

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜREKLİ DÖKÜM TUFALININ KARBOTERMİK İNDİRGEME
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fahri Cihan DEMİRCİ**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh.

Programı : Üretim Metalurjisi ve Tek. Müh.

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SÜREKLİ DÖKÜM TUFALİNİN KARBOTERMİK İNDİRGEME
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fahri Cihan DEMİRCİ
(506081206)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 03 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN (İTÜ)
Doç. Dr. Ayhan MERGEN (MÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı gerçekleştirmeme olanak tanıyan, danışmanım Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e, çalışma süresince gösterdiği ilgi, yüksek lisans öğrenimim boyunca sağladığı olanaklar ve yaptığı katkılar için teşekkür ederim.

Bu çalışmanın hayata geçirilmesini sağlayan, çalışma süresi boyunca hammadde tedarikini sağlayan Çolakoğlu Metalurji A.Ş. firmasına ve paylaştığı teknik bilgiler ve gösterdiği kişisel ilgi nedeniyle Çolakoğlu Metalurji A.Ş. İş Geliştirme Müdürü Sayın Aslan ÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve teorik çalışmalarında sağladıkları destek nedeniyle, Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN'e, Yard. Doç. Dr. Fahir ARISOY'a ve Araş. Gör. Erdem ŞEŞEN'e minnettar olduğumu belirtmek isterim.

İki seneye yakın bir süre boyunca aynı çalışma ortamını paylaştığım, Doç. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e, Yard. Doç. Dr. Bora DERİN'e, Yard. Doç. Dr. Şeref SÖNMEZ'e ve Dr. Tolga TAVŞANOĞLU'na gösterdikleri yakınlık, saygı ve ilgi için teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi için özel çaba harcayan Uzm. Kim. Hakan MORCALI'ya gösterdiği emek için, Kim. Müh. İnci KOL'a ve Uzm. Kim. Bihter ZEYTUNCU'ya sağladıkları her türlü yardım için teşekkür ederim.

Her alanda gösterdikleri destek, yardım etmek için verdikleri uğraş ve harcadıkları zaman sayesinde bu çalışmanın ortaya çıkmasında oynadıkları önemli rol nedeniyle Araş. Gör. Murat ALKAN'a ve Yük. Met. Müh. Ahmet TURAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarına sağladıkları katkılar nedeniyle Tek. Hasan Dinçer'e, Yük. Met. Müh. Cem ÇOLAKOĞLU'na, Met. Müh. Burcu AKKAŞ'a, Met. Müh. Burcu APAK'a, Met. Müh. Güvenç GÜVEN'e ve Ser. Müh. Esra KANBUR'a teşekkür ederim.

Aileme; sağladıkları destek, yaptıkları fedakârlıklar ve duydukları güven için teşekkür ederim.

Haziran 2010

Fahri Cihan Demirci

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR - ÇELİK ENDÜSTRİSİ	5
2.1 Dünya Demir-Çelik Üretimi	5
2.1.1 Dünya demir - çelik endüstrisindeki gelişmeler.....	6
2.1.2 Doğrudan indirgenmiş demir üretimi	6
2.2 Türkiye Demir - Çelik Üretimi	7
2.2.1 Demir - çelik ürünlerinin ihracatı.....	8
2.2.2 Demir - çelik ürünlerinin ithalatı.....	9
3. DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ.....	13
3.1 Demir Oksitlerin İndirgenme Reaksiyonlarına Ait Adımlar	13
3.2 Demir Oksitlerin İndirgenme Sürecinde Gerçekleşen Reaksiyonlar	14
3.3 Demir Oksitlerin Doğrudan İndirgenmeleriyle İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmalar	18
4. DOĞRUDAN İNDİRGEME TEKNOLOJİLERİ.....	23
4.1 Doğrudan İndirgenmiş Demire Olan Talepteki Artışın Nedenleri.....	23
4.2 Doğrudan İndirgenmiş Demirin Kullanım Alanları	24
4.2.1 Doğrudan indirgenmiş demirin elektrik ark fırınlarında kullanımı	25
4.2.2 Doğrudan indirgenmiş demirin yüksek fırınlarda kullanımı.....	26
4.2.3 Doğrudan indirgenmiş demirin demir döküm tesislerinde kullanımı.....	26
4.2.4 Doğrudan indirgenmiş demirin elektrik ark fırınlarında, döküm kupollarında ve bazik oksijen fırınlarında soğutucu olarak kullanımı	27
4.3 Doğrudan İndirgeme Ürünleri.....	27
4.3.1 Doğrudan indirgenmiş demir	28
4.3.2 Sıcak briketlenmiş demir	28
4.3.3 Soğuk briketlenmiş demir	29
4.3.4 Doğrudan İndirgeme Teknolojileri.....	29
4.3.5 Gaz tabanlı doğrudan indirgeme prosesleri	29
4.3.5.1 MIDREX prosesi	30
4.3.5.2 HYL III prosesi.....	31
4.3.5.3 HYL 4M prosesi	31
4.3.5.4 Purofer prosesi.....	32
4.3.5.5 ARMCO prosesi	32

4.3.5.6 Arex prosesi	33
4.3.5.7 FIOR prosesi	33
4.3.5.8 FINMET prosesi.....	34
4.3.5.9 Circored prosesi.....	34
4.3.6 Katı indirgeyici tabanlı doğrudan indirgeme teknolojileri	34
4.3.6.1 SL/RN prosesi	34
4.3.6.2 TDR Prosesi	35
4.3.6.3 CODIR prosesi	36
4.3.6.4 Redsmelt prosesi.....	36
4.3.6.5 FASTMET prosesi.....	37
4.3.6.6 ITmk3 prosesi.....	38
4.3.6.7 Inmetco prosesi	39
4.3.6.8 Corex prosesi.....	39
4.3.6.9 Finex prosesi	40
4.3.6.10 Hismelt prosesi	41
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
5.1 Deneylerde Kullanılan Girdiler	43
5.1.1 Tufal	43
5.1.2 İndirgeyiciler.....	43
5.1.3 Bağlayıcı	43
5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	44
5.2.1 Döner fırın	44
5.2.2 Diğer cihazlar	45
5.3 Deneylerin Yapılışı	45
6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	49
6.1 Deney Parametrelerinin Seçimi	49
6.2 Kimyasal Analiz Sonuçları.....	50
6.2.1 Deney sıcaklığının etkisi	50
6.2.1.1 Antrasit ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	51
6.2.1.2 Antrasit ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	51
6.2.1.3 Metalurjik kok ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	53
6.2.1.4 Metalurjik kok ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	54
6.2.2 İndirgeyici miktarının etkisi.....	55
6.2.2.1 1050 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	55
6.2.2.2 1100 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	55
6.2.2.3 1150 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	57
6.2.2.4 1050 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	57
6.2.2.5 1100 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	58
6.2.2.6 1150 °C sıcaklığından metalurjik kok kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	59
6.2.3 İndirgeyici türünün etkisi.....	60

6.2.3.1 1050 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	61
6.2.3.2 1100 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	61
6.2.3.3 1150 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	61
6.2.3.4 1050 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	63
6.2.3.5 1100 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	64
6.2.3.6 1150 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	64
6.2.4 Deneylere Ait Nihai Numunelerde Belirlenen Metalizasyon Oranları ve Metalik Safsızlıklar.....	66
6.3 X-ışını Analizlerinin Sonuçları.....	66
6.3.1 Numunelerde Yer Alan Fazların Süreyle Gelişimi.....	67
6.3.2 Deney sıcaklığının etkisi.....	68
6.3.2.1 Antrasit ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	68
6.3.2.2 Antrasit ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	70
6.3.2.3 Metalurjik kok ile 1,5 stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	70
6.3.2.4 Metalurjik kok ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	73
6.3.3 İndirgeyici miktarının etkisi.....	74
6.3.3.1 1050 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	74
6.3.3.2 1100 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	77
6.3.3.3 1150 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	77
6.3.3.4 1050 °C sıcaklığından metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması.....	80
6.3.3.5 1100 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak yürütülen deneylerin karşılaştırılması.....	80
6.3.3.6 1150 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	81
6.3.4 İndirgeyici türünün etkisi.....	81
6.3.4.1 1050 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	83
6.3.4.2 1100 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması.....	84
6.3.4.3 1150 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması.....	89
6.3.4.4 1050 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması.....	89
6.3.4.5 1100 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deney numunelerinin XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	92

6.3.4.6 1150 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiometrik karbonla gerçekleştirilen deney numunelerinin XRD analizlerinin karşılaştırılması ...	92
6.4 İndirgenmiş Peletlere Uygulanan EPMA Analizi.....	95
6.5 İndirgeme Deneylerine İlişkin Kinetik Çalışmalar	98
6.5.1 Antrasit ile 1,5 kat karbon stokiometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi	98
6.5.2 Metalurjik kok ile 1,5 kat karbon stokiometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi	99
6.5.3 Antrasit ile 2,0 kat karbon stokiometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi	100
6.5.4 Metalurjik kok ile 2,0 kat karbon stokiometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi	101
6.5.5 Reaksiyonlar için aktivasyon enerjilerinin hesaplanması.....	102
6.6 İndüksiyon Fırınında Gerçekleştirilen Ergitme Deneylerinin Sonuçları	105
7. GENEL SONUÇLAR	107
KAYNAKLAR.....	111
EKLER	115
ÖZGEÇMİŞ.....	131

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi
DEAF	: Daldırılmış Elektrotlu Ark Fırını
DİD	: Doğrudan İndirgenmiş Demir
EAF	: Elektrik Ark Fırını
EPMA	: Electron Probe Microanalysis (Elektron Prob Mikroanalizi)
ITmk3	: Iron Making Technology Mark 3
SBD	: Sıcak Briketlenmiş Demir
SHÇ	: Sıvı Ham Çelik
XRD	: X-Ray Diffraction (X-ışını difraksiyonu)
XRF	: X-Ray Fluorescence (X-ışını floresansı)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: 2008 yılında en çok hurda ithalatı yapan 10 ülkenin 2008 yılına ait ithalat miktarları [5].	6
Çizelge 2.2: 2008 yılında en çok doğrudan indirgenmiş demir üretimi yapan ülkelerin üretim miktarları [5].	7
Çizelge 2.3: 2008 yılı içinde dünyada en çok uzun ürün ihracatı yapan ilk beş ülkenin 2008 yılı ihracat miktarları [5].	9
Çizelge 2.4: 2008 yılında yassı ürün ithalatını en yüksek miktarda gerçekleştiren ilk on ülke ve ithalat miktarları [5].	9
Çizelge 4.1: Doğrudan indirgenmiş demire ait bazı özellikler [1].	28
Çizelge 4.2: Bazı doğrudan indirgeme teknolojilerinin özellikleri [1, 14, 19].	31
Çizelge 5.1: Deneylerde kullanılan tufalin kimyasal bileşimi.	44
Çizelge 5.2: Deneylerde kullanılan indirgeyicilerin kimyasal bileşimleri.	44
Çizelge 6.1: Farklı parametrelerde uygulanan deneylere ait parametreler.	50
Çizelge 6.2: Deneylerin 120. dakikalarında alınan numunelerin metalizasyon oranları ve Cu, Mn ve Si safsızlıkları.	67
Çizelge 6.3: Farklı deney parametreleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri.	105
Çizelge 6.4: İndüksiyon fırınında gerçekleştirilen ergitme sonucu elde edilen metalik külçelerin XRF analizleri.	106
Çizelge 6.5: İndüksiyon fırınında gerçekleştirilen ergitme sonucu 100 g'lık girdilerden elde edilen metalik külçelerin ağırlıkları.	106
Çizelge A.1: Yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizleri.	116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Dünya çapında 1999-2008 yılları arasında gerçekleştirilen doğrudan indirgenmiş demir üretimi [5].	7
Şekil 2.2: 1999 - 2008 yılları arasında Türkiye tarafından ithal edilen yassı ürün miktarları [5].	10
Şekil 3.1: Demir oksitlerin aşamalı olarak indirgenmesinin şematik gösterimi.	14
Şekil 3.2: Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş Baur-Glaessner Diyagramı [16].	16
Şekil 3.3: CO/CO ₂ ve H ₂ /H ₂ O atmosferleri için Baur-Glaessner diyagramı [17].	17
Şekil 3.4: Yang vd. (2007) tarafından hazırlanan, indirgeme ürünleri, ısıtma sıcaklığı ve ürünlerin reaksiyon ortamından tutulma süresi arasındaki ilişkiyi betimleyen grafik [21].	19
Şekil 3.5: Liu vd. (2004) tarafından sunulan, demir fazlarının ve karbonun farklı sıcaklıklardaki miktarlarını gösteren grafik [23].	20
Şekil 4.1: MIDREX Prosesinin Akış Şeması.	32
Şekil 4.2: Daldırılmış elektrotlu ark fırınıyla entegre edilmiş FINMET tesisine ait akış şeması [35].	35
Şekil 4.3: SL/RN prosesinin akış şeması [35].	36
Şekil 4.4: TDR prosesinin akış şeması [38].	37
Şekil 4.5: FASTMET Prosesinin Akış Şeması [41].	38
Şekil 4.6: ITmk3 prosesine ait basitleştirilmiş akış şeması [1].	40
Şekil 5.1: Sürekli döküm tufalinin XRD analizi.	45
Şekil 6.1: 1,5 kat stokiometrik karbon sağlayacak miktarda antrasitle 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerden numunelerinin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	52
Şekil 6.2: Stokiometrik olarak gereken karbonun 2,0 katını sağlayacak miktardan antrasitle 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yürütülen deneylere ait numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	52
Şekil 6.3: 1,5 kat karbon stokiometrisinde uygulanan metalurjik kok ile 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarından yapılan deney numunelerinin metalizasyon değerlerinin süreyle değişimleri.	53
Şekil 6.4: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında 2,0 kat stokiometrik karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	54
Şekil 6.5: 1050 °C sıcaklığında, antrasit kullanılarak 1,5 kat ve 2,0 kat karbon stokiometrilere uygulanan deneylerden elde edilen numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	56
Şekil 6.6: 1100 °C sıcaklığında, antrasit kullanılarak 1,5 ve 2,0 stokiometrik oranlarında uygulanan deneyler sonucunda elde edilen metalizasyon değerlerinin süreyle değişimleri.	56

Şekil 6.7: Antrasitin, stokiyometrinin 1,5 ve 2,0 katlarında karbon sağlayacak miktarlarda kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında uygulanan deney sırasında alan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	57
Şekil 6.8: 1050 °C sıcaklığında metalurjik kokun kullanıldığı, 1,5 ve 2,0 kat stokiyometrik karbonla çalışılan deneylere ait metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	58
Şekil 6.9: 1100 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 kat stokiyometrik karbon oranını sağlayacak miktarlarda metalurjik kok kullanımıyla elde edilen metalizasyon değerlerinin süreyle değişimleri.	59
Şekil 6.10: 1150 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gereken karbonun 1,5 ve 2,0 katlarını sağlayacak miktarlarda metalurjik kok kullanılarak yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	60
Şekil 6.11: 1050 °C sıcaklığında antrasit ve metalurjik kok ile 1,5 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	62
Şekil 6.12: 1100 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokun 1,5 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak oranlarda kullanıldığı deney numunelerine ait metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	62
Şekil 6.13: 1150 °C antrasit ve metalurjik kok tarafından sağlanan 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneylere ait numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	63
Şekil 6.14: 1050 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak antrasitin ve metalurjik kokun kullanıldığı deneylerden elde edilen numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	64
Şekil 6.15: 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında, 1100 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	65
Şekil 6.16: 1150 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.	66
Şekil 6.17: 1100 °C sıcaklığında, indirgeyici olarak metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deney sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.	69
Şekil 6.18: Antrasitin 1,5 kat stokiyometrik karbon sağlayacak oranlarda, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	71
Şekil 6.19: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, antrasit kullanılarak 2,0 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerin 30. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	72
Şekil 6.20: Metalurjik kokun stokiyometrik olarak gereken miktarın 1,5 katını sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerin 90. dakikalarına ait numunelerin XRD analizleri.	75
Şekil 6.21: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	76

Şekil 6.22: 1050 °C sıcaklığında antrasitin 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde kullanıldığı deneyler sırasından 120. dakikalarda alınan numunelerin XRD analizleri.	78
Şekil 6.23: 1100 °C sıcaklığında, antrasit kullanılarak, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde gerçekleştirilen deneyler sırasında 90. dakikalarda alınan numunelerin XRD analizleri.	79
Şekil 6.24: 1150 °C sıcaklığında, antrasitin 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerini sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	82
Şekil 6.25: 1050 °C sıcaklığında, metalurjik kokun 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde uygulandığı deneylerin 30. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	83
Şekil 6.26: 1100 °C sıcaklığında, metalurjik kokun stokiyometrik olarak gereken karbonun 1,5 ve 2,0 katlarını sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelere ait XRD analizleri.	85
Şekil 6.27: 1150 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	86
Şekil 6.28: 1050 °C sıcaklığında, 1,5 kat stokiyometrik karbon sağlayacak miktarlarda kullanılan antrasit ve metalurjik kokla yapılan deneylerin 90. dakikalarından alınan numunelerin XRD analizleri.	87
Şekil 6.29: 1100 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokla, 1,5 karbon stokiyometrisinde yapılan deneylerden 90. dakikalarda elde edilen numunelere ait XRD analizleri.	88
Şekil 6.30: 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat stokiyometrik karbonun antrasit ve metalurjik kok tarafından sağlandığı deneylerden 45. dakikalarda alınan numunelere ait XRD analizleri.	90
Şekil 6.31: 1050 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde, antrasit ve metalurjik kok indirgeyicileriyle uygulanan deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelere ait XRD analizleri.	91
Şekil 6.32: 1100 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarlarda kullanılan antrasit ve metalurjik kok ile yürütülen deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelere ait XRD analizleri.	93
Şekil 6.33: 1150 °C sıcaklığında, indirgeyici olarak 2,0 kat karbon stokiyometrisinde antrasit ve metalurjik kokun kullanıldığı deneylerin 120. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.	94
Şekil 6.34: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde, metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneyin 90. dakikasında alınan numunenin çizgi analizi; kırmızı: oksijen, yeşil: demir.	95
Şekil 6.35: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanıldığı deneyin 120. dakikasında alınan numuneye ait çizgi analizi; kırmızı: oksijen, yeşil: demir.	96
Şekil 6.36: 1150 °C sıcaklık, 2,0 kat stokiyometrik karbon parametrelerinde, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanımıyla gerçekleştirilen deneyin 90. dakikasında alınan numunede belirlenen demir oksit fazı içeren bölgesinin ikincil elektron görüntüsü.	97

Şekil 6.37: 1150 °C sıcaklığında uygulanan, metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deneyin 90. dakikasında alınan numunede yer alan demir oksit fazı içeren bölgeye ait geri saçılmalı elektron görüntüsü.....	97
Şekil 6.38: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan metalurjik kokla yapılan deneyin 120. dakikasında alınan numuneye uygulanan EPMA analizi; a) numune merkezinde belirlenen demir oksit yapısının ikincil elektron görüntüsü, b) aynı bölgenin Fe elementi için, c) O elementi için haritalandırılması.	98
Şekil 6.39: İndirgeyici olarak antrasitin kullanıldığı, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneyler için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.....	99
Şekil 6.40: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan, antrasitin 1,5 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için belirlenen reaksiyon sabiti sıcaklık ilişkisi.	100
Şekil 6.41: Metalurjik kokun stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreye göre değişimi.	101
Şekil 6.42: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, metalurjik kokun 1,5 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanılmasıyla gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklık ile değişimleri.....	102
Şekil 6.43: Antrasitin 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneyler için hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süre bağlı değişimi.	103
Şekil 6.44: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen, indirgeyici olarak antrasitin 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	103
Şekil 6.45: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, metalurjik kok 2,0 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deneyler için hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreyle değişimi.	104
Şekil 6.46: İndirgeyici olarak kullanılan metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulandığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.....	104
Şekil B.1: 1050 °C sıcaklığında yürütülen, stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda antrasit kullanılan deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	119
Şekil B.2: 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen, antrasitin 1,5 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	120
Şekil B.3: 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan antrasitin indirgeyici olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilen deney numunelerinin XRD analizleri.	121
Şekil B.4: 1050 °C sıcaklığında, 1,5 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla gerçekleştirilen deneye ait numunelerin XRD analizleri.	122

Şekil B.5: 1100 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	123
Şekil B.6: İndirgeyici olarak metalurjik kokun kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneye ait numuneleri XRD analizleri.	124
Şekil B.7: 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda antrasitin kullanıldığı, 1050 °C sıcaklığında yürütülen deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	125
Şekil B.8: 1100 °C sıcaklığında gerçekleştirilen, antrasitin 2,0 karbon stokiyometrisinde uygulandığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	126
Şekil B.9: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak antrasitin kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	127
Şekil B.10: 1050 °C sıcaklığından, metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	128
Şekil B.11: 1100 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla gerçekleştirilen deney sırasında alınan numunelerin XRD analizler.	129
Şekil B.12: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.	130

SEMBOL LİSTESİ

A	: Sıklık faktörü
k	: Reaksiyon sabiti
R	: Reaksiyona girmiş kısmın oranı
T	: Sıcaklık

ÖZET

SÜREKLİ DÖKÜM TUFALİNİN KARBOTERMİK İNDİRGEME REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Doğrudan indirgenmiş demir, demirli hammaddelerin ergime olmaksızın, gaz veya katı fazdaki indirgeyicilerle indirgenmesi sonucu ortaya çıkan üründür. Doğrudan indirgenmiş demir, elektrik ark fırınları başta olmak üzere, demir - çelik üretimi yapan tesislerde hammadde olarak kullanılabildiği gibi, indirgeme sonrasında izabe uygulanmasıyla ham çelik haline de getirilebilmektedir.

Tufal, sürekli döküm ve sıcak hadde tesislerinde, işlem görmüş malzemenin soğuması sırasında malzeme yüzeyinde oluşan demir oksit tabakasıdır. % 70 oranında demir içeren bu maddenin geri kazanımı, çeşitli çevresel ve ekonomik kazançlar sağlayacaktır. Doğrudan indirgeme teknolojisi, sunmakta olduğu farklı tesis altyapılarına uyum sağlayabilme özelliği ve farklı niteliklere sahip nihai ürünler üretebilme olanağı sayesinde, bu tür bir geri kazanım işlemini gerçekleştirebilecek sistem için önemli bir aday durumundadır.

Bu çalışmada, sürekli döküm tesisinde oluşmuş olan tufalin, karbotermik indirgeme sonucunda yüksek metalizasyona sahip doğrudan indirgenmiş demir haline getirilmesini sağlayan işlem koşullarıyla birlikte, elde edilen ürünlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamındaki indirgeme reaksiyonu döner fırında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler, reaksiyonların, sıcaklık, indirgeyici tipi ve kullanılan sabit karbon miktarı açısından farklı parametrelere sahip olmasını sağlayacak biçimde tasarlanmıştır. Deneyler sırasında alınan numunelerin analizinden elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle, bahsi geçen parametrelerin indirgeme reaksiyonu üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Analizler sonucunda elde edilen verilerin incelenmesiyle deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklık üzerinde yaratılan 50 °C'lık bir artışın, metalizasyon üzerinde önemli ölçüde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. İndirgeyici olarak kullanılan metalurjik kok ile kullanılan diğer indirgeyici olan antrasitin aynı koşullarda farklı metalizasyon oranları sağladıkları gözlenmiştir. Endüstriyel olarak kabul edilebilir metalizasyon değerlerinin elde edilmesi için, kullanılan indirgeyici miktarının, stokiyometrik olarak gereken miktardan fazla olması gerektiği saptanmıştır. Kullanılan indirgeyici miktarının, stokiyometrik olarak gereken indirgeyici miktarına oranında yapılan 0,5'lik bir artışın metalizasyon üzerinde kayda değer oranda olumlu etki yarattığı tespit edilmiştir.

SUMMARY

RESEARCH ON THE CARBOTHERMIC REDUCTION REACTION OF MILL SCALE FROM CONTINUOUS CASTING PROCESSES

Direct reduced iron is the product obtained through reduction of ferrous raw materials by gaseous or solid reductants, without any melting of the feed. Direct reduced iron can be used as feed stock in ferrous production facilities, especially electric arc furnaces, while it may also be converted into raw steel by smelting reduction processes.

Mill scale is a layer of iron oxide, which is formed on the surface on materials processed in continuous casting and hot rolling facilities. Recycling of this material, which contains up to 70 % iron, will have various environmental and economical benefits. Direct reduction technology, with its adaptability to different industrial infrastructures and capability of producing final products with assorted qualities, is a strong candidate to carry out such a recycling process.

This study aims the investigation of the process, which performs the production of highly metalized direct reduced iron from the mill scale formed on a continuous casting facility, along with the examination of the obtained products. The reduction reaction was carried out in a rotary kiln. The experiments performed as part of study are designed to have different parameters regarding to temperature, reductant type and amount of fixed carbon utilized. Evaluation of the data collected by the analyses of the specimens acquired during the experiment intends to determine the effect of the aforementioned parameters on the reduction reaction.

By investigating the data obtained by the analyses it was established that an increase of 50 °C on the experiment temperature had a significant effect on the metallization. Also, it was observed that metallurgical coke and anthracite resulted in different metallization ratios for the same parameters. Utilizing a higher amount of reductant than the amount stoichiometrically required was deemed necessary to accomplish industrially acceptable metallization values. An increase of 0.5 in the ratio of the used amount of reductant to the stoichiometrically required amount made an observable improvement on metallization degrees of the samples obtained during the experiment.

1. GİRİŞ

Günümüzde, demir - çelik sektöründe yapılan üretimin büyük bir kısmı, şarjın indirgenmesi işleminin yüksek fırınlarda uygulandığı entegre tesislerde gerçekleşmektedir. Entegre tesisler, yüksek verimle faaliyet gösteren, kurulmuş oldukları ölçekte yüksek ekonomikliliğe sahip olan, üretebilecekleri ürünlerde kısıtlama olmayan tesislerdir. Bununla birlikte, entegre tesislerin yüksek yatırım ve enerji gerektirmeleri ve çevresel olumsuzlar gibi dezavantajları nedeniyle, gelecekte endüstrinin alternatif üretim proseslerine yönelmesi beklenmektedir [1, 2]. Demir çelik üretiminin diğer önemli ayağını oluşturan elektrik ark fırınları (EAF) ise daha az yatırım gerektirmeleri, daha küçük ölçeklerde çalışabilmeleri ve kok ve sinter fırınları gibi ikincil tesislere gereksinim duymamaları gibi özellikleriyle öne çıkmaktadırlar. EAF tesislerinin sağladığı bu avantajlar, günümüzde demir - çelik endüstrisinde gerçekleşen büyümenin çoğunlukla elektrik ark fırınlarına dayalı olması sonucunu doğurmaktadır [3]. EAF tesislerinde fırına beslenen hammaddenin çoğunluğu hurdadan sağlanmaktadır. Hurdanın hammadde olarak kullanılmasının getirdiği bazı olumsuzluklar vardır. Bu olumsuzluklar, hurda fiyatlarındaki ani değişimler, hurda bileşimindeki belirsizlikler ve hurda bulunabilirliğinin sınırlı olması şeklinde sıralanabilir [3]. Bu durumda EAF tesislerinin bu olumsuzlara sahip olmayan ve EAF'lerde kullanılabilir nitelikteki bir hammadde olan doğrudan indirgenmiş demire yönelmeleri beklenmektedir. Doğrudan indirgenmiş demir, demirli hammaddelerin ve demir içeren atıkların, hidrokarbon gazları veya karbon içeren katı indirgeyicilerle ergitme olmaksızın indirgenmesiyle elde edilen, yüksek metalik demir içeriğine sahip bir üründür. Yüksek poroziteye sahip yapıda elde edilen demirli hammaddelerin doğrudan indirgeme ürünlerine sünger demir adı da verilmektedir [1].

Doğrudan indirgenmiş demir, elektrik ark fırınlarında hurdayla birlikte veya hurda yerine şarj malzemesi olarak kullanılabilir. Ek olarak, doğrudan indirgenmiş demirin, verim artışı sağlamak, üretim sürecindeki aksaklıkları gidermek ve yapılan

işlem için uygun koşulları sağlamak gibi amaçlarla yüksek fırınlarda, bazik oksijen fırınlarında ve döküm fırınlarında kullanılması mümkündür [1, 3].

Doğrudan indirgenme tesisleri, diğer üretim tesislerinin taleplerini karşılayamaya yönelik faaliyet gösterebilecekleri gibi, ergitme işlemini sağlamak için kurulacak yardımcı tesisler sayesinde nihai ürün üretimine de yönelebilirler. İndirgeme ve izabeyi birlikte sunan üretim prosesleri sayesinde, elde edilen doğrudan indirgenmiş demirden, piyasaya yönelik istenilen nitelikteki ürün sağlanması mümkün olabilmektedir. Bu aşamada bu tür tesislerin, yüksek fırınlara olan daha düşük yatırım gerektirme ve ön işlem gerektirmeyen hammadde ile çalışabilme gibi avantajları ortaya çıkmaktadır [4].

Son yıllarda doğrudan indirgenmiş demire olan talepte bir artış gözlemlenmektedir. Bu artış, önemli ölçüde EAF tesisleriyle gerçekleştirilen çelik üretimindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Var olan ve yeni kurulan EAF tesislerinin düşük kalıntılı hammadde gerektiren ürünlere yönelmeleri de talepteki artışa katkıda bulunmaktadır. Toplam çelik üretiminde meydana gelen büyüme de EAF tesislerine sağlanacak demirli hammadde tedarikinde sıkıntılara yol açmıştır. EAF tesisleri tarafından kullanılan diğer hammaddeler olan hurda ve pik demirin arzında ancak sınırlı oranda artış meydana gelebileceği için, ortaya çıkan tedarik eksikliği ancak doğrudan indirgenmiş demir tarafından telafi edilebilmektedir [3].

Doğrudan indirgenmiş demir teknolojilerine sahip tesislerin sayısının artması, doğal demirli hammaddelerde meydana gelen azalmanın yarattığı olumsuz etkinin giderilebilmesini de sağlayacağı söylenebilir. Bunun nedeni, doğrudan indirgeme teknolojisinin çeşitli demir içeren atıkları yeniden değerlendirmek için uygun altyapıyı sağlamasıdır. Bu tür teknolojiye sahip tesisler, yaratacakları yeni hammadde üretme, var olan üretim süreçlerini destekleme ve atık değerlendirme gibi olanaklarla tüm demir çelik endüstrisine fayda sağlayacaktır. Gerekli yardımcı tesislerle desteklenmeleri halinde ürünlerin izabesini de uygulayabilecek olan bu tesisler, sağlayacakları üretim olanağıyla, demir çelik endüstrisinin günümüz koşullarına uyum sağlayacak biçimde büyümesine katkıda bulunacaklardır.

Bu çalışmada, sürekli döküm tesisinde atık olarak ortaya çıkan ve oksit halde demir içeren tufalin, karbotermik indirgenme koşulları incelenmiştir. Bu amaçla tasarlanan deney düzeneği, tufalin, döner fırın ortamında, katı indirgeyiciler vasıtasıyla doğrudan indirgenmesini öngörmektedir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen deneyler

sırasında alınan numuneler ve deneyler sonucunda elde edilen nihai ürünler çeşitli analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda ulaşılan verilerin değerlendirilmesi, deney koşulların son ürünler üzerindeki etkisinin belirlenmesine olanak tanıyacaktır. Deney kapsamında elde edilen sonuçların, endüstriyel uygulamalarla ilgili bilgilerle karşılaştırılmasıyla, demirli atıkların doğrudan indirgenmesine ait veriler elde edilmesi beklenmektedir.

2. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR - ÇELİK ENDÜSTRİSİ

Demir-çelik endüstrisi ürünleri, uygun fiyatları, kolay bulunabilirlikleri ve çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilirlikleri sayesinde metalurji endüstrisinin en çok üretilen ürün grubunu oluşturmaktadır. Tarihsel olarak demir-çelik üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem entegre tesislerde yüksek fırında uygulanan indirgemeyle gerçekleştirilen üretim prosesidir. Bununla birlikte yüksek fırınların sahip olduğu olumsuzlar, demir-çelik sektöründe gerçekleşen büyümede elektrik ark fırını tesislerinin yanı sıra alternatif üretim teknolojilerini kullanan tesislerin öne çıkmasına neden olmaktadır.

2.1 Dünya Demir-Çelik Üretimi

Günümüzde gerçekleştirilen çelik üretimi büyük çoğunlukla entegre tesislerde ve EAF tesislerinde gerçekleşmektedir. 2008 yılında dünya toplam üretiminin % 67,1'i entegre tesislerde, % 30,6'si elektrik ark fırınlarında, % 2,2'si ise açık ocaklı fırınlarda gerçekleşmiştir [5]. Bununla birlikte EAF ile gerçekleştirilen üretimde daha fazla artış gözlenmektedir. Çin dışında, 2000-2007 yılları arasında gerçekleşen çelik üretim kapasitesinde artışın % 60'ı EAF tesisleriyle sağlanmıştır [3].

EAF çelik üretimindeki artışın nedeni, bu tesislerin yatırım ve işletme maliyetlerindeki entegre tesislere karşı olan avantajıdır. Bu tesislerin yarattığı olumsuz çevresel etki de daha düşüktür ve daha düşük ölçeklerde ekonomik olabilmektedir. Büyümenin gerçekleştiği yıllardaki hurda bulunabilirliğin uygun düzeyde olması ve dünya çapında bu tesislerde kullanılan elektriğin uygun oranlarda fiyatlandırılması da bu büyümenin arkasında yatan nedenlerdir [3].

EAF tesislerinin sayısındaki artış dünya çapında hurdaya olan talebi de artırmıştır. Türkiye dışındaki önemli ölçüde hurda ithalatı yapan ülkeler Güney Kore, İspanya, Lüksemburg ve Almanya olarak sıralanabilir [5]. Çizelge 2.1'de 2008 yılında en çok miktarda hurda ithalatı yapan ülkelerin hurda ithalat miktarlarına yer verilmiştir.

Çizelge 2.1: 2008 yılında en çok hurda ithalatı yapan 10 ülkenin 2008 yılına ait ithalat miktarları [5].

Ülke	Miktar (Bin Ton)
Türkiye	17.415
Güney Kore	7.319
İspanya	6.657
İtalya	5.705
Almanya	5.675
Tayvan	5.539
Belçika	4.830
Hindistan	4.579
Çin	3.590
ABD	3.570

2.1.1 Dünya demir - çelik endüstrisindeki gelişmeler

2008 yılında yaşanan küresel mali kriz, demir - çelik sektörünü de önemli ölçüde etkilemiştir. Krizin yarattığı etki sonucunda, 2009 yılının ilk çeyreğinde dünya ham çeliğinde % 22,8 oranında düşüş yaşanmıştır. Bu oran yılın sonraki aylarında azalarak, son çeyreğe gelindiğinde % 8'e kadar gerilemiştir [6]. Bununla birlikte 2010 yılında dünya çapındaki çelik üretiminin % 9,2 oranında artması beklenmektedir. Benzer şekilde, 2009 yılında gerileyen görünür çelik talebinde de, 2010 yılı için % 15 oranında bir artış gerçekleşmesi beklenmektedir [7]. 2010 Ocak ayında gerçekleşen ham çelik üretiminde, 2009 yılının aynı ayına göre % 25,9 oranında artış gerçekleşmiştir. Bu süre zarfında, Çin Halk Cumhuriyeti dışındaki ülkeler ise ham çelik üretimlerinde % 32,8 oranında artış kaydetmişlerdir [8].

2.1.2 Doğrudan indirgenmiş demir üretimi

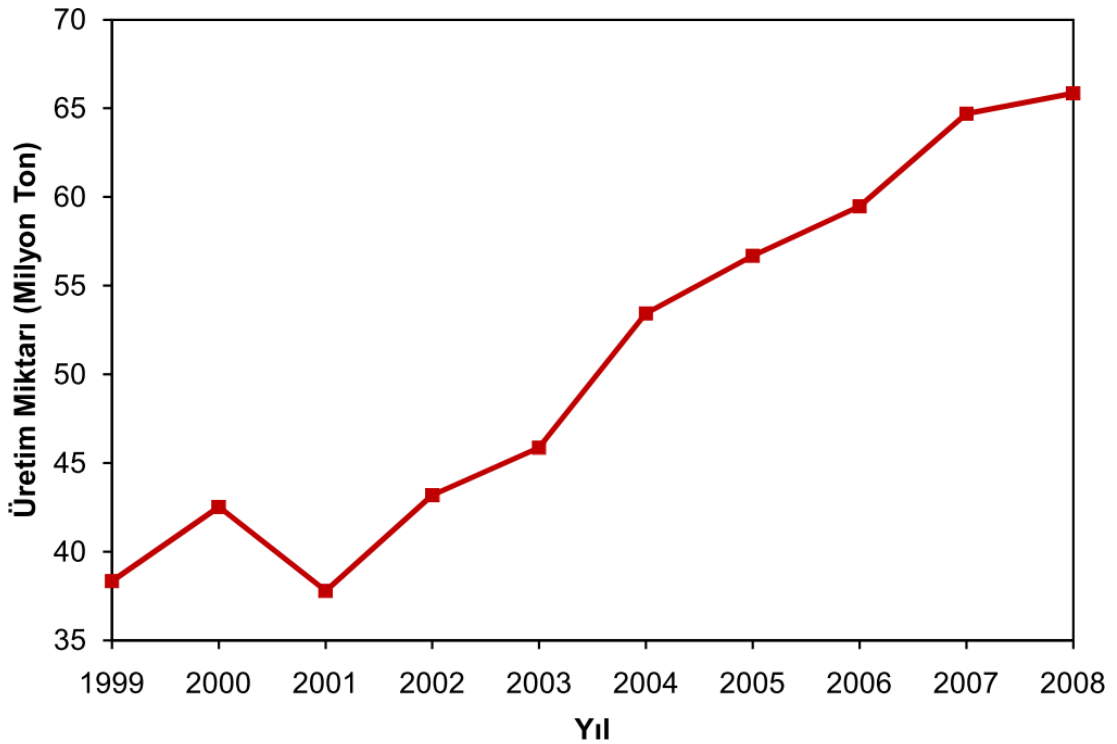
Dünyada doğrudan indirgenmiş demir üreticilerinin başında Hindistan, İran, Venezuela, Meksika ve Rusya gelmektedir [5]. 2008 yılında en çok doğrudan indirgenmiş demir üretimi yapmış ülkelerin üretim miktarları Çizelge 2.2'de yer almaktadır.

Hindistan 2008 yılındaki 20,25 milyon tonluk doğrudan indirgenmiş demir üretimiyle bu alanda belirgin bir şekilde öne çıkmaktadır. Bu durumun başlıca nedeni Hindistan'ın yüksek tenörlü demir cevherlerine sahip olmasına rağmen, bu cevherlerin entegre tesislerde kullanılmasına olanak tanıyacak miktarda koklaşabilen kömür rezervlerine sahip olmamasıdır [9].

Çizelge 2.2: 2008 yılında en çok doğrudan indirgenmiş demir üretimi yapan ülkelerin üretim miktarları [5].

Ülke	Miktar (Bin Ton)
Hindistan	20250
İran	7399
Venezüella	6826
Meksika	6012
Rusya	4560

Dünya doğrudan indirgenmiş demir üretimi 1970 yılından itibaren artmaktadır. Üretilen doğrudan indirgenmiş demirin büyük çoğunluğu EAF'lerde kullanılmaktadır. Doğrudan indirgenmiş demire olan talepteki artış büyük oranda EAF tesisleriyle yapılan üretimin artmasından kaynaklanmaktadır [3]. Şekil 2.1 1999-2008 yılları arasındaki doğrudan indirgenmiş demir üretimini göstermektedir.



Şekil 2.1: Dünya çapında 1999-2008 yılları arasında gerçekleştirilen doğrudan indirgenmiş demir üretimi [5].

2.2 Türkiye Demir - Çelik Üretimi

Türkiye demir - çelik üretiminin önemli bir kısmını EAF tesislerinde gerçekleştiren bir ülkedir. 2008 yılındaki Türkiye demir-çelik üretiminin % 26,2'si entegre tesislerde, % 73,8'i ise elektrik ark fırını tesislerinde gerçekleşmiştir [5]. 2000-2008

yılları arasında entegre tesislerin üretim kapasitesinde % 30, EAF tesislerinin üretim kapasitesinde ise % 91 oranında artış meydana gelmiştir. Aynı dönemde toplam ham çelik üretiminde meydana gelen artışın oranı ise % 87 olmuştur [10]. Üretim kapasitesinin ürünler üzerine dağılımı değerlendirildiğinde, toplam kapasitenin % 70,3'ünü uzun ürünlerin, % 28'ini yassı ürünlerin, % 1,8'ini ise vasıflı çelik ürünlerin oluşturduğu görülmektedir. Geleneksel olarak uzun ürünlerin üretim miktarının altında kalmış olan yassı ürün oranı 2008 yılında gerçekleşen kapasite artırımları ile % 28 değerine yükselebilmektedir [7].

Üretim kapasitesindeki bu durum, ihracat ve ithalat oranlarını da biçimlendirmektedir. Türkiye'nin demir çelik ürünleriyle gerçekleştirdiği toplam ihracatın % 76'sını uzun ürünler, % 14'lük kısmını ise yarı mamuller oluşturmaktadır. Demir çelik sektörüne yönelik ithalatın % 56'sını yassı ürünler oluşturmaktadır. Yarı malul ithalatı ise, hurda ihracatı yapan ülkelerin, ihracat miktarlarını sınırlamaları durumunda meydana gelen hammadde sıkıntısını gidermek amacıyla gerçekleştirilmektedir [10].

2.2.1 Demir - çelik ürünlerinin ihracatı

İnşaat demiri ve profil gibi uzun ürünler 2009 yılındaki demir çelik ürünlerinin ihracatının 5,4 milyar dolarını oluşturmuşlardır. Bu yıldaki ihracatın 1,4 milyar dolarını boru ürünlerden, 989 milyon dolarlık bölümünü inşaat aksamlarından ve 984 milyon dolarlık kısmı ise kütükten kaynaklanmıştır. Türkiye'nin demir çelik ürünleri ihracatı yaptığı başlıca ülkeler Mısır, Birleşik Arap Emirliği, Irak, Cezayir ve Libya olarak sıralanmaktadır [7]. Türkiye, 2008 verilerine göre Avrupa çapında en fazla uzun ürün ihracatı yapan ülke olma özelliğini taşımaktadır. Aynı yılda, bu ürün tipinin ihracatı bazında Dünya çapında ise Çin Halk Cumhuriyeti'nin arkasında ikinci sıradadır [5]. Türkiye'nin uzun ürün ihracatı 2009 yılında, 2008 yılına oranla % 15'lik bir düşüşle 8,6 milyon ton miktarında gerçekleşmiştir. Bu miktarın % 45'i Orta Doğu ülkeleri, % 39'u Afrika ülkeleri, % 5'i Asya ülkeleri ve % 3,6'sı Avrupa Birliği ülkeleri tarafından satın alınmıştır [8]. Çizelge 2.3 2008 yılı verilerine göre dünya çapında en çok uzun ürün ihracatı yapan beş ülkeyi listelemektedir.

Çizelge 2.3: 2008 yılı içinde dünyada en çok uzun ürün ihracatı yapan ilk beş ülkenin 2008 yılı ihracat miktarları [5].

Ülke	Miktar (Bin Ton)
Çin	18.467
Türkiye	12.937
Almanya	7.871
İtalya	6.254
İspanya	5.638

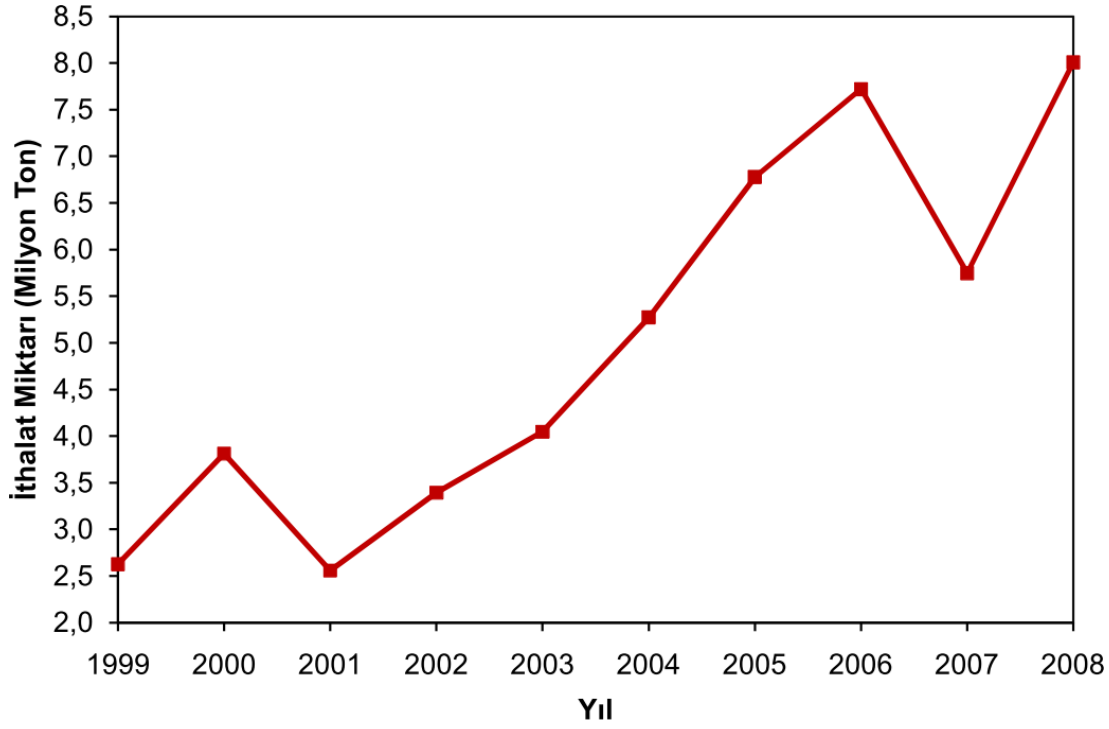
2.2.2 Demir - çelik ürünlerinin ithalatı

Türkiye'de faaliyet gösteren EAF tesislerinde hammadde olarak kullanılan hurdanın % 35'i yerli kaynaklardan satın alınarak, % 65'i ise ithal edilerek elde edilmektedir [7]. Türkiye 2008 yılında hurda ithal eden ülkeler içinde, dünya çapındaki toplam hurda ithalatının % 17'sini gerçekleştirerek başı çekmiştir [5]. Entegre tesislerde girdi olarak kullanılacak demir cevheri ise % 40 oranında yerli kaynaklardan, % 60 oranında yabancı kaynaklardan ithalat yoluyla sağlanmaktadır. İthal edilen diğer başlıca ürünleri kütük, yassı ve uzun ürünler oluşturmaktadır [7]. Çizelge 2.4 2008 yılı içinde en fazla yassı ürün ithalatı yapan ülkelere yer vermektedir.

Çizelge 2.4: 2008 yılında yassı ürün ithalatını en yüksek miktarda gerçekleştiren ilk on ülke ve ithalat miktarları [5].

Ülke	Miktar (Bin Ton)
Güney Kore	16.108
Almanya	14.242
Çin	12.733
İtalya	12.402
Fransa	9.617
Belçika	8.644
Türkiye	8.007
ABD	7.996
İspanya	6.929
Tayland	6.195

Türkiye'nin yassı ürün ithalat miktarı, ilgili yıllarda gerçekleşen kapasite artışına ve üreticilerin performansına göre değişebilmektedir. Şekil 2.2, 1999 ve 2008 yılları arasında yassı ürün ithalatındaki değişimleri göstermektedir.



Şekil 2.2: 1999 - 2008 yılları arasında Türkiye tarafından ithal edilen yassı ürün miktarları [5].

Türk demir çelik endüstrisinin sahip olduğu olumsuzluklar arasında düşük orandaki yarı mamul üretimi, ithalat edilen cevher, kömür ve hurda gibi hammaddelerin fiyatlarında meydana gelen artışlar ve yerli ürünler yerine daha ucuz ama kalitesiz ithat ürünlere olan yönelim sıralanmaktadır [7].

Demir - çelik sektörünün güncel durumunun incelenmesi, sektörün sağlıklı bir biçimde gelişmesi için üretim profilinde ve ithalat alışkanlıkların değişim yapılması gerektiğine işaret etmektedir. Yassı ürün üretiminde kapasite artışının sağlanması için, EAF tesislerinde daha az kalıntılı hammaddelerin kullanılması gerekmektedir. Bununla birlikte, günümüzdeki durumda bile Türkiye'nin gerçekleştirdiği hurda ithalatı dünya ortalamasına göre oldukça yüksek seviyededir. Bu durumda EAF tesislerinde hurdanın yerini alabilecek bir hammaddeye olan ihtiyaç ortaya çıkmaktadır. Doğrudan indirgeme teknolojisi, EAF tesisleri için sağlayacağı hammadde sayesinde, hurda ithalatının azaltılmasına olanak tanıyacaktır. Aynı zamanda, doğrudan indirgenmiş demirin EAF'lerde hammadde olarak kullanılması, yassı ürün üretimine katkıda bulunacak bir durumdur. Ek olarak, her türlü demir çelik tesislerin ortaya çıkan atıkların doğrudan indirgeme tesislerinde geri kazanımı da mümkündür. Diğer üretim tesislerine olan olumlu katkılarının yanı sıra, doğrudan indirgeme teknolojileri başlı başına birer üretim yöntemi olarak da düşünülebilir.

Kimyasal ve fiziksel özellikleri entegre tesislerde gerçekleştirilecek üretim için uygun olmayan demir cevherleri, doğrudan indirgeme tesislerinde işlem görebilmektedirler. Demir çelik sektörünün gerçekleştirmesi gereken büyüme için, EAF tesislerinin yanı sıra, doğrudan indirgeme teknolojisine dayalı tesisler de önemli bir aday durumundadırlar.

3. DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ

Doğrudan indirgeme prosesleri, demir oksitlerin katı halde, hidrokarbon gazları veya karbon içeren malzemeler kullanılarak indirgenmesini içermektedir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan doğrudan indirgenmiş demir, curuf içeren, yüksek metalizasyona sahip bir katıdır [1].

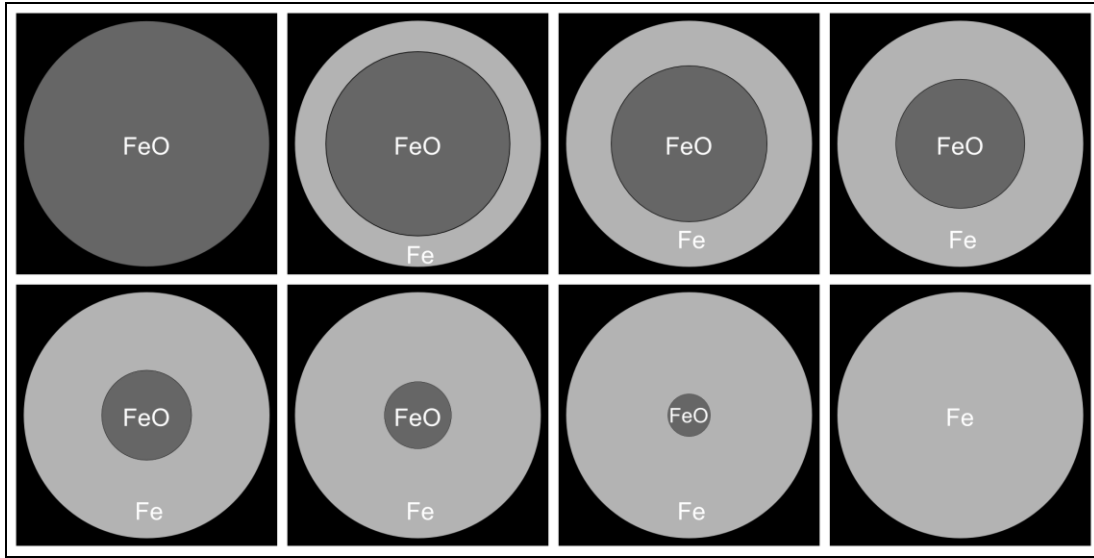
3.1 Demir Oksitlerin İndirgenme Reaksiyonlarına Ait Adımlar

Demir oksitlerin indirgenmesi sırasında gerçekleşen başlıca adımlar şu şekilde sıralanabilir;

1. Ortamda yer alan gaz kütlesinden reaktan gazın kütle transferiyle oksit yüzeyine taşınması,
2. Reaktan gazın oksit için yer alan kanal yapısında ilerleyerek reaksiyon bölgesine difüzyonu,
3. Demir oksidin iç yüzeyinde kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi,
4. Reaksiyon ürünü olarak oluşan gazın kanal yoluyla dıştaki oksit yüzeyine taşınması,
5. Reaksiyon ürünü gazın oksit yüzeyinden kütle transferiyle ortamdaki gaz kütlesine taşınması [4].

