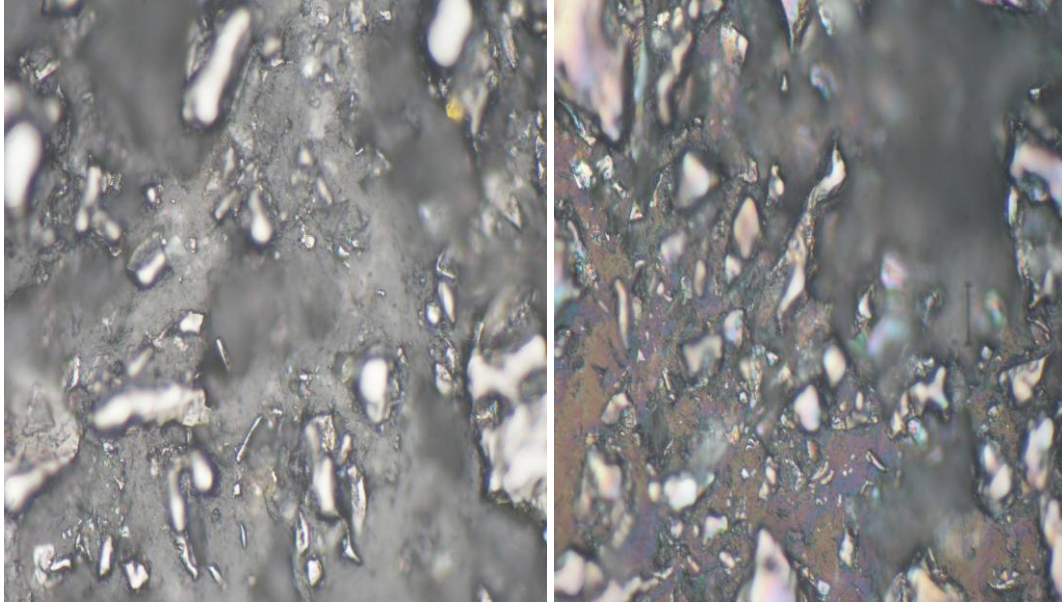
(c)



(d)

Şekil 5.9 : Karışımlardan elde edilen peletler (a) 4.karışım (b) 3.karışım (c) 2.karışım (d) 1.karışım.

Koyu gri alanlar melasın varlığını göstermektedir. Tufaller aglomereye melasın katkısı ile bağlanabilmektedir. Yuvarlanarak büyüyen aglomere sayısı 1. ve 2. karışımlarda daha azdır ayrıca bu karışımlarda peletlerde kopmalar görülmüştür.



Şekil 5.10 : Melas çözeltisi ile bağlanmış peletlerin optik mikroskop altındaki 50 büyütmede elde edilen görüntüleri.

5.2.3 Peletlere uygulanan dayanım testleri

Peletlerin fırınlarda verimli bir şekilde indirgenebilirliğini ölçmek için dayanım testlerine pişmiş haline kadar olan süreçte dayanım testleri uygulanmıştır.

Yaş pelet düşme sayısı tayini için, tambur ya da disklerden elde edilen yaş peletin, kurutma işleminin uygulanacağı bölgeye kadar taşınması sırasında kırılmaması için gerekli dayanımda olup olmadığının kontrolü için yapılmıştır. Yaş peletler alınıp parçalanıncaya kadar 45cm'den serbest halde bırakılmış ve aynı işlem her pelet için tekrarlanmıştır. Düşme sayısı tüm karışımlar için 5 olarak bulunmuştur.

Yaş pelette kullanılan bağlayıcılar, cevher tozu nemi, özgül yüzey alanı, peletleme koşulları ve karıştırma, düşme sayısını ve basma dayanımını doğrudan etkiler. Yaş pelet basma dayanımı tayini için peletleme yapılan dört karışımdan elde edilen peletlerin yaş mukavemetlerin ölçümü için hassas terazi üzerinde basma deneyi uygulanmıştır.

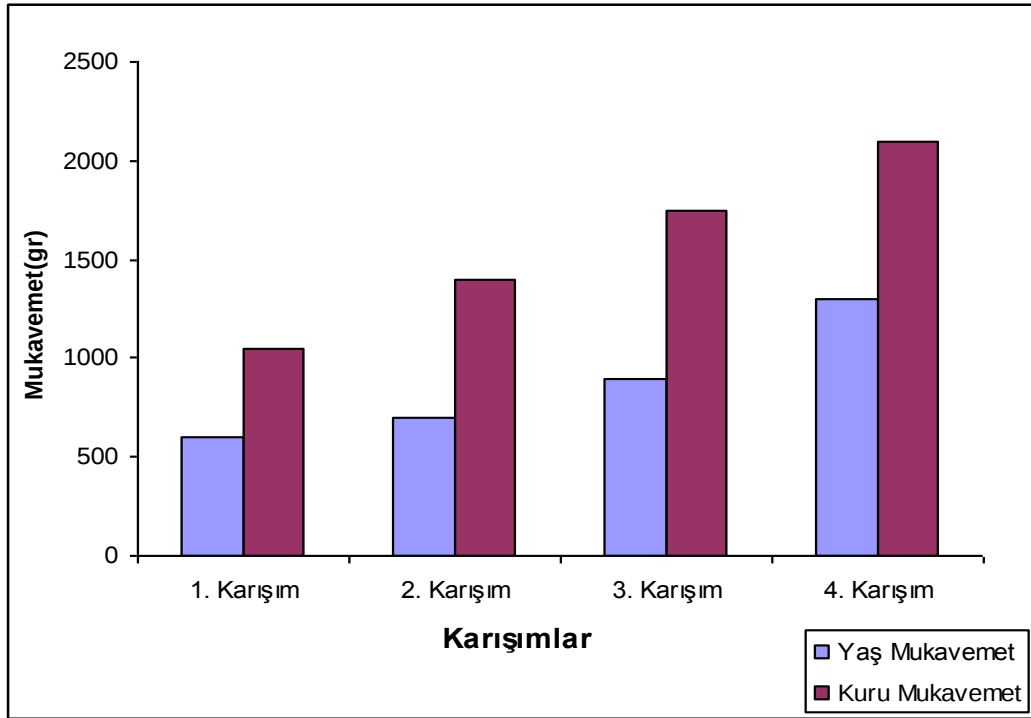
Kuru pelet basma dayanımı tayini, peletin taşınma, stoklanma ve indirgeme fırınlarına alındığında ezilip kırılmaması için gereklidir. Karışımlardan elde edilen peletler 100°C'de etüvde tutulduktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Kuru basma deneyi laboratuarda basma cihazı yardımı ile yapılmıştır. Yaş ve kuru mukavemet sonuçları Çizelge 5.6'deki gibidir.

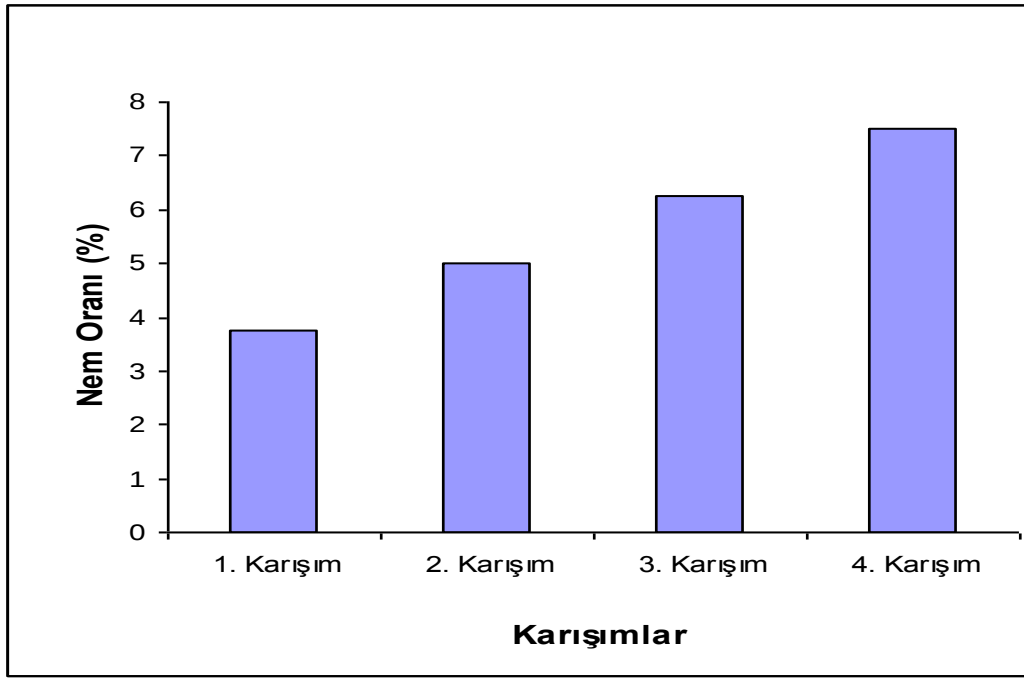
Çizelge 5.6 : Pelet mukavemet dağılımı

Pelet Şarj Dağılımı	Yaş Mukavemet (g)	Kuru Mukavemet (g)	Yaş peletin nem Oranı(%)
1. Karışım	600	1050	3,75
2. Karışım	700	1400	5
3. Karışım	900	1750	6,25
4. Karışım	1300	2100	7,5

Kuru basma sonuçları doğrudan indirgeme(şaft) fırınlarında kullanılabilecek değerler olmadığını göstermektedir. Ancak pilot çalışmalar yapıldığı takdirde daha iyi sonuçlar alınabilmektedir. Karışımların mukavemet değerleri ve nem miktarı şekil 5.11a ve 5.11b'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11a : Karışımların yaş ve kuru mukavemet ölçümü.



Şekil 5.11b : Karışımların hesaplanan nem oranları.

5.2.4 İndirgenme deneyi ve sonuçları

Dört farklı karışım oranlarında hazırlanan tufal ve konsantre karışım yığınlarından alınan hammadde, öğütücüde öğütülmüş linyit kömürü tozu ve katı karışımın ağırlıkça % 5 i oranında % 12 lik sulu melas çözeltisi ve katı karışımın % 11 oranında su ile karıştırılarak harman hazırlanmış ardından silindirik kalıp kullanılarak tabletler elde edilmiştir. Stokiyometrik hesaplamalar demir oksitlerin demire indirgenme reaksiyonlarına göre yapılmıştır. Bunlar;



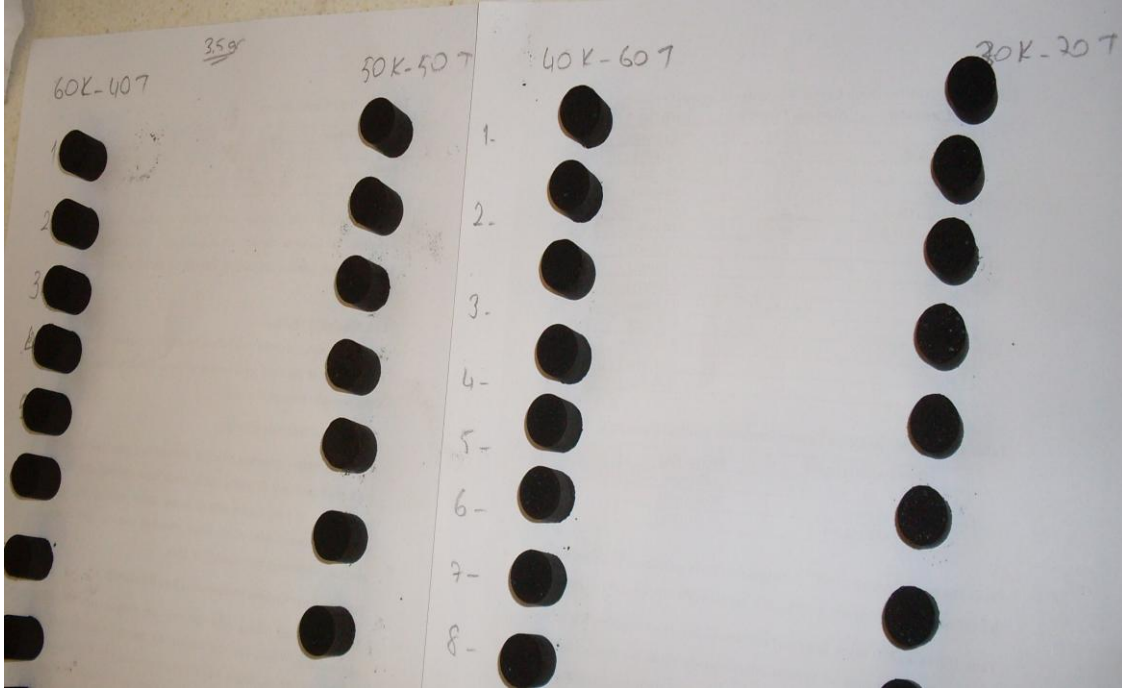
Gerekli toplam kömür miktarı demirin +2 ve +3 değerlikli iyonları baz alınarak 5.2 ve 5.3 reaksiyonlarına göre yapılmış, %41,46 C içeren kömürden ne kadar kullanılması gerektiği hesaplanmıştır. Bu miktarın indirgenme reaksiyonları için yeterli olmayacağı düşünülerek 1,5 katı karışımlar için kullanılmıştır. Buna göre 1 kg tufali redüklemek için 663,31 gr; aynı miktarda konsantreyi redüklemek için de 711,23 gr kömüre ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir. Birinci karışıma 677,69 gr, ikinci karışıma 682,48 gr, üçüncü karışıma 687,27 gr ve dördüncü karışıma 692,06 gr

kömür ilavesi gerekmektedir. Çizelge 5.7’ de hazırlanan tabletlerin kömür ve melas miktarı ve oranı gösterilmiştir. Her bir karışımdan 50 gr alınarak kömür, melas ve su karıştırılması ile tabletler elde edilmiştir. Her bir yaş tabletin ağırlığı 3,5 gr olarak belirlenmiştir. Redüksiyon deneylerinde farklı karışımların redüksiyon oranlarının sağlıklı olarak karşılaştırılabilmesi için eşit ağırlıkta ve eşit yüzey alanına sahip 12 mm boyutunda kompozit tablet üretilmesi uygun bulunmuştur. Yaş haldeki tabletler Şekil 5.12.’de gösterilmiştir. Kömür oranının arttıkça melas oranının azaldığı söylenebilir.

Hazırlanan tabletler etüvde 110⁰C’de 1 gün süre ile kurutulmuştur. Bu tabletler, dibinde deney süresince pota tabanına yapışmaması için bir miktar alümina tozu bulunan potaya yerleştirilerek 1100⁰C’ye ısıtılan fırın haznesine konulmuş, belirlenen süreler sonunda fırından alınarak soğumaya bırakılmıştır. İndirgenen tabletler Şekil 5.13.’de gösterilmiştir. Bu süreler sonunda alınan tabletlerin bütününde renk değişikliği gözlenmiştir. İlk 10 dakikada beyaz renge bürünmüş, daha sonra alınanlar gri renge dönüşmüştür. Tabletlerde şişme meydana gelmiştir. Daha sonra eldeki tabletler toz haline getirilerek kimyasal ve x-ışınları ile faz analizleri yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları ile numunelerin metalizasyon dereceleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.8’de gösterilmiştir.

