

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiii
ÖNSÖZ .....	xv
ÖZET .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. DEMİR-ÇELİK HAMMADDELERİ VE ÜRETİMİ.....	3
2.1 Belli Başlı Demir Mineralleri.....	3
2.2 Demir Cevheri Zenginleştirme Yöntemleri .....	5
2.3 Demir Çelik Üretimi .....	6
2.3.1 Dünyada Demir-Çelik Üretimi .....	7
2.3.2 Türkiyede Demir - Çelik Üretimi .....	8
3. DEMİR CEVHERLERİNİN TOPAKLAŞTIRMA İŞLEMLERİ.....	14
3.1 Peletleme .....	14
3.1.1 Yaş Pelet Bağlantı Teorileri .....	15
3.1.2 Peletlerin Sertleştirilme Yöntemleri .....	18
3.1.3 Peletlerde Aranılan Fiziksel ve Kimyasal Özellikler.....	19
3.1.3.1 Kimyasal Bileşim .....	19
3.1.3.2 Hava Etkilerine Dayanıklılık.....	19
3.1.3.3 Boyut.....	19
3.1.3.4 Demir Cevherinin Ortalama Partikül Çapı.....	19
3.1.3.5 Mukavemet.....	20
3.1.3.6 Porozite .....	20
3.1.3.7 Redüklenebilirlik .....	20
3.1.3.8 Yüksek Fırın Şartlarına Dayanıklılık.....	20
3.1.3.9 Aşınma Direnci.....	21
3.1.4 Peletleme İşleminde Kullanılan Bağlayıcı Maddeler .....	21
4. SOĞUKTA SERTLEŞEN PELET ÜRETİMİ .....	21
4.1 Soğuk Bağlı Peletlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	22
4.2 Kompozit Pelet Üretim ve Kullanım Teknolojileri .....	22

4.3	Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi İle İlgili Çalışmalar .....	24
5.	SÜNGER DEMİRİN (DRI) ÜRETİM TEKNOLOJİSİ .....	27
5.1	Sünger Demirin Yapısı .....	27
5.2	Sünger Demirin Üstünlükleri .....	28
5.3	Sünger Demir Üretim Yöntemleri .....	29
5.4	Sünger Demir Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	31
5.5	Fastmet Prosesi.....	34
6.	SOĞUKTA SERTLEŞEN KOMPOZİT PELETLERİN YARI ERGİTME ŞARTLARINDA İNDİRGENMESİ .....	37
6.1	ITmk3 Prosesinin Özellikleri .....	40
6.2	ITmk3 Prosesinin Avantajları.....	41
6.3	ITmk3 Prosesinin İç ve Dış Pazarlar Açısından Faydaları.....	42
6.4	ITmk3 Prosesi İle Elde Edilen Ürünün Özellikleri .....	43
6.5	ITmk3 Prosesinin, Farklı Üretim Yöntemleri İle Kıyaslanması .....	44
6.6	ITmk3 Prosesinin Diğer Proseslerden Üstünlük ve Zayıflıkları .....	45
6.7	Kompozit Pelet Kullanarak Demir Tanesi Üretimi İle İlgili Çalışma Örnekleri ..	46
7.	DEMİROKSİTLERİN REDÜKSİYONUNUN TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ .....	54
7.1	Demiroksitlerin Redüksiyon Termodinamiği.....	54
7.1.1	Demir-Oksijen Sistemi.....	54
7.1.2	Demir-Oksijen-Karbon Sistemi.....	56
7.2	Kompozit Peletlerin Redüksiyon Kinetiği .....	62
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE METOD.....	67
8.1	Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri .....	67
8.2	Deneylerde Uygulanan Yöntem ve Kullanılan Cihazlar .....	68
9.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	74
9.1	Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar.....	74
9.1.1	Portland Çimentosu, Çeltik ve Çam Talaşı İle Yapılan Deneyler.....	74
9.1.2	Kemik Tozu ile Yapılan Deneyler.....	76
9.1.3	Nişasta ile Yapılan Deneyler.....	77
9.1.4	Fenolik Reçine ile Yapılan Deneyler.....	78
9.1.5	Melas ile Yapılan Deneyler.....	79
9.1.6	Sodyum Karboksi Metil Selüloz ve MaltoDekstrin ile Yapılan Deneyler.....	87
9.2	Soğukta sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarındaki İndirgenme Deneyleri .....	89
9.2.1	Piştirme İşlemleri Sonucu elde edilen Ürünler.....	90
9.2.1.1	Direk Redüklenmiş Demir (DRI) .....	90
9.2.1.2	Geçişli Direk Redüklenmiş Demir (TDRI) .....	90
9.2.1.3	Demir Tanesi .....	90
9.2.2	Kimyasal Analiz Sonuçları.....	96
9.2.3	Fırında Kalma Süresinin Demir Tanesi Üretimine Etkisi.....	96
9.2.3.1	Mikro Sertlik Ölçümleri.....	97
9.2.3.2	Görünür Yoğunluk Ölçümleri .....	98
9.2.4	Fırın Sıcaklığının Demir Tanesi Üretimine Etkisi.....	100

9.2.4.1	Mikro Sertlik Ölçümleri.....	100
9.2.4.2	Görünür Yoğunluk Ölçümleri .....	101
9.2.5	Demir Tanesi Üretimi İçin Fırın Çalışma Sıcaklığı ve Fırında Kalma Süresinin Mikroyapı ve Özellikler Açısından Optimizasyonu .....	103
9.2.5.1	Faz ve Mikrobileşenlerin Tanımı .....	104
9.2.5.2	Mikrosertlik Ölçümleri .....	108
9.2.5.3	Görünür Yoğunluk Ölçümleri .....	110
10.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	113
10.1	Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi ile İlgili Deneylein Sonuçları ve Tartışması ..	113
10.2	Soğukta sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarındaki İndirgenmesi ile İlgili Deneylein Sonuçları ve Tartışması .....	116
11.	GENEL SONUÇLAR.....	122
KAYNAKLAR.....		125
İNTERNET KAYNAKLARI.....		132
ÖZGEÇMİŞ.....		133

## SİMGE LİSTESİ

S= Peletlerin Askıdaki Ağırlıkları.

H= Entalpi değişimi

K= Denge sabiti

$\Delta G^0$ = Gibbs serbest enerjisi

S= Entropi değişimi

P= Kısmi basınç

f= reaksiyon oranı

t= reaksiyon süresi (dak.)

T=reaksiyon sıcaklığı (K)

W=Peletlerin Yaş Ağırlıkları,

D=Peletlerin Kuru Ağırlıkları,

## KISALTMA LİSTESİ

ITmk3	Yüksek Fırın Pik Demirine Alternatif Demir Tanesi Üretim Teknolojisi
RHF	Döner Hazneli Fırın
EAO/EAF	Elektrik Ark Ocağı/Fırını
BOF	Bazık Oksijen Fırını
CBP	Soğuk Bağlı Pelet
HBI	Sıcak Biriketlenmiş Demir
DRI	Direk Redüklenmiş Demir
TDRI	Geçişli Direk Redüklenmiş Demir
CMC	Sodyum Karboksi Metil Selüloz
PTC	Pelet Teknoloji Kuruluşu
DÇÜD	Demir Çelik Üreticileri Derneği

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yıllara göre dünya çelik üretimi (DÇÜD, 2007b) .....	7
Şekil 2.2 Türkiye çelik üretim haritası (DÇÜD, 2007b).....	9
Şekil 2.3 Türkiyede yöntemlere göre ham çelik üretimi (DÇÜD, 2006a).....	9
Şekil 2.4 Türkiye'nin ham çelik üretim değişimi (DÇÜD, 2006a; 2007b).....	10
Şekil 2.5 Dünyadaki, üretim şekline göre ham çelik üretim miktarı (Kobayashi vd., 2001)...	12
Şekil 4.1 Kompozit Pelet Üretim Akım Şeması. (Agrawal ve Chauhan, 2006) .....	23
Şekil 5.1 Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri (Sarıdede, 1998).....	28
Şekil 5.2 Döner hazneli fırın içinde pelet seviyesi ve yakıcıların durumu (The Fastmet Process, 1997).....	35
Şekil 5.3 Fe, O, C peleti içinde redüksiyonun oluşumu (The Fastmet Process, 1997).....	35
Şekil 6.1 Kakogawa'daki pilot tesisin 3 boyutlu görünümü (Kobayashi vd., 2001).....	38
Şekil 6.2 ITmk3 prosesi akım şeması (Midrex Technologies, 2007b) .....	39
Şekil 6.3 Negami tarafından yapılan çalışmada ITmk3 prosesinde işlem esnasında fırının içinin ve ürünlerin görüntüsü (Negami, 2001).....	44
Şekil 6.4 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında sabit süre ve sıcaklık değişkeniyle redüklenen peletlerin kesit görüntüleri (1. Deney) (Kobayashi vd., 2001) .....	48
Şekil 6.5 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında sabit süre ve sıcaklık değişkeniyle redüklenen peletlerin kesit görüntüleri (2. Deney) (Kobayashi vd., 2001) .....	48
Şekil 6.6 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında ağırlıkça %15 gang ve kül içeren peletlerin 1310°C'de 10 dakikalık redüksiyonundan sonra CaO/SiO <sub>2</sub> oranına göre tam ve kesit görüntüleri. (Roodsari ve Conochie, 2005).....	51
Şekil 7.1 Demir-oksijen sistemi (Bogdandy ve Engel, 1971) .....	54
Şekil 7.2 Demir, wüstit, manyetit ve hematitin termodinamik kararlılık bölgeleri (Bogdandy ve Engel, 1971) .....	56
Şekil 7.3 Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı ve CO-CO <sub>2</sub> dengesinin wüstitin oksitlenmesine olan etkisi (Ereğli Demir Çelik Fabrikaları, 1991a).....	57
Şekil 7.4 Kobayashi ve arkadaşlarının yaptıkları kompozit pelet redüksiyon çalışmalarına göre redüksiyon ve ergime mekanizması, gaz kompozisyonuna ve pelet sıcaklığına bağlı olarak 1450°C'lik sabit fırın sıcaklığında incelenmesi sonucunda zamana göre pelet sıcaklığı ve fırındaki CO,CO <sub>2</sub> değişimi (Kobayashi vd., 2001) .....	58
Şekil 7.5 Kobayashi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada redüksiyon derecesi ve	

pelet sıcaklığı derecesinin değişimi (Kobayashi vd., 2001).....	59
Şekil 7.6 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar (Negami, 2001).....	60
Şekil 7.7 CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> üçlü faz diyagramı (Habashi, 1997).....	61
Şekil 7.8 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması (Bogdandy ve Engel, 1971) .	62
Şekil 7.9 Daha önce yapılmış çalışmalara göre oransal reaksiyonun zaman fonksiyonuna göre değişimi ve karbon monoksit ile demir redüksiyonunun sonuçları (Mourao ve Takano, 2003).....	63
Şekil 7.10 Mourao ve Takano tarafınan yapılan çalışmada (7.19) eşitliğine göre reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu (Mourao ve Takano, 2003).....	64
Şekil 7.11 Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, hematit, grafit ve çimento içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda zaman göre oransal reaksiyon ilişkisi (Mourao ve Takano, 2003).....	65
Şekil 7.12 Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri (Mourao ve Takano, 2003).....	65
Şekil 8.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan multipex marka küresel pelet makinesi ve apex vibratory feeder marka vibratör cihazı.....	70
Şekil 8.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan ve şekillendirilen küresel peletlerin kurutma işlemlerinin yapıldığı maksimum 300°C'ye çıkabilen etüv.....	70
Şekil 8.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan ve peletlerin mukavemet testini ölçen mohr bfederhoff ag marka üniversal tip hidrolik çekme makinesi.....	71
Şekil 8.4 Daha önceki çalışmalarda uygulanan kompozit pelet üretimi ve pişirme kademesi (Kawatra ve Ripke, 2001; Anameric ve Kawatra, 2004; Anameric vd., 2005). ..	71
Şekil 8.5 Deneysel çalışmalarda yarı ergitme şartlarında indirgeme deneyleri için kullanılan Protherm marka laboratuvar tipi elektrik reistanslı kutu fırının iç haznesinin görüntüsü.....	72
Şekil 8.6 Deneysel çalışmalarda kompozit pelet üretmek amacı ile hazırlanan SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO üçlü faz diyagramında cüruf kompozisyon bileşenleri.....	73
Şekil 9.1 Farklı miktarlarda portland çimentosu ilaveli peletlerin, 500°C sıcaklıkta 3 saat kurutma sürelerindeki dayanımı.....	74
Şekil 9.2 500 °C sıcaklıkta farklı kurutma sürelerinde %2,5 portland çimentosu ve çeltik ilaveli peletlerin, dayanımı.....	75
Şekil 9.3 Farklı sıcaklıklarda 3 saat bekleme sürelerinde %2,5 portland çimentosu, çeltik ve çam talaşı ilaveli peletlerin, dayanımı.....	76

Şekil 9.4 Farklı miktarlarda kemik tozu ilaveli peletlerin 200°C sıcaklıkta 60 dakika, 120 dakika ve 180 dakika kurutma sürelerindeki dayanımı.....	77
Şekil 9.5 Farklı miktarlarda pirinç nişastası ilaveli peletlerin 100, 150 ve 200 °C sıcaklıklarda 30, 60,90 ve 120 dakika kurutma sürelerindeki dayanımı.....	77
Şekil 9.6 Farklı miktarlarda toz novalak reçine ilaveli peletlerin 100, 150 ve 200°C sıcaklıklarda 60,180, ve 240 dakika kurutma sürelerindeki dayanımı.....	78
Şekil 9.7 Bağlayıcı olarak kullanılan melas ile üretilmiş yaş peletin farklı dozajlardaki mukavemet ve düşme dayanım eğrisi .....	79
Şekil 9.8 Değişik miktarlarda melas çözeltisi katkılı peletlerin, 150°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.....	80
Şekil 9.9 Değişik miktarlarda melas çözeltisi katkılı peletlerin, 200°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.....	81
Şekil 9.10 Değişik miktarlarda melas çözeltisi katkılı peletlerin, 250°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.....	81
Şekil 9.11 Farklı sıcaklıklarda %60 ve %50 melas çözeltisi katkılı peletlerin, 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları. ....	82
Şekil 9.12 Farklı sıcaklıklarda %40 ve %30 melas çözeltisi katkılı peletlerin, 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları. ....	83
Şekil 9.13 Farklı kurutma sürelerinde 150°C sıcaklıkta, %30, %40, %50 ve %60 melas çözeltisi ilavelerinde pelet dayanımları.....	84
Şekil 9.14 Farklı kurutma sürelerinde 200 ve 250°C sıcaklıklarda, %30, %40, %50 ve %60 melas çözeltisi ilavelerinde pelet dayanımları. ....	84
Şekil 9.15 Farklı kurutma sürelerinde %60, %50 ve %40 melas çözeltisi için 100, 150, 200 ve 250°C sıcaklıklarında pelet dayanımları.....	85
Şekil 9.16 Farklı sıcaklıklarda ve farklı kurutma sürelerinde, melas çözeltisi ile üretilmiş kuru peletlerin kuru düşme dayanımı.....	86
Şekil 9.17 150°C'de 3 saat kurutulmuş peletin farklı miktarlardaki gözenekliliği. ....	87
Şekil 9.18 Oda sıcaklığında kurutulmuş sodyum karboksi metil selüloz ve malto dekstrin ilaveli peletlerin farklı miktarlardaki dayanımı. ....	88
Şekil 9.19 Çeşitli curuf bazikliği oranlarındaki kompozit peletlerin, farklı sıcaklık ve fırında kalma sürelerinde indirgenmesi ile elde edilen DRI ve TDRI örnekleri.....	91
Şekil 9.20 Baziklik oranı; CaO/SiO <sub>2</sub> : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli bazik peletlerin farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucunda üretilen demir tanesi ve curuf görüntüleri.....	91
Şekil 9.21 Baziklik oranı; CaO/SiO <sub>2</sub> : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum	

karboksi metil selüloz ilaveli bazik peletlerin farklı sıcaklıklardaki indirgenme davranışlarının makro görüntüleri, (a), (b), (c) 1330°C’de sırası ile 24, 32, 48 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünleri (d), (e), (f) 1360°C’de sırası ile 8, 16, 24 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünleri (g), (h) 1390°C’de sırası ile 8 ve 16 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen TDRI ve demir tanesi ürünleri (i) 1420°C’de 8 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen demir tanesi ürünü.....	92
Şekil 9.22 Çeşitli curuf bazikliği oranlarındaki kompozit peletlerin, fırın sıcaklığı 1400°C iken 8 dakika fırında kalma sürelerinde indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin makro görüntüleri. (a) Baziklik oranı; CaO/SiO <sub>2</sub> : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletin makro görüntüsü (b) Baziklik oranı; CaO/SiO <sub>2</sub> : 0,78 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletin makro görüntüsü (c) Baziklik oranı; CaO/SiO <sub>2</sub> : 0,38 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletin makro görüntüsü.....	93
Şekil 9.23 Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlere göre kararlı demir karbon faz diyagramında DRI, TDRI ve demir tanelerinin olduğu işlem bölgesi.....	94
Şekil 9.24 Daha önceki çalışmalarda elde edilen demir tanesini mikro yapısı (Anameric ve Kawatra, 2007).....	95
Şekil 9.25 Curuf baziklik oranı 1.1 olan kompozit peletlerin, 1330°C’de 8, 16, 24, 32, 40, 48, ve 56 dakika fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanelerinin zamana göre ürün oluşum şeması ve oluşan ürünlerin görüntüleri.....	97
Şekil 9.26 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerindeki, karbon miktarındaki artışı gösteren Vickers sertlik değerleri.....	98
Şekil 9.27 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerinde, fırında kalma süresinin artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırma seviyesinin artıp, gözenekliliğin düşmesini ifade eden görünür yoğunluk ölçüm değerleri.....	99
Şekil 9.28 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin farklı fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma süresinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerindeki sıcaklık artışı ile birlikte karbon miktarındaki artışı gösteren Vickers sertlik değerleri.....	101

Şekil 9.29 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırında kalma süresinde (8 dakika) ve farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerinde, fırın sıcaklığının artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırma seviyesinin artıp, gözenekliliğin düşmesini ifade eden görünür yoğunluk ölçüm değerleri. ....	102
Şekil 9.30 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin farklı sıcaklık ve fırında kalma sürelerinde üretilen ürünlerin çalışılan fırın şartlarındaki durumu .....	103
Şekil 9.31 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1360°C fırın sıcaklığında 24 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 500 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama). ....	104
Şekil 9.32 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1390°C fırın sıcaklığında 16 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 500 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama). ....	104
Şekil 9.33 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1390°C fırın sıcaklığında 16 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 2000 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama). ....	105
Şekil 9.34 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1420°C fırın sıcaklığında 8 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 1000 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama). ....	105
Şekil 9.35 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1420°C fırın sıcaklığında 8 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 2000 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama). ....	105
Şekil 9.36 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1420°C fırın sıcaklığında 8 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 3500 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama). ....	106
Şekil 9.37 Daha önceki yıllarda yapılmış çalışmalarda elde edilmiş demir taneleri ile deneysel çalışmalar esnasında elde edilen demir tanesinin mikro yapı yönünden karşılaştırılması, (a) 1420°C’de 8 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (Optik mikroskop, 100 büyütme). (b) 1475°C’de 22 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (Kawatra vd., 2005). (c) 1400°C’de 15 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (ön ısıtma 15 dakika, soğutma 5 dakika) (Bırol 2007). (d) Beyaz dökme demir mikro yapısı (The Science and Engineering Materials) (e) Gri dökme demir mikroyapısı (ASM Handbook). ....	107
Şekil 9.38 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden 1420°C’de 8 dakika fırında kalma	

süresi sonunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı içerisindeki ferrit, grafit ve sementit piklerini gösteren XRD sonuçları.....	108
Şekil 9.39 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden farklı fırın sıcaklıklarında (1330°C, 1360°C, 1390°C ve 1420°C) ve 8-56 dakika arası fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerindeki sıcaklık artışı ile birlikte karbon miktarındaki artışı gösteren Vickers sertlik değerleri.....	109
Şekil 9.40 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin farklı fırında kalma süresinde ve farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerinde, fırın sıcaklığının artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırma seviyesinin artıp, gözenekliliğin düşmesini ifade eden görünür yoğunluk ölçüm değerleri. ....	111

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri (Yurdağül vd., 2005; Habashi, 1997)	4
Çizelge 2.2 Türkiye işletilebilir cevher rezervleri (Milyon ton) (Erünsal, 2005)	4
Çizelge 2.3 Türkiye sorunlu cevher rezervleri (Milyon ton) (Erünsal, 2005)	4
Çizelge 2.4 Hasançelebi Rezervi (Milyon Ton) (Erünsal, 2005)	5
Çizelge 2.5 Dünya ham demir cevheri baz rezervi (Milyon ton) (Erünsal, 2005)	5
Çizelge 2.6 Dünyadaki demir cevheri rezervleri (Milyon Ton) (Sengupta, 2006)	5
Çizelge 5.1 Farklı yöntemlerle üretilen sünger demirlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Aydın, 1990b; HYL III, 1996; Midrex Technologies, 1997a)	28
Çizelge 5.2 Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Sarıdede, 1998)	30
Çizelge 5.3 Bazı sünger demir üretim yöntemlerinin avantajları (Sarıdede, 1998)	31
Çizelge 6.1 ITmk3 yöntemiyle elde edilen demir taneciklerinin bileşimi (Midrex Technologies, 2007b)	44
Çizelge 6.2 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kullandıkları hammadde analizleri (Kobayashi vd., 2001)	46
Çizelge 6.3 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kompozit pelet redüksiyon çalışmaları (1. Deney) (Kobayashi vd., 2001)	47
Çizelge 6.4 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kompozit pelet redüksiyon çalışmaları (2. Deney) (Kobayashi vd., 2001)	48
Çizelge 6.5 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında kullandıkları cevherin analizi (Roodsari ve Conochie, 2005)	50
Çizelge 6.6 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında kullandıkları Kömür kompozisyonu (Kurutulmuş % ağ.) (Roodsari ve Conochie, 2005)	50
Çizelge 6.7 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında kullandıkları kömürdeki kül analizi (Roodsari ve Conochie, 2005)	51
Çizelge 7.1 FeO'nun temel özellikleri (Saxena, 1993)	55
Çizelge 7.2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'ün temel özellikleri (Barin, 1993)	55
Çizelge 7.3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün temel özellikleri (Barin, 1993)	55
Çizelge 8.1 Deneyselerde Kullanılan Manyetit Konsantresinin Kimyasal Analizi	68
Çizelge 8.2. Deneyselerde kullanılan kok kömürünün analizi	68
Çizelge 8.3 Deneysel çalışmalarda yarı ergitme şartlarında indirgenme sonrası oluşturulmak istenen cürufun CaO/SiO <sub>2</sub> baziklik oranları	73
Çizelge 9.1 Bağlayıcı olarak kullanılan melasdan üretilmiş 150°C'de 3 saat kurutulmuş peletlerin farklı dozajlardaki % su emme, hacim, yoğunluk, özgül ağırlık ve %	

gözeneklilik değerleri.....	87
Çizelge 9.2 Fırın sıcaklığı 1390°C’de 16 dakika ve 1420°C iken 8 dakika fırında kalan curuf baziklik oranı 1,1 olan kompozit peletten elde edilen demir tanelerinin kimyasal analizinin yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir kimyasal analizleri ile karşılaştırılması .....	96
Çizelge 9.3 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin Vickers sertlik değerleri .....	98
Çizelge 9.4 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerde görünür yoğunluk ölçüm değerleri.....	100
Çizelge9.5 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin farklı fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma süresinde elde edilen ürünlerin Vickers sertlik değerleri .....	101
Çizelge 9.6 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırında kalma süresinde (8 dakika) ve farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen ürünlerde görünür yoğunluk ölçüm değerleri .....	103
Çizelge 9.7 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerden 1420°C’de 8 dakika fırında kalma süresinde elde edilen demir tanesi mikro yapısındaki bileşenler hakkında genel fikir almak amacı ile yapılan Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) analiz sonuçları .....	108
Çizelge 9.8 Curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerden farklı fırın sıcaklıklarında ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin Vickers sertlik değerleri .....	110
Çizelge 9.9 Deneysel çalışmalar sonucunda curuf bazikliği 1,1 olan kompozit peletlerden farklı fırın sıcaklık ve sürelerinde elde edilen ürünlerdeki görünür yoğunluk ve vickers mikrosertlik ölçüm sonuçlarının toplu gösterimi.....	112
Çizelge 9.10 Fırın sıcaklığı ve fırında kalma süresi sırası ile 1390°C’de 16 dakika ve 1420°C iken 8 dakika olan 1,1 curuf bazikliğindeki kompozit peletlerden elde edilen demir tanelerinin yüksek fırın pik demiri ve daha önce yapılan çalışmalar ile bazı özelliklerinin karşılaştırılması .....	112

## ÖNSÖZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan imkanlarla yapmış olduğum doktora çalışması esnasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr.Ahmet EKERİM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında engin bilgi ve tecrübelerinden olabildiğince yararlanabildiğim, maden yüksek mühendisi olmama rağmen metalurji alanında yetişebilmem amacı ile hiçbir zaman bilgisini benden esirgemeyip sürekli destekleyen, özellikle seçmiş olduğum tez konusunda da olduğu gibi ülkemizin ihtiyaçlarını göz önüne alarak çözülmeyi bekleyen problemlere yönelik çalışmalar yapan, yeni nesil teknolojileri sürekli araştırıp takip eden yapısı ve "bilim sadece bilim için değil ülke menfaatlerine de uygun olmalı" anlayışı ile örnek aldığım ve benim için özel bir yeri olan, deneysel çalışmalarım için gerekli imkanların sağlanmasında ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında büyük yardımını gördüğüm tez yöneticisi değerli hocam Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez izleme komite üyesi olarak fikirlerinden yararlandığım değerli hocalarım, Prof.Dr. Adem BAKKALOĞLU ve Doç.Dr. Recep ARTIR'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın bir kısmı Ereğli Demir Çelik İşletmeleri tarafından desteklenmiştir. Verdiği maddi destekten dolayı ERDEMİR AŞ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca hem abi hem arkadaş, hem maddi hem manevi her zaman ve her yerde sürekli yanımda olan desteğini hiç esirgemeyen oda arkadaşım Arş.Gör.Dr. Mustafa BOYRAZLI'ya yeri hiç bir zaman doldurulamıyacağı için minnettarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyip, sürekli desteklerini hissettiğim değerli arkadaşlarım Arş. Gör Zekeriya Cömert, Kerem Altuğ GÜLER, Burak BİROL ve uzman Polat Topuz, başta olmak üzere Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde görevli tüm hocalarıma, araştırma görevlisi arkadaşlarıma, memur ve yardımcı personele teşekkürlerimi sunarım.

Bekar iken başlamış olduğum doktora tezimi evlendikten sonra sonlandırıyorum. Hem bekar hem de evlilik hayatım boyunca her zaman desteklerini hissettiğim, canım anneme ve babama sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Ve tezimin her aşamasında varlığı ile bana güç katıp, sürekli olarak motive eden, sonsuz anlayışı ile desteğini hiç esirgemeyen biricik eşim Esmeray BENKLİ'ye teşekkür ederim. Hayat boyu hep yanımda olması dileği ile

## ÖZET

Soğukta sertleşen kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenmesinin araştırılması konulu doktora çalışması kapsamında yerli cevher ve kömür kaynaklarımız kullanılarak soğukta sertleşebilen kompozit pelet üretimi yapmış ve elde edilen yaş peletlerin kurutma işleminden sonra fırında yarı ergitme şartlarında indirgenip, enerji tasarrufu sağlayacak şekilde demir tanesi haline dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Soğukta sertleşen kompozit pelet üretimi deneyleri sonucunda bağlayıcı olarak sodyum karboksil metil selüloz (CMC) kullanıldığı zaman, %2 CMC ile elde edilen peletlerde dayanım 353 N/pelet değerine ulaşmakta bu da soğukta sertleşen peletlerin kabul edilebilir seviyelerdeki dayanımları açısından yeterli olmaktadır.

Diğer bağlayıcılar ile kıyaslandığında peletlerin kurutulması için diğer bağlayıcılarda kurutma işleminin gerekmesi, CMC’de ise bu işleme gerek duyulmaması ve pelet üretim şartlarının kolaylığı, %2 oranındaki CMC kullanımını daha avantajlı duruma getirmektedir.

Soğukta sertleşen kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenerek, yüksek fırın pik tanesi ile benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip demir tanesi üretiminin araştırıldığı deneylerde ise 1,1 baziklik oranındaki manyetit, CaO, kok ve %2 CMC kullanılarak oluşturulan kompozit peletlerde; 1330°C’de 8-24 dakikada direk redüklenmiş demir (DRI), 32-40 dakikada geçişli redüklenmiş demir (TDRI), 48 ve sonraki dakikalarda ise demir tanesi elde edilmiştir. 1360°C’de 8 dakikada DRI, 16 dakikada TDRI, 24 ve sonraki dakikalarda ise demir tanesi elde edilmiştir. 1390°C’de 8 dakikada TDRI, 16 ve sonraki dakikalarda ise demir tanesi elde edilmiştir. 1420°C sıcaklıkta ise 8 dakika ve sonrasında demir tanesi üretimi mümkün olmaktadır. Bu şartlar altında 1390°C’de 16 dakika fırında kalma süresinde %94,9 Fe ve %3,6 C içeren 420 HV mikrosertliğinde ve 6,981 g/cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta yüksek fırın pik demirine, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından benzer özellikler gösteren, beyaz dökme demir yapısında demir tanesi üretimi, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için enerji tasarrufu açısından ekonomik olarak üretilebilmektedir.

## ABSTRACT

In this study, the reduction of cold bonded composite pellets is investigated under the semi-fusion conditions. In this context the aim is to achieve energy savings by producing cold bonded composite pellets using native domestic sources of ore and coal, after the dehydration process of green pellets, transforming these pellets into iron nuggets by reduction in furnace under semi fusion conditions.

The experimental results of producing cold bonded composite pellets show that using CMC as a binder, the durability of cold bonded pellets is in acceptable levels; using %2 CMC results in the durability of 353 N/pellet.

Using %2 of CMC is very advantageous compared to the other binders considering that the other binders needs a thermal process unlike CMC, and the conditions of pellet production are relatively simpler.

In the experiments iron nugget was achieved, with physical and chemical properties similar to blast furnace pig iron, by reduction of cold bonded composite pellets which was investigated under semi-fusion conditions: The experimental results obtained in composite pellets of 1,1 basic ratio of magnetite, CaO, coke, and %2 CMC are as follows;

At 1330°C direct reduced of iron in minutes 8-24 , translate direct reduction iron in minutes 32-40, and iron nugget in minutes 48 and later. At 1360°C DRI in minute 8, TDRI in minute 16, and iron nugget in minutes 24 and later. At 1390°C is produced TDRI in minute 8, and ferrous grain in minutes 16 and later. At 1420°C iron nugget in minutes 8 and later is possible. Under these circumstances, at 1390°C and with 16 minutes of furnace duration, the production of iron nugget with a structure of white cast iron which has similar physical and chemical properties with blast furnace pig iron containing %94,9 Fe and %3,6 C with a microhardnes of 420 HV and a apparent density of 6,981 g/cm<sup>3</sup> seems possible and economical in terms of energy saving, dye to lower temperatures.

