

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HADDE TUFALLERİNDEN DEMİR TANESİ ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

İBRAHİM GÖKHAN GÜNDÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MUHLİS NEZİHİ SARİDEDE**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HADDE TUFALLERİNDEN DEMİR TANESİ ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması 07/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

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

Deneyisel çalışmalarımı gerçekleştirirken benden yardımını esirgemeyen sayın Hocam Arş. Gör. Burak BİROL'a ve arkadaşlarım Arş. Gör. Gökhan POLAT'a, Met. Müh. Oğuz KARAAHMET'e ve Met. Müh. Alihan AYGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Yurtiçi Yüksek Lisans Bursiyeri olduğum TÜBİTAK'a maddi destekleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak, 2013

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	VI
KISALTMA LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
ÇİZELGE LİSTESİ	X
ÖZET	XI
ABSTRACT.....	XIII
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
DEMİR-ÇELİK ÜRETİMİ VE ÜRETİM ATIKLARI	5
2.1 Türkiye ve Dünyada Demir Çelik Sektörünün Durumu	5
2.2 Demir Çelik Üretiminde Katı Atıklar	8
BÖLÜM 3	
DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ	10
3.1 Demir-Oksijen Sistemi.....	10
3.2 Demir-Oksijen-Karbon Sistemi.....	11
3.3 Demir Oksitlerin Redüksiyon Kinetiği	18
BÖLÜM 4	
KÖMÜRLERİN YANMA ÖZELLİKLERİ	26
BÖLÜM 5	

TUFAL ATIKLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ	29
5.1 Tufallerin Sınıflandırılması	30
5.1.1 Hadde Tufali.....	30
5.1.2 Ağır Başlangıç Tufali.....	33
5.1.3 Fırın Tufali	33
5.1.4 Refrakter Tufali	33
5.1.5 Birincil Tufal	34
5.1.6 İkincil Tufal.....	34
5.1.7 Kırmızı Oksit Tufali	34
5.2 Tufallerin Değerlendirilmesi	34
BÖLÜM 6	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1 Deneyde Kullanılan Hammadde ve Cihazlar	35
6.2 Deneylerin Yapılışı.....	38
BÖLÜM 7	
DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	40
7.1 Demir Tanesi Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi	40
7.2 Demir Tanesi Oluşumuna Sürenin Etkisi	45
7.3 Demir Tanesi Oluşumuna Kömür Cinsinin Etkisi	50
7.4 Demir Tanesi Oluşumuna Karbon Miktarının Etkisi	51
7.5 Demir Tanesi Oluşumuna Katkı Maddesi İlavesinin Etkisi	52
7.6 Demir Tanesi Oluşumuna Curuf Bileşiminin Etkisi.....	53
BÖLÜM 8	
SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGE LİSTESİ

a	Aktivite
°C	Santigrat derece
cm	santimetre
f	Reaksiyon oranı
K_p	Reaksiyon denge sabiti
P	Basınç
Q	Aktivasyon enerjisi
R	Reaksiyon hızı
t	Reaksiyon süresi
T	Reaksiyon sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

DÇÜD	Demir Çelik Üreticileri Derneği
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	2010 ve 2011 yılı dünya çelik üretimi (milyon ton)	8
Şekil 2.2	Entegre demir çelik tesislerinde ortaya çıkan katı atık türleri	9
Şekil 3.1	Demir, vüstit, manyetit ve hematitin termodinamik kararlılık bölgeleri	11
Şekil 3.2	Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı ve CO-CO ₂ dengesinin vüstitin oksitlenmesine olan etkisi	12
Şekil 3.3	Süre ile pelet sıcaklığının ve fırındaki CO,CO ₂ miktarlarının değişimi	14
Şekil 3.4	Sıcaklıkla redüksiyon derecesinin değişimi	14
Şekil 3.5	Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar	15
Şekil 3.6	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ üçlü faz diyagramı	16
Şekil 3.7	Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması	18
Şekil 3.8	(3.12) eşitliğinin redüksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu	21
Şekil 3.9	Kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri	22
Şekil 3.10	1500°C' de grafik kayıkçıkta karbonla redüklenmiş demir cevherinin redüksiyon derecesi ve reaksiyon hızı	22
Şekil 3.11	Demir cevherinin grafit içerisindeki karbonla izabe redüksiyonunun genel şematik diyagramı	23
Şekil 3.12	Kompozit pelete hadde tufali ilavesinin redüklenebilirliğe olan etkisi	24
Şekil 3.13	1310°C'de 10 dakika redüklenmiş numunelerin görüntüsü	25
Şekil 6.1	Deneylerde kullanılan hadde tufali atığının XRD analizi	35
Şekil 6.2	Deneylerde kullanılan tüp fırının resmi	37
Şekil 6.3	Analiz için kullanılan optik emisyon spektrometresi	37
Şekil 7.1	% 2 kireç ve teorik karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	40
Şekil 7.2	% 2 kireç ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	41
Şekil 7.3	% 2 florit ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	41
Şekil 7.4	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	42
Şekil 7.5	% 2 kireç ve teorik karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	42
Şekil 7.6	% 2 kireç ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	43
Şekil 7.7	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	43
Şekil 7.8	% 2 florit ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	43
Şekil 7.9	% 2 kireç ve teorik karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune ...	44

Şekil 7.10	% 2 kireç ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune	44
Şekil 7.11	% 2 florit ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune	45
Şekil 7.12	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune	45
Şekil 7.13	% 2 kireç ve teorik karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	46
Şekil 7.14	% 2 kireç ve teorik karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	46
Şekil 7.15	% 2 kireç ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	47
Şekil 7.16	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune	47
Şekil 7.17	% 2 kireç ve teorik karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	48
Şekil 7.18	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	48
Şekil 7.19	% 2 kireç ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	48
Şekil 7.20	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	49
Şekil 7.21	% 2 florit ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	49
Şekil 7.22	% 2 florit ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	50
Şekil 7.23	Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune	50

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1	Çelik yarı ürünlerin tufalleşme davranışları 32
Çizelge 5.2	Çelik cinslerinin ve fırın atmosferine göre, tufal oluşum mekanizmaları 33
Çizelge 6.1	Kullanılan kömür çeşitlerinin kimyasal bileşimi 36
Çizelge 6.2	Deneylerde kullanılan hadde tufalinin elek analizi 36
Çizelge 6.3	Hazırlanan numunelerin bileşimi 38
Çizelge 7.1	% 2 florit ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numunelerin metalizasyon derecesi 41
Çizelge 7.2	Kok ve antrasit kömüründen elde edilen demir tanelerinin karbon içeriği 51
Çizelge 7.3	Oluşan curufların baziklik oranları 53

HADDE TUFALLERİNDEN DEMİR TANESİ ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Muhlis Nezihi SARİDEDE

Esas olarak manyetitten oluşan hadde tufalleri, çeliğin sıcak haddelenmesi esnasında oluşmaktadır. Sahip olduğu yüksek demir içeriği ve düşük empürite sayesinde demir çelik endüstrisi için harika bir ikincil hammadde olarak değerlendirilebilir.

Ülkemizde hadde tufalinin geri dönüşümü sadece yüksek fırınla demir – çelik üretimi yapan entegre tesislerde, sinter harmanına katılarak gerçekleştirilmektedir. Çelik üretimin % 74,1 oranında elektrik ark ocaklı tesislerde gerçekleştirildiği ülkemizde bu tesislerden açığa çıkan yüksek miktarda tufal ne yazık ki değerlendirilememekte ve değerinden daha düşük bir bedelle ya ihraç edilmekte, ya da katma değersiz sektör dışı alanlarda kullanılmaktadır. Böylesine değerli bir hammaddenin geri dönüşümünün sağlanması elektrik ark ocaklı tesisler için ithal hurdaya alternatif bir hammadde kazanılmasını sağlayacaktır.

Bu çalışmada hadde tufalinden demir tanesi üretmek amacıyla farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde farklı kömür çeşitlerinin, tufalin geri dönüşümünde kullanılabilirliğini incelemek amacıyla linyit, antrasit ve kok kömüründen hazırlanmış briketler kullanılmıştır. Metal – curuf ayrımını kolaylaştırmak amacıyla, hazırlanan harmanlara katkı maddesi ilave edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda hadde tufalinden demir tanesi üretimine sıcaklığın, sürenin, kömür cinsinin, karbon miktarının, kullanılan katkı maddesinin ve oluşan curuf bileşiminin etkileri incelenmiştir. Demir tanesi oluşumunun mekanizması incelenerek açıklanmaya çalışılmıştır.

Elde edilen sonuçlar her bir faktörün demir tanesi oluşumu üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Kullanılan kömür çeşidinin, her bir kömürün yanma özelliklerinin farklı olmasından ötürü büyük öneme sahip olduğu ve istenen kalitede demir tanesi üretimi için diğer parametrelerin kullanılan kömür cinsine bağlı olarak düzenlenmesi gerektiğini göstermektedir.

Sıcaklık, kömürün yanmasını kolaylaştırması, redüksiyon reaksiyonlarını hızlandırması ve metalin ve curufun ergimiş faza geçip birbirinden ayrılması açısından büyük önem taşımaktadır.

Yapılan deneylerde en olumlu sonuçların kok kömürü ile üretilen briketlerde sağlandığı, antrasit kömürünün yavaş yanmasından, linyit kömürünün ise hızlı yanmasından kaynaklanan olumsuzluklarının olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: hadde tufali, geri dönüşüm, yüksek sıcaklıkta redüksiyon, demir tanesi, kok, antrasit, linyit

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF IRON NUGGET FROM MILL SCALES

İbrahim Gökhan GÜNDÜZ

Department of Metallurgical and Material Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE

Scale (iron oxide) which is mainly magnetite, is produced during the rolling of steel sheets in the steel making process. Mill scale is considered as a valuable secondary raw material in iron and steel production due to its high iron content and low impurities.

The recycling of mill scale is only carried out in the blast furnace iron – steel integrated plants by participating sinter blend in our country. 74.1% of the production was carried out by the electric arc furnace plants in our country. Unfortunately, high amounts of exposed scale is not sufficiently enough assessed. These scales either used in non-value-added sectors or exported at a low price. The recycling of valuable these raw materials will provide an alternative option against imported scrapping while using electric arc furnace plants.

The different temperature and durations of reduction experiments were performed in this study in order to produce iron nugget from mill scale. Briquettes those are prepared from lignite, anthracite coal and coke is used in order to examine the availability of different coal types of recycling scales in the experiments. The additives are introduced into pre-prepared blends in order to facilitate the separation of metal – slag.

In the result of the series experiments, examined the effects of temperature, duration, types of coal, the quantity of carbon, the additive and the resulting slag of the formation of the iron nugget from mill scale is investigated. The mechanism of the iron nugget is examined and it is tried to be revealed.

Obtained results demonstrate that each factor have significant impact on the formation of iron nugget. And also they demonstrate that the type of coal used has great importance because of each coal have different combustion characteristics and to product desired quality for the iron nugget, the other parameters must depend on type of coal.

Temperature has quite significance for facilitate combustion of coal, acceleration of the reduction reactions, separation of the metal and slag after passing molten phase.

In the result of the series experiments, the most positive results are provided from briquetted produced by coke, slow combustion of anthracite coal, high speed combustion of lignite coal were found to be negative.

Keywords: mill scale, recycling, high temperature reduction, iron nugget, coke, anthracite, lignite

1.1 Literatür Özeti

Demir – çelik ürünlerinin yüksek mekanik özellikleri sayesinde geniş bir alanda ihtiyaca cevap vermesi, kolay bulunabilirliği, uygun maliyeti gibi avantajları en çok kullanılan metal alışimleri olmalarını sağlamaktadır. Entegre tesislerde yüksek fırında gerçekleştirilen demir – çelik üretimi yüzyıllardır kullanılan ve günümüzde de üretimde en fazla kullanılan prosestir. Bu prosesin gerektirdiği yüksek kurulum maliyeti, açığa çıkan hurda miktarının her geçen gün artışı elektrik ark ocaklı tesislerin sayısını arttırmaktadır. Yüksek fırınlı entegre tesislerin sahip olduğu bazı dezavantajlar, demir cevherinden demir – çelik üretimi için alternatif yöntemlerin öne çıkmasını sağlamaktadır [1].

Yüksek fırın prosesinden daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede pik demirle eş bileşime sahip ürün elde edilmesine olanak sağlayan bazı alternatif yöntemler için hammadde olarak kullanılabilecek kompozit peletler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Demir oksit ve indirgeyicilerin peletlenerek bir araya getirilmesiyle elde edilen yapılar demir oksit - karbon kompozit peletleri olarak adlandırılmaktadır [2].

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; fırın sıcaklığı, redükleyici maddenin tipi ve miktarı, pelet boyutu, fırında kalma süresi ve karışım içerisindeki gang, kül ve bağlayıcı miktarı gibi birçok faktöre bağlıdır. [3]

Kompozit peletler üzerine yapılan çalışmalar üretim maliyetlerini düşürmek adına daha düşük sıcaklıklardaki redüksiyonun incelenmesi ve her geçen gün miktarı azalan kaliteli kömür kaynakları yerine daha düşük kalitedeki kömürlerin kullanımı üzerine odaklanmaktadır [4].

Kompozit peletlerin redüksiyonunda kullanılan kömürün kimyasal özellikleri redüksiyon işlemi açısından önem taşımaktadır. Hematit ve farklı karbon türleri içeren kompozit peletlerin redüklenmesi üzerine yapılan çalışmada [5], kullanılan redükleyicide bulunan uçucu madde miktarının oluşan ürün üzerinde önemli ölçüde etkili olduğu belirlenmiş, aynı karbon içeriği için daha yüksek oranda uçucu madde içeren redükleyicilerle yapılan deneylerde daha yüksek metalizasyon değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca peletlerin üst ve alt kısımlarında meydana gelen redüksiyon dereceleri arasında belirgin farklar gözlenmiştir.

Coetsee vd. tarafından [6] manyetitli kompozit peletlerin indirgenmesi modellenmiş ve farklı redükleyiciler kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışma kapsamında pelet boyutunun indirgeme hızı üzerinde fazla etkili olmadığı, fırın sıcaklığının ise belirgin biçimde etkili olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, indirgeyicilerde bulunan uçucu maddelerin yüksek oranda indirgenmeye katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu tür bir reaksiyonda kullanılacak olan indirgeyicinin seçiminde kimyasal bileşimin yanı sıra, reaktivitesinin de göz önüne alınması gerektiği yorumu yapılmıştır.

Demir – çelik üretiminin en önemli bir sorununu gerek çevre kirliliğini önlemek gerekse de ekonomik kazanç elde etmek üzere üretimde karşılaşılan atıkların geri kazanımı oluşturmaktadır.

Esas olarak manyetitten oluşan hadde tufalleri, çeliğin sıcak haddelenmesi esnasında oluşmaktadır. Sahip olduğu yüksek demir içeriği ve düşük empürite sayesinde demir çelik endüstrisi için harika bir ikincil hammadde olarak değerlendirilebilir [7], [8]. Yüksek sıcaklıklarda çelik yüzeyinde merkezden dışarı doğru vüstit (FeO), manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) demir oksitlerini içeren tufal tabakası bulunmaktadır [9].

Park vd.'ne göre [10] yağlı hadde tufalinde bulunan yağ, indirgeme reaksiyonunda görev almakta ve tek başına, hematit ve manyetit fazlarının vüstite indirgenmesini sağlayabilmektedir. İndirgeyici olarak eklenen kok tozu miktarının ve reaksiyon

sıcaklığının artırılmasıyla metalizasyon oranı artmaktadır. Yüksek fırın curufunun da reaksiyonda yer alması metalizasyon oranı üzerinde olumlu etkiye sahiptir.

Umadevi vd. tarafından [11] yapılan çalışmada, demir cevherli kompozit pelete % 10 ile % 40 arasında değişen miktarlarda tufal ilave edilmiş ve tufal ilavesinin kompozit pelete fiziksel, kimyasal ve metalurjik özellikler açısından etkisi incelemiştir. Tufal ilave edilerek kompozit peletler hazırlanmış ve elde edilen peletlerin yaş mukavemetleri, kuru mukavemetleri, pişmiş durumda makro yapıları, içerdikleri FeO miktarı ve redüklenebilirlikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmada tufal ilavesi arttıkça yaş ve kuru mukavemetin düştüğü tespit edilmiştir. Pişirme sonrası pelet çekirdeğinin yüzeyden sonra soğumasından ötürü ekzotermik reaksiyonların olduğu ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ve bu reaksiyonun merkezde büzülmeye neden olarak pelet kalitesine zarar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca hematit ve vüstit arasındaki bu reaksiyondan ötürü peletin redüklenebilirlik özelliğinin düştüğü tespit edilmiştir.

1000°C sıcaklığın üstünde baskın reaksiyonlar, demir içeren fazların gazlarla indirgenme reaksiyonlarıdır. 1000°C'nin üstünde CO_2 ve H_2O , CO ve H_2 üretilmesini sağlayan reaksiyonlara girerek ortamdaki gazın indirgeyici potansiyelinin artmasına yol açarlar. 1200°C'nin üstünde metalik demir ortamda bulunan karbonu absorblar ve oluşan faz demirin ergime sıcaklığının altında sıvı hale geçebilir. Bu durumda 1200°C sıcaklığı doğrudan indirgeme ve doğrudan izabe prosesleri arasındaki belirleyici parametreyi oluşturmaktadır. Pratikte ise doğrudan izabe prosesleri 1300°C sıcaklığının üzerinde yürütülmeleriyle karbonun daha hızlı absorpsiyonu sağlanmaktadır [12].

