

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**TUFAL VE DÜŞÜK TENÖRLÜ HEMATİT CEVHERLERİNDEN
SÜNGER DEMİR ÜRETİMİNDE REDÜKLEYİCİ OLARAK
SOMA BÖLGESİ LİNYİT KÖMÜRÜNÜN KULLANILMASI**

Fırat ELİBOL

Yüksek Lisans Tezi

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Üretim Metalurjisi Bilim Dalı

NİSAN 2022

T.C.
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**TUFAL VE DÜŞÜK TENÖRLÜ HEMATİT CEVHERLERİNDEN
SÜNGER DEMİR ÜRETİMİNDE REDÜKLEYİCİ OLARAK SOMA
BÖLGESİ LİNYİT KÖMÜRÜNÜN KULLANILMASI**

Tez Yazarı
Fırat ELİBOL

Danışman
Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI

NİSAN 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı:	Tufal ve Düşük Tenörlü Hematit Cevherlerinden Sünger Demir Üretiminde Redükleyici Olarak Soma Bölgesi Linyit Kömürünün Kullanılması
Yazarı:	Fırat ELİBOL
İlk Teslim Tarihi:	07.01.2022
Savunma Tarihi:	28.04.2022

TEZ ONAYI

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

Danışman:	Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Prof. Dr. Mehmet Deniz TURAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

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

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Tufal ve Düşük Tenörlü Hematit Cevherlerinden Sünger Demir Üretiminde Redükleyici Olarak Soma Bölgesi Linyit Kömürünün Kullanılması” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

28.04.2022

Fırat ELİBOL



ÖNSÖZ

Sünger demir üretimi çelik üretiminde kullanılan hurda hammaddesinin büyük bir kısmının ithal ediliyor olması ve buna rağmen yetersiz geliyor olması nedeni ile ülkemiz ekonomisi ve üretim potansiyeli açısından yüksek önem arz etmektedir. Bununla birlikte sünger demir üretimi için gerekli olan hammadde ihtiyacının karşılanması ve demir çelik fabrikalarından haddeleme sonucu ortaya çıkan tufal atıklarının değerlendirilebilmesi için böyle bir çalışmanın yapılması literatüre ve ülkemiz sanayisine önemli katkılar yapacağı düşünülmektedir.

Ayrıca sünger demir üretimi için gerekli olan indirgeyici eleman olarak önemli miktardaki rezervi ülkemizde bulunan linyit kömürünün kullanılması bu çalışmanın özgün değerleri arasında yer almaktadır.

Kendisi ile tanıştıktan ve bilimsel çalışmalar yapmaya başladıktan sonra bana sadece akademik değil hayat danışmanlığı da yapan, sürekli yanımda olan, benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, tüm bilgi ve tecrübelerini benimle açıkça paylaşan, Akademik yolda ilerlemem için beni en çok teşvik eden, danışmanım, **Sayın Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI**’ ya hayatım boyunca ödeyemeyeceğim teşekkürlerimi borç bilirim.

Yine kendisi ile laboratuvarında çalışmaya başladığımızdan itibaren hem çalışmalarımındaki hem manevi desteği ile beni sürekli teşvik eden Sayın Hocam Dr. Öğr. Üyesi Elif Arancı ÖZTÜRK’ e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hem lisans hem de lisansüstü eğitimim boyunca bana destek olan ve benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen kalem arkadaşım Mustafa SÜNER ve Edip ERCEK’ e, laboratuvar arkadaşlarım Emrah ÇELİK, Erdoğan KARİP ve Hasan NİZAMOĞLU’ na teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir şekilde esirgemeyen her kararında beni destekleyen, şüphe etmeyen başta **Annem Türkan ELİBOL**’ a, **Babam Menderes ELİBOL**’ a, Ablalarım Nurcan DEMİRCİ ve Nurhan ÜNVER’ e Abim Murat Nurullah ELİBOL’ a, Kardeşlerim Hasan Hüseyin ELİBOL ve Zeynep Sümeyye ELİBOL’ a, tüm ELİBOL ailesine teşekkürlerimi borç bilirim.

Son olarak çalışmalarımın bir bölümünde Kalite Mühendisi olarak görev yaptığım Oruçoğulları Alüminyum Külçe San. Ve Tic. Ltd. Şti.’ nin sahibi Sayın Hakan ORUÇ, Üretim ve Planlama Müdürüm Sayın Şükrü YURDAKUL ve çalışma arkadaşım Üretim Mühendisi Sayın Melih BOZKESEN başta olmak üzere tüm Oruçoğulları ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından **MF.21.06** protokol numaralı proje ile desteklenmiştir.

Fırat ELİBOL
ELAZIĞ, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. DEMİR CEVHERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ	2
2.1. Demir Mineralleri	2
2.1.1. Manyetit	3
2.1.2. Hematit.....	3
2.1.3. Götit	3
3. DÜNYA’DA VE TÜRKİYE’DE DEMİR CEVHERİ.....	4
3.1. Dünya’da Demir Cevheri.....	4
3.2. Türkiye’de Demir Cevheri.....	4
3.3. Demir Cevherinden Pik Demir Üretimi	6
3.3.1. Demir Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Topaklaştırma.....	7
4. SÜNGER DEMİR.....	10
5. LİNYİT KÖMÜRÜ	13
6. TUFAL ATIKLARI.....	15
7. MATERYAL METOT	16
7.1. Materyal.....	16
7.2. Metot	21
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
9. SONUÇLAR.....	46
ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Tufal ve Düşük Tenörlü Hematit Cevherlerinden Sünger Demir Üretiminde Redükleyici Olarak Soma Bölgesi Linyit Kömürünün Kullanılması

Fırat ELİBOL

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2022, Sayfa: xi + 51

Bu çalışmada, yerli hammaddeler kullanılarak demir oksitlerin redüksiyonu incelenmiştir. Bu amaçla, %25 tufal, %75 hematit ve toplam malzemenin %40'ı kadar linyit ilave edilerek hazırlanan harmanın mekanik aktivasyon işlemi uygulanmadan hazırlanan peletlerin farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak yapılan hesaplamada reaksiyonların aktivasyon enerjisinin, ürün tabakasından difüzyon yolu ile kontrol edilmesi durumunda 75,43 kJ/mol olduğu, reaksiyon yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda ise 64,10 kJ/mol olduğu anlaşılmıştır. %40 linyit miktarı sabit tutularak karışıma yine %25, 50 ve %75 oranında tufal ilavesi yapılmış ve 60 dakika yüksek enerjili bir değirmende peletleme öncesi öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, sıcaklık, 800, 900 ve 1000°C olarak seçilmiş süre ise 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Yapılan tüm redüksiyon deneylerinde vüstit ilavesi artarken, redüksiyon derecesinde bir düşüş olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalarda en yüksek redüksiyon derecesi %25 tufal, %75 hematit ve toplam miktarın %40'ı kadar ilave edilen redükleyicinin (liniyit) 60 dakika süre ile yüksek enerjili bir değirmende öğütüldükten sonra hazırlanan peletlerin 1000°C sıcaklıkta 120 dakika redüksiyona tabi tutulmaları sonucu %98,25 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sünger Demir, Linyit Kömürü, Soma Bölgesi, Hadde Tufali, Hematit, Mekanik Öğütme

ABSTRACT

Using Soma Region Lignite Coal as Reducer in Production Sponge Iron From Scale and Low-Grade Hematite Ores

Fırat ELİBOL

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

April 2022, Pages: xi + 51

In this study, the reduction of iron oxides using domestic raw materials was investigated. For this purpose, in the calculation made depending on the time at different temperatures of the pellets prepared without applying the mechanical activation process of the blend prepared by adding 25% scale, 75% hematite and 40% lignite of the total material, it has understood that if the activation energy of the reactions is controlled by diffusion from the product layer the activation energy is 73.46 kJ/mol and if the reaction is controlled by chemical reaction on the surface it is 64.10 kJ/mol.

By keeping the 40% lignite content constant, 25%, 50% and 75% scale was added to the mixture, and grinding was carried out in a high-energy mill for 60 minutes before pelletizing. In these experiments, the temperature was chosen as 800, 900 and 1000°C, and the time was determined as 5, 10, 15, 30, 60 and 120 minutes. In all reduction experiments, it was observed that while the addition of wustite increased, there was a decrease in the degree of reduction. In experimental studies, the highest reduction degree is 25% scale, 75% hematite and 40% of the total amount of reducer (lignite) is grinded in a high energy mill for 60 minutes, and then the pellets are reduced at 1000°C for 120 minutes it was obtained as %98,25.

Keywords: Sponge Iron, Lignite Coal, Soma Region, Rolling Scale, Hematite, Mechanical Grinding

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Dünya demir rezervleri.....	4
Şekil 4.1 Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri.....	11
Şekil 5.1 Dünya kömür rezervlerinin dağılımı (15).....	13
Şekil 6.1 Tufal Tabakası.....	15
Şekil 7.1 Deneylerde Kullanılan hammaddeler	16
Şekil 7.2. Deneylerde Kullanılan Bilyalı/Çubuklu Değirmen	18
Şekil 7.3 Deneylerde gösterilen semboller ve anlamları	18
Şekil 7.4 Peletleme Diski	20
Şekil 7.5 Peletler.....	20
Şekil 7.6 Etüv Fırını	21
Şekil 7.7 Kül Fırını.....	21
Şekil 7.8 Basma mukavemeti ölçüm cihazı.....	22
Şekil 7.9 Numunelerin SEM ve EDX analizlerinin yapıldığı Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazı	23
Şekil 7.10 Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi	24
Şekil 7.11 Deneylerde kullanılan Spex cihazı	24
Şekil 8.1 İlave edilen linyit miktarının pelet mukavemeti üstüne etkisi	26
Şekil 8. 2 Hematit ve kok miktarı sabitken, ilave edilen tufal miktarının pelet mukavemeti üstüne etkisi	27
Şekil 8.3 1100 °C’de 120 dk süre ile redüksiyona tabi tutulan hematit esaslı peletlerin ilave edilen linyit miktarına göre redüksiyon derecelerindeki değişim.	28
Şekil 8.4 Redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre %25 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon derecelerindeki değişim grafiği.....	29
Şekil 8.5 Redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre %50 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon derecelerindeki değişimi	30
Şekil 8.6 Redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre %75 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon derecelerindeki değişimi	30
Şekil 8.7 60 dk. ileri öğütme işleminden sonra üretilen peletlerin 800° C’de süreye bağlı olarak redüksiyon derecesindeki değişim (2THL4: %25Tufal, 5THL4: %50 Tufal 7THL4:%75 Tufal)	32
Şekil 8.8 60 dk. ileri öğütme işleminden sonra üretilen peletlerin 900° C’de süreye bağlı olarak redüksiyon derecesindeki değişim (2THL4: %25Tufal, 5THL4: %50 Tufal 7THL4:%75 Tufal)	32
Şekil 8.9 60 dk. ileri öğütme işleminden sonra üretilen peletlerin 1000° C’de süreye bağlı olarak redüksiyon derecesindeki değişim (2THL4: %25Tufal, 5THL4: %50 Tufal 7THL4:%75 Tufal)	33
Şekil 8.10 Fe-O Faz Diyagramı (Nisticò, 2021).....	34

Şekil 8.11 %25 tufal içeren peletin mekanik aktivasyon sonrası gerçekleştirilen redüksiyon işleminden sonraki SEM ve EDX analizleri (Sıcaklık:1000 °C, Süre:120 Dakika, Redüksiyon Derecesi = %98,25)	35
Şekil 8.12 %25 tufal içeren peletin mekanik aktivasyon sonrası gerçekleştirilen redüksiyon işleminden sonraki XRD analizi (Sıcaklık:1000 °C, Süre:120 Dakika, Redüksiyon Derecesi: %98,25)	36
Şekil 8.13 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ -t grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra).....	38
Şekil 8.14 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)	39
Şekil 8.15 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3} - t$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)	39
Şekil 8.16 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)	40
Şekil 8.17 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ -t grafiği(mekanik aktivasyon uygulanmamış)	41
Şekil 8.18 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği(mekanik aktivasyon uygulanmamış)	42
Şekil 8.19 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3} - t$ grafiği i(mekanik aktivasyon uygulanmamış)	42
Şekil 8.20 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği i(mekanik aktivasyon uygulanmamış)	43

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Demir elementinin fiziksel özellikleri	2
Tablo 2.2 Bazı önemli demir minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	2
Tablo 3.1 Türkiye potansiyel demir cevheri rezervi	5
Tablo 3.2 Türkiye'nin geçmiş yıllara ait demir cevheri üretimi	7
Tablo 4.1 Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması	12
Tablo 7.1 Deneylerde kullanılan tufal atığının kimyasal analizi.....	17
Tablo 7.2 Deneylerde kullanılan hematit cevherinin kimyasal analizi	17
Tablo 7.3 Deneylerde kullanılan linyit kömürünün proximate analizi.....	17
Tablo 7.4. Deneylerde kullanılan numunelerin bileşenleri ve detayları.....	19
Tablo 8.1 Numunelere ait ham pelet düşme sayıları ve ürün pelet basma dayanımları	26
Tablo 8.2 Deneylerde kullanılan bu guruba ait peletlerin görselleri gösterilmiştir.	28
Tablo 8.3 Farklı süre ve sıcaklıklarda redüksiyon işlemine tabi tutulan peletlerin redüksiyon dereceleri... 31	
Tablo 8.4 Yaygın reaksiyon mekanizması fonksiyonlarının diferansiyel ve integral ifadeleri.....	37
Tablo 8.5 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)	38
Tablo 8.6 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)	40
Tablo 8.7 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (mekanik aktivasyon uygulanmamış).....	41
Tablo 8.8 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları i(mekanik aktivasyon uygulanmamış)	43
Tablo 8.9 Demir oksitlerin hidrojen ile redüksiyonunda gerçekleşen reaksiyonların aktivasyon enerjisi (kj/mol)	44

1. GİRİŞ

Geleneksel demir çelik üretimi, yüksek fırın ve yan tesislerinden oluşan entegre tesislerde yapılır. Yüksek fırınlara, cevher, pelet, sinter gibi demir oksitli malzemelerle redükleyici ve ısı kaynağı olarak kullanılan kok ve cüruf yapıcı (flaks) ilave edilerek; pik demir, genellikle oksitli bileşenlerden oluşan cüruf ve çeşitli tozlar içeren baca gazlarından müteşekkil ürünler alınır (Öztürk, 2018).

Türkiye’de 2020 yılında kullanılan 23.647.097 ton cevherin 13.775.089 tonu (%58,25) yerli kaynaklardan, 9.872.008 tonluk (%41,75) kısmı da yurt dışından sağlanmıştır. EAF ve indüksiyon ocaklı tesislerde yapılan üretimde ise kullanılan toplam hurdanın neredeyse %70’i yurt dışından temin edilmiştir (URL-1).

Demir çelik üretiminde mevcut hammadde ve enerji kaynakları gün geçtikçe sektörün isteklerini karşılayamaz duruma gelmektedir. Günümüzde birçok ülkede mevcut hammadde ve enerji kaynaklarının daha olumlu kullanılması ve üretimin daha ekonomik olması için alternatif yeni teknolojiler üzerinde Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir.

Demir çelik üretiminde hammadde olarak kullanılan demir hurdasının alternatifi olan ve doğrudan indirgeme ile elde edilen sünger demir ve sünger demirden daha ileri kalitede yüksek fırınsız pik üretim yöntemleri, bu geliştirilen yöntemlerden bir kısmını oluşturmaktadır (Çizmecioğlu ve Sarıdede, 2005; Öztürk, 2018).

Bu tez çalışmasında sünger demir olarak adlandırılan bu alternatif ürünün üretilmesinde hammadde olarak hadde tufali atıkları ve zenginleştirme işlemine tabi tutulmamış hematit cevherinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca indirgeyici eleman olarak ülkemizde bol rezerv miktarına sahip linyit kömürünün etkisi incelenmiştir.

2. DEMİR CEVHERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Dünya üzerinde nabit (serbest) olarak çok nadir bulunan, demir elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1’ de gösterilmiştir. Saf halinde kül renginde olan ve kolayca işlenebilen demir elementinin, en yaygın kullanılan ve doğada en çok bulunan mineralleri oksitli mineraller olup bazı önemli demir mineralleri özellikleri ile birlikte Tablo 2.2’ de verilmiştir (Öztürk, 2018).

Tablo 2.1 Demir elementinin fiziksel özellikleri

Sembolik Gösterimi	Atom Numarası	Atom Kütlesi (g/mol)	Yoğunluğu (g/cm ³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Kaynama Noktası (°C)
Fe	26	55,85	7,784	1535	2750

Tabloda verilen özelliklerinin yanı sıra ısı ve elektriksel iletkenliği de demir metalini vazgeçilmez kılan özelliklerindendir (Wills ve Munn, 2006; Lin vd., 1997).

Tablo 2.2 Bazı önemli demir minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Cinsi	Kimyasal Formülü	Yoğunluğu	Sertliği	% Fe içeriği	Manyetik Özelliği
Manyetit	Fe ₃ O ₄	4,9-5,2	5,6-6,0	74,00	Ferromanyetik
Hematit	Fe ₂ O ₃	4,9-5,9	6,5	69,64	Yok
Limonit	Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	4,0-4,3	5,0-5,5	62,30	Yok
Siderit	FeCO ₃	3,7-3,9	4,0-4,5	48,00	Yok
Götüt	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	3,8	5,0-5,5	62,69	Yok

Dünya metal kullanımının büyük çoğunluğu demir metali olup, tüm metal üretiminin neredeyse %95’ini oluşturur. Bunun en büyük sebebi ise iyi derecedeki fiziksel özelliklerine oranla düşük maliyetli olmasıdır (Öztürk, 2018; Yurdağül vd., 2005).

