

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR OKSİT PELETLERDEN LİNYİT KÖMÜRÜ KULLANILARAK
SÜNGER DEMİR ÜRETİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Mustafa Kemal GEÇİM

Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı: ÜRETİM METALURJİSİ VE TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEMİR OKSİT PELETLERDEN LİNYİT KÖMÜRÜ KULLANILARAK
SÜNGER DEMİR ÜRETİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Mustafa Kemal GEÇİM

(506041211)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 8 Mayıs 2006

Tezin Savunulduğu Tarih: 14 Haziran 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Onuralp YÜCEL (İ.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Süheyla AYDIN (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Filiz Çınar ŞAHİN (İ.T.Ü.)

MAYIS 2006

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında hem temel hem de pratik uygulamalardaki bilgi desteğiyle büyük yardımları olan Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a teşekkür ederim.

Deneylerin yapılışı ve değerlendirilmesinde büyük katkıları olan Dr. Müh. C. Bora DERİN'e, Dr. Müh. C. Fahir ARISOY'a, Met. Müh. Orkun ORHAN'a, Met. Yük. Müh. Ahmet ÇETİN'e, Jeofizik Müh. Cem ÇOLAKOĞLU'na teşekkür ederim.

Hem hammadde hem de ürünlerin kimyasal karakterizasyonlarının yapılmasında çok değerli katkılarını esirgemeyen Kim. Yük. Müh. Mehpere DEMİRKESEN'e, Kim. Müh. İnci KOL'a ve kimyager M.Hakan MORCALI'ya, SEM analizlerinde yardımlarından dolayı teknisyen Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında bana her türlü maddi ve manevi fedakarlıktan kaçınmayarak desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

MAYIS 2006

Mustafa Kemal GEÇİM

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR-ÇELİK ÜRETİM DEĞERLERİ	4
2.1 Dünya Demir - Çelik Üretimi	5
2.2 Türkiye Demir - Çelik Üretimi	6
3. DEMİR OKSİTLERİN REDÜKSİYON PRENSİBİ	9
3.1 Redüksiyonun Termodinamik Yönü	9
3.2 Redüksiyonun Kinetik Yönü	11
3.2.1 Redüksiyon mekanizması	11
3.2.2 Redüksiyon hızı	12
4. SÜNGER DEMİR ÜRETİM TEKNOLOJİSİ	14
4.1 Sünger Demir Üretimine Giriş	14
4.2 Dünya Sünger Demir Üretimi	17
4.3 Sünger Demir Üretim Yöntemleri	21
4.3.1 Gaz redükleyici kullanılan yöntemler	21
4.3.1.1 Midrex yöntemi	22
4.3.1.2 HyL yöntemleri	24
4.3.2 Katı redükleyici kullanılan yöntemler	26
4.3.2.1 SL/RN yöntemi	27
4.3.2.2 FASTMET yöntemi	29
4.4 Sünger Demirin Elektrik Ark Fırınlarında Kullanımı	30
5. TÜRKİYE KOŞULLARINA UYGUN SÜNGER DEMİR ÜRETİMİ	34
5.1 Redükleyicilere Göre Hammadde Kaynakları	34
5.1.1 Katı redükleyici kullanılan prosesler için kömür rezervleri	34
5.1.1.1 Türkiye’de kömür aramaları	36
5.1.1.2 Türkiye linyit üretimi ve tüketimi	37
5.1.1.3 Türkiye linyit rezervlerinin kalitesi	38
5.1.1.4 Sünger demir üretimine uygun kömürün özellikleri	41
5.1.2 Gaz redükleyici kullanan prosesler için doğalgaz rezervleri	41
5.2 Sünger Demir Üretimi İçin Demir Cevherlerinin İncelenmesi	43

5.2.1	Dünya demir cevheri rezervi	43
5.2.2	Türkiye demir cevheri rezervleri	44
5.2.3	Sünger demir üretimine uygun demir cevheri özellikleri	44
5.2.4	Demir cevherlerinin zenginleştirilmesi	45
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
6.1	Deneylede Kullanılan Malzemeler	48
6.1.1	Pelet	48
6.1.2	Kömür	49
6.1.3	Kireçtaşı	49
6.2	Deneylede Kullanılan Cihazlar	50
6.2.1	Döner fırın	50
6.2.2	Diğer cihazlar	51
6.3	Deneylelerin Yapılışı	52
6.4	Deneyle Sonuçları	54
6.4.1	Tunçbilek linyit kömürü	54
6.4.1.1	Redüksiyon sıcaklığının ve süresinin metalizasyona etkisi	54
6.4.1.2	C_{fix}/Fe_{top} oranının metalizasyona etkisi	56
6.4.2	Soma-Kısrakdere linyit kömürü	58
6.4.2.1	Redüksiyon sıcaklığının ve süresinin metalizasyona etkisi	58
6.4.2.2	C_{fix}/Fe_{top} oranının metalizasyona etkisi	59
6.4.3	Oltu-Balkaya linyit kömürü	61
6.4.3.1	Redüksiyon sıcaklığının ve süresinin metalizasyona etkisi	61
6.4.3.2	C_{fix}/Fe_{top} oranının metalizasyona etkisi	62
6.4.3.3	Kalsine kireçtaşının kükürt gidermedeki etkisi	63
6.4.4	Ürünün x-ışınları, mikroyapı ve çizgi analizi incelemesi	64
7.	SONUÇLARIN İRDELENMESİ	69
7.1	Sıcaklık, Kömür Cinsi ve Miktarının Metalizasyona Etkisi	69
7.2	Redüksiyon Kinetiği ve Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	72
7.2.1	Soma linyit kömürü ile yapılan kinetik çalışmalar	72
7.2.2	Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan kinetik çalışmalar	75
7.2.3	Tunçbilek linyit kömürü ile yapılan kinetik çalışmalar	76
8.	GENEL SONUÇLAR	78
	KAYNAKLAR	81
	ÖZGEÇMİŞ	93

KISALTMALAR

BOF	: Bazık Oksijen Fırını
DRI	: Direct Reduced Iron (Direkt Redüklenmiş Demir)
EAF – EAO	: Elektrik Ark Fırını
EÜAŞ	: Elektrik Üretim Anonim Şirketi
HBI	: Hot Briquetted Iron (Sıcak Briketlenmiş Demir)
HMS	: High Metallic Scrap (Yüksek Metalik Hurda)
MTA	: Maden Tetkik Arama
TDÇİ	: Türkiye Demir Çelik İşletmeleri
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
SL/RN	: Stelco – Lurgi/ Republic Steel – National Lead

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Dünya ham çelik üretim sıralaması	5
Tablo 2.2 Türkiye'nin hurda ithalatı yaptığı ülkeler	8
Tablo 4.1 Proseslere göre dünya sünger demir üretimi	20
Tablo 4.2 Sünger demir üretim yöntemleri	21
Tablo 4.3 Sünger demirin karakteristik özellikleri	23
Tablo 4.4 HyL ürünlerinin kimyasal özellikleri	24
Tablo 4.5 SL/RN yönteminde elde edilen sünger demir bileşimi.	28
Tablo 4.6 FASTMET yönteminde elde edilen sünger demir bileşimi	30
Tablo 5.1 Genel kömür sınıflaması	35
Tablo 5.2 Türkiye'nin kömür rezervi	36
Tablo 5.3 Türkiye linyitlerinin bölgesel dağılımı.....	39
Tablo 5.4 Dünya demir cevheri rezervleri	43
Tablo 5.5 Sünger demir üretimi için gerekli demir cevheri özellikleri	45
Tablo 6.1 Deneylerde kullanılan peletlerin ortalama bileşimi.	49
Tablo 6.2 Deneylerde kullanılan linyit kömürlerinin kimyasal bileşimleri.....	49
Tablo 6.3 Ceyhan yöresi kireçtaşının kimyasal analizi.	50
Tablo 6.4 Redüksiyon deneyleri programı	52
Tablo 6.5 Redüksiyon deneyleri ve deney şartları.	53
Tablo 6.6 1100 °C deney sıcaklığı ve 0,40 C _{fix} /Fe _{top} oranında sünger demire geçen kükürt miktarları.....	63
Tablo 7.1 Tunçbilek linyit kömürü ile 0,40 C _{fix} /Fe _{top} oranında, 1050 °C sıcaklığında ve 60 dakika sonunda elde edilen sünger demirin kimyasal bileşimi.	70
Tablo 7.2 Soma-Kısrakdere linyit kömürü ile 0,32 C _{fix} /Fe _{top} oranında, 1050 °C sıcaklığında ve 40 dakika sonunda elde edilen sünger demirin kimyasal bileşimi.	70
Tablo 7.3 Oltu-Balkaya linyit kömürü ve sitokiyometrik miktarın 2 katı kadar kalsine kireçtaşı ilavesi ile 0,40 C _{fix} /Fe _{top} oranında, 1100 °C sıcaklığında ve 60 dakika sonunda elde edilen sünger demirin kimyasal bileşimi.	71
Tablo 7.4 0,32 ve 0,40 C _{fix} /Fe _{top} oranlarında süre ile birlikte sünger demirdeki kükürt içeriğinin kullanılan kömür cinsine bağlı olarak değişimi.	71
Tablo 7.5 Aktivasyon enerjisi değerleri.	77

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Yıllara göre dünya çelik üretimi	4
Şekil 2.2 : Türkiye çelik üretim haritası	6
Şekil 3.1 : Bauer-Glaessner diyagramı	10
Şekil 4.1 : Yıllara göre dünya sünger demir üretimi	17
Şekil 4.2 : 2005 Proseslere göre dünya sünger demir üretimi	18
Şekil 4.3 : Bölgelere göre 2005 yılı sünger demir üretimi	19
Şekil 4.4 : Proseslere göre 2005 yılı dünya sünger demir kapasite kullanımı	19
Şekil 4.5 : Midrex proses akım şeması	22
Şekil 4.6 : HyL-III prosesi akım şeması	26
Şekil 4.7 : Katı redükleyici kullanan proses akım şeması.....	27
Şekil 4.8 : Döner fırın reaksiyonları	28
Şekil 4.9 : FASTMET prosesi akış şeması	29
Şekil 4.10 : Sünger demir oranının artırılmasıyla çeliğin iz elementleri içeriğinin değişimi	31
Şekil 4.11 : Sünger demir besleme hızıyla sıvı ham demir sıcaklığının değişimi . .	31
Şekil 4.12 : 100 tonluk bir EAF'nda sünger demir ergitme pratiği	32
Şekil 5.1 : Dünya fosil kaynaklarının tahmini tükeniş süresi.....	34
Şekil 5.2 : Dünya kömür rezervleri	35
Şekil 5.3 : Üreticilere göre Türkiye linyit rezervi	36
Şekil 5.4 : Türkiye'nin linyit üretimi	37
Şekil 5.5 : Türkiye'nin linyit tüketimi	37
Şekil 5.6 : Doğalgaz ithalatının artışı	38
Şekil 5.7 : Türkiye linyit rezervlerinin kalitesi	39
Şekil 5.8 : Klasik kömür zenginleştirme işlemi	40
Şekil 5.9 : Doğalgaz boru hattı sistemi	42
Şekil 5.10 : Örnek pelet tesis akış diyagramı	46
Şekil 6.1 : Yarı pilot deney düzeneği şematik diyagramı 1-Gaz kolektörü, 2-Dönme dişlileri, 3- Paslanmaz çelik reaksiyon tüpü, 4- Karıştırma kanatları, 5- Şarj malzemesi, 6- PtRh10/Pt termoçifti, 7- SiC dirençler.	50
Şekil 6.2 : Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,32$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi	55
Şekil 6.3 : Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,40$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.	55
Şekil 6.4 : Sabit sıcaklıkta ($T= 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	56
Şekil 6.5 : Sabit sıcaklıkta ($T= 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	57
Şekil 6.6 : Sabit sıcaklıkta ($T= 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	57

Şekil 6.7	: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,32$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.	58
Şekil 6.8	: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,40$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.	59
Şekil 6.9	: Sabit sıcaklıkta ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	60
Şekil 6.10	: Sabit sıcaklıkta ($T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	60
Şekil 6.11	: Sabit sıcaklıkta ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	61
Şekil 6.12	: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,40$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.	62
Şekil 6.13	: Sabit sıcaklıkta ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), C_{fix}/Fe_{top} oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	63
Şekil 6.14	: $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de şarja eklenen, sitokiyometrik oranda kalsine kireçtaşı ilavesine bağlı olarak kükürt miktarının değişimi.	64
Şekil 6.15	: Deneysel çalışmalarda kullanılan pelet ve redüklenmiş numunelerin X-ışını difraksiyon analizi.	65
Şekil 6.16	: Deneysel çalışmalarda kullanılan peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.	65
Şekil 6.17	: 10. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.	66
Şekil 6.18	: 30. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.	66
Şekil 6.19	: 60. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.	66
Şekil 6.20	: 10. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin çizgi analizi.	67
Şekil 6.21	: 30. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin çizgi analizi.	67
Şekil 6.22	: 60. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin çizgi analizi.	68
Şekil 7.1	: C_{fix}/Fe_{top} oranına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.	69
Şekil 7.2	: $0,32$ oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.	73
Şekil 7.3	: $0,40$ oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.	73
Şekil 7.4	: $0,32$ oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.	74
Şekil 7.5	: $0,40$ oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.	74
Şekil 7.6	: $0,40$ oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.	75
Şekil 7.7	: $0,40$ oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.	75
Şekil 7.8	: $0,40$ oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.	76
Şekil 7.9	: $0,40$ oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.	76

SEMBOL LİSTESİ

ΔG°	: Oluşum Standart Enerjisi
P	: Basınç
T	: Sıcaklık
a	: Aktivite
R	: Evrensel Gaz Sabiti
t	: Süre
K_p	: Denge Sabiti
k	: Hız Sabiti
k_o	: Frekans Faktörü
E	: Aktivasyon Enerjisi

DEMİR OKSİT PELETLERDEN LİNYİT KÖMÜRÜ KULLANILARAK SÜNGER DEMİR ÜRETİM KOŞULLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Sünger demir demir oksitli cevher veya peletlerin katı veya gaz indirgeyici kullanarak ergime olmaksızın metalik demire indirgenmesi sonucu elde edilen üründür. Bu ürün yüksek metalizasyon derecesine sahip, belirli oranlarda oksit gang içeren, gözenekli yapıda olup, kararlı bir bileşime sahip olması ve bünyesinde iz elementlerini az bulundurması nedeni ile kaliteli hurdanın yerine alternatif hammadde olarak elektrik ark fırınlarında ve ayrıca bazik oksijen fırınlarında şarj malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde kullandıkları redükleyici tipine göre, sünger demir üretim yöntemleri, gaz ve katı esaslı olmak üzere, iki ayrı ana grupta toplanmıştır. Mevcut yöntemlerle yılda 55 milyon ton sünger demir üretilmektedir.

Tez çalışması bünyesinde yapılan deneysel çalışmalarda, sünger demir üretimine uygun koşulların saptanması amacıyla; C_{fix}/Fe_{top} oranı, sıcaklık ve süre olarak, çalışma parametreleri seçilmiş ve bu parametrelerin sünger demir üretimine etkileri incelenmiştir.

Redüksiyon deneyleri, bölüm 6.2.1 de anlatılan laboratuvar tipi döner fırında gerçekleştirilmiştir. Fırından belirli zaman aralıkları ile numuneler alınmış ve bunlar kimyasal analize tabi tutulmuştur.

Kimyasal analizlerden, numunelerin metalik ve toplam demir içerikleri bulunmuştur. Metalik ve toplam demir miktarlarından hareketle, metalizasyonlar hesaplanmıştır.

Çalışma parametrelerinin metalizasyona etkileri, gerek değişik deney şartları için, metalizasyon değişim eğrilerinin çizilmesinden ve gerekse, değişik numunelerin mikroyapı fotoğraflarının çekilerek incelenmesinden yola çıkılarak saptanmıştır.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, sünger demir üretimi için, optimum çalışma parametrelerinin verilmesi mümkündür. Redükleyici madde olarak Soma-Kısrakdere Linyit kömürü kullanılarak C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,32 olması halinde 1050 °C redüksiyon sıcaklığında 40 dakika redüksiyon süresinde % 97 civarında metalizasyon derecesine ulaşılmıştır. Redükleyici madde olarak Tunçbilek Linyit kömürü kullanıldığında benzer metalizasyon C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,40 olması halinde 1050 °C redüksiyon sıcaklığında 60 dakika redüksiyon süresinde elde edilmiştir. Redükleyici madde olarak Oltu-Balkaya Linyit kömürü kullanılarak C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,40 olması halinde 1100 °C redüksiyon sıcaklığında 60 dakika redüksiyon süresinde % 95 civarında metalizasyona ulaşılmıştır. Bu değer, endüstriyel uygulamalar için verilen değerlerle uyum sağlamaktadır.

THE INVESTIGATION OF SPONGE IRON PRODUCTION PARAMETERS BY USING IRON OXIDE PELLETS WITH DOMESTIC LIGNITE COAL

SUMMARY

Sponge iron is produced, below the melting point of the iron, by the reduction of iron oxide containing ores or pellets to the metallic iron. The reducing agents can be solid or gas. The characteristic properties of sponge iron are high metallization degree, porous structure, certain amounts of oxide gangue in the structure, stability in composition and very low impurity content. Because of these suitable properties, sponge iron is alternatively used instead of scrap in electric arc furnaces and basic oxygen furnaces.

The main types of reductants are used in sponge iron production. These are gas reductants and solid reductants. 2005 world sponge iron production was 55 million tons.

In the present work, optimum conditions for producing sponge iron with solid reductant were investigated. In the experimental studies different operation parameters were selected being $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ ratio, temperature and time, respectively.

A laboratory scale rotary tube furnace was used to carry out the reduction experiments. In order to observe the effects of reduction time on the metallization of sponge iron, the samples were taken periodically from the furnace during the experimental studies.

The samples were chemically analysed and their contents of metallic and total iron were determined. Accordingly, the metallization degrees were calculated.

The effects of operation parameters were either determine by drawing the variations of the metallization of the samples depending on the parameters or shown by taking microstructural photographs of the samples, reduced in different condition.

The optimum reduction parameters were determined as 1050 °C and 40 minutes using Sivas-Divrigi pellets as raw material and Soma Lignite coal with 0,32 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ ratio. Under these conditions, the metallization degree is about 97 %. Optimum reduction parameters were determined as 1050 °C and 60 minutes using Sivas-Divrigi pellets as raw material and Tuncbilek Lignite coal with 0,40 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ ratio. Similar metallization is obtained as it was in Soma-Kısrakdere Lignite coal. The optimum reduction parameters were determined as 1100 °C and 60 minutes using Sivas-Divrigi pellets as raw material and Oltu-Balkaya Lignite coal with 0,40 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ ratio. Under these conditions, the metallization is about 95 %. In terms of technology, these values of operation are well enough.

1. GİRİŞ

Son on yıldaki teknolojik değişimler, bu dönem ekonomik koşullarındaki değişiklikleri yansıtmaktadır. Satılan her ton çelikle birlikte artan rekabet, çelik üreticilerini, bu yarışta kalabilmek için ürün fiyatlarını düşürmeye ve toplam kaliteyi geliştirmeye zorlamaktadır. Fiyat indirimine verilen önem, büyük teknik ilerlemelerle beraber optimizasyon çağına da yol açmıştır. 1970' lerdeki petrol krizi demir-çelik endüstrisindeki enerji fiyatlarını değiştirmiş ve düşük maliyetli ve kömüre dayalı enerjiye olan ilgi yeniden etkili hale gelmiştir [1].

1950-1970 döneminde demir-çelik sektöründe, çok yoğun bilimsel araştırmaların yapılması (özellikle üretim teknolojisine dönük olarak) 1970'li yıllardan sonra önemli yapısal değişimlere katkıda bulunmuştur. Bu teknolojik gelişmelerin en önemli iki tanesi; konverter tekniği ve elektrik ark fırınları ile verimliliklerdir. 1950 yılında çelik üretimi 200 Mt' dur. Bu 200 Mt çelik üretiminin % 90' ı entegre tesislerde , % 10' u ise E.A.F.' ı ile üretilmekteydi [2].

Günümüzde ise dünyada sıvı çeliğin % 63,3'ü entegre tesislerde, % 33,1'i ise elektrik ark fırınlarında üretilmektedir [3]. Üretilen çelik; uzun çelik ürünleri (yuvarlak inşaat demirleri, hafif, orta ve ağır profiller vb.), yassı çelik ürünleri (sıcak haddelenmiş yassı çelik, levha, soğuk haddelenmiş yassı çelik, kalay kaplı yassı çelik, galvanizli yassı çelik vb), vasıflı çelik ürünleri (makine takım çelikleri, paslanmaz çelik vb.) gibi ürün çeşitleri halinde kullanım alanı bulmaktadır.

E.A.F.' daki bu gelişme daha düşük yatırım maliyeti (entegre tesisin 1/3'i), fırın yapısı ve işletmesindeki gelişmeler, alışımlı çeliklere olan ihtiyacın artması, daha az işgücü gereksinimi, daha az iş yoğunluğu ve çevre etkisinin bir sonucudur. Hurda kullanımı ve elektriğin ucuza temini bu gelişmeye çok büyük katkı sağlamıştır [4].

E.A.F.' daki bu gelişmelerin yanında birincil şarj malzemesi olan hurda temini ve kullanımında yıllar geçtikçe problemler ortaya çıkmaya başlamıştır. Hurdaların

özellikle 1970’li yıllardan sonra kimyasal bileşimlerinde önemli değişimler meydana gelmiş ve bu olumsuz değişimler sürmektedir [4].

Sünger demir üretimine ve elektrik ark fırınlarında kullanımına olan talep incelendiğinde, talebin kararsız bir değişim gösterdiği anlaşılmaktadır [5]. Bunda, sünger demirin, yerine ikame edilebildiği hurda fiyatlarındaki önemli oranlarda artış ve düşüşler büyük rol oynamıştır [6].

Hurda fiyatlarındaki ve sünger demire olan talepteki değişimlerin sebepleri aşağıda açıklanmaktadır [7, 8].

Demir çelik tesislerinde, kontinü döküm ve kontinü haddeleme gibi yeni yöntemlerin kullanılmasıyla, tesis içerisinde geri dönen hurda miktarlarında önemli ölçüde bir düşüş kaydedilmiştir.

Dünya hurda ticaretini elinde bulunduran ülkelerde hurdaya dayalı çelik üretim kapasitelerinin artmasıyla, önemli miktarda çelik hurdası bu ülkelerde kullanılmaktadır.

Kaliteli çeliğe olan talebin giderek artmasına paralel olarak, daha kaliteli ve yüksek mukavemetli çeliklerin üretilmesi sonucunda, hurda geri dönüş süreleri uzamıştır.

Doğal hammaddeye dayalı demir çelik tesislerinin kapasite, yatırım, yer ve çevre sorunları, ulaşım, işletmeye alma zamanı gibi sorunlarla karşı karşıya kalmaları neticesinde, E.A.F. yöntemi ile çelik üretim kapasiteleri önemli oranda artmıştır.

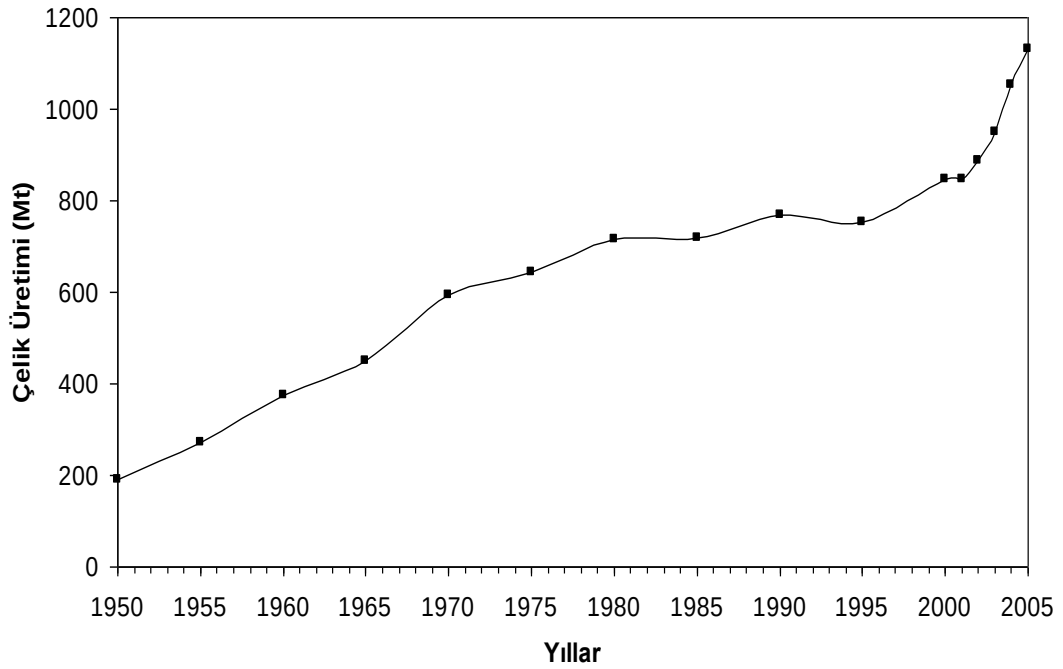
Bunlara bağlı olarak, hurda gereksinimi yüksek olan ileri demir çelik üreticisi ülkeler, denizasırlı ülkelerde özellikle, demir cevheri kaynaklarına ve bilhassa, doğalgaz veya kömür kaynaklarına sahip olan yörelerde sünger demir üretim tesisi yatırımlarına önem vermekte ve gelecekteki ihtiyaçlarını da bu kaynaklardan sağlamayı planlamaktadırlar.

Ülkemizde mevcut demir cevheri ve linyit kömürü yatakları kullanılarak, sünger demir üretiminin gerçekleştirilmesi mümkündür. Kurulacak bir sünger demir tesisi, çelik üretim fırınlarına kaliteli şarj maddeleri sunacaktır. Bunun yanı sıra, son zamanlarda hurda fiyatlarının önemli ölçüde artması ve temin edilmesinin güçleşmesi, sünger demir üretimini giderek artan bir ihtiyaç haline getirmektedir.

Bu çalışmada, ülkemizde üretilen demiroksit peletleri ve kömür kaynakları kullanarak demir elik endüstrimize yeni hammaddeler sağlanmasına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla Divriği peletleme tesislerinde üretilen peletler, Tunçbilek, Soma-Kısrakdere ve Oltu-Balkaya yöreleri linyit kömürleri kullanarak laboratuvar tipi bir döner fırında redüklenmiş; sıcaklık, süre ve C_{fix}/Fe_{top} oranı gibi değişkenlerin sünger demir eldesi koşullarına etkisi araştırılmıştır.

2. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR-ÇELİK ÜRETİM DEĞERLERİ

Çelik dünyada en çok ve yaygın olarak kullanılan bir malzeme olarak ülkelerin kalkınmalarında önemli rol oynamaktadır. Gün geçtikçe çeliğe olan talep artmakta ve buna paralel olarak da çelik üretim sektörü kapasitesini hızla büyütmektedir. Demir-çelik sektörü incelendiğinde sıvı ham çelik üretiminin iki farklı yöntemle gerçekleştirildiği görülmektedir. İlk yöntem entegre tesislerde gerçekleştirilen çelik üretimi olup bu yöntemle demir cevheri ve kok kömürü kullanılarak sıvı ham demir ve çelik üretimi yapılmaktadır. İkinci yöntem ise elektrik ark ocaklarında hurdanın veya sünger demirin ergitilmesi ile sıvı ham çeliğin üretildiği sekonder çelik üretim yöntemidir. Şekil 2.1’ de yıllara göre dünya çelik üretiminin artışı görülmektedir.



Şekil 2.1: Yıllara göre dünya çelik üretimi [3].

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi 1950 yılında yaklaşık 200 milyon ton olan dünya çelik üretimi, 2005 yılında ise 1.13 milyar ton olarak gerçekleştirilmiştir.

2.1 Dünya Demir - Çelik Üretimi

Dünya demir – çelik üretimi yöntemlere göre incelendiğinde üretimin daha çok entegre tesislerde gerçekleştirildiği görülmektedir. Tablo 2.1’de 2004 – 2005 dünya çelik üretiminde üst sırada bulunan ülkeler ve Türkiye’nin durumu gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Dünya ham çelik üretim sıralaması [3].

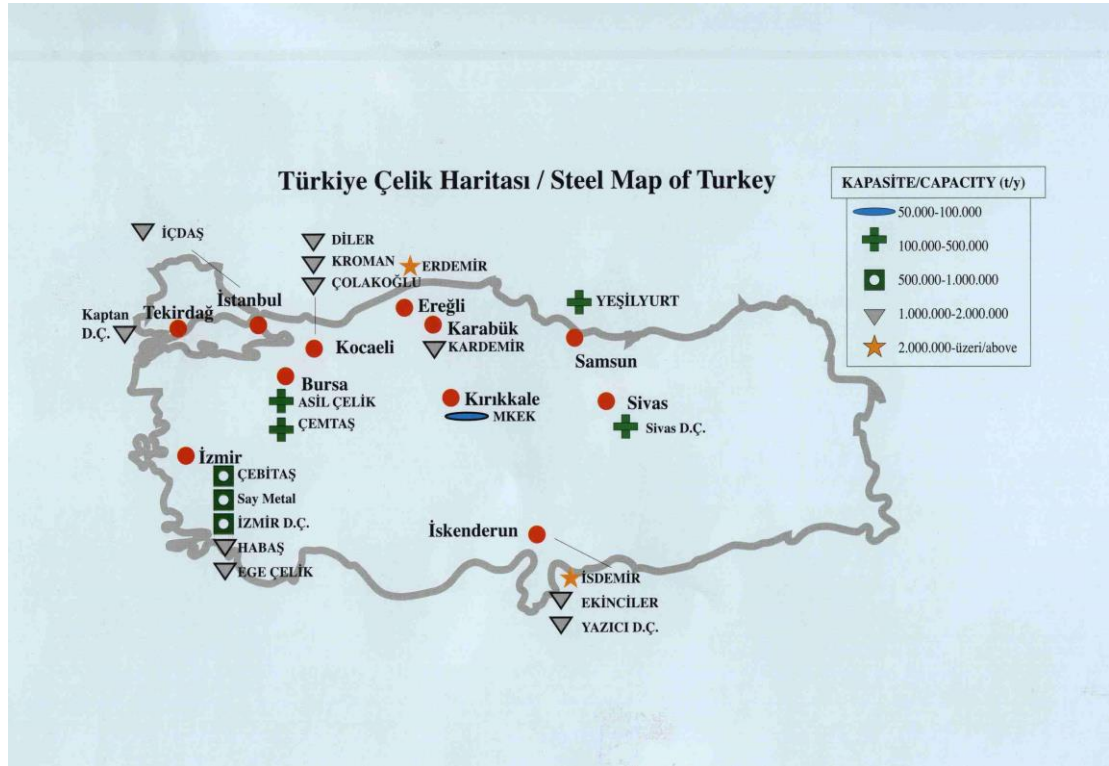
Ülke	2005		2004
	Sıralama	Miktar (Mt)	Miktar (Mt)
Çin Halk Cum.	1	349,4	280,5
Japonya	2	112,5	112,7
ABD	3	93,9	99,7
Rusya	4	66,1	65,6
Güney Kore	5	47,6	47,5
Almanya	6	44,5	46,3
Ukrayna	7	38,6	38,7
Hindistan	8	38,1	32,6
Brezilya	9	31,6	32,9
İtalya	10	29,1	28,4
Türkiye	11	20,9	20,4
Fransa	12	19,4	20,7
Tayvan	13	18,5	19,5
İspanya	14	17,8	17,6
Meksika	15	16,2	16,7

Tablo 2.1’de de görüldüğü gibi Çin Halk Cumhuriyeti dünya çelik üretiminde önemli bir konumda olup sektördeki tüm gelişmeler Çin Halk Cumhuriyeti’nin çelik ihtiyacına bağlı olarak değişmektedir. 2005 yılı verilerine göre 1,13 milyar ton olan dünya çelik üretiminde Çin 349,4 milyon ton ile başı çekmektedir. Japonya ve ABD’nin üretimleri toplamı ise Çin’in üretim miktarının altındadır.