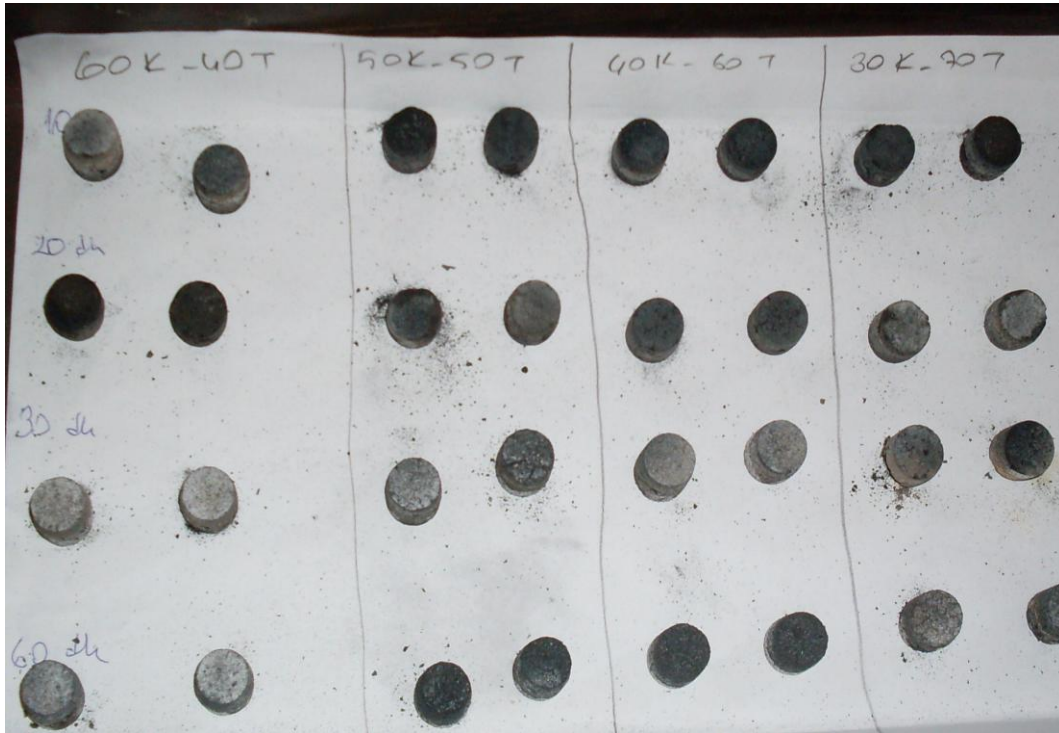
Çizelge 5.7 : Melas ile bağlanan tabletlerin bileşimi ve ağırlıkları.

Deney No	Kullanılan Tufal Miktarı (gr)	Kullanılan Konsantre Miktarı (gr)	Toplam Kömür Miktarı (gr)	Ağırlıkça Kömür Oranı (%)	Katı Melas Miktarı	Ağırlıkça Melas Oranı (%)	İndirgenme Süresi 1100°C/dk
1.Karışım	35	15	33,88	40,39	0,12	0,356	10, 20, 30, 60
2.Karışım	30	20	34,12	40,56	0,12	0,355	10, 20, 30, 60
3.Karışım	25	25	34,36	40,73	0,12	0,354	10, 20, 30, 45, 60
4.Karışım	20	30	34,60	40,9	0,12	0,353	10, 20, 30, 45, 60



Şekil 5.12 : Melas ile hazırlanmış tabletler.

İndirgemedede ilave edilen bağlayıcı miktarları eşit olduğundan indirgemeyi etkileyen parametre, kullanılan kömür miktarıdır. Kullanılan kömür miktarı, konsantre oranı yüksek 3. ve 4. karışımlarda daha fazladır.



Şekil 5.13 : İndirgenmiş tabletler.

Çizelge 5.8 : İndirgeme deneyleri sonunda alınan tabletlerin kimyasal analiz sonuçları.

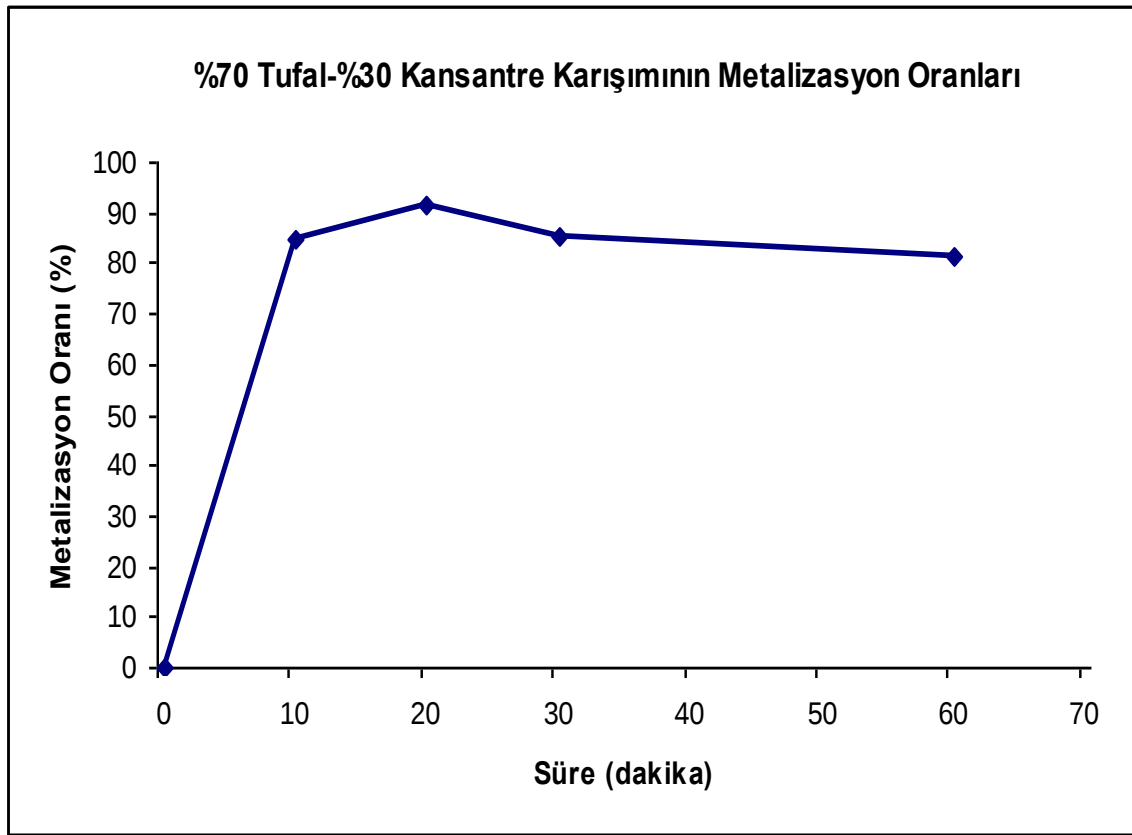
Deney No	Süre (dk)	Fe _{top}	Fe _{metalik}	Metalizasyon Oranı(%)
%60 Konsantre-%40 Tufal 4 nolu Karışım				
1	10	68,5	44,21	64,54
2	20	70,18	45,7	65,12
3	30	74,6	59,69	80,01
4	45	81,33	66,9	82,26
5	60	81,19	71,51	88,08
%50 Konsantre-%50 Tufal 3 nolu Karışım				
1	10	69,21	49,8	71,95
2	20	70,72	54,92	77,66
3	30	72,6	58,95	81,20
4	45	81,27	72,95	89,76
5	60	78	63,1	80,90
%40 Konsantre-%60 Tufal 2 nolu Karışım				
1	10	71,31	56,62	79,40
2	20	76,29	64,42	84,44
3	30	80,07	73,16	91,37
4	60	79,97	60,34	75,45
%30 Konsantre-%70 Tufal 1 nolu Karışım				
1	10	73,56	62,25	84,62
2	20	77,87	72,29	92,83
3	30	68,81	59,56	86,56
4	60	61,29	44,83	73,14

Kompozitin her noktasında karbon mevcut olduğundan eş zamanlı olarak indirgenme reaksiyonu meydana gelmiştir. İndirgenmenin ilk dakikalarında alınan tabletlerde küçük boyutlarda beyaz renkte görülen metalik demirler daha dağınık halde iken reaksiyon süresi uzadıkça demir taneciklerinin toplandığı görülmüştür. Tabletten alt kısımlarında oluşan şişmenin karbondioksit gazının çıkacak boşluk bulamadığından

tablet içinde biriktiğini göstermektedir. Metalleşme azami noktasına ulaştıktan sonra reaksiyonun oksitleşme yönüne girdiği söylenebilir.

Fırından 10, 20, 30, 45 ve 60 dakikalık aralıklarla alınan tabletlerin alümina tozu içinde kalan kısımlarında şişme, renginde grileşme fırında kalma süresi uzadıkça gaz çatlaklarının ve tabletlerin dışında sertleşmenin olduğu gözlenmiştir.

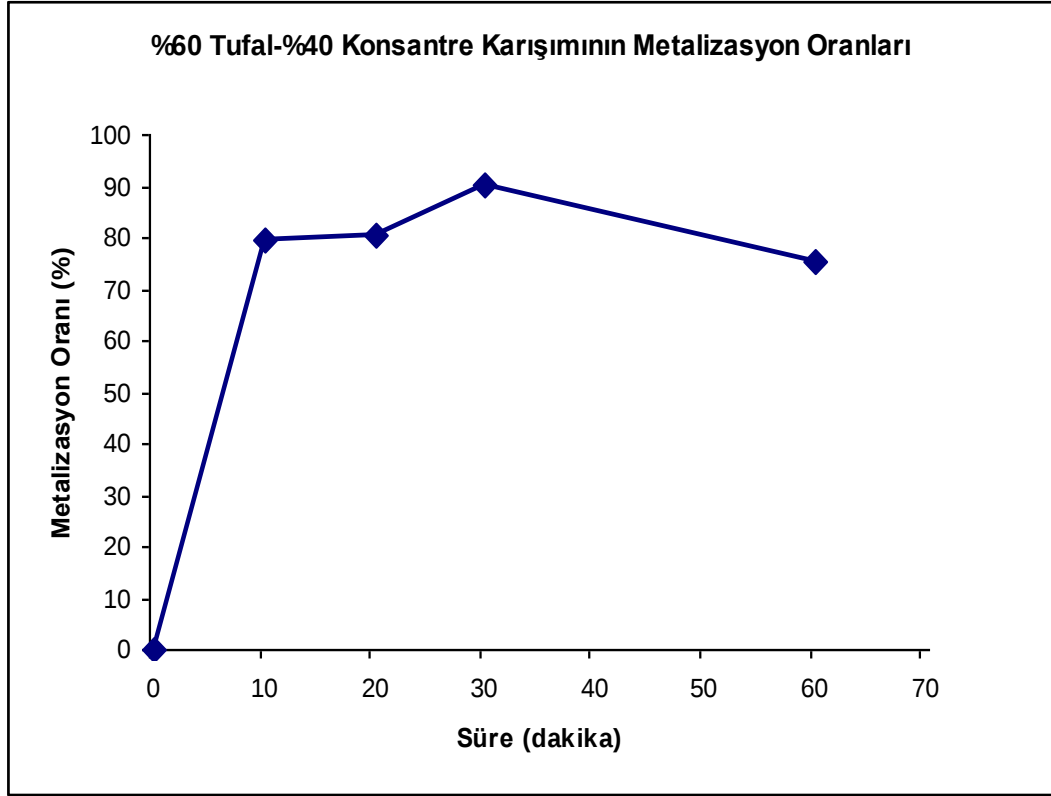
Birinci karışım için yapılan deneyde 10. dakikada metalizasyon derecesi %84, 62'ye ulaşmıştır. Yirminci dakikada reaksiyon hızı yavaşlamış ve 92,83'lük en yüksek mertebeye ulaşmış, bu süreden sonra hız düşmüş 60. dakikada 78,04'e düşmüştür.



Şekil 5.14 : Birinci karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.

İkinci karışımla yapılan tabletlerin indirgenme deneyi sonunda 10.dakikada %79,4, 20.dakikada 84,44'e ve 30. dakikada %91,37'ye en yüksek metalik demir oranına ulaşılmıştır. Altmışıncı dakika sonunda bu oran %75,45'e düşmüştür.

Üçüncü karışıma ait tabletlerde 10.dakikada %71,95 20.dakikada %77,66 30.dakikada %81,20 45.dakikada %89,76 60.dakikada %80,90 oranlarında metalizasyon derecelerine ulaşmıştır.

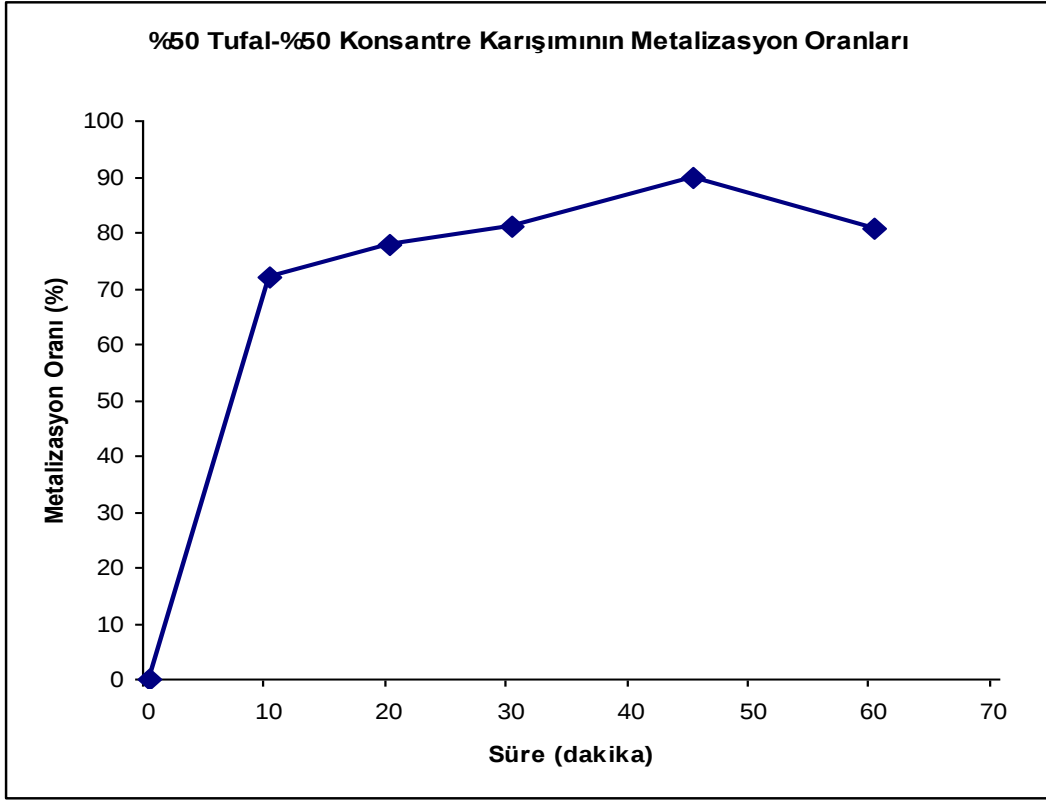


Şekil 5.15 : İkinci karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.