2.1. Demir Mineralleri

Yukarıda da bahsedildiği gibi doğada serbest olarak nadir bulunan demir elementinin ekonomik değere sahip bazı bileşikleri bulunur. Bunlardan bazıları ağırlıkça % demir içeriklerine göre başlıklar halinde sıralanmıştır.

Bunların dışındaki sülfürlü, sülfatlı ve karbonatlı bileşiklere, bazı metalürjik ön işlemler uygulandıktan sonra yüksek fırınlarda ve benzeri tesislerde kullanılırlar.

2.1.1. Manyetit

%72 Demir (Fe) ve %28 Oksijen(O) bileşimine sahip olan manyetit, önemli derecedeki yüksek manyetik özelliği ile götit, kromit gibi minerallerden ayırt edilebilir. Fakat bu özelliği 580 °C'nin üzerinde ortadan kalkar (Yurdağül vd., 2005).

2.1.2. Hematit

Yapısında %70 demir (Fe) ve %30 oksijen(O) bulunduran hematit mineralinin hidrohematit olarak adlandırılan ve az miktarda su içeren türleri de mevcuttur. Yüksek sertliği, kül kırmızısı rengi ve düşük seviyedeki manyetik özellikleri ile diğer minerallerden kolayca ayırt edilebilir.

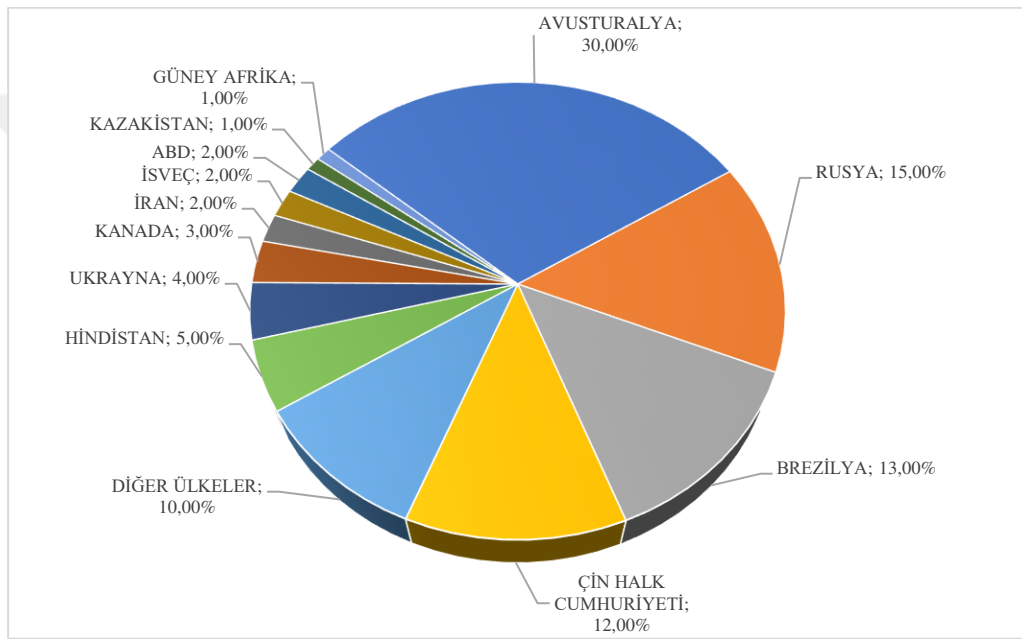
2.1.3. Götit

%62,9 Demir (Fe), %27 Oksijen (O) ve %10,1 H₂O bileşimine sahip olan götit kristal yapısında %5'e kadar manganez demirin yerine geçebilir. Limonit ile ayırt edilmesi dilinimi, ışınsal büyümesi ve diğer kristallenme biçimleriyle sağlanır. Malatya ve Kayseri Türkiye'deki Götit yataklarının bulunduğu bölgelerdir (Kırıkoglu, 1992; Weiss, 1985).

3. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE DEMİR CEVHERİ

3.1. Dünya'da Demir Cevheri

Demir cevheri rezervleri dünya üzerinde neredeyse tüm ülkelere yayılmış durumdadır. Ülkelere göre bu demir cevheri rezervlerinin dağılımı hakkında bilgi veren Şekil 3.1' de de görüldüğü gibi rezervlerin büyük bir kısmı belli ülkelere toplanmıştır. Dolayısıyla bu ülkeler, önemli demir üreticileri sıralamasında da üst sıralardadır (Ersöz vd., 2015; Öztürk, 2018).



Şekil 3.1 Dünya demir rezervleri (Tuncel vd., 2017).

3.2. Türkiye'de Demir Cevheri

Ülkemizde büyük çoğunluğu işletmeye elverişli boyutlarda olmayan çeşitli bölgelerde demir cevheri yatakları bulunmaktadır. Sivas, Malatya, Bingöl, Adana, Kayseri bölgelerinde demir çelik tesislerinde kullanılabilecek özellikteki demir cevheri rezervleri vardır. Günümüz kullanım miktarları seviyeleri göz önüne alındığında ülkemizdeki bilinen demir cevheri rezervlerimiz beklentileri karşılayacak pozisyonda değildir.

% Demir (Fe) içeriği %50 ile %62 aralığında olan bu yataklardaki demir cevherleri herhangi bir zenginleştirme işlemi gerektirmeden, yalnızca kırılarak boyutlandırılıp sonra yüksek fırınlarda kullanıma uygun hale gelmektedir. Yüksek fırınları besleyecek doğrudan şarja uygun demir rezervi 2015 yılı itibarıyla 124,6 milyon ton (Görünür + Muhtemel) %55 Fe (84 milyon ton metal demir) rezervine sahiptir (Tuncel vd., 2017).

Stratejik öneme sahip metal madenleri arasında yer alan demirin, yaklaşık 124,6 milyon ton işletilebilir rezervin, yıllık ortalama 6-8 milyon ton üretim ile 21 yılın sonunda tükenmesi ve yıllık ortalama 15-18 milyon ton olan demir cevheri ihtiyacının karşılanması konusunda tümüyle ithalata bağımlı duruma gelinmesi beklenmektedir.

Türkiye'deki demir cevherlerinin entegre tesislerde kullanımını kısıtlayan bazı empüriteleri içermeleri nedeniyle bu yataklar belirli dönemlerde kısmen işletilmiştir. Bugün için önemli bir bölümü işletilmeyen yaklaşık 1,3 milyar ton olan bu yatakların tenörleri %19-54 Fe arasında değişmektedir (Yalçın ve Bozkaya, 2016; Boyrazlı, 2008; Öztürk, 2018).

Bu yatakların büyük çoğunluğunun zararlı empüritelerden arındırılması için uygun cevher zenginleştirme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bu yataklar Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1 Türkiye potansiyel demir cevheri rezervi (Tuncel vd., 2017).

Yatak Adı	% Fe	Rezerv (Bin Ton)	Açıklama
Malatya-Hekimhan-Hasançelebi	19,00	685.000	TiO ₂ , Düşük tenör
Malatya-Hekimhan-Karakuz	41,08	17.500	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Sivas-Gürün-Otlukilise	31,76	34.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Düşük tenör
Sivas-Kangal-Çetinkaya	54,00	500	Düşük tenör
Sivas-Divriği-Dışbudak	41,41	300	SiO ₂ , Düşük tenör
Sivas-Divriği-Kızıldağ	28,50	240	SiO ₂ , S, Düşük tenör
Sivas-Divriği-Çaltı-Kurudere	50,00	120	S
Sivas-Divriği-Yellice	19,00	125.000	Düşük tenör
Erzincan-Kemaliye-Bizmişen	53,00	21.500	S, Düşük tenör
Kayseri-Pınarbaşı-Uzunpınar	50,00	1.500	SiO ₂
Kayseri-Yahyalı-Karamadazı	51,00	500	Düşük tenör
Ankara-Bala-Kesikköprü	44,52	1.800	SiO ₂ , S
Balıkesir-Havran-B.Eymir	53,00	3.350	As
Balıkesir-Ayvalık-Ayazment	52,00	5.600	Cu
Çanakkale-Merkez-Kuşçayırı	35,00	430	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Bingöl-Genç-Avnik	43,65	40.000	P ₂ O ₅
Bitlis-Meşesirtı-Öküzyatağı	15,60	3.100	P ₂ O ₅
Adıyaman-Çelikhan-Pınarbaşı-Bulam	28,56	31.000	P ₂ O ₅
Sakarya-Karasu-Çamdağ1	18,38	79.000	CaCO ₃ , Düşük tenör
Sakarya-Karasu-Çamdağ2	31,76	34.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Düşük tenör
K.Maraş-Elbistan-Nergele	52,00	4.000	As
K.Maraş-Elbistan-Çakçak Dere	40,00	1.200	SiO ₂
Gaziantep-İslahiye-Korudağ	30,00	80.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
Gaziantep-İslahiye-Cabbardağı	30,00	10.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör

K.Maraş-Göksun-Beritdağı	52,00	150	Dekapaj
Hatay-İskenderun-Payas	35,00	68.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
Hatay-Kırıkhan-Kastal	33,76	6.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , düşük tenör
Yozgat-Sarıkaya-Uzunkaya	14,22	6.600	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-Atkayası	22,00	380	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-Karabacak	30,00	4.500	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-Yılanpınar	20,00	30.000	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-Battallar	20,00	13.000	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-İnüstü	20,00	42.000	Düşük tenör, dekapaj
Aydın-Söke-Çavdar	42,00	12.000	Düşük tenör
Afyon-Çay-Sultandere	50,40	465	Dekapaj
İzmir-Torbalı-Hortuna	48,80	2.000	As
Kütahya-Emet-Küreci	42,00	660	SiO ₂
Kütahya-Emet-Çatak	50,00	1.900	S
Kütahya-Emet-Karaağıl	48,80	2.000	PbS, Zn
Kütahya-Simav-Göncek	40,00	140	Dekapaj
Kütahya-Simav-Kalkan	50,00	500	S, SiO ₂
Eskişehir-Sivrihisar-Karaçam	45,00	2.152	Ni, As
İçel-Gülpınar-Örendüzü	35,00	11.000	Düşük tenör, dekapaj

3.3. Demir Cevherinden Pik Demir Üretimi

İsveç'teki ocaklar haricinde yeryüzünde mevcut demir cevheri yataklarının tümü açık ocak işletmesi olarak faaliyet göstermektedir. İsveç'te yıllık üretimi ortalama 20 milyon ton olan Kiruna madeninde yeraltı madenciliği uygulanmaktadır (Habashi, 1997). Üretilen cevherler uygun kimyasal bileşime sahip olması durumunda sadece tane boyu özellikleri ayarlanarak ocaktan üretildiği şekilde yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabildiği gibi, demir içeriği düşük olan ve/veya empürite içeren cevherler, demir içeriğini %63'e kadar arttırmak, empüriteleri azaltmak ve ürünlerin fiziksel koşullarını kontrol etmek için genelde cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulup daha sonra sinter ya da pelet yapıldıktan sonra kullanılmaktadır. Yıllara göre Türkiye demir cevheri üretimi Tablo 3.2' de verilmiştir (Kırıkoğlu, 1992; Yurdagül vd., 2005).

Tablo 3.2 Türkiye'nin geçmiş yıllara ait demir cevheri üretimi (Tuncel vd., 2017)

Yıl	Üretim Ton
2004	4.119.484
2005	4.598.213
2006	3.785.121
2007	4.849.397
2008	4.696.950
2009	3.854.972
2010	5.814.045
2011	6.450.480
2012	4.969.001
2013	8.589.362
2014	11.887.151
2015	7.760.957

3.3.1. Demir Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Topaklaştırma

Pik demir üretiminin yüksek fırın adı verilen geleneksel yöntem ile gerçekleştirilebilmesi için demir cevherlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekir. Aranılan fiziksel özellikler daha çok cevher tanelerinin boyut ve dayanımları ile kimyasal özellikler ise Fe, S, P ve alkali içerikleriyle ilişkilidir (Boyrazlı, 2008). Türkiye' deki demir cevheri tenörlerinin düşük olması nedeniyle cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulması kaçınılmazdır. Düşük tenörlü cevherler, takip eden redüksiyon işlemleri için uygun bir kimyasal kompozisyon oluşturmak ve ulaşım maliyetlerini düşürmek amacıyla cevher hazırlama işlemlerine tabi tutularak konsantre üretilir (Habashi, 1997).

Demir cevherlerinin zenginleştirme işlemlerinde gang adı verilen empüritelerin tamamı asidik olduğundan fazla miktarda silika içerir. Cevher içindeki zararlı bileşenler hem metalurjik işlemleri zorlaştırmakta, hem de demir ve çeliğin kalitesini düşürmektedir. Cevher hazırlama işlemleri, tane boyutu küçültme, yıkama, filtreleme, sınıflandırma, yoğunluk farkına göre ayırma, manyetik ayırma ve yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanarak yapılan yüzdürme-batırma (flotasyon) işlemlerinden oluşmaktadır (Hacıfazlıoğlu, 2011).

Zenginleştirme işlemlerini, nodülleme, peletleme, sinterleme ve briketlemeden oluşan aglomerasyon işlemleri takip etmektedir (Weiss, 1985).

Demir mineralleri çoğu gravite ve santifrüj konsantrasyon işlemleri ile zenginleştirilir. Bunun nedeni ise içeriğindeki empüritelerden daha yüksek bir yoğunluğa sahip olmasıdır. Kaba partiküller için ağır ortam ayırması, orta ebatlı partiküller için silindirik veya siklon seperatörler, ince tanelerde ise gravite ayırması, humpreys ve reichhert spirallerinin kullanımı uygundur.

Ayrıca yoğunluk farkına göre yapılan ayırma işlemlerinde sarsıntılı masalar, hidrolik veya pnömatik jiglerde kullanılmaktadır (Yurdagül vd., 2005; Öztürk, 2018).

Demir cevherinin zenginleştirilmesinde uzun zamandır manyetik ayırma ile zenginleştirme kullanılmaktadır. Yaş manyetik ayırma ya da kuru manyetik ayırma olarak uygulanabilmekle beraber, en fazla kullanılan yöntem yaş sistemlerdir. Aynı şekilde manyetik ayırma sistemleri ya daha düşük ya da daha yüksek şiddetli olarak sınıflandırılabilirler. Düşük şiddetli seperatörler 1000 ve 3000 gaussluk manyetik alan kullanılır. Düşük şiddetli teknikler daha çok yüksek manyetik özellikteki manyetit cevherine uygulanmakta olup, pahalı olmayan ve etkin bir ayırma yapılabilen sistemlerdir. Yüksek şiddetli seperatörler 20.000 gauss kadar güçlü alanlarda kullanılır. Bu metot, hematit gibi zayıf manyetik özellikteki demir minerallerini manyetik olmayan ya da çok az manyetik özellik taşıyan gang minerallerinden ayırmak için kullanılır (Önal ve Ateşok, 1994; Ekmekçi, 1990; Kurşun vd., 2005).

- **Nodülleme**

Bir döner fırına demirli malzemelerin beslenmesi ve ergime noktasına kadar ısıtılmasıyla yapılır. Nodüller, şarj fırının içinde karıştırılırken kısmen ergiyen tanelerin sıvılaşmış kısmı ile birbirlerine bağlanmaları sonucunda oluşmaktadır (Boyrızlı, 2008).

- **Briketleme**

Toz halindeki konsantrenin basınçla sıkıştırılması prensibine dayanır. Bağlayıcı olarak kola, sülfid likörü, melas, nişasta, zift vb. kullanılmaktadır. Bağlayıcı katkılı veya bağlayıcısız yapılabildiği gibi, sıcak veya soğuk olarak da uygulanabilmektedir (Eisele ve Kawatra, 2003).

- **Peletleme**

Çok fazla tercih edilen ve sinterleme ile briketlemeye göre farklı bir bağlayıcı gerektirmesi açısından farklı bir topaklaştırma yöntemi olan peletleme, demir cevheri endüstrisinde soğukta sertleştirilen (soğuk bağlı pelet) ve yüksek sıcaklıklarda sertleştirilen (pişirilmiş pelet) olmak üzere iki şekilde üretilebilmektedir (Boyrızlı, 2008).

Yüksek fırında kullanılacak peletlerin mukavemetinin en az 2500 N/pelet olması istenirken, soğukta sertleşen peletlerin 250-300 N/pelet basınç dayanımına sahip olması yeterli olmaktadır. Soğukta sertleşen peletlerin içine redükleyici bir madde ile birlikte cüruf yapıcı olarak görev yapacak olan flaks maddesi ilave edildiğinde bu peletler kompozit pelet olarak adlandırılmaktadır. Bu peletler, oda sıcaklığı veya civarında taşınması için yeterli mukavemet kazandırılmış peletlerdir (Öztürk, 2018).