Uzun yıllardır talebin çok üzerinde bir kapasiteye sahip olan dünya çelik sektörü özellikle de son iki yıldan bu yana Çin’in büyük etkisi ile bir değişim içine girmiştir. Fiyatlar dolar bazında % 300 oranında artmış, karlılık oranları yükselmiştir. Bu artışlar hammadde ve navlun fiyatlarına da yansımıştır.

2.2 Türkiye Demir - Çelik Üretimi

Ülkemizde demir çelik üretimi ilk defa 1928 yılında, savunma sanayisinin çelik ihtiyacını karşılamak amacıyla, şu anda MKEK olarak bilinen tesiste, Kırıkkale’de başlamıştır. Türkiye’nin ilk entegre demir çelik tesisi olan Karabük Demir Çelik Fabrikaları (Kardemir), 1937 yılında işletmeye açılmıştır. Türkiye’nin yassı ürün talebini karşılamak için, ikinci entegre tesisi olan Ereğli Demir Çelik Fabrikaları (Erdemir), 1965 yılında üretime başlamıştır. 1977 yılında, uzun ürün ve yarı mamul talebini karşılayabilmek amacıyla, Türkiye’nin üçüncü entegre tesisi, İskenderun Demir Çelik Fabrikaları (İsdemir) işletmeye açılmıştır. Toplam ciro hacmi 6 milyar dolara ulaşan Türkiye demir-çelik sanayi 2005 yılında 20,9 milyon tonluk üretim gerçekleştirmiştir. Sektörde 3 entegre tesis ve geri kalanı elektrik ark ocaklı tesis olmak üzere toplam 19 tesis faaliyet göstermektedir. Şekil 2.2’de Türkiye çelik üretim tesisleri ve yerleri gösterilmektedir [11].



Şekil 2.2: Türkiye çelik üretim haritası [9].

Türk demir çelik sektörü 20,9 milyon ton ham çelik üretimi ile, dünya çelik üretiminde 13. sırada yer almıştır [3].

Başlıca çelik ürünleri, uzun çelik ürünleri (yuvarlak inşaat demirleri, hafif, orta ve ağır profiller vb), yassı çelik ürünleri (sıcak haddelenmiş yassı çelik, levha, soğuk haddelenmiş yassı çelik, vb), vasıflı çelik ürünleri (makine takım çelikleri, paslanmaz çelik vb) olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

23,5 milyon tonluk ülke ham çelik üretim kapasitesinin % 27'sine tekabül eden 6,3 milyon tonu entegre tesislere, % 73' üne tekabül eden 17,2 milyon tonu ise 16 adet elektrik ark ocaklı tesise aittir [11].

Ülkemizde cevherden çelik üretimi toplam üretimin % 28'ini oluştururken, ark ocaklı tesislerde gerçekleştirilen üretim toplam üretimin % 72'sini oluşturmaktadır. Buradan da anlaşıldığı üzere ülkemizde hurdadan üretim gittikçe önem kazanmaktadır. Ancak, Çin Halk Cumhuriyeti'nin büyük oranda artış gösteren çelik talebi karşısında; Dünya çelik arzında yetersiz kalınması, cevher, kömür ve hurda gibi girdi ürünleri ile navlunda, yüksek boyutlara ulaşan fiyat artışları gerek ülkemiz demir çelik sektörü ve gerekse dünya demir çelik sektörü açısından son derece ciddi sorunlara yol açmıştır.

En büyük hurda dış alımı yapan ülkeler incelendiğinde bunların özellikle gelişmekte olan ülkeler olduğu saptanabilir (Kore, Türkiye gibi). Hurda kaynaklarından dönen hurda, sürekli dökümün payının artışına bağlı olarak azalma göstermektedir. Aynı azalma özellikle imalat endüstrilerinin gelişmiş olduğu ülkelerde işlem hurdaları içinde geçerlidir. Buna karşın dünya çapındaki ekonomik gelişmelere bağlı olarak toplam hurda miktarının gelecekte artış göstereceği açıktır. Bu noktada da kullanım ömrü ön plana çıkmakta ve bu konuda sağlıklı tahmin yapılması önem kazanmaktadır [12].

Türkiye açısından konunun önemi ise, günümüzde ve gelecekte çelik üretiminin büyük oranda hurdaya dayalı olarak gerçekleştirilecek olması ve günümüzde gerekli hurdanın büyük oranlarda ithalat yolu ile karşılanmasından açıkça görünmektedir.

Dünya gelişmelerine paralel olarak, sürekli dökümün Türkiye'deki payının % 68,6'ya ulaşmış olması ve bunun sonucunda dönen hurda miktarındaki azalma, işlem ve toplama hurda kaynaklarının yetersiz olması, dışalım yolu ile satın alınacak hurdanın büyük önem kazanmasına neden olmuştur.

Çelik üretiminin yarısından çoğu hurda üzerinden gerçekleştiren ülkemiz açısından satın alınan hurdanın, nereden ve hangi fiyatla satın alınacağını yanı sıra son çelik kalitesini yakından etkilemesi nedeniyle, hurda kalitesinin de çok önemli ve üzerinde durulması gerekli bir konu olduğu açıkça ortaya çıkmaktadır. Uzun vadede çelik üretimindeki artışı mini çelik tesisleri ile gerçekleştirmek durumunda olan ülkemiz açısından dış alım hurdaya olan bağımlılığın hurdanın yerine alternatif olarak kullanılabilecek sünger demir üretim tesislerinin teşvik edilmesi ile azaltılması gerekmektedir [12].

Aşağıdaki Tablo 2.2’de Türkiye’nin ülkelere göre hurda ithalatı görülmektedir

Tablo 2.2: Türkiye’nin hurda ithalatı yaptığı ülkeler [39].

ÜLKELER	2000	2001	2002	2003
	Ton	Ton	Ton	Ton
AB	1846,152	1035,112	3245,520	5075,655
RUSYA	1552,126	875,889	1796,704	2016,475
ROMANYA	1202,894	612,428	1245,088	1592,428
GÜRCİSTAN	607,35	506,596	760,098	1113,042
UKRAYNA	1939,557	1685,187	1828,905	1063,168
ABD	2036	186,727	495,905	780,287
DİĞER	307,2	153,488	377,561	1117,296
GENEL TOP.	7457,315	5055,427	9749,781	12818,351

Tablo 2.2.’de görüldüğü gibi Türkiye hurda konusunda dışa bağımlı bir ülke konumunda olup başlıca Kuzey Bloğu Ülkeler’i ve Avrupa Birliği Ülkeleri’nden büyük miktarlarda hurda ithalatı gerçekleştirmektedir.

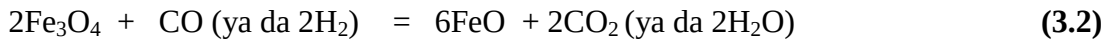
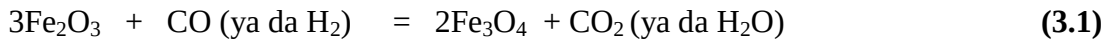
3. DEMİR OKSİTLERİN REDÜKSİYON PRENSİBİ

Karbonlu malzemelerle demir oksitlerin redüksiyonu sıvı ham demir veya sünger demir üreten tesislerin yanında, konu üzerinde deneysel çalışmalar yapan araştırmacıların da ilgilendiği önemli bir konudur. Yapılan çalışmalarda, redüksiyon olayı, termodinamik ve kinetik yönleri ile incelenmiş; belirli çalışma parametreleri göz önünde bulundurularak, bu parametrelerin demir oksitlerin redüksiyonunu ne yönde etkiledikleri araştırılmıştır [13-14].

Temelde, demir oksitlerin metalik demire redüklenmesi demir-oksijen-karbon (veya hidrojen) termodinamik dengesinin redüklenme koşuluna doğru bozulması ile gerçekleşmektedir. Böyle bir koşulda, demir oksitler, bir seri reaksiyon neticesinde, metalik demire redüklenirler [15].

3.1 Redüksiyonun Termodinamik Yönü

Demir oksitlerin hematitten itibaren bir CO-CO₂ karışımı ya da H₂-H₂O karışımında redüklenmesi, 570 °C' nin üzerinde 3 kademedede gerçekleşir:



570 °C' nin altındaki sıcaklıklarda (3.4)'e göre manyetit doğrudan demire redüklenebilir:



Yukarıdaki her bir reaksiyonda demir atomları aynı sayıda tutularak, gaz ile reaksiyona giren oksijenin nisbi miktarları gösterilmiştir [16].

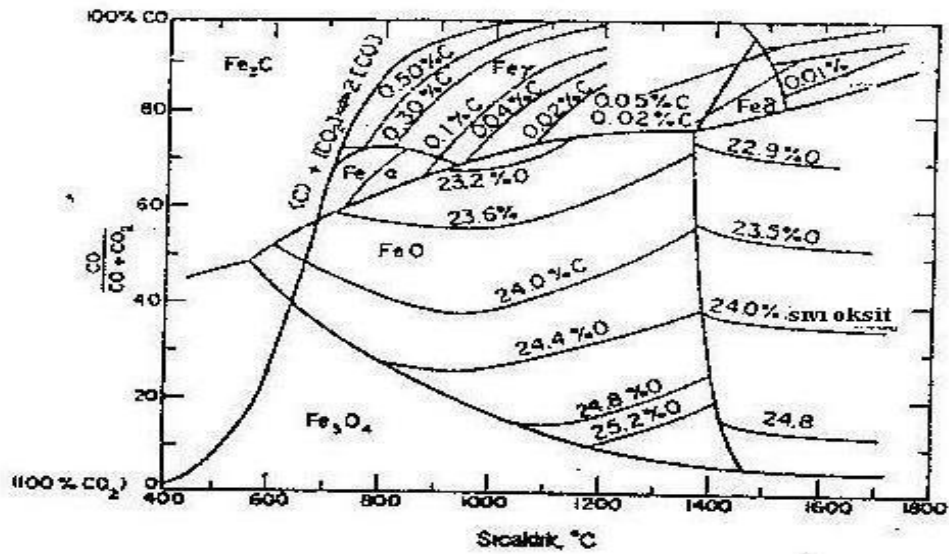
Redüksiyon işleminde gerekli olan redükleyici gaz aşağıdaki iki reaksiyona göre üretilir:



(3.6) reaksiyonu Boudouard reaksiyonu olarak bilinir ve denge sabiti;

$K_p = P^2_{CO} / P_{CO_2} \times a_C$ şeklindedir ve $a_C = 1$ alındığında kısmi basınçlar cinsinden

$K_p = P^2_{CO} / P_{CO_2}$ olacaktır. Denge durumunda C ile dengede olan CO ve CO₂' in kısmi basınçları verilen bir sıcaklık ve toplam basınçta hesaplanabilir. Şekil 3.1' de gösterilen Bauer-Glaessner diyagramı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak demir ve oksitleriyle dengede olan gazların kısmi basınçlarını vermektedir. Bu eğrilerden görüleceği üzere 820 °C' a kadar CO, H₂' den daha etkileyici bir redükleyicidir, daha yüksek sıcaklıklarda ise tersi durum söz konusudur.



Şekil 3.1: Bauer-Glaessner diyagramı [16].

Şekil 3.1' den görüleceği gibi 400 °C' ye yakın sıcaklıklarda CO'nin kısmi basıncı sıfıra yakinken, 900 °C' nin üstünde pratik olarak 1 atm' dir [16]. Demir oksitlerin CO ile redüksiyonun gerçekleşme şartı, redükleyici gazdaki CO₂/CO oranının denge sabitinde gösterilen değerden küçük olmasıdır.

Verilen bir sıcaklık için CO-CO₂ karışımındaki CO'nin kısmi basıncı Boudouard eğrisinde gösterilen değerden farklıysa sistem dengeye ulaşana dek reaksiyon olacaktır. Boudouard eğrisinin altında kalan alandaki bir gaz karışımı fazla CO₂ taşımaktadır ve reaksiyon CO₂ ve C' nun harcanması yönünde olacaktır. Eğrinin üstünde kalan bölgedeki bir gaz karışımı ise dengeye ulaşana kadar C birikmesi yönünde reaksiyon yapacaktır [16].

Demir oksitlerin redüksiyon reaksiyonlarında (3.1; 3.2; 3.3) sistemin değişken sayısı ikidir. Toplam basınç ve sıcaklık sabit tutulursa, gazların kısmi basınçları belirlenebilir. Aşağıdaki iki eşitliğin çözümüyle, verilen bir basınçta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak her bir reaksiyondaki iki yoğun fazla dengede olan redükleyici gazın kısmi basınç eğrileri çizilebilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln P_{CO_2}/P_{CO} \quad (3.7)$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} = P_T \quad (3.8)$$

3.2 Redüksiyonun Kinetik Yönü

3.2.1 Redüksiyon mekanizması

Heterojen reaksiyonlar birden fazla faz arasında gerçekleşen reaksiyonlardır. Çoğu reaksiyonlar homojen görünse bile, ikinci fazın yüzeyinde veya reaksiyon kabının yüzeylerinde meydana gelen reaksiyonlar nedeniyle heterojen reaksiyonlardır. Heterojen katalitik reaksiyonlarda bu gruba dahildir. Hemen hemen tüm metalurjik prosesler heterojen reaksiyonları içermektedir. Örneğin kavurma ve redüksiyon proseslerinde olduğu gibi gazlar ve katılar arasındaki reaksiyonlar veya cüruf-metal reaksiyonlarında olduğu gibi iki sıvı faz arasındaki reaksiyonlar. Heterojen reaksiyonların çoğu aşağıdaki reaksiyon adımlarından meydana gelmiştir [17].

1. Reaktanların arayüzeye difüzyonu,
2. Arayüzey reaksiyonu,
 - a. Reaktanların adsorbsiyonu
 - b. Reaksiyonun gerçekleşmesi

c. Reaksiyon ürünlerinin desorbsiyonu

3. Reaksiyon ürünlerinin ara yüzeyden difüzyonu [17].

3.2.2 Redüksiyon hızı

Genellikle yukarıda bahsedilen kademelerden birinin hız sabiti diğerlerinden önemli miktarda küçüktür ve bu kademe reaksiyon hızını kontrol eder. Demir oksitlerin redüksiyonunun kinetiğinde birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda redüksiyonun hızı, ara yüzeydeki reaksiyonlarla ya da gazın redüksiyon ürünü tabakadan difüzyonuyla kontrol edilmektedir [18].

5-15 mm. çaplı hematit parçacıklarının başlangıç redüksiyon hızının açıklanması oldukça komplekstir. Redüksiyon sırasında cevher çevresinde oluşan gaz filmi sınır tabakasından konveksiyon yoluyla kütle transferinin, hızı sınırlamadığını kabul edildiğinde, redüksiyonun başlangıç hızı kısmen gaz difüzyonu kısmen de yüzeye yakın gözenek ağzlarındaki kimyasal reaksiyon ile kontrol edilir [19].

Redüksiyonun ilerlemesiyle (küresel parçacıklar için) hematit iç kısım etrafında gözenekli manyetit, wüstit ve demir tabakaları oluştuğu belirlenmiştir [20].

Karbonla gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde dikkate alınması gereken önemli bir nokta da kömürün gazlaşma işlemidir. Bazı araştırmacılara göre ise aslında redüksiyon hızını kontrol eden kademe kömürün gazlaşmasıdır [21].

Reaksiyon kontrol mekanizmasına göre hız eşitlikleri yazılırsa;

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

$$1-(1-R)^{1/3} = kt \quad (3.9)$$

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

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

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

a. Jander eşitliği:

$$[1-(1-R)^{1/3}]^2 = kt \quad (3.10)$$

b. Crank ve Ginstling – Brounshtein eşitliği:

$$1-2/3R-(1-R)^{2/3} = kt \quad (3.11)$$

Yayınma kontrollü bir reaksiyonda (3.10; 3.11) eşitliklerin sol tarafındaki değerlerin zamana göre çizilen grafiği lineer çıkacaktır ve eğim hız sabitine eşittir.

4. SÜNGER DEMİR ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Çelik üretiminde oluşan darboğazlar yeni proseslerin ve gelişmelerin ortaya çıkmasına neden olan en önemli etkidir. Yüksek fırınlarda kullanılamayan cevherler ve koklaşamayan kömürleri değerlendirmek amacıyla günümüze kadar çok sayıda proje geliştirilmiştir. Bu projeler arasında üzerinde en çok çalışılan teknoloji; Doğrudan İndirgenmiş Demir cevheri (Direct Reduced Iron-DRI) teknolojisidir. Geleneksel entegre Demir - Çelik tesislerinin uzun kuruluş süresi ve büyük yatırım gerektirmesi, kok üretimine elverişli kömürlerin miktarı ve kalitesinin azalması ayrıca fiyatlarının yükselmesi, hurda kalitesinin gittikçe düşmesi; buna karşılık hurda fiyatlarında görülen artış, yeterli miktarda hurda bulamama sorunu, kaliteli çeliğe olan ihtiyaç sonucu yüksek mukavemetli çeliklerin üretilmesiyle beraber hurda geri dönüş süresinin uzaması, sünger demir ürününün kara ve deniz ulaşımı ile kolay ve zarar görmeden taşınabilmesi, ürünün peletler halinde olması gibi etkenlerle sünger demir üretimi günümüzde önem kazanmaya devam etmektedir.

4.1 Sünger Demir Üretimine Giriş

Sünger demir, demir oksitli cevher ve peletlerin, redükleyici gaz veya katı yakıt yardımı ile bir reaktör, döner fırın veya şaft fırınında 1000 °C civarında ergime olmaksızın metalik demire redüklenmesi sonucunda elde edilen ürüne verilen addır [8].

Demir cevherinin direkt redüksiyon ile redüklenmesi fikri, cevherdeki oksijenin ($H_2 + CO$) ile gireceği reaksiyonla açığa çıkarılmasının başarılmasıyla çelik üreticilerinin ve araştırmacılarının zihinlerinde yer almaya başlamıştır [23].

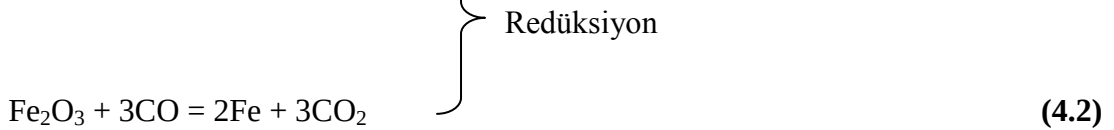
İlk sünger demir üretim tesisi, 1873 yılında İngiltere’de kurulmuş, dört yıllık bir çalışmadan sonra üretim maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı kapatılmıştır [22].

Bu konuda ilk endüstriyel patent 1896'da Henry Jones tarafından alınmıştır. Jones damıtma haznelerinden oluşan bir fırında demir cevherini kömürle karıştırarak dışarıdan sıcak gazla ısıtmak suretiyle redüklemiş ve zenginleşen cevheri hava ile soğutarak dışarı almıştır [22].

Jones'dan sonra bu konuyla ilgili 15–20 adet çeşitli patentler alınmıştır. Ancak bu konuda ilk endüstriyel uygulamalar 1960'dan sonra başlamış ve 1970'lerden sonra önemli gelişmeler kaydetmiştir [22].

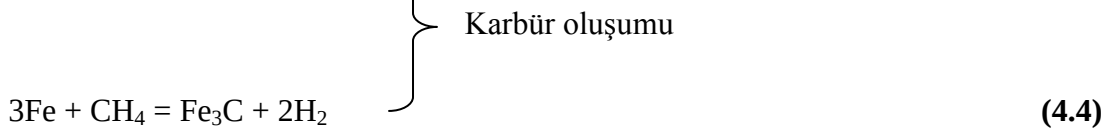
Demir oksit cevherleri veya peletler, 800 – 1050 °C arasındaki sıcaklıklarda gaz veya katı redükleyiciler kullanılarak, bir reaktör, şaft fırını veya döner fırında redüklenerek sünger demir elde edilir.

Demir oksitlerin, H_2/H_2O veya CO/CO_2 gaz karışımları ile redüksiyon reaksiyonlarının aşağıda verilen şekilde gerçekleştiği öngörülmektedir [23].



Redüksiyon

Reaksiyon (4.1; 4.2) sonucu açığa çıkan serbest demir, prosesin soğuma aşamasında ortamda mevcut olan karbon ve karbonlu bileşikler ile reaksiyona girerek karbonlanmakta ve böylece Fe_3C (demirkarbür) oluşmaktadır.



Karbür oluşumu

Bu reaksiyonlar (4.3; 4.4) neticesinde ortaya çıkan Fe- Fe_3C karışımıyla demir oksit karışımından meydana gelen ürüne, direkt redüklenmiş demir (DRI) veya sünger demir adı verilmektedir [23]. Bu proses sonucu elde edilen ürün olan sünger demir, dünyada büyük oranda EAF (Elektrik Ark Ocakları) yöntemi ile çelik üretiminde hurdanın yerine ikame malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı dünyada sünger demire olan talep, bu ürünün elektrik ark fırınlarında, bazik oksijen

fırınlarında, dökümhanelerde ve pota metalurjisi gibi birçok alanda kullanılabileceğinin anlaşılmasından sonra artmıştır.

Sünger demirin sahip olduğu başlıca özellikler şu şekilde sıralanabilir;

Poröz bir yapıya sahiptir.

Yoğunluğu beslenen oksidin yoğunluğundan daha düşük, özgül yüzeyi ise daha fazladır.

Yoğunluğu $1,5 - 4 \text{ g/cm}^3$, izafi yoğunluğu $1,5 - 1,9 \text{ t/m}^3$ tür.

Özgül yüzey alanı $0,4 - 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ dır.

Dağılma mukavemeti $50 - 110 \text{ kg/cm}^2$ dir.

Metalizasyon derecesi kullanılan yöntemle ilgili olarak % 85 – 95 arasındadır.

Kararlı bir bileşime sahiptir.

Hurdadan kaynaklanan iz elementlerini yapıda bulundurmaz. Daha temiz çelik eldesine olanak sağlar.

Yüksek yığın ağırlığı vardır ve kolay depolanır.

Kolay taşınım özelliğine sahiptir [23].

Direkt redüklenmiş demirin başlıca kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

EAF yöntemi ile yüksek kalitede ürünler elde etmek için kullanılan düşük iz elementi içeren bir şarj malzemesidir.

Hurda sıkıntısı olduğu zaman elektrik ark fırınında metalik şarj kaynağı olarak doğrudan kullanabilme imkanı sağlar.

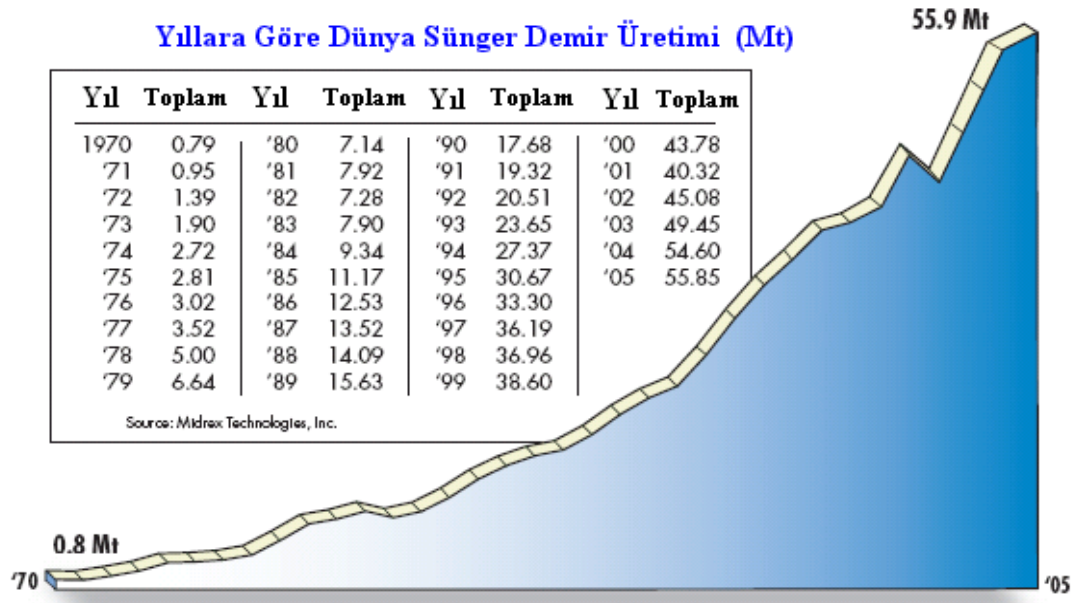
Gerektiğinde bazik oksijen fırınına soğutucu amaçlı olarak ilave edilebilir.

Kok fabrikası ya da yüksek fırınların bakımı sırasında diğer yüksek fırınlarda üretimi arttırmak amacıyla kısa süreli yüksek fırına şarj edilebilir.

Uzun dönemde yüksek fırının üretimini arttırmak ve kok tüketimini azaltmak amacıyla şarj yapılabilir [24].

4.2 Dünya Sünger Demir Üretimi

Dünya sünger demir üretimi ve kurulu kapasitesinin 1970 – 2005 yılları arasındaki gelişimi Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



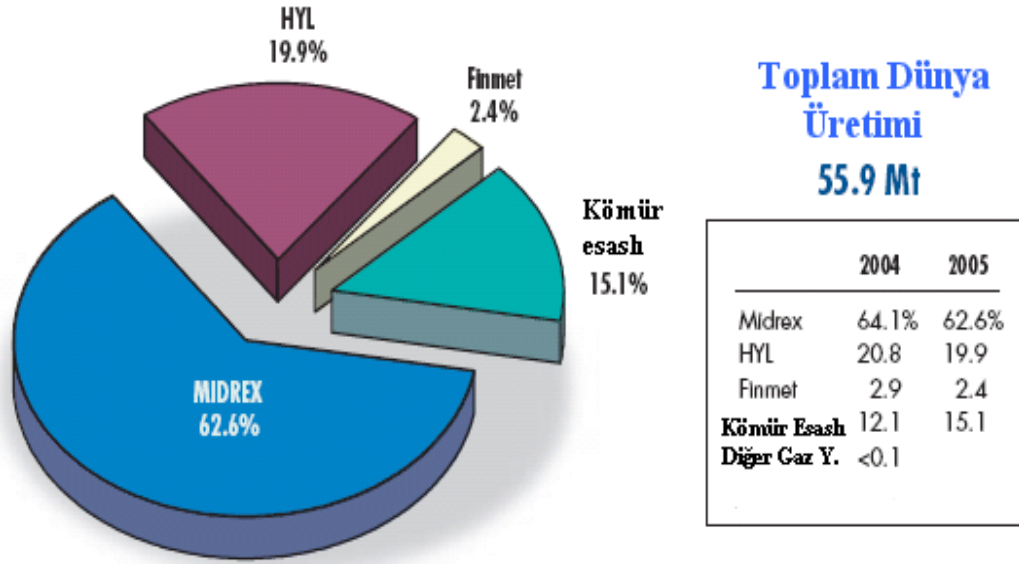
Şekil 4.1: Yıllara göre dünya sünger demir üretimi [26].

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi dünya sünger demir üretimi yıllara göre kararlı bir artış göstermektedir. 1993 yılında 23,65 milyon ton olan sünger demir üretimi 2000’li yıllara gelindiğinde iki katına çıkarak 50 milyon tonluk rakamlara ulaşmıştır.

Dünyada toplam sünger demir üretimi, 2005 yılında 55,9 milyon tona ulaşmış, 2003’ten bu yana 6 milyon tona varan bir artış kaydedilmiştir. En büyük gaz redükleyici sistem olan Midrex üretimin % 62,6’sını oluştururken, HyL prosesleri % 19,9 oranı ile ikinci sırada, katı redükleyici prosesler ise % 15,1’lik payla üçüncü sırada yer almaktadırlar. Geri kalan % 2,4’lük oran ise diğer gaz redükleyici kullanan proseslere aittir.

