

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**DEMİR ÇELİK ATIKLARINDAN OLAN TUFALIN
ALTERNATİF YÖNTEMLERLE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Eren CİHANGİROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Üretim Metalurjisi Bilim Dalı

MAYIS 2021

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Yüksek Lisans Tezi

DEMİR ÇELİK ATIKLARINDAN OLAN TUFALIN ALTERNATİF YÖNTEMLERLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Tez Yazarı
Eren CİHANGİROĞLU

Danışman
Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

MAYIS 2021
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Demir Çelik Atıklarından Olan Tufalin Alternatif Yöntemlerle Değerlendirilmesi
Yazarı:	Eren CİHANGİROĞLU
İlk Teslim Tarihi:	05.01.2021
Savunma Tarihi:	10.05.2021

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre BENKLİ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Doç. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Demir Çelik Atıklarından Olan Tufalin Alternatif Yöntemlerle Değerlendirilmesi ” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

10.05.2021

Eren CİHANGİROĞLU



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince ve yapmış olduğum bu tez çalışması sırasında benden desteğini, bilgisini ve sabrını esirgemeyen deneysel çalışmalarında yol göstericim olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince, maddi ve manevi destekçilerim olan, zor zamanlarımda beni yalnız bırakmayan çok değerli ailem, M. Mahir CİHANGİROĞLU'na, Zuhâl CİHANGİROĞLU'na ve Aslıhan ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezi olan bu çalışmada Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün imkanlarından yararlanmamızı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen sayın bölüm başkanımız Prof. Dr. Mehtap MURATOĞLU'na ve bölüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması süresince desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen başta Doç. Dr. Canan Aksu CANBAY'a, Dr. Öğr. Üyesi Elif Arancı ÖZTÜRK olmak üzere Arş. Gör. Emrah ÇELİK'e, Y. Müh. Erdoğan KARİP'e, Müh. Fırat ELİBOL'a, Müh. Mustafa SÜNER'e Y. Müh. Nadir ŞENGÜL'e ve destekleri için Dr. Öğr. Gör. Selçuk KARATAŞ ve Arş. Gör. Gökhan ALBAYRAK'a çok teşekkür ederim.

Eren CİHANGİROĞLU

ELAZIĞ, 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	11
2. DEMİR-ÇELİK ÜRETİMİ.....	12
2.1. Geleneksel Demir Çelik Üretimi	12
2.2. Alternatif Demir Çelik Üretimi	13
3. TUFAL, TUFAL OLUŞUMU VE TUFALİN KULLANIMI.....	16
3.1. Tufalin Oluşum Mekanizması	16
3.2. Tufalin Kullanım Alanları	18
4. MİKRODALGA ENERJİSİ	20
5. MEKANİK ÖĞÜTME.....	23
6. MATERYAL VE METOT	25
6.1. Kullanılan Malzemeler	25
6.2. Yapılan Analizler ve Kullanılan Analiz Cihazları	36
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
7.1. -212+106,-106+75 ve -75 µm Tane Boyutuna Sahip Malzemelerin Mikrodalga Redüksiyon Deneyleri.....	39
7.2. Mekanik Öğütme Deneyleri	44
7.2.1. Mekanik Öğütme Deneyleri Karışımın PSD analizleri	45
7.2.2. Mekanik Öğütme Deneyleri Sonrası Karışımın TG/DTA analizleri	47
7.2.3. Mekanik Öğütme Deneyleri Sonrası Numunelerin Redüksiyon Deneyleri.....	50
7.3. SEM/EDX Analizleri.....	55
8. SONUÇLAR.....	57
ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Demir Çelik Atıklarından Olan Tufalin Alternatif Yöntemlerle Değerlendirilmesi

Eren CİHANGİROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri
Mayıs 2021, Sayfa: ix + 61

Dökümhanede, haddehanede kütük ve sıcak slab yüzeylerinin soğutulması işleminde yüksek sıcaklık ve oksitleyici ortam nedeni ile slab, kütük ve ingot yüzeyinde oluşan oksit tabakası hadde tufali olarak adlandırılmakta ve atık olarak görülmektedir. Bu oksit tabakası parça yüzeyinden genellikle yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir. Tufalin büyük çoğunluğunu vüstit(FeO), manyetit(Fe_3O_4) ve hematit(Fe_2O_3) gibi demir oksitli yapılar oluşturmaktadır.

Tufalin, alternatif bir yöntemle geri dönüşümünün araştırıldığı bu çalışmada karbonize badem kabukları redükleyici olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı tane boyutlarına getirilen tufal ve karbonize badem kabuklarından FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60/40 olacak şekilde harmanlanarak peletler hazırlanmış, mikrodalga fırında redüksiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Tane fraksiyonlarının redüksiyon derecesine etkisinin araştırıldığı deneylerde en uygun sonuçlar $-75\ \mu\text{m}$ tane boyutlu malzemede; FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin, 10 dakika mikrodalga redüksiyona tabi tutulmaları sonucunda redüksiyon derecesinin %65,83'e kadar çıktığı görülmüştür. Deneylerin sonraki aşamasında, aynı oranlardaki tufal ve redükleyici elemandan oluşan karışım bir speks değirmende 120 dakika öğütülmüş, ardından yine mikrodalga fırında redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. $\text{FeO/C}=60/40$ olan öğütülmemiş numunenin TG-DTA eğrisinde, üst-ekzotermik pikin yaklaşık 200°C 'de başladığı, 850°C 'de sona erdiği ve %41,5 ağırlık kaybı olduğu görülürken, aynı numunenin 120 dakika speks değirmende öğütüldükten sonra, alınan TG/DTA analizinde ekzotermik reaksiyonların yaklaşık 170°C 'de başladığı, 650°C 'de sona erdiği ve yaklaşık %39 ağırlık kaybı olduğu görülmüştür.

Yüksek enerjili değirmene (spex) konulan $-75\ \mu\text{m}$ tane boyutlu malzemenin öğütme işleminden önce ve sonra partikül boyut dağılımlarına (PSD analizleri) bakılmıştır. PSD analizlerinde, spex cihazına beslenen karışım içerisindeki redükleyici miktarının azalması ile ağırlıklı tane boyutunun arttığı ve spesifik yüzey alanının ise azaldığı görülmüştür. Yüzey alanlarına bakıldığında en yüksek yüzey alanı $5,92\ \text{m}^2/\text{g}$ ile $\text{FeO/C}=60/40$ olan numunelerde elde edildiği görülmüştür.

Mekanik aktivasyon işlemlerinin ardından gerçekleştirilen mikrodalga redüksiyonda %93,54 metalleşme oranı ile FeO/C oranı 60/40 olan numunenin 15 dakika mikrodalga fırında bekletilmesi sonucu elde edildiği görülmüştür.

Bu malzemenin metal spektrometresi ile bileşimine bakılmış ve %93,4 Fe, %4,2 C, %0,65 Si, %0,08 Mn, %0,17 S, %0,1 P içerdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tufal, Mikrodalga Redüksiyon, Badem Kabuğu Koku, Yüksek Enerjili Değirmen

ABSTRACT

Evaluation of Scale From Iron and Steel Waste Using Alternative Methods

Eren CİHANGİROĞLU

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Metallurgical and Materials Engineering Technologies

May 2021, Pages: ix + 61

The oxide layer formed on the slab, billet and ingot surface due to the high temperature and oxidizing environment in the process of cooling the billet and hot slab surfaces in the rolling mill in the foundry is called rolling scale and is seen as waste. This oxide layer is usually cleaned from the surface of the part with high pressure water. Most of the scale consists of iron oxide structures such as wustite(FeO), magnetite(Fe_3O_4) and hematite(Fe_2O_3).

Carbonized almond shells were used as reducers in this study investigating the recycling of scale with an alternative method. Pellets were prepared by blending the FeO / C ratio of 80/20, 70/30 and 60/40 from scale and carbonized almond shells brought to different grain sizes in the studies carried out, and they were subjected to reduction in the microwave oven. In the experiments where the effect of grain fractions on the reduction degree was investigated, the most appropriate results were found in -75 μm particle size material; It was observed that samples with a FeO / C ratio of 70/30 were subjected to microwave reduction for 10 minutes, resulting in a reduction degree of 65.83%. In the next stage of the experiments, the mixture consisting of scaled and reducing elements in the same proportions was ground in a spex mill for 120 minutes, and then the reduction process was carried out in the microwave oven. In the TG-DTA curve of the unmilled sample with $\text{FeO} / \text{C} = 60/40$, it was seen that the upper-exothermic peak started at about 200°C , ended at 850°C and had a weight loss of 41.5%, while the same sample was milled in a spex mill for 120 minutes. It was then found that the exothermic reactions started at about 170°C , ended at 650°C , and there was a weight loss of about 39%.

Particle size distributions (PSD analyzes) of the -75 μm particle size material placed in a high energy mill (spex) were examined before and after the grinding process. When the PSD analyzes were examined, it was seen that the weight of the grain size increased and the specific surface area decreased with the decrease in the amount of reducer in the mixture fed to the spex device. Looking at the surface areas, it was seen that the highest surface area was obtained in samples with $\text{FeO} / \text{C} = 60/40$ with $5,92 \text{ m}^2 / \text{g}$.

In the microwave reduction performed after mechanical activation processes, it was observed that the sample with 93.54% metallization rate was obtained by keeping the sample with $\text{FeO} / \text{C} = 60/40$ in the microwave oven for 15 minutes.

The composition of this material was examined by metal spectrometer and it was determined that it contained 93.4% Fe, 4.2% C, 0.65% Si, 0.08% Mn, 0.17% S, 0.1% P.

Keywords: Scale, Microwave Reduction, Almond Peel Scent, High Energy Mill

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.Yüksek Fırın Şematik Gösterimi	12
Şekil 2.2. Geleneksel Demir – Çelik Üretimi & Alternatif Demir Çelik Üretimi	15
Şekil 3.1. Tufal Oluşum Mekanizması	16
Şekil 4.1. Elektromanyetik Spekturum.....	20
Şekil 4.2 Mikrodalga görünümü	21
Şekil 4.3. Mikrodalgaın Isıtma Ekisi	22
Şekil 5.1. Mekanik Öğütme Prensibi Çalışma Şekli.....	24
Şekil 5.2. Yüksek Enerjili Bilyeli Değirmen	24
Şekil 6.1. Deneylerde Kullanılan Tufal Atıklarının XRD Analizi.....	25
Şekil 6.2. (a) Badem Kabuğu – (b) Kstbonize Edilmiş Badem Kabuğu.....	26
Şekil 6.3. Bilyeli Değirmen	27
Şekil 6.4. Elek Sallama Cihazı	27
Şekil 6.5. Karbonizasyon işlemi için kullanılan Pota	28
Şekil 6.6. Kamara Tip Kül Fırını.....	28
Şekil 6.7. Farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucu elde edilen %C değerleri	29
Şekil 6.8. Karboksi metil selülöz.....	30
Şekil 6.9. Laboratuvar ölçekli peletleme diski	31
Şekil 6.10. Peletlerin Kurutulduğu Etüv.....	31
Şekil 6.11. Analitik Hassas Terazı	32
Şekil 6.12. Deney Düzenegi şematik görünümü	32
Şekil 6.13. Mikrodalga Fırın	33
Şekil 6.14. Alümina Numune Potası	33
Şekil 6.15. Speks Değirmen	35
Şekil 6.16. Deneylerde kullanılmak üzere özel olarak üretilmiş 56 mm derinlik, 48 mm iç çap ve 7 mm et kalınlığına sahip Spex haznesi.	35
Şekil 6.17. Deneylerde kullanılan özel olarak hazırlanmış, kapaklı kutu.....	36
Şekil 6.18. Numunelerin SEM ve EDX analizlerinin yapıldığı Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazı.	37
Şekil 6.19. PSD Analiz Cihazı Malvern Mastersizer 2000.....	38
Şekil 7.1. -75 µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim.....	39

Şekil 7.2. -106+75µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim	40
Şekil 7.3. -212+106µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim	41
Şekil 7.4. -75 µm tane boyutlu, FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin farklı sürelerle mikrodalga redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen XRD pikleri	42
Şekil 7.5. Demir Oksijen faz diyagramı	43
Şekil 7.6. Fe ₂ O ₃ 'ün topokimyasal redüksiyonu	43
Şekil 7.7. -106 +75µm tane boyutlu, FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin farklı sürelerle mikrodalga redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen XRD pikleri.	44
Şekil 7.8. FeO/C oranı 80/20 olan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösteren diyagramlar, (1) öğütülmemiş, (2) 120 dk. öğütülmüş	45
Şekil 7.9. FeO/C oranı 70/30 olan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösteren diyagramlar, (1) öğütülmemiş, (2) 120 dk. öğütülmüş	46
Şekil 7.10. FeO/C oranı 60/40 olan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösteren diyagramlar, (1) öğütülmemiş, (2) 120 dk. öğütülmüş	47
Şekil 7.11. FeO/C=60/40 olan öğütülmemiş numunenin TG/DTA eğrileri	48
Şekil 7.12. FeO/C=80/20 olan öğütülmemiş numunenin TG/DTA eğrileri	49
Şekil 7.13. FeO/C=60/40 olan 120 dakika speks değirmende öğütülmüş numunenin TG/DTA eğrileri	49
Şekil 7.14. FeO/C=80/20 olan 120 dakika speks değirmende öğütülmüş numunenin TG/DTA eğrileri	50
Şekil 7.15. Mekanik öğütme sonrası numunelerin metalizasyon süresine bağlı olarak metalizasyon derecelerindeki değişim.	52
Şekil 7.16 FeO/C=80/20, olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntüleri.....	53
Şekil 7.17 FeO/C=70/30 olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntüleri	53
Şekil 7.18 FeO/C=60/40 olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntüleri	54
Şekil 7.19. 120 dakika mekanik öğütme uygulanmış, farklı karışımlara sahip numunelerin 15 dakikalık mikrodalga redüksiyonu sonucu XRD analizleri.	54
Şekil 7.20. FeO/C oranı 60/40 olan numunelerin 120 dakika mekanik öğütme uygulanmış numune	55
Şekil 7.21. 15 dakikalık mikrodalga redüksiyon işlemi sonrası elde edilen ürünün SEM ve EDX analizleri	56
Şekil 7.22. Foundry-Master Metal Spektrometresi Görüntüsü	56

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Sünger Demir Üretim Yöntemlerinin Avantajları.....	14
Tablo 3.1. Tufal Oluşum Mekanizması ve Şekilleri	17
Tablo 6.1. Deneylerde Kullanılan Tufal Atıklarının Kimyasal Bileşimi	25
Tablo 6.2. Deneylerde kullanılan badem kabuğunun karbonizasyon öncesi ve sonrası analiz sonucu	26
Tablo 6.3. Alümina Board Kimyasal Analizi.....	34
Tablo 6.4. Referans XRD açış değerleri.....	38
Tablo 7.1. -75 µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon dereceleri.	39
Tablo 7.2. -106 +75µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon dereceleri.	40
Tablo 7.3. -212+106 µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon dereceleri.	41
Tablo 7.4. FeO/C oranı 80/20 olan, öğütölmüş ve öğütölmemiş numunenin PSD analiz sonuçları	46
Tablo 7.5. FeO/C oranı 70/30 olan, öğütölmüş ve öğütölmemiş numunenin PSD analiz sonuçları	46
Tablo 7.6. FeO/C oranı 60/40 olan, öğütölmüş ve öğütölmemiş numunenin PSD analiz sonuçları	47
Tablo 7.7. 120 mekanik aktivasyon sonucu farklı FeO/C oranlarına ve redüksiyon süresine ait metalizasyon dereceleri.....	51

1. GİRİŞ

Katı atıklar, teknik ve sağlık yönüyle koşullara uygun bir şekilde bertaraf edilmediklerinde hava, su ve toprak kirliliğine neden olmalarından dolayı çevreye en az zarar verecek şekilde bertarafını sağlayacak yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, sanayi ve kentleşme katı atık miktar ve bileşimleri giderek artmaktadır. Kalkınma çabasında olan ve ekonomik zorluklarla karşı karşıya bulunan gelişmekte olan ülkelerin de tabii kaynaklarından uzun vadede ve maksimum bir şekilde faydalanabilmeleri için atık israfına son vermeleri, ekonomik değeri olan maddeleri geri dönüşüme ve tekrar kullanma yöntemlerini uygulamaları gerekmektedir. Demir, çelik, bakır, kurşun, kâğıt, plastik, kauçuk, cam, elektronik atıklar gibi maddelerin geri dönüşümü ve tekrar kullanılması, tabii kaynakların tükenmesini önleyecektir. Bu durum; ülkelerin ihtiyaçlarını karşılayabilmek için ithal edilen hurda malzemeye ödenen döviz miktarını da azaltacak, kullanılan enerjiden büyük ölçüde tasarruf sağlayacaktır.

Günümüzde demir çelik ürünlerinin kullanımı son derece yaygınlaşmış bir durumdadır. İlerleyen zaman içerisinde farklı üretim metotları geliştirilse de tufal oluşumu demir elementinin doğası gereği engellenememektedir. Dökümhanede, haddehanede kütük ve sıcak slab yüzeylerinin soğutulması işleminde yüksek sıcaklık ve oksitleyici ortam nedeni ile slab, kütük ve ingot yüzeyinde oluşan oksit tabakası hadde tufali olarak adlandırılmakta ve atık olarak görülmektedir. Bu oksit tabakası parça yüzeyinden genellikle yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir (Boyrazlı M., 2014). Tufalin büyük çoğunluğunu vüstit (FeO), manyetit (Fe_3O_4) ve hematit (Fe_2O_3) gibi demir oksitli yapılar oluşturmaktadır (Arancı E., 2018).

Son yıllarda tufalin değerlendirilmesi amacıyla birçok akademik çalışma yapılmış olup, bu çalışmaların geneli tufalin tekrar redüksiyonu veya ergitmesi ile ilgili olmuştur. Yapılan literatür araştırmasında, tufalin değerlendirilmesinin sadece ülkemiz için değil, tüm dünya için çok önemli olduğu anlaşılmıştır. Çünkü, hem entegre demir çelik üretim tesislerinde hem de EAF'da yılda açığa çıkan tufal, milyonlarca ton mertebesinde. Ülkemizde demir cevheri rezervlerinin az olması, var olan kaynakların birçoğunun sorunlu olması, işletilebilir rezervlerin birkaç on yıl içerisinde tükenecek olması, tufalin değerlendirilmesi konusunu daha da önemli hale getirmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının ilk bölümlerinde demir çelik üretimi, tufal ve tufal oluşumu, mekanik aktivasyon, alternatif demir çelik üretim yöntemleri hakkında teorik bilgiler verilmiştir. Deneysel çalışmalar kısmında ise hem mekanik aktivasyona tabi tutulmuş hem de mekanik aktivasyona tabi tutulmamış ve farklı tane boyutlarındaki tufalin mutfak tipi bir mikrodalga fırında farklı sürelerde redüksiyonu incelenmiş, elde edilen ürünün karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. DEMİR-ÇELİK ÜRETİMİ

Demir üretimi M.Ö. 3000’li yıllara kadar dayanmaktadır. Mezopotamya, Mısır gibi dönemin gelişmiş topluluklarının olduğu bölgelerde demirden imal edilmiş objelerin varlığı demir üretim teknolojilerinin geçmişe dayandığını bize göstermektedir (URL-1) (Arancı E., 2018).