- Sinterleme

Sinterleme toz cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Sinterleme, karışım içindeki partikül atomlarının, ısının etkisi sonucu oluşan kısmi ergime ile ufak parçaların temas yüzeylerinden birbirine yapışmaları, yeniden kristalleşme ile difüzyon bağlarının oluşması ve partiküllerin birbirlerine bağlanmalarını sağlayan hematit ve manyetit kristallerinin büyümesi işlemi olarak adlandırılır. Bu işlemler toz cevherlerle karıştırılmış olan kok tozunun yanması sırasında meydana gelmekte ve bu işlem sabit veya hareketli sinter makineleriyle yapılmaktadır (Öztürk, 2018).



4. SÜNGER DEMİR

Geleneksel demir çelik üretiminin yüksek fırın olarak adlandırılan entegre tesislerde yapıldığı bilinmektedir. Bu tesislerde, yüksek fırınlara ek olarak, koklaştırma tesisleri, sinterleme tesisleri, yüksek fırın sobaları vb. yan tesislerin de olması gerekmektedir. Bu geleneksel yöntemin temel amacı ergitme işlemi yaparak sıvı halde ham demir elde etmektir.

Yüksek fırından çıkan ve çeşitli empüriteler içeren ham demir sıvı haldeyken sıcak metal ve katılaştıktan sonra da pik demir olarak anılır. Bu ürün bazik oksijen fırınlarına gönderilerek farklı bileşimlerde alaşımlı çelik üretilir. Yüksek fırınlara beslenen cevherlerin belirli bir demir içeriğinin olması, kullanılacak redükleyicinin de belirli oranda kül ve kükürdün olması istenir.

İstenilen bu demir cevherinin elde edilmesi için gerekli olan cevher hazırlama tesislerinin yüksek maliyetli olmasından dolayı, düşük tenörlü demir cevherlerinin de kullanılabileceği teknolojilere gereksinim olduğu açıktır. Bunun yanı sıra yüksek fırınlı tesislerde bulunan kok ve sinterleme tesislerinin maliyetinin yüksek olması, koklaşabilen kömür kaynaklarının azalmasından dolayı koklaşmayan kömür gibi ucuz yakıt kullanımının gerekli olması, enerji kullanımının düşürülme ihtiyacı, birçok fabrikadan oluşan yüksek fırınlı entegre tesis prosesini basitleştirme çalışmalarından dolayı alternatif demir çelik üretiminde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan en önemli olanları sünger demir ve demir tanesi olarak adlandırılan ürünlerin üretimine yönelik çalışmalardır (Boyrazlı, 2014).

Sünger demir, en basit tanımıyla, toz, parça ya da pelet halindeki demir cevherinin gaz ya da katı bir indirgeyici kullanılarak 950-1100°C sıcaklıklarda indirgeyici sonucu elde edilen ürünün adıdır. Bu ürün, yüksek oranda metalik demir içermesinin yanında, indirgenmemiş demir oksitler ile bir miktar karbon ve cevherden gelen empüriteleri taşımaktadır. Redüklenme işleminin gerçekleştiği sıcaklıklarda cevher içindeki oksijenin bir kısmı ve bazı empüriteler uzaklaştığı için cevher bünyesinde mikro gözenekler oluşur ve süngerimsi bir görüntüye sahip olur.

Literatürde daha çok DRI (Direkt Redüklenmiş Demir – Direct Reduced Iron) tanımı ile rastlanmaktadır. Sünger demir, yüksek metalleşme derecesine sahip, belirli oranlarda oksit gang içeren, gözenekli yapıda olup, kararlı bir bileşime sahip olması ve bünyesinde iz elementlerini az bulundurması nedeni ile kalitelidir. Elektrik Ark Ocaklarında hurdaya alternatif olarak ve ayrıca bazik oksijen fırınlarında şarj malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Sünger demirin görünür yoğunluğu $\leq 4 \text{ g/cm}^3$ kadardır, ancak briket haline getirildiğinde yoğunluğu artmaktadır. HBI (sıcak briketlenmiş demir-hot briquetted iron), pelet ve parça sünger demirin (DRI' nin) yüksek basınç altında 650°C' den yüksek sıcaklıkta sıkıştırılmasıyla üretilir. Bu sıkıştırma büyük boşlukları kapatır, yoğunluğu artırır ve redüklenmiş malzemenin iç yüzey alanını azaltır. Sonuç olarak HBI, pelet formundaki DRI' den %75 daha az su çeker. Yoğunlaştırılmış HBI,

aynı zamanda daha az toz üretir (Benkli, 2008; Sarıdede, 1998). Şekil 4.1’ de sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri görülmektedir.

		
Parça cevher halindeki sünger demir	Pelet halindeki sünger demir	Briket halindeki sünger demir (HBI)

Şekil 4.1 Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri (Öztürk, 2018)

Sünger demir üretim metotlarını, kullanılan fırın ve indirgeyici eleman türüne göre sınıflandırmak mümkündür.

İndirgeyici eleman türüne göre sınıflandırıldığında burada kullanılan indirgeyiciler katı ve gaz olabilmekte ve katı indirgeyici olarak kömür, gaz indirgeyici olarak ise doğalgaz kullanılmaktadır.

Eğer doğalgaz kullanılacak ise, önce doğalgaz (4.1) ve (4.2) reaksiyonlarına göre su buharı veya CO₂ ile reaksiyona sokulup karbon monoksit ve hidrojen gazı elde edilir. Elde edilen bu indirgeyici gazlar (4.3) ve (4.4) arasındaki reaksiyonlara göre demir oksitlerin indirgenmeleri için harcanır. Demirin karbürizasyonu ise (4.10), (4.11) ve (4.12) tepkimeleri sonucu gerçekleşir.



Tablo 4.1’ de, sünger demir üretim metotları için kullanılan fırın ve indirgeyici cinsinden sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 4.1 Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Boyrazlı, 2014)

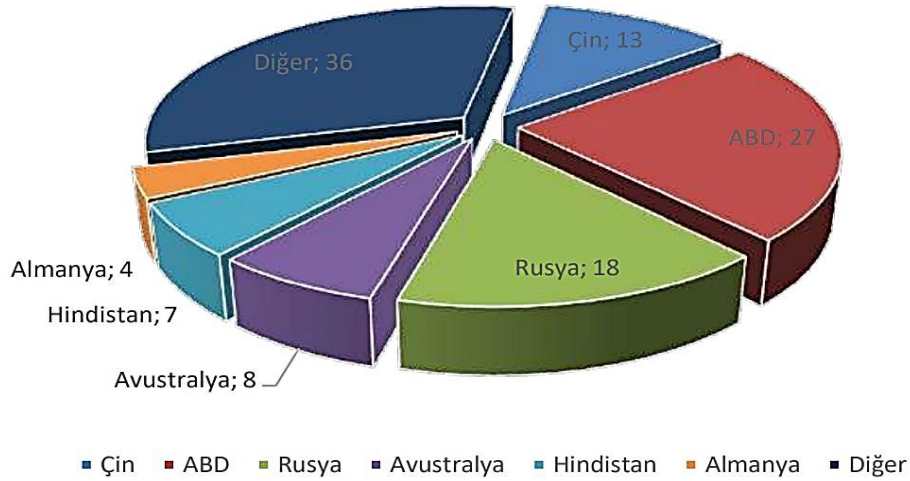
Kullanılan Fırın	İndirgeyici Türüne Göre Yöntem		Kullanılan Cevher
	Katı	Gaz	Türü
Şaft Fırını		Midrex	Parça cevher ya da pelet
		HYL III	
		Purofer	
Sabit Yatak		HYL I	Parça cevher ya da pelet
Döner Fırın	Krupp-Codir		Parça cevher ya da pelet
	SL/RN		
	DRC		
	TDR		
	JINDAL		
	SIIL		
Akışkan Yatak	Accar/OSIL	Fior Finmet Circored Demir Karbür	İnce Cevher
	Circofer		
	Fastmet		
	Kinglor-Metor		
	ITmk3		
Döner Hazneli Fırın	Inmetco		Toz cevher yada konsantre

Geçişli direkt redüklenmiş demir ürünleri (TDRI) ise kısmi cüruf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI'ya göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. TDRI, DRI'ya göre kısmi ergimeden kaynaklanan daha iyi metalizasyon derecesi ve daha çok karbon çözünürlüğüne sahip bir üründür. Bu numunelerde metalik demirin yanı sıra SiO_2 , CaO , Al_2O_3 gibi cüruf bileşenlerinin de var olduğu ve metal cüruf ayrımının tam olarak yapılamadığı belirtilmektedir. Literatürde bu ürünün elde edildiği sıcaklıklar, yarı ergitme koşulları olarak tanımlanmakta ve bu sıcaklık aralığının 1300-1350 °C arasında olduğu en az 15 dakikalık işlem sonucu elde edildiği bildirilmektedir (Benkli, 2008; Öztürk, 2018).

5. LİNYİT KÖMÜRÜ

Maden veya kayaç olarak isimlendirilen kömürün içeriğine bakıldığında zaman, karbon, hidrojen ve oksijenden müteşekkil ve bunun yanında az miktarda da kükürt ve nitrojen içerir. Isı ve sıvı basıncına bağlı olarak kömürün kalitesinin tayinindeki en önemli husus, rank olarak isimlendirilen ve kömürün özelliklerine göre sınıflandırılmasındaki temel nokta olan kömürleşme derecesidir. Kömürleşme dereceleri göz önüne alındığında kalite sırasına göre kömürler; grafit (en yüksek kömürleşme derecesi), antrasit, taş kömürü, alt bitümlü kömür ve linyit (en düşük kömürleşme derecesi) şeklinde sıralanırlar (Erbilen, 2019).

Dünya Enerji Konseyi tarafından 80 civarında ülkede bulunduğu raporlanan dünya kömür rezervlerinin en büyük kısmı (237,3 milyar ton) ABD’de yer almaktadır (Şekil 5.1). ABD’yi 157 milyar ton ile Rusya Federasyonu ve 114,5 milyar ton ile Çin izlemektedir. Diğer kömür zengini ülkeler arasında; Avustralya (76,4 milyar ton), Hindistan (60,6 milyar ton), Almanya (40,5 milyar ton), Ukrayna (33,9 milyar ton), Kazakistan (33,6 milyar ton) ve Güney Afrika Cumhuriyeti (30,2 milyar ton) bulunmaktadır. Dolayısıyla, dünya kömür rezervlerinin %90’a yakını bu 9 ülkenin elindedir (Tamzok, 2019).



Şekil 5.1 Dünya kömür rezervlerinin dağılımı (Tamzok, 2019).

Uluslararası Genel Kömür Sınıflaması’na göre; 5.700 kcal/kg’ dan daha yüksek ısı değere sahip, ıslak ve külsüz olan kömürler antrasit ve bitümlü kömür, ısı değerleri 4.165 kcal/kg ile 5.700 kcal/kg arasında olan kömürler alt bitümlü kömür ve ısı değeri 4.165 kcal/kg dan daha düşük olan kömürler linyit kömürleridir (Leloğlu, 2020).

Karbon miktarı %50-55 ve ısı değeri 4.165 kcal/kg ile kömür skalasının en alt basamağında yer alan linyit kömürü, bir diğer adıyla kahverengi kömür, aynı zamanda yüksek kül ve uçucu bileşenlerine sahiptir (Zharig, 2020).

Türkiye’de çeşitli özelliklerde linyitlere rastlanabilmektedir. Linyitin kalitesini tayin eden temel özelliklerden biri nem oranıdır. Hem kömürün ısı değerini etkilemesi, hem de kömürleşme derecesini göstermesi açısından bu oldukça önemli bir etkidir. Su oranı %20’nin altında olan linyitler sert linyit olarak nitelendirilirken bu oranın %40’ ı aştığı linyitler ise yumuşak linyit olarak adlandırılmaktadır. Linyitlerimizin ortalama su içeriği %31.39 dolayındadır.

Kömürün kalitesini etkileyen özelliklerden biri de kül içeriğidir. Kül, kömürün ısı değerini düşürmekte, aynı zamanda yanmasını da zorlaştırmaktadır. Bu açıdan bakıldığında linyitlerimizin %85’inin kül içeriği %20’nin üzerinde olup %12’nin altında kül oranı olan linyitler toplam potansiyelin ancak % 3.9’ u kadardır.

Ege Bölgesi toplam linyit rezervlerimizin %15’ini aşan bir payla üçüncü sırada yer alır. Toplam rezerv 1.804.539.000 ton civarındadır. Bölge linyitleri sırasıyla Manisa, Muğla, Kütahya, Afyonkarahisar, Denizli ve Aydın illeri sınırları içinde bulunur. Toplam rezervin %73’ü ise Soma (666.083.000 ton), Yatağan (347.166.000 ton) ve Tunçbilek (283.017.000 ton) sahalarında yer almaktadır (DPT, 2001).

6. TUFAL ATIKLARI

Yüksek sıcaklıkta haddeleme prosesi sırasında demirin oksit ile reaksiyona girerek oluşturduğu, ince, fiziksel olarak kararsız olan oksit tabakasına tufal denilmektedir. Fiziksel olarak kararsız olması nedeni ile mekanik ve termal şok altında kolayca çatlayabilirler.

Şekil 6.1’ de görüldüğü gibi tufal tabakasına sahip bir çeliğin kesiti alındığında oksitlenme sonucu oluşan bu tufal yapısı dıştan içe doğru Hematit > Manyetit > Wüstit şeklinde meydana gelmektedir.



Şekil 6.1 Tufal Tabakası

Tufalin oluşmasında farklı parametreler rol almaktadır. Bunlardan en önemlileri sıcaklık, ortam oksijen miktarı ve zamandır. Sıcaklık yönünden bakılacak olursa yaklaşık 900°C’den sonra tufalin oluşum hızının arttığı söylenebilir. Metal malzemenin ısıtma süresi ise tufal kalınlığını etkilemektedir. Hızlı ısıtma sonucu daha ince bir tufal tabakası oluşmasını sağlar.

Oluşan bu üç farklı oksit tabakası arasında oksijen içeriği en düşük olan Wüstit aynı zamanda en kalın tabakaya sahiptir ve sıcaklığın artması sonucu bu tabaka kalınlığı artmaktadır. 700°C’nin üzerinde ise tufal tabakasının yaklaşık %95’ i vüstitten meydana gelir. Vüstitin bir üst katmanında oluşan manyetit ara fazı 500°C’nin altında ağırlıklı durumda, 700°C’nin üzerinde ise yaklaşık %4 civarındadır. Oksijen ile sürekli temasta olan en üst katman ise Hematit fazıdır. Bu fazın oluşması için yüzey sıcaklığının 880°C’yi geçmesi gerekmektedir.

7. MATERİYAL METOT

7.1. Materyal

Deneylerde kullanılmak üzere Çemişgezek STM Madencilik firmasından hematit cevheri (Şekil 7.1 (a)), Soma Bölgesinden Linyit kömürü (Şekil 7.1 (b)) ve KARDEMİR firmasından hadde tufali (Şekil 7.1 (c)) temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 7.1.- Tablo 7.3'te verilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri Elazığ Kovancılar ilçesinde bulunan ETİ KROM A.Ş. firmasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.1 Deneylerde Kullanılan hammaddeler (a)Hematit Cevheri (b) Soma Bölgesi Linyit Kömürü, (c)Tufal Atığı

Tablo 7.1 Deneylerde kullanılan tufal atığının kimyasal analizi

Bileşen	Miktar (%)
S	0.003
C	0.02
Cr ₂ O ₃	<0.1
SiO ₂	0.99
CaO	0.01
Fe ₂ O ₃	97.15
TiO ₂	<0,001
MgO	0.26
NiO	0.02
Al ₂ O ₃	0.12
Nem	0.15
Diğer	0.0127

Tablo 7.2 Deneylerde kullanılan hematit cevherinin kimyasal analizi

Bileşen	Miktar (%)
S	0,003
C	0,09
Cr ₂ O ₃	<0,1
SiO ₂	18,54
CaO	0,74
Fe ₂ O ₃	74,14
Fe	51,9
TiO ₂	0,13
MgO	0,65
NiO	0,02
Al ₂ O ₃	4,63
Nem	0,16
Diğer	0,00087

Tablo 7.3 Deneylerde kullanılan linyit kömürünün proximate analizi.