Kompozit peletlerin hızlı ısıtılarak yüksek sıcaklıktaki davranışlarının incelendiği çalışmada [13] 1320°C'de yaklaşık 16 dakikada % 1,06 – 3,6 karbon içeren demir taneleri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre demirin ergimesi, metalik demirin toplanması ve curufun proses sonunda ayrılması için yüksek karbonlu demir partiküllerinin oluşması ve kullanılan kömür miktarı ve kömür içeriğinin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Metal – curuf ayrımının gerçekleşmesi için demirin karbon içeriği ve curuf kompozisyonu büyük önem taşımaktadır.

Conochie vd. tarafından [14] yapılan çalışmada redüksiyon işlemine curuf bileşiminin etkisi incelenmiştir. 1310°C'de CaO/SiO_2 oranı 0,13 olan kompozit pelete yaptıkları

redüksiyonda oluşan curufun yüksek miktarda (%25-40) FeO içerdiğini tespit etmişlerdir. Oluşan demir tanesi, silika zengini curufun viskozitesi yüksek olduğundan gözenekli bir yapıya sahiptir. Curufta yüksek miktarda FeO bulunması redüksiyonu önleyen bir durumun yani fayalit fazının ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) varlığını göstermektedir. Bu numuneye yapılan DTA/TGA analizinde 1152°C 'de curufun ergimesiyle endotermik pik oluşmuştur. DTA da gözlenen bu pik esnasında TGA'da gözükten kütle kaybı ergiyik durumda gerçekleşen redüksiyon işleminin katı durumda gerçekleşen redüksiyon işleminden daha hızlı olduğunu göstermektedir. CaO/SiO₂ oranı 0,54 olan pelete yapılan redüksiyon işleminde, kireç ilavesinin fayalit oluşumunu önleyerek curuftaki FeO oranını % 2'nin altına düşürdüğü görülmüştür. CaO/SiO₂ oranı 1,42 olan peletlerde ise yüksek CaO nedeniyle curufun ergime derecesinin yükseldiği bu sebeple tüm reaksiyonların katı fazda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Demirin karbürize olup ergimesi için zaman gerekmektedir. Yüzeyde başlangıçta yüksek FeO içeriğine sahip düşük viskoziteli curuf oluşması sayesinde demir kabuk oluşmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, atık hadde tufalinin en ekonomik şartlarda demir tanesine dönüşümünü sağlamak hedeflenmiştir. Bu amaçla farklı kömür tipleri kullanılarak redüksiyon deneyleri yapılmıştır. Her bir kömür çeşidine farklı sıcaklık ve sürelerde, farklı karbon miktarlarında ve farklı katkı maddesi ilave edilerek yapılan deneyler sonucu, hadde tufali atıklarından demir tanesi üretimine kullanılan kömür cinsi ve miktarının, redüksiyon sıcaklığı ve süresinin, kullanılan karbon miktarının, ilave edilen katkı maddesinin ve oluşan curufun etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Hadde tufallerinden demir tanesi üretimi, farklı kömür tipleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Redüksiyon sonucu demir tanesi oluşmasına redüksiyon sıcaklığı, süresi, kullanılan kömür cinsi ve miktarı, ilave edilen katkı maddesi ve oluşan curufun bileşimi önemli oranda etki etmektedir. Kullanılan kömür tiplerinin yanma özelliklerine göre diğer redüksiyon parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

DEMİR-ÇELİK ÜRETİMİ VE ÜRETİM ATIKLARI

Demir – çelik ürünlerinin yüksek mekanik özellikleri sayesinde geniş bir alanda ihtiyaca cevap vermesi, kolay bulunabilirliği, uygun maliyeti gibi avantajları en çok kullanılan metal alaşımları olmalarını sağlamaktadır. Entegre tesislerde yüksek fırında gerçekleştirilen demir – çelik üretimi yüzyıllardır kullanılan ve günümüzde de üretimde en fazla kullanılan prosestir. Bu prosesin gerektirdiği yüksek kurulum maliyeti, açığa çıkan hurda miktarının her geçen gün artışı elektrik ark ocaklı tesislerin sayısını arttırmaktadır. Yüksek fırınlı entegre tesislerin sahip olduğu bazı dezavantajlar, demir cevherinden demir – çelik üretimi için alternatif yöntemlerin öne çıkmasını sağlamaktadır [1].

Demir – çelik üretiminin en önemli sorununu gerek çevre kirliliğini önlemek gerekse de ekonomik kazanç elde etmek üzere üretimde ortaya çıkan atıkların geri kazanımı oluşturmaktadır.

2.1 Türkiye ve Dünya’da Demir Çelik Sektörünün Durumu

Türk demir – çelik sektörü 2011 yılında üretimini bir önceki yıla göre % 17 oranında arttırarak yılı 34,1 milyon tonluk üretimle kapamıştır. Demir – çelik sektöründe gerçekleşen bu büyüme, ülke ekonomisindeki büyümenin iki katı olarak gerçekleşmiştir. 30 çelik üretici ülke arasında 10. sırada olan Türkiye, dünyada % 6,8 seviyesinde gerçekleşen üretim artışına göre 1,5 kat daha hızlı büyüme göstererek, üretimini en hızlı arttıran ülke konumuna geçmiştir. 2011 yılında çelik ürünleri ihracatının % 5,3 oranında artması, ithalatın ise % 3,3 oranında azalması sayesinde, ihracatın ithalatı karşılama oranı, % 133’ten % 141’e yükselmiştir. Yüksek üretim

artışına rağmen, ihracat artışının sınırlı seviyede kalması, Türkiye'nin çelik tüketiminin % 14,1 oranında artarak, 26,93 milyon ton seviyesine yükselmesinden kaynaklanmıştır [15].

2011 yılında, Türkiye'nin kütük üretimi % 11,8 oranında artışla, 24.4 milyon ton seviyesine yükselmiştir. Yeni tesislerin üretime başlaması sayesinde, 2010 yılında % 53 oranında artan slab üretimi, 2011 yılında da % 33 oranında artışla, 9.7 milyon tona yükselerek, hızlı büyüme eğilimini sürdürmüştür [15].

Yeni tesis yatırımlarının elektrik ark ocaklı üretimde yoğunlaşması nedeniyle, 2011 yılında üretimde gerçekleşen toplam 4,96 milyon tonluk artışın % 88'i elektrik ark ocaklı tesislerde gerçekleşmiştir. Elektrik ark ocaklı tesislerin üretimleri % 20,9 oranında artışla, 25,28 milyon tona yükselirken, yüksek fırınla üretim yapan tesislerin üretimleri % 7,2 oranında artışla, 8,83 milyon ton seviyesinde gerçekleşmiştir [15].

2011 yılında % 10 oranında artış gösteren Türkiye'nin ham çelik üretim kapasitesi, 42,73 milyon tondan, 47,03 milyon ton seviyesine ulaşmıştır. Ancak 2009 yılında % 70'in altına gerileyen ve 2010 yılında % 71 seviyesinde gerçekleşen kapasite kullanım oranı, 2011 yılında hafif bir toparlanma ile sadece % 76 seviyesine ulaşabilmiştir [15].

2011 yılında, Türkiye'nin toplam nihai mamul üretimi, % 21,5 oranında artışla, 2010 yılında gerçekleşen 26,30 milyon ton değerinden, 31,94 milyon ton seviyesine yükselmiştir. Türkiye'nin nihai çelik ürünleri üretimindeki artış, % 17 seviyesinde bulunan ham çelik üretimindeki artışın üzerinde gerçekleşmiştir. Yeni kapasitelerin de katkısıyla, en yüksek üretim artışı % 36,9 oranında artışla, 6,63 milyon tondan, 9,08 milyon tona ulaşan yassı ürünlerde gözlenmiştir. Aynı dönemde, uzun ürün üretimi ise, % 16,3 oranında artışla, 19,67 milyon tondan, 22,87 milyon tona ulaşmıştır. 2011 yılında, 31,94 milyon tonluk toplam nihai çelik ürünleri üretiminin % 71,6 oranındaki kısmı uzun ürünlerde, % 28,4 oranındaki kısmı yassı ürünlerde gerçekleşmiştir. 2011 yılında elde edilen toplam 5,64 milyon tonluk üretim artışının, % 57 oranındaki kısmı uzun ürünlerde, % 43 oranındaki kısmı yassı ürünlerde yaşanmıştır [15].

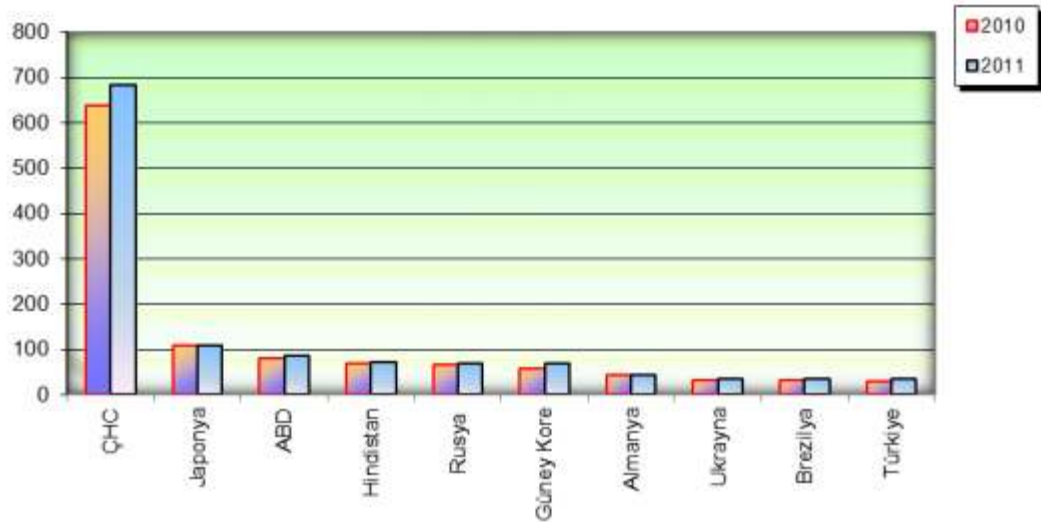
2011 yılında, Türkiye'nin toplam çelik ürünleri tüketimi ise, % 14,1 oranında artışla, 23,60 milyon tondan, 26,93 milyon tona yükselmiştir. Genellikle inşaat sektörü tarafından tüketilen uzun ürünlerde, toplam tüketim % 17,7 oranında artışla, 11,66

milyon tondan, 13,72 milyon tona yükselmiştir. Daha çok otomotiv, beyaz eşya, makine sektörleri tarafından tüketilmekte olan yassı ürünlerdeki tüketim ise % 10,6 oranında artışla, 13,2 milyon tona ulaşmıştır. 2011 yılında, Türkiye'nin toplam 26,93 milyon tonluk çelik ürünleri tüketiminin % 51 oranındaki kısmı uzun ürünlerden, % 49 oranındaki kısmı ise yassı ürünlerden oluşmuştur [15].

2011 yılında, toplam çelik ihracatının ithalatı karşılama oranı, % 133'ten % 141'e yükselmiştir. 2011 yılında, Türkiye'nin net çelik ihracatı miktar bazında 6,55 milyon tondan, 7,86 milyon tona, net ihracat değeri ise, 3,31 milyar dolardan 4,81 milyar dolara yükselmiştir [15].

Ham çelik üretiminde sağlanan 5 milyon ton civarındaki artış, hurda tüketiminin de, 2010 yılındaki 25,26 milyon ton seviyesinden, % 22 oranına tekabül eden 5 milyon ton civarında artışla, 30,79 milyon ton seviyesine yükselmesine sebebiyet vermiştir. 2011 yılında, Türkiye'nin toplam ham çelik üretimindeki artış % 17; temel girdi olarak hurda tüketen elektrik ark ocaklı tesislerin ham çelik üretimi % 20,9 oranında artış gösterirken, hurda ithalatındaki artış, 2011 yılında çelik sektörünün yerli hurda kullanımını arttırmış olması sayesinde % 11,8 seviyesinde kalmıştır. Bu sayede, 2010 yılında toplam hurda tüketiminin % 76 oranındaki kısmını ithalat yolu ile karşılayan Türkiye, 2011 yılında ihtiyacının % 71 oranındaki kısmını ithal etmiştir. Böylece, yurtiçinden tedarik edilen hurdanın toplam tüketim içerisindeki payı, % 24'ten % 30'a yükselmiştir. 2011 yılında Türkiye, 30,79 milyon tonluk hurda tüketiminin 21,5 milyon tonluk kısmını ithalat yolu ile, 9,3 milyon tonluk kısmını ise iç piyasadan karşılamıştır [15].

Dünya ham çelik üretimi 2011 yılında 1,5 milyar ton olarak gerçekleşmiş ve bir önceki yıla göre %6,2 oranında artış kaydetmiştir. 2011 yılının en büyük çelik üreticisi ülkeleri Çin (683,9 milyon ton), Japonya (107,6 milyon ton) ve ABD (86,4 milyon ton) olarak sıralanmaktadır. Dünyada çelik üretimini gerçekleştiren ülkeler ve üretim miktarları Şekil 2.1'de verilmektedir [15].



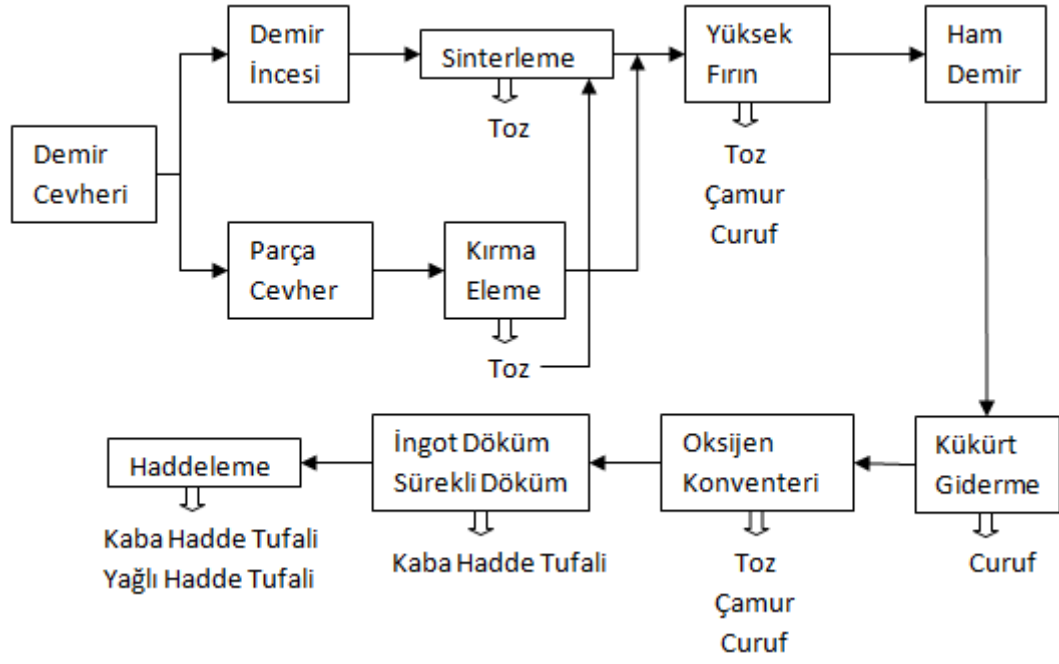
Şekil 2.1 2010 ve 2011 yılı dünya çelik üretimi (milyon ton) [15]

2011 yılında, dünya çelik sektöründeki büyüme, kriz kayıplarının telafi edildiği 2010 yılına kıyasla önemli ölçüde yavaşlayarak, % 15'ten % 6,8 seviyesine gerilemiştir. Bu büyümede, geçtiğimiz yıllardan farklı olarak, Çin etkisinin azalma eğilimini sürdürdüğü gözlenmiştir. 2000'li yıllarda sistemli bir şekilde % 20 civarında büyüyen Çin'in çelik üretimindeki artış, son iki yıl içerisinde % 9-10 bandına oturmuştur. Büyük çelik üreticisi ülkeler arasında, Japonya ve İspanya'nın üretimi gerilerken, ABD, Hindistan, Rusya, Almanya, Ukrayna, Brezilya ve Fransa'nın üretimindeki artış, dünya ortalamasının altında kalmıştır [15].

Türkiye 2011 yılında gerçekleştirdiği üretim ile 2007 yılındaki kriz öncesi seviyesine kıyasla, üretimini % 32,2 oranında arttırmıştır. Bu yönüyle Türkiye, Çin, Hindistan ve Güney Kore'nin ardından, kriz öncesi üretim seviyesinin üzerine çıkan dördüncü ülke olurken, İspanya, Fransa, Ukrayna, ABD, Japonya, Almanya, İtalya ve Rusya gibi büyük üreticilerin üretimleri, 2011 yılında da kriz öncesi seviyesine ulaşamamıştır [15].