2+ değerliğe sahip olan vüstitin (FeO) indirgenme davranışı incelendiğinde, metalik demirin ortaya çıkmasını sağlayan reaksiyonun, birbirini izleyen dört adımda gerçekleştiği görülmüştür. İlk adımda vüstit yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon, yüzeyde yer alan oksijen atomlarını uzaklaştırarak metal iyonları açısından aşırı doymuş bir katı çözelti oluşmasını sağlar. Sonraki adımda vüstit yapısında, yüksek olasılıkla yüzeyde, metal bir çekirdek oluşur. İzleyen adımda aşırı doymuş vüstit içindeki metal iyonları ve elektronlar, yeni oluşmakta olan çekirdeğe taşınırlar. Son adımda metal iyonları ve elektronlar vüstitten metalik faza geçiş

yaparlar [11]. Demir oksitlerin aşamalı indirgenmesinin şematik olarak gösterimine yer veren bir grafik Şekil 3.1'de yer almaktadır.



Şekil 3.1: Demir oksitlerin aşamalı olarak indirgenmesinin şematik gösterimi.

Demir oksit tozlarının, karbon içeren tozlarla indirgenmesi incelendiğinde, iki farklı reaksiyonun mekanizma üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Direkt indirgenme olarak tanımlanan reaksiyon, demir veya karbonun, bu iki katı reaktan arasındaki temas yüzeyine difüzyonuna dayanmaktadır. İndirekt indirgenme olarak bilinen reaksiyon ise gaz fazında CO ve CO₂ dönüşümü sayesinde gerçekleşmektedir [11]. İki katı faz arasında gerçekleşen reaksiyon ancak temas noktalarında mümkündür. Reaksiyon sonucunda katı fazlardan birinin gazlaşması sonucunda katı faz reaksiyonu sonlanır [12].

Demir oksit ve indirgeyicilerin peletlenerek bir araya getirilmesiyle elde edilen yapılar demir oksit - karbon kompozitleri olarak adlandırılmaktadır. Bu kompozitlerde gerçekleşen indirgenme reaksiyonlarının adım adım gerçekleştiği bilinmektedir. İndirgeme reaksiyonu hematitin (Fe₂O₃) sırayla manyetite (Fe₃O₄), vüstitte (FeO) ve metalik demire (Fe) indirgenmesiyle gerçekleşmektedir [13].

3.2 Demir Oksitlerin İndirgenme Sürecinde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Sözü edilen ara ürünleri oluşturan ve demir oksitlerin indirgenmesini sağlayan reaksiyonlar aşağıda yer alan denklemlere uyacak biçimde ilerlemektedir [14, 15]:

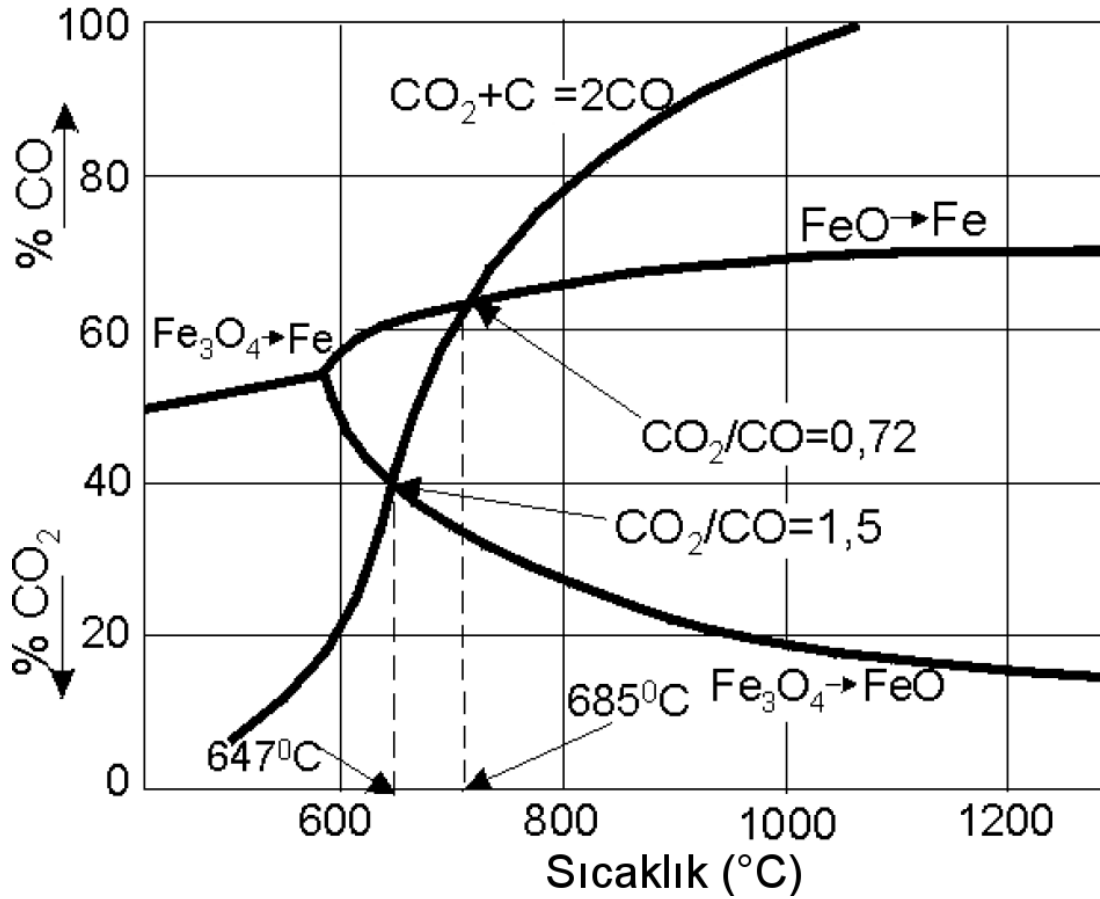




(3.10) karbonun yanma denklemi, (3.11) denklemi ise Boudouard denklemi olarak bilinmektedir. Karbon içeren malzemelerden karbon monoksit (CO) üretimi bu reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmektedir. Boudouard reaksiyonu, endotermik ve yüksek aktivasyon enerjisine sahip bir reaksiyondur. Bu nedenle, söz konusu reaksiyon ancak yüksek sıcaklıklarda kayda değer bir hızla ilerleyebilir [12].

Demir oksitlerin indirgenme reaksiyonlarının serbest enerji değişimi açısından dengede olmalarını sağlayan sıcaklık ve CO/CO₂ ve H₂/H₂O oranlarını ortaya koyan eğrilerin yer aldığı grafik Baur-Glaessner Diyagramı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.2'de Baur-Glaessner Diyagramı, Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş haline, Şekil 3.3'te ise karbon monoksitin ve hidrojenin indirgeyici görevini gördüğü reaksiyonlara yer veren Baur-Glaessner diyagramına yer verilmektedir.

Demir oksitlerin CO ve H₂ (hidrojen) gibi gazlarla indirgenmesi, oksit yüzeyinde heterojen olarak gerçekleşmektedir. Poroz yapıdaki demir oksitlerde, reaksiyonun gerçekleşebileceği yüzey alanı yapıda yer alan kanallarda mevcuttur. Bu durumda, indirgeyici gazlar reaksiyona girmeden önce bu kanallarda yol almalıdırlar. İndirgenme veriminin yüzey alanı, poroziteyle birlikte kanal boyutu ve dağılımı gibi yapısal özelliklerden etkilenmesi de bu durumun bir sonucudur [4].

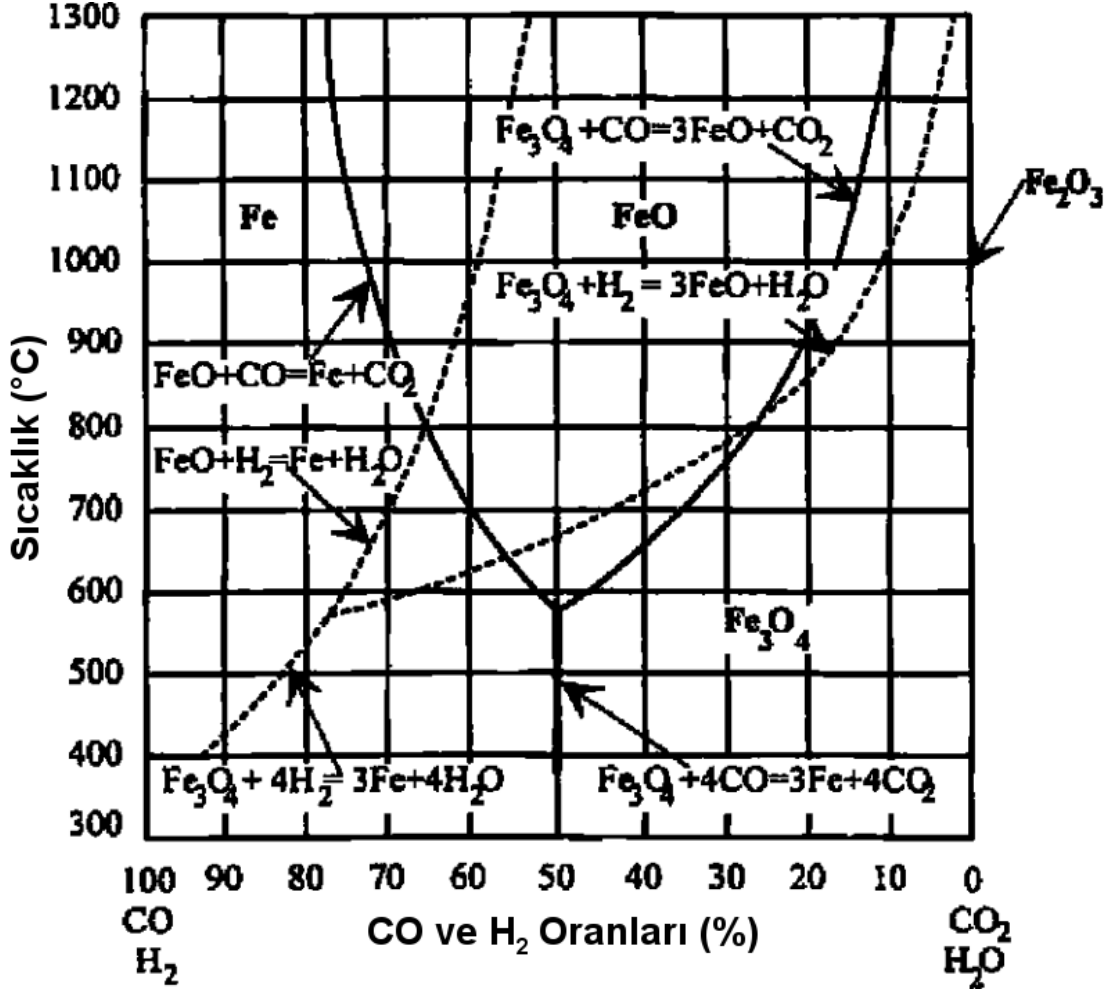


Şekil 3.2: Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş Baur-Glaessner Diyagramı [16].

Hematitin hidrojenle indirgenme mekanizması incelendiğinde, reaksiyonun topokimyasal olarak ilerlediği, kısmen indirgenmiş yapının, çekirdekte yer alan hematitin etrafını saran reaksiyon ürünü katmanlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. 575 °C'nin üstünde vüstitin kararlı bir faz oluşturduğu, yapıda bulunan katmanların sırayla, dıştan içe doğru manyetit, vüstit ve demir olduğu belirlenmiştir [17].

Hematitin hidrojenle indirgenmesi üç farklı rejime sınıflandırabilmektedir. İlk rejimde yapının içinde indirgenme gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, küçük tane boyutu olması ve indirgeme sıcaklığının düşük olması durumlarında öne çıkar. İndirgenme hızı tane boyutundan bağımsızdır ve indirgeme sonunda birörnek bileşim yapısı elde edilir. İkinci rejimde indirgenmiş demir tabakasına gaz difüzyonu etkindir. Bu adım tane boyutunun büyük olması ve indirgenme sıcaklığının yüksek olması durumunda hız sınırlayıcı durumdadır. Reaksiyon hızı difüzyon tarafından belirlenir. İçteki çekirdeğin çapının azalmasıyla, azalan difüzyon hızına bağlı olarak reaksiyon hızı da azalır. Topokimyasal modele uygun olarak reaksiyona girmiş ve

girmemiş kısımları ayıran bir ara yüz mevcuttur. Üçüncü rejim karışık kontrollü bir adımdır ve diğer iki rejimin arasındaki geçiş sürecidir. Bu rejimde indirgenme hızı parçacık boyutuna ters orantılıdır [17].



Şekil 3.3: CO/CO₂ ve H₂/H₂O atmosferleri için Baur-Glaessner diyagramı [18].

1000 °C sıcaklığın üstünde baskın reaksiyonlar, demir içeren fazların gazlarla indirgenme reaksiyonlarıdır. 1000 °C'nin üstünde CO₂ (karbon dioksit) ve H₂O (su buharı), CO ve H₂ üretilmesini sağlayan reaksiyonlara girerek ortamdaki gazın indirgeyici potansiyelinin artmasına yol açarlar. 1200 °C'nin üstünde metalik demir ortamda bulunan karbonu absorplar ve oluşan faz demirin ergime sıcaklığının altında sıvı hale geçebilir. Bu durumda 1200 °C sıcaklığı doğrudan indirgeme ve doğrudan izabe prosesleri arasındaki belirleyici parametreyi oluşturmaktadır. Pratikte ise doğrudan izabe prosesleri 1300 °C sıcaklığının üzerinde yürütülmeleriyle karbonun daha hızlı absorpsiyonu sağlanır [19].

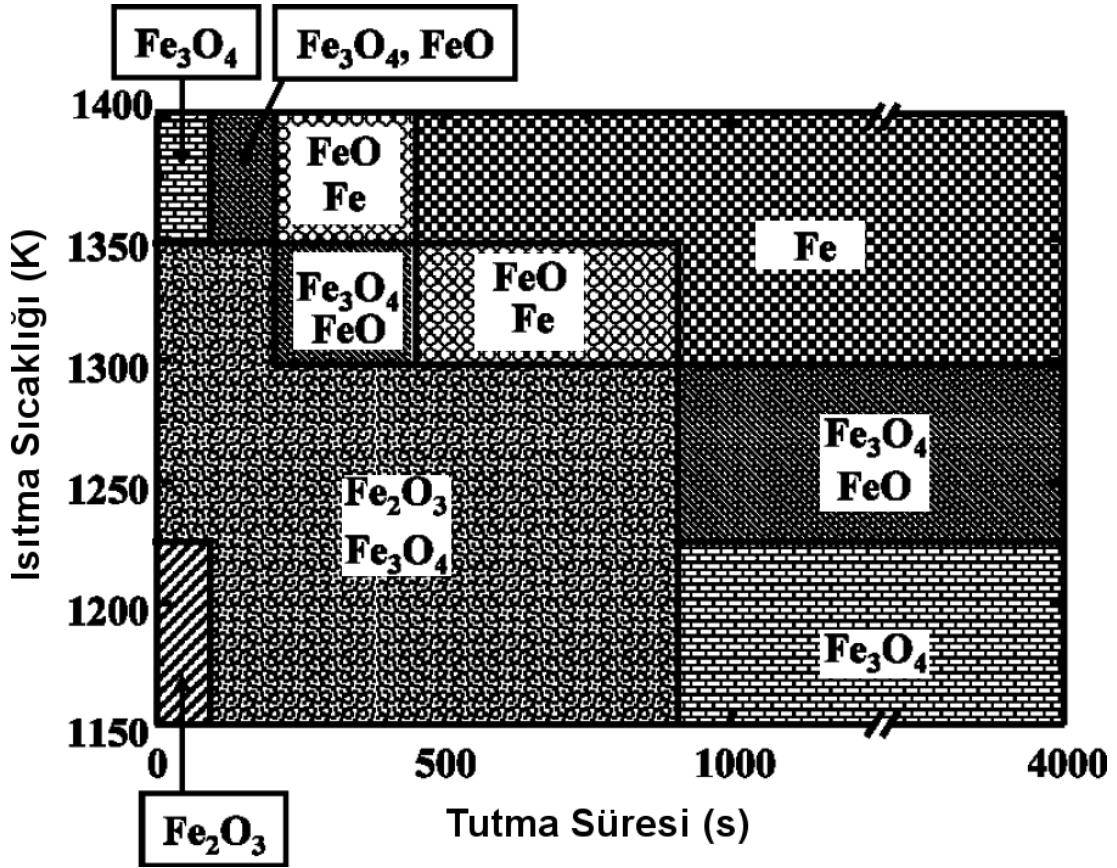
3.3 Demir Oksitlerin Doğrudan İndirgenmeleriyle İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Demir oksitlerin doğrudan indirgenmelerini içeren deneysel çalışmalar, demir oksitlerin, farklı deneysel düzeneklerde, gaz ve katı halde indirgeyicilerle girdikleri reaksiyonların, reaksiyon parametrelerinden ne ölçüde etkilendiğini belirleyerek, nihai ürünün ile işlem koşulları arasında bir ilişki ortaya koymayı amaçlamaktadırlar. Literatürde yer alan çalışmaların incelenmesi ve derlenmesi, doğrudan indirgenme proseslerinin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunacaktır.

Donskoi vd. tarafından yapılan çalışma, hematit tozların farklı türlerde karbon içeren maddelerle bir araya getirilmesiyle oluşmuş kompozit peletlerin izotermal olmayan şartlarda, asimetrik ısıtma altında indirgenmesini incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan indirgeyicideki uçucu madde oranının oluşan ürün üzerinde önemli ölçüde etkili olduğu belirlenmiştir. Peletlerde yer alan indirgeyicilerin aynı karbon miktarına sahip olmalarına rağmen, daha yüksek oranda uçucu madde içeren indirgeyicilerle yapılan deneylerde daha yüksek metalizasyon değerlerine ulaşılmıştır. Ek olarak, peletlerin üst ve alt kısımlarında meydana gelen indirgenme dereceleri arasında belirgin farklar gözlemlenmiştir [20].

Yang vd. (2007) tarafından yürütülen çalışma, hematit-karbon kompozit peletlerinin izotermal koşullarda indirgenmesinin, sıcaklık, gaz akış debisi ve grafit tane boyutu parametrelerinden ne ölçüde etkilendiğini tespit etmeyi amaçlamıştır. Çalışma bünyesinde uygulanan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ışığında indirgemenin ilk aşamasında direkt indirgemenin baskın olduğu, yüksek sıcaklıklarda ve CO kısmi basıncı belli bir değeri aştıktan sonra indirekt indirgeme ve karbon gazlaşma reaksiyonun gerçekleşmeye başladığı sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda indirgenme hızının, gaz akış debisinin ortalama bir değerde olduğu durumda en yüksek olduğu, grafit tane boyutunun azaltılmasının da karbon gazlaşma reaksiyonunu teşvik ederek indirgenme hızını artırdığı belirlenmiştir. Çalışma bünyesinde indirgenmiş peletlere uygulanan SEM (Scanning Electron Microscope) analizi sonucunda grafit tanelerinin belli bir süre sonra indirgeme ürünleriyle çevrelendiği gözlenmiş, bu aşamada temas olanağını yitiren grafit taneleri nedeniyle direkt indirgenmenin reaksiyon üzerindeki etkisinin kaybedeceği yorumu yapılmıştır [21]. Şekil 3.4, sözü geçen çalışma bünyesinde hazırlanan, faz gelişiminin, reaksiyon

sıcaklığından ve işlem süresinden nasıl etkilendiğini gösteren grafiğe yer vermektedir.



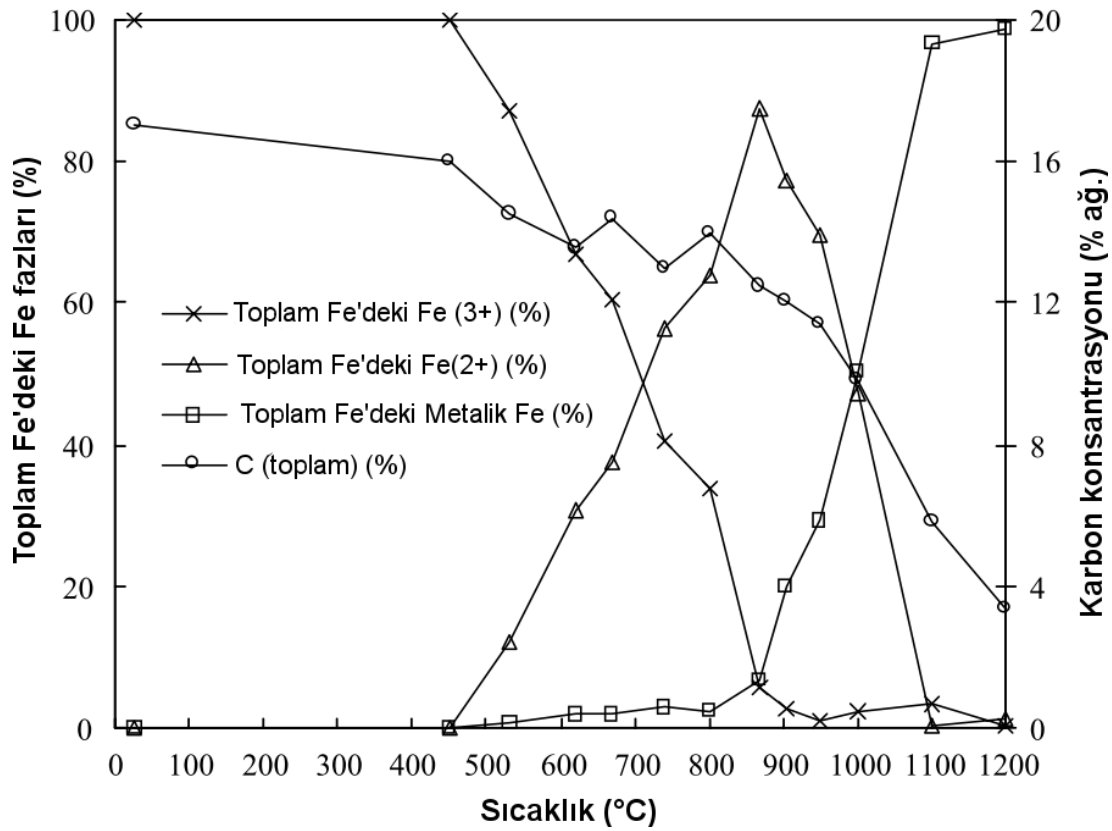
Şekil 3.4: Yang vd. (2007) tarafından hazırlanan, indirgeme ürünleri, ısıtma sıcaklığı ve ürünlerin reaksiyon ortamından tutulma süresi arasındaki ilişkiyi betimleyen grafik [21].

Park vd. (2002) tarafından gerçekleştirilen çalışma yağlı hadde tufalinin, doğrudan indirgemeyle geri kazanımını içermektedir. Çalışma, yağlı hadde tufalinde bulunan yağın, indirgeme reaksiyonunda yer aldığını ve tek başına, hematit ve manyetit fazlarının vüstitte indirgenmesini sağlayabileceğini ortaya koymuştur. İndirgeyici olarak eklenen kok tozu miktarının ve reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla metalizasyon oranının arttığı belirlenmiştir. Ek olarak, yüksek fırın curufunun indirgeyici olarak reaksiyonda yer almasının da metalizasyon oranı üzerinde olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir [22].

Liu vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada kömür ve demir cevheri karışımlarıyla gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen ürünler incelenmiştir. Uygulan X-ışını difraksiyonu (XRD) analizlerinden yola çıkılarak, demir oksitlerin adım adım gerçekleşen indirgenme reaksiyonunu doğrulayacak şekilde, Fe^{3+} , Fe^{2+} ve Fe

fazlarının oranları ortaya konulmuştur. Çalışma bünyesinde 1200 °C sıcaklığında Fe_2O_3 fazının % 98,7'si metalik demire indirgenmiştir. Fe_2O_3 'ün Fe_3O_4 'e indirgendiği sıcaklık aralığının 500 °C - 670 °C, Fe_3O_4 'ün FeO 'ya indirgendiği sıcaklık aralığının 740 °C - 840 °C, FeO 'nun Fe 'ye indirgendiği sıcaklık aralığının ise 870 °C - 1200 °C olduğu belirlenmiştir [23]. Şekil 3.5'te ilgili çalışma bünyesinde, farklı sıcaklıklarda belirlenen demir oksit, metalik demir ve karbon oranları gösterilmiştir.

Strezov (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, farklı oranlarda talaş biçimdeki biyokütle ile indirgenen demir cevherinden elde edilen numuneler incelenmiştir. Ağırlıkça % 10 oranında talaş kullanımında demir cevherinin manyetit ve vüstit fazlarına indirgenebileceği gözlenmiştir. % 20 oranında talaş eklentisiyle çoğunlukla vüstitte, % 30 oranındaki talaş eklentisiyle ile çoğunlukla metalik demire indirgenmenin gerçekleşeceği belirlenmiştir [24].



Şekil 3.5: Liu vd. (2004) tarafından sunulan, demir fazlarının ve karbonun farklı sıcaklıklardaki miktarlarını gösteren grafik [23].

Coetsee vd. (2002) tarafından hayata geçirilen çalışma manyetit-kömür peletlerinin indirgenmesine yönelik modelleme uygulamasının yanı sıra farklı indirgeyicilerle gerçekleştiren deneysel çalışmaları içermektedir. Çalışma kapsamında pelet

boyutunun indirgeme hızı üzerinde fazla etkili olmadığı, fırın sıcaklığının ise belirgin biçimde etkili olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, indirgeyicilerde bulunan uçucu maddelerin yüksek oranda indirgenmeye katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu tür bir reaksiyonda kullanılacak olan indirgeyicinin seçiminde kimyasal bileşimin yanı sıra, reaktivitesinin de göz önüne alınması gerektiği yorumu yapılmıştır [25].

4. DOĞRUDAN İNDİRGEME TEKNOLOJİLERİ

Doğrudan indirgeme teknolojileri, demirli hammaddelerin ve demir-çelik atıklarının doğrudan indirgeme reaksiyonlarıyla yüksek metalizasyona sahip ürünler haline getirilmesini sağlayan endüstriyel uygulamalardır. Doğrudan indirgemeyle yapılan demir-çelik üretimi, entegre tesislerin ve EAF tesislerinin taleplerine yönelik faaliyet gösterebilecekleri gibi, bu iki üretim yöntemin dışında bir nihai mamul üretimini sağlama olanağına sahiptir. Doğrudan indirgeme prosesleri, belirli bir ticari uygulanabilirliğe sahip olmalarından dolayı, alternatif demir üretim yöntemleri arasında en gelişmiş olanlardan biri olarak değerlendirilebilir. Farklı prosesler sonucunda üretilen doğrudan indirgenmiş demire olan talep, özellikle EAF tesislerinde yapılan çelik üretimindeki artışa paralel olarak artış göstermiştir [1].

4.1 Doğrudan İndirgenmiş Demire Olan Talepteki Artışın Nedenleri

Dünya çapındaki doğrudan indirgenmiş demir üretimi 1970'ten itibaren sürekli artmıştır. Çin Halk Cumhuriyeti dışında, 1994-2010 yılları arasında yapımına başlanan demir-çelik tesislerinin % 50'den fazlasının doğrudan indirgeme tabanlı olması beklenmektedir [3].

Doğrudan indirgenmiş demire olan talepte artış, önemli ölçüde EAF tesislerinin sayısındaki artıştan kaynaklanmaktadır. 2000'den 2007'ye kadar EAF çelik üretimi 143 milyon ton artmıştır. Çin Halk Cumhuriyeti dışında çelik üretimindeki büyümenin % 60'ı EAF tesisleriyle gerçekleşmiştir. EAF tesislerinin sayısında gözlenen bu artışın sebebi, bu tesislerin yatırım ve işletme maliyetlerde entegre tesislere karşı olan avantajıdır. Bu artış dolayısıyla EAF tesislerinde şarj malzemesi olarak kullanılan hurdaya, doğrudan indirgenmiş demire ve pik demire olan talep de artmıştır [3].

EAF tesislerinin gereksinim duyduğu hammaddeler arasında doğrudan indirgenmiş demir, bulunabilirlik açısından pik demirin ve hurdanın yanında öne çıkmaktadır. Hurdanın tedariki düşünüldüğünde, hurda üretilen bir malzeme olmadığı için talebe

uyum sağlamak için gerçekleştirilebilecek artışın kısıtlı olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Tesislerde yan ürün olarak oluşan hurda, ilgili süre zarfında gerçekleşen üretim miktarlarına bağlıdır. Kullanım ömrünü doldurmuş olan hurda miktarı da önceki yıllarda üretilmiş çelik miktarını tarafından belirlenmektedir. Bunun yanı sıra, düşük kalıntılı mamuller üretmek isteyen EAF tesisleri için, hurda bileşiminde yer alabilecek metalik kalıntılar önemli bir olumsuzluk teşkil etmektedir. PİK demir ve doğrudan indirgenmiş demir, EAF tesislerinde bu tür düşük kalıntılı ürünlerin üretilmesi için hurdayla birlikte veya hurda yerine kullanılabilecek uygun hammadde olma özelliğini taşımaktadırlar. Ancak, pİK demir, belli tesisler tarafından üretilen ticari bir mamul olmasına rağmen, bu üretimi yapan tesislerin sıcak metali pİK demir haline getirmektense, çelik üretimi yapmayı tercih edebilecekleri göz önünde bulundurulmalıdır [3].

EAF tesislerinde doğrudan indirgenmiş demir dışında kullanılabilecek hammaddelerdeki kısıtlamalar göz önünde bulundurulduğunda, doğrudan indirgenmiş demirin sahip olduğu avantajlarla öne çıkması beklenmektedir. Beklendiği gibi 2000-2007 yılları arasında EAF tesislerinde doğrudan indirgenmiş demir kullanımı 22 Milyon Ton artmıştır. Doğrudan indirgenmiş demir fiyatları da, düşük kalıntı ve yüksek metalizasyona sahip 1. kalite hurda ve pİK demir fiyatlarına yakın seviyelerde seyretmiştir [3].

Demir - çelik endüstrisinin büyümesinde, entegre tesislere alternatif olabilecek teknolojiler aranmasının bir nedeni de azalan kaynakların üretim üzerinde yaratabileceği olumsuz etkiyi gidermektir. Metalurjik kalitede kokaşabilen koka ait rezervlerin tükenmesi ve sonuç olarak kok fiyatlarının artması alternatif üretim yöntemlerin arayışının temelini oluşturmaktadır. Bu durumda kok dışındaki indirgeyicilerle gerçekleştirilecek indirgeme ve izabe prosesleri önem kazanmaktadır [1].

4.2 Doğrudan İndirgenmiş Demirin Kullanım Alanları

Doğrudan indirgenmiş demir elektrik ark fırınlarının yanı sıra dökümhane fırınlarında, bazik oksijen fırınlarında ve yüksek fırınlarda şarj malzemesi olarak kullanılabilir [1].

4.2.1 Doğrudan indirgenmiş demirin elektrik ark fırınlarında kullanımı

Doğrudan indirgenmiş demir, elektrik ark fırınlarında ergitilecek ve sıvı çelik haline dönüştürülecek demirli hammadde şarjı olarak kullanılmaktadır. Elektrik ark fırının başlıca şarj malzemesi olan hurda yerine doğrudan indirgenmiş demir kullanılmasının bir takım avantajları vardır. Öncelikle, doğrudan indirgenmiş demirin sağladığı birörnek kimyasal bileşim ve düşük metalik kalıntılar önemli bir avantaj teşkil etmektedir. Hurdanın aksine, doğrudan indirgenmiş demir, fırın çatısında bulunan bir açıklıktan şarj edilebilmektedir. Bu durumda yeni şarj esnasında fırın gücünün kapatılmasına ve çatının açılmasına gerek olmamaktadır. Bu özellik, arkın daha kararlı olmasını ve şarja uygulanan ortalama gücün artmasını sağlamaktadır. EAF'ye şarj edilen doğrudan indirgenmiş demir, hurdanın tersine, ön hazırlık gerektirmeksizin birörnek bir şekilde ergimektedir. Doğrudan indirgenmiş demirin sahip olduğu düzgün boyutlar, şarjın kolayca fırın içine yerleştirilebilmesini ve elektrot kırılmasına yol açabilecek göçük meydana gelmesinin engellenmesini sağlamaktadır. Doğrudan indirgenmiş demir, hurdadan daha yoğun olduğu için, daha az sayıda şarj işlemiyle fırına beslenebilmektedir. Şarj işlemi, fırının asıl çalışma süresinden çaldığı için, bu işlemin süresinin kısalması, verimlilik üzerine olumlu etkisi olacaktır. Doğrudan indirgenmiş demir kullanımının yarattığı bir diğer avantaj, yarattığı çelik kalitesi ve bileşimi üzerinde daha etkin bir kontrol olanağıdır. Fırına şarj edilen doğrudan indirgenmiş demir - hurda oranının artırılması, üretilen çeliğin niteliğinin daha net olarak belirlenebilmesi anlamına gelecektir. EAF'lerde doğrudan indirgenmiş demir kullanımı aynı zamanda köpüklü curuf oluşumunu teşvik ederek, ark radyasyonun yarattığı olumsuz etkiyi azaltabilmektedir [1].

EAF'lerde doğrudan indirgenmiş demir kullanımının yarattığı bu avantajların yanı sıra, şarjdaki hurda oranının önemli ölçüde azaltılmasının bir takım olumsuz sonuçları da mevcuttur. Öncelikle, doğrudan indirgenmiş demirin ergitilmesi için daha fazla enerji gerekmekte, bu enerjinin sağlanması daha fazla güç ve elektrot tüketimine yol açmaktadır. Bu durum aynı zamanda döküm alımları arasındaki süreyi de artırmaktadır. Ek olarak, ilk çalışma anında, şarjda hurda olmaması durumunda ve curufun oluşmamış olduğu anda, doğrudan indirgenmiş demirden oluşan şarj, fırın duvarı ve tavanının elektrik arkının yarattığı radyasyondan korunmasını sağlayamamaktadır [26].

4.2.2 Doğrudan indirgenmiş demirin yüksek fırınlarda kullanımı

Doğrudan indirgenmiş demir, üretimi artırmak, talep tedarikini sağlamak ve kok fırınında sorun yaşanması durumunda üretim kaybının telafi edilmesini sağlamak amacıyla yüksek fırınlarda kullanılabilir. Yüksek fırında kullanılan kokun büyük kısmı izabe işleminde harcandığı için, yüksek fırına doğrudan indirgenmiş demir şarj edilmesi durumunda kok çoğunlukla ergitme işleminde tüketilecek ve üretilen birim çeliğin maliyeti azalacaktır [1].

Bununla birlikte, Kaushik ve Fruehan (2006) tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışma, yüksek fırına şarj edilen sıcak briketlenmiş demir ve doğrudan indirgenmiş demirde oksitlenme gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. Çalışma bünyesinde, daha yüksek poroziteye sahip olan doğrudan indirgenmiş demir malzemedede daha fazla oksitlenme gerçekleştiği, sıcak briketlenmiş demirin ise yüksek yoğunluğu sayesinde daha az etkilendiği belirlenmiştir [27].

Yine Kaushik ve Fruehan (2006) tarafından hayata geçirilen modelleme çalışması doğrudan indirgenmiş demirde % 8'e oksitlenme gerçekleşebileceğini ortaya koymuştur. Doğrudan indirgenmiş demir numunelerine uygulanan mikroyapı analizi, numunelerin dış yüzeyinde oksitlenme gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Sıcak briketlenmiş demir numunelerinin ise yüksek fırın gazı ortamında oksitlenmediği belirlenmiştir. Oksitlenme düşük oranda gerçekleştiği için kok tüketim oranının üzerinde önemli ölçüde olumsuzluk yaratmayacağı yorumu yapılmıştır [28].

4.2.3 Doğrudan indirgenmiş demirin demir döküm tesislerinde kullanımı

Doğrudan indirgenmiş demir, demir dökümü yapan tesislerde, yeni demir şarjı olarak kullanım alanı bulmaktadır. Bu kullanım alanını ortaya çıkaran faydaların başında doğrudan indirgenmiş demirin hurdaya göre daha kararlı piyasa yapısı olması gelmektedir. Bir diğer fayda, doğrudan indirgenmiş demirin sürekli şarj gerektiren işlemlere daha kolay uyum sağlayabilen nitelikte olmasıdır. Doğrudan indirgenmiş demir kullanımı ve uygun curuf oluşturulmasıyla daha gelişmiş fosfor ve kükürt giderme sağlanabilmektedir. Hurdanın aksine az miktarda safsızlık bulunduran doğrudan indirgenmiş demir bazı üretim prosesleri için daha uygun bir şarj malzemesidir. Örneğin gri dökme demir, küresel grafitli dökme demir ve sünek dökme demir üretilirken sağlanması gereken düşük safsızlıklar ancak doğrudan indirgenmiş demir sayesinde elde edilebilir [1].

Doğrudan indirgenmiş demirin, demir döküm proseslerinde hammadde olarak kullanılmasının sağladığı avantajlara rağmen, bu uygulama yaygınlaşmamıştır. Bu durum öncelikle, doğrudan indirgenmiş demirin kayda değer oranda gang ve demir oksit içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu özellik, ergitme verimini azaltmakta, proses için gereken enerjiyi ve süreyi artırmaktadır. Benzer şekilde, doğrudan indirgenmiş demirin yapısında bulunan oksijenin, yine yapıda bulunabilecek olan karbon ile girdiği reaksiyonlar banyodaki curufta köpük oluşumuna neden olmaktadır. Elektrik ark fırınında avantaj sağlayan köpüklü curuf, endüksiyon, kupol ve reverber fırınlarında sorunlara yol açmaktadır. Ek olarak, doğrudan indirgenmiş demirin sahip olduğu poroz yapı nedeniyle, yapıda yer alan metalik demir oksitlenebilmekte ve curufa geçerek kaybolabilmektedir [1].

4.2.4 Doğrudan indirgenmiş demirin elektrik ark fırınlarında, döküm kupollarında ve bazik oksijen fırınlarında soğutucu olarak kullanımı

Doğrudan indirgenmiş demir, elektrik ark fırınlarında, döküm kupollarında ve bazik oksijen fırınlarında üretim prosesinin gereği olarak gerçekleşen ekzotermik reaksiyonların yarattığı sıcaklık artışını dengelemek amacıyla soğutucu olarak şarj edilebilir. Bu proseslerin gerektirdiği kimyasal bileşim, tane boyutu dağılımı ve yoğunluk özelliklerine sahip olacak şekilde üretilen doğrudan indirgenmiş demir, proseslerde olumsuz etki yaratmadan soğutma işlevini gerçekleştirebilir [1].

Pastucha vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada sıcak briketlenmiş demirin bazik oksijen fırınına şarj edilmesinin yarattığı soğutucu etkinin hurdayla aynı olduğu görülmüştür. Hurda yerine sıcak briketlenmiş demir kullanılması durumunda nihai üründe safsızlıkların azalacağı belirlenmiştir. Sıcak briketlenmiş demir şarjının proses parametrelerine etkisi düşük düzeyde kalmışken, kükürt ve fosfor giderme uygulamalarına olumlu katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır [29].

4.3 Doğrudan İndirgeme Ürünleri

Demirli hammaddelerin doğrudan indirgenmesiyle elde edilen yüksek metalizasyona sahip ürünler, indirgeme sonrası uygulanan işlemler sayesinde farklı özellikler kazanabilmektedirler. Doğrudan indirgenmiş demirin bazı fiziksel özelliklerine Çizelge 4.1'de yer verilmektedir. Doğrudan indirgeme sonrasında elde edilen ürünün soğutulmasıyla oluşan malzeme doğrudan indirgenmiş demir adını alırken, ürün

sıcaklığını kaybetmeden briketleme işlemi uygulanmasıyla sıcak briketlenmiş demir elde edilebilir. Doğrudan indirgeme sonucunda elde edilen küçük tane boyutlu tozların bağlayıcı kullanılarak briketlenmesiyle elde edilen mamul ise soğuk briketlenmiş demir olarak tanımlanır [30].

Çizelge 4.1: Doğrudan indirgenmiş demire ait bazı özellikler [1].

Özellik	Değer
Yoğunluk	1,5 - 4,0 g/cm ³
Yığın Yoğunluğu	1,5 - 1,9 ton/m ³
Yüzey Alanı	0,5 - 4,0 m ² /g
Basma Mukavemeti	50 - 110 kg/cm ²
Metalizasyon Oranı	% 90 - 95 (ortalama % 91 - 93)
% Metalik Demir	~ % 85

4.3.1 Doğrudan indirgenmiş demir

Doğrudan indirgeme prosesi sonucunda elde edilen her türlü ürün doğrudan indirgenmiş demir olarak tanımlanır. Bu bağlamda, doğrudan indirgenmiş demir tanımı, ürünün indirgeme sonrasında ek bir işleme tabi tutulmadığını belirtmektedir. Doğrudan indirgenmiş demir, genelde üretildiği yere yakın olan elektrik ark fırınlarında ve ergitme kapasitesine sahip tesislerde tüketilir [1, 3]. Ürünün soğutulmasıyla elde edilen malzeme soğuk doğrudan indirgenmiş demir olarak isimlendirilir. Eğer indirgeme işleminin yapıldığı yere yakın bir tesiste proses devam edecekse, ürün soğutulmaz ve taşıma konteynerlerine alınır [31].

4.3.2 Sıcak briketlenmiş demir

Sıcak briketlenmiş demir terimi, doğrudan indirgenmiş demirin soğumadan önce mekanik olarak sıkıştırılıp, doğrudan indirgenmiş demire göre daha yoğun briketler haline getirilmesiyle elde edilen ürünü betimlemektedir [32]. Doğrudan indirgenmiş demir, sahip olduğu yüksek yüzey alanı nedeniyle kolayca oksitlenebilmekte ve suyla reaksiyona girebilmektedir. Bu durumda doğrudan indirgenmiş demirin pasifleştirilmesi için sıcak briketleme işlemi uygulanmaktadır [33]. Sıcak briketleme işlemi 650 °C sıcaklığının üstünde uygulanan mekanik sıkıştırma ile malzemenin 5 g/cm³ görünür yoğunluğuna ulaşmasını içermektedir [1]. Sıcak briketleme işlemi, malzemenin depolama esnasında metalizasyonunu kaybetmesini engeller, yüksek yoğunluğa ve düşük nem doygunluğuna ulaşmasını sağlar. Bu sayede sıcak

briktlenmiş demir, hurda gibi muamele görebilir, ergitme işlemi öncesinde etkin bir şekilde ön ısıtma uygulanmasını sağlayabilir [33].

4.3.3 Soğuk briktlenmiş demir

Soğuk briktlenmiş demir, doğrudan indirgenme prosesleri sonucunda ortaya çıkan, tesis için uygun olmayan derecede küçük tane boyutuna sahip tozların bağlayıcı ve curuflaştırıcı eklentisiyle oluşturulan briktlerdir [30]. Entegre tesislerde üretim prosesi sonucunda oluşan tozlar da soğuk briktlenmiş demir haline getirilerek daha sonra tüketilmek üzere depolanabilir [1].

4.3.4 Doğrudan İndirgeme Teknolojileri

Doğrudan indirgeme prosesleri, indirgeme işleminden kullanılan indirgeyici türüne göre sınıflandırılabilir. Ek olarak, doğrudan indirgeme teknolojileri, ergime olmaksızın katı halde indirgemeyi sağlayan teknolojiler olmalarına rağmen, bu işlemi yapan tesislere ergitme kapasitesine sahip birimler eklenmesiyle, ergimiş metal üretimi gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda, gaz ve katı indirgeyici kullanan prosesler ile doğrudan indirgeme ve doğrudan indirgeme izabesi gerçekleştiren teknolojiler arasında bir ayrım yapılabilmektedir. Doğrudan indirgenme teknolojilerinden, farklı prosesleri özetleyecek şekilde seçilen bazılarına ait özellikler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

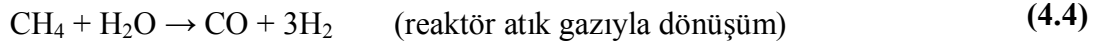
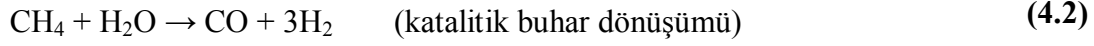
4.3.5 Gaz tabanlı doğrudan indirgeme prosesleri

Gaz tabanlı doğrudan indirgeme prosesleri için tercih edilen tesisler, gazlarla, katı fazdaki şarjın ters akımda hareket etmesinden sağlanan yüksek reaksiyon verimine imkan veren şaft fırını ve akışkan yataklı fırını teknolojisine dayanan reaktörlere öncelik tanımışlardır. Bu proseslerde, indirgeyici gaz karışımı, doğal gazın kısmi oksitlenme reaksiyonuyla ya da doğal gazın su buharıyla veya atık gazlarla girdiği reaksiyonla üretilebilmektedir [34].

Tek adımlı proseslerde gazlaşma ve indirgeme işlemleri aynı reaktörde gerçekleşmektedir. (4.1)'de kısmi oksitlenme yoluyla gerçekleşen gazlaşma reaksiyonu yer almaktadır [34].

İki adımlı proseslerde ise indirgeyici gaz, harici bir reaktörde, katalitik buhar dönüşüm reaksiyonuyla veya kısmi oksitlenmeyle üretilebilmektedir. Katalik buhar

dönüşüm reaksiyonunda, doğal gaz, katalizör yardımıyla, su buharı veya indirgeme reaktörünün atık gazı varlığında dönüştürülebilmektedir. (4.2) katalitik buhar dönüşümüne, (4.3) ve (4.4) ise atık gazla gerçekleşen dönüşümlere örnek vermektedir [34].



4.3.5.1 MIDREX prosesi

MIDREX prosesi, indirgenmenin gerçekleştiği şaft reaktörü, doğal gazın CO ve H₂'ye dönüştürüldüğü gaz dönüştürücü ve soğutucu gaz sistemlerini içermektedir. Sistem atmosferik basınç altında çalışmaktadır. Sisteme beslenen doğal gaz 400 °C'ye ısıtıldıktan sonra gaz dönüştürücüye alınır. İndirgeme sonucunda ortaya çıkan atık gazın reaksiyonu ile dönüştürülen CO ve H₂ gazları, şaft reaktörünün tabanında yer alan indirgeme bölgesine gönderilir. Demir cevheri şaft reaktörünün üst kısmından beslendikten sonra, şaft reaktörü içinde yükselmekte olan indirgeyici gaza ters akımlı olarak reaktörün alt bölgesine düşerken indirgenir. Şaft reaktörünün altında yer alan soğutma bölgesinde soğutulan doğrudan indirgenmiş demir, alt kısımdan dışarı alınır [34]. Gaz dönüştürücü sistem MIDREX tescilli katalizörü kullanılmaktadır. Proseste kullanılan şaft fırını, sıcak doğrudan indirgenmiş demir deşarjı ve sıcak briketlenmiş demir üretimi için sıcak malzemeye dayanacak şekilde modifiye edilebilir. MIDREX tarafından geliştirilmiş olan HOTLINK prosesi, şaft fırınında üretilen doğrudan indirgenmiş demirin soğutulmadan EAF'ye taşınmasını sağlayan bir altyapı sunmaktadır. MIDREX prosesi, dünya çapında ticari uygulanabilirliği kanıtlanmış, hammadde esnekliğine ve gelişmiş gaz dönüştürme bileşenine sahip bir prosestir [35]. Şekil 4.1 MIDREX prosesinin akış şemasına yer vermektedir.

4.3.5.2 HYL III prosesi

Hareketli yatağa sahip şaft fırınına dayalı bir proses olan HYL III prosesinin diğer bileşenleri gaz dönüştürücü ve indirgeme gazı ısıtıcısıdır. HYL III prosesi, MIDREX prosesinin aksine, yüksek basınç altında çalışmaktadır. Proseste, şaft fırınının üst kısmından şarj edilen demir cevheri indirgeyici gaza ters akımlı olarak fırının alt kısmına yol alırken indirgenir. Elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, reaktörün alt kısmında 50 °C sıcaklığına soğutulduktan sonra alt kısımdan dışarı alınır. Proseste kullanılan indirgeyici gazın üretiminde su buharı kullanılmaktadır [34].

Çizelge 4.2: Bazı doğrudan indirgeme teknolojilerinin özellikleri [1, 14, 19].

İndirgeme Türü	Reaktör	Ticari Uygulama	Şarj	Nihai Ürün
Gaz Tabanlı	Şaft Fırını	MIDREX	Cevher, Pelet	DİD ¹ , SBD ² , SHÇ ^{3,*} , DİD
		HYL III	Cevher, Pelet	
	Akışkan Yataklı Fırın	FINMET	Toz	Toz Briket
		Circored	Cevher Toz	Toz Briket
		SL/RN	Cevher	DİD
Katı Tabanlı	Döner Fırın	TDR	Cevher	DİD
	Döner Ocaklı Fırın	FASTMET	Topak	DİD, SBD, Pik Demir**
		ITmk3	Pelet	Demir Külçe

1 Doğrudan İndirgenmiş Demir

2 Sıcak Briketlenmiş Demir

3 Sıvı Ham Çelik

* HOTLINK Entegrasyonu

** FASTMELT Entegrasyonu

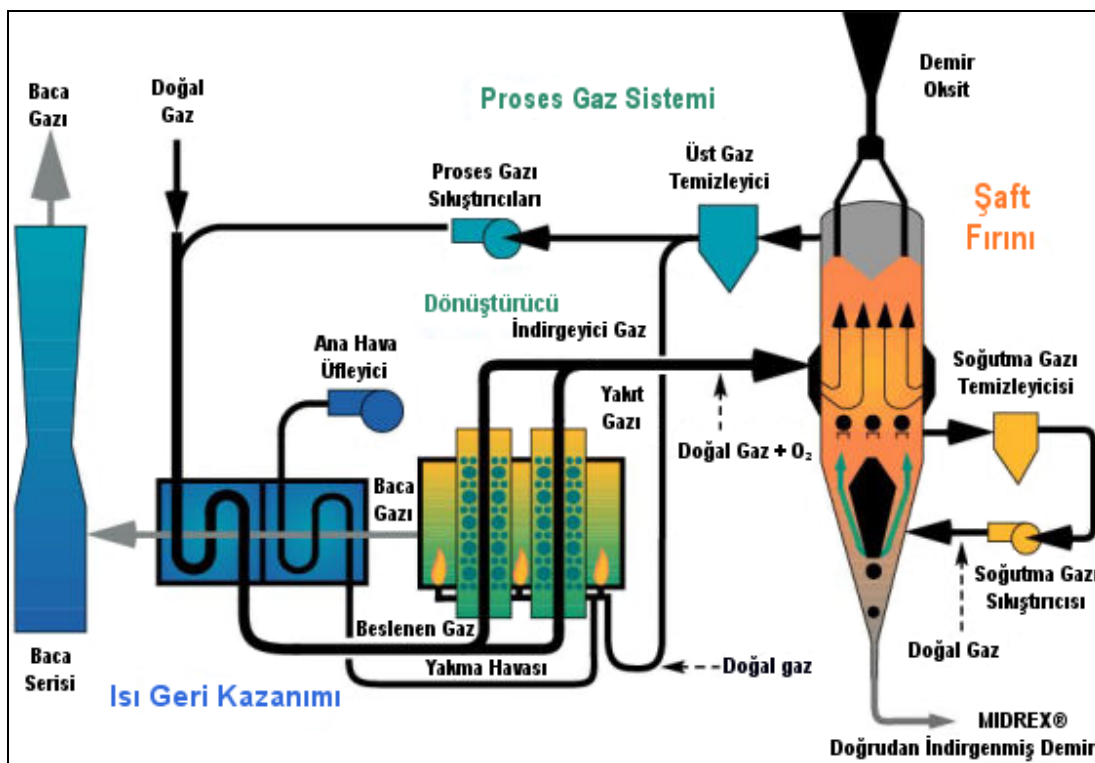
4.3.5.3 HYL 4M prosesi

HYL 4M prosesi, HYL III prosesine benzer bir sistemle çalışmaktadır. Hareketli yatağa sahip şaft fırını kullanan bu proseste, HYL III'ün aksine gaz dönüştürücü bileşeni bulunmamaktadır. Reaktörün silindirik olan üst kısmında redüksiyon ve dönüşüm reaksiyonları gerçekleşmektedir. Konik biçimi sahip alt kısım ise katı malzemelerin reaktörden deşarjını sağlamaktadır. 900 °C sıcaklığa ısıtılan indirgeyici gaz, reaktörün alt kısmından beslenir, hareketli yataktaki katılara ters yönde yukarı çıkarken indirgeme reaksiyonları ilerlemeye başlar. HYL 4M prosesi, performansı

kanıtlanmış olan HYL II ve HYL III reaktör teknolojisini kullanmaktadır. Hammadde esnekliğine ve yüksek enerji verimliliğine sahiptir [35].