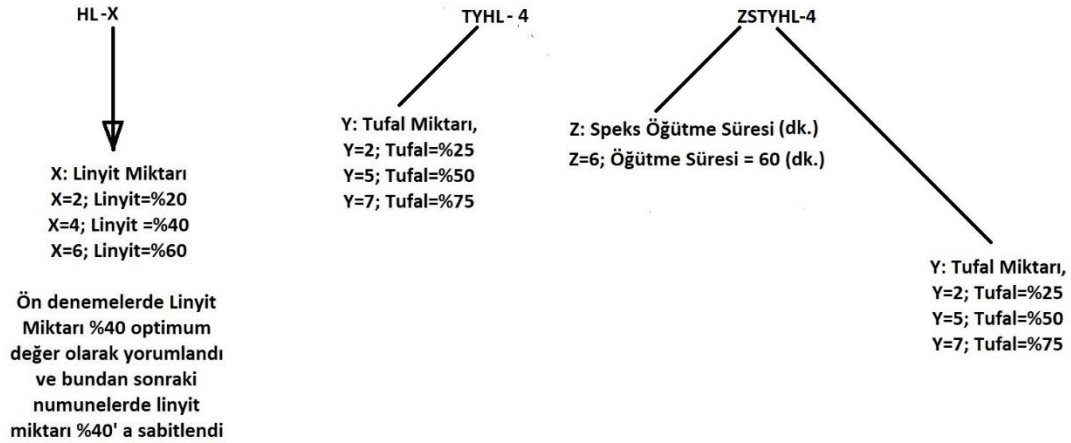
C (%)	S (%)	Kalorifik Güç (cal/g)
62.8	0,945	5937

Tüm hammaddeler aynı tane boyutuna gelinceye kadar bilyalı/çubuklu değirmende (Şekil 7.2) 2 saat öğütüldükten sonra 212 μm ' lik elek yardımıyla elenip harmanlama işlemine geçilmiştir. Harmanlama işleminde farklı Tufal/Hematit oranları ve farklı redüktan oranları kullanılmıştır. Kullanılan Tufal/hematit ve redüktan oranları Tablo 7.4'te gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Deneylerde Kullanılan Bilyalı/Çubuklu Değirmen

Deneylerde yapılan isimlendirmeler Şekil 7.3 ve Tablo 7.4' te gösterilmiştir. Burada: HL hematit ve linyiti göstermekte X ise ilave edilen linyitin %'de oranını göstermektedir. TYHL-4 sembolünde Y, hematit ve linyit karışımına ilave edilen Tufal miktarını (%), ZSTYHL-4 sembolünde, Z; Yüksek enerjili bir değirmende karışımın öğütme süresini, Y, Tufal miktarını (%) göstermektedir.



Şekil 7.3 Deneylerde gösterilen semboller ve anlamları

Tablo 7.4. Deneylerde kullanılan numunelerin bileşenleri ve detayları (H: Hematit, L: Linyit)

Numune	Tufal (%)	Hematit (%)	Melas (%)	Mekanik aktivasyon (dk.)	Linyit (%)
HL-2			20	-	20
HL-4	0	100	25	-	40
HL-6			25	-	60
T2HL-4	25	75	20	-	
T5HL-4	50	50	18,17	-	
T7HL-4	75	25	16,17	-	
6ST2HL-4	25	75			40
6ST5HL-4	50	50		60	
6ST7HL-4	75	25			

Hadde tufalinin dâhil olduğu deney aşamasının harmanlama işleminde kullanılan linyit oranları tufalin ve hematit cevherinin toplam ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır. Elde edilen harmanlara, bağlayıcı olarak, %60'lık melas çözeltisinden, %20-30 oranında çözelti halinde pelet yapım aşamasında püskürtülmüştür.

Peletleme öncesi elde edilen karışımlar homojen bir dağılım gerçekleştirilmesi amacıyla yaklaşık 10 dakika boyunca numune kabı içerisinde karıştırılıp ardından peletleme işlemine geçilmiştir.

Peletleme işlemi, yatayda 45° açı yapabilen peletleme cihazında (Şekil 7.4) gerçekleştirilmiş olup ortalama 12-16 mm çapında peletler (Şekil 7.5) üretilmiştir. Elde edilen peletler ham pelet düşme sayısı testine ve 150°C' de 2 saat kurutulduktan sonra porozite ve ürün pelet basma dayanımına tabi tutulmuştur.



Şekil 7.4 Peletleme Diski



Şekil 7.5 Peletler

Kurutma işlemleri Elektro-Mag M5040P marka Etüv fırınında (Şekil 7.6) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.6 Etüv Fırını

Peletlere uygulanan testler sonucu elde edilen veriler Tablo 8.1’ de gösterilmiştir. Testler sonrası, hazır olan peletler “Nevola/REİS 160/7” marka/model bir kül fırınında (Şekil 7.7) farklı süre ve sıcaklıklarda redükleme işlemine tabi tutulmuştur. 3 farklı aşamadan oluşan redüksiyon işlemleri her bir aşamada farklı değişkenlerin sabitlenmesi neticesinde ilerlemiştir.



Şekil 7.7 Kül Fırını

7.2. Metot

Yapılan çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada hematit cevherine Tablo 7.4’ te belirtilen oranlarda linyit kömürü ilave edilerek pelet üretimi gerçekleştirilip bazı pelet testlerine tabi tutulduktan sonra (ham pelet düşme sayısı, ortalama pelet mukavemeti) sabit sıcaklık(1100°C) ve sabit süre (120 dk.) şartlarında redüksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İlave edilen linyit miktarı arttıkça pelet mukavemet değerlerinde düşüş görülmüş, aynı şekilde hematit, tufal ve

linyitten oluşan karışımda tufal oranı arttıkça pelet mukavemetinde azalmalar görülmüştür. Fakat burada elde edilen sonuçların literatürde belirtilen standartlara uygun (250-300 N/Pelet) değerler olduğu belirlenmiştir. Kurutulmuş peletlerin mukavemet testi Şekil 7.8’ de gösterilen basma mukavemeti ölçüm cihazında yapılmıştır.



Şekil 7.8 Basma mukavemeti ölçüm cihazı.

Redüksiyon hesaplamalarından önce malzemenin ateş kaybı 1200°C’de belirlenmiş bunun ardından, peletin bünyesinde bulunan tufal ve hematitin içerdikleri oksijen miktarı dikkate alınarak ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Redüksiyon derecesi hesaplanmasında (1) nolu denklem kullanılmıştır.

$$\text{Redüksiyon Derecesi (\%)} = \frac{\text{Giderilen Oksijen}}{\text{Giderilebilir Oksijen}} \times 100 \quad (1)$$

Redüksiyon işlemlerinde, önce hematit miktarı sabit tutularak 1100 °C’de 120 dk. süre ile hematit esaslı peletlerin ilave edilen linyit miktarına göre redüksiyon derecelerindeki değişim incelenmiş, optimum linyit miktarı buna göre belirlenmiştir. Belirlenen linyit miktarı ile birlikte hematit cevherine yine farklı oranlarda tufal ilave edilerek, birinci aşamadaki peletleme işlemlerinin aynısı uygulanarak, ikinci aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada amaç optimum tufal miktarını belirlemek olup farklı redüksiyon sıcaklıkları ve redüksiyon süreleri denenmiştir. Redüksiyon sıcaklıkları; 900, 1000, 1100 ve 1200°C, redüksiyon süreleri ise; 60, 120 ve 180 dk. olarak belirlenmiştir. Redüksiyon bakımından en iyi sonuçların %25 tufal ilave edilen karışımda elde edildiği görülmüş ve bu nedenle sadece bu numunenin XRD, SEM ve EDX analizlerine bakılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin analizleri, aşağıda isim ve görüntüsü verilen cihazlarda gerçekleştirilmiştir.



Yukarıda belirtilen (1) numaralı reaksiyon ele alındığında 1 mol hematit mineralinin indirgenmesi için gerekli stokiyometrik karbon miktarı yaklaşık olarak 36 gramdır. Deneylerde kullanılan hammaddelerin saflık dereceleri göz önüne alınarak yapılan hesaplamalara göre birinci aşamada hazırlanan harmanın (hematit + linyit) stokiyometrik kat sayısının 2,16 olduğu, ikinci aşamada hazırlanan harmanların stokiyometrik kat sayısı; 2THL-4 (%25 Tufal + %75 Hematit + toplam harmanın %40' ı kadar linyit) numunesinde 2,01 olduğu, 5THL-4 (%50 Tufal + %50 Hematit + toplam harmanın %40' ı kadar linyit) numunesinde 1,87 olduğu, 7THL-4 (%75 Tufal + %25 Hematit + toplam harmanın %40' ı kadar linyit) numunesinde 1,74 olduğu görülmüştür. Üçüncü aşamada hazırlanan harmanlarda herhangi bir oransal değişim olmadığından buradaki stokiyometrik katsayılar deneylerin ikinci aşaması ile aynıdır.

- SEM Analizi

Numunelerin SEM ve EDX analizleri, Şekil 7.9' da gösterilen Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazında yapılmıştır.



Şekil 7.9 Numunelerin SEM ve EDX analizlerinin yapıldığı Zeiss EVO MA10 marka SEM cihazı

- XRD Analizleri

Redüksiyon işlemlerinden sonra numunelerin XRD analizleri için Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi (Şekil 7.10) kullanılmıştır.



Şekil 7.10 Bruker D8 Advance marka X-Işını Difraktometresi

Deneylerin son aşamasında %40 linyit miktarı sabit tutularak karışıma yine %25, 50 ve %75 oranında tufal ilavesi yapılmış ve 60 dakika şekil 7.11’ de görülen yüksek enerjili bir değirmende (Spex) peletleme öncesi öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan ilk redüksiyon deneyinde sıcaklık 1000°C alınmış bu sıcaklıkta 60 dakika redüksiyon gerçekleştirilmiştir. Ancak redüksiyon oranının yüksek çıkması bu deneylerin daha düşük sıcaklıklarda daha farklı sürelerde gerçekleştirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle sıcaklık, 800, 900 ve 1000° C olarak seçilmiş süre ise 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk. olarak belirlenmiştir. İleri öğütme işlemi sonrası yine bağlayıcı olarak melas çözeltisi kullanılarak peletleme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.11 Deneylerde kullanılan Spex cihazı

Kinetik İnceleme

Kinetik parametrelerin ve demir oksitlerin bünyesinden oksijenin ayrıştırılması için (redüksiyon) hız kontrol adımının belirlenmesi amacıyla, deneysel veriler kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir. 60 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan malzemenin linyitle redüksiyonunda, tufal ilavesine bağlı olarak, redüksiyon kinetleri incelenirken; reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği varsayımıyla (2) numaralı denklem, reaksiyon, ürün tabakasından difüzyon ile kontrol edildiği varsayımıyla (3) numaralı denklem kullanılmıştır.

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

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

Burada

X: herhangi bir t (dk) anındaki dönüşüm kesri.

k: yüzey reaksiyonu kontrollü model için birinci mertebeden görünür hız sabiti (dk⁻¹).

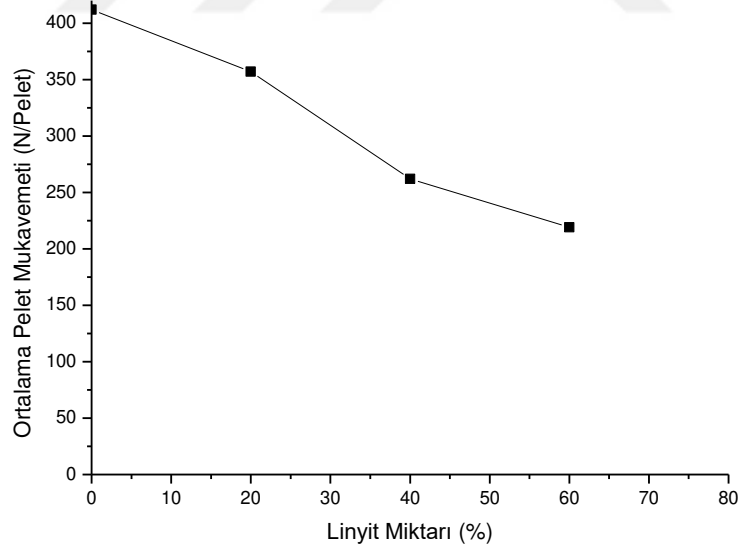
t = Reaksiyon süresi (dk).

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Peletlere uygulanan mukavemet deneylerinin sonuçları Tablo 8.1, Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’ de verilmiştir.

Tablo 8.1 Numunelere ait ham pelet düşme sayıları ve ürün pelet basma dayanımları

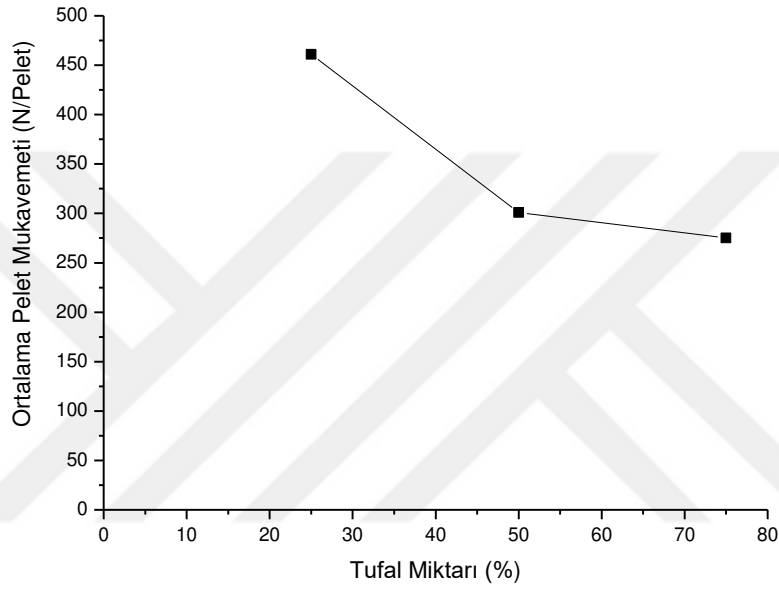
Numune	Ham Pelet Düşme Sayısı	Ürün Pelet Basma Dayanımı (N/Pelet)
HL-0	15	412
HL-2	22	357
HL-4	18	262
HL-6	12	219
T2HL-4	30	461
T5HL-4	22	301
T7HL-4	17	275
6STLXHL-4	-	-



Şekil 8.1 İlave edilen linyit miktarının pelet mukavemeti üzerine etkisi

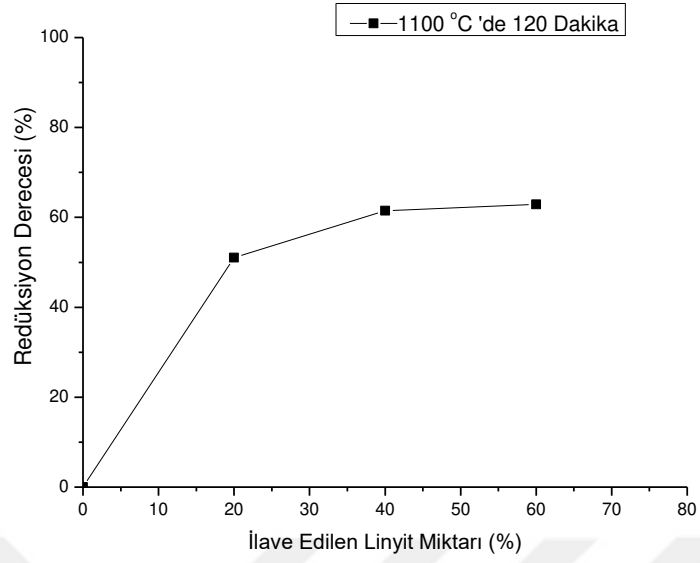
Tablo 8.1 ve Şekil 8.1’ de görüldüğü gibi, ilave edilen linyit miktarı arttıkça mukavemet değerlerinde bir düşüş olmaktadır. Bu durumun, linyitin hidrofob özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Linyit miktarı %40 olarak alınıp, bu karışıma %25, %50 ve %75 oranında tufal ilave edildikten sonraki mukavemet değerleri Şekil 8.2’ de görülmektedir. %25 tufal ilaveli

peletlerin mukavemet değeri 461 N/pelet iken, %75 tufal ilavesi ile bu değer 275 N/Pelet değerine kadar düşmektedir. Tufal bünyesinde bulunan FeO partikülleri ile hematit partikülleri arasındaki yoğunluk farkından dolayı, peletleme cihazı haznesinde gerçekleşen titreşimlerle, karışımın homojenliğinin kaybolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat burada elde edilen sonuçlara göre tüm basma dayanımı değerleri standartlara uygun (250-300 N/Pelet) değerlerdir. (Öztürk, 2018)



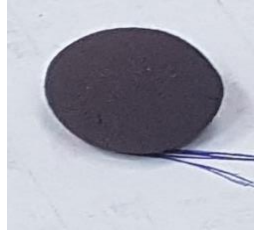
Şekil 8. 2 Hematit ve kok miktarı sabitken, ilave edilen tufal miktarının pelet mukavemeti üzerine etkisi

Redüksiyon işlemlerine tabi tutulan peletlerin içerdikleri linyit oranlarına göre redüksiyon derecelerindeki değişim Şekil 8.3' te verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere linyit miktarının artması ile birlikte redüksiyon derecesinde artış söz konusudur. %20 linyit içeren peletlerde, %51,02'lik bir redüksiyon gerçekleşirken, %40 linyit içeren peletlerde %61,5, %60 linyit içeren peletlerde ise %62,86 redüksiyon derecesi elde edilmiştir. %40 linyit ilave edilerek üretilen peletlerin redüksiyon derecesinin %60 linyit ilave edilen peletlere yakın olmasından dolayı, sonraki deneylerde %40 linyit ilavesi sabit alınmış ve tufal ile yapılacak deneylere geçilmiştir.



Şekil 8.3 1100 °C’de 120 dk süre ile redüksiyona tabi tutulan hematit esaslı peletlerin ilave edilen linyit miktarına göre redüksiyon derecelerindeki değişim.