2.2 Demir Çelik Üretiminde Katı Atıklar

Cevherden başlayarak çelik üretiminin gerçekleştirildiği entegre demir-çelik tesislerinde ve hurdadan üretim yapan elektrik ark ocaklı tesislerde değişik işlem aşamalarında yoğun miktarda katı atıklar açığa çıkmaktadır. Bu katı atıkların çoğunluğunu curuf, toz ve çamur tipindeki atıklar oluşturmaktadır [16]. Şekil 2.2'de bir entegre demir-çelik tesisinde karşılaşılan katı atıklar gösterilmektedir [17].



Şekil 2.2 Entegre demir çelik tesislerinde ortaya çıkan katı atık türleri [17]

DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ

Demir oksitlerin termodinamiği demir-oksijen sistemi, demir-oksijen-karbon sistemi ve karışık kristalli demir oksitlerin redüksiyon sistemi olmak üzere üç temel sistem üzerinde incelenebilir [3].

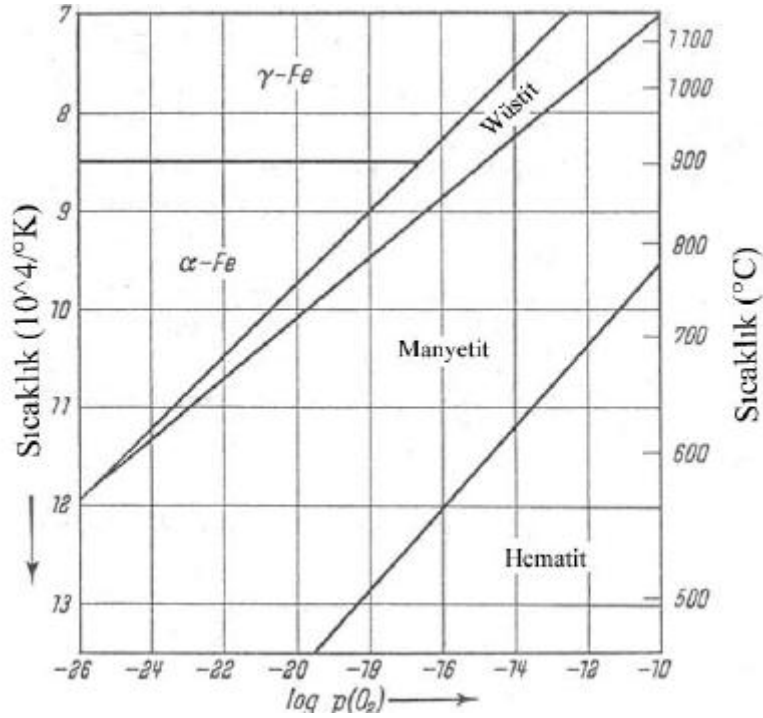
3.1 Demir-Oksijen Sistemi

Demir oksijen ile reaksiyona girerek FeO (vüstit), Fe₃O₄ (manyetit) ve Fe₂O₃ (hematit) kararlı katı bileşiklerini oluşturmaktadır. Demir oksitlerin redüksiyonu 900°C'nin üzerinde uygun hızlarda gerçekleşebilmektedir. Bu sıcaklığın altında ise redüksiyon tamamlanmamakta ve ilk parça veya partikülün ilk şekline sahip, koyu ve gözenekli bir yapı elde edilmektedir [18]. Fe₂O₃'ün Fe'ye redüksiyonu esas olarak şu sırayı izlemektedir;



Şekil 3.1'de demir, vüstit, manyetit ve hematitin O₂ kısmi basıncı ve sıcaklık değişimine göre termodinamik kararlılık bölgeleri görülmektedir.

Oksitlerin kararlılığı ve oksijen içeriği daha yüksek okside geçişi oksijen kısmi basıncının artışı ile artmakta, sıcaklık ile azalmaktadır (Şekil 3.1). 570°C sıcaklığının altında FeO kararlı durumda olmadığı için; bu sıcaklığın altında α-Fe ve Fe₃O₄'e parçalanmaktadır.



Şekil 3.1 Demir, wüstit, manyetit ve hematitin termodinamik kararlılık bölgeleri [19]

3.2 Demir-Oksijen-Karbon Sistemi

Demir oksit tozlarının, karbon içeren tozlarla indirgenmesi incelendiğinde, iki farklı reaksiyonun mekanizma üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Direkt redüksiyon olarak tanımlanan reaksiyon, demir veya karbonun, bu iki katı reaktan arasındaki temas yüzeyine difüzyonuna dayanmaktadır. İndirekt redüksiyon olarak bilinen reaksiyon ise gaz fazında CO ve CO₂ dönüşümü sayesinde gerçekleşmektedir [20]. İki katı faz arasında gerçekleşen reaksiyon ancak temas noktalarında mümkündür. Reaksiyon sonucunda katı fazlardan birinin gazlaşması sonucunda katı faz reaksiyonu sonlanır [21]. İndirekt redüksiyon, yüksek fırındaki demir üretimi için temel redüksiyon şeklidir ve reaksiyonlar denge sabitleriyle şöyle verilmektedir [3]:



$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (3.3)$$

$$\ln K_p = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^2 \cdot a_{\text{CO}}} = \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (3.4)$$



$$\ln Kp = \frac{a_{FeO}^3 \cdot a_{CO_2}}{a_{Fe_3O_4} \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (3.6)$$



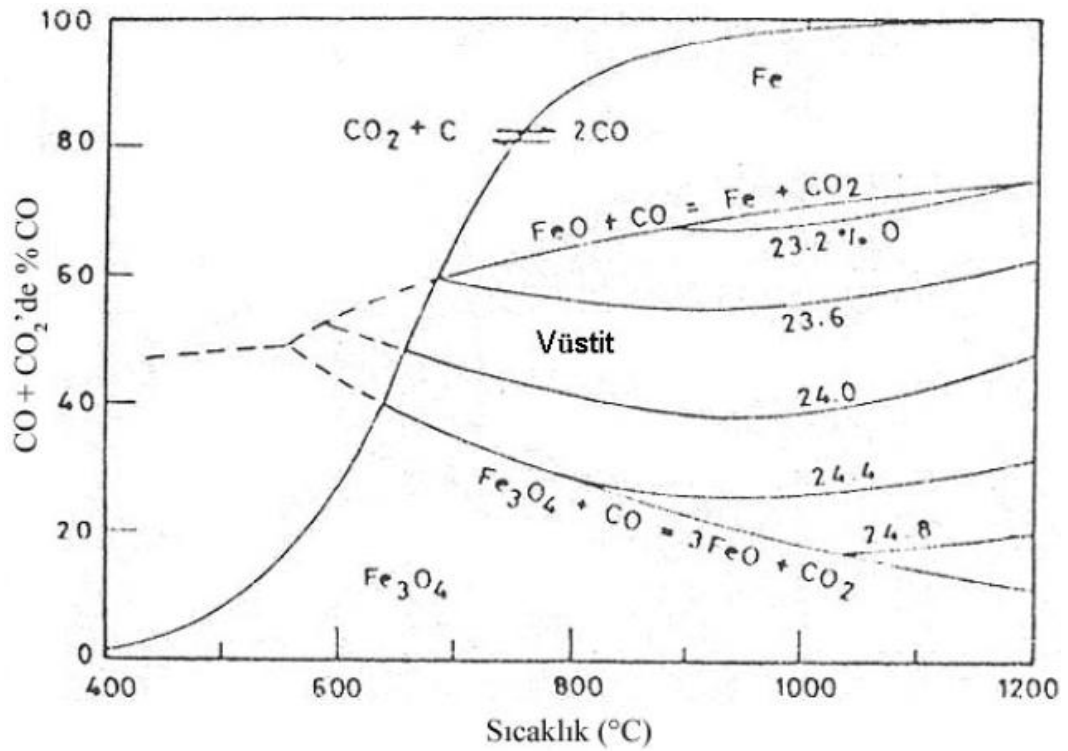
$$\ln Kp = \frac{a_{Fe}^3 \cdot a_{CO_2}}{a_{FeO} \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (3.8)$$

Demir – oksijen – karbon sisteminde 600°C sıcaklığının üstünde CO₂ gazı kararlılığını yitirmekte ve bu sıcaklıktan sonra CO gazı kararlı hale gelmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde ortamda bulunan CO₂ endotermik olarak karbonla reaksiyona girerek CO gazını oluşturmaktadır. Bu reaksiyona Boudouard reaksiyonu adı verilmektedir [3]:



$$\ln Kp = \frac{a_{CO}^2}{a_C \cdot a_{CO_2}} = \ln \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (3.10)$$

Boudouard reaksiyonu, endotermik ve yüksek aktivasyon enerjisine sahip bir reaksiyondur. Bu nedenle, söz konusu reaksiyon ancak yüksek sıcaklıklarda kayda değer bir hızla ilerleyebilir [21].



Şekil 3.2 Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı ve CO-CO₂ dengesinin vüstitin oksitlenmesine olan etkisi [22]

Demir oksitlerin indirgenme reaksiyonlarının serbest enerji değişimi açısından dengede olduğu sıcaklık ve CO/CO₂ oranı Baur-Glaessner Diyagramı ile gösterilmektedir. şekil 3.2'de Baur-Glaessner Diyagramı, Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiştir.

şekil 3.2'de farklı sıcaklık ve CO-CO₂ karışımının etkisi altında demir ve demir oksit fazlarının denge bölgeleri görölmektedir. Burada CO gazının kararlı olduğu bölgede sıcaklık ve gaz karışımı içerisindeki CO miktarı arttıkça demir oksitteki oksijen miktarı giderek azalmakta ve metalik demire ulaşılmaktadır. Metalik demir elde edilebilmesi için yüksek sıcaklık ve yüksek oranda CO gazı gerektiği görölmektedir. Burada (3.9) numaralı reaksiyonun ekzotermik olması ve gerekli CO miktarının çok dűřük olması nedeniyle ihmal edilmektedir.

Redűksiyon proseslerinde indirgeyici gaz olan CO üretimi için kömür hammadde olarak kullanılmaktadır.

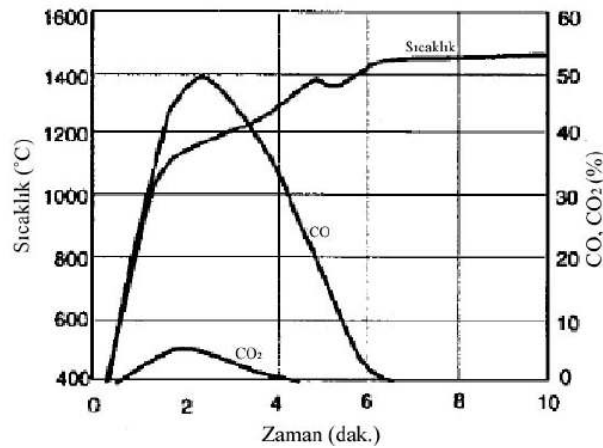
Liu vd. tarafından [23] yapılan çalışmada kömür ve demir cevheri karışımlarıyla gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen ürünler incelenmiştir. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizlerinden yola çıkılarak, demir oksitlerin adım adım gerçekleşen indirgenme reaksiyonunu doğrulayacak şekilde, Fe³⁺, Fe²⁺ ve Fe fazlarının oranları ortaya konulmuştur. Çalışma kapsamında 1200 °C sıcaklığında Fe₂O₃ fazının % 98,7'si metalik demire indirgenmiştir. Fe₂O₃'ün Fe₃O₄'e indirgendiği sıcaklık aralığının 500 °C - 670 °C, Fe₃O₄'ün FeO'ya indirgendiği sıcaklık aralığının 740 °C - 840 °C, FeO'nun Fe'ye indirgendiği sıcaklık aralığının ise 870 °C - 1200 °C olduğu belirlenmiştir.

Demir cevherlerinden metalik demir üretimi katı – gaz reaksiyonlarına dayandığından, üretimde toz hammadde kullanılmasının çeşitli sakıncaları bulunmaktadır. Gerek bu aksaklıkları gidermek gerekse de gözenekliliğin arttırılarak üretim hızı ve veriminin arttırılması amacıyla toz demir cevherine topaklaştırma işlemleri uygulanmaktadır. Bu amaçla hammadde basınç altında sıkıştırılarak briket, sinter bandında kavrularak sinter, veya tambur içinde toz hammadde döndürölerek pelet üretilir.

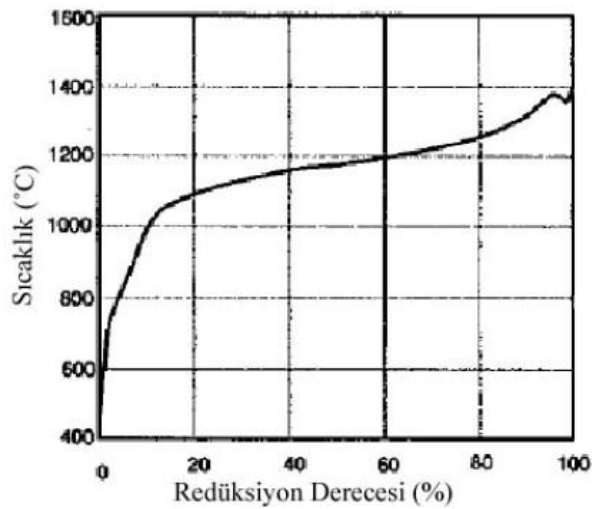
Briketlemede elde edilen ürün, hammadde üzerine uygulanan basınç dağılımının farklı olmasından dolayı gözeneklilik homojen değildir. Peletlemede elde edilen ürün ise yüksek miktarda ve homojenlikte gözenek içermektedir.

Demir oksit ve indirgeyicilerin peletlenerek bir araya getirilmesiyle elde edilen yapılar demir oksit - karbon kompozitleri olarak adlandırılmaktadır. Bu peletlerin klasik peletlerden farkı indirgeyici madde içeriyor olmaları ve pişirilmeden kullanılmalarıdır. Bu tip peletlerde gerçekleşen indirgenme reaksiyonlarının adım adım gerçekleştiği bilinmektedir. İndirgeme reaksiyonu hematitin (Fe_2O_3) sırayla manyetite (Fe_3O_4), vüstite (FeO) ve metalik demire (Fe) indirgenmesiyle gerçekleşmektedir [2].

Şekil 3.3'de 1450°C 'lik sabit fırın sıcaklığında redüklenen bir kompozit pelette süreye bağlı olarak pelet sıcaklığı ve ortamdaki CO ve CO_2 gazlarındaki değişim gösterilmektedir. Burada 1100°C 'ye kadar sıcaklığın hızlı bir şekilde arttığı, bu sıcaklıktan sonra artış ivmesinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık yaklaşık 5. dakikada 1400°C 'den 1370°C 'ye düşmekte ve ardından yeniden yükselmektedir. Bu sıcaklık düşüşü gaz oluşumunun bittiği ve pelet ergimesinin başladığı noktadır [3].



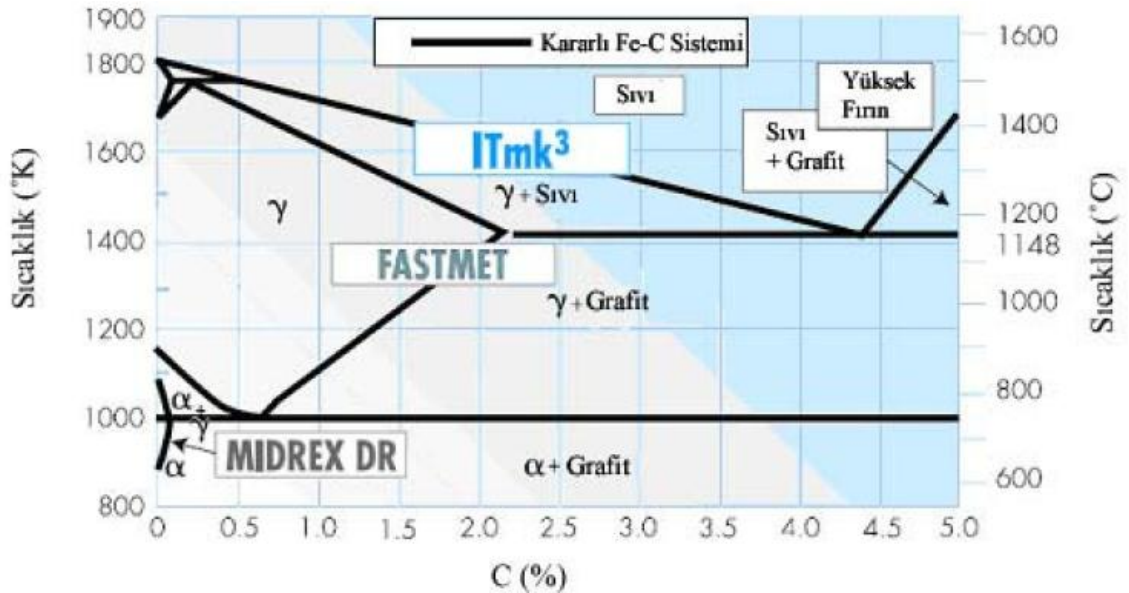
Şekil 3.3 Süre ile pelet sıcaklığının ve fırındaki CO,CO₂ miktarlarının değişimi [24]



Şekil 3.4 Sıcaklıkla redüksiyon derecesinin değişimi [24]

Sekil 3.4'de CO ve CO₂ gazlarının içerdiği oksijen dengesinden hesaplanan redüksiyon derecesinin ve pelet sıcaklığının değişimi gösterilmiştir. % 95'lik redüksiyon derecesine rastlayan sıcaklık düşüşü endotermik olayların olduğunu göstermektedir [3].