4.3.5.4 Purofer prosesi

Pürofer prosesi, indirgeme işleminin şaft reaktöründe gerçekleştiği bir prosestir. Günümüzde biri İran diğeri Brezilya'da olmak üzere iki adet ticari faaliyette olan tesis mevcuttur. Proseste reaktörün üstünden beslenen şarj, indirgeyici gazın ters yönünde hareket etmektedir. İndirgeyici gazın oluşturulmasında, İran'daki tesiste doğal gazın, atık gaz ile girdiği katalitik gaz dönüşüm reaksiyonu, Brezilya'daki tesiste ise fuel oil'in oksijen ve buhar ile kısmi oksitlenme reaksiyonu kullanılmaktadır. İran'daki tesiste üretilen doğrudan indirgenmiş demir alt kısımdan deşarj edildikten sonra $5,4 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuna briketlenmektedir. Brezilya'daki tesiste ise ürün doğrudan elektrik ark fırınına beslenmektedir [34].



Şekil 4.1: MIDREX Prosesinin Akış Şeması.

4.3.5.5 ARMCO prosesi

ARMCO prosesi, indirgeyici reaktör olarak dikey şaft fırını kullanmaktadır. Proseste kullanılan indirgeyici gaz, doğal gaz ve su buharının 915 °C ve 955 °C sıcaklıklarında girdiği reaksiyonlar sonucu elde edilmektedir. İndirgenecek demir

cevheri şaft fırının üstünden beslendikten sonra, yerçekimi etkisiyle reaktöre göre aşağı yönde ilerlemeye başlar. Rektörün alt kısmında yer alandeşarj kanalı, besleme hızına uygun olan bir hızda ilerleyen taşıyıcı banda, reaktör bünyesinde üretilen doğrudan indirgenmiş demiri iletmektedir. ARMCO prosesi, bileşiminde % 66'dan fazla Fe, % 2'den az SiO₂ ve % 1'den az Al₂O₃ bulunan, 6 mm ve 18 mm boyutları arasındaki demir cevheri peletlerini kullanabilmektedir [34].

4.3.5.6 Arex prosesi

Dikey şaft fırınında indirgenmenin sağlandığı bu proseste, fırına beslenen şarj, aynı zamanda katalizör olarak görev yapmaktadır. Bu sayede indirgeme ve doğal gaz dönüşüm reaksiyonları aynı yerde gerçekleşebilmektedir. Proseste kullanılan indirgeyici gaz, doğal gaz ile işlem görmüş gaz karışımının, sıcak indirgenmiş demirin yarattığı katalitik etkiyle kısmen oksitlenmesi sonucu elde edilmektedir. Şaft fırının alt kısmında gerçekleşen bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan indirgeyici gaz yükselirken, demir oksit şarja ön ısıtma uygulanmasını ve şarjın indirgenmesini sağlar [34].

4.3.5.7 FIOR prosesi

Akışkan yatak ortamında indirgeme reaksiyonunun yürütülmesine dayalı bir proses olan FIOR prosesi üç ana bileşenden oluşmaktadır. Kule biçimli bir yapıda yerleştirilmiş dört adet akışkan yataklı reaktörün yanı sıra, gaz dönüştürücü ve briketleyici bileşenler mevcuttur. Gaz dönüştürücüde doğal gazın, su buharıyla reaksiyonu sonucunda % 90 H₂, % 10 CO içeren indirgeyici gaz haline getirilmesi sağlanır. Sıkıştırılan indirgeyici gaz en alttaki reaktörden beslenir. FIOR prosesinde, cevher doğal gaz yanmasıyla elde edilen 800 °C sıcaklığına ön ısıtılmış reaktöre beslenir. Akışkan hale getirilen cevher, ilk aşamada en üstte yer alan akışkan yatağa iletilir. Daha sonra akışkan halde diğer reaktörlere doğru inişe geçer. Bu aşama ters yönde akış halinde olan indirgeyici gaz tarafından indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilir. Her aşamada redüksiyon derecesi artarak, son reaktörde % 91 ile % 93 arasında metalizasyona sahip demir tozları elde edilir. Tozlar dışarı alındıktan sonra 650 °C sıcaklıkta sıkıştırılarak briket haline getirilirler [34].

4.3.5.8 FINMET prosesi

FINMET prosesinde işlenen demir şarjı 12 mm'nin altındaki tozlardan oluşmaktadır. Birden fazla reaktör kullanan bu proseste işlenen tozlar ilk reaktörde 550 °C sıcaklığına ısıtılırlar. Tozların diğer reaktörlerden geçme aşamasında indirgeme gerçekleşir. Kullanılan indirgeyici gaz doğal gaz ile su buharı reaksiyonundan elde edilen CO₂ ve H₂ karışımıdır [35]. Son reaktörü terk eden cevher tozları % 93 oranında metalizasyona sahiptirler. Bu aşamada tozlar sıkıştırılarak 5 g/cm³ yoğunluğa ve 0,5 kg ağırlığa sahip briketler haline getirilirler [36]. Şekil 4.2 daldırılmış elektrotlu elektrik fırını (DEAF) entegre edilmiş FINMET altyapısına ait akış şemasına yer vermektedir.

4.3.5.9 Circored prosesi

Circored prosesi, düşük indirgeme sıcaklıklarında çalışan ve indirgeyici gazın oluşumu için doğal gaz kullanan, iki aşamalı, akışkan yatağa dayalı bir prosestir. Üretim işlemi kapsamında, demir cevheri tozları kurutulup, 800 °C sıcaklığına ısıtıldıktan sonra akışkan yatağa beslenir. Proses, 4 barlık basınçta ve 630 °C sıcaklıkta yürütülmektedir. Bu düşük sıcaklık sayesinde toz tabanlı proseslerde yaşanabilecek yapışma sorunu engellenebilmektedir. Şarjın akışkan yatakta kalma süresi 15 ile 20 dakika arasındadır. Ürünler reaktörü 630 °C sıcaklıkta terk ederler ve 680 °C sıcaklığına ısıtıldıktan sonra briketlenirler. Circored prosesi düşük fiyatlı cevher tozlarının işlenmesine olanak tanıyan, düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip bir prosestir [35].

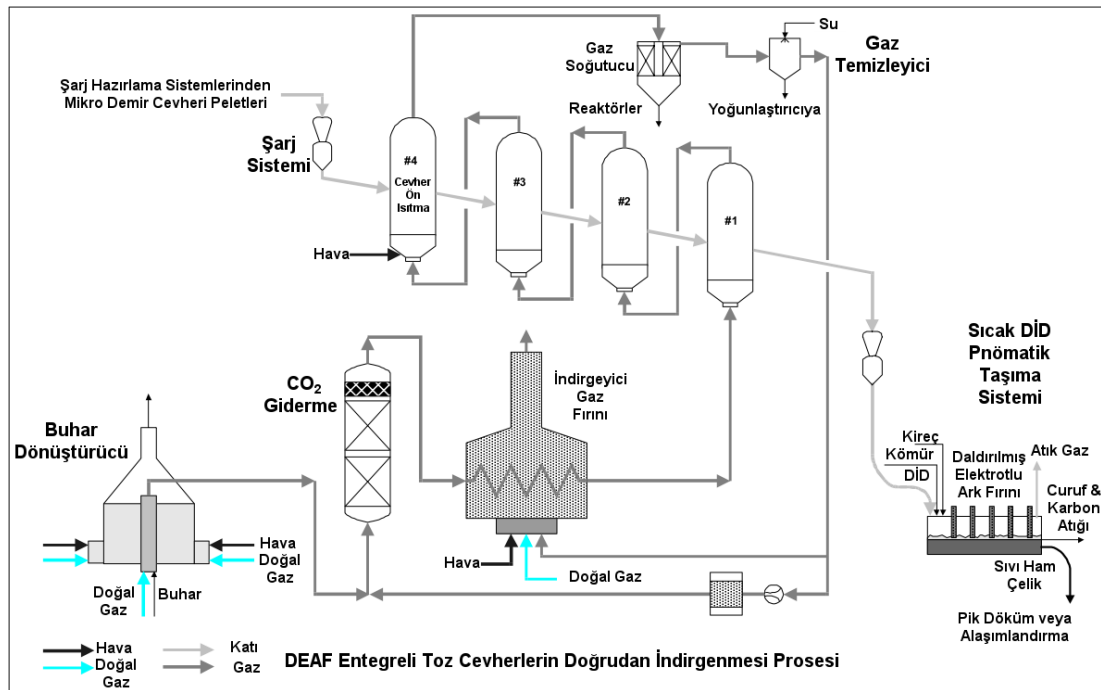
4.3.6 Katı indirgeyici tabanlı doğrudan indirgeme teknolojileri

Katı indirgeyici tabanlı doğrudan indirgeme teknolojileri, katı indirgeyicilerde bulunan karbonun ve gazlaşma sonucunda ortaya çıkan CO gazının indirgeyici etkisinden faydalanmaktadır. İndirgeme işleminin gerçekleştiği reaktörde sağlanan indirgeyici nitelikteki atmosfer ve demirli hammaddeyle fiziksel temas halindeki indirgeyicinin gerçekleştirdiği içsel gazlaşma, yüksek verimli indirgemenin gerçekleşmesine olanak tanımaktadır [1].

4.3.6.1 SL/RN prosesi

SL/RN prosesi, doğrudan indirgenmenin içi refrakter döşeli, şarj bölümünün,deşarj bölümünden yüksek olacak şekilde eğime sahip olduğu bir döner fırında

uygulanmaktadır. Gazlaşma ve indirgeme işlemleri bu reaktör içinde gerçekleşmektedir. Proses iki aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada şarj, reaktör uzunluğunun % 40'ı ile % 50'si arasında ön ısıtmaya tabi tutulur. İkinci aşama, şarjın, 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıkları arasında bulunan indirgeme bölgesine ulaşmasıyla başlar. İndirgemeyi sağlayan Boudouard reaksiyonuna göre gazlaşan karbonun varlığıdır [37]. İşlem süresi yaklaşık 10 saattir. Nihai ürün % 93 oranında metalizasyona sahip olabilmektedir. SL/RN prosesi çok çeşitli demirli hammaddelerin ve indirgeyicilerin kullanılabildiği, yüksek ekonomikliğe sahip bir üretim yöntemidir [35]. SL/RN prosesine ait akış şeması Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.2: Daldırılmış elektrotlu ark fırınıyla entegre edilmiş FINMET tesisine ait akış şeması [35].

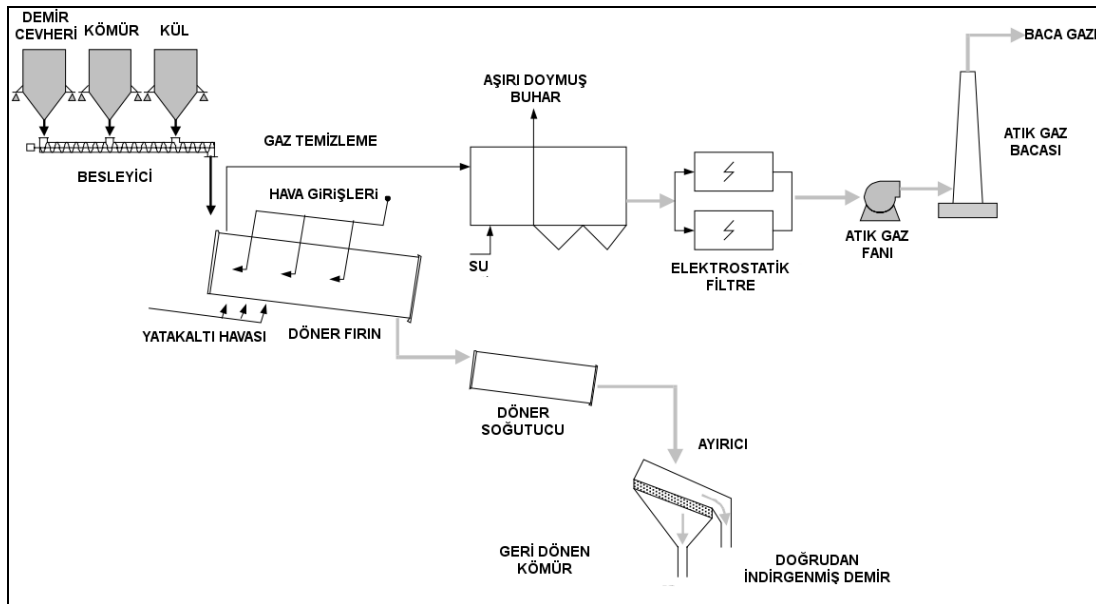
4.3.6.2 TDR Prosesi

TDR (Tisco Direct Reduction) prosesi, Hindistan merkezli çok uluslu bir şirket olan TATA Group bünyesinde faaliyet gösteren TATA Sponge Iron Ltd. tarafından geliştirilmiş bir teknolojidir. Döner fırında gerçekleştirilen bu proses hammadde olarak demir cevheri ve koklaşmayan kömür kullanmaktadır. Fırın sıcaklığının 950 °C - 1050 °C sıcaklıkları arasında tutulması ve reaksiyon için gereken ısının sağlanması kömür tarafından gerçekleştirilmektedir. Demir cevherinin indirgenmesi ve döner fırının ardından soğutucuda 100 °C sıcaklığına soğutulması 10-12 saat

içinde gerçekleşmektedir. Kömür yanması ve CO oluşumunun kontrolü fırına çıkış kısmından, çeperde yer alan ikinci hava üfleyicileri ve ön ısıtma bölgesine yerleştirilen hava enjeksiyon nozullarından uygulanan hava enjeksiyonu ile sağlanmaktadır [38]. TDR prosesine ait akış şeması Şekil 4.4'te yer almaktadır.

4.3.6.3 CODIR prosesi

CODIR prosesinde, SL/RN prosesine benzer şekilde, indirgeme reaktörü olarak eğimli bir döner fırın kullanılmaktadır. Döner fırın uzunluğunun % 25 ile % 40 arasındaki bölümü ön ısıtmaya yöneliktir. Reaktöre sağlanan ısı deşarj bölgesinde kömür tozlarının yakılmasıyla karşılanmaktadır. Isının korunması için fırın boyunca yer alan kanallarda hava üflenmektedir. Bu sayede reaktör uzunluğu boyunca 95 °C - 1050 °C arasında yer alan bir sıcaklık profili elde edilmesi mümkün olabilmektedir. CODIR prosesinde, reaktör deşarj bölgesinden beslenen 5 mm - 35 mm arasında tane boyutuna sahip kömürün yakılması sayesinde, kömürde yer alan uçucu maddeler, ters akım prensibine göre uygulandıkları için, yüksek verimle kullanılabilirler [37].

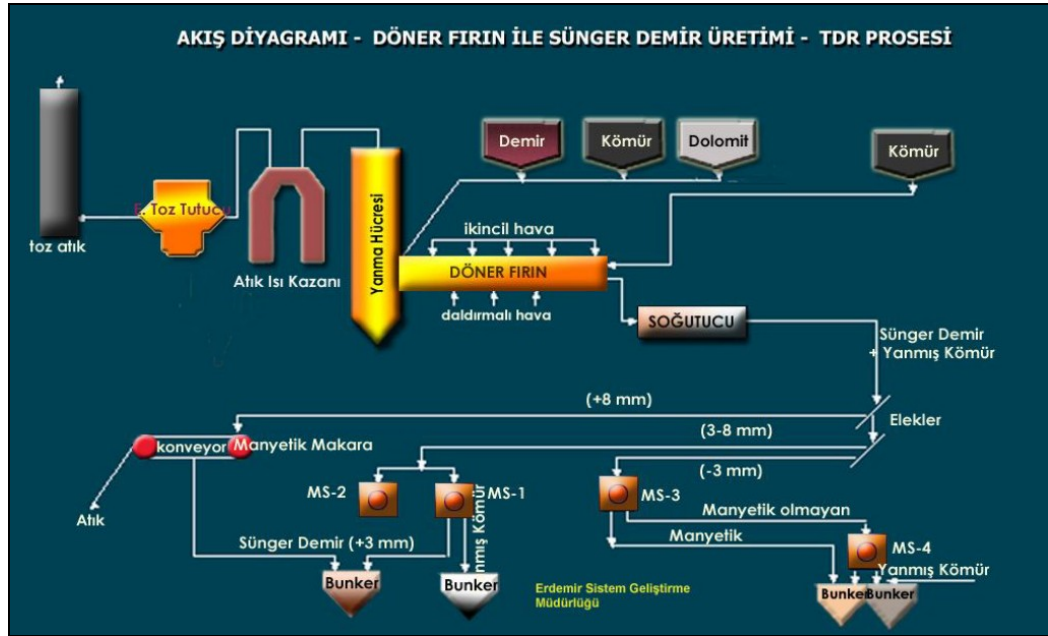


Şekil 4.3: SL/RN prosesinin akış şeması [35].

4.3.6.4 Redsmelt prosesi

Redsmelt prosesinde, demir cevheri, indirgeyici ve bağlayıcıdan yapılmış olan yaş peletler döner ocaklı fırın ortamında indirgenmektedir. Peletler, döner ocaklı fırında içinde 30 kg/m²'lik bir katman halinde yerleştirilirler. 1370 °C sıcaklığındaki döner

ocaklı fırında 12 dakika ile 18 dakika arasında işlem gören peletler sırayla kurutulma, kömür gazlaşması ve indirgeme aşamalarından geçmektedirler. Demir oksit ve karbonun yüksek sıcaklıktaki yakın teması sayesinde yüksek reaksiyon hızı elde edilebilmektedir. Metalik hale gelmiş demirin geri oksitlenmesini engellemek amacıyla peletlerin fırındaki bulunacakları son bölge, oksitlenme için gerekli stokiometriyi sağlayamayacak atmosferde tutulmaktadır. İşlem sonucu elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, daldırılmış elektrotlu ark fırınında ergitilerek sıcak metal haline getirilir. Redsmelt prosesi, demir cevheri tozlarını, çeşitli katı indirgeyiciler birlikte kullanabilen, düşük işlem süresine sahip bir proses olarak öne çıkmaktadır [35].

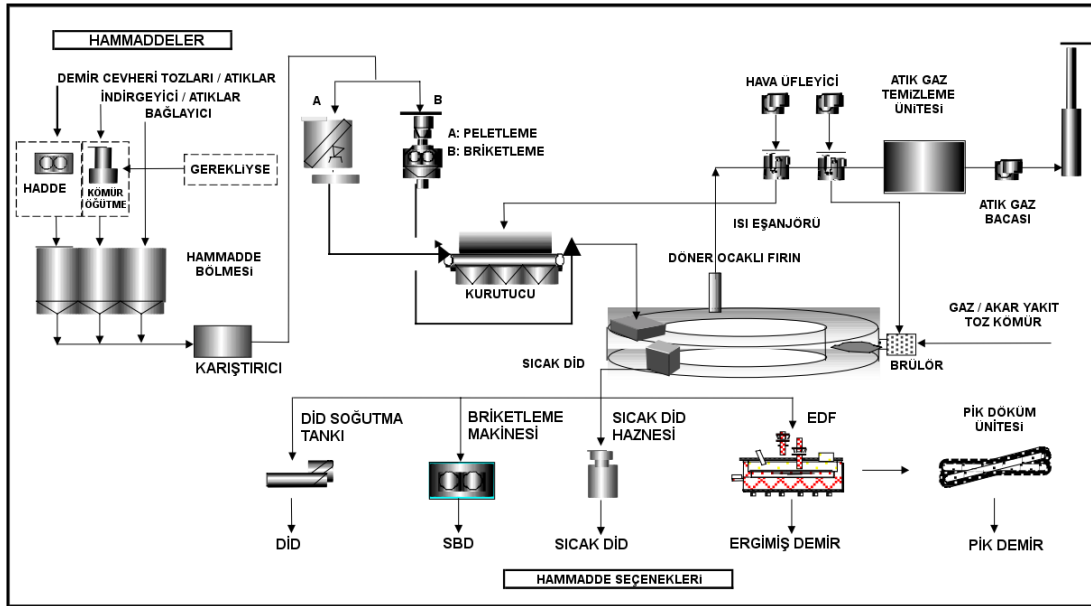


Şekil 4.4: TDR prosesinin akış şeması [38].

4.3.6.5 FASTMET prosesi

FASTMET prosesinde, demir cevheri tozların veya demir içeren atık maddelerin, toz halindeki kömürle peletlenmesiyle elde edilen yaş peletler döner ocaklı fırında indirgenmektedir. Proseste, yaş peletler kurutulduktan sonra döner ocaklı fırına beslenir. Döner ocaklı fırın içine farklı bölgelerde çeşitli sayıda brülörler bulunmaktadır. İlk bölgede üç, ikinci bölgede beş, üçüncü bölgede ise yine üç adet brülör bulunmaktadır. Üçüncü bölgeye ulaşan şarj, su soğutmalı plakayla 1000 °C - 1200 °C arasındaki sıcaklığa soğutulur [35]. En fazla 1280 - 1350 °C sıcaklıklarına ulaşan şarjın fırında bulunma süresi 6 - 10 dakikadır. Bu süre zarfında demir oksidin

% 85 - 95'i metalik demire dönüştürülür. Nihai ürünün istenilen metalizasyona sahip olması için karbon içeriği ayarlanabilir [39]. Elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, azot ile yıkanan transfer haznelere alınır veya doğrudan elektrik ark fırınına beslenerek ergitilir. FASTMET sistemiyle birlikte kullanmak için tasarlanan FASTMELT, tek fazlı, su soğutmalı çatıya sahip bir elektrik ark fırınıdır. Tamamen sıcak doğrudan indirgenmiş demir şarjı kullanarak FASTIRON olarak tanımlanan karbon içeren ergimiş demir üretimini gerçekleştirmektedir [35]. FASTMELT tesisinde kullanılan elektrik ark fırını, geleneksel daldırılmış elektrotlu ark fırınlarından farklılıkları nedeniyle, elektrik demir üretme fırını (Electric Ironmaking Furnace - EIF) olarak adlandırılmaktadır. FASTMET tarafından üretilen doğrudan indirgenmiş demirin özelliklerin yola çıkılarak tasarlanan bu fırın, FASTMET ürününün yüksek verimle ergitilmesi, gang giderilmesi, kalıntı demir oksitlerin metalik demire indirgenmesi, kükürt giderme ve kesintisiz çalışma olanaklarını sağlamayı amaçlamaktadır [39]. Şekil 4.5'te FASTMET prosesine ait akış şemasına yer verilmektedir.



Şekil 4.5: FASTMET Prosesinin Akış Şeması [40].

4.3.6.6 ITmk3 prosesi

ITmk3 prosesi, FASTMET prosesine benzer şekilde, demir cevheri, indirgeyici ve bağlayıcıdan oluşmuş peletlerin döner ocaklı fırında indirgenmesini ve sonraki aşamada ergitilmesini içermektedir. Ham peletler kurutulduktan sonra, 17 - 19 mm

arasında boyutlara sahip olanlar işlem görmek üzere ayrılırlar. Döner ocaklı fırına yerleştirilen peletler 1350 °C sıcaklığa ısıtılırlar. Bu aşamada kömür gazlaşması ve indirgeme reaksiyonları gerçekleşir. Yüksek sıcaklık ve demir oksit ile karbonun yakın teması sayesinde yüksek reaksiyon hızı elde edilmesi mümkündür. Elde edilen ürün, yüksek metalizasyona sahip, içi boş demir kabuk yapısına sahiptir. Yapının içinde ergimiş curuf bulunmaktadır. Bu ürün, sıcak haldeyken ergitme ünitesine gönderilir. Bu aşamada sağlanan ek ısıtmayla, demir kabuk dağılarak, ergimiş demir damlacıkları oluşur. Bu damlacıkların birleşmesiyle elde edilen külçe tamamıyla curuftan ayrılmış durumdadır [35]. ITmk3 prosesi, EAF tesislerinde kullanılmak üzere, pik demir niteliğinde hammadde üretilmesi için uygundur. Proses ürünlerinin oksidasyona uğramamaları, taşınma sırasında özel muamele gerektirmemeleri ve EAF'ye sürekli biçimde beslenebilmeleri prosesin avantajları arasındadır [41]. Şekil 4.6, ITmk3 prosesine ait basitleştirilmiş bir akış şemasına yer vermektedir.

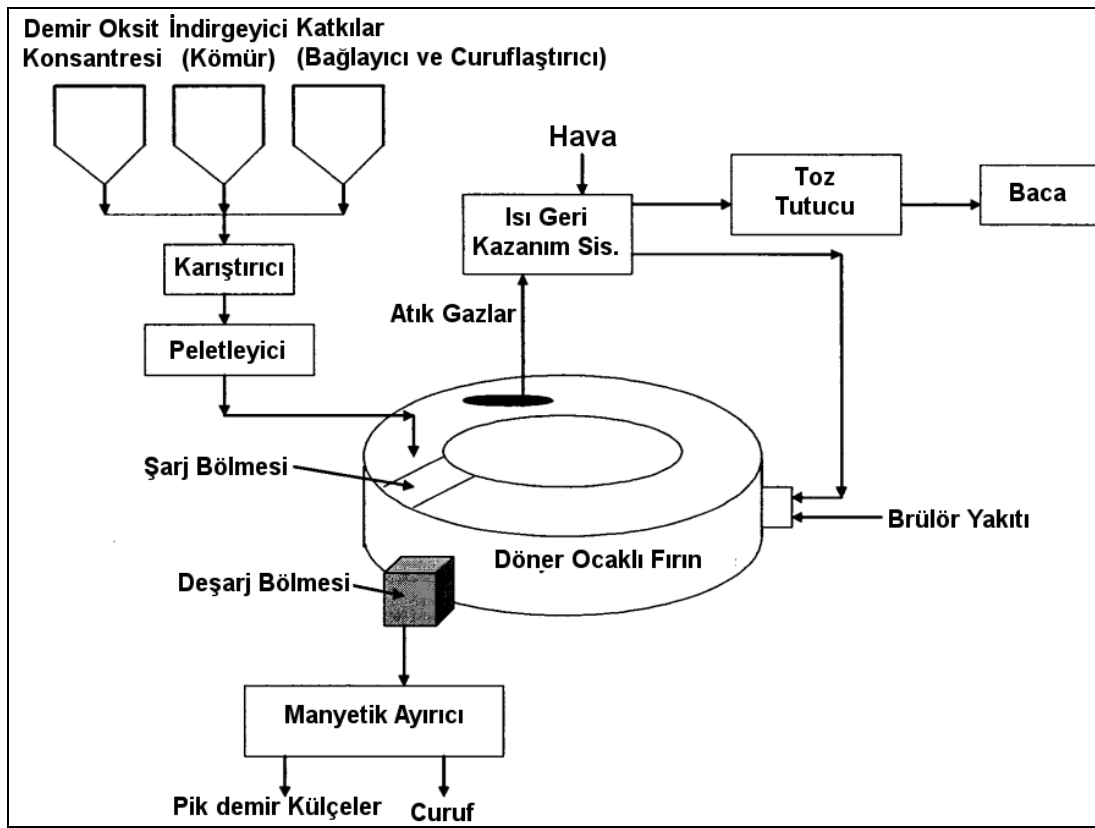
4.3.6.7 Inmetco prosesi

Inmetco prosesi, döner ocaklı fırın ortamında demir cevheri tozları, demir atığı taşıyan malzemeler ve toz kömürden imal edilmiş peletlerin indirgendiği bir prosestir. Sisteme beslenen şarj, 250 µm altında boyuta sahip demirli hammaddeler ile % 25 oranının altında uçucu madde içeren kömür, odun kömürü veya kok tozlarından üretilmiş peletler biçimindedir. Peletler üç katman oluşturacak şekilde döner ocaklı fırına yerleştirilirler. Döner ocağın içinde bulunan brülörler peletleri 10 -15 dakika boyunca 1250 °C - 1300 °C sıcaklıklarına ısıtmaktadırlar. Brülörler, fırın alanının üçte birinin ısıtma, üçte ikisinin indirgeme bölgesini olmasını sağlayacak biçimde yerleştirilmişlerdir. Elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, transfer hazneleriyle tutulabilir veya doğrudan elektrik ark fırınına beslenebilir. Inmetco prosesinin sunduğu avantajlar, demir cevheri tozlarının hammadde olarak kullanımı, farklı türlerde indirgeyici kullanılabilirliği ve kısa işlem süresi olarak sıralanabilmektedir [35].

4.3.6.8 Corex prosesi

Corex prosesi, gazlaştırma - izabe ünitesi ile dikey şaft fırınının birlikte kullanılması prensibine dayanmaktadır. Şaft fırınına beslenen parça cevher veya pelet biçimindeki şarjın indirgenmesi, gazlaştırma - izabe ünitesinde yakılan kömürlerden sağlanan indirgeyici gazın katı şarjın ters yönünde hareket etmesiyle mümkün olmaktadır.

Kömürlerin gazlaşması işlemi, gazlaştırma - izabe biriminin üst kısmında bulunan akışkan yataкта gerçekleşmektedir. Kısmen indirgenen şarj, devamlı bir şekilde gazlaştırma - izabe ünitesine beslenmekte ve indirgeme reaksiyonun devam etmesi ve şarjın ergimesi sağlanmaktadır. Elde edilen curuf ve ergimiş demirden 150 -180 dakikada bir döküm alınmaktadır. Ürünün metalizasyon oranı % 95, karbon içeriği ise % 2 - % 5 civarındadır. Corex prosesi kok kullanımı olmaksızın izabe gerçekleştirme olanağı sunan bir teknoloji olma özelliği taşımaktadır. Proses sonucu ortaya çıkan atık gazlar depolanıp satılabilmekte veya yeniden değerlendirilebilmektedirler [14].



Şekil 4.6: ITmk3 prosesine ait basitleştirilmiş akış şeması [1].

4.3.6.9 Finex prosesi

Finex prosesi, pelet ve sinter imali sırasında ortaya çıkan tozlardan faydalanmak amacıyla geliştirilmiş bir procestir. Corex prosesine benzer bir altyapıya sahip olan bu sistemde şaft fırının yerini dört adet akışkan yataklı reaktör almıştır. Finex prosesiyle işlenecek olan maksimum 8 mm boyutundaki demir oksit tozları, akışkan yataklı reaktörlerde kurutulup indirgendikten sonra, Corex prosesinde de yer alan

gazlaştırma - izabe ünitesinde izabe işlemine tabi tutulmaktadırlar. Akışkan yatakları terk eden tozlar ortalama % 85 oranında indirgenme derecesine ulaşmışlardır. İndirgeme işlemini gerçekleştiren gaz, gazlaştırma - izabe ünitesinde kömürün yakılmasıyla üretilmektedir. İndirgenen demir oksit tozları ve kömür tozları, gazlaştırma - izabe ünitesine beslenmeden önce birbirlerinden bağımsız briketler haline getirilirler. Bu işlem yatak geçirgenliği ve reaktör için uygun çalışma şartları sağlanması açısından gereklidir [1].

4.3.6.10 Hismelt prosesi

Hismelt prosesi, ilk indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiği ön indirgeme sistemi ve nihai indirgeme ve izabenin gerçekleştiği indirgeme izabe reaktöründen meydana gelen bir altyapıya gereksinim duymaktadır. Prosesin ilk aşamasında ön indirgeme sisteminde % 22 oranında indirgenen demir cevheri 850 °C sıcaklıkta indirgeme izabe reaktörüne beslenir [14]. Proses, indirgeyici gaz üretimi için çeşit tiplerde koklaşmayan kömür kullanabilmektedir. Bununla birlikte kullanılan kömürdeki uçucu madde oranının % 38'den fazla olması durumunda ortaya çıkan uçucu bileşikler nedeniyle enerji kaybı sorunu ortaya çıkabilmektedir. Nihai indirgeme ve izabe için gereken enerji, şarjla birlikte izabe reaktörüne beslenen kömürün gazlaşma ve yanma reaksiyonlarından elde edilmektedir. Bu reaktöre daha fazla enerji sağlanması amacıyla 1200 °C sıcaklığında ön ısıtılmış hava da enjekte edilmektedir [1].

Görüldüğü gibi çeşitli hammaddelerle çalışabilecek, farklı türde ürünler ortaya çıkartabilen, var olan tesislere yardımcı tesis olarak kurulabilecek veya tek başlarına alternatif üretim olanağı sağlayabilecek doğrudan indirgeme teknolojileri mevcuttur. Ekonomik ve lojistik koşulların etkin biçimde değerlendirilmesi sonucunda, ticari uygulanabilirliği olan teknolojilere dayalı olacak biçimde kurulan bir doğrudan indirgeme tesisinin, yüksek ekonomikliliğe sahip olacak biçimde faaliyet göstermemesi için belirgin bir neden yoktur.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında, sürekli döküm tesisinde oluşmuş olan tufalin karbotermik indirgeme koşulları incelenmiş ve indirgeme koşullarının yüzde metalizasyon oranları üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışma bünyesinde yapılan deneyler, laboratuvar tipi döner fırında gerçekleştirilmiştir.

5.1 Deneylerde Kullanılan Girdiler

Deneysel çalışmaların girdileri olarak, demir oksit bileşikleri içeren tufal, içerdikleri sabit karbonla indirgeme reaksiyonunu gerçekleştiren katı indirgeyiciler ve pelet oluşumunda kullanılan bağlayıcı sıralanabilir.

5.1.1 Tufal

Deneylerde kullanılan tufal, Çolakoğlu Metalurji A.Ş. firmasının sürekli döküm tesislerinden sağlanmıştır. Elektrik ark fırın tesisinde oluşan ve yağ içermeyen tufalin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de verilmiştir.

5.1.2 İndirgeyiciler

Sıcaklık, stokiyometrik oran ve indirgeyici tipinin karşılaştırılması için gerekli verileri sağlayan deneylerde indirgeyici olarak antrasit ve metalurjik kok kullanılmıştır. Kullanılacak indirgeyici konusunda karar verilirken, açık atmosferde gerçekleştirilecek olan deneylerde kullanım kolaylığı ve elde edilecek ürünün reaksiyon kalıntılarıyla kirlenmemesi açısından düşük kül ve uçucu madde oranlarına sahip malzemeler tercih edilmiştir. Çizelge 5.2'de kullanılan indirgeyicilerin bileşimlerine yer verilmektedir.

5.1.3 Bağlayıcı

Tufalin peletlenmesinde, bağlayıcı olarak Çolakoğlu Kimya A.Ş. tarafından tedarik edilen melas kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak melas kullanılmasının sebebi, kolay bulanabilmesi, uygulanabilirliğinin basit olması, aynı zamanda curuf oluşumuna ve

kütle dengesinde ciddi bir değişime neden olmayan nitelikte bağlanmayı gerçekleştirmesidir.

Çizelge 5.1: Deneylerde kullanılan tufalin kimyasal bileşimi.

Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Fe	70,95
Toplam Fe	3,56
Fe ²⁺	24,59
Fe ³⁺	42,80
Mn	0,75
Cu	0,14
SiO ₂	0,39

Çizelge 5.2: Deneylerde kullanılan indirgeyicilerin kimyasal bileşimleri.

İndirgeyici	Bileşen	Oran (% ağ.)
Antrasit	Sabit Karbon	86,87
	Uçucu Madde	3,97
	Kül	9,16
	Kükürt	0,41
Metalurjik kok	Sabit Karbon	89,18
	Uçucu Madde	3,07
	Kül	7,74
	Kükürt	0,96

5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneyleri gerçekleştirilmesi sağlayan cihazlar, reaksiyon ortamını sağlayan döner fırın ile deneyler sonucunda elde edilen ürünleri karakterize edilme işlemini gerçekleştiren cihazlar olarak sınıflandırılabilirler.

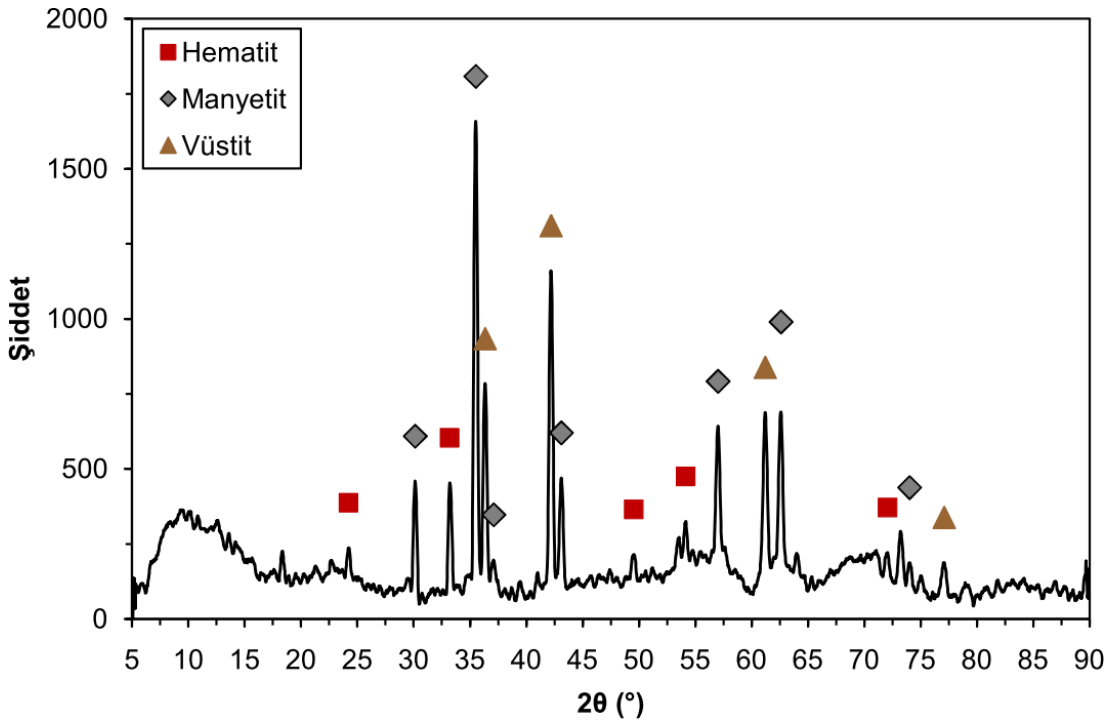
5.2.1 Döner fırın

Redüksiyon deneyleri, RUHSTRAT marka, silisyum karbür dirençleri sayesinde 1400 °C sıcaklığına çıkabilen, laboratuvar tipi döner fırında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamı, döner fırın içine yerleştirilmiş çelik malzemeden retort içinde sağlanmıştır. Retortun dönme hareketi, fırında bulunan dişli mekanizması ile mümkün kılınmıştır. Deneyler bünyesinde, kullanılan çelik retort, SiC dirençler arasında bulunan yuvasına yerleştirilmiş, fırının sıcaklık kontrolü PtRh10/Pt termojift kullanılarak yapılmıştır. Döner fırının istenilen sıcaklığa ulaşması,

dirençlerin kontrol birimiyle ayarlanan sıcaklığa ısınmaları ve bu aşamada döner fırın retortunun da ortalama olarak bu sıcaklıkta bulunacak biçimde ısınmasıyla gerçekleşmektedir.

5.2.2 Diğer cihazlar

Deneylerde kullanılan tüm girdilerin istenilen tane boyutuna getirilmesi için SIEBTECHNIK marka halkalı öğütücü sistemi kullanılmıştır. Peletleme işlemleri laboratuvar tipi 40 cm çaplı peletleme diskinde gerçekleştirilip, elde edilen yaş peletler Heraeus marka etüvde kurutulmuştur. Kimyasal analizler, Pelkin Elmer A800 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazı, faz analizleri ise PANalytical PW3040/60 XRD (X-Ray Diffraction - X-Işını Difraksiyonu) cihazı, indirgenmiş peletlerin ergitilmesi indüksiyon fırını, metalik külçelerin analizi Thermo Scientific NITON XL3t XRF (X-Ray Fluorescence - X-Işını flüoresansı) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1: Sürekli döküm tufalının XRD analizi.

5.3 Deneylerin Yapılışı

Deneyler bünyesinde indirgenecek olan tufal ve karbon içeren malzemeler, etüvde 105 °C sıcaklığında kurutulduktan sonra tane boyutu açısından homojenliğin

sağlanması için halkalı öğütücüde 45-90 µm boyutuna kadar öğütülmüştür. Sonraki aşamada, öğütülmüş olan tufalin ağırlıkça % 5'ini oluşturacak miktarda melas hazırlanmış ve plastik püskürtücü içine konulmuştur. Peletlenmenin sağlanması için plastik püskürtücü içinde yer alan melas, disk içinde hareket halinde olan tufal tozu üzerine püskürtülmüştür. Hazırlanmış olan tufal ve melasın tüketilmesi ve istenilen büyüklükte peletlerin elde edilmesinden sonra peletleme işlemi sonlandırılmıştır. Yaş peletler, 5 saat boyunca 105 °C sıcaklıkta kuruyacakları etüve yerleştirilmiştir. Kurutma işlemi sona erdiğinde, döner fırında işlem görmeye uygun biçime ve mukavemete sahip peletler üretilmiş olur. Elde edilen peletlerden, 14-20 mm boyutları arasında ve 7-10 g ağırlığında olanların indirgeme deneylerden kullanılmak için uygun nitelikte olduğuna karar verilmiştir.

Döner fırında gerçekleştirilen karbotermik indirgeme deneylerinde, indirgeme sıcaklığının (1050 °C, 1100 °C, 1150 °C), reaksiyon süresinin (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, ve 120. dakikalar), kullanılan indirgeyici türünün (antrasit, metalurjik kok) ve indirgeyici miktarının (stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 ve 2,0 katları) nihai üründe elde edilen metalizasyon oranlarına etkileri araştırılmıştır.

Deneylerin uygulanmasının ilk adımı reaksiyon ortamının ve girdilerin hazırlanmasıdır. Her deney kapsamında, reaksiyon ortamını oluşturan döner fırın, şarj öncesinde, deney için belirlenen sıcaklığa ayarlanır. Hammadde karışımı, yapılacak deney için gerekli olan peletlenmiş tufal ve indirgeyici maddelerin, Sartorius marka 0,1 g hassasiyetteki terazide tartılmasıyla hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar, tufal miktarı 1000 g'da sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için gerekli döner fırın sıcaklığı, fırın kontrol ünitesinde yer alan sıcaklık regülatörüyle ayarlanmıştır. Fırının istenilen sıcaklığa çıkmasını takiben, hammadde karışımı çelik retort içerisine beslenmiştir. Belirlenen sürelerde karışım içerisinden numuneler alınarak şamot potalar içerisinde desikatörde soğutulmuştur. Elde edilen numuneler, öğütülerek kimyasal analiz ve XRD analizleri için hazırlanmıştır. Kimyasal analizler bünyesinde, metalik demir analizleri, asidik ortamda bakır sülfat içinde çözünen numunelerin AAS cihazında metalik demir konsantrasyonlarının ölçülmesiyle, toplam demir analizleri ise titrasyon ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, Cu-Kα X-ışını tüpüyle, 2θ açısı 5-90 ° arasında seçilerek, 0,026 ° açı artış aralığıyla, her numune için 30 dakikalık çekim süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Deney süresi sonunda, fırın içinde kalan indirgenmiş peletler, dengeli soğutma ile oda sıcaklığına ulaştıktan sonra, retortun vinç ile fırın bölmesinden dışarı alınıp dikey hale getirilmesiyle dışarı alınmışlardır.

Sonraki aşamada her deney sonunda elde edilen indirgenmiş peletlerden 100 g ağırlığındaki kısmı, indüksiyon fırınında ergitilmiştir. İndüksiyon fırınındaki manyetik alan, su soğutmalı bakır boru tarafından sağlanmaktadır. 11 kW - 15 kW arasında güç uygulayabilen bu fırın, 1550 °C sıcaklığına kadar çıkabilmektedir. İndüksiyon fırınında yapılan ergitme işlemi, açık atmosferde, grafit pota için yerleştirilmiş peletlerle yapılmıştır. Isıtma sonrasında peletlerin sıvı ve curuf fazlarını oluşturduğu gözlemlendiğinde döküm alınmıştır. Elde edilen metalik külçeler, curuflarından ayrıldıktan sonra tartılmış ve XRF (X-Ray Fluorescence - X-Işını Floresan) analizlerine tabii tutulmuştur. Kullanılan XRF cihazı, Thermo Scientific NITON XL3t marka, maksimum 50 kV gerilim ve 40 µA akım uygulayabilen bir cihazdır.

İndirgenmiş peletlere uygulanan EPMA (Electron Probe Microanalysis - Elektron Prob Mikroanalizi) analizi için, merkez noktasından ikiye kesilen pelet, kesit alanı açıkta kalacak şekilde bakalite alınmıştır. Elde edilen numunede belirlenen bölgeler için ikincil elektron ve geri saçılmalı elektron görüntüleri alınmış ve çizgi analizleri ile haritalandırmalar uygulanmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

6.1 Deney Parametrelerinin Seçimi

İndirgeme deneylerinde, deney sıcaklığı, indirgeyici türü ve indirgeyici miktarı olmak üzere üç ayrı parametre seçilmiştir.

Deney sıcaklığının seçiminde, deneylerin yapıldığı döner fırının özellikleri etkili olmuştur. Deneyler kapsamında döner fırında kullanılan çelik retort, en fazla 1150 °C sıcaklıkta çalışabildiği için maksimum sıcaklık 1150 °C olarak belirlenmiştir. Döner fırın kontrol ünitesinin çalışma düzeni göz önünde bulundurulduğunda, sıcaklıkta yapılan değişikliğin en az 50 °C olması durumunda sonuçlara etki edecek nitelikte değişiklikler elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. En düşük sıcaklık belirlenirken, reaksiyonun büyük ölçüde gerçekleşmeyeceği sıcaklar elenmiştir. Bu şekilde, uygulanacak sıcaklıkların 1050 °C, 1100 ° ve 1150 °C olmasına karar verilmiştir.

Deneylerde indirgeyici miktarı parametreleri seçilirken, tam stokiyometrik oranda çalışılması durumunda indirgemenin yeterli oranda gerçekleşmeyeceği için kullanılan indirgeyici miktarının tam stokiyometrik oranı aşacak miktarda olması kararlaştırılmıştır. Sonuçlardaki farklılıkların daha kolay belirlenebilir olması açısından stokiyometrideki farkın 0,5 olmasının uygun olacağı düşünülmüştür. 2,0 üstündeki stokiyometrilere çalışılmasının indirgenmenin tamamlandığı süreyi azaltmak dışında bir etkisi olmayacağı için, indirgeyici parametresi olarak yalnızca 1,5 ve 2,0 oranlarının uygulanmasına karar verilmiştir.

İndirgeyici türü parametresinin, potansiyel olarak en iyi sonuçları verebilecek, sabit karbon miktarı yüksek ve uçucu madde oranı düşük olan, antrasit ve metalurjik kok indirgeyicilerini içermesinin uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Farklı parametrelerde gerçekleştirilen deneyler ve ilgili deney koşulları Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1: Farklı parametrelerde uygulanan deneylere ait parametreler.

Deney Numarası	Sıcaklık	İndirgeyici	Stokiyometrik Karbon Oranı	Tufal Ağırlığı	İndirgeyici Ağırlığı
1	1050 °C	Antrasit	1,5 Kat	1000 g	329 g
2	1100 °C	Antrasit	1,5 Kat	1000 g	329 g
3	1150 °C	Antrasit	1,5 Kat	1000 g	329 g
4	1050 °C	Metalurjik Kok	1,5 Kat	1000 g	320 g
5	1100 °C	Metalurjik Kok	1,5 Kat	1000 g	320 g
6	1150 °C	Metalurjik Kok	1,5 Kat	1000 g	320 g
7	1050 °C	Antrasit	2,0 Kat	1000 g	438 g
8	1100 °C	Antrasit	2,0 Kat	1000 g	438 g
9	1150 °C	Antrasit	2,0 Kat	1000 g	438 g
10	1050 °C	Metalurjik Kok	2,0 Kat	1000 g	426 g
11	1100 °C	Metalurjik Kok	2,0 Kat	1000 g	426 g
12	1150 °C	Metalurjik Kok	2,0 Kat	1000 g	426 g

6.2 Kimyasal Analiz Sonuçları

Kimyasal analizlerin değerlendirilmesinde, numunelerin sahip olduğu metalizasyon değerleri göz önünde bulundurulmuştur. Metalizasyonun hesaplanma biçimini gösteren ifade (6.1)'de yer almaktadır.

$$\% \text{ Metalizasyon} = \frac{\% \text{ Metalik Demir}}{\% \text{ Toplam Demir}} \quad (6.1)$$

Metalizasyon oranını belirten ifadeye göre, belli bir numunede metalik demir oranının artması, metalizasyonun artması anlamına gelecektir. Bununla birlikte, oksitli fazların metalik demir haline gelmesi, numunedeki toplam demir oranını da artıracaktır. Bu durumda beklenen, indirgeme reaksiyonunun ilerlemesiyle hem metalik demir oranının, hem de toplam demir oranının artmasıdır. Metalik demirdeki artış daha fazla gerçekleşeceği için, indirgenmekte olan numunelerin metalizasyonların zamanla artması beklenmektedir.

6.2.1 Deney sıcaklığının etkisi

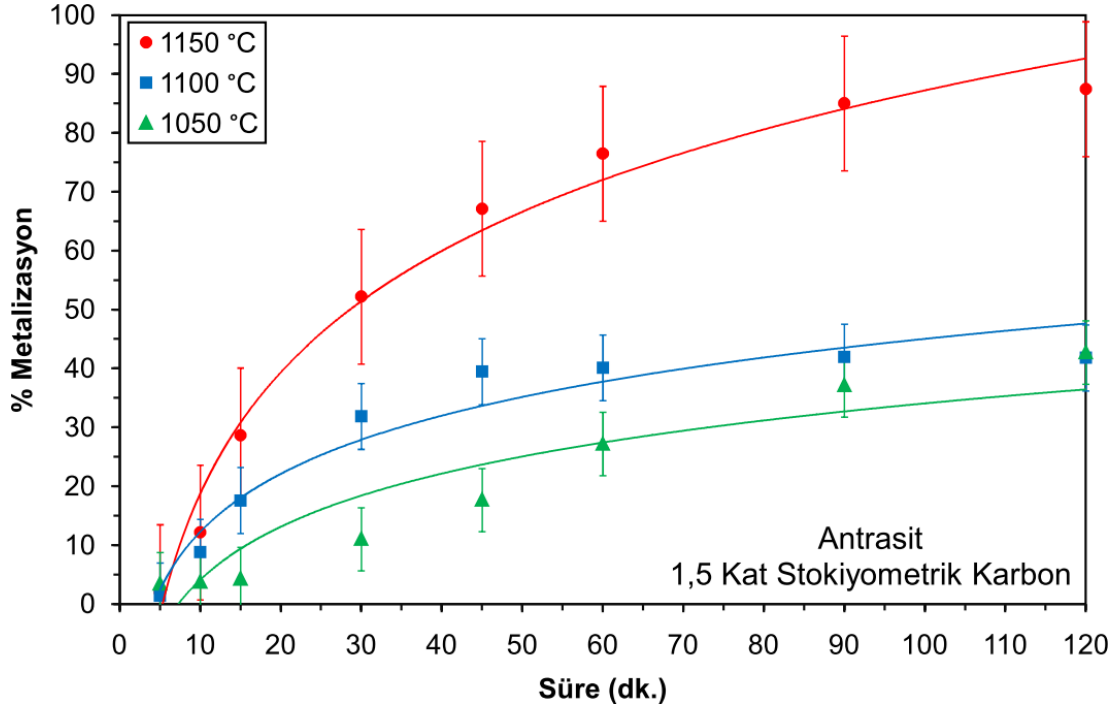
Sıcaklığın, metalizasyon üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, farklı sıcaklıklarda, indirgeyici türü ve indirgeyici miktarı açısından aynı parametrelere sahip deneylerden elde edilen metalizasyon oranları karşılaştırılmıştır.