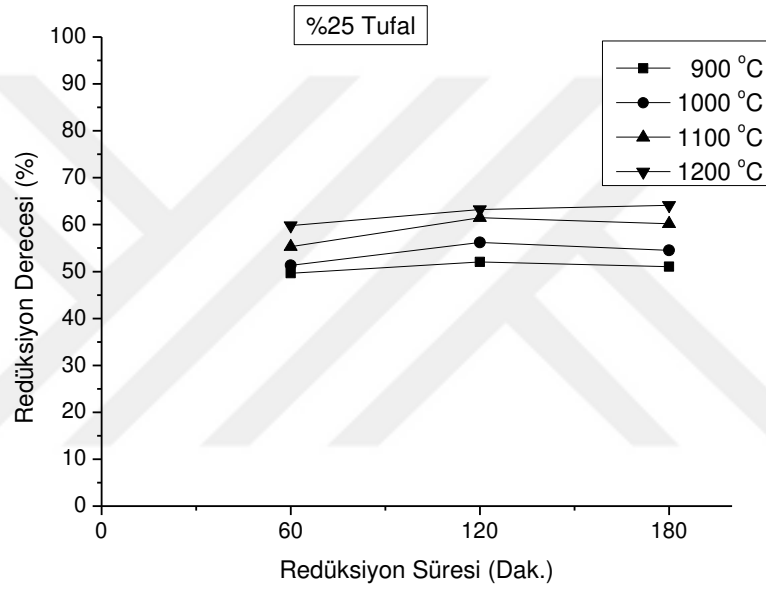
Tablo 8.2 Deneylerde kullanılan bu gruba ait peletlerin görselleri gösterilmiştir.

	HL-2	HL-4	HL-6
Redüksiyon Öncesi			
Redüksiyon Sonrası			
Redüksiyon Derecesi (%)	51,02	61,50	62,86

Tablo 8.2’de verilen görsellerden de anlaşılabacağı gibi, redüksiyona tabi tutulan peletlerin renklerinde redüksiyon işlemi sonrasında koyulaşma görülmüştür. Redüksiyon öncesi kırmızı renkli olan peletler redüksiyon sonrası koyulaşması hematit – manyetit dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir.

Belirlenen linyit miktarı ile birlikte hematit cevherine yine Tablo 7.4' te belirtilen farklı oranlarda tufal ilave edilmiş ve birinci aşamadaki peletleme işlemlerinin aynısı uygulanarak, ikinci aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada amaç linyit miktarı sabit tutularak optimum tufal miktarının belirlenmesi olup farklı redüksiyon sıcaklıkları ve redüksiyon süreleri denenmiştir. Redüksiyon sıcaklıkları; 900, 1000, 1100 ve 1200°C, redüksiyon süreleri ise; 60, 120 ve 180 dk. olarak belirlenmiştir.

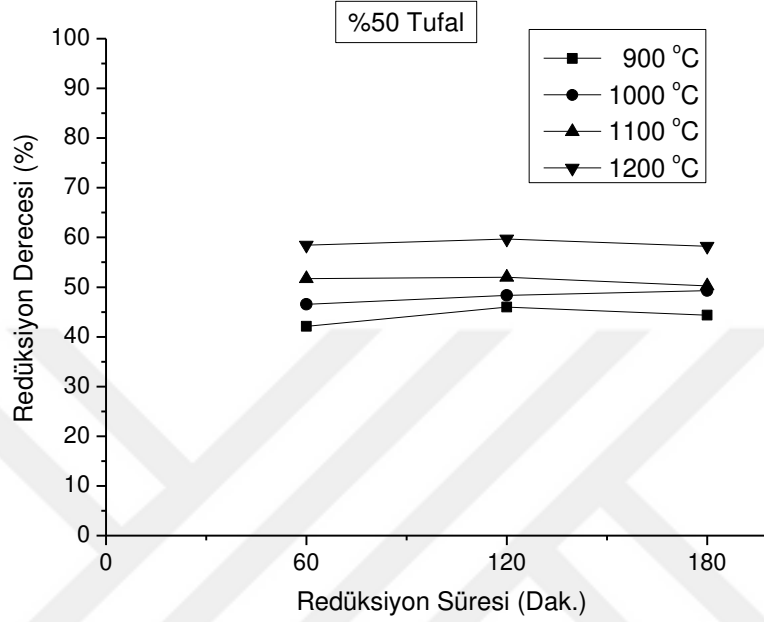
%25 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre redüksiyon derecelerindeki değişim Şekil 8.4' te gösterilmiştir.



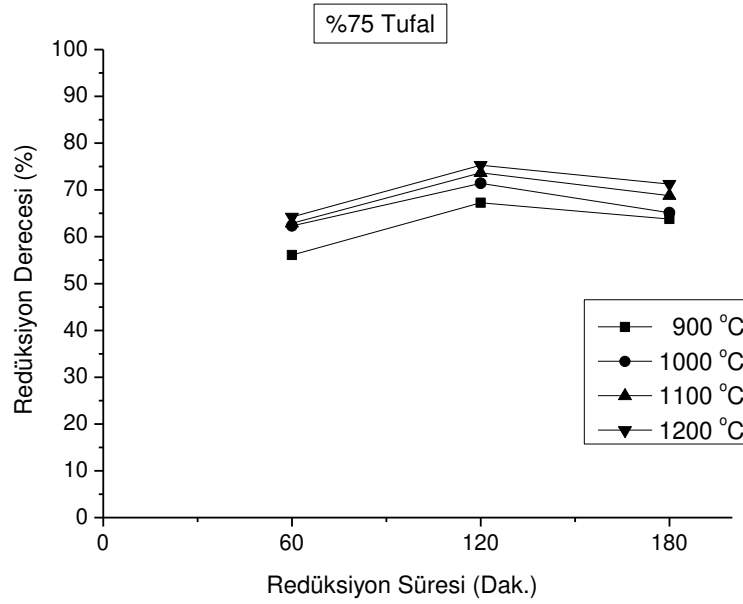
Şekil 8.4 Redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre %25 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon derecelerindeki değişim grafiği

Şekil 8.4' te görüldüğü gibi %25 tufal içeren pelet grubunda gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerine göre, optimum süre 120 dk. ve optimum sıcaklık 1200°C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın artması ile redüksiyon derecesindeki artış beklenen bir durumdur. Ancak sürenin 180 dakikaya çıkması ile redüksiyondaki yavaşlama ve hatta düşüş, pelet bünyesinde fırın sıcaklığına bağlı olarak oluşan demir karbürün yüzeyde bir tabaka oluşturduğu ve buna bağlı olarak pelet bünyesindeki demir oksidin redüksiyonu sonucu oluşan CO₂ gazının peletin dışına çıkamaması olarak yorumlanabilir.

Şekil 8.5 ve Şekil 8.6 sırasıyla %50 ve %75 tufal ilave edilerek üretilen peletlerin redüksiyon süre ve sıcaklığına bağlı olarak redüksiyon derecelerini göstermektedir. Şekillerden de görülebileceği gibi 120 dakikalık redüksiyondan sonra redüksiyon derecesinde az da olsa bir düşüş olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8.5 Redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre %50 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon derecelerindeki değişimi



Şekil 8.6 Redüksiyon sıcaklığı ve süresine göre %75 tufal içeren pelet grubunun redüksiyon derecelerindeki değişimi

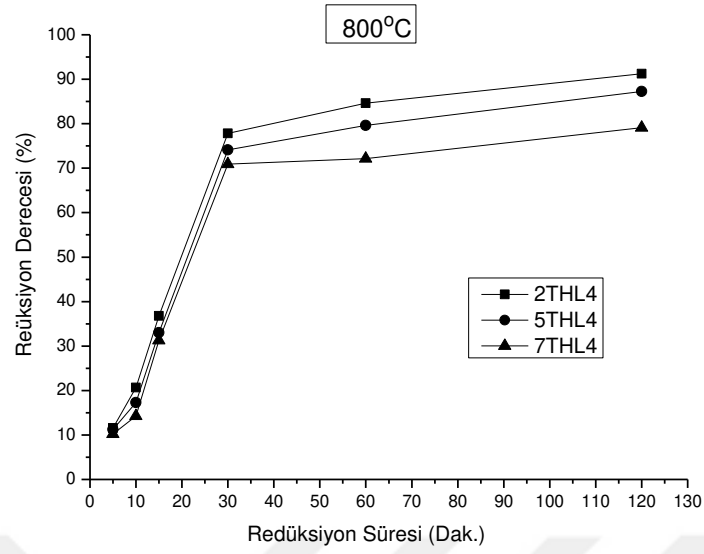
Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6 birlikte incelendiğinde; karışıma ilave edilen tufal miktarının artmasıyla redüksiyon derecesinde bir düşüşe neden olduğu anlaşılmaktadır. Her üç pelet gurubunda da redüksiyon süresinin 120 dakikaya kadar olumlu bir etkisinin olduğu, ancak 120 dakikadan sonra redüksiyonun ya sabitlendiği ya da düşüşe geçtiği görülmüştür. Redüksiyon bakımından en iyi sonuçların %25 tufal ilave edilen karışımda elde edildiği görülmüştür

Son aşamada %40 linyit miktarı sabit tutularak karışıma yine %25, 50 ve %75 oranında tufal ilavesi yapılmış ve 60 dakika yüksek enerjili bir değirmende peletleme öncesi öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Burada ki amaç harmanlama işleminde kullanılan malzemelerin ileri öğütme işlemleri ile tane yüzey alanlarının artırılması ve reaksiyona girecek yüzeyin aktif hale gelmesini sağlamaktır. Yapılan ilk deneyde sıcaklık 1000°C alınmış bu sıcaklıkta 60 dakika redüksiyon gerçekleştirilmiştir. Ancak redüksiyon oranının yüksek çıkması bu deneylerin daha düşük sıcaklıklarda daha farklı sürelerde gerçekleştirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle sıcaklık, 800, 900 ve 1000° C olarak seçilmiş süre ise 5, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk. olarak belirlenmiştir. İleri öğütme işlemi sonrası yine bağlayıcı olarak melas çözeltisi kullanılarak peletleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı süre ve sıcaklıklarda redüksiyon işlemine tabi tutulan peletlerin redüksiyon dereceleri Tablo 8.3' te verilmektedir.

Tablo 8.3 Farklı süre ve sıcaklıklarda redüksiyon işlemine tabi tutulan peletlerin redüksiyon dereceleri

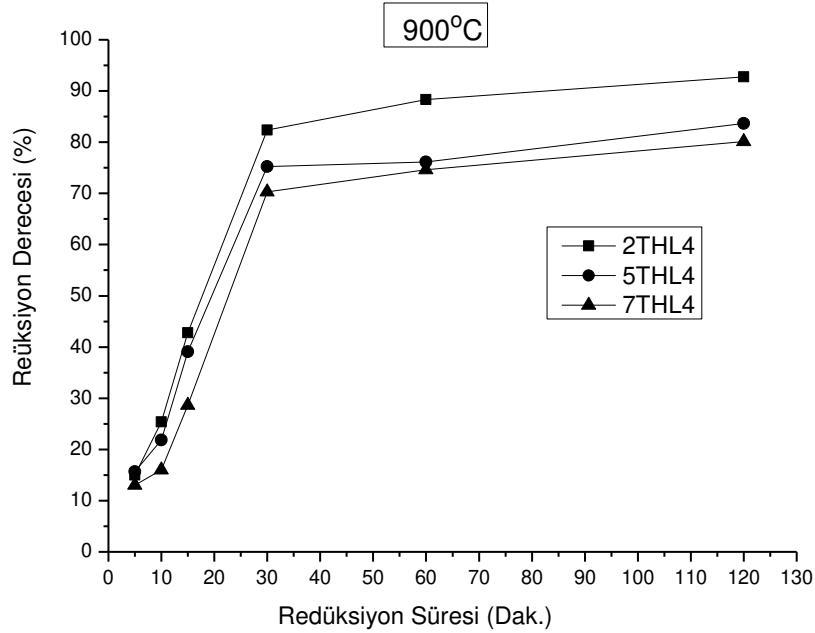
Süre (dk.)	2THL4	5THL4	7THL4	2THL4	5THL4	7THL4	2THL4	5THL4	7THL4
	800°C			900°C			1000°C		
5	11,54	11,23	10,24	14,97	15,64	13,0	17,35	16,03	14,52
10	20,64	17,32	14,28	25,36	21,86	16,02	30,86	28,38	26,13
15	36,78	33,04	31,25	32,15	39,10	28,63	47,13	46,95	42,32
30	77,8	74,1	70,9	37,455	75,24	70,31	93,47	86,81	80,50
60	84,62	79,6	72,13	84,003	76,12	74,63	94,13	86,72	79,80
120	91,25	87,24	79,09	92,75	83,65	80,14	98,25	81,4	76,88

60 dk. boyunca ileri öğütme işlemine tabi tutulan tufal, hematit ve linyit kömüründen oluşan harmanın (%25, %50 ve %75 tufal - %75 %50 ve %25 hematit ve toplam kütlenin %40'ı kadar linyit) peletlenmesi ve elde edilen peletlerin redüksiyon süresi ve sıcaklığına göre redüksiyon derecelerindeki değişimi Şekil 8.7-8.9'de verilmiştir.



Şekil 8.7 60 dk. ileri öğütme işleminden sonra üretilen peletlerin 800°C’de süreye bağlı olarak redüksiyon derecesindeki değişim (2THL4: %25Tufal, 5THL4: %50 Tufal 7THL4: %75 Tufal)

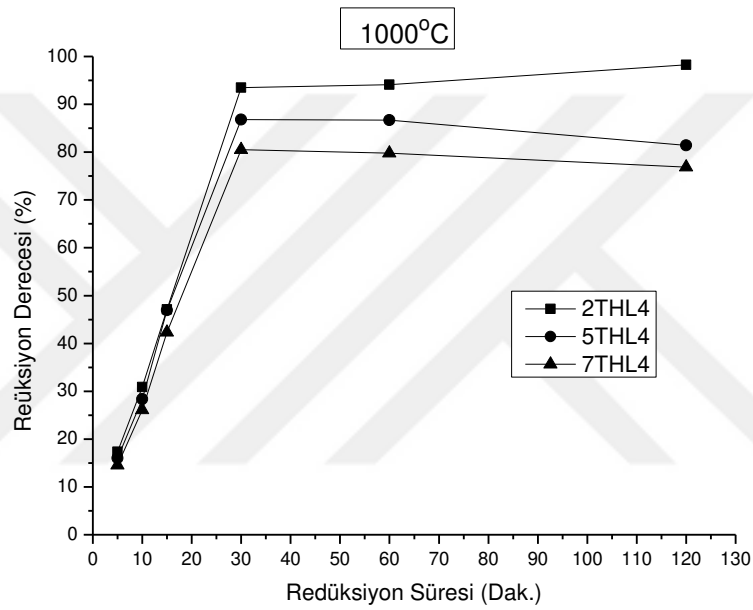
Şekil 8.9’da 60 dakika ileri öğütmeden sonra, 800°C gibi düşük bir sıcaklıkta bile %90’nın üzerinde bir değer elde edildiği görülmektedir. %25 tufal ilaveli peletin redüksiyonu 120 dakikada %91,25 olurken, %75 tufal ilaveli pelette bu değer %79,09’a düşmektedir.



Şekil 8.8 60 dk. ileri öğütme işleminden sonra üretilen peletlerin 900°C’de süreye bağlı olarak redüksiyon derecesindeki değişim (2THL4: %25Tufal, 5THL4: %50 Tufal 7THL4: %75 Tufal)

Şekil 8.8’ de yine 60 dakika ileri öğütmeden sonra, 900°C sıcaklıkta gerçekleştirilen redüksiyon işlemi görülmektedir. Burada %25 tufal ilaveli peletin 120 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki redüksiyon derecesi %92,75 olurken, %75 tufal ilavesi sonrası bu değer, %80,14’de düşmektedir.

Şekil 8.9’ da ise 60 dakika ileri öğütmeden sonra, 1000°C sıcaklıkta gerçekleştirilen redüksiyon işlemi görülmektedir. Burada %25 tufal ilaveli peletin 120 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki redüksiyon derecesi %98,25 olurken, %75 tufal ilavesi sonrası bu değer, 76,88’e düşmektedir.