2005 yılı itibari ile sünger demir üretiminin proseslere göre dağılımı Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Proseslere Göre 2005 Dünya DRI Üretimi

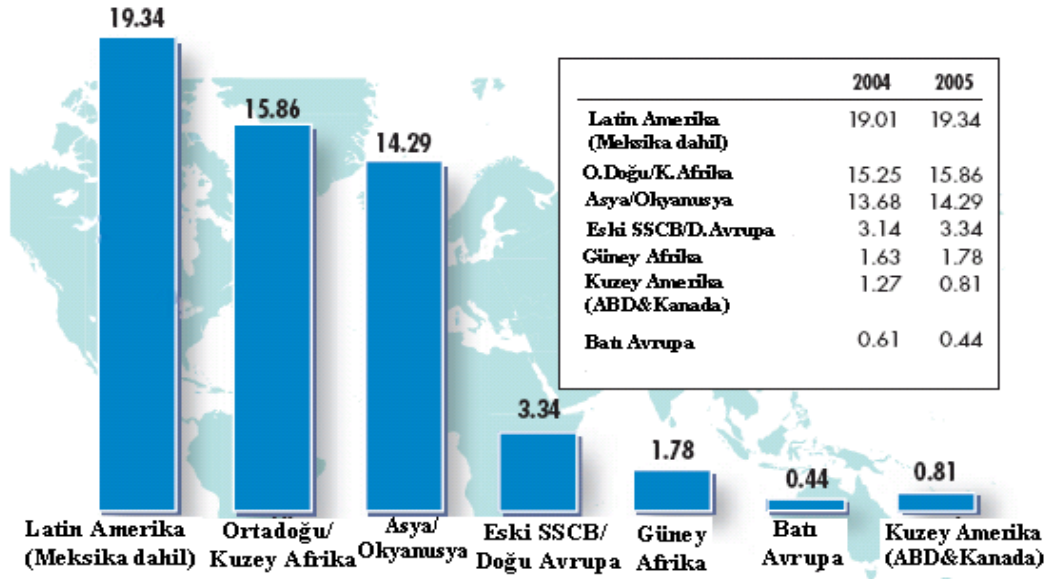


Şekil 4.2: 2005 Proseslere göre dünya sünger demir üretimi [26].

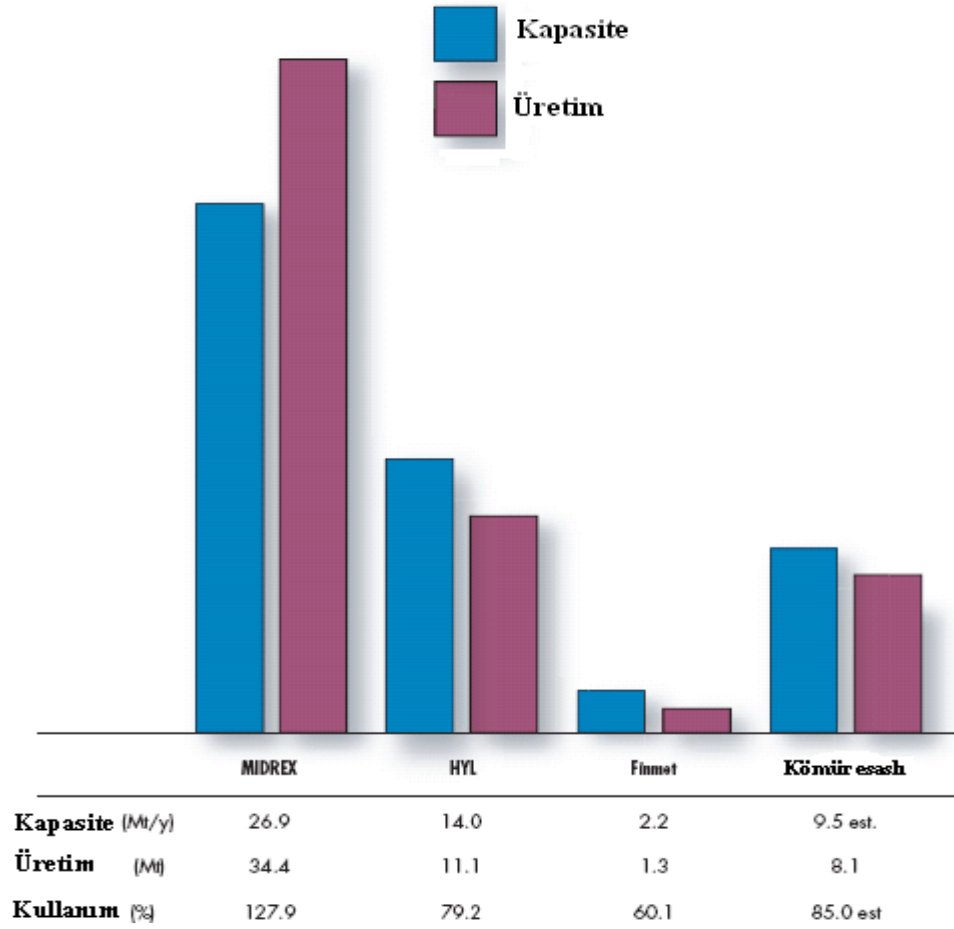
Katı redükleyici proses kullanılarak üretilen sünger demirin % 75'i Hindistan'da, % 16'sı Güney Afrika'da, geri kalanı da Brezilya, Mısır ve İran gibi ülkelerde üretilmektedir. Hindistan sünger demir üretiminde başı çekerken, gün geçtikçe geliştirdiği üretim miktarlarının en önemli sebeplerinden biri zengin kömür ve demir cevheri rezervlerine sahip olmasıdır. Bu nedenle Hindistan katı redükleyici proses tercihiyle kendi linyit ve demir cevheri rezervlerini kullanarak sünger demir üretimi gerçekleştirmektedir.

Hindistan'ın sünger demir üretimi 2001 yılında 5,6 milyon tonun altındayken son dört yıl içinde % 98'lik bir artışla 11,1 milyon tona ulaşmıştır. Latin Amerika ülkelerinden Venezuela, Meksika sünger demir üretiminde başı çeken diğer ülkelerdir. Bu tip ülkelerde doğalgaz rezervlerinin fazlalığı göze çarpmaktadır. Bu nedenle redükleyici olarak doğalgaz kullanan proseslerle sünger demir üretiminde ilk sıraları aldıkları görülmektedir [24].

Şekil 4.3'de dünya sünger demir üretiminin özellikle bol ve ucuz enerji kaynağına sahip olan bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Latin Amerika ülkeleri zengin doğalgaz kaynaklarına sahip olduğu için sünger demir üretim kapasitesi diğer bölgelere kıyasla çok daha fazladır. Dünya sünger demir üretiminin bölgelere göre dağılımı Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3: Bölgelere göre 2005 yılı sünger demir üretimi (Mt) [26].



Şekil 4.4: Proseslere göre 2005 yılı dünya sünger demir kapasite kullanımı [26].

Şekil 4.4 de görüldüğü gibi Midrex yöntemi kapasitesinin üzerinde üretim gerçekleştirmekte olup bu yöntemi takiben Hyl prosesi ve kömür esaslı prosesler kapasitelerine yakın üretim gerçekleştirmektedirler.

Tablo 4.1’de dünya DRI üretimi proseslere göre gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Proseslere göre dünya sünger demir üretimi (Mt) [26].

İSİM	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
ACCAR									
ARMCO									
CIRCORED				0,13				0,02	
CODIR	0,24	0,16	0,15	0,2	0,25	0,33	0,39	0,44	0,50
DAV	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
DRC	0,37	0,4	0,36	0,4	0,49	0,55	0,67	0,75	0,82
FINMET			0,32	0,69	1,8	1,63	2,57	1,6	1,9
FIOR	0,36	0,39	0,34	0,27					0,33
GHAEM	0,11	0,15	0,15	0,06	0,15	0,09	0,15		
HYL I	2,58	1,9	0,87	1,37	1,11	0,57	0,63	1,04	1,01
HYL III	6,97	6,62	7,94	8,02	6,93	8,31	9,09	10,3	10,1
IRON CARB.	0,12	0,01							
IRON DYN.				0,05	0,02		0,02		
JINDAL	0,45	0,51	0,53	0,59	0,62	0,98	1,1	1,2	1,8
KINGLOR-METOR	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
MIDREX	22,97	24,67	26	30,06	26,84	30,02	31,91	35	34,96
OSIL	0,23	0,21	0,23	0,22	0,21	0,34	0,36	0,41	0,89
PROFER	0,06	0,05	0,04	0,011	0,1				
SIL	0,27	0,26	0,26	0,29	0,29	0,37	0,39		
SL/RN	1,3	1,3	1,16	1,19	1,07	1,39	1,51	1,76	2,25
TISCO	0,11	0,14	0,21	0,21	0,21	0,34	0,32	0,41	0,76
DİĞER						0,09	0,26	0,44	0,49
DÜNYA TOPLAMI	36,19	36,96	38,6	43,78	40,32	45,08	49,45	54,6	55,9

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi dünya sünger demir üretiminin çok büyük bir kısmı gaz redükleyici kullanılan yöntemler tarafından gerçekleştirilir. Günümüzde sünger demir üretiminde kullanılan yöntemler; ACCAR, ARMCO, CIRCORED, CODIR, DAV, DRC, FINMET, FIOR, GHAEM, HYL I, HYL III, IRON CARBIDE, IRON DYNAMICS, JINDAL, KINGLOR-METOR, MIDREX, NSC, OSIL, PLASMARED, PUROFER, SIIL, SL/RN, TISCO olup bu yöntemlerin başında ise

Midrex, HyL-I ve HyL-III yöntemleri gelmektedir. Katı redükleyici kullanılan yöntemlerin en önemlisi ise SL/RN yöntemidir.

4.3 Sünger Demir Üretim Yöntemleri

Sünger demir üretim yöntemleri kullanılan redükleyici türüne göre iki ana gruba ayrılır;

1. Gaz redükleyici kullanılan yöntemler
2. Katı redükleyici kullanılan yöntemler

Dünyada mevcut sünger demir üretim yöntemleri ve bu yöntemlerde kullanılan fırın, redükleyici ve cevher türü Tablo 4.2’de özetlenmektedir.

Tablo 4.2: Sünger demir üretim yöntemleri [25].

Fırın türü	Redüktan	Cevher Türü	Yöntem
Retort	Gaz	Pelet ve Parça Cevher	HYL – I
Düşey Fırın			HYL - III, Midrex
Akışkan Yatak			Fior
Döner Fırın	Kömür	Pelet ve Parça Cevher	SL/RN, CODIR, DRC

Sünger demir üretim yöntemleri gaz ve katı redükleyici yöntemler olarak iki ana grupta incelenerek, prosesler sırasıyla açıklanacaktır.

4.3.1 Gaz redükleyici kullanılan yöntemler

Redükleyici olarak, gaz esaslı maddelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Dünya sünger demir üretiminin % 90’ında bu yöntem kullanılmaktadır. Yöntemin kolay kontrol edilmesi, proseslerin verimli gerçekleşmesi ve oluşan ürünün yüksek kalitede (Karbon oranı % 1–3 ve düşük kükürt % 0,005) olmasından dolayı gaz esaslı yöntemler daha çok tercih edilmektedir.

Gaz redükleyici kullanılan yöntemler arasında en yaygın olanları şunlardır;

1. Midrex

reformer'a gönderilir. Reformer gaz karışımını tekrar % 95 H₂ + CO içeren gaza dönüştürerek fırın için redüksiyon gazını oluştur. Soğuma bölgesinden soğutucu gazlar ters akım ile DRI'ya verilerek soğuma sağlanır. Soğuma bölgesinin tepesinden soğutucu gazlar alınır ve geri dönüşüme gönderilir.

Sonuç olarak Midrex prosesinde 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 [10].

Midrex yönteminde kullanılan parça cevher ve peletlerin gang oranının mümkün olduğunca düşük olması istenmektedir. Ayrıca iyi redüklenebilirlik, termal etkilerle parçalanmaya karşı iyi bir direnç ve yeterince yüksek bir yumuşama sıcaklığı aranan diğer özelliklerdir [23].

Midrex yöntemi kullanılarak elde edilen sünger demirin karakteristik özellikleri ise Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Sünger demirin karakteristik özellikleri [26].

	DRI	HBI
Toplam Fe (%)	90 – 94	90–94
Metalik Fe (%)	83 – 89	83–89
Metalizasyon (%)	93 – 96	93–96
Karbon (%)	1,0 – 3,5	0,5–5,2
P* (%)	0,005 – 0,09	0,005–0,09
S* (%)	0,001 – 0,03	0,001–0,03
Gang* (%)	2,8 – 6,0	2,8–6,0
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn,	Eser	Eser
Görünür yoğunluk (g/m ³)	3,4 – 3,6	5,0–5,5
Yoğunluk (kg/m ³)	1600 – 1900	2400–2800

* Demir cevherine bağlı olarak değerler değişir.

4.3.1.2 HyL yöntemleri

HyL prosesi, sabit retort tipi fırınlarda parça cevheri ve peletleri redüklemek için dönüştürülmüş doğal gaz kullanır. Öncelikle doğal gaz fazla buhar ile (sitokiyometrik orandan fazla) gaz reformerına verilir daha sonra bu gaz nikel esaslı katalitiklerden geçirilir. Reformerdan sonra redüksiyon gazı içinde bulunan su buharı dinlendirme yöntemi ile alınır böylelikle hidrojen zengin redüklenme gazı oluşmaktadır .

HyL prosesi redükleme aşamasında 4 reaktörden yararlanır. Şarjın redüksiyonu ilk ve ana redüksiyon kısmında gerçekleşir bu arada üçüncü kısımda soğuma, karbürizasyon ve metalizasyon ayarları yapılır. Redüksiyon prosesi 980°C sıcaklığında gerçekleştirilir, sıcaklığın yüksek olması redüklenme verimini arttırırken, daha kararlı ürün elde edilmesini sağlar ve düşük tutuşma eğilimini arttırır.

Ürün soğutması 575 °C gibi sıcaklıklarda geri oksitlenmeyi yavaşlatıcı sementit (Fe_3C) kabuk oluşuncaya kadar sürer [10].

HyL Ürünlerinin Kimyasal Özellikleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4: HyL ürünlerinin kimyasal özellikleri [27].

	DRI
Kimyasal Özellikler	(% ağırlık)
Metalizasyon	92 - 95
Karbon	1,2 - 5,0
Toplam Fe	89 - 93
Metalik Fe	82 - 89
Empürite	<0,02

. HyL-I yöntemi

Bu yöntem, demir cevheri yığınlarının sabit olarak durduğu ve sıcak redüksiyon gazlarının içerisinde geçmesine izin veren statik yatak prensibine göre çalışır [22].

Retort prosesinin (HyL–I) ticari anlamda kullanılmaya başlanması 1956 yılında olup, 1975 yılına kadar birçok ülkede bu yöntemi kullanan tesisler kurulmuştur. 1975

yılından sonra bu yöntemle ilgili yeni tesisler kurulmamış hatta bazı ülkelerde retort fırınlar düşey fırınlara dönüştürülmüştür. HyL-I tesisi temel olarak bir gaz dönüştürücü ve 4 reaktörden oluşmaktadır.

Bu reaktörlerde gerçekleşen reaksiyonlar şöyle sıralanabilir.

1. Demir cevheri ve peletlerin şarjı.
2. Ön İndirgenme: Şarjın bir başka reaktörden gelen gazlarla ısıtılması ve kısmen redüklenmesi.
3. İndirgenme: Ön redüklenmede kısmen redüklenmiş olan güçlü redükleyici gazlarla ileri derecede redükleme aşaması.
4. Soğutulma kademesi.

Bu yöntemde % 87'lik bir metalizasyon derecesi elde etmek mümkündür. HyL-I yöntemi ile çalışan tesislerin kapasiteleri, kullanılan cevherin veya peletin redüklenebilirliğinin bir fonksiyonu olmaktadır [23].

. HyL-III yöntemi

HyL-I den yeterli verim alınamaması üzerine HyL-III prosesi geliştirilmiştir. Verim alınamamasının en büyük nedeni HyL-I sisteminin kesintili olarak çalışmasıdır. HyL-III yöntemi; yüksek basınç altında çalışan, gaz prensipli, devamlı olarak katı gaz hareketi olan bir reaktörde sünger demir üretim yöntemidir. HyL – III iki ana bölümden meydana gelmektedir;

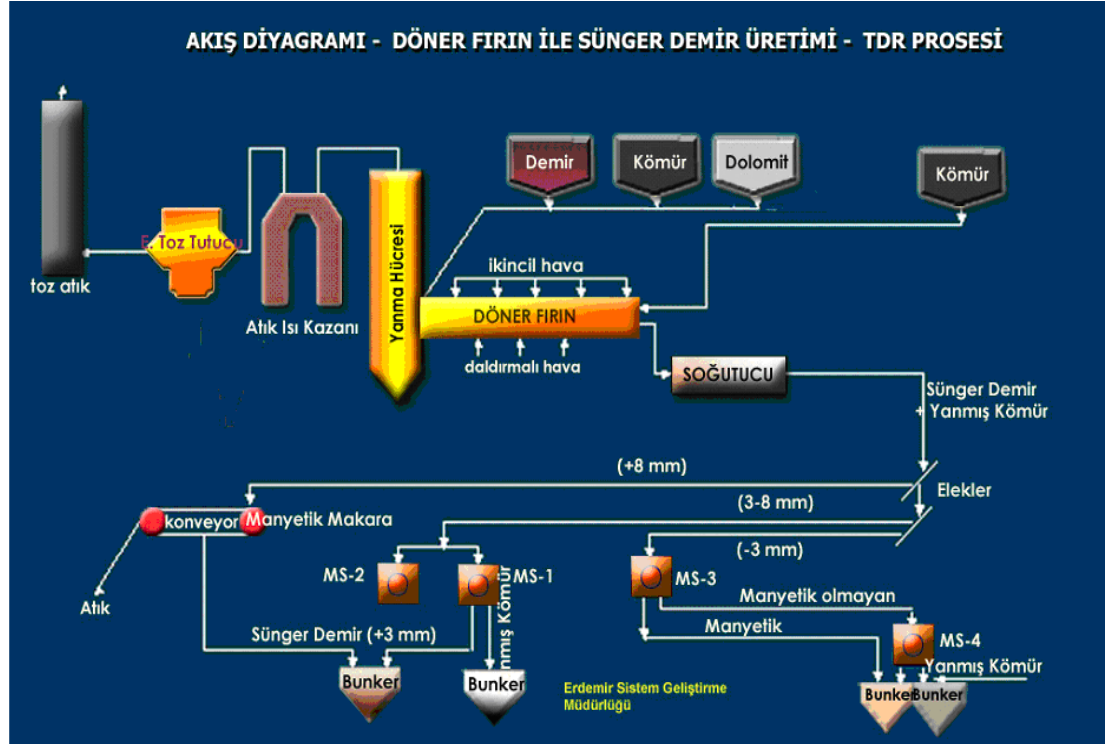
1. Reformer: Doğal gazın redükleyici gaza dönüştürüldüğü yer.
2. Reaktör: Redüksiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği yer.

Redükleyici gazın elde edilmesi doğal gaz veya hidrokarbonların ayrıştırılmasıyla gerçekleştirilir. Kullanılan redükleyici gazın hidrokarbonca zengin, reaksiyon hızının yüksek olması istenir [23].

Demir cevherleri, reaktöre bir taşınım vasıtası ile şarj edilmektedir. Bu sistemde, demir cevherleri, atmosferik basınçta reaktörü dolduruncaya kadar şarja devam

4.3.2.1 SL/RN yöntemi

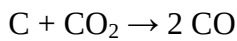
SL/RN yöntemi, iki ayrı firma grubu tarafından geliştirilmiştir. Bu gruplar; Steel Company of Canada (S) ve Lurgi GmbH (L) grubu ile Republic Steel Corp. (R) ve National Lead Company (N)'dir. Bu proses reaktör olarak döner fırın ve redükleyici madde olarak da katı yakıt kullanmaktadır. Şekil 4.7'de katı redükleyici kullanılarak sünger demir üretim prosesinin akım şeması verilmiştir.



Şekil 4.7: Katı redükleyici kullanan proses akım şeması [24].

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 [24].

Redüksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan karbon monoksit Boudouard reaksiyonu sonucu elde edilir [24].

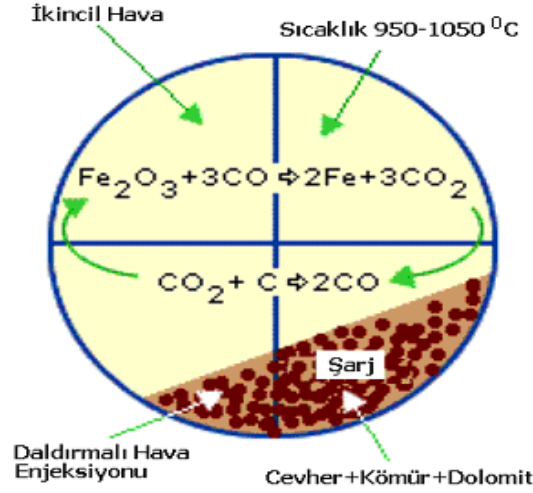


(4.5)

Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan karbon monoksit (CO), demir oksitlerle reaksiyona girerek, redüklenme işlemini gerçekleştirir [24].



Döner fırın içinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Döner fırın reaksiyonları [24].

Böylece, cevher 950 – 1050 °C sıcaklıklarında katı durumda sünger demire redüklenmektedir. Döner fırında elde edilen sıcak sünger demirin oksitlenmesini önlemek amacıyla ürün soğutucuya alınıp yanmamış kömür ile beraber döner soğutucuda soğutulur. Son olarak sünger demir manyetik seperasyon yöntemi ile yanmamış kömürden ayrılır [24].

SL/RN yönteminde elde edilen sünger demirin bileşimi Tablo 4.5’de verilmiştir.

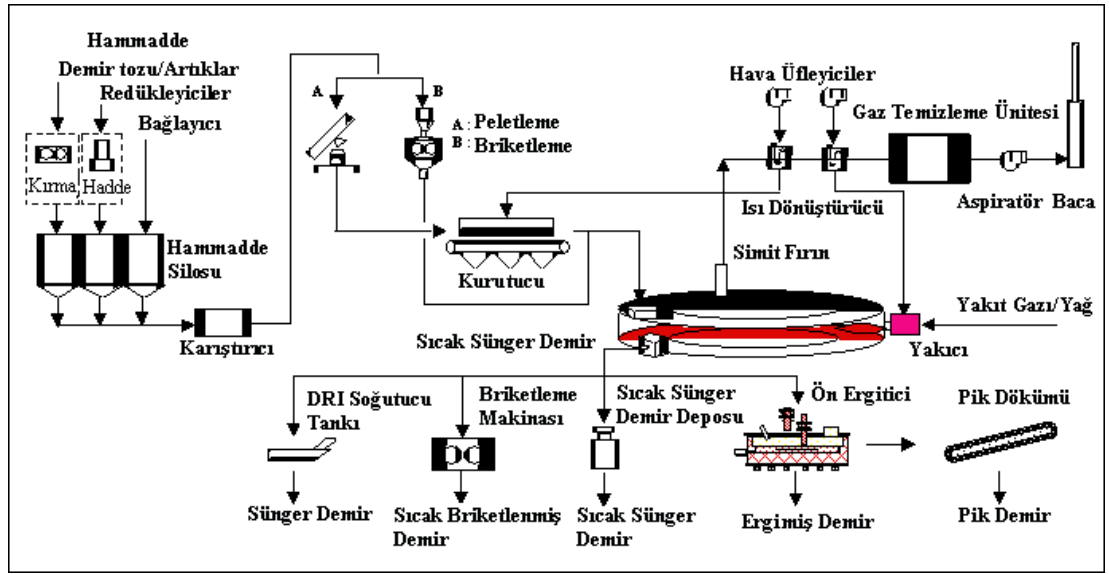
Tablo 4.5: SL/RN yönteminde elde edilen sünger demir bileşimi.

Bileşim	Yüzde (%)
Fe (Toplam)	90–93
Fe (Metalik)	85–88
Metalizasyon	92–95
Kükürt	0,03 maks.
Fosfor	0,05 maks.
Karbon	0,10 maks.
Gang içeriği	(6–8)

SL/RN yönteminde kullanılan hammaddeler incelendiğinde demirli malzeme olarak pelet veya parça cevher, redükleyici olarak ise linyit ve koklaşmayan kömür kullanılabildiği görülmektedir [28].

4.3.2.2 FASTMET yöntemi

FASTMET yöntemi, Kobe Çelik Limited Şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu proses reaktör olarak döner hazneli fırın ve redükleyici olarak katı yakıt kullanmaktadır. Şekil 4.9 da katı redükleyici kullanılarak sünger demir üretim prosesinin akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.9: FASTMET prosesi akış şeması [40].

FASTMET prosesinde tozlu demir cevheri veya hadde artıkları, pulverize kömür veya diğer karbon içeren redükleyicilerle karıştırıldıktan sonra peletlenebilir veya briketlenebilir [26].

Peletleme işleminden geçen şarj malzemeleri 160-180°C’de kurutulurken, briketleme işlemine tabi tutulan şarj malzemeleri kurutulmadan döner hazneli fırına şarj edilir [26]. 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 [41].

Şarj malzemesinin fırın içerisinde kalma süresi 6 – 10 dakika arasındadır. Bu süre zarfında % 85-95 demiroksit, metalik demire redüklenir [40].

Döner hazneli fırında elde edilen sıcak sünger demirin oksitlenmesini önlemek amacıyla ürün soğutucu tanklara alınıp soğutulabilir, briketlenebilir veya sıvı ham demir üretimi için özel olarak dizayn edilmiş fırına şarj edilebilir [41].

FASTMET yönteminde elde edilen sünger demirin bileşimi Tablo 4.6 da verilmektedir.

Tablo 4.6: FASTMET yönteminde elde edilen sünger demir bileşimi [40].

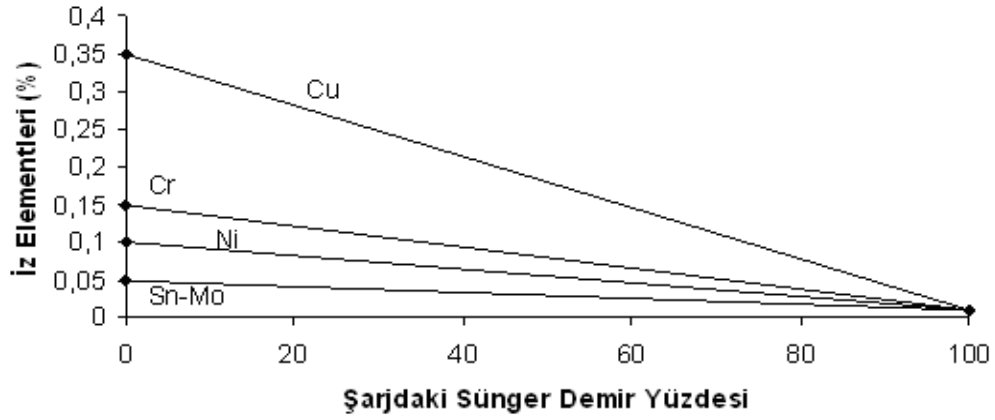
Bileşim	Yüzde (%)
Toplam Demir	75,8
Metalik Demir	69,7
Metalizasyon	91,9
Karbon	3,1
Çinko	0,06

FASTMET prosesinde kullanılan hammaddeler incelendiğinde demirli malzeme olarak demir tozları, demir artıkları; redükleyici olarak ise pulverize kömür, odun kömürü ve kok kullanılabildiği görülmektedir.

4.4 Sünger Demirin Elektrik Ark Fırınlarında Kullanımı

Sünger demir, elektrik ark fırınına hammadde olabilecek ve hurdaya ikame edilebilecek bir ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Hurda fiyatlarındaki dalgalanmalar ve temininin güç hale gelmesi ile sünger demir üretimi cazip hale gelmektedir. İz elementleri olarak tabir edilen ve rafinasyon yolu ile çelikten giderilemeyen Cu, Sn, Ni, Cr, Mo elementleri sünger demirde çok düşük seviyelerdedir. Oysa hurda malzemelerde bu elementler daha yüksek oranlarda bulunur. Sünger demirin elektrik ark fırınında kullanılmasıyla daha temiz çelik ve yassı ürün üretilmektedir. Çelik kalitesinin artması, iz elementlerinin sınırlandırılması ile mümkündür. Örneğin, hurda kullanılarak elde edilen çelikteki iz elementleri miktarı otomotiv sacı üretmeye izin vermemektedir. Otomobil sacı üretebilmek için iz elementi içeriğinin en fazla % 0,08 olması istenir hiçbir hurda kalitesi ile bu orana inilememektedir. Fakat sünger demir kullanımıyla (% 0,02 iz elementi) bu değere inilebilir [29].

Sünger Demir Oranının Arttırılmasıyla Çeliğin iz Elementleri İçeriğinin Değişimi

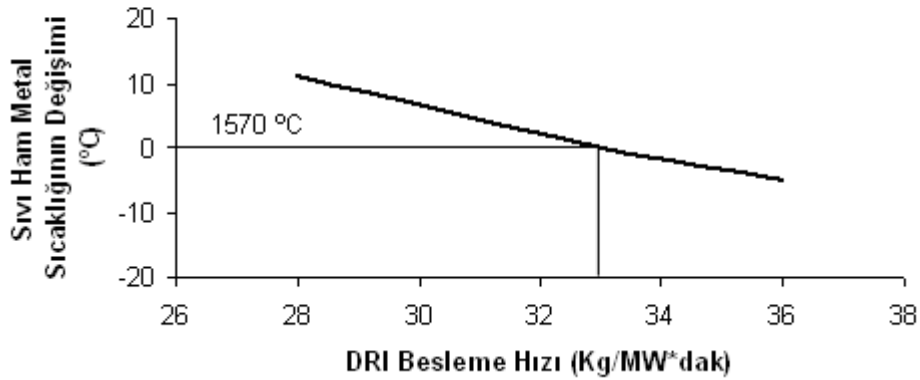


Şekil 4.10: Sünger demir oranının arttırılmasıyla çeliğin iz elementleri içeriğinin değişimi [29].

Sünger demirin elektrik ark fırınlarında kullanımı sırasında metalizasyon derecesi, gang içeriği, karbon içeriği ve kükürt miktarı büyük öneme sahiptir. Özellikle metalizasyon derecesi ve karbon oranının mümkün olduğu kadar yüksek, gang ve kükürt içeriğinin olabildiğince düşük olması istenir [29].

Besleme hızına bağlı olarak, sıvı ham metal sıcaklığının değişimi Şekil 4.11’da verilmiştir.

