

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİVRİĞİ PELET KONSANTRESİNDEN KOMPOZİT
PELET VE DEMİR TANESİ ÜRETİMİ**

Metalurji ve Malzeme Müh. Burak BİROL

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Nezihi SARİDEDE

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. DEMİROKSİTLERİN REDÜKSİYONUNUN TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ	3
2.1. Demiroksitlerin Redüksiyon Termodinamiği	3
2.1.1. Demir-Oksijen Sistemi	3
2.1.2. Demir-Oksijen-Karbon Sistemi.....	5
2.2. Demir Oksitlerin Redüksiyon Kinetiği	6
3. KOMPOZİT PELETLERİN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ.....	9
4. KOMPOZİT PELETLERİN REDÜKSİYON TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ.....	11
4.1. Kompozit Peletlerin Redüksiyon Termodinamiği.....	11
4.2. Kompozit Peletlerin Redüksiyon Kinetiği	15
5. KOMPOZİT PELET ÜRETİM VE KULLANIM TEKNOLOJİLERİ	19
5.1. FASTMET/FASTMELT Prosesi	19
5.2. ITmk3 Prosesi	20
5.2.1. Proses Özellikleri.....	21
5.2.2. Ürün Özellikleri.....	21
6. KOMPOZİT PELETTEN DEMİR TANESİ ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMA ÖRNEKLERİ	23
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
7.1. Deneyde Kullanılan Hammadde ve Cihazlar.....	27
7.2. Deneylerin Yapılışı.....	29
8. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	32
8.1. Demir Tanesi Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi.....	32
8.2. Demir Tanesi Oluşumuna Sürenin Etkisi	33
8.3. Demir Tanesi Oluşumuna Bazı Özelliklerinin Etkisi.....	34

9. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	39
EKLER	41
Ek 1 Deneylerde kullanılan pelet numunelerinin içerikleri, redüksiyon şartları ve gözlemler	42
ÖZGEÇMİŞ.....	46

SİMGE LİSTESİ

C_1	Redükleyici gazın fiziksel özelliklerine, konsantrasyonuna ve oksit parçacığına bağlı kütle transfer hızına bağlı bir fonksiyon
C_3	Reaksiyon yüzeyi ilerleme hızı
d_p	Partikül çapı (cm.)
D_v	Difüzyon Sabiti ($\text{cm}^2/\text{sn.}$)
f	Reaksiyon oranı
t	Reaksiyon süresi (dk.)
T	Reaksiyon sıcaklığı (K)
R_x	Bir oksit küresinin redüksiyon oranı (giderilen oksijenin yüzdesi)
θ	Redüksiyon zamanı (sn.)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Demir-oksijen sistemi (Bogdandy ve Engel, 1977)	3
Şekil 2.2 Demir, vüstit, manyetit ve hematitin termodinamik kararlılık bölgeleri (Bogdandy ve Engel, 1977)	4
Şekil 2.3 Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı ve CO-CO ₂ dengesinin vüstitin oksitlenmesine olan etkisi (Rosenqvist, 1983).....	6
Şekil 2.4 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması (Bogdandy ve Engel, 1977) 7	
Şekil 3.1 Kompozit Pelet Üretim Akım Şeması (Agrawal ve Chauhan, 2006).....	9
Şekil 4.1 Süre ile pelet sıcaklığının ve fırındaki CO,CO ₂ miktarlarının değişimi (Kobayashi vd., 2001)	11
Şekil 4.2 Sıcaklıkla redüksiyon derecesinin değişimi (Kobayashi vd., 2001)	11
Şekil 4.3 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar (Negami, 2001).....	13
Şekil 4.4 CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ üçlü faz diyagramı (Habashi, 1997)	14
Şekil 4.5 Daha önce yapılmış çalışmalara göre redüksiyon oranının zaman fonksiyonuna göre değişimi ve karbon monoksit ile demir redüksiyonunun karşılaştırılması (Mourao ve Takano, 2003).....	15
Şekil 4.6 (4.7) eşitliğinin redüksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu (Mourao ve Takano, 2003).....	16
Şekil 4.7 Hematit, grafit ve çimento içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda redüksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu (Mourao ve Takano, 2003).....	17
Şekil 4.8 Kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri (Mourao ve Takano, 2003).....	18
Şekil 5.1 FASTMET prosesinin akım şeması (D.O.E., 2000).....	19
Şekil 5.2 ITmk3 prosesinin akım şeması (Tsuge, 2002).	21
Şekil 6.1 Sıcaklığa bağlı olarak redüklenen peletlerin kesit görüntüleri. (Kobayashi vd., 2001).....	23
Şekil 6.2 Sabit sıcaklıkta süreye bağlı olarak redüklenen peletlerin kesit görüntüleri. (Kobayashi vd., 2001).....	24
Şekil 6.3 Ağırlıkça %15 gang ve kül içeren peletlerin 1310°C’de 10 dakikalık redüksiyonundan sonra CaO/SiO ₂ oranına göre görüntüleri (Roodsari ve Conochie. 2005)	25
Şekil 7.1 Peletleme diski.	28
Şekil 7.2 Redüksiyon için kullanılan yatay tüp fırın.....	28
Şekil 7.3 SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – CaO üçlü faz diyagramında curuf kompozisyon bileşenleri.....	29
Şekil 8.1 1,07 CaO/SiO ₂ oranına sahip 5 no.lu numunenin 1350 ve 1400°C’deki redüksiyon ürünleri.....	32
Şekil 8.2 Stokiyometrik oranın iki katı C içeren katkı malzemesi ilave edilmemiş 6 numunesinin 1350 ve 1400°C’de 15 dk. redüksiyonu sonucunda elde edilen ürünler.....	33
Şekil 8.3 1400°C’de 1,07 CaO/SiO ₂ oranına sahip 5 numunesinin a)15 ve b) 20 dk. redüksiyon ürünleri.....	34
Şekil 8.4 1400°C’de 15 dakikalık redüksiyon sonucunda ürünlerin görünüşü (a ve b) 3 no.lu numune (B=0,70) ve (c) 4 no.lu numune (B=0,92).....	35
Şekil 8.5 Kobe Steel firmasından elde edilen demir tanesinin (a) görünümü ve (b) mikroyapısı (Kobe Steel, 2005) ile 0,70 baziklik oranına sahip 3 no.lu peletin 1400°C’de 15 dakika redüksiyonu sonrasında elde edilen demir tanesinin (c) görünümü ve (d) mikroyapısının karşılaştırılması.	37

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1 Demir tanesi kimyasal kompozisyonu (Negami, 2001).....	22
Çizelge 6.1 Kobayashi vd.nin kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kullandıkları hammadde analizleri (Kobayashi vd., 2001).....	23
Çizelge 6.2 Roodsari ve Conochie'nin kullandıkları cevher analizi (% ağı.) (Roodsari ve Conochie. 2005).....	24
Çizelge 6.3 Kömür kompozisyonu (Kurutulmuş % ağı.) (Roodsari ve Conochie. 2005)....	24
Çizelge 6.4 Kömürdeki kül analizi (% ağı.) (Roodsari ve Conochie. 2005).....	24
Çizelge 7.1 Deneylerde kullanılan Divriği manyetit konsantresinin kimyasal analizi (% ağı.)	27
Çizelge 7.2 Deneylerde kullanılan kok kömürünün analizi (% ağı.)	27
Çizelge 7.3 Deneylerde kullanılan kok kömürü külünün kimyasal analizi (% ağı.).....	27
Çizelge 7.4 Numune numaralarına göre curufun (CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃) ve (CaO/SiO ₂) baziklik oranları.....	30
Çizelge 8.1 1, 3 ve 5 no.lu numunelerin optik emisyon spektrometre analizleri.....	36

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin seçiminde ve hazırlanmasında değerli bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr. Muhlis N. SARIDEDE'ye teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında benden yardımlarını ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Ahmet EKERİM'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel kısmında fikirleriyle bana yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Arş.Gör.Met.Y.Müh Mustafa BOYRAZLI, Arş.Gör.Met.Y.Müh Y. EMRE BENKLİ ve sevgili arkadaşım Mad. Müh. Suat CENGİÇ'e ayrıca teşekkür ederim.

Analizler esnasında her zaman yardımcı olan Sayın Kim.Tek. Şevki ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca beni destekleyen sevgili aileme de sonsuz teşekkürler sunarım.

Mayıs 2005

Met. Müh. Burak BİROL

ÖZET

Son yıllarda klasik pişirilerek sertleştirilen peletlerin yerine, soğukta sertleşebilen peletler ve redükleyici madde ilaveli kompozit peletler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu peletlerin kullanımına uygun pik demir üretim teknolojileri de pilot tesis boyutundan sanayi boyutuna doğru bir gelişim göstermektedir. Bu yeni hammadde ve yeni üretim teknikleri, hem demir çelik üretiminde yüksek fırının yerini alabilecek yeni teknolojiler ortaya koymakta, hem de düşük kaliteli hammaddelerin kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bunun yanında düşük işletim maliyeti, yüksek üretim hızı ve yüksek verimlilik gibi avantajlara da sahiptir.

Katı redükleyici ve katkı malzemeleri ilave edilerek üretilen kompozit peletler, yüksek sıcaklıklarda (1350-1400°C) ve kısa sürelerde (10-20 dk.) redükleyici ergitme prosesiyle pik demire yakın bileşimde bir ürün verecek şekilde kullanılabilir.

Bu çalışmada, Divriği manyetit esaslı demir cevheri konsantresi, redükleyici madde (kok kömürü) ve katkı malzemesi ilavesiyle kompozit pelet halinde üretilmiş ve bu kompozit peletler, farklı sıcaklık ve sürelerde, değişik cins ve miktarlarda katkı malzemeleri ilavesiyle redükleyici ergitme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan deneylerle pik demirle benzer kompozisyona sahip demir tanesi elde edilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçlarına göre, sıcaklık, uygun demir tanesi eldesine ve kalitesine olumlu katkıda bulunmaktadır. Baziklik oranı ise belirli bir optimum değerde olmalıdır. Redükleyici ergitme prosesinde 1400°C sıcaklık, 15 dk. süre ve 0,70 (MgO+CaO)/(Al₂O₃+SiO₂) baziklik oranı en uygun proses şartları olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit pelet, demir tanesi, demir oksit, redüksiyon, baziklik oranı.

ABSTRACT

Recently the cold bonded pellets and reducer containing composite pellets have been developed instead of traditionally hardened pellets by sintering. The ironmaking technologies applicable to these kind of pellets continue to improve from pilot plant scale to the commercial scale. These new raw material and production technologies are capable of taking the place of blast furnace technology and using low grade raw materials. Furthermore, they have advantages like low operation costs, high production rates and high productivity

The composite pellets produced by mixing solid reducer and some additives, can be used for pig iron like products at high temperatures (1350-1400°C) and in a short time (10-20 dk.) by reducing melting process.

In this study, composite pellets are produced by mixing Divriği magnetite iron ore concentrate, reducer (coke) and additives. These composite pellets are reduced and melt in various temperature and periods with different kinds and amounts of additives. As the result of experiments the iron nuggets with the similar composition of pig iron, has been tried to be produced. According to the experiment results, temperature effects the proper iron nugget production and its quality. Basicity of the slag should be an optimum value. In the process of reducing melting, 1400°C as temperature, 15 min. as reducing time and 0,70 as $(\text{MgO}+\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ basicity have been determined as the most appropriate process conditions.

Keywords: Composite pellet, iron nugget, iron oxide, reduction, basicity

1. GİRİŞ

Yüksek fırın teknolojisi, bugüne kadar en önemli demir üretim teknolojisi olmakla birlikte önümüzdeki yıllarda da öyle kalacaktır. İyi hazırlanmış hammaddeler ile yüksek fırın, karşı akımlı katı şarj-gaz prensibi, içeride redüksiyon gazının oluşumu ve ergime için iyi bir temas oluşması özellikleri ile verimli ve etkili bir prosestir. Ancak endüstrideki mühendis ve araştırmacılar sürekli yüksek fırın prosesi yerine zamanı daha iyi kullanan farklı bir proses arayışı içerisine girmişlerdir. Hammadde kısıtlılığı, kurulum ve işletim maliyeti ile çevre koruması için çeşitli demir çelik üretim teknolojileri geliştirilmiştir. Bunlar şöyle sıralanabilir;

- Düşük kaliteli hammaddeler için şaft fırınları
- Bir tesisin demir üretim kapasitesini artırmak ve/veya koklaşmış kömür azlığı için DRI üretimi ve döner fırınlar,
- Cevher hazırlama basamağını atlamak için ergitme redüksiyonu,
- Koklaşmış kömürün azlığı ve koklaştırma prosesinden kaçınmak için COREX prosesi geliştirilmiştir. (Lu ve Huang, 2001)

Ayrıca, geleneksel demir üretim tesislerinin eskimesi, atık oksitlerin geri dönüştürülme gerekliliği ve CO₂ emisyon miktarı gelecekteki demir-çelik üretim tesislerinin geliştirilmesinde önemli faktörlerdir. Bu yüzden klasik yüksek sıcaklıkta hazırlama işlemlerinden (koklaştırma, sinterleme) uzaklaşmak için alternatif yollar aranmaktadır. Bu yollardan bir tanesi karbon içeren demir oksit topraklarının kullanılmasıdır (kompozit pelet). Bu soğuk bağlı topraklar bir çok ülkede denenmiş olmasına rağmen yüksek fırının düşük dayanımlı şarj maddelerine karşı toleransı çok düşüktür. Bu yüzden soğuk bağlı peletlerin, şaft fırınları için uygun olmadığı görülmüştür. (Lu ve Huang, 2001; Negami, 2001)

Döner hazneli fırında gaz ve katılar arasındaki konveksiyon mekanizmalı ısı ve kütle transferi yüksek fırın ile karşılaştırıldığında çok daha az öneme sahiptir. Döner hazneli fırın, mukavemeti düşük toprakların prosese alınması için şaft fırınlarından daha iyi bir reaktördür.

BF-BOF sistemi birinci jenerasyon ve MIDREX gibi doğalgaz kullanan DR prosesi ikinci

jenerasyon iken, yeni geliştirilen ve kompozit pelet kullanılan ITmk3 (Ironmaking Technology Mark Three) prosesi yeni bir teknoloji olarak yerini almıştır. ITmk3, bir döner hazneli fırın içerisinde kısmen düşük sıcaklıklarda direkt ince cevher ve kömürden yüksek derecede saflıkta demir üretebilmektedir. R&D çalışması 1996 yılında başlamış ve temel çalışmalar üniversiteler ile araştırma enstitülerinin ortak çalışmalarıyla sürdürülmüştür. (Tanaka vd., 2004)

Bu çalışmada, manyetit esaslı demir cevheri konsantresi, redükleyici madde (kok kömürü) ve katkı malzemesi ilavesiyle kompozit pelet halinde üretilmiş ve bu kompozit peletler, farklı sıcaklık ve sürelerde, değişik cins ve miktarlarda katkı malzemeleri ilavesiyle redükleyici ergitme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan deneylerle pik demirle benzer kompozisyona sahip demir tanesi elde edilmeye çalışılmıştır.