## 1. GİRİŞ

Demir tanesi üretimi geleneksel yüksek fırın pik demiri üretimine alternatif bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Bu prosesin amacı tek adımda yüksek fırın pik demirine benzer fiziksel ve kimyasal özelliklerde demir tanesi üretmektir. Bu proseste pişirilmiş pelet veya sinter yerine kok, curuf yapıcı ve bağlayıcıların bir arada kullanıldığı, kurutularak soğukta sertleştirilen kompozit peletler kullanılmıştır.

Laboratuvar şartlarında soğukta sertleşen kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenerek demir tanesi üretiminin araştırıldığı bu doktora çalışmasında, ülkemizin ihtiyaçları göz önüne alınarak, yerli cevher ve kömür kaynaklarımızın değerlendirilmesi amacıyla, pik demir üretiminin, alternatif yöntemlerle laboratuvar ölçekte gerçekleştirilmesi ve yüksek fırınsız alternatif pik demir üretiminin sağlanması ile ileride kurulması muhtemel döner hazneli fırın teknolojisi gibi pilot ölçekli tesisler için bir zemin hazırlanması amaçlanmaktadır.

Demir ve çeliğin üstün mekanik özellikleri ile vazgeçilmez malzeme oluşunu devam ettirmesinden dolayı demir-çelik sektörü gün geçtikçe gelişimini sürdürmektedir. Mevcut hammadde ve enerji kaynakları sektörün isteklerini karşılayamaz duruma gelmiştir. Günümüzde birçok ülkede demir-çelik üretiminde 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 demirin üretim yöntemleri, bu geliştirilen yöntemlerden bir kısmını oluşturmaktadır. Sünger demirin yarı mamül olarak demir-çelik sektörüne getirdiği bu farklı yaklaşım, hurdanın fiyat ve kalite yönünden bir kısım olumsuzluklarını ortadan kaldırmakta, ancak sünger demirin içerisinde bulunan gang mineralleri izabede curufu arttırdığından, sünger demirden daha ileri kalitede yüksek fırınsız pik üretim teknolojisi arayışı, yeni teknolojilerin doğmasına sebep olmaktadır. Son yıllarda, ITmk3 Prosesi alternatif bir demir-çelik üretim yöntemi olarak öne çıkmıştır.

Bu proseste demir cevheri tozları, indirgeyici olarak toz kömür ya da katı C taşıyan diğer maddeler (yüksek karbonlu, düşük uçuculu) kullanılarak kompozit pelet formunda peletlenir. Bu peletler Döner Hazneli Fırına (RHF) yüklenerek, yüksek sıcaklıkta metalik demire dönüştürülür.

Geleneksel yöntemle yüksek fırın teknolojisi kullanılarak yapılan pik demir üretimi yüksek

yatırım ve işletme maliyeti, yüksek enerji ihtiyacı, kok ve sinter fabrikası gibi yan tesis ihtiyacı, işletme zorluğu ve çevre kirliliği gibi bir takım dezavantajlara sahiptir. Döner hazneli fırın teknolojisiyle pik demir üretimi; yüksek fırına alternatif bir proses olup, alternatif olarak geliştirilen yeni pik demir üretim teknolojilerine sağladığı avantajlarla öne çıkmaktadır. Farklı niteliklerde demirli hammadde ve kömür kullanabilme özelliğine sahiptir. 1350-1400°C sıcaklık aralığında yarı ergitme şartlarında 10 dakika gibi kısa bir sürede indirgeme ve ergitme işlemini tek kademede gerçekleştirip, pik ve curuf elde etmek mümkün olmaktadır. Proseste kullanılan kompozit peletler cevher/konsantre, bağlayıcı, curuf yapıcı ve kömürden oluşmakta, klasik peletlerden farklı olarak pişirilmeden kullanılmaktadır. Bu yöntemle Dünya’da pilot ölçekte başarıyla çalıştırılan ve yakında ticari ölçekte üretime geçecek olan bu yeni teknoloji sayesinde daha düşük maliyetle, daha kısa sürede, daha düşük sıcaklıkta pik demir üretmek mümkün olabilecektir. Üretilen pik demir bazik oksijen konverterlerinde, elektrik ark fırınlarında ve dökümhanelerde kullanılacak kalitede olmaktadır.

Bu prosesin uygulanması, ülkemizde mevcut potansiyel demir cevheri yataklarımız ve kömür yataklarımız göz önüne alındığında, bu kaynaklarımızın değerlendirilmesi ve katma değeri yüksek bir ürün haline dönüştürülmesi ya da yurtiçi taleplere cevap vermesi açısından oldukça gereklidir.

Dünya’da gün geçtikçe artan demir cevheri, hurda ve demirli hammadde fiyatları, ülkeleri kendi kaynaklarını değerlendirmeye yönlendirmektedir. Çeşitli kalitede demirli hammadde ve kömürlerin denenebileceği bu yeni pik demir üretim teknolojisiyle hem yerli hammadde kaynaklarımızın değerlendirilmesi için bir fırsat doğacak, hem de Dünya’da yeni geliştirilen pik demir üretim proseslerini ülkemizde deneme ve teknolojik gelişmeleri yakalama imkanı bulunacaktır.

## 2. DEMİR-ÇELİK HAMMADDELERİ VE ÜRETİMİ

Demir dünyada en çok bulunan elementlerden birisi olup yer kabuğunda %5 oranında bulunur. Bu demirin büyük bir çoğunluğu, hematit, manyetit, ve takenit mineralleri içinde oksitli olarak bulunur. Demir, tabiatta elementer olarak bulunmaz. Sadece elementer olarak sideritlerin ve eser olarak diğer kondritlerin yapısında bulunur. Karbon ve diğer metaller ile alaşım şeklinde bulunan demirin elementer hali kimyasal olarak çok reaktiftir ve hızla nemli havada ve yüksek sıcaklıklarda korozyona uğrar (Yurdagül vd., 2005).

Bütün jeolojik devirlerde oluşabilen katmanlı yataklar demirce zengin oluşumlardır. Prekambriyen metamorfik cevher yataklarıdır. Demir oluşumları kırıntı sedimanlar veya demir minerallerince doldurulmuş yataklar, kimyasal kayaçlar olabilir. Kayaçların içine uyumsuz bir şekilde gömülmüş düzensiz şekildeki demir cevheri yatakları masif yataklar olarak adlandırılır. Siderit, limonit ve hematitin karbonatlı kayaçlar içine yerleşmesi ve asidik magmatik kayaçlar arasında oluşan manyetit gibi yataklanmalar masif yataklardır. Artık tortu tipinin en önemlisi laterittir. Laterit tropikal veya astropikal iklim rejimlerinde bozunma ürünü olarak oluşmuştur. Bu tür cevherlerde demir içeriği düşük (limonit ve hematit gibi) alüminyum içerikleri ve (Cr, P ve Ni gibi) istenmeyen empüriteler fazladır (Habashi, 1997).

Demir cevheri rezervlerinin %80'i sedimanter kökenli olup, %20'si ise (manyetit gibi) magmatik kökenlidir. Tipik olarak, bir yatak ekonomik işletilebilirliğe sahip olması için en az %25 demir içermelidir (Weiss, 1985).

### 2.1 Belli Başlı Demir Mineralleri

Bir madenin cevher olarak değerlendirilebilmesi için işletilmesi ve kullanılmasının ekonomik olması gerekmektedir. Çelik sanayisinde kullanılan demir cevherleri harman tenörünün en az %57 Fe olması arzu edilmektedir. Demir cevherleri tabiatta Manyetit ( $Fe_3O_4$ ), Hematit ( $Fe_2O_3$ ), Limonit ( $2Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ ), Götit ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ), Siderit ( $FeCO_3$ ) ve Pirit ( $FeS_2$ ) mineralleri şeklinde bulunmaktadır (Demir Çalışma Grubu, 2001).

Bunların haricindeki bileşikler sülfürlü, sülfatlı ve karbonatlı bileşiklerdir. Bu bileşikler ön zenginleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra yüksek fırınlarda ve benzeri tesislerde kullanılırlar. Bunların başlıcaları; pirotin ( $FeS$ ), pirit ( $FeS_2$ ), markasit ( $FeS_2$ ), melenterit ( $FeSO_4$ ) ve siderit ( $FeCO_3$ ) mineralleridir. Çizelge 2.1'de bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri (Yurdağül vd., 2005; Habashi, 1997)

Cinsi	Kimyasal Formül.	Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	Sertlik (Mohs)	Tenör (%Fe)	Manyetik Özellik	Sınıfı
Manyetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,9-5,2	5,6-6	74	Kuvvetli	Oksitli
Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9-5,9	6,5	69,64	Yok	Oksitli
Limonit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •3H <sub>2</sub> O	4,0-4,3	5-5,5	62,30	Yok	Hidroksitli
Siderit	FeCO <sub>3</sub>	3,7-3,9	4-4,5	48,00	Yok	Karbonatlı
Götit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	3,8	5-5,5	62,69	Yok	Hidroksitli
Pirit	FeS <sub>2</sub>	4,9-5,2	6-6,5		Para manyetik	Sülfürlü
İlmenit	FeTiO <sub>3</sub>	4,0-7,2	5-6		Isıtılınca kazanır	

Türkiye’de üretilen demir cevherleri, Karabük, İskenderun ve Ereğli’de kurulmuş üç entegre demir cevheri tesislerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde çeşitli bölgelerde demir cevheri yatakları olmasına rağmen, bu yatakların birçoğu işletmeye elverişli tenörlerde değildir. Entegre demir-çelik fabrikalarında kullanılacak özellikteki demir cevheri rezervleri Sivas, Erzincan, Kayseri, Ankara, Adana, Malatya, Kırşehir ve Balıkesir bölgelerinde yer almaktadır. Türkiye'deki en önemli demir cevheri yatakları Sivas Divriği’de kurulu ERDEMİR MADENCİLİK A.Ş. tarafından işletilen A ve B Kafa yatakları olup, 1998 yılı sonu itibariyle bu yatakların rezervi 46x10<sup>6</sup>, işletilebilir rezervi ise 42x10<sup>6</sup> ton civarındadır. Yerli cevher rezervlerimiz Çizelge 2.2, 2.3 ve 2.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Türkiye işletilebilir cevher rezervleri (Milyon ton) (Erünsal, 2005)

Görünür	Muhtemel	Toplam	% Tenör	Yatak Sayısı
150	29	179	54	22

Çizelge 2.3 Türkiye sorunlu cevher rezervleri (Milyon ton) (Erünsal, 2005)

Görünür	Muhtemel	Toplam	% Tenör	Yatak Sayısı
263	661	924	22,8	15

Çizelge 2.4 Hasacelebi Rezervi (Milyon Ton) (Erünsal, 2005)

Görünür	Muhtemel	Toplam	%Tenör
160	525	685	19,0

Çizelge 2.5 Dünya ham demir cevheri baz rezervi (Milyon ton) (Erünsal, 2005)

Ton	% Tenör
370.000	48,6

Çizelge 2.6 Dünyadaki demir cevheri rezervleri (Milyon Ton) (Sengupta, 2006)

Ülkeler	Tüvenan		Ülkeler	Tüvenan	
	Rezerv	Görünür Rezerv		Rezerv	Görünür Rezerv
ABD	6,900	15,000	Moritanya	0,700	1,500
Avustralya	18,000	40,000	Rusya	25,000	56,000
Brezilya	7,600	19,000	G. Afrika	1,000	2,300
Kanada	1,700	3,900	İsveç	3,500	7,800
Çin	21,000	50,000	Ukrayna	30,000	50,000
Hindistan	13,400	16,200	Diğer	12,900	38,000
Kazakistan	8,300	19,000	TOPLAM	150,000	320,000

Yerli cevherler rezerv yönünden (işletilebilir ve sorunlu) ithal cevherlerle karşılaştırıldığında işletilebilir yerli cevher rezervlerinin yetersiz olduğu (Çizelge 2.2, Çizelge 2.3) ve kullanılabilmesi için ilave yatırımların yapılması gerektiği görülmektedir. Sorunlu cevherlerden olan Hasacelebi (Çizelge 2.4), rezerv yönünden en uygun cevher yatağıdır. İthal cevherler (Çizelge 2.5) hem rezerv yönünden hem de cevher hazırlama yöntemleri uygulanarak piyasaya sürüldükleri için daha uygundur. Erünsal (2005) tarafından bildirildiğine göre Dünya demir cevheri rezervleri yüksek fırınların şu anki üretim seviyelerine göre en az 150 yıl yetecek seviyededir. Dünyadaki demir cevheri rezervleri Çizelge 2.6'da gösterilmektedir.

## 2.2 Demir Cevheri Zenginleştirme Yöntemleri

Üretilen cevherler uygun kimyasal bileşime sahip olması durumunda sadece tane boyu özellikleri ayarlanarak ocaktan üretildiği şekilde yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabilirdiği gibi, demir içeriği düşük olan ve empürite içeren cevherler, cevher zenginleştirme işlemleri uygulanarak

uygun kimyasal özelliklere sahip hale getirilerek sinter yada pelet yapıldıktan sonra da kullanılmaktadır (Seyhan vd., 2005).

Düşük tenörlü cevherler, izabeye verilmeden önce demir içeriğinin yükseltilmesi gereken cevherlerdir. Bunlar cevherde bulunan gangin uzaklaştırılması suretiyle zenginleştirilirler. Bunu yapabilmek için cevheri, demir ve gang minerallerinin serbest taneler halinde bulunabilecekleri boyuta indirmek gerekir. Boyut küçültme işlemlerini izleyerek, cevherin özelliklerine bağlı olarak, aşağıdaki zenginleştirme yöntemlerinden bir veya birkaçı uygulanır (Boyrızlı, 2007).

- Elle ayıklama
- Özgül ağırlık farkıyla zenginleştirme
- Flotasyon
- Elektrostatik ayırma
- Manyetik ayırma

### **2.3 Demir Çelik Üretimi**

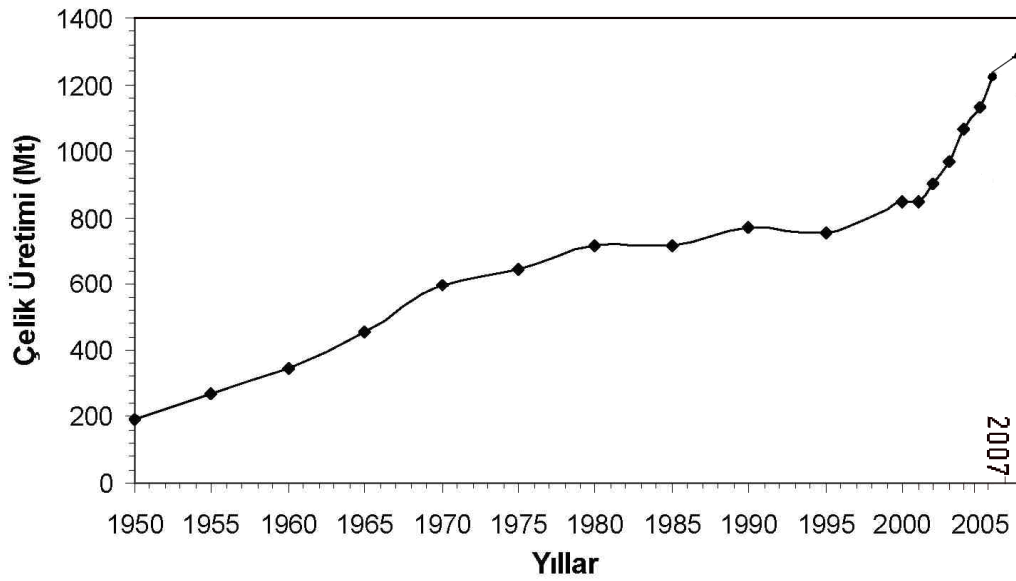
Metalik demirin; karbon, manganez, silisyum, fosfor, kükürt, ve diğer bir çok elementle alaşım, bileşim ve karışımıyla oluşan çelik, demirin allotropik (kristal yapısının sıcaklığa bağlı olarak değişen) bir metal olması, ısıl işlem ve alaşımlama ile çok farklı özellikler kazanabilmesi sayesinde; standartlarda 2000'den fazla türüyle endüstriyel malzemeler içinde en mükemmeli ve yeniden kullanım özelliği en yüksek olan bir malzemedir. Dünya metal üretiminin yüzde 95'i demir olup demirin karbonla yaptığı alaşımlar yani çelikler en yaygın kullanılan mühendislik malzemelerini oluşturmaktadır (Kayır, 2001).

Bir demir (Fe) karbon (C) alaşımı olan çelik dünyada en çok ve yaygın olarak kullanılan bir malzeme olarak ülkelerin kalkınmalarında önemli rol oynamaktadır. Gün geçtikçe çeliğe olan talep artmakta ve buna paralel olarak da çelik üretim sektörü kapasitesini hızla büyütmektedir. Demir-çelik sektörü incelendiğinde sıvı ham çelik üretiminin, demir cevherinden veya hurdadan geri dönüşüm olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildiği görülmektedir. İlk yöntem entegre tesislerde gerçekleştirilen çelik üretimi olup bu yöntemle primer hammaddeler olan demir cevheri ve kok kömürü kullanılarak sıvı ham çelik üretimi yapılmaktadır. İkinci yöntem ise elektrik ark ocaklarında hurda kullanılarak sıvı ham çeliğin üretildiği çelik üretim yöntemidir (Ersundu, 2007).

20. yüzyılda çelik üretim proseslerinde de önemli gelişmeler olmuş, yüzyılın başlarında kullanılmakta olan Thomas-Bessemer Konverteri yerine 1950’lerde Bazik Oksijen Konverteri kullanılmaya başlanmış, bu gelişmeleri 1960’larda sürekli döküm yönteminin geliştirilip kullanılması izlemiştir.

### 2.3.1 Dünyada Demir-Çelik Üretimi

Dünya çelik üretimi, Çin Halk Cumhuriyeti’nin öncülüğünde, 2000 yılından sonra hızlı bir yükseliş sürecine girmiştir. Şekil 2.1’de yıllara göre dünya çelik üretiminin artışı görülmektedir.



Şekil 2.1 Yıllara göre dünya çelik üretimi (DÇÜD, 2007b)

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi 1950 yılında 189 milyon ton olan dünya ham çelik üretimi, 2007 yılında 1.211 milyar ton olarak gerçekleştirilmiştir.

Global çelik sektöründeki konsolidasyon çalışmaları hızla devam etmektedir. 2004 yılı Kasım ayında, LNM, ISPAT ve ISG gruplarının Mittal Steel şemsiyesi altında birleşmelerinin ardından, 2005 yılında 63 milyon ton üretimle dünyanın en büyük çelik üreticisi konumuna gelen Mittal Steel, dünyanın en büyük ikinci çelik üreticisi konumundaki Arcelor hisselerinin de satın alınması ile, 2006 yılını, 110 milyon ton üretim ile, ikinci sıradaki Nippon Steel’den yaklaşık 4 misli daha yüksek üretim yapar konumunda kapatma durumuna gelmiş bulunmaktadır. Söz konusu birleşmenin, global çelik endüstrisindeki satın alma ve birleşme faaliyetlerine ve kondolidasyon çalışmalarına hız kazandıracığı değerlendirilmektedir. Çin’in, 2006 yılı içerisinde açıkladığı Çelik Sektöründe Gelişme Planı’nda, birleşmeler teşvik

edilmekte ve önümüzdeki yıllarda Çin çelik endüstrisinin parçalı yapısının ve kapasite fazlalığının konsolidasyonla çözüme kavuşturulması planlanmaktadır. Bu paralelde, toplam 21 milyon ton civarında üretime sahip Çin’de yerleşik Jinan Steel ile Laiwu Steel’in birleşme kararı almaları, Çin’de konsolidasyonun başladığını ve önümüzdeki yıllarda daha da hız kazanacağını göstermektedir [1].

Sözkonusu birleşme ve bu birleşmelerin tetikleyeceği diğer birleşmeler ile, 2010 yılına kadar ilk 10 çelik üreticisinin Dünya çelik üretimindeki payını % 30’un üzerine çıkaracağı ve bu durumun çelik sektöründe istikrarın tesisine önemli ölçüde katkıda bulunacağı değerlendirilmektedir [1].

### **2.3.2 Türkiye’de Demir - Çelik Üretimi**

Türkiye’de demir çelik üretimi, ilk olarak 1928 yılında savunma sanayinin çelik ihtiyacını karşılamak amacıyla Kırıkkale’de MKE’de başlamıştır. Türkiye’nin ilk entegre demir çelik tesisi olan Karabük Demir Çelik Fabrikaları (KARDEMİR), sanayinin temel girdilerinden yassı çelik talebini karşılamak üzere de Ereğli Demir Çelik Fabrikaları (ERDEMİR) 1965 yılında faaliyete geçmiştir. Şu anda ERDEMİR bünyesinde faaliyet gösteren Türkiye’nin üçüncü entegre tesisi, İskenderun Demir Çelik Fabrikaları (İSDEMİR) ise 1977 yılında kurulmuştur [2]

Entegre tesislerin kurulmasının ardından artan çelik ihtiyacını karşılamak üzere ülkemizde elektrik ark ocaklı tesisler de faaliyete geçmeye başlamıştır. Ülkemizde 1980 yılında başlayan serbest piyasa ekonomisine geçiş ile milli ve küresel ticarete liberalleşme eğilimleri, Türk demir çelik sektörüne büyük bir ivme kazandırmıştır. Bu yıllarda, ark ocaklı tesislerin artması ile birlikte sektör, ihracata daha fazla yönelmiştir [2].

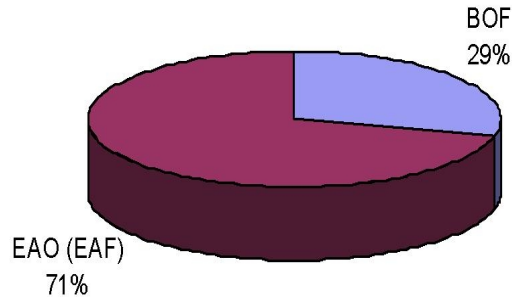
Türk demir çelik sektöründe üretim, her birinin yıllık kapasitesi 1.000.000 ton ile 3.000.000 ton arasında değişen üç adet entegre tesis ve kapasiteleri 60.000 ton ile 2.000.000 ton arasında değişen 19 adet Elektrik Ark Ocaklı (EAO) tesiste gerçekleştirilmektedir [2]. Şekil 2.2’de Türkiye çelik üretim tesisleri ve yerleri gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Türkiye çelik üretim haritası (DÇÜD, 2007b)

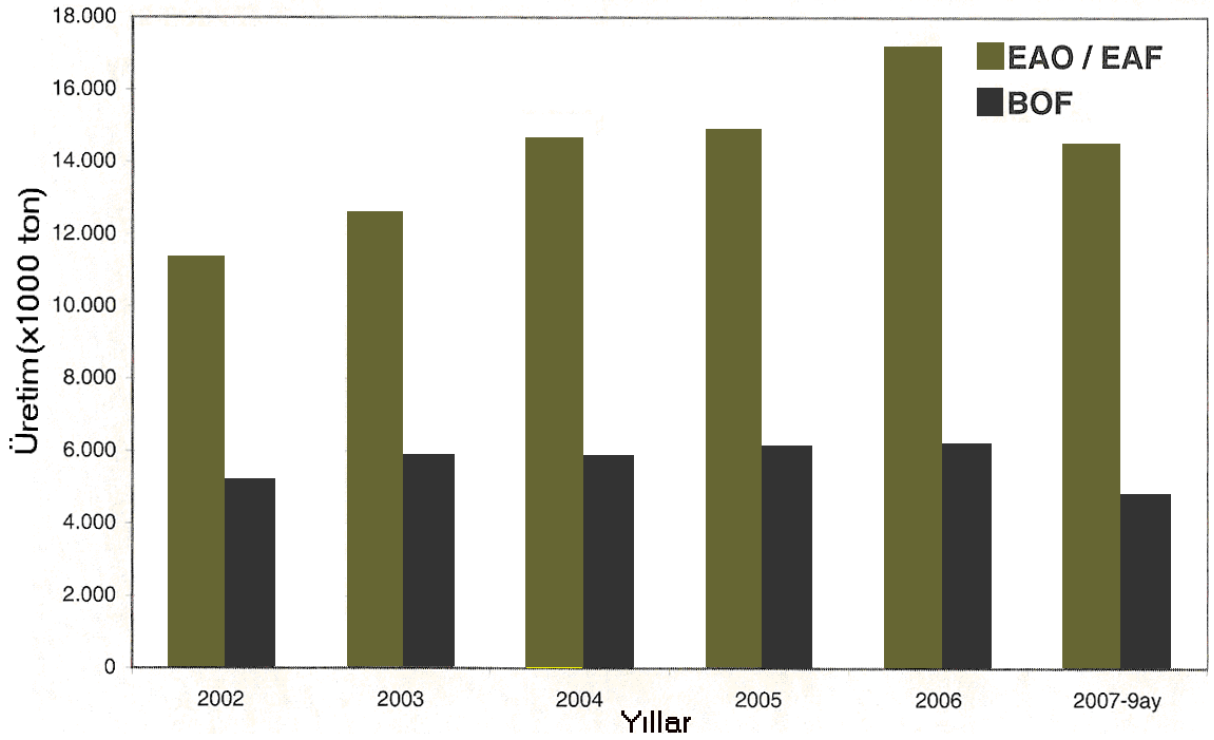
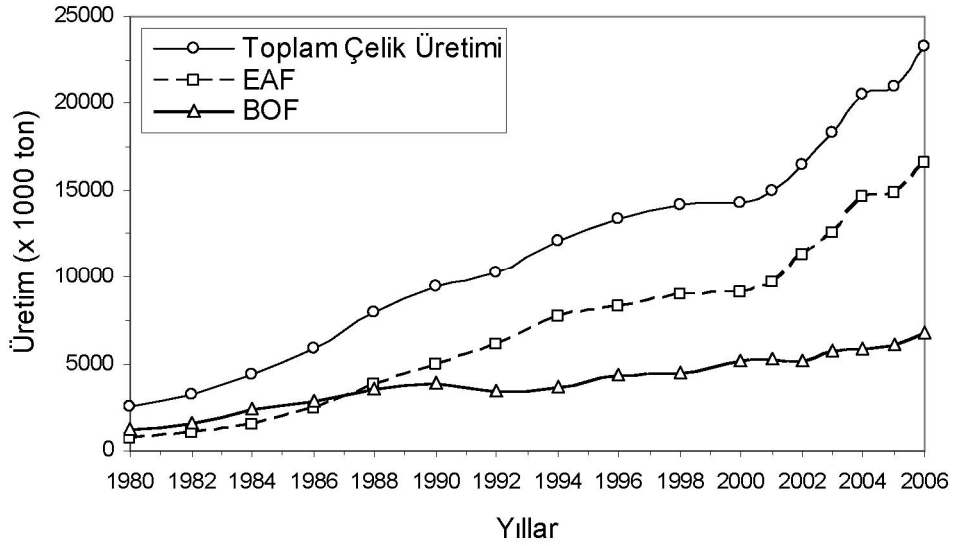
Elektrik ark fırınları ile çelik üretimi 1980 yılında dünya çelik üretiminin % 22'sini oluştururken, günümüzde dünyada sıvı çeliğin % 65'i entegre tesislerde, % 32'si ise elektrik ark fırınlarında üretilmektedir (DÇÜD, 2006a).

Şekil 2.3'de de gözüktüğü üzere ülkemizde üretimin %71,5'i Elektrikli Ark Ocaklarında, %28,5'i ise entegre tesislerde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.3 Türkiyede yöntemlere göre ham çelik üretimi (DÇÜD, 2006a)

Şekil 2.4'de ülkemiz toplam çelik üretiminin yıllara göre değişimi kullanılan yöntemler için verilmektedir.



Şekil 2.4 Türkiye'nin ham çelik üretim değişimi (DÇÜD, 2006a; 2007b)

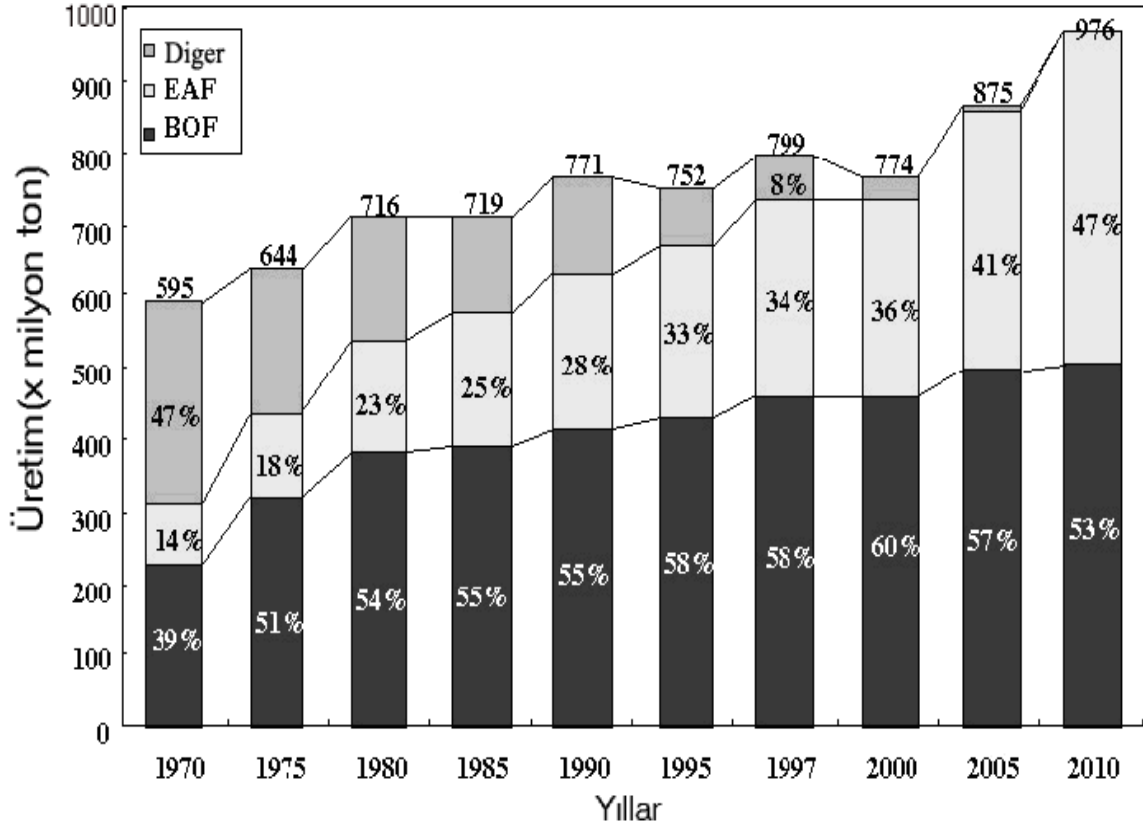
2007 yılının ilk 9 aylık döneminde, Türkiye'nin ham çelik üretimi, %11,4 oranında artarak, 19.3 milyon ton civarında gerçekleşmiştir. EAO'lardaki üretim 14,3 milyon tona, entegre tesislerdeki üretim 5 milyon tona yükselmiştir. Böylece Türk çelik sektörü, Türkiye'nin üretimindeki artışı aynı dönemde %58 civarında gerçekleşen dünya çelik üretiminin %30 üzerinde bulunuyor. Çin hariç Dünya çelik üretimindeki artışın ise, yaklaşık 3,5 misli bir performansın sözkonusu olduğu gözleniyor (DÇÜD, 2007b).