6.2.1.1 Antrasit ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

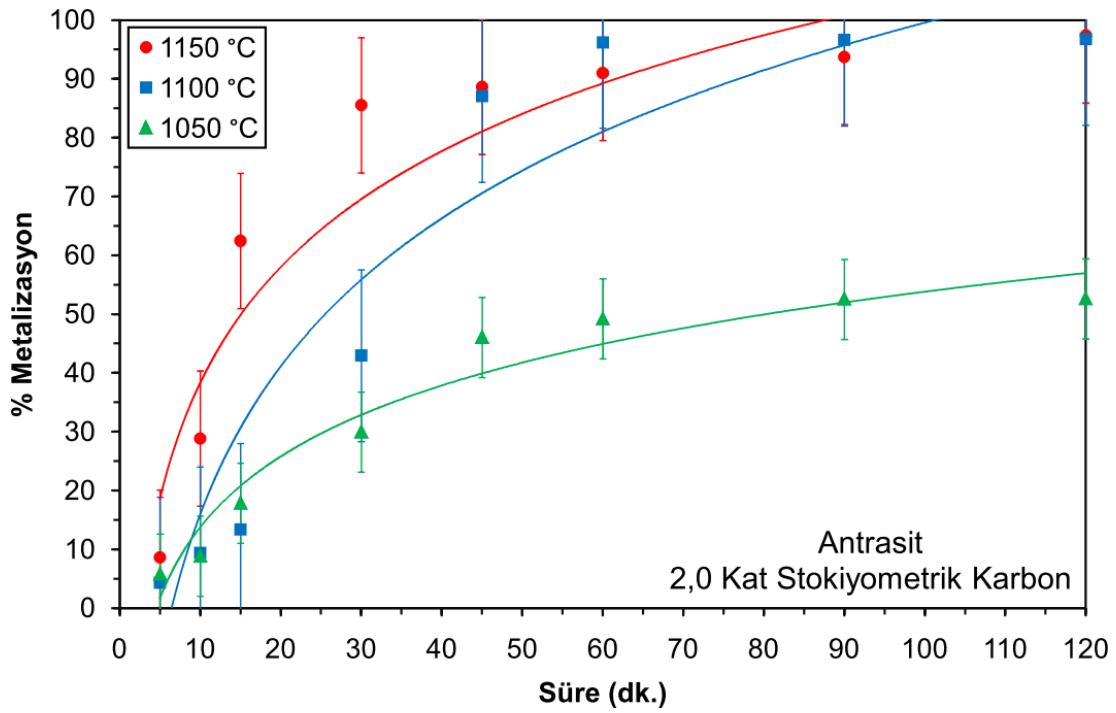
İndirgeyici olarak antrasitin kullanıldığı, stokiyometrik karbonun 1,5 katı karbon oranında, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de görülmektedir. Şekil 6.1'de, 1050 °C'deki metalizasyon oranlarının, 120 dakika boyunca 1110 °C'deki metalizasyon oranlarından belirgin biçimde düşük olduğu, ancak 120. dakikada 1100 °C'de elde edilene yakın metalizasyon oranını sağlayabildiği görülmektedir. Ek olarak, 1050 °C'deki metalizasyon oranların 120 dakika boyunca arttığı, 1100 °C'deki metalizasyon oranlarının ise 45. dakikadan sonra büyük ölçüde sabit kaldığı gözlenmektedir. En yüksek metalizasyon değerlerine ulaşılan 1150 °C sıcaklığında ise, metalizasyon oranlarında 120. dakikaya kadar azalan oranda artış tespit edilmiştir. Ulaşılan nihai metalizasyon oranları, 1050 °C için % 42,7, 1100 °C için % 41,8, 1150 °C için ise % 87,4 olarak belirlenmiştir.

6.2.1.2 Antrasit ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

Stokiyometrik karbonun 2,0 katını sağlayacak miktarda antrasitin indirgeyici olarak kullanıldığı ve 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yapılan deneyler Şekil 6.2'de bir arada gösterilmektedir. 1050 °C sıcaklığında uygulanan deneye ait metalizasyon oranlarının, diğer sıcaklıklarda elde edilenlere göre belirgin biçimde daha düşük olduğu gözlenmektedir. 1100 °C sıcaklığında elde edilen metalizasyon oranlarının 15. dakikadan 45. dakikaya kadar çok belirgin artış oranlarıyla yükseldiği, 45. ve 60. dakikalar arasında gerçekleşen artışta azalma olduğu, 60 dakikadan sonra ise metalizasyon oranlarında kayda değer değişiklik olmadığı görülmektedir. 1050 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilen metalizasyon oranları da benzer şekilde 45. dakikadan sonra belirgin bir artış göstermemişlerdir. 1150 °C sıcaklığındaki deneyin 45., 60. ve 90. dakikalarına ait metalizasyon değerlerin, 1100 °C sıcaklığının aynı dakikalarındaki değerlerden düşük olduğu gözlemlenmiştir. Deneyler sonunda, 1050 °C için ulaşılan en yüksek metalizasyon oranı % 42,7 olarak, 1100 °C sıcaklığına ait nihai metalizasyon oranı % 96,7 olarak, 1150 °C sıcaklığına ait nihai metalizasyon oranı ise % 97,3 olarak tespit edilmiştir.



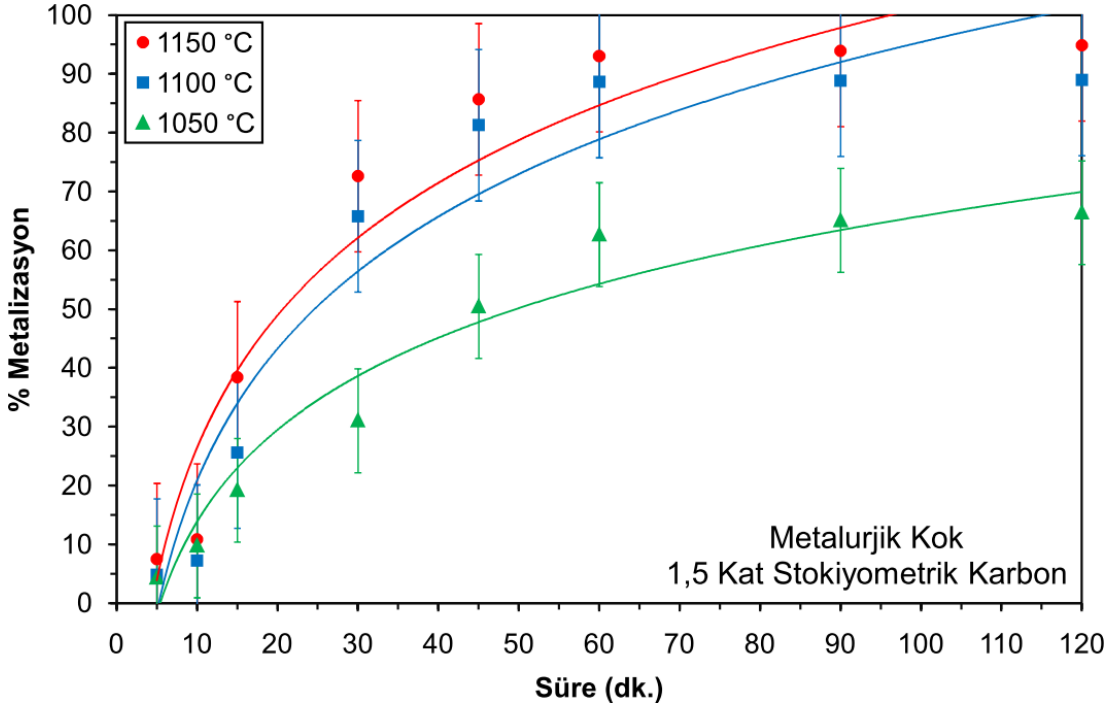
Şekil 6.1: 1,5 kat stokiyometrik karbon sağlayacak miktarda antrasitle 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerden numunelerinin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.



Şekil 6.2: Stokiyometrik olarak gereken karbonun 2,0 katını sağlayacak miktardan antrasitle 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yürütülen deneylere ait numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

6.2.1.3 Metalurjik kok ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı ve 1,5 stokiyometrik karbon oranında uygulanan deneyler 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. İlgili metalizasyon oranlarını içeren grafik Şekil 6.3'te yer almaktadır.

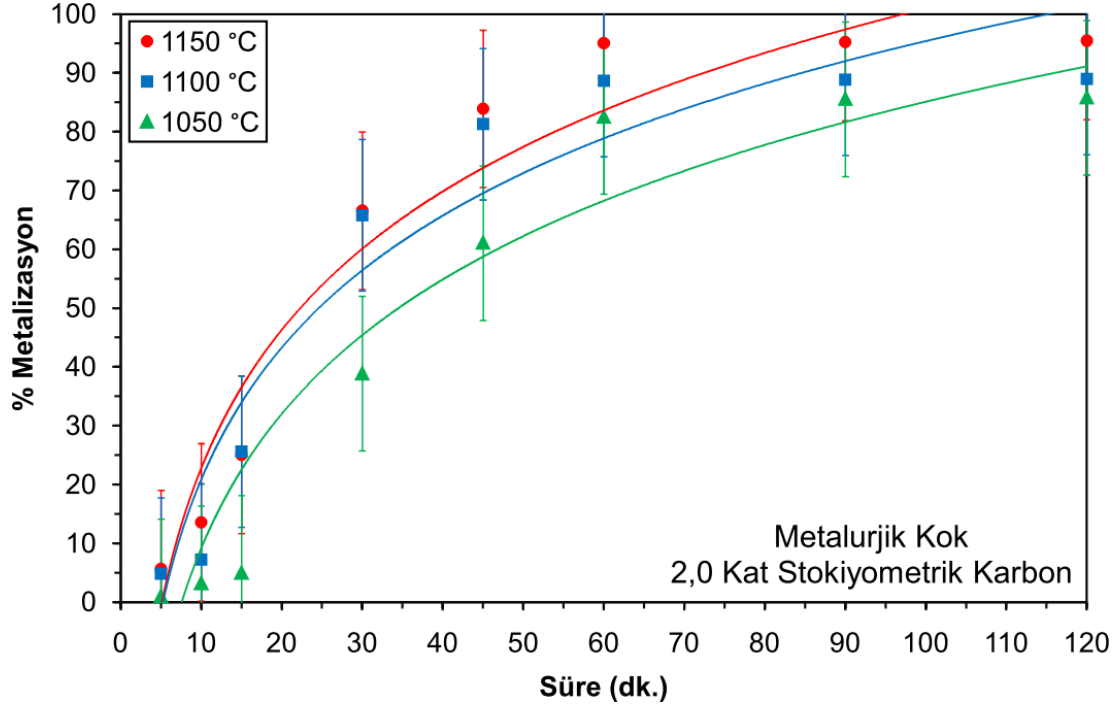


Şekil 6.3: 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan metalurjik kok ile 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarından yapılan deney numunelerinin metalizasyon değerlerinin süreyle değişimleri.

Tüm sıcaklıklar için 5. ve 10. dakikalarda metalizasyon oranlarının birbirlerine yakın olduğu, 15. dakikadan itibaren farklı değerlerin ortaya çıkmaya başladığı görülmektedir. 1050 °C sıcaklığında elde edilen metalizasyon oranların 15. dakikadan itibaren diğer sıcaklıklara ait metalizasyon oranlarının altında kaldığı gözlemlenmektedir. Her üç sıcaklık için 60. dakikadan sonra metalizasyon oranlarında belirgin bir değişiklik meydana gelmediği belirlenmiştir. 1150 °C sıcaklığındaki deneye ait değerlerin, 1100 °C sıcaklığının değerlerinin üstünde seyrettiği, bununla birlikte 60. dakikadan itibaren metalizasyon oranlarında farkın sabit kaldığı tespit edilmiştir. Nihai metalizasyon oranları, 1050 °C için % 66,4; 1100 °C için % 93,7; 1150 °C için ise % 94,9 olarak belirlenmiştir.

6.2.1.4 Metalurjik kok ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

2,0 kat stokiyometrik karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla yapılan deneyler 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanmıştır. Elde edilen verilere Şekil 6.4'te yer verilmektedir.



Şekil 6.4: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında 2,0 kat stokiyometrik karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

1050 °C sıcaklığındaki deneye ait metalizasyon oranlarının 15. dakikadan 90. dakikaya kadar azalan oranlarda artış gösterdiği görülmektedir. 90. ve 120. dakikaya ait değerler arasında belirgin bir farklılık saptanmamıştır. 1100 °C sıcaklığında da benzer şekilde metalizasyon oranlarındaki azalan oranlardaki artışların 90. dakikada sonra erdiği gözlemlenmiştir. 1050 °C sıcaklığına ait 90. ve 120. dakikalardaki metalizasyon oranlarının, 1100 °C sıcaklığının aynı dakikalarındaki değerlerin üstünde olduğu belirlenmiştir. 1150 °C sıcaklığında uygulanan deney bünyesinde elde edilen metalizasyon oranlarının, 60. dakikadan itibaren parametrelerdeki farklılığı gösterecek nitelikte, diğer sıcaklıklardan fazla olduğu görülmektedir. 1050 °C sıcaklığındaki deneyde nihai metalizasyon oranı % 85,8; 1100 °C sıcaklığındaki deneyde ise nihai metalizasyon oranı % 88,0, 1150 °C sıcaklığındaki deneyde ise maksimum metalizasyon oranı 95,5 olarak tespit edilmiştir.

Deney sıcaklığındaki artış ile daha yüksek metalizasyonlar elde edilmesinin nedeninin yüksek sıcaklığın difüzyon ve kimyasal reaksiyon olaylarının daha hızlı gerçekleşmesine izin vermesinin yanı sıra, katı indirgeyicilerin yüksek sıcaklıklarda daha fazla gazlaşabilmeleri ve indirgenme için gerekli olan ısının daha kolay karşılanabilmesi olduğu şeklinde yorumlanmıştır. 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında elde edilen değerler karşılaştırıldığı, sıcaklıkta artışın, 1050 °C'den 1100 °C'ye yapılan artışa göre daha az etkili olması, bu sıcaklıklar için indirgemenin büyük ölçüden gerçekleşmiş olmasına ve kimyasal reaksiyon ilave sıcaklık artışından önemli ölçüde etkilenmemesine bağlanabilmektedir.

6.2.2 İndirgeyici miktarının etkisi

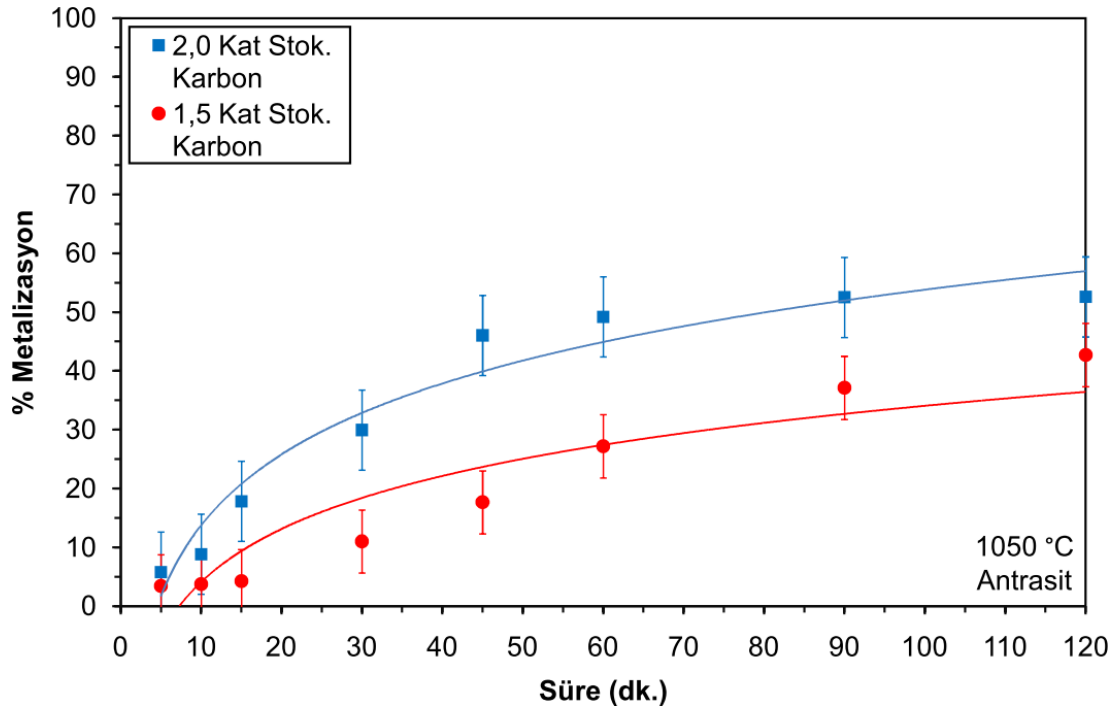
Deneylerde kullanılan indirgeyici miktarının etkisinin belirlenmesi amacıyla aynı sıcaklıklarda ve aynı türde indirgeyicilerle gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metalizasyon oranları karşılaştırılmıştır.

6.2.2.1 1050 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

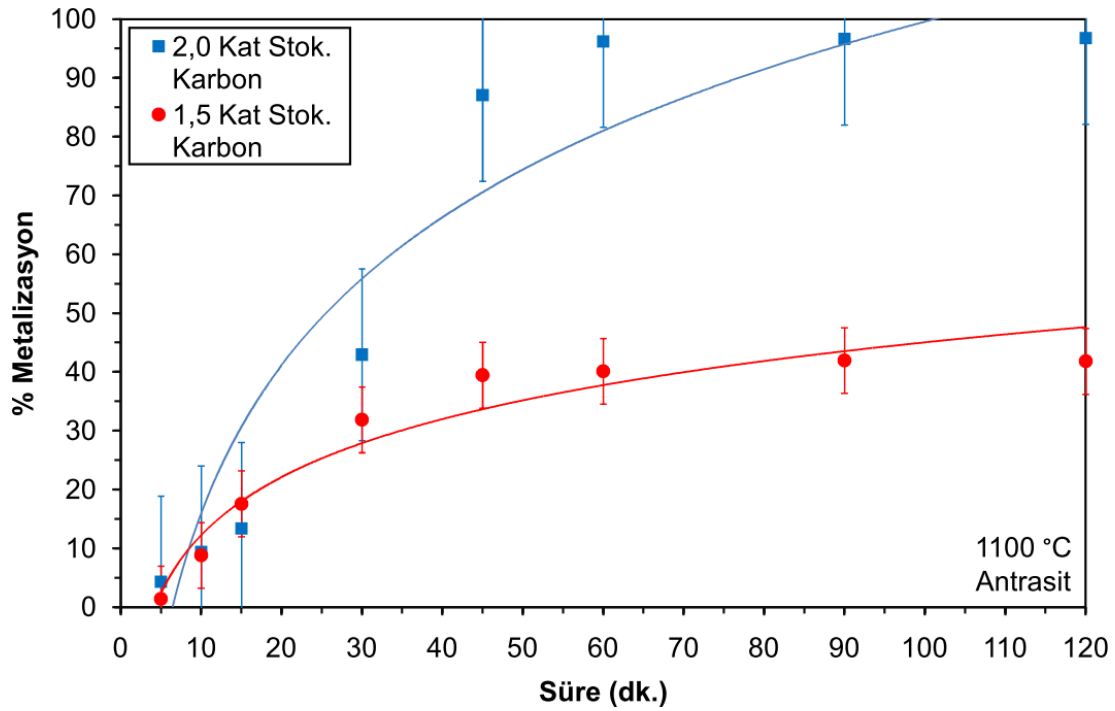
1050 °C sıcaklığında, antrasitin indirgeyici olarak kullanıldığı, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilere uygulanan deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimini gösteren grafiğe Şekil 6.5'te yer verilmektedir. Sadece kullanılan indirgeyici miktarı açısından farklı olan bu deneylerde elde edilen metalizasyon oranları incelendiğinde, beklenildiği gibi kullanılan indirgeyici miktarındaki artışın, her numune için daha yüksek metalizasyon oranlarına ulaşılmasını sağladığı görülmektedir.

6.2.2.2 1100 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

Stokiyometrik olarak gerekli karbonun 1,5 ve 2,0 katlarında karbon sağlayacak miktarda antrasit kullanımıyla yapılan deneyler, indirgeyici miktarının metalizasyon oranı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Şekil 6.6'da bu karşılaştırma yer almaktadır. 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneyler için 45. dakikadan itibaren, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneyler için ise 60. dakikadan itibaren indirgenmenin büyük oranda durduğu belirlenmiştir.



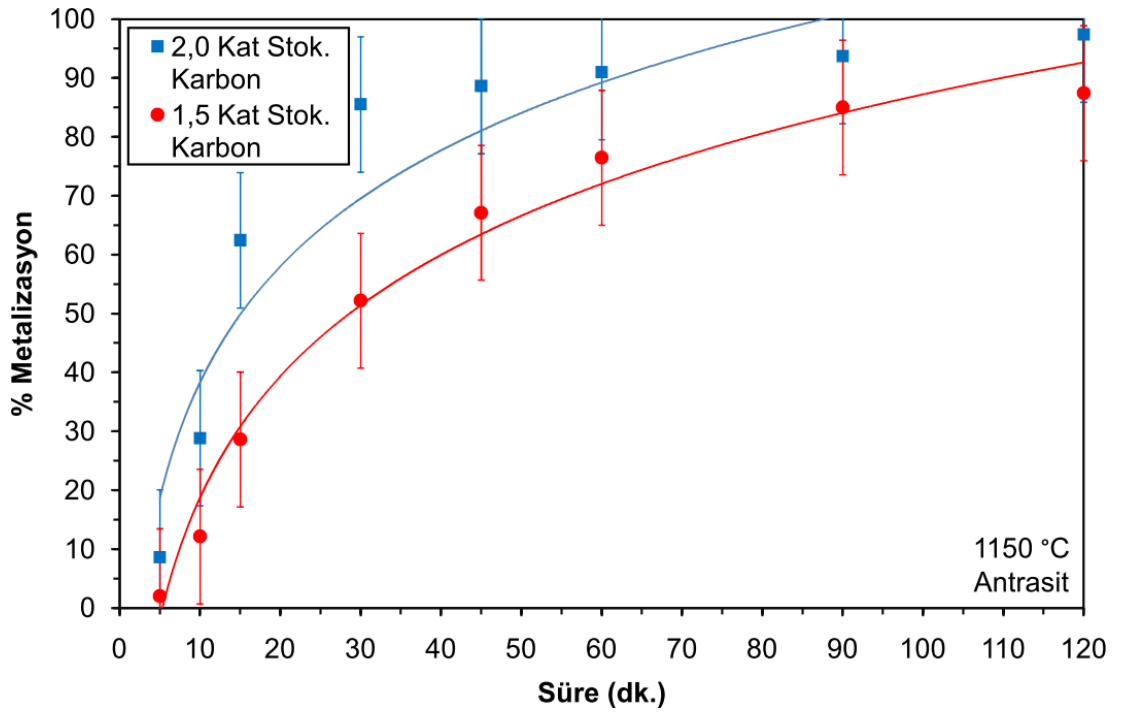
Şekil 6.5: 1050 °C sıcaklığında, antrasit kullanılarak 1,5 kat ve 2,0 kat karbon stokiyometrilinde uygulanan deneylerden elde edilen numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.



Şekil 6.6: 1100 °C sıcaklığında, antrasit kullanılarak 1,5 ve 2,0 stokiyometrik oranlarında uygulanan deneyler sonucunda elde edilen metalizasyon değerlerinin süreyle değişimleri.

6.2.2.3 1150 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

Antrasitin stokiyometrik karbon oranının 1,5 ve 2,0 katlarında sabit karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında yapılan deneylere ait metalizasyon oranlarının karşılaştırması, bu sıcaklık için stokiyometrinin metalizasyon üzerinde etkisini ortaya koymaktadır. Şekil 6.7 bu iki deney sonucunda elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimlerinin bir arada gösterimine yer vermektedir. Artan indirgeyici miktarını, deney boyunca aynı süreler için ve deney sonunda daha yüksek metalizasyon oranlarına ulaşılmasını sağladığı gözlenmektedir.

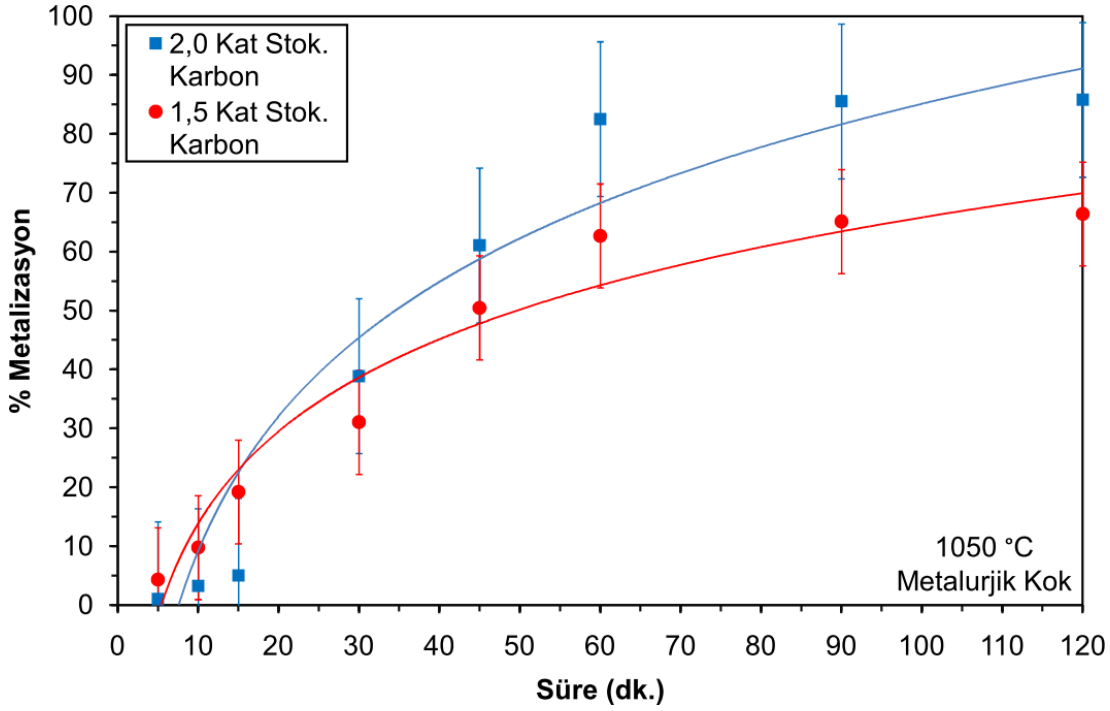


Şekil 6.7: Antrasitin, stokiyometrinin 1,5 ve 2,0 katlarında karbon sağlayacak miktarlarda kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında uygulanan deney sırasında alan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

6.2.2.4 1050 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

Stokiyometrik karbonunun 1,5 ve 2,0 katlarında karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanılarak 1050 °C sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerin metalizasyon oranlarının karşılaştırmasıyla, indirgeyici miktarının bu koşullardaki etkisi üzerinde yorum yapılabilmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.8, iki deneye ait verilerin karşılaştırılmasını içermektedir. 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneye ait

metalizasyon değerleri 15. dakikaya kadar 1,5 kat stokiometrik karbonla yapılan deneyin değerlerinin altında seyretmiş olmasına karşın, 15. dakikadan sonra 2,0 kat stokiometrik karbonla yapılan deneylerin metalizasyon oranlarında meydana gelen artış sayesinde, 30. ve 120. dakikalar arasında 2,0 kat stokiometrik karbon deneyine ait değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. 1,5 kat stokiometrik karbon kullanılan deneye ait değerler 60. dakikadan itibaren, 2,0 kat stokiometrik karbon kullanılan deneye ait değerler ise 90. dakikadan itibaren büyük ölçüde sabit kalmıştır.

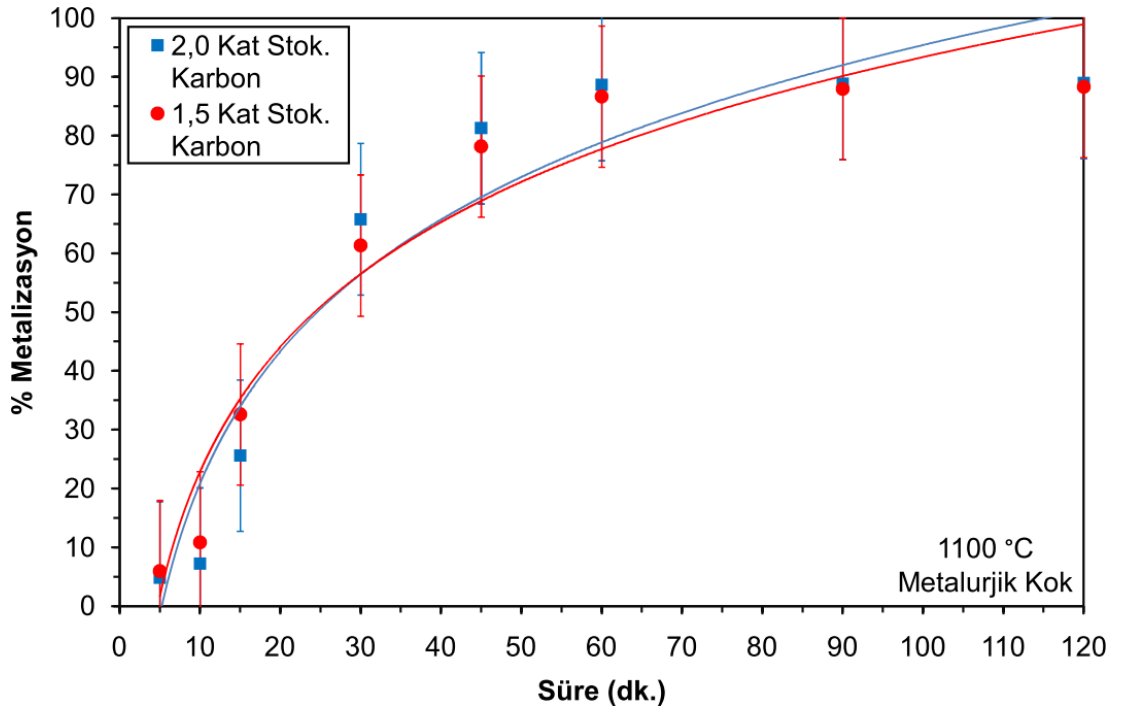


Şekil 6.8: 1050 °C sıcaklığında metalurjik kokun kullanıldığı, 1,5 ve 2,0 kat stokiometrik karbonla çalışılan deneylere ait metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

6.2.2.5 1100 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kok kullanılarak 1100 °C sıcaklıkta, stokiometrinin 1,5 ve 2,0 katı karbon oranlarıyla yapılan deneylerden elde edilen verilerin karşılaştırılmasıyla, indirgeyici miktarındaki artışın etkisi gözlenmiştir. Şekil 6.9, bu parametrelerde uygulanan deneyler sonucu elde edilen verilerin birlikte gösterimine yer vermektedir. 1,5 ve 2,0 kat stokiometreleri için elde edilen metalizasyon oranlarını, birbirlerine yakın olduğu, elde edilen nihai metalizasyon oranları göz önünde

bulundurulduğunda, kullanılan indirgeyici miktarındaki artışın belirgin bir yarar sağlamadığı gözlenmiştir.



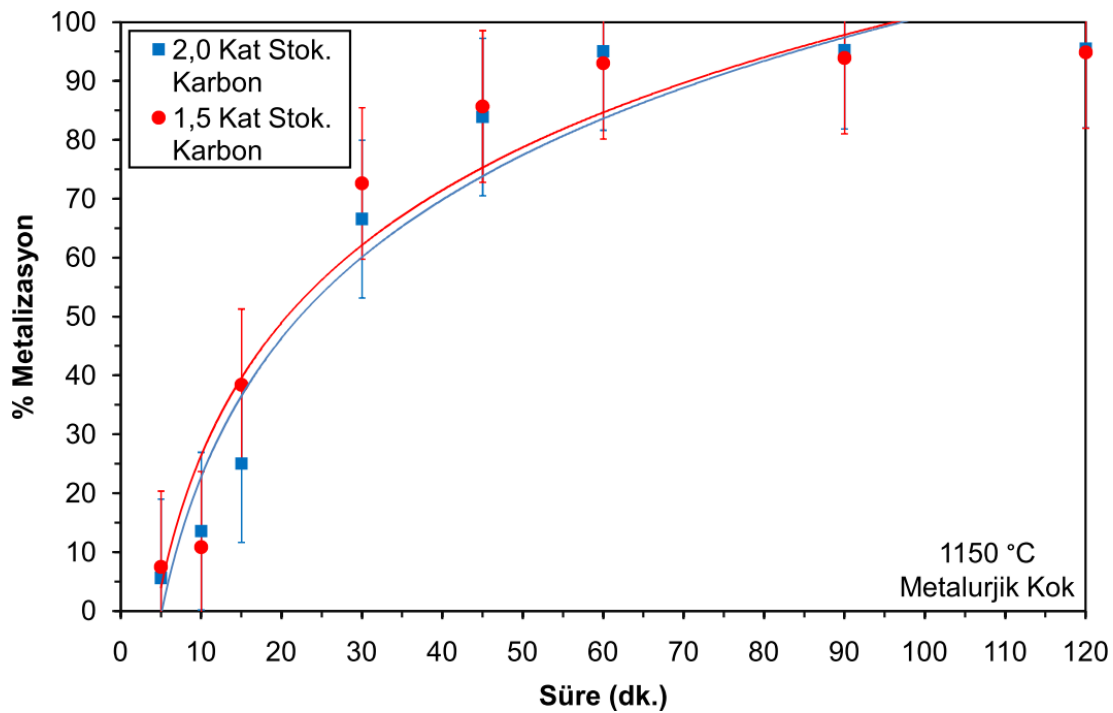
Şekil 6.9: 1100 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 kat stokiometrik karbon oranını sağlayacak miktarlarda metalurjik kok kullanımıyla elde edilen metalizasyon değerlerinin süreyle değişimleri.

6.2.2.6 1150 °C sıcaklığından metalurjik kok kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kokun, 1150 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiometrilerinde uygulandığı deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimine Şekil 6.10'da yer verilmektedir. Görüldüğü gibi bu şartlar altında kullanılan indirgeyici miktarının metalizasyon oranları üzerinde önemli ölçüde etkili değildir. 60. dakikaya kadar alınan numuneler için, 1,5 kat stokiometrik karbon kullanımıyla daha yüksek metalizasyon elde edildiği, 60. dakikadan itibaren ise 2,0 kat stokiometrik karbon kullanılan deneye ait numunelerin düşük bir farkla daha yüksek metalizasyon oranlarına sahip olduğu gözlenmektedir. Elde edilen nihai metalizasyon değerleri karşılaştırıldığında, 2,0 kat stokiometrik karbon kullanımıyla metalizasyon oranlarında önemli ölçüde artış sağlanamadığı görülmektedir.

Kullanılan indirgeyici miktarının artırılmasıyla, reaksiyon ile için gerekli olan indirgeyici ortamı oluşturacak daha fazla katı indirgeyici elde edilmesi sonucunda,

daha yüksek indirgeme potansiyeli elde edilmektedir. Bu durumun aynı zamanda kimyasal reaksiyon ve difüzyon olaylarına olumlu katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Kullanılan indirgeyici miktarındaki artışın düşük sıcaklıklarda daha etkili olması, bu sıcaklıklarda gerekli indirgeyici ortamı oluşturmak için yeterli gazlaşma sağlanamaması, indirgeyici miktarında uygulanan artışın bu eksikliği giderebilmesi olduğu düşünülmektedir. Antrasitle yapılan deneylerde, metalurjik kok ile yapılan deneylere göre indirgeyici miktarındaki artışla metalizasyon oranlarında daha fazla artış gözlenmesinin nedeninin, bu iki indirgeyicinin farklı gazlaşma, reaktivite ve yanma ısı özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.10: 1150 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gereken karbonun 1,5 ve 2,0 katlarını sağlayacak miktarlarda metalurjik kok kullanılarak yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

6.2.3 İndirgeyici türünün etkisi

Deneylerde kullanılan farklı indirgeyicilerin metalizasyon oranları üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla aynı sıcaklıklarda ve aynı indirgeyici miktarlarıyla yapılan deneylerde antrasit ve metalurjik kok kullanımı sonucu elde edilen metalizasyon değerleri karşılaştırılmıştır.

6.2.3.1 1050 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

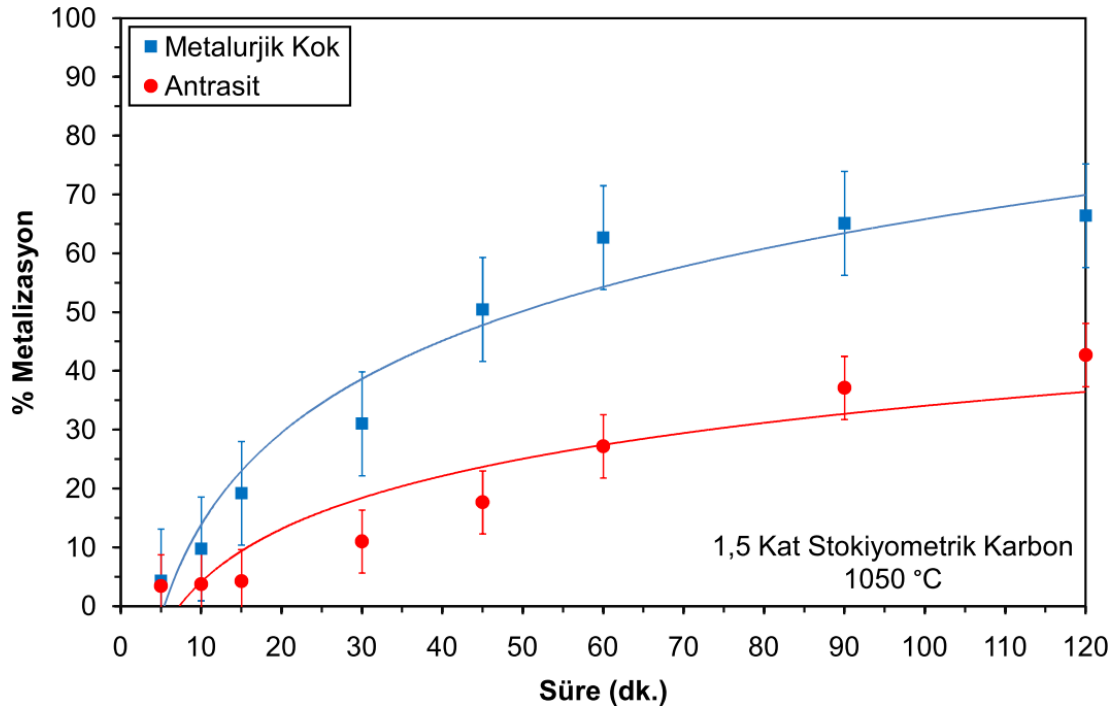
1,5 kat stokiyometrik karbon kullanımıyla, 1050 °C sıcaklığından uygulanan deneylerden, indirgeyicinin antrasit ve metalurjik kok olarak seçilmesi sonucunda ulaşılan metalizasyon oranları karşılaştırılarak, indirgeyici girdisindeki farklılığın metalizasyonu ne ölçüde etkilediğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Şekil 6.11 bu koşullarda elde edilen sonuçları karşılaştırmaktadır. Antrasit ile yapılan deneyde elde edilen metalizasyon oranlarının 120. dakikaya kadar sürekli olarak arttığı görülmektedir. Metalurjik kok ile yapılan deneyde ise metalizasyon değerlerinde farklı oranlarda gerçekleşen artış 60. dakikaya kadar sürmektedir. 120 dakika boyunca elde edilen metalizasyon değerleri, metalurjik kok ile daha yüksek metalizasyona ulaşılabilirdiğini göstermektedir.

6.2.3.2 1100 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

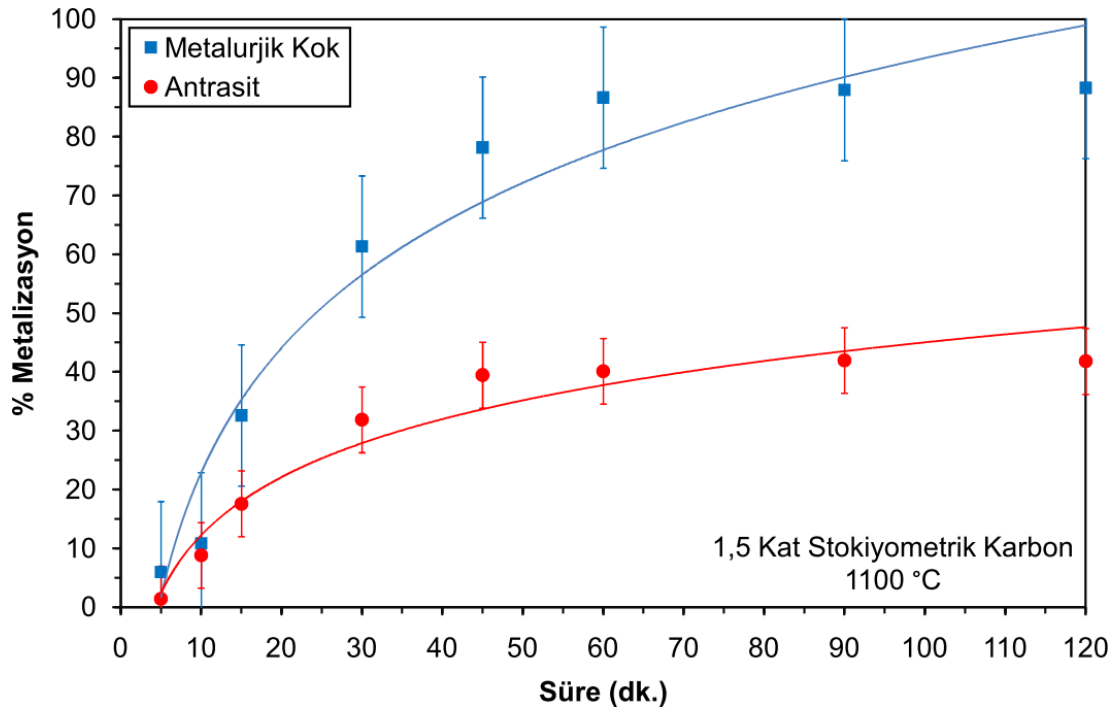
1100 °C sıcaklığında yapılan, stokiyometrik olarak gereken karbonun 1,5 katı karbonun antrasit ve metalurjik kok tarafından sağlandığı deneyler sonucunda elde edilen metalizasyon oranlarının karşılaştırılması, bu koşullar altında indirgeyici türün etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.12, 1100 °C sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde, antrasit ve metalurjik kok ile elde edilen sonuçları karşılaştırmaktadır. Metalurjik kokla yapılan deneyde, antrasitle yapılan deneye göre daha yüksek metalizasyon değerleri elde edildiği görülmektedir. Antrasitle yapılan deneyde, 45. dakikadan sonra önemli ölçüde sabit kalmıştır. Metalurjik kok ile yapılan deneyde ise, metalizasyon oranları 60. dakikaya kadar azalan oranla fakat belirgin bir şekilde artmıştır. 60. dakika sonrasında metalizasyonda kayda değer değişiklik meydana gelmemiştir.

6.2.3.3 1150 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması

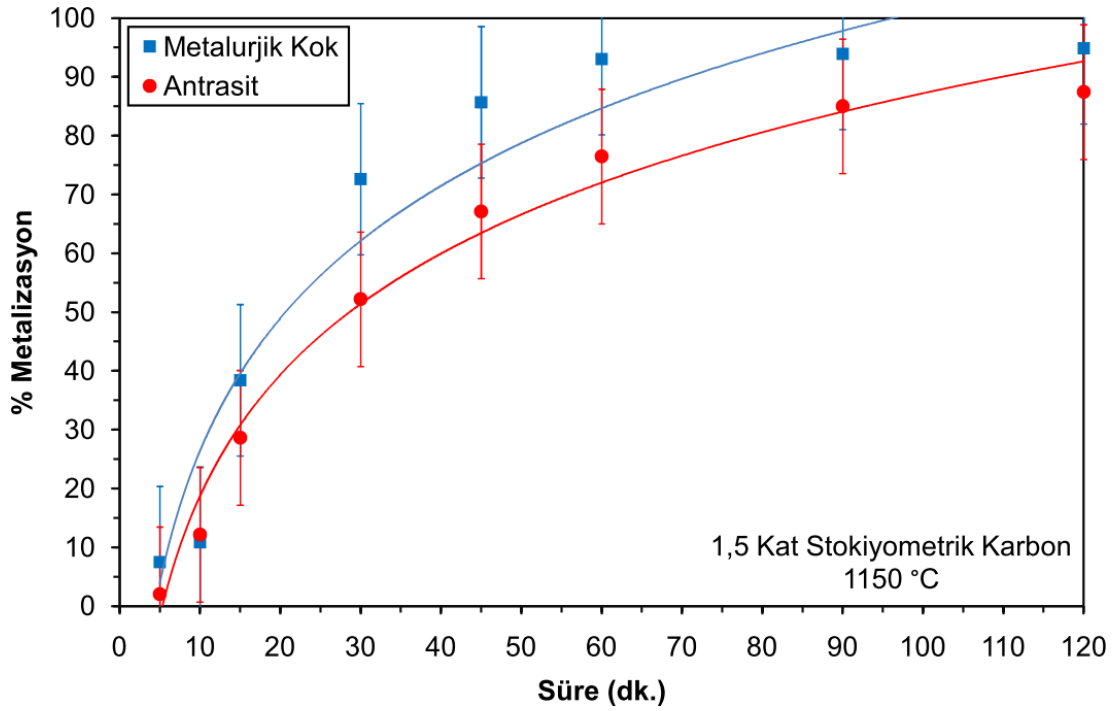
İndirgeyici olarak antrasitin ve metalurjik kokun kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat stokiyometrik karbon oranıyla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metalizasyon verilerinin karşılaştırılması sonucu indirgeyici türünün metalizasyon üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.13 söz konusu koşullarda her iki indirgeyiciyle elde edilen metalizasyon değerlerini karşılaştırmaktadır.



Şekil 6.11: 1050 °C sıcaklığında antrasit ve metalurjik kok ile 1,5 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.



Şekil 6.12: 1100 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokun 1,5 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak oranlarda kullanıldığı deney numunelerine ait metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

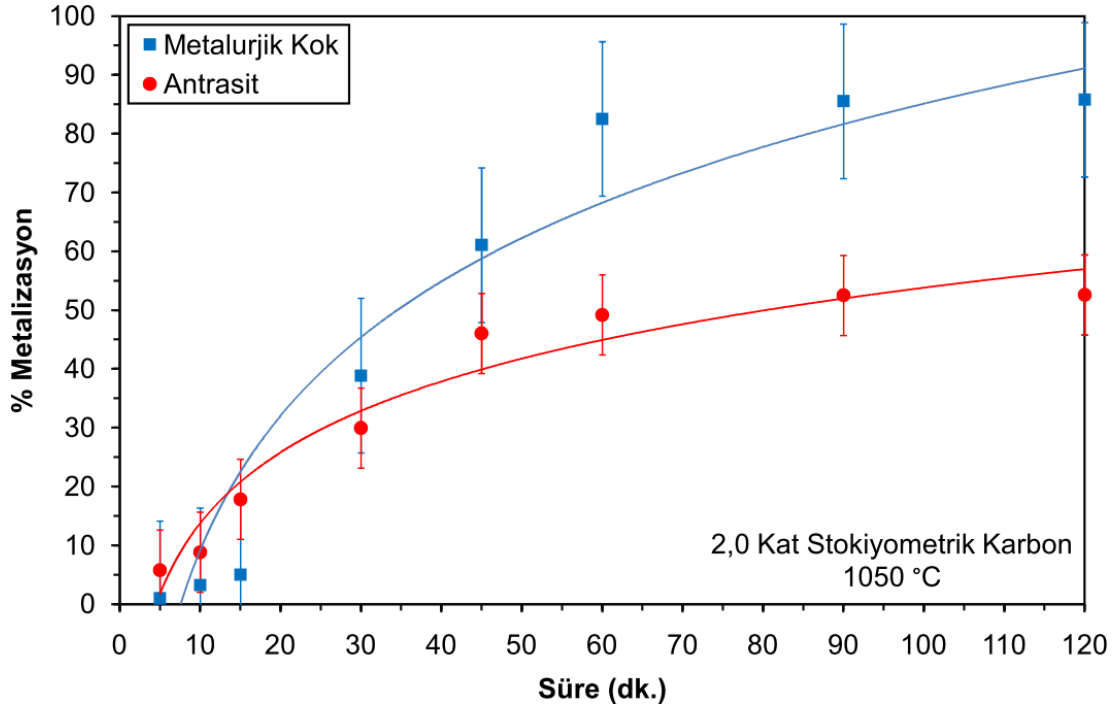


Şekil 6.13: 1150 °C antrasit ve metalurjik kok tarafından sağlanan 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneylere ait numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

Antrasit kullanılan deneye ait metalizasyon değerleri azalan oranlarda artış göstererek, 120 dakika boyunca metalurjik kokla elde edilen değerlerin altında seyretmiştir. Metalurjik kokla yapılan deneye ait değerler ise 60. dakikadan itibaren fazla değişim göstermemişlerdir. Bu durumda, antrasit ve metalurjik kok tarafından ulaşılan metalizasyon değerleri arasındaki farkın 60. dakikadan itibaren belirgin biçimde azaldığı gözlemlenmiştir.

6.2.3.4 1050 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması

İndirgeyici olarak antrasiti ve metalurjik kokun, stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarlarda kullanıldığı, 1050 °C sıcaklığında yürütülen deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının birlikte değerlendirilmesi, indirgeyici türünün indirgeme üzerinde yarattığı etki üzerine fikir edinilmesini sağlayabilecektir. Şekil 6.14, bu parametrelerde gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin metalizasyon oranlarına yer vermektedir. İlgili koşullar için, metalurjik kokun 30. dakikadan itibaren tüm deney için daha yüksek metalizasyon oranlarına olanak tanıdığı gözlenmektedir.



Şekil 6.14: 1050 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak antrasitin ve metalurjik kokun kullanıldığı deneylerden elde edilen numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

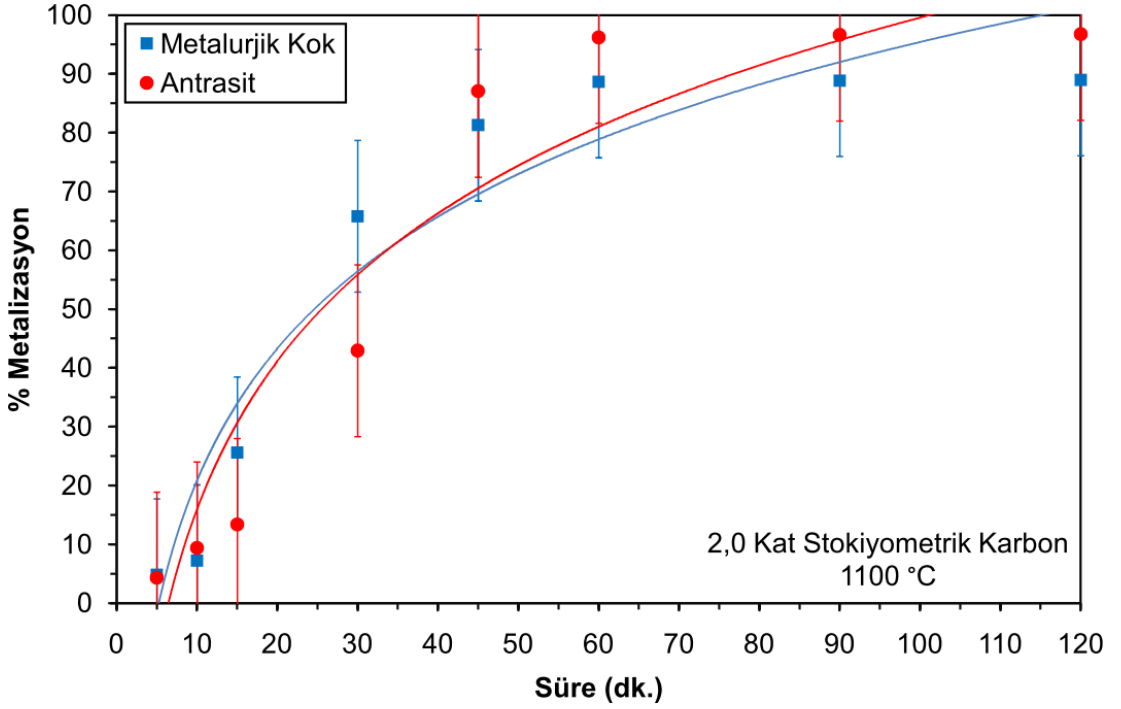
6.2.3.5 1100 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması

Stokiyometrinin 2,0 katı karbon oranını sağlayacak miktarda antrasit ve metalurjik kok kullanımıyla 1100 °C sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen metalizasyon oranlarının incelenmesiyle, indirgeyici türünde yapılan değişikliğin metalizasyon üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.15'te görüldüğü gibi, metalurjik kok kullanımıyla elde edilen metalizasyon değerleri, 15. ve 30. dakikalarda, antrasitle elde edilen değerlerin üstündedir. Bununla birlikte, 45. dakikadan itibaren antrasitle yapılan deneye ait metalizasyon değerleri, metalurjik kokla yapılan deneyin değerlerinin üstünde seyretmektedir.