2. DEMİROKSİTLERİN REDÜKSİYONUNUN TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ

Demir, maden yataklarında yüksek konsantreli oksitler olarak bulunmaktadır. Demir üretiminde endüstriyel olarak en çok kullanılan mineraller hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve limonittir (FeOOH). Siderit (FeCO_3) ise çok az kullanılmaktadır. Diğer minerallerin ise demir üretimi için bir önemi bulunmamaktadır.

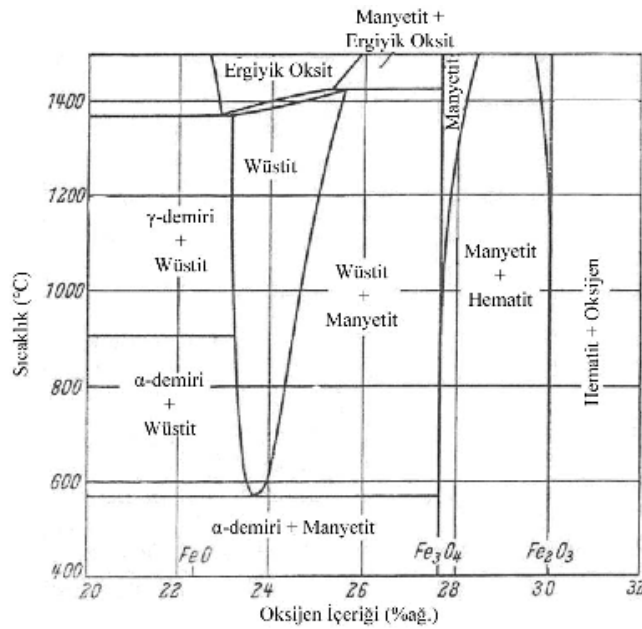
Bu demir oksit mineralleri, oksijene afinitesi daha yüksek olan (örneğin C veya H_2) bir madde tarafından 900°C 'nin üzerinde redüksiyona tabi tutularak demir üretimi gerçekleştirilmektedir. (Habashi, 1997)

2.1. Demiroksitlerin Redüksiyon Termodinamiği

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

2.1.1. Demir-Oksijen Sistemi

Demir-oksijen sisteminde 400 ile 1400°C arasında oluşan termodinamiksel olarak kararlı katı fazlar Şekil 2.1'de verilmektedir.



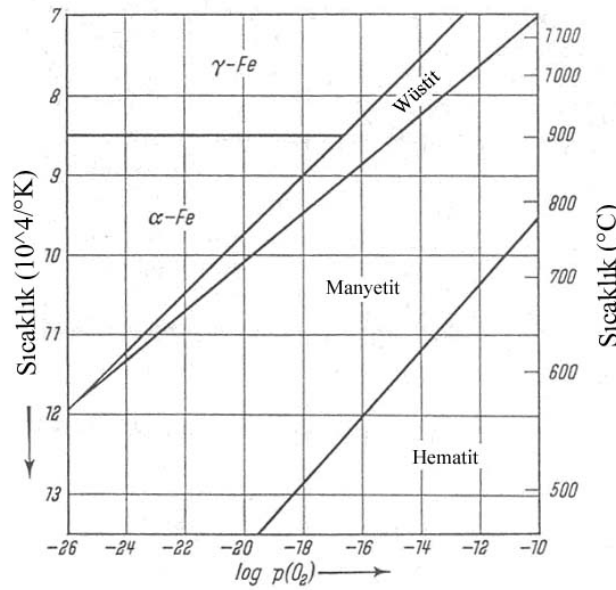
Şekil 2.1 Demir-oksijen sistemi (Bogdandy ve Engel, 1977)

Şekilde α ve γ -demirindeki oksijen çözünürlüğü çok düşük olduğu ($< \text{ağırlıkça } \%0,01 \text{ O}_2$) için yok sayılmıştır. Katı demir modifikasyonlarının geçiş sıcaklıklarında oksijen içeriğinin hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Ergiyik demirin oksijen çözme kapasitesi çok daha yüksektir.

Demir, oksijen ile üç kararlı katı bileşik oluşturmaktadır. Bunlar, Fe_{1-y}O (Genellikle FeO olarak kabul edilen vüstit), Fe_3O_4 (manyetit) ve Fe_2O_3 (hematit)'tür. Demir oksitlerin redüksiyonu ancak 900°C 'nin üzerinde uygun hızlarda oluşabilmektedir. Bu sıcaklığın altında ise ancak orijinal parça veya partikül şekline sahip, koyu ve gözenekli bir yapı elde edilir ve redüksiyon genellikle tamamlanmamış durumdadır. (Habashi, 1997) Fe_2O_3 'ün Fe 'ye redüksiyonu esas olarak şu sırayı izler;



Şekil 2.2'de demir, vüstit, manyetit ve hematitin O_2 kısmi basıncı ve sıcaklık değişimine göre termodinamik kararlılık bölgeleri görülmektedir.



Şekil 2.2 Demir, vüstit, manyetit ve hematitin termodinamik kararlılık bölgeleri (Bogdandy ve Engel, 1977)

Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi oksitlerin kararlılığı ve bir üst okside geçişi oksijen kısmi basıncının artışı ile artmakta, sıcaklık ile azalmaktadır. Sıcaklığın 570°C 'nin altında FeO kararlı durumda olmadığı için FeO , bu sıcaklığın altında $\alpha\text{-Fe}$ ve Fe_3O_4 'e parçalanmaktadır.

2.1.2. Demir-Oksijen-Karbon Sistemi

Kömür, redüksiyon prosesinde indirgeyici gaz olan CO üretimi için kullanılmaktadır. Demir oksitlerin karbonla redüksiyonuna direkt redüksiyon, CO ile olan redüksiyonuna da indirekt redüksiyon adı verilir. İndirekt redüksiyon, yüksek fırındaki demir üretimi için temel redüksiyon şeklidir ve reaksiyonlar denge sabitleriyle şöyle verilmektedir:



$$\Delta G = -RT \ln Kp \quad (2.3)$$

$$\ln Kp = \ln \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^3 \cdot a_{\text{CO}}} = \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (2.4)$$



$$\ln Kp = \ln \frac{a_{\text{FeO}}^3 \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{CO}}} = \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (2.6)$$

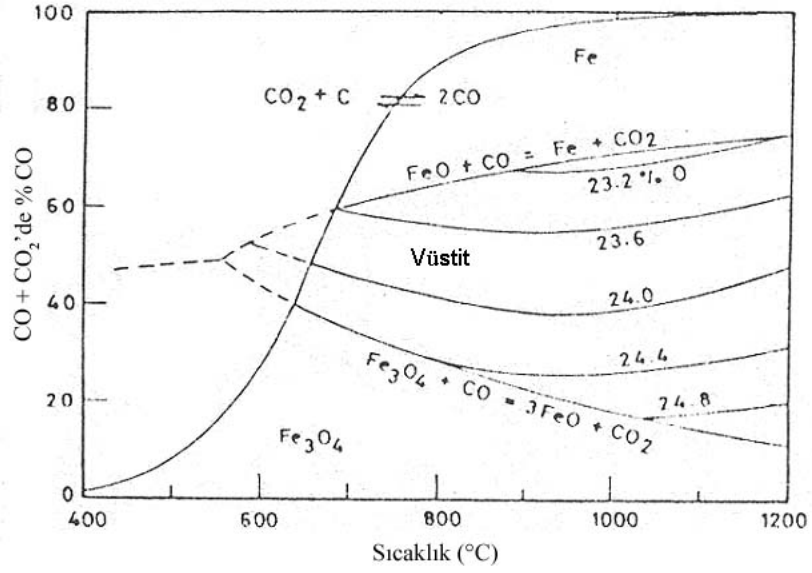


$$\ln Kp = \ln \frac{a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{CO}}} = \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (2.8)$$

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



$$\ln Kp = \ln \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{CO}_2}} = \ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad (2.10)$$



Şekil 2.3 Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı ve CO-CO₂ dengesinin vüstitin oksitlenmesine olan etkisi (Rosenqvist, 1983)

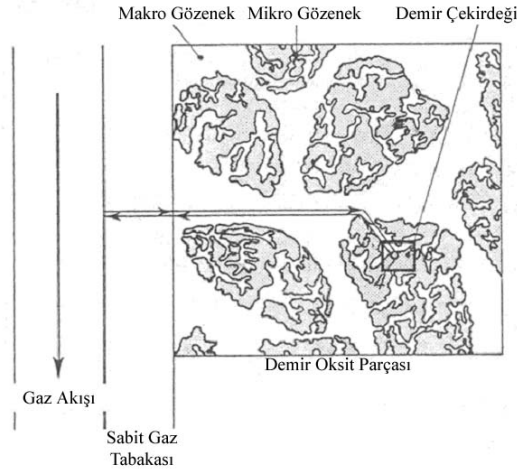
Şekil 2.3'te farklı sıcaklık ve CO-CO₂ karışımının etkisi altında demir ve demir oksit fazlarının denge bölgeleri görülmektedir. Burada CO kararlılık eğrisi altında sıcaklık ve gaz karışımı içerisindeki CO miktarı arttıkça demir oksitteki oksijen miktarı azalmakta ve metalik demire ulaşılmaktadır. Burada (2.2) numaralı reaksiyonun ekzotermik olması ve denge sabiti hesabından CO miktarının çok düşük olması nedeniyle ihmal edilmektedir.

2.2. Demir Oksitlerin Redüksiyon Kinetiği

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



Bu reaksiyon, bazı ikincil reaksiyonların birleşmesinden oluşmaktadır. Şekil 2.4'te gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.4 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması (Bogdandy ve Engel, 1977)

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

- i) Tepkimeye giren gazları toplam gaz fazından ayrılarak parçacık yüzeyine transferi.
 - ii) Tepkimeye giren gazların ürün tabakası boyunca reaksiyon ara yüzeyine difüzyonu.
 - iii) Tepkimeye giren gazların ara yüzey boyunca emilmesi
 - iv) Ara yüzeyde oluşan reaksiyon
 - v) Gaz ürünlerinin ara yüzeyden atılması
 - vi) Demir ve oksijen iyonlarının transferi, katı fazda dönüşüm ve reaksiyon ürünlerinin oluşması ve büyümesi
 - vii) Gaz ürünlerinin ürün katmanı boyunca parçacık yüzeyine moleküler difüzyonu
 - viii) Gaz ürünlerinin parçacık yüzeyinden gaz tabakası boyunca gaz fazı olarak transferi.
- (Erdemir T.A.Ş., 1991; Bogdandy ve Engel, 1977)

Yüksek fırın içerisinde oluşan reaksiyonlar, heterojen reaksiyonlardır ve farklı fazlar arasındadır. Heterojen reaksiyonlarda genellikle iki çeşit değişken reaksiyon hızını etkiler. Bunlardan biri kimyasal değişken, diğeri fiziksel değişkendir. Herhangi bir fizikokimyasal işlemde, reaksiyona giren maddelerin ve ürünlerin basıncı, sıcaklığı ve konsantrasyonu kimyasal bölüm ile ilgilidir. Fiziksel bölüm ise katıların gözenekli yapı, yüzey alanları, akış

karakteri ve moleküllerin difüzyon özellikleri ve ile ilgilidir. Reaksiyon hızı reaksiyon kademelerinin birbirlerine göre direncine bağlıdır. Kimyasal direnç artan sıcaklıkla birlikte azalır, ancak fiziksel dirençte kimyasal dirençteki kadar değişiklik olmaz.

Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda, yüksek hızda kimyasal reaksiyonlar oluşabilir. Yüksek sıcaklıklar geçiş sınırlamalarını azaltır veya ortadan kaldırırlar. Yüksek fırında en önemli heterojen reaksiyonlar demir cevheri parçalarının CO ile indirgenmesi ve C'un O₂ ile reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyonlar birinci derece reaksiyonlardır ve reaksiyona giren ve ürün gazlarla ilgilidir. Yoğun bir küre şeklindeki hematitten başlarsak, ilk önce CO ile reaksiyona girmesi sonucu vüstit tabakasıyla temas eden metalik demir tabakası oluşur, içerisinde hematiti çevreleyen manyetit tabakası oluşacaktır. (Erdemir T.A.Ş., 1991)

Araştırmacılar genellikle reaksiyon hızı etkileyen basamakları üç ana başlık altında toplayarak demir oksitlerin redüksiyon kinetiğini şu şekilde incelemişlerdir;

- Redükleyici ve ürün gazların parçacık etrafındaki sınır tabakasından difüzyonu

$$(1-R_x)/\theta = C_1/d_p^2 \quad (2.12)$$

R_x: Bir oksit küresinin redüksiyon oranı

θ: Redüksiyon zamanı

C₁: Redükleyici gazın fiziksel özelliklerine, konsantrasyonuna ve oksit parçacığına bağlı kütle transfer hızına bağlı bir fonksiyon

d_p: Partikül çapı

- Bu gazların (ve muhtemelen katyon ve anyonların) parçacığın her yanına difüzyonu

$$\ln (1-R_x)/\theta = s_{bt} - 4D_v\pi^2/d_p^2 \quad (2.13)$$

- Redükleyici gaz ve oksijen atomları arasında (ya bir kısmi reaksiyon ara yüzeyinde veya bütün parçacıkta) kimyasal reaksiyon

$$[1 - (1 - R_x)^{1/3}]/\theta = C_3/d_p \quad (2.14)$$

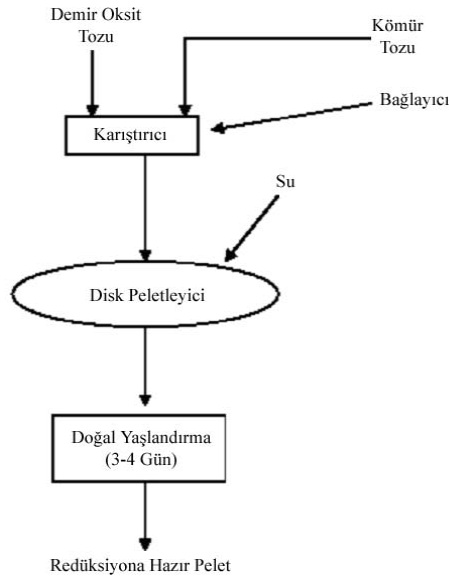
C₃: Reaksiyon yüzeyi ilerleme hızı şeklinde belirtilmektedir. (Themelis ve Gauvin, 1963)

3. KOMPOZİT PELETLERİN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Kompozit pelet terimi genellikle ince demir oksit ve karbonlu madde (kömür, kok, odun kömürü) içeren peletler için kullanılır. Bunlar, taşınması için yeterli mukavemet oda sıcaklığı veya civarında kazandırılmış peletlerdir. Aynı zamanda bu peletler yüksek sıcaklıkta ve redüksiyon sırasında oluşacak gerilimlere karşı dayanabilecek mukavemete de sahip olmalıdır.