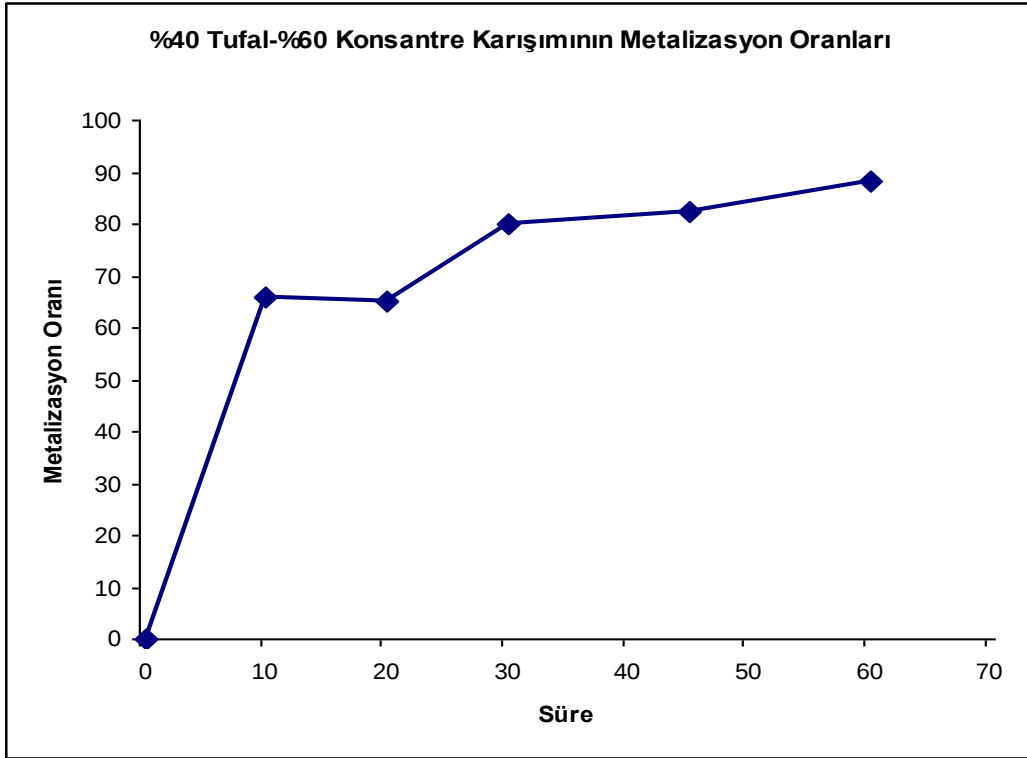
Dördüncü karışım için tabletlerden 10.dakikada %64,54, 20.dakikada %65,12, 30.dakikada %80,01, 45.dakikada %82,26, 60.dakikada %88,08 metalizasyon oranlarına ulaşılmıştır.

Konsantre oranı yüksek olan 4. karışımdan elde edilen tabletlerde metalik demire indirgenme hızı diğer bileşimlere göre yavaş ilerlemektedir. 1. karışım ile 2. karışım 20-30. dakikalarda, 3. ve 4. karışımlar 30. dakikadan sonra en yüksek değerlere ulaşmaktadır. En yüksek indirgenme oranı birinci bileşimde 20. dakikada elde edilen %92,83'lük değerdir. Tufal oranı yüksek olan 1. 2. ve 3. karışımlarda ilk 10 dakikada artış oranı %70'in üzerindedir. Üçüncü karışım 45. dakikada, dördüncü karışım ise 60. dakikada %88 metalizasyon hızına erişmiştir. Buna göre artan tufal oranları ile indirgenme oranları artmaktadır. Yüksek tufal içeren karışımların indirgenme hızları düşük tufal içeren karışımlara göre daha yüksektir.

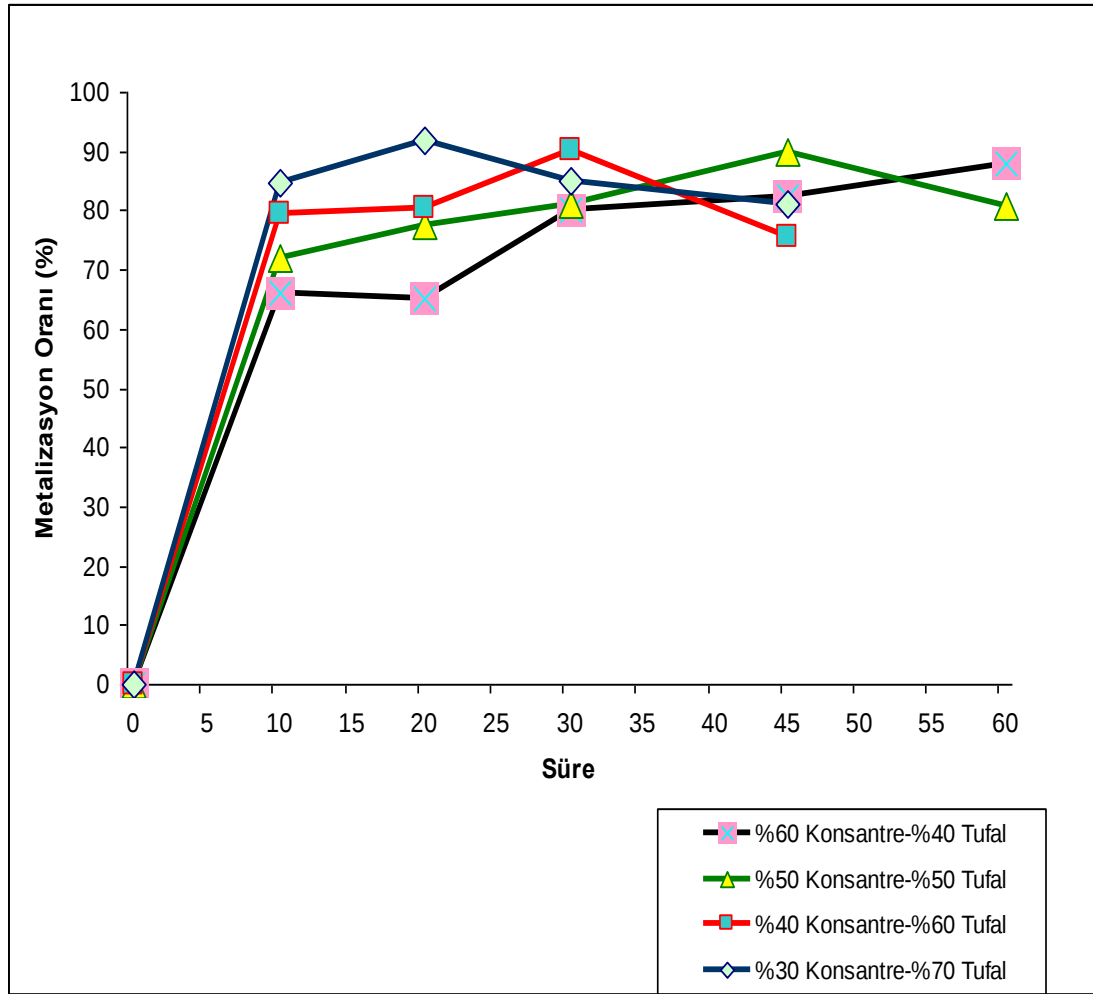
Bu durumun oluşmasında tufalin sanayiden elde edildiği halde metalik demir içeriyor olması etkili olmakla birlikte redüksiyon sonundaki metalleşme oranındaki artışın tek nedeni değildir.



Şekil 5.16 : Üçüncü karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.



Şekil 5.17 : Dördüncü karışımdan elde edilen tabletlerde metalizasyon oranının süreye göre değişimi.



Şekil 5.18 : 1100°C'de 4 karışımın deney sonuçlarının karşılaştırılması.

Redüksiyon deneylerinde karışıma ilave edilen kömür oranları stokiometrinin belli bir oranı (1,5 katı) kadar olması nedeniyle her karışıma ilave edilen kömür miktarı farklıdır ve konsantre miktarı arttıkça kömür ilaveleri artmaktadır. Ancak kömür miktarlarının yüksek olduğu karışımlar olan konsantre yoğun karışımlarda indirgenme oranları ve hızları diğerlerine göre daha düşük kalmaktadır.

Redüksiyon deney sonuçlarına göre farklı karışımlar için tufal miktarının yüksek olduğu karışımlarda indirgenme oranının ve hızının yüksek olması tufalin daha kolay indirgendini göstermektedir. Konsantre cevherin bünyesinde mineral halde birincil hematit ve manyetit, tufalde ikincil hematit ve manyetit bulunmaktadır. Konsantredeki kristallerin demir kristaline dönüşmesi için gereken reaksiyon adımları tufalin metalik demire indirgenmesi için gereken adımlardan daha fazladır. Tufal, düşük sıcaklıklardan etkilenecek kolayca bozulan ikincil hematit ve manyetit kristallerini içermektedir. Tufalin içerdiği vüstit oranı konsantreden daha yüksektir.

Bu nedenlerden dolayı tufal yoğun karışımlarda metalizasyon kısa zamanda gerçekleşmiştir. Deney şartları göz önünde bulundurulduğunda redüksiyon deneylerinde elde edilen artış değerleri demirli hammaddenin tane boyutunun indirgenme oranı ve süresi üzerinde çok etkili olmadığını göstermektedir.

5.2.5 XRD Sonuçları

Tabletlerin süreye bağlı olarak kademeli indirgenmesini incelemek amacıyla faz tayinleri için X ışınları analizi yapılmıştır. Faz analizlerinde demirin her numune için en yüksek şiddette pik vermesi ilk dakikalardan itibaren metalleşmenin çok hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

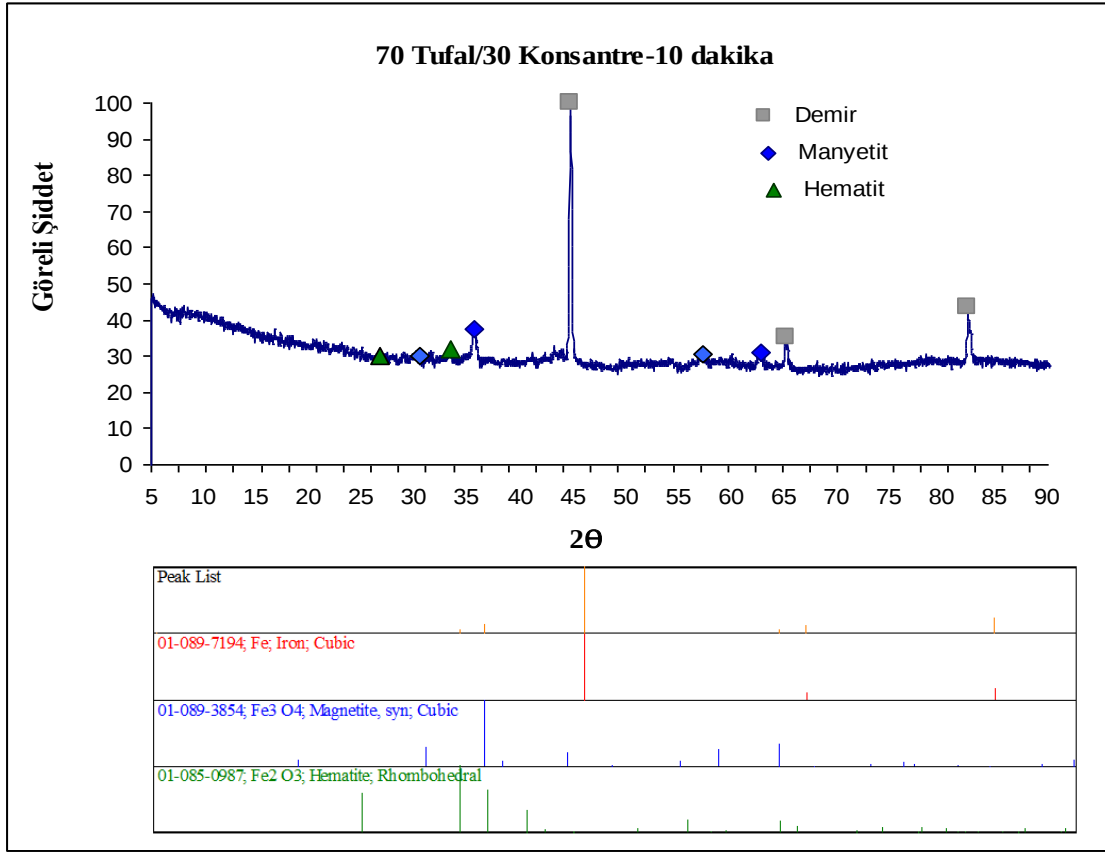
Tüm karışımlara ait 10. dakikalarına ait XRD analiz sonuçları Şekil 5.19, 5.20, 5.21, ve 5.22’de gösterilmektedir. Karışımların faz diyagramlarına ait grafiklerin tamamı Ek A’da gösterilmiştir.

Birinci karışımın 10. 20, 30 ve 60. dakikalar sonunda indirgenmiş tabletlerin faz tayinlerine göre demir pik şiddetleri 20. dakikadan sonra azalmakta manyetit, hematit ve sementit pikleri oluşmaktadır.

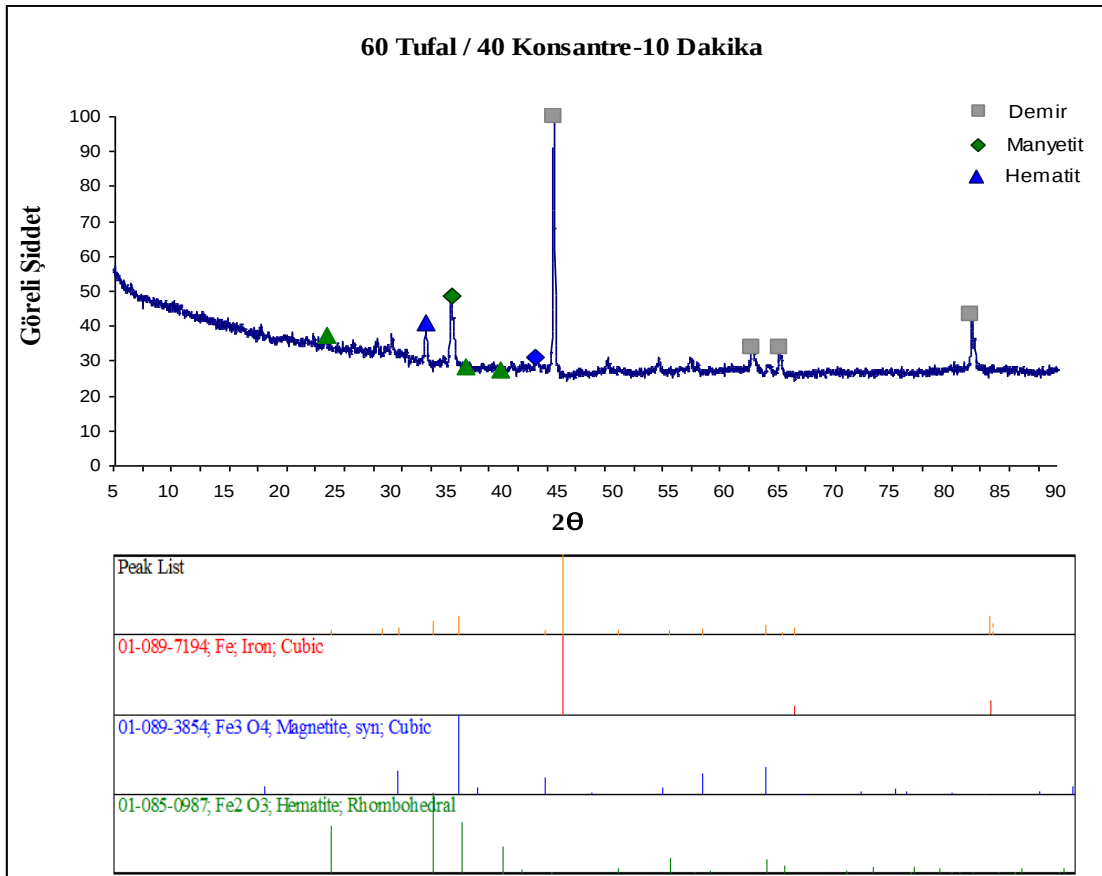
İkinci karışım 30. dakikaya kadar demir pikine ait şiddet değerleri artmaktadır. Bu bileşimde karbon pikine rastlanmamıştır.