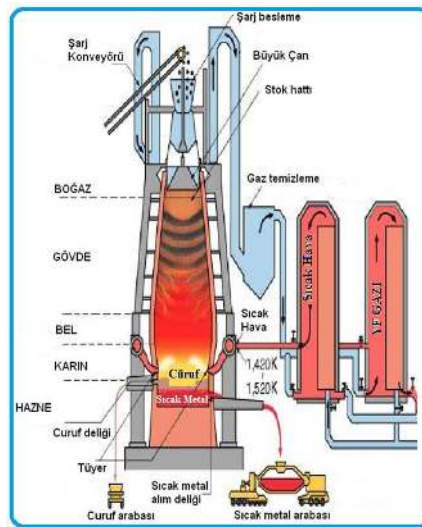
Tarih boyunca demirin kullanım alanları arttıkça demir ihtiyacı da artmıştır. Demir üretim kapasitesinin artması ile yüksek teknoloji ürünleri üretilmeye başlanmıştır (Zimitoğlu O., 2016) (Arancı E., 2018).

2.1. Geleneksel Demir Çelik Üretimi

Geliştirilen pik üretim yöntemleri demir cevherinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygun olmasına bağlıdır. Bu özellikler ise cevherin içerdiği Fe, S, P ve alkali içeriğinin yanında cevher tanelerinin mukavemet ve boyutuna bağlıdır (Boyrızlı M., 2008). Geleneksel yöntemler ile üretilecek pik demir için cevherin kimyasal özellikleri ve tenörü belli bir standartta beslenmesi gereklidir. Bu standartları sağlamak için cevherden üretim yapan tesislerin içerisine cevher hazırlama tesisleri de eklenmelidir.

Günümüzde cevherden üretim yapan tesislerin en çok kullandığı yöntem yüksek fırın ile pik üretiminden sonra konverter ile çelik üretimidir. Bu şekilde olan tesislerin içerisine, cevher hazırlama tesisleri, kok kömürü hazırlama tesisleri, sürekli döküm tesisleri gibi tesislerin eklenmesi ile demir üretim maliyetleri düşürülmeye çalışmıştır (Boyrızlı M., 2020).

Yüksek fırın adı verilen fırınlarda cevherden sıvı pik üretimi gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.1’de yüksek fırında pik üretimi gösterilmektedir.



Şekil 2.1.Yüksek Fırın Şematik Gösterimi (Arancı E., 2018)

2.2. Alternatif Demir Çelik Üretimi

Demir çelik üretiminde yaşanan gelişmeler ile dünya üzerinde bulunan kaynaklar azalmıştır. Demir tenörünün işletilebilirliği düşmüş ve koklaşabilen kömür rezervleri azalmıştır. Yüksek fırın tesislerinin ihtiyaç duyduğu yan tesislerin maliyetleri çok yükselmiştir. Bu durum alternatif üretim teknolojilerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Bu gelişen teknolojilerde en önemli olanı demir tanesi veya sünger demir olarak adlandırılan ürünlerin üretimine yönelik olan çalışmalardır (Arancı E., 2018) (Boyrızlı M., 2014).

Demir üretiminde yüksek fırın kademesinin atlandığı literatürde “DRI (direk redüklenmiş demir)” olarak geçen sünger demir, 950-1100°C’de pelet haline getirilmiş cevher, toz cevher veya parça cevher kullanılarak katı ya da gaz redükleyici redüklenmesi sonucu elde edilen üründür.

DRI aşağıda sıralanmış olan bazı üstün özelliklere sahiptir.

- Sünger demir, Elektrik Ark Ocaklarında meydana gelen hurda maliyeti dalgalanması ve kalite standartlarının değişmesinden etkilenmez.
- Hurda – Sünger demir karışımı veya tamamen sünger demir kullanımı daha yüksek ergitme hızlarına ulaşır. Bu sayede işletme verimliliği ve sonuç ürün daha iyi kontrol edilebilir.
- Sünger demir içeriğinin stabil olması, şarj işleminin daha rahat yapılmasına olanak sağlar ve rafinasyon sürecini daha rahat kontrol altında tutmamızı mümkün kılar.
- Döküm sırasında geçen sürenin azalmasına, fırın performansının artmasına ve sıvı çelik maliyetinin azalmasına katkıda bulunur.
- Sünger demir içeriğinin hurdadan daha kaliteli olması yüksek kaliteli çelik üretimini mümkün kılar (Treptow R. S., 1998).

Dünyada sünger demirin üretiminin gerçekleştiği iki önemli proses Midrex ve HYL III prosesleridir. Doğalgaz maliyetinin düşük olduğu yerde karbon kaynağı olarak doğal gazın kullanıldığı şaft fırın prosesleridir (Midrex, 1997).

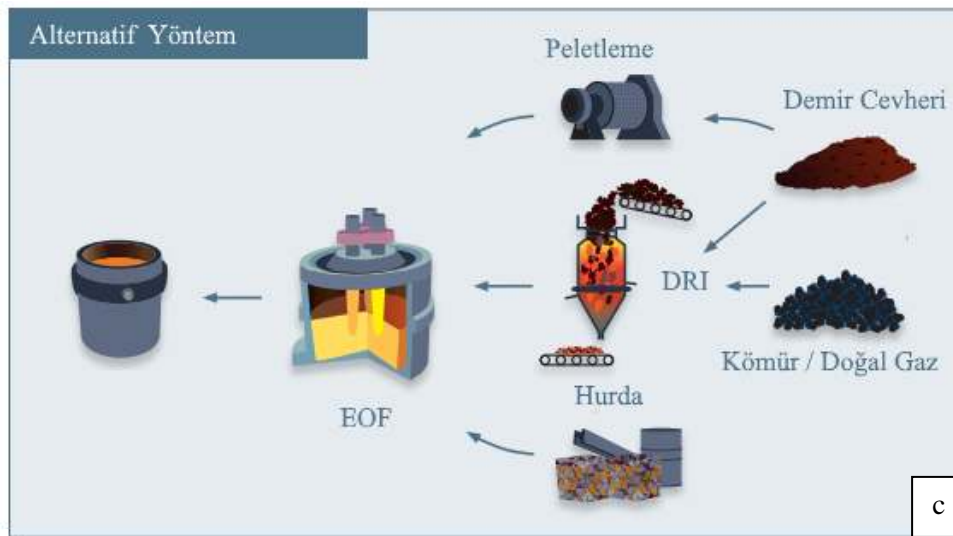
Midrex atmosferik basınçta çalışırken HYL yüksek basınçta çalışır. HYL prosesi yüksek basınç altında çalıştığı için daha küçük teçhizatları kullanım imkânı sunar. HYL’nin redükleyici gaz konsantrasyonu yüksek basınç altında fazla miktarda hidrojenden oluşmasını sağlarken, Midrex içerisindeki redükleyici gaz da daha fazla CO içermektedir (Sastri M.V.C., 1982) (Midrex, 1997).

Tablo 2.1’de en çok kullanılan verimliliği en yüksek üretim yöntemleri kendi arasında değerlendirilmiştir.

Tablo 2.1 Sünger Demir Üretim Yöntemlerinin Avantajları (Boyrazlı M., 2020)

PROSES ADI	AVANTAJLARI
Midrex (Şaft Fırın Porsesi)	Endüstride kullanımı yaygınlaşmıştır. Verimi çok yüksektir. Diğer proseslere göre uygulaması kolaydır. Farklı hammadde içerikleri ile çalışabilir. <u>Isıtıcı ve dönüştürülmüş gazların tekrar kullanımını sağladığı için</u> prosesten uzaklaştırılacak gaz ihtiyacını ortadan kaldırır.
HYL (Şaft Fırın Porsesi)	Endüstride kullanımı yaygınlaşmıştır. Verimi çok yüksektir. Doğal gaz veya cevherdeki kükürde karşı hassas olmaması, dönüştürücü olmadığı için daha düşük kurulum maliyeti, HYLSA'nın garanti ettiği daha düşük işletme maliyeti
FINMET (Akışkan Yataklı Fırın)	Düşük maliyetli demir cevheri tanelerinin doğrudan kullanımı, Kanıtlanmış akışkan yatak teknolojisi ile gaz üretimi, cevher redüksiyonu ve aglomerasyon işlemlerinin ayrı ayrı yapılması nedeniyle daha düşük maliyetinin olması
Circored (Akışkan Yataklı Fırın)	Düşük fiyatlı ince cevherlerin her hangi bir işlem gerektirmeden kullanılması CFB' deki yüksek ısı ve kütle transferi koşulları, Düşük yatırım ve işletim maliyeti
Circofer (Akışkan Yataklı Fırın)	Düşük fiyatlı ince cevherlerin her hangi bir işlem gerektirmeden kullanılması, yüksek kaliteli ürün elde edilir ve kanıtlanmış akışkan yatak teknolojisi
Demir Karbür (Akışkan Yataklı Fırın)	Düşük sıcaklıkta çalışmasından dolayı üretim maliyeti düşüktür. Ürün oksitlenmeyeceği için depolama maliyeti düşüktür. Demir karbür ile çelik üretiminin daha ucuz olması
SL/RN (Dönel Hazneli Fırın)	Proses enerjisi olarak %100 oranında koklaşmayan kömürün kullanılması, petrol ya da gaz gerektirmemesi, Geniş aralıkta kömür türlerinin kullanılabilmesi, Yüksek metalizasyon derecesi ve şarj malzemelerinde en kısa ön ısıtma süresi sağlayan yatak altı hava enjeksiyonu ile yüksek özgül ürün miktarı, fırından çıkan malzemeyi sıcak olarak ergitme ünitesine besleme imkânı Özel dizayn edilmiş hava tüpleri, yatak altı hava enjeksiyonu ve hızlı sıcaklık kaydetme imkanları ile emniyetli proses ve sıcaklık kontrolü. Yüksek işletme imkânları, Çeşitli atık gaz temizleme sistemlerine uyum ve atık ısıyı geri kazanma imkânı. Atık ısı geri kazanımı ile toplam enerjinin %30-50 kadarı buhar veya elektrik gücü üretiminde kullanılabilir.
ACCAR/OSIL (Dönel Hazneli Fırın)	Düşük özgül kömür tüketimi, İstenen ürün kalitesine daha hızlı ulaşma, Daha uzun kampanya ömrü, t/m ³ /gün olarak daha yüksek verimlilik, Eksenel hava verilen reaktörlerle karşılaştırıldığında daha düşük kaliteli kömürler daha iyi değerlendirilebilir, yaklaşık analiz ve CV, kül yumuşama sıcaklığı, sşınma indeksi, uflanma,
FASTMET (Dönel Hazneli Fırın)	Göstergelere göre Fastmet endüstrileşmiş ülkeler dâhil dünya çapında kurulu birçok demir yapım prosesi içinde en düşük maliyete sahip olanlardan biri olacaktır. Üretim maliyetleri, dünyanın birçok bölgesinde rekabet fiyatlarıyla bulunabilen toz demir cevheri, kömür, kok ya da odun kömürü kullanılarak en aza indirilmektedir. Hızlı redüksiyon, proses ayarlamasının çabuk ve çalıştırmanın kolay yapılmasına imkan sağlar. Bu işlem esnekliği, operatörlere ürün kalitesini sıkı kontrol etme ve üretim planındaki değişiklikleri karşılama imkanı sağlar. Fastmet, tek bir döner hazneli fırında yılda 150.000-450.000 ton DRI'nın ekonomik üretimini sağlar. Proseste, kanıtlanmış, karmaşık olmayan teçhizat kullanıldığından yatırım maliyeti düşüktür. Fastmet tesisi yerel ve ulusal çevre standartlarını karşılayacak şekilde dizayn edilebilir. Çıkan gaz klasik gaz temizleme sisteminde işlenir. Geri dönüşümle sıvı ve katı azaltılır

Şekil 2.2 (a)'de geleneksel yöntemler ile üretilen pik üretimi Şekil 2.2 (c)'de DRI üretim yöntemi, Şekil 2.2. (b)'de de bu yöntemlerden elde edilen ürünün sürekli döküm hattına beslenmesi gösterilmiştir.



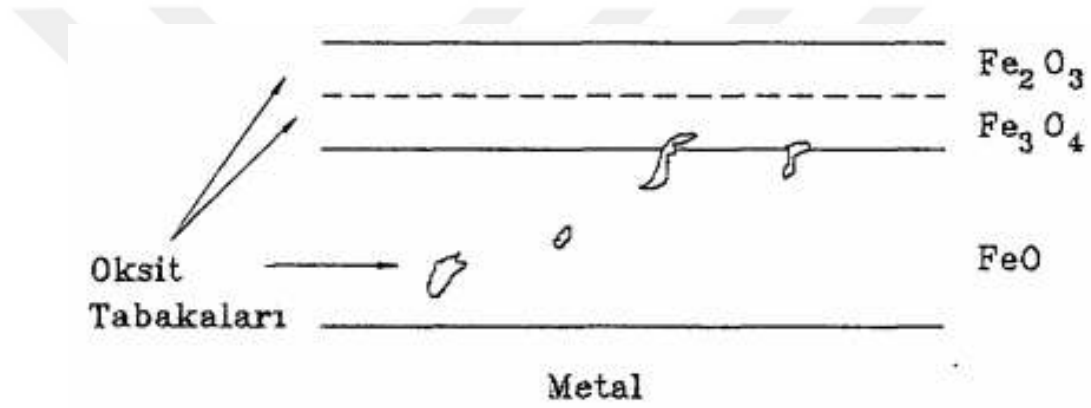
Şekil 2.2. Geleneksel Demir – Çelik Üretimi & Alternatif Demir Çelik Üretimi (URL-2)

3. TUFAL, TUFAL OLUŞUMU VE TUFALİN KULLANIMI

Tufal, çelik üzerinde oluşan ince bir oksit tabasıdır. Yaklaşık olarak 800 °C’de nihai ürünün soğuması sırasında, ısıtım işlem sonrasında, sıcak şekillendirme sonrasında oluşan pul pul dökülen bir tabakadır.

3.1. Tufalin Oluşum Mekanizması

Demir-karbon alaşımlarının ara mamul, tavlama ve benzeri işlemlerden geçerken yüzeyde üç farklı demir oksit fazı oluşur. Bu fazlar sırası ile FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ ‘dür. Metal yüzeyinde oluştuğu yapısı Şekil 3.1’ de verilmiştir (Çakıroğlu Ö.L., 1995) (Salauze J., 1954).



Şekil 3.1. Tufal Oluşum Mekanizması (Vladimir B.G., 1989)

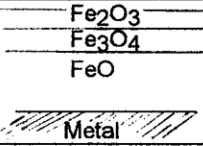
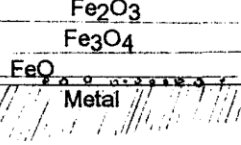
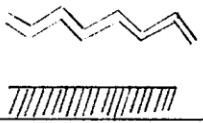
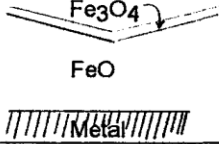
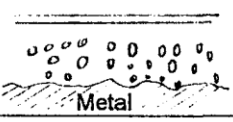
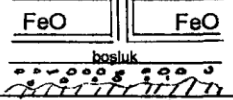
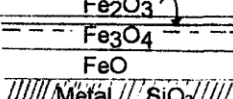
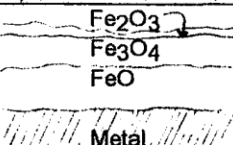
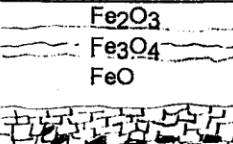
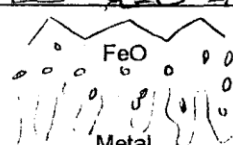
Tufalin oluşumu sırasında metal yüzeyden sonra metale en yakın tabaka olan ilk vüstit (FeO) tabakası oluşur. Sıcaklık arttıkça vüstit miktarı da artar. Çelik yüzey sıcaklığı 700°C’yi aştığında tufal tabakasının %95’i vüstitten oluşacaktır. Vüstit, 1370-1425°C gibi ergime sıcaklığına sahiptir.

Vüstitten sonra tufal katmanları arasında bir ara faz olan manyetit(Fe₃O₄) tabakası oluşur. Çelik yüzey sıcaklığı 500°C’nin altında olduğunda tufal içerisindeki manyetit miktarı artar. Sıcaklık 700°C’ye yükselirken tabakalarda manyetitten vüstite doğru bir dönüşüm başlar. Yüksek sıcaklıklarda manyetit, tufal yapısının %4’ünü oluşturmaktadır.

Manyetitten sonra gelen tabaka hematit (Fe₂O₃) olup Şekil 3.1’de görüldüğü gibi tufal tabakasının en dış yüzeyini oluşturmaktadır. Hematit, çelik yüzey sıcaklığının 800°C yi aştığı zamanlarda oluşur. Tufal tabakasının %1’ini hematit oluşturmaktadır.

Tufal tabası içindeki vüstit, manyetit ve hematitin sıcaklığa ve oksit miktarına bağlı oluşumu Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tufal Oluşum Mekanizması ve Şekilleri (Goodlin W., 1991)

Tufal Oluşumu Mekanizma Adı	Yapı	Kinetik	Mekanizma
(1.)Klasik		Parabolik	Demir İyonlarının Wüstit İçinde Difüzyonu
(2.)Boşluk Oluşumu		Parabolik ↓ Parabolikten Düşük Hız	Demir İyonlarının Wüstit İçinde Difüzyonu ve devamında FeO'nun yüksek değerlikli oksitlere dönüşümü
(3.)Yüzey Reaksiyonu		Lineer ↓ Parabolik	Faz Arabölge difüzyonu ile arabölge şartlarının değişimi
(4.)Pseudoklasik		Parabolik	Demir İyon Difüzyonu
(5.)GazFazı Hareketi		Parabolik	Demir İyon Difüzyonu ve Oksijenin metal içinde hareketi
(6.)Kırıkve Boşluklar		Parabolik	Karbon ihtiva eden gazların hareketi
(7.)Boşluk ,Yarık ve kırık		Parabolik	Tufalin yarılması,demir İyon difüzyonundan uzaklaşma, oksijenin metale doğru Hareketi
(8.)Fayalit(Spinel) Tabakası		Parabolik	Yavaş Difüzyon
(9.)İç Oksidasyon		Lineer ↓ Parabolik	Daralmış Kesitte difüzyon
(10.)Erimiş Silikatlar		Parabolik	Si 'nin tufal/metal arabölgesinde toplanması ile düşük erime sıcaklığındaki silikatların oluşumu
(11.)Kuvvetlendirme Karıştırma		Parabolik	Demir İyon Difüzyonu Ni ile zengin bölgenin oluşumu

3.2. Tufalin Kullanım Alanları

- **Batarya**

Alkali aküler için negatif plakaların üretimini amaçlayan bu yöntemde, ince bakır levhalar ve tufal iyice karıştırılarak geliştirilen bazik malzeme amacı ile kullanılmıştır (Salauze J., 1954).