Kompozit peletlerin kullanımı, oksit ve karbonun iyi karışmasına bağlı olarak yüksek reaksiyon hızına sahip olması, koklaşmamış kömür ve odun kömürü gibi tozların kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. Bu şarj maddeleri yüksek fırın dışında alternatif demir üretim teknolojileri sunmaktadır. (Ghosh vd., 1999)

Kompozit peletlerin kullanılabilmesi için iki temel özelliğe dikkat etmek gerekmektedir. Bunlardan ilki pelete olan ısı transferine bağlıdır. İkincisi de karbonlu peletlerin pişirilememesinden dolayı ya redüksiyon prosesi esnasında peletlerin üzerine hiçbir yükün binmemesinin sağlanması ya da soğuk bağli olarak kullanılmasıdır. Soğuk bağli kompozit pelet üretiminin ana prensibi hammaddelerin soğukta sertleşen bir bağlayıcıyla karıştırılarak peletlenmesidir. Şekil 3.1’de kompozit pelet üretim akım şeması görülmektedir. (Mourao ve Takano, 2003)



Şekil 3.1 Kompozit Pelet Üretim Akım Şeması (Agrawal ve Chauhan, 2006)

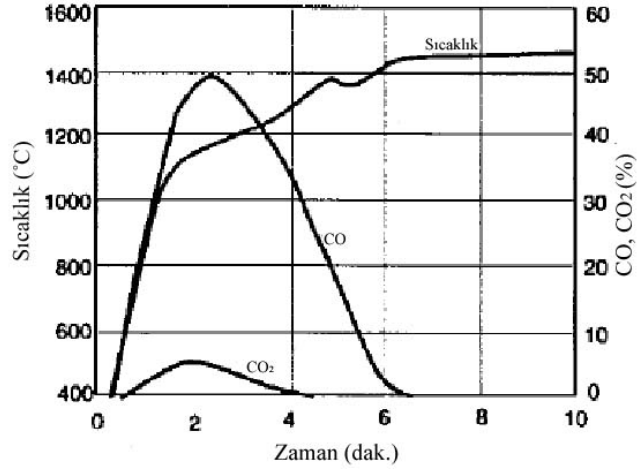
Döner hazneli fırınlarda yüksekliği çok az pelet katmanları kullanıldığı için peletin üzerine minimum yük binmektedir. Bu yüzden peletlerin soğuk bağlı olmalarına gerek yoktur. Ancak ticari boyuttaki bir üretim tesisinde taşıma gibi işlemlerde nispeten düşük bir basma mukavemeti gerektirmektedir. İstenen bu mukavemetin de yaklaşık olarak 30 kg/pelet olduğu belirlenmiştir. (Mourao ve Takano, 2003; Agrawal vd., 2000)

Ticari olarak bir çok soğuk bağlı aglomerasyon yöntemi bulunmaktadır (PTC, COBO, Grangcold; NCP gibi). Önceden MTU olarak anılan Pelet Technology Corporation (PTC) soğuk bağlı aglomerasyon prosesinde, oksit atıklar; kireç, karbon ve silika ile peletlendikten sonra buhar atmosferinde sertleştirilirler. NCP soğuk bağlı pelet prosesi ise bağlayıcı olarak çimento, hammadde olarak ise entegre demir çelik tesisi tozları ile çamurlarını kullanmaktadır. Grangcold prosesinde ise demir cevheri konsantresi ve bağlayıcı olarak da %10 portland çimentosu veya curufla karıştırılıp peletlenir. (Mourao ve Takano, 2003; Eisele ve Kawatra, 2003)

4. KOMPOZİT PELETLERİN REDÜKSİYON TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ

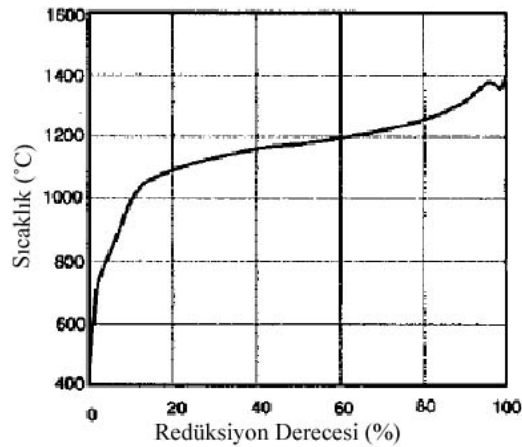
4.1. Kompozit Peletlerin Redüksiyon Termodinamiği

Kobayashi vd. (2001), yaptıkları kompozit pelet redüksiyon çalışmalarına göre redüksiyon ve ergime mekanizması, gaz kompozisyonuna ve pelet sıcaklığına bağlı olarak 1450°C'lik sabit fırın sıcaklığında incelemişlerdir. Şekil 4.1'de süre ile pelet sıcaklığının ve fırındaki CO, CO₂ yüzdelерinin değişimi görülmektedir.



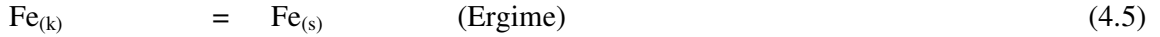
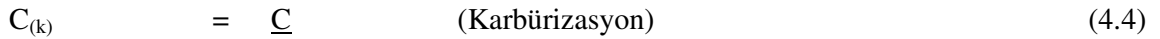
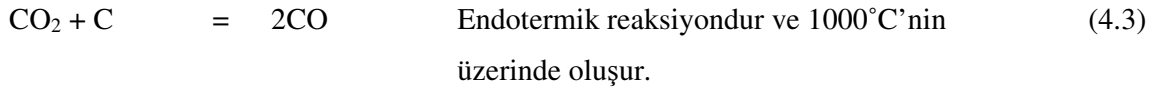
Şekil 4.1 Süre ile pelet sıcaklığının ve fırındaki CO,CO₂ miktarlarının değişimi (Kobayashi vd., 2001)

Şekil 4.1'de pelet sıcaklığının 1100°C'ye kadar hızlı bir şekilde arttığı ve sonra yavaşladığı görülmektedir. 1370°C'de ise sıcaklık bir düşüş göstermiş ve yine yükselmeye devam etmiştir. Bu nokta gaz evriminin tamamlandığı noktadır ve sonrasında pelet ergimekte.



Şekil 4.2 Sıcaklıkla redüksiyon derecesinin değişimi (Kobayashi vd., 2001)

Şekil 4.2’de Kobayashi vd. (2001), redüksiyon derecesi ve pelet sıcaklığı değişimini göstermişlerdir. Redüksiyon derecesini fırın gazındaki CO ve CO₂ içeriklerindeki oksijen balansından hesaplanmışlardır. Sıcaklık hızlı bir şekilde 1100°C’ye çıkmış ve yüksek redüksiyon derecesine kadar düşük bir eğimle arttığı, % 95’lik redüksiyon derecesinden sonra ise bazı endotermik reaksiyonların olduğunu kanıtlayan bir düşüş olduğu belirtilmektedir. Reaksiyon olarak karbürizasyon ve ergime de hesaba katılabilir. Analizlerden şu reaksiyon basamaklarının olduğu anlaşılmaktadır:

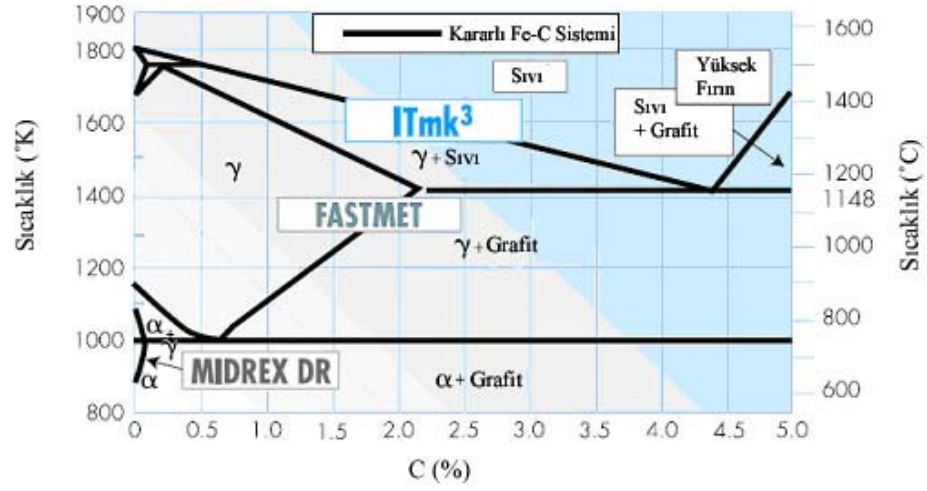


Eğer reaksiyon ısısı fırının ısıtılma hızıyla dengeli halde olursa pelet sıcaklığı sabit tutulabilir. Isı transfer hızı kimyasal reaksiyondan hızlıdır ve pelet sıcaklığı hızlı bir şekilde artarak ergimiş gang ile reaksiyona girmemiş demir oksit içeriğiyle ergimenin başlamasına neden olmaktadır.



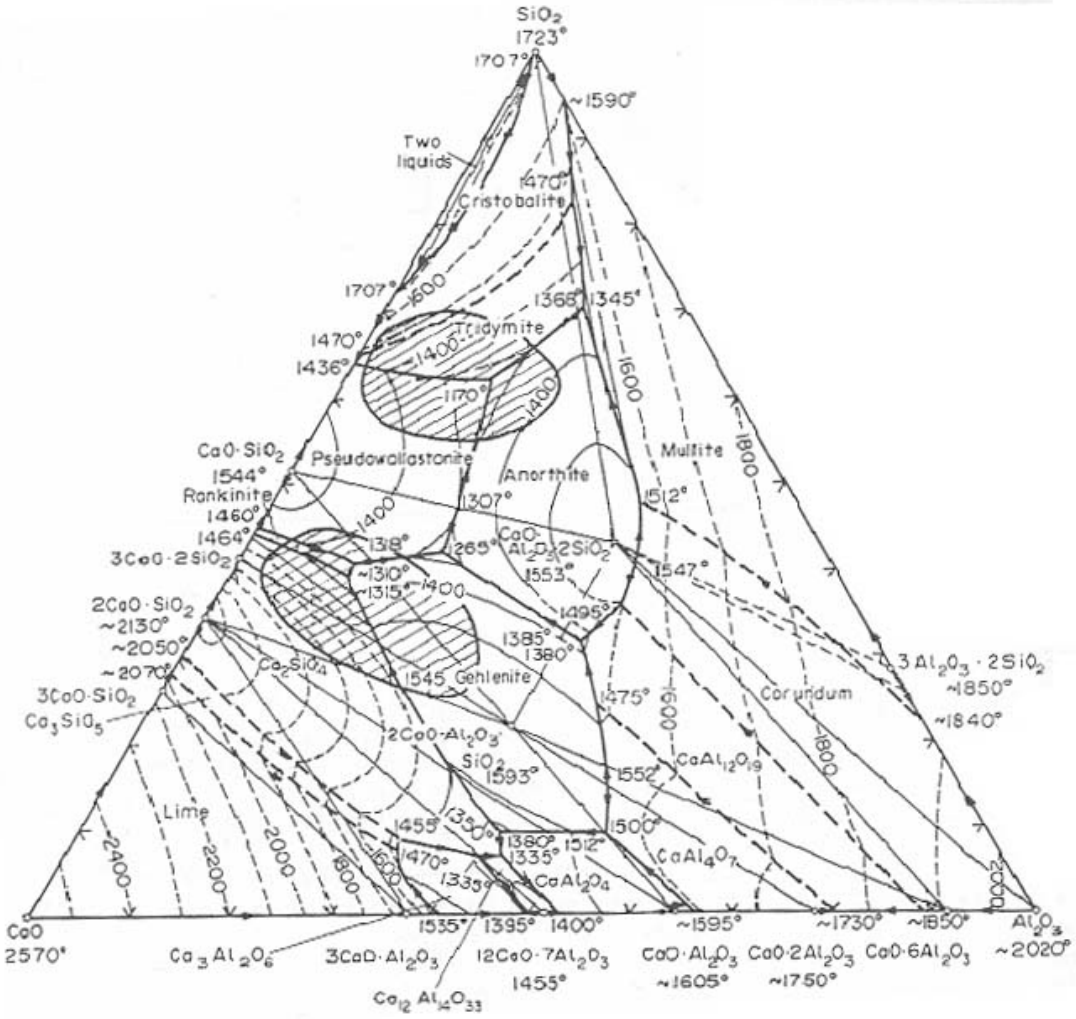
Sıvı FeO çok aktif ve refraktere kolaylıkla zarar verebildiği için refrakteri FeO erozyonundan korumak için “redüksiyon sonrası ergitme” mantığı ön plana çıkmıştır.

Çalışmalar sonucu karbon kompozit demir cevher peletlerinin 1350°C gibi kısmen düşük bir sıcaklıkta ergiyip curuftan ayrılabilirdiği bulunmuştur. Demiroksitlerin redüksiyonunu kullanan proseslerden bazılarının (Yüksek fırın, Fastmet, Midrex ve ITmk3) çalışma alanları ile Şekil 4.3’teki Fe-C denge diyagramında gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar (Negami, 2001)

Şekil 4.3'ten de görüldüğü üzere, kompozit pelet kullanan ITmk3 prosesinin çalışma alanı katı-sıvı geçiş fazında bulunmakta ve ürün karbon içeriği %1,5 ile 3,5 arasında geniş bir aralıkta incelenebilmektedir. Şekil 4.4'te ise $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ üçlü faz diyagramı görülmektedir.