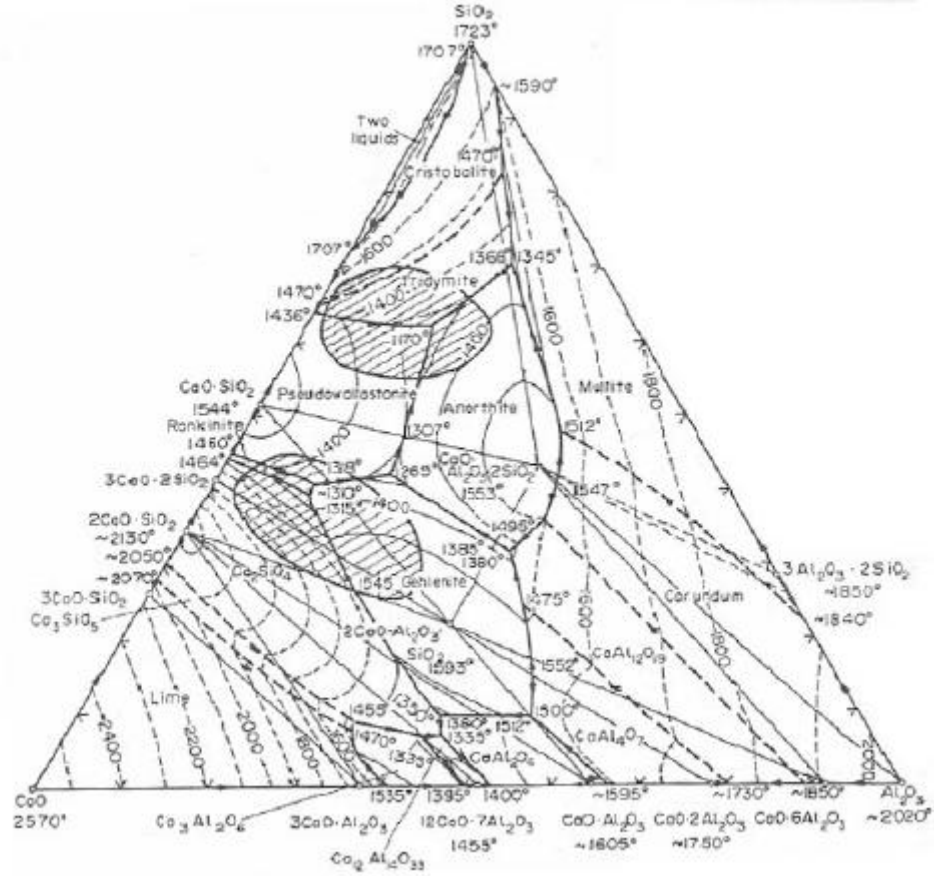
Demir çelik üretiminde yaygın olarak kullanılan yüksek fırın prosesinde çok yüksek sıcaklıklara çıkılmaktadır. Sıcaklığın çok yüksek olması, hem bu sıcaklığa ulaşılması hem de artan sıcaklıkla beraber termodinamik olarak ortamda bulunması gereken CO₂ miktarının artması bakımından hammadde ve redükleyici olarak kullanılan kömür miktarını arttırmaktadır (Şekil 3.2). Yakıt tüketiminin azaltılması ve yüksek fırın prosesinde karşılaşılan diğer problemleri gidermek amacıyla alternatif yeni prosesler geliştirilmiştir. Demir oksitlerin redüksiyonunda kullanılan bazı proseslerin Fe-C denge diyagramındaki çalışma bölgeleri gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar [25]

ITmk3 prosesi döner hazneli fırın üzerinde bir iki tabaka kalınlığında şarj edilen peletlerin, yarı ergitme şartlarında redüklenerek demir tanesi üretiminin gerçekleştirildiği procestir. İşlem 10 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmekte ve elde edilen üründe metal – curuf ayrımı gerçekleşmektedir.

Şekil 3.5'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 değişebilmektedir.



Şekil 3.6 CaO-SiO₂-Al₂O₃ üçlü faz diyagramı [18]

Redüksiyonun gerçekleşmesi sonucu elde edilen ürünün atıklardan arınması için gerek elde edilen ürünün gerekse de atık curufun ergimiş olması gerekmektedir. Curufun ergime sıcaklığı kullanılan hammaddenin ve redükleyici elemanın bünyesinde bulunan atık bileşiklerin cins ve miktarına bağlıdır. Şekil 3.6'da CaO-SiO₂-Al₂O₃ üçlü faz diyagramı görülmektedir. Çoğunlukla elde edilen curuflar şekilde verilen faz diyagramında mullit bölgesine yakın olduğundan curufun daha düşük sıcaklıkta ergimesini sağlamak için kireç ilavesi yapılmaktadır [3].

1000°C sıcaklığın üstünde baskın reaksiyonlar, demir içeren fazların gazlarla indirgenme reaksiyonlarıdır. 1000°C'nin üstünde CO₂ ve H₂O, CO ve H₂ üretilmesini sağlayacak reaksiyonlar vererek, ortamdaki gazın indirgeyici potansiyelinin artmasına yol açarlar. 1200°C'nin üstünde metalik demir ortamda bulunan karbonu absorblar ve oluşan faz demirin ergime sıcaklığının altında sıvı hale geçebilir. Bu durumda 1200°C sıcaklık doğrudan indirgeme ve doğrudan izabe prosesleri arasındaki belirleyici parametreyi

oluşturmaktadır. Pratikte ise doğrudan izabe prosesleri 1300°C sıcaklığın üzerinde yürütülerek karbonun daha hızlı absorpsiyonu sağlanmaktadır [12].

Kompozit peletlerin redüksiyonunda kullanılan kömürün kimyasal özellikleri redüksiyon işlemi açısından önem taşımaktadır. Hematit ve farklı karbon türleri içeren kompozit peletlerin redüklenmesi üzerine yapılan çalışmada [5] kullanılan redükleyicide bulunan uçucu madde miktarının oluşan ürün üzerinde önemli ölçüde etkili olduğu belirlenmiş, aynı karbon içeriği için daha yüksek oranda uçucu madde içeren redükleyicilerle yapılan deneylerde daha yüksek metalizasyon değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca peletlerin üst ve alt kısımlarında meydana gelen redüksiyon dereceleri arasında belirgin farklar gözlenmiştir.

Coetsee vd. tarafından [6] manyetitli kompozit peletlerin indirgenmesi modellenmiş ve farklı redükleyiciler kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışma kapsamında pelet boyutunun indirgeme hızı üzerinde fazla etkili olmadığı, fırın sıcaklığının ise belirgin biçimde etkili olduğu belirlenmiştir. Ek olarak, indirgeyicilerde bulunan uçucu maddelerin yüksek oranda indirgenmeye katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu tür bir reaksiyonda kullanılacak olan indirgeyicinin seçiminde kimyasal bileşimin yanı sıra, reaktivitesinin de göz önüne alınması gerektiği yorumu yapılmıştır [25].

Kompozit peletlerin hızlı ısıtılarak yüksek sıcaklıktaki davranışlarının incelendiği çalışmada [13] 1320°C'de yaklaşık 16 dakikada % 1,06 – 3,6 C içeren demir taneleri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre demirin ergimesi, metalik demirin toplanması ve curufun proses sonunda ayrılması için yüksek karbonlu demir partiküllerinin oluşması ve kullanılan kömür miktarı ve kömür içeriğinin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Metal – curuf ayrımının gerçekleşmesi için demirin karbon içeriği ve curuf kompozisyonu büyük önem taşımaktadır.

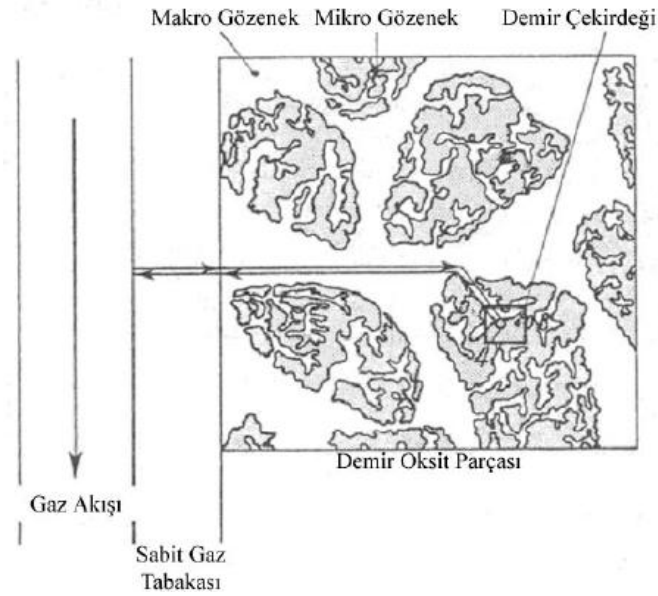
Park vd. (2002)'ne göre [10] yağlı hadde tufalinde bulunan yağ, indirgeme reaksiyonunda görev almakta ve tek başına, hematit ve manyetit fazlarının vüstitte indirgenmesini sağlayabilmektedir. İndirgeyici olarak eklenen kok tozu miktarının ve reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla metalizasyon oranı artmaktadır. Yüksek fırın curufunun da reaksiyonda yer alması metalizasyon oranı üzerinde olumlu etkiye sahiptir.

3.3 Demir Oksitlerin Redüksiyon Kinetiği

Demir oksitlerin redüksiyon kinetiğini incelemek için ilk başta demir oksit kütlesinin mikro ve makro gözenekler içerdiği ve redükleyici olarak da CO kullanıldığı varsayıldığında reaksiyon şu şekilde olmaktadır;



Bu reaksiyon, bazı ikincil reaksiyonların birleşmesinden oluşmaktadır. Şekil 3.7’de gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.7 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması [19]

Redükleyici gaz, parça cevher içerisindeki makro ve mikro gözenekler aracılığıyla cevher içerisine girmektedir. Bu gözeneklerin içerisinde oksit yüzeyiyle gaz arasında bir reaksiyon zinciri başlamaktadır. 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 [19];

- 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 absorblanması
- 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.

Yüksek fırın içerisinde oluşan reaksiyonlar, heterojen reaksiyonlardır ve farklı fazlar arasındadır. Heterojen reaksiyonlarda kimyasal değişken ve fiziksel değişken olmak üzere iki çeşit değişken reaksiyon hızını etkilemektedir. 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 birbirilerine göre direncine bağlıdır. Kimyasal direnç artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır, ancak fiziksel dirençte kimyasal dirençteki kadar bir değişiklik olmaz [3].

Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda, yüksek hızda kimyasal reaksiyonlar oluşabilir. Yüksek sıcaklıklar geçiş sınırlamalarını azaltır veya ortadan kaldırır. 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 çıkan gazlarla ilgilidir. Yoğun bir küre şeklindeki hematitten başlarsak, ilk önce CO ile reaksiyona girmesi sonucu vüstit tabakasıyla temas eden metalik demir tabakası oluşur, içerisinde de hematiti çevreleyen manyetit tabakası oluşacaktır [3].

Demir oksitlerin CO ve H₂ gibi gazlarla indirgenmesi, oksit yüzeyinde heterojen olarak gerçekleşmektedir. Poroz yapıdaki demir oksitlerde, reaksiyonun gerçekleşebileceği yüzey alanı yapıda yer alan kanallarda mevcuttur. Bu durumda, indirgeyici gazlar reaksiyona girmeden önce bu kanallarda yol almalıdırlar. İndirgenme veriminin yüzey alanı, poroziteyle birlikte kanal boyutu ve dağılımı gibi yapısal özelliklerden etkilenmesi de bu durumun bir sonucudur [3].

Hematitin hidrojenle indirgenme mekanizması incelendiğinde, reaksiyonun topokimyasal olarak ilerlediği, kısmen indirgenmiş yapının, çekirdekte yer alan hematitin etrafını saran reaksiyon ürünü katmanlarından oluştuğu gözlemlenmiştir.

575°C'nin üstünde vüstitin kararlı bir faz oluşturduğu, yapıda bulunan katmanların sırayla, dıştan içe doğru manyetit, vüstit ve demir olduğu belirlenmiştir [26].

Hematitin hidrojenle indirgenmesi üç farklı rejimle sınıflandırabilmektedir. İlk rejimde yapının içinde indirgenme gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, küçük tane boyutu olması ve indirgeme sıcaklığının düşük olması durumlarında öne çıkar. İndirgenme hızı tane boyutundan bağımsızdır ve indirgeme sonunda bir örnek bileşim yapısı elde edilir. İkinci rejimde indirgenmiş demir tabakasına gaz difüzyonu etkindir. Bu adım tane boyutunun büyük olması ve indirgenme sıcaklığının yüksek olması durumunda hız sınırlayıcı durumdadır. Reaksiyon hızı difüzyon tarafından belirlenir. İçteki çekirdeğin çapının azalmasıyla, azalan difüzyon hızına bağlı olarak reaksiyon hızı da azalır. Topokimyasal modele uygun olarak reaksiyona girmiş ve girmemiş kısımları ayıran bir ara yüz mevcuttur. Üçüncü rejim karışık kontrollü bir adımdır ve diğer iki rejimin arasındaki geçiş sürecidir. Bu rejimde indirgenme hızı parçacık boyutuna ters orantılıdır [26].

Birol'a göre [3] 900°C ve 1200°C sıcaklık aralığında reaksiyon hızını etkileyen başlıca parametreler sıcaklık, reaksiyona giren maddelerin partikül boyutları ve redükleyici maddenin tipi ve miktarıdır. Genellikle kontrol basamağının Boudouard reaksiyonu olduğu kabul edilmektedir. Ancak yüksek endotermik davranışa sahip olan bu reaksiyon için ısı transferi de tüm hızın bulunmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Karbon içeren peletin redüksiyon hızı hematit peletin CO ile olan redüksiyonunun hızından daha yüksektir. CO ile redüksiyonun aktivasyon enerjisi, kompozit peletlerin redüksiyon aktivasyon enerjisinden çok daha düşüktür. Bu durumda sıcaklık arttıkça, karbon içeren peletlerin reaksiyon hızındaki artışın, CO ile redüksiyonun hız artışından fazla olacağını göstermektedir [27].

Demir oksidin CO ile redüksiyonu, Arrhenius kuralına göre sıcaklığın ve reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak (3.12) eşitliği ile elde edilir;

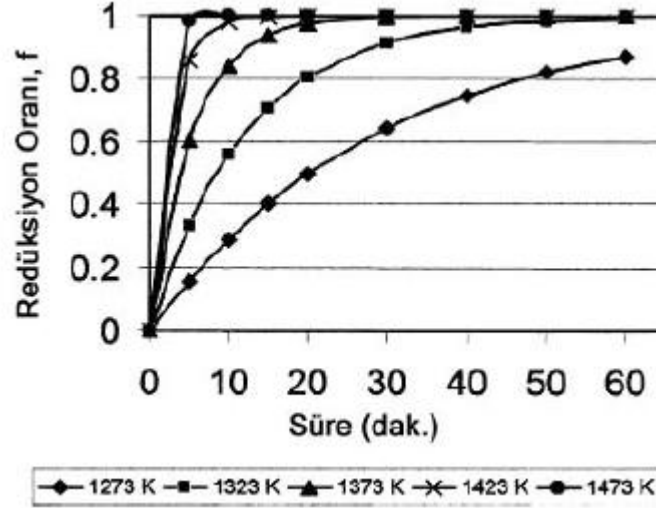
$$f = 1 - \exp [- 3.53 \cdot 108 \cdot t \cdot \exp (- 29338,4/T)] \quad (3.12)$$

f : reaksiyon oranı

t : reaksiyon süresi (dk.)

T : reaksiyon sıcaklığı (K)

Şekil 3.8’de, 3.12 eşitliğinin reaksiyon oranı ve zamana göre çeşitli sıcaklıklardaki durumu görülmektedir [27].



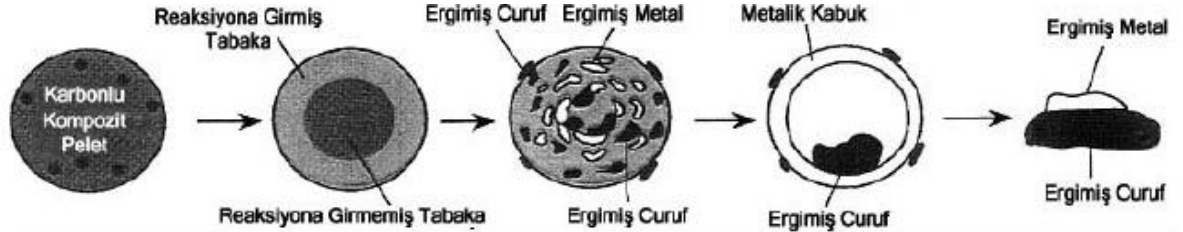
Şekil 3.8 (3.12) eşitliğinin redüksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu [27]

Reaksiyona giren peletlerin yüzey ve merkez sıcaklıkları ölçüldüğünde prosesin izotermal olmadığı görülmektedir. Yüzeyin daha hızlı ısınmasıyla oluşan 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 gradyanları ve ısı transferi hız belirleyici basamak olabilmektedir [3].