Üçüncü karışıma ait XRD analiz sonuçlarına göre 60. dakikaya kadar demir piki şiddeti artmaktadır. Karışım 60. dakikaya kadar demir pikine rastlanmamıştır.

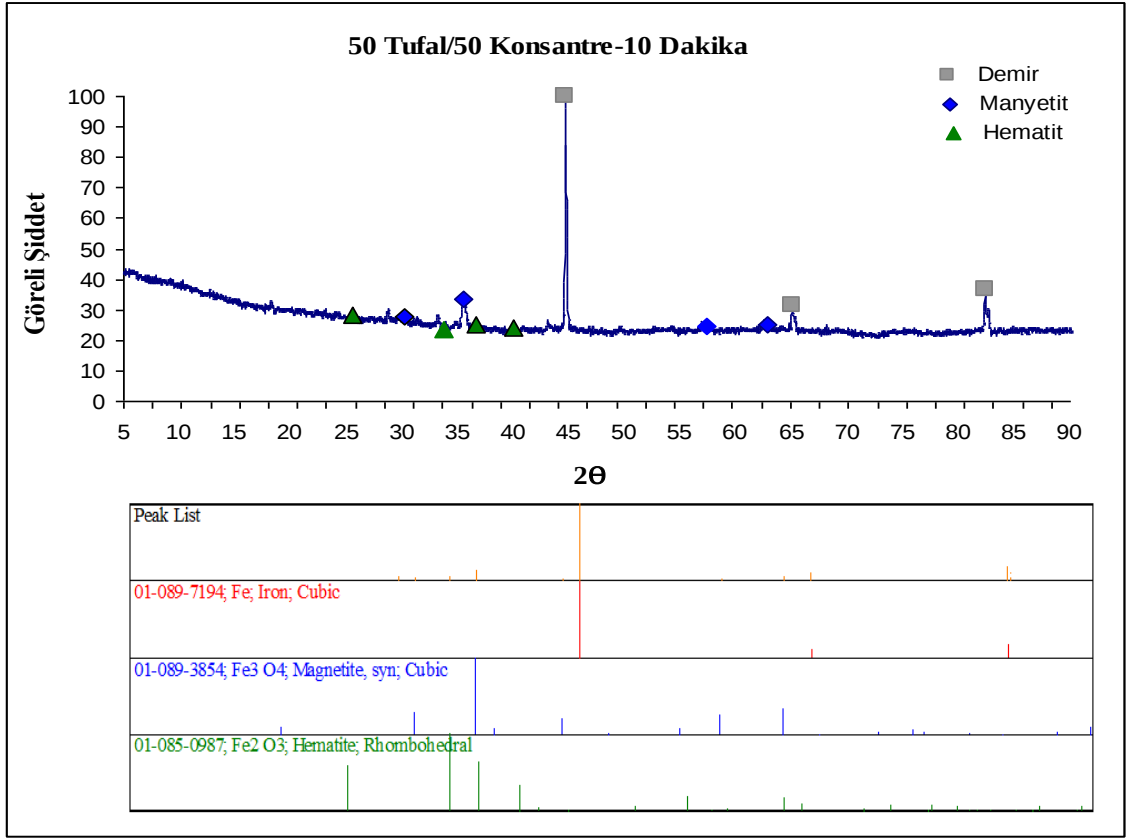
Dördüncü karışımı gösteren şekillere göre 45. dakikaya kadar demir piki sayısı artmaktadır. 60. dakikada demir piki şiddeti azalmış, manyetit ile birlikte maghemit ve sementite rastlanmıştır.



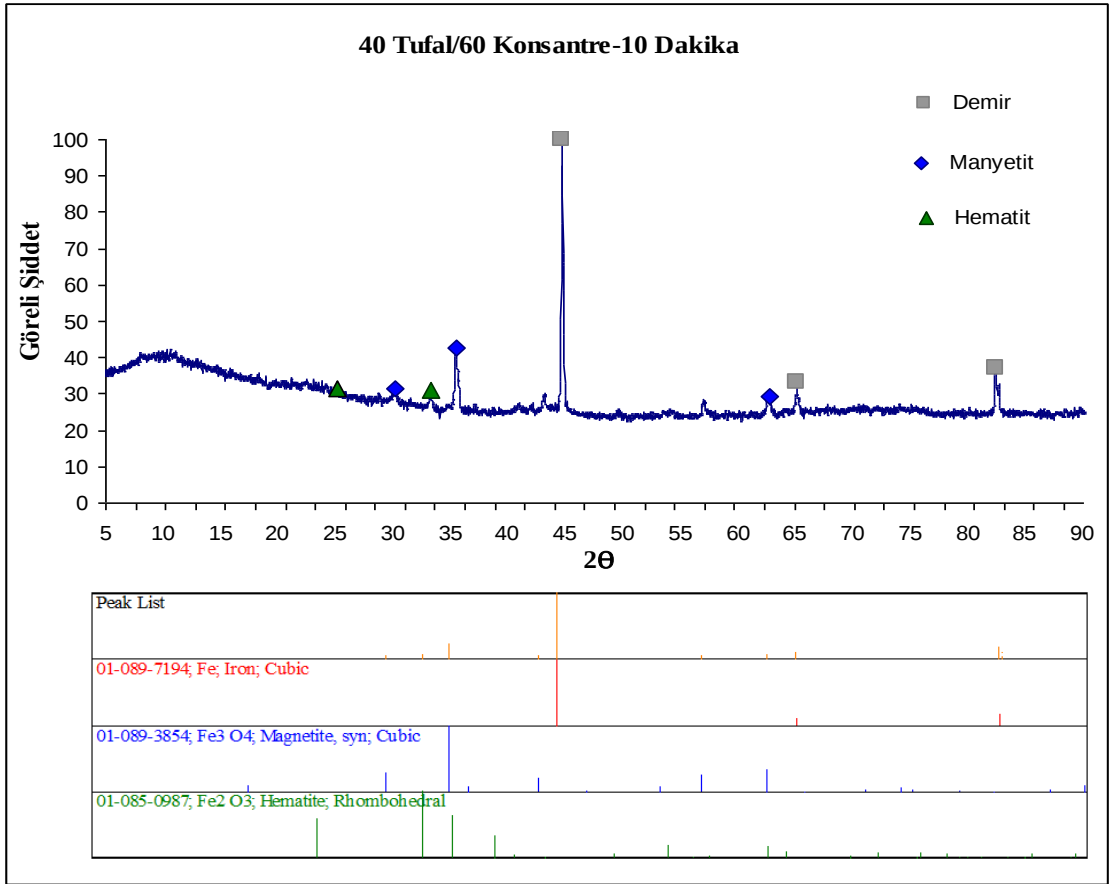
Şekil 5.19 : Birinci karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.



Şekil 5.20 : İkinci karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.



Şekil 5.21: Üçüncü karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.



Şekil 5.22 : Dördüncü karışımın indirgeme sonrası XRD analiz sonuçları.

6. DENEYLERİN İRDELENMESİ VE GENEL SONUÇLAR

6.1 Öğütme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Deneylerin birinci kısmını kapsayan öğütme deneyinde farklı boyutlardaki tufal yığının belirli bir boyut altına(1 mm elek altı) çubuklu değirmende kısa sürede öğütülmesi amaçlanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibi değerlendirilebilir:

- Tufal yığınının öğütmeden önceki boyut analizine göre -1mm boyutundaki miktar yığının %40,2'sidir. Elek üstü laboratuvar tipi çubuklu değirmen kullanılarak 10 dakika öğütüldükten sonra 1mm altına düşen yığının oranı %89,26 olmuştur.
- Bond bağıntısına göre öğütme prosesinde tane boyutunu 10 da bir orana düşürmek için 3 kat pratik uygulamalarda ise 6 kat fazla enerji harcanmaktadır. 1 mm elek altına düşürmek için 10 dakika harcanmıştır. Daha ince boyutlara indirmek için bu oran ve öğütme süresi daha da artacaktır. Dolayısı ile seçilen boyut ile süreden kazanç söz konusudur.

6.2 Peletleme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

1mm elek altı boyutlarındaki tufaller belirlenmiş oranlardaki konsantre manyetit cevheri ile karıştırılarak peletler elde edilmiştir.

- Demir-çelik endüstrisinde oluşan hadde tufali 1mm elek altı kaba öğütüldükten sonra toz konsantre ile karıştırılıp bağlayıcı olarak melasın kullanılması ile pelet üretmek mümkündür.
- Şarj bileşimi tufal yoğunundan konsantre yoğununa gitikçe küçük partiküller arasındaki sıkı paketlenme nedeniyle diğerlerine göre yaş ve kuru mukavemeti yükselmiştir. Konsantre miktarı arttıkça peletlenme daha hızlı olmaktadır. İnce tane boyutu aglomerasyon verimini arttırmaktadır.
- Kullanılan melas miktarı doğrudan indirgeme fırınları için literatürde kabul edilmiş 300 N'lik kuru basma değerinin altındadır. Elde edilen peletler doğrudan indirgeme fırınlarında kullanılacağından kuru mukavemet değerleri indirgeme için yeterlidir.

- Pelet harmanında konsantre oranının artmasının bir sonucu olarak ortalama tane boyutu küçülmektedir ve pelet mukavemetleri artmaktadır.
- Pelet harmanında kullanılan konsantre miktarının artması ile toplam yüzey alanı artmakta ve bu sayede kullanılan bağlayıcı melas oranı azalmaktadır.
- Yaş ve kuru mukavemet değerleri açısından en iyi karışım toz konsantrenin en fazla olduğu dördüncü karışımdır. %40 Tufal ve %60 Konsantre içeren bu karışımda yaş mukavemet 1300 gr kuru mukavemet değeri 2100 gr bulunmuştur. Karışımın tane boyutunun diğerlerine göre daha küçük yüzey alanının daha geniş olması bu karışımdan elde edilen peletlerin yaş ve kuru mukavemet değerini arttırmıştır.

6.3 İndirgenme Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

İndirgenme deneylerinin sonuçları aşağıdaki gibidir:

- Katı oranı %4 olan melasla bağlanan tabletlerden 1. ve 2. karışımlarda 20. ve 30. dakikalarda metalizasyon derecesi %90'nın üzerindedir. %92,83'lük en yüksek indirgenme oranına %70 tufal ve %30 konsantre karışımı ile 20. dakikanın sonunda ulaşılmıştır. %91,37'lik ikinci en yüksek oran %60 tufal ve %40 konsantre karışımından 30 dakika sonunda elde edilmiştir. %50 tufal ve %50 konsantre karışımında 45. dakikadan sonra %89,76'lık en yüksek en orana, %40 tufal ve %60 konsantre karışımında %88,08'lik en yüksek orana 60 dakika sonunda ulaşılmıştır.
- Metalizasyon analizinde tufal yoğun bileşimden konsantre yoğun karışıma doğru gidildikçe demir metaline indirgenme oranının %85 ve üzerine çıkması için fırında bekleme süresi uzamaktadır.
- Tufal oranının yüksek olduğu karışımlarda aynı süreler için indirgenme oranları daha yüksek çıkmıştır. Bu, tufalin indirgenme reaksiyonunda ikincil manyetit ve ikincil hematitin konsantre cevherde bulunan doğal hematit ve manyetitten daha hızlı indirgenmesi ile açıklanabilir.
- Hadde tufalinde bulunan vüstit oranı toz konsantre cevherde bulunandan daha yüksektir. Tufal yoğun karışımlarda, hematit ve manyetit oranlarının daha düşük olması ve karışımdaki vüstitin ön indirgenme kademelerine ihtiyaç duymaması sayesinde, aynı süreler için indirgenme oranları tufal oranı yüksek karışımlarda

artmaktadır. Bu durum indirgemeyi hızlandıran diğer faktörlerle birlikte bu etkiyi güçlendirmektedir.

6.4 Genel Sonuçlar ve Öneriler

- Tufal yığınının öğütmeden önceki boyut analizine göre -1mm boyutundaki miktar yığının %40,2'sidir. Elek üstü laboratuvar tipi çubuklu değirmen kullanılarak 10 dakika öğütüldükten sonra 1mm altına düşen yığının oranı %89,26 olmuştur.
- Bond bağıntısına göre öğütme prosesinde tane boyutunu 10 da bir orana düşürmek için 3 kat pratik uygulamalarda ise 6 kat fazla enerji harcanmaktadır. 1 mm elek altına düşürmek için 10 dakika harcanmıştır. Daha ince boyutlara indirmek için bu oran ve öğütme süresi daha da artacaktır. Dolayısı ile seçilen boyut ile süre ve enerjiden kazanç söz konusudur.
- Tane boyutu küçüldükçe elde edilen peletlerin mukavemetinin dolayısı ile peletleme veriminin arttığı dikkate alındığında, elek altı boyut aralıkları endüstriyel uygulamalar için çubuklu öğütücüde daha düşük enerji maliyetleri ile daha küçük boyutlar elde edilebilmesinin yolları araştırılmalıdır.
- Demir-çelik endüstrisinde oluşan hadde tufalı 1mm elek altı kaba öğütüldükten sonra toz konsantre ile karıştırılıp bağlayıcı olarak melasın kullanılması ile pelet üretmek mümkündür.
- Şarj bileşimi tufal yoğunundan konsantre yoğununa gitikçe küçük partiküller arasındaki sıkı paketlenme nedeniyle diğerlerine göre yaş ve kuru mukavemeti yükselmiştir. Konsantre miktarı arttıkça peletlenme daha hızlı olmaktadır. İnce tane boyutu aglomerasyon verimini arttırmaktadır.
- Kullanılan melas miktarı doğrudan indirgeme fırınları için literatürde kabul edilmiş 300 N'lik kuru basma değerinin altındadır. Elde edilen peletler doğrudan indirgeme fırınlarında kullanılacağından kuru mukavemet değerleri indirgeme için yeterlidir.
- Pelet harmanında konsantre oranının artmasının bir sonucu olarak ortalama tane boyutu küçülmektedir ve pelet mukavemetleri artmaktadır.