Sünger Demir Besleme Hızıyla Sıvı Ham Metal Sıcaklığının Değişimi

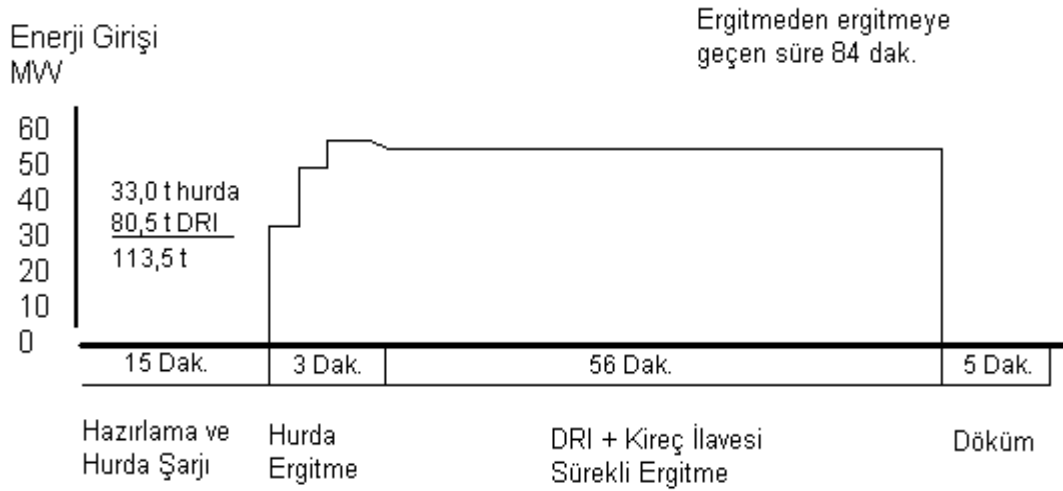


Şekil 4.11: Sünger demir besleme hızıyla sıvı ham demir sıcaklığının değişimi [29].

Sünger demirin elektrik ark fırınına beslenmesinde şarj hızının da önemi vardır. Besleme hızı çok düşük olduğunda sıvı ham metal sıcaklığı yükselirken artan besleme hızlarında sıvı ham metalin donma riski ile karşı karşıya kalınır. Bu gibi sorunlarla karşılaşmamak için optimum bir şarj hızı (32–34 kg/dk.) belirlenir [29].

Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi şarj hızının artması cüruf sıcaklığını düşürerek, sünger demirin cürufa nüfuz etmesini engeller böylelikle cüruf üstünde buz adaları oluşur.

Demir/hurda oranı 70/30 olan bir besleme operasyonunda, 75 MVA'lık transformatöre sahip bir fırında ergitmeden ergitmeye geçen süre 84 dakika civarındadır. 100 tonluk bir ark fırınında, ergitme işleminin bir örneği Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12: 100 tonluk bir EAF'nda sünger demir ergitme pratiği [29].

% 70–90 oranlarında sünger demir kullanılarak yapılan ergitmelerde elektrot tüketimi, 3.3 – 3.6 kg/t civarında olmaktadır. % 91,5 Fe içeren ve % 92 Metalizasyon derecesine sahip peletlerin % 70 oranında kullanıldığı ergitmelerde güç tüketimi, 620 – 640 Kwh/t arasındadır. Bu değerler % 100 hurda kullanılmasıyla yapılan ergitmelerde harcanan enerjilerden yaklaşık % 30 daha fazladır. Elektriksel gücün bir kısmı artan cüruf hacmi ve sünger demirde mevcut demir oksidin redüklenmesi için kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi ülkemizde çelik üretiminin % 72'si ark ocaklı tesislerde % 28'i entegre tesislerde üretilmektedir. Ark ocaklı tesislerin ihtiyacı olan hurdanın temini büyük

ölçüde ithalat ile sağlanmaktadır. Gelecekte ülkemizin çelik arzının artacağını göz önünde bulundurursak artan hurda talebini karşılamak oldukça zor olacaktır.

Uzun vadede düşünüldüğünde hurda konusunda karşılaşılabilecek darboğazda ve olası fiyat artışlarında ülkemiz çelik üreticilerinin de olumsuz yönde etkileneceği göz önünde bulundurulmalıdır. Bunun sonucunda, hurda yerine ikame edilebilecek yeni kaynaklara ve özellikle sünger demire yönelmemiz uygun olacaktır [29].

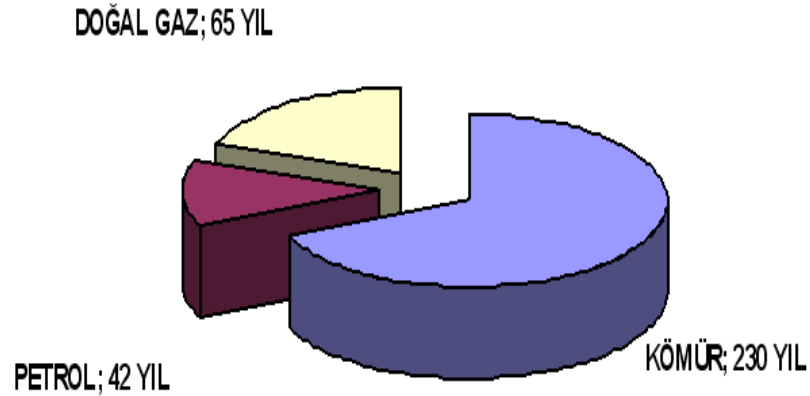
5. TÜRKİYE KOŞULLARINA UYGUN SÜNGER DEMİR ÜRETİMİ

5.1 Redükleyicilere Göre Hammadde Kaynakları

Sünger demir üretiminde katı ve gaz redükleyicilere göre fırına beslenecek redüktan malzeme değişmektedir. Katı redükleyici olarak kömür, gaz redükleyici olarak da doğal gaz kullanılmaktadır. Ülkemizin kömür ve doğal gaz rezervleri incelenmiştir.

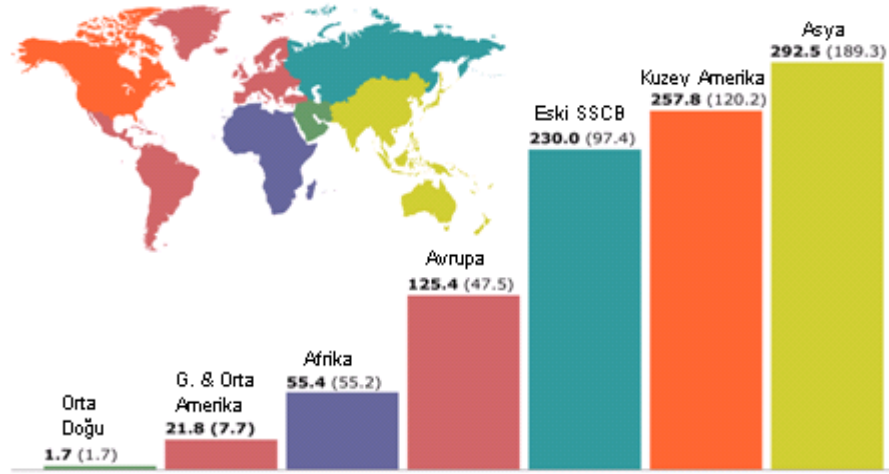
5.1.1 Katı redükleyici kullanılan prosesler için kömür rezervleri

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. Dünya fosil yakıtlarının tahmini tükeniş süresi Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1: Dünya fosil kaynaklarının tahmini tükeniş süresi [30].

Kömürün bugünkü kullanım oranı baz alındığında ise, 216 yıllık bir ömrü vardır. Bugün gelişmiş ülkelerin enerji üretiminin kaynağında, doğalgaz veya petrol değil kömür bulunmaktadır. Şekil 5.2’de dünya kömür rezervleri bölgelere göre gösterilmektedir.



Şekil 5.2: Dünya kömür rezervleri (milyar ton) [30].

Katı redükleyici kullanılarak sünger demir üretimi prosesinin en büyük avantajı düşük kaliteli kömürlerin redükleme aracı ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmesidir.

Linyit Tablo 5.1’de görüldüğü gibi kahverengi kömürler grubunda yer alıp 4165 Kcal/kg’ın altında kalorifik güce sahiptir.

Tablo 5.1: Genel kömür sınıflaması [31].

A. SERT KÖMÜRLER	B. KAHVERENGİ KÖMÜRLER
1. KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	1. ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4165-5700 Kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
2. KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER	2. LİNYİT (4165 Kcal/kg’ ın altında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Kömür, ülkemizin sahip olduğu önemli doğal kaynaklardan biridir. 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 [30].

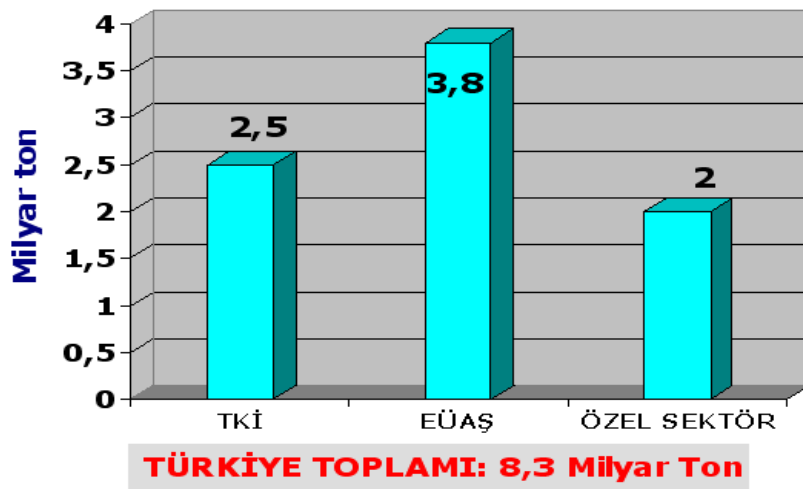
Tablo 5.2’de Türkiye’nin kömür rezervinin dünya kömür rezervindeki payı görülmektedir.

Tablo 5.2: Türkiye’nin kömür rezervi [30].

	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

5.1.1.1 Türkiye’de kömür aramaları

Türkiye’nin sahip olduğu linyit rezervi Şekil 5.3’de gösterildiği gibi 8,3 milyar ton olup, 37 ilde ve tüm coğrafik bölgelerde bulunan en yaygın enerji kaynağıdır.

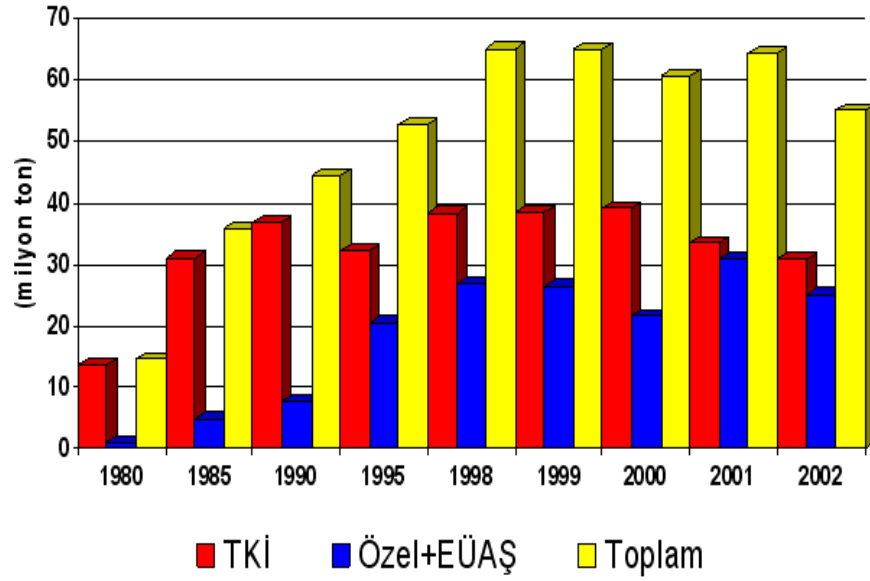


Şekil 5.3: Üreticilere göre Türkiye linyit rezervi [30].

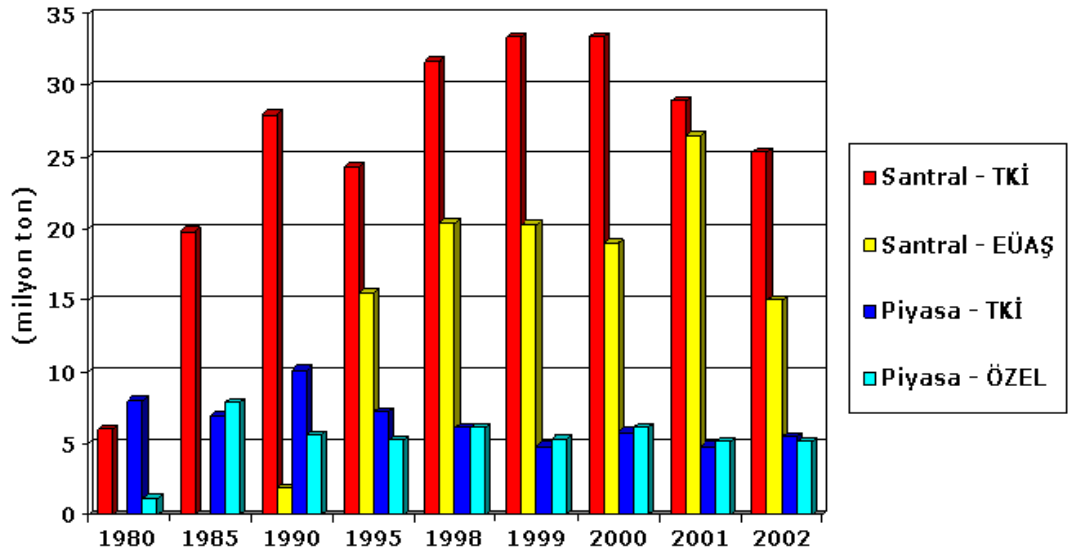
5.1.1.2 Türkiye linyit üretimi ve tüketimi

Türkiye'nin linyit üretim ve tüketim değerleri 2000'li yıllara gelindiğinde azalma göstermektedir. Bunun en önemli nedeni enerji kaynağı olarak doğal gaz ithalatının artış göstermesidir.

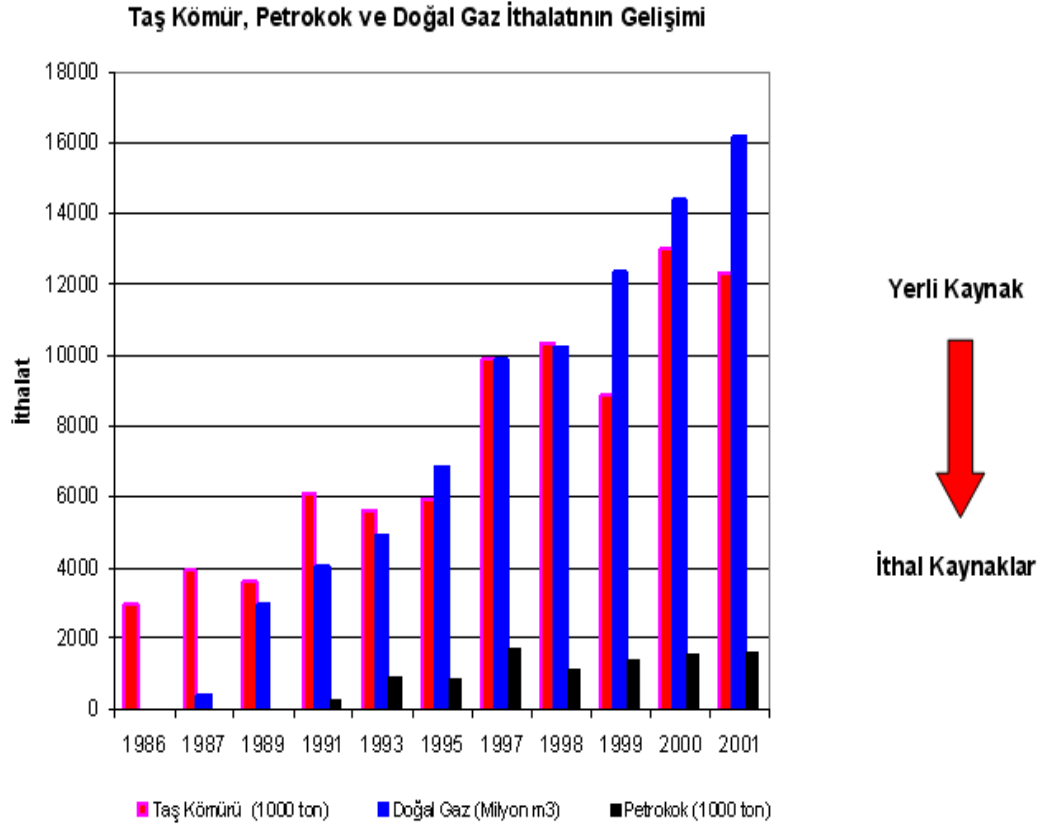
Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da Türkiye linyit üretim, tüketim ve doğalgaz ithalatı değerleri görülmektedir.



Şekil 5.4: Türkiye'nin linyit üretimi [30].



Şekil 5.5: Türkiye'nin linyit tüketimi [30].



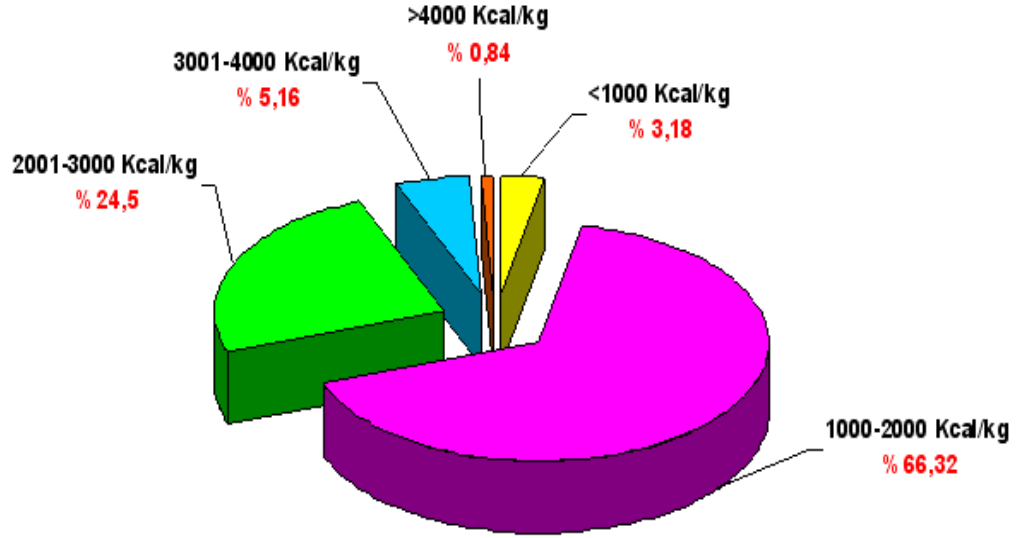
Şekil 5.6: Doğalgaz ithalatının artışı [30].

5.1.1.3 Türkiye linyit rezervlerinin kalitesi

Çok genel bir değerlendirme yapıldığında, rezervlerimizin % 70'i 2000 kcal/kg'nin, % 94'ü 3000 kcal/kg'ın altında ısı değerlerine sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Isıl değeri 4000 kcal/kg'nin üzerindeki rezervlerin oranı ise % 0,84 oranındadır.

Türkiye linyit rezervi damar kalınlığı ortalaması 6,8 metredir. Beklendiği gibi nem içeriğinin artmasıyla ısı değeri azalmaktadır. Örneğin nem içeriğinin % 20'den % 30'a çıkması durumunda ısı değeri yaklaşık 800 kcal/kg'lık bir düşme kaydedilmektedir. Nem içeriğine, kül ve kükürt miktarına, ısı değerine bağlı olarak ülkemizde üretilen kömür satış fiyatı ortalama 50 – 100 YTL arasında değişmektedir.

Şekil 5.7'de görüldüğü gibi toplam rezerv içindeki payları dikkate alındığında, linyitlerimizin kül ve kükürt içerikleri yüksek olup, düşük ısı değeriyle sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle düşük ısı değeriyle sahip kömürler işlem öncesi zenginleştirme işlemine tabi tutularak ısı değerleri yükseltilmektedir. Şekil 5.8'de ise klasik kömür zenginleştirme işlemi görülmektedir.



Şekil 5.7: Türkiye linyit rezervlerinin kalitesi [30].

Ülkemizin mevcut linyit oluşumlarından;

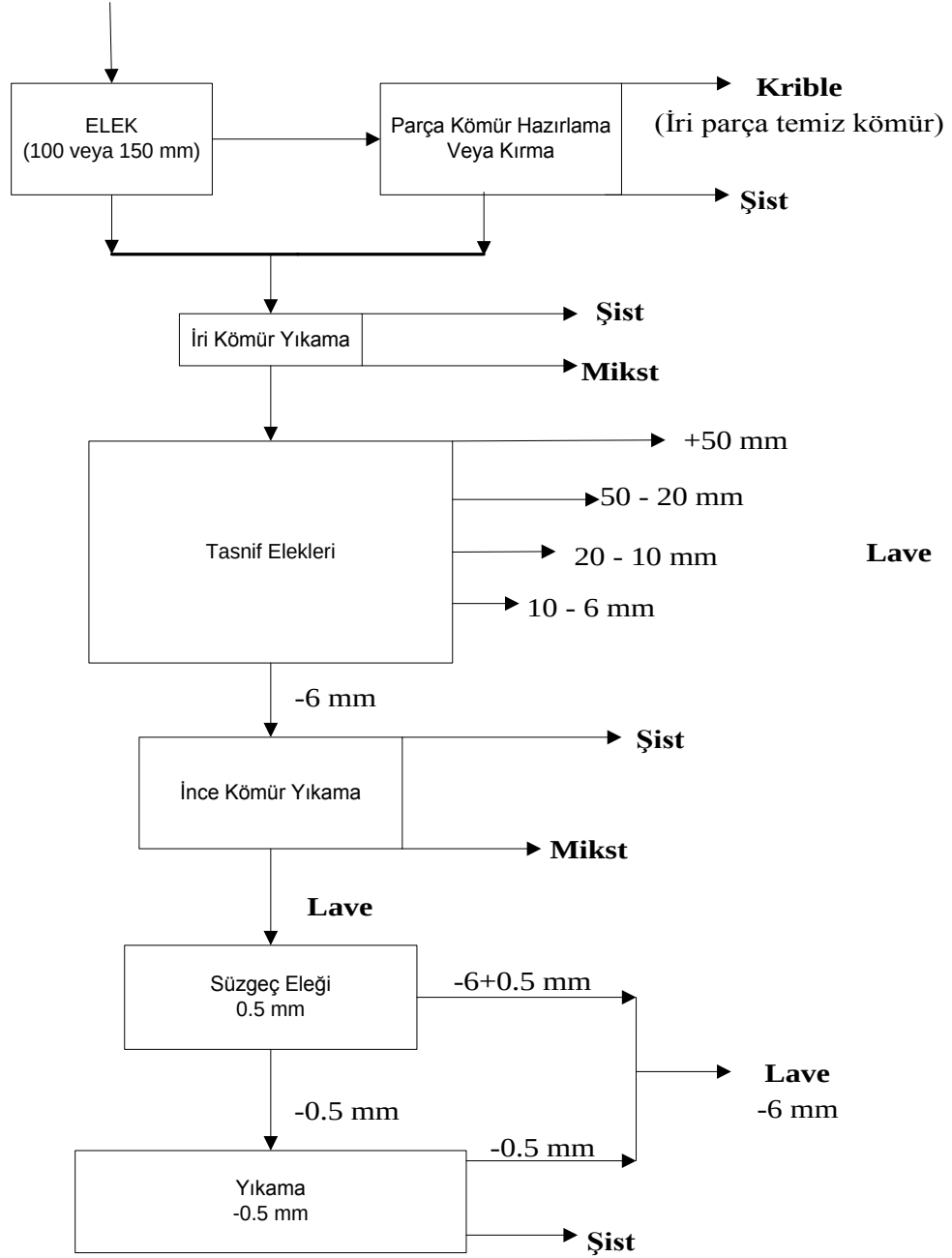
- . 47 adedi 1–10 milyon ton,
- . 20 adedi 10–20 milyon ton,
- . 42 adedi 20–100 milyon ton,
- . 9 adedi 100–250 milyon ton,
- . 4 adedi 250 milyon ton ve
- . 1 adedi 3 milyar ton rezerve sahiptir.

Türkiye linyitlerinin bölgesel dağılımı Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3: Türkiye linyitlerinin bölgesel dağılımı [24].

Bölgeler	Rezerv (1000 ton)	%
Marmara	824,830	9,9
Ege	2.013,651	24,1
İç Anadolu	1.324,864	15,8
Doğu Anadolu	3.579,957	42,7
Karadeniz	215,370	2,6
Akdeniz	362,606	4,3
Güneydoğu Anadolu	53,094	0,6

TUVENAN KÖMÜR
(Brüt Kömür)



Şekil 5.8: Klasik kömür zenginleştirme işlemi [32].

Yıkama: Kömür zenginleştirme

Lavvar: Zenginleştirme tesisi

Lave: Kömür konsantresi

Şist: Kömür artığı

Mikst: Ara ürün

5.1.1.4 Sünger demir üretimine uygun kömürün özellikleri

Sabit karbon, kül içeriği, kükürt, uçucu madde vb. gibi kimyasal özelliklerinin yanı sıra kömür kalitesinin belirlenmesindeki önemli özellikler kömür reaktivitesi ve kül yumuşama sıcaklığıdır. Kömür reaktivitesinin yüksek olması daha düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlar ve fırının verimini artırır [24].

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. Bununla birlikte külün yumuşama sıcaklığı kül miktarından daha önemli bir faktördür. Kül ergime sıcaklığının yüksek olması istenmektedir. Bu şekilde fırında yapışmanın önüne geçilebilmektedir [24].

Ayrıca kullanılan kömürün kükürt oranı düşük olmalıdır. Bu nedenle, dolomit veya kireçtaşı sünger demir üretim prosesinde kükürt giderici olarak kullanılmaktadır [24].

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 proseste kullanılabileceği düşünülmektedir [24].

5.1.2 Gaz redükleyici kullanan prosesler için doğalgaz rezervleri

Doğalgaz başlıca metan (CH_4), etan (C_2H_6) ve az miktarlarda propan (C_3H_8) ve bütan (C_4H_{10})’dan oluşmaktadır. Ticari kullanıma sunulan doğalgaz genellikle % 80 - % 95 arasında metan, % 5 - % 10 arasında ise etan ve propan bulunur. Geri kalan genellikle azottur. Dünya doğalgaz potansiyelinin dağılımında toplam olarak, OPEC ülkeleri en büyük hisseye sahip görünmektedirler. En zengin doğalgaz kaynaklarına sırasıyla Sovyet Rusya, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada ve takiben Batı Avrupa sahip bulunmaktadır. Hâlihazırda gaz rezervleri toplamı 67,5 trilyon m^3 civarında tahmin edilmektedir [33].

Türkiye’de 1970’li yılların sonlarında kullanıma başlanan doğalgazın tüketimi hızla artmıştır. Türkiye’de doğalgaz çok az miktarda üretilmekte olduğundan ithalatı da

hızla artmaktadır. Doğalgazda dışa bağımlılığımız, 2000 yılı itibariyle % 95,8 oranındadır. 2000 yılında ithal edilen 14,77 milyar m³ gazın, 10,08 milyar m³'ü (% 68) Rusya Federasyonu'ndan, 3,99 milyar m³'ü (% 27) Cezayir'den ve geri kalan 0,70 milyar m³'lük bölümü (% 5) ise Nijerya'dan ithal edilmiştir. Cezayir ve Nijerya'dan gelen gaz, sıvılaştırılmış gaz biçiminde ithal edilmektedir [33].

2000 yılı verilerine göre ülkeye giren doğalgazın % 63' ü elektrik üretimi, % 24' ü şehir içi tüketim ve % 13' ü sanayi amaçlı olarak kullanılmaktadır [34].

Türkiyemizde ispatlanmış toplam doğalgaz kaynakları 30 milyar m³ civarındadır. Bu potansiyelin kabaca % 70'i yani 20 milyar m³'ü üretilebilir görünmektedir. Halen, 2000 yılı sonu itibari ile 3 milyar m³ doğalgaz üretimi yapılmıştır. Ancak, ülkemizde jeolojik ve jeofizik araştırmalarının ve özellikle sondaj edilerek araştırılmış bölgelerinin tarihinin yeni olduğu düşünülürse henüz keşfedilememiş muhtemel rezervlerin önümüzdeki gelecekte yukarıda verilen potansiyel değere ilavesi pekala mümkündür. Bugün, gelişmiş bir Avrupa ülkesinin ortalama yıllık gaz tüketimi olan 15 milyar m³'lük bir tüketimi, en az 20 yıl süre ile besleyebilecek bu potansiyelin, Türkiye gelecek ekonomisi için ne derece önemli olduğu açıktır. Türkiye mevcut doğalgaz boru hattı sistemi Şekil 5.9'da gösterilmektedir [34].



Şekil 5.9: Doğalgaz boru hattı sistemi [38].

5.2 Sünger Demir Üretimi İçin Demir Cevherlerinin İncelenmesi

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

5.2.1 Dünya demir cevheri rezervi

1990 yılı sonrası Çin, Avrupa, Rusya, Japonya ve Kuzey Amerika dünya pıkk demir üretiminin % 82'sini gerçekleştirmişlerdir. Avrupa, Japonya ve Kuzey Amerika'da pıkk demir üretimi aynı seviyede kalırken, Rusya'da düşmüş, buna karşılık Çin'de artış göstermiştir. Tablo 5.4'de dünyadaki önemli demir cevheri rezervleri verilmiştir.

Tablo 5.4: Dünya demir cevheri rezervleri (milyon ton) [35].

ÜLKELER	Tüvenan		Metalik	
	Rezerv	Baz rezerv	Rezerv	Baz rezerv
ABD	6.900	15.000	2.100	4.600
Australya	18.000	40.000	11.000	25.000
Brezilya	7.600	19.000	4.800	12.000
Kanada	1.700	3.900	1.100	2.500
Çin	25.000	50.000	7.800	15.000
Hindistan	2.800	6.200	1.800	3.900
Kazakistan	8.300	19.000	4.500	10.000
Rusya	25.000	56.000	14.000	31.000
Güney Afrika	1.000	2.300	650	1.500
İsveç	3.500	7.800	2.200	5.000
Ukranya	22.000	50.000	12.000	28.000
Diğer Ülkeler	17.000	38.000	10.000	23.000
DÜNYA TOPLAMI	140.000	310.000	72.000	160.000

5.2.2 Türkiye demir cevheri rezervleri

Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk dönemlerinde demir cevheri üretimi, Karabük Demir ve Çelik Fabrikasının kurulması ile başlamıştır. Divriği Demir Yatakları M.T.A. Enstitüsü tarafından 1937 yılında bulunmuş ve 1938 yılından itibaren üretime geçilmiştir. Bu tarihten sonra demir cevheri üretimi demir ve çelik tesislerinin gereksinimine paralel olarak artmış, günümüze kadar bu tesislerin hammadde gereksinimlerinin önemli bir bölümünü karşılamıştır.