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 fırın sıcaklığı, redükleyici maddenin tipi ve miktarı, pelet boyutu, fırında kalma süresi ve karışım içerisindeki gang, kül ve bağlayıcı miktarı gibi birçok faktöre bağlıdır [3].

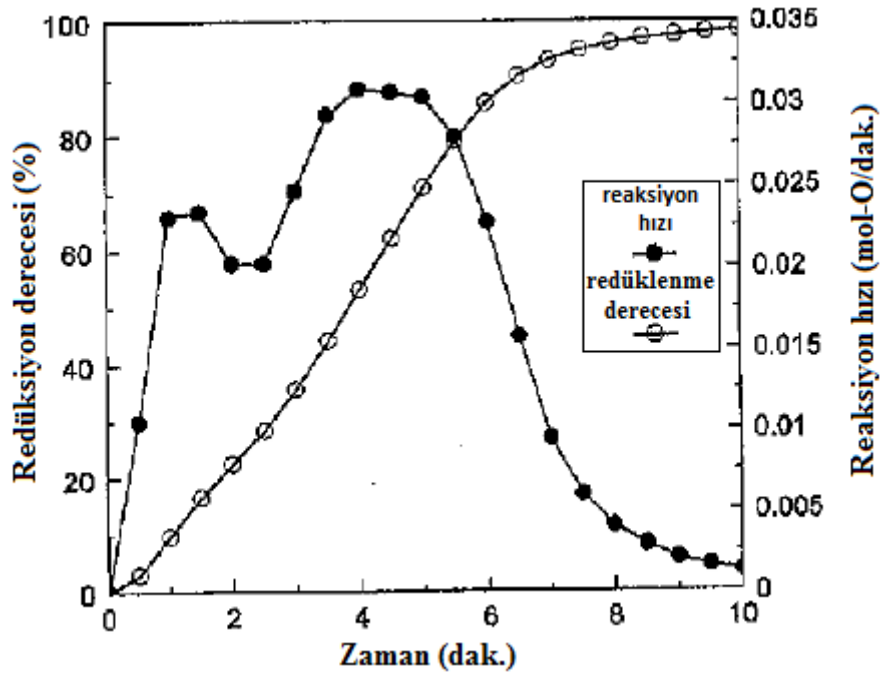
Şekil 3.9’da kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri gösterilmektedir. Burada ortaya koyulan modele göre [28] peletlerin ısınma hızını kısmen yavaşlatan, demir oksitlerin karbon tarafından endotermik olarak redüklendiği ilk ve hızlı bir periyot vardır. Redüksiyon hemen hemen tamamlandığında ısınma hızı artar ve kömür

külleri, cevherin gangi ve bağlayıcıdan oluşan curuf yumuşamaya başlar. Metalik demir de karbon çözerek ergir. Sonuç olarak metal ve curuf iki sıvı faz olarak ayrışır.



Şekil 3.9 Kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri [27]

Lee vd. tarafından [29] yapılan çalışmada grafit kalıp içerisine yerleştirilen demir cevheri 1400°C ve 1550°C sıcaklık aralıklarında redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. 1500°C'de yapılan redüksiyon deneyinde elde edilen redüksiyon derecesi ve redüksiyon hızının zamana bağlı değişimi Şekil 3.10'da verilmektedir.



Şekil 3.10 1500°C'de grafik kayıkçıkta karbonla redüklenmiş demir cevherinin redüksiyon derecesi ve reaksiyon hızı [29]

Yapılan çalışmada redüksiyon esnasında Şekil 3.11'deki katmanların oluştuğu ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonun kinetiğinin şu şekilde gerçekleştiği öngörülmüştür:

- FeO'in gaz film arayüzeyine taşınması
- Gaz film – demir oksit ara yüzeyinde $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ reaksiyonu

iii) CO – CO₂ gazının gaz film ara yüzeyine taşınması

$$R = k_{g-m} \cdot (P_{CO} a_{FeO} - P_{CO}^{eg} a_{FeO}^{eg}) \quad (3.13)$$

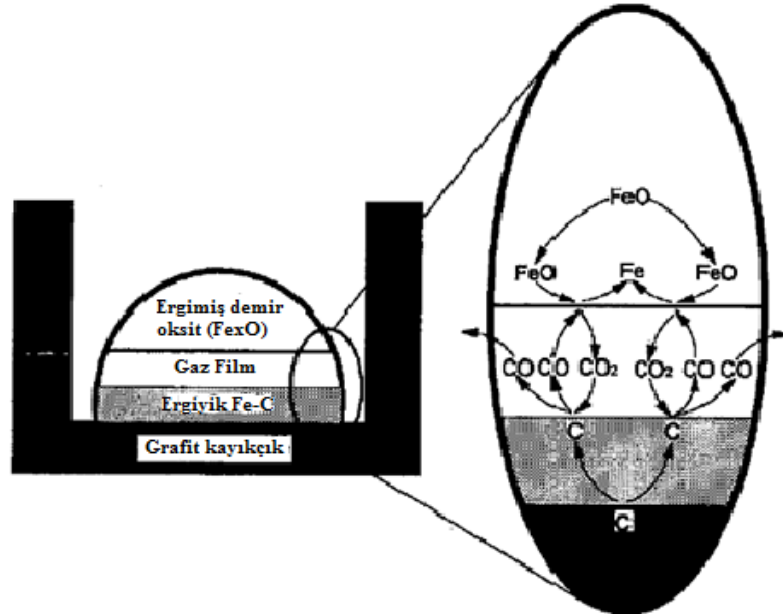
Burada k_{g-m} gaz ve ergimiş oksit arasındaki reaksiyon hız sabitini, a_{FeO} ergimiş oksit içindeki FeO aktivitesini, P_{CO} CO kısmi basıncını ve P_{CO}^{eg} ve a_{FeO}^{eg} denge değerlerini tanımlamaktadır.

iv) Fe-C ergiyiği – gaz filmi arayüzeyinde CO₂ + C = 2CO reaksiyonu

$$R = \frac{k \times P_T}{RT} \times \frac{a_{FeO} \times k_g}{1 + (a_{FeO} \times k_g)} \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.14)$$

burada k reaksiyon hız sabitini, k_g reaksiyon denge sabitini, Q aktivasyon enerjisini ve P_T CO ve CO₂ gazlarının toplam denge basıncını (~1 atm) ifade etmektedir.

v) Fe-C ergiyiğine karbonun taşınması

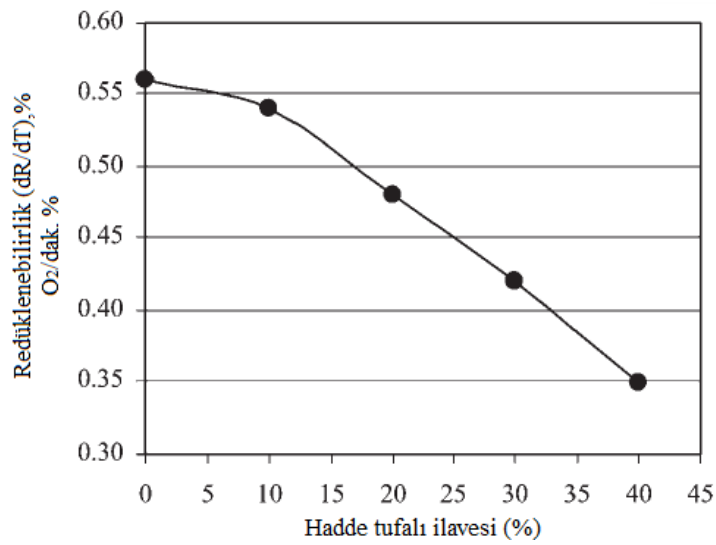


Şekil 3.11 Demir cevherinin grafit içerisindeki karbonla izabe redüksiyonunun genel şematik diyagramı [29]

Yapılan hesaplamalar sonucu reaksiyonu kontrol eden kademenin karbürize demirle CO₂ gazı arasında gerçekleşen Boudouard reaksiyonu olduğunu bulmuşlardır.

Umadevi vd. tarafından [11] yapılan çalışmada, demir cevherli kompozit pelete % 10 ile % 40 arasında değişen miktarlarda tufal ilave edilmiş ve tufal ilavesinin kompozit pelete fiziksel, kimyasal ve metalurjik özellikler açısından etkisi incelenmiştir. Tufal ilave

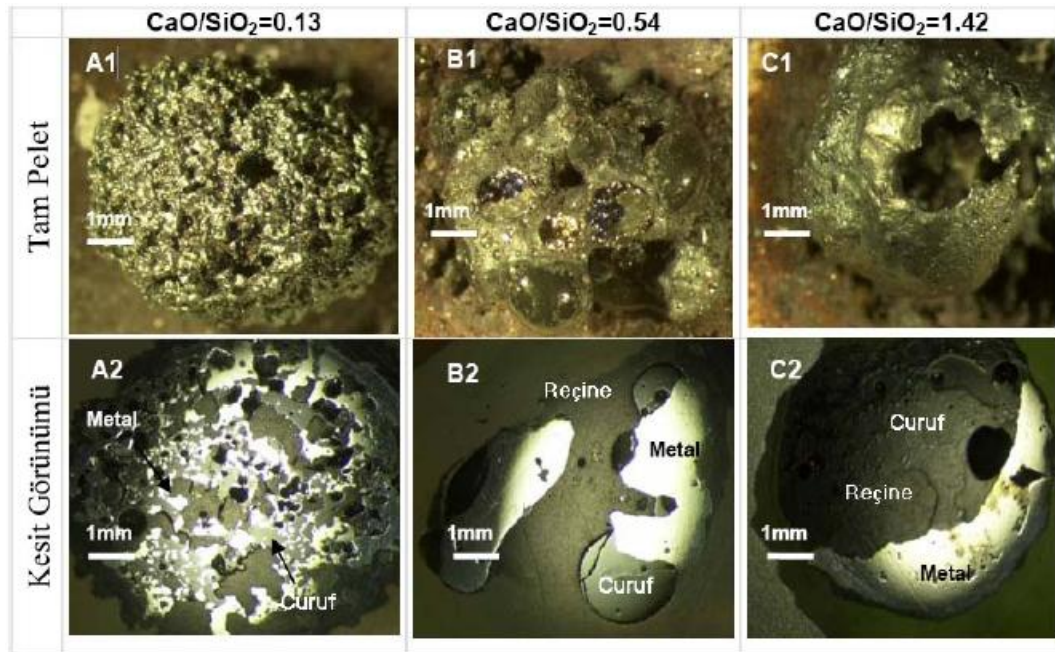
edilerek kompozit peletler hazırlanmış ve elde edilen peletlerin yaş mukavemetleri, kuru mukavemetleri, pişmiş durumda makro yapıları, içerdikleri FeO miktarı ve redüklenebilirlikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmada tufal ilavesi arttıkça yaş ve kuru mukavemetin düştüğü tespit edilmiştir. Pişirme sonrası pelet çekirdeğinin yüzeyden sonra soğumasından ötürü ekzotermik reaksiyonların olduğu ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ve bu reaksiyonun merkezde büzülmeye neden olarak pelet kalitesine zarar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca hematit ve vüstit arasındaki bu reaksiyondan ötürü peletin redüklenebilirlik özelliğinin düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 3.12' de hadde tufalı ilavesinin peletin redüklenebilirliğine olan etkisi verilmektedir.



Şekil 3.12 Kompozit pelete hadde tufalı ilavesinin redüklenebilirliğe olan etkisi [11]

Fortini vd. yaptıkları çalışmada [20] grafit, odun kömürü ve kömür ilave edilerek hazırlanmış kompozit peletleri 1200°C 'de redükleyerek kömür tipinin redüksiyona olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucu kömürün hızlı yanmasından ötürü kömürlü peletlerin odun kömürlü peletlere göre 5-10 kat daha yavaş sürede % 90 mertebesinde redüksiyon derecesine ulaştıkları görülmüştür. Yeni oluşmuş demirin etkisiyle grafitin kataliz oluşturması sayesinde grafitli kompozit peletlerin reaksiyon hızı kömürlü peletlere göre daha hızlı çıkmıştır. Ayrıca gaz kompozisyonu ve kütle değişimi incelenerek odun kömürlü ve grafitli numunelerde reaksiyonların $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ sırasıyla, kömürlü numunelerde ise $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ sırasıyla gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Conochie vd. tarafından [14] yapılan çalışmada redüksiyon işlemine curuf bileşiminin etkisini incelenmiştir. 1310°C'de CaO/SiO₂ oranı 0,13 olan kompozit pelete yaptıkları redüksiyonda oluşan curufun yüksek miktarda (% 25-40) FeO içerdiğini tespit etmişlerdir. Oluşan demir tanesi silika zengini curufun viskozitesi düşük olduğundan gözenekli bir yapıya sahiptir. Curufta yüksek miktarda FeO bulunması redüksiyonu önleyen bir durumun yani fayalit fazının (2FeO.SiO₂) varlığını göstermektedir. Bu numuneye yapılan DTA/TGA analizinde 1152°C'de curufun ergimesiyle endotermik pik oluşmuştur. DTA da gözlenen bu pik esnasında TGA'da gözükken kütle kaybı ergiyik durumda gerçekleşen redüksiyon işleminin, katı durumda gerçekleşen redüksiyon işleminden daha hızlı olduğunu göstermektedir. CaO/SiO₂ oranı 0,54 olan pelete yapılan redüksiyon işleminde, kireç ilavesinin fayalit oluşumunu önleyerek curuftaki FeO oranını % 2'nin altına düşürdüğü görülmüştür. CaO/SiO₂ oranı 1,42 olan peletlerde ise yüksek CaO nedeniyle curufun ergime derecesinin yükseldiği bu sebeple tüm reaksiyonların katı fazda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Demirin karbürize olup ergimesi için zaman gerekmektedir. Yüzeyde başlangıçta yüksek FeO içeriğine sahip düşük viskoziteli curuf oluşması sayesinde demir kabuk oluşmuştur (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 1310°C'de 10 dakika redüklenmiş numunelerin görüntüsü [14]

KÖMÜRLERİN YANMA ÖZELLİKLERİ

Kömür, değişik oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren bir kayadır. Uygun ortamlarda, bataklıklarda bozunma ve çürümeden kurtulan bitki kalıntı birikimlerinin, zamanla biyokimyasal ve kimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşmaktadır. Kömürleşmede genelde iki evre benimsenmektedir. Biyokimyasal evre, turbalaşma; dinomokimyasal veya başkalaşma evresi ise kömürleşme olarak adlandırılmaktadır [30], [31].

Kömürler, amaca ve ülkelerin kömür özelliklerine bağlı olarak, çeşitli biçimlerde sınıflandırılmışlardır. [31].

Kömürler genelde kısa analiz, elementel analiz, fiziksel ve mekanik özelliklerine veya bunların birleşimlerine göre sınıflandırılır. Gözetilen ortak ilke, kömürleşme derecesinin, olgunluğunun ve kullanım özelliklerinin tespitidir. Çünkü, kömürleşme derecesi yükseldikçe, kömürün fizikokimyasal özelliklerinde bir dizi değişim gözlenir. Bu değişimler şunlardır [31]:

- Karbon içeriği düzenli ve sürekli artar.
- % 89 karbon içeriğine ulaşıncaya dek hidrojen içeriği düzenli, sonra hızlı azalır.
- Organik bileşenlerin uçucu madde içerikleri giderek azalır.
- % 4,5 hidrojen içeriğine kadar ısı değeri artar.
- Nem içeriği düşer.
- Yoğunluk artar.
- Belirli bir olgunlaşma aralığında koklaşma özellikleri gelişir.
- Alkali çözeltilerde çözünürlüğü azalır.

- Yansıtabilirliği artar, renk koyulaşır ve parlaklaşır.
- Oksidasyon ve hidrojenasyona karşı hassasiyet azalır.

Kömür aromatik ve hidroaromatik birimlerden meydana gelmiştir. Bu birimlerin sınırlarındaki fonksiyonel gruplar birimlerin birbirleri ile bağlantısını sağlar. X-ışını analizleri birimlerin düzenli ve amorf maddelerin oluşturduğu tabakalar veya lamellerden ibaret olduğunu göstermektedir. Bu tabakalar düşük kaliteli kömürlerde dağınık durumdadır ve her tabaka yaklaşık 15-20 karbon atomu kalınlığındadır. Bu düzen şekli kömür bünyesinde büyük boşluklarla sonuçlanmaktadır. Kömür kalitesi arttıkça bu açık yapı bir dereceye kadar büzülmekte ve tabakaların kalınlığı artmaktadır. Kömürün yapısı % 90 karbon mertebesinde bir geçiş bölgesinden sonra antrasit yapı denilen çok daha düzenli bir yapıya ulaşmaktadır [31].

Geçiş bölgesinde yapının boyutları ilginçtir. Yaklaşık 8 Å kalınlığında ve birbirinden 20 Å uzaklıkta lamel grupları bu yapıyı oluşturmaktadır. Bu boyutlar boşlukların büyüklükleri ile ilişkilidir. % 30 uçucu maddeye karşılık gelen bu yapı minimum iç yüzey miktarını oluşturmaktadır. Ancak bu noktada yoğunluk da en az değerindedir ve uçucu maddenin ayrılmasından sonra ortaya çıkacak çok büyük miktarlarda kör boşluk hacimlerine işaret etmektedir [31].