Türkiye'nin kişi başına çelik tüketimi, 2000-2005 yılları arası beş yıllık dönemde, 200 kg'dan, %38 oranında artışla, 275 kg seviyesine yükselmiştir Türk demir-çelik sektörünün, üretim-tüketim dengesindeki gelişmelere de paralel olarak, önümüzdeki yıllarda, özellikle ürün çeşitliliği bakımından gelişme göstereceği, katma değeri yüksek vasıflı ve yassı demir çelik ürünlerindeki üretim kapasitesinin artacağı, çelik tüketiminin de artarak, 2010 yılına kadar, kişi başına çelik tüketiminin 350 kg seviyesini geride bırakacağı ve gelişmiş ülkelerdeki kişi başına tüketim seviyesine, önemli ölçüde yaklaşacağı tahmin edilebilmektedir (DÇÜD, 2006a).

Türk demir çelik sektörünün, son derece keskin bir rekabetin yaşandığı global piyasalarda rekabet edebilmesi için, sürekli bir şekilde, üretim maliyetlerini düşürmesi, ürün kalitesini artırması ve teknolojisini yenilemesi gerekmektedir.

Dünya çelik üretiminde, Şekil 2.5'de görüldüğü gibi güneydoğu Asya'nın 1998 yılındaki ekonomik ve finansal olarak toparlanmasından itibaren gözle görülür bir artış gözlemlenmiştir. Ham çelik üretiminde BOF'den EAF'ye doğru bir geçiş göze çarpmaktadır. Bu durum da hurda veya sünger demir gibi ham maddelere olan ihtiyacın arttığını göstermektedir (Kobayashi vd., 2001).

Son yıllarda elektrik ark fırınlarında çelik yapımında hurdanın yerini direkt redüklenmiş demir cevherlerinin (DRI) alabileceği anlaşılmıştır. DRI'nın kapasitesi ve üretimi gittikçe artmaktadır (Qui vd., 2003) Lungen ve arkadaşlarına (2001) göre toplam DRI kapasitesi ve üretim miktarlarının gelecekte artacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 2.5 Dünyadaki, üretim şekline göre ham çelik üretim miktarı (Kobayashi vd., 2001)

Yüksek saflıktaki ince demir cevheri kullanmak için yeterli endüstriyel proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu durumda özellikle dikkatler kalitesiz demir cevheri kullanan döner fırında sünger demir üretimi teknolojisine çevrilmiştir (Agrawal vd., 2000).

Demir çelik sektörümüz hammadde açısından dışa bağımlı bir konumda bulunmaktadır. Gerek entegre tesislerde kullanılan demir cevheri ve kömür, gerekse elektrik ark ocaklı tesislerde hammadde olarak kullanılan hurda büyük oranda ithal edilmektedir. Bu da çelik maliyetinin yüksek olmasına yol açarak dış piyasalarda rekabet açısından negatif bir durum ortaya çıkarmaktadır.

Ülkemizde üretimi gerçekleştirilen demir cevherinin tenörü, ithal cevherden daha düşük olmasına rağmen, entegre tesislerimiz, düşük tenörlü yerli cevheri kullanma gayreti içinde olmuşlardır. Ancak, söz konusu yerli cevher maliyetlerinin, özellikle demir yolu taşımacılığında kaynaklanan yüksek maliyetler sebebi ile, ithal cevher maliyetlerinin üstüne çıkması, yerli cevher kullanımını bir yük haline getirmiştir. Bu konunun da göz önünde bulundurularak yerli hammadde kullanımının artırılabilmesini temin etmek için, düşük tenörlü demir cevherlerinin kullanılabileceği bir ham demir (pik) üretim teknolojisinin

gerçekleştirilmesi, ark ocaklı tesislerde kullanılan hurdanın alternatifi olacak veya hurdanın yerine geçebilecek olan direk demir üretimine yönelik yatırımların hızlandırılması gerekmektedir.

### 3. DEMİR CEVHERLERİNİN TOPAKLAŞTIRMA İŞLEMLERİ

Toz demir cevherlerini ve çeşitli cevher hazırlama yöntemleriyle zenginleştirilmiş demir cevherleri konsantrelerini yüksek fırınlarda kullanılabilir hale getirme işlemlerine genel olarak “topaklaştırma (Aglomerasyon)” adı verilir. Topaklaştırma genelde toz cevherlerin ve konsantrelerin boyut büyütme işlemi olarak görülürse de, boyutla beraber demir cevherlerinde aranan diğer özellikler de (sertlik, mukavemet, porozite, indirgenbilirlik vs. gibi) topaklaştırma yöntem ve işlemlerini yakından ilgilendiren çok önemli şartlardır (Divriği Madenleri, 2002).

Kimyasal bileşim açısından kullanılabilir demir cevheri tozları veya zenginleştirilmiş konsantrelerin yüksek fırında kullanılabilir hale getirilmesi için iri taneli ufalanmaya karşı dayanıklı ve gaz ortamındaki indirgenmenin uygun biçimlere getirilmesi topaklaştırma yöntemleri ile mümkün olmaktadır.

Topakların oluşabilmesi için katı madde tanecikleri arasında bağ kuvvetleri etkili olmalıdır. Topaklaştırma bağ mekanizmalarının sınıflandırılması aşağıda yapılmıştır.

- Katı hal köprüleri,
- Serbest hareketli olmayan adhezyon ve kohezyon kuvvetleri,
- Serbest hareketli sıvı yüzeylerinde sınır alanı kuvvetleri ve kapiler basıncı,
- Katı madde parçacıkları arasındaki çekim kuvvetleri.

Demir cevherlerine uygulanan topaklaştırma işlemleri; briketleme, nodülleme, vakum ekstürüzyonla şekillendirme, sinterleme ve peletleme olarak sıralanabilir. Günümüzde, demir cevheri ve konsantrelerine uygulanan topaklaştırma yöntemlerinden sinterleme ve peletleme en çok kullanılan iki yöntemdir (Coşar Ş., 2006).

#### 3.1 Peletleme

Dünya üzerinde bulunan yüksek kaliteli cevherlerdeki azalma, yüksek tenörlü cevherlerin neredeyse tükenmiş olması ve düşük tenörlü cevherlerin içindeki demirin miktarını arttırmanın gerekliliği, bir takım cevher zenginleştirme işlemlerinin yapılmasını gerekli kılmıştır.

Cevherlerin öğütülmesi, elenmesi ve zenginleştirilmesi ile indirgenme için ideal şartlar elde edilemez. Bu işlemlerin yanında cevherlerin bir topaklaştırma tekniğine tabi tutulmaları

gerekir (Ereğli Demir Çelik Fabrikaları, 1991a).

Bu topaklaştırma tekniklerinden biriside peletlemedir. Özellikle toz cevherlerin taşınmasının zorluğu ve taşınırken ki kayıplar peletlemenin önemini arttırmıştır. Ayrıca demir cevherinin toz haldeyken yüksek fırına beslenmesi hemen hemen imkansızdır, zira yüksek fırının verimli çalışabilmesini sağlayan gözeneklerin ve hava üfleme deliklerinin tıkanmasına sebep olur. Bütün bu sebeplerden dolayı demir cevherinin üretim için fırına verilmesinden önce peletlenmesi gerekir.

Peletleme, uygun şartlarda üretilerek toz haline getirilmiş demir cevherinin su ve uygun bağlayıcılarla da karıştırılarak, döner tabla ya da bir kesik koni içerisinde merkezkaç kuvvetinin etkisiyle topaklaştırılması işlemidir. Pelet, yüksek fırına beslenecek ve direk redüksiyona uygun olacak şekilde oluşturulmalıdır [3]

Sinter ham karışımının meydana getirilmesinde cevherin 8-6 mm büyüklüğüne kadar kırılması icap ederken, cevherin veya konsantrelerin peletlenebilmeleri için tane büyüklüklerinin, % 50-80'inin 0,045 mm'nin altında olması gerekir. Elde edilecek peletlerin boyutları tablanın eğimi, dönme hızı, ilave edilen su ve suyun tablaya verildiği yerle doğrudan orantılıdır. Bu sebeple pelet boyutlarının kontrol altında tutulması bu söylenenlerin kontrol altında tutulmasıyla mümkündür (İzgiz, 1969).

Yaş pelet uygulamalarında su, demir cevherine içindeki nem oranı %10 olacak şekilde katılır ve içerisine belli oranında bağlayıcı ve aynı zamanda kireçtaşı, olivin ve dolomit gibi flaks maddeleri de katılarak mikserlerde karıştırılır ve homojen bir yapı elde edilir. Sonrasında ise pelet makinelerinde peletlenerek pişirilir ve kuru mukavemet kazandırılır [3].

### **3.1.1 Yaş Pelet Bağlantı Teorileri**

Peletlerin topaklanıp bilye şeklini alması suyun yüzey gerilimi ve parçaların birbirine çarpması sonucundandır. Başlangıçta su eklenerek ufak bir pelet çekirdeği oluşturulur. Bu çekirdek büyür, bilya şeklini alarak pelet halini alır. Disk döndürülmeye başladığı andan itibaren taneler sürekli olarak birbirine çarparlar ve yüzeylerinde bulunan suyun etkisiyle aralarında bağ kuvvetleri oluşmaya başlar ve birbirlerine bağlanırlar. Burada taneleri bir arada tutan kuvvet, suyun ortaya çıkardığı kapiler kuvvettir. Bu sayede yuvarlak küreler haline gelmiş taneler bir arada durur. Taneler arası boşluklar ne kadar suyla dolarsa o kadar iyidir, ancak belirli bir noktadan sonra peleti daha da ıslatmak pelet içindeki taneleri daha da itmeye sebep olur, bu da mukavemeti düşürür bu sebeple suyun belli bir oranda tutulması önemlidir. Tanelerin boyutları büyüdükçe diskte kat edecekleri yol azalır ve yeterli boyutlara

ulaştıklarında taşarak dışarı alınır [3].

Cevher tanelerinin peletleme cihazında yuvarlanmaları sırasında, yarı mamul pelet, altındaki taneye baskı yaparak sıkıştırmaya sebep olur. Bu baskı sonucunda ulaşılan mekanik mukavemetler sadece yuvarlama ile oluşan mekanik kuvvetlerle açıklanamaz. Mekanik mukavemete diskin devir hızı, diskin çapı, malzemenin devir süresi miktarı etki eder. Kritik devir sayısının üzerinde peletler merkezkaç kuvveti ile disk dışına savrulurlar. Genelde devir sayısı kritik devir sayısının %75'i olmalıdır. Disk çapı arttıkça peletlerin gözenekliliği azalmaktadır. Diskin eğim açısının artması ile yaş peletlerin basma dayanımı sürekli düşmektedir. Bunun sebebi eğimin artması ve peletlerin diskte kalış süresinin kısılması dolayısı ile hareket eden kütlenin azalmasıdır.

Taneler arasında kılcal halde bulunan su, tanelerin çekmesine de sebep olur. Bilyaların arasındaki boşluklarda bulunan suyun basıncı tanelerin daha yoğun kütle haline gelmesini sağlayacak basınca sahiptir. Sıkıştırma kuvveti, tanelerin ufaklığı ile doğru orantılıdır. Suyun yapıştırma özelliği boşluk çapının düşmesi ile artar ve daha sonra boyutun düşmesi ile azalır. Ortalama rutubet miktarını bulmak çok önemlidir. Çünkü az miktardaki su, boşluklara hava girmesine, çok fazla su da yapıştırıcı özelliğinin tahribine sebep olur. Ortalama rutubet miktarı %5-10 arasındadır. Tanelerin büzülmesi ile ihtiyaç artar.

Peletlerin porozite ve yoğunluğu büyük ölçüde peletleme tablasındaki mekanik kuvvetlere bağlıdır. Bu kuvvetler peletin, tablanın alt kısmına düşmesiyle ortaya çıkar ve bu sebeple tabla çapına ve eğim açısına bağlıdır. Peletin düşme yüksekliği eğimin düşürülmesiyle azaltılabilir. Fakat bu durumda işlem süresi artar. Bir pelet tarafından tablanın kenarına çarpmada harcanan kuvvet onun kütlesi ile doğru orantılıdır (Saridede, 1998).

Tam yapıştırıcı etkiye sahip olabilmek için konsantrenin %94-100'ünün 0.01 mm ve %60-80'inin -0.05 mm olması gerekmektedir. Ortalama şartlar altında yaş peletlerin mukavemeti, sertleşme öncesi, sertleşme sırası ve sertleşme sonrasında sağlanır. Yaş peletlerin sahip olmaları gereken en önemli özellik fiziki mukavemettir.

Firth (1944) bir taraftan çeşitli basınçlar altında briketleme deneyleri ve diğer taraftan da peletleme deneyleri yaparak bu iki araştırma sonuçlarını karşılaştırmış, 1400 kg/cm<sup>2</sup> basınç altında imal edilen silindirik briketlerin hakiki özgül ağırlıklarının tablada üretilen 25,4 mm büyüklüğündeki peletlerinkine eş değer olduğunu bulmuştur (Firth, 1944).

Firth (1944) bu neticeden yaş peletlerin bağlantısının tablada hareket halinde bulunan pelet'in cevher taneciği üzerine yapmış olduğu basınçtan ileri geldiğini ortaya koymuştur. Bu düşünce

ye göre 25,4 mm büyüklüğünde bir pelet, çapı 0,074 mm olan cevher taneciği üzerine 700 kg/cm<sup>2</sup>'lik bir basınçla etki etmektedir.

Diğer bir araştırma cevherlerin morfolojik özelliklerinin pelet mukavemetine etkisinin büyük olduğunu ortaya koymuştur. Morfolojik özellikler göz önüne alınarak Tigerschiöld. yaş peletlerin bağlantısını kılcal borular teorisi ile açıklayarak özgül yüzeyin tüm olarak pelet mukavemetine etki etmediği tesbit etmiştir. Uçları açık ve su ile dolu olan bir kılcal boruda suyun yüzeysel gerilimi sebebi ile su sütunu üzerine negatif, boru çevresine ise pozitif bir basınç etki eder. Bu durumda porları sınırlayan cevher tanecikleri üzerine etki eden pozitif bir basınçla pelet fiziki mukavemetini kazanır (Tilgerschiöld ve Hmoni, 1950).

Yaş pelet üretiminde sıvının çevredeki havaya olan yüzey gerilimi yanında sıvı ve katı arasındaki yüzey gerilimi de önemlidir. Islanan malzeme tanelerinin topaklaşması kapiler etkisi sonucu olur. Tane sınırlarında kapilerler oluşur. Kapiler kuvvet, partiküllerin toplam yüzey alanı ile ters orantılıdır ve böylece azalan partikül boyutu ile artar. Tane çapının küçülmesi ve taneler arası boşlukların sıvı ile tam dolu olması sonucu yüzey geriliminin artmasıyla gerilme mukavemetini arttırdığı görülmektedir (Saridede, 1998).

Peletin mukavemeti onun çapı ile orantılıyken, çarpma kuvvetleri peletin çapının küpü ile orantılıdır. İnce öğütülüş cevher su gibi bir sıvı ile karıştırılırsa, su porlar içinde dağılır. Sıvının yüzey gerilimi sebebi ile su, yüzeyi tamamen ıslatmak ister. Bundan dolayı sıvı, por duvarlarında ortadakinden daha yükseğe tırmanır. Ortaya konkav bir su sütunu çıkar. Buradaki sınır olan kuvvetleri ve kapiler alt basınç tanelerin birlikte kalmalarına sebep olur (Tarjan, 1966).

Teorik olarak daha fazla sıvı doygunluğu, daha büyük kapiler kuvvetler ve emme potansiyeli buradan da daha büyük ham pelet mukavemeti verecektir. Ancak çok yüksek sıvı doygunluğunun yüksek mukavemet vermesi gerekmez. Sıvı doygunluğu ve ham pelet mukavemeti için gerekli yoğunluk arasında bir optimum seviye sağlanabilir (Tarjan, 1966).

Yuvarlanma sırasındaki hareket kuvvetlerinin araştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, Tarjan hareket halinde bulunan bir peletin cevher taneciği üzerine yaptığı basıncı daha etraflıca incelemiş ve yerel basıncın toz taneciği üzerine bir ivme impulsu ile ortaya çıktığını göstermiştir. Tarjan'a göre basma kuvveti hareket hızının karesi ile artmaktadır. İvme kuvvetinin büyümesi ile daha yüksek mukavemetli yaş peletler elde etmek mümkündür (Tarjan, 1966).

Yapılan araştırmalar, yaş peletlerin mukavemetinin özgül yüzeyle doğru orantılı olduğunu,

yani cevher tane büyüklüğü azaldıkça mukavemetin artacağını göstermektedir.

Tigerschiöld aynı zamanda por yarıçapının tane büyüklüğü ile ters orantılı olduğunu göstermiştir (Tigerschiöld ve Hmoni, 1950).

Özgül yüzey arttıkça belirlenen değerle, ölçülen değer arasındaki fark fazlalaşmaktadır. Newitt yaş peletlerde su miktarına bağlı olarak üç değişik kademe ayırımı yapmıştır (Newitt vd., 1958).

1. Kademe: Yaş peletlerde su miktarının asgari olduğu kademe. Sadece cevher tanelerinin temas noktalarında sıvı köprüler teşekkül eder.
2. Kademe: Ara kademesi olarak adlandırılan bu durumda tane aralarındaki boşlukların bazıları su ile doludur.
3. Kademe: Yaş pelet, tüm por hacminin su ile dolu olduğu durumu belirtir. Por hacminin % 20'sinin su ile dolu olduğu durumda, pelet mukavemeti por hacminin su ile dolu olduğu zamankinin 1/3'ü kadardır (Rumpf, 1961).

Peletlerin mukavemetine sıcaklık ve bu sıcaklıkta bırakma süresinin de büyük etkisi vardır. Bununla ilgili olarak Hedvell (1952) incelemeler yapmış, birbirleri ile temas halinde bulunan iki küresel taneciğin arasında oluşan bağın genişliği ile bu sıcaklıkta bırakma süresi arasındaki ilişkiden iki tanecik arasında kısa bir zaman içerisinde oluşan bağlantının plastiki akma sebebi ile olabileceğini göstermiştir (Hedvell, 1952).

Uzun bir süre sonunda meydana gelen bağlantı ise hacim difüzyonu veya yüzeysel difüzyon sebebi ile olur. Yukarıda belirtilen bütün bu düşünceler ve araştırmalar peletlerin bağlantısının kristalizasyon olayları sebebi ile vücuda geldiğini göstermektedir.

### **3.1.2 Peletlerin Sertleştirilme Yöntemleri**

Geleneksel pelet üretiminde, pişirme işlemi yaş pelet üretimini izler. Pişirme oksitleyici şartlar altında yapılır. Peletlerin pişirilmesi; kurutma, ön ısıtma ve pişirme, soğutma kademelerinden meydana gelir.

Soğukta sertleşen pelet üretiminde ise daha düşük sıcaklıklarda 100-300°C'de peletlere kurutma işlemi uygulanır. Bu kurutma işlemi ile toz cevherin topaklaşması sırasında bağlayıcı ile toz cevherin birbirine bağlanması için kullanılan suyun uzaklaştırılması amaçlanır. Düşük sıcaklıklarda kurutma işlemi ile yüksek mukavemet sağlamak için soğukta sertleşebilen pelet uygulamasında bağlayıcının cinsi önemlidir.

İsveçte geliştirilen Grancold yönteminde çimentolu yaş peletler sertleşme sırasında bağlayıcısız kuru, ince malzeme içerisine gömülür. ve 24-36 saat bekletilir. Daha sonra elenerek hazır peletler ayrılır. Alınan peletler depolanma ve taşınma sırasında sertleşmelerini bitirirler.

Bunun yanında, karbonat bağ prosesi (kalker ile karıştırmak ve basınç altında CO<sub>2</sub> atmosferinde 120-150°C de sertleştirmek), korozyon bağlayıcı prosesi (Corrosion bonding proses) (demir parçalarına sodyum klorat ilavesi), zift ve katranlı otoklav bağlama ve Cobo yöntemi (Cold Bound) (İzabe tesislerinin atık tozları kireçle karıştırılarak otoklavda 200-220°C'de sertleştirilir) gibi çeşitli sertleştirme yöntemleri de mevcuttur.

### **3.1.3 Peletlerde Aranılan Fiziksel ve Kimyasal Özellikler**

#### **3.1.3.1 Kimyasal Bileşim**

Peletler maliyet açısından demir cevherleri ile kıyaslanabilmeleri için daha üstün özelliklere sahip olmalıdırlar. Bunun manası daha az empürüte ve daha fazla demir içeriğinin olmasıdır.

#### **3.1.3.2 Hava Etkilerine Dayanıklılık**

Peletler üretimlerinden tüketimlerine kadar geçen sürede hava ile temas halindedirler. Bu sebeple peletlerin rutubet kapmaları ve donmaları kullanılma özelliklerinin bozulmasına sebep olur.

#### **3.1.3.3 Boyut**

Pelet boyutu ısı ve kütle transferini etkileyen faktörlerdendir. Pelet içerisindeki demir cevheri partiküllerinin sinterlenmesi pelet çapından etkilenir. Geniş çaplı peletlerde peletin merkez kısmına kadar tam olarak ve yeterince sinterlenmesi zordur. Çünkü pelet çapı oksijenin porlar vasıtasıyla difüzyonunu da engeller. Daha küçük çaplı peletlerde ise kurutma, sinterlenme ve kimyasal reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşir. Bundan dolayı üretilen peletler öyle bir tane büyüklüğüne sahip olmalıdır ki % 85'i (ağırlıkça) 8 ile 15 mm arasında % 5 veya daha azı -5 mm olmalıdır. Modern uygulamalarda optimum pelet boyutunun 12,5 mm ve boyut aralığının ise -16+9,5 mm olması istenir (Aydın, 1979a).

#### **3.1.3.4 Demir Cevherinin Ortalama Partikül Çapı**

Demir cevherinin ortalama partikül çapı partikül yüzey alanını belirlediğinden reaksiyonların hızını çok kuvvetli bir şekilde etkiler. Tane çapı ne kadar küçük olursa partiküller arası sinterleme de o kadar iyi olacaktır. Bundan dolayı peletleme öncesi pelet kekini oluşturan

demir cevherinin çok ince öğütülmesi avantajlıdır. Fakat partikülleri çok ince öğütmenin hem öğütme maliyetini artıracığı ve hem de topaklanma için gereken su miktarını artıracığı unutulmamalıdır.

### **3.1.3.5 Mukavemet**

Gerek taşıma esnasında gerekse daha önemli olarak yüksek fırına yükleme esnasında ve yüklendikten sonra peletler, kırılma ve ufalanmaya karşı dayanıklı olmalıdırlar.

### **3.1.3.6 Porozite**

Peletlerin porozitesi peletlerin yaş halde iken içerdikleri rutubet nem oranı ile orantılı olup ayrıca yüksek sıcaklıkta yapılan termal ısıl işlem geçmişi ile de yakından ilişkilidir. Peletler gerek su buharı gibi kurutma sırasında ortaya çıkan veya oksijen gibi sinterleme esnasında difüzyonuna ihtiyaç duyulan gazların peletin iç bölgelerine doğru ya da dışarıya doğru hareketini sağlayacak miktarda optimize edilmelidir. İstenenden düşük orandaki porozite peletin kurutma ve pişme kademelerinde pelet içinde su buharı birikmesine ve buhar basıncı artışı sonucunda peletin çatlayıp dağılmasına kadar varan olumsuzluklara sebep olmaktadır.

Yüksek fırında kullanılacak peletlerde iyi bir redüklenme olabilmesi için pelet içinde porozitenin % 22-30 olması gerekir (Batterham, 1986).

### **3.1.3.7 Redüklenebilirlik**

Peletler genellikle sintere göre oldukça çabuk redüklenir. Ancak son yıllarda önem kazanan kendinden flakslı “self-fluxed” peletler; cürufun bir bağlayıcı olarak bulunması, pişirme sırasında boyutsal küçülme ve mikroporozitenin azalmasına sebep olduğundan normal asidik peletlerden daha yavaş redüklenir. Peletlerde redüklenebilirliği ölçmek için birçok test geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanlardan biri olan Gakushin testinde yeterli kalitede peletler minimum %60 redüklenmelidirler.

### **3.1.3.8 Yüksek Fırın Şartlarına Dayanıklılık**

Demir cevheri aglomerelerinin mukavemeti; indirgenme esnasında cüruf fazının yumuşaması, bağlama fazının parçalanması, cüruf fazı üzerine redüksiyonun etkisi, indirgenmenin başlangıç kademesinde demir oksitlerin dağılması, wüstit ve demirin plastisitesi ve redüksiyonun son kademesinde aşırı şişmenin sebep olduğu dağılma gibi sebepler ile azalır.

Peletlerin yüksek fırında mukavemetlerinin azalmasını, yumuşamasını ve şişmesini ölçmek için geliştirilen testler vardır. Bunlardan Chiba düşük sıcaklık parçalanma testine göre -1 mm

boyutu % 3'den az olmalı. Burghaldt testinde % 80 indirgendiğinde basınç düşmesi 20 mm su basıncını aşmamalı ve şişme maksimum % 20 olmalıdır.

### 3.1.3.9 Aşınma Direnci

Pişmiş peletlerde mukavemetin diğer bir göstergesi mukavemet, (tambur) indeksi ve toz (aşınma) indeksidir. İyi pişmiş peletler için ASTM prosedürüne göre tambur indeksinin, (+6,3 mm) % 92-97, aşınma indeksinin ise (595 mikron) %2,5-5,0 olması gereklidir (ASTM E 279-97, 2005).

### 3.1.4 Peletleme İşleminde Kullanılan Bağlayıcı Maddeler

Pelet yapımı sırasında cevher konsantresine katılan bağlayıcılar genellikle bentonit, kireç, olivin, organik bağlayıcılar gibi bağlayıcı özelliği olan maddelerdir (Yeniçeri, 1991). Bağlayıcı maddelerin iki önemli görevi vardır.

- Cevher konsantresi içindeki serbest suyu tutmak,
- Peletlerin ısıtma işlemi sırasında curuf bağları oluşmadan önceki devrelerde (ön ısıtma işlemleri sırasında) parçalanıp dağılmalarını önlemek.

Yaş peletlerin kurutulması işleminde pelet bünyesindeki rutubet buharlaşır. Ancak peletin sertleşmesini sağlayan pelet bağları oluşmadan peletteki bünye suyu buharlaşacağından kuru peletin bu süre içinde dağılmaması gerekmektedir. Bunun için peletlerde bağlayıcı olarak kullanılan katkı maddeleri; hem pelet üretimi sırasında serbest suyu kontrol eder ve hem de kuru peletin dağılmasını önleyici rol oynar.

Yukarıda bahsedilen bağlayıcıların dışında farklı amaçlar için peletlemede su, yağ, bentonit, sodyum ve potasyum silikatlar, sodyum, kalsiyum ve amonyum sülfonatlar, melas, çeşitli nişastalar, glikoz, tuzlar, sülfatlar, reçineler, katran, zambak, sodyum boratlar vs. gibi bağlayıcılar kullanılmaktadır.

## 4. SOĞUKTA SERTLEŞEN PELET ÜRETİMİ

Soğukta sertleşen pelet üretiminin yöntemi de aynen pişirilerek sertleştirilen pelet üretimi şeklindedir. Buradaki tek fark bağlayıcı seçimidir, çünkü pelet pişirilmeden yalnızca kurutularak kullanılacağından bağlayıcı, bentonit, illit gibi bağlayıcı etkisini sıcaklıkla yitirmeyen türden ve bağlayıcılık özelliği kuvvetli olan tiplerden seçilmelidir. Soğukta sertleşen pelet üretiminde kullanılan bağlayıcı türlerine örnek olarak nişasta çeşitleri, reçineler, melas gibi türler gösterilebilir

Kurutma işlemi ile pelet bünyesindeki su buharlaştırma etkisiyle bünyeden uzaklaştırılır. Suyun oluşturduğu kapiler kuvvetin etkisi yitirildiğinden taneleri bir arada tutan yegane kuvvet bağlayıcının oluşturduğu kuvvettir.

Soğuk bağlı pelet (CBP) direkt redükleme prosesinin hem bir başlangıç hammaddesi olarak ve hem de Direk redüklenmiş demir'in (DRI) verimliliğinin artırılması ve enerji tüketimini azaltmak için dünyada pek çok ülkede geliştirilmiş ve endüstriyel bazda uygulamaya konulmuştur.

#### **4.1 Soğuk Bağlı Peletlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**

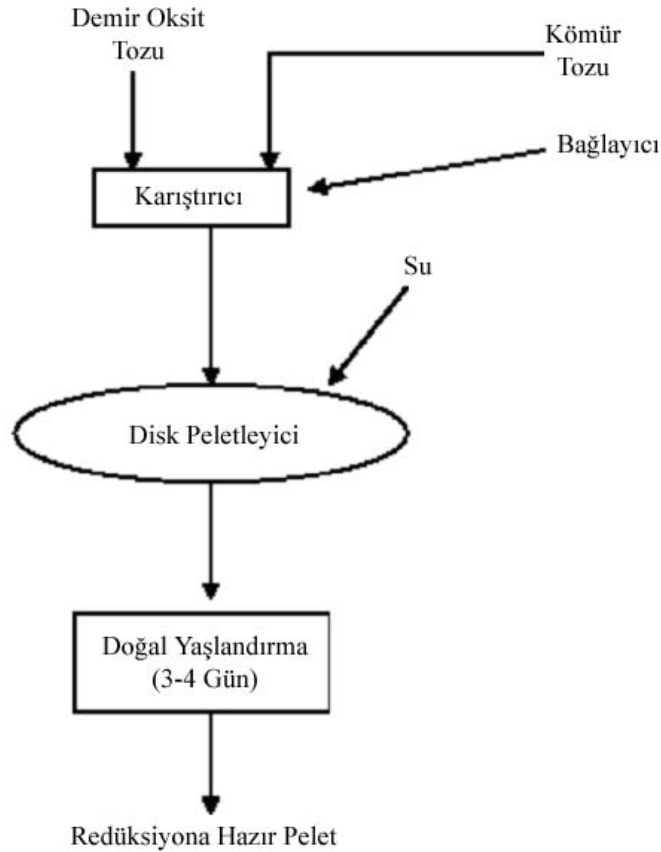
Genellikle soğuk bağlı peletler 250-300 N/Pelet basınç dayanımına, 7-10 kere/1 m düşme dayanımına, %98'in üzerinde aşınma direncine (+3 mm) sahiptir. Soğuk bağlı peletlerin porozitesi yaygın olarak %21-23 poroziteye sahip olup oksijenli ortamda pişirilen peletlerden belirgin bir şekilde büyüktür. Soğuk bağlı peletler her ne kadar diğerine göre daha düşük mekanik dayanıma sahip olsalar bile indirgenme davranışları (indirgenebilirlik, şişme oranı) oksitli ortamda pişirilen peletlere oranla daha üstündür. Soğuk bağlı peletlerin mükemmel bir tarzda indirgenebilmeleri onların büyük porozitelerine bağlıdır. Ayrıca organik bağlayıcılar tarafından pelete verilen karbon peletlerin indirgenebilirliklerini hızlandıracaktır. Buna ilaveten soğuk bağlı peletlerden elde edilen indirgenme ürünlerinin toplam demir içeriği; aynı cevherin bentonit kullanılarak oksijenli ortamda pişirilerek elde edilen peletlerinden her zaman fazladır. Çünkü indirgenme esnasında bentonitin uçucu maddeleri peletin içerisinde kalırken organik bağlayıcıları bünyeden dışarı çıkmaktadır (Qui vd., 2003).