6.2.3.6 1150 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması

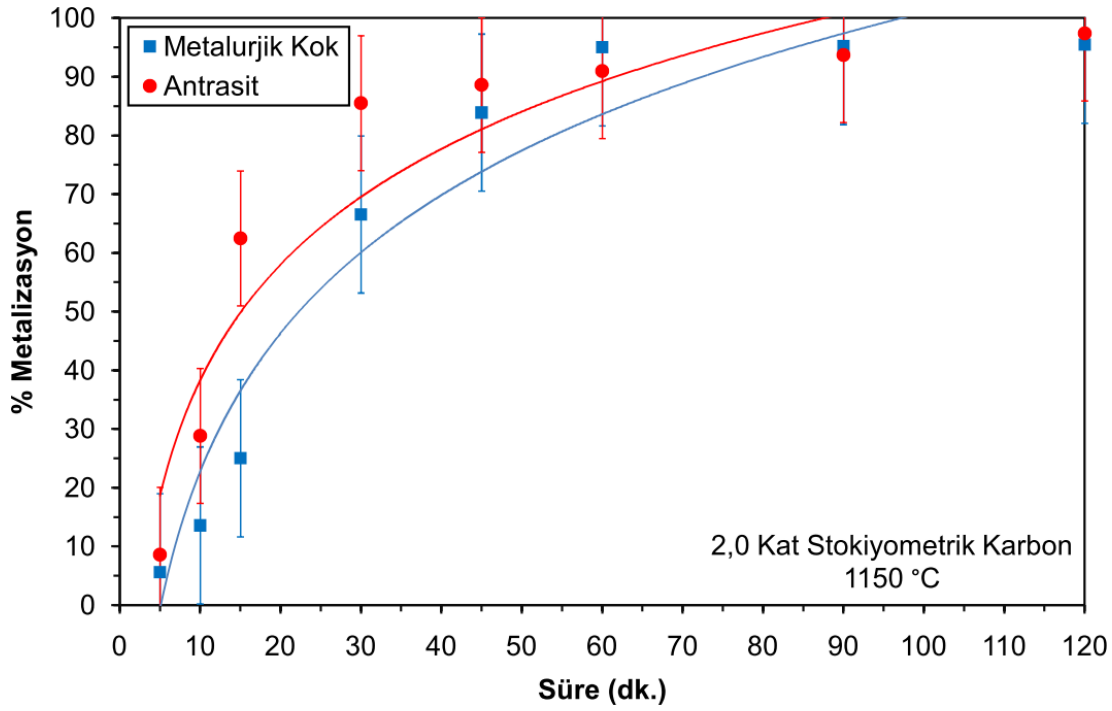
1150 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokun, stokiyometrik olarak gereken karbonun 2,0 katını sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerden elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimi Şekil 6.16'da gösterilmektedir. Söz konusu şartlar altında, antrasit kullanılan deneye ait numunelerin metalizasyon oranlarının

ilk 45 dakika için daha yüksek olduğu görülmektedir. 60. ve 90. dakikalara ait numuneler için metalurjik kok ile yapılan deney ait olanların metalizasyonları düşük farkla daha fazladır. Benzer şekilde, deneylerin son numuneleri için ise elde edilen değerlerin arasındaki fark oldukça düşüktür.



Şekil 6.15: 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında, 1100 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

Farklı indirgeyicilerle, aynı sıcaklık ve stokiyometrik oranlarda gerçekleştirilen deney numunelerinin kimyasal analizleri incelendiğinde, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde, metalurjik kokun aynı şartlarda antrasite göre daha yüksek metalizasyon oranları sağlayabildiği görülmektedir. 2,0 kat karbon stokiyometrisinde ise, 1050 °C sıcaklığından metalurjik kok ile daha yüksek metalizasyon oranları elde edilirken, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıkları için çoğunlukla antrasit ile daha yüksek metalizasyon oranlarına ulaşılabilmiştir. Bu durumun, antrasitin ancak yüksek sıcaklıklarda metalurjik kok ile aynı düzeyde indirgeyici ortam sağlayacak gazlaşma davranışı göstermesinin yanı sıra, indirgeyici miktarının yarattığı etki gözlenirken belirlendiği gibi, iki indirgeyicinin yanma ısısı ve reaktivite açısından farklı özelliklere sahip olmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.16: 1150 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranlarının süreyle değişimleri.

6.2.4 Deneylere Ait Nihai Numunelerde Belirlenen Metalizasyon Oranları ve Metalik Safsızlıklar

Deneyler sırasında alınan sonuncu numunelere uygulanan kimyasal analizlerle belirlenen metalizasyon oranları ve Cu, Mn ve Si elementlerinin yarattığı safsızlıkların değerlendirilmesi, farklı koşullarda ulaşılan maksimum metalizasyon oranları ve nihai numunelerde bulunan metalik safsızlıklar açısından fikir edinilmesini sağlamaktadır. Çizelge 6.2 farklı parametrelerde uygulanan deneyler sırasında alınan nihai numunelerin metalizasyon oranlarına ve sahip oldukları metalik safsızlara yer vermektedir.

6.3 X-ışını Analizlerinin Sonuçları

Deneyler sırasında alınan numunelerin içerdiği fazların belirlenmesi, bu fazların deney süresine bağlı değişiminin saptanması ve deney parametrelerinin numunelerde varlığı belirlenen fazlar üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla tüm deney numunelerine XRD analizleri uygulanmıştır. XRD analizlerinin sonuçlarının, kimyasal analizlerden elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirilmesi, yapılan

analizlerin tutarlılıklarının belirlenmesi açısından önem teşkil etmektedir. Sunulan XRD analizlerini içeren grafiklerde, ilgili numune için varlığı belirlenen fazlar, pikler üzerinde işaretlenmiştir. XRD analizi grafiklerinin daha anlaşılır olması için, şiddet değerlerinden arka plan şiddetleri çıkartılmış ve şiddet eğrileri düzleştirilmiştir.

Çizelge 6.2: Deneylerin 120. dakikalarında alınan numunelerin metalizasyon oranları ve Cu, Mn ve Si safsızlıkları.

Sıcaklık (°C)	Deney Parametresi		Metalizasyon (%)	Analiz Sonucu		
	İndirgeyici	Stokiyometrik Karbon Oranı		Cu (% ağı.)	Mn (% ağı.)	Si (% ağı.)
1050	Antrasit	1,5 Kat	42,7	0,16	0,68	0,83
1100	Antrasit	1,5 Kat	41,8	0,14	0,73	0,89
1150	Antrasit	1,5 Kat	87,4	0,16	0,72	0,73
1050	Metalurjik Kok	1,5 Kat	66,4	0,14	0,68	0,94
1100	Metalurjik Kok	1,5 Kat	88,3	0,17	0,73	0,70
1150	Metalurjik Kok	1,5 Kat	94,9	0,17	0,73	0,65
1050	Antrasit	2,0 Kat	52,6	0,13	0,70	0,83
1100	Antrasit	2,0 Kat	96,8	0,15	0,78	0,83
1150	Antrasit	2,0 Kat	97,4	0,16	0,71	0,71
1050	Metalurjik Kok	2,0 Kat	85,5	0,16	0,74	0,78
1100	Metalurjik Kok	2,0 Kat	89,0	0,15	0,74	0,69
1150	Metalurjik Kok	2,0 Kat	95,5	0,16	0,70	0,79

6.3.1 Numunelerde Yer Alan Fazların Süreyle Gelişimi

Deneyler sırasında alınan farklı sürelerde alınan numunelere uygulanan XRD analizleri sonucunda, numunelerde yer alan fazların, demir oksitlerin kademeli olarak indirgenmelerine uyacak şekilde, yüksek değerlikli demir oksitlerden düşük değerlikli demir oksitlere ve metalik demire ilerleyen biçimde bir faz dönüşümü gerçekleştirdikleri gözlenmiştir. 1100 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gereken karbonun 2,0 katını sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla gerçekleştirilen

deney sırasında farklı sürelerde alınan numunelerde belirlenen fazlar Şekil 6.17'de gösterilmektedir.

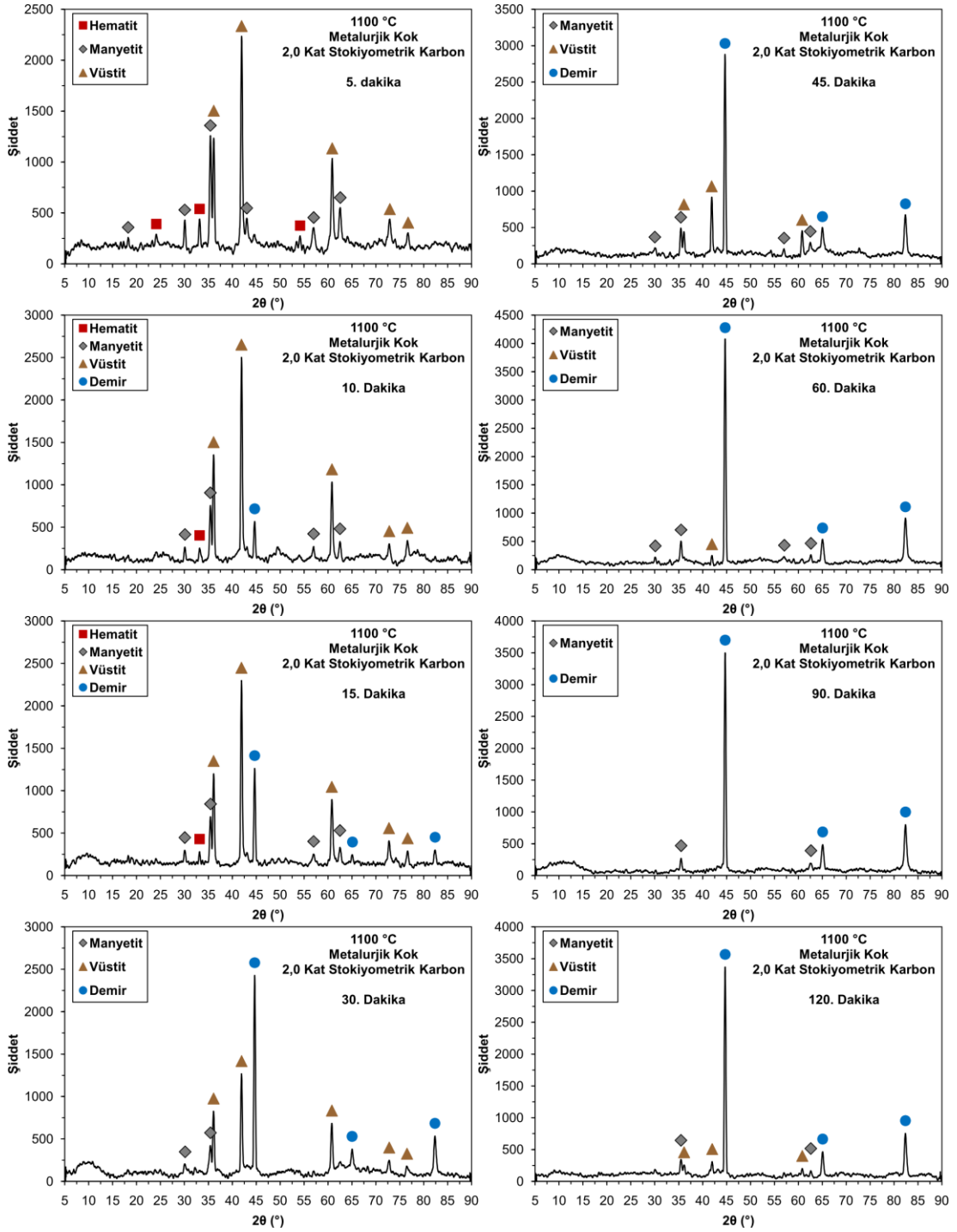
Şekil 6.17'de görüldüğü gibi indirgenme süresi arttıkça, yüksek değerlikli demir oksit fazlarına ait piklerin şiddetleri azalmakta, 10. dakikada alınan numuneden itibaren demir fazına ait pikler belirlenmekte, ilerleyen süreyle demir fazına ait piklerin şiddetleri artmakta ve 120. dakikada alınan numunede en yüksek şiddete sahip pikler demir fazına ait olurken, manyetit ve vüstit fazlarının şiddetleri göreceli olarak oldukça düşük şiddet değerlerine sahip olmaktadır.

6.3.2 Deney sıcaklığının etkisi

Sıcaklık dışındaki deney parametreleri aynı olan numunelere uygulanan XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, deney sıcaklığının numunelerde bulunan fazlar üzerindeki etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Uygulanan XRD analizlerden elde edilen sonuçlar değerlendirirken, ilgili deney için uygulanan analizlerin gösterdiği eğilimler göz önünde bulundurulmakta, numunelerdeki farklılıkları veya benzerlikleri ortaya koyabilecek nitelikteki analizler bir arada gösterilmektedir.

6.3.2.1 Antrasit ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

Antrasit ile 1,5 kat stokiyometrik karbon oranında, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yapılan deney numunelerine uygulanan XRD analizi sonucunda, bu koşullar altında farklı fazların nasıl geliştiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. 1050 °C sıcaklığında yapılan deneyde, deney süresi arttıkça önce hematit, sonra manyetit ve vüstit fazlarına ait piklerin şiddetlerinin azaldığı, belli bir aşamadan sonra ise demir fazına ait piklerin ortaya çıkıp, ilerleyen sürede şiddetinin arttığı görülmüştür. 1050 °C sıcaklığında demir fazı ilk kez 15. dakikaya ait numunede belirlenmiştir. 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıkları için de fazlar benzer davranış göstermekte, fakat bu sıcaklıklarda demir piki 10. dakikalarda ortaya çıkmaktadır. Deneylerin 120. dakikasında alınan numunelere ait XRD analizleri değerlendirildiğinde, 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıkları için en yüksek şiddete sahip olan fazın vüstit olduğu belirlenmiştir. 1150 °C sıcaklığı için 120. dakikada en yüksek şiddete sahip olan demir piki ile diğer fazlar olan manyetit ve vüstit pikleri arasında belirgin bir şiddet farkı gözlenmiştir.



Şekil 6.17: 1100 °C sıcaklığında, indirgeyici olarak metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deney sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri.

Şekil 6.18'de yer verilen 45. dakikaya ait numunelerin X-ışını analizleri karşılaştırılması sıcaklığın faz gelişimi üzerindeki etkisinin gözlenmesine olanak tanımaktadır. 1100 °C sıcaklığına ait numunede tespit edilen demir fazının 1050 °C numunesindeki oranla daha yüksek şiddete sahip olduğu görülmektedir. 1150 °C

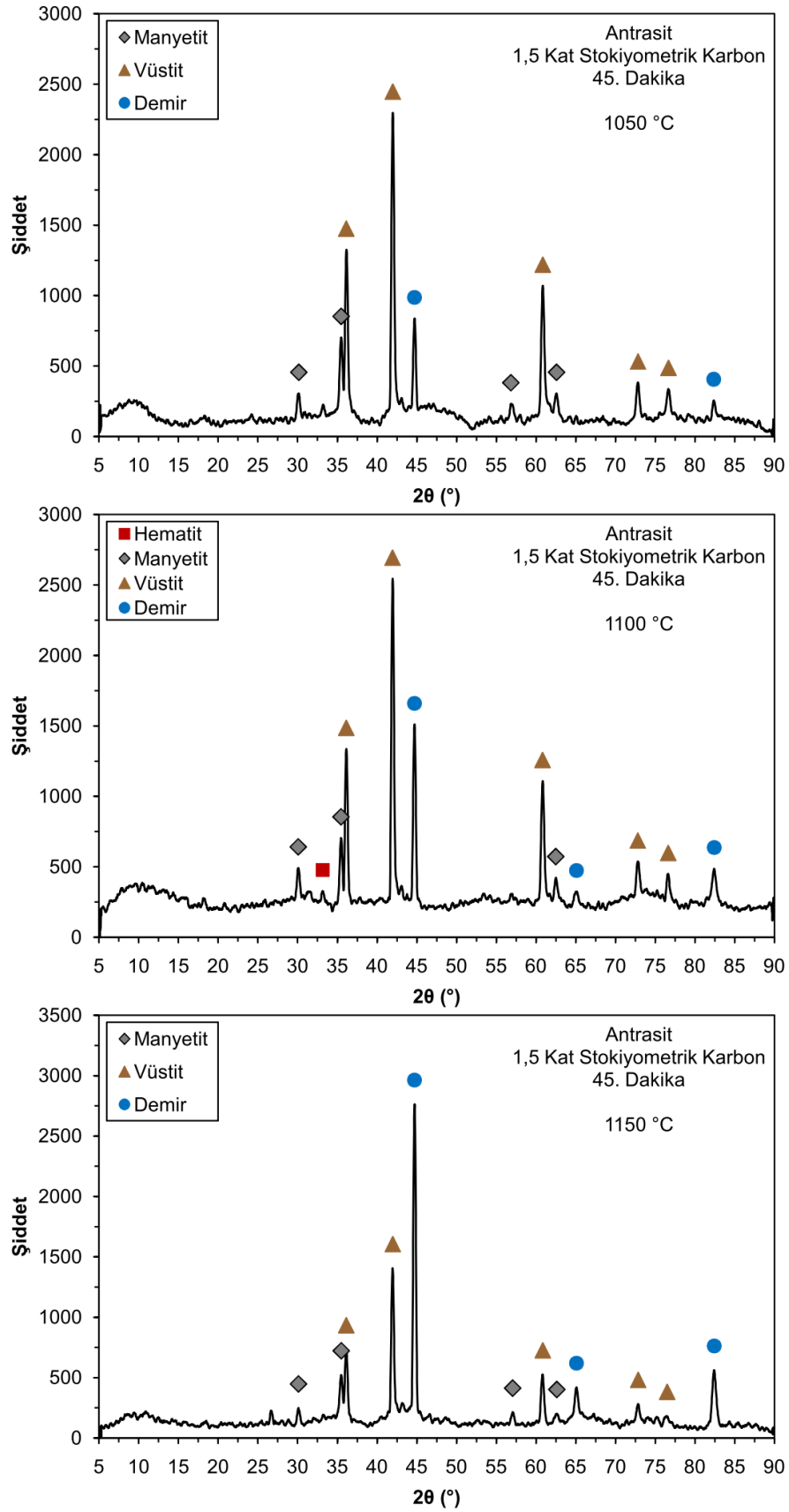
sıcaklığının numunesinde ise demirin en yüksek şiddetteki pike sahip faz olduğu belirlenmiştir.

6.3.2.2 Antrasit ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

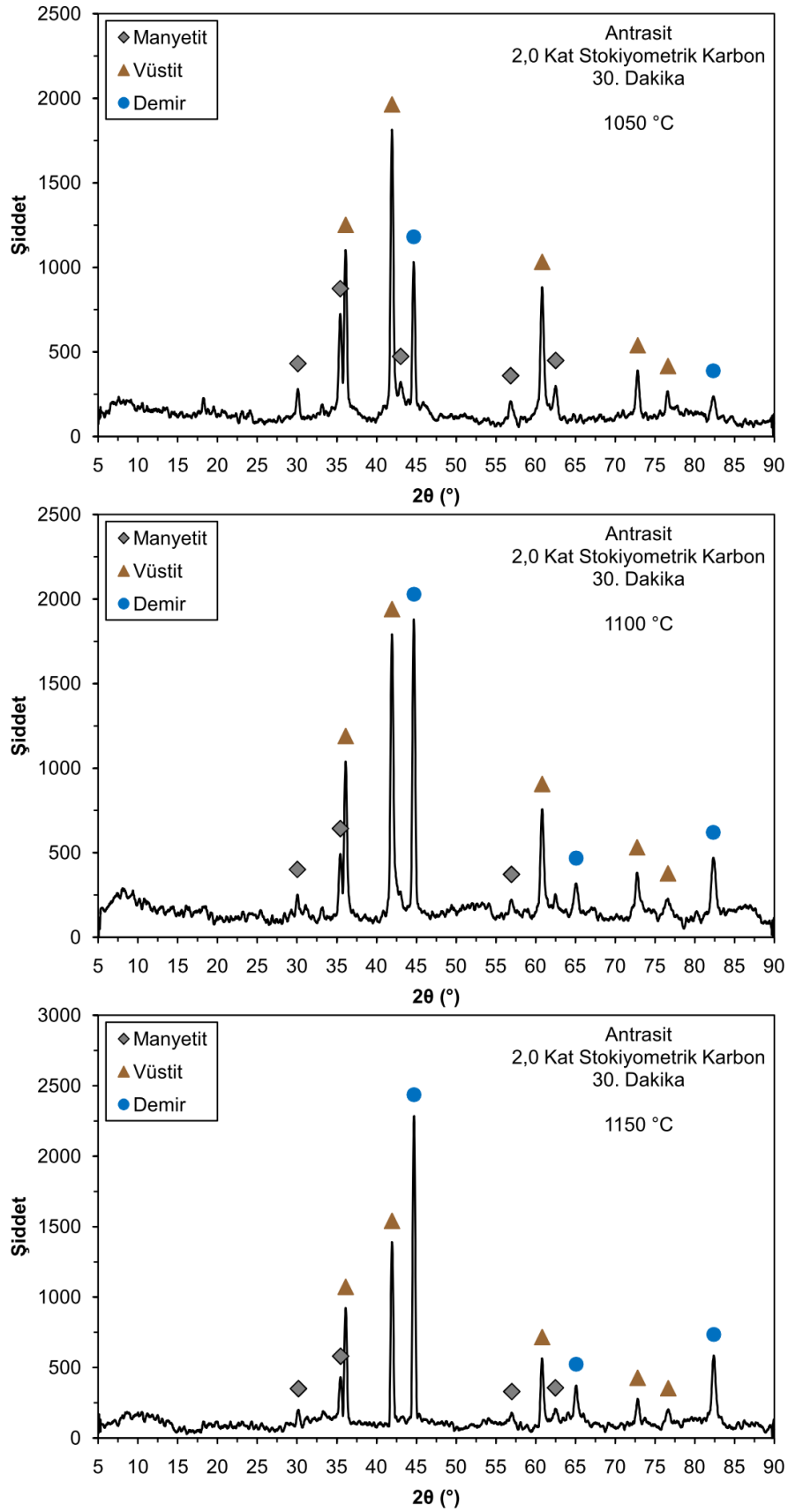
2,0 kat karbon stokiyometrisinde, antrasit ile 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deney numunelerine ait XRD analizleri incelendiğinde, 1050 °C için 120. dakikada, 1100 °C için 30. dakikada, 1150 °C için ise 15. dakikada demir fazı pikinin tüm pikler içinde en yüksek şiddete sahip olduğu görülmektedir. Antrasitin stokiyometrik karbonun 2,0 katını sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneylerin 30. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri Şekil 6.19'da verilmektedir. 1050 °C sıcaklığında yapılan deneyde en yüksek şiddete sahip pikin vüstit fazına ait olduğu belirlenmiştir. 1100 °C sıcaklığında yapılan deneye ait numunede ise farklı olarak demir fazına ait pikin, vüstit fazını ait pikten daha yüksek şiddete sahip olduğu, demir fazına ait üçüncü pikin de ortaya çıktığı gözlenmiştir. 1150 °C sıcaklığına ait numunede demir oksit fazlarına ait şiddetlerinin daha da düşük, demir fazına ait pik şiddetlerin göreceli olarak daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

6.3.2.3 Metalurjik kok ile 1,5 stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kokun 1,5 stokiyometrik karbon oranını sağlayacak miktarda kullanıldığı ve 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin XRD analizi sonucunda sıcaklığın numunelerde yer alan fazlar üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Numunelerin işlem gördüğü süre arttıkça hematit ve manyetit fazlarına ait piklerin şiddetleri azalırken, vüstit fazının şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 1050 °C sıcaklığında yapılan deneyde 15. dakikada, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yapılan deneylerde 10. dakikalarda ortaya çıkan demir fazına ait piklerin şiddetlerinde süre ilerledikçe artış görülmektedir. 1100 °C sıcaklığında yapılan deney numunelerinde ise 10. dakikadan sonra hematit tespit edilmemiştir. Hematit fazı, 1050 °C sıcaklığında gerçekleştirilen deney için 60. dakikadan, 1100 °C sıcaklığında uygulanan deney için 10. dakikadan, 1150 °C sıcaklığında uygulanan deney için ise 5. dakikadan sonra alınan numunelerde tespit edilememiştir.



Şekil 6.18: Antrasitin 1,5 kat stokiyometrik karbon sağlayacak oranlarda, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.



Şekil 6.19: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, antrasit kullanılarak 2,0 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerin 30. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.

Söz konusu deney koşulları için, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarına ait numunelerde 30. dakikadan itibaren demir en yüksek şiddete sahip fazı oluşturmakta, bu aşamadan sonra diğer fazların şiddeti azalırken, demir şiddeti artmaktadır. Tüm sıcaklıklara ait 120. dakika numuneleri incelendiğinde, demir fazının her üç sıcaklıkta da en yüksek şiddetteki pike sahip faz olduğu, fakat 1050 °C sıcaklığında demir ve ikinci en yüksek şiddete sahip olan faz vüstit arasındaki şiddet farkının en az olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6.20'te yer verilen 90. dakikada alınan numunelere ait X-ışını analizleri de benzer bir durumu ortaya koymaktadır. 1150 °C sıcaklığında elde edilen numunedeki demir fazı pikleri ile diğer fazlara ait pikler arasındaki şiddet farkı 1050 °C ve 1100 °C sıcaklığında elde edilenlere göre daha fazla olmaktadır.

6.3.2.4 Metalurjik kok ile 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında yapılan deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kokun stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sırasında alınan numunelerin XRD analizleri, söz konusu parametreler için sıcaklıktaki artışın, numunelerde yer alan fazlar üzerindeki etkisinin belirlenmesini sağlayacaktır.

Farklı numunelerin XRD analizleri birlikte değerlendirildiğinde, artan sıcaklığın etkisinin 45. dakikalarda alınan numuneler için gözlenebildiği belirlenmiştir. 45. dakikaya ait numunelerin XRD analizleri birbirlerine yakın bir görüntü sergilemektedirler. Bununla birlikte, farklı fazlara ait piklerin şiddetleri birbirleriyle kıyaslandığında, 1050 °C sıcaklığı için vüstit fazının, diğer sıcaklıklara göre göreceli olarak daha yüksek şiddete sahip olduğu görülmüştür. Sonraki dakikalarda tüm sıcaklıklar için vüstit fazına ait piklerin şiddetleri azalırken, 1050 °C sıcaklığında yapılan deney için, vüstit fazının 60. dakikadan sonra da belirgin şiddete sahip piklere sahip olduğu gözlenmiştir. 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıkları için ise 90. dakikalarda vüstit fazı belirlenememiştir. 1100 °C sıcaklığı için 120. dakikada vüstit fazı belirlenebilirken, 1150 °C sıcaklığı için 120. dakikada da demirin dışında varlığı belirlenen tek faz manyetit fazı olmuştur. Benzer bir durumu ortaya koyan, metalurjik kokun, stokiyometrik olarak gereken karbon 2,0 katını sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 ° ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen

deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri Şekil 6.20'de gösterilmektedir.

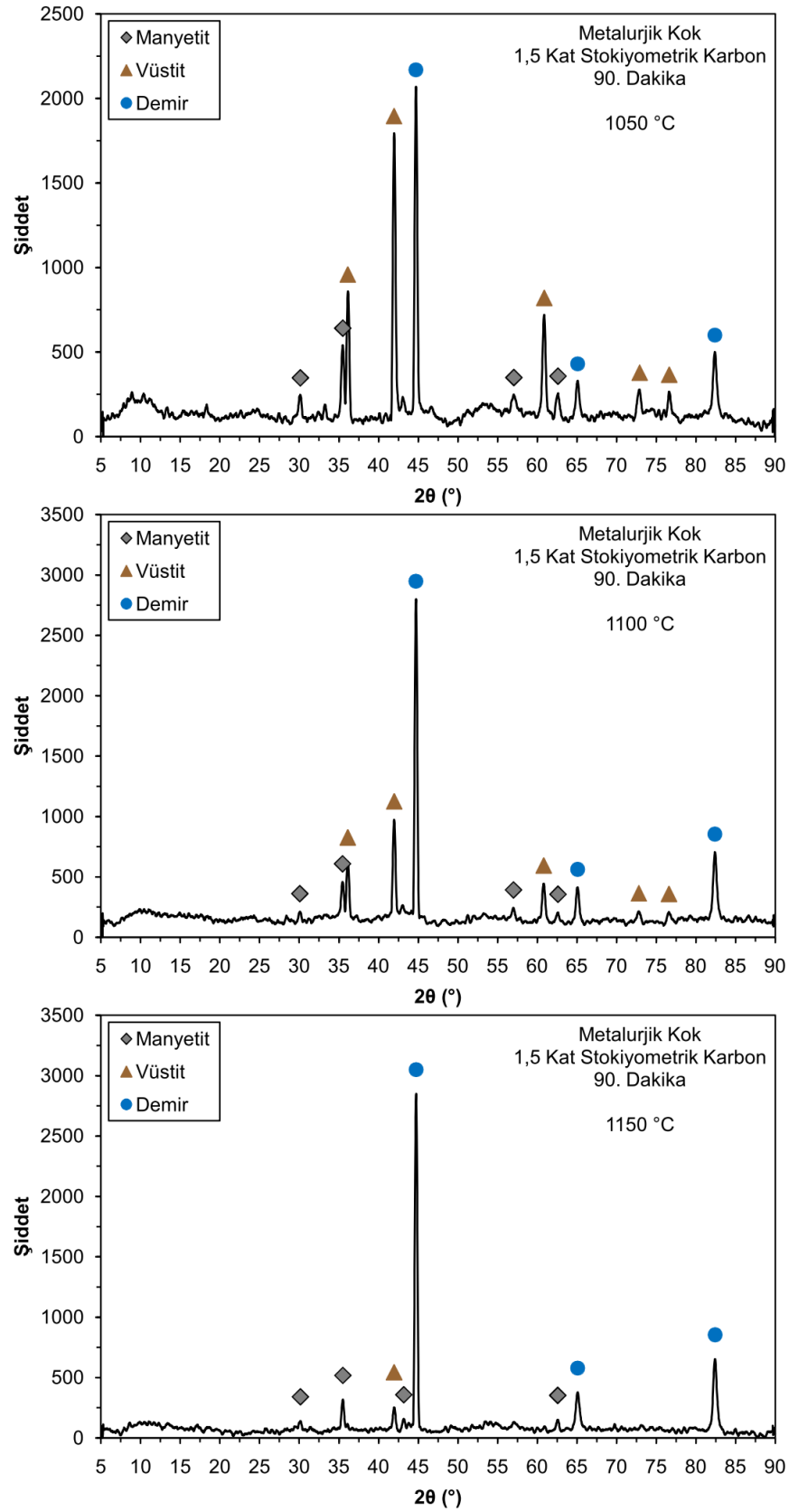
Daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan deneylerde aynı sürelerde metalik demir fazlarının göreceli olarak daha yüksek olmaları ve vüstit fazına ait piklerin şiddetlerin artan süreyle daha fazla azalmaları, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında 90. ve 120. dakikalarda vüstit fazının belirlenememesi, aynı stokiyometrilere, aynı indirgeyicilerle, farklı sıcaklıklarda uygulanan deneylere ait numunelerin kimyasal analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu niteliktedir. Göreceli olarak daha yüksek şiddete sahip demir fazının, daha yüksek metalik demir oranını, demir oksit fazlarının şiddetlerinin fazla olmasının yüksek demir oksit oranını ifade ettiği düşünülürse, sıcaklıktaki artışın daha yüksek metalizasyona izin verdiği gözlemi doğrulanabilmektedir.

6.3.3 İndirgeyici miktarının etkisi

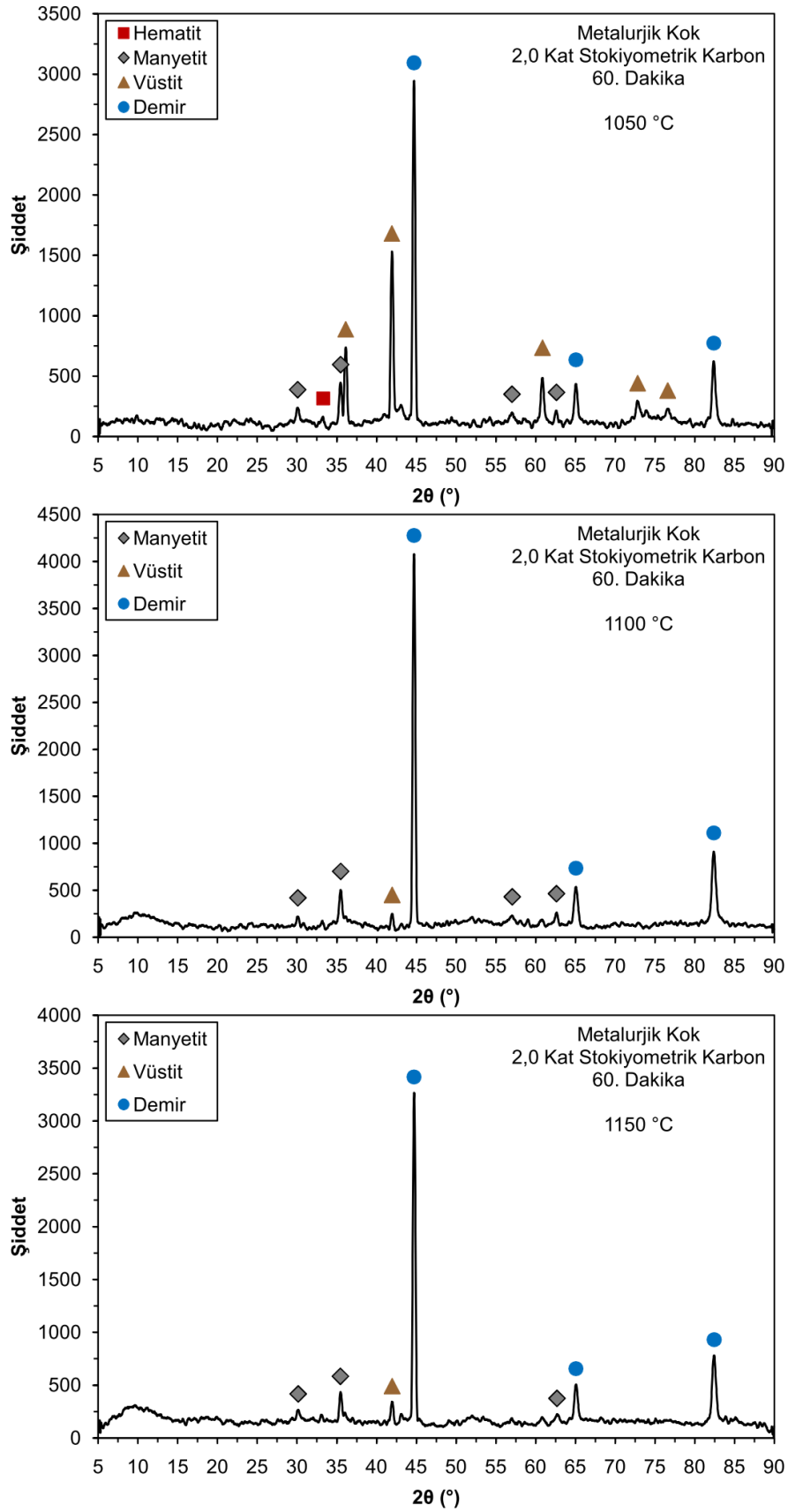
İndirgeyici miktarının, numunelerde bulunan fazlar üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla aynı sıcaklık ve indirgeyici türü parametreleriyle gerçekleştirilen deneyler sırasında aynı sürelerde alınan numunelerin XRD analizleri karşılaştırılmıştır. Uygulanan bu karşılaştırma, demir ve demir oksit fazlarının şiddetlerin yola çıkılarak indirgeyici miktarındaki değişikliğin yarattığı etkinin belirlenebilmesine olanak tanıyabilecektir.

6.3.3.1 1050 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması

1050 °C sıcaklığında, antrasitin 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilерinde kullanıldığı deneyler sırasında alınan numuneler incelendiğinde, her iki deney için de demir pikinin ilk kez 15. dakikada alınan numunede belirlendiği görülmektedir. 1,5 kat karbon stokiyometrisi uygulanan deney numuneleri için, XRD analizlerinde tüm deney boyunca en yüksek şiddete sahip faz vüstit olurken, 2,0 kat karbon stokiyometrisi uygulanan deneyde, demir fazı 120. dakikaya ait numunede en yüksek şiddete sahip piki içeren faz olarak tespit edilmiştir. Şekil 6.22, 1050 °C sıcaklığında, indirgeyici olarak antrasit kullanılan, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilерinde yürütülen deneylerin 120. dakikalarına ait numunelerin XRD analizlerine yer vermektedir.



Şekil 6.20: Metalurjik kokun stokiyometrik olarak gereken miktarın 1,5 katını sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerin 90. dakikalarına ait numunelerin XRD analizleri.



Şekil 6.21: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.

6.3.3.2 1100 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması

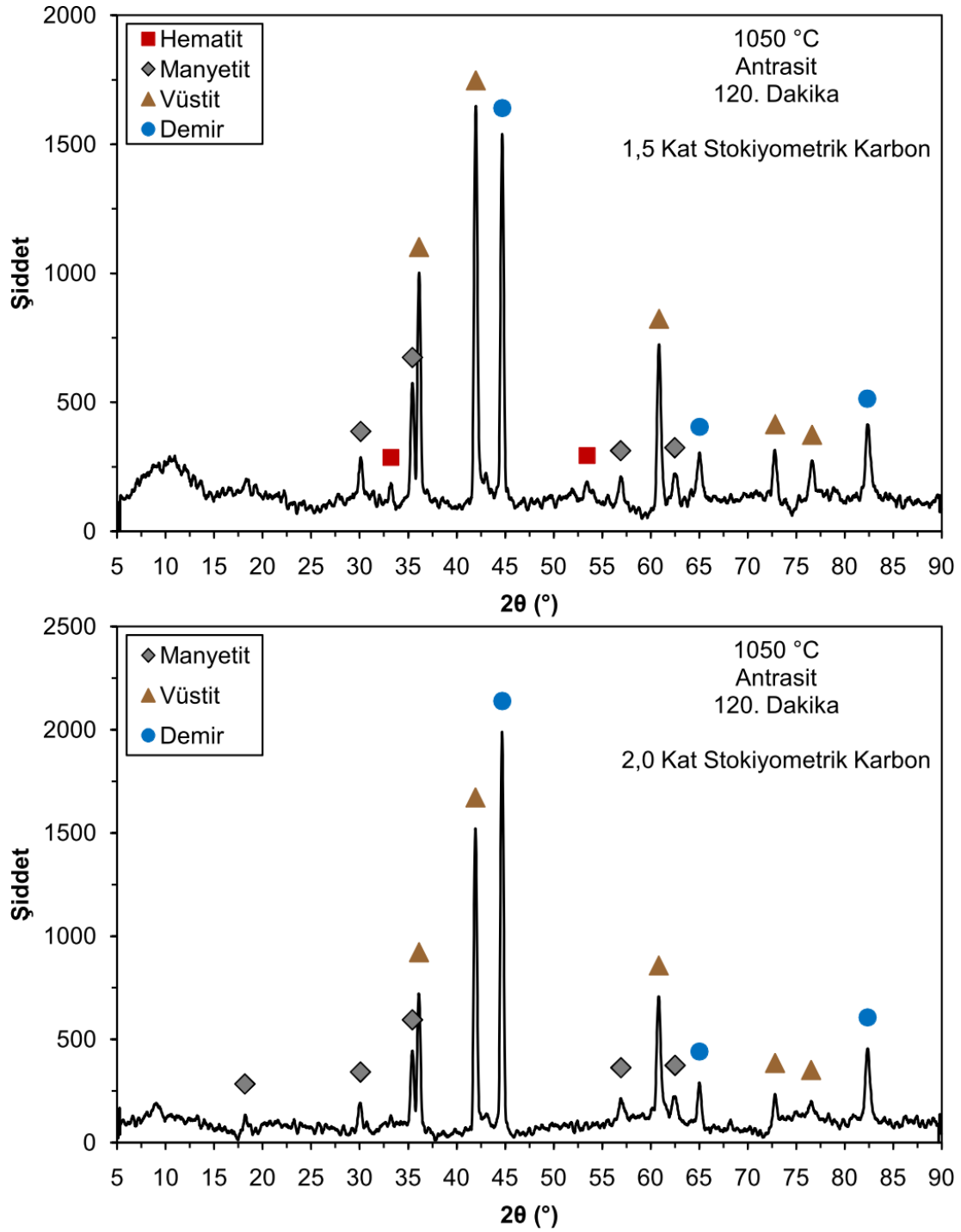
1100 °C sıcaklığında, antrasitin 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneyler sırasında alınan numuneleri XRD analizleri karşılaştırılarak, bu koşullardaki indirgeyici miktarının etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Tüm numunelere ait XRD analizleri göz önünde bulundurulduğunda, 1,5 kat stokiyometrik karbon oranını sağlayacak miktarda antrasitle yapılan deneye ait numunelerin XRD analizlerinde 10. dakikadan itibaren demir pikinin ortaya çıktığını ve 30. dakikaya kadar şiddeti artıktan sonra, 120. dakikaya kadar büyük ölçüde aynı şiddette kaldığı görülmektedir. 1,5 kat karbon stokiyometrisinin uygulandığı deneyde, deney numunelerinin analizleri hematit fazının 90. dakikaya ait olan numunenin dışında bütün numunelerde bulunduğunu göstermektedir. Bu deneye ait tüm numunelerde en yüksek şiddete sahip olan faz vüstit olduğu saptanmıştır. 2,0 kat karbon stokiyometrisin yapılan deneyde ise demir fazı ortaya çıktığı 10. dakikadan itibaren şiddetinde artış göstererek 30. dakikada ve takip eden dakikalarda en yüksek şiddete sahip olan piki bulunduran faz olarak ortaya çıkmıştır. 45. dakikadan sonra hematit, 60. dakikadan sonra ise vüstit fazlarına ait pikler belirlenememiştir. 90. ve 120. dakikalara ait numuneler yalnızca demir ve manyetite ait piklerin bulunduğu gözlenmiştir. Bu dakikalara ait analizler, demir ve manyetit piklerinin şiddetleri arasındaki yüksek farkı ortaya koymaktadır.

Şekil 6.23'te yer verilen 1,5 ve 2,0 kat stokiyometrik karbonun kullanıldığını deneylerin 90. dakikalarda alınan numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılmasına yer verilmektedir. 2,0 kat stokiyometrik karbonun kullanıldığı deney numunesinde baskın faz olarak demir ve düşük şiddette manyetitin bulunduğunu, 1,5 kat stokiyometrik karbonun kullanıldığı deney numunesinde ise en yüksek şiddetteki vüstit fazının yanı sıra, daha düşük şiddetlerde demir ve manyetit fazları bulunduğu görülmektedir.

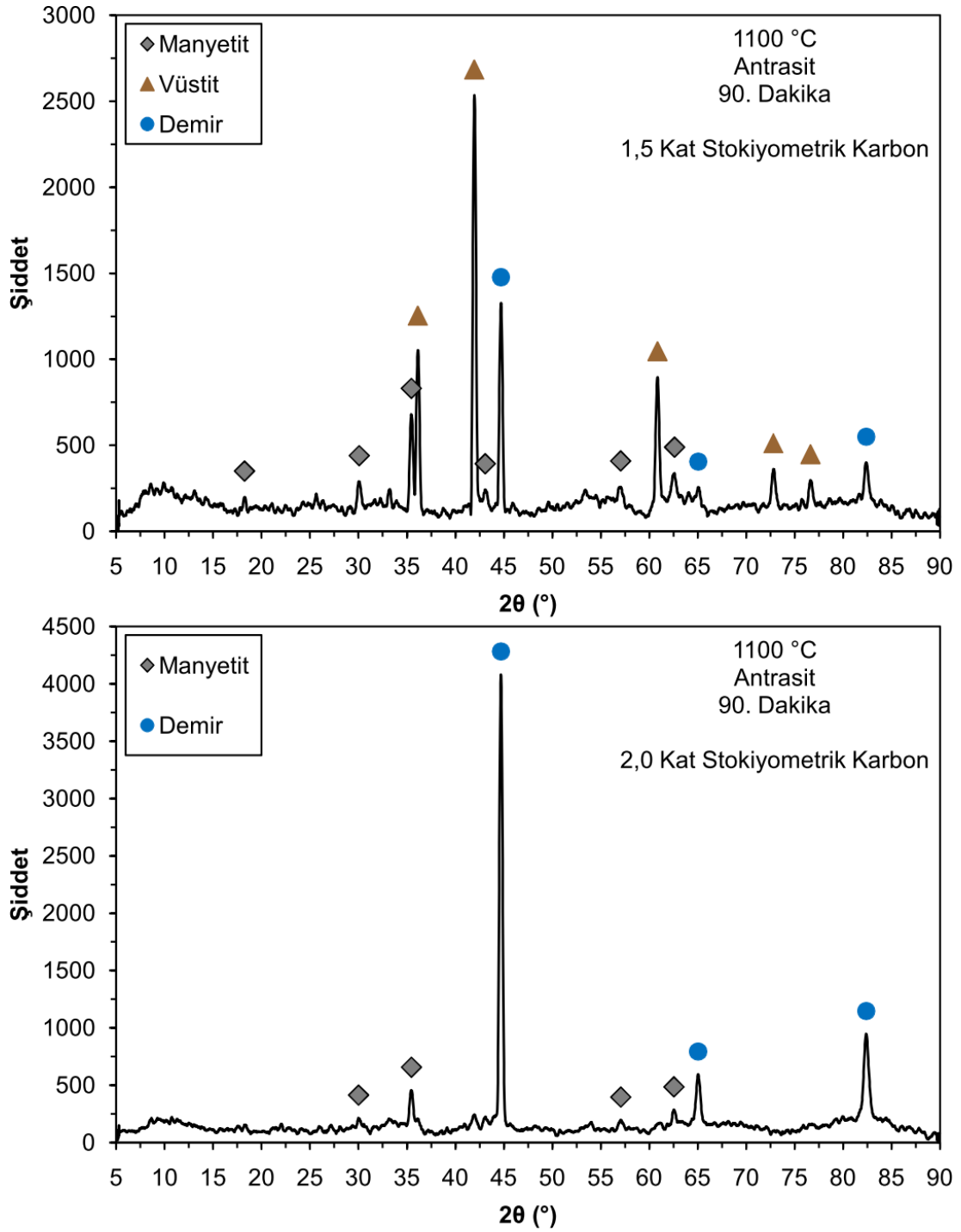
6.3.3.3 1150 °C sıcaklığında antrasit kullanılarak yapılan deneylerin karşılaştırılması

Antrasit kullanılarak 1150 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 stokiyometrik karbon oranlarında uygulanan deney numunelerinin X-ışını analizleri incelendiğinde, her iki

stokiyometrik oranda da ilerleyen süreyle birlikte oluşan demir fazına ait piklerin şiddetlerinin artarak en yüksek şiddete sahip pik haline geldikleri görülmektedir.



Şekil 6.22: 1050 °C sıcaklığında antrasitin 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde kullanıldığı deneyler sırasında 120. dakikalarda alınan numunelerin XRD analizleri.



Şekil 6.23: 1100 °C sıcaklığında, antrasit kullanılarak, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde gerçekleştirilen deneyler sırasında 90. dakikalarda alınan numunelerin XRD analizleri.

1,5 stokiyometriye uyulan deneyde, 10. dakikadan 120. dakikaya kadar demirin yanında vüstit, manyetit ve hematit fazları da belirlenmiştir. 2,0 stokiyometrisi uygulanan deneyde ise, 45. ve 60. dakikalarda yalnızca demir ve vüstit, 90. ve 120. dakikalarda ise yalnızca demir ve manyetit fazları gözlenmiştir. Her iki stokiyometri

için, 120. dakikalarda yalnızca demir manyetit fazları görülmektedir. Bununla birlikte, 2,0 stokiyometriye uyulan deneyin 120. dakikasında alınan numunede görülen demir fazının pik şiddetleri, 1,5 stokiyometriye uyulan deneyin aynı dakikasında belirlenen demir fazı şiddetlerinden daha yüksek olmuştur. Benzer şekilde, 1,5 stokiyometriyi sağlayacak miktarda antrasit kullanılan deneyde 120. dakikada belirlenen manyetit fazı, 2,0 stokiyometride belirlenen manyetit fazına göre daha yüksek şiddette ortaya çıkmıştır.

Şekil 6.24'te yer alan 60. dakikada alınan numunelere uygulanan XRD karşılaştırılması, 2,0 stokiyometrinin uygulandığı deneyde elde edilen manyetit fazının yer almaması ve demirin dışında yer alan fazın daha düşük şiddette oluşması gibi özellikleri ortaya koymaktadır.

6.3.3.4 1050 °C sıcaklığından metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kokun, 1050 °C sıcaklıkta, 1,5 kat ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerini sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneyler sırasında alınan numunelerin XRD analizleri göz önünde bulundurulduğunda, her iki deney için demir fazının ilk ortaya çıktığı 15. dakikadan itibaren şiddetinde artış meydana geldiğini, demir oksit fazlarının şiddetlerinde ise tüm deney süresi boyunca azalmanın gerçekleştiği görülmektedir. 1,5 kat karbon stokiyometrisi uygulanan deneyde demir fazı 45. dakikadan itibaren, 2,0 kat karbon stokiyometrisi uygulanan deneyde ise 30. dakikadan itibaren, vüstit fazına ait en yüksek şiddetli pikten daha yüksek şiddete sahip olabilmektedir. Bununla birlikte, daha 45. dakikadan sonra alınan numuneler için ise, 2,0 karbon stokiyometrisi uygulanan deney numunelerinde ait XRD analizlerinde demir fazı şiddetinin artmaya devam etmesiyle, 120. dakika, demir fazı belirgin bir şekilde en yüksek şiddete sahip faz haline gelmiştir. Şekil 6.25, metalurjik kokun 1050 °C sıcaklığında, 1,5 kat ve 2,0 kat stokiyometrilerinde uygulandığı deneyler sırasında 30. dakikalarda alınan numunelere ait XRD analizlerine yer vermektedir.