- **Katalizör Kimyasallar**

Asetaldehitin asetik aside dönüştürülmesi işlemi katalizör olarak paslanmaz çelik tufali ve röntgen ışınlarını kullanılmaktadır (Gibson E. J., 1962).

- **Çimento ve Klinker**

Klinker ve çimento için hidrokarbonları tufal ile uzaklaştırma amaçlanır. Normalde hammadde malzemesi önceden ısıtılır ve fırına beslenir. Yakılma sırasında fırın içerisine tufal beslenir bu sayede atmosfere atılacak olan zararlı gazlar ile tufal bağ kurar (Young R. D., 2004).

- **Karşıt Ağırlık**

Tufal, takonit madeni atıkları, oksijen fırını temizleyici tanecikleri gibi ürünler belirli bağlayıcılar ile belirli oranlarda karıştırılarak sıcak şekil verme işlemi ile preslenir. Kullanımına uygun şekilde kesilir ve paketlenir (DeVito L.B., 2007).

- **Enerji ve Isı Tasarrufu**

Bu konuda alınmış olan patentte atık malzemelerin, cürufun ve demirin enerji verimli bir şekilde ayrılmasını, yan ürünlerin işlenmesini içeren yöntem ve işlem geliştirilmiştir (Bratina J. E., 2005).

- **Ekzotermik Güç**

Ağır metal içeren atık maddeler yağlı öğütücüler ile işlenir. 0 – 6 mm boyutuna gelen ince taneler ıslak karbon içeren bulamaçlar ile karıştırılarak işlem devam eder (Osing D., 1995).

- **Hammadde**

Demir-çelik fabrikaları için endüstriyel atıkları (tufal vb.) amonyum klorür liç çözeltisi ile muamele ederek çözelti elde edilir. Daha sonra yüksek sıcaklıkta kavurma işlemleri ile demir çözeltiden ayrılarak hammadde kullanımına uygun hale gelir (Myerson A. S., 1996).

- **Gübre**

Gübrelemede gerekli olan N P K elementlerinden P(fosfor) için geliştirilen yöntemde cüruf ve tufal birlikte kullanılır. Standart demir üretim yöntemlerinde cürufa kaçan P_2O_5 farklı yöntemlerle demirden ayrıştırılır ve gübre yapımında hammadde olarak kullanılır (Shigeru N.T., 2002).

- **Dökümhane**

Özellikle sünger demir üretimde sürtünmeyi arttırmak amacı ile %10-50 oranında sürtünme malzemesi amacı ile kullanılmıştır (Newell C.E., 1988).

- **Cam**

Metil selüloz gibi bir koyulaştırıcı eklenmesini önlemek için Agrega ve öşmento macunun içine renklendirici olarak tufalin eklenmesidir. Tufal hammadde ile karıştırılabilir (Evans R., 1972).

- **Demir Oksitler**

Mevcut buluş, tufalden demir oksit üretme yöntemi ile ilgilidir. Tufal, yabancı demir oksit ile karıştırılır ve elde edilen karışım, siyah, kahverengi veya kırmızı olabilen demir oksit pigmenti üretmek için oksitleyici bir atmosferde 200°C ile 900°C sıcaklığa ısıtılır. Demir oksit kullanılır ve üretilen demir oksit pigmenti, ağırlıklı olarak Fe_2O_3 ya da Fe_3O_4 veya her ikisinin bir karışımıdır (Low K.O., 2006).

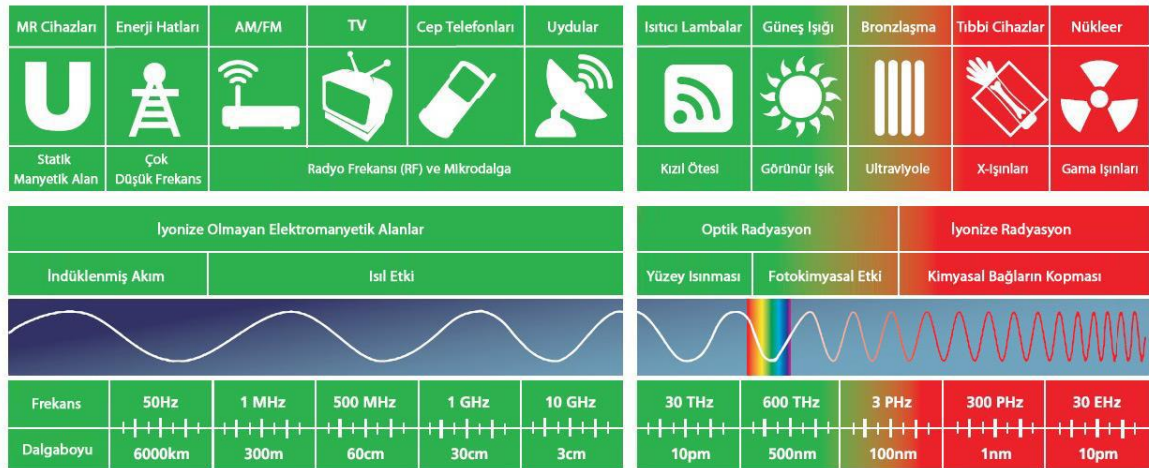
- **Demir Tuzları**

Bu buluş hidrometalurjik kimya ile ilgilidir. Demir tuzlarının asit liçi içinde seçilen hematitlerin çökmesiyle ilgilidir. Açıklanan yöntemde tufal yüksek basınçta ve sıcaklıkta nitrik asit ile yıkanmasıyla ferrik oksidin geri kazanılması yapılabilir (Koningen D., 2004).

4. MİKRODALGA ENERJİSİ

Radar teknolojilerinde güçlü mikrodalga gönderici olarak kullanılan magnetron 1921 yılında Alber Wallace tarafından geliştirildi (URL-3). Mikrodalga üretimini yapan magnetron 1940 yılında Sir John ve Dr. H. A. Boot tarafından İngiltere’de uçak radarlarında kullanılmak üzere mikrodalga üretme amacıyla aktif olarak kullanılmaya başlandı. Amerikalı bir mühendis olan Percy Spencer 1946 yılında radar dalgaları ile çalışırken cebinde bulunan çikolatanın erimesi sonucu mikrodalgaların enerjisinin yiyecekleri ısıttığını keşfetti (URL-4).

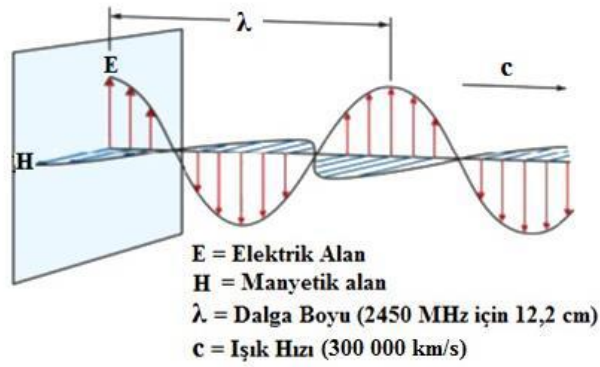
Elektromanyetik dalga olan mikrodalgalar 300 MHz’den 300 GHz’e kadar değişen frekansları ve 1 mm’den 1 m’ye kadar dalga boyuna sahip iyonize olmamış dalgalardır. Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda radyo dalgaları ile kızıl ötesi ışınlar arasında yer almaktadır (Eskibalci M.F., 2007). Şekil 4.1’de elektromanyetik spektrum verilmiştir. Bu spektrumda dalga boyuna bağlı olarak ışınlar verilen isimler ve frekansları gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Elektromanyetik Spektrum (URL-5)

ISM bant adı verilen uluslararası telekomünikasyon komisyonlarınca ısıtma enerjisi olarak kullanılacak mikrodalgaların frekansları 896, 915, 2450, 5800 ve 24125 MHz olarak belirlenmiştir. Küçük ev aletlerinde genellikle 2450 MHz frekansında olan mikrodalgalar, endüstriyel kullanımda 915 MHz tercih edilmektedir (Thostenson E.T., 1999).

Şekil 4.2’de bir mikrodalga vektörleri ile gösterilmiştir. Birbirine dik olan elektrik alan ile manyetik alanın hareketi elektromanyetik dalgayı oluşturur. 2450 MHz frekansında olan mikrodalga toplam dalga boyu 12.2cm’dir.



Şekil 4.2 Mikrodalga görünümü (Eskibalcı M.F., 2007)

Mikrodalga Fırınların Isıtma Teknolojisi

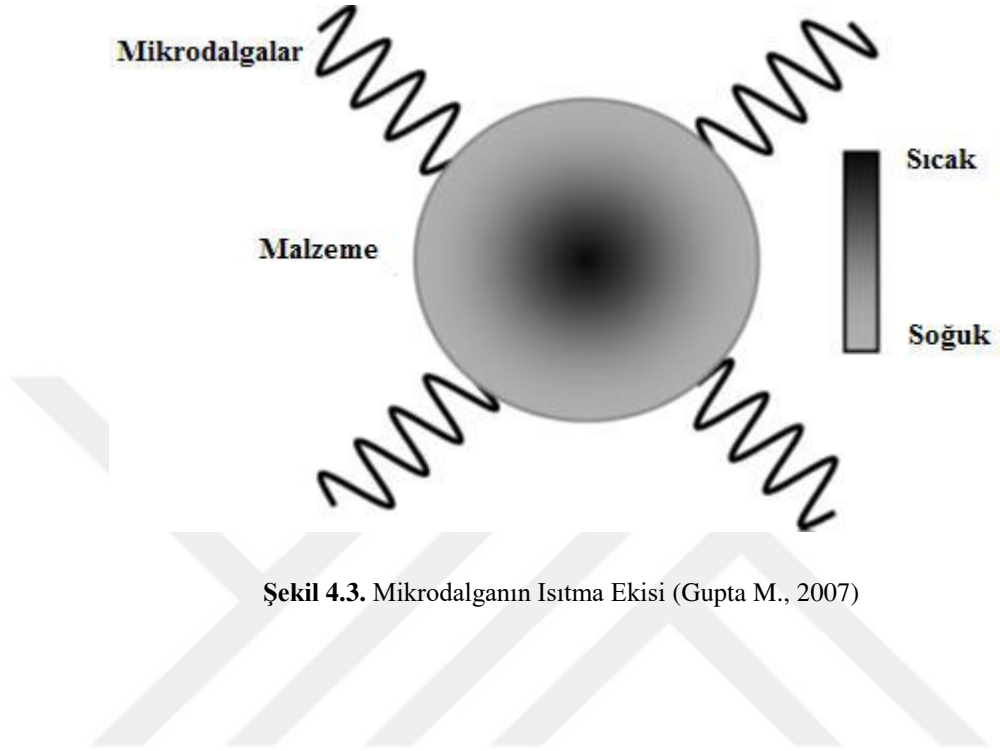
Mikrodalgaların kullanıldığı ısıtma teknolojileri diğer ısıtma teknolojilerine göre çok avantajlıdır. Bu avantajları, enerjinin maddenin içinde doğrudan ısıya dönüşmesinden kaynaklanır. Doğrudan ısıya dönüşmesi proseslerin anında kontrol edilmesine ve elektriksel baskı sonucu madde yapısında oluşacak değişikliklerin kontrol edilmesine olanak sağlar (Eskibalcı M.F., 2007).

Mikrodalga ile kurutma, pastörizasyon, buz çözme, sterilizasyon, temperleme, haşlama ve kurutma işlemleri çok hızlı yapılabilir. Aşağıda bu proseslere örnekler verilmiştir.

- Hava Akımı Altında Büyük Kütlelerin Kurutulması ve Kalsinasyonu
 - o Kağıt ve Karton Sanayi
 - o Tekstil sanayi
 - o Cam Yünü Üretimi
 - o Aktif Karbon Re jenerasyonu vb.
- Vakumlu Ortamlarda Isıya Hassas Malzemelerin Kurutulması
 - o İlaç Sanayi
 - o Kimya Sanayi
 - o Hazır Çorba İmalat sanayi
- Isıl İşlemlerde
 - o Beton ve Kaya Parçalama, Aktivasyon İşlemleri
 - o Seramik Sinterleme, Asfalt Re jenerasyonu
 - o Petrol Sondajı, Lastik ve Kauçuk Vulkanizasyonu (Arancı E., 2018)

Isıtma işlemlerinde kullanılan mikrodalgaların geleneksel ısıtma teknolojilerine göre maddeye ısı verme şekilleri farklıdır. Malzemelerin dielektrik ve manyetik özellikleri, iletkenlikleri, boyutu ve yoğunlukları, mikrodalga karşısındaki karakterizasyonu ve mikrodalga frekansı mikrodalgaların penetrasyonunda etkilidir. Mikrodalga Şekil 4.3’de görüldüğü gibi geleneksel ısıtma teknolojilerine göre ters bir şekilde çalışır. Yüzey gelen mikrodalgaları daha rahat

yansıtıldığı için malzemenin absorbladığı enerji, malzemeyi içten dışa doğru ısıtır. Bu şekilde enerji kaynağına doğrudan bir teması olmadan malzeme ısıtılmış olur.



Şekil 4.3. Mikrodalganın Isıtma Ekisi (Gupta M., 2007)

5. MEKANİK ÖĞÜTME

Mekanik öğütme işlemi öğütücü içerisine konulan parçacıkların mikron boyutuna indirmeyi sağlar. Bu sayede parçacıkların yüzey alanları artmış olur ve reaksiyona girmesi daha kolaylaştırılır.

Kimyanın bir dalı olan mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler. Heinicke tarafından 1984 yılında yapılan bu genel tanım günümüzde de yaygın olarak kabul edilir (Baláz P., 2003).

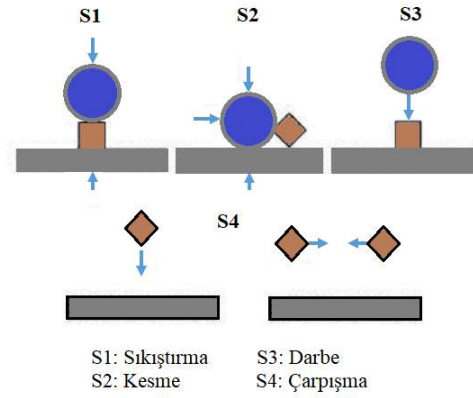
Mekanokimya terimi; Ostwald tarafından 1887 de öne sürülmüştür. Termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalı olarak tanımlanmıştır. Mekanik aktivasyon terimi ise 1952 yılında Smekal tarafından değirmenden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır (Ostwald W., 1887). Mekanik enerji etkisi altına giren minerallerden üç davranış beklenir bunlar;

- Yapısal düzensizlik,
- Yapısal rahatlama,
- Yapısal hareketlilik.

Reel koşullarda, mineralin reaktifliğini bu koşulların hepsi etkilemektedir. Bu davranış biçimlerinin sonucu olarak minerallerde aşağıdaki etkiler gözükmemektedir (Şener M., 2012).

- Kırılma, parçalanma, yüzey alanı artacağı için yeni yüzey oluşumları,
- Aşında ve taneler arası malzeme aktarımı,
- Dislokasyon yoğunluğunun artmasından dolayı kafes yapısında düzensizliklerin oluşması kafes geriliminin artması,
- Polimorfik minerallerde, α - yapısından β - yapısına dönüşüm gibi faz geçişleri,
- Foton, elektron ve kafes bileşenlerinin emisyonu,
- Dislokasyonların artmasından dolayı kafeslerin titreşim ile uyarılması ve ısı artışı,
- Elektrostatik yüklenme ve boşalma,
- Manyetik özellikler ve duyarlılık değişimi,
- Bozulma, kimyasal tepkimeler oksitlenme vb.

Mekanik aktivasyon işlemleri için çeşitli değirmenler kullanımdadır. Ancak bu değirmenlerin temel çalışma prensibi sıkıştırma, kesme ve darbeden oluşur. Bu aşamalar Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Mekanik Öğütme Prensibi Çalışma Şekli (Baláz P., 2008)

- Spkes Değirmeni

Genel olarak 0.2 – 10 gram ağırlığında özellikle kuru numuneleri öğütmek için kullanılır. Bunlara yüksek enerjili bilyeli değirmenlerde denilmektedir. Asıl amacı haznesine konan numunenin analitik inceliğe indirger ve mekanik alaşımlama sağlar. Şekil 5.2’de şu anda piyasa da kullanımı olan cihaz gösterilmiştir. Numunenin sertliğine göre numune haznesi, hazne malzemesi, bilye oranı ve bilye malzemesi seçilerek hazne içerisinde konur. Hazne cihaza bağlanır ve ileri geri hareket ederken aynı zamanda numune haznesinin ucu sekiz çizer. Bu sayede eksenden sapan numune haznesi içerisindeki numunelere mekanik aktivasyon uygular.



Şekil 5.2. Yüksek Enerjili Bilyeli Değirmen (Ats-Scientific, 2020)

Numune haznesinin malzemesi sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, tungsten karbürlü çelik, alüminyum seramik, zirkonyum seramik, silisyum nitrür, akik, polistiren, metakrilat ve polikarbonat olabilir. Bu çeşitliliğin olmasının sebebi gelişen teknoloji ile bu cihazın kullanım alanının artmasından kaynaklıdır. Mineral öğütmede, ilaç sanayisinde, bitki ve hayvan dokusu öğütülmesinde, boya sanayisinde kullanılmaktadır (Tekser, 2020).

6. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan materyaller ve metot ilerleyen bölümlerde açıklanmıştır.

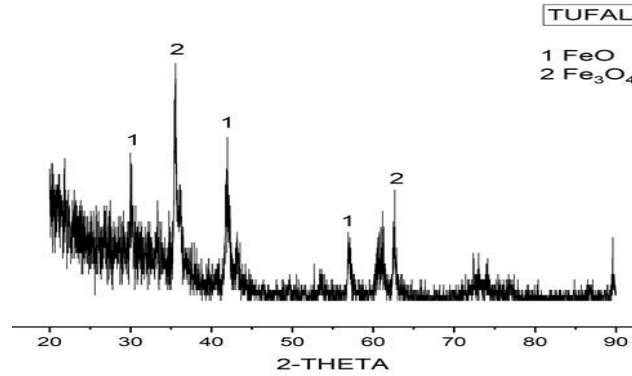
6.1. Kullanılan Malzemeler

Tufal atıklarının alternatif yöntemlerle geri dönüşümünün araştırıldığı bu çalışmada şarj malzemesi olarak Kardemir Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.' den temin edilen tufal atıkları ve piyasadan satın alma yoluyla temin edilen badem kabukları kullanılmıştır. Kullanılan tufal atıklarının kimyasal bileşimi Tablo 6.1'de, XRD analiz sonucu ise Şekil 6.1' de verilmiştir.