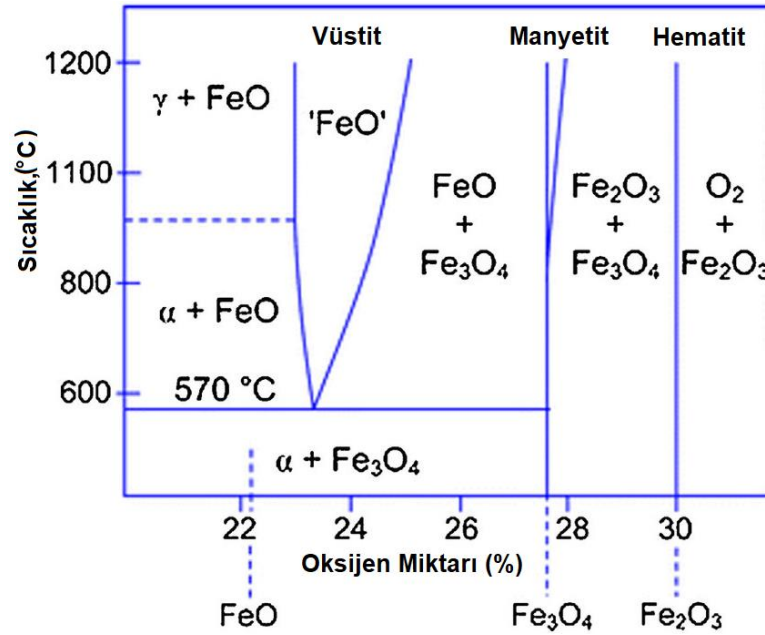
Şekil 8.9 60 dk. ileri öğütme işleminden sonra üretilen peletlerin 1000°C’de süreye bağlı olarak redüksiyon derecesindeki değişim (2THL4: %25Tufal, 5THL4: %50 Tufal 7THL4: %75 Tufal)

Buraya kadar yapılan tüm deneylerde tufal ilavesi artarken, redüksiyon derecesinde bir düşüş olduğu görülmüştür. Şekil 8.10’ da Fe-O faz diyagramı gösterilmektedir. Fe-O sistemindeki faz ilişkileri incelendiğinde, görüldüğü gibi demirin oksijen ile oluşturduğu üç ayrı oksit fazı vardır. Bunlardan hematit Fe_2O_3 bileşimine sahip olup stokiometrik bir oksittir ve %30,05 oksijen içerir. Manyetit bileşiği ise düşük sıcaklıklarda stokiometrik bir oksittir ancak şekilden görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda manyetit içerisindeki O/Fe oranı 4/3’ ten daha büyük olmaktadır. Demirin oluşturduğu üçüncü oksitli faz olan vüstitin 570°C’ nin altındaki sıcaklıklarda kararsız olduğu görülmektedir. Vüstit fazı içerisinde Şekil 8.10’ dan da görüldüğü gibi sıcaklık ve sistemin oksijen potansiyeline bağlı olarak %23,2 ile %25’den daha fazla değerler arasında değişen miktarlarda oksijen bulunabilir. Demir ile beraber bulunan vüstit fazının bileşimi sıcaklıkla çok değişmemektedir.

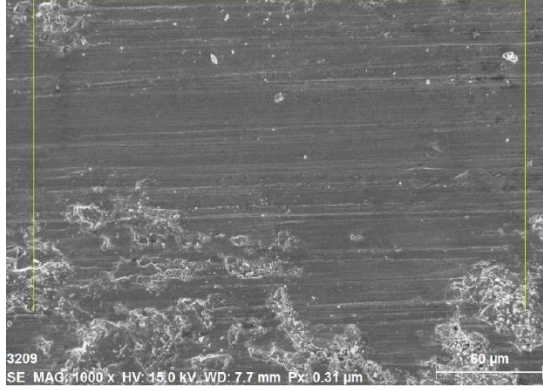
Demir oksitlerin indirgenmesi demire bağılı oksijenin sistemden alınması veya bir başka deyişle sistemin bileşiminin Şekil 8.10' da verilen faz diyagramında sağdan sola doğru değışmesi anlamına gelir. Bu durumda Fe_2O_3 indirgeyici şartlara tabii tutulursa önce Fe_3O_4 'e dönüşecektir. Fe_3O_4 'ün indirgenmesi 570°C ' den yüksek sıcaklıklarda vüstit ve 570°C ' den düşük sıcaklıklarda ise demir fazının ortaya çıkması sonucunu doğuracaktır. 570°C ' den yüksek sıcaklıklarda kararlı olan vüstitin indirgenmesi sonucunda da demir oluşacaktır (Boyrızlı,2014).

Bir Fe_2O_3 parçasının CO veya H_2 ile indirgenmesinde reaksiyon yüzeyde başlar ve yüzeyde gözenekli bir demir tabakası oluşur. Zamanla bu demir tabakasının kalınlığı artar ve nihayet parça tamamen indirgenmiş olur. İndirgenmenin henüz tamamlanmadığı durumda dışta bulunan demir tabakası ile içte bulunan Fe_2O_3 çekirdeği arasında FeO ve Fe_3O_4 tabakaları bulunur. Sıcaklığın uygun olması durumunda yüzeyde kısmen Fe_3C tabakası da oluşur. Yüksek fırında CO ile demir oksitlerin indirgenmesinde en yavaş hareket eden faz sınırı FeO-Fe faz sınırıdır. Tufal, bünyesinde %90-96 arasında FeO içermektedir. Bu nedenle harman içine ilave edilen tufal miktarının artışı redüksiyon hızında bir yavaşlamaya neden olmuştur.

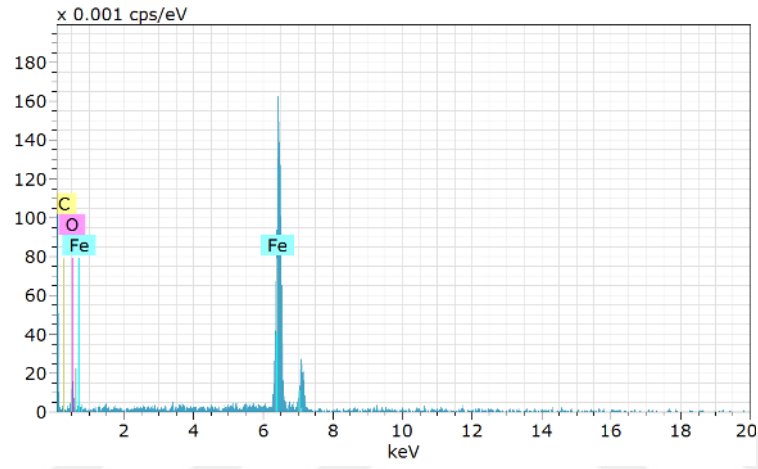
Deneysel çalışmalarda en yüksek redüksiyon derecesi %25 tufal, %75 hematit ve toplam miktarın %40'ı kadar ilave edilen redükleyicinin (linyit) 60 dakika süre ile yüksek enerjili bir değirmende öğütüldükten sonra hazırlanan peletlerin 1000°C sıcaklıkta 120 dakika redüksiyona tabi tutulmaları sonucu %98,25 olarak elde edilmiştir. Bu ürüne ait SEM ve EDX analizleri Şekil 8.11' de, XRD analizi ise şekil 8.12' de verilmiştir. SEM ve EDX görüntülerinde yapının neredeyse tamamının metalleştiğı ancak bünyesinde oksijen ve karbon bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD analizinde ise 1 numaralı pik metalik demirin karakteristik piki olup literatürle de uyum içindedir.



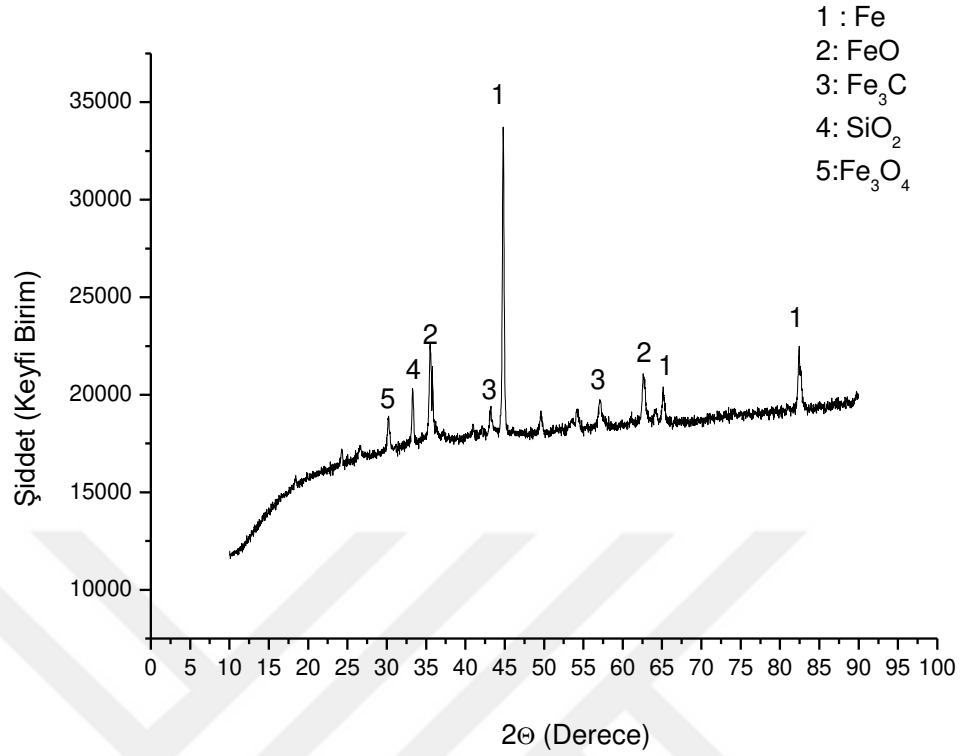
Şekil 8.10 Fe-O Faz Diyagramı (Nisticò, 2021)



El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
			[wt.%]		[wt.%]	[at.%]
Fe	26	K-series	1188	89.43	90.25	71.06
O	8	K-series	70	7.31	7.38	20.29
C	6	K-series	7	2.34	2.36	8.65
Total:			99.08	100.00	100.0	



Şekil 8.11 %25 tufal içeren peletin mekanik aktivasyon sonrası gerçekleştirilen redüksiyon işleminden sonraki SEM ve EDX analizleri (Sıcaklık:1000°C, Süre:120 Dakika, Redüksiyon Derecesi = %98,25)



Şekil 8.12 %25 tufal içeren peletin mekanik aktivasyon sonrası gerçekleştirilen redüksiyon işleminden sonraki XRD analizi (Sıcaklık:1000°C, Süre:120 Dakika, Redüksiyon Derecesi: %98,25)

7.3. Kinetik İnceleme

Katı heterojen reaksiyonların kimyasal ve pirometalurjik proseslerde birçok uygulaması vardır. Bu kinetik modellerden bazıları Tablo 8.4’ te gösterilmiştir. Kinetik parametrelerin ve demir oksitlerin bünyesinden oksijenin ayrıştırılması için (redüksiyon) hız kontrol adımının belirlenmesi amacıyla, deneysel veriler bu kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Bu çalışmada faz geçişinin en zor gerçekleşeceği reaksiyon vüstitin (FeO) fazının demir (Fe) fazına geçiş reaksiyonu olacağından kinetik çalışmalarda (1) numaralı reaksiyon ele alınmıştır. Bu tip reaksiyonlarda, reaksiyon hızı genellikle ürün tabakası boyunca difüzyonla ya da malzemenin yüzeyindeki kimyasal reaksiyon yoluyla kontrol edilebilir.



Reaksiyon yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse;

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

Reaksiyon, ürün tabakasından difüzyon ile kontrol edilirse;

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

Tablo 8.4 Yaygın reaksiyon mekanizması fonksiyonlarının diferansiyel ve integral ifadeleri (Qin Y., 2022)

Kod	Reaksiyon Modeli	Diferansiyel $f(\alpha)$	Integral $G(\alpha)$
A_m	Avrami-Erofeev	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(m-1)/m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
A ₁	m=1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
A ₂	m=2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A ₃	m=3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A ₄	m=4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
A _{3/2}	m=3/2	$3/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A _{1/4}	m=1/4	$1/4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^4$
A _{1/3}	m=1/3	$1/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^3$
A _{1/2}	m=1/2	$1/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[- \ln(1-\alpha)]^2$
R_m	Küçülen Çekirdek Modeli	$m(1-\alpha)^{(m-1)/m}$	$1-(1-\alpha)^{1/m}$
R _{1/2}	m=1/2	$1/2(1-\alpha)^{-1}$	$1-(1-\alpha)^2$
R _{1/3}	m=1/3	$1/3(1-\alpha)^{-2}$	$1-(1-\alpha)^3$
R _{1/4}	m=1/4	$1/4(1-\alpha)^{-3}$	$1-(1-\alpha)^4$
R ₂	m=2	$1/4(1-\alpha)^{-3}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R ₃	m=3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
R ₄	m=4	$4(1-\alpha)^{3/4}$	$1-(1-\alpha)^{1/4}$
D_m	Difüzyon		
D ₁	Tek yönlü difüzyon	$1/2\alpha-1$	α^2
D ₂	İki yönlü difüzyon (Valensi)	$[- \ln(1-\alpha)]-1$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
D ₃	İki yönlü difüzyon (Jander)	$(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]-1$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^2$
D ₄	Üç yönlü difüzyon (anti-Jander)	$3/2(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]-1$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$
D ₅	Üç yönlü difüzyon (Z-L-T)	$3/2(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]-1$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$
D ₆	Üç yönlü difüzyon (Jander, n=2)	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]-1$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D ₇	Üç yönlü difüzyon (Jander, n=1/2)	$6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$
D ₈	Üç yönlü difüzyon (G-B)	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$

(1) ve (2) denklemleri, denklemin sol tarafı ile t arasında lineer bir ilişki olması gerektiğini gösterirler. Çizginin eğimi, hız sabiti k'dir, ayrıca, reaksiyon hızı sabitesinin sıcaklık bağımlılığı, Arrhenius denklemi ile aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

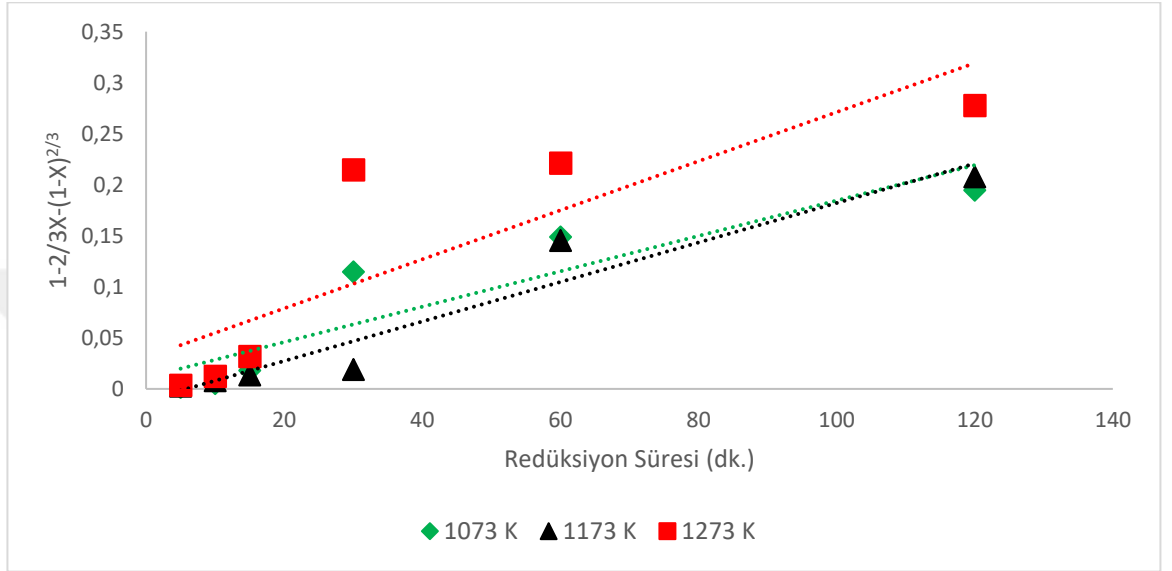
$$k_d = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Burada, A frekans faktörü, E_a reaksiyonun aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklıktır.

60 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan malzemenin linyitle redüksiyonunda, tufal ilavesine bağlı olarak, redüksiyon kinetleri incelenirken (1) ve (2) nolu denklemler kullanılmıştır.

%25 Tufal İlaveli Peletlerin Mekanik Aktivasyon sonrası Redüksiyon Kinetiği

%25 tufal, %75 hematit ve toplam malzemenin %40'ı kadar linyit ilave edilerek hazırlanan harmanın 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası oluşturulan peletlerin farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3} - t$ grafiği Şekil 8.13' te hız sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 8.5' te verilmiştir.