Soğuk bağlı peletlerin mükemmel bir şekilde indirgenme davranışı ve orta derecede mekanik dayanımı sunmaları bunların döner fırın ve shaft fırınlarda direk redüksiyon esnasında besleme olarak kullanılabilmelerine imkân sunmaktadır. Çin'de Kömür bazlı döner fırınlarda indirgenme işlemi için soğuk bağlı peletlerin endüstriyel anlamda kullanılması, bir dizi deney ve çalışmalarından sonra uygulanmaya başlanmıştır.

#### **4.2 Kompozit Pelet Üretim ve Kullanım Teknolojileri**

Kompozit pelet terimi genellikle ince demir oksit ve karbonlu madde (kömür, kok, odun kömürü) içeren peletler için kullanılır. Bunlar, oda sıcaklığı veya civarında taşınması için yeterli mukavemet kazandırılmış peletlerdir. Aynı zamanda bu peletler yüksek sıcaklıkta ve redüksiyon sırasında oluşacak gerilimlere karşı dayanabilecek mukavemete sahip olmalıdır (Ghosh vd., 1999).

Reaksiyon hızlarından dolayı kompozit peletlerin kullanılabilmesi için iki temel özelliğe dikkat etmek gerekmektedir. Bunlardan ilki pelete olan ısı transferine bağlıdır. İkincisi de karbonlu peletlerin pişirilememesinden dolayı ya soğuk bağlı olarak kullanılması yada redüksiyon prosesi esnasında peletlerin üzerine hiçbir yükün binmemesinin sağlanmasıdır. Soğuk bağlı peletler portland çimentosu veya yüksek fırın curufu ve kireç karışımı ile karıştırılıp kurutulabilir (Mourao ve Takano, 2003). Şekil 4.1’de kompozit pelet üretim akım şeması görülmektedir.



Şekil 4.1 Kompozit Pelet Üretim Akım Şeması. (Agrawal ve Chauhan, 2006)

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

Kompozit peletlerin kullanımı, oksit ve karbonun iyi karışmasına bağlı olarak yüksek

reaksiyon hızına sahip olması, koklaşmamış kömür ve odun kömürü gibi tozların kullanılabilirliği gibi avantajları vardır. Bu şarj maddeleri yüksek fırın dışında alternatif demir üretim teknolojileri sunmaktadır (Ghosh vd., 1999).

Döner hazneli fırınlarda düşük yükseklikteki pelet katmanları kullanıldığı için peletin üzerine minimum yük binmektedir. Bu yüzden peletlerin yüksek dayanımda olmalarına gerek yoktur. Ancak ticari boyuttaki bir üretim tesisinde taşıma gibi işlemlerde nispeten düşük bir basma mukavemeti gerektirmektedir. İstenen bu mukavemetin de yaklaşık olarak 300 N/pelet olduğu belirlenmiştir (Mourao ve Takano, 2003; Agrawal vd., 2000).

### 4.3 Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi İle İlgili Çalışmalar

Soğukta sertleşen pelet üretimi dünyada yeni gelişen bir araştırma konusu olup konuyla ilgili patentler ve endüstriyel çalışmalar olmasına karşılık; ticari ve stratejik öneminden dolayı yeterince yayın ve makale yayınlanmamaktadır.

- Organik bağlı bağlayıcı kullanarak soğuk bağlı pelet hazırlanmasının karakterizasyonu Qiu ve arkadaşları (2003) tarafından incelenmiştir.

Demir cevheri konsantrelerinin topaklaştırılması işlemleri öncesi bağlayıcılarla yapılan ön çalışmalarda en önemli husus cevher parçalarına bağlayıcının bağlanma mekanizmasıdır. Araştırmalar organik bağlayıcı içeren demir cevheri konsantre peletlerinin bentonit içeren konsantrelere göre; bağlayıcının düşük vizkozitesi sebebi ile daha düşük topaklanma kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir. Pelet çapından emin olmak için 20 dakika yuvarlama zamanına ihtiyaç vardır (Qiu vd., 2003).

Bentonit demir cevheri peletlenmesinde çok yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcıdır. Ancak bentonit'in kullanılmasında bazı sakıncalar vardır. Ürünü gang mineralleri ile kirletir ve ürünün demir tenörünü düşürür. Eğer bentonit direk redüksiyon için peletlerin hazırlanmasında kullanılırsa ham peletler direk redüksiyon dayanımının gereklerinin yerine getirmek için oksidasyon kavurması veya ön ısıtmaya tabi tutulmak zorundadırlar (Qiu vd., 2003)

Buna karşılık bentonite göre organik bağlayıcıların pişme süresini ihmal edilebilecek kendilerine has avantajları mevcuttur. Onlar ürünü kirletmezler. Bu belirgin özelliği organik bağlayıcıların geliştirilmesini teşvik etmektedir (Qiu vd., 2003).

Şimdiye kadar soğukta sertleşen pelet çalışmaları için 20 nin üzerinde organik bağlayıcı denenmiş olup ürünü kirletmeyen ve bentonite göre daha büyük mekanik dayanıma sahip

birçok organik bağlayıcı ekonomiklikleri göz ardı edilirse uygun bulunmuştur. Çelik yapımı veya direk redüksiyonda doğrudan kullanılan yüksek kuru dayanıma sahip peletler için pişirme veya ön ısıtma gerekmez. Ancak çoğu organik bağlayıcı bentonitten daha pahalı ve termal dayanımı olumsuzdur. Organik bağlayıcılardaki endüstriyel uygulamasındaki başarısı için en önemli konu organik bağlayıcıların ekonomik olması yani maliyetlerinin bentonite göre uygun olması ve peletlerin termal dayanımlarını (yüksek sıcaklıkta mukavemetini koruma) artırmasıdır (Qiu vd., 2003).

- İsveç’de kurulu LKAB firması tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise (Collins vd., 2001) “KPD-1” kod adı verilen DRI üretiminde kullanılmak üzere organik bağlayıcılı pelet üretilmiştir. DRI mukavemetini muhafaza etmek için yüksek demir ihtiva eden ve CaO/SiO<sub>2</sub> oranının sabit olmasından dolayı çok düşük oranda asidik gang minerali bulunduran bu pelet, laboratuvar testleri sonucu normal peletlere göre daha iyi redüklenebilirlik özellikleri göstermiş olup pelet kalitesini belirleyen diğer parametrelerde bir azalma oluşmamıştır.
- Takano ve Mourao (2003) tarafından yazılan derleme makalede ise peletleme konusunda yapılan çalışmalar teorik olarak incelenmiş olup özellikle peletlerin mekanik özelliklerini etkileyen faktörler incelenmiştir. Yazarlar pelet basma mukavemetini etkileyen faktörler olarak hammadde karakterini, karıştırma prosesini, bağlayıcı tipi ve miktarını ve topaklama prosesinin etkili olduğunu belirtmişlerdir. İyi ıslatma özelliği olan bağlayıcıların daha yüksek yaş pelet mukavemeti vereceğini ve inorganik bağlayıcı olarak portland çimentosu ilavesinin bu bakımdan tercih sebebi olduğunu bildirmişlerdir. Çünkü organik bağlayıcılar daha düşük sıcaklıklarda parçalanmaktadırlar. Portland çimentosu ise soğukta sertleşme özelliği ve hidrate olması gibi özellikleri sebebiyle avantajlı gözükmektedir. Portland çimentosunun ana bileşenleri ise trikalsiyum ve dikalsiyum silikatlarıdır. Soğukta sertleşen peletler normalde geleneksel peletlerdeki gibi pişirilmezler. Soğukta sertleşme mekanizması ise düşük sıcaklıkta oluşan kompleks hidratasyon ürünleri ile gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta işlem sırasında redüklendiğinde ise bu hidratasyon ürünlerinin, sıcaklığın artması ile dekompoze olup pelet mukavemetini ani şekilde düşürdüğü rapor edilmiştir (Takano ve Mourao, 2003).
- Liu (2005) tarafından yapılmış olan bir başka çalışmada, soğukta sertleşen peletler, demir cevheri konsantresi ve bağlayıcı olarak ince taneli portland çimentosunu kapsamaktadır. Elde edilen peletler 100-300°C sıcaklığında CO<sub>2</sub> içeren sıcak gazlar kullanılarak karbonatlanır ve hidratlanır. Kurutmadan sonra, kuru peletler kullanıma hazır hale getirilmiş olur.

Bu yöntemle, basma dayanımı 80-200 kg/pelet, yumuşamaya başlama sıcaklığı 1000°C’ den

fazla olan peletler elde edilmektedir (Liu, 2005).

- Nayak (2004) tarafından yapılan bir patent çalışmasında ise, % 80-95 demir cevheri, % 3-10 demir hidrolik bağlayıcı, % 2-6 su, % 0,05-0,20 katalizör kullanılmış ve % 8-16 bağlayıcı, su/bağlayıcı oranı 1,2 olacak şekilde su ilavesiyle tamburda peletlenmiştir. 8-16 mm çaplarında oluşturulan küresel peletler, peletleme işleminden sonra peletleri iyileştirmek amacıyla 3-20 gün süreyle, günlük 1-14 saat arasında nemli atmosfere maruz bırakılmıştır.
- Graham (1983) tarafından yapılan bir patent çalışmasında jöle kıvamına getirilmiş nişasta, püskürtme yolu ile demir cevherine eklenerek peletlenmiş ve kurutulmuştur. Bu patent demir cevher taneciklerinin soğukta, yani pişirme gerektirmeden bir araya getirilme prosesidir.

Peletleme işleminde uygun tane boyutuna ulaşmak için bir takım ham unlar kullanılmıştır. Bunlara tapyoka unu, buğday unu, mısır unu örnek gösterilir. Bu unların kullanılmasıyla daha güçlü peletler elde edilmiştir.

Bu yöntem ile elde edilen ürünlerin dayanımı pişmiş pelet uygulaması ile üretilen ürünlerin dayanımına yakındır. Aynı şekilde soğukta sertleşen pelet üretiminin dayanımı pişmiş pelet işlemi ile üretilen ürünlerin dayanımları ile aynıdır (Graham, 1983).

## 5. SÜNGER DEMİRİN (DRI) ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Sünger demir, toz, parça ya da pelet halindeki demir cevherinin gaz ya da katı redükleyici kullanılarak ergime sıcaklığının altında (950-1100°C'de) redüklenmesi sonucu elde edilen ürünün adıdır (Sarıdede,1998).

Elde edilen bu ürün, yüksek oranda metalik demir içermesinin yanında, indirgenmemiş demir oksitler ile bir miktar karbon ve cevherden gelen gang bileşenlerini taşımaktadır.

Redüklenen cevher, süngerimsi bir görünüme sahip olduğu için “sünger demir” adı verilmiştir. Bu ürünün bir başka adı ise, direkt redüklenmiş demir'dir (DRI). Buradaki direkt redüklenme tabiri, demir oksidin karbon ile reaksiyonunu ifade eden terim ile karıştırılmamalıdır. Sünger demir üretimiyle yüksek fırın kademesi pas geçildiği için bu tabir kullanılmaktadır (Rosenqvist, 1983).

### 5.1 Sünger Demirin Yapısı

Cevherin taşıdığı gang, redüksiyon sonunda demirden ayrılmayacağı için özellikle E.A.F.'ye beslenecek sünger demir üretiminde kullanılacak cevherin, demir içeriği yüksek ve gang miktarı düşük olmalıdır. Genellikle gang içeriği %2-4 arasında değişir (Plöckinger ve Etterich, 1985; Ottmar ve Siegers, 1985).

Sünger demirin E.A.F.'de kullanılmasının en büyük avantajı Cu ve Sn gibi kirletici artıkları içermemesidir. P, Mn ve V içeren cevher gaz esaslı proseslerde gang içinde kalır. DRI; E.A.F. için çelik yapımında etkileyici bir faktör değildir. Sünger demirin kükürt içeriği de nispeten düşüktür ve kullanılan yakıt ve redükleyicinin kükürt miktarına bağlıdır.

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'nın) 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'dan %75 daha az su çeker. Yoğunlaştırılmış HBI, aynı zamanda daha az toz üretir.

E.A.F.'na beslenecek sünger demirde -5 mm boyutundaki ince oranı %5' ten az olmalıdır. Farklı yöntemlere göre üretilmiş olan sünger demirin özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1'de ise sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri görülmektedir.

Çizelge 5.1 Farklı yöntemlerle üretilen sünger demirlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Aydn, 1990b; HYL III, 1996; Midrex Technologies, 1997a)

		Midrex	HYL III	SL/RN	
Toplam demir (Fe)	%	90-94	91-93	93,2	
Metalik demir (Fe)		83-89	83-88	86,7	
Metalizasyon		92-95	92-95	93	
C		1,0-2,5	1,5-4,0	0,01	
P		0,005-0,09	0,02-0,05	-	
S		0,001-0,03	0,002-0,019	0,02	
SiO <sub>2</sub>			1,5-2,5		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,4-1,5		
CaO		2,8-6,0	0,3-1,8	4,7	
MgO			0,5-1,8		
MnO			0,06-0,15		
Ni, Cu, Cr, Mo, Sn			Eser	Eser	-
Yığın yoğunluğu		ton/m <sup>3</sup>	1,6-1,9	1,6-1,9	-
Görünür yoğunluk	3,4-3,6		2,8-3,5	-	



DRI Parça



DRI Pelet



HBI

Şekil 5.1 Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri (Saridede, 1998)

## 5.2 Sünger Demirin Üstünlükleri

Mini çelik tesisleri, hurdanın kullanılabilirliği ve kalitesi üzerine kurulmuştur ve hurdanın dalgalanan fiyatı ve sağlanabilirliğinden etkilenir. Hurda içindeki kirleticiler de belli çelik kalitelerinin üretimini sınırlar (Saridede, 1998).

Mini çelik fabrikalarının yanına kurulan işletmeler, çelik yapımında doğrudan kullanılan

yüksek oranda metalleşmiş demir malzemenin kararlı üretimini sağlayabilirler. Elde edilen sünger demir (DRI) birtakım üstün özelliklere sahiptir (Çizmecioğlu, 2008).

- Hurda dışında, metalleşmiş demir malzeme (DRI) geniş ölçüde temin, kalite veya fiyat dalgalanmalarına maruz kalmaz,
- Hurda ve sünger demirin karışımı veya tamamen sünger demir kullanımıyla daha yüksek ergitme hızlarına ulaşılması sonucu işletme verimliliği artar ve sonuç ürün daha iyi kontrol edilir,
- Üniform fiziksel ve kimyasal özellikler, şarj işleminin sonunda ısıl ve kimyasal şarjların güvenilir tahminine ve bu da ergitme periyodu sırasında C, S ve P kontrolüne imkan sağlar. Böylece rafinasyon periyodunda da kısalma sağlanır,
- Dökümden döküme geçen süredeki azalma, verimliliği önemli ölçüde artırır ve sıvı çelik fiyatını düşürür,
- Sünger demirin saflığı, çok düşük seviyede kirleticiler bulunması gereken yüksek kaliteli çeliğin üretimini mümkün kılar,
- Hurda ile karıştırılarak kullanıldığında ticari olarak kaliteli çeliklerin en ekonomik şekilde üretilmesinde düşük kaliteli hurda kullanımını sağlar,
- Sünger demirin kararlı birim fiyatı ve sürekli şarjı, E.A.F.'nin verimliliğini artırarak çelik yapım maliyetini büyük oranda iyileştirir,
- Uzun dönemde yüksek fırının üretimini arttırmak ve kok tüketimini azaltmak amacıyla şarj yapılabilir (Ereğli Demir Çelik Fabrikaları, 2004b).

### 5.3 Sünger Demir Üretim Yöntemleri

Sünger demir üretim yöntemlerini farklı şekillerde gruplamak mümkündür (Sarıdede, 1998).

- Üretim sırasında kullanılan temel fırın prosesine göre,
- Kullanılan redükleyici elemana göre.

Çizelge 5.2'de Sünger demir üretim yöntemlerinin kullanılan fırın ve redükleyici cinsinden sınıflandırılması gösterilmektedir.

Gaz redükleyici kullanılan yöntemlerde fırın haricinde bir dönüştürücü içinde doğal gaz, petrol ya da kömürden dönüştürülerek elde edilen redükleyici gazlarla işlem gerçekleştirilir.

Cevherdeki demir oksitler, bu redükleyici gazlarla reaksiyona girerek redüklenirler (Şeşen, 1990b; Midrex Technologies, 1997a).

Çizelge 5.2 Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Sarıdede, 1998)

Teçhizat	Redükleyici Eleman		Demir oksit
	Katı	Gaz	
Şaft Fırını		Midrex	Parça cevher yada pelet
		HYL III	
		Purofer	
Sabit Yatak		HYL I	Parça cevher yada pelet
Döner Fırın	Krupp-Codir		Parça cevher yada pelet
	SL/RN		
	DRC		
	TDR		
	JINDAL		
	SIL		
	Accar/OSIL		
Akışkan Yatak		Fior	İnce cevher
		Finmet	
		Circored	
		Circofer	Demir Karbür
Döner Hazneli Fırın	Fastmet		Toz cevher yada konsantre
	Kinglor-Metor		
	ITmk3		
	Inmetco		

Redükleyici madde olarak katı yakıtlar kullanıldığında daha çok kok tozu, ucuz kömürler veya linyit tercih edilir. Her durumda ana redükleyici eleman karbondur. Genellikle fırın içinde katı karbonun oksitlenerek CO oluşturması ve bu CO'nun demir oksitleri redüklemesiyle işlem gerçekleştirilir. Katı redükleyici kullanıldığında kömürün içerdiği kükürdün etkisini ortadan kaldırmak için bir miktar desülfürizasyon maddesi ilave edilir (Rosenqvist, 1983; Davis vd., 1982).

#### 5.4 Sünger Demir Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Dünyada en fazla sünger demir üretimini gerçekleştiren iki önemli proses, Midrex ve HYL III prosesleri, doğalgazın dönüşümüyle redüksiyon yapmaktadırlar. Şaft fırını kullanan bu prosesler arasındaki ana farklar şunlardır (Çizmecioğlu ve Sarıdede, 2005)

- HYL yüksek basınçta çalışır (lock hoppers-kilitli silolar gibi); Midrex atmosferik basınçta çalışır. Yüksek basınçta çalışmak HYL operatörlerine daha küçük teçhizat kullanma imkanı sunar. Ayrıca yüksek basınç, HYL'nin redükleyici gazında yüksek konsantrasyonda hidrojen bulunmasını sağlarken, Midrex'in redükleyici gazı daha fazla CO içerir. Midrex prosesi daha basittir,
- HYL buhar dönüştürücüsüne sahiptir; Midrex stokiometrik dönüştürücüye sahiptir. Midrex'in dönüştürücüsü giren bütün gazları işlemde kullanılan gaza dönüştürür fazla gaz bulunmaz,
- Midrex'in dönüştürme ve redükleme prosesleri birbirine bağılyken, bu prosesler HYL tesisinde bağımsızdır,
- Ticari açıdan en başarılı gaz redükleyici kullanılan yöntemdir. 1986 yılında sünger demir üretiminin % 54'üne, 1988 yılında % 64'üne, 2003 yılında % 64,6'sına ve 2006 yılında ise % 59,7'sine sahip olmuştur (Midrex Technologies, 2007b).

Çizelge 5.3'de bazı sünger demir üretim yöntemlerinin avantajları gösterilmektedir.

Çizelge 5.3 Bazı sünger demir üretim yöntemlerinin avantajları (Sarıdede, 1998)

PROSES ADI	AVANTAJLARI
Midrex	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dünya çapında ticari kullanım,</li> <li>• Kanıtlanmış performans,</li> <li>• Göreceli olarak kolay uygulama,</li> <li>• Hammadde çeşitliliği,</li> <li>• CO<sub>2</sub> ile dönüştürme işlemi; buhar sistemi, dönüştürülmüş gazın soğutulması, redükleyici gazın ısıtılması ve CO<sub>2</sub> uzaklaştırılması ihtiyaçlarını ortadan kaldırır.</li> </ul>

HYL	<ul style="list-style-type: none"> <li>• İspatlamış ekipman performansı (HYL II ve HYL III reaktör teknolojisi tarafından kullanılan),</li> <li>• Hammadde çeşitliliği,</li> <li>• Doğal gaz veya cevherdeki kükürde karşı hassas olmaması,</li> <li>• Dönüştürücü olmadığı için daha düşük kurulum maliyeti,</li> <li>• Yüksek enerji verimi (diğer etkili DRI tesislerinde %70 iken burada %87)</li> <li>• Hylsa'nın garanti ettiği daha düşük işletme maliyeti.</li> </ul>
FINMET	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük maliyetli ince boyutlu demir cevherinin doğrudan kullanımı,</li> <li>• Doğrulanmış akışkan yatak teknolojisi,</li> <li>• Gaz üretimi, cevher redüksiyonu ve briketlemenin ayrı yapılması sebebi ile proses ve işletmede yüksek esneklik.</li> </ul>
Circored	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük fiyatlı ince cevheri direkt kullanabilme,</li> <li>• CFB' deki yüksek ısı ve kütle transferi koşulları,</li> <li>• Düşük yatırım maliyeti,</li> <li>• Düşük işletim maliyeti</li> </ul>
Circofer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük fiyatlı ince cevheri direkt kullanabilme,</li> <li>• Doğulanmış akışkan yatak teknolojisi,</li> <li>• Yüksek kaliteli ürün.</li> </ul>
Demir Karbür	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük işlem sıcaklığı,</li> <li>• Düşük üretim maliyetleri,</li> <li>• Ürün oksitlenmeyeceği için depolama maliyetinin olmaması,</li> <li>• Demir karbür ile çelik üretiminin daha ucuz olması.</li> </ul>

SL/RN	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proses enerjisi olarak %100 oranında koklaşmayan kömürün kullanılması, petrol ya da gaz gerektirmemesi.</li> <li>• Geniş aralıkta kömür türlerinin kullanılabilmesi.</li> <li>• Yüksek metalizasyon derecesi ve şarj malzemelerinde en kısa ön ısıtma süresi sağlayan yatakaltı hava enjeksiyonu ile yüksek özgül çıktı miktarı.</li> <li>• Fırından çıkan malzemeyi sıcak olarak ergitme ünitesine besleme imkanı.</li> <li>• Özel dizayn edilmiş hava tüpleri, yatak altı hava enjeksiyonu ve hızlı sıcaklık kaydetme imkanları ile emniyetli proses ve sıcaklık kontrolü. Yüksek işletme imkanları.</li> <li>• Çeşitli atık gaz temizleme sistemlerine uyum ve atık ısıyı geri kazanma imkanı. Atık ısı geri kazanımı ile toplam enerjinin %30-50 kadarı buhar veya elektrik gücü üretiminde kullanılabilir (Imer, 1984).</li> </ul>
ACCAR/OSIL	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük özgül kömür tüketimi</li> <li>• İstenen ürün kalitesine daha hızlı ulaşma</li> <li>• Daha uzun kampanya ömrü</li> <li>• Daha yüksek verimlilik</li> <li>• Eksenel hava verilen reaktörlerle karşılaştırıldığında daha düşük kaliteli kömürler daha iyi değerlendirilebilir:</li> <li>• Yaklaşık analiz ve CV</li> <li>• Kül yumuşama sıcaklığı</li> <li>• Aşınma indeksi</li> <li>• Ufalanma</li> </ul>

FASTMET	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Göstergelere göre Fastmet endüstrilemiş ülkeler dahil dünya çapında kurulu bir çok demir yapım prosesi içinde en düşük maliyete sahip olanlardan biri olacaktır.</li> <li>• Üretim maliyetleri, dünyanın bir çok bölgesinde rekabet fiyatlarıyla bulunabilen toz demir cevheri, kömür, kok ya da odun kömürü kullanılarak en aza indirilmektedir.</li> <li>• Hızlı redüksiyon, proses ayarlamasının çabuk ve çalıştırmanın kolay yapılmasına imkan sağlar. Bu işlem esnekliği, operatörlere ürün kalitesini sıkı kontrol etme ve üretim planındaki değişiklikleri karşılama imkanı sağlar.</li> <li>• Fastmet, tek bir döner hazneli fırında yılda 150.000-450.000 ton DRI'nın ekonomik üretimini sağlar. Proseste, doğrulanmış, karmaşık olmayan teçizat kullanıldığından yatırım maliyeti düşüktür.</li> <li>• Fastmet tesisi yerel ve milli çevre standartlarını karşılayacak şekilde dizayn edilebilir. Çıkan gaz klasik gaz temizleme sisteminde işlenir. Geri dönüşümle sıvı ve katı azaltılır.</li> </ul>
---------	---

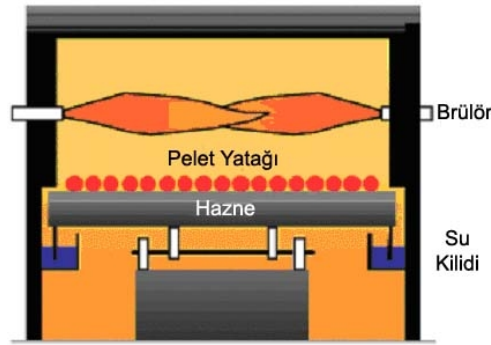
### 5.5 Fastmet Prosesi

Bu proseste demir oksit tozları, redükleyici olarak toz kömür ya da katı C taşıyan diğer maddeler kullanılarak (kompozit pelet formunda) metalik demire dönüştürülür. Ürün direkt redüklenmiş demirdir (ya pelet ya da briket formunda) ve E.A.F, yüksek fırın ya da diğer çelik yapım faaliyetlerinde kullanılabilir (Macauley, 1996).

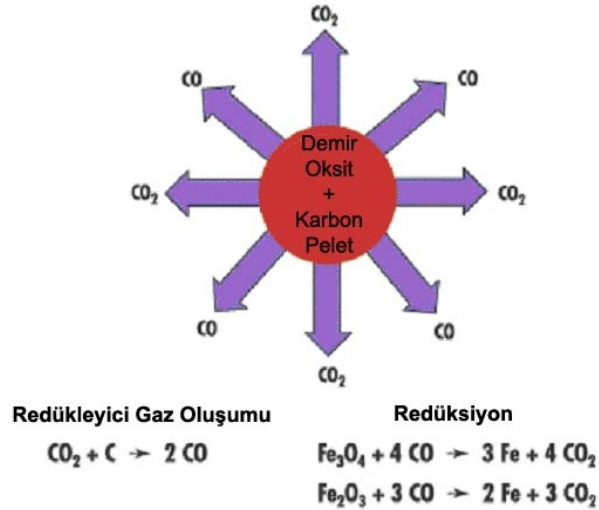
Proseste kullanılacak hammaddeler üç kategoride toplanabilir. Bunlar; demir oksitler (birincil kaynaklar ya da demir içeren malzemeler), redükleyiciler (karbon kaynağı) ve bağlayıcılarıdır. Hammaddelerin hazırlanmasında demir cevheri konsantresi, toz redükleyici (kömür, kok ya da odun kömürü) ve bağlayıcı birlikte karıştırılır ve peletlenir. Daha sonra peletler nemlerinin alınması için yaklaşık 120°C'de kurutulurlar ve bir-iki pelet derinliğinde bir tabaka halinde döner hazneli fırına (RHF) beslenirler (Şekil 5.2).

RHF döndükçe, pelletler RHF bölgesindeki radyasyonla 1250-1300°C'ye ısıtılırlar (gaz, petrol ya da kömür yakan yakıcılar kullanılarak) ve demir cevheri metalik demire redüklenir.

Redüksiyon, birincil olarak sabit elementel karbonun (redükleyicideki karbon), CO'e dönüşmesi ve manyetit ( $Fe_3O_4$ ) veya hematiti ( $Fe_2O_3$ ) katı halde metalik demire ve wüstite redüklemesi şeklinde yapılır, bu sırada CO ve  $CO_2$  gazları çıkar. Fastmet prosesinde redükleyici gaz üretimi ve redüksiyon peletlerin içinde oluşur (Şekil 5.3). Karbonun bir kısmı demir karbür ( $Fe_3C$ ) halinde metalik demirle katı çözeltili oluşturur. Çelik tesisi atıklarının taşıdığı çinko oksit, kurşun oksit ve diğer uçucu metalik oksitler de metalik hale redüklenir ve buharlaşır. Bu metalik buharlar fırından çıkarken atık gazların içinde yeniden oksitlenir.



Şekil 5.2 Döner hazneli fırın içinde pelet seviyesi ve yakıcıların durumu (The Fastmet Process, 1997).



Şekil 5.3 Fe, O, C peleti içinde redüksiyonun oluşumu (The Fastmet Process, 1997).

Peletlerin fırın içinde kalma süresi 6-10 dk. kadardır. Bu süre işlem gören malzemeye, briketlerin boyutuna ve diğer faktörlere bağlı olarak değişir. Bu süre içinde demir oksitler

%85-95 oranında metalik demire dönüştürülür. Demir oksit ve karbonun çok iyi teması, yüksek redüksiyon sıcaklığı ve yüksek ısı transfer hızı redüksiyon hızının yüksek olmasını sonuç vermektedir.

Fastmet ürünü DRI, döner hazneli fırından yaklaşık 1000°C' de sürekli olarak boşaltılır. Ürün refrakter astarlı taşıyıcılarla sıcak şarj için yakındaki ergitme bölümüne ya da Fastmet HBI üretmek için briketlemeye taşınabilir (Griscom, 1997).

## 6. SOĞUKTA SERTLEŞEN KOMPOZİT PELETLERİN YARI ERGİTME ŞARTLARINDA İNDİRGENMESİ

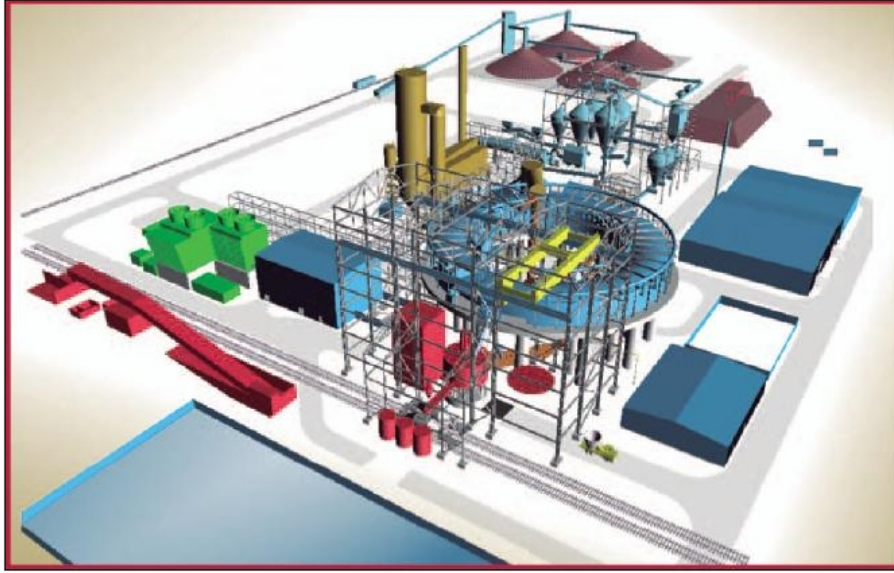
Günümüzde birçok ülkede demir-çelik üretiminde mevcut hammadde ve enerji kaynaklarının daha olumlu kullanılması ve üretimin daha ekonomik olması için alternatif yeni teknolojiler üzerinde Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir. Demir-çelik üretiminde hammadde olarak kullanılan demir hurdasının alternatifi olan ve doğrudan indirgeme ile elde edilen sünger demirin üretim yöntemleri, bu geliştirilen yöntemlerden bir kısmını oluşturmaktadır. Sünger demirin yarı mamül olarak demir-çelik sektörüne getirdiği bu farklı yaklaşım, hurdanın fiyat ve kalite yönünden bir kısım olumsuzluklarını ortadan kaldırmakta, ancak sünger demirin içerisinde bulunan gang mineralleri izabede curufu arttırdığından, sünger demirden daha ileri kalitede yüksek fırınsız pik üretim teknolojisi arayışı, yeni teknolojilerin doğmasına sebep olmuştur.