İndirgeyici rolü oynayan badem kabuğu atıklarının ise karbonizasyon işlemi öncesi ve sonrası karbon kükürt analizi yapılmış, işlem öncesi ve sonrası fotoğrafları Şekil 6.2 (a) ve (b)'de, karbon kükürt içeriği ise Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneylerde Kullanılan Tufal Atıklarının Kimyasal Bileşimi

BİLEŞEN	(%)
ΣFe	66,43
P_2O_5	0,0113
Al_2O_3	0,256
MgO	0,266
MnO	0,522
NiO	0,0563
Cr_2O_3	3,7



Şekil 6.1. Deneylerde Kullanılan Tufal Atıklarının XRD Analizi



Şekil 6.2. (a) Badem Kabuğu – (b) Karbonize Edilmiş Badem Kabuğu

Tablo 6.2. Deneylerde kullanılan badem kabuğunun karbonizasyon öncesi ve sonrası analiz sonucu

Karbonizasyon Öncesi		Karbonizasyon Sonrası		
Sabit Karbon (%)	S (%)	Sabit Karbon (%)	S (%)	Kalorifik Güç (kal/g)
47,5	0,043	97,97	0,0014	8647,6

Deneyler için temin edilen tufal atıkları öncelikle Şekil 6.3'te gösterilen Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Metalürjisi laboratuvarında bulunan Vommak marka bilyeli değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminin ardından elde edilen tozların, Şekil 6.4'da gösterilen, Ultralab marka titreşimli Elek Sallama Cihazı ve Elek Seti yardımıyla tane boyutu sınıflandırması yapılmıştır. eleme işlemi sonucu tufal - 355+212 μm , -212+106 μm , -106+75 μm ve -75 μm tane boyutlarına ayrılmış ve her bir tane aralığındaki malzeme deneyler için kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.



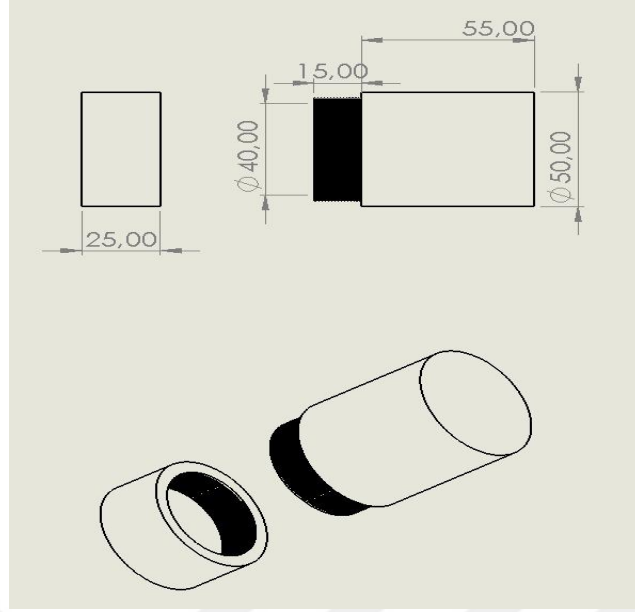
Şekil 6.3. Bilyeli Değirmen



Şekil 6.4. Elek Sallama Cihazı

-Badem Kabuklarının Karbonizasyonu

Badem kabukları karbonizasyon işleminden önce Şekil 6.3’ te gösterilen bilyeli değirmende 2 saat öğütüldükten sonra Şekil 6.5’ de gösterilen ve özel olarak üretilmiş, vida kapaklı çelik pota yardımıyla karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemleri için Şekil 6.6’da gösterilen Nevola-Reis 160/7 marka-model, 1600°C sıcaklığa kadar çıkabilen kamara tip kül fırın kullanılmıştır.

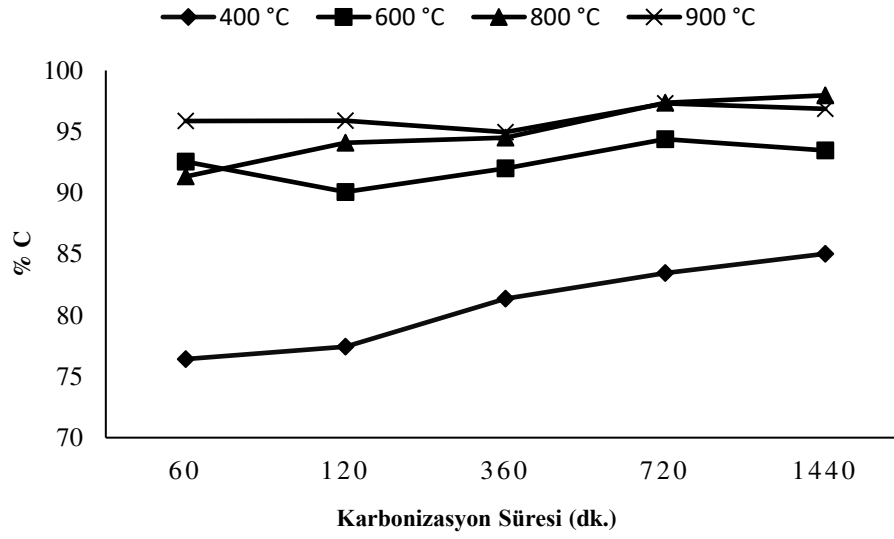


Şekil 6.5. Karbonizasyon işlemi için kullanılan Pota



Şekil 6.6. Kamara Tip Kül Fırını

Farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyon işlemlerine tabi tutulan badem kabukları %65-78 oranında ağırlık kaybına uğramıştır.



Şekil 6.7. Farklı süre ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucu elde edilen %C değerleri

Şekil 6.7’de görüldüğü gibi en iyi sonuç 800 °C’de 1440 dk. süreyle gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işleminin sonucu elde edilen karbonize ürünün karbon oranı %97,97, kükürt oranı %0,014 olarak tespit edilmiş olup, aynı numunenin ısı değeri 8647,6 kal/g olarak ölçülmüştür.

- Peletleme işlemleri

Peletleme işlemleri için hazır hale gelen farklı boyutlardaki tufal ve karbonize edilmiş badem kabukları; FeO/C oranı 60/40, 70/30 ve 80/20 olacak şekilde karıştırılmış, , her bir karışıma toplam ağırlığın %5’ i kadar CMC (bağlayıcı madde) ilave edilerek peletler üretilmiştir. Bağlayıcı ilave edilen karışımlar peletleme diskine alınmadan önce yaklaşık 10 dakika boyunca homojen bir dağılım sağlanması amacıyla bir karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır.

Pelet üretimi aşamasında bağlayıcı olarak kullanılan CMC, % 99,5 saflıkta olup, teknik CMC ve etil alkolün ekstraksiyonundan türetilir. Krem rengi toz olup, suda kolayca çözünebilen yarı sentetik polimer bir malzemedir(Şekil 6.8).



Şekil 6.8. Karboksi metil selülöz

Peletleme işlemlerinde özel kompozisyonlar halinde hesaplanan miktarlarda hazırlanan malzemeler ve bağlayıcı, pelet kekinin içine ilave edilmiş, hazırlanan bu harman tufalle birlikte cam bir kavanoz içinde, özel aparatlı bir mikser yardımıyla 10 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımın küresel pelet formunu alışı, Şekil 6.9’da gösterilen laboratuvar ölçekli peletleme cihazında gerçekleştirilmiştir. Peletleme cihazı 35 cm çapında yatayla 45°’lik açı yapan, hız ve titreşim kontrollü bir cihazdır. Yaklaşık 1-1,5 kg malzeme alabilen titreşimli bir haznesi mevcuttur olup çelik bir plaka üzerine monte edilmiştir. Pelet üretimi için, önce diskin yüzeyine su püskürtülerek disk yüzeyi nemlendirilmiş, daha sonra titreşim cihazı çalıştırılarak toz malzemenin yavaş yavaş diskin yüzeyine yapışması sağlanmıştır. Disk yüzeyi tamamen malzemeyle kaplandıktan sonra pelet çekirdeklerinin oluşumu ve büyümesi gerçekleştirilmiştir.

Plet tamburunun dönme hızı, besleyicinin besleme hızı ve süresi hazırlık aşamalarında yapılan çeşitli deneyler sonucunda belirlenmiştir. Oluşan çekirdekler su ile hafifçe nemlendirilerek daha büyük çapta peletlerin oluşumu sağlanmıştır. Peletleme tamburunda 11-14 mm çaplı peletler tamburdan alınarak gerekli testler için ayrılmıştır.



Şekil 6.9. Laboratuvar ölçekli peletleme diski

Peletleme işlemi sonrası elde edilen ham peletler, Şekil 6.10’da gösterilen Elektro-Mag-M5040P marka-model hava sirkülasyonlu etüvde, kuru mukavemet kazandırmak amacıyla kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan peletler ürün pelet olarak adlandırılmakta olup, bu peletlere ürün pelet basma dayanımı testi uygulanmıştır.



Şekil 6.10. Peletlerin Kurutulduğu Etüv

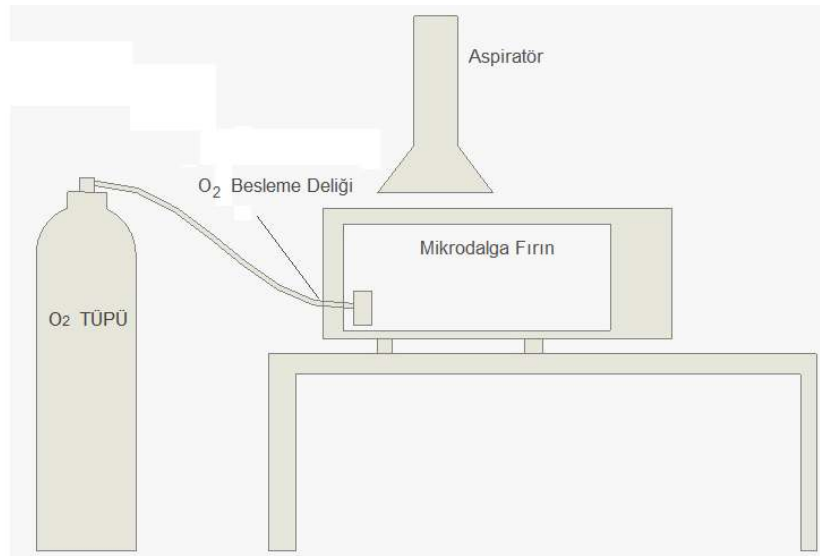
Peletleme öncesi harmanların oluşturulması sırasında, peletleme sonrası redükleme aşamasında redüksiyon öncesi ve sonrası peletlerin tartılması amacıyla Şekil 6.11’da gösterilen Radwag-AS220 R1 marka-model analitik hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 6.31. Analitik Hassas Terazi

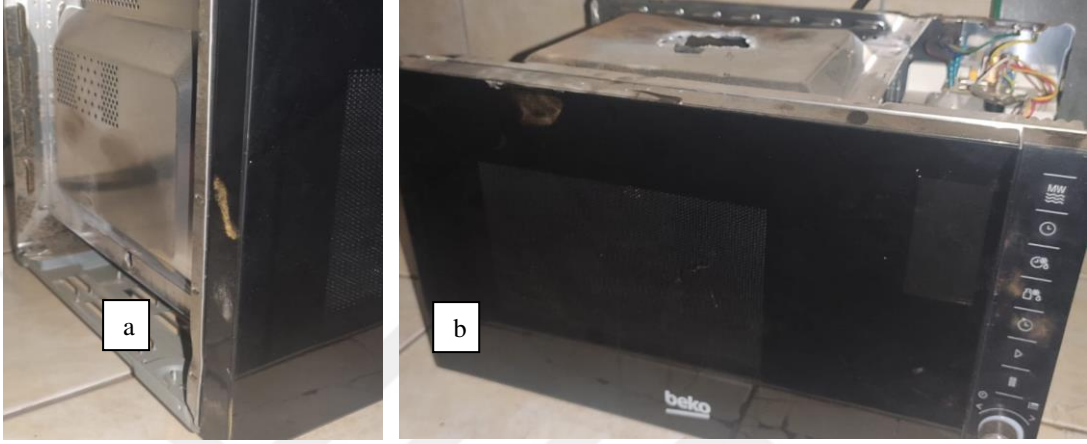
- Redüksiyon Deneyleri

Kurutulan peletler üzerinde Şekil 6.12’de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.



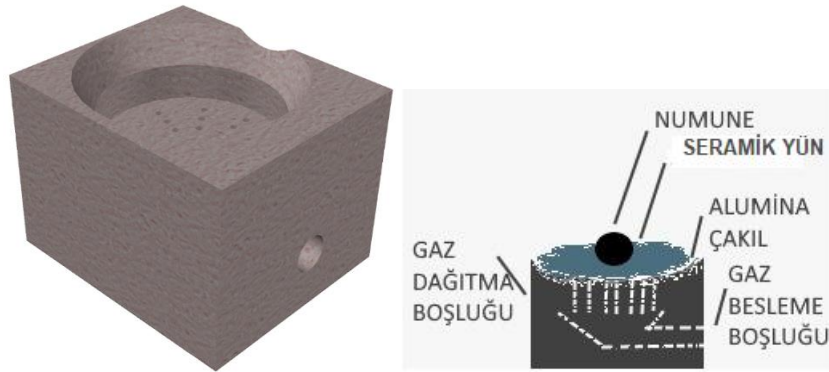
Şekil 6.12. Deney Düzeneği şematik görünümü

Redükleme işlemleri için Şekil 6.13’de gösterilen ve yine Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Metalürjisi laboratuvarında bulunan Beko-MOB20231BG marka-model iç haznesi paslanmaz çelik olan mikrodalga fırın kullanılmıştır. Redüksiyon parametreleri olarak redüksiyon süresi (2.5, 5, 10 dk.) kullanılmıştır. Redüksiyon sırasında modifiye edilen mikrodalga fırın içerisine, pelete tesir edecek şekilde redüksiyon süresinin yarı süresi boyunca %99.9 saflıktaki oksijen gazı beslenmiştir.



Şekil 6.43. Mikrodalga Fırın

Tablo 6.3’ te analizi verilen, 1400°C’ ye dayanıklı alümina plakalardan Şekil 6.14’ te gösterildiği gibi özel potalar hazırlanmıştır. Bu sayede kullanılan fırına numunenin yüksek sıcaklıklara ulaştığı zaman fırına zarar vermesi önlenmiştir. Aynı zamanda alt tarafından açılan gaz besleme boşlukları ile oksijen gazının numunenin altından yukarı doğru ilerlemesi sağlanmıştır. Pelet numunesi pota üzerine konulmadan önce, potanın en alt kısmına alümina çakıllar, onun üzerine seramik yün ve seramik yünün üzerine ise pelet konulmuştur.



Şekil 6.54. Alümina Numune Potası

Tablo 6.3. Alümina Board Kimyasal Analizi

Al ₂ O ₃	%52
SiO ₂	%47

Hazırlanan bu alümina pota ile seramik yün arasına, gaz çıkışını engellemeden, seramik yünün ya da numunenin erimesi ihtimaline karşı veya numunenin redüksiyonu sırasında düşebileceği düşünülerek, potayı korumak amacıyla alümina çakılları kullanılmıştır.

Redüksiyon çalışmaları tamamlandıktan sonra redükte edilmiş her peletin redüksiyon dereceleri (1) numaralı formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{W_i - W_s}{W_C + W_O} \times 100 \quad (1)$$

Burada %R redüksiyon derecesini, W_i , peletin redüksiyon öncesi ağırlığını, W_s , peletin redüksiyon sonrası ağırlığını, W_C , pelet bünyesinde bulunan karbon miktarını, W_O ise pelet bünyesinde bulunan oksijen miktarını göstermektedir.

- Mekanik aktivasyon çalışmaları

Tane boyutlarına göre yapılan redüksiyon deneyleri sonucu elde edilen sonuçların daha ileri öğütme işleminde elde edilecek sonuçlarla kıyaslanabilmesi için -75 mikron boyutundaki tufal karbonize ürün karışımı yine FeO/C oranı, 60/40, 70/30 ve 80/20 olacak şekilde karıştırılıp, yüksek enerjili bir değirmen (speks) içerisinde öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Mekanik aktivasyon çalışmaları için Şekil 6.15' te gösterilen MTI Corporation - SFM-3 marka-model Spex cihazı kullanılmıştır. İçerisinde tungsten karbürden özel olarak imal edilen bir hazne (Şekil 6.16) bulunan bu cihaz sahip olduğu yapı dolayısıyla yüksek hızda eksantrik dairesel hareketle, hazne içerisine konulan bilye ve öğütülecek malzemenin belli bir düzende değil karmaşık bir düzende hareket etmesini sağlamaktadır. Bu sayede içerisindeki öğütülecek malzeme, daha fazla darbeye maruz kalarak hem tane boyutunda daha fazla küçülme yani daha yüksek yüzey alanı hem de tanelerin yüzey alanlarında bir artışa neden olmaktadır.

Mekanik öğütme sırasında hazne içerisinde gerçekleşen çarpışmalardan ve sürtünmelerde kaynaklanan, çok yüksek yerel sıcaklıkların oluşmasında dolayı kısmi redüksiyonun gerçekleştiği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Öğütme işlemleri için kullanılan bilyeler yaklaşık 4,5-5 mm çapında, ortalama 1,053 gram ağırlığında ve paslanmaz çelikten imal edilmişlerdir.



Şekil 6.15. Speks Değirmen



Şekil 6.16. Deneylerde kullanılmak üzere özel olarak üretilmiş 56 mm derinlik, 48 mm iç çap ve 7 mm et kalınlığına sahip Spex haznesi

Ön denemelerde Spex haznesinde bulunan numunenin aşırı aktifleşmesi ve hazne kapağının açılır açılmaz, hava ile temas etmesi sonucu yanması sonucu, sonraki çalışmalar için laboratuvar ortamında özel olarak üretilen bir adet gaz besleme bölümü ve bir adet oksijen tahliye bölümü bulunan kapaklı plastik bir kutu kullanılmıştır (Şekil 6.17). Kullanılan plastik kap ile kapağı arasına, oksijen nüfuziyetini en aza indirmek amacıyla yalıtım bandı monte edilmiştir.



Şekil 6.17. Deneylerde kullanılan özel olarak hazırlanmış, kapaklı kutu

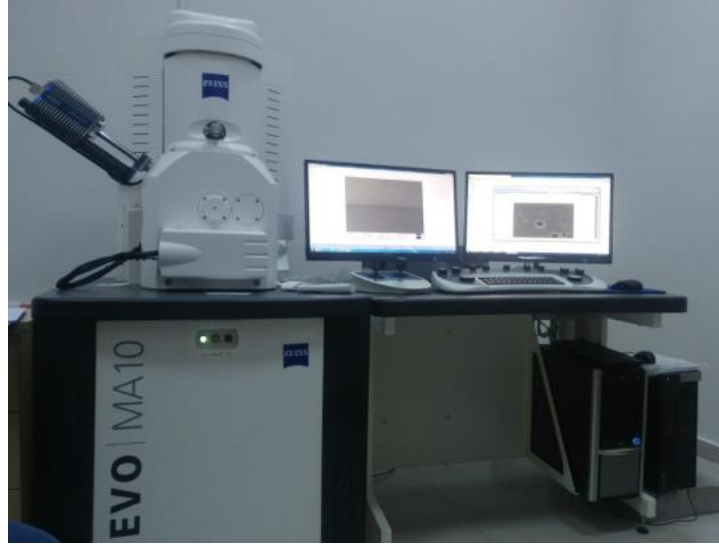
Mekanik aktivasyon (ileri öğütme) işlemleri bilye/malzeme oranı 10/1 olacak şekilde ve 120 dakika öğütme süresi üzerinden gerçekleştirilmiştir. Speksde öğütülen tozlar, speks haznesinden kapaklı kutu içerisinde azot atmosferinde alınarak kilitli poşetlere konulmuş ve kapaklı kutu açılarak alınmıştır. Tozların aktif olmasından dolayı, speksle öğütme sonrası hazırlanan peletler elle hazırlanmıştır.

6.2. Yapılan Analizler ve Kullanılan Analiz Cihazları

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin analizleri, aşağıda isim ve görüntüsü verilen cihazlarda gerçekleştirilmiştir.

- SEM Analizi

Numunelerin SEM ve EDX analizleri, Şekil 6.18.'de gösterilen Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazında yapılmıştır.



Şekil 6.18. Numunelerin SEM ve EDX analizlerinin yapıldığı Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazı

- XRD Analizleri

Hem öğütme hem de redüksiyon işlemlerinden sonra numunelerin XRD analizleri için Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi kullanılmıştır.

- Tane Boyut Dağılımı (PSD) Analizi

Spekte yapılan öğütme işleminden sonra numunelerin tane boyut dağılım analizleri İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarlarında bulunan Mastersizer PRO2000 cihazıyla gerçekleştirildi (Şekil 6.19). Bu cihazda, tane boyutu ölçümleri yaş yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın ölçüm aralığı 0,020-2000,000 μm 'dir. Bu analiz yönteminde örnek üzerine kırmızı ve mavi lazer ışığı gönderilir, örnekten yansıyan ve kırılan lazer ışığı detektörler ile incelenir. Saçılan ışığın açısı ve şiddeti örneğin parçacık boyut dağılımını belirler. Parçacık içerisinden geçen lazer ışığının saçılma açısı parçacık boyutuna bağlıdır. Parçacık boyutu düştükçe saçılma açısı logaritmik olarak artar. Büyük parçacıkların saçılma açıları düşük, saçılan lazer ışığının şiddeti yüksektir. Küçük parçacıklarda ise saçılma açısı yüksek, saçılan lazer ışığının şiddeti düşüktür. Sonuçlar her bir numunenin 3 kez ölçüm ortalamalarıdır.



Şekil 6.69. PSD Analiz Cihazı Malvern Mastersizer 2000

Öğütme sonucu, numunelerdeki, sıcaklığa bağlı olarak, ağırlık kayıplarındaki değişimlerin karşılaştırılabilmesi amacı ile her bir karışıma ait, mekanik öğütme işlemi uygulanmamış ve 120 dk. boyunca mekanik öğütme uygulanmış, numunelerin TG/DTA analizleri Fırat Üniversitesi Fen ve İnsani Bölümler Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan TG/DTA analiz cihazında yapılmıştır.

Elde edilen her bir ürün pelet, redüksiyon işlemine tabi tutulmak üzere Şekil 6.12’de verilen deney düzeneğinde olduğu gibi alümina çakıl ve seramik yün kombininden oluşan pota üzerine yerleştirilmiştir. 2.5, 5 ve 10 dakika mikrodalga redüksiyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon dereceleri (1) numaralı denkleme göre hesaplanmıştır.

Redüksiyon dereceleri hesaplanan peletlerin XRD, SEM ve EDX analizlerine bakılmıştır. XRD piklerinin değerlendirilmesi için referans Fırat Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Bruker cihazı literatüründe bulunan 2-Theta açı değerleri kullanılmıştır. XRD piklerinin 2-Theta açı değerleri Tablo 6.4’de gösterilmiştir.

Tablo 6.4. Referans XRD açı değerleri (Bruker, 2020)

1 – Fe ₃ C	26	35,5	42	44	49	54	57	60	62	63	67	77
2 – FeO	37	42	61	73	77							
3 – Fe ₃ O ₄	18	30	35,5	38	43	47	53,5	57	63	62,5	66	71
4 – Fe	42,5	44,5	47	49,5	56,5	65,5	76,5	78,5	82,5			
5 – Fe ₂ O ₃	21,5	24,5	33	35,5	41,5	58,5	54,5	58,5	62,5	64,5	72,5	74,5
6 – C _{0,05} Fe _{1,91}	43	44	62	64,5	80							
7 - FeC	40	42,5	45	51,5	53	69	79					
8 – Fe ₃ O ₄	32,5	34,5	38	42	44	47	51	59,5	66,5	77		
9 – Fe ₃ O ₄	18,5	31	36,5	38,5	44,5	55,5	59,5	65	77			

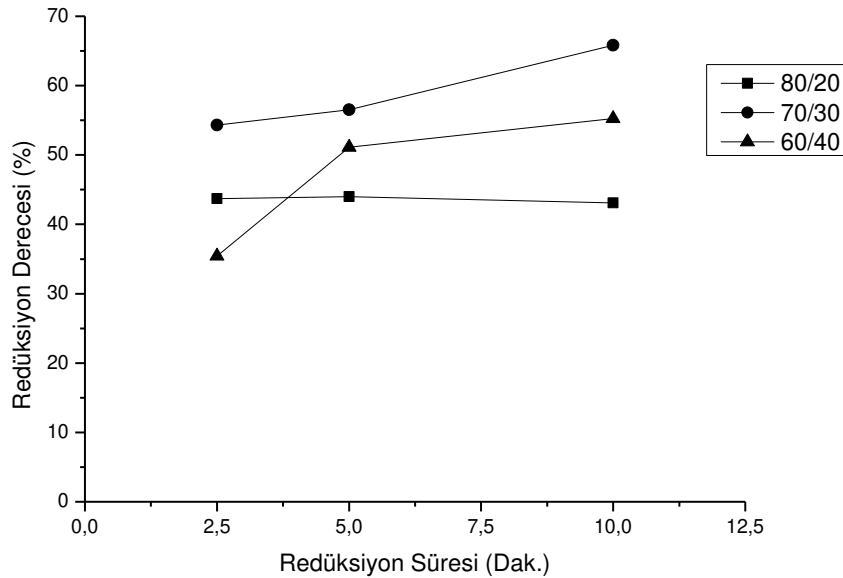
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. -212+106,-106+75 ve -75 µm Tane Boyutuna Sahip Malzemelerin Mikrodalga Redüksiyon Deneyleri

Mikrodalga fırında farklı sürelerde gerçekleştirilen redüksiyon çalışmaları sonucu elde edilen numunelerin redüksiyon dereceleri (1) numaralı formül kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar peletlemede kullanılan tane boyutu, redüksiyon süresi ve her bir peletin numune isimleri ile birlikte Tablo 7.1, 7.2 ve 7.3’de verilmiştir. Bu tablolara dayanarak çizilen diyagramlar ise Şekil 7.1, 7.2, 7.3’de verilmiştir.

Tablo 7.1. -75 µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon dereceleri

Tane Boyutu (µm)	FeO/C Oranı	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi (%)
-75	80/20	2,5	43,71
		5	43,98
		10	43,11
	70/30	2,5	54,31
		5	56,52
		10	65,83
	60/40	2,5	35,44
		5	51,13
		10	55,25



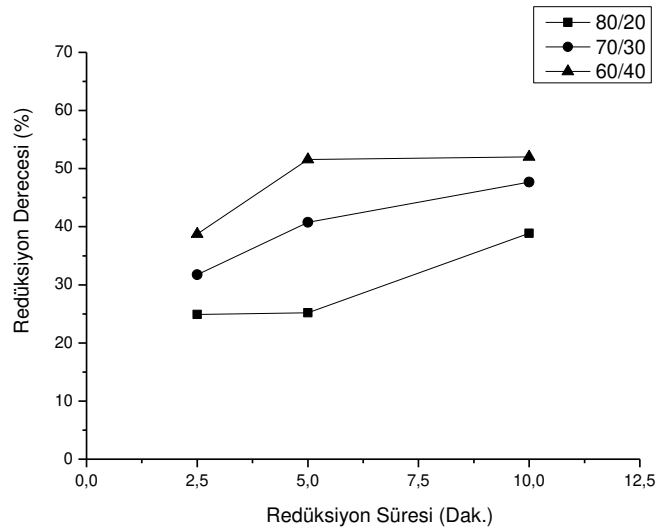
Şekil 7.1. -75 µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim

-75 μm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak, redüksiyon derecelerindeki değişimi gösterir diyagram incelendiğinde (Şekil 7.1); FeO/C oranı 80/20 olan numunenin redüksiyon derecesinde redüksiyon süresi boyunca neredeyse sabit kalırken. 60/40 oranındaki malzemede 2,5 dakika redüksiyon süresinde %35,44 olan redüksiyon derecesi, 10 dakika sonunda %55,25'e kadar yükselmektedir. Ancak FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin, 2,5 dakikalık redüksiyon süresi sonunda %54,31 olan redüksiyon derecesi, 10 dakika sonunda %65,83'e kadar çıktığı görülmüştür.

-106+75 μm arasındaki malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim Şekil 7.2'de verilmiştir. Bu tane boyutu aralığındaki malzemenin, üç farklı oran için redüksiyon derecelerinde belirgin bir artış gözlenmiş, ancak -75 μm tane boyutundaki malzemelerin redüksiyon derecelerinin üzerine çıkılamamıştır.

Tablo 7.2. -106 +75 μm tane boyutlu malzemenin redüksiyon dereceleri

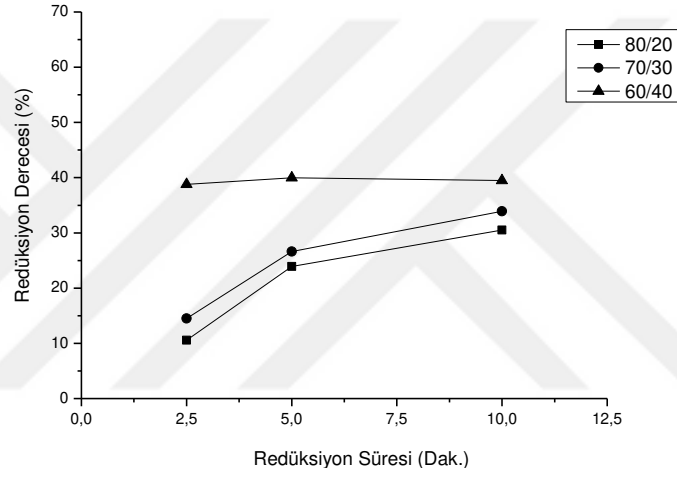
Tane Boyutu (μm)	FeO/C	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi (%)
-106+75	80/20	2,5	24,91
		5	25,19
		10	38,86
	70/30	2,5	31,76
		5	40,76
		10	47,69
	60/40	2,5	38,76
		5	51,55
		10	52,01



Şekil 7.2. -106+75 μm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim

Tablo 7.3. -212+106 µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon dereceleri

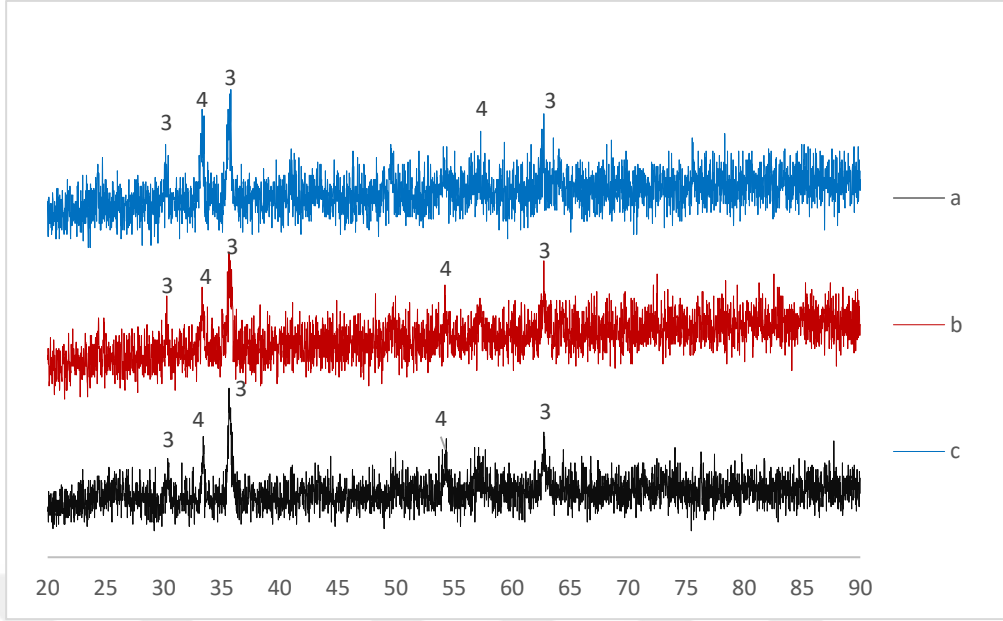
Tane Boyutu (µm)	FeO/C Oranı	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi (%)
-212+106	80/20	2,5	10,55
		5	23,92
		10	30,51
	70/30	2,5	14,5
		5	26,62
		10	33,9
	60/40	2,5	38,79
		5	39,97
		10	39,47



Şekil 7.3. -212+106µm tane boyutlu malzemenin redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecelerindeki değişim

-212+106µm tane boyutlu malzemede ise en yüksek redüksiyon derecesinin FeO/C oranı 60/40 olan numunede, %39,97 olduğu görülmektedir. Tane boyutu irileştikçe redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecesinde gözle görülür bir azalışın olduğu aşikârdır. Tane boyutlarının irileşmesi ile tanelerin yüzey alanlarında bir düşüş olacak ve redükleyici gazla ya da katı karbon tanecikleri ile temas yüzeyi azalacaktır.

Bu malzemelerin XRD analizleri Şekil 7.4’de verilmiştir.

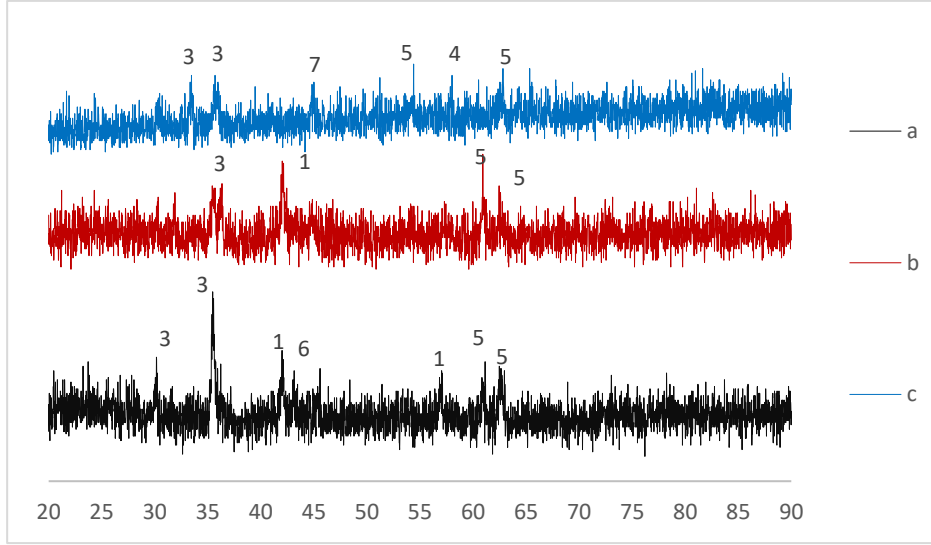


Şekil 7.4. -75 µm tane boyutlu, FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin farklı sürelerle mikrodalga redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen XRD pikleri (t_R = Redüksiyon süresi)

(3: Fe_3O_4 , 4 : Fe)
(a: t_R : 2.5 dk., b: t_R : 5 dk., c: t_R : 10 dk.).

Şekil 7.4’de -75 µm tane boyutuna sahip, FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin mikrodalga fırında farklı sürelerde redüksiyona işlemine tabi tutulmaları sonucu elde edilen XRD pikleri verilmiştir. XRD analizlerinde 3 numaralı pik manyetit (Fe_3O_4) 4 numaralı pik ise metalik demir pikini göstermektedir. Piklerin büyük çoğunluğu manyetit ve metalik demir pikinden meydana gelmiştir.

Demirin oksijen ile oluşturduğu üç ayrı oksit fazı vardır. Bunlardan hematit Fe_2O_3 bileşimine sahip olup stokiometrik bir oksittir ve %30,05 oksijen içerir (Şekil 7.5). Manyetit bileşiği ise düşük sıcaklıklarda stokiometrik bir oksit olup yüksek sıcaklıklarda manyetit içerisindeki O/Fe oranı 4/3’den daha büyük olmaktadır (Şekil 7.5). Demirin oluşturduğu üçüncü oksitli faz olan vüstitin 570°C’nin altındaki sıcaklıklarda kararsız olduğu görülmektedir. Vüstit fazı içerisinde Şekil 7.5’den görülebileceği üzere sıcaklık ve sistemin oksijen potansiyeline bağlı olarak %23,2 ile %25’den daha fazla değerler arasında değişen miktarlarda oksijen bulunabilir. Demir oksitlerin redüksiyonu topokimyasal bir redüksiyondur. Bir demir oksit taneciğinin CO ile gerçekleşen redüksiyonu Şekil 7.6’da temsili olarak gösterilmektedir. Demir oksitlerin indirgenmesi demire bağlı oksijenin sistemden alınması veya bir başka deyişle sistemin bileşiminin Şekil 7.5’de gösterilen faz diyagramında sağdan sola doğru değişmesi anlamına gelir. Bu durumda Fe_2O_3 indirgeyici şartlara tabii tutulursa önce Fe_3O_4 ’e dönüşecektir. Fe_3O_4 ’ün indirgenmesi 570°C’den yüksek sıcaklıklarda vüstit ve 570°C’den düşük sıcaklıklarda ise demir fazının ortaya çıkması sonucunu doğuracaktır. 570°C’den yüksek sıcaklıklarda kararlı olan vüstitin indirgenmesi



Şekil 7.7. -106 +75µm tane boyutlu, FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin farklı sürelerle mikrodalga redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen XRD pikleri (t_R =Redüksiyon süresi)
(1: Fe_3C , 3: Fe_3O_4 , 4: Fe , 5: Fe_2O_3 , 6: $C_{0,05}Fe_{1,91}$, 7: FeC)
(a: t_R : 2.5 dk. b: t_R : 5 dk., c: t_R : 10 dk.).