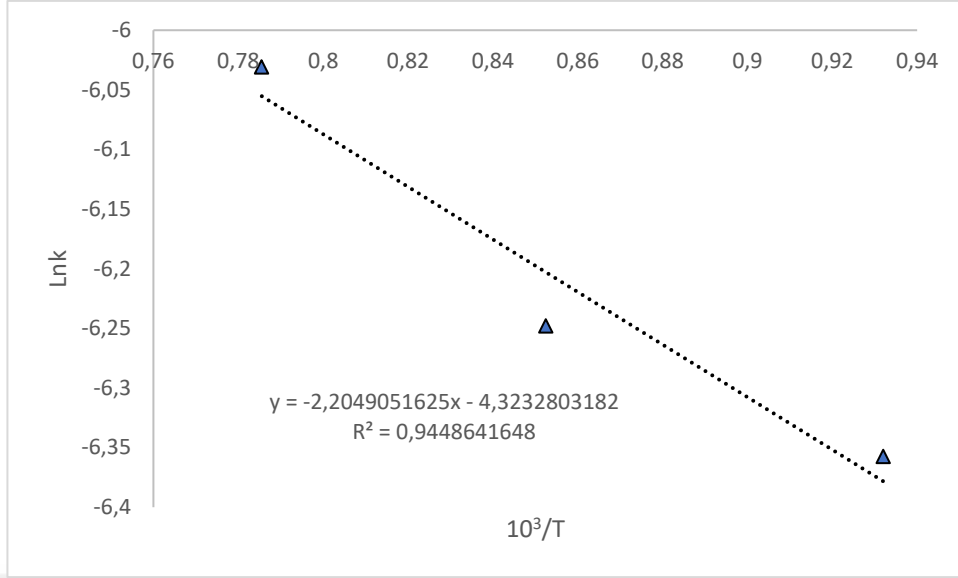


Şekil 8.13 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}-t$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)

Tablo 8.5 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)

Sıcaklık, K	k	lnk	10 ³ /T	R ²
1073	0,0017335495	-6,358	0,932	0,7269
1173	0,0019342795	-6,248	0,853	0,7896
1273	0,0024033243	-6,031	0,786	0,8375

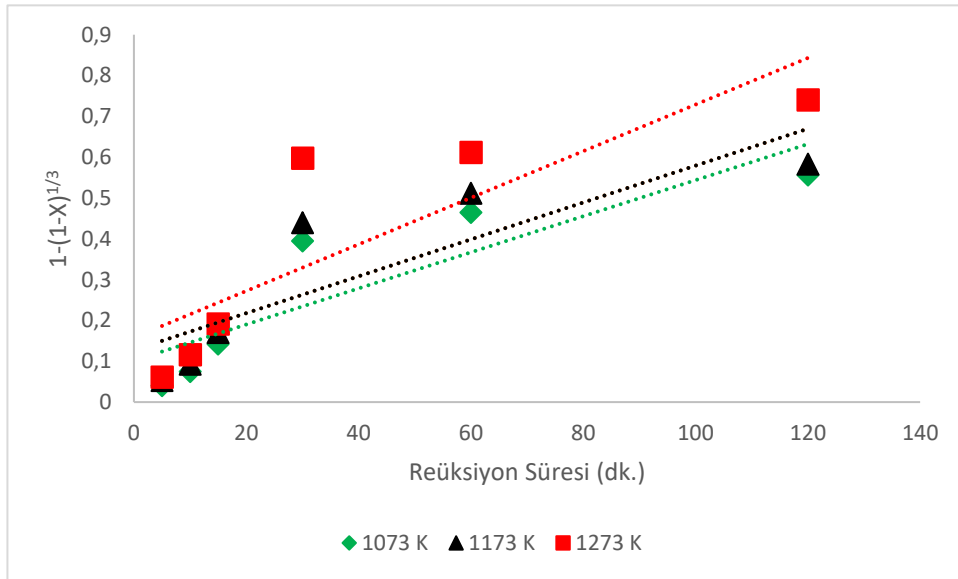
Lnk'ya karşılık $10^3/T$ grafiği çizildiğinde Şekil 8.16' daki doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi, $-E_a/R$ değerini verir.



Şekil 8.14 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)

Kinetik hesaplamalar sonrası 60 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan %25 tufal ilaveli peletlerin linyitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi reaksiyonların, ürün tabakasından difüzyon yolu ile kontrol edilmesi durumunda (Şekil 8.14 eğiminden) 18,33 kJ/mol olduğu anlaşılmaktadır.

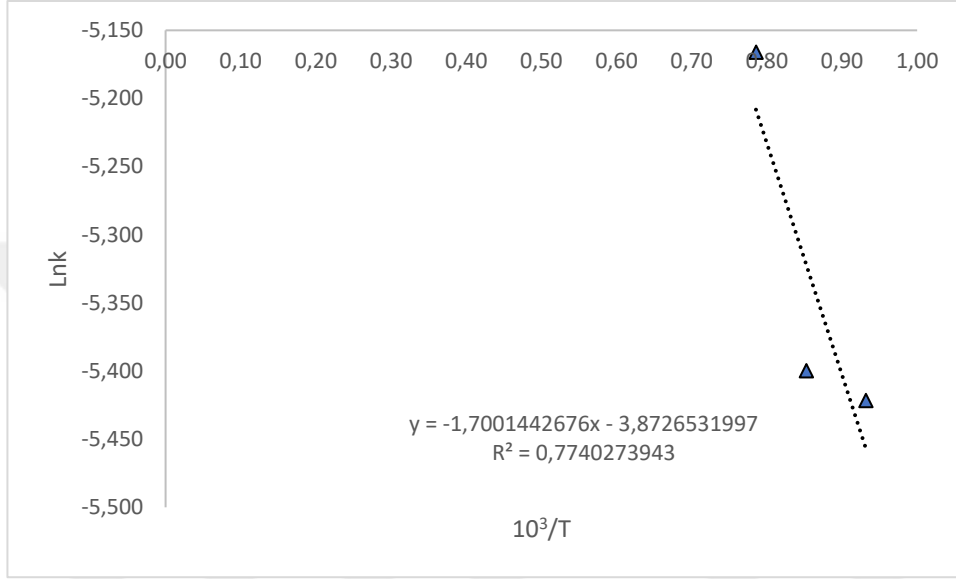
Reaksiyon yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda $1-(1-X)^{1/3} = kt$, eşitliği geçerli olur. Redüksiyon süresine bağlı olarak çizilen $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği Şekil 8.15’ te hız sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 8.6’ da verilmektedir.



Şekil 8.15 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3}-t$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)

Tablo 8.6 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)

Sıcaklık,K	k	lnk	$10^3/T$	R^2
1073	0,00442001	-5,422	0,932	0,7441655514
1173	0,00451790	-5,400	0,853	0,7441655514
1273	0,00570703	-5,166	0,786	0,7188972505

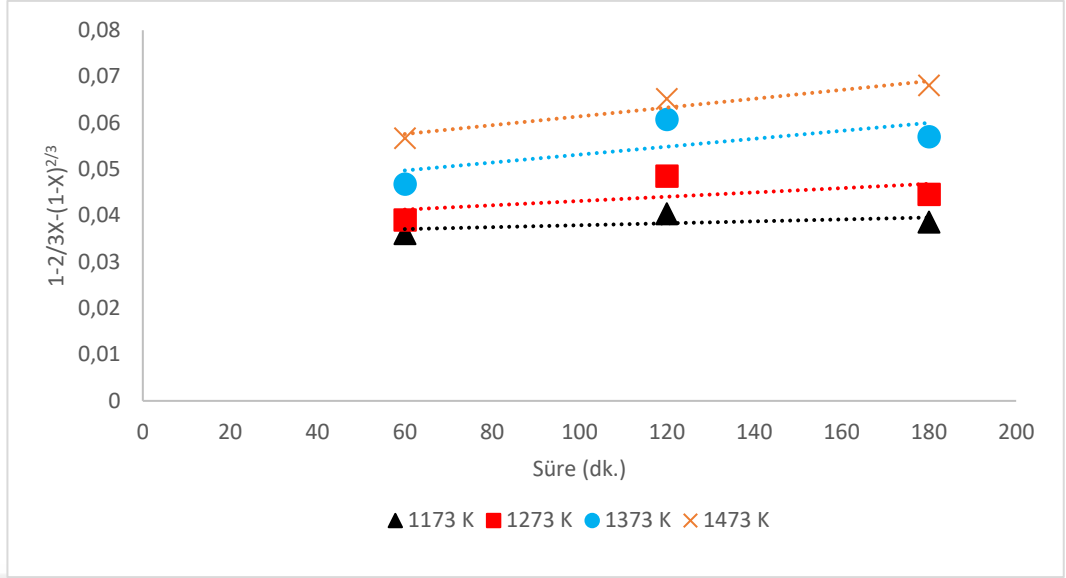


Şekil 8.16 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği (60 dakika mekanik aktivasyon uygulandıktan sonra)

Kinetik hesaplamalar sonrası 60 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan %25 tufal ilaveli peletlerin linyitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisinin reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda (Şekil 8.16 eğiminden) 14,13 kJ/mol olduğu anlaşılmaktadır.

%25 Tufal İlaveli Peletlerin Mekanik Aktivasyon Öncesi Redüksiyon Kinetiği

%25 tufal, %75 hematit ve toplam malzemenin %40'ı kadar linyit ilave edilerek hazırlanan harmanın mekanik aktivasyon işlemi uygulanmadan hazırlanan peletlerin farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3} - t$ grafiği Şekil 8.17' de hız sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 8.7' de verilmiştir.

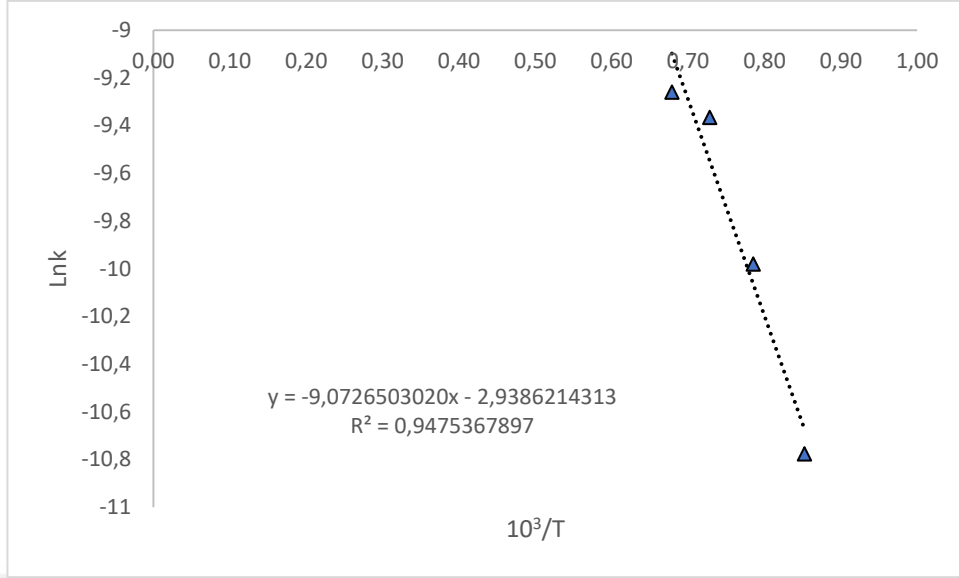


Şekil 8.17 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ -t grafiği (mekanik aktivasyon uygulanmamış)

Tablo 8.7 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (mekanik aktivasyon uygulanmamış)

Sıcaklık (K)	k	lnk	$10^3/T$	R^2
1173	0,0000208821	-10,7766	-10,776618	0,3406032703
1273	0,0000462799	-9,89158	-9,9808028	0,3978743964
1373	0,0000855622	-9,31195	-9,3662669	0,5450701222
1473	0,0000951977	-9,30341	-9,2595547	0,9070227142

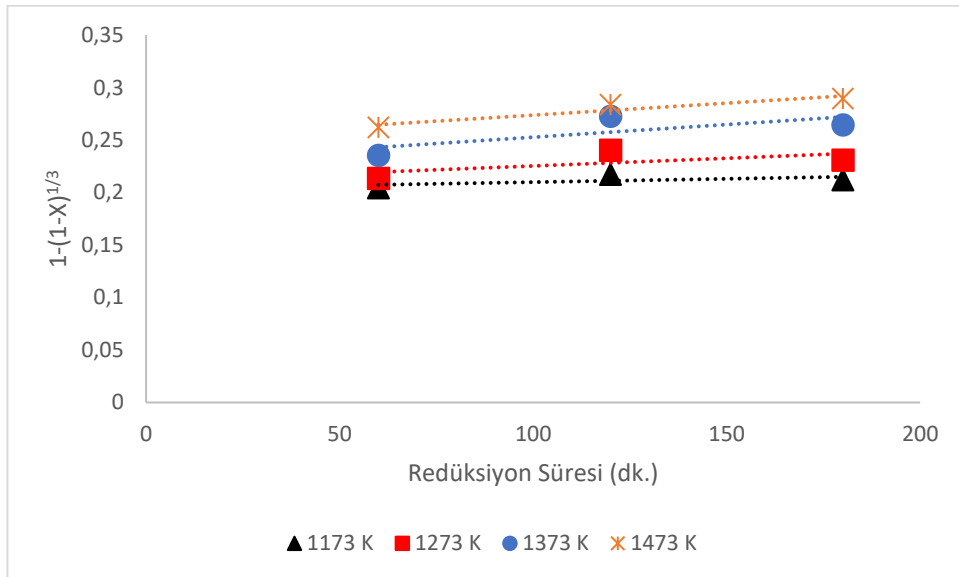
Tablo 8.7' de verilen lnk değerlerine karşılık $10^3/T$ seçerleri alınarak çizilen grafiğin (Şekil 8.18) eğimi, $-E_a/R$ değerini verir.



Şekil 8.18 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği(mekanik aktivasyon uygulanmamış)

%25 tufal ilaveli peletlerin linyitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi reaksiyonların, ürün tabakasından difüzyon yolu ile kontrol edilmesi durumunda (Şekil 8.18 eğiminden) 75,43 kJ/mol olduğu anlaşılmaktadır.

Reaksiyon yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda $1-(1-X)^{1/3} = kt$, eşitliği geçerli olur. Redüksiyon süresine bağlı olarak çizilen $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği Şekil 8.19' da hız sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 8.8' de verilmektedir.

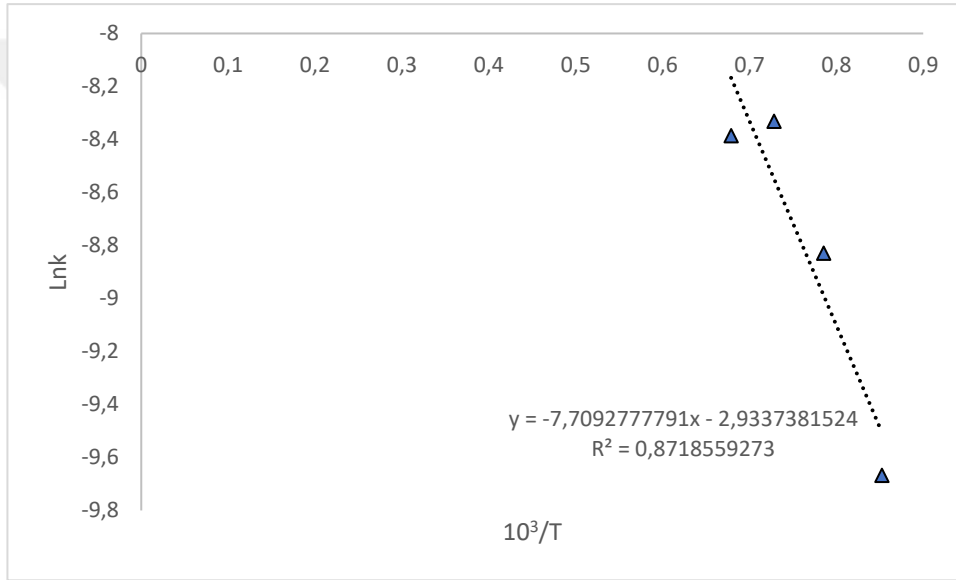


Şekil 8.19 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3} - t$ grafiği i(mekanik aktivasyon uygulanmamış)

Tablo 8.8 %25 tufal ilaveli peletin farklı sıcaklıklarda elde edilen $1-(1-X)^{1/3}$ değerine göre hız sabitleri ve korelasyon katsayıları i(mekanik aktivasyon uygulanmamış)

Sıcaklık (K)	k	lnk	$10^3/T$	R^2
1173	0,0000633493	-9,66685	0,852515	0,3464493519
1273	0,0001464397	-8,8289	0,785546	0,4084311898
1373	0,0002409751	-8,33082	0,728332	0,5534540930
1473	0,0002281976	-8,3853	0,678887	0,9038555860

Tablo 8.8' de verilen lnk değerlerine karşılık $10^3/T$ değerleri alınarak çizilen grafiğin (Şekil 8.20) eğimi, $-E_a/R$ değerini verir



Şekil 8.20 %25 tufal ilaveli peletin $\ln k - 1/T$ grafiği i(mekanik aktivasyon uygulanmamış)

Kinetik hesaplamalar sonrası %25 tufal ilaveli peletlerin linyitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisinin reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda (Şekil 8.20 eğiminden) 64,10 kJ/mol olduğu anlaşılmaktadır.

Kinetik hesaplamalar sonrası mekanik aktive edilmemiş demir oksitli malzemenin (Tufal ve hematit) linyit ile redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi $1-2/3X-(1-X)^{2/3} = kt$ denklemine göre 75,43 kJ/mol olarak bulunurken, $1-(1-X)^{1/3} = kt$ denklemine göre ise 64,10 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Bu değer 60 dakika boyunca mekanik aktivasyona uğramış malzemenin linyit ile redüksiyonunda $1-2/3X-(1-X)^{2/3} = kt$ denklemine göre 18,33 kJ/mol olarak bulunurken, aynı malzemede $1-(1-X)^{1/3} = kt$ denklemine göre ise 14,13 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, demir oksitlerden oluşan malzemenin mekanik aktive edilmesi, malzemenin kristal yapısında düzensizliklerin artmasına neden olduğundan reaksiyona girmesi için gereken aktivasyon enerjisini de azaltmıştır.