6.3.3.5 1100 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak yürütülen deneylerin karşılaştırılması

Metalurjik kok kullanılarak, 1100 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde uygulanan deney numunelerine ait XRD analizleri göz önünde

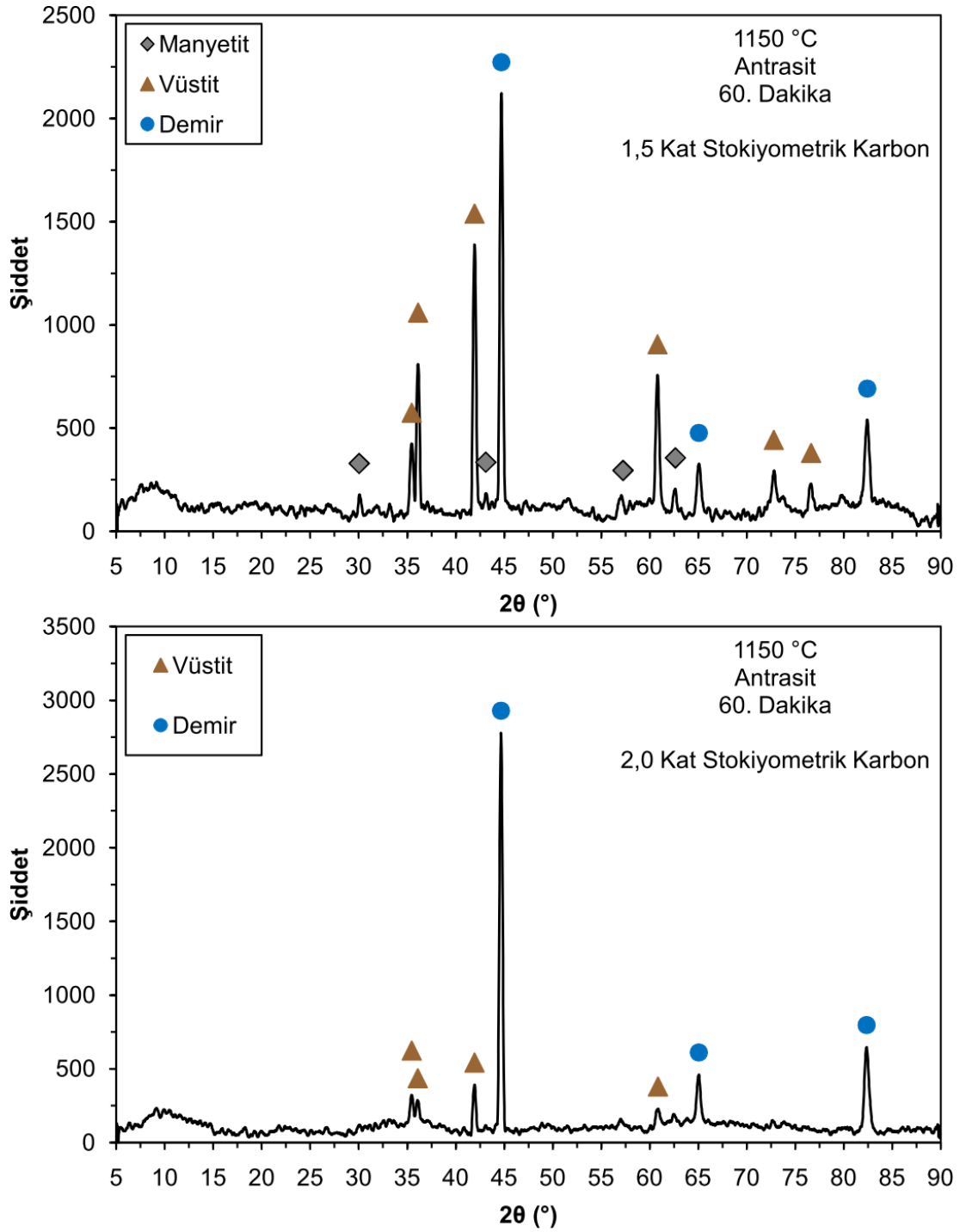
bulundurulduğunda, her iki deneyde de 10. dakikada alınan numuneden itibaren demir fazının belirlenebildiği, demir ve demir oksit fazlarının davranışlarının her iki deney için benzer bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. 120. dakikalarda alınan numuneler karşılaştırıldığında, her iki deneye ait numunede de, göreceli olarak yüksek şiddetli piklere sahip demir fazının yanı sıra, düşük şiddetli pikler içeren manyetit ve vüstit fazları belirlenmiştir. 1,5 kat ve 2,0 kat stokiyometrisi uygulanmasının yarattığı başlıca farkın, demir fazına ait en yüksek şiddetli pikin şiddetinde meydana gelen bir artış olduğu saptanmıştır. Şekil 6.26, 1100 °C sıcaklığında, metalurjik kokun 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilere uygulandığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizlerine yer vermektedir.

6.3.3.6 1150 °C sıcaklığında metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması

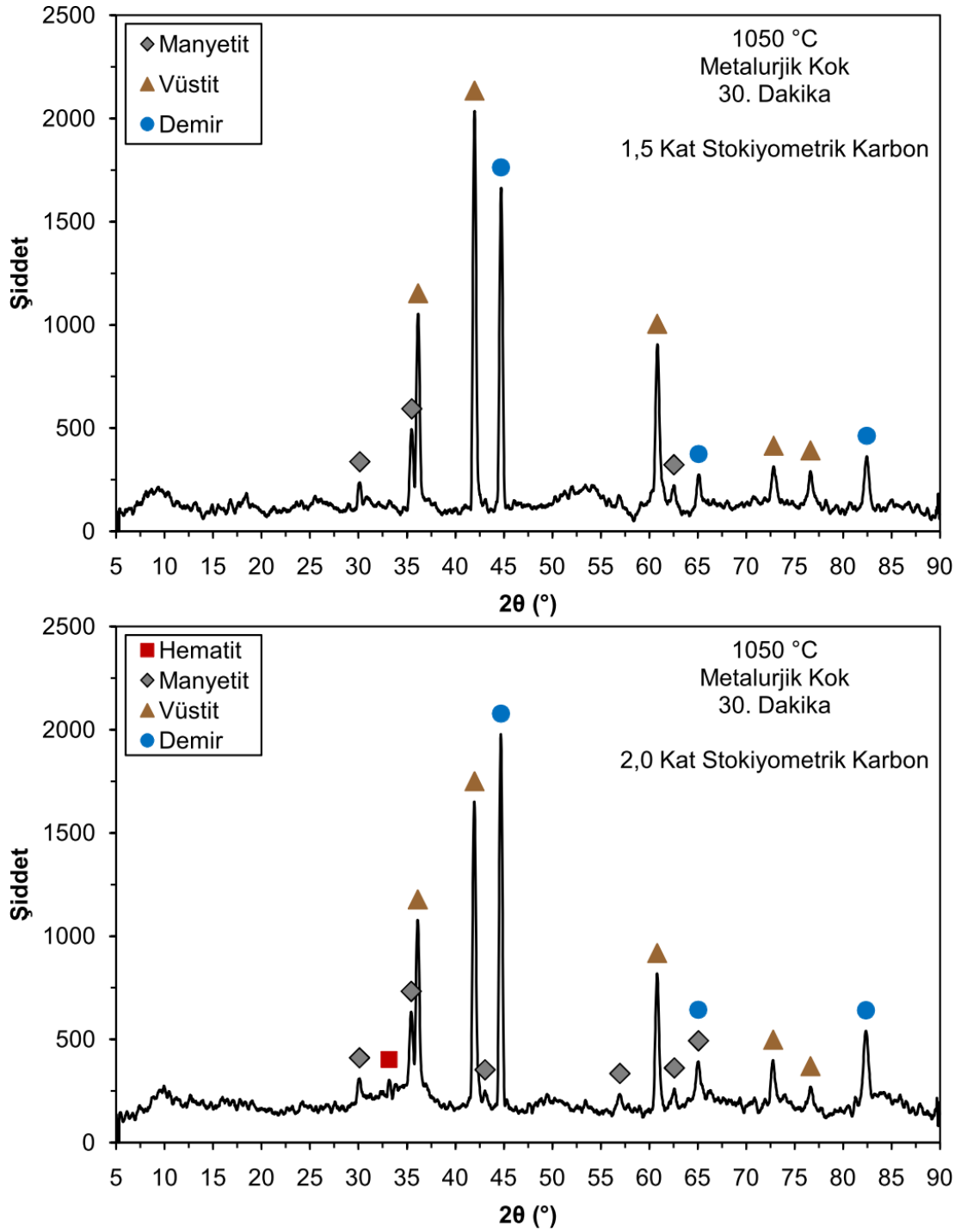
1150 °C sıcaklığından, metalurjik kokun 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilere sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneyler sırasında alınan numunelerin XRD analizleri karşılaştırıldığında, deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin benzer bir görüntü çizdiği görülmektedir. Her iki deneye ait numuneler için, XRD analizleri 30. dakikadan itibaren en yüksek şiddete sahip pikin demir fazına ait olduğunu belirtmektedir. İlerleyen dakikalarda alınan numuneler için ise demir oksit fazlarına ait piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlenmektedir. 120. dakikalara ait numuneler karşılaştırıldığı tespit edilen belirgin farklar, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneye ait numunede tespit edilen demir fazı pikinin daha yüksek şiddetli olması ve 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deney numunesinin aksine vüstit fazının belirlenememesidir. Şekil 6.27, 1150 °C sıcaklığında, metalurjik kokun 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizlerine yer vermektedir.

6.3.4 İndirgeyici türünün etkisi

Antrasit ve metalurjik kokun aynı stokiyometrik karbon oranını sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerden aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilenlerden elde edilen numunelerin X-ışını analizlerinin karşılaştırılması, kullanılan indirgeyici türünün numunelerde oluşan fazlar üzerindeki etkisinin ortaya konulmasını sağlamıştır.



Şekil 6.24: 1150 °C sıcaklığında, antrasitin 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerini sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.



Şekil 6.25: 1050 °C sıcaklığında, metalurjik kokun 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrilerinde uygulandığı deneylerin 30. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.

6.3.4.1 1050 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması

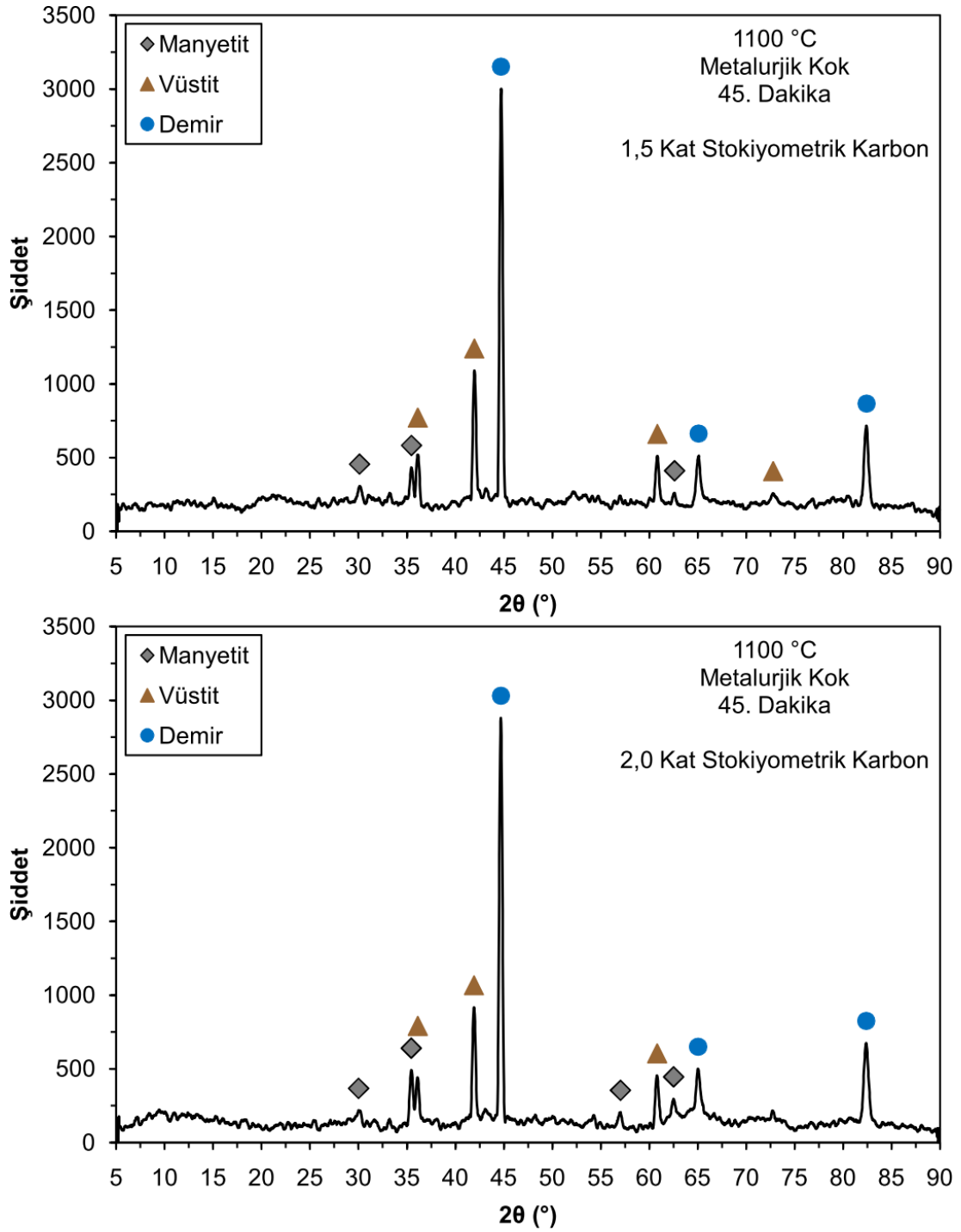
Antrasitin ve metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı, 1050 °C sıcaklıkta 1,5 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneyler sırasında alınan numunelerin

X-ışını analizlerinin incelenmesi, indirgeyici farklılığının ürünlerde ortaya çıkan fazlar üzerindeki etkisi açısından fikir vermesi beklenmektedir. Her iki indirgeyiciyle yapılan deneyde de, demir fazına ait pik ilk kez 15. dakikaya ait numunelerde rastlanmıştır. Metalurjik kok ile yapılan deneye ait numunelerde demir pikin şiddetinin daha yüksek miktarlarda artış gösterdiği gözlenmiştir. Antrasitle yapılan deneye ait numunelerin analizinde, hematit fazına 30. dakikadan sonra yalnızca 120. dakikada demir ve diğer demir oksitlerle birlikte, metalurjik kok ile yapılan deneyde de hematit fazına 10. dakikadan sonra yalnızca 60. dakikada, yine demir ve diğer oksitlerle birlikte denk gelinmiştir. 120. dakikaya ait numuneler incelendiğinde, antrasitle yapılan deneye ait numunede en yüksek şiddeti veren pikin vüstit, metalurjik kok ile yapılan deneyde ise en yüksek şiddeti veren pikin demir olduğu görülmektedir. Bahsedildiği gibi, antrasitle yapılan deneyin 120. dakikasına ait numunede manyetit ve vüstitin yanı sıra hematit de belirlenmiştir.

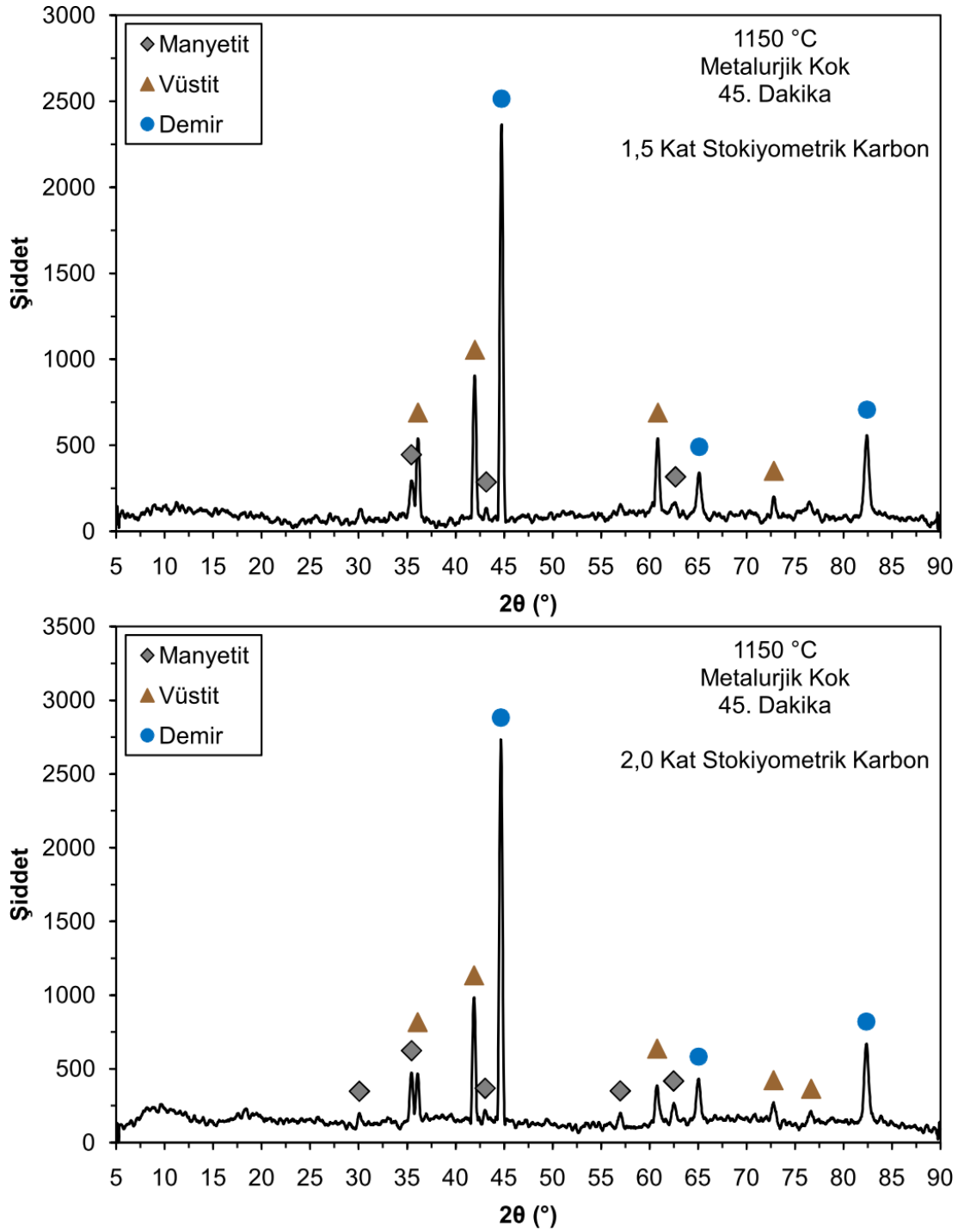
Şekil 6.28, antrasit ve metalurjik kokla yapılan deneylerin 90. dakikalarında alınan numunelerin X-ışını analizleri, indirgeyici türünün fazlar üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Metalurjik kokla yapılan deney numunesinde, 45. dakikadan itibaren olduğu gibi, demir en yüksek şiddete sahip faz durumundadır. Benzer şekilde, metalurjik kokla elde edilen numunenin oksitli fazla daha düşük şiddetlerde ortaya çıkmıştır.

6.3.4.2 1100 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla yapılan deneylerin karşılaştırılması

1100 °C sıcaklıkta, 1,5 stokiyometrik karbonun antrasit ve metalurjik kok tarafından sağlandığı deney numunelerinin X-ışını analizlerinin karşılaştırılmasıyla, bu koşullar altındaki faz gelişimlerinin indirgeyici türünden etkilenme biçiminin ortaya konulması amaçlanmıştır. Her iki indirgeyiciyle de 10. dakikaların numunelerinde ilk kez ortaya çıkan demir fazı piklerinin şiddetleri süre artışıyla arttığı, demir oksit fazlarının pik şiddetlerinin ise azaldığı gözlenmektedir. Bununla birlikte, antrasitle yapılan deneyde demir faz piklerinin, vüstit fazına ait piklerin şiddetini aşmadığı görülmektedir. Metalurjik kok kullanılan deneyde ise demir fazına ait pik, 30. dakikadan itibaren en yüksek şiddete sahip pik konumundadır.

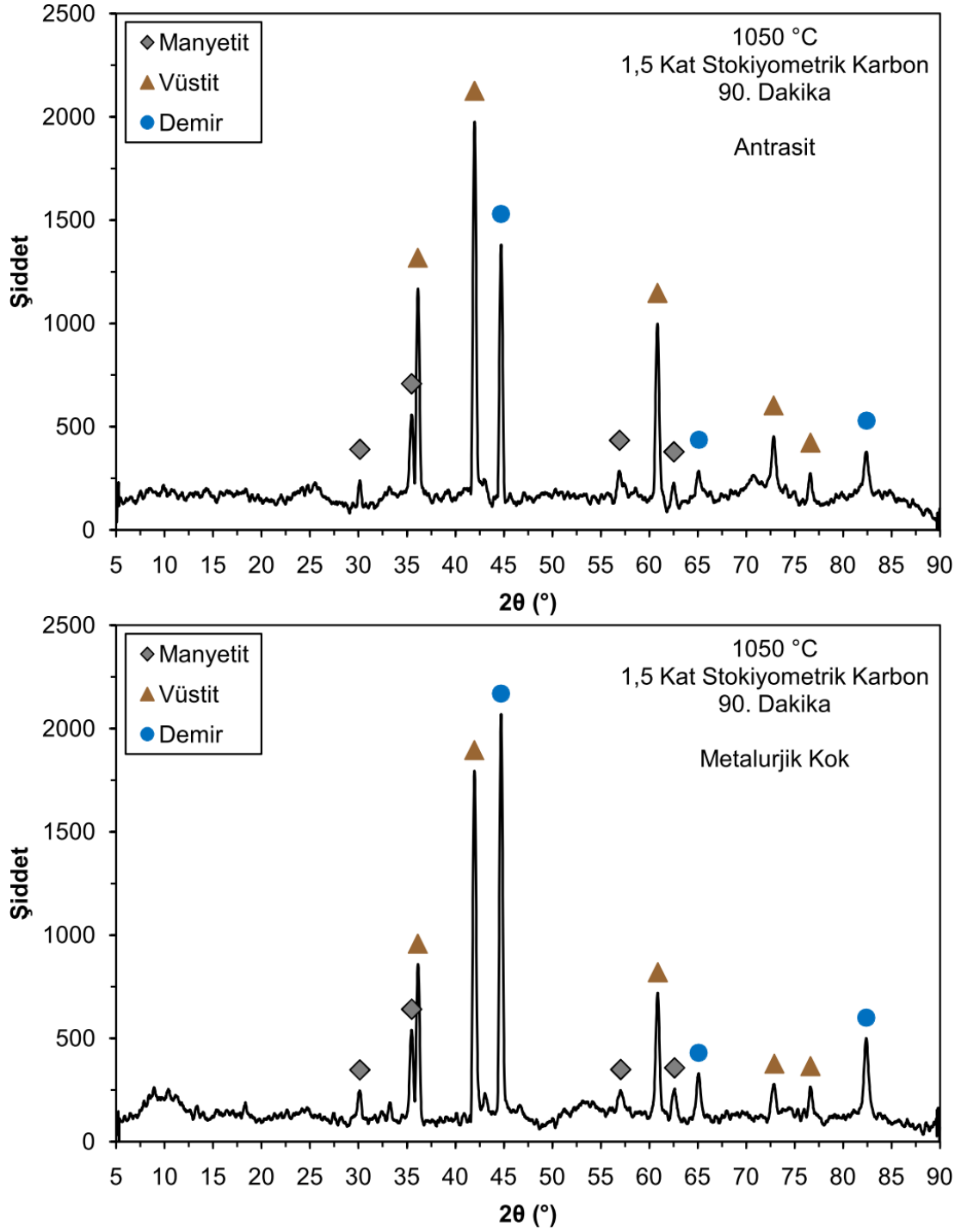


Şekil 6.26: 1100 °C sıcaklığında, metalurjik kokun stokiyometrik olarak gereken karbonun 1,5 ve 2,0 katlarını sağlayacak miktarlarda kullanıldığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelere ait XRD analizleri.

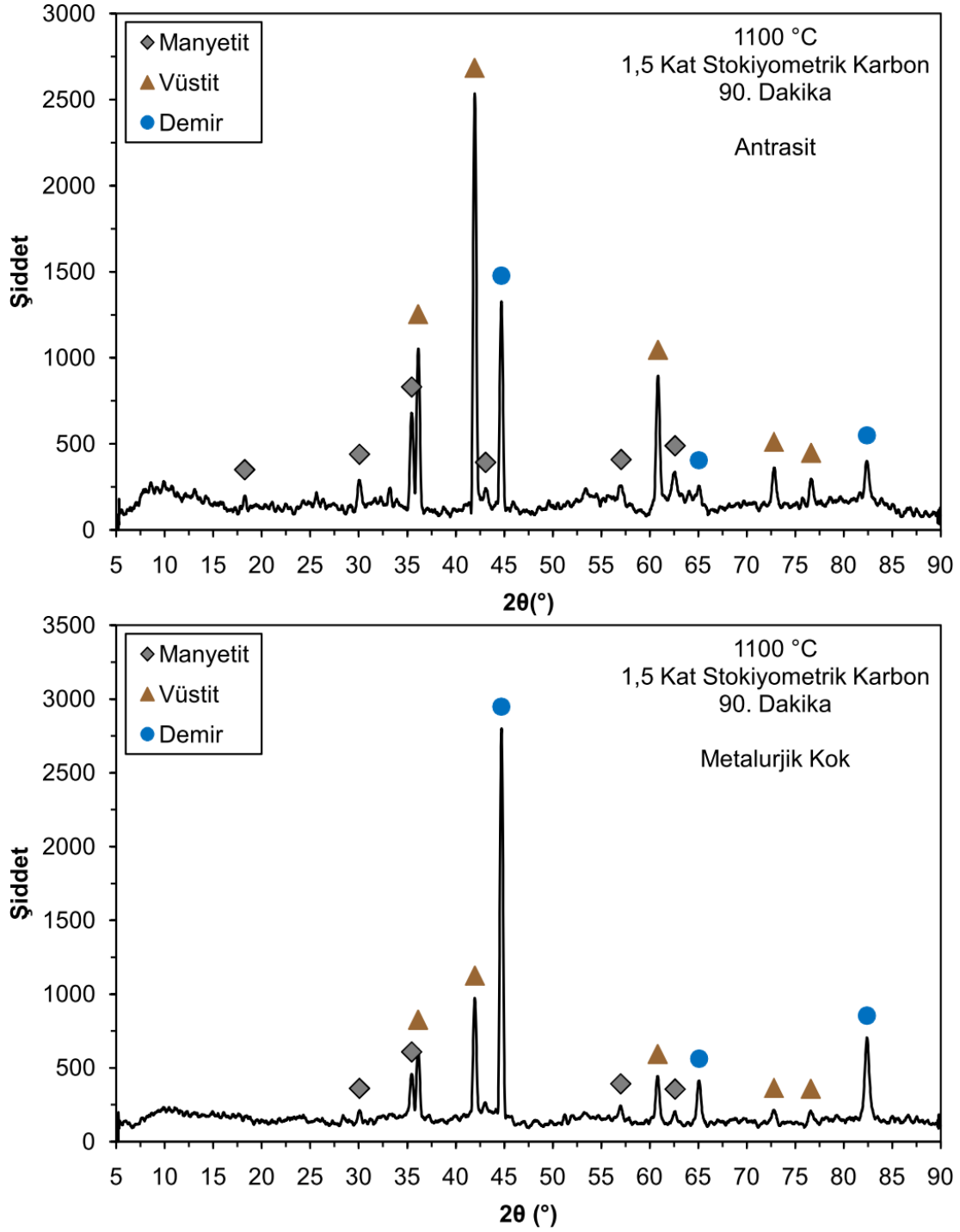


Şekil 6.27: 1150 °C sıcaklığında, 1,5 ve 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.

90. dakikalarda alınan numunelerin X-ışını analizlerinin karşılaştırılması sonucunda metalurjik kok kullanımı sayesinde elde edilen en yüksek şiddette sahip demir fazı piki ve bu pikle diğer metal oksit pikleri arasındaki şiddet farkı belirlenebilmektedir. Şekil 6.29 bu karşılaştırmaya yer vermektedir.



Şekil 6.28: 1050 °C sıcaklığında, 1,5 kat stokiyometrik karbon sağlayacak miktarlarda kullanılan antrasit ve metalurjik kokla yapılan deneylerin 90. dakikalarından alınan numunelerin XRD analizleri.



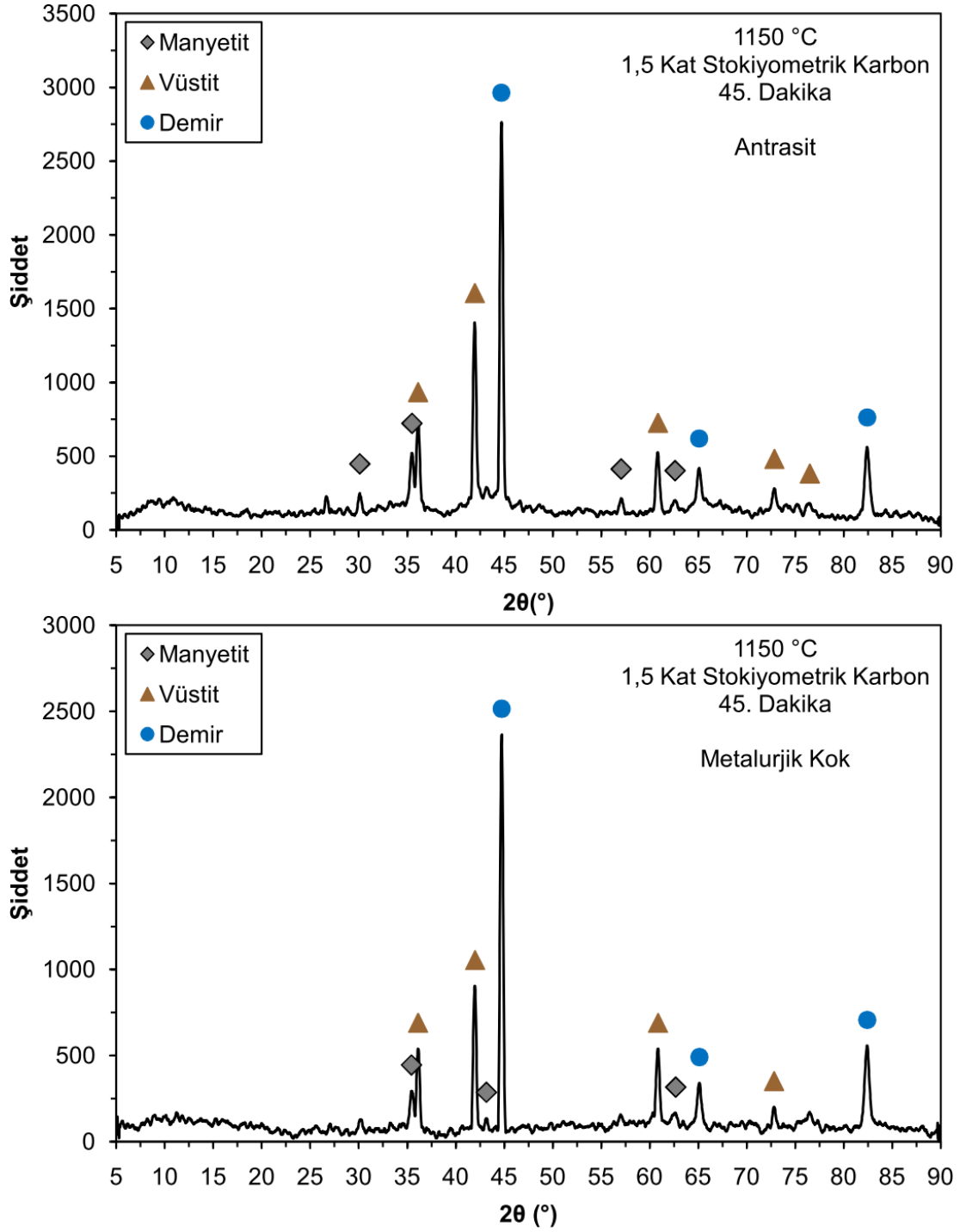
Şekil 6.29: 1100 °C sıcaklığında, antrasit ve metalurjik kokla, 1,5 karbon stokiyometrisinde yapılan deneylerden 90. dakikalarda elde edilen numunelere ait XRD analizleri.

6.3.4.3 1150 °C sıcaklığında 1,5 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması

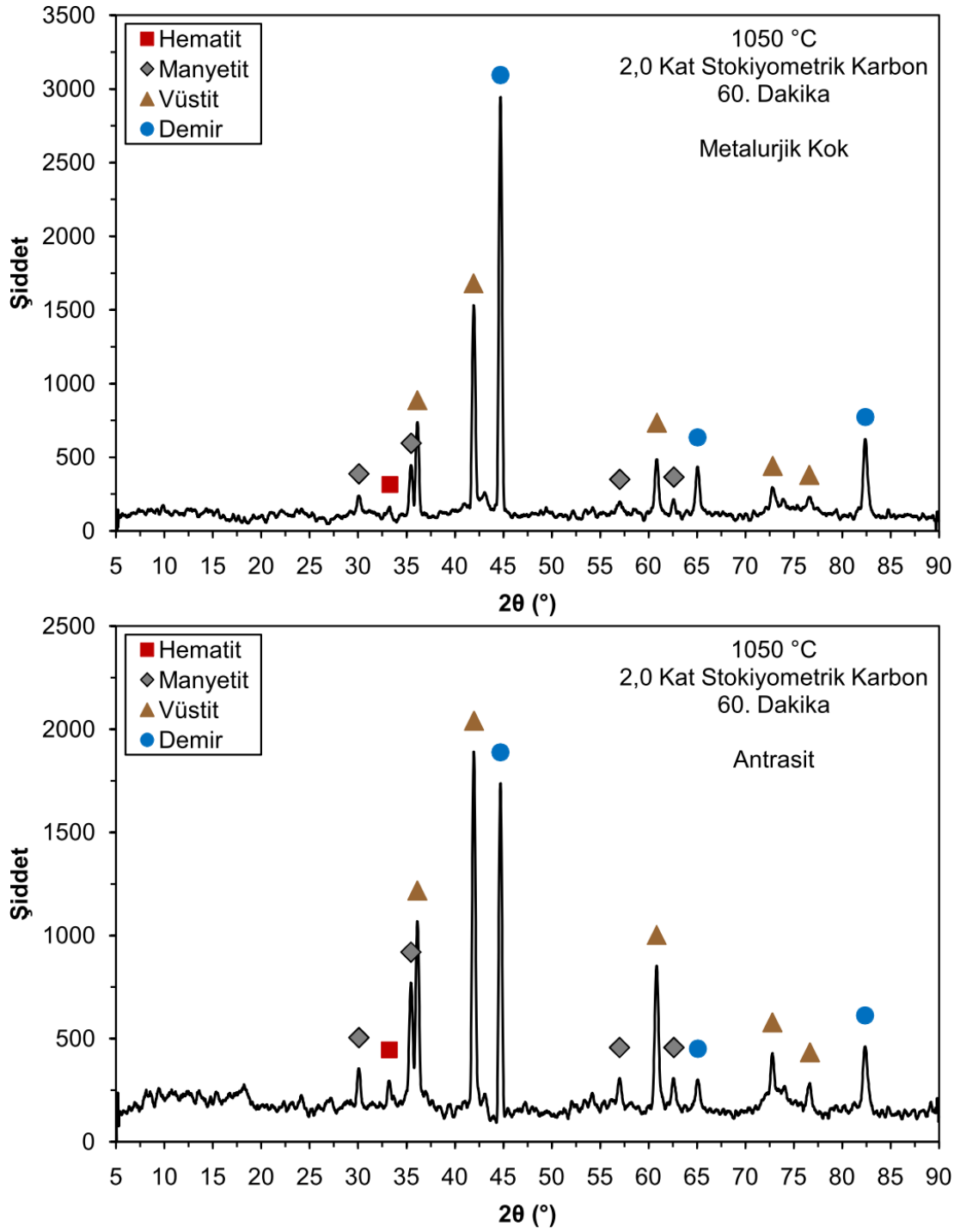
Antrasit ve metalurjik kok stokiyometrik olarak gereken miktarın 1,5 katını sağlayan ölçüde kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında uygulanan deneylere ait numunelerin X-ışını analizlerindeki farklılıkların karşılaştırılması, indirgeyici türü parametresindeki değişikliğin bu koşullar altında yarattığı etkiyi göz önüne sermektedir. Her iki indirgeyiciyle de demir fazı ilk kez 10. dakikada belirlenmiş, 30. dakikadan itibaren en yüksek şiddete sahip faz haline gelmiştir. Bununla birlikte metalurjik kokla yapılan deneye ait numunelerde hiç hematit fazına rastlanmazken, antrasit ile yapılan deneyde ise 10, 15, 30 ve 90. dakikalarda hematit fazı görülmüştür. 45. dakikada alınan numunelerin analizinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ise metalurjik kokla yapılan deney numunesinde daha yüksek şiddetli demir fazı ortaya çıktığı, demir oksit fazlarının ise daha düşük şiddete sahip oldukları belirlenmiştir. Şekil 6.30, 45. dakikada alınan numunelerin karşılaştırılmasını içermektedir.

6.3.4.4 1050 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deneylerin karşılaştırılması

1050 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde, antrasit ve metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilene deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin karşılaştırılması, metalurjik kok kullanımıyla, aynı süreler için antrasite göre, demir oksit fazlarına nazaran daha baskın demir fazı oluşumu sağladığını ortaya koymaktadır. Metalurjik kok kullanılan deneyde, demir fazı 30. dakikadan itibaren en yüksek şiddete sahip faz haline gelip, deney sonuna kadar demir oksit fazlarıyla olan şiddet farkını artırırken, antrasit kullanılan deneyde demir fazı ancak 120. dakikaya ait numunede en yüksek şiddete sahip faz olarak belirlenebilmiştir. Metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı deneyde 30. dakikadan sonraki dakikalarda alınan numuneler için, demir piklerinin şiddetlerinin daha da arttığı, vüstit fazı piklerinin şiddetlerinin de benzer şekilde daha azaldığı gözlemlenebilmektedir. 120. dakikalarda alınan numunelere ait XRD analizleri bu farklılığı ortaya koyabilmektedirler. Şekil 6.31, 1050 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde yürütülen, indirgeyici olarak antrasitin ve metalurjik kokun kullanıldığı deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizlerine yer vermektedir.



Şekil 6.30: 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat stokiyometrik karbonun antrasit ve metalurjik kok tarafından sağlandığı deneylerden 45. dakikalarda alınan numunelere ait XRD analizleri.



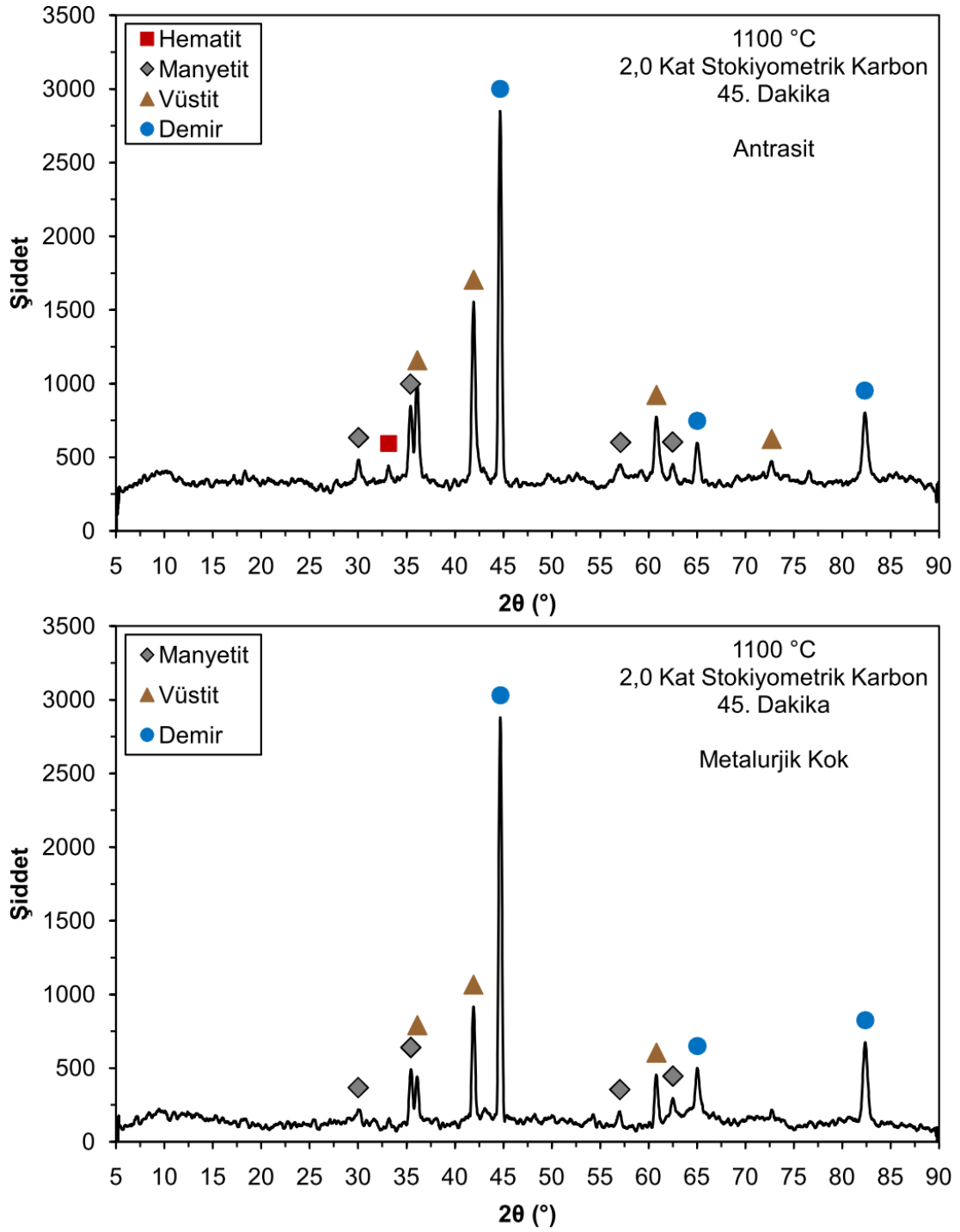
Şekil 6.31: 1050 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde, antrasit ve metalurjik kok indirgeyicileriyle uygulanan deneylerin 60. dakikalarında alınan numunelere ait XRD analizleri.

6.3.4.5 1100 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deney numunelerinin XRD analizlerinin karşılaştırılması

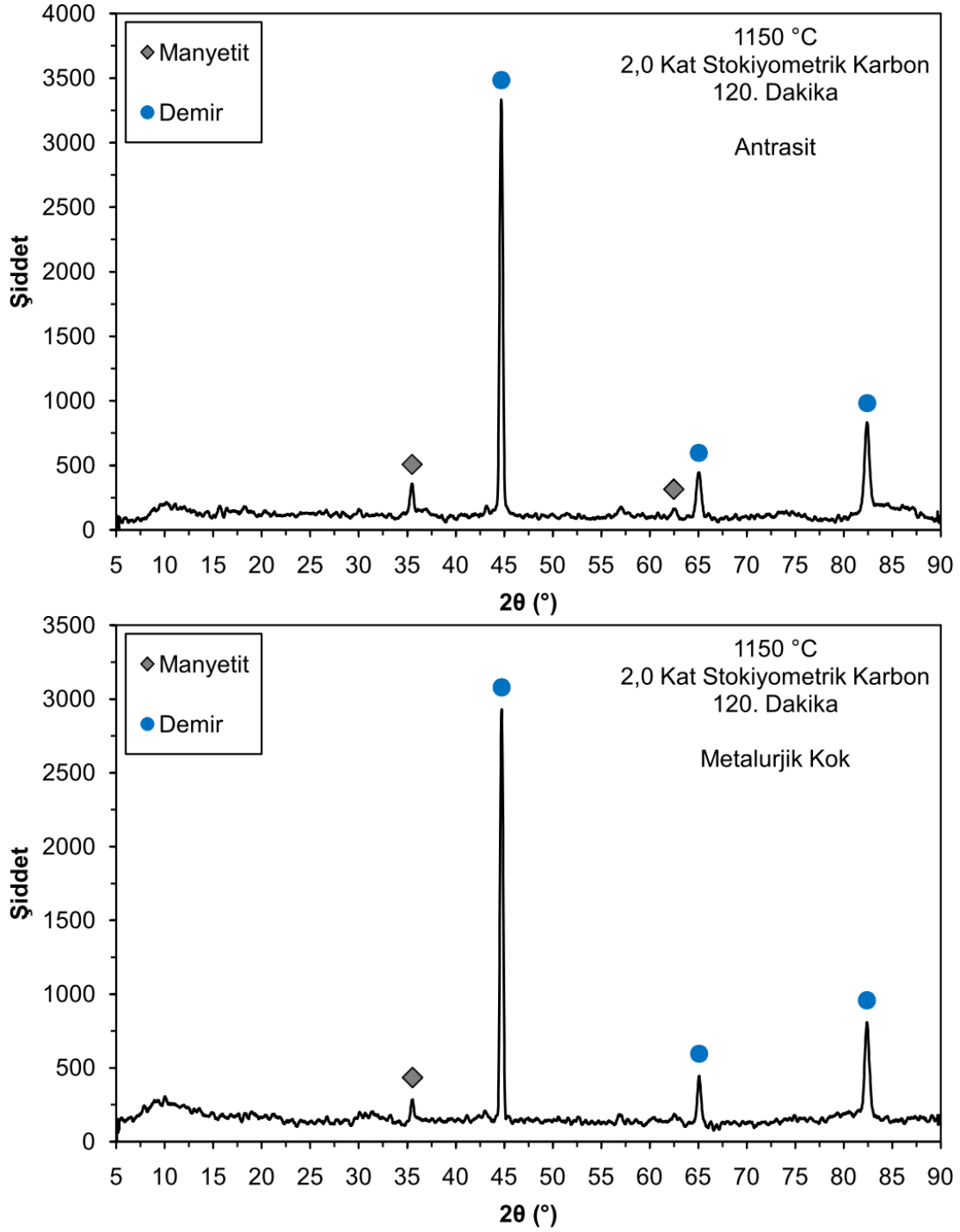
Antrasitin ve metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarlarda kullanıldığı, 1100 °C sıcaklığında yürütülen deneylere ait numunelerin XRD analizlerinin incelenmesi, her iki deney numunelerinde bulunan fazları gelişiminin benzer bir görüntü sergilediği sonucuna ulaştırmaktadır. Her iki deney numunesi için de en yüksek şiddete sahip pikin 30. dakikalardan itibaren demir fazına ait olduğu gözlenmektedir. Demir fazı piklerindeki bu şiddet artışı ve demir oksit fazları pikleri şiddetlerindeki azalma, her iki deney numuneleri için deney süresi boyunca geçerlidir. Bununla birlikte 120. dakikalarda alınan numunelerin XRD analizleri göz önünde bulundurulduğunda, antrasitin kullanıldığı deney numunesinde belirlenen demir fazına ait pikin, metalurjik kok kullanılan deneye ait numunede belirlenene göre daha yüksek şiddette olduğu görülmektedir. Şekil 6.32, 1100 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak antrasitin ve metalurjik kokun kullanıldığı deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizlerine yer vermektedir.

6.3.4.6 1150 °C sıcaklığında 2,0 kat stokiyometrik karbonla gerçekleştirilen deney numunelerinin XRD analizlerinin karşılaştırılması

1150 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarlarda antrasit ve metalurjik kok kullanılan deneyler sırasında alınan numunelerin XRD analizlerinin genelde benzer sonuçlar ortaya koyduğu gözlenmiştir. Her iki deney için de ilk olarak 10. dakikalarda alınan numunelerde belirlenen demir fazı, antrasitle yapılan deney için 15. dakikadan, metalurjik kokla yapılan deney için ise 30. dakikadan itibaren en yüksek şiddete sahip piki içeren faz haline gelmiştir. Sonraki dakikalara ait numuneler için, demir ve demir oksit fazlarının şiddetlerin ilişkilerin açısında benzer bir gelişim görülmektedir. 120. dakikalara ait numunelerde, antrasit kullanılan deneye ait numunede belirlenen demir fazının, metalurjik kok kullanılan deney ait olan numunede tespit edilene göre daha yüksek şiddete sahip olduğu saptanmıştır. Şekil 6.33, 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, antrasitin ve metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerin 120. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizlerine yer vermektedir.



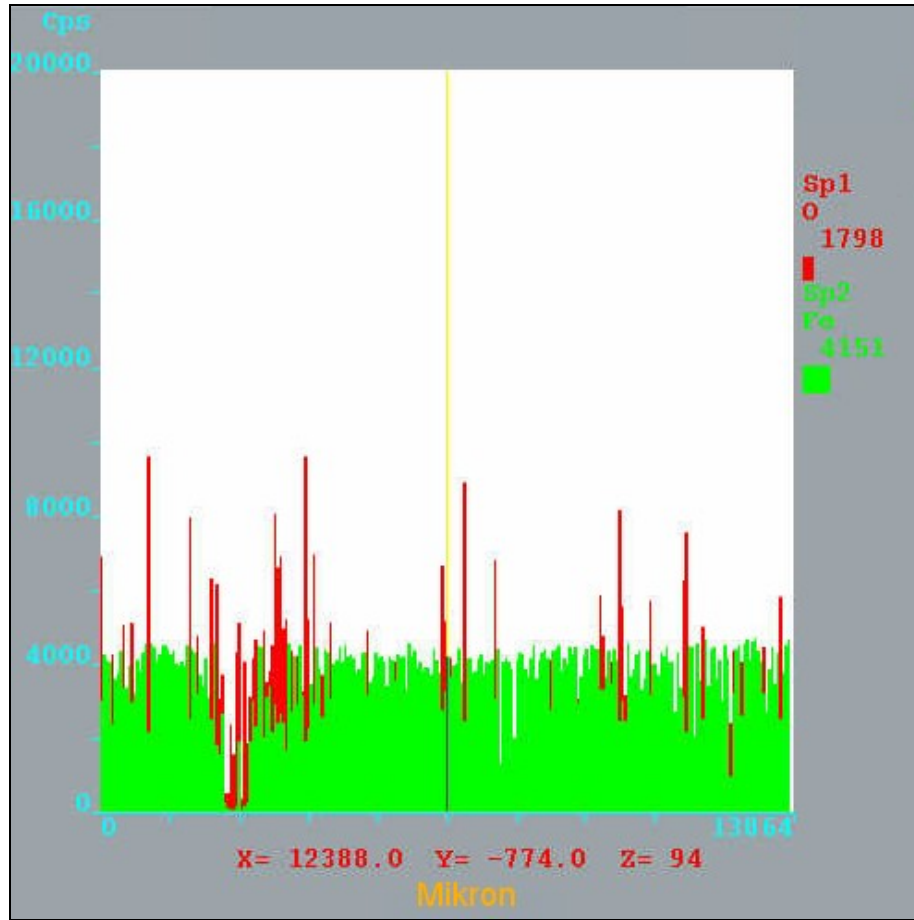
Şekil 6.32: 1100 °C sıcaklığında, stokiometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarlarda kullanılan antrasit ve metalurjik kok ile yürütülen deneylerin 45. dakikalarında alınan numunelere ait XRD analizleri.



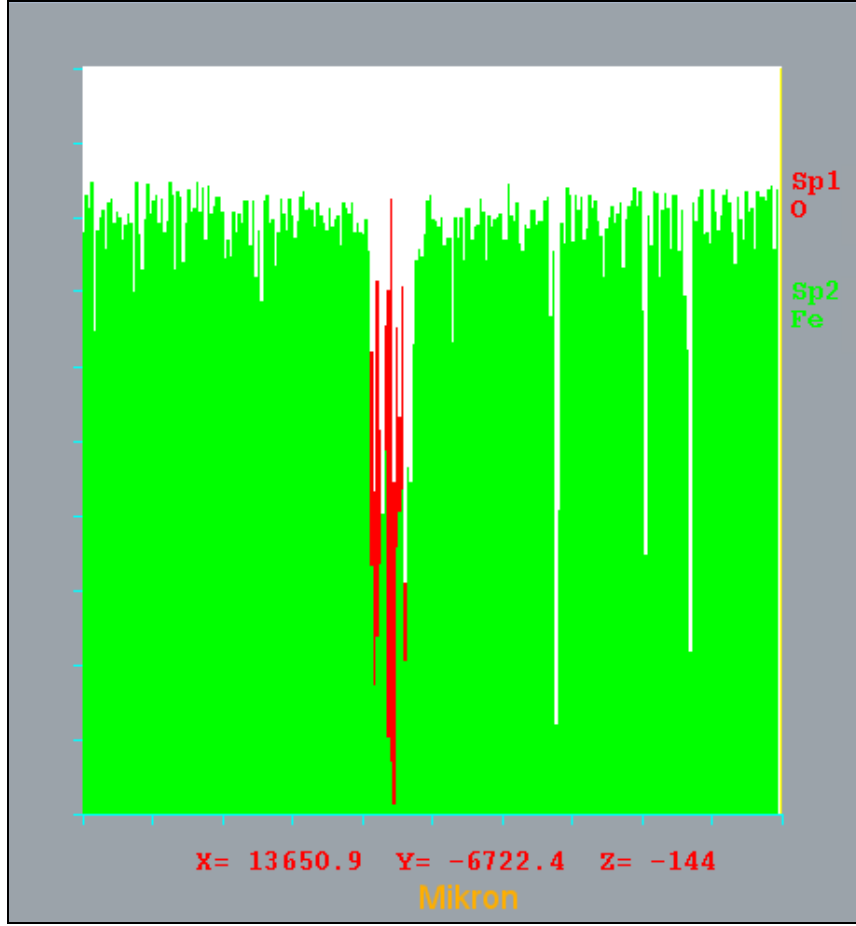
Şekil 6.33: 1150 °C sıcaklığında, indirgeyici olarak 2,0 kat karbon stokiyometrisinde antrasit ve metalurjik kokun kullanıldığı deneylerin 120. dakikalarında alınan numunelerin XRD analizleri.