Şekil 7.5’de verilen XRD diyagramlarında yapıda sadece manyetit ve metalik demir fazının bulunması, deney aşamasında, deney süresinin ½’si süresince verilen oksijenin kısmen vüstitin redüksiyonunda harcandığı ve daha sonra yüzeyde oksitlenmeye neden olduğu düşüncesini akla getirmektedir.

Şekil 7.7’da verilen -106 +75µm tane boyutlu malzemenin XRD diyagramlarında ise, manyetit ve metalik demirin yanı sıra hematit ve demir karbürlü yapılara da rastlanmıştır. İlave edilen karbonun bu tane boyutundaki malzemenin bünyesinde bulunan vüstit ile reaksiyona girip kısmen redükleyici olarak rol alması, kısmen de mikrodalgadan dolayı lokal ergime olması ve bu kısmi ergime bölgesinde karbon taneciklerinin ergimiş bölgede metalik demirin bünyesinde çözünmüş olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

7.2. Mekanik Öğütme Deneyleri

3 farklı tane boyutundaki malzemelerle gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek redüksiyon derecesinin, FeO/C = 70/30 olan, -75µm tane boyutlu malzemenin 10 dakika redüksiyonu sonucu %65,83’de kaldığı görülmüş, sonraki çalışmalarda ise yüksek enerjili bir değirmende yapılan ileri öğütme sonucu, numunelerin önce partikül boyut dağılım analizlerine ve TG/DTA analizlerine bakılmış, ardından redüksiyon işlemine geçilerek, redüksiyon dereceleri, XRD analizleri, SEM ve EDX analizlerine bakılmıştır.

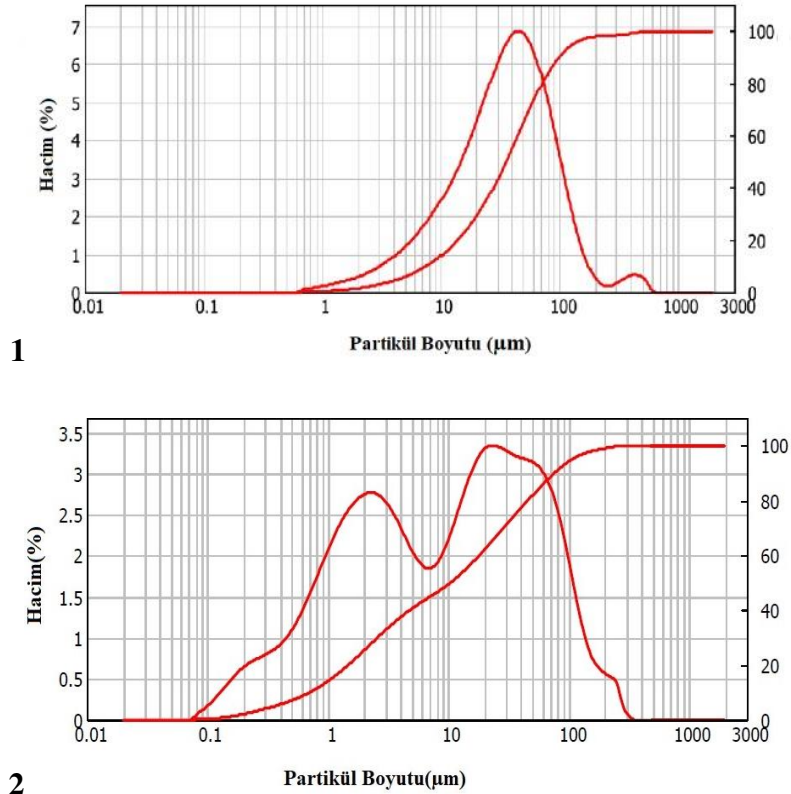
-75µm tane boyutlu malzeme yine FeO/C oranları 80/20, 70/30 ve 60/40 olarak ayarlanmış ve 120 dakikalık mekanik öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası ürünlerin partikül

boyutu dağılımı ve spesifik yüzey alanı verileri Şekil 7.8, 7.9 ve 7.10'da ve Tablo 7.4, 7.5 ve 7.7'de verilmiştir.

7.2.1. Mekanik Öğütme Deneyleri Karışımın PSD analizleri

Yüksek enerjili değirmene (spex) konulan -75 μm tane boyutlu malzemenin öğütme işleminden önce ve sonra partikül boyut dağılımlarına (PSD analizleri) bakılmıştır. PSD analizlerine bakıldığında, spex cihazına beslenen karışım içerisindeki kok miktarının azalması ile ağırlıklı tane boyutunun arttığı ve spesifik yüzey alanının ise azaldığı görülmüştür. Sepeks içerisine beslenen karışımdaki tufalin yoğunluğu ve sertliği karbonize ürüne göre daha fazladır. Karışım içerisindeki tufal miktarının artması, hazne içerisinde bulunan toplam malzeme hacminin azalmasına yol açmış ve öğütme işleminde malzemenin daha az ve daha zor öğütülmesine ve dolayısıyla yüzey alanlarında bir düşüşe sebep olduğu görülmektedir.

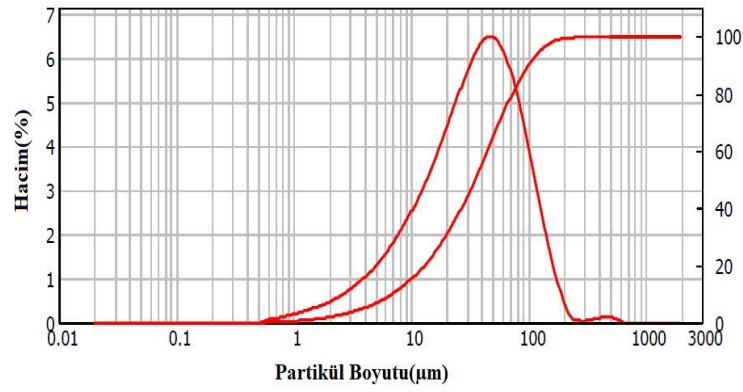
Tablo 7.4, Tablo 7.5 ve Tablo 7.6'da verilen yüzey alanlarına bakıldığında en yüksek yüzey alanı $5,92 \text{ m}^2/\text{g}$ ile FeO/C=60/40 olan numunelerde elde edildiği görülmüştür. Yine Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10 incelendiğinde FeO/C oranı 80/20 olan numunelerde (Şekil 7.8) malzemenin ağırlıklı tane boyutunun 27 mikron. FeO/C oranı 70/30 olan numunede (Şekil 7.9) $20 \mu\text{m}$ ve FeO/C oranı 60/40 olan numunelerde ise (Şekil 7.10) $15 \mu\text{m}$ olduğu görülmektedir.



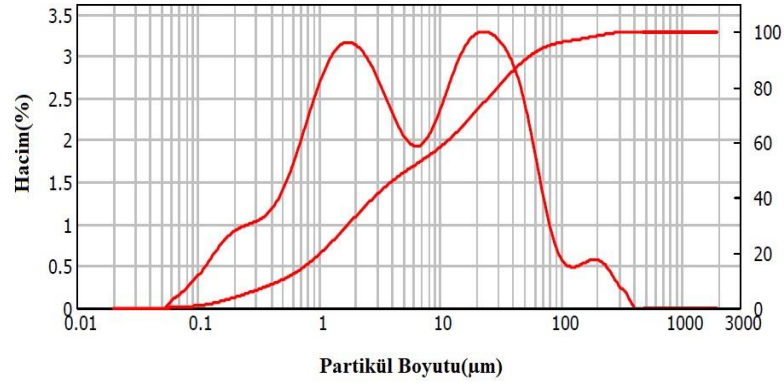
Şekil 7.8. FeO/C oranı 80/20 olan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösteren diyagramlar, (1) öğütülmemiş, (2) 120 dk. öğütülmüş

Tablo 7.4. FeO/C oranı 80/20 olan, öğütülmüş ve öğütülmemiş numunenin PSD analiz sonuçları

T/K	Öğütme Süresi(Dk.)	Ağ.Tane Boyutu(μm)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
80/20	0	50,656	0,376
80/20	120	27.214	3.38



1

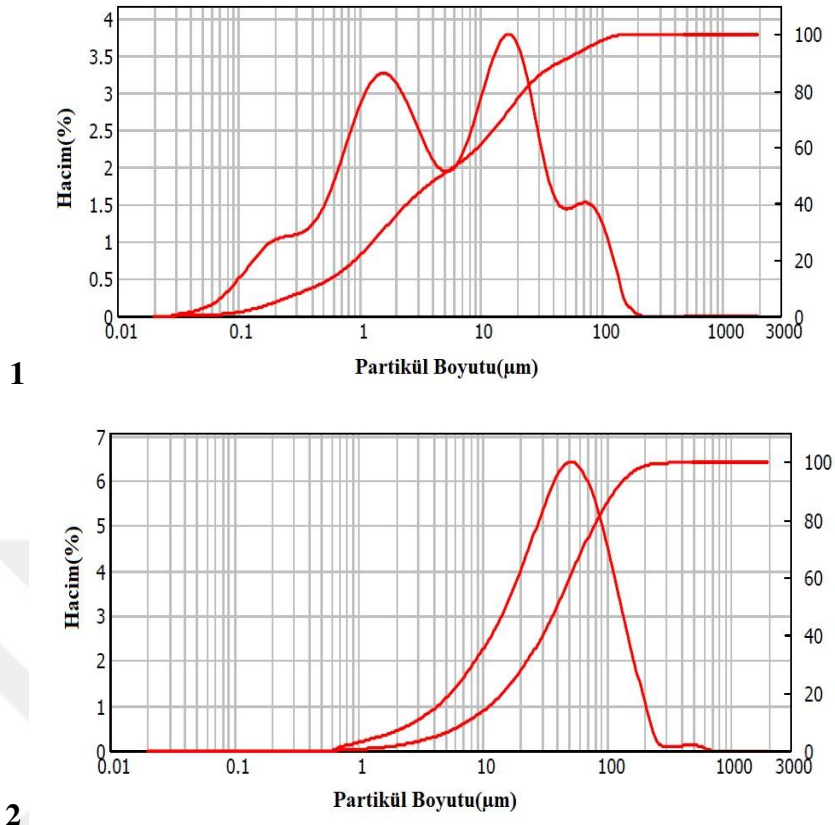


2

Şekil 7.9. FeO/C oranı 70/30 olan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösteren diyagramlar, (1) öğütülmemiş, (2) 120 dk. öğütülmüş

Tablo 7.5. FeO/C oranı 70/30 olan, öğütülmüş ve öğütülmemiş numunenin PSD analiz sonuçları

T/K	Öğütme Süresi(Dk.)	Ağ.Tane Boyutu(μm)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
70/30	0	46.892	0.406
70/30	120	20.966	4.88



Şekil 7.10. FeO/C oranı 60/40 olan numunenin partikül boyutu-hacim değişimini gösteren diyagramlar, (1) öğütülmemiş, (2) 120 dk. öğütülmüş

Tablo 7.6. FeO/C oranı 60/40 olan, öğütülmüş ve öğütülmemiş numunenin PSD analiz sonuçları

FeO/C	Öğütme Süresi(Dk.)	Ağ.Tane Boyutu(µm)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)
60/40	0	53.878	0.368
60/40	120	15.831	5.92

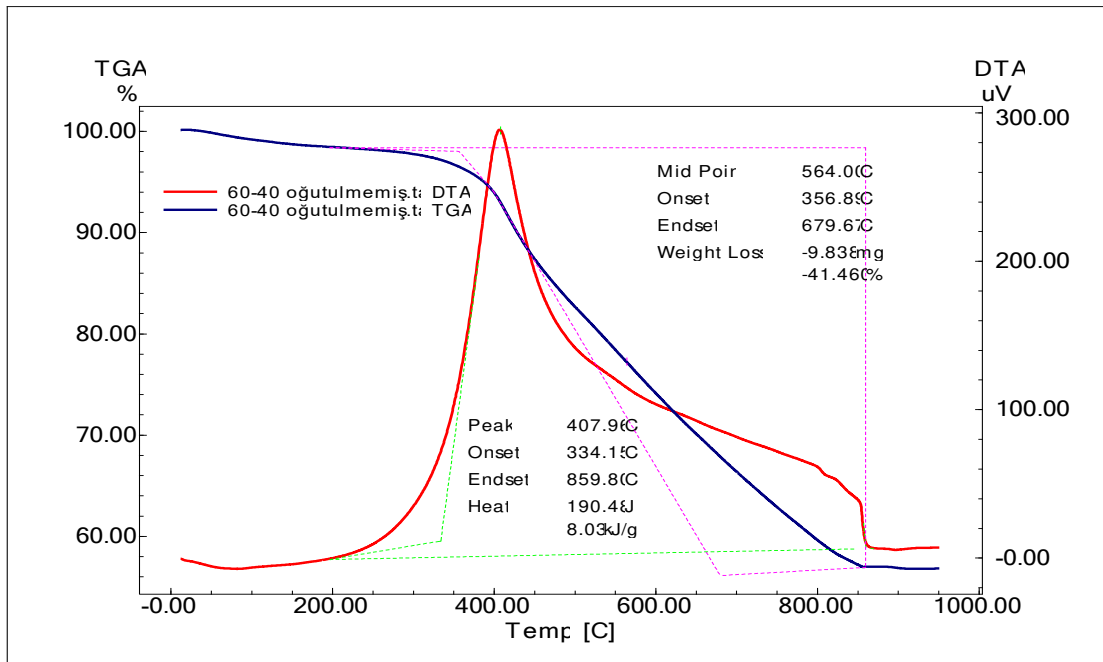
7.2.2. Mekanik Öğütme Deneyleri Sonrası Karışımın TG/DTA analizleri

Termogravimetrik analiz yönteminde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan değişimler, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir. Sıcaklık artışı ile kütle değişimi tespit edilebilir. Örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonlar incelenebilir.

DTA analiz yönteminde, numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir (Ünlü E., 2007).

PSD analizinin ardından, mekanik öğütme yapılmış ve yapılmamış numunelerinin öğütmeye bağlı olarak ağırlık kayıplarının ve endotermik ve ekzotermik reaksiyon gösterdiği sıcaklıkları karşılaştırmak amacıyla, TG/DTA analizleri yapılmıştır.

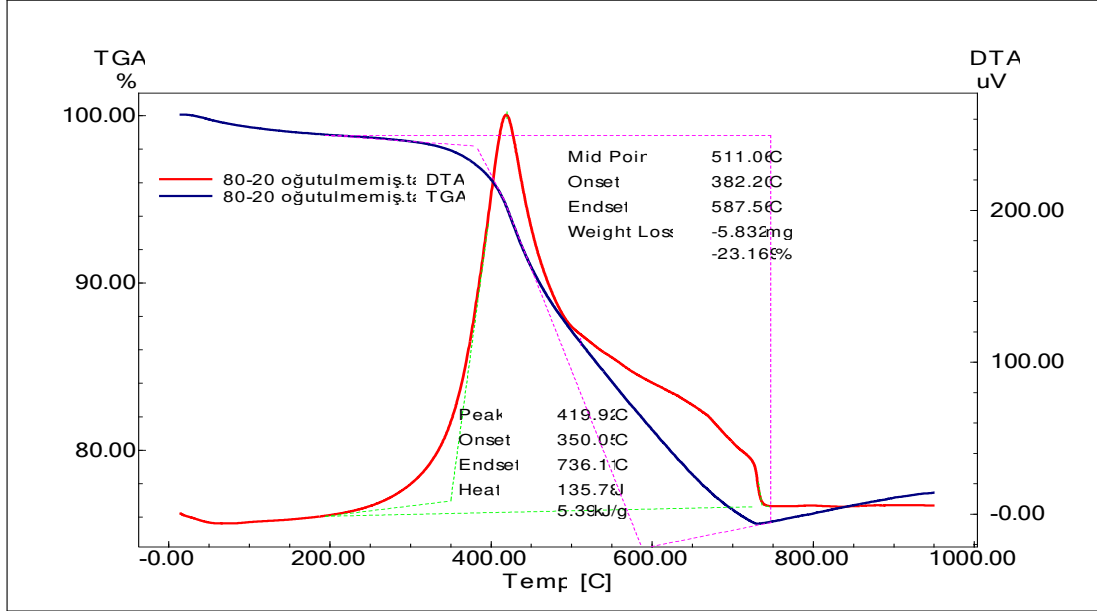
Aşağıda Şekil 7.11’de verilen FeO/C=60/40 olan öğütülmemiş numunenin DTA eğrisinde (kırmızı renkli), üst-ekzotermik pik yaklaşık 200 ° C’de başlamış ve yaklaşık ve 850 ° C’de sona ermiştir. Reaksiyonun 1. dereceden olduğu söylenebilir. Termogravimetrik eğriden, ağırlık kaybının yaklaşık 200°C’da başlayıp, 850°C’de sona erdiği ve yaklaşık %41,5 ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. DTA ve TG analizleri birlikte değerlendirildiğinde, öğütülmemiş numune içindeki karbonun yanması sonucu gerçekleşen ekzotermik reaksiyonların bünyede karbonun tükenmesi sonucu 859°C’de tamamlandığını göstermektedir.