Tablo 8.9’ da özetlendiği gibi, literatürde demir oksitlerin hidrojen ile redüksiyonunda gerçekleşen reaksiyonların her biri için farklı aktivasyon enerjileri bulunmuş olmasına rağmen bu tez çalışmasında sadece iki model göz önüne alınmıştır. Hem mekanik aktivasyon uygulanan numunenin hem de uygulanmayan numunenin linyitle redüksiyonunun difüzyon yoluyla gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Tablo 8.9 Demir oksitlerin hidrojen ile redüksiyonunda gerçekleşen reaksiyonların aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Swathi vd., 2020)

Demir Oksit	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol	Redüksiyon	Sıcaklık Aralığı, °C
Granül Fe ₂ O ₃ nano tozu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}$ (Lee vd., 2016)	75-125	Hidrojen reaksiyonu, Eş dönüşümlü yaklaşım	320-500
Öğütülüp topaklaştırılan Fe ₂ O ₃ nano tozu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}$ (Jung ve Lee, 2009)	20-46	Higrometri metodu, Hidrojen reaksiyonu, Eş dönüşümlü yaklaşım	270-580
Hem doğal hem laboratuvar (üretim sonucu elde edilen) demir oksidi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Colombo vd., 1967)	108	Hidrojen reaksiyonu	250-400
99.8% saflıkta demir oksit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Pineau vd, 2006)	76	Hidrojen reaksiyonu	220-683
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Pineau vd, 2006)	95	H ₂ – N ₂	337-604
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Pineau vd, 2006)	114	CO	265-482
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ (Pineau vd, 2006)	39-88	Hidrojen reaksiyonu	220-683
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ (Pineau vd, 2006)	36-103	H ₂ – N ₂	337-604

$\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ (Pineau vd, 2006)	40-114	CO	265-482
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Lin vd., 2003)	90	Sıcaklık programlı reaksiyon	230-380
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ (Lin vd., 2003)	70	Sıcaklık programlı reaksiyon	330-730
Demir oksit nano tozu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Swathi vd., 2020)	105-120	Hidrojen reaksiyonu, Eş dönüşümlü yaklaşım	230-430
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}$ (Swathi vd., 2020)	45-55	Hidrojen reaksiyonu, Eş dönüşümlü yaklaşım	430-680

Literatürde nano boyutlu demiroksit partiküllerinin demire redüksiyonu için bulunan aktivasyon enerjileri (H_2 gazı ile redüksiyonda) 20 ile 120 kJ/mol arasında değiştiği (Barde vd.,2016; Singh vd.,2016; Nakai vd.,2005; Signorini vd.,2003; Kuhn vd.,2002), karbon bazlı peletlerin ise (mekanik aktivasyon uygulanmamış) 198.66 kJ/mol. ile 227.35 kJ/mol arasında değişebileceği belirtilmiştir (Man vd.,2014). Literatürdeki çalışmalarda kinetik hesaplamalarında farklı denklemler kullanılmış ve $\text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Fe}$ giden denklemlerin her birinde ayrı ayrı aktivasyon enerjileri tespit edilmiştir. Bu çalışmada sadece iki model üzerinde kinetik çalışma yapılmıştır.

Huang ve Dutta, karbonun gazlaştırma reaksiyonunun demir cevherinin indirgenme sürecinde önemli bir rol oynadığını düşünmüşlerdir (Huang ve Lu, 1993; Dutta ve Ghosh, 1994). İndirgeyici ajan olarak karbon ile demir oksidin indirgenme mekanizması El-Geassy ve Sun tarafından tartışılmıştır (Sun vd. 2014). Literatür, indirgeme kinetiği ve demir oksit mekanizması çalışmasının kapsamlı ve derinlemesine olduğunu göstermiştir. Ancak araştırmada kullanılan hammaddeler yüksek saflıkta Fe_2O_3 veya yüksek kaliteli demir cevheridir. Bu çalışmada ise hem nispeten düşük tenörlü hematit (birçok türde bileşen içerir ve bileşimi ve yapısı karmaşıktır) hem de tufal kullanılmıştır. Bu indirgenme mekanizmasının hematitten dolayı büyük oranda difüzyon yoluyla gerçekleşeceği anlamına gelir.

9. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, yerli hammaddeler kullanılarak demir oksitlerin redüksiyonu incelenmiştir. Bu amaçla, hematit cevheri, hadde tufali ve redükleyici olarak da Soma bölgesinden temin edilen linyit kömürü kullanılmış ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Tufal atıklarının dâhil olduğu deney aşamasının harmanlama işleminde kullanılan linyit oranları tufalin ve hematit cevherinin toplam ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır. Elde edilen harmanlara, bağlayıcı olarak, %60'lık melas çözeltisinden, %20-30 oranında ilave edilerek peletler üretilmiştir.
- Kurutulan peletlerin pelet mukavemetlerine bakılmış, ilave edilen linyit miktarı arttıkça linyitin hidrofob özelliğinden dolayı mukavemet değerlerinde bir düşüş olduğu görülmüştür. Linyit miktarı %40 olarak alınıp, bu karışıma %25 tufal ilave edilerek üretilen peletlerin mukavemet değeri 461 N/pelet iken, %75 tufal ilavesi ile bu değer 275 N/Pelet değerine kadar düşmüştür.
- Redüksiyon işlemlerinde optimum tufal miktarını belirlemek için 900, 1000, 1100 ve 1200°C gibi farklı redüksiyon sıcaklıkları ve 60, 120 ve 180 dk. gibi redüksiyon süreleri denenmiştir.
- %25 tufal içeren pelet grubunda optimum süre 120 dk. ve optimum sıcaklık 1200°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile redüksiyon derecesindeki artış beklenen bir durumdur. Ancak sürenin 180 dakikaya çıkması ile redüksiyondaki yavaşlama ve hatta düşüş, pelet bünyesinde fırın sıcaklığına bağlı olarak oluşan demir karbürün yüzeyde bir tabaka oluşturduğu ve buna bağlı olarak pelet bünyesindeki demir oksitin redüksiyonu sonucu oluşan CO₂ gazının peletin dışına çıkamaması olarak yorumlanmıştır. %25 tufal,%75 hematit ve toplam malzemenin %40'ı kadar linyit ilave edilerek hazırlanan harmanın mekanik aktivasyon işlemi uygulanmadan hazırlanan peletlerin farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak elde edilen $1-2/3X-(1-X)^{2/3} -t$ grafiği dikkate alınarak yapılan hesaplamada aktivasyon enerjisinin reaksiyonların, ürün tabakasından difüzyon yolu ile kontrol edilmesi durumunda 75,43 kJ/mol olduğu, reaksiyon yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda $(1-(1-X)^{1/3}) = kt$, eşitliği dikkate alınarak yapılan hesaplamada) aktivasyon enerjisinin 64,10 kJ/mol olduğu anlaşılmıştır.
- Son aşamada %40 linyit miktarı sabit tutularak karışıma yine %25, 50 ve %75 oranında tufal ilavesi yapılmış ve 60 dakika yüksek enerjili bir değirmende (Spex) peletleme öncesi öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, sıcaklık, 800, 900 ve 1000°C olarak seçilmiş süre ise 5,10,15,30,60 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir.

- 60 dakika ileri öğütmeden sonra, 800°C gibi düşük bir sıcaklıkta bile %90'nın üzerinde bir değer elde edildiği görülmüştür. %25 tufal ilaveli peletin redüksiyonu 120 dakikada %91,25 olurken, %75 tufal ilaveli pelette bu değer %79,09'a düşmüştür.
- 900°C sıcaklıkta gerçekleştirilen redüksiyon işlemi sonucu %25 tufal ilaveli peletin redüksiyon derecesi %92,75 olurken, %75 tufal ilavesi sonrası bu değer, %80,14' de düşmüştür.
- 1000°C sıcaklıkta gerçekleştirilen redüksiyon işleminde %25 tufal ilaveli peletin 120 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki redüksiyon derecesi %98,25 olurken, %75 tufal ilavesi sonrası bu değer, 76,88'e düşmüştür.
- Yapılan tüm redüksiyon deneylerinde vüstit ilavesi artarken, redüksiyon derecesinde bir düşüş olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalarda en yüksek redüksiyon derecesi %25 tufal, %75 hematit ve toplam miktarın %40'ı kadar ilave edilen redükleyicinin (liniyit) 60 dakika süre ile yüksek enerjili bir değirmende öğütüldükten sonra hazırlanan peletlerin 1000°C sıcaklıkta 120 dakika redüksiyona tabi tutulmaları sonucu %98,25 olarak elde edilmiştir.
- 60 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan %25 tufal ilaveli peletlerin linyitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisinin reaksiyonun difüzyon yolu ile gerçekleşmesi durumunda $kt=1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ denklemine göre 18,33 kJ/mol olduğu, reaksiyonun yüzeyde kimyasal reaksiyon ile kontrol edilmesi durumunda ise 14,13 kJ/mol olduğu anlaşılmıştır bulunmuştur.
- Literatürde demir oksitlerin redüksiyonunda gerçekleşen reaksiyonların her biri için farklı aktivasyon enerjileri bulunmuş olmasına rağmen bu tez çalışmasında sadece iki model göz önüne alınmıştır. Hem mekanik aktivasyon uygulanan numunenin hem de uygulanmayan numunenin linyitle redüksiyonunun difüzyon yoluyla gerçekleştiği anlaşılmıştır.
- Demir oksitlerden oluşan malzemenin mekanik aktive edilmesi, malzemenin kristal yapısında düzensizliklerin artmasına neden olduğundan reaksiyona girmesi için gereken aktivasyon enerjisini de azaltmıştır.

ÖNERİLER

Bu çalışmalar sonucu elde edilen ideal parametreler kullanılarak mikrodalga redüksiyonu denenebilir ve çalışmalar bir üst seviyeye taşınabilir.

Ayrıca bağlayıcı olarak kullanılan melas çözeltisi yerine daha farklı organik ve inorganik bağlayıcıların redüksiyon derecesi üzerine etkileri araştırılmalıdır.

Bu çalışmada amaç, tamamen yerli hammaddeler kullanılarak redüksiyonun gerçekleşmesini sağlamaktır ve redükleyici olarak linyit kullanıldı. Linyit yerine karbon içeriği daha yüksek redükleyiciler kullanılabilir.

Bu çalışmada süre ve sıcaklığa bağlı olarak sadece iki farklı kinetik model kullanılarak aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Farklı modellerin kullanılabilmesi için özellikle mekanik aktivasyona uğramayan peletler için farklı kinetik modellerin uygulanabileceği bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Barde, A. A., Klausner, J. F., Renwei, M., (2016). Solid State Reaction Kinetics of Iron Oxide Reduction using Hydrogen As A Reducing Agent, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 10103-10119
- Benkli, Y. E., (2008). *Soğukta Sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarında İndirgenmesinin Araştırılması*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boyrazlı, M., (2008). *Demir Cevherleri İçerisindeki Safsızlıkların Olumsuz Etkilerinin Giderilme Yollarının Araştırılması*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boyrazlı, M., (2014). *Demir ve Çelik Üretiminde Yeni Teknolojiler*, Ders Notları F.Ü. Met. ve Malz. Müh. Böl.
- Colombo, U., Gazzarrini, F., Lanzavecchia, G., (1967). Mechanisms of Iron Oxides Reduction at Temperatures below 400° C, *Mater. Sci. Eng.* 1967, 2, 125.
- Çizmecioğlu, Z., Sarıdede, M. N., (2005). *Türkiye İçin Uygun Sünger Demir Üretim Teknolojisinin Araştırılması*, Erdemir Maden tarafından YTÜ'ye hazırlatılan Proje, İstanbul.
- DPT, 2001, "8. Beş Yıllık Kalkınma Planı – Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Enerji Hammaddeler Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu", s. 130, Ankara.
- Eisele, T. C., Kawatra, S. K., (2003). A Review of Binders in Iron ore Pelletization, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 24: 1-90, 2003
- Ekmekçi, Z., 1990, "Yüksek Alan Şiddetli Sürekli Mıknatıslı Manyetik Ayırıcılar: Özellikleri ve Uygulamalar" *Madencilik Dergisi*, Cilt 29, Sayı 3, 39-46
- Ersöz, T., Düğenci, M., Ünver, M., Eyiöl, B., (2015). Demir Çelik Sektörüne Genel Bir Bakış ve Beş Milyon Ton Üstü Demir Çelik İhracatı Yapan Ülkelerin Kümeleme Analizi ile İncelenmesi, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 4(2), 75-90.
- Erbilen Z.Ü., Şahin G., (2019). Enerji Coğrafyası Kapsamında Türkiye’de Linyit, *Doğu Coğrafya Dergisi*
- Habashi, F., (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Cilt I, 35-60, Wiley-VCH, Weinheim
- Hacıfazlıoğlu, H., (2011). Manyetik Ayırmadaki Son Gelişmeler ve Alternatif Manyetik Ayırıcı Tiplerinin Tanıtılması, *İstanbul Yerbilimleri Dergisi*, 24, 75-93
- Jung, S.S.; Lee, J.S., (2009). In-situ kinetic study of hydrogen reduction of Fe₂O₃ for the production of Fe nanopowder, *Mater. Trans.* 2009, 50, 2270–2276.
- Kırıkoğlu, M. S., (1992). *Maden Yatakları*, İTÜ Maden Fakültesi Maden Yatakları- Jeokimya Anabilim Dalı, İstanbul, 166
- Kuhn LT, Bojesen A, Timmermann L, Nielsen MM, Morup S., (2002). Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles, *J Phys Condens Matter* 2002;14:13551-67.
- Kurşun, İ., Acarkan, N., Kökkılıç, O., (2005). Manyetik Ayırma ile Demir Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Son Gelişmeler, *Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciliği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 23-25 Haziran 2005, İstanbul, 331-334.
- Lee, G.Y.; Song, J.I.; Lee, J.S., (2016). Reaction kinetics and phase transformation during hydrogen reduction of spherical Fe₂O₃ nanopowder agglomerates, *Powder Technol.* 2016, 302, 215–221.

- Leloğlu S., (2020). Kömür ve Enerji Raporu 2020, *Tmmob Maden Mühendisleri Odası Kömür ve Enerji Raporu*.
- Lin, H.-Y.; Chen, Y.-W.; Li, C., (2003). The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen, *Thermochim Acta* 2003, 400, 61–67.
- Lin, I. J., Krush-Bram, M., Rosenhouse, G., (1997). The beneficiation of minerals by magnetic jigging, Part 1, *Theoretical aspects International Journal of Mineral Processing* 50 (1997) 143-159
- Nakai M, Nagai K, Murata Y, Morinaga M, Matsuda S, Kanno M., (2005). *Corrosion of high temperature steam oxidation with hydrogen dissolution in pure iron and ternary highchromium ferric steel*, *ISIJ Int* 2005;45:1066-72.
- Nisticò R., (2021). A Synthetic Guide Toward The Tailored Production of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles, *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio* 60 (2021) 29–40
- Önal, G., Ateşok, G., (1994). *Cevher Hazırlama El Kitabı*, Yurt Madencilikini Geliştirme Vakfı, Mayıs, 1994, 9/207 Ekmekçi.
- Öztürk E.A., (2018). *Manyetit Cevheri Konsantresinin Karbonize Çay Tesis Atıkları İle Mikrodalga Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyon İşleminin Etkisinin Araştırılması*, Doktora Tezi, FÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pineau, A.; Kanari, N.; Gaballah, I., (2006). Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperature reduction of hematite, *Thermochim. Acta* 2006, 447, 89–100.
- Qin Y., Yu J., Zhang Q., Gao P., Ma S., (2022). *Regulating mechanism of the coal-based reduction reaction behavior of Jinchuan ferronickel slag: equilibrium phase composition, kinetics, phase transformation*
- Sarıdede, M. N., (1998). *Döner Fırında Sünger Demir Üretimi*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Singh A, Al-Raqom F, Kluasner J, Petrasch J., (2016). *Production of hydrogen via an iron/iron oxide looping cycle: thermodynamic modelling and experimental validation*, *I. J Hydrogen Energy* 2012;37:7442-50.
- Signorini L, Pasquini L, Savini L, Carboni R, Boscherini F, Bonetti E., (2003). *Size dependent oxidation in iron/iron oxide core shell nanoparticles*, *Phys Rev B* 2003;68:195423.
- Swathi K. M., Johan W., Eduard H., Lars N., (2020). Analysis of Iron Oxide Reduction Kinetics in the Nanometric Scale Using Hydrogen, *Nanomaterials* 2020, 10(7), 1276
- Tamzok N., (2019). *Dünyada ve Türkiye’de Kömür 2019, Türkiye’nin Enerji Görünümü 2019*, Ankara: TMMOB Makine Mühendisleri Odası Yayın No: MMO/717
- Tuncel, S., Arı, N., Yoleri, B., Şahiner, M., (2017). *Dünyada ve Türkiye’de Demir*, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Eylül 2017.
- URL-1, (2020). chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/viewer.html?pdfurl=https%3A%2F%2Fwww.sanayi.gov.tr%2Fassets%2Fpdf%2Fplan-program%2FDemir%25C3%2587elikSekt%25C3%25B6rRaporu2020.pdf&clen=1247036&chunk=true
- Weiss, N. L., (1985). *SME Mineral Processing Handbook, Published by SME AIME New York* 25-1, 25-17.
- Wills, B. A., Munn, T. N., (2006). *Mineral Processing Technology, An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Seventh Edition Elsevier Science & Technology Boks*, Ekim 2006, 226

Yalçın, H., Bozkaya, Ö., (2016). *Sivas-Divriği Demir Yatağı Kireçtaşı-Ofiyolit-Granitoyid Üçlü Dokanağında Flogopit Oluşumları*, Türkiye Jeoloji Bülteni, Cilt 59, Sayı 1, Ocak 2016.

Yurdağül, A., Güngör, Y., Laçın, D., (2005). *Demir Jeokimyası ve Cevher Minerallerinin Özellikleri*, Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciligi ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul.407- 415.

Zharig B., Chen Y., (2020). Particle size effect on pore structure characteristics of lignite determined via low-temperature nitrogen adsorption, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 84, 25 September 2020, 103633



ÖZGEÇMİŞ

Fırat ELİBOL

— 10 —

© 2006 The Authors

114

[REDACTED]

■ [REDACTED]

© 2006 The Authors

_____, _____