6.4 İndirgenmiş Peletlere Uygulanan EPMA Analizi

1150 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneyin 90. ve 120. dakikalarında alınan peletlerden birer tanesi, demir ve oksijen bileşimlerinin değişiminin belirlenmesi amacıyla EPMA cihazında analize tabii tutulmuştur. EPMA analizleri, orta noktalarından ikiye kesilen küresel peletlerin bakalitlenmesiyle elde edilen numunelere uygulanmıştır. Bu analizler bünyesinde, peletlerin yüzeyleri boyunca çizgi analizleri, demir oksitlerin gözleendiği bölgelerde ikincil elektron ve saçılmalı elektron görüntüleri ve demir ve oksijen elementlerinin haritalandırılmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.34, 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla gerçekleştirilen deneyin 90. dakikasında, Şekil 6.35 ise aynı deneyin 120. dakikasında alınan numunelere ait çizgi analizlerine yer vermektedir.



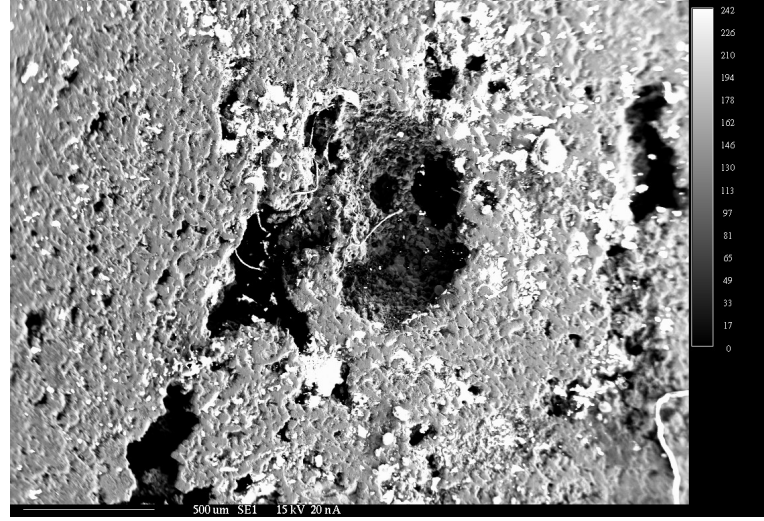
Şekil 6.34: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde, metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deneyin 90. dakikasında alınan numunenin çizgi analizi; kırmızı: oksijen, yeşil: demir.



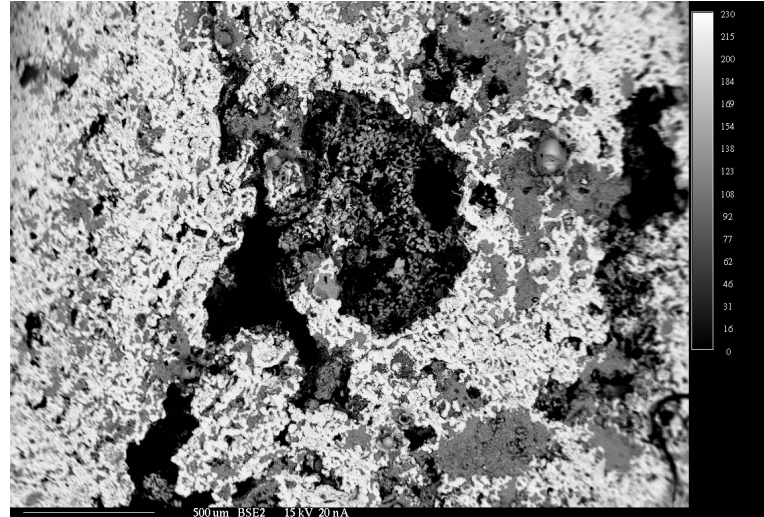
Şekil 6.35: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanıldığı deneyin 120. dakikasında alınan numuneye ait çizgi analizi; kırmızı: oksijen, yeşil: demir.

Şekil 6.34'te çizgi analizi verilen numunede yapılan inceleme, numunenin metalik demirden oluşan yüzeyin içinde, sahip oldukları farklı renklerle ayırt edilebilen demir oksit fazlarının varlığını ortaya koymuştur. Söz konusu numune için, demir oksitlerin merkezde değil, yüzey alanının dış sınırına yakın yerde bulundukları gözlenmiştir. Numuneye ait çizgi analizi de, oksijenin konsantrasyonunun arttığı, demir konsantrasyonunun azaldığı bölgenin dış kenara yakın olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 6.35'te verilen çizgi analizinin ait olduğu numunede ise, metal oksit içeren yapının merkeze yakın konumda bulunduğu görülmüştür. İlgili çizgi analizi de, merkeze yakın bir noktada demir konsantrasyonunun azaldığını, oksijen konsantrasyonunun arttığını ortaya koymaktadır. Şekil 6.36, 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat stokiyometrik karbon oranında metalurjik kokla gerçekleştirilen deneyin 90. dakikasında alınan numunenin ikincil elektron, Şekil 6.37 ise aynı numunenin geri saçılmalı elektron görüntülerine yer vermektedir. Görüntüler, metalik demir fazı

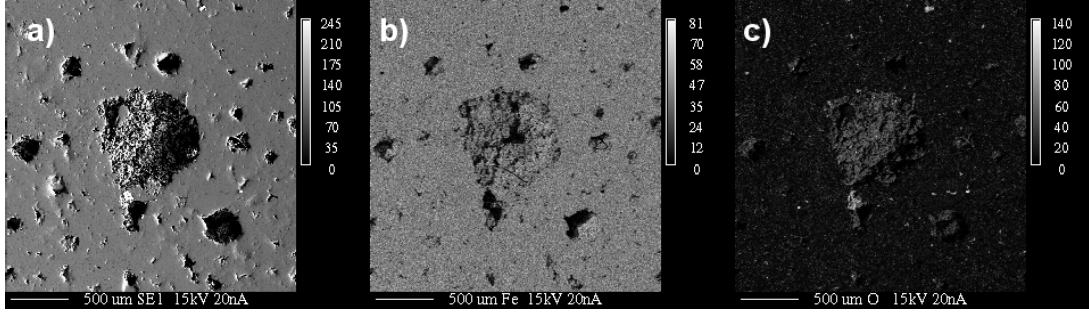
içinde bulunan farklı fazların varlığını doğrulamaktadır. Şekil 6.38, 1150 °C sıcaklığında, metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyin 120. dakikasında alınan numune için, merkezde belirlenen demir oksit fazının bulunduğu bölgede uygulanan, ikincil elektron görüntüsüne ve demir ile oksijen elementlerinin haritalandırılmasına yer vermektedir. Analizler, numune merkezinde demir açısından fakir bir bölgenin varlığını onaylamaktadır.



Şekil 6.36: 1150 °C sıcaklık, 2,0 kat stokiyometrik karbon parametrelerinde, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanımıyla gerçekleştirilen deneyin 90. dakikasında alınan numunede belirlenen demir oksit fazı içeren bölgesinin ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 6.37: 1150 °C sıcaklığında uygulanan, metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deneyin 90. dakikasında alınan numunede yer alan demir oksit fazı içeren bölgeye ait geri saçılmalı elektron görüntüsü.



Şekil 6.38: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan metalurjik kokla yapılan deneyin 120. dakikasında alınan numuneye uygulanan EPMA analizi; a) numune merkezinde belirlenen demir oksit yapısının ikincil elektron görüntüsü, b) aynı bölgenin Fe elementi için, c) O elementi için haritalandırılması.

6.5 İndirgeme Deneylerine İlişkin Kinetik Çalışmalar

İndirgemenin kinetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla öncelikle reaksiyonu kontrol eden mekanizma tespit edilmiştir. Bu bağlamda reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olup olmadığının belirlenmesi amacıyla (6.1)'de yer alan bağıntı, difüzyon kontrollü olup olmadığının belirlenmesi amacıyla ise (6.2)'de yer verilen bağıntı kullanılmıştır. Deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizlerinden yola çıkılarak hesaplanan R değerleri, ilgili bağlantılara yerleştirilerek, süreye karşı bağıntılarda verilen terimlerin değişim grafikleri çizilmiştir. Grafikler çizilirken, indirgenmenin çoğunun gerçekleştiği ilk 60 dakika göz önünde bulundurulmuştur. Ortaya çıkan grafiğin lineer nitelikte olması, reaksiyonun bağıntının belirttiği kontrol mekanizmasına uyduğu anlamına gelmektedir [42]. Reaksiyon mekanizması tespit edildikten sonra ilgili grafikten yola çıkılarak reaksiyon sabitleri hesaplanmıştır.

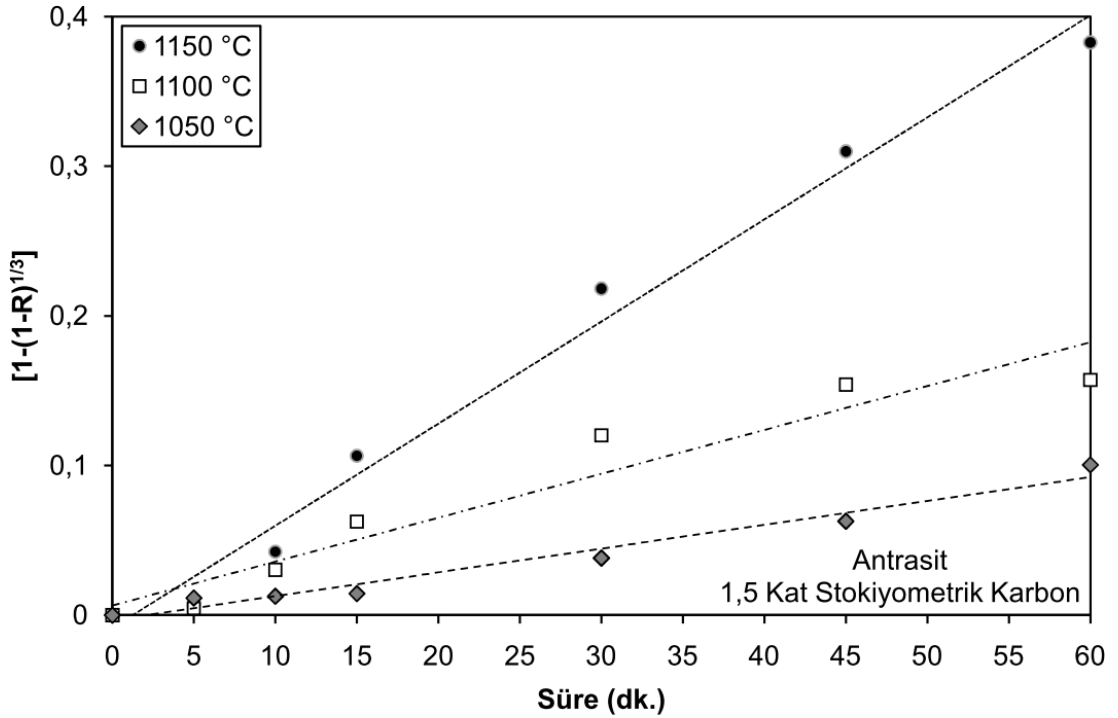
$$[1 - (1-R)^{1/3}] = kt \quad (6.1)$$

$$[1 - 2/3R - (1-R)^{2/3}] = kt \quad (6.2)$$

6.5.1 Antrasit ile 1,5 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi

İndirgeyici olarak antrasitin kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneyler sırasında alınan ilk altı numunenin $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreyle değişimine Şekil 6.39'de yer verilmiştir.

Şekil 6.39'de görüldüğü, grafikte yer alan veri noktalarına lineer olarak dizilebilmektedir. Bu durumda reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşmak mümkündür. Elde edilen grafikten yola çıkılarak farklı sıcaklıklardaki reaksiyon sabitlerinin belirlenmesi mümkündür. Reaksiyon sabitlerinin doğal logaritmalarının, sıcaklığın çarpmaya göre tersi değerleriyle değişimini veren grafiğin çizilmesi, reaksiyona ait aktivasyon enerjisinin hesaplanmasına olanak tanıyacaktır [42]. 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen, indirgeyici olarak antrasitin 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulandığı deneyler için saptanan $\ln k$ terimlerinin $1/T$ terimine göre değişimine Şekil 6.40'ta yer verilmektedir.

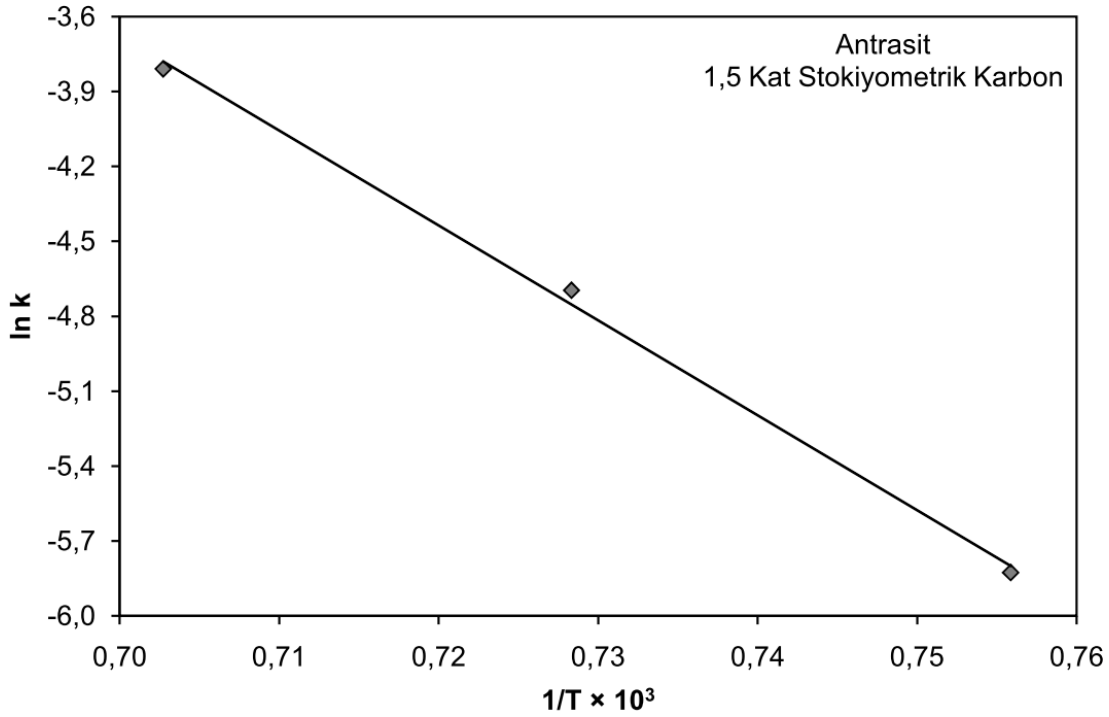


Şekil 6.39: İndirgeyici olarak antrasitin kullanıldığı, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneyler için $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süreye bağlı değişimi.

6.5.2 Metalurjik kok ile 1,5 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi

1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, metalurjik kokun indirgeyici olarak kullanıldığı, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deney sırasında alınan numunelerin kimyasal analizlerden yol çıkılarak hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreyle değişimi Şekil 6.41'de gösterilmektedir. Şekil 6.41'de görülebileceği gibi,

farklı süreler için $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerini belirten veri noktalarının eğilimi lineer bir doğruyla ifade edilebilmektedir. Bu durumda ilgili reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Bu grafiğin kullanılmasıyla hesaplanan reaksiyon sabitlerinin, sıcaklıkla olan ilişkilerinin grafiksel olarak gösterilmesi reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplanmasına olanak tanıyacaktır. Şekil 6.42, metalurjik kokun stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneyler için belirlenen $\ln k$ ve $1/T$ terimlerinin ilişkisini göstermektedir.

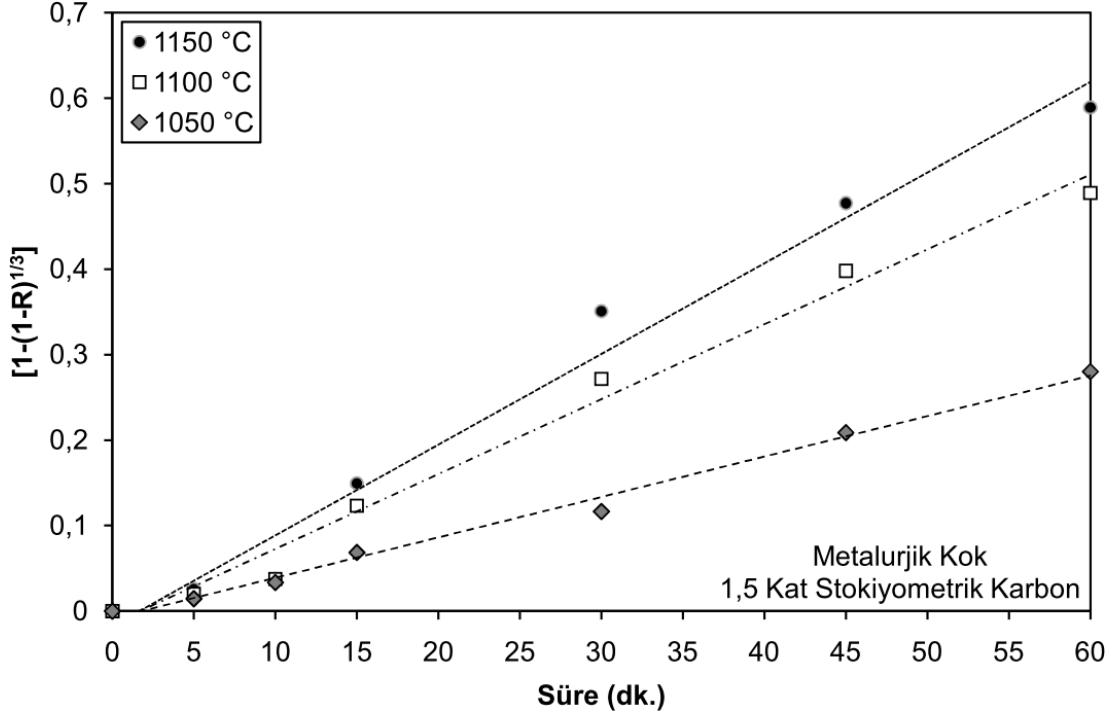


Şekil 6.40: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan, antrasitin 1,5 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için belirlenen reaksiyon sabiti sıcaklık ilişkisi.

6.5.3 Antrasit ile 2,0 kat karbon stokiyometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi

1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarından gerçekleştirilen, antrasitin 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulandığı deneyler sırasında alınan numunelerin metalizasyon oranları göz önünde bulundurularak hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin reaksiyon süresiyle değişimi Şekil 6.43'de verilmektedir. $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimleri, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıkları için indirgenmenin büyük ölçüde gerçekleştiği 45. dakikaya kadar hesaplanmıştır. Elde edilen veri noktalarının,

doğrusal eğilim çizgilerine uyum göstermesinden yola çıkarak reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 6.43'te verilen grafikten yola çıkarak reaksiyon sabitleri hesaplanabilmektedir. Şekil 6.44'te yer verilen, hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren grafikten faydalanarak aktivasyon enerjisinin hesaplanması mümkün olmuştur.

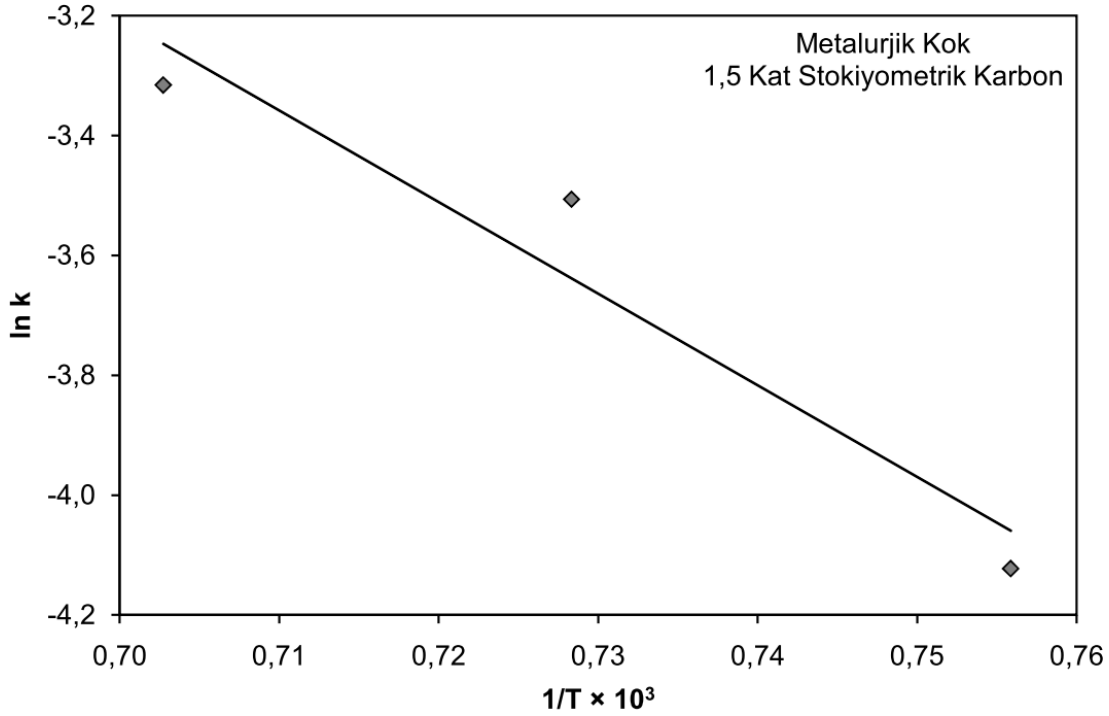


Şekil 6.41: Metalurjik kokun stokiometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylere ait numunelerin $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreye göre değişimi.

6.5.4 Metalurjik kok ile 2,0 kat karbon stokiometrisinde gerçekleştirilen deneylerin kinetik incelemesi

Metalurjik kokun, stokiometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında yürütülen deneylere ait numunelerin kimyasal analizlerine dayanarak hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreyle değişimi Şekil 6.45'de görülmektedir. Veri noktalarının eğimlerinin büyük ölçüde doğrusal eğilim çizgisiyle uyumlu olduğundan hareketle, reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 6.45'ten faydalanarak hesaplanan reaksiyon sabitlerinin, ilgili reaksiyon sıcaklıklarıyla ilişkilerinin grafiksel olarak gösterilmesi, reaksiyonun aktivasyon

enerjisinin belirlenmesine olanak tanıyacaktı. Şekil 6.46, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen, indirgeyici olarak kullanılan metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için belirlenen reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimlerine yer vermektedir.



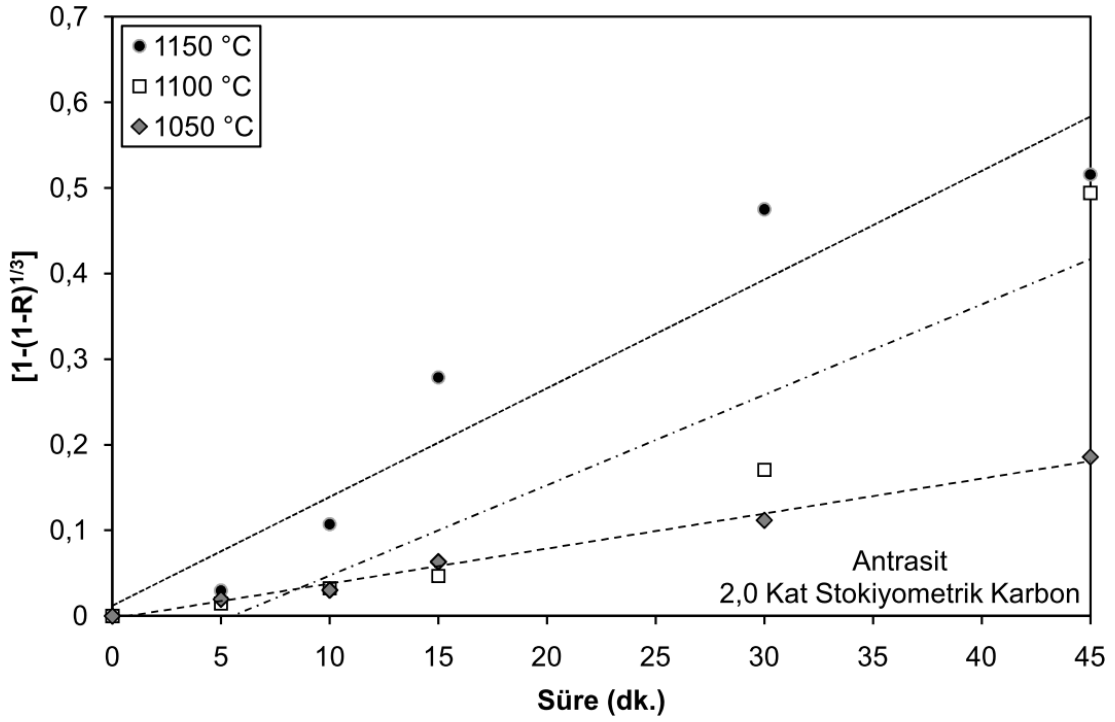
Şekil 6.42: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, metalurjik kokun 1,5 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanılmasıyla gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklık ile değişimleri.

6.5.5 Reaksiyonlar için aktivasyon enerjilerinin hesaplanması

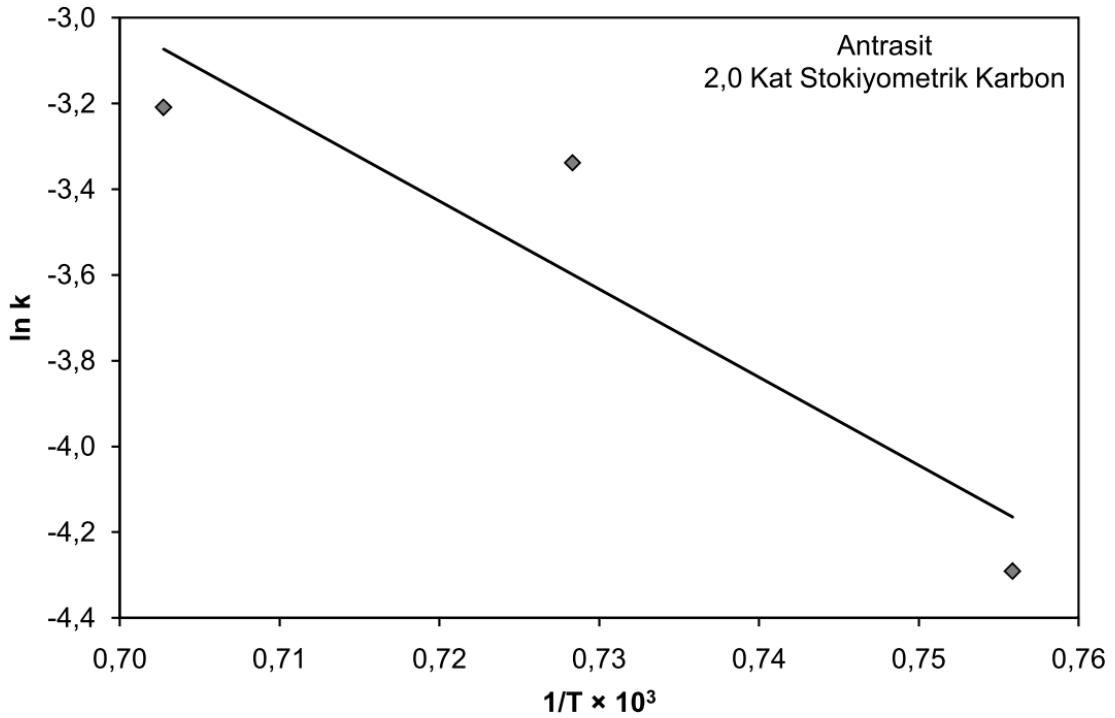
1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, antrasit ve metalurjik kok ile 1,5 kat karbon stokiyometrilinde gerçekleştirilen deneyler için çizilen grafiklerin eğimlerinden yola çıkılarak, (6.3) ve (6.4)'te yer verilen Arrhenius eşitliği uyarınca ilgili reaksiyon için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [42]. Hesaplanan aktivasyon enerjilerine Çizelge 6.3'de yer verilmiştir.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (6.3)$$

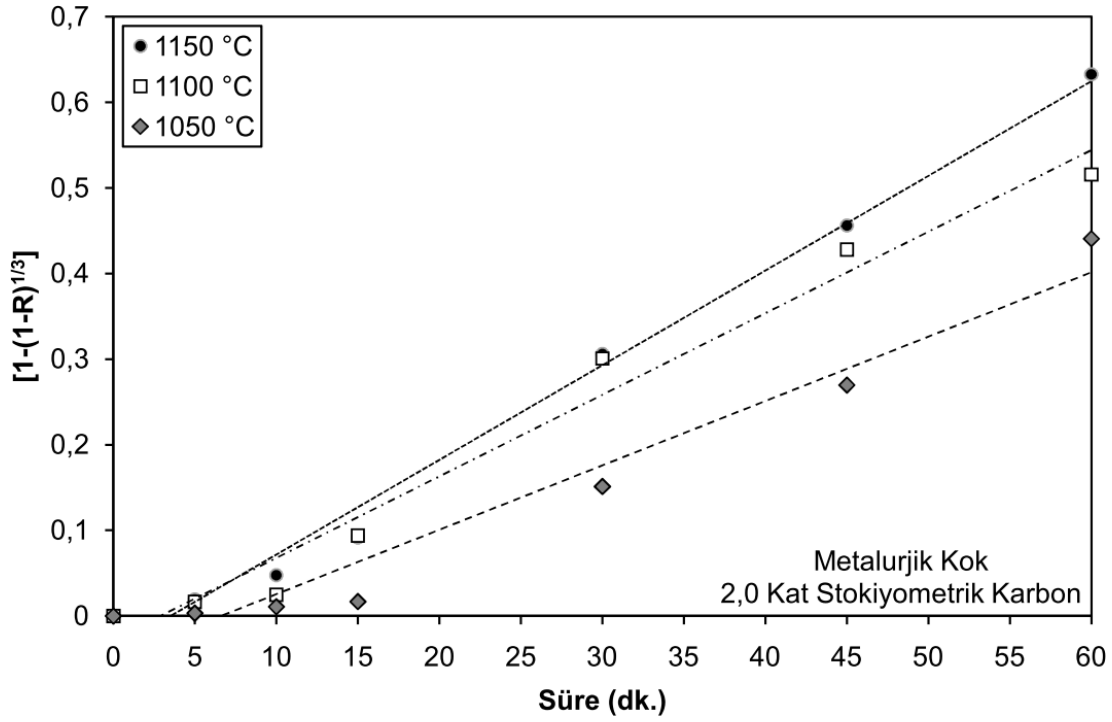
$$k = \ln A - (E/RT) \quad (6.4)$$



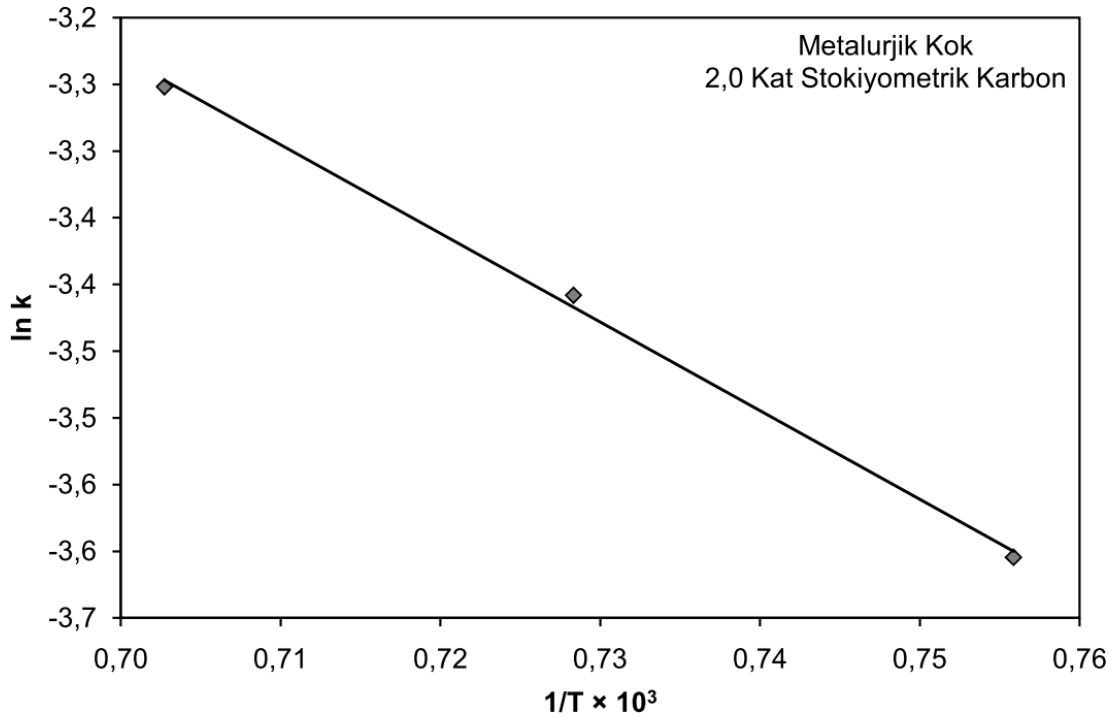
Şekil 6.43: Antrasitin 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında uygulanan deneyler için hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ teriminin süre bağlı değişimi.



Şekil 6.44: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen, indirgeyici olarak antrasitin 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri.



Şekil 6.45: 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında, metalurjik kok 2,0 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deneyler için hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreyle değişimi.



Şekil 6.46: İndirgeyici olarak kullanılan metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulandığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan reaksiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.

6.6 İndüksiyon Fırınında Gerçekleştirilen Ergitme Deneylerinin Sonuçları

Deneylerin tamamlanmasından sonra döner fırın içinde dengeli soğutmaya bırakılan peletlerden 100 g'lık bir bölüm indüksiyon fırınında ergitildikten sonra metalik külçe olarak döküm alınmıştır. Külçelere uygulanan XRF analizlerinin sonuçları Çizelge 6.4'te yer almaktadır.

Çizelge 6.3: Farklı deney parametreleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Deney Parametreleri		Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
İndirgeyici	Stokiyometrik Karbon Oranı	
Antrasit	1,5 Kat	316.049
Antrasit	2,0 Kat	170.762
Metalurjik Kok	1,5 Kat	127.045
Metalurjik Kok	2,0 Kat	55.208

Döküm aşamasından sonra curuf fazlarından ayrılan külçeler, kumlama ile temizlendikten sonra tartılmışlardır. Çizelge 6.5, tartımlardan elde edilen sonuçlara yer vermektedir.

Çizelge 6.4'te yer verilen XRF analizleri, tüm külçelerin % 99'dan fazla metalik demir içerdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, külçelerin üretilmesinde kullanılan indirgenmiş peletlerin elde edildiği deneylerin parametrelerinin metalik demir oranı üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir. Çizelge 6.5'te sunulan külçe ağırlıkları ise, işlem gördükleri deney koşulları sayesinde daha fazla indirgenmiş olan peletlerde elde edilen külçelerin daha fazla ağırlığa, dolayısıyla daha yüksek verime sahip oldukları yönünde yorum yapılabilmesine olanak vermektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen daha düşük verimler ve aynı stokiyometrik oranlarda farklı indirgeyicilerle elde edilen belirgin ölçüde farklı verimler gibi tutarsızlıkların, peletlerin indirgenme derecelerinin yanı sıra indüksiyon fırında gerçekleşen ergitme koşullarının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Ergitme sonrasında yapılan döküm işlemi sonucunda elde edilen curuftan ayrılmış metalik fazın kütlesinin, dökümün alındığı sıcaklık, döküm sonrasında oluşan fiziksel yapı ve döküm sırasında curuf ve metal fazlarının ayrılabilmesi gibi koşullardan etkilendiği düşünülmektedir. Metalik külçe üretimi bu çalışmanın başlıca amacı olmadığı için, yapılan döküm işleminin yalnızca indirgeme verimini farklı bir açıdan değerlendirilmesini sağlayacak veriler elde edilmesini sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, Çizelge 6.5'te ortaya konulan

verim değerleri, daha yüksek metalizasyona oranına sahip peletlerin ergitme verimlerinin daha yüksek olacağına dair delil oluşturmaya amacıyla sunulmaktadır.

Çizelge 6.4: İndüksiyon fırınında gerçekleştirilen ergitme sonucu elde edilen metalik külçelerin XRF analizleri.

Sıcaklık (°C)	Deney Parametreleri		% Fe	% Cu	% Mn
	İndirgeyici	Stokiyometrik Karbon Oranı			
1050	Antrasit	1,5 Kat	99,22	0,24	0,15
1100	Antrasit	1,5 Kat	99,15	0,25	0,15
1150	Antrasit	1,5 Kat	99,22	0,31	< TES*
1050	Metalurjik Kok	1,5 Kat	99,27	0,20	0,06
1100	Metalurjik Kok	1,5 Kat	99,33	0,16	0,04
1150	Metalurjik Kok	1,5 Kat	99,32	0,22	0,12
1050	Antrasit	2,0 Kat	99,30	0,19	0,07
1100	Antrasit	2,0 Kat	99,23	0,15	0,16
1150	Antrasit	2,0 Kat	99,35	0,16	< TES
1050	Metalurjik Kok	2,0 Kat	99,18	0,21	0,07
1100	Metalurjik Kok	2,0 Kat	99,05	0,23	0,19
1150	Metalurjik Kok	2,0 Kat	99,11	0,24	0,17

* Tespit Edilebilirlik Sınırı

Çizelge 6.5: İndüksiyon fırınında gerçekleştirilen ergitme sonucu 100 g'lık girdilerden elde edilen metalik külçelerin ağırlıkları.

Sıcaklık (°C)	Deney Parametreleri		Ağırlık (g)	Verim
	İndirgeyici	Stokiyometrik Karbon Oranı		
1050	Antrasit	1,5 Kat	79,9	% 79,9
1100	Antrasit	1,5 Kat	80,9	% 80,9
1150	Antrasit	1,5 Kat	81,4	% 81,4
1050	Metalurjik Kok	1,5 Kat	66,8	% 66,8
1100	Metalurjik Kok	1,5 Kat	92,0	% 92,0
1150	Metalurjik Kok	1,5 Kat	85,0	% 85,0
1050	Antrasit	2,0 Kat	66,1	% 66,1
1100	Antrasit	2,0 Kat	83,3	% 83,3
1150	Antrasit	2,0 Kat	74,0	% 74,0
1050	Metalurjik Kok	2,0 Kat	91,7	% 91,7
1100	Metalurjik Kok	2,0 Kat	93,1	% 93,1
1150	Metalurjik Kok	2,0 Kat	95,4	% 95,4

7. GENEL SONUÇLAR

Sürekli döküm tufalinin karbotermik reaksiyonla indirgenerek, yüksek metalizasyona sahip doğrudan indirgenmiş demir haline getirilmesi işleminin uygulanmasında, sıcaklık, indirgeyici miktarı ve indirgeyici türü incelenecek parametreler olarak seçilmiştir. 120 dakika süren deneyler sırasında 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakikalarda alınan sekiz numuneye uygulanan kimyasal analizlerle metalik demir ve toplam demir oranları, XRD analizleriyle ise numunelerde yer alan fazlar belirlenmiştir. Farklı parametrelerde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numunelerin analiz sonuçlarının karşılaştırılmasıyla deney koşullarının indirgeme üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma bünyesinde yapılan gözlemler ve belirlenen deney parametrelerinin etkileri aşağıda sıralanmıştır.

1. Sürekli döküm tesisinde atık olarak ortaya çıkan ve % 70 oranında oksit halinde demir içeren tufalin döner fırın ortamında karbotermik reaksiyonla indirgenmesiyle endüstriyel standartlara uygun nitelikte doğrudan indirgenmiş demir üretilmiştir.
2. Deneylerde uygulanan sıcaklık parametreleri 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C olarak belirlenmiştir. İndirgeyici olarak kullanılan maddeler antrasit ve metalurjik kok olarak belirlenmiştir. Uygulanan indirgeyici miktarları, stokiyometrik olarak gereken karbonun 1,5 ve 2,0 katları olarak seçilmiştir. İncelenen parametrelerden yalnızca bir tanesi açısından farklı olan deneylerden elde edilen metalizasyon oranlarının karşılaştırılmasıyla, söz konusu parametrenin metalizasyon oranı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.
3. İndirgeyici olarak antrasitin ve metalurjik kokun stokiyometrik olarak gereken miktarın 1,5 ve 2,0 katlarında kullanıldığı, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sırasında farklı sürelerde alınan numunelerin metalizasyon oranları karşılaştırıldığında, deney sıcaklığındaki artışın aynı sürelerde daha yüksek metalizasyon oranını ve deneyler sonunda daha yüksek nihai metalizasyon oranını sağladığı belirlenmiştir. Deney

sıcaklığındaki artış ile daha yüksek indirgeme sağlanması, daha yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyon ve difüzyon olaylarının daha hızlı gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

4. 1,5 ve 2,0 kat stokiometrik karbonun kullanıldığı deneyler karşılaştırıldığında, daha yüksek stokiometrik oranın metalizasyon oranlarında artışa olanak tanıdığı saptanmıştır. Antrasit ile yapılan deneylerde, stokiometrik orandaki artış, metalizasyon oranları üzerinde belirgin bir artış sağlarken, metalurjik kok ile yapılan deneylerde stokiometrinin artırımı metalizasyon oranlarında düşük ölçüde artışa izin vermiştir.
5. Farklı indirgeyicilerle yapılan deneyler karşılaştırıldığında, 1,5 kat karbon stokiometrisinde tüm sıcaklıklarda, 2,0 kat karbon stokiometrisinde 1050 °C sıcaklığında metalurjik kokun daha yüksek metalizasyon oranları sağladığı gözlenmiştir. 2,0 kat karbon stokiometrisinde 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarında ise antrasit kullanımıyla daha yüksek metalizasyon oranları mümkün olmuştur.
6. Farklı indirgeyici türleri ile gerçekleştirilen deneylerde, sıcaklıktaki ve indirgeyici miktarındaki artışa duyarlılık açısından değişik davranışlar tespit edilmesi, indirgeyicilerin gazlaşma davranışı, yanma ısısı ve reaktivite gibi özelliklerindeki farklılıkların bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu özelliklerdeki farklılıkların, aynı sıcaklık ve stokiometrik oranlar için farklı indirgeyicilerle farklı metalizasyon oranları elde edilmesinin altında yatan neden olduğu düşünülmektedir.
7. Elde edilen en yüksek metalizasyon oranları, 1150 °C sıcaklığında, indirgeyici olarak 2,0 kat karbon stokiometrisinde antrasitin kullanıldığı deneyde % 97,4 olarak, indirgeyici olarak metalurjik kokun stokiometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarda kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında uygulanan deneyde % 95,5 olarak belirlenmiştir.
8. Numunelere uygulanan XRD analizleri, numunede yer alan fazların, demir oksitlerin kademeli indirgenmesine uygun olacak şekilde gelişimini belgelediği saptanmıştır. XRD analizleriyle numunelerde bulunduğu belirlenen fazların,

kimyasal analizlerden elde edilen metalik demir ve toplam demir oranlarının ortaya koyduğu sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir.

9. 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanılmasıyla gerçekleştirilen deneyin 90. ve 120. dakikalarında alınan numunelere uygulanan EPMA analizi, indirgenmiş numunelerde ana fazı oluşturan demir içinde bulunan demir oksitlerin varlığını, özellikle 120. dakikada alınan numune için, peletin merkezinde yoğunlaşmış oksijen konsantrasyonunu belgelemektedir.
10. Numunelere uygulanan kimyasal analizlerden elde edilen metalizasyon değerlerinin kullanılmasıyla hesaplanan $[1-(1-R)^{1/3}]$ terimlerinin süreye bağlı değişimini gösteren grafiğin değerlendirilmesiyle, antrasitin ve metalurjik kokun 1,5 kat ve 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulandığı deneylerin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Antrasitin 1,5 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için aktivasyon enerjisi 316 kJ/mol olarak, 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deneyler için ise 170 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. İndirgeyici olarak metalurjik kokun 1,5 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deneyler için aktivasyon enerjisi 127 kJ/mol olarak, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde kullanıldığı deneyler için ise 55 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjilerinde farklılar indirgeyicilerin farklı kimyasal özelliklerine bağlanmıştır.
11. İndüksiyon fırında gerçekleştirilen ergitme sonucunda elde edilen metalik külçelerin % 99'un üzerinde metalik demir içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Kütle dengesi gözetilerek hesaplanan verim değerlerinin % 66,1 ile % 95,4 arasında değiştiği gözlenmiştir. Külçelerin elde edilmesi için ergitilen indirgenmiş peletleri ortaya çıkaran deneylere ait parametrelerin metalik demir içeriği ve verim üzerinde tutarlı olarak gözlenebilen bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Anameric, B.**, 2007. Pig Iron Nugget Process. *PhD Thesis*, Michigan Technological University.
- [2] **Fruehan, R. J.**, 2004. *Future Steelmaking Processes*, Materials Science and Engineering Department, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.
- [3] **Kopfle, J. and Hunter, R.**, 2008. Direct reduction's role in the world steel industry. *Ironmaking and Steelmaking*, **35**(4), 254-259.
- [4] **Corbari, R.**, 2008. On a New Ironmaking Process to Produce Hydrogen and Reduce Energy Consumption, *PhD Thesis*, Carnegie Mellon University.
- [5] **worldsteel Committee on Economic Studies.**, 2010. *Steel Statistical Yearbook*.
- [6] **Demir Çelik Üreticileri Derneği**, 2010. 2009 Yılında Dünya Ham Çelik Üretimi % 8.1 Oranında Düştü, *Metal Dünyası*, **201**, 52.
- [7] **Sezgin, T.**, 2010. Demir-Çelik, Demir-Çelik Eşya, *T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi - Demir Çelik Sektör Raporu*.
- [8] **Iron and Steel Statistics Bureau**, 2010. *World Steel Review*.
- [9] **Chatterjee, A. and Raj, M.**, 2009. Critical Insight into Direct Reduction of Iron Ores, *Steel Times International*, **33**(8), 45-48.
- [10] **Url-1** <<http://www.d cud.org.tr/dcs.aspx>>, alındığı tarih 04.03.2010.
- [11] **Fortini, O.**, 2003. Renewable Energy Steelmaking - On a New Process for Ironmaking, *PhD Thesis*, Carnegie Mellon University.
- [12] **Sun, S. S.**, 1997. A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites, *PhD Thesis*, McMaster Univesity.
- [13] **Halder, S. and Fruehan, R. J.**, 2008. Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **39B**, 784-795.

- [14] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.,** 1996. Direct Smelting and Alternative Processes for the Production of Iron and Steel. *International Journal of Energy Research*, **20**, 1103-1128.
- [15] **Chellan, R., Pocock, J. and Arnold, D.,** 2005. Direct Reduction of Mixed Magnetite and Coal Pellets Using Induction Heating. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **26**, 63-76.
- [16] **Babich, A., Senk, D. and Gudenau H. W.,** 2006. Coke Quality for a Modern Blast Furnace. Proc. *4th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking*, Osaka, Japan, November 26-30.
- [17] **Pichestapong, P.,** 1997. Non-coke Smelting Reduction of Iron Ores: Process Modeling. *PhD Thesis*. University of Washington.
- [18] **Gudenau, H.W., Senk, D., Wang, S., De Melo Martins, K and Stephany, C.,** 2005. Research in the Reduction of Iron Ore Agglomerates Including Coal and C-containing Dust, *ISIJ International*, **45** (4), 603-608.
- [19] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.,** 1996. Developments in Iron and Steel Making, *International Journal of Energy Research*, **20**, 69-91.
- [20] **Donskoi, E., Olivares, R. I., McElwain, D. L. S. and Wibberley, L. J.,** 2006. Experimental study of coal based direct reduction in iron ore/coal composite pellets in a one layer bed under nonisothermal, asymmetric heating, *Ironmaking and Steelmaking*, **33**(1), 24-28.
- [21] **Yang, J., Mori, T. and Kuwabara, M.,** 2007. Mechanism of Carbothermic Reduction of Hematite in Hematite-Carbon Composite Pellets, *ISIJ International*, **47**(10), 1394-1400.
- [22] **Park, J.W., Ahn, J.C., Song, H., Park, K., Shin, H. and Ahn J.,** 2002. Reduction characteristics of oily hot rolling mill sludge by direct reduced iron method, *Resources, Conservation, Recycling*, **34**, 129-140.
- [23] **Liu, G., Strezov, V., Lucas, J. A. and Wibberley, L. J.,** 2004. Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal, *Thermochemica Acta*, **410**, 133-140.
- [24] **Strezov, V.,** 2006. Iron ore reduction using sawdust: Experimental analysis and kinetic modeling, *Renewable Energy*, **31**, 1892-1905.

- [25] **Coetsee, T., Pistorius, P. C. and de Villiers, E. E.,** 2002. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, *Minerals Engineering*, **15**, 919-929.
- [26] **Takla, N. D.,** 1998. Utilization of Sponge Iron in Electric Arc Furnaces, *AISU 2nd Electric Furnace Symposium*, Damascus, Syria, October 18-20.
- [27] **Kaushik, P. and Fruehan, R. J.,** 2006. Behavior of Direct Reduced Iron and Hot Briquetted Iron in the Upper Blast Furnace Shaft: Part I. Fundamentals of Kinetics and Mechanism of Oxidation, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **37B**, 715-725.
- [28] **Kaushik, P. and Fruehan, R. J.,** 2006. Behavior of Direct Reduced Iron and Hot Briquetted Iron in the Upper Blast Furnace Shaft: Part II. A Model of Oxidation, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **37B**, 727-732.
- [29] **Pastucha, K., Spiess, J., Petermaier, N., Pervushin, G. and Mörixbauer, W.,** 2009, Improvement of steel quality by use of HBI briquettes in BOF steelmaking, *Siemens VAI Symposium*, October 29.
- [30] **Ibitoye, S. A. and Afonja, A. A.,** 2007. Characterization of Cold Briquetted Iron (CBI) By X-Ray Diffraction Technique, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **7**(1), 39-48.
- [31] **McClelland, Jr. J. M.,** 2001. Proven FASTMET® Process: Right For India, *Conference on Direct Reduction and Smelting*, Jamshedpur, India, October 5-6.
- [32] **Grobler, F. and Minnitt, R. C. A.,** 1999. The increasing role of direct reduced iron in global steelmaking. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, **March-April 1999**, 111-116.
- [33] **Schütze, W. R.,** 2002. HBI - Hot Briquetting of Direct Reduced Iron, Technology and Status of Industrial Applications, *Köppern Company Report*.
- [34] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.** 1996. Gas-Based Direct Reduction Process for Iron and Steel Production. *International Journal of Energy Research*, **20**, 157-185.
- [35] **Lockwood Greene,** 2000. Ironmaking Process Alternatives Screening Study - Volume I: Summary Report.