Sözü edilen birimler veya gruplar arasındaki çapraz bağlar uçucu maddelerin akışkanlığını ve hareketliliğini etkilediği gibi, çıkış hızlarını da etkilemektedir. Boşluklarda absorbe edilmiş nem ve CO₂'nin ayrılmasından sonra, uçucu madde çıkışının ilk kademesini, gruplar arası bu bağların parçalanması ve bazı fonksiyonel uç grupların uçucu madde olarak taşınması oluşturur. Daha yüksek sıcaklıklarda hidroaromatik gruplar hidrojen kaybederek, yeni aromatik gruplar meydana getirirler.

Uçucu maddelerin çıkışı sırasında, aynı zamanda kömür taneciğinin boşlukları içerisinde ve diğer kömür tanecikleri yüzeylerinde bu uçucu maddelerin parçalanması ve bir kısmının yüzeyde tutulması olayı meydana gelir. Uçucu madde çıkışındaki bu iki kademe özellikle 1 mm'den büyük tanecikli kömürler için önem kazanır [31].

Uçucu madde çıkışı sırasında ısıtma hızına, ulaşılan sıcaklığın ve çevredeki gazın bileşiminin fonksiyonu olarak kömür taneciklerinin çoğu şişer. Kömür yatağa bırakıldığı

andan tanecik çevresinde parlak alev görünmeyinceye kadar geçen süre uçucu madde yanma süresi olarak tanımlanmaktadır.

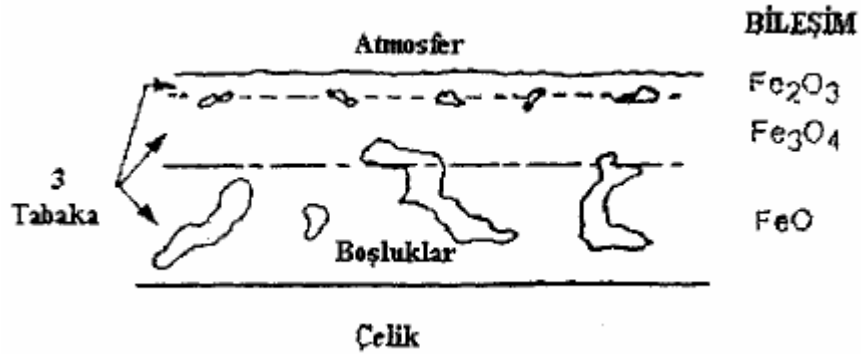
Antrasit kömürü demirsiyahı rengi ve yarı metalik parlaklığı ile bilinen, en sert kömür çeşididir. Kısa ve sönük mavi alevle yanan, az bir koku çıkaran ve koklaşmayan kömürlerdir. Antrasitin ısı değeri yüksek sıcaklıklara hızla çıkamadığından ötürü taşkömürü kadar yüksek değildir.

Kömürün gaz haline dönüşmesinde önem taşıyan kömürdeki sabit karbon yapısının katı – gaz tepkimesine elverişliliği veya kimyasal reaktifliği, kömür cinsine göre değişmektedir. Bununla beraber gazlaşmanın gerçekleştiği sistemin basıncı, ısıtma hızı ve eriştiği sıcaklık gazlaşmada etkilidir [31].

Linyit kömürünün yapısı yüksek boşluklar içerdiğinden yanmaya müsaittir, ancak içerisindeki safsızlık ve uçucuların yüksekliği açığa çıkan ısıyı aşağı çekmektedir. Uçucularından arındırılmış kok kömürü gerek içerdiği gözeneklilik ve karbon miktarı açısından gerekse az miktarda empürite içermesi sebebiyle metalurjik olarak ideal bir yakıt ve hammadde olmasını sağlamaktadır. Antrasit kömürü ise sahip olduğu düzenli yapı nedeniyle yüksek sıcaklıkta ve yavaş yanmaktadır.

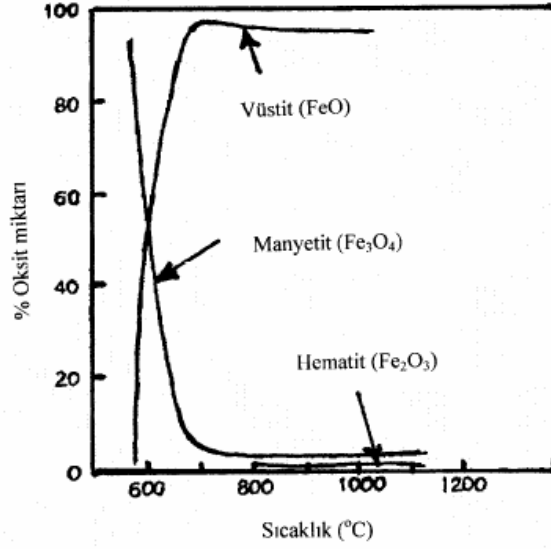
TUFAL ATIKLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Çelik alaşımlarının yüksek sıcaklıkta tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasına tufal denmektedir [8]. Yüksek sıcaklıklarda çelik yüzeyinde merkezden dışarı doğru vüstit (FeO), manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) demir oksitlerini içeren tufal tabakası bulunmaktadır [9]. Şekil 5.1'de tufalin yapısı gösterilmektedir [9].



Şekil 5.1 Tufal yapısı [9]

En düşük oksijen miktarına sahip olan vüstit (FeO) metale yakın içteki tabakayı oluşturmaktadır. Artan sıcaklıkla beraber vüstitin tufal içerisindeki miktarı artmaktadır ve çelik sıcaklığı 700°C 'yi aştığında vüstit, tufal tabakasının % 95'ini oluşturmaktadır (Şekil 4.2). Vüstit diğer demir oksitlere göre $1370-1425^\circ\text{C}$ arasındaki düşük sıcaklıklarda ergimekte ve vüstit tabakasının ergimesiyle tufalleşme hızı da artmaktadır [8].



Şekil 4.4. Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ değişimi [9]

Manyetit (Fe₃O₄) tufal katmanının orta tabakasını oluşturmaktadır. 500°C sıcaklığın altında bulunan çelikte tufal sadece manyetitten oluşmaktadır. Sıcaklığın 600°C'nin üzerine çıkmasıyla manyetitin yerini vüstit almaya başlamaktadır ve 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda manyetit, tufal tabakasının ancak % 4'ünü içermektedir [9].

Hematit (Fe₂O₃), tufal katmanının en dıştaki atmosfere açık tabakasını oluşturmaktadır. Çelik sıcaklığının 800°C altında olduğu ortamda oluşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda tufal tabakasının sadece % 1'ni oluşturmaktadır [9].

5.1 Tufallerin Sınıflandırılması

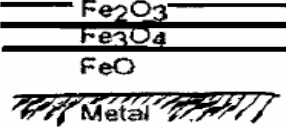
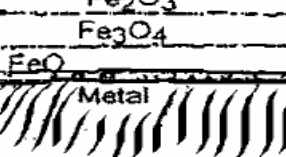
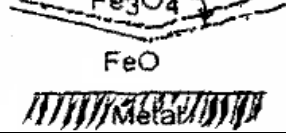
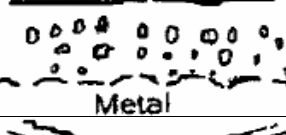
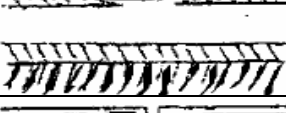
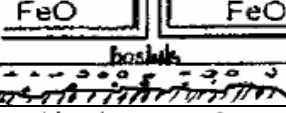
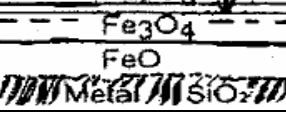
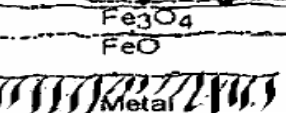
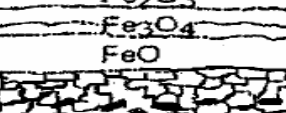
Çelik yüzeyinde meydana gelen tufal, oluştuğu ortamın cinsine veya oluşma şekline göre sınıflandırılabilir.

5.1.1 Hadde Tufali

Yüksek sıcaklıkta yapılan haddeleme işleminde metal yüzeyinde oksidasyon ürünü olarak oluşan tabakalar hadde tufali olarak adlandırılmaktadır. Sürekli dökümde veya haddehanede slab, ingot ve kütüğün yüzeyinde yüksek sıcaklık (1100-1300°C) ve oksitleyici ortam nedeniyle oluşan hadde tufali yüzeyden yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir [8].

Çelik yarı ürünlerinin tufalleşme davranışları Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2 'de özetlenmiştir. Bu tabloda saf demirin oksijenli bir ortamda parabolik hızda oksitlendiği klasik sistemden sapmalar görülmektedir. Tav fırınındaki yanma havasında sıvı ve gaz yakıtların belli bir orandan fazla olması ile ticari çeliklerin oksidasyonu ideal parabolik hızdan uzaklaşarak daha düşük bir hızda gerçekleşmekte ve tufal kristal yapısı içinde boşluk difüzyon mekanizması ile oluşmaktadır. Ticari çeliklerde gerçek oksidasyon hızı oksitlenmenin başlama özelliğine, ısı farklılığından dolayı yüzeydeki tufalin kırılma veya dökülmesine ve aynı zamanda tufalde metalsülfür ve silikat fazlarının oluşumuna bağlıdır [8].

Çizelge 5.1 Çelik yarı ürünlerin tufalleşme davranışları [8]

Tufal Oluşumu Mekanizma Adı	Yapı	Kinetik	Mekanizma
(1) Klasik		Parabolik	Demir iyonlarının vüstit içinde difüzyonu
(2) Boşluk Oluşumu		Parabolik Parabolikten düşük hız	Demir iyonlarının vüstit içinde difüzyonu ve devamında FeO'nun yüksek değerlikli oksitlere dönüşümü
(3) Yüzey Reaksiyonu		Lineer Parabolik	Faz ara bölge difüzyonu ile ara bölge şartlarının değişimi
(4) Psedoklasik		Parabolik	Demir iyon difüzyonu
(5) Gaz Fazı Hareketi		Parabolik	Demir iyon difüzyonu ve oksijenin metal içinde hareketi
(6) Kırık ve Boşluklar		Parabolik	Karbon içeren gazların hareketi
(7) Boşluk, Yarık ve Kırık		Parabolik	Tufalin yarılması, demir iyon difüzyonundan uzaklaşma, oksijenin metale doğru hareketi
(8) Fayalit Tabakası		Parabolik	Yavaş difüzyon
(9) İç Oksidasyon		Lineer Parabolik	Daralmış Kesitte Difüzyon
(10) Ergimiş Silikatlar		Parabolik	Silisyumun tufal – metal arabölgesinde toplanması ile düşük ergime sıcaklığındaki silikatların oluşumu
(11) Kuvvetlendirme Karıştırma		Parabolik	Demir iyon difüzyonu nikel ile zengin bölgenin oluşumu

Çizelge 5.2 Çelik cinslerinin ve fırın atmosferine göre, tufal oluşum mekanizmaları [8]

Malzeme	Fırın atmosferi	Tufal oluşum mekanizma adı		
		Başlangıçta	Kısa sürede	Uzun sürede
1 Saf demir	Oksijen	Yüksek sıcaklıkta vuku bulmaz	Klasik (1)	Boşluk oluşumu (2)
	Hava			
	CO ₂	Yüzey oksidasyonu (3)	Psedo klasik (4)	Gaz Faz hareketi (5)
	H ₂ O			
2 Karbon çeliği	Oksijen	Saf demir gibi	Klasik demir gibi	Boşluk oluşumu (2)
	Hava	Saf demir gibi	Fakat bazen kırık ve boşluklar (6)	Boşluk kırık ve yarık (7)
	CO ₂	Yüzey oksidasyonu (3)	Gaz Faz hareketi (5)	Gaz Faz hareketi (5)
	H ₂ O			
3 Alaşımlı çelik	Oksijen	Fayalit tabakası	Erimiş silikatlar (10)	Ni kuvvetlendirme karışma (11)
	Hava			Kaba karışma (11)
	CO ₂		Erimiş silikatlar (10)	
	H ₂ O	İç oksidasyon (9)		

5.1.2 Ağır Başlangıç Tufali

Çeliğin tav fırınında uzun süre bırakılması nedeniyle çelik yüzeyinde oluşan kalınlığı 3-4 milimetre civarında olan tufal çeşididir [32].

5.1.3 Fırın Tufali

Çelik ve tufal arasında çok kuvvetli bir bağ oluşturan başlangıç tufal şeklindedir. Fırın tufali genellikle yarı mamul çelik ürünlerin yüksek tavlama sıcaklığına maruz bırakıldığı durumlarda oluşmaktadır. Fırının özellikle cehennemlik bölgesinde çelik yüzey sıcaklığı yüksek dereceye erişirken tufal ergiyerek çelik ara yüzeyinde bir bağ oluşturur. Fırında redükleyici atmosfer uygulaması bu olayı geciktirmektedir [32].

5.1.4 Refrakter Tufali

Çelik yüzeyindeki tufalin fırından kopan ergime noktası düşük refrakter parçaları ile birleşmesinden meydana gelmektedir. Refrakter tufalinin rengi kullanılan refraktere bağlı olarak kırmızı, sarı, mor, kahve veya siyah renkte olabilir [32].

5.1.5 Birincil Tufal

Ağır başlangıç tufaline benzer şekilde gelişen birincil tufal yaygın olarak çelik üst yüzeyinde görülmektedir. Çeliğin haddelenmesi sırasında hazırlık grubu hadde tezgahlarında siyah tanecikler şeklinde görülmektedir [32].

5.1.6 İkincil Tufal

Fırından çıkan çeliğin yüzeyinde tufal kırma prosesinden sonra oluşan bir tufal şeklidir. İkincil tufalin kalınlığı çeliğin bileşimi, sıcaklığı, tufal kırma işleminin verimi ve tufal kırma işleminden sonraki oksidasyon süresine bağlı olarak değişmektedir [32].

5.1.7 Kırmızı Oksit Tufali

Vüstit ile ilgili tufalin değişik çeşitlerini belirtmektedir. Kırmızı oksit tufali yüksek sıcaklıktaki haddeleme esnasında ve özellikle hazırlık grubu hadde tezgahlarında oluşmaktadır [32].

5.2 Tufallerin Değerlendirilmesi

Değerli bir demir kaynağı olan tufal sinter harmanına katılarak yüksek fırında pik demir üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bu kullanım demir – çelik üretiminin büyük miktarının elektrik ark ocaklı tesislerde yapıldığı ülkemizde, açığa çıkan tufal atığının değerlendirilmesi için yeterli bulunmamaktadır.

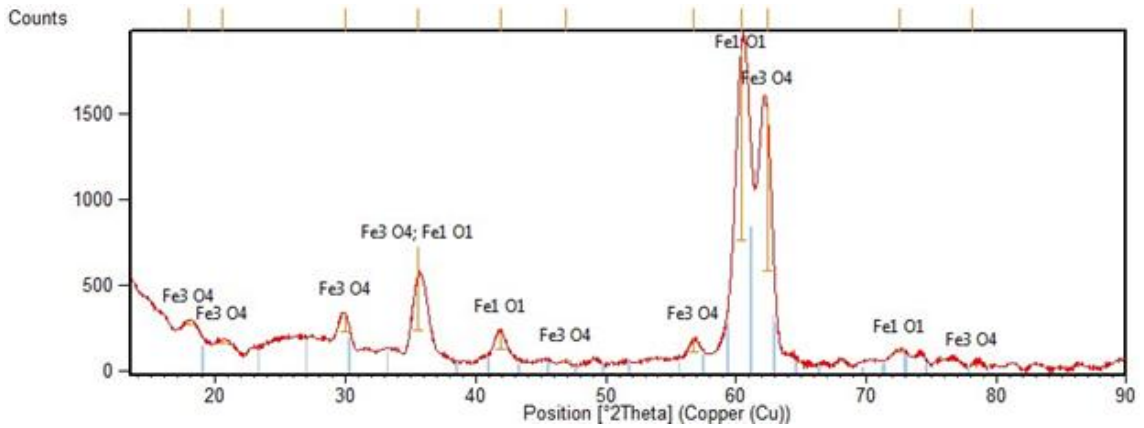
Tufal atıklarının çamaşır makinelerinde ağırlık oluşturarak titreşimi önlemek gibi demir – çelik üretiminden başka sektörlerde de sahip olduğu ekonomik değerin altında ticari kullanımları mevcuttur.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tufal atıklarından demir tanesi üretmek amacıyla çeşitli laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Bir hadde firmasından alınan tufal atıkları, çeşitli kömür tipleri ile karıştırılarak briketlenmiş ve elde edilen briketler yüksek sıcaklıkta çeşitli sürelerde bekletilerek farklı kömür tipleri için demir tanesi üretilebilirliği incelenmiştir.

6.1 Deneyde Kullanılan Hammadde ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan briketlerin üretilmesi için hammadde olarak XRD analizi Şekil 1’de verilen hadde tufali kullanılmıştır. Büyük oranda manyetit içeren oluşan tufalin vüstit ve manyetitten ibaret olduğu görülmektedir.



Şekil 6.1 Deneylerde kullanılan hadde tufali atığının XRD analizi

Redükleyici olarak analizleri Çizelge 6.1’de verilen kok, antrasit ve linyit kömürleri, katkı maddesi olarak CaO ve CaF₂, bağlayıcı olarak ise melas kullanılmıştır. Kullanılan kömür cinsleri 250 µm’den küçük tane boyutuna sahip olacak şekilde kırılıp bilyalı değirmende öğütülmüş ve ardından elenmiştir.