Türkiye'de bu güne kadar yaklaşık 900 adet demir oluşumu saptanmış, bunlardan ekonomik olabileceği düşünülen 500 kadarının etüdü yapılmıştır.

Ülkemizde Demir-Çelik fabrikalarında kullanılabilecek özellikteki demir cevheri rezervleri Sivas, Erzincan, Kayseri, Adana, Malatya, Kırşehir, Ankara ve Balıkesir bölgelerinde yer almaktadır.

Günümüzde entegre demir-çelik sektöründe kullanılabilir ve ortalama tenörü % 55 civarında olan yatlardan devlet ve özel sektör tarafından yılda yaklaşık 5 milyon ton üretim gerçekleştirilmektedir. Demir cevheri üretimimizin yaklaşık 2 milyon tonu Divriği Hekimhan A.Ş.'nin sahip olduğu tesislerde zenginleştirilmekte, bu tesislerde yaklaşık 1 milyon ton civarında pelet, 700 ton sinterlik konsantre ve ayrıca C plaseri ve B kafa tozlarından da 300 tonluk sinterlik konsantre üretilmektedir.

Divriği, Hasan Çelebi, Deveci, Çamdağ, Bizmişen, Avnik, Attepe gibi önemli demir yatakları Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü çalışmaları sonucunda bulunmuş ve geliştirilmiştir.

Türkiye'deki en önemli demir cevheri yatakları TDÇİ Genel Müdürlüğü'nün bağlı ortaklığı olan Div-Han Madenleri A.Ş. tarafından işletilen A ve B kafa yatakları olup, 1998 yılı sonu itibarıyla bu yatakların rezervi 46 milyon, işletilebilir rezervi ise 42 milyon ton civarındadır [36].

5.2.3 Sünger demir üretimine uygun demir cevheri özellikleri

Demir cevheri (parça cevher veya pelet) döner fırında redüklenme davranışı, tane boyutu dağılımı ve kimyasal kompozisyon açısından bazı kriterleri sağlamalıdır.

Döner fırında redüklenenecek demir oksidin seçiminde aşağıda maddeler halinde verilen kriterler göz önüne alınmalıdır ;

- 1.Yüksek indirgenebilirlik.
2. İndirgenme esnasında düşük parçalanma.
3. İndirgenme esnasında topaklanma olmaması.
4. Minimum gang içeriği.
5. Düşük S ve P içeriği
6. Yüksek Fe içeriği [24].

Demir şarjı, yüksek demir içeriği (% 68'in üzeri, hematit cevherleri için % 67 tercih edilmekte) ve düşük gang içeriğine sahip olmalıdır. Ayrıca demir şarjının kükürt ve fosfor içerikleri de düşük olmalıdır [24].

Standart koşullarda metalleşme için gerekli zaman olarak belirlenen cevherin redüklenebilirlik özelliği doğrudan döner fırının kapasitesini belirlemektedir. Demir cevherinin sahip olması gereken özellikleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5: Sünger demir üretimi için gerekli demir cevheri özellikleri [24].

Kimyasal Özellikler	
Toplam Fe (%)	65–67
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ (%)	Maks. 5,0
S (%)	Maks. 0,03
P (%)	Maks. 0,06
Sn, Cu, Cr (toplam) (%)	Maks. 0,02
CaO+MgO (%)	Maks. 2,0
Fiziksel Özellikler	
Tane boyu (mm)	5–20

5.2.4 Demir cevherlerinin zenginleştirilmesi

Ülkemizde sünger demir üretiminde kullanılabilecek direk şarjlık parça demir cevheri bulunmamaktadır. Bu nedenle sünger demir üretiminde düşük tenörlü demir

1985 yılında Türkiye'nin ilk demir cevheri zenginleştirme, 1986 yılında da pelet tesisi devreye alınmıştır. Bu tesislerde 1985 yılından bu yana yaklaşık %55–56 Fe tenörlü manyetit demir cevheri zenginleştirilerek, sinter tesisleri için % 63 Fe tenörlü sinterlik konsantre, yüksek fırınlar içinde de % 67 Fe tenörlü pelet üretilmektedir [24].

46

karşılarken geri kalan 4 – 5 milyon tonunu ithal etmektedirler. Ülkemizde tek demir cevheri zenginleştirme tesisi 1985 yılında Divriği’de devreye alınmıştır. Ancak 1985 yılından bu yana ikinci bir tesis daha yapılamamıştır. Sürdürülen yanlış ithalat politikaları nedeni ile demir cevheri madenciliği yok edilme noktasına getirilmiştir. 140 milyon dolar tutarında demir cevheri ithalatımız yanı sıra ihracat değerleri hemen hemen yok sayılacak boyuttadır [37].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasının konusunu, demir oksit peletlere, sünger demir üretim koşullarına benzer şartlarda, redükleyici olarak üç farklı linyit kömürü kullanılarak sünger demir üretiminin optimum koşullarının saptanması oluşturmaktadır. Bu amaçla, yapılan deneylerde, C_{fix} / Fe_{top} oranı, sıcaklık ve süre olmak üzere, üç farklı parametre seçilmiş ve bunların sünger demir üretimine olan etkileri incelenmiştir.

6.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Redüksiyon deneylerinin gerçekleştirilmesinde, demiroksit pelet, linyit kömürü ve kireçtaşı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak hammaddelerin özellikleri belirlenirken direkt redüksiyon prosesiyle üretilen sünger demirin özellikleri ve bu özellikleri sağlayabilecek yerli hammadde kaynaklarımız dikkate alınmıştır. Üretilen sünger demirin özellikleri büyük oranda seçilen hammadde özelliklerine bağlıdır. Bu malzemelere ait temel özellikler, aşağıda sırasıyla anlatılmıştır.

6.1.1 Pelet

Deneysel çalışmalarda, ülkemizin Sivas-Divriği yöresinden elde edilen demir cevherlerinden, Divriği konsantrasyon ve pelet tesislerinde üretilen peletler kullanılmıştır.

Sünger demir üretiminde pelet kullanımı, son 50 yıldır uygulanan ve giderek artan bir kullanım şeklidir. Şaft fırınlarının yanı sıra, özellikle döner fırında pelet kullanımı oldukça yaygındır. Bunun sebebi, pelet kullanımının fırın kapasitesini arttırması ve yakıt tüketimini önemli ölçüde azaltmasıdır.

Deneylerde kullanılan peletlerin parça boyutu, 9-16 mm. arasında seçilmiştir. Peletlerin kimyasal bileşimi, Tablo 6.1 de verilmektedir.

Tablo 6.1: Deneylerde kullanılan peletlerin ortalama bileşimi.

Madde	Ağırlık, %
Fe	65,86
SiO ₂	3,01
Al ₂ O ₃	0,49
CaO	0,36
MgO	1,75
P	0,009
S	0,009
Na ₂ O	0,12
K ₂ O	0,05
Mn	0,06
TiO ₂	0,001
Yanma Kaybı	0,1

6.1.2 Kömür

Deneyisel çalışmalarda redükleyici olarak, Tunçbilek, Soma-Kısırakdere ve Oltu-Balkaya linyit kömürleri kullanılmıştır. Kömürlerin kimyasal bileşimleri Tablo 6.2. de verilmektedir.

Tablo 6.2: Deneylerde kullanılan linyit kömürlerinin kimyasal bileşimleri.

Madde	Tunçbilek	Soma-Kısırakdere	Oltu-Balkaya
	Orijinal Kömürde* (%)	Orijinal Kömürde* (%)	Orijinal Kömürde* (%)
Nem	7,26	11,25	4,96
Kül	16,26	15,05	36,72
Uçucu Madde	43,47	53,26	38,42
Sabit Karbon	39,24	31,07	22,9
Toplam Kükürt	1,03	0,62	1,96

* Olduğu halde analiz.

Ocaktan 18-50 mm. boyutlarında gönderilen kömürler, laboratuvar tipi kırıcılar kullanılarak, deneylerde kullanılacak boyut aralığına (-9 + 2,36 mm.) indirilmiştir.

6.1.3 Kireçtaşı

Deneyisel çalışmalarda kükürt gidermek amacıyla, Ceyhan yöresi kireçtaşı kullanılmıştır. Kireçtaşının kimyasal bileşimi Tablo 6.3 de verilmektedir.

Tablo 6.3: Ceyhan yöresi kireçtaşı'nın kimyasal analizi.

Madde	Ağırlık, %
CaCO ₃	98,97
MgCO ₃	0,61
SiO ₂	0,29
Fe ₂ O ₃	0,07
Al ₂ O ₃	0,06

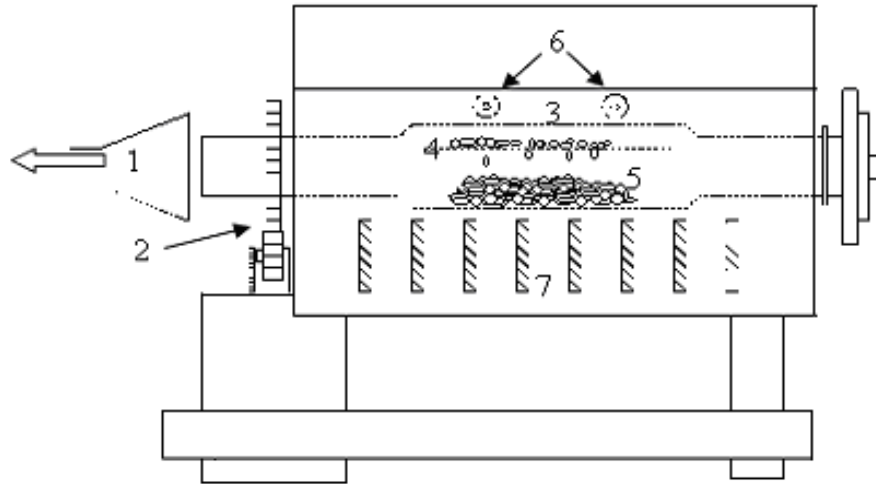
% 98,97 CaCO₃ içeren kireçtaşı, 1100 °C sıcaklığında, 180 dakika süreyle kalsine edilmiş ve deneylerde kükürt gidermek amacıyla şarja ilave edilmiştir. Kireçtaşı'nın kalsinasyon reaksiyonu (6.1) aşağıda verilmektedir.



6.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

6.2.1 Döner fırın

Redüksiyon deneyleri, elektrik enerjisi ile ısıtılan laboratuvar tipi döner fırında yapılmıştır. Döner fırının şematik görünüşü, Şekil 6.1 de verilmektedir.



Şekil 6.1: Yarı pilot deney düzeneği şematik diyagramı 1-Gaz kolektörü, 2-Döner dişlileri, 3- Paslanmaz çelik reaksiyon tüpü, 4- Karıştırma kanatları, 5- Şarj malzemesi, 6- PtRh10/Pt termocuğu, 7- SiC dirençler

Redüksiyon işlemleri, malzemelerin sabit bir sıcaklık zonunda bulunmalarını olanak sağlayacak şekilde dizayn edilmiş bir çelik tüpte gerçekleştirilmiştir. Çelik tüp

yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeden imal edilmiş olup, 1150 °C' ye kadar çalışmaya olanak sağlamaktadır.

Fırın muhafazası, kolayca sökülüp takılabilen bir konstrüksiyon yapısına sahiptir. Fırının üst kısmında bir el pompası vasıtasıyla indirilip kaldırılabilen bir kapak bulunmaktadır. El pompası, kendisine bağlı olan hidrolik kaldırma silindirlerine kumanda etmektedir.

Fırın, ısıtma odasının tabanına yerleştirilmiş olan SiC esaslı ısıtma elemanları ile ısıtılmaktadır. Isıtma odası, termal şok mukavemeti yüksek olan, iyi kalite refrakter izolasyon tuğlaları ile izole edilmiştir.

Çelik tüp, bir elektrik motorundan hareket alan dişli-zincir sistemi ile döndürülmektedir. Tübün dönme hızı, 0-10 d.dak⁻¹ arasında değiştirilebilmektedir. Tübün içerisinden gaz kaçışını önlemek amacıyla, dişli tahrik sisteminin bulunduğu uc kapatılmıştır.

Döner fırın, ayrı bir kontrol ünitesi ile ısıtılmaktadır. Kontrol ünitesi vasıtasıyla, tübe ilk hareket verilmekte, yapılan ısıtma programına göre fırın ısıtılmakta ve sıcaklık değişimi ölçülerek kaydedilebilmektedir. Ayrıca, kaydedici sistem yolu ile sıcaklık değişimi sürekli olarak kaydedilmektedir.

6.2.2 Diğer cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan linyit kömürünün istenilen boyutlara indirilmesi amacıyla , Karl Koll marka, çeneli, konili ve merdaneli kırıcılar kullanılmıştır.

Ayrıca üretilen sünger demir, Lenze marka manyetik seperatör yardımıyla manyetik olmayan kısımlarından ayrılmıştır.

Karbon ve küküt içeriklerinin analiz edilmesinde ELTRA CS 800 marka analiz cihazı kullanılmıştır.

Mikroyapı analizlerinde, JEOL JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

6.3 Deneylerin Yapılışı

Döner fırında redüksiyon deneyleri için Divriği peleti, farklı miktar ve cinsten kömür ile karıştırılarak bir kürek vasıtasıyla fırının sabit sıcaklık zonuna beslenmiş, farklı sıcaklık ve sürelerde fırından numune alınarak analize verilmiştir.

Redüksiyon deneyleri, önceden belirlenen deney programına göre yapılmıştır. Sitokiyometrik C miktarı aşağıda verilen reaksiyondan (6.2) hesaplanmıştır. Bu program, Tablo 6.4 de görülmektedir.



Tablo 6.4: Redüksiyon deneyleri programı

1 kg pelet için şarj edilen kömür miktarı (g)			$C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$
Tunçbilek	Soma-Kısrakdere	Oltu-Balkaya	
		1295	0,45
674	851,3	1155	0,40
539,2	681,04		0,32

Tablodan görüleceği gibi, 1 kg pelet başına (sabit) kullanılacak redükleyici miktarları hesaplanmıştır. Bu amaçla oksit halindeki mevcut demirin tamamının redüklenmesi için gereken teorik karbon miktarları bulunmuş ve bu miktarın 1,25 ve 1,40 katı fazla karbon miktarları hesaplanmıştır. Burada, $C_{\text{fix}} / \text{Fe}_{\text{top}}$ oranı, sistemde mevcut demirin tamamının redüklenmesi için gerekli karbon miktarının toplam demir miktarına oranı şeklinde ifade edilmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda, $C_{\text{fix}} / \text{Fe}_{\text{top}}$ oranı; pelet, parça cevher ve konsantreler için 0,42 ve hadde tufali için de 0,38 olarak hesaplanmaktadır. Tabloya göz atıldığında, tablodaki değerlerin, bu değerlerle uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır.

Redüksiyon deneyleri; Tunçbilek linyit kömürü ile çalışırken 900, 1000, 1050 ve 1100 °C, Soma-Kısrakdere ve Oltu-Balkaya linyit kömürü ile çalışırken 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Tunçbilek ve Soma-Kısrakdere linyit kömürü ile yapılan çalışmalar belirli bir sistematik düzen içerisinde gerçekleştirilmiştir. Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan çalışmalarda ise 17, 18, 19 ve 20 no.lu deneylerde sistematik bir düzen

izlenmiş; 22, 23 ve 24 no.lu deneylerde ise yapılan çalışmalar kükürt gidermek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.5 de yapılan redüksiyon deneyleri ve deney şartları yer almaktadır.

Tablo 6.5: Redüksiyon deneyleri ve deney şartları.

Deney No	Kömür Cinsi	Sıcaklık (°C)	C _{fix} /Fe _{top}	Süre, dak.
1	Tunçbilek	900	0,32	180
2		1000		
3		1050		
4		1100		
5		900	0,40	
6		1000		
7		1050		
8		1100		
9	Soma-Kısırakdere	950	0,32	
10		1000		
11		1050		
12		1100		
13		950	0,40	
14		1000		
15		1050		
16		1100		
17	Oltu-Balkaya	950	0,40	
18		1000		
19		1050		
20		1100		
21		1100	0,45	
22*		1100	0,40	
23**		1100		
24***		1100		

* kireçtaşı ilavesi yapılmıştır (sitokiyometrik oran 1:1)

** kireçtaşı ilavesi yapılmıştır (sitokiyometrik oran 1,25:1)

*** kireçtaşı ilavesi yapılmıştır (sitokiyometrik oran 2,0:1)

Sürenin metalizasyona etkisinin incelenmesi amacıyla fırından belirli zaman aralıkları ile pelet numuneleri alınmıştır. Fırından alınan numuneler, alümina kayıkçıklar içerisinde desikatöre konularak soğutulmuştur.

Redüklenmiş numuneler, kimyasal analize tabi tutularak, metalik ve toplam demir oranları bulunmuştur. Buradan hareketle, metalizasyon değerleri, aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Metalizasyon} = (\text{Metalik demir} / \text{Toplam demir}) \times 100$$

Metalizasyon, yüzde olarak redüksiyon verimin bir gösteriliş şekli olup, mevcut toplam demirin ne kadarının redüklendiğinin ölçüsüdür.

Şarj malzemelerinin sabit bir sıcaklık zonunda dönmesini sağlamak amacıyla, fırının eğimi, sıfır derecede tutulmuştur. Tüpün dönme hızı, 3 d.dak^{-1} olarak seçilmiştir.

Pelet ve kömür karışımı, döner fırına, çalışma sıcaklığında şarj edilmiştir. Şarjın yapılmasıyla birlikte redüksiyon süresi başlatılmıştır.

6.4 Deney Sonuçları

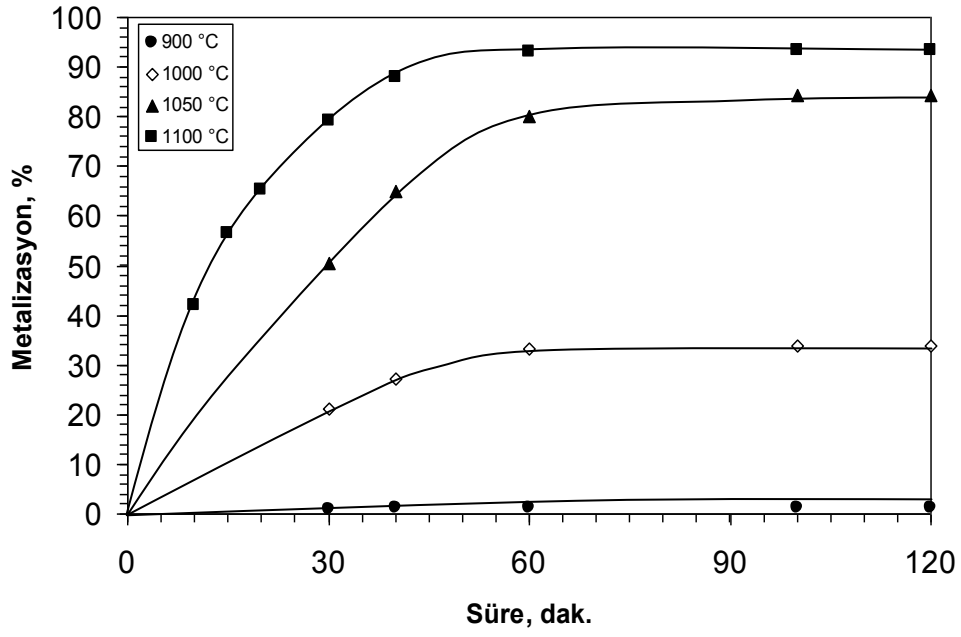
Deneysel çalışmalarda, $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranı, sıcaklık ve süre olarak seçilen parametrelerin metalizasyona olan etkileri, ayrı başlıklar halinde aşağıda incelenmiştir. Ayrıca, bu parametrelerin metalizasyon üzerindeki etkileri, mikroyapı incelemeleriyle de saptanmış ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

6.4.1 Tunçbilek linyit kömürü

6.4.1.1 Redüksiyon sıcaklığının ve süresinin metalizasyona etkisi

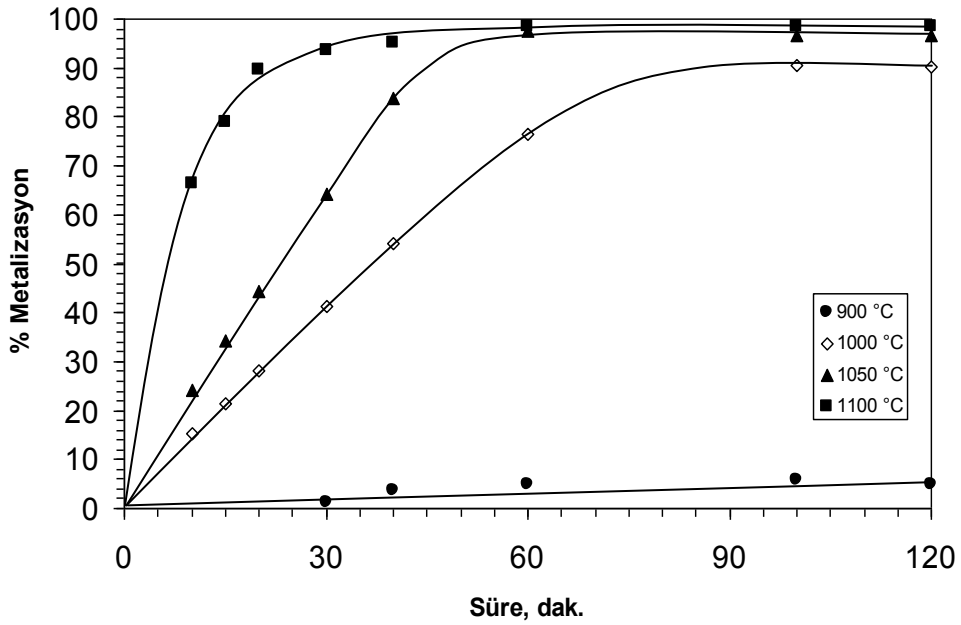
Deneysel çalışmalar 900, 1000, 1050 ve 1100 °C olmak üzere, dört değişik sıcaklıkta ve 180 dakika süre ile yapılmıştır. Sıcaklık ve sürenin metalizasyona olan etkileri, Şekil 6.2 ve 6.3 de, 0,32 ve 0,40 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranları için ayrı ayrı verilmiştir.

Görüldüğü üzere her iki oran için de artan sıcaklık, metalizasyonu arttırmıştır. Örneğin $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranının 0,32 olduğu şartlarda 30. dakika sonunda 900, 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıklardaki metalizasyon değerleri sırasıyla; % 1,0, % 21,14, % 50,40 ve % 79,04 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.2: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,32$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi

Metalizasyon değerleri 60.dakika sonunda 900, 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıkları için Şekil 6.3 de görüldüğü üzere % 4,75, % 76,39, % 97,43 ve % 98,50 olarak hesaplanmıştır.

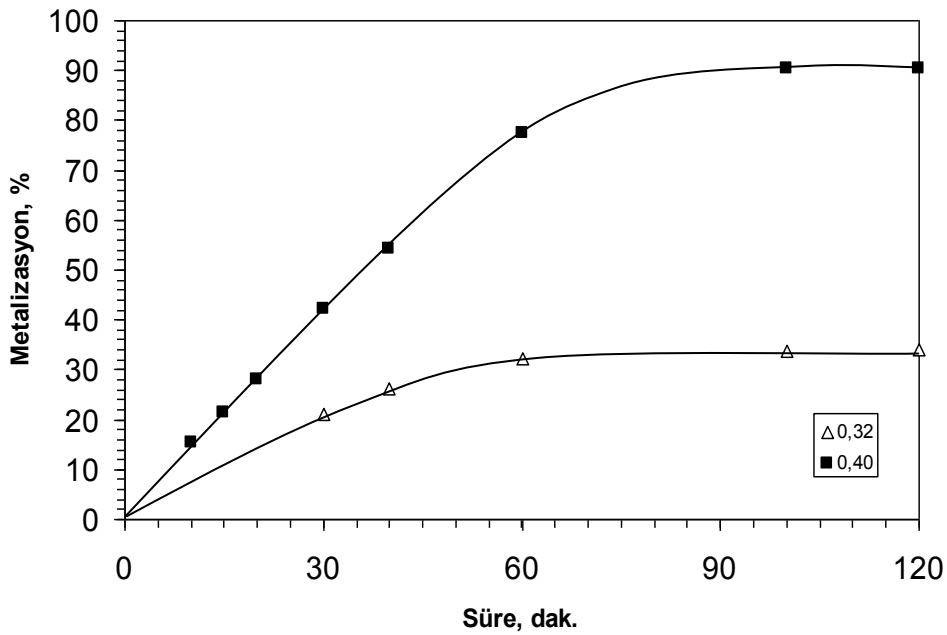


Şekil 6.3: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,40$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.

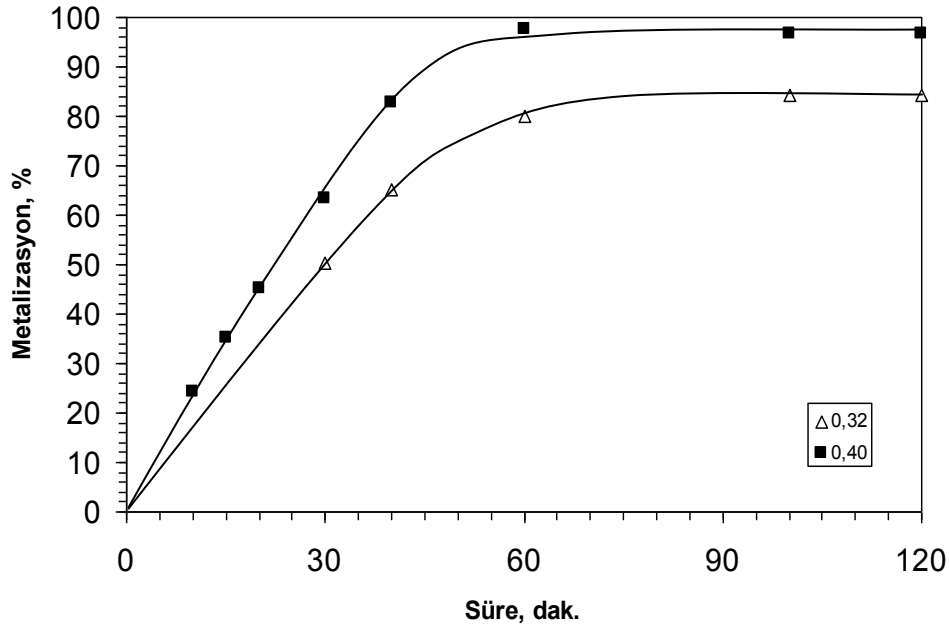
Artan süre ile birlikte metalizasyon her bir sıcaklık için bir maksimum değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Sabit $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranları için değişik sıcaklıklarda, metalizasyonun, redüksiyon süresi ile değişiminin verildiği Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 den görüldüğü gibi 0,32 oranı için 1000 ve 1100 °C, 0,40 oranı için 1100 ve 1050 °C de redüksiyonlar 60. dakikada tamamlanırken, 0,32 oranı için 1050 °C ve 0,40 oranı için 1000 °C de 100. dakikada reaksiyonlar sona ermektedir.

6.4.1.2 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranının metalizasyona etkisi

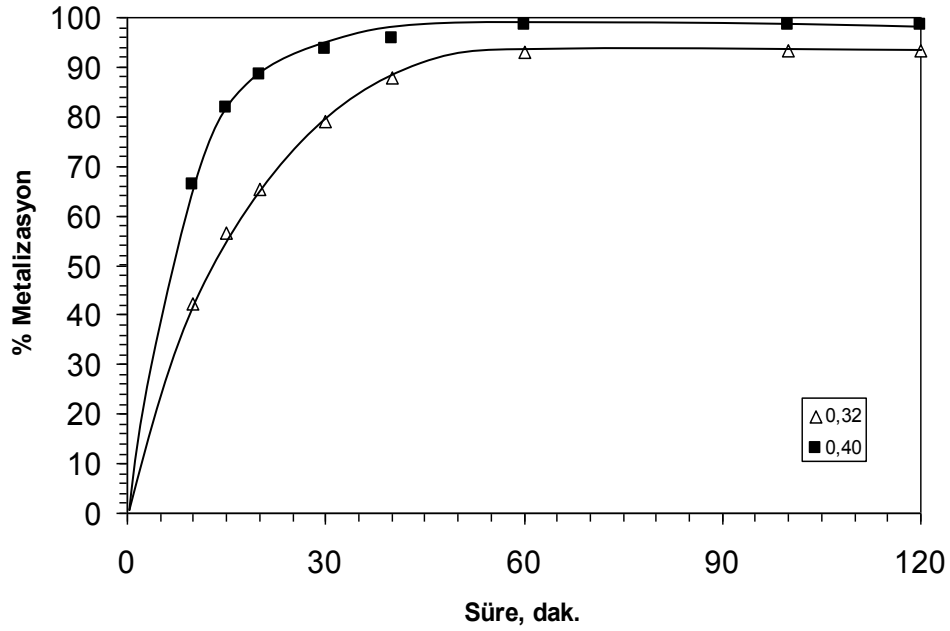
Deneysel çalışmalarda, 0,32 ve 0,40 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına göre hesaplanan miktarlarda kömür kullanılmış ve tüketim oranlarının değişiminin metalizasyona etkileri incelenmiştir. Her iki tüketim oranı için çizilen, metalizasyon redüksiyon süresi eğrileri, Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6 da, farklı sıcaklıklar için verilmiştir.



Şekil 6.4: Sabit sıcaklıkta ($T= 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.



Şekil 6.5: Sabit sıcaklıkta ($T= 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.



Şekil 6.6: Sabit sıcaklıkta ($T= 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.

Her üç şekilden görüldüğü gibi, $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranının artmasıyla beraber metalizasyonun yükseldiği görülmüştür. Örneğin; 60. dakikada $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ deney sıcaklığında 0,32 oranında % 33 metalizasyon elde edilirken, 0,40 oranında bu değer % 76' dır.