Bu arayışlar sonucunda demir cevherinden metalin ayırt edilmesinde, ürün kalitesini geliştirebilen ve mevcut demir cevherinin kullanılabilirliğini artırabilen, kömür kullanan yeni bir teknoloji geliştirilmiştir. Bu teknolojinin adı ITmk3 (Ironmaking Technology mark Three) dir

Bu teknoloji; FASTMET'in geliştirilmesi esnasında işlem sıcaklığının artışıyla metalin gang minerallerinden hızlı bir şekilde ayrıldığına gözlemlenmesi ile ortaya çıkmıştır. Fastmet prosesinde oluşan reaksiyonları temel alarak geliştirilen proses ITmk3 prosesidir (Tanaka vd., 2004).

Demir cevheri ve kömürden doğrudan metalik demir taneleri üretiminde yeni bir teknoloji olan ITmk3 yöntemi, Midrex tarafından geliştirilen bir proses olup, döner hazneli bir fırın (RHF) üzerine bina edilmiştir. Şekil 6.1'de endüstrileşmek ve mühendislik verileri elde etmek için Kakogawa'da kurulan Kobe Steel, Ltd. adındaki 3 boyutlu modeli bulunmaktadır. Tesis, dış çapı 4 metre olan bir döner fırın şeklindedir. Fırın 3 ısıtma ve bir soğutma bölgesinden oluşur ve redüksiyon, karbürüzyon, demir eritme, cüruf ayırma ve ürün soğutmayı tek birimde uygulayabilir.

Döner Hazneli Fırında kompozit peletin indirgenmesi işlemi tamamen yeni ve araştırma geliştirmeye açık bir konu olup, hem hammadde hem de proses yönünden bakir bir konumdadır. döner hazneli fırın teknolojisi Dünya'da henüz pilot ölçekte olup, fırın dizaynıyla ilgili çeşitli patent çalışmaları mevcuttur. Fırın dizayn ve performans açısından çalışma şartlarına ve kullanılan hammaddelere göre geliştirme ve yenileştirmeye açıktır.



Şekil 6.1 Kakogawa'daki pilot tesisin 3 boyutlu görünümü (Kobayashi vd., 2001)

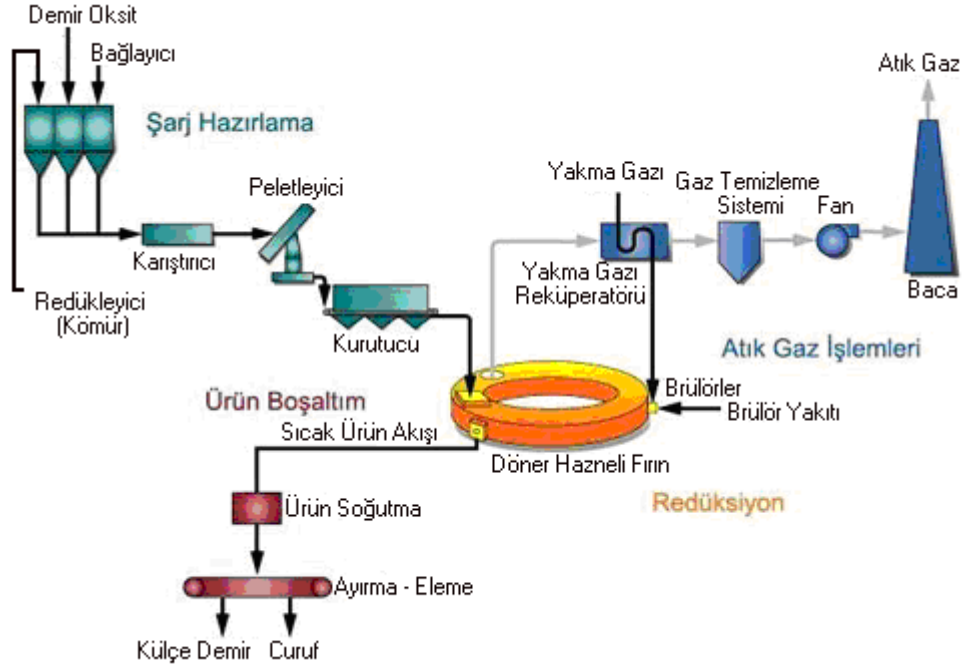
Fırında demir cevheri, kömür ve bağlayıcılardan oluşan kuru karbon kompozit ham peletler sıcak metalik demir taneleri (iron nugget) üretmek için redüklenirler. Fırının ana girdisi olan kompozit peletler klasik peletlerden farklı olarak pişirilmeden kullanılan peletlerdir. Farklı bağlayıcı türlerinin kullanılabildiği bu tür peletler oldukça yeni bir hammadde olup, hammaddeler açısından bakıldığında, kullanılacak demir cevheri, curuf yapıcı, kömür ve bağlayıcı türleri ile bunların oranları uygun bir kompozit pelet üretebilmek için tamamen araştırma sonucunda tespit edilmesi gereken konulardır.

Elde edilen metalik demir taneleri fiziksel ve kimyasal açıdan yüksek fırından elde edilen pik demirle benzerlik göstermektedir. Proses yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınçta çalışır. En büyük özelliği metal ile cürufun ayırma işleminin çok hızlı ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmesidir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar ile redüksiyon sıcaklığındaki çok az bir artışla peletler ergitilebileceği ve 10 dakika gibi kısa bir sürede curuftan ayrı demir tanelerinin üretilebileceği görülmektedir (Meissner, 2003).

Curuftan ayrılmış demir taneleri ergitme işlemi için daha az enerji ihtiyacı gerektirdiği için elektrik ark ocaklarında sıcak biriketli peletlere (HBI) göre daha iyi bir besleme ürünüdür. Gang ve uçucu külden kaynaklanan karbon ve curufun, ergitme davranışında önemli bir rolü olduğu bilinmektedir (Ohno, 2003).

Şekil 6.2'de ITmk3 prosesinin akış şeması verilmiştir.



Şekil 6.2 ITmk3 prosesi akım şeması (Midrex Technologies, 2007b)

ITmk3 Fe-C denge diyagramında yeni bir alana cesaretle giren tek demir üretim proses teknolojisidir. Bu alanda karbon kompozit peletler redüklenir ve 1350°C'lik nispeten düşük bir sıcaklıkta ergitilir ve sıcak metal curuftan kolaylıkla ayrılabilir. ITmk3 reaksiyonu diğer geleneksel demir üretim proseslerinden farklı olarak katı-sıvı geçiş fazında bulunur. Ergime redüksiyondan sonra olduğu için refrakterde FeO hasarı oluşmaz (Negami, 2001).

ITmk3 proses reaksiyonları geleneksel demir üretim prosesinden farklı olarak Fe-C'nun katı/sıvı ikili faz bölgesinde oluşur. Redüksiyondan sonra ergime oluşur ve FeO %2'den daha azdır. Bu yüzden refrakterlere FeO'in zarar vermesi söz konusu olmaz.

Bu prosesde 1350-1400°C sıcaklık aralığında yarı ergitme şartlarında 10 dakika gibi kısa bir sürede indirgeme ve ergitme işlemini tek kademedeki gerçekleştirip, pik ve curuf elde etmek mümkün olmaktadır.

Bu prosesde esas amaç, ince cevher ve kömürden direkt olarak tek basamaklı bir prosesle ergimiş demir elde etmektir. ITmk3 ürün olarak, granüle pik demire benzeyen katı demir taneleri üretir. Redüksiyon aşamasında hematitin kullanıldığı pelet içerisinde iki reaksiyon oluşur. Bu reaksiyonlar şunlardır;



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

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

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

### 6.1 ITmk3 Prosesinin Özellikleri

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

Döner hazneli fırın teknolojisiyle pik demir üretimi yüksek fırına alternatif bir proses olup, farklı niteliklerde demirli hammadde ve kömür kullanabilme özelliğine sahiptir. Proseste kullanılacak demirli hammadde konusunda proses oldukça esnekler.

ITmk3 prosesinde kullanılan cevher tipinde herhangi bir sınırlama yoktur; ince ham cevherler (manyetit ve hematit) veya demirli atıklar (demirli baca tozları, skal ve çamurlar) peletlenerek kullanılabilirler (Ersundu, 2007).

Pilot tesis denemelerinde bir çok demir oksit kullanılmıştır. Proses, metal ile cürufu tek bir basamakta ayırdığından demir cevherini belirgin bir şekilde konsantre eder. Bu da zenginleştirme tesislerinden kalan ince oksitler gibi düşük dereceli demir oksitlerin bile değerlendirilmesini sağlar, ancak demir oksit kalitesi düştükçe bir ton demir tanesi için kullanılan enerji miktarı artmaktadır. Oksidin içerisinde bulunan tüm demir, metalik Fe'ye dönüştürülür. ITmk3 prosesi, karbon kaynağı açısından da esneklik göstermektedir yani kömür, petrol kömürü ve diğer karbonlu maddeleri kullanabilir (Negami, 2001). İstenen özellikler ise düşük kül ve kükürt içeriğidir. Proseste kömür, kok ve petrol koku (% 10 kül, en az % 50 sabit karbon içeren) kullanılabilir. Ayrıca yüksek fırın tozu ve katı, sıvı ya da gaz redükleyicilerin diğer formları rahatlıkla kullanılabilir. Peletlerin şaft fırınlarındaki kadar

mukavemetli olması gerekmez (Midrex Technologies, 2007b).

## 6.2 ITmk3 Posesinin Avantajları

Günümüzde pik demir üretiminde hakim proses olan yüksek fırın teknolojisinin taşıdığı birçok olumsuzluklar, döner hazneli fırın teknolojisiyle ortadan kaldırılmaktadır. Entegre tesislerin ihtiyaç duyduğu kok fabrikası, sinter fabrikası, hava ısıtma sobaları gibi yan tesislere döner hazneli fırın teknolojisinde ihtiyaç olmayacağı için daha düşük kurulum ve işletim maliyeti ortaya çıkacaktır. Ayrıca bu proseste kok kullanma zorunluluğu yoktur. Daha düşük kaliteli kömürlerle çalışmak mümkün olabilecektir. Döner hazneli fırınlarda kullanılacak olan brülörlerde katı yakıt kullanabilme imkanı da vardır (Çizmecioğlu vd., 2005).

Kullanılacak kompozit pelet pişirilerek üretilen klasik pelete göre yeni bir hammadde olup, farklı kalitelere ve özelliklerde üretimi ve kullanımı mümkündür. Üretilen ürün ise pik demirdir. Ayrıca alınacak birtakım önlemlerle ürünün daha düşük oranda alkali ve kükürt içermesi sağlanabilmektedir. Yüksek fırınlarda ortaya çıkan alkali problemi bu proseste engellenebilmektedir. Ülkemizde demir cevherinde bulunan yüksek alkali miktarı sebebi ile yüksek fırında problemler meydana getirdiğinden dolayı yerli hammadde kaynaklarımız yeterince değerlendirilememektedir. Bu yöntemde alkali herhangi bir problem oluşturmadığından dolayı yerli hammadde kaynaklarımızın daha yüksek oranda değerlendirilmesi bakımından da ITmk 3 rosesi büyük önem taşımaktadır (Çizmecioğlu vd., 2005).

ITmk3 prosesi gang içeriği belli bir seviyede olan ve alkali içeriği yüksek olduğundan normalde yüksek fırında değerlendirilmesi ürün kalitesi ve ekonomik açıdan mümkün olmayan oksitli cevherlerin de bu yöntemle değerlendirilerek milli kaynaklarımızın verimli olarak değerlendirilmesine katkı sağlayacaktır.

Proses sonucu elde edilecek ürün pik ve çelik döküm ayrıca BOF ve EAO'da da çelik üretiminde sürekli kullanılan ana tüketim hammaddesi olduğundan ticari getirisi açısından da büyük önem taşımaktadır.

Daha kısa süre ve nispeten düşük sıcaklık sayesinde daha yüksek kapasite elde etmek mümkün olabilecektir. ITmk3 prosesi ile elde edilen ürünün, geleneksel olarak kullanılan demir cevheri, pik ve hurda ile karşılaştırıldığında, gang içermediği düşünülecek olursa elde edilen nihai ürünün hem daha kaliteli ve saflığı yüksek, hem de diğer ürünlerin üretimine göre daha az bir curuf ile üretileceğinden dolayı üretim verimliliği de daha yüksek olacaktır.

Ayrıca çok yüksek ilk yatırım maliyeti ile kurulan entegre tesis yerine daha basit ve daha az ilk yatırım, işçilik ve işletme maliyeti ile kurulabilecek bir tesis ile daha verimli bir üretim gerçekleştirilebilecektir.

ITmk3 prosesinin konvansiyonel demir üretim teknolojilerine göre başlıca avantajları (Mazurak, 2003; Steffen ve Lungen, 2004; Anameric ve Kawatra, 2004; Anameric vd., 2005; Birol, 2007);

- Demir oksitin indirgenmesi esnasında enerji kaybı minimum seviyeye düşer,
- Redüksiyon ve cüruf ayırımı bir kademede oluşur,
- Düşük sıcaklıklarda bile ergimiş metal ve cüruf fazları oluştuğu için demir tanesi ve gang ayırımı gerçekleştirilebilmektedir,
- Çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olmaz,
- Daha az redükleme süresine ihtiyaç duyulur,
- Proses yapısı karmaşık değildir,
- Düşük yatırım ve düşük üretim maliyeti gerektirir,
- Sinter ve kok tesislerine bu prosesde gerek duyulmadığı için düşük işletme maliyeti gerektirir,
- Çevreci bir prosestir,
- Refraktere FeO saldırısı yoktur,
- Cüruf metalden temiz bir şekilde ayrılır, bu sebep ile ürün gang içermez,
- İnce cevher ve düşük kaliteli cevherler kullanılabilir,
- Geniş bir aralıkta katı redükleyici kullanılabilir,
- Ürünün nakliyesi ve depolanmasında düşük maliyetler söz konusudur,
- Mevcut çelik tesislerine kolayca entegre edilebilir.

### **6.3 Itmk3 Prosesinin İç ve Dış Pazarlar Açısından Faydaları**

Çelik üretiminin başlıca girdi kalemleri olan hurda ve demir cevheri üretiminin ülkemizde yetersiz olması, söz konusu bağımlılığın süreceğini göstermektedir. Ancak bu bağımlılığın,

yurt içinden hurdanın yerine ikame edilebilecek yeni girdilerin üretilmesi ve demir cevheri zenginleştirme çalışmalarına ağırlık verilmesi ile bir ölçüde de olsa azaltılması mümkündür.

İç pazarda demir cevheri tüketimi sadece yerli cevherlerden karşılanmamakta olup ihtiyacın % 48'i yurt içi kaynaklardan, % 52'si ithal yoluyla karşılanmaktadır. Esasen işletilebilir demir cevheri rezervleri bakımından zengin olmayan ülkemizde yurt içi demir madenciliğine etüt ve arama bazında yatırım yapılmadığı için bu tesislerin hammadde ihtiyaçları yerli kaynaklardan kalite, miktar ve fiyat olarak karşılanamayacak duruma getirilmiştir (Çizmecioğlu vd., 2005).

EAF ile çelik üreten işletmelerde ise yıllık olarak yaklaşık 16 milyon tondan fazla hurda tüketilmekte olup bu ihtiyacın tamamına yakın bir kısmı ithal edilen hurda ile karşılanmaktadır.

Gerek hurda ve gerekse cevhere göre daha ucuz, temiz, bileşimi belli ve gang içermeyen ITmk3 ürününün ise iç pazarın ithal yoluyla karşılanan cevher ve hurda ihtiyacını karşılayabileceği düşünülmektedir. Dış pazardaki durum ise üretim girdilerinin en önemlisi olan ucuz ve kaliteli bir ürün olan direk ham demir, geleneksel cevher ve hurdanın alternatifi olacak ve dış pazarlar için daha kaliteli ve daha ucuza çelik üretmeye imkan verdiği için rekabet şansımız artacaktır. İthalat büyük oranda azalıp ihracat yapılacağından genelde ülkemiz ve yerli üreticiler daha karlı olacaklardır (Çizmecioğlu vd., 2005)

#### **6.4 ITmk3 Prosesi İle Elde Edilen Ürünün Özellikleri**

ITmk3 Yöntemiyle Demir Taneciklerinin elde edilebilmesi amacı ile yapılan işlemler sonucunda bütün demir oksit redüklenir ve demir tanesinde FeO hiç kalmaz. Karbon içeriği en fazla %3.5 olacak şekilde karbonun girişiyle kontrol edilebilir. Üründeki Si, Mn ve P içerikleri hammadde seçimine bağlıdır. Üründeki kükürt seviyesi, beslenen redükleyicinin kükürt içeriğine de bağlıdır. Bununla birlikte proses tane içinde kalan kükürt seviyesini de kabul edilebilir (<0.03%) bir seviyeye indirebilmektedir.

ITmk3 yönteminde elde edilen demir taneciklerinin bileşimi Çizelge 6.1'de verilmektedir.

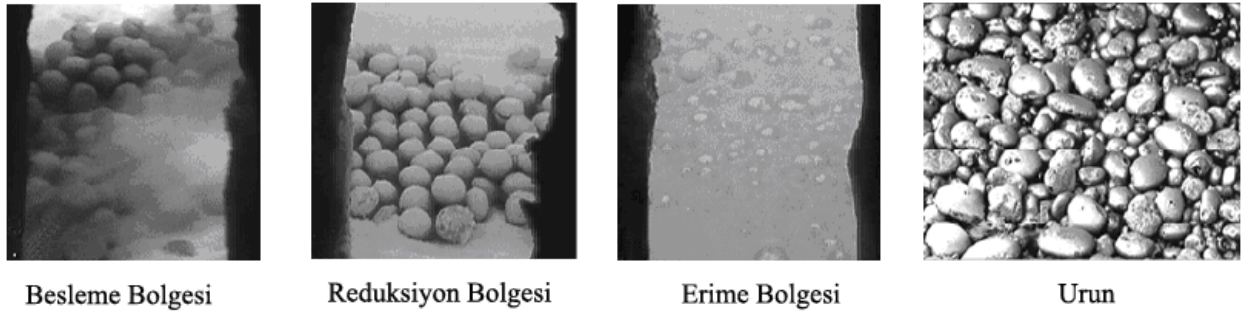
Çizelge 6.1 ITmk3 yöntemiyle elde edilen demir taneciklerinin bileşimi (Midrex Technologies, 2007b)

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

ITmk3 Prosesi hem düşük tenörlü cevherleri, hem konsantreleri, hem de demirli atıkları değerlendirerek sünger demirden daha kullanışlı bir ürün olan demir taneleri haline dönüştürebilmektedir

Son ürün tanesi tekrar oksitlenmez ve ince parçalar oluşturmazlar. Ek olarak, taşınabilmeleri DRI ve HBI ürünlerinden çok daha kolaydır (Negami, 2001).

Ürünlerin fırın içindeki görünüşleri Şekil 6.3’de gösterilmiştir. Besleme bölgesindeki is’ten dolayı redüksiyon bölgesinde daha net bir görüntü vardır. Bu bölgede sıcaklık redüksiyonun sürmesi ve erimenin başlamaması için kontrol altında tutulmaktadır. Erime bölgesinde peletler hızlıca erir ve demir cüruftan ayrılır. Metalik demir tanelerinin hacmi orijinal hacminin sekizde birine kadar düşer ve çapta orijinal çapın yarısı boyutuna gelir. En sonunda ürün soğutma bölgesinde soğutulur ve metalik demir taneleri ve tanecikli cüruf olarak boşaltılır.



Şekil 6.3 Negami tarafından yapılan çalışmada ITmk3 prosesinde işlem esnasında fırının içinin ve ürünlerin görüntüsü (Negami, 2001)

## 6.5 ITmk3 Prosesinin, Farklı Üretim Yöntemleri İle Kıyaslanması

Döner hazneli fırın teknolojisiyle pik demir üretiminde hem üretim yöntemi hem de ürün açısından yenilikler söz konusudur. Bu yöntem yüksek fırına alternatif bir ham demir üretim

yöntemi olup, yüksek fırının taşıdığı dezavantajları ortadan kaldıran ve tamamen yeni bir uygulamayla üretimi gerçekleştiren bir prosestir.

Döner hazneli fırın prosesi sonrası elde edilecek ürün demir tanesidir. Geleneksel yöntemle yüksek fırında üretilen pik demirle benzer özellikler taşımaktadır. Yüksek fırınlarda gerçekleştirilen pik demir üretimi yüksek yatırım ve işletme maliyeti gerektirmektedir. Yüksek fırındaki üretim kok fabrikası, sinter fabrikası, hava ısıtma sobaları gibi yan tesislere ihtiyaç duymaktadır. Yüksek fırındaki üretim sırasında demir cevherinin pik haline dönüşümü 8-10 saat gibi uzun bir sürede gerçekleşmektedir. Ayrıca yüksek fırında redükleyici ve yakıt olarak kok gibi yüksek kaliteli ve pahalı bir kömüre ihtiyaç vardır. Entegre tesisten çıkan gazlar, çok fazla miktarda olup önemli ölçüde çevre kirliliğine sebep olmaktadır.

Döner hazneli fırında kompozit peletlerin redüksiyonuyla üretilen pik demir, hem BOF'da, hem EAF'da, hem de dökümhanelerde hammadde olarak rahatlıkla kullanılabilir. Tesis, hammadde hazırlama, peletleme, redüksiyon fırını, ürün boşaltma ve gaz temizleme sistemlerinden oluşmakta bu sebep ile entegre tesise göre daha düşük yatırım (yaklaşık yarısı) ve işletme maliyeti gerektirmektedir. Bu sayede enerji ve işçilik açısından da tasarruf sağlanmaktadır

Fırındaki redüksiyon işlemi yaklaşık 10 dakika sürmekte, sıcaklık ise yaklaşık 1350-1400°C olmaktadır. İşlem süresinin kısalığı ve nispeten düşük sıcaklık daha az enerji harcanmasına ve daha kısa sürede üretimin tamamlanmasına sebep olmaktadır. Bu da kapasite artışı demektir. Bu proseste pik demir üretimi için harcanacak enerji, yüksek fırında harcanacak enerjiden % 30-35 daha azdır. Döner hazneli fırın teknolojisi çevreye duyarlı bir prosestir. Kok ve sinter fabrikası gibi tesisleri içermediğinden NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> emisyonları çok daha azdır. CO<sub>2</sub> emisyonu ise yüksek fırına göre % 21 daha düşüktür.

Bu prosesle üretilen pik demir tanesi EAF'da kullanılan hurdaya göre Cu, Pb, Sn, and Cr gibi kirletici iz elementlerini içermemektedir (Biol, 2007).

## 6.6 Itmk3 Prosesinin Diğer Proseslerden Üstünlük ve Zayıflıkları

Döner Hazne Prosesine alternatif olarak kullanılacak ve halen geliştirilme safhasında olan bazı yöntemler şunlardır:

**Corex:** Bu proseste, bir Corex redüksiyon şaft fırınına parça veya pelet halinde demir oksit ve redükleyici olarak da koklaşmamış kömür beslenir. Ürün, EAF veya BOF'a beslenebilecek sıcak metaldir. Ayrıca pik demir olarak dökülebilir veya satılabilir.

**Technored:** Bu proseste, bir düşük basınçlı hareketli yataklı düşey redüksiyon fırınına demir cevheri, kok ve çimento katkılı pelet beslenir. Fırına 1550 °C’de sıcak hava üflenir. Elde edilen ürün sıvı pik demirdir. Toplam redüksiyon süresi 30–40 dakika arasındadır. Metalizasyon derecesi %99’a kadar çıkabilir.

**Hismelt:** Bu proseste, düşey ergitmeli redüksiyon fırını kullanılmaktadır. Demir cevheri ön ısıtılarak fırına beslenir ayrıca kömür ve curuf yapıcı, iki su soğutmalı katı enjeksiyon üflelerinden fırına enjekte edilir. Ayrıca ürün olarak sıcak pik demir alınır.

Bu prosesler, döner hazneli fırın prosesi ile karşılaştırıldığında;

Tüm bu proseslerin ürünü sıvı pik demir iken döner hazneli fırının ürünü soğuk pik demir tanesidir.

Kurulum maliyeti açısından maliyet sıralaması düşükten yükseğe; Technored, Hismelt, Döner Hazne Prosesi ve Corex olarak sıralanmasına rağmen, işletme maliyetleri sıralaması düşükten yükseğe; Döner Hazne Prosesi, Hismelt, Corex ve Technored’tir (Sarıdede, 1998).

## 6.7 Kompozit Pelet Kullanarak Demir Tanesi Üretimi İle İlgili Çalışma Örnekleri

- Kobayashi ve arkadaşlarının (2001) yaptıkları çalışmada laboratuvar tipi ve kutu fırın testlerinde hammadde olarak çeşitli pelet keki ve redükleyici olarak da çeşitli kömür türlerinden oluşturdukları kompozit peletleri kullanmışlardır. 1150°C’den 1500°C’ye kadar değişik sıcaklıklar ve 3 ile 12 dakikaya kadar da redüksiyon süresi kullanmışlardır.

Yapmış oldukları kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında, azot akışı hızlı laboratuvar fırını kullanılmış ve sıcaklık ve süreye bağlı olarak ürün özellikleri incelenmiştir. Kullanılan hammaddelerin analizleri Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kullandıkları hammadde analizleri (Kobayashi vd., 2001)

Cevher	Toplam Fe (%)	FeO (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	
A	69,72	38,50	0,21	2,15	0,17	0,27	
B	69,51	30,22	0,41	1,42	0,46	0,36	
Kömür	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
A	1,26	4,53	17,12	83,53	4,22	1,08	0,84
B	0,70	9,66	17,61	82,20	4,24	0,78	0,23

Bu çalışmaya ait olan 1. deneyde A cevheri ve A kömürüyle cevher, kömür, bağlayıcı oranları; ağırlıkça %80,3; 18,5; 1,2 karıştırarak 1250-1300 ve 1350°C’de 12 dakika redüksiyona tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre 1250°C’de sünger demir ile aynı bileşime sahip bir ürün elde ederken; 1300°C’de pelet yüzeyinde metalik ve ergimiş demir fazı ve iç kısımlarda yoğun faz oluştuğunu; 1350°C’de ise 6 dakikanın sonunda ergiyik metal ve cüruf ayrımı olduğunu göstermişlerdir. Şekil 6.4’de Sabit süre ve sıcaklık değişkeniyle redüklenen peletlerin kesit görüntüleri, Çizelge 6.3’de ise kompozit pelet redüksiyon çalışmaları kapsamında yapılan 1. deney sonuçlarının toplu gösterimi görülmektedir

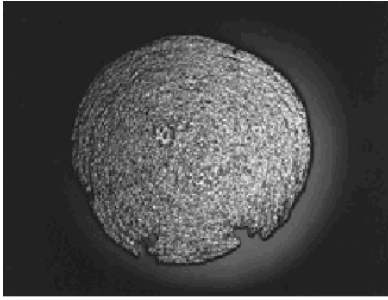
Bu çalışmaya ait olan 2. deneyde elde ettikleri sonuçlara göre 3 dakikada sünger demir ile aynı bileşime sahip bir ürün elde ederken; 5 dakika sonunda tam ergime öncesindeki yuvarlak şeklini koruyan numune ve yüzeyde yoğun metalik kabuk, iç kısımda metalden ayrılmış ergimiş cüruf ve büyükçe bir boşluk alan ile karşılaşmışlardır. 1350°C’de ise 6 dakikanın sonunda ise ergiyik metal ve cüruf ayrımı olduğunu göstermişlerdir. Şekil 6.5’de sabit sıcaklık ve süre değişkeniyle redüklenen peletlerin kesit görüntüleri, Çizelge 6.4’de ise kompozit pelet redüksiyon çalışmaları kapsamında yapılan 2. deney sonuçlarının toplu gösterimi görülmektedir.

Çizelge 6.3 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kompozit pelet redüksiyon çalışmaları (1. Deney) (Kobayashi vd., 2001)

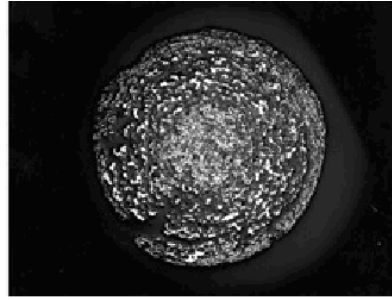
Sıcaklık ve süre	1250-1300-1350°C 12 dakika
Hammadde	Cevher A ve Kömür A
Cevher/Kömür/Bağlayıcı(% ağı.)	80,3/18,5/1,2
DRI ile aynı konfigürasyon (1250°C)	
Pelet yüzeyinde metalik ve ergimiş demir fazı ve iç kısımlarda yoğun faz (1300°C)	
6 dakikada ergiyik metal ve cüruf ayrımı(1350°C)	

Çizelge 6.4 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında kompozit pelet redüksiyon çalışmaları (2. Deney) (Kobayashi vd., 2001)

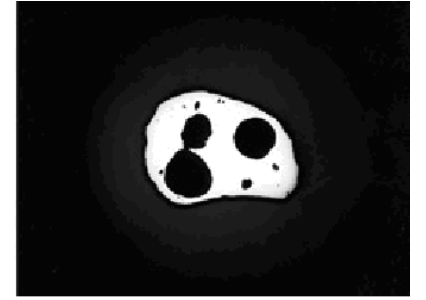
Sıcaklık/lar:	1500°C
Hammadde	Cevher B ve Kömür B
Cevher/Kömür/Bağlayıcı (% ağı.)	80,3/18,5/1,2
Proses Süresi/leri:	3-5-6-9 dak.
Kompozit peletlerin direkt redüksiyonu sonucu DRI kesit görünümü (3 Dakika)	
Numune tam ergime öncesindeki yuvarlak şeklini korumaktadır. Yüzeyde yoğun metalik kabuk, iç kısımda metalden ayrılmış ergimemiş cüruf ve büyükçe bir boşluk alan bulunmaktadır. (5 Dakika)	
Demir fazı ergimemiş ve cüruf ile demir fazının ayrılması tamamlanmıştır. (6 Dakika)	



1250 °C

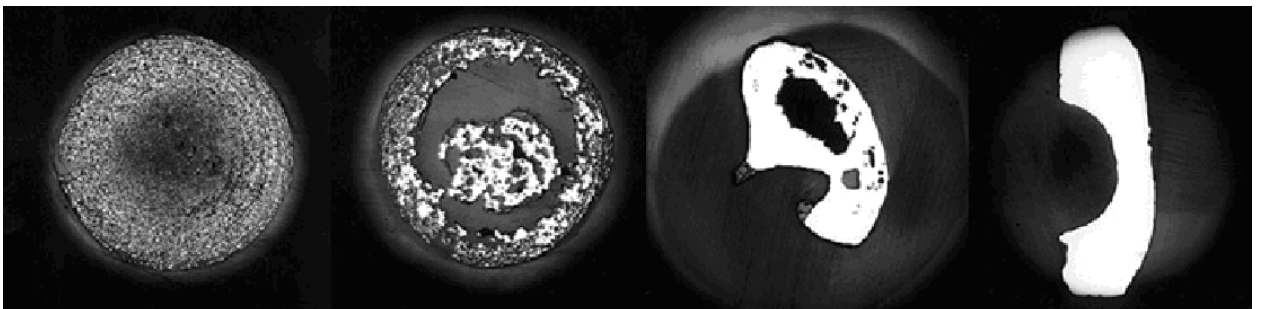


1300 °C



1350 °C

Şekil 6.4 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında sabit süre ve sıcaklık değişkeniyle redüklenen peletlerin kesit görüntüleri (1. Deney) (Kobayashi vd., 2001)



3 dk

5 dk

6 dk

9 dk

Şekil 6.5 Kobayashi ve arkadaşlarının kompozit pelet redüksiyon çalışmalarında sabit süre ve sıcaklık değişkeniyle redüklenen peletlerin kesit görüntüleri (2. Deney) (Kobayashi vd., 2001)

Eğer reaksiyon ısısı fırının ısıtılma hızıyla dengeli halde olursa pelet sıcaklığı sabit tutulabilir. Buradaki durumda Isı transfer hızı kimyasal reaksiyondan hızlıdır ve pelet sıcaklığı hızlı bir

şekilde artarak ergimiş gang ile reaksiyona girmemiş demir oksit içeriğiyle ergimenin başlamasına sebep olmaktadır.