Çizelge 6.1 Kullanılan kömür çeşitlerinin kimyasal bileşimi

	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	U.M.	S
Kok	80,5	8,26	4,9	1,24	0,35	0,29	0,54
Antrasit	93	3,95	1,61	1,01	0,35	1,02	0,51
Linyit	65	11,96	4,42	8,32	0,71	10	0,975

Tufal atığından demir tanesi üretilebilirliğinin ekonomik açıdan incelenmesi için, hadde tufali atıkları öğütme işlemi yapılmadan harmana katılmıştır. Kullanılan hadde tufali atığının elek analizi Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan hadde tufalinin elek analizi

Elek No (mm)	% Elek Üstü Ağ.
2	33,2
1.4	12,2
1	4,9
0.5	26,8
0.25	16,5
-0.25	6,4
	100

Etüvde kurutulan briketlerin redüksiyonu için Şekil 6.2’de verilen 1500°C’ye kadar ısıtılabilen Protherm Marka yatay tüp fırını kullanılmıştır.



Şekil 6.2 Deneylerde kullanılan tüp fırının resmi

Elde edilen demir tanelerinin kimyasal analizi Şekil 6.3’de verilen Hillger marka analitik optik emisyon spektrometresi cihazında yapılmıştır.



Şekil 6.3 Analiz için kullanılan optik emisyon spektrometresi

6.2 Deneylerin Yapılışı

Redüksiyonu yapılacak briketler farklı kömür tipleri ve miktarları kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılacak kömür miktarı tufalin tamamen manyetitten oluştuğu kabul edilerek $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \longrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$ reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli stokiyometrik karbon hesaplanarak bulunmuştur. Bağlayıcı olarak kullanılan melasa, ağırlığı kadar su ilave edilmiş ve harmanın % 12,5'i oranında melas + su karışımı bağlayıcı olarak ilave edilmiştir.

Kok, linyit ve antrasit kömürlerinin her biri için; teorik karbon ve % 2 kireç içeren, % 50 fazla karbon ve % 2 kireç içeren, % 50 fazla karbon ve % 2 florit içeren, % 50 fazla karbon ve katkı maddesi içermeyen olmak 12 farklı bileşimde briketler hazırlanmıştır. Burada kullanılan katkı maddelerinin verilen oranı, harmandaki tufal ve kömür ağırlığı toplamına olan oranıdır. Çizelge 6.3'de hazırlanan numunelerin bileşimi verilmiştir.

Çizelge 6.3 Hazırlanan numunelerin bileşimi

	Teorik karbon + % 2 kireç	% 50 fazla karbon + % 2 kireç	% 50 fazla karbon + % 2 florit	% 50 fazla karbon + Katkı maddesiz
Kok	1	2	3	4
Antrasit	5	6	7	8
Linyit	9	10	11	12

Hazırlanan harmanlar 2 cm çapında bir kalıpta hidrolik presle 70 bar basınç altında preslenerek 2 cm çap ve ortalama 2 cm yükseklik ölçülerine sahip briketler hazırlanmıştır.

Elde edilen briketler 110 °C'de 2 saat Ecocell marka etüvde kurutulmuş ve ardından briketlerin ağırlıkları tartılmıştır.

Her bir briket çeşidi 1400°C ve 1450°C sıcaklıklarındaki yatay tüp fırınında 10 dak., 20 dak. ve 30 dak. sürelerle redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünler görsel olarak incelenerek, metal-curuf ayrımının gerçekleşerek demir tanesi oluşup oluşmadığına bakılmıştır.

Oluşan ürünlerdeki metal, curuf ve yanmamış kömür miktarları tartılmıştır. Demir tanesi oluşan numunelerin uygun olanlarına optik emisyon spektrometresi cihazı ile kimyasal analiz yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları kullanılarak,

$$\text{Metalizasyon derecesi, (M)} = (\text{Üründeki metalik Fe içeriği}) / (\text{Başlangıçtaki toplam Fe içeriği}) \times 100 \quad (6.1)$$

formülüyle hesaplanmıştır.

Her bir numunede kullanılan katkı maddelerine bağlı olarak oluşan curufun baziklik oranı hesaplanarak, baziklik oranının demir tanesi oluşumuna ve metal – curuf ayırımına etkisi incelenmiştir.

$$\text{Baziklik oranı, B} = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (6.2)$$

formülüyle hesaplanmıştır.

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

7.1 Demir Tanesi Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi

Kok kömürü içeren briketlerde yapılan redüksiyon deneylerinde stokiometrik oranda karbon ve % 2 kireç içeren 1 numaralı briket için sıcaklığın artışıyla, 1400°C'de 30 dakikada yeterli derecede olmayan metal – curuf ayrımı, 1450°C'de 10 dakikada istenen seviyede gerçekleşmiştir (Şekil 7.1)



a)1400°C, 30 dakika



b)1450°C, 30 dakika

Şekil 7.1 % 2 kireç ve teorik karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune

Fazla karbon içeriğine sahip % 2 kireç bileşenli 2 numaralı numune ile % 2 florit içeriğine sahip 3 numaralı numunede yapılan redüksiyon deneylerinde sıcaklık artışının demir tanesi – curuf ayrımına etki etmediği, her iki sıcaklıkta da 2 numaralı numunede küçük parçalar halinde demir tanesi oluştuğu (Şekil 7.2), 3 numaralı numunede iyi bir metal – curuf ayrımının gerçekleştiği gözlemlenmektedir (Şekil 7.3).



a) 1400°C, 30 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.2 % 2 kireç ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune



a)1400°C, 10 dakika



b) 1450°C, 10 dakika

Şekil 7.3 % 2 florit ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune

Florit katkılı numunelerden elde edilen ürünlerin metalizasyon dereceleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Alınan sonuçlar florit katkılı kok kömürü ile hazırlanmış numuneler için metalizasyon derecesinin sıcaklık ve süreden bağımsız olarak değiştiği görülmektedir.

Çizelge 7.1 % 2 florit ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numunelerin metalizasyon derecesi

Sıcaklık	1400°C			1450°C		
Süre (dakika)	10	20	30	10	20	30
Metalizasyon derecesi (%)	90,25	95,11	83,44	83,63	83,18	113,37

Fazla karbonlu herhangi bir katkı maddesi içermeyen 4 numaralı numunede ise sıcaklığın 1450°C'ye yükselmesiyle metal – curuf ayrımının istenen seviyede gerçekleştiği gözlemlenmektedir (Şekil 7.4).



a) 1400°C, 30 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.4 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune Antrasit kömürü ile yapılan redüksiyon deneylerinde genel olarak sıcaklık artışının metal – curuf ayrımına olumlu etkide bulunduğu görülmüştür. Stokiyometrik oranda karbon ve % 2 kireç içeren 5 numaralı numuneye yapılan redüksiyon deneyinde 1400°C'de briket formunun korunduğu 1450°C'de ise metal – curuf ayrımını gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 7.5).



a) 1400°C, 30 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.5 % 2 kireç ve teorik karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune Fazla karbon içeren % 2 kireç ilaveli 6 numaralı numune (Şekil 7.6) ile katkı maddesi içermeyen 8 numaralı numuneye (Şekil 7.7) 1400°C'de yapılan redüksiyon deneylerinde curufun istenen şekilde ayrılmadığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık 1450°C'ye yükseltildiğinde ise metal – curuf ayrımı (6 numaralı numune için kısmen de olsa) istenen seviyede gerçekleşmiştir.



a) 1400°C, 20 dakika



b) 1450°C, 10 dakika

Şekil 7.6 % 2 kireç ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune



a) 1400°C, 30 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.7 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune

Fazla karbon ve % 2 florit içeren 7 numaralı numunede her iki sıcaklıkta da metal – curuf ayrımının gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 7.8).



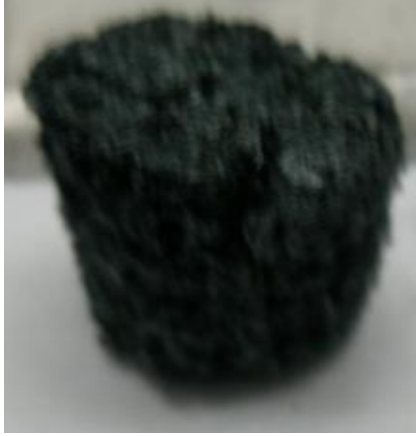
a) 1400°C, 30 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.8 % 2 florit ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune

Linyit kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda % 2 kireç katkılı teorik ve fazla karbon içeren briketlerde her iki sıcaklıkta da metal – curuf ayrımının gerçekleşmediği gözlemlenmiştir (Şekil 7.9 ve Şekil 7.10).



a) 1450°C, 20 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.9 % 2 kireç ve teorik karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune



a) 1450°C, 20 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.10 % 2 kireç ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune

Fazla karbon ihtiva eden % 2 florit içeriğine sahip 11 numaralı numune (Şekil 7.11) ile katkı maddesi içermeyen 12 numaralı numunenin (Şekil 7.12) 1400°C'deki redüksiyon işleminde briket formunun korunduğu, sıcaklığın 1450°C'ye yükseltilmesiyle metal – curuf ayrımının istenen ölçekte gerçekleştiği gözlemlenmiştir.



a) 1400°C, 30 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.11 % 2 florit ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune



a) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.12 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune

Yapılan deneylerde sıcaklık artışının genel olarak demir tanesi oluşumuna olumlu etkide bulunduğu görülmektedir. Sıcaklığın 1450°C olduğu redüksiyon deneylerinde metal – curuf ayrımının istenen seviyede olduğu demir taneleri üretilmiştir.

7.2 Demir Tanesi Oluşumuna Sürenin Etkisi

Kok kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda 1450°C’de yapılan redüksiyon işlemlerinde 10 dakikada demir tanesi oluşumunun gerçekleştiği, sürenin 30 dakikaya çıkmasının metal – curuf ayrımına önemli bir etkide bulunmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 7.13).



a) 1450°C, 10 dakika



b) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.13 % 2 kireç ve teorik karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune

Teorik karbon ve % 2 kireç içeren 1 numaralı numuneye 1400°C'de 10 ve 20 dakika sürelerle yapılan redüksiyon deneylerinde briket formatının neredeyse korunduğu, 30 dakikada yapılan redüksiyon deneyinde ise demir tanesinin olduğu ancak curufun tam olarak toplanmayarak metal – curuf ayrımının istenen düzeyde gerçekleşmediği gözlenmiştir (Şekil 7.14).



a) 1400°C, 10 dakika



b) 1400°C, 20 dakika



c) 1400°C, 30 dakika

Şekil 7.14 % 2 kireç ve teorik karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune

Fazla karbon içeren % 2 kireç ilaveli briket (Şekil 7.15) ile katkı maddesi içermeyen briketlere (Şekil 7.16) 1400°C'de 10 dakikada yapılan redüksiyon deneylerinde demir tanesi oluşmadığı, 20 ve 30 dakika sürelerle yapılan deneylerde ise parçalı vaziyette demir tanelerinin olduğu ancak metal – curuf ayrımının tam olarak gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.



a) 1400°C, 10 dakika

b) 1400°C, 20 dakika

c) 1400°C, 30 dakika

Şekil 7.15 % 2 kireç ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune



a) 1400°C, 10 dakika

b) 1400°C, 20 dakika

c) 1400°C, 30 dakika

Şekil 7.16 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip kok kömürü ile hazırlanmış numune

% 2 florit içeren fazla karbonlu briquette ise her iki sıcaklıkta da 10 dakikada demir tanesi oluşmuş, istenen seviyede metal – curuf ayrımı gerçekleşmiştir. 10 dakikadan önce tüm reaksiyonlar sona erdiğinden sürenin artışının herhangi bir etkisi olmamıştır (Şekil 7.3).

Antrasit kömürü ile yapılan deneylerde teorik karbon ve % 2 kireç içeren 5 numaralı numune için 1400°C’de süre artışının etkisi olmamış ve briket yapısı bozulmamıştır (Şekil 7.5). 1450°C’de yapılan deneylerde ise 10 dakika redüksiyona tabi tutulan numunede briket yapısı bozulmamış, ancak 20 ve 30 dakika fırında kalan numunelerde tam olarak toplanmamış ancak metalden iyi ayrılmış curuf elde edilmiştir (Şekil 7.17). Bu numuneden 1450°C’de 20 dakika yapılan redüksiyon sonucu elde edilen ürünün metalizasyon derecesi % 90,95, 30 dakika yapılan redüksiyon sonucu ise % 91,35 olarak bulunmuştur. Bu numune için demir tanesi elde edilen ürünlerde metalizasyon derecesinin sıcaklıkla beraber arttığı tespit edilmiştir.



a) 1450°C, 10 dakika

b) 1450°C, 20 dakika

c) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.17 % 2 kireç ve teorik karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune

Fazla karbon içeren % 2 kireçli 6 nolu numune (Şekil 7.6 b) ile katkı madde ilavesiz 8 numaralı numunede 1450°C'de sürenin artışı reaksiyonlar 10 dakikadan önce tamamlandığından demir tanesi oluşumuna etki etmemiştir (Şekil 7.18).



a) 1450°C, 10 dakika

b) 1450°C, 20 dakika

Şekil 7.18 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune

Bu numunelere yapılan 1400°C'deki deneylerde ise 10 dakikada curufun ayrışmadığı bir iskelet yapı oluşmuş, 20 dakika ve 30 dakikada ise eş kalitede metal – curuf ayrımının tam olarak gerçekleşmediği demir tanesi oluşmuştur (Şekil 7.19 ve Şekil 7.20).



a) 1400°C, 10 dakika

b) 1400°C, 20 dakika

c) 1400°C, 30 dakika

Şekil 7.19 % 2 kireç ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune



a) 1400°C, 10 dakika

b) 1400°C, 20 dakika

c) 1400°C, 30 dakika

Şekil 7.20 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune

% 2 florit içeren fazla karbonlu 7 numaralı numune için her iki sıcaklıkta da 10 dakikada reaksiyonlar tamamlanmış olduğundan sürenin artışı etki etmemiş, metal – curuf ayrımının iyi gerçekleştiği demir taneleri elde edilmiştir (Şekil 7.21).



a) 1400°C, 10 dakika

b) 1450°C, 10 dakika

Şekil 7.21 % 2 florit ve fazla karbona sahip antrasit kömürü ile hazırlanmış numune

Linyit kömürü için yapılan deneysel çalışmalarda % 2 kireç içeren teorik ve fazla karbonlu numunelerde her iki sıcaklıkta da sürenin 30 dakikaya çıkarılmasına rağmen demir tanesi oluşumu gözlenmemiş, briket yapısı korunmuştur.

Fazla karbon içeren % 2 florit ilaveli 11 numaralı numune ile katkı maddesi ilavesiz 12 numaralı numunede 1400°C’de yapılan redüksiyon işlemlerinde sürenin artışı briket yapısının korunmasına engel olamamıştır. 1450°C’de ise 10 dakikada metalsel birleşmeler başlamış ancak 20 ve 30 dakikalık deneylerde nispeten istenen kalitede demir tanesi elde edilmiştir (Şekil 7.22 ve Şekil 7.23).



a) 1450°C, 10 dakika

b) 1450°C, 20 dakika

c) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.22 % 2 florit ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune



a) 1450°C, 10 dakika

b) 1450°C, 20 dakika

c) 1450°C, 30 dakika

Şekil 7.23 Katkı maddesiz ve fazla karbona sahip linyit kömürü ile hazırlanmış numune

Yapılan deneylerde eğer redüksiyon ve ergime tamamlanmadıysa süre artışının, bu reaksiyonların gerçekleşmesini sağladığı, metal ve curuf ayırımına olumlu katkı yaptığı belirlenmiştir.

7.3 Demir Tanesi Oluşumuna Kömür Cinsinin Etkisi

Kok kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda 1450°C sıcaklığında teorik miktarda kömürün demir tanesi oluşumu için yeterli olduğu tespit edilmiştir. 1400°C sıcaklık için teorik miktarda kömürün yeterli olmadığı, kömür miktarının % 50 arttırılmasının gerçekleşen yanma koşullarının redüksiyon için gerekli şartları oluşturduğu belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar söz konusu sıcaklıklar için kok kömürünün reaksiyonun gerçekleşmesi için elverişli olduğunu göstermektedir.

Antrasit kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda teorik miktarda karbon için 1400°C'de demir tanesinin oluşmadığı görülmüştür. Fazla karbon kullanımının katkı maddeli ve maddesiz numuneler için demir tanesi oluşumunu olumlu etkilemiş ancak florit katkılı numune hariç istenen seviyede metal – curuf ayrımı gerçekleşmemiştir. 1450°C'de yapılan deneysel çalışmalarda ise teorik karbon içeren numunede reaksiyonların tamamlanmasının 10 dakikayı aştığı, diğer numuneler için ise 10 dakika

sürenin reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli olduğu gözlemlenmiştir. Floritli numune hariç 1400°C’de istenen düzeyde sonuç alınamayıp 1450°C’de bu durumun olumlu yönde değişmesi antrasit kömürün yüksek sıcaklıkta ve yavaş yandığını göstermektedir.