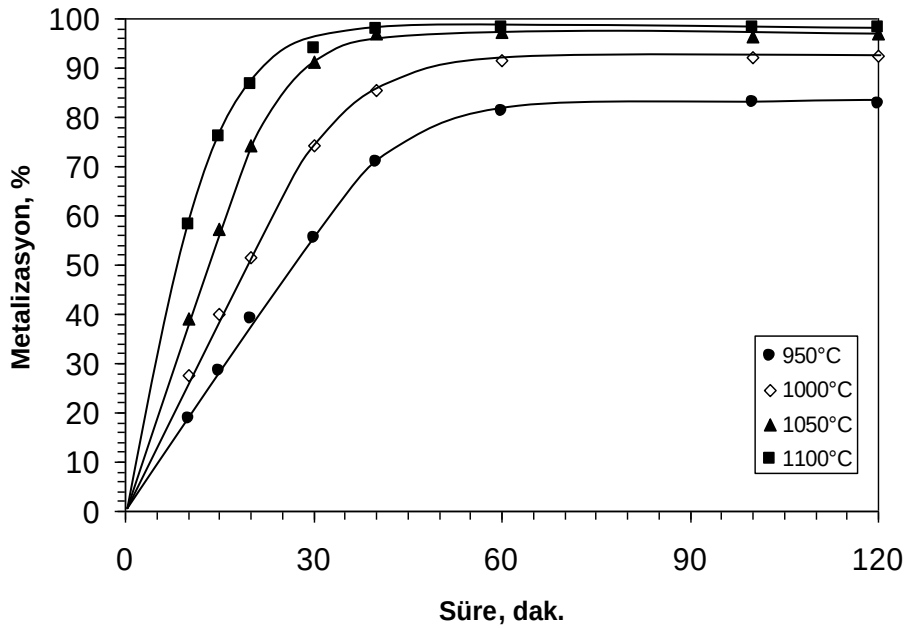
Bununla birlikte sıcaklığın artmasıyla beraber metalizasyon derecesinin artmasına karşılık; C_{fix}/Fe_{top} oranının metalizasyon üzerindeki etkisi arasındaki fark azalmaktadır. Örneğin; 60. dakikada 1100 °C deney sıcaklığında 0,32 oranında % 93 metalizasyon elde edilirken, 0,40 oranında bu değer % 98' dir.

6.4.2 Soma-Kısrakdere linyit kömürü

6.4.2.1 Redüksiyon sıcaklığının ve süresinin metalizasyona etkisi

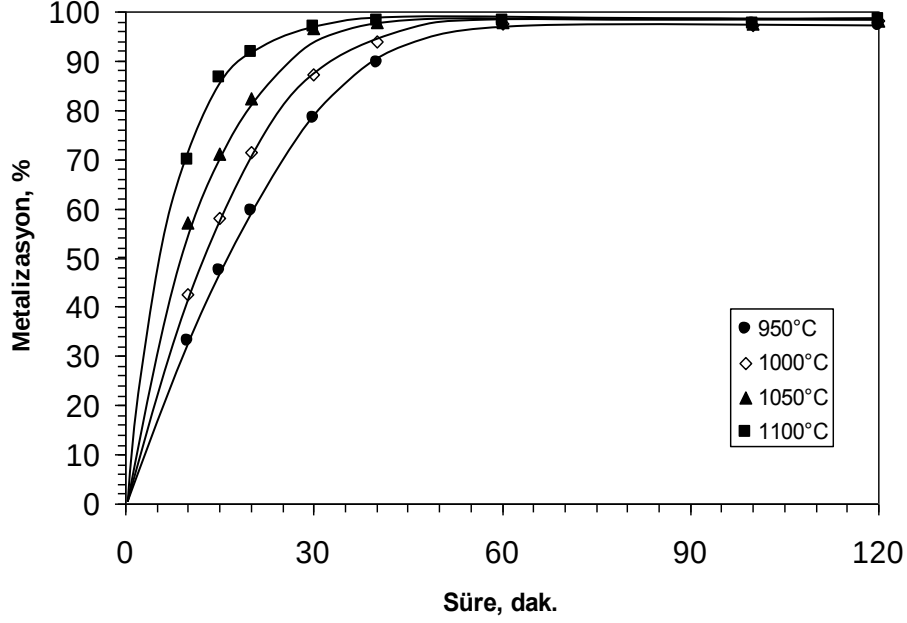
Deneysel çalışmalar 950, 1000, 1050 ve 1100 °C olmak üzere, dört değişik sıcaklıkta ve 180 dakika süre ile yapılmıştır. Sıcaklık ve sürenin metalizasyona olan etkileri, Şekil 6.7 ve 6.8 de, 0,32 ve 0,40 C_{fix}/Fe_{top} oranları için ayrı ayrı verilmiştir.

Görüldüğü üzere her iki oran için de artan sıcaklık, metalizasyonu arttırmıştır. Örneğin C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,32 olduğu şartlarda 40. dakika sonunda 950, 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıklardaki metalizasyon değerleri sırasıyla; % 70,80, % 85,40, % 97,01 ve % 98,01 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.7: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında (=0,32) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.

Öte yandan, $0,40 C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranının olduğu şartlarda ise bu değerler 40. dakika sonunda 950, 1000, 1050 ve 1100°C sıcaklıkları için Şekil 6.8 de görüldüğü üzere % 89,55, % 93,11, % 97,79 ve % 98,22 olarak hesaplanmıştır.

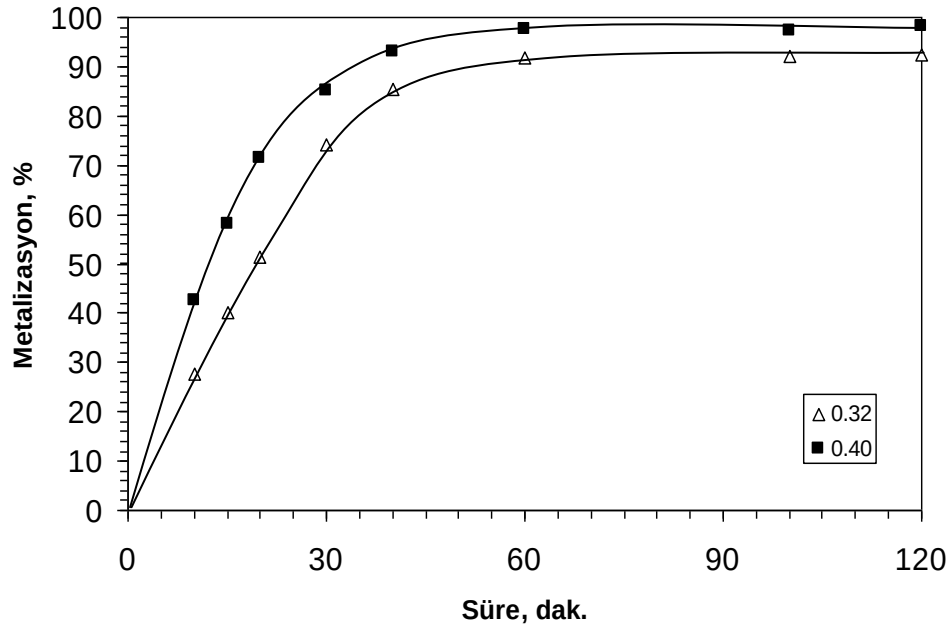


Şekil 6.8: Sabit $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranında (=0,40) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.

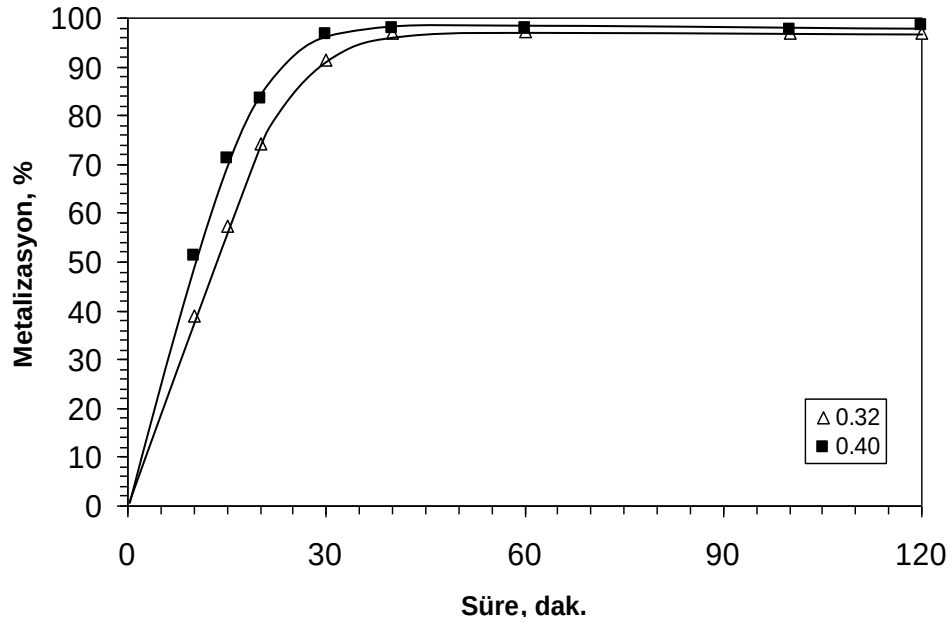
Artan süre ile birlikte metalizasyon her bir sıcaklık için bir maksimum değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Sabit $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranları için değişik sıcaklıklarda, metalizasyonun, redüksiyon süresi ile değişiminin verildiği Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 den görüldüğü gibi 0,32 ve 0,40 oranları için 950 ve 1000 °C’ de redüksiyonlar 60. dakikada tamamlanırken, 0,32 oranı için 1050 ve 1100°C’ de 40., aynı sıcaklıklarda 0,40 oranı için 30. dakikada reaksiyonlar sona ermektedir.

6.4.2.2 $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranının metalizasyona etkisi

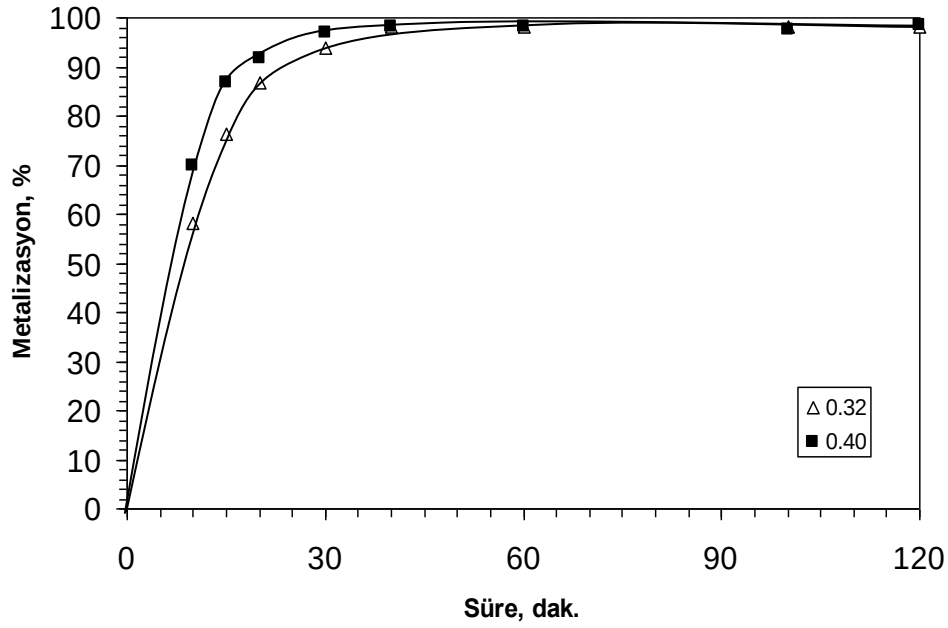
Deneysel çalışmalarda, 0,32 ve 0,40 $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranlarına göre hesaplanan miktarlarda kömür kullanılmış ve tüketim oranlarının değişiminin metalizasyona etkileri incelenmiştir. Her iki oran için çizilen, metalizasyon redüksiyon süresi eğrileri, Şekil 6.9, 6.10 ve 6.11 de, farklı sıcaklıklar için verilmiştir.



Şekil 6.9: Sabit sıcaklıkta ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.



Şekil 6.10: Sabit sıcaklıkta ($T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.



Şekil 6.11: Sabit sıcaklıkta ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.

Her üç şekilden görüldüğü gibi, $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranının artmasıyla beraber metalizasyonun yükseldiği görülmüştür. Örneğin; 60. dakikada $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ deney sıcaklığında 0,32 oranında % 92 metalizasyon elde edilirken, 0,40 oranında bu değer % 98' dir.

Bununla birlikte sıcaklığın artmasıyla beraber metalizasyon derecesinin artmasına karşılık; $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranının metalizasyon üzerindeki etkisi arasındaki fark azalmaktadır. Örneğin; 60. dakikada $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deney sıcaklığında 0,32 oranında elde edilen metalizasyon % 98 olup; 0,40 oranında elde edilen metalizasyonla aynıdır.

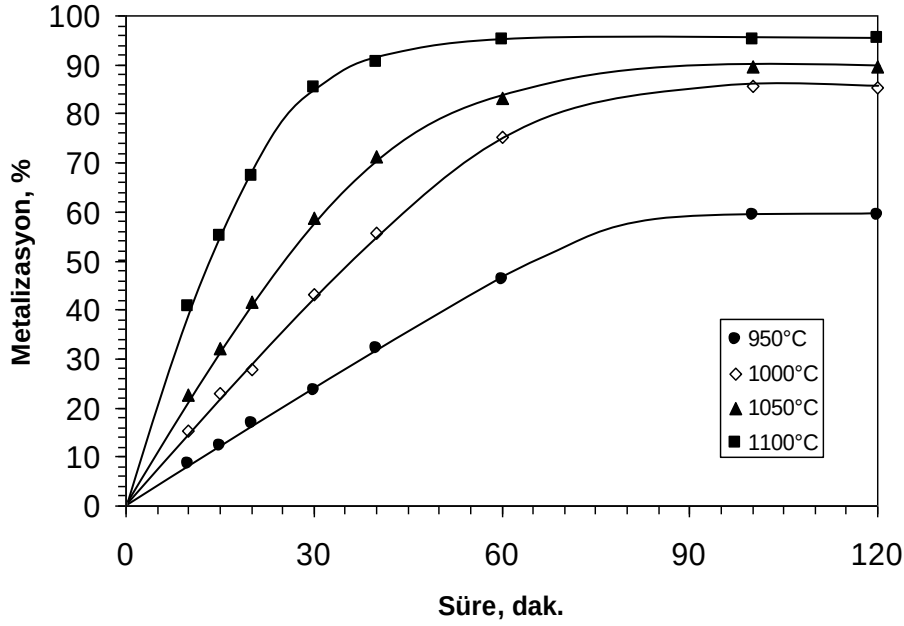
6.4.3 Oltu-Balkaya linyit kömürü

6.4.3.1 Redüksiyon sıcaklığının ve süresinin metalizasyona etkisi

Deneysel çalışmalar 950, 1000, 1050 ve $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ olmak üzere, dört değişik sıcaklıkta ve 180 dakika süre ile yapılmıştır. Sıcaklık ve sürenin metalizasyona olan etkileri, Şekil 6.12 de 0,40 $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranı için verilmiştir.

Görüldüğü üzere artan sıcaklığa bağlı olarak, metalizasyon artmıştır. Örneğin $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranının 0,40 olduğu şartlarda 60. dakika sonunda 950, 1000, 1050 ve

1100°C sıcaklıkları için metalizasyon değerleri sırasıyla; % 46,25, % 75,28, % 83,20 ve % 95,01 olarak gerçekleşmiştir.

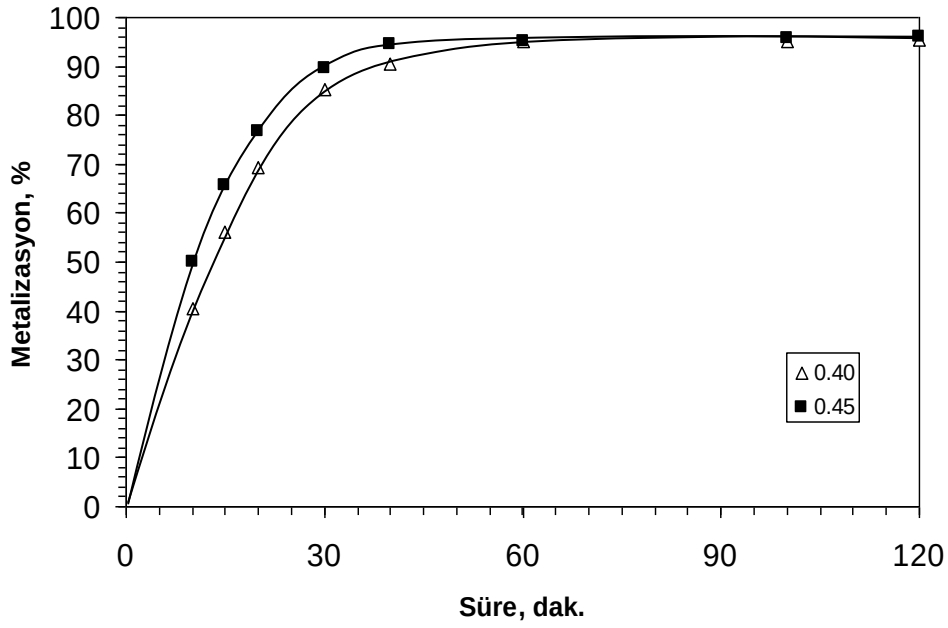


Şekil 6.12: Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında ($=0,40$) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi.

Artan süre ile birlikte metalizasyon her bir sıcaklık için bir maksimum değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Sabit C_{fix}/Fe_{top} oranı için değişik sıcaklıklarda, metalizasyonun, redüksiyon süresi ile değişiminin verildiği Şekil 6.12 den görüldüğü gibi 0,40 oranı için 950, 1000 ve 1050°C' de redüksiyonlar 100.dakikada tamamlanırken, 1100°C' de 60. dakikada reaksiyon sona ermektedir.

6.4.3.2 C_{fix}/Fe_{top} oranının metalizasyona etkisi

Deneysel çalışmalarda, 0,40 ve 0,45 C_{fix}/Fe_{top} oranlarına göre hesaplanan miktarlarda kömür kullanılmış ve C_{fix}/Fe_{top} oranlarının değişiminin metalizasyona etkileri incelenmiştir. Her iki oran için çizilen, metalizasyon redüksiyon süresi eğrileri Şekil 6.13 de verilmiştir. Şekil 6.13 de, 0,40 ve 0,45 oranları kullanılarak, 1100 °C de yapılan deneylerden elde edilen metalizasyon değişimleri gözlenmektedir. Bu grup deneylerde en yüksek metalizasyon değerleri her iki C_{fix}/Fe_{top} oranı için % 95 ile elde edilmiştir.



Şekil 6.13: Sabit sıcaklıkta ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranlarına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.

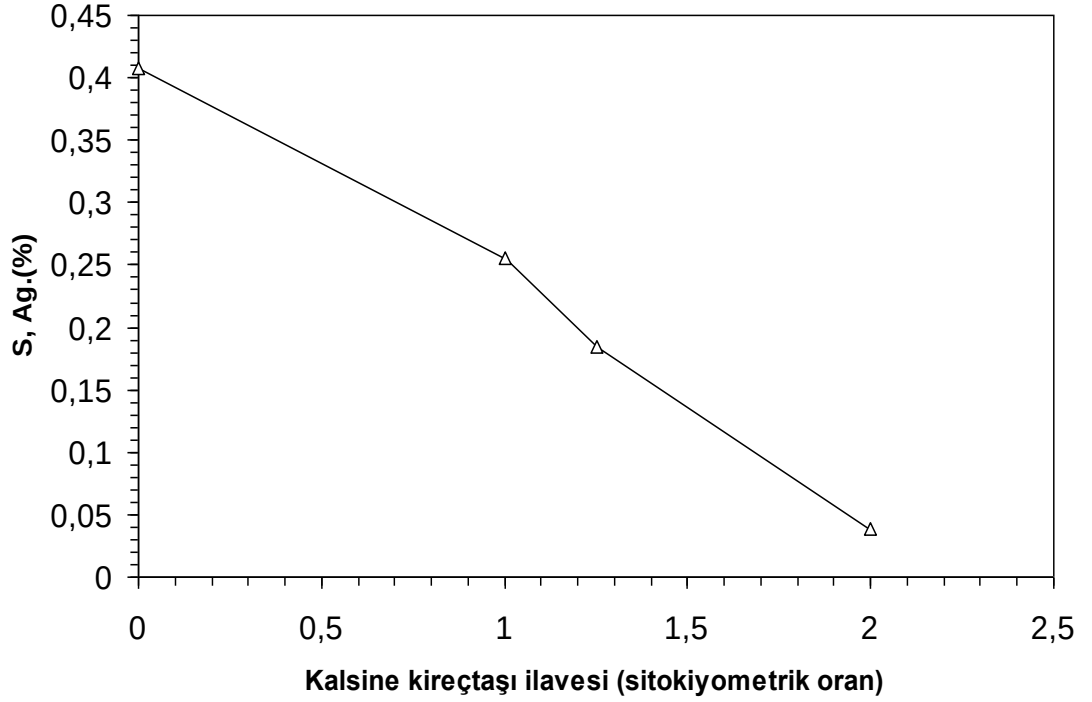
6.4.3.3 Kalsine kireçtaşı'nın kükürt gidermedeki etkisi

Oltu-Balkaya linyit kömürü kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda kükürt gidermek için şarj malzemesine kalsine kireçtaşı ilave edilmiştir. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deney sıcaklığı ve $0,40\text{ } C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranında yapılan deneylerde elde edilen kükürt değerleri Tablo 6.6 ve Şekil 6.14 de verilmektedir.

Tablo 6.6: $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deney sıcaklığı ve $0,40\text{ } C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranında sünger demire geçen kükürt miktarları.

%S	Sitokiyometrik oran (kalsine kireçtaşı ilavesi)
0,408	katkısız
0,255	1,00
0,184	1,25
0,039	2,00

Buradan, şarja sitokiyometrik oranda kalsine kireçtaşı ilavesine bağlı olarak sünger demire geçen S miktarının azaldığı görülmektedir. Sünger demir üretiminde kükürdün giderilmesi için, genellikle kalsine kireçtaşı veya dolomit ilavesi yapılmaktadır.



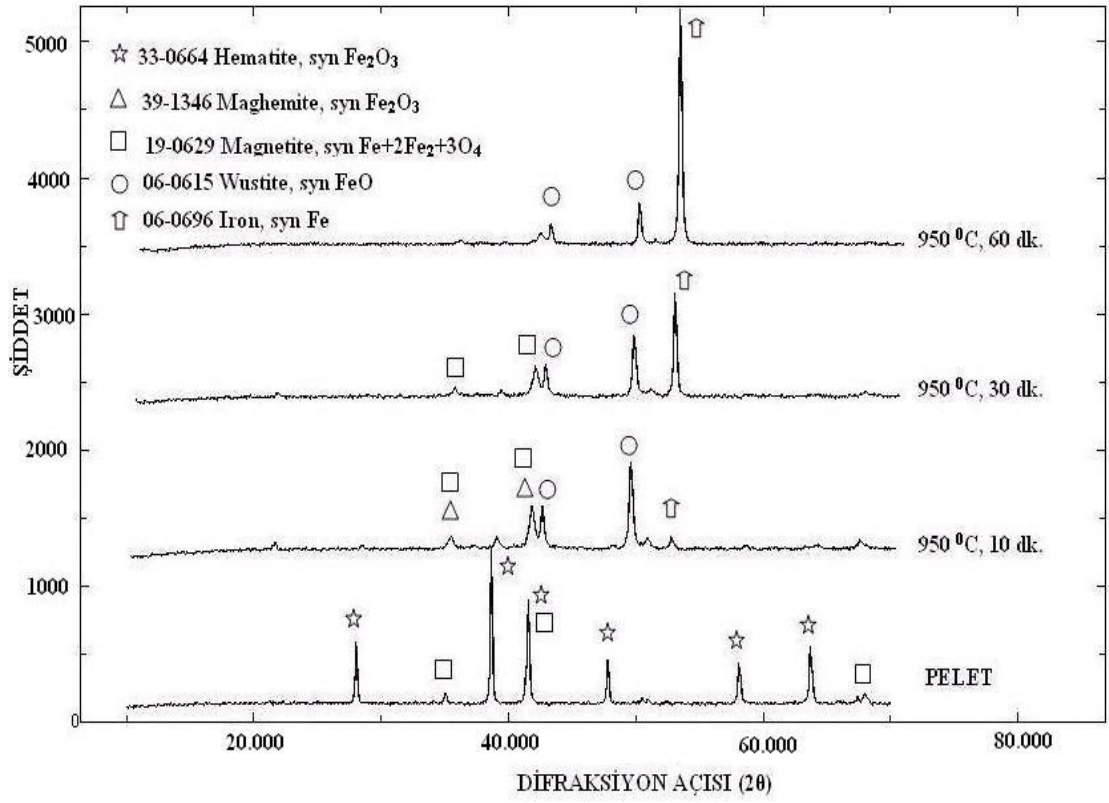
Şekil 6.14: 1100 °C de şarja eklenen, sitokiyometrik oranda kalsine kireçtaşı ilavesine bağlı olarak kükürt miktarının değişimi.

6.4.4 Ürünün x-ışınları, mikroyapı ve çizgi analizi incelemesi

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sünger demiri karakterize etmek amacıyla yapılan incelemelerde, Soma-Kısrakdere linyit kömürünün redükleyici olarak kullanıldığı deney şartı seçilmiştir.

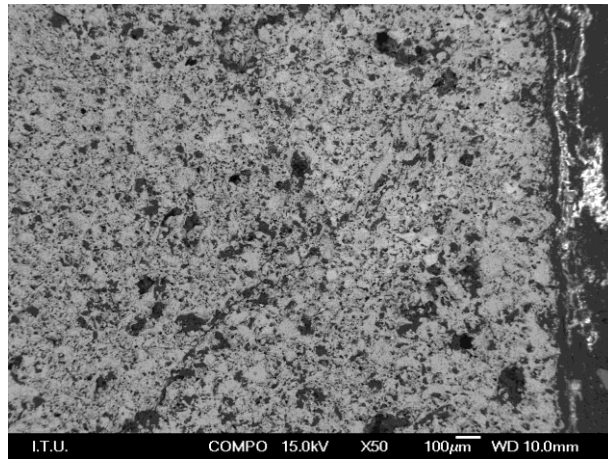
0,40 C_{fix}/Fe_{top} oranı ve 950 °C deney sıcaklığında yapılan çalışmada elde edilen numunelere X-ışını, mikroyapı ve çizgi analizi incelemesi yapılmıştır. X-ışını analiz sonuçları Şekil 6.15, mikroyapı incelemeleri Şekil 6.16, 6.17, 6.18 ve 6.19 ve bu numunelere ait çizgi analizi incelemeleri ise Şekil 6.20, 6.21 ve 6.22 de verilmiştir.

Şekil 6.15 de verildiği üzere, aynı sıcaklıkta sürenin artmasıyla beraber yapıdaki demir fazının hakim olmaya başladığı gözlenmektedir.

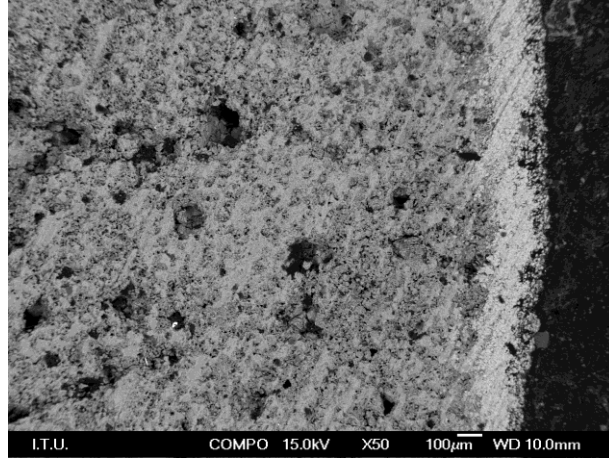


Şekil 6.15: Deneysel çalışmalarda kullanılan pelet ve redüklenmiş numunelerin X-ışını difraksiyon analizi.

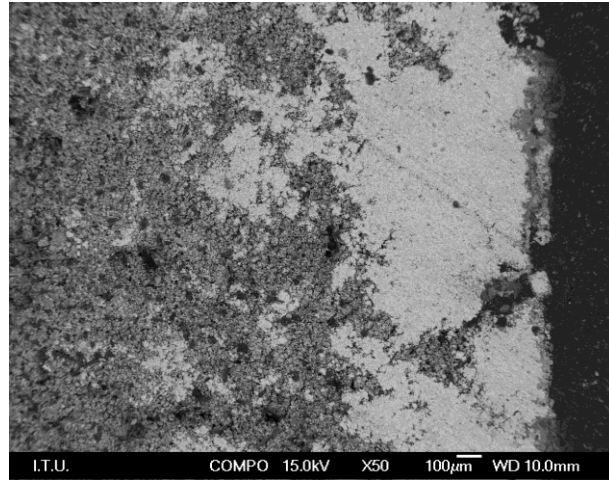
Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19 dan görüldüğü üzere, sabit sıcaklıkta artan süreyle birlikte metalizasyon artışını izlemek mümkündür.



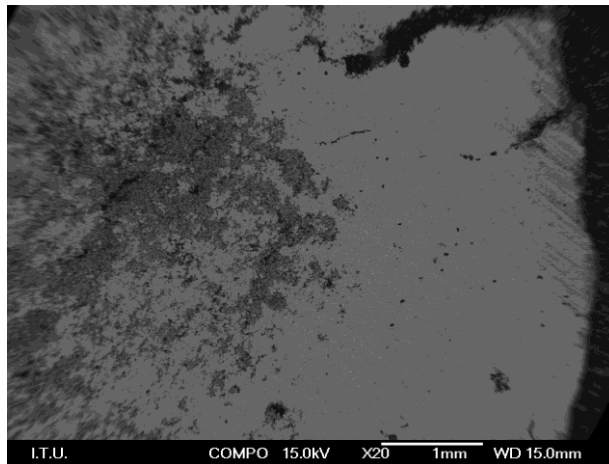
Şekil 6.16: Deneysel çalışmalarda kullanılan peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.



Şekil 6.17: 10. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.