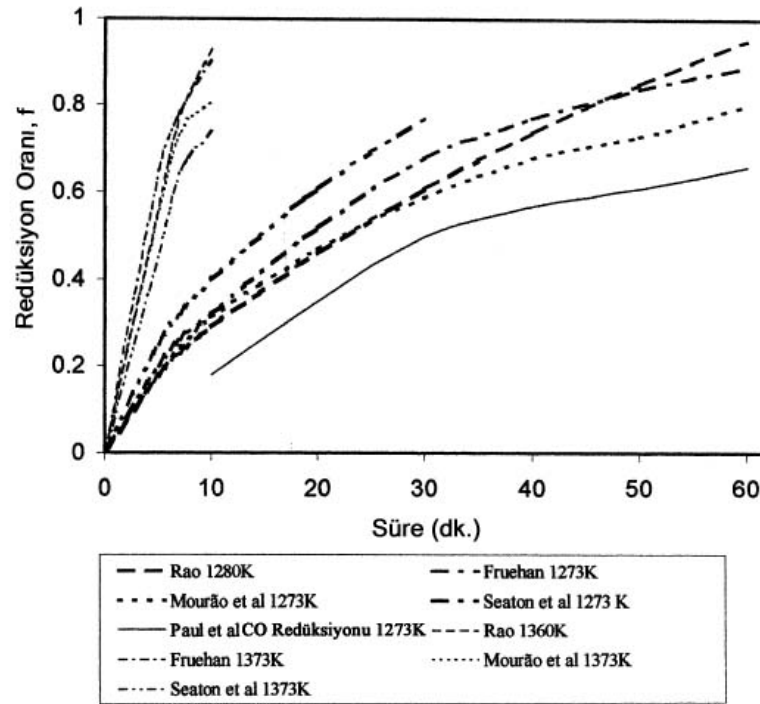


Şekil 4.4 CaO-SiO₂-Al₂O₃ üçlü faz diyagramı (Habashi, 1997)

Kobayashi vd.nin (2001) yaptıkları çalışmalara göre curuf kompozisyonunun mullit alanında ve klasik demir ve çelik üretim curuflarından çok uzakta olduğu görülmüştür. Curuf o kadar yüksek bir ergime noktasına sahiptir ki metal ile curufun ergitme ile ayrılması zordur. Son curuf kompozisyonuna ulaşmak için gereken yol elenmiş ince ürünün kimyasal kompozisyonundan geçmektedir. Aynı zamanda, faz diyagramının incelenmesi sonucunda curuf kompozisyonunun kontrolüyle ergime noktasının değiştirilebileceği görülmüştür. (Örneğin CaO gibi üçüncü bir element eklemek gibi). Bu fikir kullanılarak, numuneler curuftan ayrılmış demir tanelerinin elde edileceği şekilde prosese sokulmuştur.

4.2. Kompozit Peletlerin Redüksiyon Kinetiği

Hematitin demire redüklenmesinin 900°C ve 1200°C sıcaklık aralığındaki kinetiği bir çok araştırmacı tarafından ele alınmıştır. Reaksiyon hızını etkileyen başlıca parametreler sıcaklık, reaksiyona giren maddelerin partikül boyutları ile redükleyici maddenin tipi ve miktarıdır. Genellikle kontrol basamağının karbon gazlaşma reaksiyonu (Boudouard Reaksiyonu) olduğu kabul edilmektedir. Ancak bazı araştırmacılar yüksek endotermik davranışa sahip olan reaksiyon için ısı transferinin de tüm hızın bulunmasında önemli bir rol oynadığını söylemektedirler. Şekil 4.5'te 900°C ile 1100°C arasındaki redüksiyon oranının zaman fonksiyonuna göre değişimi ve karbon monoksit ile demir redüksiyonunun sonuçları gösterilmiştir. (Mourao ve Takano, 2003)



Şekil 4.5 Daha önce yapılmış çalışmalara göre redüksiyon oranının zaman fonksiyonuna göre değişimi ve karbon monoksit ile demir redüksiyonunun karşılaştırılması (Mourao ve Takano, 2003).

Şekil 4.5'ten de görüldüğü üzere 1000°C'de karbon içeren peletin redüksiyon hızı hematit peletin CO ile olan redüksiyonunun hızından daha yüksektir. CO redüksiyonunun aktivasyon enerjisi 70 ile 127 kJ/mol arasında değişirken, kompozit peletlerin redüksiyon aktivasyon enerjisinin ise 260 kJ/mol olduğu önceki çalışmalarda verilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki sıcaklık arttıkça, karbon içeren peletlerin reaksiyon hızının artışı, CO redüksiyonunun hız artışından fazla olacaktır.

Daha önceki kompozit pelet redüksiyonu çalışmalarında elde edilen en uygun kinetik eşitlik; f , reaksiyon oranı; t , reaksiyon süresi ve k ise kinetik sabit olmak üzere 4.7 eşitliğidir.

$$\ln(1-f) = -kt \quad (4.7)$$

Demir oksidin CO ile redüksiyonu ve Arrhenius kuralına göre sıcaklığın ve reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak (4.8) eşitliği elde edilir;

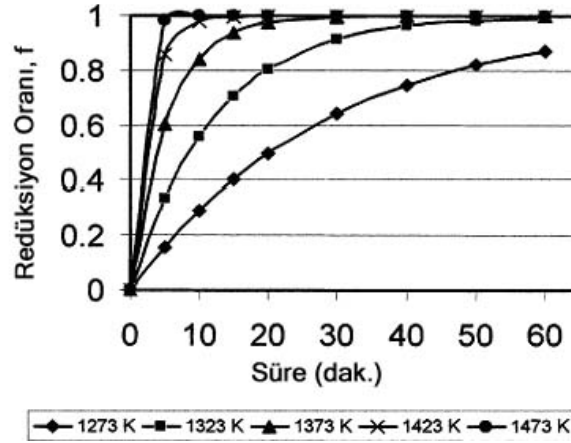
$$f = 1 - \exp[-3.53 \cdot 10^8 \cdot t \cdot \exp(-29338,4/T)] \quad (4.8)$$

f : reaksiyon oranı

t : reaksiyon süresi (dk.)

T : reaksiyon sıcaklığı (K)

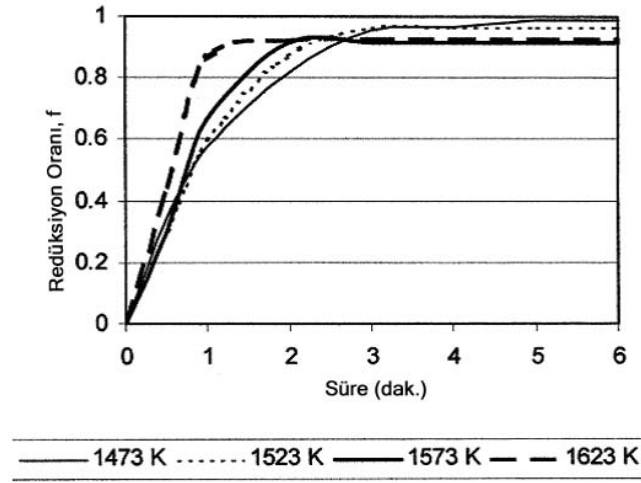
4.7 eşitliğinin reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu Şekil 4.6'da görülmektedir. (Mourao ve Takano, 2003)



Şekil 4.6 (4.7) eşitliğinin redüksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu (Mourao ve Takano, 2003)

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

Yüksek sıcaklıklarda redükleyici maddenin tipi, miktarı ve boyutu düşük sıcaklıklardaki reaksiyonları daha az etkilemektedir. Yani yüksek sıcaklıklardaki Boudouard reaksiyonunun toplam reaksiyon hızındaki etkisi düşük sıcaklıklardaki hızdan daha az etkilidir ve bu yüksek sıcaklıklarda ısı transferi ana hız kontrol basamağıdır. Yüksek sıcaklıklardaki reaksiyon hızı deneysel sonuçları da bunu kanıtlamaktadır. Şekil 4.7, hematit, grafit ve % 6,5 (ağ.) Portland çimentosu içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda redüksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında reaksiyonun çok hızlı olduğu görülmektedir. Şekil 4.7'den hesaplanmış aktivasyon enerjisi, 1200°C'ye kadar olan aktivasyon enerjisinden çok daha düşük olan 46,3 kJ/mol'dür. Bu da prosesin ısı transferi tarafından kontrol edildiğini düşündürmektedir. (Mourao ve Takano, 2003; Mourao ve Santos, 2004)

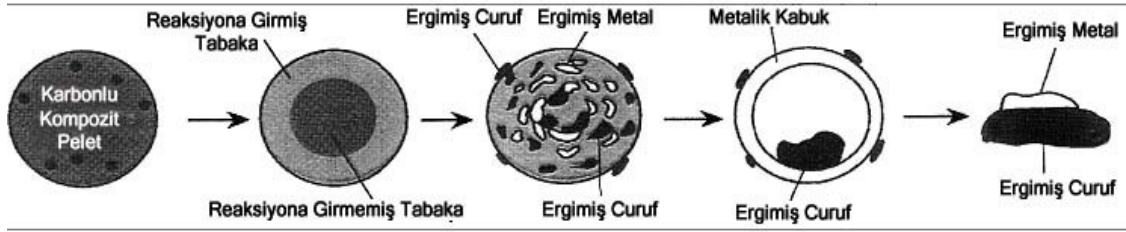


Şekil 4.7 Hematit, grafit ve çimento içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda redüksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu (Mourao ve Takano, 2003)

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

Demir cevheri, kömür ve bağlayıcı olarak bentonit içeren kompozit peletler Matsumura vd. (1998) tarafından çeşitli sürelerde yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokulmuş ve incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre Şekil 4.8'deki gibi pelette değişimler gözlenmiştir. Bu modele

göre demir oksitlerin karbon tarafından endotermik olarak redüklendiği ilk ve hızlı bir periyot vardır bu da peletlerin ısınma hızının kısmen yavaş olmasıyla sonuçlanır. Redüksiyon hemen hemen tamamlandığında ısınma hızı artar ve kömür külleri, cevherin gangi ve bağlayıcıdan oluşan curuf yumuşamaya başlar. Metalik demir de karbon absorblayarak ergir. Sonuç olarak metal ve curuf iki sıvı faz olarak ayrışır.



Şekil 4.8 Kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri (Mourao ve Takano, 2003)

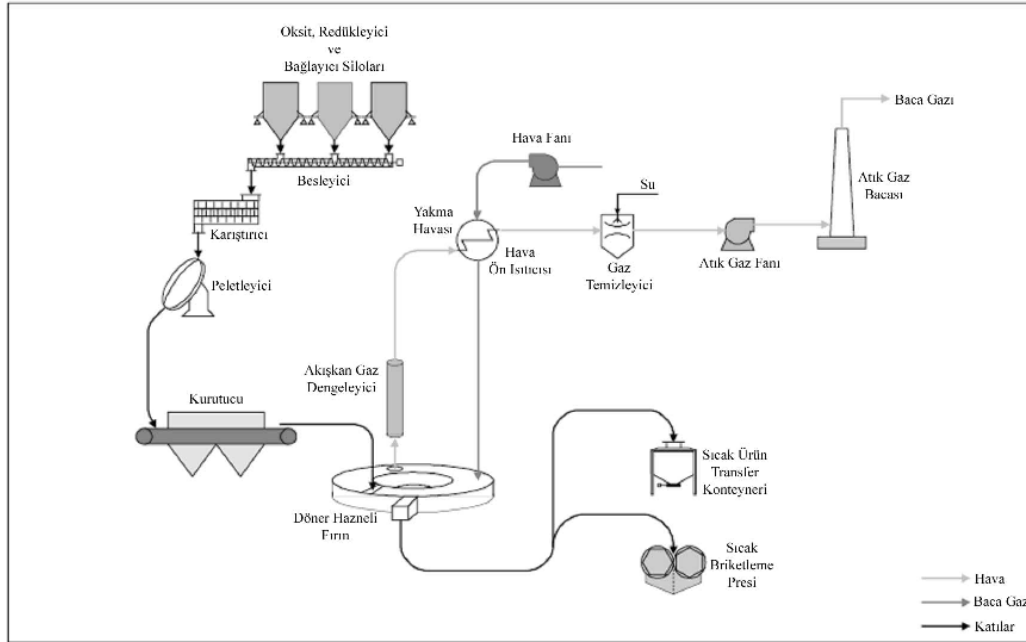
Nagata vd.nin (2001) yaptığı çalışmaya göre kompozit peletin hızlı ısıtılarak yüksek sıcaklıktaki davranışı daha ayrıntılı incelenmiştir. 1320°C’de yaklaşık 16 dakikada %1,06-3,6 (ağ.) karbon içeren demir taneleri üretmişlerdir. Bu araştırmacılara göre demirin ergimesi, metalik demirin toplanması ve curufun proses sonunda ayrılması için yüksek karbonlu demir partiküllerinin oluşması ve kullanılan kömür miktarı ve kömür içeriğinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu fazların yeterli oranda ayrışması için demirin karbon içeriği ve curuf kompozisyonu hayati bir önem taşımaktadır.

5. KOMPOZİT PELET ÜRETİM VE KULLANIM TEKNOLOJİLERİ

5.1. FASTMET/FASTMELT Prosesi

1980’lerde ergitme redüksiyonu gibi yeni prosesler, doğal kaynaklar olarak çok bulunan ince cevher ve kömürü kullanmak için, karbon kompozit demir cevheri kullanarak DRI üreten döner hazneli fırın prosesleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri Kobe Steel Ltd. ve MIDREX tarafından ticari hale getirilen FASTMET prosesidir. (Tanaka vd., 2004)

FASTMET prosesi, ince demir oksit veya demir içeren atık ve pulverize kömürden oluşan kompozit pelet kullanarak sünger demir üreten bir prosestir. Bu proseste, döner hazneli fırın içerisinde çok hızlı ısıtılan peletlerle, 1200-1300°C arasında 900 sn. içerisinde %96-98 metalizasyon derecesine sahip ürün elde edilmektedir.(D.O.E., 2000; Nagata vd., 2001) Şekil 5.1’de FASTMET prosesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 5.1 FASTMET prosesinin akım şeması (D.O.E., 2000)

FASTMELT prosesi, FASTMET ile aynı özelliklere sahip olmasına karşın tek farkı, döner hazneli fırından çıkan ürünün direkt olarak elektrik ark fırını gibi bir ergitici fırına beslenmesidir. (D.O.E., 2000)

5.2. ITmk3 Prosesi

FASTMET®'in geliştirilmesi esnasında işlem sıcaklığının artışıyla metalin gang minerallerinden hızlı bir şekilde ayrıldığı gözlenmiştir. Bu reaksiyonu temel alarak geliştirilen proses ITmk3® prosesidir. (Tanaka vd., 2004)

BF-BOF sistemi birinci jenerasyon ve MIDREX® gibi doğalgaz kullanan DR prosesi ikinci jenerasyon iken, ITmk3® (Ironmaking Technology Mark Three) prosesi yeni bir teknoloji olarak yerini almıştır. ITmk3 Fe-C diyagramında yeni bir yer kaplayan özel bir teknolojidir.