- Pelet harmanında kullanılan konsantre miktarının artması ile toplam yüzey alanı artmakta ve bu sayede kullanılan bağlayıcı melas oranı azalmaktadır.
- Yaş ve kuru mukavemet değerleri açısından en iyi karışım toz konsantrenin en fazla olduğu dördüncü karışımdır. %40 Tufal ve %60 Konsantre içeren bu karışımda yaş mukavemet 1300 gr, kuru mukavemet değeri 2100 gr bulunmuştur. Karışımın tane boyutunun diğerlerine göre daha küçük yüzey alanının daha geniş olması bu karışımdan elde edilen peletlerin yaş ve kuru mukavemet değerini arttırmıştır.
- Katı oranı %4 olan melasla bağlanan tabletlerden 1. ve 2. karışımlarda 20. ve 30. dakikalarda metalizasyon derecesi %90'nın üzerindedir. %92,83'lük en yüksek indirgenme oranına %70 tufal ve %30 konsantre karışımı ile 20. dakikanın sonunda ulaşılmıştır. %91,37'lik ikinci en yüksek oran %60 tufal ve %40 konsantre karışımından 30 dakika sonunda elde edilmiştir. %50 tufal ve %50 konsantre karışımında 45. dakikadan sonra %89,76'lık en yüksek en orana, %40 tufal ve %60 konsantre karışımında %88,08'lik en yüksek orana 60 dakika sonunda ulaşılmıştır.
- Metalizasyon analizinde tufal yoğun bileşimden konsantre yoğun karışıma doğru gidildikçe demir metale indirgenme oranının %85 ve üzerine çıkması için fırında bekleme süresi uzamaktadır.
- Tufal oranının yüksek olduğu karışımlarda aynı süreler için indirgenme oranları daha yüksek çıkmıştır. Bu, tufalin indirgenme reaksiyonunda ikincil manyetit ve ikincil hematitin konsantre cevherde bulunan doğal hematit ve manyetitten daha hızlı indirgenmesi ile açıklanabilir.
- Hadde tufalinde bulunan vüstit oranı toz konsantre cevherde bulunandan daha yüksektir. Tufal yoğun karışımlarda, hematit ve manyetit oranlarının daha düşük olması ve karışımdaki vüstitin ön indirgenme kademelerine ihtiyaç duymaması sayesinde, aynı süreler için indirgenme oranları tufal oranı yüksek karışımlarda artmaktadır. Bu durum indirgemeyi hızlandıran diğer faktörlerle birlikte bu etkiyi güçlendirmektedir.
- Bu çalışmada melas miktarının artırılması ile indirgemenin sonuçlarının ne şekilde değişeceği konusunda bir çalışma yapılmamıştır. Ancak kullanılan şarj

miktarının %5'i kadar kullanılan sulu melas çözeltisi gerekli mukavemet değerlerini sağlamaktadır.

Ekonomik göstergeler Türkiye'de çelik üretiminin arttığını, kullanabilecek demir cevheri miktarının azaldığını, üretim esnasında oluşan atık miktarının da artış olduğunu saptamaktadır. Bu bakımdan tufalin Türk demir-çelik sektörü içerisinde nasıl değerlendirileceğine ilişkin bazı tespitlerin yapılması gerekir:

1. Var olan tufalin çelik üretimi ekonomisine geri kazandırılmasına yönelik olarak bu çalışmada elde edilen sonuçlar, tufal ve cevher karışımları döner fırın/döner hazneli fırın yardımı ile sünger demire dönüştürülebildiğini göstermektedir.
2. Haddehanelerde ortaya çıkan tufallerin aglomerasyonu için kaba öğütme yeterlidir.
3. Türkiye'de haddehanelerde ve entegre çelik tesislerinde ortaya çıkan tufalin nitelikleri ve miktarı ile ilgili öğütme prosesi için istatistik tutulmalıdır. Boyutlandırma ve öğütmede enerji tüketiminin azaltılması için oksitlenme derecesinin ve oksitlenen madde miktarının bilinmesi gerekmektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] **Akman Engin**(2007). Dünya’da ve Türkiye’de demir çelik sektörü ve türk demir çelik sektörünün rekabet gücü, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, yüksek lisans tezi.
- [2] **Ülengin Füsun Prof.Dr., Önsel Şule Doç.Dr.**(2011) Demir çelik sektörü rekabet gücü raporu, Sektörel rekabet gücü raporları dizisi.
- [3] **Sanayi Genel Müdürlüğü** (2012). Sektörel raporlar ve analizler serisi 2012/1. Alındığı tarih: 06.05.2012, adres: www.sanayi.gov.tr
- [4] **Agrawal B., Prasad K. K., Sarkar S. B., Ray H. S.**(2000) Cold bonded ore–coal composite pellets for sponge ironmaking Part 1 Laboratory scale development, Ironmaking and Steelmaking 2000 Vol. 27 No. 6.
- [5] **Birol Burak**(2007). Divriği Pelet Konsantresinden Kompozit pelet ve demir tanesi üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- [6] **Anyashiki Takashi, Fukada Kiyoshi, Fujimoto Hidekazu** (2009). Development of carbon iron composite process, JFE technical report No. 13 (May 2009).
- [7] **Al-Otaibi Saud**(2008) Recycling Steel Mill Scale as Fine Aggregate in Cement Mortars, European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.24 No.3 (2008), pp.332-338.
- [8] **Url-1** <www.ecosid.com.tr/dosya/20120215__4216272235.pdf>, alındığı tarih: 01.02.2012
- [9] **Çakıroğlu, Ömer Lütfi**(1995). Sanayi tav fırınlarında çelik yüzey oksidasyonu ve verimliliğe etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi doktora tezi.
- [10] **Url-2** <<http://www.iea-etsap.org/web/e-techds/pdf/i02-iron&steel-gs-ad-gct.pdf>>, alındığı tarih: 18.09.2012.
- [11] **Özgen Oğuz, Akıncı Ragıp, Gülle Zafer Gürbüz Ufuk, Erol M.Şevket, Turan Ali** (1991).Yüksek Fırın Prosesi.
- [12] **Özdabak, Abdülkadir** (2004). Demir-Çelik ve Enerji
- [13] **Geçim Mustafa Kemal**(2006). Demir oksit peletlerden linyit kömürü kullanılarak sünger demir üretim koşullarının incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- [14] **Çizmecioğlu, Zeki Prof.Dr.**(2007). Demir çelik üretiminde yeni teknolojiler, Ders notları.

- [15] **Martín M.I., López F.A., Torralba Jose M.** (2012) Production of sponge iron powder by reduction of rolling mill scale.
- [16] **Juergen Ruetten**(2006). Application of Waelz Technology on Resource Recycling of Steel Mill Dusts.
- [17] **Url-3** <www.veribaz.com/viewdoc.html?degirmen-tipleri-366243.html>, Ders notları. Alındığı tarih: 03.03.2012.
- [18] **Öner Muammer, Can Mehmet, Çamdalı Ökkeş** (1983). Öğütme Enerjisi Kuramları ve Bazı Deneysel Bulguların Bu Kuramlara Uygunluğu, Madencilik Cilt: 22 Sayı: 2.
- [19] **AYDOĞAN Namık A., ERGÜN Levent** (2004). Yüksek basınçlı merdaneli değirmenler, Madencilik Cilt: 43 Sayı: 3.
- [20] **Bayraktar İrfan**(1974) Öğütme Hesaplarında Bond Formülleri, Madencilik Cilt:13 Sayı:4 Alındığı tarih: 23.01.2012.
- [21] **Wills, Barry A.** (1992) Mineral Processing Technology: An Introduction To the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery.
- [22] **Url-4** <<http://www.belgeler.com/blg/2g2s/cht-ogutme-siniflandirma-onarildiwww.belgeler.com?ÖĞÜTME-SINIFLANDIRMA DEVRELERİNİN TASARIMI>>, alındığı tarih: 14.03.2012.
- [23] **Url-5** <www.ives.edu.mx/bibliodigital/Ingenierias/.../Chap20.pdf>, Size Reduction and Size Enlargement, alındığı tarih: 29.02.2012.
- [24] **Url-6** <www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_16921.pdf>, Measuring The Wettability of Powders, alındığı tarih: 01.05.2012.
- [25] **Yıldız, Necati** (1990). Demir Cevherinin Peletlenmesi, Madencilik Cilt:XXIX Sayı:1
- [26] **Ateş, Kemal**(2007). Melastan Etil Alkol Eldesi ve Biyodizel Üretiminde Kullanılması. Selçuk Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- [27] **Url-7** <http://www.hammaddeler.com/index.php?option=com_content&view=article&id=4654:melas&catid=73:ekerler-a-tatlandrclar&Itemid=414>, alındığı tarih: 08.05.2012.
- [28] **Olbrich, Hubert**(1963). The Molasses, Biotechnologie-Kempe GmbH
- [29] **El-Hussiny N. A.,Shalabi M.H.**(2010). Effect of recycling blast furnace flue dust as pellets on the sintering performance, Science of Sintering, 42 (2010) 269-281.
- [30] **Aksit, Murat Özkan**(2004). Reducibility of ERDEMİR samples, Ortadoğu Teknik Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- [31] **Chatterjee Amit**(2010). Sponge Iron Reduction by Direct Reduction of Iron Oxide.
- [32] **Haitao Wang**(2011). Reduction Kinetics of Iron Ore Concentrate Particles Relevant to A Novel Green Ironmaking Process.
- [33] **Sarıdede Muhlis Nezihi** (1998). Divriği peletlerinin katı redükleyicilerle ön

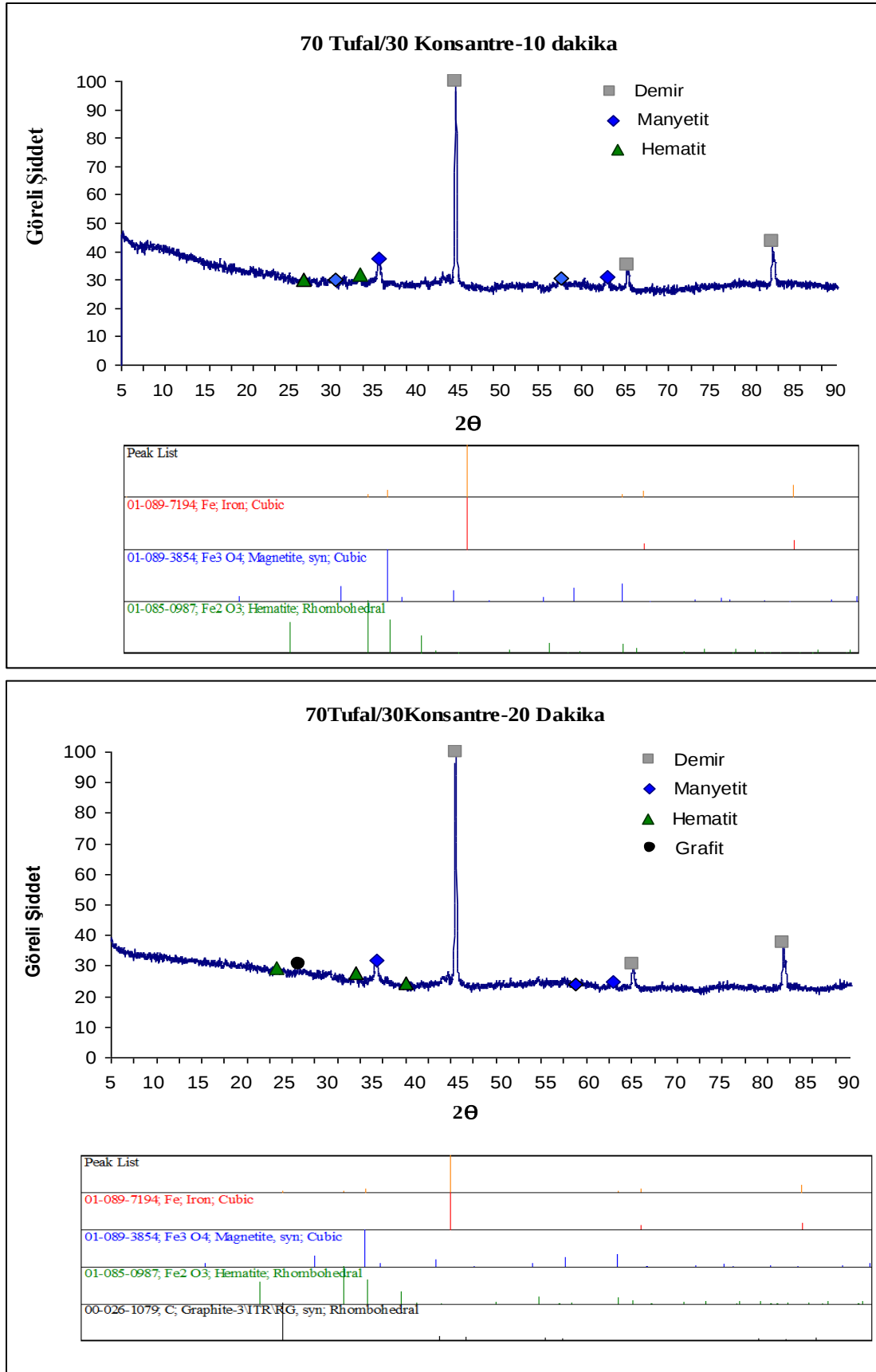
redüksiyonu ve ön redüklenmiş demirin ergitme şartlarının optimizasyonu doktora tezi.

- [34] **Prakash S.** (1973). Reduction and sintering of oxided iron ore pellets-a comprehensive review. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 1996.
- [35] **Jiang Tao, Masset Patrick, Padilla Rafael, Zhou Guifeng**(2012). Third International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing.
- [36] **Stiller H., Frslich F. ve Wagner F. Ch.**(1961). Thermomagnetic Analysis Of Magnetite Parts Of Serpeninite Samples And Results Of Other Investigations.
- [37] **Komatina Mikro, Gudenau Heinrich-W**(2004). The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed.
- [38] **Türkdoğan, E.T**(1996). Fundamentals of steelmaking.
- [39] **Sohn Hong Yong, WADSWORTH Milton E**(1979). Rate process of extractive metallurgy.
- [40] **Url-8** <http://www.tki.gov.tr/dosyalar/komur_nedir.pdf>. alındığı tarih: 04.06.2012.
- [41] **MTA Genel Müdürlüğü**(2006). Linyit Envanteri.
- [42] **DPT Özel İhtisas Komisyon Raporu**(2007) Enerji Hammaddeleri.
- [43] **Önkibar, Gültekin** (2006). Entegre demir-çelik tesisi tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile ham demir üretimi, Sakarya Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- [44] **Tleugabulov S. M., Stepanov A. T., Kiekbaev E. E., Chernyi N.V.**(2009). New method of producing pellets from iron-ore concentrate made at the sokolovsko-sarbaiskoye mining-concentration combine Metallurgist, Vol. 53, No. 11–12, 2009.
- [45] **Coşar Şengül** (2006). Demir konsantrelerinin peletlenmesinde bor minerallerinin ve atıklarının kullanımının araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi yüksek lisans tezi.
- [46] **Url-9** <<http://www.midrex.com/uploads/documents/Utilization%20of%20Sponge%20Iron%20in%20EAF1.pdf>>, alındığı tarih: 19.09.2012
- [47] **Yamaguchi Shinichi, Fujii Takeshi, Yamamoto Norihito, Nomura Tsutomu**(2010). Kobelco pelletizing process.
- [48] **Sivrikaya Osman, Arol Ali İhsan**(2009). Kolemanit katkılı demir cevheri peleti üretilmesi. 2009 yılı Kemal Dedeman madencilik projesi.
- [49] **Birol Burak, Benkli Y.E., Boyrazlı M., Sarıdede M.N.** (2009). Soğukta sertleşen kompozit peletlerin mukavemetine bağlayıcı türünün etkisinin incelenmesi. Uluslar arası ileri teknolojiler sempozyumu(IATS'09).