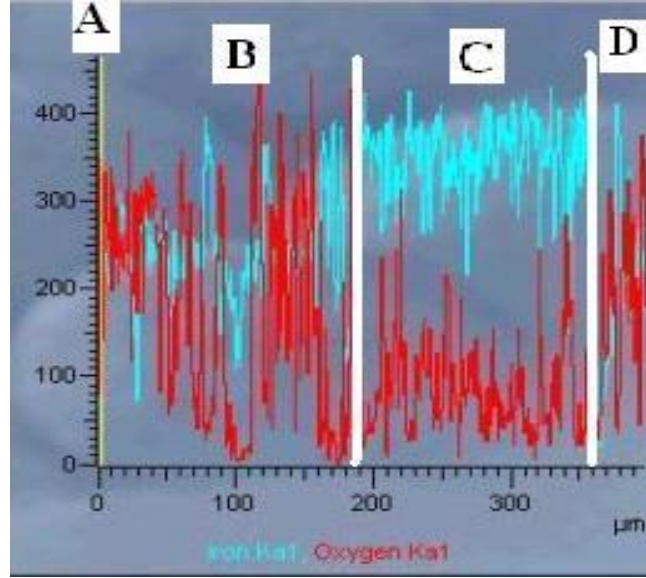


Şekil 6.18: 30. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.

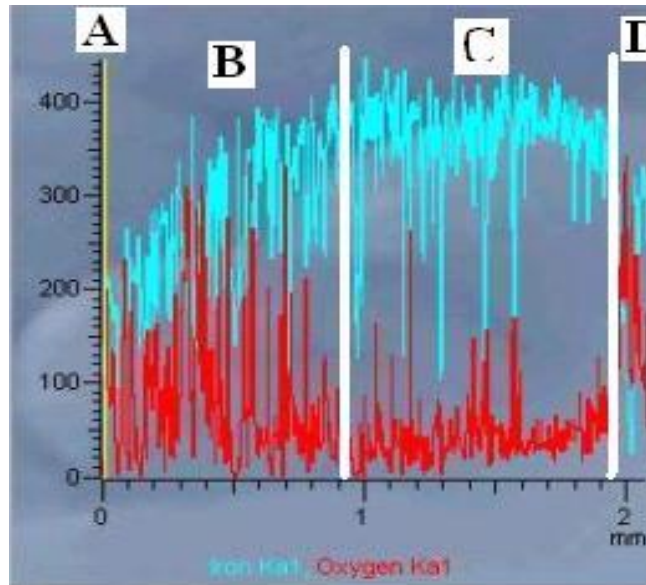


Şekil 6.19: 60. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin geri saçılmış elektron görüntüsü.

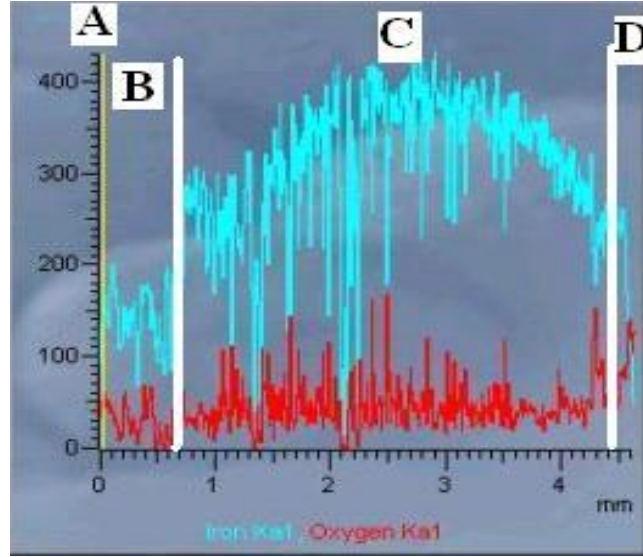
Çizgi analizi, bir doğrusal hat üzerinde elementel değişimi gösteren analiz olarak adlandırılmaktadır. 950 °C de, 10, 30 ve 60 dakika süreyle redüklenmesi sonucu elde edilen numunelerin Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19 da verilen görüntülerine ait çizgi analizleri Şekil 6.20, 6.21 ve 6.22 de sırasıyla verilmektedir. Her bir numunede farklı genişlikte gözlenen ve şekiller üzerinde A, B, C ve D harfleriyle gösterilen bölgeler sırasıyla; pelet merkezi, oksit bölgesi, metalik bölge ve bakalit bölgesidir.



Şekil 6.20: 10. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin çizgi analizi.



Şekil 6.21: 30. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin çizgi analizi.

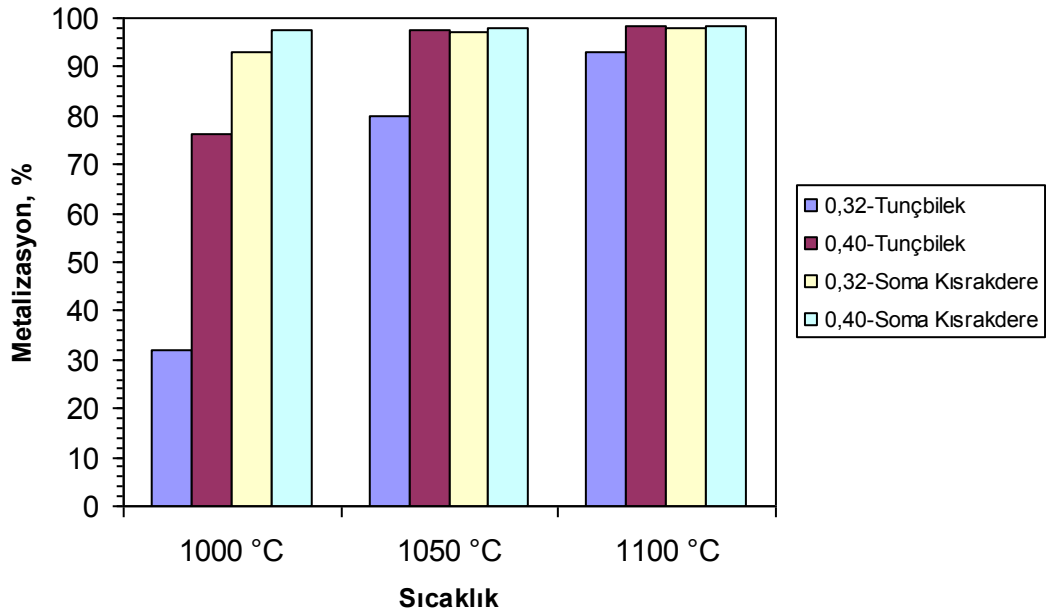


Şekil 6.22: 60. dakikada fırından alınan redüklenmiş peletin çizgi analizi.

7. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

7.1 Sıcaklık, Kömür Cinsi ve Miktarının Metalizasyona Etkisi

Bölüm 6.4.1.2 de verilen, 6.4, 6.5 ve 6.6 no.lu ve bölüm 6.4.2.2 de verilen 6.9, 6.10 ve 6.11 no.lu şekillerin incelenmesinden, üç farklı deney sıcaklıklarında, artan C_{fix}/Fe_{top} oranına bağlı olarak, metalizasyonların arttığı anlaşılmaktadır. Bu şekillerden yararlanılarak, 60. dakikada 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıkları için artan C_{fix}/Fe_{top} oranlarına göre çizilen değişim eğrileri Şekil 7.1 de verilmektedir.



Şekil 7.1: C_{fix}/Fe_{top} oranına bağlı olarak metalizasyonun değişimi.

Şekilden görüldüğü üzere, 1000 °C çalışma sıcaklığındaki Tunçbilek linyit kömürü metalizasyon değerleri endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalmaktadır. Aynı cins linyit kömürünün 0,32 oranı için 1100°C , 0,40 oranı için 1050 ve 1100 °C çalışma sıcaklıklarında elde edilen metalizasyon değerleri endüstriyel koşullara uyum sağlamaktadır.

Soma-Kısrakdere linyit kömüründe 0,32 oranı için 1000, 1050 ve 1100 °C çalışma sıcaklıklarında elde edilen metalizasyon değerleri ile 0,40 oranı için 950, 1000, 1050 ve 1100 °C sıcaklıklarında elde edilen değerler endüstriyel koşullara uyum sağlamaktadır.

Tablo 7.1, 7.2 ve 7.3 de sırasıyla Tunçbilek, Soma-Kısrakdere ve Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan optimum redüksiyon şartlarında elde edilen sünger demire dönüştürülmüş peletlerin kimyasal analizleri verilmiştir.

Tablo 7.1: Tunçbilek linyit kömürü ile 0,40 C_{fix}/Fe_{top} oranında, 1050 °C sıcaklığında ve 60 dakika sonunda elde edilen sünger demirin kimyasal bileşimi.

	Sünger Demir
Toplam Fe (%)	91,17
Metalik Fe (%)	88,83
Metalizasyon (%)	97,43
SiO ₂ (%)	2,74
Al ₂ O ₃ (%)	0,22
CaO (%)	0,674
MgO (%)	1,203
C (%)	0,016
S (%)	0,30
P (%)	0,05
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn	Eser

Tablo 7.2: Soma-Kısrakdere linyit kömürü ile 0,32 C_{fix}/Fe_{top} oranında, 1050 °C sıcaklığında ve 40 dakika sonunda elde edilen sünger demirin kimyasal bileşimi.

	Sünger Demir
Toplam Fe (%)	93,97
Metalik Fe (%)	91,16
Metalizasyon (%)	97,01
SiO ₂ (%)	2,55
Al ₂ O ₃ (%)	0,41
CaO (%)	0,853
MgO (%)	1,044
C (%)	0,018
S (%)	0,035
P (%)	0,03
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn	Eser

Tablo 7.3: Oltu-Balkaya linyit kömürü ve sitokiyometrik miktarın 2 katı kadar kalsine kireçtaşı ilavesi ile 0,40 C_{fix}/Fe_{top} oranında, 1100 °C sıcaklığında ve 60 dakika sonunda elde edilen sünger demirin kimyasal bileşimi.

	Sünger Demir
Toplam Fe (%)	89,76
Metalik Fe (%)	86,54
Metalizasyon (%)	96,41
SiO ₂ (%)	2,25
Al ₂ O ₃ (%)	0,15
CaO (%)	0,542
MgO (%)	1,123
C (%)	0,02
S (%)	0,039
P (%)	0,08
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn	Eser

Tunçbilek, Soma-Kısrakdere ve Oltu-Balkaya linyit kömürleri ile gerçekleştirilen redüksiyon deneyleri sırasında, Tunçbilek ve Soma-Kısrakdere’ de 0,32 ve 0,40 oranları için, Oltu-Balkaya’da ise 0,40 oranı için değişik sürelerde alınan numunelerin, C ve S içerikleri analiz edilmiştir. 1000 °C çalışma sıcaklığında, her iki oran kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen numunelerin, S içeriklerinin süreye bağlı olarak değişimleri aşağıda tablo halinde verilmektedir.

Tablo 7.4: 0,32 ve 0,40 C_{fix}/Fe_{top} oranlarında süre ile birlikte sünger demirdeki kükürt içeriğinin kullanılan kömür cinsine bağlı olarak değişimi.

	Sünger Demirin S İçeriği, (%)				
	Tunçbilek		Soma-Kısrakdere		Oltu-Balkaya
$C_{fix}/Fe_{top} \rightarrow$	0,32	0,40	0,32	0,40	0,40
Süre,dak. $\downarrow$					
60	0,23	0,29	0,029	0,035	0,273
180	0,26	0,33	0,032	0,078	0,37

Buradan, C_{fix}/Fe_{top} oranının artmasıyla beraber sünger demire daha fazla S geçtiği görülmektedir. Tedbir olarak, sünger demirin kükürdünün giderilmesi için genellikle kireçtaşı veya dolomit ilavesi yapılmaktadır [8].

Kalsine kireçtaşı ile kükürt aşağıda verilen reaksiyon neticesinde sistemden uzaklaştırılmaktadır [24].



Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda şarja yapılan kalsine kireçtaşı ilavesi sonucunda; sünger demirde mevcut kükürt miktarında azalma gözlenmiştir. Kalsine kireçtaşı ilave etmeksizin yapılan şarj sonucunda üretilen sünger demirdeki kükürt oranı % 0,408 iken, şarja sitokiyometrik oranın 2 katı kalsine kireçtaşı ilave edildiğinde; üretilen sünger demirdeki kükürt oranı endüstriyel uygulamalarda istenilen değerlere (% 0,039) ulaşmıştır.

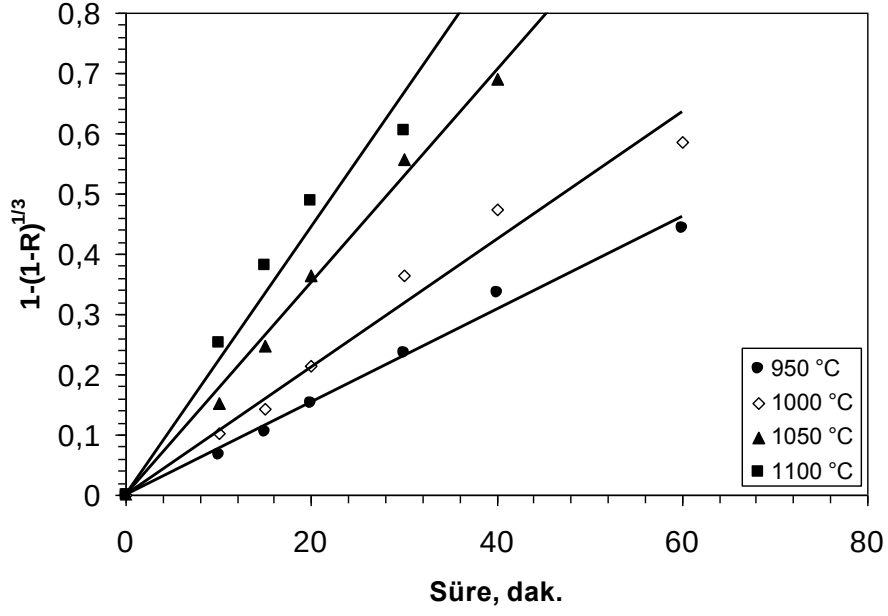
Tunçbilek linyit kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda şarja ilk deneyde kireçtaşı, ikinci deneyde ise kalsine kireçtaşı ilavesi yapılmıştır. İlave etmeksizin yapılan şarj sonucunda üretilen sünger demirdeki kükürt oranı % 0,30 iken, şarja sitokiyometrik oranın 2 katı kalsine kireçtaşı ilavesi yapıldığında bu değer % 0,03' e, şarja sitokiyometrik oranın 2 katı kireçtaşı ilavesi yapıldığında ise bu değer % 0,16' ya düşmüştür.

7.2 Redüksiyon Kinetiği ve Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

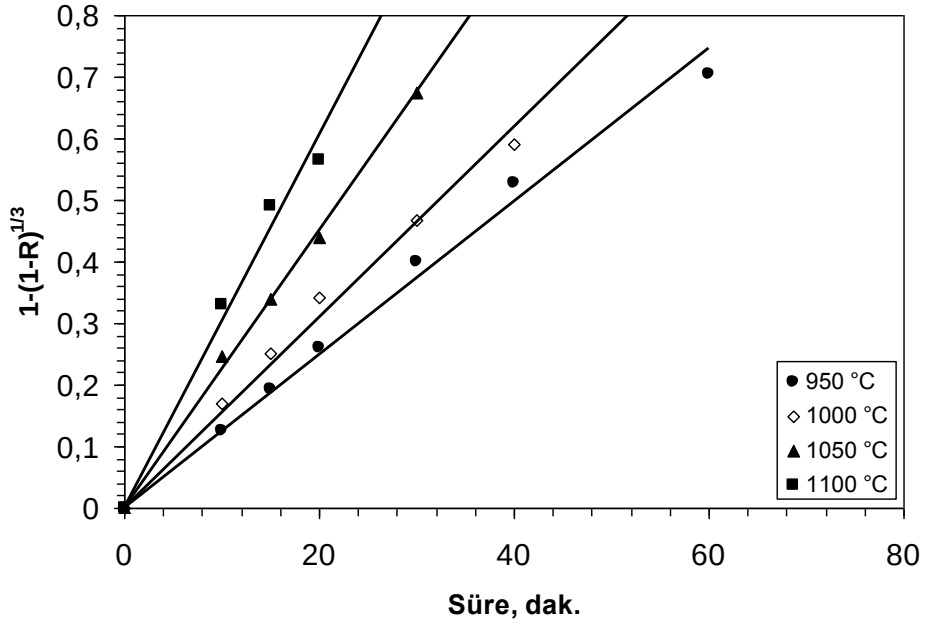
Redüksiyon reaksiyonunu kontrol eden mekanizmanın saptanması amacıyla $[1-(1-R)^{1/3}]$ ve $[1-2/3R-(1-R)^{2/3}]$ bağıntılarından yararlanılmıştır. Bu bağıntılar kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda zamana bağlı olarak çizilen eğrilerden incelenen reaksiyonların kimyasal kontrollü modele uygun olduğu saptanmıştır.

7.2.1 Soma linyit kömürü ile yapılan kinetik çalışmalar

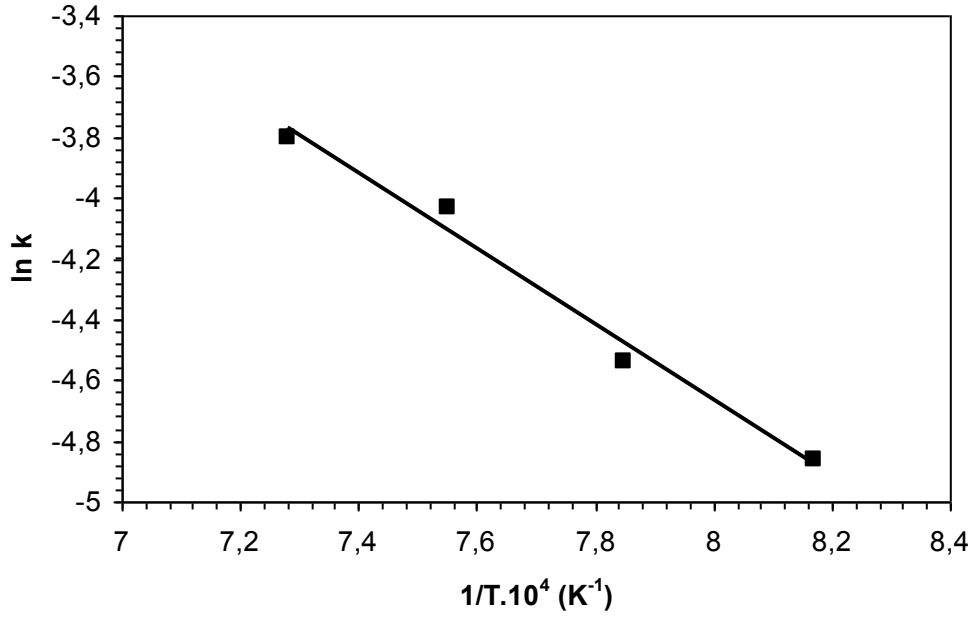
Sonuçlar $[1-(1-R)^{1/3}] - t$ ilişkisini gösterecek şekilde Soma-Kısırakdere linyit kömürü ve C_{fix}/Fe_{top} oranı 0,32 için Şekil 7.2, C_{fix}/Fe_{top} oranı 0,40 için Şekil 7.3 de verilmiştir. Çizilen doğruların eğiminden hareketle reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.



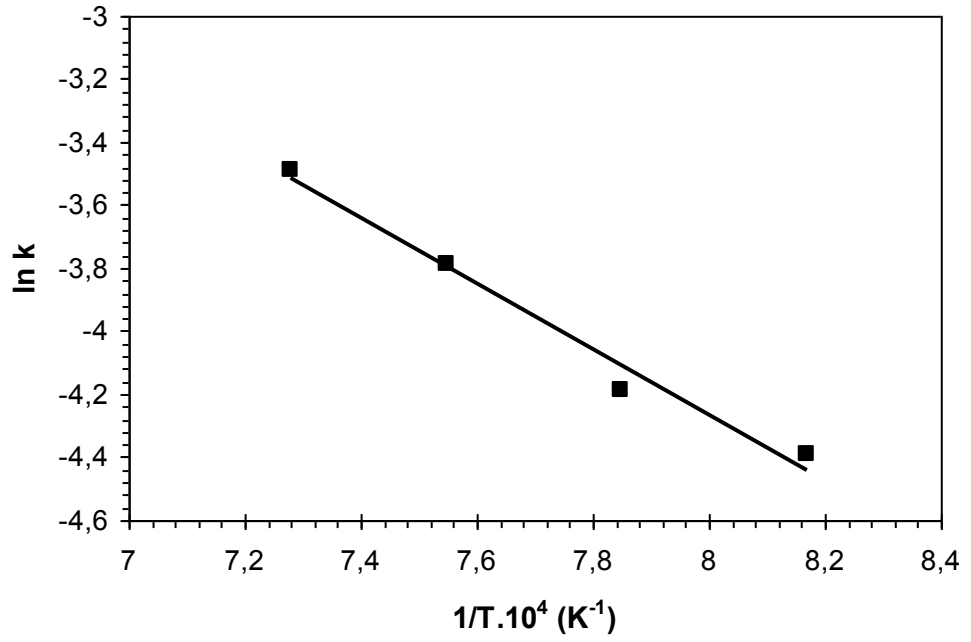
Şekil 7.2: 0,32 oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.



Şekil 7.3: 0,40 oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.



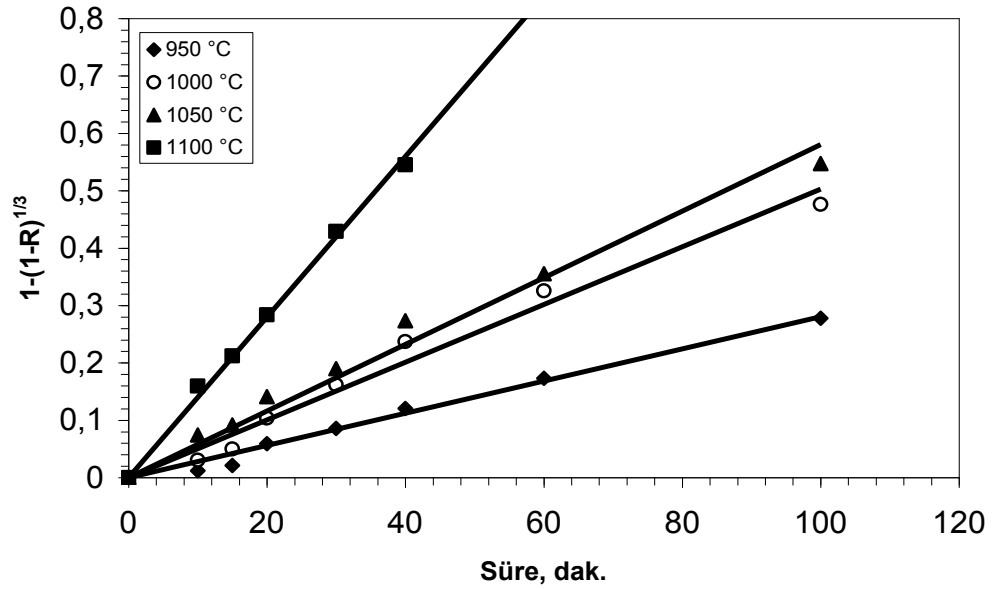
Şekil 7.4: 0,32 oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.



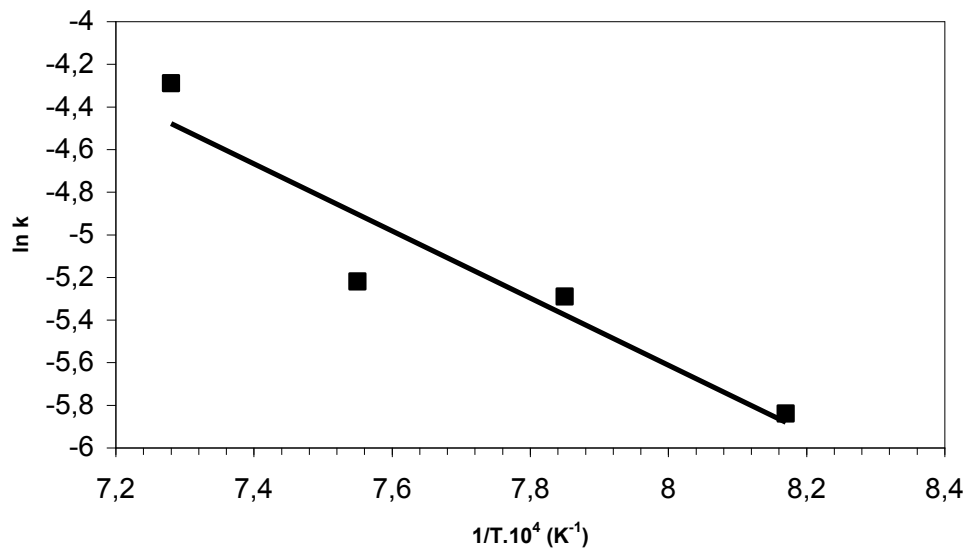
Şekil 7.5: 0,40 oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.

7.2.2 Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan kinetik çalışmalar

Sonuçlar $[1-(1-R)^{1/3}] - t$ ilişkisini gösterecek şekilde Oltu-Balkaya linyit kömürü ve $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{top}}$ oranı 0,40 için Şekil 7.6 da verilmiştir. Çizilen doğruların eğiminden hareketle reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.



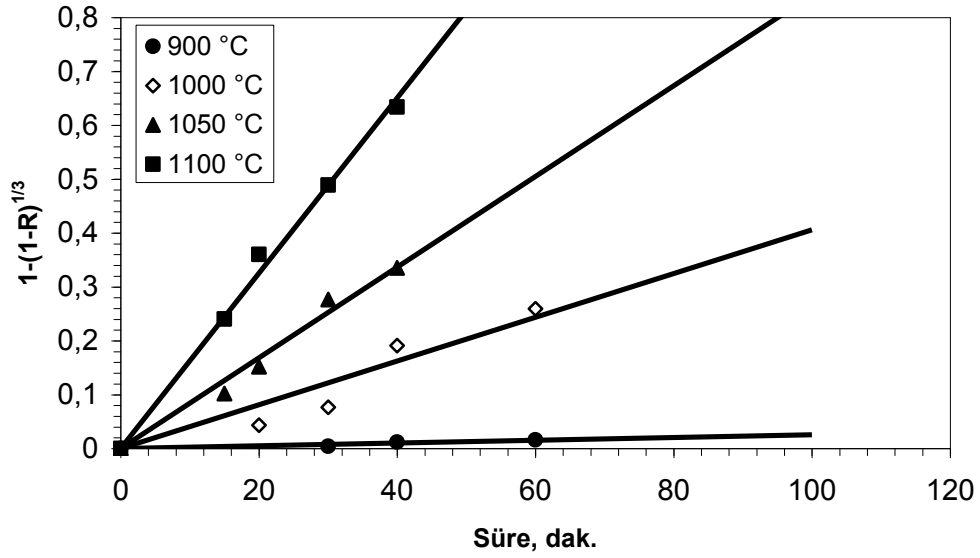
Şekil 7.6: 0,40 oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.



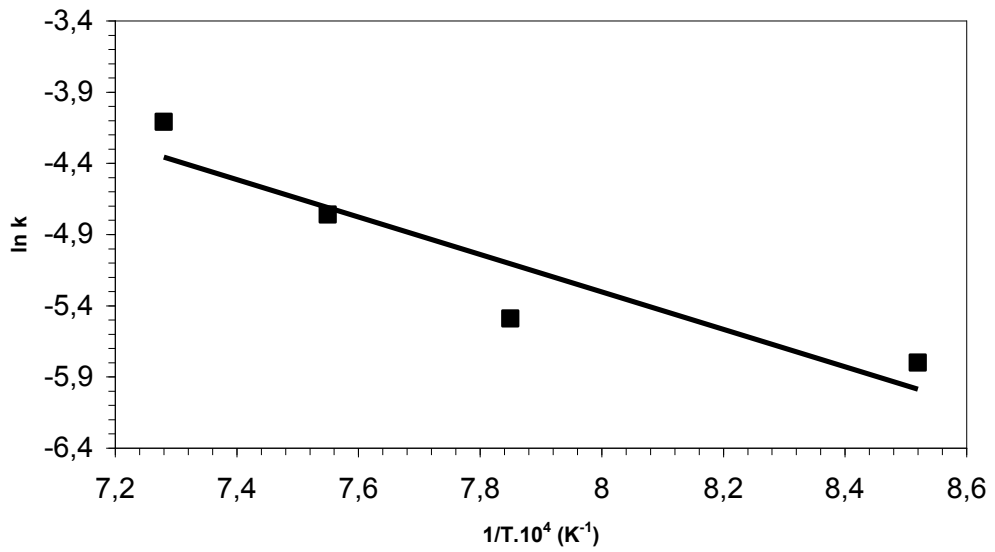
Şekil 7.7: 0,40 oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.

7.2.3 Tunçbilek linyit kömürü ile yapılan kinetik alışmalar

Sonuçlar $[1-(1-R)^{1/3}] - t$ ilişkisini gösterecek şekilde Tunçbilek linyit kömürü ve C_{fix}/Fe_{top} oranı 0,40 için şekil 7.8 de verilmiştir. Çizilen doğruların eğiminden hareketle reaksiyon hız sabiti hesaplanmıştır.



şekil 7.8: 0,40 oranında farklı sıcaklıklar için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.



şekil 7.9: 0,40 oranında redüksiyon hızı ile sıcaklık ilişkisi.

Difüzyon kontrollü modellerin çizimi ek şekil B.1, B.2, B.3 ve B.4 de verilmektedir.

Şekil 7.4, 7.5, 7.7 ve 7.9 da elde edilen eğimlerden ve 7.2 no.lu formülle verilen Arrhenius eşitliğinden hareketle aktivasyon enerjileri bulunmuştur.

$$k=k_0.e^{-E/RT} \quad (7.2)$$

Tablo 7.5 de kullanılan farklı kömür cinsleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri verilmiştir.

Tablo 7.5: Aktivasyon enerjisi değerleri.