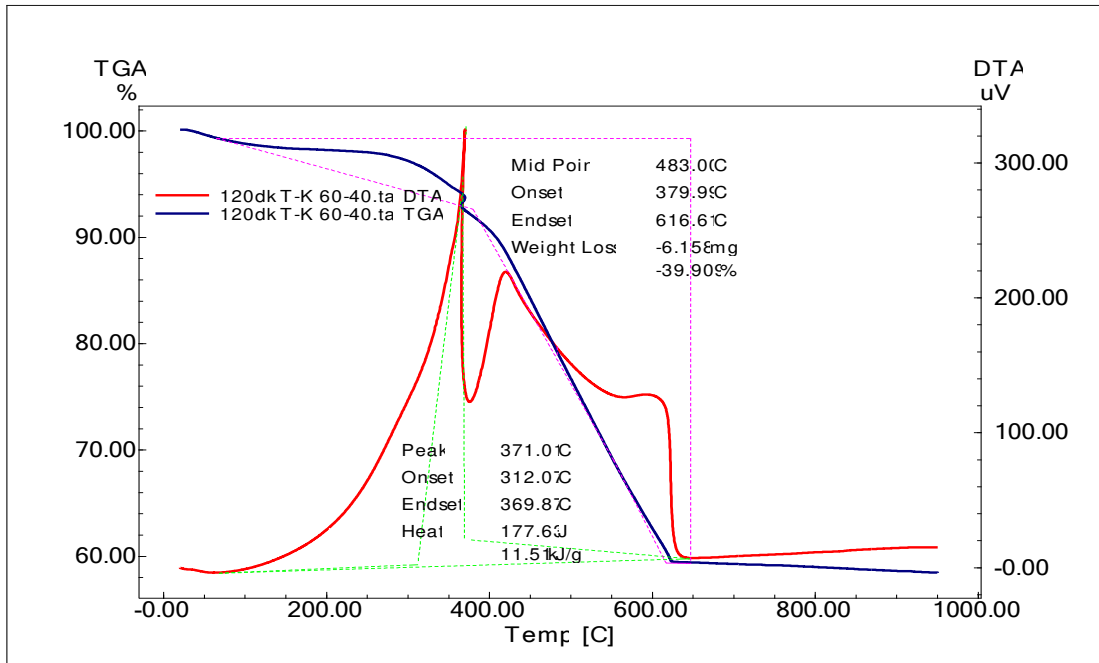
Şekil 7.11. FeO/C=60/40 olan öğütülmemiş numunenin TG/DTA eğrileri

Şekil 7.12.’de verilen ve FeO/C=80/20 olan öğütülmemiş numunenin TG/DTA eğrilerinde, yine ekzotermik reaksiyonların yaklaşık 200 ° C’de başladığı ve yaklaşık ve 750 ° C’de sona erdiği

görülmektedir. Reaksiyon yine 1. dereceden olduğu söylenebilir. Termogravimetrik eğriden, ağırlık kaybının yaklaşık 200°C’da başlayıp, 750 °C’de sona erdiği ve yaklaşık %24 ağırlık kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 7.12. FeO/C=80/20 olan öğütülmemiş numunenin TG/DTA eğrileri

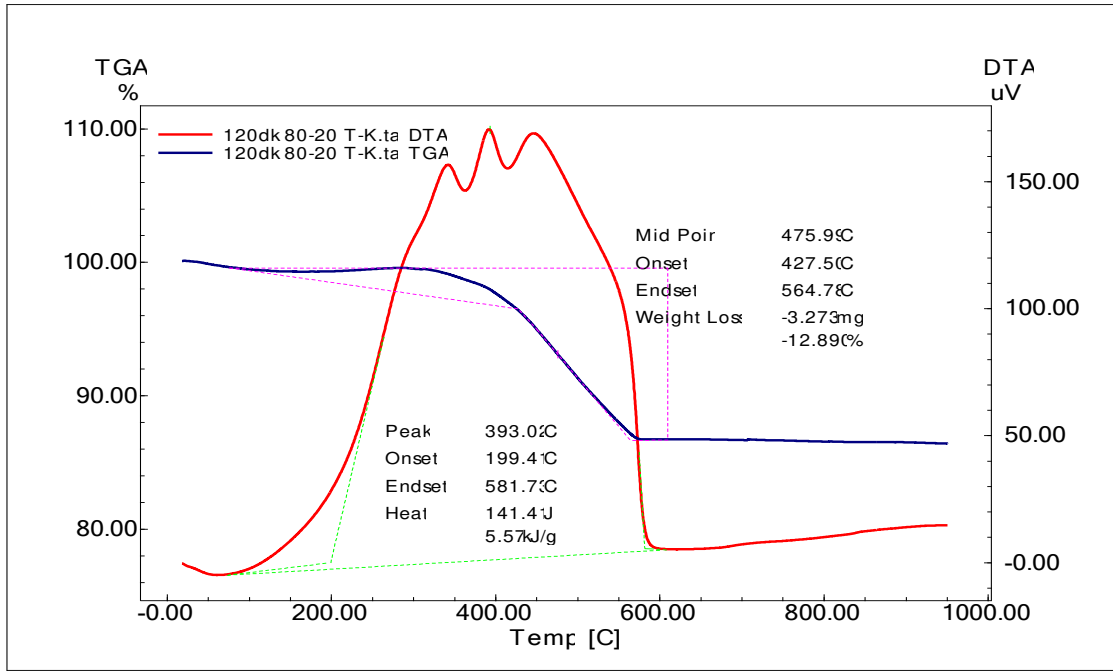


Şekil 7.13. FeO/C=60/40 olan 120 dakika speks değirmende öğütülmüş numunenin TG/DTA eğrileri

Şekil 7.13.'de verilen ve FeO/C=60/40 olan 120 dakika speks değirmende öğütülmüş numunenin TG/DTA eğrilerinde, ekzotermik reaksiyonların yaklaşık 170°C'de başladığı ve yaklaşık 650°C'de sona erdiği görülmektedir. Termogravimetrik eğriden, ağırlık kaybının yaklaşık 170°C'da başlayıp, 650°C'de sona erdiği ve yaklaşık %39 ağırlık kaybı olduğu görülmektedir.

Şekil 7.14'de ise FeO/C=80/20 olan 120 dakika öğütülmüş numunenin TG/DTA eğrileri verilmiştir. Şekil 7.14.'de verilen TG/DTA eğrilerinde, ekzotermik reaksiyonların neredeyse 120°C'de başladığı ve yaklaşık 590°C'de sona erdiği görülmektedir. Termogravimetrik analize bakıldığında, ağırlık kaybının yaklaşık 120°C'da başlayıp, 590°C'de sona erdiği ve yaklaşık %12,89 ağırlık kaybının olduğu görülmektedir.

Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'de verilen eğrilerden, reaksiyon derecelerinin yapılan öğütme nedeniyle değiştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 7.14. FeO/C=80/20 olan 120 dakika speks değirmende öğütülmüş numunenin TG/DTA eğrileri

7.2.3. Mekanik Öğütme Deneyleri Sonrası Numunelerin Redüksiyon Deneyleri

Tüm katı hal reaksiyonları reaktantların ara yüzeylerinde ürün fazların oluşumu ile gerçekleşir. Ürün fazlar reaktant fazların atomlarının, ürün fazlarının arasından difüzyonu ile gerçekleşir ve bu fazlar zamana bağlı olarak büyürler. Bu durum bir engel oluşturarak reaksiyonların gelişimini engeller. Bu sebeple, bu reaksiyonların istenilen seviyede cereyan edebilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Mekanik aktivasyon, indirgeme reaksiyonlarının reaksiyon kinetiği için gerekli şartları sağlar. Mekanik aktivasyon esnasında toz tanecikleri arasındaki tekrarlanan

kaynak ve kırılma, taneciklerin ebatlarının düşmesi ve yeni yüzeylerin reaktant tozu ile temas etmesi sebebiyle reaktant toz tanecikleri arasındaki temas alanını artırır. Sonuçta ürün katmanları arasından difüzyon olmaksızın reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmış olur. Bu işlemin sonucunda, mekanik aktivasyon esnasında harici bir ısı kullanılmadan yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.

Bu bölümde mikrodalga fırında gerçekleştirilen redüksiyon işlemine mekanik aktivasyon işleminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 120 dakika mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerin mikrodalga fırında 2,5 dakika, 5 dakika ve 10 dakika süre (redüksiyon süresinin ½'si kadar oksijen gazı beslenerek) redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiş, elde edilen numunelerin XRD, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

Mekanik aktivasyon işlemlerinin ardından elde edilen belirli oranlardaki tufal/karbonize badem kabuğu toz karışımı, bağlayıcı olarak toplam ağırlığın %5'i kadar CMC ilave edilerek peletler üretilmiş ve üretilen peletler 50 °C sıcaklıkta 3 saat kurutulduktan sonra mikrodalga redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen işlemler sonucu, peletin ergidiği ve elde edilen ürünün büyük bir bölümünün metalleştiği görülmüştür.

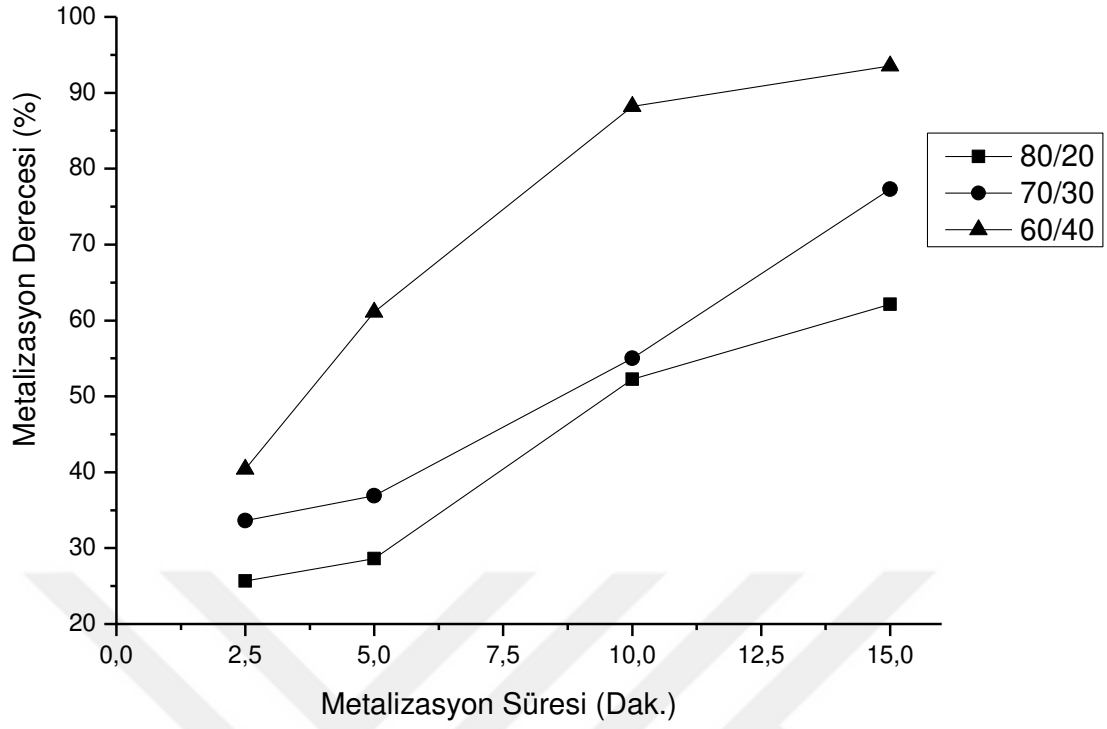
Mikrodalga redüksiyon işlemi için, her bir ürün pelet, ilk aşamada yapılan deneylere benzer şekilde alümina board, alümina çakıl ve cam yünü kombininden oluşan pota üzerine yerleştirilmiştir. Metalizasyon dereceleri aşağıda verilen (4) numaralı denkleme göre hesaplanıp Tablo 7. 7' ve Şekil 7.15'de verilmiştir.

Metalizasyon derecesi, metalik halde bulunan demirin toplam demire oranıdır.

$$\text{Metalizasyon Derecesi} = \frac{\text{Metalik Demir Ağırlığı}}{\text{Numunedeki Toplam Demir Ağırlığı}} \times 100 = \frac{Fe^0}{\sum Fe} \times 100 \quad (4)$$

Tablo 7.3. 120 mekanik aktivasyon sonucu farklı FeO/C oranlarına ve redüksiyon süresine ait metalizasyon dereceleri

Numune No	Öğütme Süresi (dk.)	FeO/C Oranı (%)	Metalizasyon Süresi (dk.)	Metalizasyon Derecesi (%)
127025	120	70/30	2,5	25,67
127005			5	28,62
127010			10	61,24
127015			15	64,23
128025		80/20	2,5	33,64
128005			5	36,88
128010			10	76,45
128015			15	77,32
126025		60/40	2,5	40,42
126005			5	51,09
126010			10	91,88
126015			15	93,54



Şekil 7.15. Mekanik öğütme sonrası numunelerin metalizasyon süresine bağlı olarak metalizasyon derecelerindeki değişim

Şekil 7.16, 7.17 ve 7.18 sırasıyla $\text{FeO/C}=80/20$, $\text{FeO/C}=70/30$ ve $\text{FeO/C}=60/40$ olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntülerini vermektedirler.

$\text{FeO/C}=80/20$



2,5 dak.



5 dak.



10 dak.



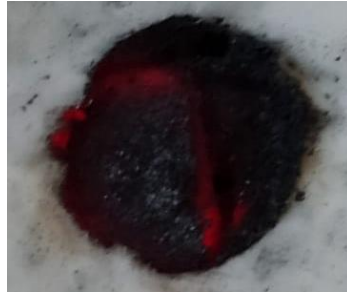
15 dak.

Şekil 7.16 $\text{FeO/C}=80/20$, olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntüleri

$\text{FeO/C}=70/30$



2,5 dak.



5 dak.



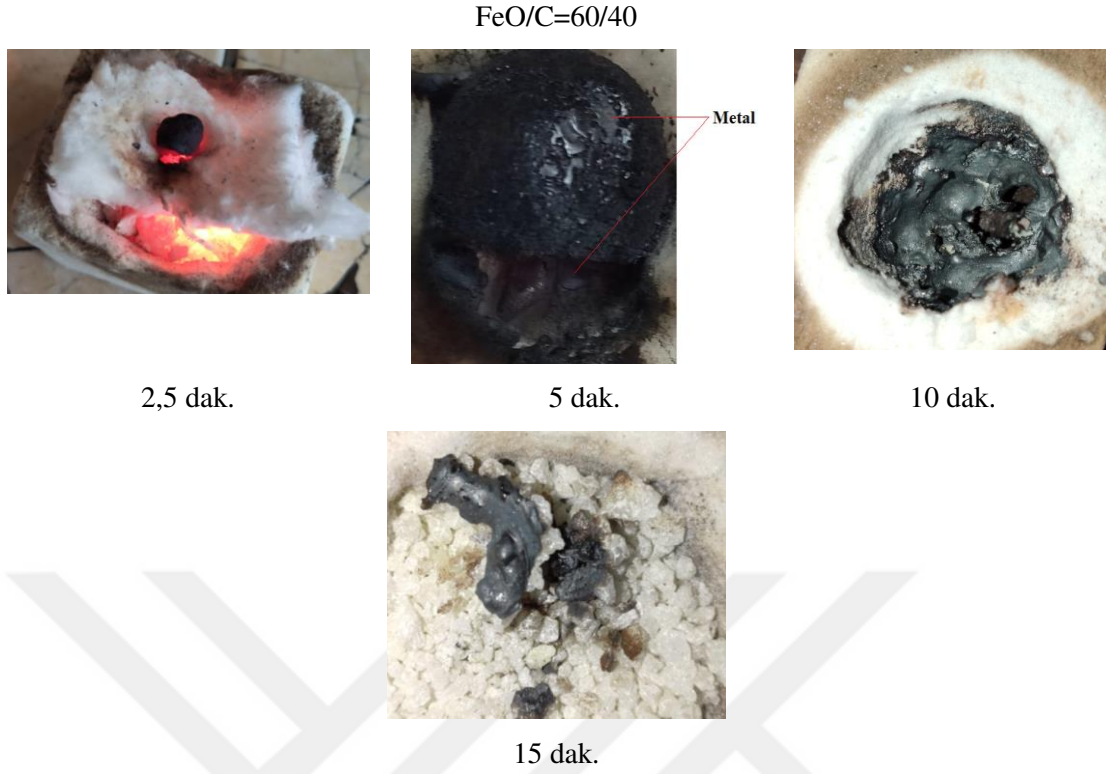
10 dak.



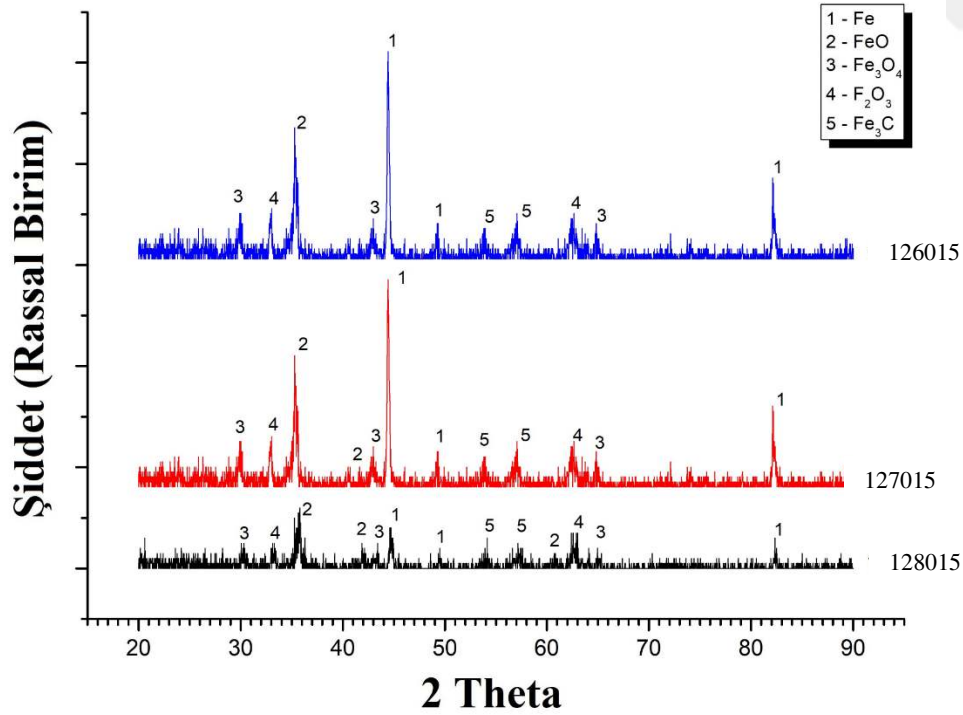
15 dak.

Metal

Şekil 7.17 $\text{FeO/C}=70/30$ olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntüleri



Şekil 7.18 $\text{FeO/C}=60/40$ olarak hazırlanan peletlerin mikrodalga redüksiyon işleminden sonraki görüntüleri



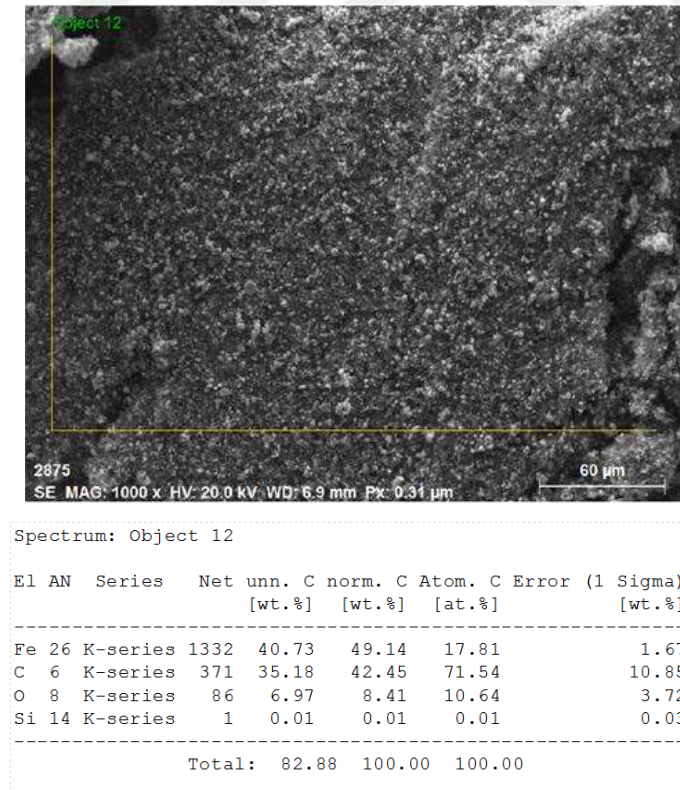
Şekil 7.19. 120 dakika mekanik öğütme uygulanmış, farklı karışımlara sahip numunelerin 15 dakikalık mikrodalga redüksiyonu sonucu XRD analizleri (128005; T/K=80/20, 127005; T/K=70/30, 126005; T/K=60/40)

Bu çalışmada kullanılan tufal esaslı peletlerin indirgenme sürecinde hız belirleyici reaksiyonun karbonun oksitlenme reaksiyonları olduğu düşünülse de literatür taramasında bu durum net olarak ortaya konulmamıştır. Bazı araştırmacılar (Sun S., 1999) pelet içinde iletken ısı transferinin sınırlayıcı olabileceğini öne sürmektedir, bazı araştırmacılar (Pistorius P.C., 2000) ise ısı iletiminin belirli büyüklükteki peletlerin redüksiyonunda önemli olmadığını vurgulamışlardır. Ancak çalışmalarımızda pelet boyutunun, oksijen gazı beslemesinin, ortamda oluşan gazların vakumlanmasının, redüksiyon reaksiyonlarının hızına önemli oranda etki ettikleri görülmüştür.