Bu alanda karbon kompozit peletleri 1350°C gibi düşük bir sıcaklıkta redüklenir ve ergirler. Ayrıca sıcak metal curuftan kolaylıkla ayrılmaktadır. ITmk3 reaksiyonu diğer geleneksel demir üretim proseslerinden farklı olarak katı-sıvı geçiş fazında bulunur. Ergime redüksiyondan sonra olduğu için refrakterde FeO hasarı oluşmaz. (Negami, 2001)

ITmk3 geleneksel demir üretim teknolojilerine nazaran şu avantajlara sahiptir:

- Redüksiyon ve curuf ayrımı tek basamakta oluşur,
- Çok yüksek sıcaklıklar gerekmez,
- Refrakterde FeO hasarı oluşmaz,
- Curuf metalden kolay ve temiz bir biçimde ayrılır,
- İnce ve düşük kaliteli cevher kullanılabilir.

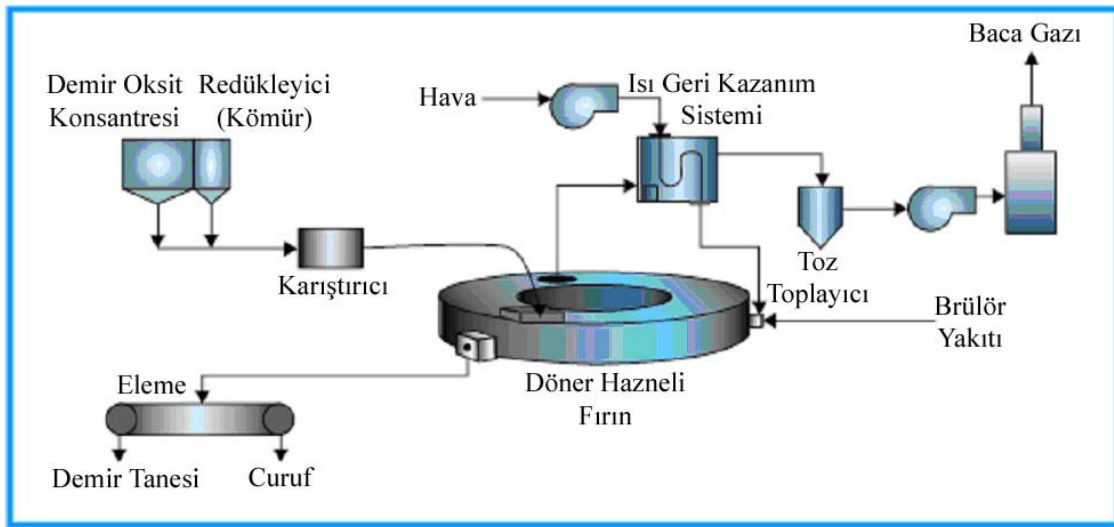
Bu proseste esas amaç, ince cevher ve kömürden direkt olarak tek basamaklı bir prosesle ergimiş demir elde etmektir. Redüksiyon aşamasında pelet içerisinde iki reaksiyon oluşur. Bunlar (4.1) ve (4.2) reaksiyonları olan; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ ve $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ reaksiyonlarıdır.

(4.2) reaksiyonu endotermik olup, 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaktadır. Redüksiyon 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda en aktif olduğundan, gereken reaksiyon ısısı fırının ısıtma hızı ile dengeye gelir. Böylece pelet sıcaklığı sabit tutulmuş olur. Redüksiyon derecesi %95 veya üzerine eriştiğinde demirde bir sıcaklık düşmesi görülür. Bu da karbürizasyon ve ergime oluştuğunun kanıtıdır.

Bu reaksiyon mekanizmasını ve bir FASTMET tipi döner hazneli fırın, hammadde olarak da karbon kompozit demir cevheri peleti kullanarak, ITmk3 prosesi katı olarak pik demire benzeyen demir tanesi üretir. (Negami, 2001)

5.2.1. Proses Özellikleri

ITmk3 prosesinin basit bir proses olması, düşük yatırım maliyeti, düşük işletme maliyeti, çeşitli demir cevheri ve redükleyici seçilebilmesi gibi bir çok avantajı bulunmaktadır. Proses akışı ve ekipman donanımı FASTMET prosesine çok benzemektedir. (Tsuge, 2002) Şekil 5.2’de ITmk3 prosesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 5.2 ITmk3 prosesinin akım şeması (Tsuge, 2002).

Yıllık 500.000 tonluk üretim yapabilecek bir ITmk3 tesisinin yatırım maliyeti 90 ile 100 milyon Amerikan Doları arasında olduğu tahmin edilmektedir. ITmk3 manyetit veya hematit kullanabilir. Pilot tesis denemelerinde demir tanesi bir çok demir oksit kullanılmıştır. Proses, metal ile curufu tek bir basamakta ayırdığında demir cevherini belirgin bir şekilde konsantre eder. Bu da zenginleştirme tesislerinden kalan ince oksitler gibi düşük dereceli demir oksitlerin bile değerlendirilmesini sağlar, ancak demir oksit kalitesi düşüktüğü bir ton demir tanesi için kullanılan enerji miktarı artmaktadır. Oksidin içerisinde bulunan tüm demir metalik demire dönüştürülür. ITmk3 prosesi, karbon kaynağı açısından da esneklik göstermektedir yani kok kömür, odun kömürü ve diğer karbonlu maddeler kullanılabilir. (Negami, 2001)

5.2.2. Ürün Özellikleri

ITmk3 ile üretilen tanelerin bir çok yararlı özellikleri vardır; curufsuz saf ürünler, kontrol

edilebilir karbon içeriği, tekrar oksitlenme olmaması, ince tane ve tozların oluşmaması, kolay taşınması gibi.

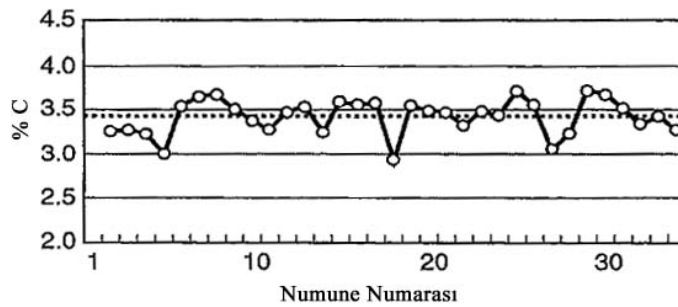
Üründeki silisyum, mangan ve fosfor içeriği hammadde seçimine bağlı olmaktadır. Kükürt seviyesi ise kömür içeriğine göre değişmektedir. Fakat prosesin tane içerisinde kalan kükürt seviyesini kabul edilebilir bir seviyede tutabilme kabiliyeti vardır. Çizelge 5.1’de örnek bir demir tanesinin kimyasal kompozisyonu verilmiştir.

Çizelge 5.1 Demir tanesi kimyasal kompozisyonu (Negami, 2001).

Demir Tanesi Kimyasal Kompozisyonu	Miktarı (% ağı.)
Metalik Fe	96-97
FeO	0
C	2,5-3,5
Si	Hammaddeye göre değişir
Mn	Hammaddeye göre değişir
P	Hammaddeye göre değişir
S	0,05

Çizelgeden de görüldüğü gibi demir oksidin tümü redüklenmiş ve demir tanesinde hiç FeO kalmamıştır. Karbon seviyesi, karbon eklenmesi ve ısıtma rejiminin değiştirilmesiyle en fazla %3,5 C olacak şekilde kontrol edilebilmektedir. (Negami, 2001)

Tsuge vd.nın (2002) Kakogawa’daki Kobe Steel ITmk3 pilot tesisinde yaptıkları çalışmada elde ettikleri demir tanelerinin C içerikleri Şekil 5.3 ‘te görülmektedir.



Şekil 5.3 Kobe Steel ITmk3 pilot tesisinde yapılan çalışmada ürün tanelerinin C içerikleri (Tsuge, 2002).

6. KOMPOZİT PELETTEN DEMİR TANESİ ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMA ÖRNEKLERİ

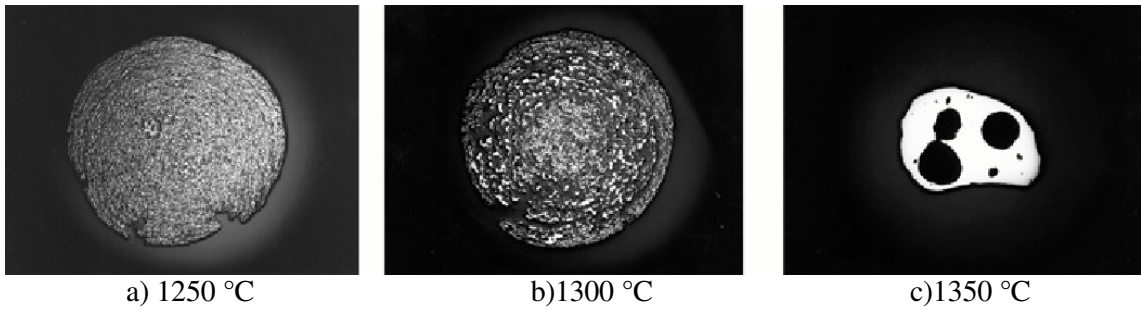
Kobayashi vd.nin (2001) yaptıkları kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında, 2 l/dk.'lık azot akışı altında bir laboratuvar fırını kullanılarak sıcaklık ve süreye bağlı olarak ürün özellikleri incelenmiştir. Kullanılan hammaddelerin analizleri Çizelge 6.1'de verilmektedir.

Çizelge 6.1 Kobayashi vd.nin kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kullandıkları hammadde analizleri (Kobayashi vd., 2001)

Cevher	Toplam Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
A	69,72	38,50	0,21	2,15	0,17	0,27
B	69,51	30,22	0,41	1,42	0,46	0,36

Kömür	Nem	Kül	Uçucu Madde	C	H	N	S
A	1,26	4,53	17,12	83,53	4,22	1,08	0,84
B	0,70	9,66	17,61	82,20	4,24	0,78	0,23

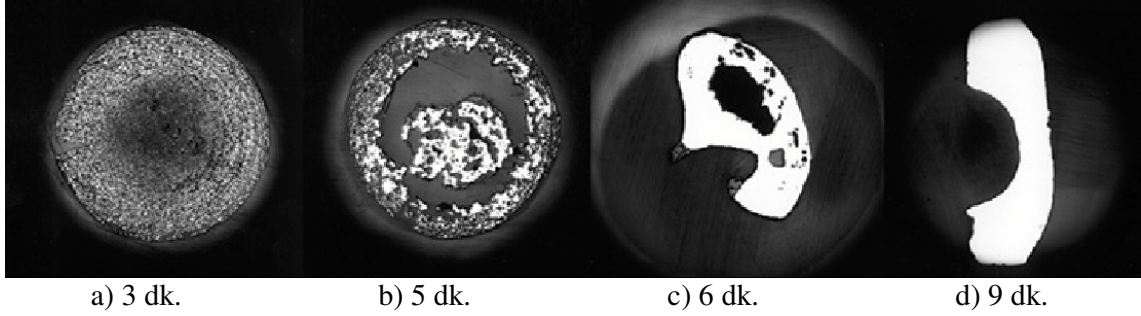
Kobayashi vd. (2001) bu çalışmada ilk deney olarak A cevheri ve A kömürüyle cevher, kömür, bağlayıcıyı ağırlıkça %80,3; 18,5; 1,2 oranlarında karıştırarak 1250-1300 ve 1350 °C'de 12 dakika redüksiyona tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre 1250 °C'de sünger demir ile aynı bileşime sahip bir ürün elde etmişler; 1300 °C'de pelet yüzeyinde metalik ve ergimiş demir fazı ve iç kısımlarda yoğun faz oluştuğunu; 1350 °C'de ise 6 dakikanın sonunda ergiyik metal ve curuf ayrımı olduğunu gözlemlemişlerdir. Şekil 6.1'de Sabit sürede sıcaklığa bağlı olarak redüklenen peletlerin kesit görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.1 Sıcaklığa bağlı olarak redüklenen peletlerin kesit görüntüleri. (Kobayashi vd., 2001)

Kobayashi vd.nin (2001) yaptıkları ikinci deneyde B cevheri ve B kömürüyle cevher, kömür, bağlayıcıyı ağırlıkça %80,3; 18,5; 1,2 oranlarında karıştırarak 1500°C'de 3, 5, 6 ve 9 dakika boyunca redüksiyona tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre 3dakikada sünger demir ile aynı bileşime sahip bir ürün elde ederken; 5 dakika sonunda tam ergime öncesindeki yuvarlak şeklini koruyan numune ve yüzeyde yoğun metalik kabuk, iç kısımda metalden

ayrılmış ergimiş curuf ve büyükçe bir boşluk alan ile karşılaşmışlardır. 1350°C’de 6 dakikanın sonunda ergiyik metal ve curuf ayrımı olduğunu göstermişlerdir. Şekil 6.2’de sabit sıcaklıkta süreye bağlı olarak redüklenen peletlerin kesit görüntüleri görülmektedir.



Şekil 6.2. Sabit sıcaklıkta süreye bağlı olarak redüklenen peletlerin kesit görüntüleri. (Kobayashi vd., 2001)

Roodsari ve Conochie (2005) ise 1310°C’de 10 dakikalık redüksiyon süresinde curufun baziklik oranını (CaO/SiO_2) değiştirerek, bunun redüksiyona ve curuf-metal ayrımına olan etkisini incelemişlerdir. Bu deneyde araştırmacılar, Çizelge 6.2, Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’te analizleri verilen hammaddeleri kullanmışlardır.