C_{fix}/Fe_{top}	Aktivasyon Enerjisi (j/mol)		
	Tunçbilek	Soma-Kısrakdere	Oltu-Balkaya
0,32		103345	
0,40	109386	86608	130928

8. GENEL SONUÇLAR

Divriği demiroksit peletlerin, Tunçbilek, Soma-Kısrakdere ve Oltu-Balkaya linyit kömürleri ile redüklenmesinde $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranı, sıcaklık ve süre olarak seçilen parametrelerin, metalizasyona etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerin sonuçlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

1. Tunçbilek linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneylerinden elde edilen $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$, sıcaklık, süre ve metalizasyon oranına göre; 1050 °C sıcaklık, 60 dk. süre ve 0,40 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranı optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen metalizasyon oranı % 97 olarak gerçekleşmiştir.
2. Tunçbilek linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranının 0,32 veya 0,40 olduğu şartlarda sıcaklığın 900 °C' den 1100 °C ye artırılması metalizasyon verimini arttırmıştır.
3. Tunçbilek linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranının 0,32, sıcaklığın 900, 1000 ve 1100 °C olduğu şartlarda sürenin 60. dakikaya kadar, sıcaklığın 1050°C olduğu şartlarda ise sürenin 100. dakikaya kadar uzatılması metalizasyon verimini arttırken daha uzun sürelerde belirgin bir artış olmamıştır. Oranın 0,40, sıcaklığın 1050 ve 1100 °C olduğu şartlarda 60. dakikada, sıcaklığın 1000°C olduğu şartlarda ise 100. dakikada yüksek metalizasyon verimine ulaşıldığı belirlenmiştir.
4. Soma-Kısrakdere linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneylerinden elde edilen $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$, sıcaklık, süre ve metalizasyon oranına göre; 1050 °C sıcaklık, 40 dk. süre ve 0,32 $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranı optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen metalizasyon oranı % 97 olarak gerçekleşmiştir.
5. Soma-Kısrakdere linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranının 0,32 olduğu şartlarda sıcaklığın 950 °C' den 1100°C ye artırılması

metalizasyon verimini arttırmıştır ancak oranın 0,40 olduğu şartlarda sıcaklık artışı belirgin bir değişiklik yaratmamıştır.

6. Soma-Kısrakdere linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,32, sıcaklığın 950 ve 1000 °C olduğu şartlarda sürenin 60. dakikaya kadar, sıcaklığın 1050 ve 1100 °C olduğu şartlarda ise sürenin 40. dakikaya kadar uzatılması metalizasyon verimini arttırırken daha uzun sürelerde belirgin bir artış olmamıştır. Oranın 0,40, sıcaklığın 950 ve 1000 °C olduğu şartlarda 60. dakikada, sıcaklığın 1050 ve 1100°C olduğu şartlarda ise 40. dakikada yüksek metalizasyon verimine ulaşıldığı belirlenmiştir.

7. Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneylerinden elde edilen C_{fix}/Fe_{top} , sıcaklık, süre ve metalizasyon oranına göre; 1100 °C sıcaklık, 60 dk. süre ve 0,40 C_{fix}/Fe_{top} oranı optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen metalizasyon oranı % 95 olarak gerçekleşmiştir.

8. Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,40 olduğu şartlarda sıcaklığın 950 °C' den 1100 °C' ye arttırılması metalizasyon verimini arttırmıştır.

9. Oltu-Balkaya Linyit Kömürü ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,40, sıcaklığın 950, 1000 ve 1050 °C olduğu şartlarda sürenin 100.dakikaya kadar, sıcaklığın 1100 °C olduğu şartta ise sürenin 60. dakikaya kadar uzatılması metalizasyon verimini arttırırken daha uzun sürelerde belirgin bir artış olmamıştır.

10. Oltu-Balkaya linyit kömürü ile gerçekleşen redüksiyon deneyleri sonucunda elde edilen redüklenmiş peletlerin % 0,41 gibi yüksek kükürt değerlerine sahip olması desülfürizasyon işlemini gerekli kılmıştır. Bu işlem redüksiyon esnasında şarja kükürtü bünyesine alabilecek miktarda kalsine kireçtaşı ilavesi ile gerçekleşmiştir. Sitokiyometrik oranın katları kadar şarja ilave edilen kalsine kireçtaşı yardımıyla redüklenmiş peletlerdeki kükürt içeriği % 0,04 e kadar düşürülmüştür (1100 °C, 60 dakika, $C_{fix}/Fe_{top}= 0,40$).

11. Soma Linyit Kömürü ile yapılan kinetik çalışmada redüksiyon hızından hareketle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 0,32 oranı için 103345 j/mol olurken 0,40

oranı için 86608 j/mol olmuştur. Tunçbilek linyit kömürü kullanılarak yapılan çalışmada $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{top}}$ oranı 0,40 için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 109386 j/mol olurken bu değer aynı oran için Oltu-Balkaya linyit kömürü ile yapılan çalışmada 130928 j/mol olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Pearce, F.J. and Cameron, I.A.**, 1985. Advances in Ferrous Extractive Metallurgy, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **24**, 1-14.
- [2] **Dikeç, F., Sezgin, A. ve Türkdoğan, E.T.**, 1995. Demir Çelik Paneli, *Metalurji Dergisi*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 47-43.
- [3] **Demir Çelik Üreticileri Derneği**, 2006. 2005 Yılı Raporu, 31.
- [4] **Bray J.L.**, 1954. Ferrous Process Metallurgy, John Wiley and Sons Inc., USA.
- [5] **Nurse, M.**, DRI Returns to Favour, *Metal Bulletin Monthly*, 69-75 .
- [6] **Brown, J.W., Reddy, R. L. and Salom, P.J.**, 1988. The Future of Direct Reduced Iron in the Industrialized World, *Metallurgical Plant and Technology*, 10-21.
- [7] **Dikeç, F.**, Sünger Demir Üretimi, Yayınlanmamış Özel Notlar, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [8] **Rose, F. and Walden, H.**, 1988. Midrex and SL/RN Direct Reduction, *Proven Alternatives for Steelmaking*, New Delhi, 1-4.
- [9] <http://www.d cud.org.tr>, 2006
- [10] **Association of Iron and Steel Engineers**, 1985. The Making, Shaping and Treating of Steel 10th Edition.
- [11] <http://www.demircelik.mmo.org.tr>, 2006
- [12] **Hargreaves, B.**, 2005. A DRI renaissance?, *Metal Bulletin Monthly*, 24-26.
- [13] **Wright, J.K., Bowling, K.McG. and Morrison, A.L.**, 1981. Reduction of Hematite Pellets with Carbonized Coal in a Static Bed, *Transactions of ISIJ*, **21**, 149-155.

- [14] **Chinje, U.F. and Jeffes, J.H.E.**, 1989. Effects of Chemical Composition of Iron Oxides on Their Rates of Reduction, *Ironmaking and Steelmaking*, **16**, 90-95.
- [15] **Şeşen, M.K.**, 1986. Avnik Demir Cevherlerinden Hazırlanan Peletlerin İndirgenme Davranışlarına CaO, Na₂O ve K₂O in Etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [16] **Coudurier, L., Hopkins, D.W. and Wilkomirsky, L.**, 1978. Fundamentals of Metallurgical Processes, Pergamon Press, London.
- [17] **Aydin, S.**, 1994. Metalurji Kinetiği, Ders Notu, 47-48.
- [18] **Themelis, N.J. and Gauvin, W.H.**, 1963. A Generalized Rate Equation for the Reduction of Iron Oxides, *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, **227**, 290-300.
- [19] **Türkdoğan, E.T.**, 1980. Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Pres, New York.
- [20] **Whitten, G.**, 1988. Hot Transport-Midrex Style, *Direct From Midrex*, **23**, 3-5.
- [21] **Ajersch, F.**, 1987. Chemical and Physical Characteristics Affecting The Reduction Kinetics of Iron Oxide Pellets with Solid Carbon, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **26**, 137-144.
- [22] **Miller, J.R.**, 1972. Direct Reduction of Iron Comes of Age in the '70s, *Engineering and Mining Journal*, a McGraw-Hill Publication, London, 68-76.
- [23] **Narçin, N.**, 1990. Döner Fırında Katı Redükleyici Kullanılarak Sünger Demir Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] **Erdemir**, 2004. Yerli Cevherlerin Kullanımının Geliştirilmesi Entegre Projesine Yönelik Hindistan'a Yapılan İnceleme Gezisi Raporu, Kdz. Ereğli, Zonguldak.
- [25] **Aydin, S.**, 1990. Dünya Sünger Demir Üretiminin Bugünkü Durumu, *Metalurji Dergisi*, **67-68**, 41-46.
- [26] <http://www.midrex.com>, 2006.
- [27] <http://www.hylsamex.com/hyl>, 2006.

- [28] <http://www.tatasponge.com/Operations/Technology.htm>, 2006.
- [29] **Narçin, N. ve Aydın, S.**, 1991. Sünger Demir ve Elektrik Ark Fırınlarda Kullanımı, *Metalurji Dergisi*, **77**, 28-32.
- [30] <http://www.tki.gov.tr/index.html>, 2006
- [31] **OECD/IEA**, 1983. Coal Information Report, Paris, France.
- [32] **Ateşok, G.**, 2004. Kömür Hazırlama, *Kömür Hazırlama Teknolojisi*, 28-45.
- [33] **Atılgan, İ.**, 2000. Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış, Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, **15**, 31-47.
- [34] www.epg ltd.com/Technology/saha_tr.htm, 2006.
- [35] **Kirk, W.**, 2002. Mineral Commodity Summaries, *US. Geological Survey*, 84.
- [36] **D.İ.E.**, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Metal Madenler Alt Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [37] <http://www.maden.org.tr>, 2006.
- [38] <http://www.dosider.org/haber/2002/11/15/sunu/sunu.asp>, 2006.
- [39] **Demir Çelik Üreticileri Derneği**, 2003. Yıllık Rapor, Ankara.
- [40] **McClelland, J.M, E. and Jr.P**, 2006. Fastmet: Proven Process for Steel Mill Waste Recovery, North Carolina, USA.
- [41] <http://www.steel-technology.com/projects/kobe>, 2006.

EKLER

Tablo A.1: Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Numunelerin Kimyasal Analizleri.

Deney şartları			Ürün analizi					% Metalizasyon
Deney No	T (°C)	t (dakika)	%Fe _{metalik}	%Fe _{toplam}	% S	% C	%SiO ₂	
1.1	900	30	0,71	70,52				1
1.2	900	40	0,72	67,07				1,07
1.3	900	60	0,88	69,15				1,27
1.4	900	100	0,82	72,49				1,13
1.5	900	120	0,86	65,43				1,31
1.6	900	180	0,91	68,99				1,32
2.1	1000	30	14,19	67,12				21,14
2.2	1000	40	17,75	67,57				26,27
2.3	1000	60	24,47	76,12	0,23	0,0111		32,15
2.4	1000	100	25,75	76,21				33,79
2.5	1000	120	24,82	73,04				33,98
2.6	1000	180	18,90	70,08	0,26	0,0126		26,97
3.1	1050	30	40,71	80,78				50,40
3.2	1050	40	53,89	82,79				65,09
3.3	1050	60	70,15	87,63				80,05
3.4	1050	100	70,34	83,46				84,28
3.5	1050	120	78,05	92,57				84,32
3.6	1050	180	53,30	70,16				75,97
4.1	1100	30	61,66	78,01				79,04
4.2	1100	40	71,57	81,38				87,95
4.3	1100	60	80,08	86,04	0,25	0,0121		93,08
4.4	1100	100	78,85	84,74				93,05
4.5	1100	120	73,48	78,82				93,23
4.6	1100	180	62,14	72,35	0,27	0,0132		85,89
5.1	900	30	0,81	68,54				1,18
5.2	900	40	2,54	71,32				3,56
5.3	900	60	3,26	68,58				4,75
5.4	900	100	4,13	72,52				5,69
5.5	900	120	3,20	67,32				4,75
5.6	900	180	3,29	69,44				4,74
6.1	1000	10	10,07	66,07				15,24
6.2	1000	15	14,17	66,25				21,39
6.3	1000	20	18,90	67,15				28,15
6.4	1000	30	30,16	73,21				41,20
6.5	1000	40	40,69	75,27				54,06
6.6	1000	60	62,19	81,41	0,29	0,0141	2,98	76,39
6.7	1000	100	77,73	85,99				90,39
6.8	1000	120	79,47	87,95				90,36
6.9	1000	180	78,45	87,78	0,33	0,0165	2,82	89,37

Tablo A.1: Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Numunelerin Kimyasal Analizleri. - devam

Deney şartları			Ürün analizi					% Metalizasyon
Deney No	T (°C)	t (dakika)	%Fe _{metalik}	%Fe _{toplam}	% S	% C	%SiO ₂	
7.1	1050	10	16,52	68,25				24,21
7.2	1050	15	26,18	74,50				35,15
7.3	1050	20	35,67	78,80				45,26
7.4	1050	30	50,52	81,31				62,13
7.5	1050	40	67,09	81,17				82,65
7.6	1050	60	88,83	91,17	0,30	0,0169	2,74	97,43
7.7	1050	100	92,13	95,26				96,71
7.8	1050	120	89,47	92,47				96,76
7.9	1050	180	67,19	73,32	0,33	0,0174	2,69	91,64
8.1	1100	10	49,32	74,28				66,41
8.2	1100	15	59,62	75,55				78,91
8.3	1100	20	76,16	85,06				89,54
8.4	1100	30	83,02	88,73				93,56
8.5	1100	40	85,14	89,53				95,10
8.6	1100	60	90,07	91,44	0,3	0,0158	2,68	98,50
8.7	1100	100	87,51	88,95				98,38
8.8	1100	120	86,71	88,05				98,48
8.9	1100	180	79,82	85,82	0,34	0,0172	2,65	93,01
9.1	950	10	13,26	70,15				18,90
9.2	950	15	20,84	73,34				28,42
9.3	950	20	30,53	78,36				38,96
9.4	950	30	43,42	78,28				55,47
9.5	950	40	59,53	84,08				70,80
9.6	950	60	70,49	85,18				82,76
9.7	950	100	72,33	87,28				82,87
9.8	950	120	70,51	85,17				82,79
9.9	950	180	58,39	78,40				74,48
10.1	1000	10	19,37	70,04				27,66
10.2	1000	15	27,75	75,03				36,99
10.3	1000	20	42,18	82,07				51,40
10.4	1000	30	62,33	84,02				74,18
10.5	1000	40	76,19	89,22				85,40
10.6	1000	60	89,68	96,56	0,029	0,014		92,87
10.7	1000	100	84,84	92,18				92,04
10.8	1000	120	81,53	88,17				92,47
10.9	1000	180	58,86	74,01	0,032	0,0154		79,53

Tablo A.1: Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Numunelerin Kimyasal Analizleri. - devam

Deney şartları			Ürün analizi					% Metalizasyon
Deney No	T (°C)	t (dakika)	%Fe _{metalik}	%Fe _{toplam}	% S	% C	%SiO ₂	
11.1	1050	10	28,46	73,03				38,97
11.2	1050	15	45,35	79,15				57,30
11.3	1050	20	63,84	85,86				74,35
11.4	1050	30	79,53	87,09				91,32
11.5	1050	40	91,16	93,97				97,01
11.6	1050	60	89,68	92,23	0,035	0,0185	2,55	97,24
11.7	1050	100	90,91	93,84				96,88
11.8	1050	120	87,65	90,43				96,93
11.9	1050	180	72,73	80,21	0,039	0,0205	2,48	90,67
12.1	1100	10	43,11	74,05				58,22
12.2	1100	15	61,05	80,15				76,17
12.3	1100	20	75,27	86,85				86,67
12.4	1100	30	82,59	88,05				93,80
12.5	1100	40	88,26	90,05				98,01
12.6	1100	60	92,46	94,20	0,04	0,0192		98,15
12.7	1100	100	93,36	95,15				98,12
12.8	1100	120	90,97	92,75				98,09
12.9	1100	180	78,73	86,48	0,042	0,0223		91,04
13.1	950	10	23,03	69,75				33,02
13.2	950	15	34,96	73,87				47,33
13.3	950	20	43,68	73,49				59,44
13.4	950	30	58,98	75,20				78,43
13.5	950	40	70,16	78,35				89,55
13.6	950	60	75,84	77,84				97,43
13.7	950	100	86,92	89,10				97,55
13.8	950	120	86,60	89,05				97,24
13.9	950	180	73,73	86,48				85,25
14.1	1000	10	31,01	72,87				42,56
14.2	1000	15	45,33	78,13				58,02
14.3	1000	20	59,24	83,01				71,36
14.4	1000	30	72,46	85,27				84,98
14.5	1000	40	80,67	86,64				93,11
14.6	1000	60	87,78	90,03	0,035	0,017	2,26	97,50
14.7	1000	100	88,39	90,78				97,37
14.8	1000	120	86,87	88,56				98,09
14.9	1000	180	83,56	88,43	0,078	0,0378	1,98	94,49

Tablo A.1: Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Numunelerin Kimyasal Analizleri. - devam

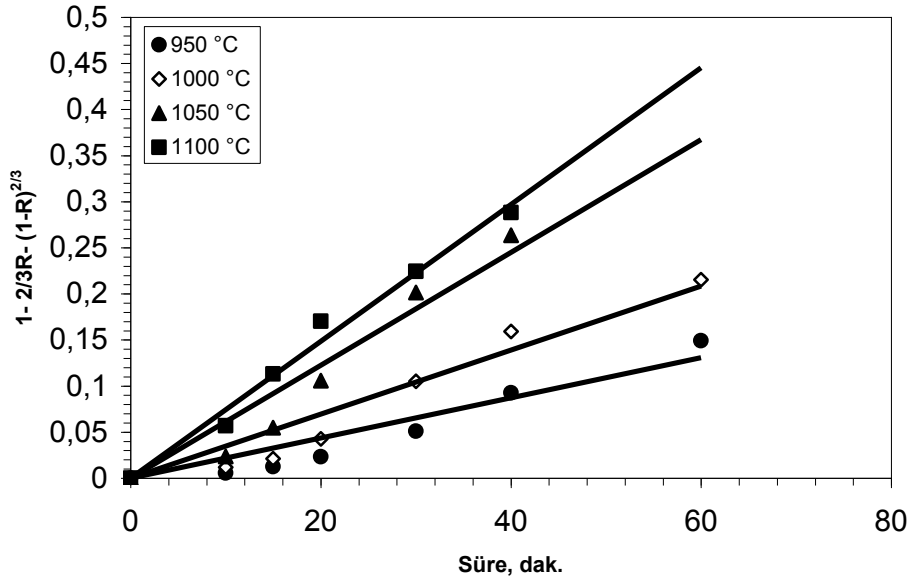
Deney şartları			Ürün analizi					% Metalizasyon
Deney No	T (°C)	t (dakika)	%Fe _{metalik}	%Fe _{toplam}	% S	% C	%SiO ₂	
15.1	1050	10	33,30	58,28				57,14
15.2	1050	15	50,03	70,28				71,19
15.3	1050	20	67,03	81,39				82,36
15.4	1050	30	82,61	85,55				96,57
15.5	1050	40	89,53	91,55				97,79
15.6	1050	60	92,14	94,23				97,78
15.7	1050	100	88,03	90,30				97,49
15.8	1050	120	85,69	87,15				98,32
15.9	1050	180	83,19	88,03				94,50
16.1	1100	10	35,15	50,28				69,91
16.2	1100	15	62,84	72,48				86,70
16.3	1100	20	73,80	80,39				91,80
16.4	1100	30	83,01	85,55				97,03
16.5	1100	40	89,58	91,20				98,22
16.6	1100	60	92,40	94,13	0,047	0,0228	2,37	98,16
16.7	1100	100	86,33	88,50				97,55
16.8	1100	120	85,69	86,95				98,55
16.9	1100	180	85,40	90,08	0,12	0,0615	2,14	94,80
17.1	950	10	5,77	67,55				8,54
17.2	950	15	8,63	70,98				12,16
17.3	950	20	12,39	74,05				16,73
17.4	950	30	18,43	78,42				23,50
17.5	950	40	23,28	72,83				31,96
17.6	950	60	36,85	79,67				46,25
17.7	950	100	47,19	79,61				59,28
17.8	950	120	44,77	75,45				59,34
17.9	950	180	44,41	78,38				56,66
18.1	1000	10	11,04	72,55				15,22
18.2	1000	15	16,65	72,98				22,81
18.3	1000	20	22,39	80,05				27,97
18.4	1000	30	36,31	84,42				43,01
18.5	1000	40	48,27	86,83				55,59
18.6	1000	60	62,61	83,17	0,273	0,0185	2,99	75,28
18.7	1000	100	77,55	90,55				85,64
18.8	1000	120	78,17	91,48				85,45
18.9	1000	180	64,17	83,38	0,37	0,021	2,69	76,96

Tablo A.1: Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Numunelerin Kimyasal Analizleri. - devam

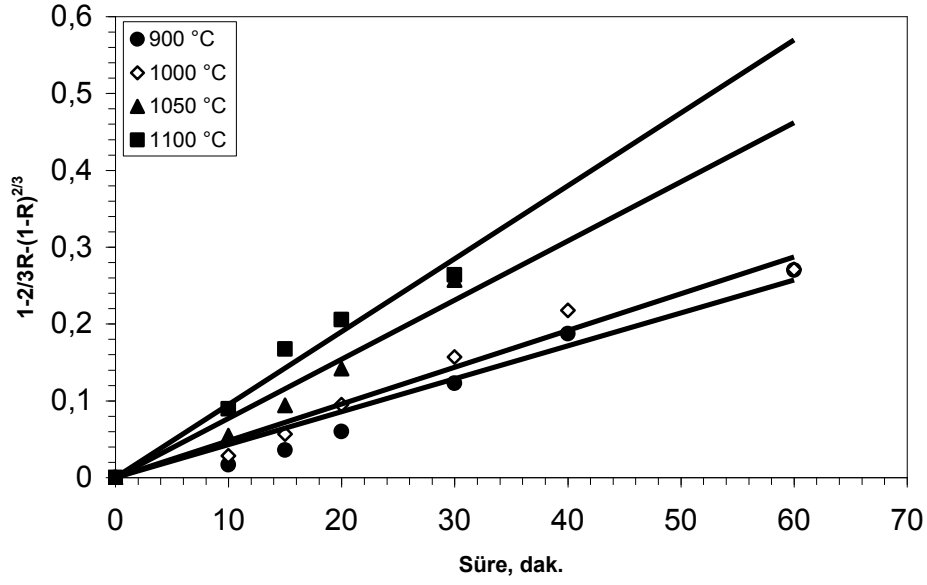
Deney şartları			Ürün analizi					% Metalizasyon
Deney No	T (°C)	t (dakika)	%Fe _{metalik}	%Fe _{toplam}	% S	% C	%SiO ₂	
19.1	1050	10	15,28	67,55				22,63
19.2	1050	15	23,25	72,48				32,08
19.3	1050	20	33,43	80,39				41,58
19.4	1050	30	50,32	85,55				58,83
19.5	1050	40	64,96	91,20				71,23
19.6	1050	60	78,32	94,13				83,20
19.7	1050	100	79,41	88,50				89,73
19.8	1050	120	77,79	86,95				89,47
19.9	1050	180	65,14	79,11				82,34
20.1	1100	10	28,66	70,55				40,62
20.2	1100	15	44,93	81,59				55,07
20.3	1100	20	54,79	81,45				67,27
20.4	1100	30	73,47	86,06				85,37
20.5	1100	40	80,26	88,58				90,61
20.6	1100	60	87,36	91,95	0,408	0,022	2,17	95,01
20.7	1100	100	86,14	90,64				95,04
20.8	1100	120	86,55	90,70				95,43
20.9	1100	180	66,18	77,48	0,478	0,026	1,99	85,42
21.1	1100	10	34,83	69,55				50,08
21.2	1100	15	52,60	80,00				65,76
21.3	1100	20	61,20	79,84				76,65
21.4	1100	30	76,69	85,56				89,64
21.5	1100	40	85,61	90,11				95,01
21.6	1100	60	82,54	86,87				95,02
21.7	1100	100	89,58	93,70				95,60
21.8	1100	120	85,55	89,03				96,09
21.9	1100	180	85,32	89,72				95,10
22.1	1100	10	25,46	68,52				37,15
22.2	1100	15	34,00	80,20				42,39
22.3	1100	20	51,59	84,34				61,16
22.4	1100	30	66,75	82,82				80,59
22.5	1100	40	69,78	85,51				81,60
22.6	1100	60	87,53	92,90	0,255	0,142	2,98	94,21
22.7	1100	100	90,12	92,50				97,42
22.8	1100	120	94,66	97,16				97,43
22.9	1100	180	81,04	87,48	0,293	0,154	2,94	92,63

Tablo A.1: Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Numunelerin Kimyasal Analizleri. - devam

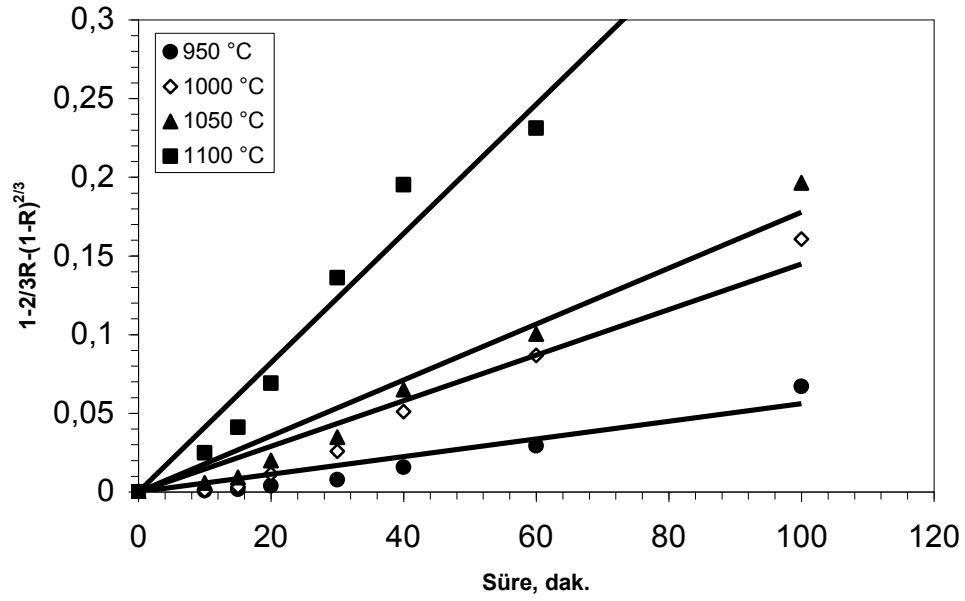
Deney şartları			Ürün analizi					% Metalizasyon
Deney No	T (°C)	t (dakika)	%Fe _{metalik}	%Fe _{toplam}	% S	% C	%SiO ₂	
23.1	1100	10	20,59	69,75				29,51
23.2	1100	15	26,76	75,15				35,60
23.3	1100	20	65,11	80,09				81,29
23.4	1100	30	70,61	86,64				81,49
23.5	1100	40	72,36	82,50				87,70
23.6	1100	60	84,40	88,47	0,184	0,022	2,46	95,39
23.7	1100	100	87,22	91,32				95,51
23.8	1100	120	87,44	89,89				97,27
23.9	1100	180	83,04	87,48	0,192	0,035	2,20	94,92
24.1	1100	10	22,15	69,66				31,79
24.2	1100	15	36,34	77,69				46,77
24.3	1100	20	67,12	79,08				84,87
24.4	1100	30	75,71	86,42				87,60
24.5	1100	40	78,32	82,50				94,93
24.6	1100	60	86,54	89,76	0,039	0,02	2,25	96,41
24.7	1100	100	88,22	91,12				96,81
24.8	1100	120	89,21	92,85				96,07
24.9	1100	180	83,24	87,42	0,064	0,029	2,04	95,21



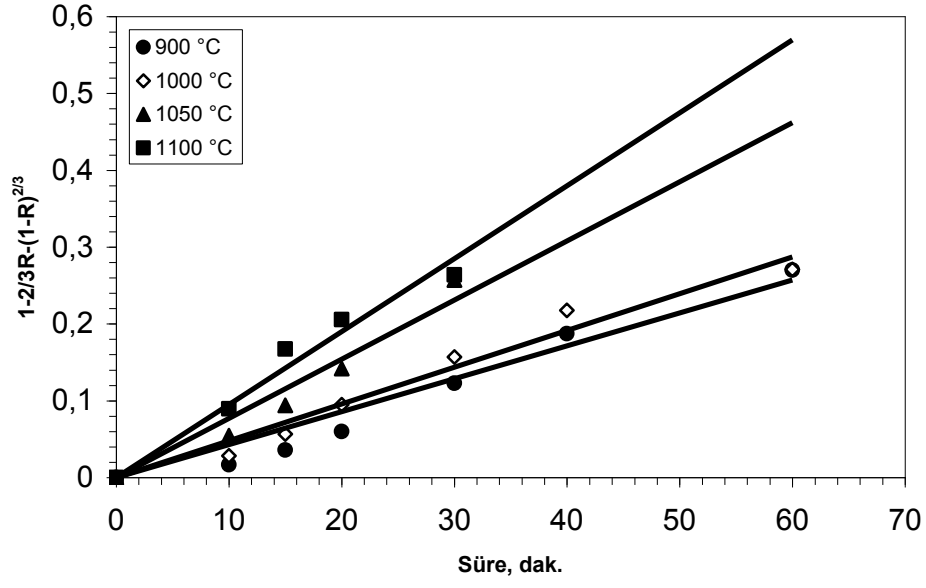
Şekil B.1: 0,32 oranında farklı sıcaklıklar için $[1 - 2/3R - (1-R)^{2/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi (Kullanılan redükleyici: Soma-Kısrakdere Linyit kömürü).



Şekil B.2: 0,40 oranında farklı sıcaklıklar için $[1- 2/3R-(1-R)^{2/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi (Kullanılan redükleyici: Soma-Kısrakdere Linyit kömürü).



Şekil B.3: 0,40 oranında farklı sıcaklıklar için $[1- 2/3R-(1-R)^{2/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi (Kullanılan redükleyici: Oltu-Balkaya Linyit kömürü).



Şekil B.4: 0,40 oranında farklı sıcaklıklar için $[1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{2/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi (Kullanılan redükleyici: Tunçbilek Linyit kömürü).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kdz. Ereğli'sinde doğmuştur. 2000 yılında Ted Kdz.Ereğli Koleji Vakfı Özel Lisesinden mezun olmuştur. 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamlamış, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans eğitimini 2006 yılında bitirme durumundadır.