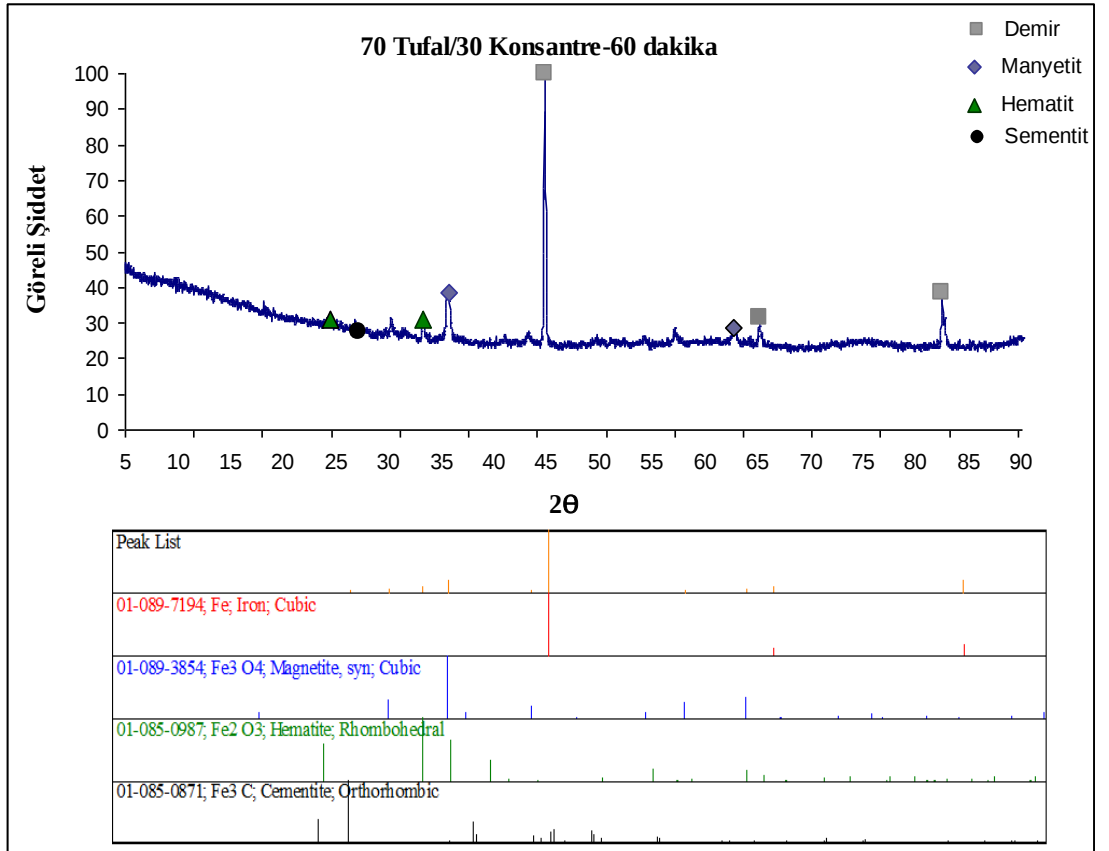
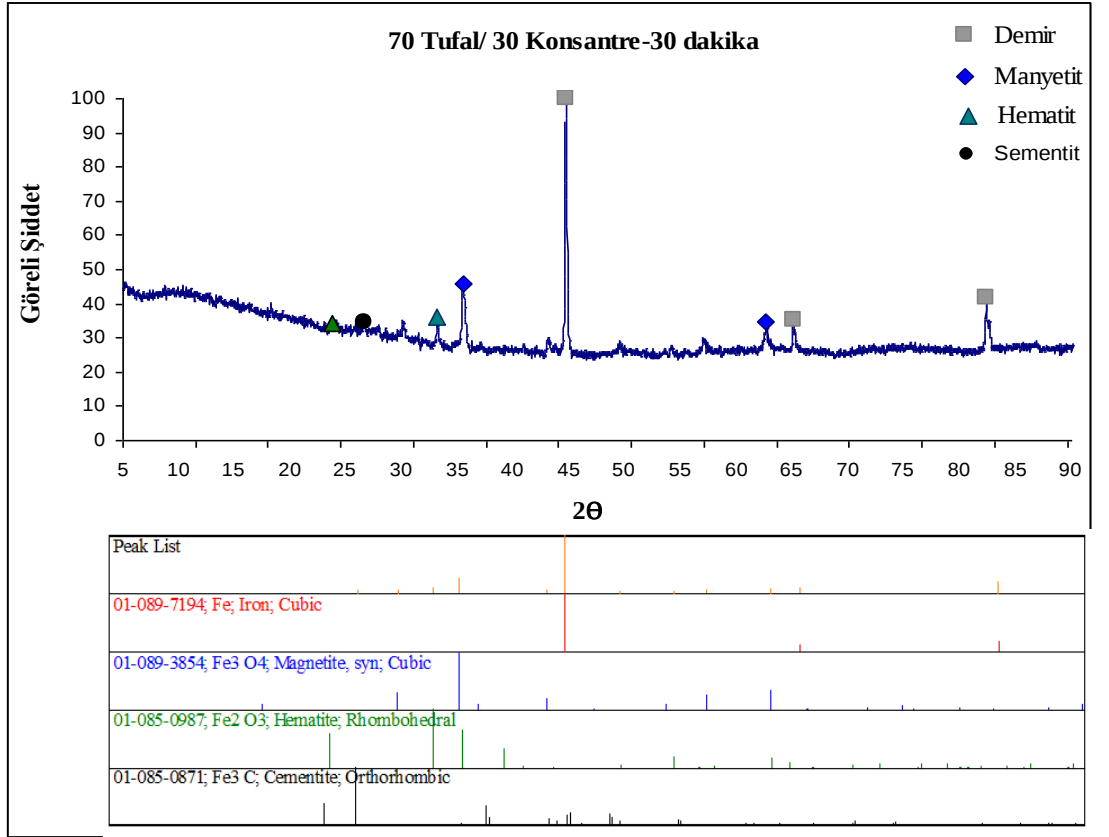
EKLER

EK A: XRD Analizi Sonuçları

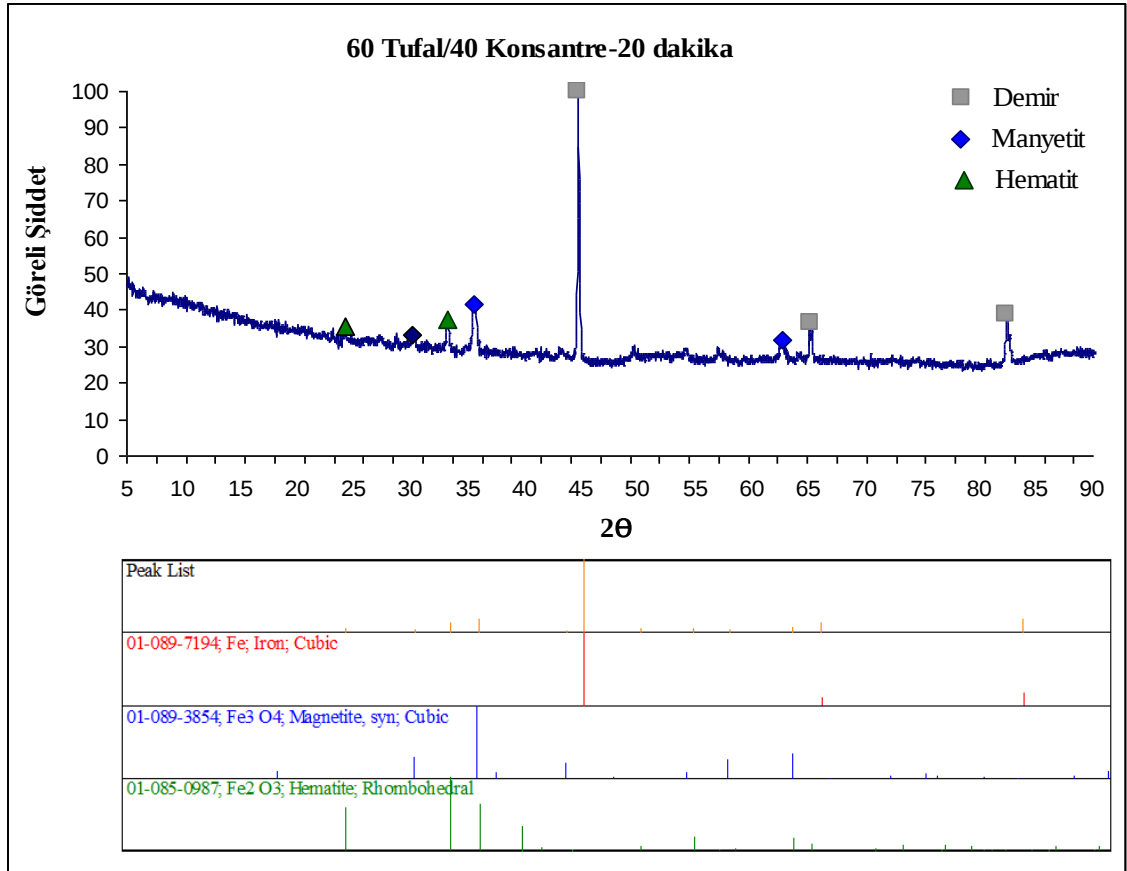
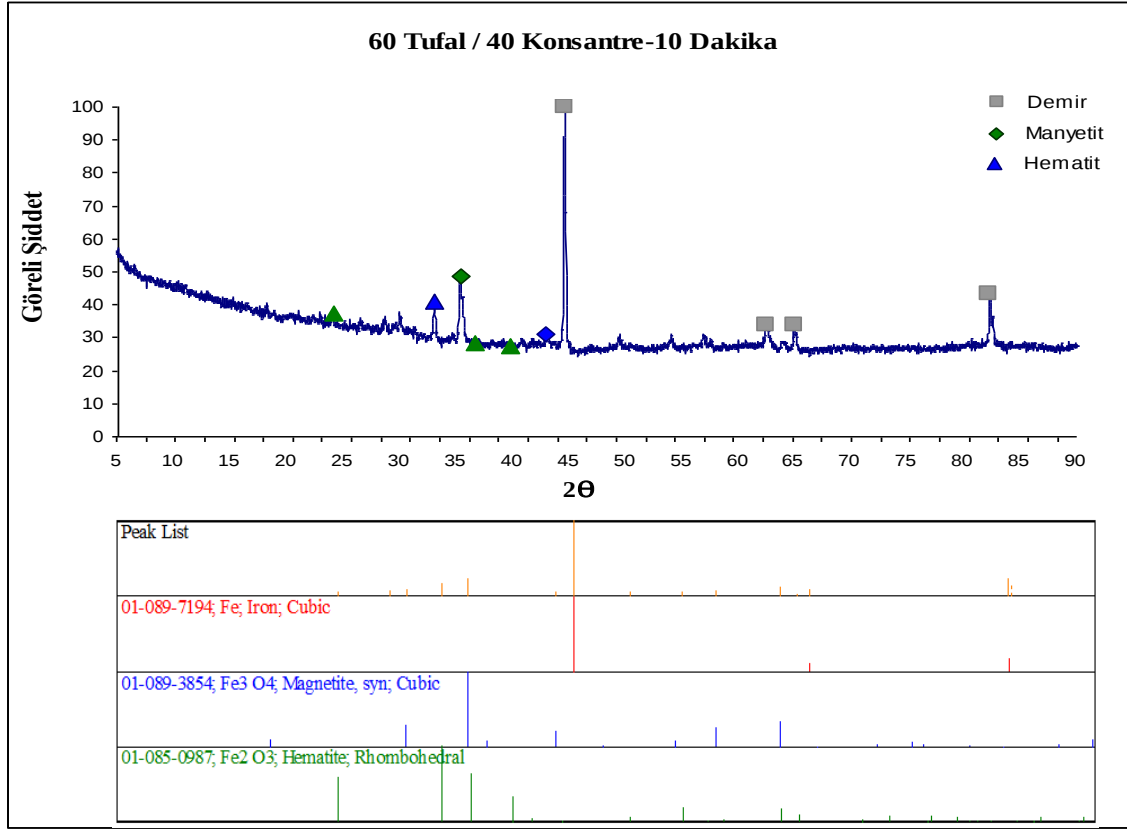
EK A



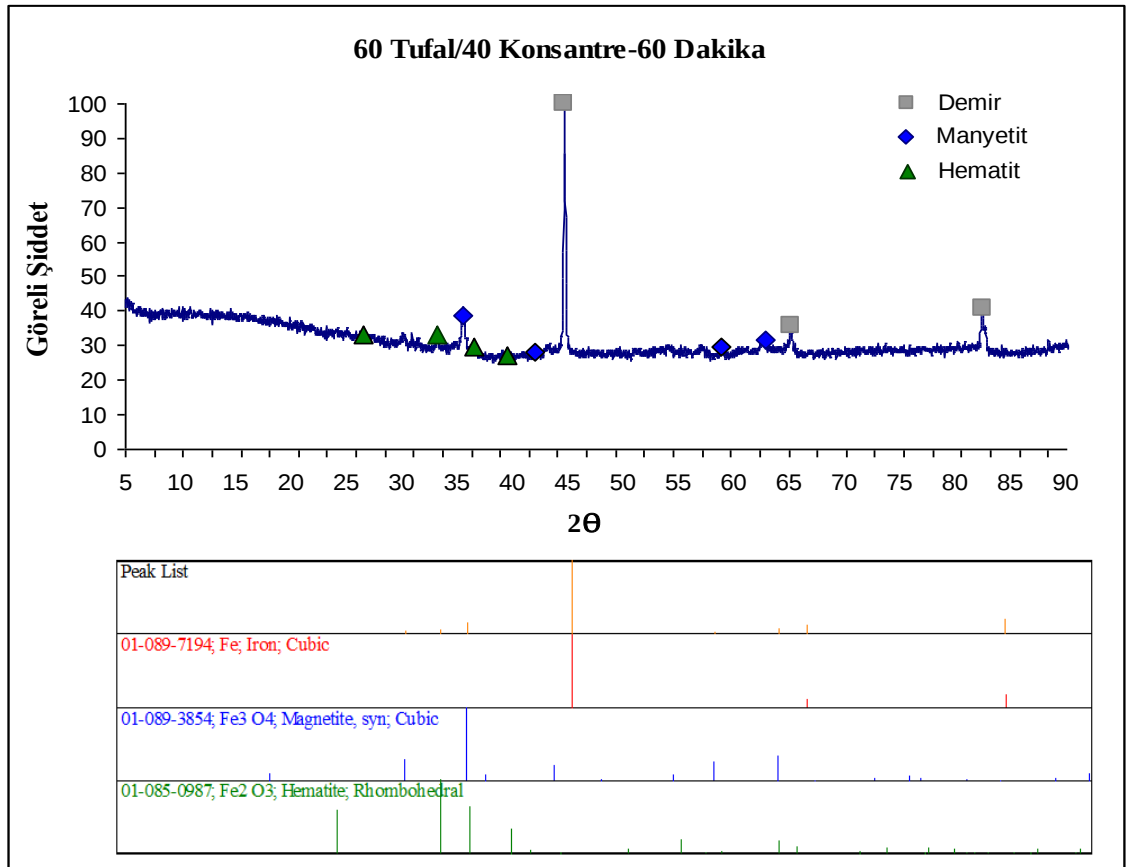
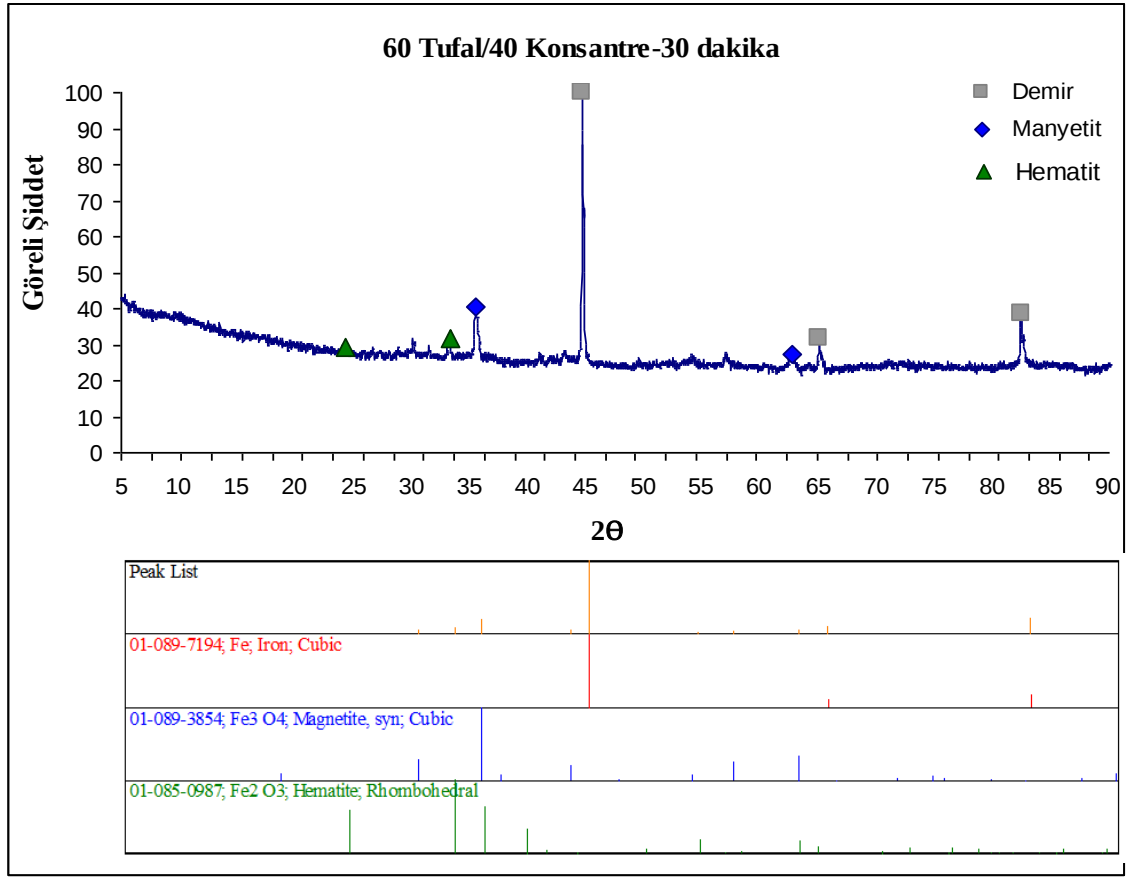
Şekil A.1 : Birinci karışımın 10. ve 20 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