Çizelge 6.2 Roodsari ve Conochie’nin kullandıkları cevher analizi (% ağı.) (Roodsari ve Conochie. 2005)

Fe_3O_4	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Kızdırma Kaybı	Diğer
97,24	0,82	0,10	0,10	0,22	0,42	0,01	0,01	0,02	0,01	0,33	0,72

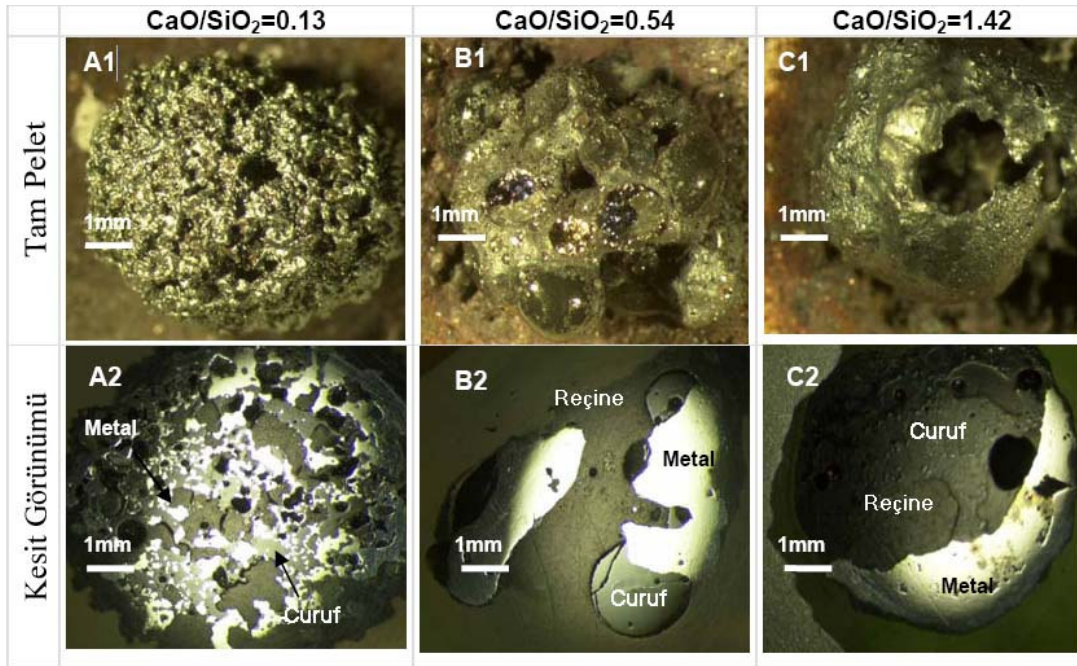
Çizelge 6.3 Kömür kompozisyonu (Kurutulmuş % ağı.) (Roodsari ve Conochie. 2005)

Uçucu Miktarı	Kül	Serbest Karbon	S
19,33	6,768	73,91	0,81

Çizelge 6.4 Kömürdeki kül analizi (% ağı.) (Roodsari ve Conochie. 2005)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO_2	P_2O_5	BaO	SrO
50,27	29,54	8,93	1,11	2,07	2,09	0,62	1,35	0,05	0,05	0,14	0,13

Bu çalışmada kömür/cevher oranı ağırlıkça 27/100 oranında tutulup peletlerin kül içeriğinin ağırlıkça %5, 10 ve 15’i kadar CaO eklenmiştir. Bu da curufun baziklik oranını sırasıyla 0,13; 0,54 ve 1,42 olarak değiştirmektedir. Gerekli ön ısıtma süresi ve 1310°C’de 10 dakikalık redüksiyon süresi sonunda Şekil 6.3’teki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.3 Ağırlıkça %15 gang ve kül içeren peletlerin 1310°C’de 10 dakikalık redüksiyonundan sonra CaO/SiO₂ oranına göre görüntüleri (Roodsari ve Conochie. 2005)

Burada 0,13 baziklik oranına sahip pelette sünger demir oluşumu gözlenirken; 0,54 baziklik oranına sahip pelette curuf metal ayrımı kısmen görülmektedir; ancak baziklik oranı 1,42 olarak ayarlanan pelette curuf ve metalin tamamen ayrıldığı görülebilmektedir. (Roodsari ve Conochie, 2005)

Iguchi ve Endo (2004a, 2004b) yaptıkları iki ayrı çalışmada, 1150 ile 1380°C arasındaki redüksiyon davranışını incelemiş ve oluşan demirin karbon içeriğini ölçmüşlerdir. Bu çalışmalarda çeşitli cevher ve kömürler kullanmış; yaş peletlerin dayanımını artırmak için de %1 oranında bentonit ilave etmişlerdir. Deneylerde, ağırlıkça %66,74 Fe içerikli Samarco cevheri ve %63,3 Mt. Newman cevheri ile redükleyici olarak da ağırlıkça sırasıyla %99,5; %86,33 ve %91,04 sabit karbona sahip grafit; kok ve odun kömürü kullanmışlardır. Kokun uçucu maddesi %0,6 ve külü %11,9 iken; odun kömürünün uçucu maddesi %6,7 ve külü %11,9 oranındadır.

Bu çalışmada 18 mm. çapında hazırlanan peletler, 105°C’de bir günden uzun bir süre kurutulmuştur. Tek peletle yapılan çalışmalarda 1 l/dk hızda azot üflenerek 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1380 °C sıcaklık ve sırasıyla 17, 15, 13, 11, 11 ve 10 dakikalık sürelerde

redüksiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin sonunda görmüşlerdir ki;

- 1350°C ve üzerinde kompozit peletler, curuf ve demir damlacıkları halinde ayrılarak ergimektedir.
- Karbürizasyon mekanizması, demir tanelerinin oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır.
- Redüklenen demirin karbürizasyon mekanizması, direk karbürizasyon olup $C(k) = [C]$
- Reaksiyonu ile gerçekleşmekte ve $2CO = [C] + CO_2$ reaksiyonu ile gerçekleşen gaz karbürizasyonu yalnızca ikincil bir rol oynamaktadır.
- Deneylerde kullanılan odun kömürü, redüklenmiş demiri grafit veya kok kadar iyi karbürleyememektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Divriği pelet konsantresinden kompozit pelet üretmek ve kompozit peletin redükleyici ergitmesiyle demir tanesi elde etmek amacıyla laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde yüksek sıcaklıkta redüksiyon ve ergitmeyle demir tanesi adı verilen pik demire yakın bileşimli ürün elde edebilmek için farklı bileşimlerde hazırlanan hammaddeler peletlenerek kompozit pelet üretilmiş ve farklı deney koşullarında redüklenmişlerdir.

7.1. Deneyde Kullanılan Hammadde ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan kompozit pelet üretimi için hammadde olarak analizi Çizelge 7.1’de verilen Divriği manyetit cevheri konsantresi, redükleyici olarak analizi Çizelge 7.2’de ve 7.3’te verilen kok kömürü ve curuf yapıcı olarak da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. Hammaddeler 75 ım. dan küçük boyuta sahip olacak şekilde kırılıp, bilyeli değirmende öğütülmüş ve elenmiştir.

Çizelge 7.1 Deneylerde kullanılan Divriği manyetit konsantresinin kimyasal analizi (% ağı.)

Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Mn	Cu	K ₂ O	Na ₂ O	Pb
68,50	2,20	0,75	0,60	0,58	0,40	0,10	0,02	0,07	0,04	0,01

Çizelge 7.2 Deneylerde kullanılan kok kömürünün analizi (% ağı.)

Serbest Karbon	Uçucu Madde	Kül	Nem
88,17	0,44	11,39	4,52

Çizelge 7.3 Deneylerde kullanılan kok kömürü külünün kimyasal analizi (% ağı.)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	Fe
47	31,5	4	1,5	0,44	0,3	3,85

Peletleme işlemi için Şekil 7.1’deki laboratuvar tipi 40 cm çaplı, 45° eğimli MULTIPLEX marka peletleme diski kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Peletleme diski.

Pelet redüksiyonu için Şekil 7.2’de görülen 1500 °C’ye kadar ısıtılabilen Protherm marka yatay tüp fırın kullanılmıştır.

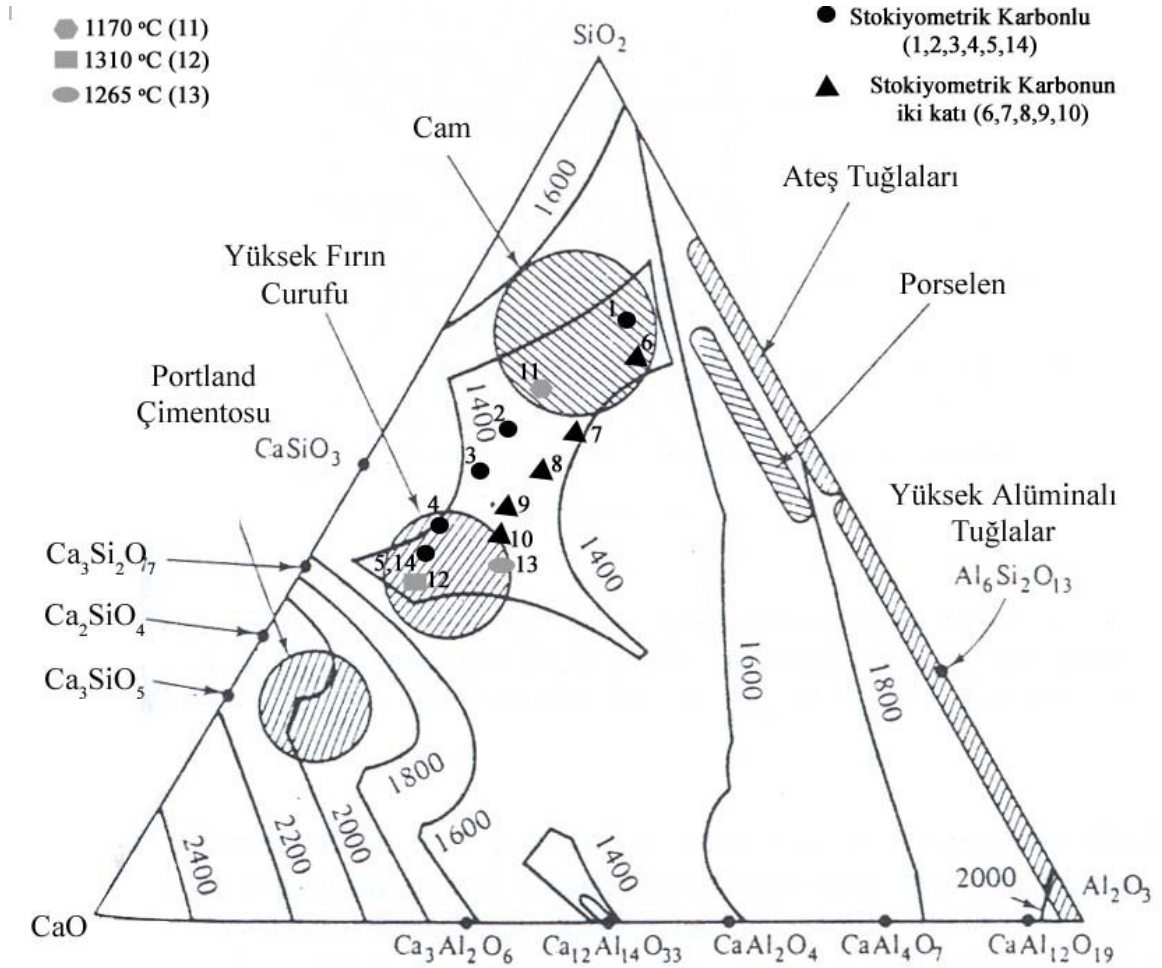


Şekil 7.2 Redüksiyon için kullanılan yatay tüp fırın.

7.2. Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar peletleme ve redüksiyon olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Peletleme işleminde, belirli oranlarda karıştırılan hammaddeler ağırlıkça % 10 su ilavesiyle, 50 gr./dak. besleme hızı ve 25 devir/dakika disk hızıyla peletlenmişlerdir.

Kompozit peletlere katılacak kömür oranı, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}$ reaksiyonuna göre stokiyometrik ve stokiyometrik oranın iki katı olacak şekilde uygulanmıştır. Ayrıca curuf oluşumu için belirli oranlarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenmiştir. Belirlenen baziklik oranlarına göre peletlere eklenecek olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 ve CaF_2 miktarları, curuf bileşimi Şekil 7.3'te işaretlenen noktalarındaki bileşimde olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 7.3 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ üçlü faz diyagramında curuf kompozisyon bileşenleri

Baziklik oranı, $B = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ olarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre oluşan baziklik oranları Çizelge 7.4'te verilmektedir.

Çizelge 7.4 Numune numaralarına göre curufun ($\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) ve ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) baziklik oranları

Numune No:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<u>$\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$</u>	0,31	0,59	0,70	0,92	1,01	0,24	0,42	0,50	0,65	0,71	0,45	1,08	0,78	1,01
<u>$\text{CaO} / \text{SiO}_2$</u>	0,21	0,55	0,68	0,96	1,07	0,18	0,43	0,52	0,73	0,81	0,38	1,21	0,93	1,07

1-10 numaralı numunelere yalnızca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklenmesine rağmen, 11, 12 ve 13 numaralı numunelere $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ üçlü faz diyagramında belirlenen bileşimlerin elde edilmesi amacıyla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in yanında Al_2O_3 eki de yapılmıştır. En yüksek baziklik oranına sahip 5 numaralı numuneye de %5 kadar CaF_2 eklenmiş ve 14 numaralı numune oluşturulmuştur. Her bir karışım, toplam 1 kg. ağırlığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

Peletleme işlemi, MULTIPLEX marka döner disk tamburda 50 gr/dak. besleme hızı ve 25 devir/dk. disk hızında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 12 mm. çapına ulaşan peletler, diskten alınmıştır. Peletleme işleminin sonunda elde edilen peletler, ECOCELL marka kurutma fırınında 110°C sıcaklıkta iki saat süreyle kurutulmuştur.

Peletlerin redüksiyon davranışını belirlemek amacıyla PROTHERM marka yatay tüp fırında 1400 °C fırın sıcaklığında redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için kapalı grafit kroze yerleştirilen 3 adet pelet, 1 lt/dk. argon gazı akışı altında redüklenmiştir. Redüksiyon deneylerinin ayrıntıları Ek 1'de verilmiştir. Deneylerde 15 dakikalık ön ısıtma, 15 dakikalık redüksiyon ve 5 dakika fırında soğutma işlemleri gören numuneler, fırından alındıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildikten sonra sürenin etkisini belirlemek amacıyla seçilen numunelere 20 dakikalık ön ısıtma ve 20 dakikalık redüksiyon işlemi uygulanmıştır. Numuneler önce 5 dakika fırında, sonrasında desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

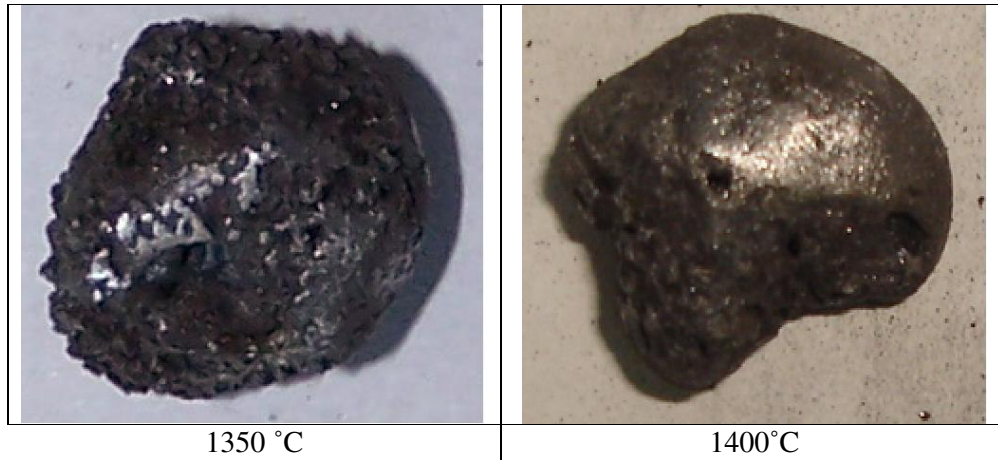
Elde edilen demir tanelerinin metal ve curuf fazı halinde iki ayrı faza ayrılıp ayrılmadığı gözlemlenerek uygun numunelere EDX ve optik emisyon spektrometresinde analiz yapılmıştır.

8. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Divriği manyetit konsantresinden kompozit pelet ve demir tanesi eldesi için yapılan çalışmalarda, farklı curuf baziklik oranına sahip ve stokiyometrik ve stokiyometrik oranın iki katı karbon içeren 14 farklı numune 1350 ve 1400°C fırın sıcaklığında redüksiyona tabi tutulmuşlardır.

8.1. Demir Tanesi Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi

Stokiyometrik oranda C içeren peletler için uygun reaksiyon sıcaklığını belirlemek amacıyla sırasıyla 0,31; 1,07 baziklik oranına sahip 1 ve 5 no.lu numuneler 1350°C ve 1400°C’de, 20 dk. süreyle redüklenmiştir. Redüksiyon sonucunda elde edilen 5 no.lu numunenin ürünleri Şekil 8.1’de görülmektedir.

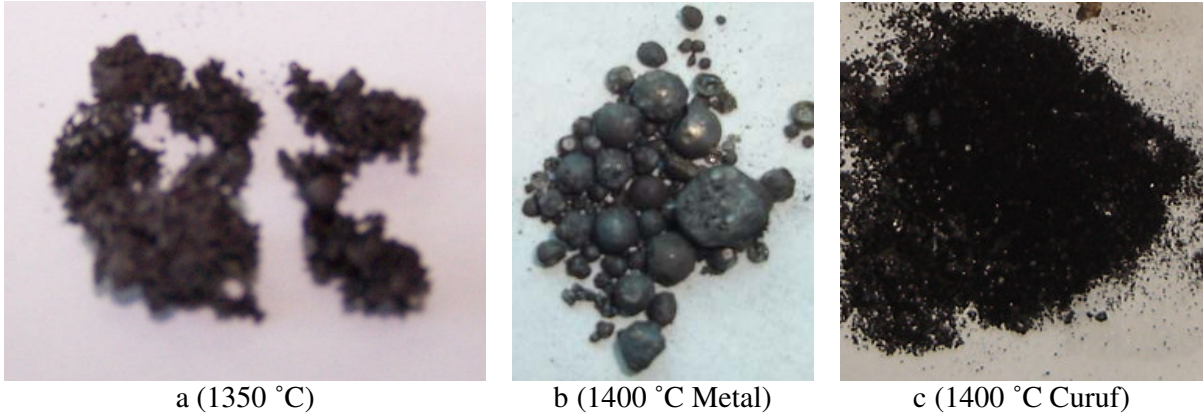


Şekil 8.1, 0,07 CaO/SiO₂ oranına sahip 5 no.lu numunenin 1350 ve 1400°C’deki redüksiyon ürünleri

Deneyler sonunda 1350°C’de redüklenmiş peletin yüzeyinde metalik bir kısım görülmekte, iç kısmında ise curuf bulunmaktadır. Elde edilen numunelere göre, 1350°C’de redüksiyon sonucunda yeterli metal ergimesinin ve yeterli curuf metal ayrımının gerçekleşmediği görülmüştür. Bu durum sıcaklığın yetersiz olduğu kanaatini oluşturmuştur. 1400°C’de redüklenmiş pelette ise metal ve curuf fazlarının belirgin şekilde ayrılmış olduğu ve metal fazının daha kompakt bir yapıda toplandığı belirlenmiştir. Bu da 1400°C’lik redüksiyon sıcaklığının yeterli olduğunu göstermektedir.

Stokiyometrik oranın iki katı C içeren 6 (B=0,24) ve 10 (B=0,71) no.lu numunelerde 1350 ve 1400°C’de 15 dakikalık redüksiyonun sonucunda metalleşmenin olduğu ancak metal ve

curufun ayrılıp metal damlacıklarının birleşerek tane oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 8.2’de bu numunelerden stokiyometrik oranın iki katı C içeren katkı malzemesi ilave edilmemiş 6 numunesinin 1350 ve 1400°C’de 15 dk. redüksiyonu sonucu elde edilen ürünler görülmektedir.

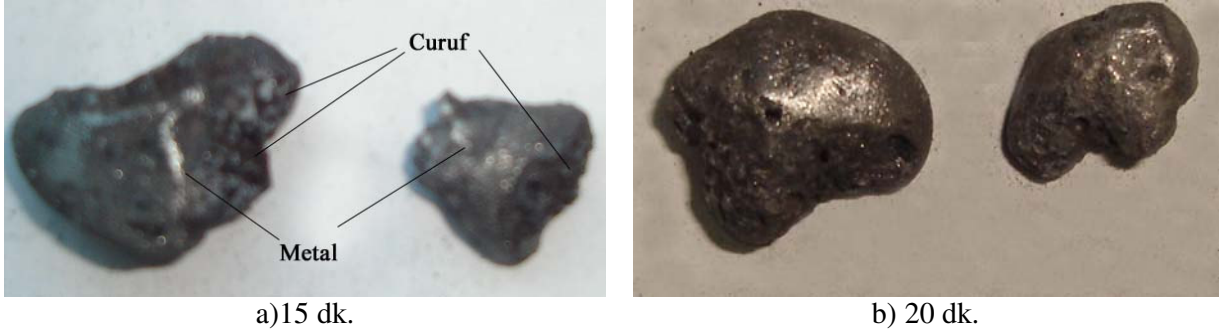


Şekil 8.2 Stokiyometrik oranın iki katı C içeren katkı malzemesi ilave edilmemiş 6 numunesinin 1350 ve 1400°C’de 15 dk. redüksiyonu sonucunda elde edilen ürünler

Şekil 8.2’den de görüldüğü üzere, 1350°C’de yapılan deneylerde metal damlacıkları oluşmakta ancak tam ergimemiş curuf ve karbon matrisi nedeniyle metal damlaları bu matris yapı içinde hapsolmuş şekilde bulunmaktadır. 1400°C’de yapılan deneylerde ise curuf, krozedden toz halinde çıkmakta, metal damlacıkları ise kısmen birleşebilmekte ve küçük topaklar halinde bulunmaktadır. Bu sonuçlar 1350°C’lik sıcaklığın curufun oluşup ergimesi için yeterli sıcaklık olmadığını göstermektedir.

8.2. Demir Tanesi Oluşumuna Sürenin Etkisi

Demir tanesi oluşumuna sürenin etkisini incelemek amacıyla stokiyometrik oranda C içeren 1, 2, 3, 4 ve 5 no.lu numuneler ile stokiyometrik oranın iki katı C içeren 6, 7, 8, 9 ve 10 no.lu numunelere 15 dakika ön ısıtma ve 15 dakika 1400°C’de redükleme uygulanmıştır. Daha sonra bunlardan seçilen stokiyometrik oranda C içeren ve curuf bazikliği en düşük ($B=0,31$) ile en yüksek ($B=1,01$) numuneler olan 1 ve 5 no.lu numuneler ile stokiyometrik oranın iki katı C içeren 6 ($B=0,24$) ve 10 no.lu ($B=0,71$) numuneler 1400°C’de 20 dakika ön ısıtma ve 20 dakika redüksiyona tabi tutulmuşlardır. Bu redüksiyonlar sonunda 1,07 curuf bazikliğine sahip 5 numaralı numunenin 1400°C’de 15 ve 20 dakikalık redüksiyon sonuçlarının fotoğrafları Şekil 7.3’te görülmektedir.



Şekil 8.3 1400°C’de 1,07 CaO/SiO₂ oranına sahip 5 numunesinin a)15 ve b) 20 dk. redüksiyon ürünleri

Şekil 8.3’ten görüldüğü üzere en yüksek bazikliğe sahip ve stokiometrik karbon içeren 5 numaralı numunede 15 dakikalık redüksiyon sonucunda metalleşme oluşmuş ancak curuf ve metal tamamen ayrılamadan kalmıştır. 20 dakikalık redüksiyon sonrası ise curuf ve metal ayrımı tamamlanmıştır. Ca(OH)₂ katkısı bulunmayan 1 numaralı numunede de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Mourao ve Takano (2003) ile Kobayashi vd.nin de (2001) çalışmalarında belirttikleri gibi sürenin demir tanesi oluşumuna etkisi büyüktür. Bu proseste redüksiyon sonrası ergitme yapıldığı için ergiyen curuf içerisinde demir damlacıklarının birleşerek demir tanesi oluşumu ve curuf fazının metal fazından ayrılabilmesi için belirli bir süre gerekmektedir. 15 dakikalık redüksiyon süresi, yalnızca stokiometrik oranda C içeren ve 0,7 baziklik oranına sahip 3 numaralı numune için yeterli görülmüştür.

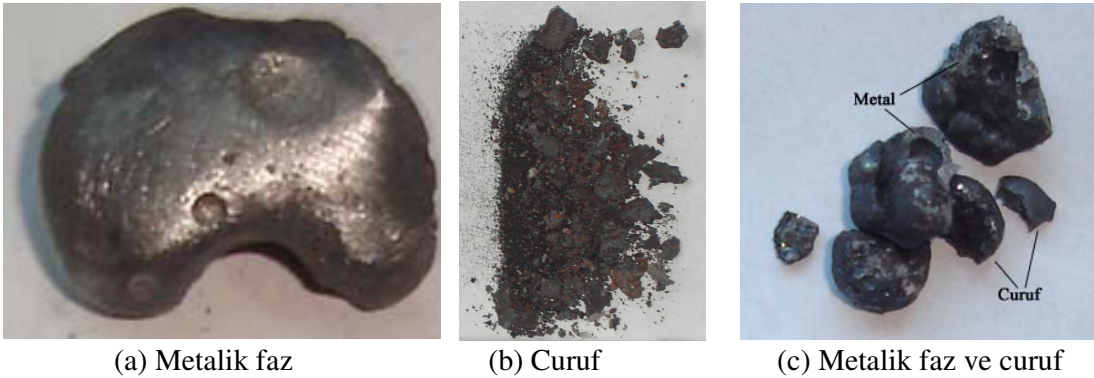
Stokiometrik oranın iki katı C içeren numunelerde ise süreyle ilgili hiçbir fark görülemedi, ürünler, damlacıklar halinde kalıp birleşmemişlerdir. Bu oluşumun sebebi, peletteki karbon matrisinin metal taneciklerinin birleşmesini engellemesidir. Matsumura vd. (1998) de aynı durumla karşılaşmışlardır. Böyle bir oluşumu engelleyebilmek için en uygun karbon miktarının belirlenmesi gerekmektedir.

8.3. Demir Tanesi Oluşumuna Baziklik Oranının Etkisi

Demir tanesi oluşumuna (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃) curuf baziklik oranlarının etkisini görmek için yapılan deneylerde, redüksiyon sıcaklığına ve oluşacak curuf yapısına göre CaO - SiO₂ - Al₂O₃ üçlü denge diyagramında bileşim bölgeleri belirlenmiş ve stokiometrik oranda ve stokiometrik oranın iki katı C içeren peletlere belirlenmiş noktalarda curuf oluşturacak

şekilde Ca(OH)_2 ve Al_2O_3 ve CaO yapılmıştır. Elde edilen numuneler Şekil 7.3'te gösterilmiştir. 1-5 no.lu stokiyometrik oranda C içeren ve 6-10 no.lu stokiyometrik oranın iki katı C içeren peletlere sadece Ca(OH)_2 ilavesi yapılırken, 11-13 no.lu numunelere Al_2O_3 ilavesi de yapılmıştır. Bu numunelerin curuf baziklik oranları ($B = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) sırasıyla 0,45; 1,08 ve 0,78'dir. Ayrıca stokiyometrik C içeren baziklik oranı en yüksek olan 6 no.lu numuneye curuf akışkanlığını artırıcı olarak bilinen CaF_2 , CaO miktarının %5'i olacak kadar ilave edilerek 14 no.lu numune hazırlanmıştır.

1400 °C'de 20 dakika redüklenen bu 11-14 no.lu numunelerde yeteri kadar metal-curuf ayrımı görülememiştir. Diğer stokiyometrik C içeren numunelerde ise en düşük (0,31) ve en yüksek (1,01) baziklik oranına sahip 1 ve 5 no.lu peletlerin 1400°C'de 20 dakikalık redüksiyonu ile aynı şartlarda redüklenen 0,70 curuf baziklik oranına sahip 3 no.lu pelet, en iyi sonuçları vermiştir. Şekil 8.4'te 3 (B=0,70) ve 4 (B=0,92) no.lu numunelerin 1400°C'de 15 dakikalık redüksiyon ürünleri görülmektedir.



Şekil 8.4 1400°C'de 15 dakikalık redüksiyon sonucunda ürünlerin görünüşü (a ve b) 3 no.lu numune (B=0,70) ve (c) 4 no.lu numune (B=0,92).

Roodsari ve Conochie'nin (2005) çalışmalarına göre curuf baziklik oranı arttıkça curuf metal ayrımının artması gerekmektedir. Ancak bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, curuf bazikliği bir optimizasyona ihtiyaç duymaktadır.

Metal damlacıklarının toplanarak demir tanesinin elde edildiği ve metal-curuf ayrımının yeterli olduğu numuneler; stokiyometrik C içeren ve baziklik oranları sırasıyla 0,31; 0,7 ve 1,01 olan 1, 3 ve 5 no.lu numuneler, 1400°C'de 15 ve 20 dakikalık redüksiyona tabi tutulduktan sonra elde edilen metalik fazlara uygulanan Optik Emisyon Spektrometresi

analizleri, Çizelge 8.1’de verilmektedir.