Linyit kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda linyit kömürünün her iki sıcaklıkta da çok hızlı bir şekilde yandığı gözlemlenmiştir. Ancak bu kömürle 1400°C sıcaklığında yapılan deneylerde açığa çıkan ısıнын demir tanesi oluşumu için yeterli olmadığı görülmüştür. 1450°C’de yapılan deneylerde ise fazla karbonlu, florit katkılı ve katkı maddesi içermeyen 11 ve 12 nolu numuneler için 20 dakika ve 30 dakika sürelerle yapılan deneylerde demir tanesi oluşmuştur. Yapılan deneyler genel olarak incelendiğinde briket fırın sıcaklığına ulaşmadan linyit kömürünün büyük bir kısmının yandığı sonucunu doğurmaktadır.

Çizelge 7.2 Kok ve antrasit kömüründen elde edilen demir tanelerinin karbon içeriği

Sıcaklık	Süre	Numune Numarası							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1450°C	10 dak	-	-	4,86	5,15	-	5,37	5,86	5,17
	20 dak	4,98	5,42	5,68	5,31	5,56	5,11	5,24	6,18
	30 dak	5,08	5,66	5,43	4,86	6,46	5,64	5,46	5,31
1400°C	10 dak	-	-	4,32	-	-	-	-	-
	20 dak	-	-	4,45	-	-	4,61	5,62	4,08
	30 dak	-	-	6,52	-	-	6,07	5,03	5,02

Tufal atığının redüklendikten sonra metal – cüruf ayrımının tam olarak gerçekleşerek demir tanesi oluşturması için metalin ve cürufun ergimesi gerekmektedir. Kullanılan fırın sıcaklıklarında demir tanesi oluşabilmesi redüklenen demirin karbürize olarak ergime derecesini düşürmesine bağlıdır. Elde edilen ürünlerin görsel kalitesi incelendiğinde demirin karbürize olarak düşük sıcaklıkta ergimesine en olumlu katkının kok kömüründe gerçekleştiği söylenebilir. Ancak Çizelge 7.2’de verilen analiz sonuçları incelendiğinde antrasit kömürüyle hazırlanan numunelerin daha yüksek karbon içeriğine sahip oldukları görülmektedir. Bu durum antrasit kömüründeki karbonun ergime sonrası çözünmesinden kaynaklanabilir.

7.4 Demir Tanesi Oluşumuna Karbon Miktarının Etkisi

Kireç takviyeli numunelerde yapılan karbon miktarı artışının kok kömürü içeren 1 numaralı numune ile antrasit kömürü içeren 5 ve 6 numaralı numunelerde demir tanesi oluşumunu sıcaklık ve süre açısından az da olsa kolaylaştırdığı ancak metal – curuf ayırımına oldukça sınırlı etkide bulunduğu gözlemlenmiştir. Linyit kömürüyle hazırlanan 9 ve 10 numaralı briketlerde ise kireçli numunelerde demir tanesi oluşmadığından karbon miktarının etkisi hakkında sonuç alınamamıştır.

7.5 Demir Tanesi Oluşumuna Katkı Maddesi İlavesinin Etkisi

Tüm kömür çeşitleri ile yapılan deneysel çalışmalarda her iki sıcaklıkta da florit ilavesiyle elde edilen demir tanelerinin en iyi derecede metal – curuf ayırımına sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Kok kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda 1450°C’de fazla karbon içeren kireç ilaveli 2 numaralı numunelerin metal – curuf ayırımı incelendiğinde kireç ilavesinin olumlu katkıda bulunmadığı gözlemlenmiştir.

Antrasit kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda katkı maddesi içermeyen 8 numaralı numunede metal – curuf ayırımının sağlandığı, 6 numaralı numunede yapılan kireç ilavesinin ayrışmayı biraz daha zorlaştırdığı gözlemlenmiştir.

Linyit ile yapılan deneysel çalışmalarda kireç ilaveli 9 ve 10 numaralı numunelerde demir tanesi oluşumu gözlemlenmemiştir. Katkı maddesiz ve florit katkılı 11 ve 12 numaralı numunelerde istenen düzeyde olmasa da 1450°C’de demir tanesi oluşmuştur.

Yapılan redüksiyon çalışmaları incelendiğinde curufun ergime derecesini düşüren ve sıvı metalin ıslanma özelliğini düşürerek curuftan ayrışmasını sağlayan floritin bu özellikleri sayesinde demir tanesi oluşumuna olumlu katkıda bulunduğu görülmektedir. Kireç içeren numuneler ile katkı maddesiz numunelerin her bir kömür türünde farklı sonuçlar göstermesi, her bir kömürde oluşan curuf bileşiminin incelenmesi gerektiğini göstermektedir.

7.6 Demir Tanesi Oluşumuna Curuf Bileşiminin Etkisi

Kullanılan kömürlerin içerdikleri kül bileşenleri ve empüriteler farklı tür ve miktarda olduğundan, curuf bileşimi her numunede kullanılan kömür cinsi, miktarı ve ilave edilen katkı maddesi miktarına göre değişmektedir. Redüksiyonu yapılan numunelerde oluşan curufların kimyasal bileşimi hesaplanarak Çizelge 7.3’de verilmiştir.

Çizelge 7.3 Oluşan curufların baziklik oranları

	Teorik karbon + % 2 kireç	% 50 fazla karbon + % 2 kireç	% 50 fazla karbon + % 2 florit	% 50 fazla karbon + Katkı maddesiz
Kok	0,8	0,6	0,46	0,11
Antrasit	1,67	1,35	0,95	0,22
Linyit	1	0,91	0,80	0,54

Redüksiyon yolu ile demir tanesi üretilmesinde metal – curuf ayrımını gerçekleştirebilmek için redüksiyon sıcaklığında curufun ergimiş vaziyette olması ve düşük viskoziteye sahip olması gerekmektedir. Kireç ilavesi curufun viskozitesini düşürmekte ancak Şekil 3.6’da verilen $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ faz diyagramında görüldüğü üzere belli bir değerin üzerinde kireç miktarı artışı curufun ergime noktasını yükseltmektedir.

Hesaplanan baziklik değerleriyle oluşan ürünlerin görüntüleri incelendiğinde baziklik değeri oldukça düşük olan Katkı maddesi içermeyen kok ve antrasitli numunelerde 1400°C ’de curufun tam olarak metalden ayrılmayarak toparlanmadığı ancak 1450°C ’de istenen özelliklerde demir tanesi üretildiği görülmüştür.

Baziklik oranı 0,5’in üzerinde olan numuneler görsel olarak incelendiğinde, sonuçların her bir kömür çeşidine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Bu durum baziklik oranının demir tanesi üretimine olan etkisinin diğer parametrelerle birlikte incelenmesi gerektiğini göstermektedir.

Curuf toplanmasının yüksek baziklik sebebiyle kusursuz olmadığı numunelerde florit katkısının olumlu etkide bulunarak curuf ergime derecesini düşürdüğü ve metal – curuf ayrımının istenen seviyede gerçekleşmesini sağladığı görülmektedir.

Kok kömürü ile yapılan deneysel çalışmalarda baziklik oranı 0,46'ya doğru düştükçe curuf toplanmasının iyileştiği görülmektedir. Baziklik oranının 0,11'e kadar düşmesi curufun yüksek miktarda silika içererek yüksek viskoziteye sahip olmasına neden olmaktadır.

Antrasit kömürü ile yapılan çalışmalarda curufun baziklik oranının çok yüksek olması sebebiyle ergime noktasının yükseldiği ve curuf toplanmasının zorlaştığı görülmektedir. Katkı maddesiz numunede baziklik oranının istenen seviyede olmasına rağmen 1400°C'de curuf toplanmasının gerçekleşmemesi antrasitin yavaş yanmasından ötürü curufu eritmek için yeterli ısıyı sağlayamadığını veya oluşan curufun viskozitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Linyit kömürü ile yapılan çalışmalarda baziklik oranının yüksek olmasının ergime derecesini yükselttiği ve bu nedenle demir tanesi oluşumunun zorlaştığı görülmektedir. Antrasitli numunelerde daha yüksek baziklikteki numunelerden demir tanesi elde edilebilirken burada aynı sonuç alınamaması linyit kömürünün briket, fırın sıcaklığına ulaşmadan yandığı ve düşük ısı değeri nedeniyle curufu eritmek için gerekli ısıyı sağlayamadığı görülmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar demir tanesi üretiminde redüksiyon sıcaklığının, redüksiyon süresinin, kullanılan kömür tipi ve miktarının, karbon miktarının, kullanılan katkı maddesinin ve curuf bileşiminin etkili olduğu ve elde edilen ürünün özelliklerinin bu parametrelerin ortak etkisiyle belirlendiğini ortaya çıkarmıştır.

Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler, metalin katı halde redüksiyona başladığı, demir tanesi oluşumunun gerçekleşmesi için redüklenen demirin karbürize olarak ergime noktasının düşmesi ve curufun düşük ergime noktalı bileşik olarak ergimesi gerektiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda kok kömürü ile elde edilen numunelerin en iyi sonuç verdiği görülmektedir. Buradan bu kömürün redüksiyon için en uygun yanma özelliklerine sahip olduğu ve yanma esnasında redüksiyon ve ergitme için gerekli ortamı sağladığı görülmektedir. Florit katkılı kok kömürüyle hazırlanmış 3 numaralı numunede 1400°C’de 20 dakika yapılan redüksiyon sonucunda bile metal – curuf ayrımı istenen düzeyde sağlanmıştır. Bu numunenin yapılan kimyasal analiz sonucu % 95 Fe ve % 4,45 C içererek pik demire çok yakın bileşime sahip olduğu ve % 95,11’lik metalizasyon derecesiyle yüksek verime sahip olduğu tespit edilmiştir.

Antrasit kömürü ile yapılan deneyler antrasit kömürünün yavaş yanmasından ötürü metalin karbürize olarak ergimesinin geciktiği, bu nedenle sürenin uzatılmasının sonuç alınamayan numunelerde de demir tanesi oluşumunu sağlayacağını ortaya koymaktadır. Katkı maddesi içermeyen 0,22 baziklik oranına sahip 8 numaralı numunenin 1400°C’de yapılan redüksiyon deneylerinde metal – curuf ayrımı tam gerçekleşmezken sıcaklığın 1450°C’ye çıkmasıyla istenen kalitede demir tanesi

retilmesi antrasit kömürünün yanmasının hızlanması sonucu reaksiyonların daha kolay gerekleştiiğini göstermektedir.

Linyit kömürü ile yapılan çalışmalar linyit kömürünün briket fırın sıcaklığına ulaşmadan yanmasından ötürü bu numunelerde yanmayı geciktirici önlemler alınması veya ergime noktası daha düşük curuf bileşimlerinin kullanılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu kömürle yapılan çalışmalarda 0,80 baziklik oranına sahip florit katkılı numune ile 0,54 baziklik oranına sahip katkı maddesiz numuneden her ne kadar 1450°C’de demir tanesi üretilse de elde edilen ürünlerin oldukça kalitesiz olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

-
- [1] Demirci, F.C., (2010). Sürekli Döküm Tufalinin Karbotermik İndirgeme Reaksiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [2] Halder, S. ve Fruehan, R.J., (2008). "Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants", Metallurgical and Materials Transactions B, 39B: 784-795.
 - [3] Birol, B., (2007). Divriği Pelet Konsantresinden Kompozit Pelet ve Demir Tanesi Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [4] Benkli, Y.E., (2008). Soğukta Sertleşen Kompozit Peletin Yarı Ergitme Şartlarında İndirgenmesinin Araştırılması, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [5] Donskoi, E., Olivares, R.I., McElwain, D.L.S. ve Wibberley, L.J., (2006). "Experimental Study of Coal Based Direct Reduction in Iron Ore/Coal Composite Pellets in a One Layer Bed Under Nonisothermal, Asymmetric Heating", Ironmaking and Steelmaking, 33(1): 24-28.
 - [6] Coetsee, T., Pistorius, P.C. ve Villiers, E.E., (2002). "Rate-Determining Steps for Reduction in Magnetite – Coal Pellets", Minerals Engineering, 15: 919-929.
 - [7] Ahmed Y.M.Z. ve Mohamed F.M., (2005). "The Disparity of Pellet Properties on Using a Mixture of Two İnorganic Binder", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 5(1): 17-25
 - [8] Önkibar, G., (2006). Entegre Demir-Çelik Tesisi Tufalinden Doğrudan Redüklenme Yöntemi İle Ham Demir Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Sakarya.
 - [9] The Manufacture of Hot Strip Mill Products "Oxide removal", 33: 1083-1096.
 - [10] Park, J.W., Ahn, J.C., Song, H., Park, K., Shin, H. ve Ahn J., (2002). "Reduction Characteristics Of Oily Hot Rolling Mill Sludge By Direct Reduced Iron Method", Resources, Conservation, Recycling, 34: 129-140.
 - [11] Umadevi, T., Kumar M.G.S., Mahapatra P.C., Babu T.M. ve Ranjan M., (2009). "Recycling Of Steel Plant Mill Scale Via Iron Ore Pelletisation Process", Ironmaking and Steelmaking, 36(6): 409-415.
 - [12] Zervas, T., McMullan, J.T. ve Williams, B.C., (1996). "Developments in Iron and Steel Making", International Journal of Energy Research, 20: 69-91.

- [13] 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, 41(11): 1316-1323.
- [14] Roodsari, F.M. ve Conochie, D.S., (2005). "Melting behavior of coal ore composites." Sustainable Developments in Metals Processing, John Floyd International Symposium, 3-6 Ağustos 2005, Melbourne.
- [15] DÇÜD, 2012. Şubat Ayı Raporu, İstanbul.
- [16] Çamcı, L., (1998). "Entegre Demir Çelik Tesislerinden Çıkan Katı Atıkların Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Philip, J. ve Endell, R., (1996). "How German Steel Industry is Managing Waste Disposal", Steel Technology, 275-279.
- [18] Habashi, F., (1997). Handbook Of Extractive Metallurgy, Volume I: The Metal Industry Ferrous Metals, WILEY-VCH, Almanya.
- [19] Bogdandy, L.V. ve Engell, H.J., (1967). "Die Reduktion der Eisenerze; Springer Verlag/Verlag Stahleisen", Dusseldorf, Almanya
- [20] Fortini, O., (2003). Renewable Energy Steelmaking - On a New Process for Ironmaking, PhD Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh.
- [21] Sun, S.S., (1997). A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites, PhD Thesis, McMaster Univesity, Hamilton.
- [22] Rosenqvist T., (1983). Principles of Extractive Metallurgy, Second Edition, Mc Graw-Hill, New York.
- [23] Liu, G., Strezov, V., Lucas, J.A. ve Wibberley, L.J., (2004). "Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal", Thermochemica Acta, 410: 133-140.
- [24] Kobayashi, I., Tanigaki, Y., ve Uragami, A., (2001). "A New Process to Produce Iron Directly from Fine Ore and Coal", Iron and Steelmaker, 28(9): 19-22
- [25] Negami, T., (2001). "ITmk3 – Premium Ironmaking Process for the New Millennium", Direct From Midrex 1st. Quarter, 7-9.
- [26] Pichestapong, P., (1997). Non-coke Smelting Reduction of Iron Ores: Process Modeling, PhD Thesis, University of Washington, Washington.
- [27] Mourao, M.B. ve Takano, C., (2003). "Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing", Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 183-202.
- [28] Matsumura, T., Takenaka, Y., Shimizu, M., Negami, T., Kobayashi, J. ve Uragami, A., (1998). "Direct production of molten iron from carbon composite iron ore pellet", La Revue de Me'tallurgie-CIT, 341-351.
- [29] Lee, J.C., Min, D.J. ve Kim S.S., (1998). "Reaction Mechanism on the Smelting Reduction of Iron Ore by Solid Carbon", Rist J. R&D, 12(1): 129-138
- [30] Kemal, O., (1993). Kömür, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.

- [31] Altın Z., (2001). Türk Linyitlerinin Havada Oksitlenme ve Tutuşma Eğilimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [32] Çakıroğlu, Ö.L., (2005). “Sanayi Tav Fırınlarında Çelik Yüzey Oksidasyonu ve Verimliliğe Etkiler”, III.Demir-Çelik Kongresi ve Sergisi, Eylül 2005, Zonguldak.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :İbrahim Gökhan GÜNDÜZ
Doğum Tarihi ve Yeri :25.11.1987/Balıkesir
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :iggunduz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Çift Lisans	Makine Müh.	YTÜ	2010
Lisans	Met. Ve Malz. Müh.	YTÜ	2010
Lise	Fen Bilimleri	Şükrü Şankaya A.L.	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	Bursa Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2010	İGG Metalurji	İşletme Sahibi

ÖDÜLLERİ

1. İDDMİB 1. Metalik Fikirler Proje Pazarı, Sanayici Kategorisi Üçüncülüğü
2. TÜBİTAK BİDEB Yurt İçi Yüksek Lisans Bursiyeri
3. Yıldız Teknik Üniversitesi 2009-2010 Akademik Yılı Üniversite Üçüncülüğü Mezuniyet Derecesi
4. Yıldız Teknik Üniversitesi 2009-2010 Akademik Yılı Fakülte Birinciliği Mezuniyet Derecesi
5. Yıldız Teknik Üniversitesi 2009-2010 Akademik Yılı Bölüm Birinciliği Mezuniyet Derecesi