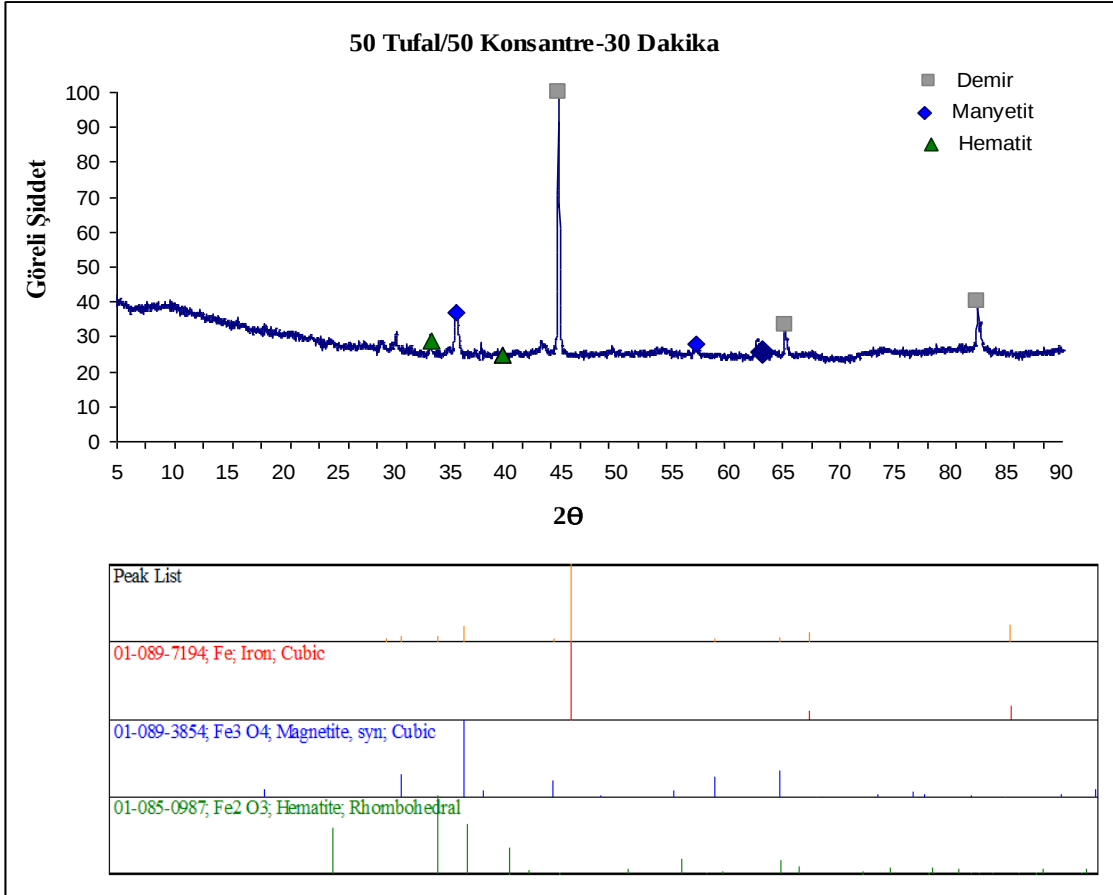
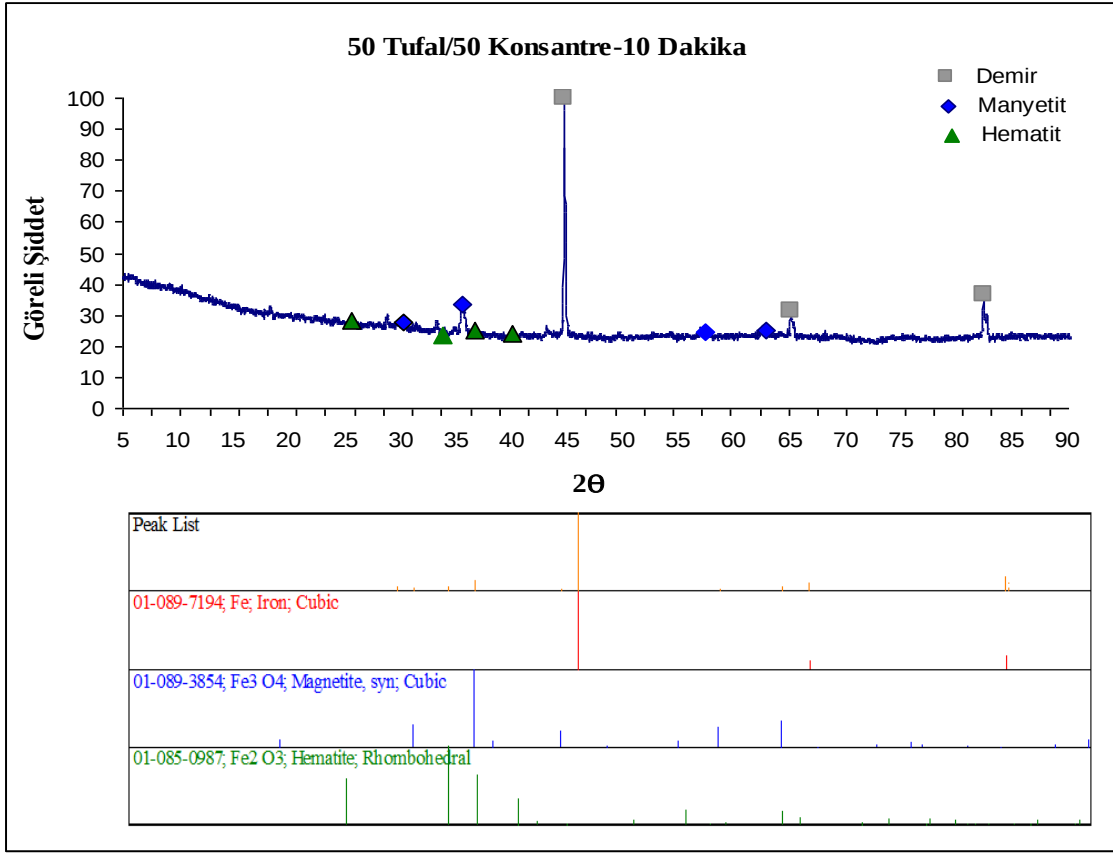
Şekil A.2 : Birinci karışımın 30 ve 60 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



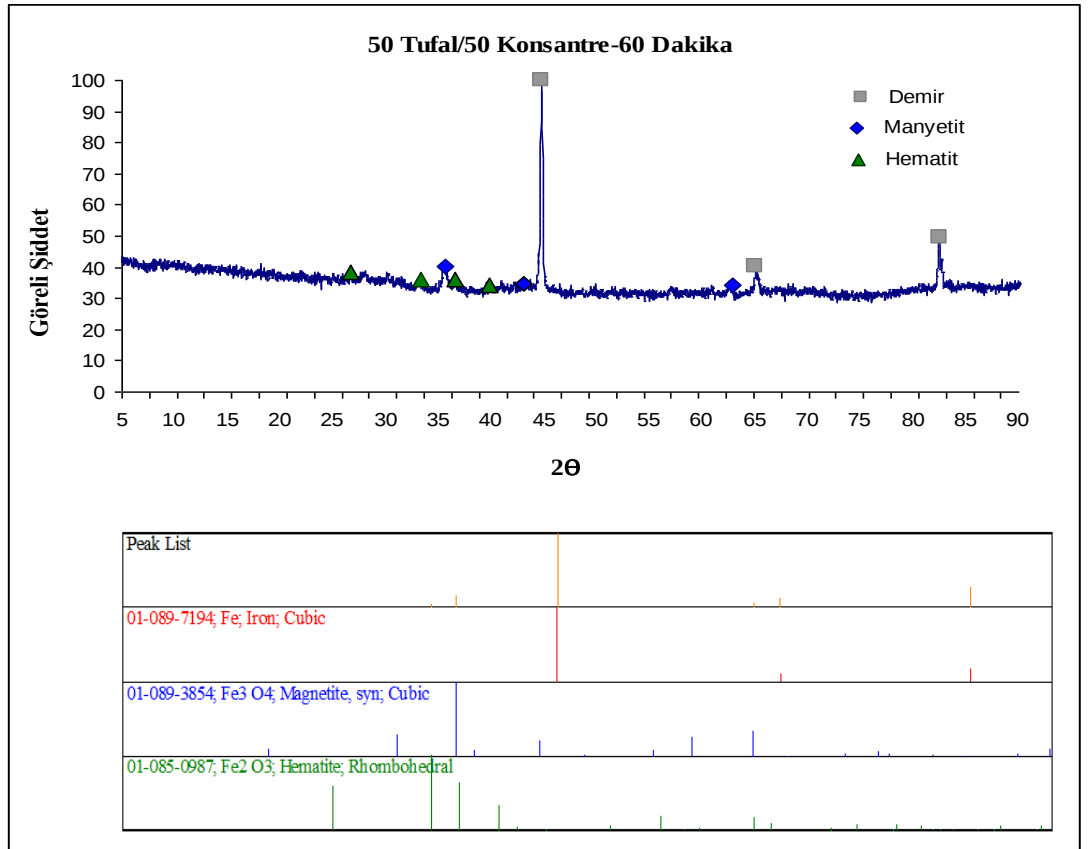
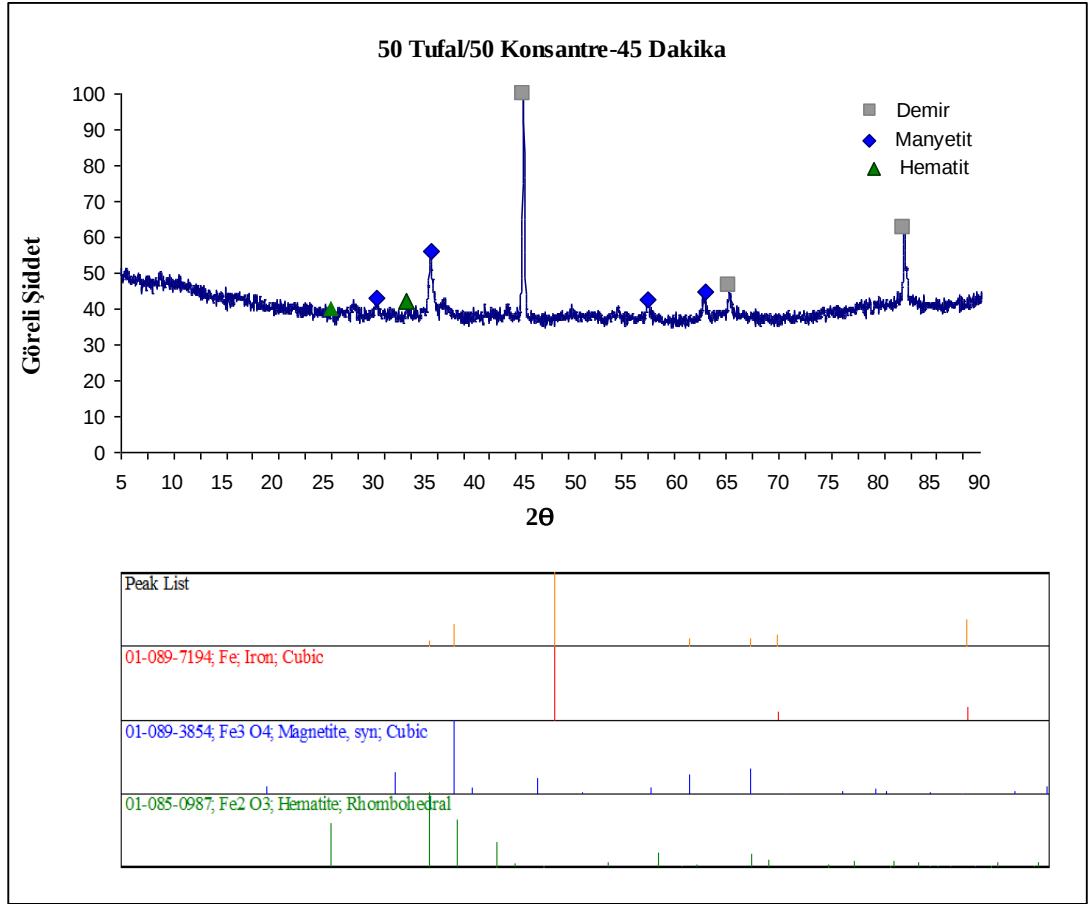
Şekil A.3 : İkinci karışımın 10 ve 20 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