XRD analizleri irdelendiğinde, demir oksitli bileşimlerin redüksiyonunda, karbon miktarının etkisi açıkça görülmektedir. Karbon miktarı arttıkça elde edilen metalik demir pikleri (42.5, 44.5, 47, 49.5, 82.5), XRD grafiğinde de görüldüğü gibi daha yüksek şiddetlere çıkmaktadır. Metalik demirin karakteristik pikleri karbonun artmasıyla daha yüksek şiddetlere çıkarken, tufal bünyesinde bulunan diğer demir oksitlerin (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), indirgenerek vüstit fazını (2 Theta = 37) oluşturduğu ve yine karbon miktarının artmasıyla bu oluşumun arttığı da Şekil 7.19’da görülmektedir.

7.3. SEM/EDX Analizleri

FeO/C oranı 60/40 olarak hazırlanan numunelerin 120 dakika mekanik öğütme uygulandıktan sonra SEM ve EDX analizlerine bakılmış ve Şekil 7.20’de verilmiştir.



Şekil 7.20. FeO/C oranı 60/40 olan numunelerin 120 dakika mekanik öğütme uygulanmış numune



Spectrum: Object 20

El	AN	Series	Net un.	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Fe	26	K-series	1188	89.43	90.25	71.06
O	8	K-series	70	7.31	7.38	20.29
C	6	K-series	7	2.34	2.36	8.65
Total:			99.08	100.00	100.00	

Şekil 7.21. 15 dakikalık mikrodalga redüksiyon işlemi sonrası elde edilen ürünün SEM ve EDX analizleri

Şekil 7.20’de görüldüğü gibi tanelerin büyük çoğunluğu 60 mikronun çok altındadır. Seçili bölgeden alınan EDX analizinde malzemenin Fe, C ve O’dan oluştuğu görülmektedir. Aynı malzeme 10 dakika mikrodalga fırında redüksiyon işlemine tabi tutulmuş ve malzemenin yüzeyinin Fe ağırlıklı olduğu Şekil 7.21’de görülmüştür.

Bu malzemenin yüzeyi parlatıldıktan sonra (Şekil 7.22) Foundry-Master metal spektrometresi ile bileşimine bakılmış ve %93,4 Fe, %4,2 C, %0,65 Si, %0,08 Mn, %0,17 S, %0,1 P içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 7.22. Foundry-Master Metal Spektrometresi Görüntüsü

Demir karbon denge diyagramına göre incelendiğinde elde edilen ürünün karbon içeriği bakımından dökme demirler sınıfında olduğu söylenebilir.

8. SONUÇLAR

Demir çelik atıklarından olan tufalin, alternatif bir yöntemle geri dönüşümünün araştırıldığı bu çalışmada redükleyici olarak karbonize badem kabukları kullanılmıştır.

Deneylerin ilk aşamasında farklı tane boyutlarına getirilen tufal ve karbonize badem kabuklarından FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60/40 olacak şekilde peletler hazırlanarak mikrodalga fırında redüksiyon derecelerine bakılmıştır. İkinci aşamada ise tufal ve redükleyici eleman yine aynı oranlarda hazırlanan karışım bir speks değirmende 120 dakika öğütülmüş, ardından yine mikrodalga fırında redüksiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

-75 µm tane boyutlu malzemede; FeO/C oranı 80/20 olan numunenin redüksiyon derecesinde redüksiyon süresi boyunca neredeyse sabit kalırken, 60/40 oranındaki malzemede 10 dakika redüksiyon işlemi sonunda %55,25'e kadar yükselmektedir. Ancak FeO/C oranı 70/30 olan numunelerin, 10 dakika sonunda redüksiyon derecesinin %65,83'e kadar çıktığı görülmüştür.

-106+75 µm arasındaki malzemede; üç farklı oran için redüksiyon derecelerinde belirgin bir artış gözlenmiş, ancak -75µm tane boyutundaki malzemelerin redüksiyon derecelerinde elde edilen değerlerin üzerine çıkılamamıştır.

-212+106 µm tane boyutlu malzemede ise; en yüksek redüksiyon derecesinin FeO/C oranı 60/40 olan numunede, %39,97 olduğu görülmüştür. Tane boyutu arttıkça redüksiyon süresine bağlı olarak redüksiyon derecesinde gözle görülür bir azalışın olduğu anlaşılmıştır. Bu durum tane boyutlarının irileşmesi ile tanelerin yüzey alanlarında bir düşüş olması ve redükleyici gazla ya da katı karbon tanecikleri ile temas yüzeyinin azalmasından dolayı olduğunu akla getirmiştir.

-75µm tane boyutlu malzeme yine FeO/C oranları 80/20, 70/30 ve 60/40 olarak ayarlanmış ve 120 dakikalık mekanik öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Yüksek enerjili değirmene (spex) konulan -75 µm tane boyutlu malzemenin öğütme işleminden önce ve sonra partikül boyut dağılımlarına (PSD analizleri) bakılmıştır. PSD analizlerine bakıldığında, spex cihazına beslenen karışım içerisindeki redükleyici miktarının azalması ile ağırlıklı tane boyutunun arttığı ve spesifik yüzey alanının ise azaldığı görülmüştür. Yüzey alanlarına bakıldığında en yüksek yüzey alanı 5,92 m²/g ile FeO/C=60/40 olan numunelerde elde edildiği görülmüştür.

FeO/C=60/40 olan öğütülmemiş numunenin DTA eğrisinde, üst-ekzotermik pik yaklaşık 200 ° C'de başlamış ve yaklaşık 850 ° C'de sona ermiştir. Reaksiyonun 1. dereceden olduğu söylenebilir. Termogravimetrik eğriden, ağırlık kaybının yaklaşık 200°C'da başlayıp, 850°C'de sona erdiği ve yaklaşık %41,5 ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. DTA ve TG analizleri birlikte değerlendirildiğinde, öğütülmemiş numune içindeki karbonun yanması sonucu gerçekleşen ekzotermik reaksiyonların bünyede karbonun tükenmesi sonucu 859°C'de tamamlandığını göstermektedir. FeO/C=60/40 olan 120 dakika speks değirmende öğütülmüş numunenin TG/DTA

eğrilerinde, ekzotermik reaksiyonların yaklaşık 170 ° C'de başladığı ve yaklaşık 650°C'de sona erdiği ve yaklaşık %39 ağırlık kaybı olduğu görülmüştür.

Mikrodalga fırında gerçekleştirilen redüksiyon işlemine mekanik aktivasyon işleminin etkisinin incelendiği çalışmalarda, 120 dakika mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerin mikrodalga fırında 2,5 dakika, 5 dakika, 10 dakika ve 15 dakika süre (redüksiyon süresinin ½'si kadar oksijen gazı beslenerek) redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiş, elde edilen numunelerin XRD, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

Mekanik aktivasyon işlemlerinin ardından elde edilen belirli oranlardaki tufal/karbonize badem kabuğu toz karışımı, bağlayıcı olarak toplam ağırlığın %5'i kadar CMC ilave edilerek peletler üretilmiş ve üretilen peletler 50°C sıcaklıkta 3 saat kurutulduktan sonra mikrodalga redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerin redüksiyon işlemlerinde en yüksek verim %93,54 metalleşme oranı ile 15 dakika mikrodalga fırında bekletilen numunede elde edildiği görülmüştür.

FeO/C oranı 80/20, 70/30 ve 60 /40 olarak hazırlanarak mikrodalga fırında farklı sürelerde bekletilen numunelerin XRD analizleri irdelendiğinde, karbon miktarının etkisi açıkça görülmektedir. Metalik demirin karakteristik pikleri karbonun artmasıyla daha yüksek şiddetlere çıkarken, tufal bünyesinde bulunan diğer demir oksitlerin (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), indirgenerek vüstit fazını oluşturduğu ve yine karbon miktarının artmasıyla bu oluşumun arttığı da görülmüştür.

FeO/C oranı 60/40 olarak hazırlanan numunelerin 120 dakika mekanik öğütme uygulandıktan sonra hem öğütme sonrası hem de redüksiyon işlemi sonrasında SEM ve EDX analizlerine bakılmış ve PSD analizleriyle karşılaştırılmıştır. Öğütmeden sonra tanelerin büyük çoğunluğunun mikron altı seviyelere indiği görülmüş, aynı malzeme 15 dakika mikrodalga fırında redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonra alınan SEM görüntüsünde malzemenin metalleştiği anlaşılmıştır. Bu malzemenin metal spektrometresi ile bileşimine bakılmış ve %93,4 Fe, %4,2 C, %0,65 Si, %0,08 Mn, %0,17 S, %0,1 P içerdiği tespit edilmiştir.

ÖNERİLER

1. Bu çalışmada redükleyici olarak karbonize badem kabukları kullanılmıştır. Aynı çalışma kok ve özellikle ülkemizde bol miktarda bulunan linyitle de yapılabilir.
2. Mevcut çalışmada herhangi bir fizibilite çalışması yapılmamıştır. Alternatif demir çelik üretim yöntemlerinde elde edilen ürünlerin maliyeti ile bu çalışmada elde edilen ürün maliyetinin karşılaştırma çalışması yapılabilir.
3. Bu çalışma mutfak tipi bir mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın ve sürenin kontrol altında tutulabileceği bir mikrodalga fırında yapılacak çalışmada çok daha önemli sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir.
4. Mikrodalga fırında en büyük problemlerden biri, kullanılacak pota malzemesidir. Bu çalışmada laboratuvar ölçekli bir pota kullanıldığından, her çalışma sonunda pota malzemesi kırılarak ürün çıkarılmaya çalışılmıştır. Bu işlem için uygun pota seçimi amacıyla bir çalışma gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

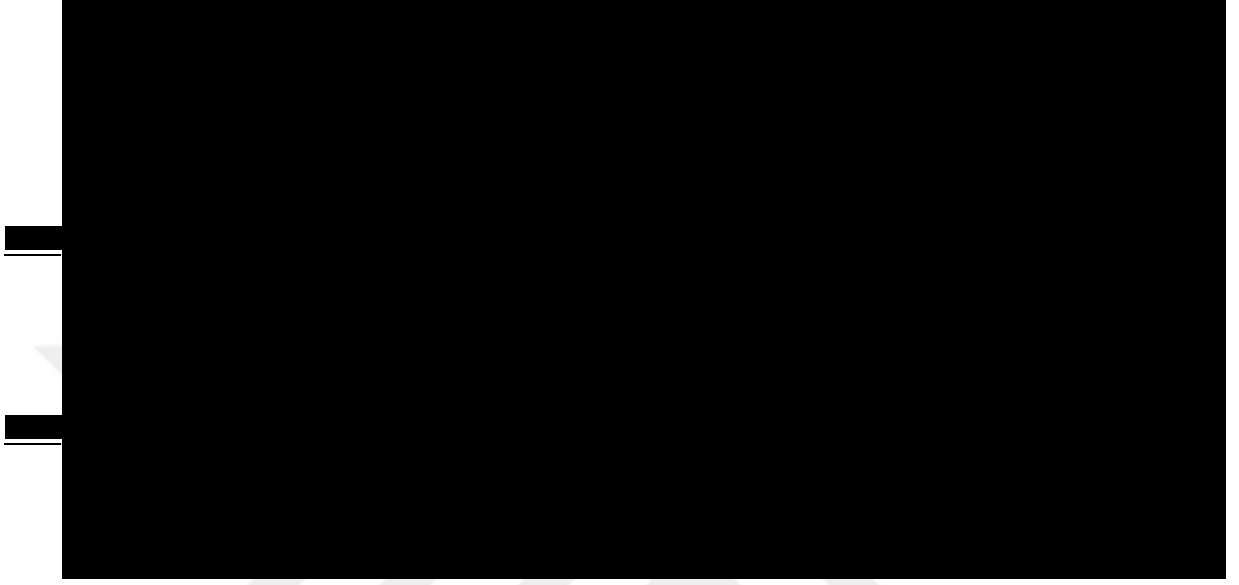
- Arancı E. (2018). *Manyetit Cevheri Konsantrasyonunun Karbonize Çay Tesis Atıkları İle Mikrodalga Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyon İşleminin Etkisinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ats-Scientific. (2020). <https://ats-scientific.com/products/8000d-dual-mixer-mill>, Erişim Tarihi: 12 Haziran 2020
- Baláz P. (2003). *Mechanical Activation in Hydrometallurgy*, Int. J. Miner. Process, 72(341-354).
- Baláz P. (2008). *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, Berlin: Germany.
- Boyrazlı M. (2008). *Demir Cevherleri İçerisindeki Safsızlıkların Olumsuz Etkilerinin Giderilme Yollarının Araştırılması*, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boyrazlı M. (2014). *Demir ve Çelik Üretiminde Yeni Teknolojiler*, Ders Notları F.Ü. Met. ve Malz. Müh. Böl., Elazığ
- Boyrazlı M. (2020). *Demir Çelik*, Elazığ: Ders Notları F.Ü. Met. ve Malz. Müh. Böl.
- Bratina J.E., Lenti K.M., (2005). Operation of Iron Oxide Recovery Furnace for Energy Savings, Volatile Metal Removal and Slag Control. WPO
- Bruker. (2020). Bruker D8 Advance XRD, Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Elazığ.
- Çakıroğlu Ö.L. (1995). *Sanayi Tav Fırınlarında Çelik Yüzey Oksidasyonu ve Verimliliğe Etkileri*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- DeVito J.B., DeYoung J. R., Smith M.R., Wood N.L., et.al. (2007). Patent No. 7776948.
- Eskibalç M. (2007). *Cevher Hazırlama ve Zenginleştirmede Mikrodalga Enerjisinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi.
- Evans R., Myers D., Hunt W. (1972). Patent No. US3830639A.
- Gibson E. J. (1962). U.S.A Patent No. US-3051737-A.
- Goodlin W. (1991). *The Charts on Scale Formation*, Bricmont Engineering., USA
- Gupta M., Leong W.W. (2007). *Microwaves and Metals*. (ISBN: 978-0-470-82272-2).
- Koningen D., Freund W.J., Dreisinger D. B. (2004). Patent No. WO2005106053A1.
- Low K.O. (2006). Patent No. US7347893B2.
- Midrex. (1997). Look Into Direct Reduction. U.S.A: Midrex Direct Reduction Corporation.
- Myerson A.S., Burrows C.A., Anzenbacher C., Dibella P.R. (1996). Process and apparatus for production of useful iron product from industrial waste streams, CA2259325A1 Kanada, 1996. Patent.
- Newell C.E. (1988). Patent No. EP0426713B1.
- Osing D. (1995). Patent No. WO1996031630A1.
- Ostwald W. (1887). *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Leipzig.
- Pistorius P.C., Geldenhuis J.M.A. (2000). *Minimisation of Calcium Additions to Low Carbon Steel Grades*, Ironmaking &Steelmaking, 27(6).
- Salauze J. (1954). U.S.A Patent No. US-2683182-A.
- Sastri M.V.C., Viswanath R.P., Viswanathan B. (1982). *Studies on The Reduction of Iron Oxide with Hydrogen*, Int J Hydrogen Energy.

- Shigeru N. T. (2002). Patent No. EP1391445A1.
- Sun S., Lu W.K (1999). *A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in an Ore/Coal Composite*, ISIJ Int, 2(123-139).
- Şener M. (2012). *Mekanik Aktivasyonun Jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Isıl Davranışına Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi.
- Tekser. (2020). <https://teksercorp.com/tr/ornek-hazirlama-ekipmanlari-sarflari-aksesuarlar/mixermill-8000m>, Erişim Tarihi : 12 Haziran 2020
- Thostenson E.T., Chou T.W. (1999). *Microwave Processing*, Fundamentals and Applications, 30(1055-1071).
- Treptow R. S., Jean L. (1998). *The Iron Blast Furnace a Study in Chemical Thermodynamics*, Journal of Chemical Education, 1(75)
- URL-1 <https://www.maxicep.com/forum/konu/ilk-uretilen-demir-demirin-icadi-demiri-kim-buldu.482532/>
Erişim Tarihi : 30 Kasım 2020
- URL-2 https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:177c8e5c-e02a-4e08-9dc6-cce7372b41c2/Overview%2520of%2520the%2520Steelmaking%2520Process_poster.pdf , Erişim Tarihi: 12 Nisan 2020
- URL-3 <https://tr.wikipedia.org/wiki/Magnetron>, Erişim Tarihi : 11 Ekim 2020
- URL-4 https://tr.wikipedia.org/wiki/Mikrodalga_f%C4%B1r%C4%B1n , Erişim Tarihi : 11 Ekim 2020
- URL-5 <http://bilgekanal.com/web/radyasyon-nedir-zararlari-ve-korunma-yollari-nelerdir>,
Erişim Tarihi : 12 Kasım 2020
- Ünlü E. (2007). *Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, Fish and Some Benthic Organisms from Tigris River*, Environmental Monitoring and Assessment.
- Vladimir B.G. (1989). *Scaling of Steel in Hot Strip Mill. Steel-Rolling Technology*, Pergamon Press, 27(483-510).
- Young R. D., Norris D. (2004). U.S.A Patent No: US-6709510-B1.
- Zimitoğlu O., Işık M.A, Bulut F. (2016). *Karaağaçlı (Divriği-Sivas) Demir Cevherleşmesinin Jeolojik Özellikleri ve Cevher-Yan Kayaç İlişkileri: Ön Bulgular*, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Doğal Kay. ve Eko. Bült.

ÖZGEÇMİŞ

Eren CİHANGİROĞLU

KİŞİSEL BİLGİLER



İŞ DENEYİMİ

B. YIL – 2014 :ÖZCİHANGİR İÇ VE DIŞ TİC. LTD. ŞTİ. – SATIŞ MÜDÜRÜ.

AKADEMİK FAALİYETLER

Makale:

1. Arancı Öztürk E., Bostancı B., Boyrazlı M., Cihangiroğlu E., (2017). *The Effect of CMC Addition on Briquette Strength in Production of Cold Bonded Briquette with Iron Based Powders*, IATS'17, Elazığ, Türkiye