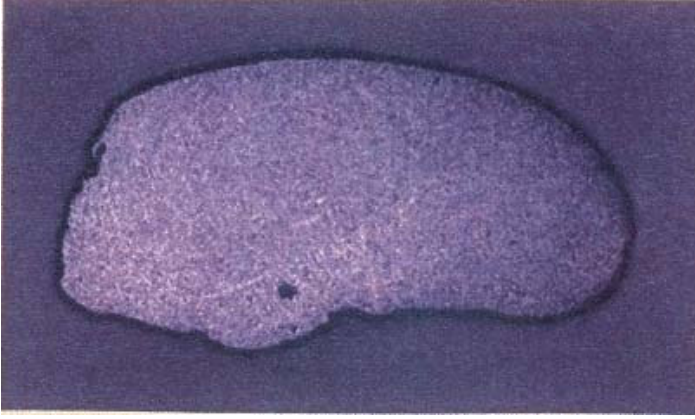
Çizelge 8.1 1, 3 ve 5 no.lu numunelerin optik emisyon spektrometre analizleri.

Numune No	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ti
1	0,31	20 dk.	96,8	2,26	0,263	0,016	0,06	0,449	0,002	0,001	0,027
3	0,7	15 dk.	95,3	3,89	0,173	0	0,015	0,39	0,023	0,001	0,001
5	1,01	20 dk.	94,9	4,81	0,021	0	0,06	0,051	0,003	0	0

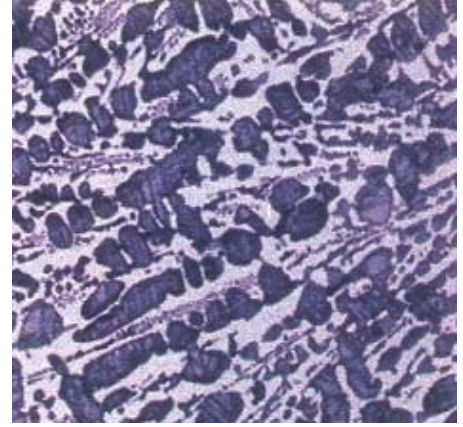
Çizelge 8.1’den anlaşılabacağı üzere en düşük bazikliğe sahip 1 no.lu pelet, en düşük karbon ve en yüksek demir içeriğine sahiptir. Negami’nin (2001) Fe-C denge diyagramında belirttiği ITmk3 çalışma alanına uymaktadır (Şekil 4.3).

En yüksek bazikliğe sahip 5 no.lu pelet ise hem C içeriği bakımından Fe-C denge diyagramında hem de curuf kompozisyonu bakımından $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ üçlü faz diyagramında yüksek fırının çalışma bölgesinde bulunmaktadır. Elde edilen ürünün bileşimi pik bileşimine oldukça yakın olmasına rağmen kompozit peletten beklenen analiz ve mikroyapıyı sağlayamamaktadır. Ayrıca çalışma şartları göz önüne alındığında hem süre bakımından hem de kullanılan curuf yapıcı miktarı bakımından dezavantaj sağlamaktadır.

0,70 baziklik oranına sahip olan 3 no.lu pelet, C içeriği açısından Fe-C denge diyagramında kompozit pelet çalışma alanı (ITmk3) içerisinde olmasının yanında Tsuge’nin (2002) belirttiği ve Şekil 4.4’te görülen Kobe Steel ITmk3 pilot tesisinde yapılan çalışmada elde edilen metalik ürün tanelerinin C içeriklerine de birebir uymaktadır. Metalik faz 15 dakikalık kısa bir sürede oluşmuş ve metal fazı ile curuf fazının ayrılma bakımından çok iyi sonuçlar verdiği bu numune, Şekil 8.5’te verilen Kobe Steel demir tanesi görünümü ve mikroyapısıyla da karşılaştırıldığında aynı özellikleri göstermektedir.



a) ITmk3 Pilot Tesisinde üretilen demir tanesinin görünümü.



b) ITmk3 Pilot Tesisinde üretilen demir tanesinin mikroyapısı.



c) 3 no.lu numuneden üretilen demir tanesinin görünümü.



d) 3 no.lu numuneden üretilen demir tanesinin mikroyapısı. (x500)

Şekil 8.5 Kobe Steel firmasından elde edilen demir tanesinin (a) görünümü ve (b) mikroyapısı (Kobe Steel, 2005) ile 0,70 baziklik oranına sahip 3 no.lu peletin 1400°C'de 15 dakika redüksiyonu sonrasında elde edilen demir tanesinin (c) görünümü ve (d) mikroyapısının karşılaştırılması.

9. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER

Divriği manyetit konsantresi, katı redükleyici ve çeşitli bağlayıcılar kullanılarak üretilen kompozit peletlerin redüksiyonu deneylerinden aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1.Demir tanesi eldesi için 1350°C lik redüksiyon sıcaklığı yetersiz olup, 1400°C’de istenilen curuf-metal ayrımı ve uygun metalik faz kompozisyonu elde edilmiştir.

2.Redüksiyon ve ön ısıtma süresi olarak 15’er dakika yeterli bulunmuştur. Sürenin arttırılması belli curuf bileşimlerinde olumlu etkiye sahiptir.

3.Stokiyometrik oranda C kullanımı demir tanesi üretimi ve curuf-metal ayrımı için yeterlidir. Stokiyometrik oranın iki katı C kullanımı ise demir damlalarının birleşmesini ve uygun curuf oluşumunu engellemektedir.

4.Çeşitli baziklik oranları denenmiş ve en ideal ürün $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7$ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,68$) oranına sahip numunede elde edilmiştir.

5.Redüksiyon az sayıda pelet için, azot veya argon gibi bir inert gaz altında yapılmalıdır, böylece ortamda bulunan oksijenin redüksiyonu etkilemesi engellenmiş olacaktır.

6.Çalışmanın ileri aşamaları için farklı katkı malzemeleri ve peletin mukavemetini arttırıcı ilaveler denenmelidir.

7.Bu çalışmada kullanılan hammaddeler ve deney şartları pilot ölçekte uygulanarak, yapılabilirliği kanıtlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- Agrawal, B.B. ve Chauhan, G.I.S. (2006) "Development of Ore-Coal Composite Pellets for Sponge Ironmaking", EPD Congress pp. 241, 2006
- Agrawal, B.B., Prasad, K.K., Sarkar S. B. ve Ray H.S. (2000) "Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking, Part 1 Laboratory scale development", Ironmaking and Steelmaking Vol. 27 No.6 pp. 421-425
- Bogdandy, L.v. ve Engell, H.-J. (1967) "Die Reduktion der Eisenerze; Springer Verlag/Verlag Stahleisen", Dusseldorf, Almanya
- Department Of Energy (2000) "Ironmaking Process Alternatives Screening Study Volume I:Summary Report", LG Job No. 010529.01
- Erdemir T.A.Ş. (1991), "Yüksek Fırın Prosesi", Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş., Eğitim Müdürlüğü Yayınları
- Eisele T.C. ve Kawatra K (2003) "A Review of Binders in Iron Ore Pelletization" Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 1_90, 2003
- Ghosh, A., Mungolge, M., Gupta, N. ve Tiwari, S. (1999) "A Preliminary Study of Influence of Atmosphere on Reduction Behavior of Iron Ore-Coal Composite Pellets", ISIJ International, Vol. 39. No. 8, pp, 829-831
- Habashi, F. (1997) "Handbook Of Extractive Metallurgy, Volume I: The Metal Industry Ferrous Metals", WILEY-VCH, Almanya
- Iguchi, Y. ve Endo, S. (2004a) "Reactions, Coalescence of Reduced Iron Particles, and Liberation of Carbon Particles in Carbon Composite Iron Ore Pellets" ISIJ International, Vol. 44 (2004), No. 12, pp. 1999-2007
- Iguchi, Y. ve Endo, S. (2004b) "Carburized Carbon Content of Reduced Iron and Direct Carburization in Carbon Composite Iron Ore Pellets Heated at Elevated Temperature", ISIJ International, Vol. 44, No. 12, pp. 1991-1998
- Kobayashi, I., Tanigaki, Y. ve Uragami, A. (2001) "A New Process to Produce Iron Directly from Fine Ore and Coal", 2001 Ironmaking Conference Proceedings
- Kobe Steel Ltd. (2005) "ITmk3 Process", Iron Unit Division.
- Lu, W-K. ve Huang, D. F. (2001) "The Evolution of Ironmaking Process Based on Coal-Containing Iron Ore Agglomerates", ISIJ International, Vol. 41, No. 8, pp. 807-812
- Matsumura, T., Takenaka, Y., Shimizu, M., Negami, T., Kobayashi, J., Uragami, A. (1998), "Direct production of molten iron from carbon composite iron ore pellet," La Revue de Me'tallurgie-CIT, pp. 341_351
- Mourao, M. B. ve Santos, D. M. (2004) "High Temperature Reduction of Iron Oxides by Solid Carbon or Carbon Dissolved In Liquid Iron-Carbon Alloy", Scandinavian Journal of Metallurgy 33: 229-235
- Mourao, M. B. ve Takano, C. (2003) "Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing", Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 183_202
- Nagata, K., Kojima, R., Murakami, T., Susai, M. ve Fukuyama, H. (2001) "Mechanisms of Pig-iron Making from Magnetite Ore Pellets Containing Coal at Low Temperature", ISIJ International, Vol. 41, No. 11, pp. 1316-1323
- Negami, T. (2001) ITmk3- Premium Ironmaking Process for the New Millennium, Direct

From Midrex 1st. Quarter

Roodsari F.M. ve Conochie, D.S. (2005) “Melting Behavior of Coal Ore Composites”, Sustainable Developments in Metals Processing, John Floyd International Symposium, Melbourne, Avustralya, 3 – 6 Ağustos 2005

Rosenqvist T., (1983) “Principles of Extractive Metallurgy” McGraw-Hill, 2nd Ed., 1983.

J Tanaka, H., Kobayashi, I., Tsuge, O., Kikuchi S., Tokuda, K. ve Ito, S. (2004) “Development of ITmk3 Process”, SCANMET II – 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking. 6-9 June 2004, Lulea, İsveç

Themelis, N.J. ve Gauvin, W. H. (1963) “ A Generalized Rate Equation for the Reduction of Iron Oxides”, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol. 227 p. 290-300, Şubat 1963

Tsuge, O., Kikuchi, S., Tokuda, K., Ito, S., Kobayashi, I., Urugami, A. (2002) “Successful Iron Nuggets Production at ITmk3 Pilot Plant”, 61. Ironmaking Conference, 61st Ironmaking Conference Proceedings. Vol. 61, 894 pages , Nashville, TN (United States) 10 - 13 Mart 2002.

EKLER

- Ek 1 Deneylerde kullanılan pelet numunelerinin içerikleri, redüksiyon şartları ve gözlemler.

Ek 1 Deneylerde kullanılan pelet numunelerinin içerikleri, redüksiyon şartları ve gözlemler

Numune No	Kok	Ca(OH) ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Su	Pelet Keki	<u>Kull. Kok Ağ.</u> Teo. Kok Ağ.	Baziklik Oranı (CaO/SiO ₂)	Baziklik Oranı (CaO+MgO/ SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	Deney Şartları	Gözlemler
	(%ağ.)	(%ağ.)	(%ağ.)	(%ağ.)	(%ağ.)	(%ağ.)					
1	16,38	-	-	-	10,00	Kalan	1	0,21	0,31	1350°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal ergimemiş ve kabuk halinde kalmıştır.
1-A	16,38	-	-	-	10,00	Kalan	1	0,21	0,31	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
1-B	16,38	-	-	-	10,00	Kalan	1	0,21	0,31	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Curuf-metal ayrımı görülmüş ve iki ayrı faz halinde ayrılmış ve daha ayrıntılı analiz yapılmıştır
2-A	16,14	1,14	-	-	10,00	Kalan	1	0,55	0,59	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
3-A	16,07	1,56	-	-	10,00	Kalan	1	0,68	0,70	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Curuf-metal ayrımı görülmüş ve iki ayrı faz halinde ayrılmış ve daha ayrıntılı

											analiz yapılmıştır
4-A	15,89	2,46	-	-	10,00	Kalan	1	0,96	0,92	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
5	15,84	2,81	-	-	10,00	Kalan	1	1,07	1,01	1350°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal ergimemiş ve kabuk halinde kalmıştır.
5-A	15,84	2,81	-	-	10,00	Kalan	1	1,07	1,01	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
5-B	15,84	2,81	-	-	10,00	Kalan	1	1,07	1,01	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Curuf-metal ayrımı görülmüş ve iki ayrı faz halinde ayrılmış ve daha ayrıntılı analiz yapılmıştır
6	27,68	-	-	-	10,00	Kalan	2	0,18	0,24	1350°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal damlacıkları oluşmuş ancak tam ergiyememiş curufun içinde hapsolmuştur.
6-A	27,68	-	-	-	10,00	Kalan	2	0,18	0,24	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip

										atmosferi	tane oluşturamamıştır.
6-B	27,68	-	-	-	10,00	Kalan	2	0,18	0,24	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip tane oluşturamamıştır.
7-A	27,38	0,96	-	-	10,00	Kalan	2	0,43	0,42	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip tane oluşturamamıştır.
8-A	27,27	1,32	-	-	10,00	Kalan	2	0,52	0,50	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip tane oluşturamamıştır.
9-A	27,03	2,09	-	-	10,00	Kalan	2	0,73	0,65	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip tane oluşturamamıştır.
10	26,94	2,39	-	-	10,00	Kalan	2	0,81	0,71	1350°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal damlacıkları oluşmuş ancak tam ergiyememiş curufun içinde hapsolmüştür.

10-A	26,94	2,39	-	-	10,00	Kalan	2	0,81	0,71	1400°C, 15 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip tane oluşturamamıştır.
10-B	26,94	2,39	-	-	10,00	Kalan	2	0,81	0,71	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Metal, damlacıklar halinde oluşmuş ancak birleşip tane oluşturamamıştır.
11-B	16,24	0,59	0,028	-	10,00	Kalan	1	0,38	0,45	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
12-B	15,76	3,24	0,136	-	10,00	Kalan	1	1,21	1,08	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
13-B	15,92	2,38	0,533	-	10,00	Kalan	1	0,93	0,78	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.
14-B	15,84	2,64		0,2	10,00	Kalan	1	1,07	0,97	1400°C, 20 dk. red., kapalı grafit kroze, argon atmosferi	Yeterli derecede curuf-metal ayrımı görülememiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	07.02.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-2000	Burak Bora Anadolu Lisesi
Lisans	2000-2004	Yıldız Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2004-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı Üretim Programı