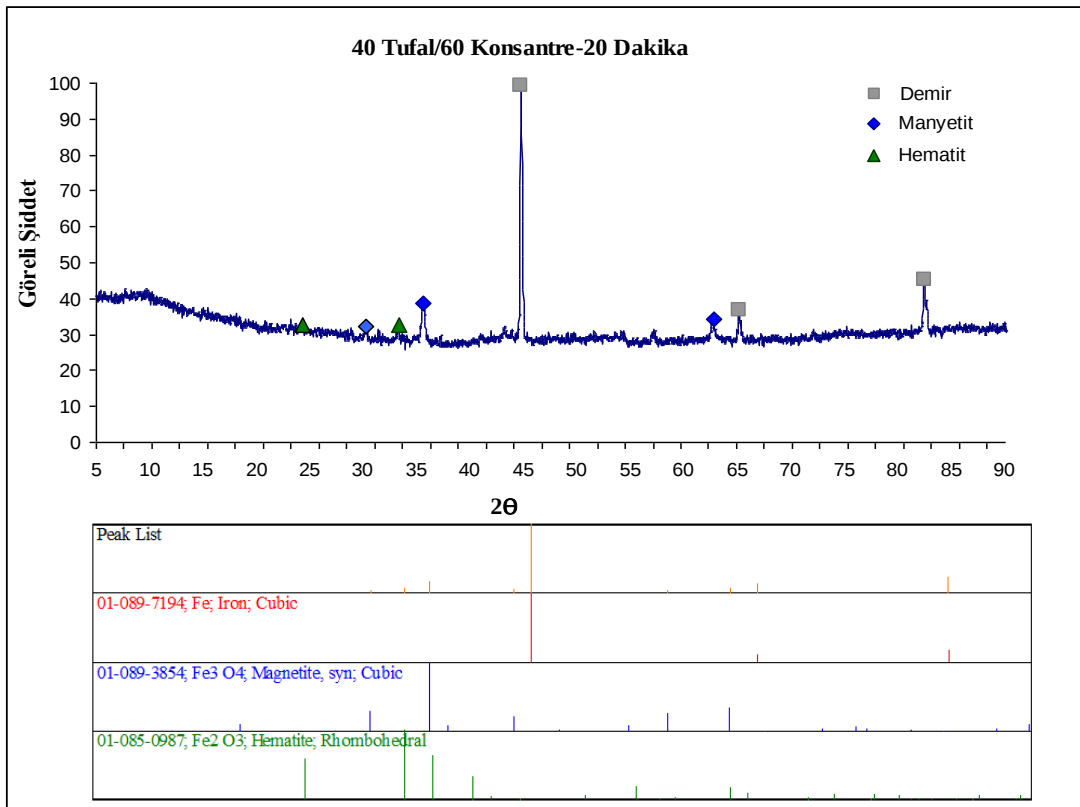
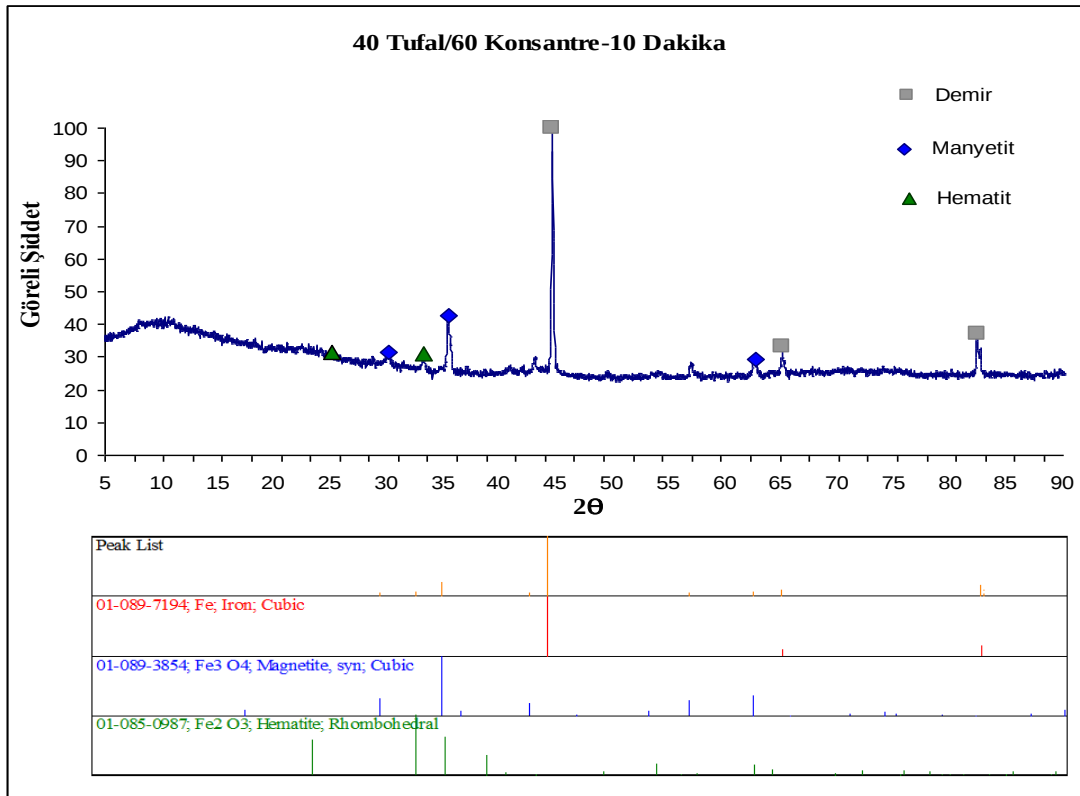
Şekil A.4 : İkinci karışımın 30 ve 60 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



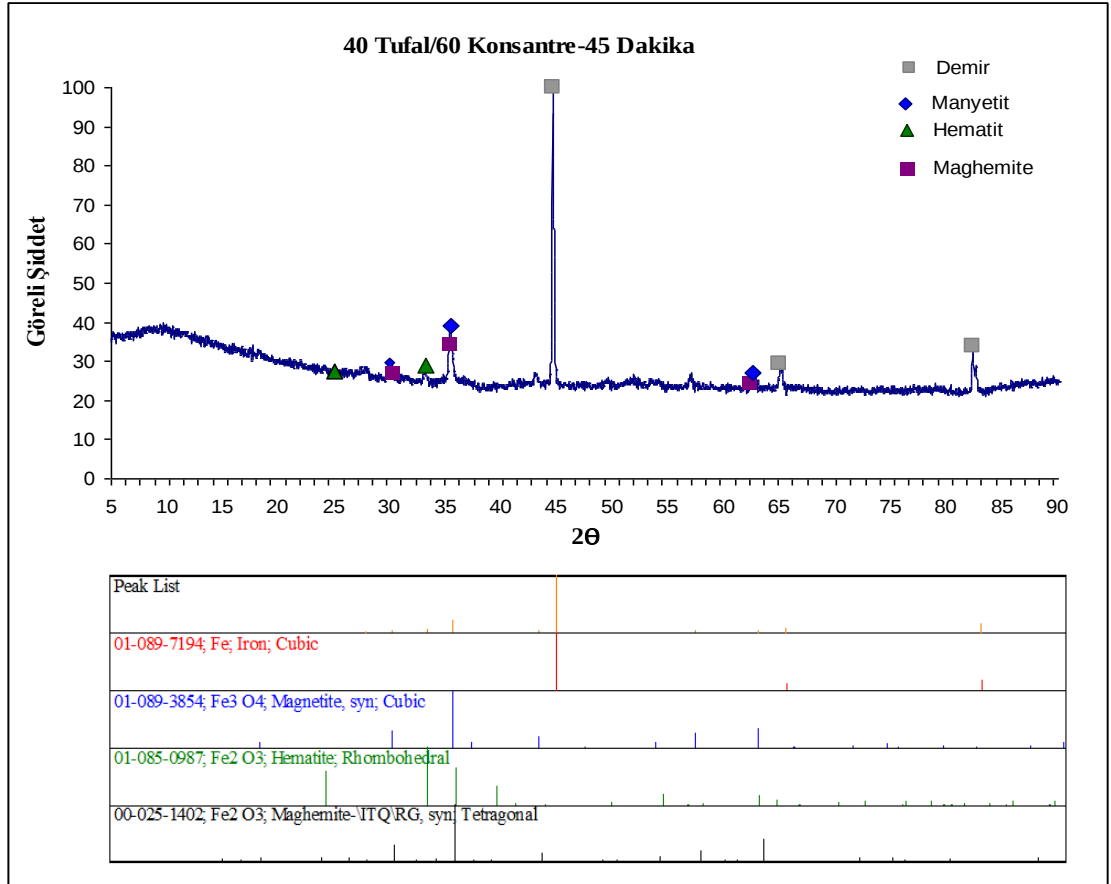
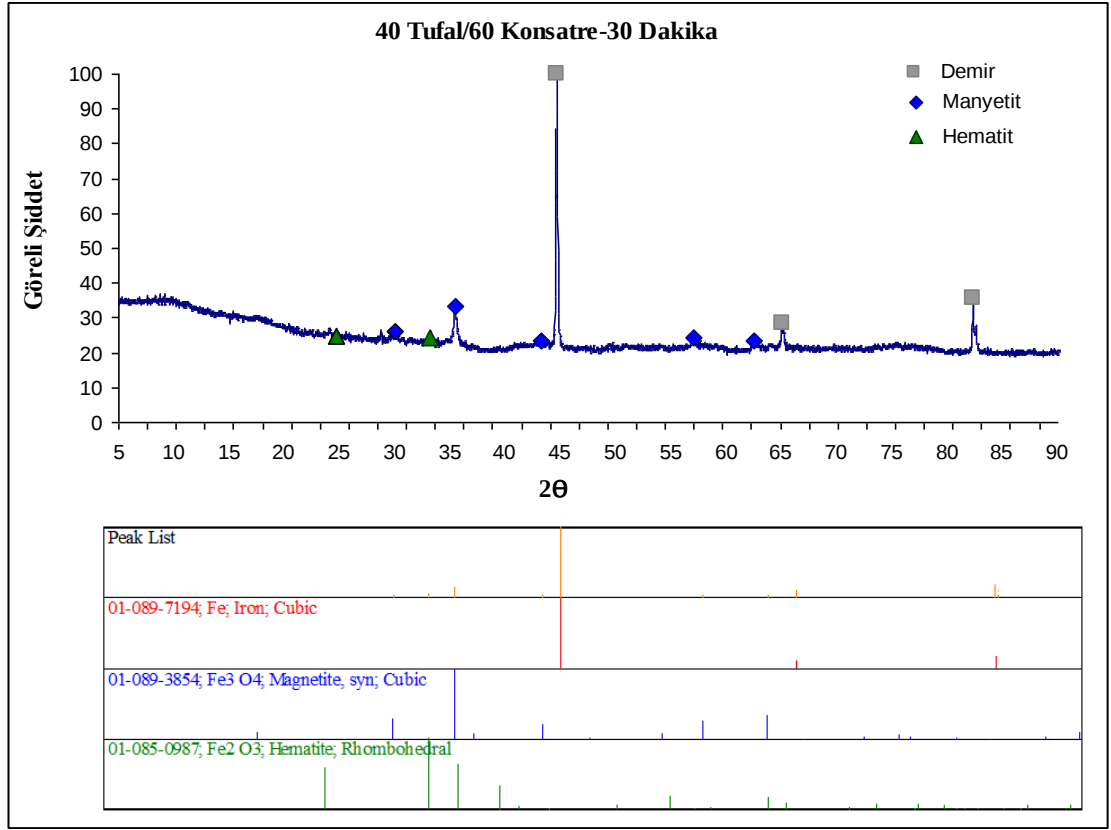
Şekil A.5 : Üçüncü karışımın 10 ve 30 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



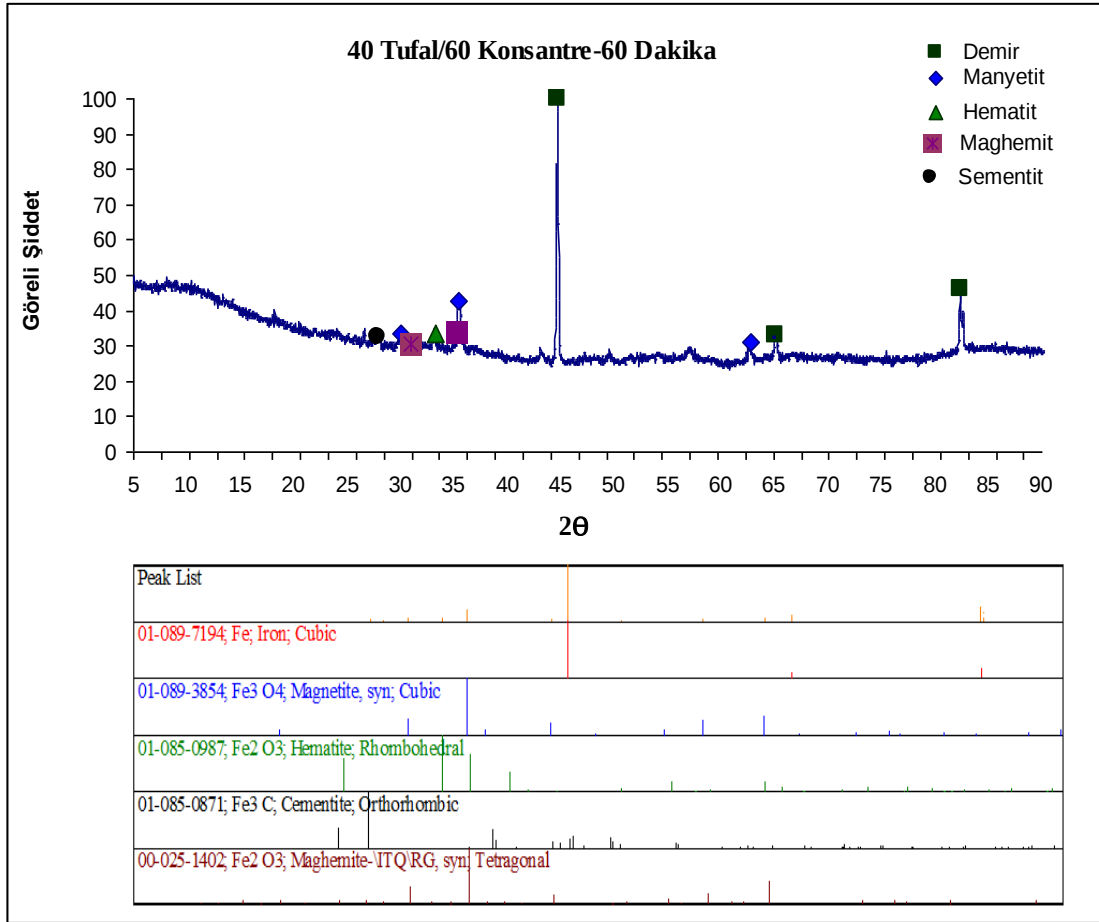
Şekil A.6 : Üçüncü karışımın 45 ve 60 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



Şekil A.7 : Dördüncü karışımın 10 ve 20 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



Şekil A.9 : Üçüncü karışımın 30 ve 45 dakikalık redüksiyon sürelerine ait XRD analiz sonuçları.



Şekil A.10 : Dördüncü karışımın 60 dakikalık redüksiyon süresine ait XRD analiz sonucu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neşe GÜNDOĞDU
Doğum Yeri ve Tarihi: Ovacık/TUNCELİ, 25.10.1979
Adres: Halıcıoğlu Mahallesi Ahretlik Sokak No:12 D:1
Beyoğlu İSTANBUL
E-posta: gundogdunese@gmail.com
Lisans: Endüstri Mühendisliği 1997-2001
Yüksek Lisans: Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Yüksek Lisans
Programı 2005-2012