- [36] **Lucena, R., Whipp, R. and Albarran, W.** 2006. The Orinoco Iron FINMET® Plant Operation, *STAHL 2006 Crossing Frontiers*, Düsseldorf, Germany, November 9-10.
- [37] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.,** 1996. Solid-Based Processes for the Direct Reduction of Iron, *International Journal of Energy Research*, **20**, 255-278.
- [38] **Ereğli Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş. Teknik Hizmetler Genel Müdür Yardımcılığı,** 2004. Yerli Cevherlerin Kullanımının Geliştirilmesi Entegre Projesine Yönelik Hindistan'a Yapılan İnceleme Gezisi Raporu.
- [39] **Hoffman, G. E. A.,** 2000. A Closer Look at FASTMET® and FASTMELT®, *2000 Electric Furnace Conference Proceedings*.
- [40] **McClelland, J. M., Jr.,** 2002. FASTMET®: Proven Process for Steel Mill Waste Recovery, *Ironmaking Conference Proceedings*.
- [41] **McCelland, J.,** 2002. Not All RHF's Are Created Equal, *Direct From Midrex*.
- [42] **Şeşen, M.K.,** 1998. Metalurjik Süreçlerin Kinetiği. İTÜ Kimya - Metalurji Fakültesi, Ofset Atölyesi, İstanbul.

EKLER

EK A: Çizelge

EK B: Şekiller

EK A

Çizelge A.1: Yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizleri.

No	Sıcaklık (°C)	Deney Parametreleri			Analiz Sonuçları		
		Stokiyometrik Karbon Oranı	İndirgeyici	Süre (dk.)	% Metalik Fe	% Toplam Fe	% Metalizasyon
1	1050	1,5 Kat	Antrasit	5	2,3	68,7	3,4
				10	2,7	72,3	3,7
				15	3,1	73,7	4,3
				30	8,2	74,8	11,0
				45	13,4	75,6	17,7
				60	20,9	76,9	27,2
				90	29,3	78,9	37,1
				120	34,5	80,7	42,7
2	1100	1,5 Kat	Antrasit	5	1,0	72,6	1,4
				10	6,7	75,4	8,8
				15	13,7	77,9	17,6
				30	24,9	78,2	31,9
				45	31,4	79,5	39,5
				60	32,5	81,1	40,1
				90	34,7	82,7	42,0
				120	35,3	84,3	41,8
3	1150	1,5 Kat	Antrasit	5	1,5	73,5	2,0
				10	9,2	75,9	12,2
				15	23,5	82,0	28,6
				30	45,9	87,9	52,2
				45	59,4	88,4	67,1
				60	68,2	89,2	76,5
				90	78,6	92,5	85,0
				120	80,9	92,5	87,4
4	1050	1,5 Kat	Metalurjik Kok	5	3,0	70,0	4,3
				10	7,1	72,3	9,7
				15	14,4	75,1	19,2
				30	25,1	80,9	31,0
				45	42,1	83,4	50,5
				60	51,5	82,1	62,7
				90	55,5	85,2	65,1
				120	58,0	87,4	66,4
5	1100	1,5 Kat	Metalurjik Kok	5	3,7	62,2	5,9
				10	8,2	75,8	10,9
				15	25,5	78,3	32,6
				30	50,9	82,9	61,3
				45	65,2	83,4	78,2
				60	74,3	85,7	86,7
				90	77,5	88,2	88,0
				120	80,0	90,5	88,3

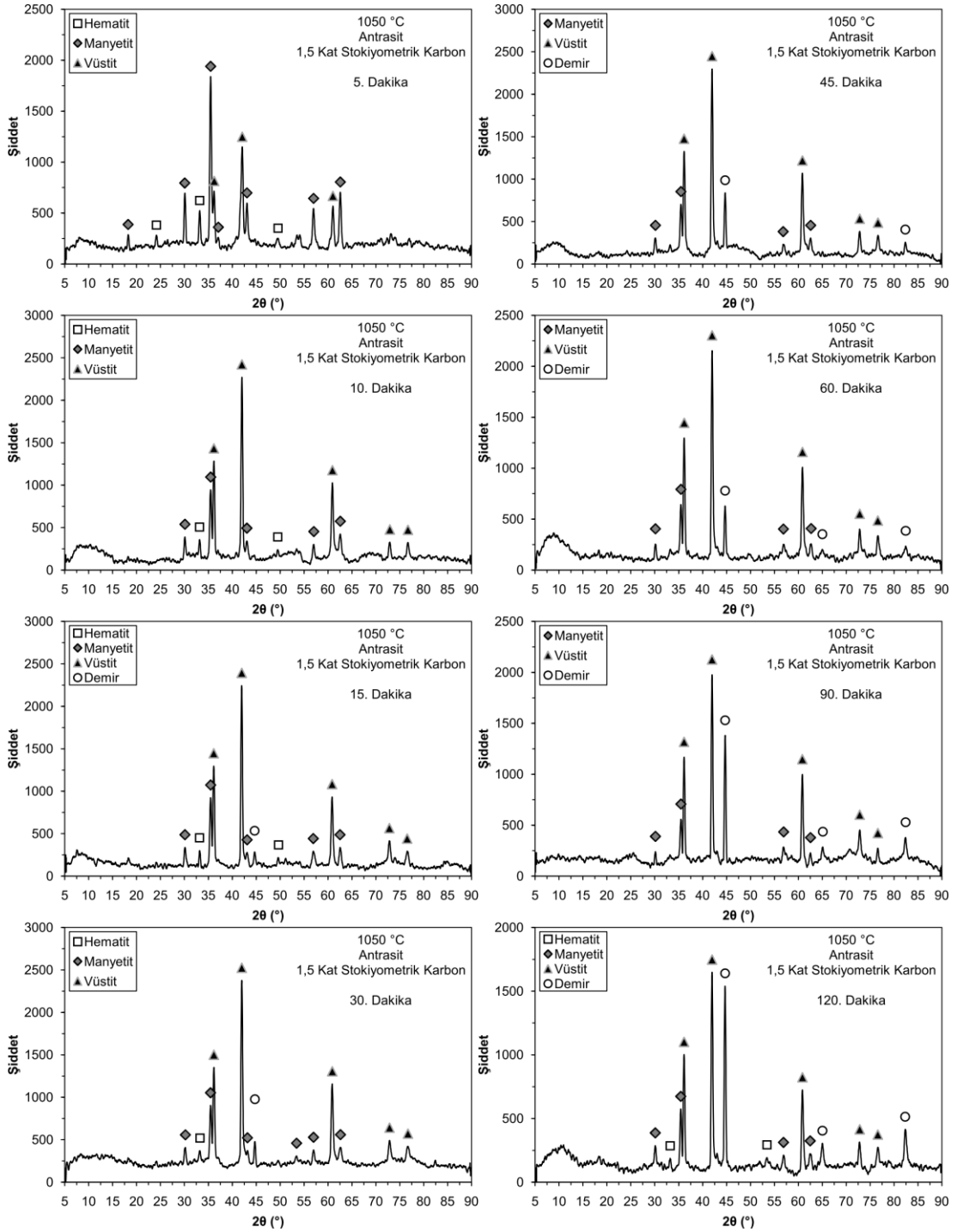
Çizelge A.1(devam): Yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizleri.

No	Sıcaklık (°C)	Deney Parametreleri		Süre (dk.)	Analiz Sonuçları		
		Stokiyometrik	İndirgeyici		% Metalik Fe	% Toplam Fe	% Metalizasyon
6	1150	1,5 Kat	Metalurjik Kok	5	4,7	62,9	7,5
				10	7,9	72,7	10,8
				15	30,0	78,0	38,4
				30	58,9	81,2	72,6
				45	73,0	85,1	85,7
				60	83,6	89,8	93,1
				90	83,5	88,9	93,9
				120	83,5	88,0	94,9
7	1050	2,0 Kat	Antrasit	5	4,0	69,4	5,8
				10	6,2	69,9	8,8
				15	12,5	70,1	17,8
				30	22,2	74,0	30,0
				45	35,0	76,0	46,0
				60	39,0	79,2	49,2
				90	42,6	81,1	52,5
				120	43,8	83,2	52,6
8	1100	2,0 Kat	Antrasit	5	3,0	68,8	4,3
				10	6,6	70,6	9,4
				15	10,2	76,5	13,4
				30	33,5	78,0	42,9
				45	69,0	79,3	87,1
				60	82,2	85,4	96,2
				90	88,0	91,1	96,6
				120	88,8	91,8	96,7
				5	6,0	69,6	8,6
				10	20,8	72,2	28,8
				15	49,3	78,9	62,5
				30	70,8	82,8	85,5
9	1150	2,0 Kat	Antrasit	45	74,6	84,2	88,6
				60	79,9	87,8	91,0
				90	84,7	90,3	93,7
				120	89,0	91,4	97,4
				5	0,7	72,7	1,0
				10	2,4	73,3	3,2
				15	3,8	75,1	5,0
				30	31,1	79,9	38,9
10	1050	2,0 Kat	Metalurjik Kok	45	49,0	80,2	61,1
				60	66,1	80,1	82,5
				90	71,5	83,6	85,5
				120	71,8	83,6	85,8

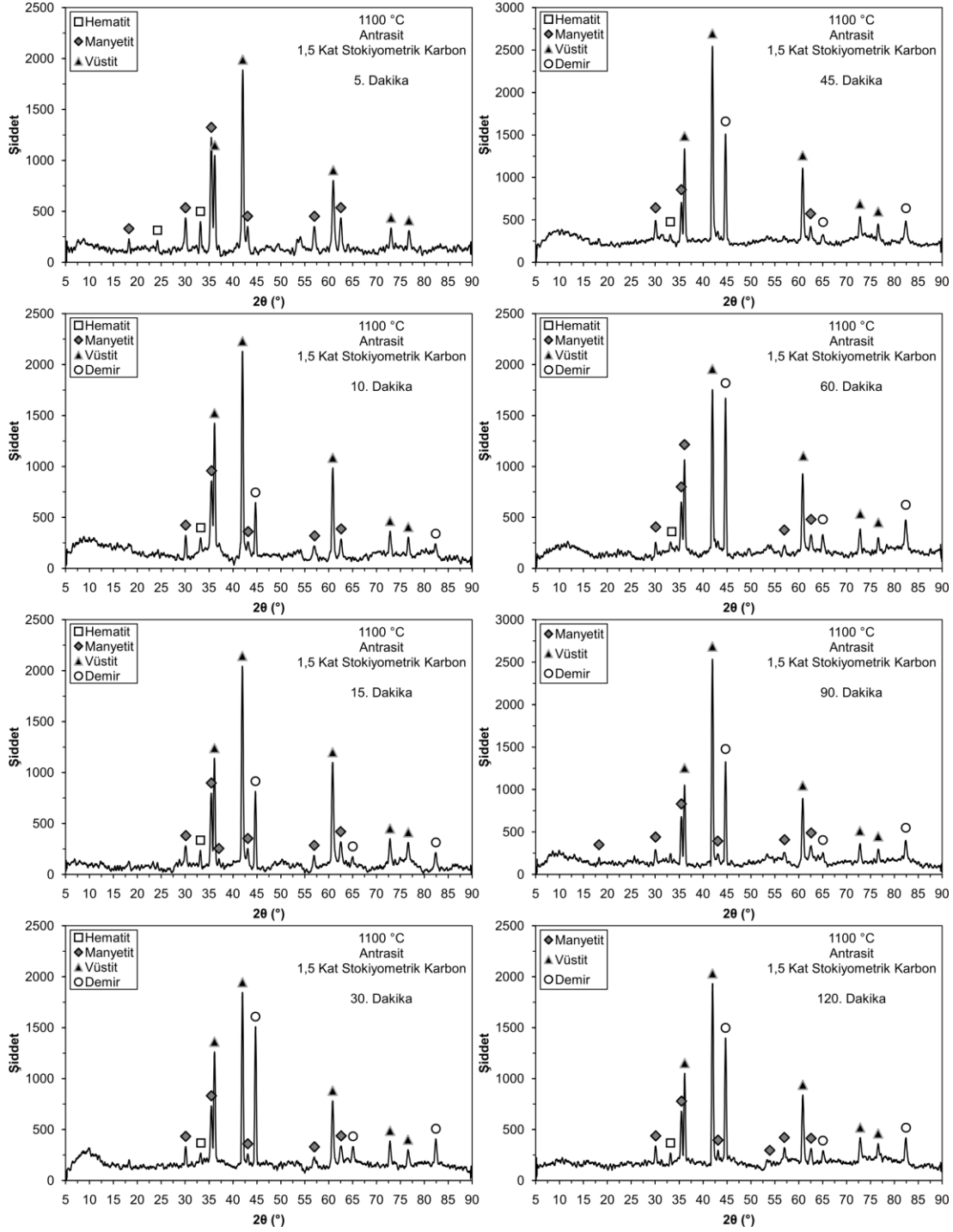
Çizelge A.1(devam): Yapılan deneyler sırasında alınan numunelerin kimyasal analizleri.

No	Sıcaklık (°C)	Deney Parametreleri			Analiz Sonuçları		
		Stokiyometrik Karbon Oranı	İndirgeyici	Süre (dk.)	% Metalik Fe	% Toplam Fe	% Metalizasyon
11	1100	2,0 Kat	Metalurjik Kok	5	3,3	67,4	4,8
				10	5,0	68,7	7,2
				15	18,4	71,9	25,6
				30	58,0	88,2	65,8
				45	72,9	89,6	81,3
				60	80,6	90,9	88,6
				90	80,9	91,0	88,8
				120	81,5	91,7	89,0
12	1150	2,0 Kat	Metalurjik Kok	5	3,9	68,7	5,6
				10	9,4	69,4	13,6
				15	19,6	78,2	25,1
				30	53,2	79,9	66,6
				45	73,5	87,6	83,9
				60	88,7	93,3	95,0
				90	90,6	95,1	95,3
				120	92,0	96,4	95,5

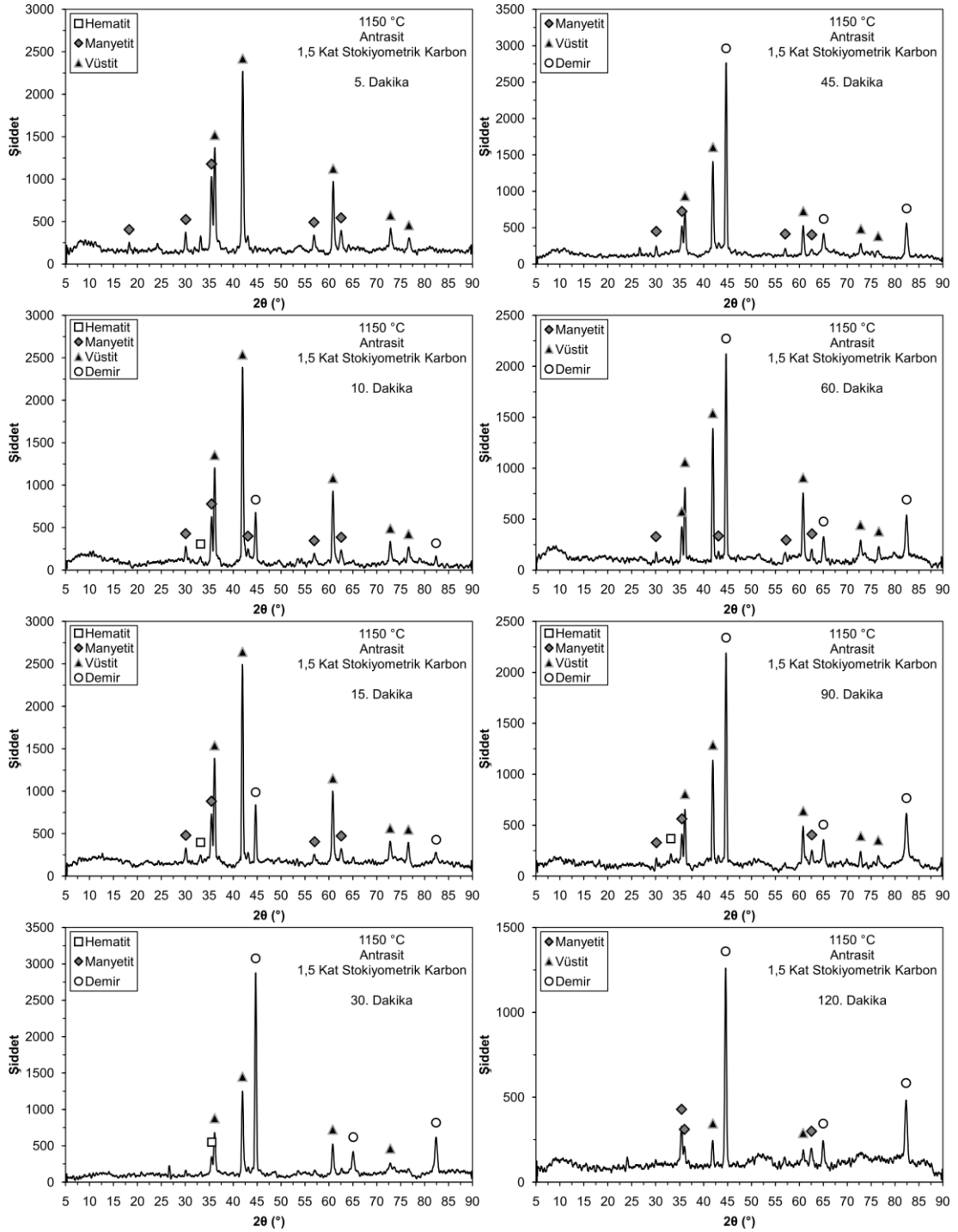
EK B



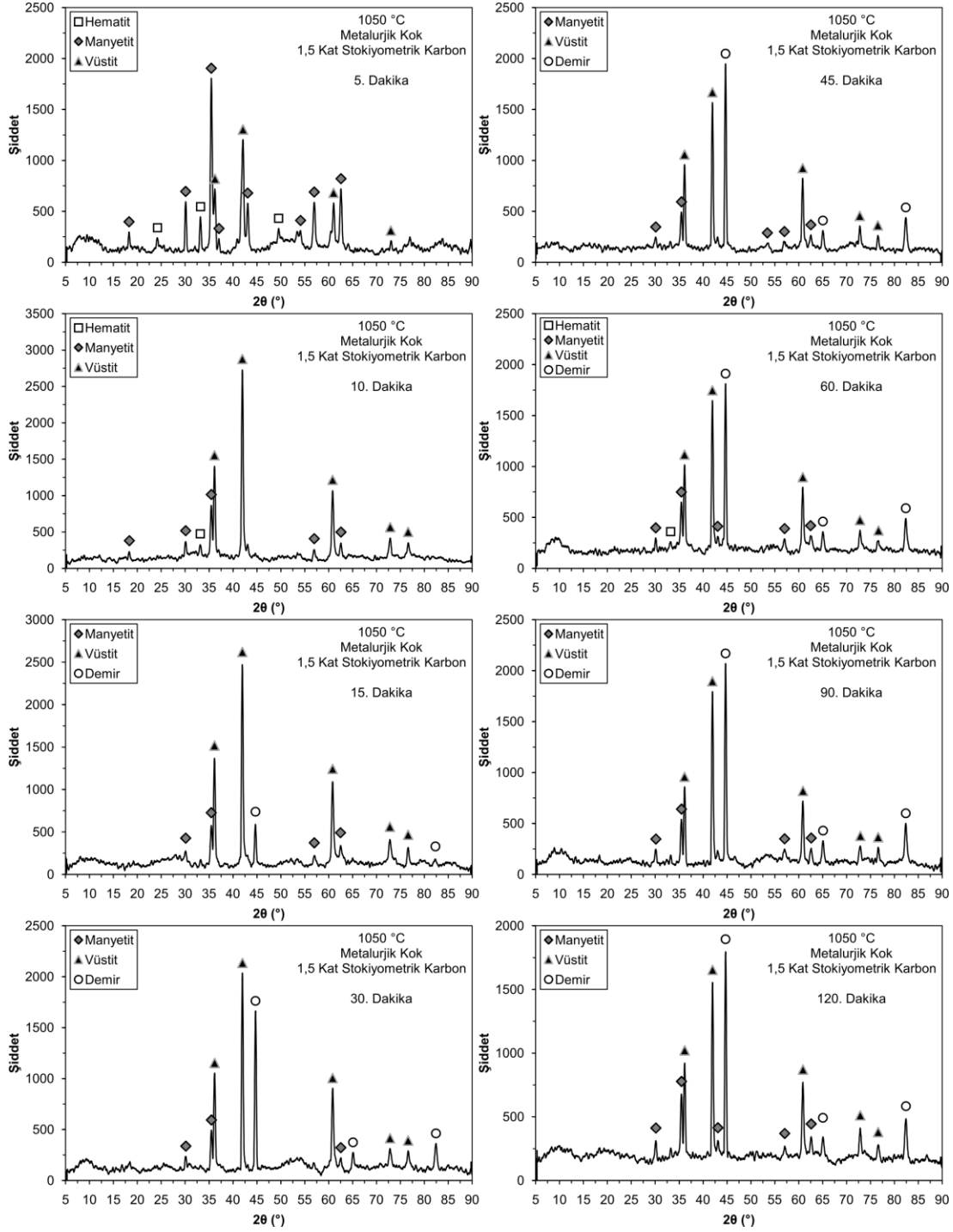
Şekil B.1: 1050 °C sıcaklığında yürütülen, stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda antrasit kullanılan deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



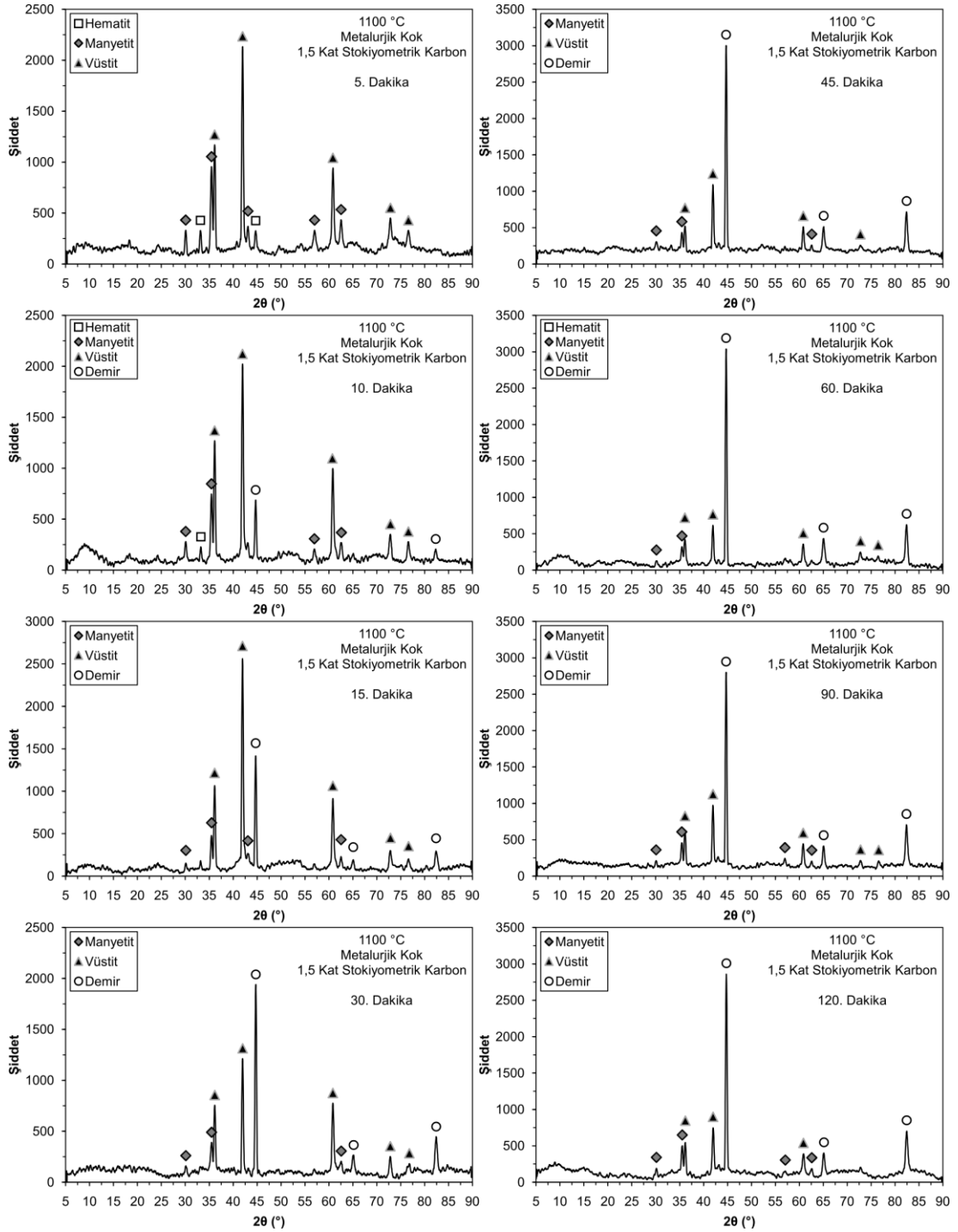
Şekil B.2: 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen, antrasitin 1,5 kat karbon stokiometrisinde kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



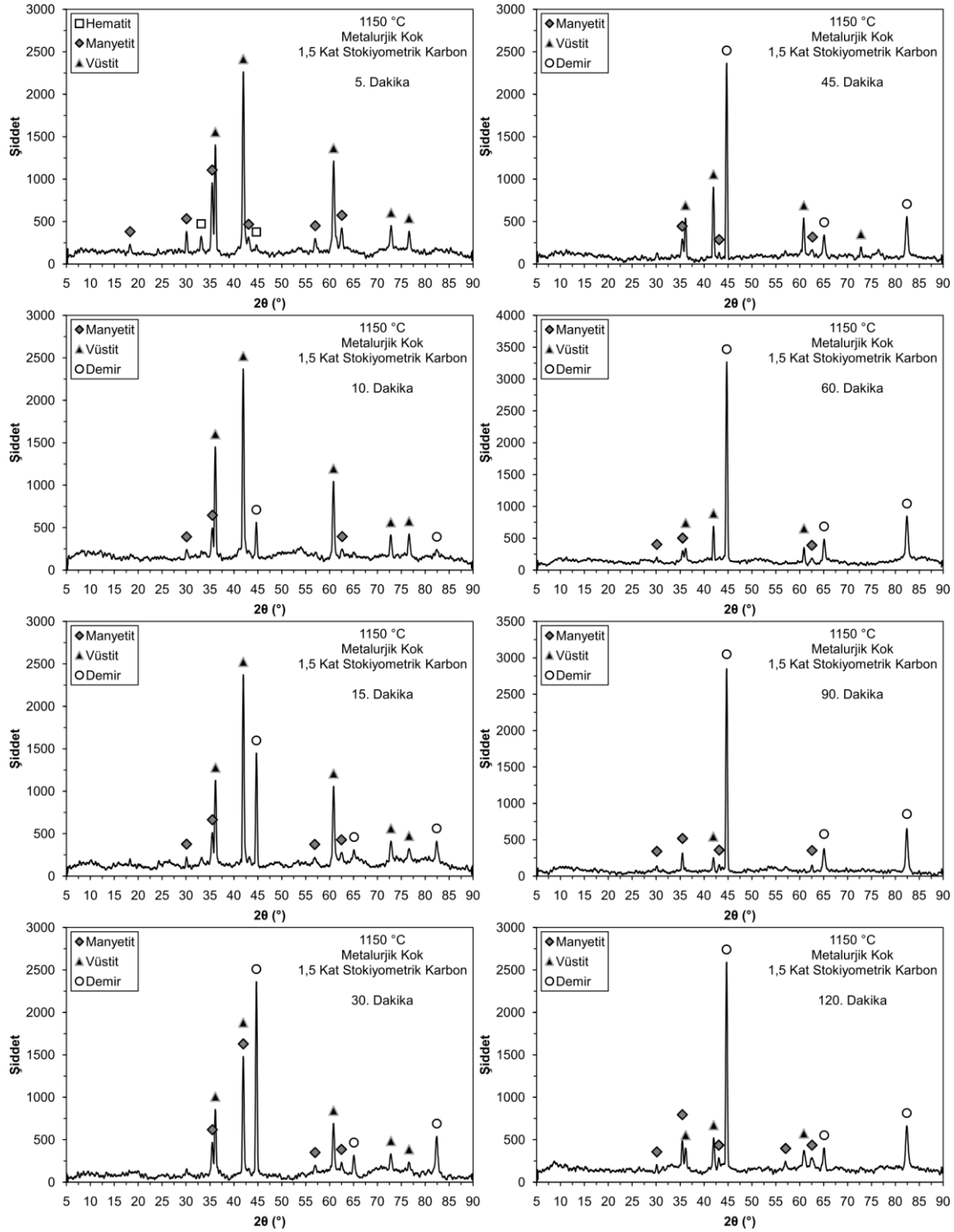
Şekil B.3: 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan antrasitin indirgeyici olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilen deney numunelerinin XRD analizleri.



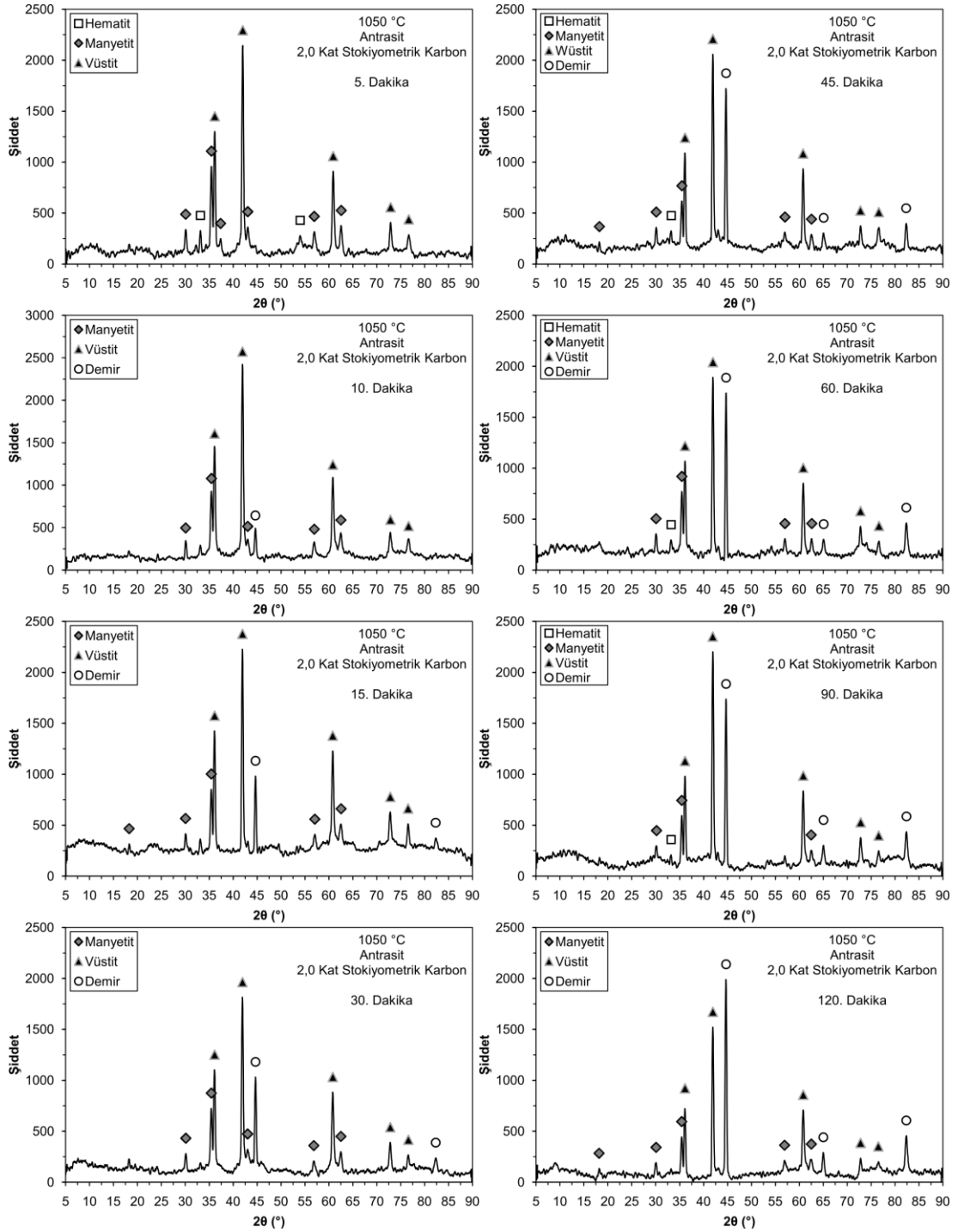
Şekil B.4: 1050 °C sıcaklığında, 1,5 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla gerçekleştirilen deneye ait numunelerin XRD analizleri.



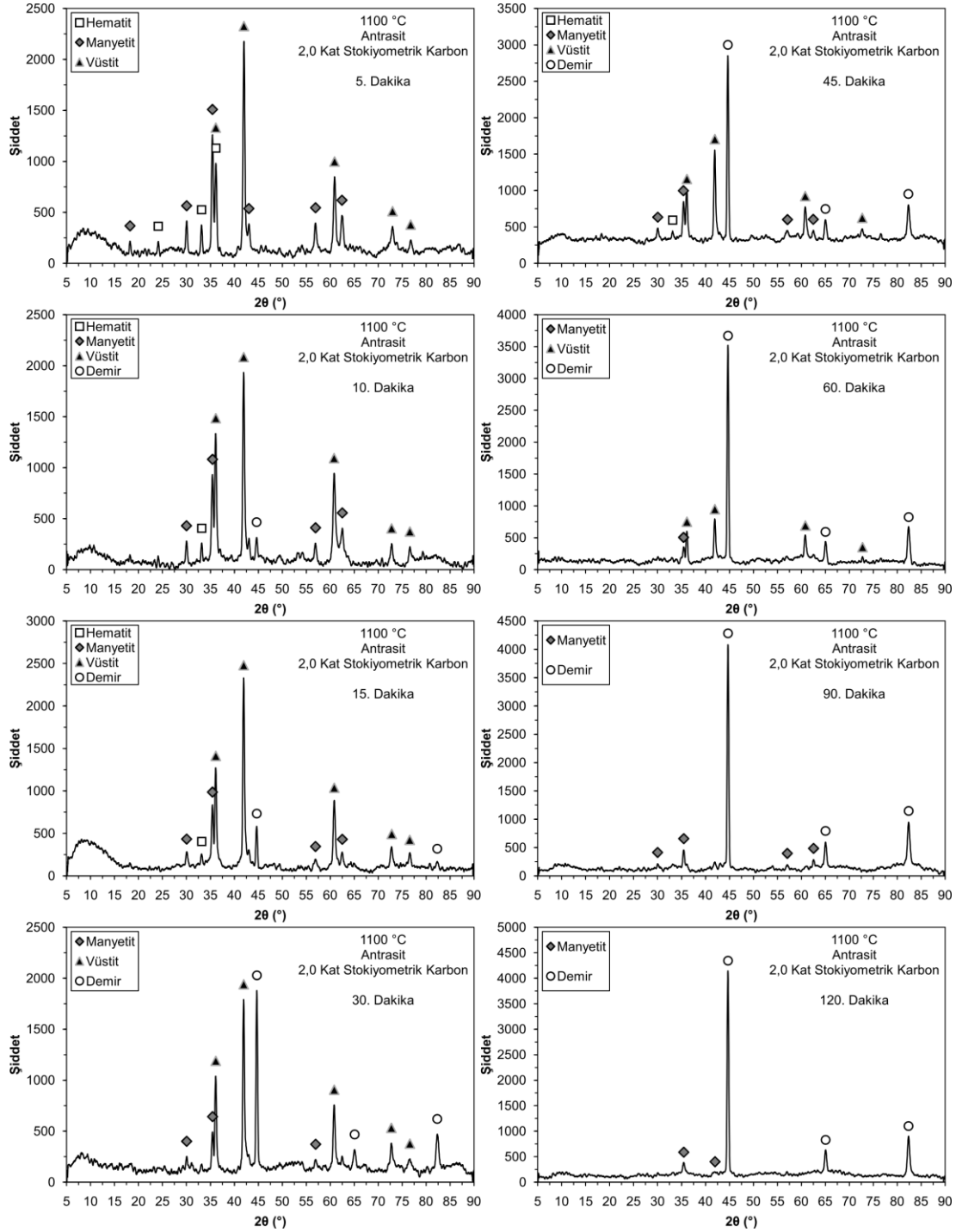
Şekil B.5: 1100 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 1,5 katı karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanılarak gerçekleştirilen deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



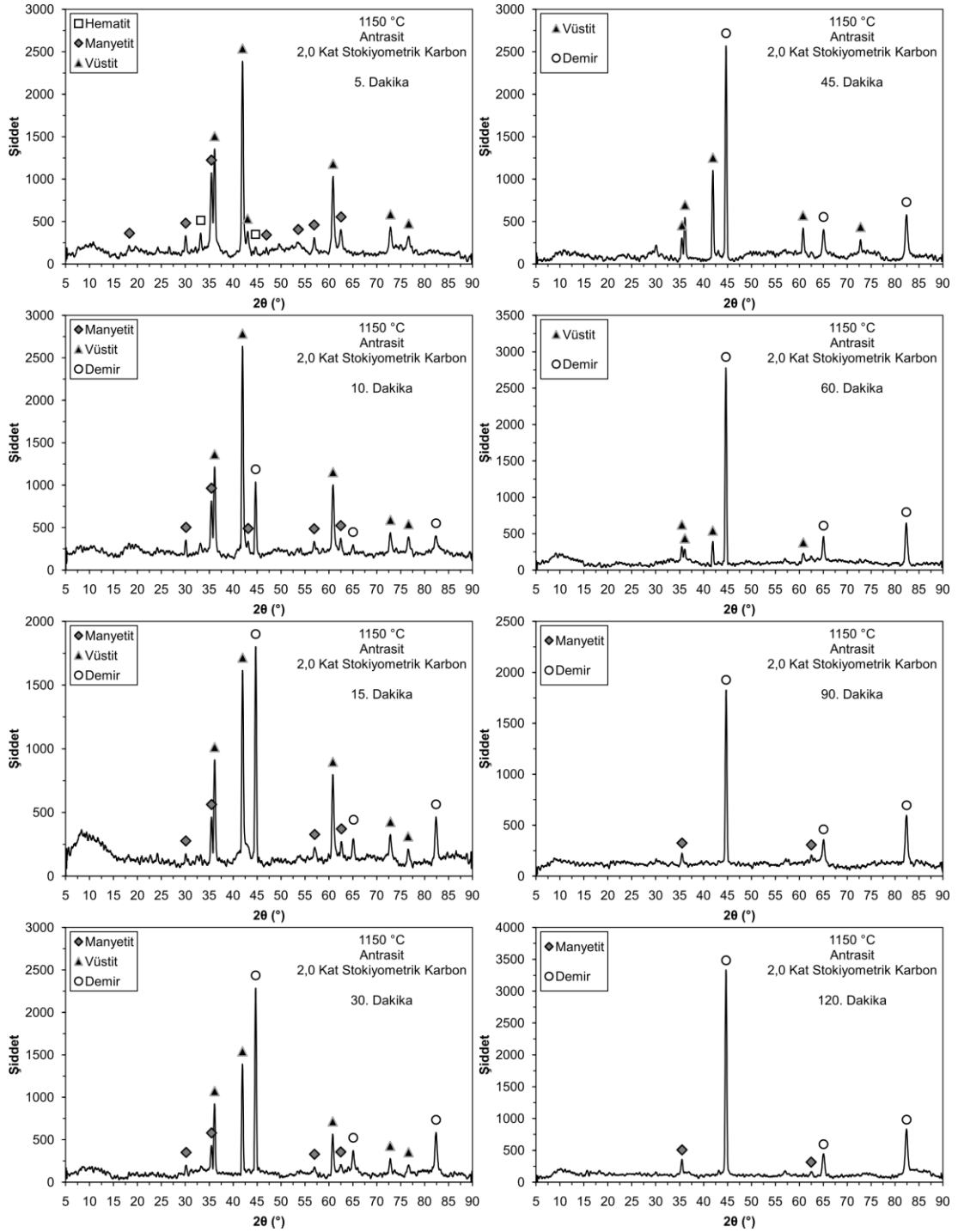
Şekil B.6: İndirgeyici olarak metalurjik kokun kullanıldığı, 1150 °C sıcaklığında, 1,5 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan deneye ait numuneleri XRD analizleri.



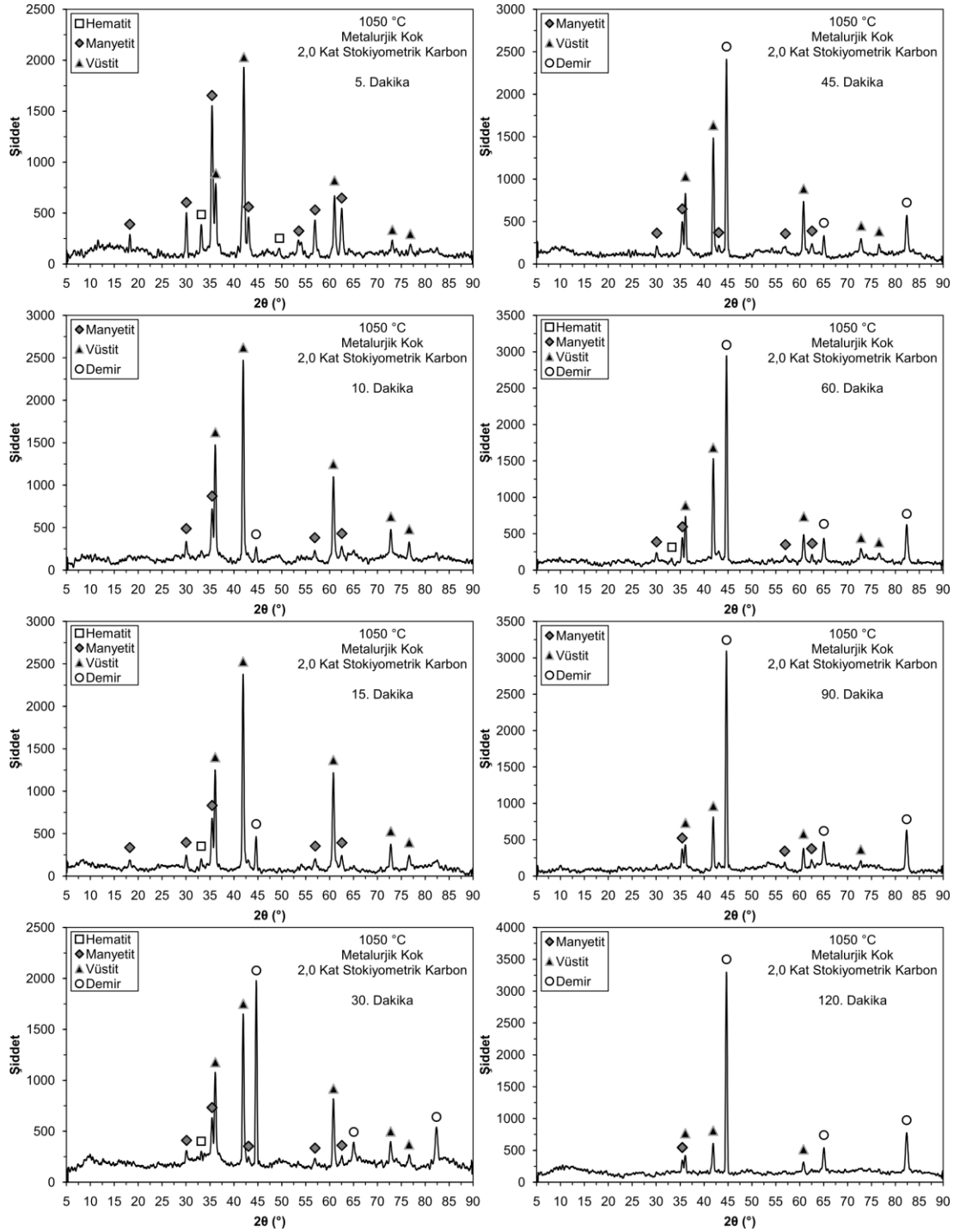
Şekil B.7: 2,0 kat karbon stokiyometrisi sağlayacak miktarda antrasitin kullanıldığı, 1050 °C sıcaklığında yürütülen deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



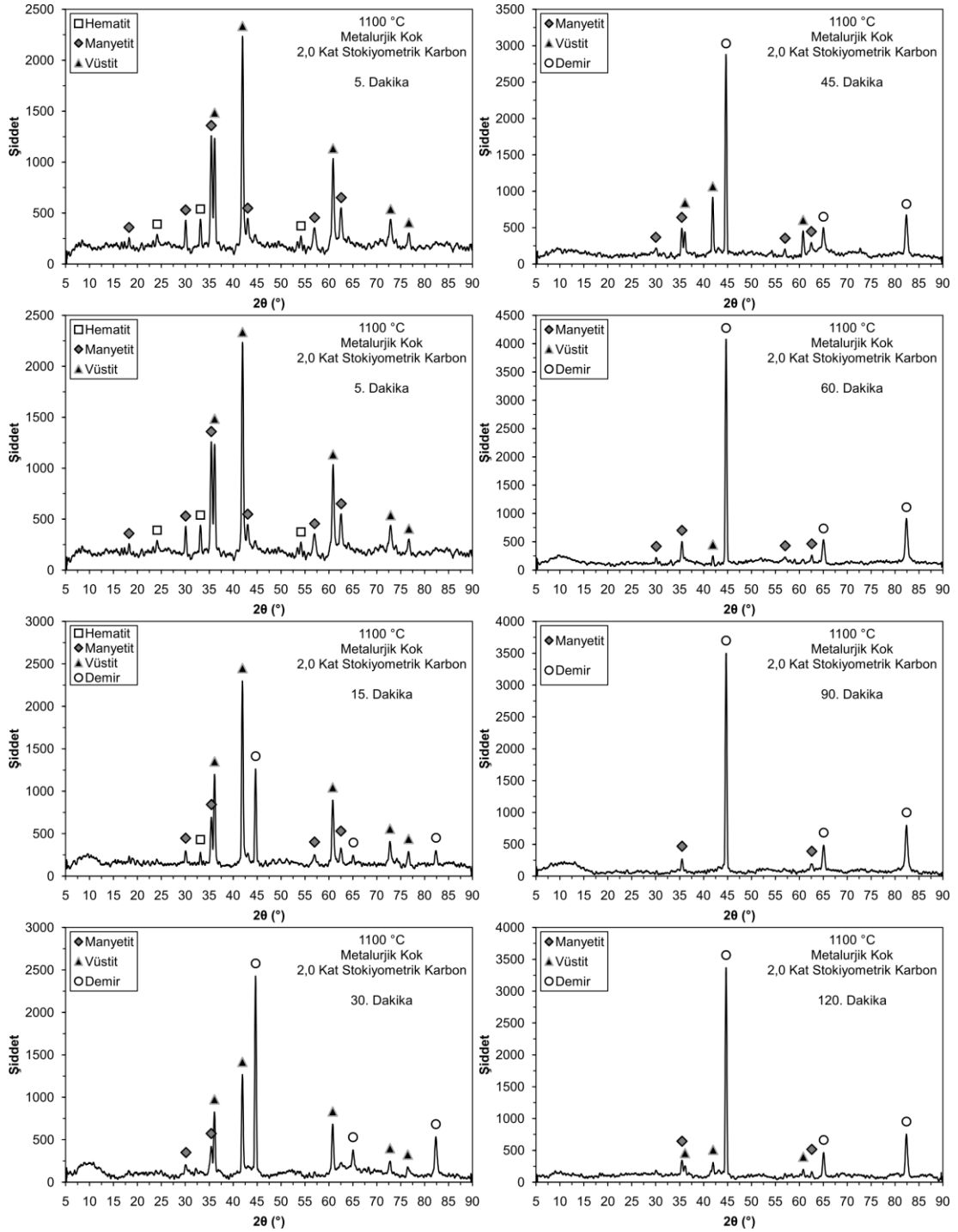
Şekil B.8: 1100 °C sıcaklığında gerçekleştirilen, antrasitin 2,0 karbon stokiyometrisinde uygulandığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



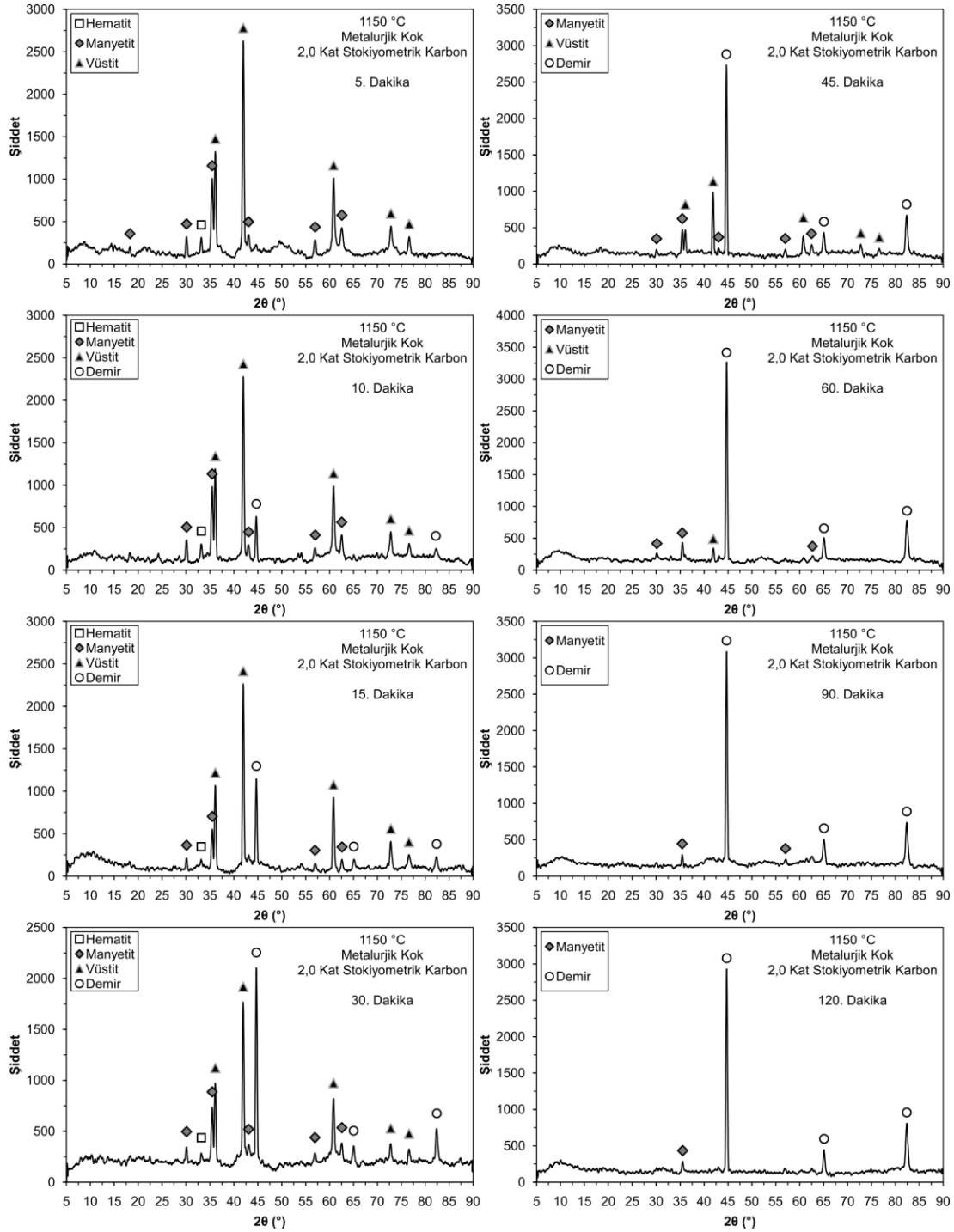
Şekil B.9: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak antrasitin kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



Şekil B.10: 1050 °C sıcaklığından, metalurjik kokun 2,0 kat karbon stokiyometrisini sağlayacak miktarda kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.



Şekil B.11: 1100 °C sıcaklığında, stokiyometrik olarak gerekenin 2,0 katı karbon sağlayacak miktarda metalurjik kok kullanımıyla gerçekleştirilen deney sırasında alınan numunelerin XRD analizler.



Şekil B.12: 1150 °C sıcaklığında, 2,0 kat karbon stokiyometrisinde uygulanan, indirgeyici olarak metalurjik kokun kullanıldığı deney sırasında alınan numunelerin XRD analizleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fahri Cihan Demirci

Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun, 08.03.1983

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği