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

Çalışmalar sonucu karbon kompozit demir cevher peletlerinin, 1350°C gibi kısmen düşük bir sıcaklıkta ve 6 dakikanın üzerindeki redüksiyon süresinde ergiyip cüruftan ayrılabilirdiği bulunmuştur.

Kobayashi ve arkadaşları, (2001) yaptıkları kutu fırın testlerinde ise karbon kompozit peletlerin toplu davranışları kutu fırın kullanılarak incelenmiştir. Fırın, “redüksiyon sonrası ergime” prensibini gösterecek şekilde düzenlenmiştir.

Ürün numuneleri +3 mm, -3+0,7 mm ve -0,7 mm olmak üzere elenmiştir. %90'dan fazla demir taneleri +3 mm boyutunda topaklanmış ve cüruf, camsı veya granüler partiküller olarak elde edilmiştir.

- Tanaka ve arkadaşlarının (2004) yaptıkları laboratuvar çalışmasında çeşitli hammaddelerden hazırlanan kompozit peletler 3, 6 ve 9 dakika redüksiyona tabi tutulmuştur. Bunun sonucunda 6 dakikada metalik faz ve cüruf kısmen ayrılmış, 9 dakikada ise tamamen ayrılmıştır.

Kompozit peletler 1450°C'de boyutlarına göre değerlendirilmiş ve 10, 17 ve 25 mm. çaplı peletlerin redüksiyonu incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucuna göre tane boyutunun redüksiyon derecesine etkisi olmadığı görülmüştür ancak, 10 mm. çaplı peletlerin cürufunda 17 ve 25 mm. çaplı peletlere göre yüksek FeO içeriğine rastlanmıştır. Bu da gösteriyor ki hızlı ısınma dolayısıyla gaz redüksiyonu yerine ergitme redüksiyonu yer almaktadır. Bu bakış açısıyla refrakteri FeO reaksiyonundan korumak için redüksiyon sonrası ergime işlemi geliştirilmiştir.

- Nagata ve arkadaşlarının (2001) yaptıkları laboratuvar çalışmasında redükleyici olarak kömür içeren manyetit cevheri peletleri kullanılarak pik demir üretim prosesi araştırılmıştır. Peletler argon atmosferi altında 1300 ve 1500°C sıcaklıklarına hızlı bir şekilde ısıtılmış ve bu sırada peletlerin sıcaklıkları ve kısmi oksijen basınçları kaydedilmiştir.

Sonuç olarak 1325°C'nin üzerinde 16 dakikada ağırlıkça % 1,1 ile 3,6 arasında karbon içeren ergiyik demir elde edilmiştir. Tüm proses dört basamaktan oluşmaktadır; Isıtma, demir cevherinin redüksiyonu, karbürizasyon ve pik demirin ergimesi.

- Roodsari ve Conochie (2005) ise bugüne kadar yapılan çalışmalardan farklı olarak demir tanesi üretiminde karbonun etkisi yerine cüruf bileşiminin etkisini incelemiştir. Yaptıkları çalışmada kömür/pelet keki oranını 27/100 olarak sabit tutmuş ve peletlerin baziklik oranını ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) 0,13, 0,54 ve 1,42 olarak ayarlamıştır.  $1310^\circ\text{C}$ 'de 10 dakikalık redüksiyon süresinde cürufun baziklik oranını ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) değiştirerek redüksiyona ve cüruf-metal ayırımına olan etkisinin incelendiği bu çalışmada Çizelge 6.5, Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7'de analizleri verilen hammaddeler kullanılmıştır.

Çizelge 6.5 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında kullandıkları cevherin analizi (Roodsari ve Conochie, 2005)

$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	K.Kayıbı	Diğer
97,24	0,82	0,10	0,10	0,22	0,42	0,01	0,01	0,02	0,01	0,33	0,72

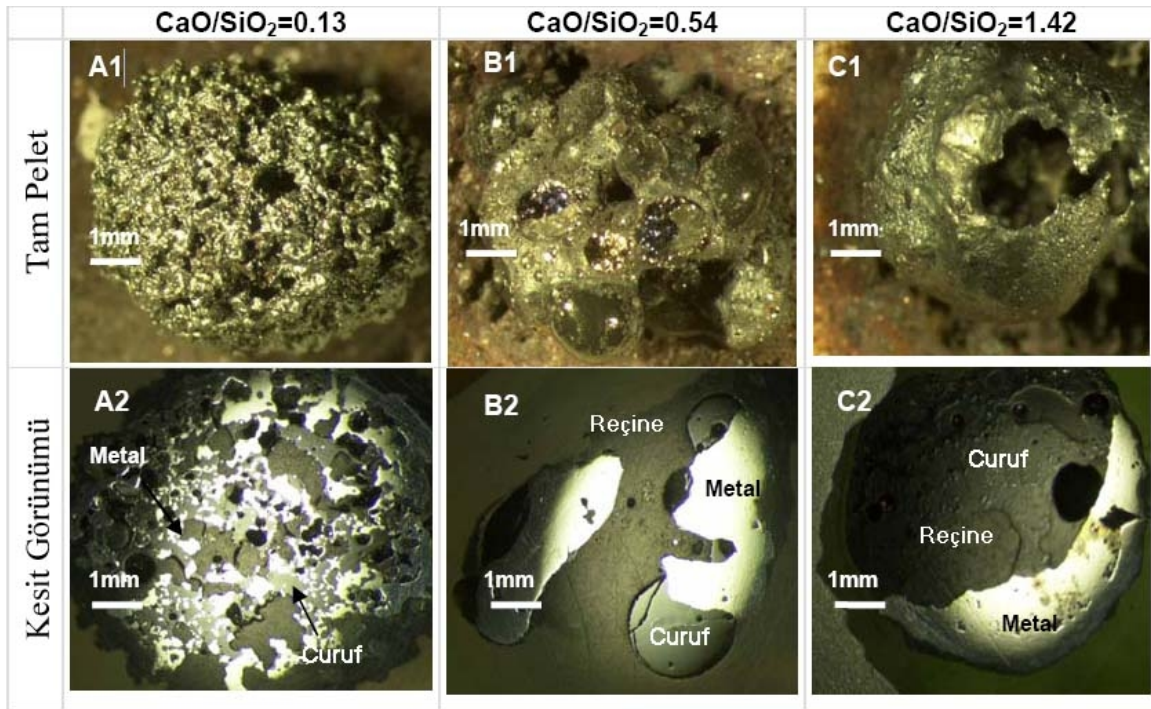
Çizelge 6.6 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında kullandıkları Kömür kompozisyonu (Kurutulmuş % ağı.) (Roodsari ve Conochie, 2005)

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

Çizelge 6.7 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında kullandıkları kömürdeki kül analizi (Roodsari ve Conochie, 2005)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	SrO
50,27	29,54	8,93	1,11	2,07	2,09	0,62	1,35	0,05	0,05	0,14	0,13

Bu çalışmada kömür/cevher oranı ağırlıkça 27/100 oranında tutulup peletlerin kül içeriğinin ağırlıkça %5, 10 ve 15'i kadar CaO eklenmiştir. Bu da cürufun baziklik oranının sırasıyla 0,13, 0,54 ve 1,42 olarak değiştirmektedir. Gerekli ön ısıtma süresi ve 1310°C'de 10 dakikalık redüksiyon süresi sonunda şekil 6.6'daki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.6 Roodsari ve Conochie'nin çalışmalarında ağırlıkça %15 gang ve kül içeren peletlerin 1310°C'de 10 dakikalık redüksiyonundan sonra CaO/SiO<sub>2</sub> oranına göre tam ve kesit görüntüleri. (Roodsari ve Conochie, 2005)

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

Bunların sonucunda yaptığı DTA/TGA ve EDX analizleri sonucunda en yüksek redüksiyon derecesini 1,42 baziklik oranı ve 10 dakikalık redüksiyon süresinde almıştır.

- Lu ve Huang (2003) çalışmasında, kömür içeren demir cevheri kompozit peletlerin çeşitli formlarda redüksiyonunun kimyasal kinetiğini ve ısı transferinin başkaları tarafından yapılmış

laboratuar çalışmalarını gözden geçirmiş ve bunların döner hazneli fırın kullanan ticari operasyonlarını tartışmıştır.

Bunun sonucunda ise hız sınırlayıcı basamağının ısı transferi olduğunu belirtmiş ve dış yüzeye radyasyonla, gözenekli sistemin içerisine de kondüksiyonla gerçekleştiğini göstermiştir. Ek olarak karbon kullanımının ise birincil görevinin redükleyici ikincil görevinin ise yakıt olduğunu belirtmiştir.

- Kikuchi ve arkadaşlarının (2003) çalışmasına göre, demir oksit ve kömür karışımından elde edilen peletlerin redüklenerek, yüksek Fe saflığı ile mükemmel taşıma ve depolama imkanına sahip demir tanesi eldesi yöntemini araştırmaktadır. Bu yöntemde metalik demir ve cürufun ayrılabilmesini sağlamak için en az %73 sabit karbona, en fazla %3,9 uçucu maddeye sahip redükleyici madde gerektiği ve bu maddenin de %45 oranından fazla eklenmemesi gerektiği belirtilmiştir.
- Hoffman ve arkadaşlarının (2004) çalışmasına göre, redüksiyon ve demir tanesi oluşumu sonrası fırının taban refrakterine zarar vermeden ürünün alınması için, döner hazneli fırının tabanında, refrakterin üzerinde silisyum oksit, magnezyum oksit, demir oksitler veya alüminyum oksidi içeren bir camsı tabaka oluşturulur. Bu sayede oluşan demir tanelerinin ve cürufun fırın refrakterine zarar vermesi kısmen engellenmiş olur. Aynı zamanda bu camsı tabakanın da üzerine ayrıca bir kömür tabakası oluşturularak refrakterde oluşması muhtemel zarar minimuma indirilmiş olur.
- Bonci ve Facco (2005) tarafından yapılan çalışmaya göre, demir-çelik sektöründe kullanılması için tasarladıkları döner hazneli fırın, halka şeklinde refrakterli bir tavan ve üzeri refrakterli bir döner tabandan oluşmaktadır. Bu döner hazne halkanın merkezi etrafında dönmekte ve altında daire şeklinde yerleştirilmiş ve yük dağılımını eşit dağıtmak için aynı uzaklık aralıkları bulunan eş merkezli iki tekerlek seti bulunmaktadır. Bu tekerlekler ya fırına ya da yere sabitleniş raylar üzerinde hareket etmektedir.
- Iguchi ve Endo (2004) yaptıkları iki ayrı çalışmada, 1150 ile 1380°C arasındaki redüksiyon davranışını incelemiş ve oluşan demirin karbon içeriğini ölçmüştür. Bu çalışmalarda çeşitli cevher ve kömürler kullanmış; yaş peletlerin dayanımını artırmak için de %1 oranında bentonit kullanmışlardır. Deneylerinde, ağırlıkça %66,74 Fe içerikli Samarco cevheri ile redükleyici olarak da ağırlıkça sırasıyla %99,5; %86,33 ve %91,04 sabit karbona sahip grafit; kok ve odun kömürü kullanmışlardır. Kokun uçucu maddesi %0,6 ve külü %11,9 iken; odun kömürünün uçucu maddesi %6,7 ve külü %11,9 oranındadır.

Bu çalışmada 18 mm. çapında hazırlanan peletler, 105°C'de bir günden uzun bir süre kurutulmuştur. Tek peletle yapılan çalışmalarda 1l/dakika hızında azot üflenerek 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1380°C sıcaklık ve sırasıyla 17, 15, 13, 11 ve 10 dakikalık sürelerde redüksiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin sonunda 1350°C ve üzerinde kompozit peletlerin, cüruf ve demir damlacıkları olarak ayrıldıklarını göstermişlerdir.

Karbürizasyon mekanizması, demir tanelerinin oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Redüklenen demirin karbürizasyon mekanizması, direk karbürizasyon olup (6.3) reaksiyonu ile gerçekleşmekte ve (6.4) reaksiyonu ile gerçekleşen gaz karbürizasyonu yalnızca ikincil bir rol oynamaktadır.



Deneyleerde kullanılan odun kömürü; redüklenmiş demiri, grafit veya kok kadar iyi karbürleyememektedir.

## 7. DEMİROKSİTLERİN REDÜKSİYONUNUN TERMODİNAMIĞI VE KİNETİĞİ

Demir, maden yataklarında yüksek konsantreli oksitler olarak bulunmaktadır. Demir üretiminde endüstriyel olarak en çok kullanılan mineraller hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve limonittir ( $\text{FeOOH}$ ). Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) ise çok az kullanılmaktadır. Diğer minerallerin ise demir üretimi için bir önemi bulunmamaktadır.

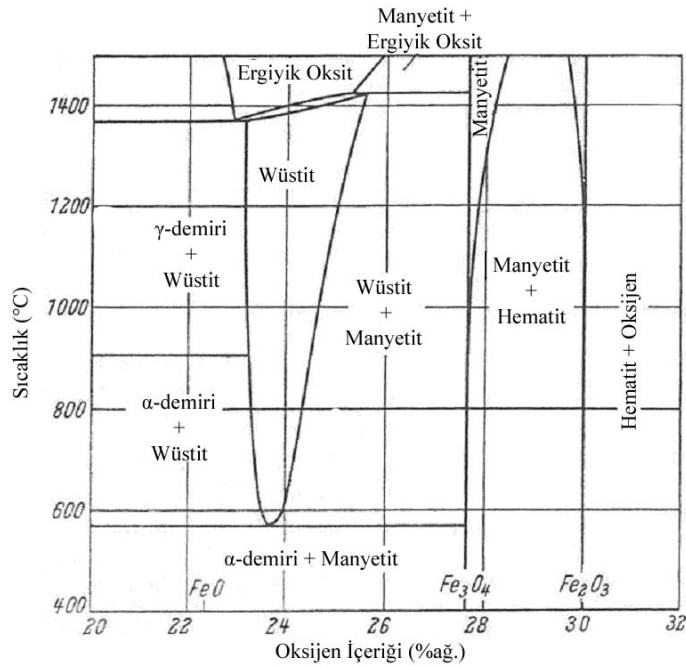
Bu demir oksit mineralleri, oksijene afinitesi daha yüksek olan (mesela C veya  $\text{H}_2$ ) bir madde tarafından  $900^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde redüksiyona tabi tutularak demir üretimi gerçekleştirilmektedir.(Habashi, 1997)

### 7.1 Demiroksitlerin Redüksiyon Termodinamiği

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

#### 7.1.1 Demir-Oksijen Sistemi

Demir-oksijen sisteminde 400 ile  $1400^\circ\text{C}$  arasında oluşan termodinamiksel olarak kararlı katı fazlar Şekil 7.1'de verilmektedir.



Şekil 7.1 Demir-oksijen sistemi (Bogdandy ve Engel, 1971)

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

Demir, oksijen ile üç kararlı katı bileşik oluşturmaktadır. Bunlar,  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  (Genellikle  $\text{FeO}$  olarak kabul edilen wüstit),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (manyetit) ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit)'tür. Çizelge 7.1'de  $\text{FeO}$ , Çizelge 7.2'de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve Çizelge 7.3'te  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün özellikleri verilmektedir.

Çizelge 7.1  $\text{FeO}$ 'nun temel özellikleri (Saxena, 1993)

<b>Demir (II) Oksit (Wüstit)</b>					
	H	S	Ergime Noktası (°K)	Kaynama Noktası (°K)	Mol Ağırlığı (g/mol)
	<b>kJ/mol</b>	<b>J/(mol*K)</b>	1650	3687	71.846
<b>katı</b>	-267.27	57.59			
<b>sıvı</b>	24.058	14.581			

Çizelge 7.2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün temel özellikleri (Barin, 1993)

<b>Demir (II,III) Oksit (Manyetit)</b>				
	H	S	Ergime Noktası (°K)	Mol Ağırlığı (g/mol)
	<b>kJ/mol</b>	<b>J/(mol*K)</b>	1870	231.539
<b>katı</b>	-1118.38	146.147		
<b>sıvı</b>	138.072	73.835		

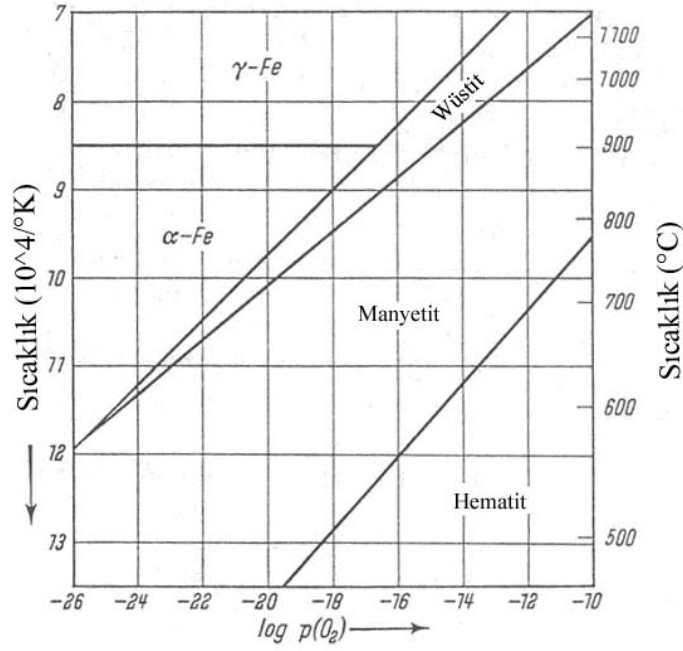
Çizelge 7.3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün temel özellikleri (Barin, 1993)

<b>Demir (III) oksit (Hematit)</b>				
	H	S	Ergime Noktası (°K)	Mol Ağırlığı (g/mol)
	<b>kJ/mol</b>	<b>J/(mol*K)</b>	1838	159,692
<b>katı</b>	-823	87.4		

Demir oksitlerin redüksiyonu ancak  $900^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde uygun hızlarda oluşabilmektedir. Bu sıcaklığın altında ise ancak orijinal parça veya partikül şekline sahip, koyu ve gözenekli bir yapı elde edilir ve redüksiyon genellikle tamamlanmamış durumdadır. (Habashi, 1997)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün  $\text{Fe}$ 'ye redüksiyonu esas olarak şu sırayı izler;



Şekil 7.2'de demir, wüstit, manyetit ve hematitin  $\text{O}_2$  kısmi basıncı ve sıcaklık değişimine göre termodinamik kararlılık bölgeleri görülmektedir.



Şekil 7.2 Demir, wüstit, manyetit ve hematitin termodinamik kararlılık bölgeleri (Bogdandy ve Engel, 1971)

Şekil 7.2'den de görüldüğü gibi oksitlerin kararlılığı ve bir üst okside geçişi oksijen kısmi basıncının artışı ile artmakta, sıcaklık ile azalmaktadır. Sıcaklık 570°C'nin altında iken FeO kararlı durumda olmadığı için FeO, bu sıcaklığın altında  $\alpha$ -Fe ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e parçalanmaktadır.

### 7.1.2 Demir-Oksijen-Karbon Sistemi

Kömür, indirgenme prosesinde CO gazı oluşturan bir redükleyici olarak kullanılmaktadır. Demir oksitlerin karbonla redüksiyonuna direkt redüksiyon, CO ile olan redüksiyonuna da indirekt redüksiyon adı verilir. İndirekt redüksiyon, demir üretimi için temel redüksiyon şeklidir, şu reaksiyon ve denge sabiti hesaplarıyla belirtilmektedir;



$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp \quad (7.3)$$

$$\ln Kp = \ln \frac{a^2_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{CO}}} = \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (7.4)$$



$$\ln K_p = \ln \frac{a_{FeO}^3 \cdot a_{CO_2}}{a_{Fe_3O_4} \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.6)$$

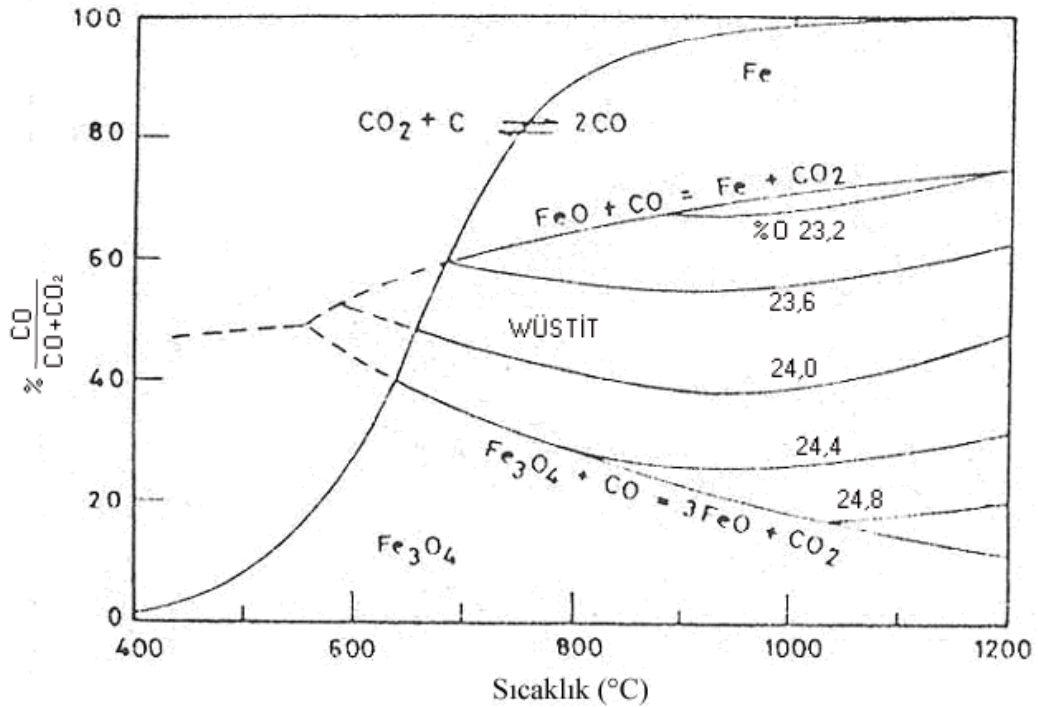


$$\ln K_p = \ln \frac{a_{Fe}^3 \cdot a_{CO_2}}{a_{FeO} \cdot a_{CO}} = \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.8)$$

Demir-oksijen-karbon sisteminde 600°C'nin üzerinde CO<sub>2</sub> kararlılığını yitirmekte ve bu sıcaklıktan sonra CO kararlı hale gelmektedir ve CO<sub>2</sub>, endotermik olarak C'la reaksiyona girerek CO oluşturmaktadır. Bu reaksiyona Boudouard reaksiyonu adı verilir ve şöyle açıklanabilir;



$$\ln K_p = \ln \frac{a_{CO}^2}{a_C \cdot a_{CO_2}} = \ln \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (7.10)$$



Şekil 7.3 Boudouard eğrisiyle birlikte Fe-O-C diyagramı ve CO-CO<sub>2</sub> dengesinin wüstitin oksitlenmesine olan etkisi (Ereğli Demir Çelik Fabrikaları, 1991a)

Şekil 7.3'te farklı sıcaklık ve CO-CO<sub>2</sub> karışımının etkisi altında demir ve demir oksit fazlarının denge bölgeleri görülmektedir. Burada CO kararlılık eğrisi altında sıcaklık ve gaz

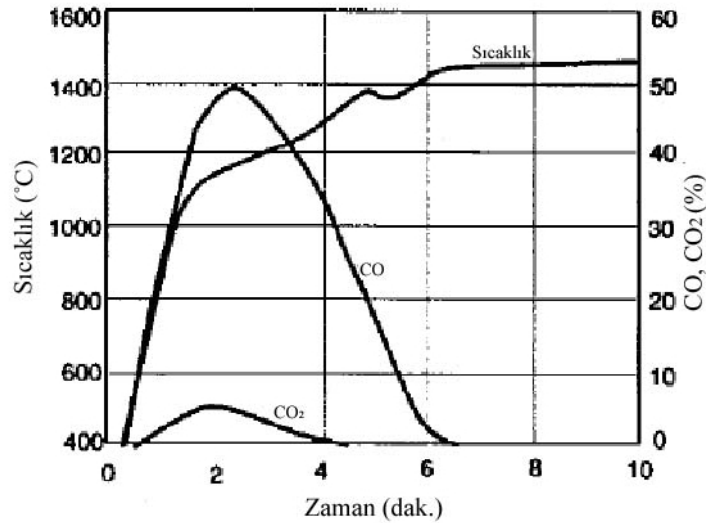
karışımı içerisindeki CO miktarı arttıkça demir oksitteki oksijen miktarı azalmakta ve metalik demire ulaşılmaktadır. Burada (7.2) numaralı reaksiyonun egzotermik olması ve denge sabiti hesabından CO miktarının çok düşük olması sebebi ile ihmal edilmektedir.

Karbonlu malzemelerle demir oksitlerin redüksiyonu sıvı ham demir veya sünger demir üreten tesislerin yanında, konu üzerinde deneysel çalışmalar yapan araştırmacıların da ilgilendiği önemli bir konudur. Yapılan çalışmalarda, redüksiyon olayı, termodinamik ve kinetik yönleri ile incelenmiş; belirli çalışma parametreleri göz önünde bulundurularak, bu parametrelerin demir oksitlerin redüksiyonunu ne yönde etkiledikleri araştırılmıştır (Wright vd., 1981; Şeşen, 1986a; Chinje ve Jeffes, 1989).

Temelde, demir oksitlerin metalik demire redüklenmesi demir-oksijen-karbon (veya hidrojen) termodinamik dengesinin redüklenme şartına doğru bozularak hammaddelerin içerdiği oksijenin indirgeyicilerle uzaklaştırılması ile gerçekleşmektedir. Bu şartlarda, demir oksitler, seri reaksiyonlar neticesinde metalik demire redüklenirler (Şeşen, 1986a).

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

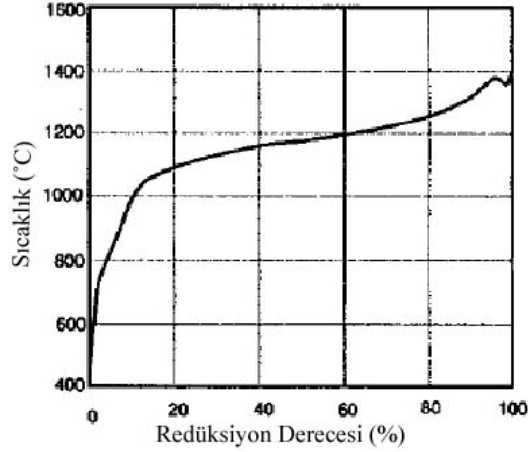
Kobayashi ve arkadaşları (2001), tarafından yapılan kompozit pelet redüksiyon çalışmalarına göre, zamana göre pelet sıcaklığı ve fırındaki CO,CO<sub>2</sub> değişimi Şekil 7.4'de görülmektedir.



Şekil 7.4 Kobayashi ve arkadaşlarının yaptıkları kompozit pelet redüksiyon çalışmalarına göre redüksiyon ve ergime mekanizması, gaz kompozisyonuna ve pelet sıcaklığına bağlı olarak 1450°C'lik sabit fırın sıcaklığında incelenmesi sonucunda zamana göre pelet sıcaklığı ve fırındaki CO,CO<sub>2</sub> değişimi (Kobayashi vd., 2001)

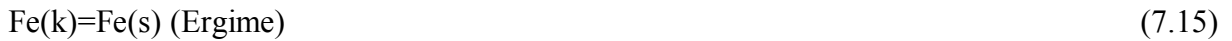
Şekil 7.4'de pelet sıcaklığının 1100°C'ye kadar hızlı bir şekilde arttığı ve sonra yavaşladığı görülmektedir. 1370°C'de ise sıcaklık bir düşüş göstermiş ve yine yükselmeye devam etmiştir. Bu nokta gaz evriminin bittiği ve redüksiyonun hemen hemen tamamlandığı noktadır ve sonrasında pelet ergimektedir.

Şekil 7.5'de Kobayashi ve arkadaşları (2001), redüksiyon derecesi ve pelet sıcaklığı değişimini göstermişlerdir.



Şekil 7.5 Kobayashi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada redüksiyon derecesi ve pelet sıcaklığı derecesinin değişimi (Kobayashi vd., 2001)

Redüksiyon derecesini fırın gazındaki CO ve CO<sub>2</sub> içeriklerindeki oksijen balansından hesaplanmışlardır. Sıcaklık hızlı bir şekilde 1100°C'ye çıkmış ve yüksek redüksiyon derecesine kadar düşük bir eğimle arttığı, %95'lik redüksiyon derecesinden sonra ise bazı endotermik reaksiyonların olduğunu ispatlayan bir düşüş olduğu belirtilmektedir. Reaksiyon olarak karbürizasyon ve ergime de hesaba katılabilir. Analizlerden şu reaksiyon basamaklarının oluştuğu anlaşılmaktadır:



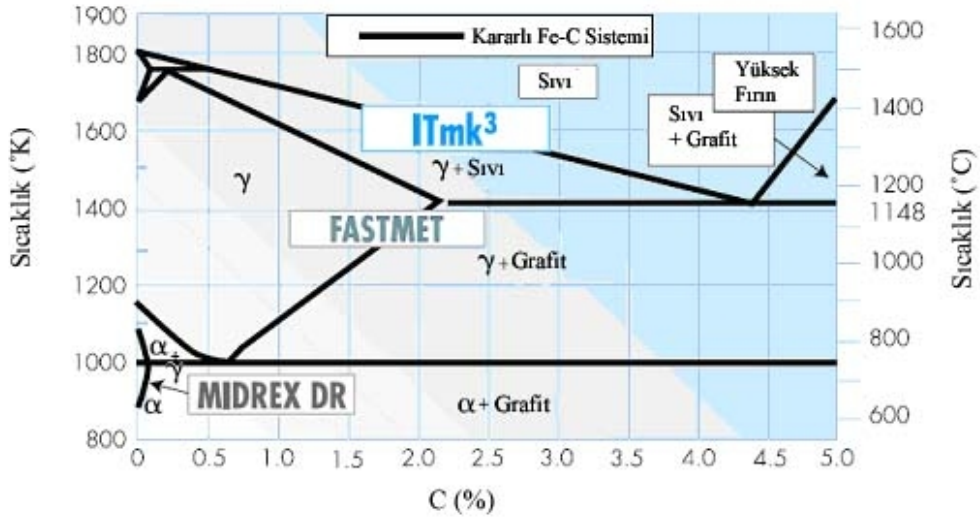
Eğer reaksiyon ısısı fırının ısıtılma hızıyla dengeli halde olursa pelet sıcaklığı sabit tutulabilir. Isı transfer hızı kimyasal reaksiyondan hızlıdır ve pelet sıcaklığı hızlı bir şekilde artarak

ergimiş gang ile reaksiyona girmemiş demir oksit içeriğiyle ergimenin başlamasına sebep olmaktadır.



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

Çalışmalar sonucu karbon kompozit demir cevher peletlerinin 1350°C gibi kısmen düşük bir sıcaklıkta ergiyip cüruftan ayrılabilirdiği bulunmuştur. Bu çalışma alanı Fastmet, gaz kullanılan DR yöntemi ve yüksek fırın alanları ile Şekil 7.6’deki Fe-C diyagramında gösterilmektedir.



Şekil 7.6 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar (Negami, 2001)

Şekil 7.6’de görüldüğü üzere, ITmk3’ün çalışma alanı katı-sıvı geçiş fazında bulunmakta ve ürün karbon içeriği %1,5 ,ile 3,5 arasında geniş bir arada incelenebilmektedir. Şekil 7.7’de ise CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü faz diyagramı görülmektedir.

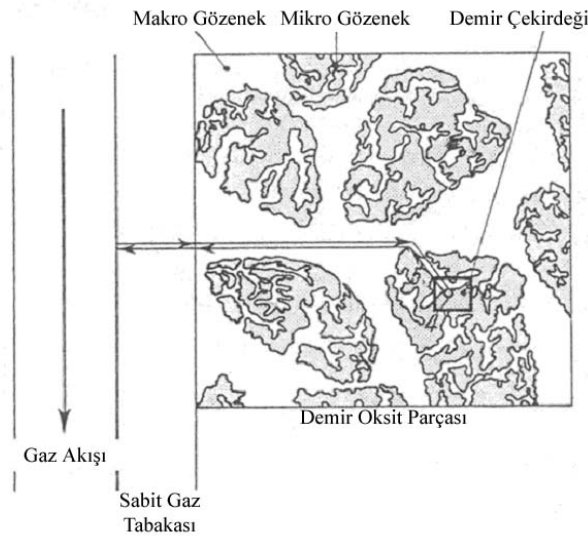


## 7.2 Kompozit Peletlerin Redüksiyon Kinetiği

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



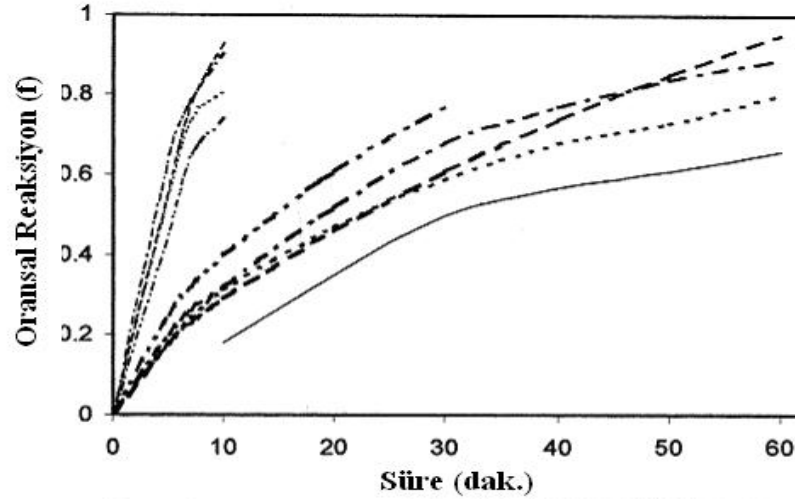
Bu reaksiyon, bazı ikincil reaksiyonların birleşmesinden oluşmaktadır. Şekil 7.8’de gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması görülmektedir.



Şekil 7.8 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması (Bogdandy ve Engel, 1971)

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

Hematitin demire redüklenmesinin 900°C ve 1200°C arasındaki kinetiği birçok çalışma tarafından ele alınmıştır. Reaksiyon hızını etkileyen başlıca parametreler sıcaklık, reaksiyona giren maddelerin partikül boyutları ile redükleyici maddenin tipi ve miktarıdır. Genellikle kontrol basamağının karbon gazlaşma reaksiyonu (Boudouard Reaksiyonu) olduğu kabul edilmektedir. Ancak bazı araştırmacılar yüksek endotermik davranışa sahip olan reaksiyon için ısı transferinin de tüm hızın bulunmasında önemli bir rol oynadığını söylemektedirler. Şekil 7.9’da 900°C ile 1100°C arasındaki oransal reaksiyonun zaman fonksiyonuna göre değişimi ve CO ile demir redüksiyonunun sonuçları gösterilmiştir (Mourao ve Takano, 2003).



Şekil 7.9 Daha önce yapılmış çalışmalara göre oransal reaksiyonun zaman fonksiyonuna göre değişimi ve karbon monoksit ile demir redüksiyonunun sonuçları (Mourao ve Takano, 2003)

Şekil 7.9'da görüldüğü üzere 1000°C'de karbon içeren peletin redüksiyon hızının hematit peletin CO ile olan redüksiyonunun hızından daha yüksektir. CO redüksiyonunun aktivasyon enerjisi 70 ile 127 kJ/mol, kompozit peletlerin redüksiyon aktivasyon enerjisinin ise 260 kJ/mol dür. Bu sonuçlar; sıcaklık arttıkça, karbon içeren peletlerin redüksiyon hızındaki artışın, CO'li ortamdaki peletlerin redüksiyon hızındaki artıştan daha fazla olduğunu gösteriyor.

Daha önceki kompozit pelet redüksiyonu çalışmalarında elde edilen en uygun kinetik eşitlik;  $f$ , reaksiyon oranı;  $t$ , reaksiyon süresi ve  $k$  ise kinetik sabit olmak üzere (7.18) eşitliğidir.

$$\ln(1-f) = -kt \quad (7.18)$$

Demir oksidin CO ile redüksiyonu ve Arrhenius kuralına göre sıcaklığın ve reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak (7.19) eşitliği elde edilir;

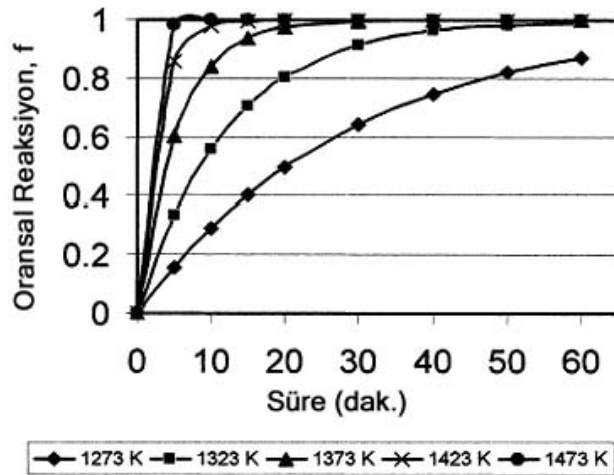
$$F=1-\exp[-3,53 \cdot 108 \cdot t \cdot \exp(-29338,4/T)] \quad (7.19)$$

$f$ = reaksiyon oranı

$t$ = reaksiyon süresi (dak.)

$T$ =reaksiyon sıcaklığı (K)

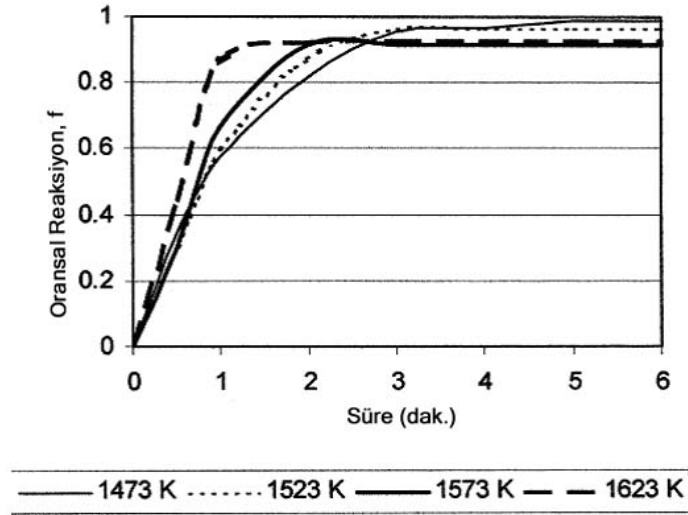
(7.19) eşitliğinin reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu Şekil 7.10'da görülmektedir (Mourao ve Takano, 2003).



Şekil 7.10 Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada (7.19) eşitliğine göre reaksiyon oranı ve zaman grafiğinde çeşitli sıcaklıklardaki durumu (Mourao ve Takano, 2003)

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

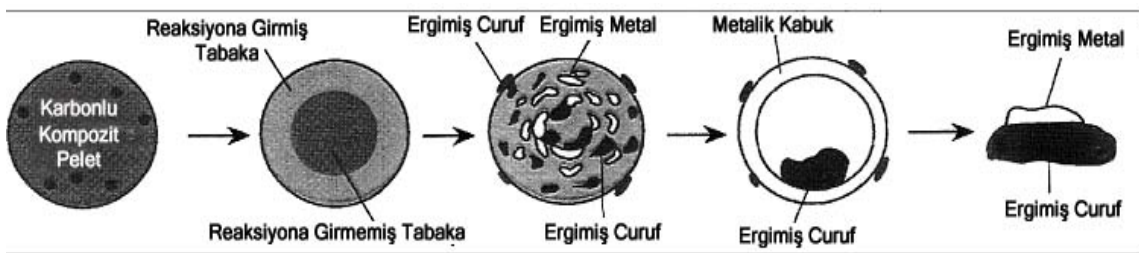
Yüksek sıcaklıklarda redükleyici maddenin tipi, miktarı ve boyutu düşük sıcaklıklardaki reaksiyonları daha az etkilemektedir. Yani yüksek sıcaklıklardaki Boudouard reaksiyonunun toplam reaksiyon hızındaki etkisi düşük sıcaklıklardaki hızdan daha az etkilidir ve bu yüksek sıcaklıklarda ısı transferi ana hız kontrol basamağıdır. Yüksek sıcaklıklardaki reaksiyon hızı deneysel sonuçları da bunu ispatlamaktadır. Şekil 7.8, hematit, grafit ve %6,5 portland çimentosu içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon oranı deneysel sonuçlarını zamanın fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında reaksiyonun çok hızlı olduğu görülmektedir. Şekil 7.11'den hesaplanmış aktivasyon enerjisi, 1200°C'ye kadar olan aktivasyon enerjisinden çok daha düşük olan 46,3 kJ/mol'dür. Bu da prosesin ısı transferi tarafından kontrol edildiğini düşündürmektedir (Mourao ve Takano, 2003; Mourao ve Santos, 2004).



Şekil 7.11 Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, hematit, grafit ve çimento içeren peletlerin 1200-1350°C arasındaki sıcaklıklarda zaman göre oransal reaksiyon ilişkisi (Mourao ve Takano, 2003)

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

Mourao ve Takano (2003) tarafından kompozit peletler çeşitli sürelerde yüksek sıcaklıkta prosese sokulmuş ve incelenmiştir. Bu modele göre demir oksitlerin karbon tarafından endotermik redüklendiği ilk ve hızlı bir periyod vardır bu da ısınma hızının kısmen yavaş olmasıyla sonuçlanır. Redüksiyon hemen hemen tamamlandığında ısınma hızı artar ve kömür külleri, cevherin gangı ve bağlayıcıdan oluşan curuf yumuşamaya başlar. Metalik demirde karbon absorblayarak ergir. Sonuç olarak metal ve curuf iki sıvı faz olarak ayrışır (Mourao ve Takano, 2003), (Şekil 7.12).



Şekil 7.12 Mourao ve Takano tarafından yapılan çalışmada, kompozit peletlerin redüksiyon esnasındaki değişimleri (Mourao ve Takano, 2003).

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

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Soğukta sertleşen kompozit peletin yarı ergitme şartlarında indirgenmesinin araştırılması konulu doktora çalışması kapsamında deneysel çalışmalar 2 ayrı kısımda yapılmıştır.

1. kısım deneylerde soğukta sertleşen kompozit peletlerin üretim aşaması gerçekleştirilmiştir.
2. kısım deneylerde ise yarı ergitme şartlarında indirgenme deneyleri yapılmıştır.

Üretim aşamasında soğukta sertleşen pelet üretebilmek için çeşitli bağlayıcılar denenmiştir. Bağlayıcı cinsi, bağlayıcı oranı, kurutma sıcaklığı ve kurutma süresi gibi özellikler optimize edilerek her bir bağlayıcı için en uygun parametreler belirlenmiştir.

İndirgenme deneylerinde birinci kısımda optimizasyonu yapılan en uygun soğukta sertleşen pelet özellikleri kullanılarak kok ve curuf yapıcı ilavesi ile asidik ve bazik karakterli peletler oluşturulacak şekilde kompozit peletler üretilmiştir. Üretilen kompozit peletler değişik sıcaklık ve fırında kalma sürelerinde indirgenme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Deneysel çalışmalar sonucunda fırın çalışma sıcaklığı, işlem süresi gibi değişkenler vasıtasıyla ürünlerin özellikleri ve miktarlarındaki değişimlerle fırın çalışma şartlarındaki farklılıkların tespit edilerek bu sayede en kaliteli ürün, en yüksek verim ve en uygun kapasiteyi verecek şekilde hammaddeler ve fırın parametreleri optimize edilmiştir.

### 8.1 Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

Deneylerde Erdemir Maden Ticaret A.Ş. Divriği tesislerinden temin edilen Divriği A kafa manyetit cevheri konsantresi (Pelet keki) kullanılmıştır. Redükleyici malzeme olarak kok tozu, curuf yapıcı olarak CaO ve SiO<sub>2</sub>, bağlayıcı madde olarak, çam talaşı, portland çimentosu, çeltik (pirinç kabuğu), kemik tozu, nişasta, toz novalak reçine, melas, sodyum karboksi metil selüloz ve malto dekstrin kullanılmıştır.

Nişasta biyokimyasal (CAS kayıt numarası: 9005-25-8) olarak nişasta, amiloz ve amilopektin isimli iki polimerik karbonhidratın (polisakkaritin) birleşimidir. Yapısal olarak nişasta, birbirine bağlı, lineer polimer sütunlardan oluşur.

Melas, şeker üretiminde teknik ve ekonomik şartlar altında şuruplardan kristal seker alındıktan sonra geriye kalan kısımdır. Melasın %47-52'sini toplam şeker oluşturmaktadır. Şeker dışı maddeler organik ve inorganik maddeleri ihtiva eder. Melasın %23'ünü azotlu pektin ile hemiselülozun oluşturduğu azotsuz organik maddeler, %12'sini potasyum, sodyum, demir gibi mineral maddelerin bileşimi organik maddeler, %15'ini de su oluşturur. pH değeri

5,5 ile 10 arasındadır (Pekin, 1983).

Sodyum karboksimetil selüloz kimyasal formülü  $C_6H_9OCH_2COONa$  olan beyaz veya hafif sarımsı, hemen hemen kokusuz higroskopik granül, toz veya lifli yapıdadır. Su ile koloidal çözelti oluşturmayıp suyla temas edince jelleşmekte, etanolde çözünmemektedir.

Maltodekstrin ise az hidroliz edilmiş bir nişasta ürünüdür, kıvamlandırıcı olarak kullanılır.

Deneylerde kullanılan numunelerden pelet keki -75 mikrona elenip kurutulmuştur. Kullanılan Manyetit Konsantresinin ve kok kömürünün Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş.'de kimyasal analizleri yapılmıştır. Manyetit Konsantresinin kimyasal bileşimi Çizelge 8.1'de, kok kömürünün analizi ise Çizelge 8.2'de verilmektedir.

Çizelge 8.1 Deneylerde Kullanılan Manyetit Konsantresinin Kimyasal Analizi.

Element/Bileşim	%	Element/Bileşim	%	Element/Bileşim	%
Fe	68,50	TiO <sub>2</sub>	-	As	-
SiO <sub>2</sub>	2,20	P	-	Cu	0,02
CaO	0,60	S	0,4	Zn	0,01
MgO	0,58	Na <sub>2</sub> O	0,04	Ni	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	K <sub>2</sub> O	0,07	Co	-
Mn	0,10	Pb	0,01		

Çizelge 8.2. Deneylerde kullanılan kok kömürünün analizi

% Fe	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% CaO	% MgO	% S	% P
3,85	47	31,5	4	1,5	0,44	0,3
% Serbest Karbon		% Uçucu Madde		% Kül		% Nem
88,17		0,44		11,39		4,52

## 8.2 Deneylerde Uygulanan Yöntem ve Kullanılan Cihazlar

Soğukta sertleşen kompozit pelet üretmek için, özel kompozisyonlar halinde hesaplanan miktarlarda hazırlanan bağlayıcılar, indirgeyici olarak kullanılan kok ve curuf yapıcı olarak kullanılan CaO ve SiO<sub>2</sub>, yavaş yavaş pelet kekinin içine Apex marka bir vibratör yardımıyla ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu özel kompozisyonlar pelet keki ile Waring marka karıştırıcı içerisinde 10 dakika karıştırılmıştır. Sıvı bağlayıcılar ise suda çözündürüldükten sonra püskürtme yöntemi ile pelet oluşum aşamasında ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımın

küresel pelet formunu alışı, Şekil 8.1’de gösterilen laboratuvar ölçekli 45°’lik yatay açısına sahip Multipex Marka 40 cm çaplı küresel pelet tamburunda sağlanmıştır. Peletlerin oluşabilmesi için ilk önce 35 devir/dakika hız ile dönen pelet tamburu içerisine 200 gr malzeme beslenerek küçük çaplarda pelet çekirdekleri oluşturulmuştur. Apex vibratory feeder laborette 24 marka vibratör içerisine her bir deney için hazırlanan özel kompozisyonlar konularak, pelet çekirdekleri üzerine, 20 dakika boyunca besleme yapılmıştır. Pelet tamburunun dönme hızı, besleyicinin besleme hızı ve süresi hazırlık aşamalarında yapılan çeşitli deneyler sonucunda belirlenmiştir. Oluşan çekirdekler su ile hafifçe nemlendirilerek daha büyük çapta peletlerin oluşumu sağlanmıştır. Peletleme tamburunda boyutu büyüyen peletler belirli sürelerde tamburdan alınarak 11,2-12,7 mm boyutlu peletler fiziksel testler için hazırlanmıştır. Fiziksel testlerde önce yaş peletler üzerinde yaş dayanım testleri ve yaş düşme dayanım testleri yapılmıştır. Sertleştirme işlemlerinde bir kısım peletler Şekil 8.2’de gösterilen Ecocell marka etüvde 100, 150, 200 ve 250°C sıcaklıklarda 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bir kısım peletlerde ise sertleşme işlemi için ısı işlem kullanılmadan oda sıcaklığından faydalanılmıştır. Kuru peletlerde ise kuru düşme dayanım testleri gözeneklilik tayini ve Şekil 8.3’de gösterilen Mohr Bfederhoff AG marka universal tip Hidrolik çekme makinesinde yapılan kuru dayanım testleri yapılmıştır.

Pelet test standartlarında üretilen ham peletlerin tüm testleri en az 20 pelet üzerinde yapılması verilerin doğruluğu açısından çok önemli olduğu vurgulanmaktadır (Eisele ve Kawatra, 2003)

Üretilen yaş peletlerin dayanımları 50 cm. den çelik bir yüzey üzerine serbest düşme ile kırıldığı ana kadar tekrarlanmıştır. Kuru peletlerin dayanımları ise 100 cm. den çelik bir yüzey üzerine serbest düşme ile kırıldığı ana kadar tekrarlanmıştır Bu deneyler her defasında 20 pelet numunesi üzerinde yapılmıştır.

Peletlerin gözeneklilikleri suda kaynatma metodu uygulanarak yapılmıştır. Sertleştirilmiş peletlerden 5 adet alınıp kuru olarak tartımları yapıldıktan sonra içinde 100 ml. saf su olan behere konularak, Yellow Line marka bir hot plate üzerinde kaynayan su içerisinde 1 dakika ısıtılmıştır. 1 dakika sonra hot plate üzerinden alınan su dolu beherler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra içinden alınan peletlerin yüzeyindeki ıslaklık giderilerek tartılıp, yaş ağırlıkları kayıt edilmiştir. Suyun içinde askıda tartılarak ağırlıkları belirlenerek aşağıdaki formüllere göre pelet gözenekliliği, özgül ağırlık, ve görünür yoğunluk belirlenmiştir.

$$V = G_y - G_s \quad (8.1)$$

$$V_p = G_y - G_h \quad (8.2)$$

$$\text{Su Emme Oranı} = \frac{G_y - G_h}{G_h} \quad (8.3)$$

$$d = \frac{G_h}{V} \quad (8.4)$$

$$\gamma = \frac{G_h}{(V - V_p)} \quad (8.5)$$

$$\%P = \frac{V_p}{V} * 100 \quad (8.6)$$

Burada,

$G_h$ = Havada ağırlık,  $G_s$ = Su içerisinde ağırlık,  $G_y$ = Yaş ağırlık,  $V$ = Yaş parçanın hacmi

$V_p$ = Gözenek hacmi,  $d$ = Yoğunluk,  $\gamma$ = Özgül ağırlık,  $P$ = Gözeneklilik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 8.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan multipex marka küresel pelet makinesi ve apex vibratory feeder marka vibratör cihazı

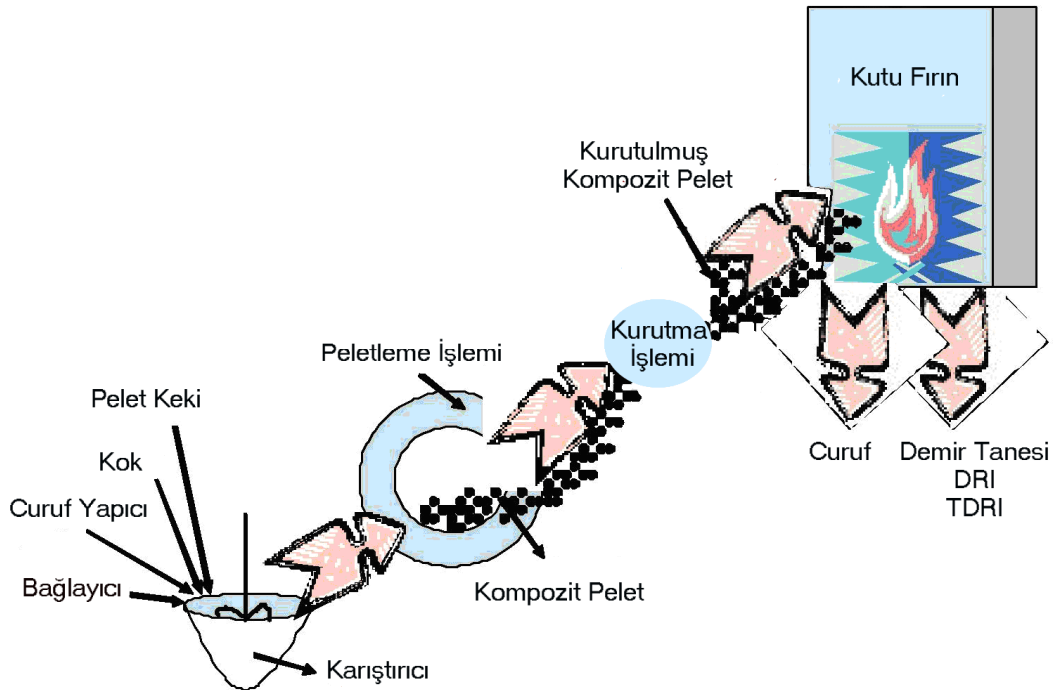


Şekil 8.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan ve şekillendirilen küresel peletlerin kurutma işlemlerinin yapıldığı maksimum 300°C'ye çıkabilen etüv



Şekil 8.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan ve peletlerin mukavemet testini ölçen mohr bfederhoff ag marka universal tip hidrolik çekme makinesi

Kompozit peletlerin üretimi ve indirgenme testleri ise Şekil 8.4'de gösterilen yöntem takip edilerek yapılmıştır. Özel kompozisyonlarda hazırlanan kompozit peletler, Şekil 8.5'de gösterilen 1500°C'ye kadar ısıtılabilen Protherm marka laboratuar tipi kutu fırın kullanılmıştır.



Şekil 8.4 Daha önceki çalışmalarda uygulanan kompozit pelet üretimi ve pişirme kademesi (Kawatra ve Ripke, 2001; Anameric ve Kawatra, 2004; Anameric vd., 2005).

Şekil 8.4’de görülen kompozit pelet üretimi ve pişirme kademeleri aşağıda özetlenmiştir

- Manyetit konsantresi, CaO, kok ve %2 CMC karıştırıcı içerisinde iyice karıştırılarak harmanlanmıştır.
- Harmanlanan malzemeden az bir miktarı peletleme tamburuna konularak su ile nemlendirilmiş ve pelet çekirdekleri oluşturulmuştur.
- Kalan malzeme bu çekirdeklerin üzerine beslenerek su ilavesi ile nemlendirilerek daha iri boyutlarda peletler elde edilmiştir.
- Oluşan peletler periodik olarak tamburdan alınarak 12,7-11,2 mm lik eleklerden elenmiştir.
- Elde edilen peletler oda sıcaklığında 2 gün boyunca kurutmaya bırakılmıştır.
- Kurutulan peletler kutu fırın içerisinde yüksek sıcaklıkta grafit potalar içerisinde 1330°C, 1340°C, 1350°C, 1360°C, 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1410°C ve 1420°C fırın sıcaklıklarında 8, 16, 24, 32, 40, 48 ve 56 dakika fırında kalma sürelerinde pişirilerek yarı ergitme şartlarında indirgenme kabiliyetleri test edilmiştir.

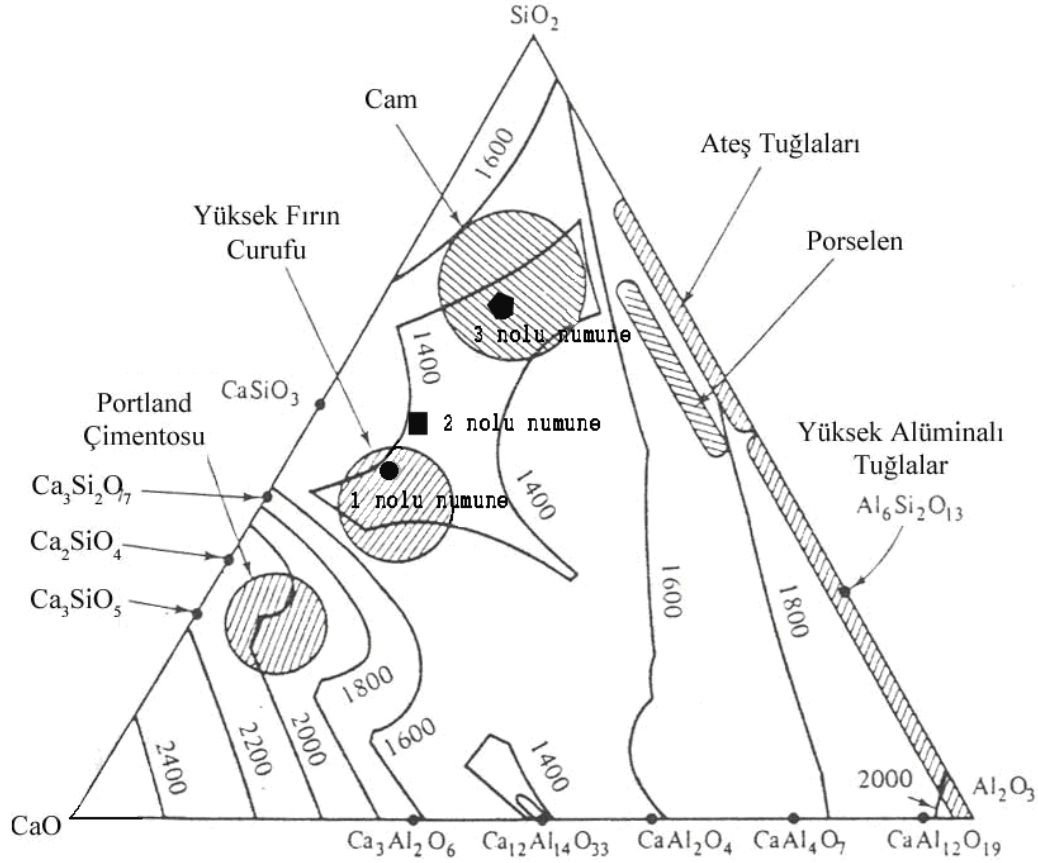
Kompozit peletlere katılacak kok oranı,  $Fe_3O_4+4C \rightarrow 3Fe+4CO$  reaksiyonuna göre stokiometrik oranın bir buçuk katı olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca cüruf oluşumu için belirli oranlarda CaO ve SiO<sub>2</sub> eklenmiştir. Peletlere eklenecek olan CaO ve SiO<sub>2</sub> miktarı, cüruf bileşimi Çizelge 8.3 ve Şekil 8.6’de işaretlenen noktalardaki bileşimde olacak şekilde belirlenmiştir.



Şekil 8.5 Deneysel çalışmalarda yarı ergitme şartlarında indirgeme deneyleri için kullanılan Protherm marka laboratuvar tipi elektrik reistanslı kutu fırının iç haznesinin görüntüsü

Çizelge 8.3 Deneysel çalışmalarda yarı ergitme şartlarında indirgenme sonrası oluşturulmak istenen cürufun CaO/SiO<sub>2</sub> baziklik oranları

Numune No:	1	2	3
Curuf Baziklik Oram	1,1	0,78	0,31



Şekil 8.6 Deneysel çalışmalarda kompozit pelet üretmek amacı ile hazırlanan SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO üçlü faz diyagramında cüruf kompozisyon bileşenleri

Elde edilen demir tanelerinin metalik ve curuf fazı halinde iki ayrı faza ayrılıp ayrılmadığı gözlemlenerek makro görüntüleri çekilmiştir.

Elde edilen demir tanelerinin makro görüntüleri alınıp görünür yoğunlukları ölçüldükten sonra demir tanelerinden gerekli olan miktarı reçine ile soğuk kalıplama yapılarak (ASTM E3,2001) zımpara, parlatma (ASTM E3,2001) ve %4 nital ile dağlanmış (ASTM E407,1999) elde edilen örnekler, Lecia DMLM marka optik mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobunda (SEM) mikroyapıları alınarak incelenmiştir. Daha sonraki aşamada demir tanelerinin mikro sertlik (ASTM E92-82, 1997; ASTM E384, 1999), görünür yoğunluk ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

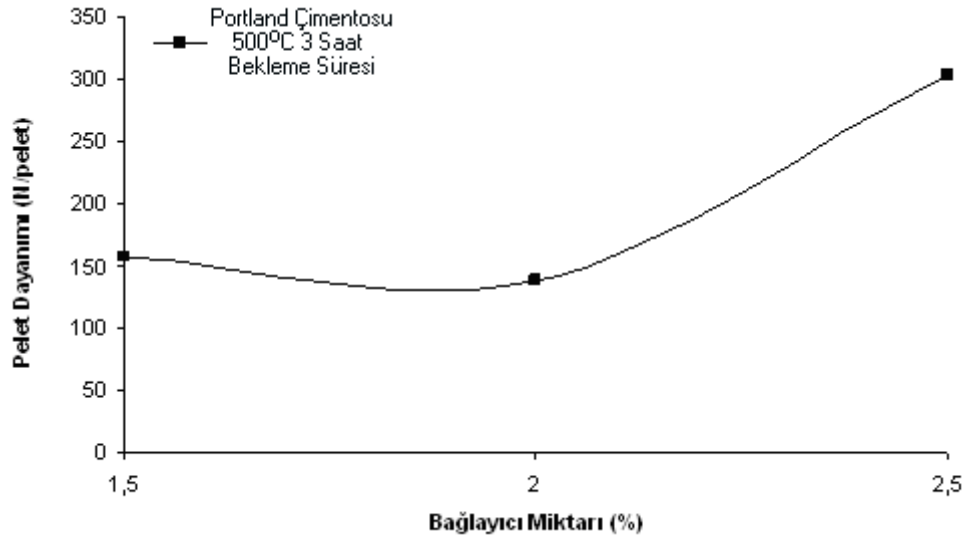
## 9. DENEYSEL SONUÇLAR

### 9.1 Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi ile İlgili Yapılan Deneysel Çalışmalar

Soğukta sertleşen pelet üretebilmek için laboratuvar şartlarında değişik bağlayıcılar kullanılarak çeşitli deneyler yapılmıştır. Deneylerde bağlayıcı olarak çam talaşı, çeltik (pirinç kabuğu), portland çimentosu, kemik tozu, nişasta, toz novalak reçine, melas, sodyum karboksimetil selüloz ve malto dekstrin kullanılmıştır.

#### 9.1.1 Portland Çimentosu, Çeltik ve Çam Talaşı İle Yapılan Deneyler

Portland çimentosu, çeltik (pirinç kabuğu) ve çam talaşının soğukta sertleşen pelet üretiminde etkisinin araştırılması amacı ile yapılan deneylerde ilk aşamada bağlayıcı olarak portland çimentosu kullanılmıştır. %1,5, 2 ve 2,5 olarak seçilen bağlayıcı miktarlarında elde edilen peletler 500°C de 3 saat kurutulmuştur. En iyi sonuç olarak %2,5 değeri bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 9.1’de gösterilmektedir.



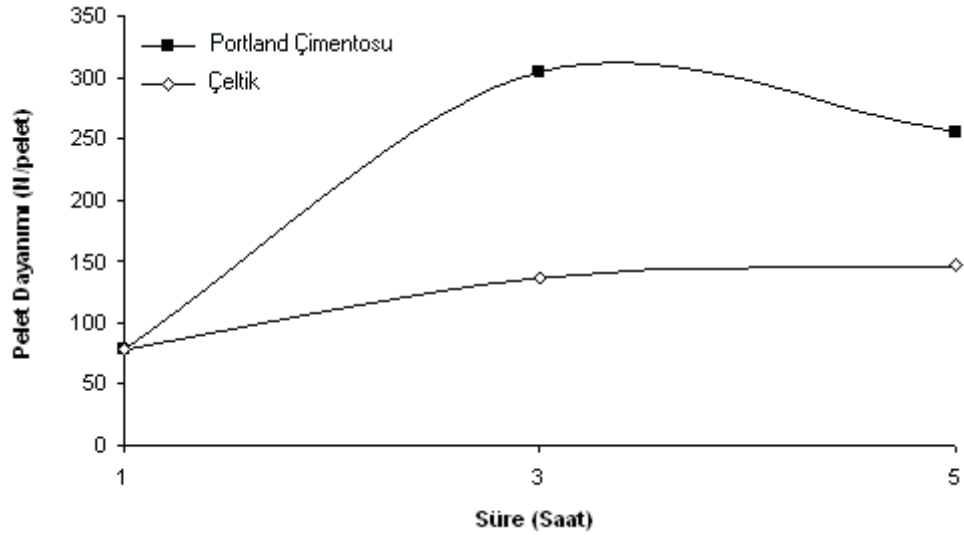
Şekil 9.1 Farklı miktarlarda portland çimentosu ilaveli peletlerin, 500°C sıcaklıkta 3 saat kurutma sürelerindeki dayanımı

Portland Çimentosu ile elde edilen peletlerin dayanımı zaman içerisinde artma eğilimi göstermektedir. 500°C’de %2,5 portland çimentosu ilave edilerek 3 saat kurutulan peletlerin dayanımı yaklaşık 300 N/pelet iken 15 gün sonra aynı peletlerin dayanımının 390 N/pelet değerine kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Portland çimentosu ilaveli peletlerin kuru düşme dayanımları ise 150 düşmeye kadar ulaşmıştır.

Portland çimentosu, havada hiç ısıtmadan uzun süre bekletildiğinde numunelerin

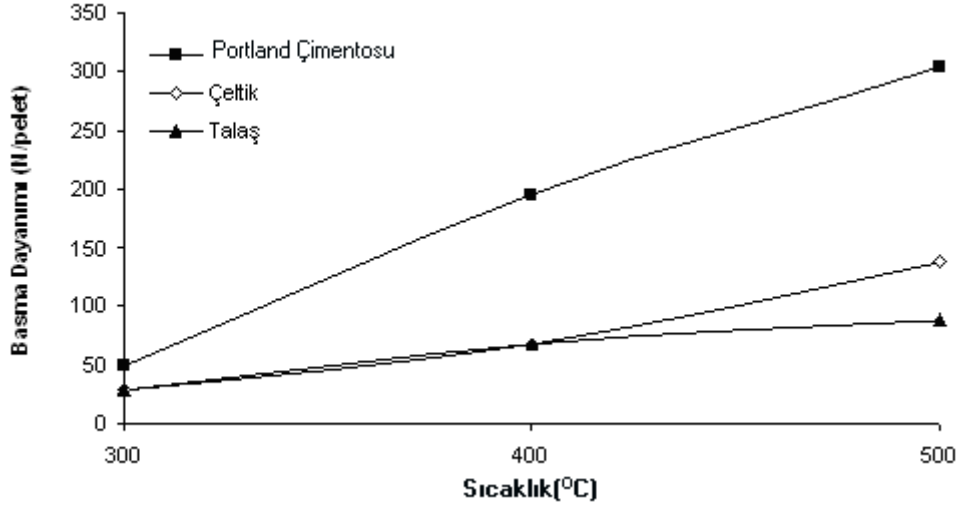
mukavemet kazandığı gözlenmiştir. Ayrıca çimento miktarının artırılması dayanımı arttırmaktadır, ancak çimento artışının nihai kullanım yerinde cüruf miktarını artırdığı göz önünde bulundurulmalıdır.

500°C fırın sıcaklığında uygun kurutma süresinin tayini amacı ile ilgili yapılan deneylerde, %2,5 bağlayıcı ilaveli portland çimentosu ve çeltik kullanılarak elde edilen peletler 500°C de 1 saat, 3 saat ve 5 saat kurutma sürelerinde test edilmiştir. Sonuçlar Şekil 9.2’de gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre portland çimentosu için 500°C de 3 saat kurutma süresinde 305 N/pelet değerine varan dayanımlar elde edilirken artan kurutma sürelerinde pelet dayanımında 255 N/pelet seviyelerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Çeltik ile yapılan deneylerde ise yüksek sıcaklık ve kurutma sürelerinde bile uygun dayanım değerlerine ulaşılamamıştır.



Şekil 9.2 500 °C sıcaklıkta farklı kurutma sürelerinde %2,5 portland çimentosu ve çeltik ilaveli peletlerin, dayanımı.

Daha düşük sıcaklıklarda bağlayıcının etkisini görebilmek amacı ile yapılan deneylerde bağlayıcı olarak portland çimentosu, çeltik, ve çam talaşı kullanılmıştır. 300, 400 ve 500°C fırın sıcaklığında %2.5 bağlayıcı ilavesi ile fırında 3 saat kurutulan peletler arasında en iyi sonuç portland çimentosunda 500°C olarak bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 9.3’de gösterilmektedir.



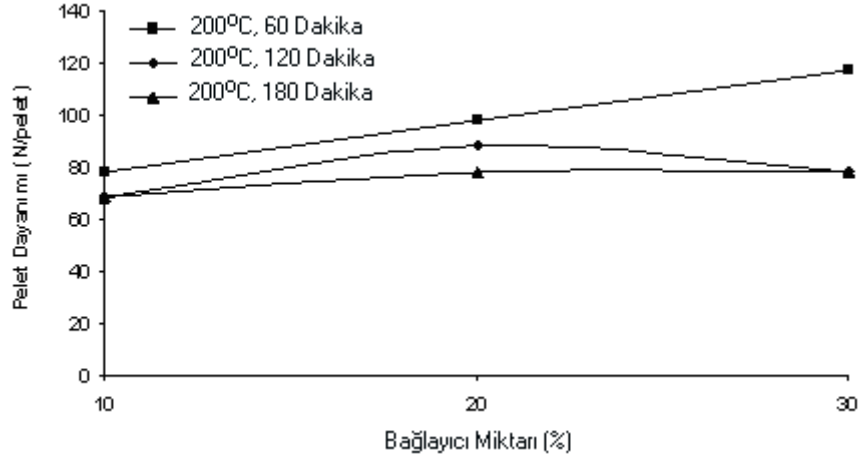
Şekil 9.3 Farklı sıcaklıklarda 3 saat bekleme sürelerinde %2,5 portland çimentosu, çeltik ve çam talaşı ilaveli peletlerin, dayanımı.

Sonuçlardanda anlaşılacağı üzere bağlayıcı olarak çeltik ve çam talaşı kullanılması sonucu elde edilen pelet dayanım değerleri oldukça düşük değerlerdedir. Portland çimentosunda ise her ne kadar 305 newtonluk pelet dayanımı elde edilse bile sertleşmenin gerçekleşebilmesi için yüksek sıcaklıklar gerektiği için portland çimentosu, çeltik ve çam talaşı bağlayıcıları ile yapılan soğukta sertleşen pelet üretiminin ekonomik olmadığına karar verilmiş ve bu yüzden daha ileri çalışmalar yapılmasına gerek görülmemiştir.

Genel olarak bakıldığında bu bağlayıcılar ile elde edilen peletler, uygulanan ısıl işlemlerde, sıcaklık arttıkça dayanım artışı göstermişlerdir. Bu da bu bağlayıcıların demir cevheri tozları ile olan kimyasal veya fiziksel bağ oluşturma işleminin sıcaklık artışı ile devam ettiğini göstermektedir.

### 9.1.2 Kemik Tozu ile Yapılan Deneyler

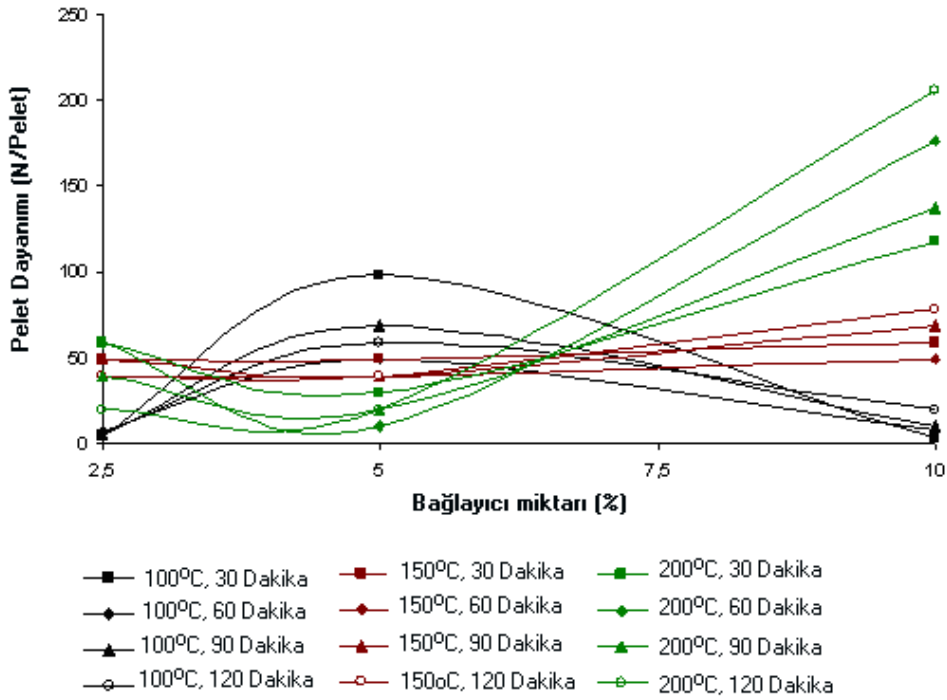
Kemik tozunun soğukta sertleşen pelet üretiminde etkisinin araştırılması amacı ile yapılan deneylerde 200°C sıcaklığında 60, 120 ve 180 dakika etüvde bekletilen %10, %20 ve %30 kemik tozu ilaveli peletlerin dayanımları Şekil 9.4'de gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre 200°C'de, kurutma süresi ve bağlayıcı miktarı arttıkça pelet mukavemetlerinde çok az bir miktar artış sağlanmakta ancak bu artış soğukta sertleşen peletlerin dayanımı için kabul edilebilir seviye olan 300 N/pelet değerine göre oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır.



Şekil 9.4 Farklı miktarlarda kemik tozu ilaveli peletlerin 200°C sıcaklıkta 60 dakika, 120 dakika ve 180 dakika kurutma sürelerindeki dayanımı.

### 9.1.3 Nişasta ile Yapılan Deneyler

Nişastanın soğukta sertleşen pelet üretiminde etkisinin araştırılması amacı ile yapılan deneylerde pirinç nişastası denenmiş olup, deneylerde, %2.5, %5, ve %10 oranında pirinç nişastası ilaveli peletler, etüvde 100, 150 ve 200°C sıcaklıklarında 30, 60, 90 ve 120 dakika boyunca kurutulmuştur. Peletlerin dayanımları Şekil 9.5’de gösterilmiştir.

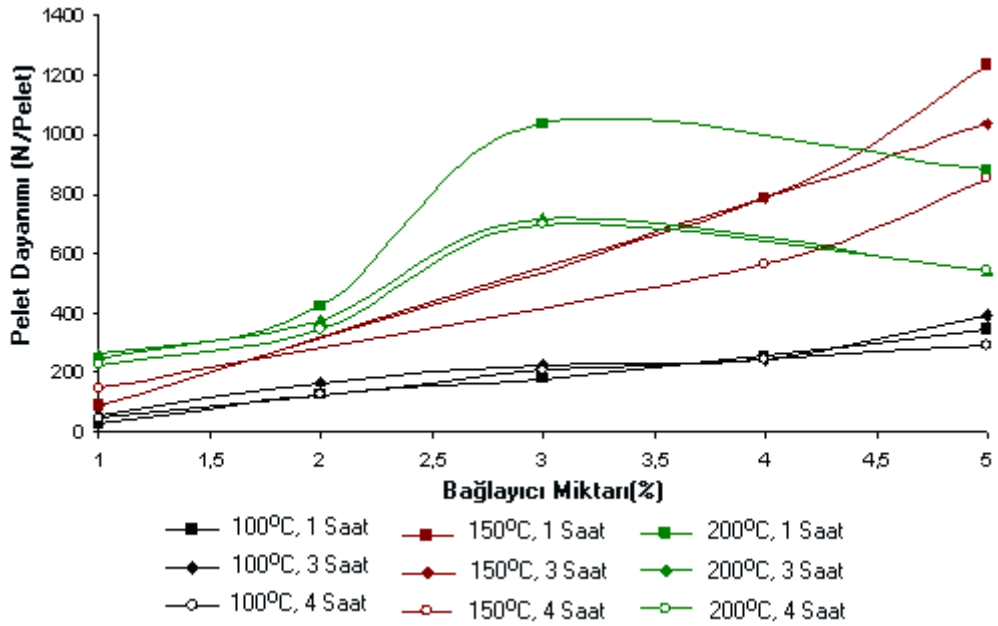


Şekil 9.5 Farklı miktarlarda pirinç nişastası ilaveli peletlerin 100, 150 ve 200 °C sıcaklıklarda 30, 60, 90 ve 120 dakika kurutma sürelerindeki dayanımı.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen verilerde, 100 ve 150°C sıcaklıklarda istenilen oranlarda mukavemet değerleri elde edilemezken, %10 pirinç nişastası ilaveli peletlerin, 200°C sıcaklıkta 120 dakika kurutulması ile 200 newton değerlerine ulaşılmıştır. Ama bu değerde ITmk3 prosesi için uygun olan 300 N/pelet değeri için yeterli görülmemiştir.

#### 9.1.4 Fenolik Reçine ile Yapılan Deneyler

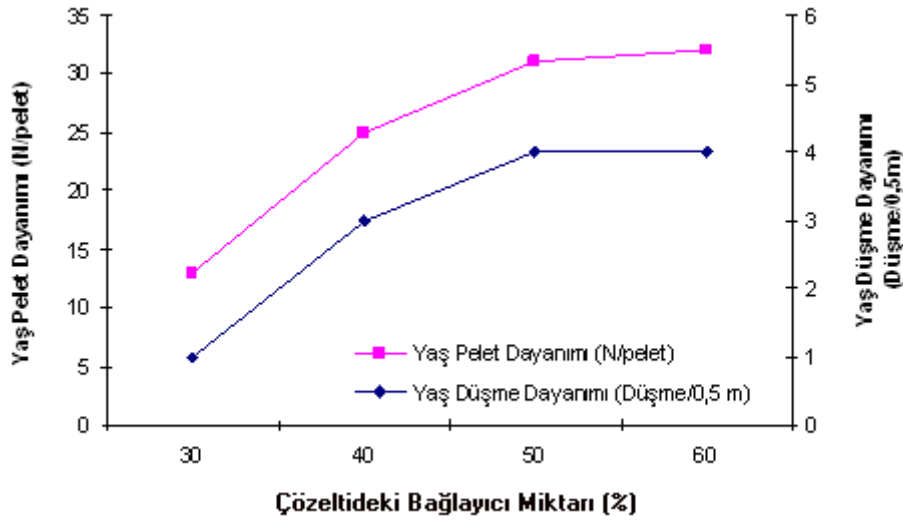
Organik esaslı reçinelerden olan fenolik reçineler grubundan toz novalak reçinenin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde reçine toz olmasından dolayı kolay karıştırılmış olup istenilen pelet dayanım değerleri elde edilmiştir. Şekil 9.6'da gösterildiği gibi 100 ve 150°C sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile birlikte dayanımda artış gözlemlenmektedir. 100°C sıcaklıkta %5'lik reçine ilavesi, 150°C sıcaklıkta %2,5 ve üstündeki miktarlardaki reçine ilavesi ve 200°C sıcaklıkta %1 ve üstündeki miktarlardaki reçine ilavesinde soğukta sertleşen peletler için yeterli sayılabilecek pelet dayanım değeri olan 300 newtonluk pelet dayanım değerlerinin üstünde değerlere ulaşılmıştır. Kurutma süresi arttıkça genel olarak dayanımın düşme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. 150°C'de 1 saat kurutma süresinde %5'lik reçine ilaveli pelette 1235 N/pelet dayanımına ulaşılırken, 200°C'de 1 saat kurutma süresinde %3'lük reçine ilaveli pelette 1040 N/pelet dayanımına ulaşılmıştır. Elde edilen mukavemet değerleri sıcakta sertleşen pelet dayanım değerlerine yaklaşırken, soğukta sertleşen pelet dayanımları için çok aşırıdır.



Şekil 9.6 Farklı miktarlarda toz novalak reçine ilaveli peletlerin 100, 150 ve 200°C sıcaklıklarda 60,180, ve 240 dakika kurutma sürelerindeki dayanımı

### 9.1.5 Melas ile Yapılan Deneyler

Şeker fabrikaları atığı olan melasın soğukta sertleşen pelet üretiminde etkisinin araştırılması amacı ile yapılan deneylerde melas, %30, %40, %50 ve %60'lık oranlarda su içerisinde çözündürülerek bu çözeltilerin %10'u peletleme esnasında pelet keki ve % 30'luk kok karışımının üzerine sıvı halde beslenmiştir. Elde edilen küresel peletlerin yaş düşme ve mukavemet testleri yapılarak 100, 150, 200 ve 250°C sıcaklıkta etüvde 1, 2, 3 ve 4 saat bekleme sürelerinde kurutulmuştur. Peletlerin yaş düşme ve mukavemet testleri Şekil 9.7'de, kurutulmuş peletlerin mukavemet sonuçları ise Şekil 9.8 ve Şekil 9.17 arasında gösterilmiştir.



Şekil 9.7 Bağlayıcı olarak kullanılan melas ile üretilmiş yaş peletin farklı dozajlardaki mukavemet ve düşme dayanım eğrisi

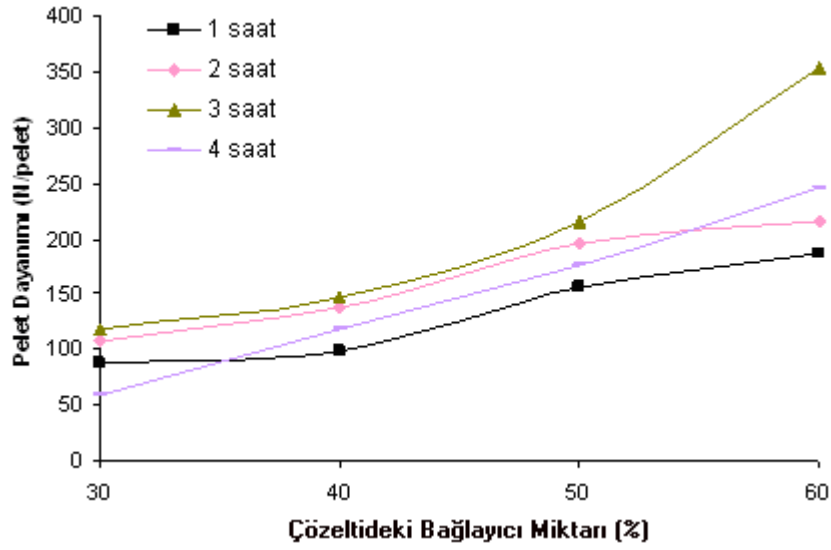
Şekil 9.7'de görüldüğü üzere yaş peletlerin dayanımları bağlayıcı miktarı arttıkça artma eğilimindeyken %50 ve %60 melas çözeltisi ilavesinden sonra dayanımda fazla bir artış görülmemektedir. %60 melas çözeltisinde ise 30 N/ pelet dayanımına ulaşılmaktadır. Aynı şekilde düşme sayıları da %50 ve %60 melas çözeltisi ilavelerinde 4 düşme/0.5m seviyesinde sabit bir değere ulaşılmaktadır.

Şekil 9.8'de ise değişik miktarlarda melas çözeltisi ilave edilerek yapılan peletlerin, 150°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutulması ile elde edilen dayanımları görülmektedir.

Her bir bağlayıcı miktarı için 150°C sıcaklıkta kurutma süresinin artışı pelet dayanımını da artırmaktadır. 3 saatten daha uzun kurutma sürelerinde ise pelet dayanımı azalmaktadır.

Örnek olarak %60 melas çözeltisi katkılı peletin etüvde 1 saatlik kurutma süresi sonunda

dayanımı 190 N/pelet iken 3 saat kurutma süresi sonunda 360 N/pelet değerine çıkmış, 4 saat kuruma süresinin sonunda ise dayanımı 250 N/pelet olarak düşmüştür.

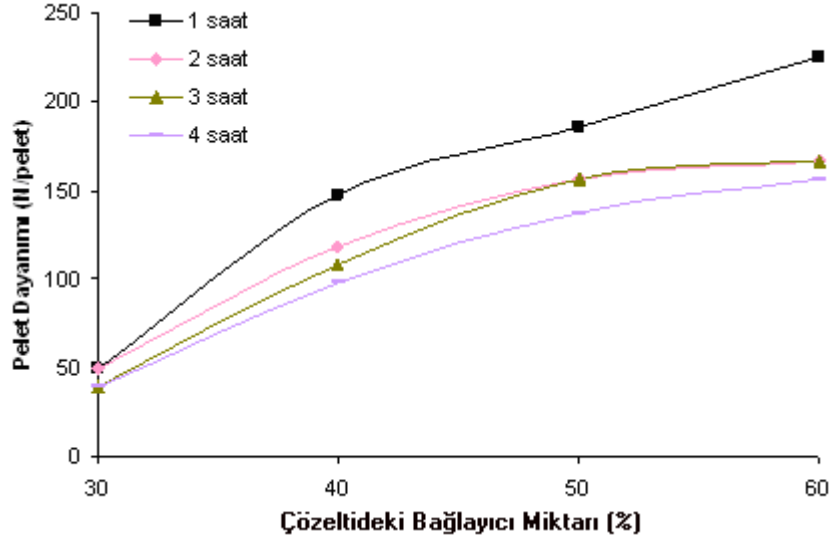


Şekil 9.8 Değişik miktarlarda melas çözeltisi katkılı peletlerin, 150°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.

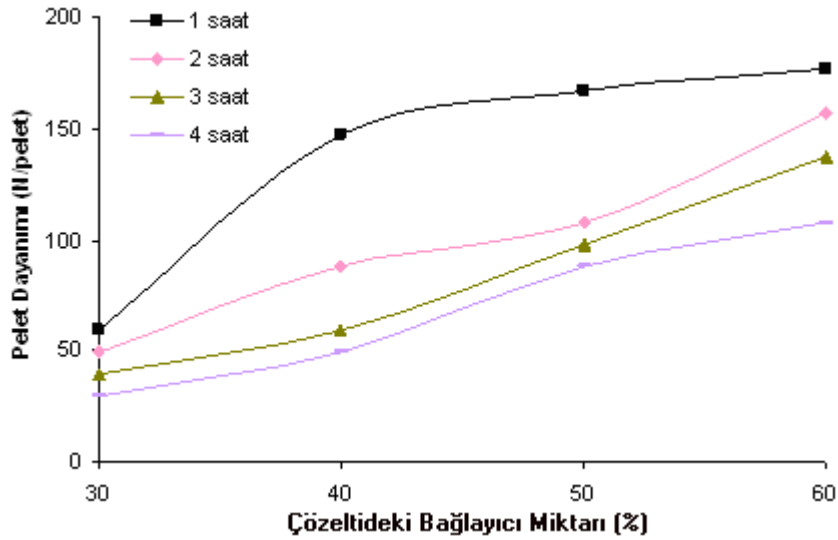
Şekil 9.9 ve Şekil 9.10’de değişik miktarlarda melas çözeltisi ilave edilerek yapılan peletlerin, 200 ve 250°C sıcaklıklarda 1, 2, 3 ve 4 saat kurutulması ile elde edilen dayanımları görülmektedir.

200 ve 250°C sıcaklıklarda 1 saat kurutma süresinde her bir bağlayıcı miktarı için en yüksek pelet dayanımları elde edilmektedir. Kuruma süresinin artırılması ise dayanımlarda azalmaya sebep olmaktadır.

Örnek olarak %60 melas çözeltisi katkılı peletin 1 saat kurutma süresi sonunda dayanımı 230 N/pelet iken 2 saat kurutma süresi sonunda 170 N/pelet’e düşmüştür.



Şekil 9.9 Değişik miktarlarda melas çözeltisi katkıli peletlerin, 200°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.

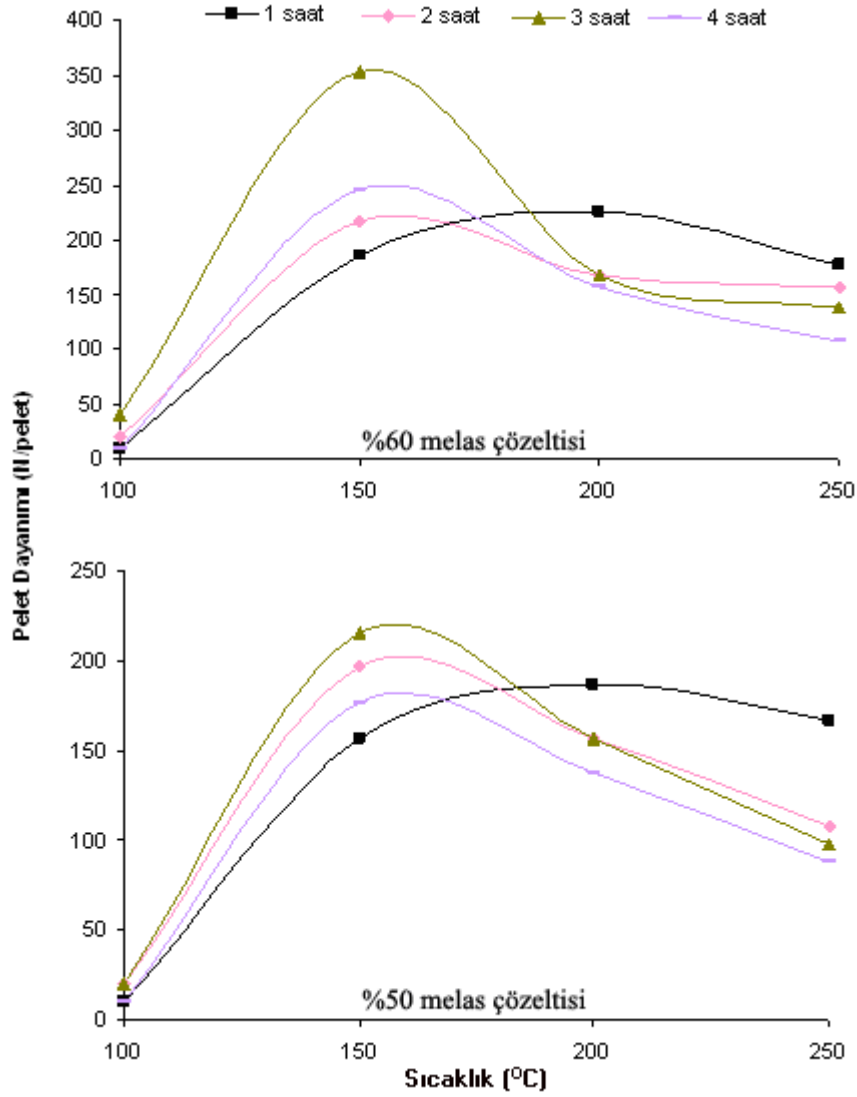


Şekil 9.10 Değişik miktarlarda melas çözeltisi katkıli peletlerin, 250°C sıcaklıkta 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.

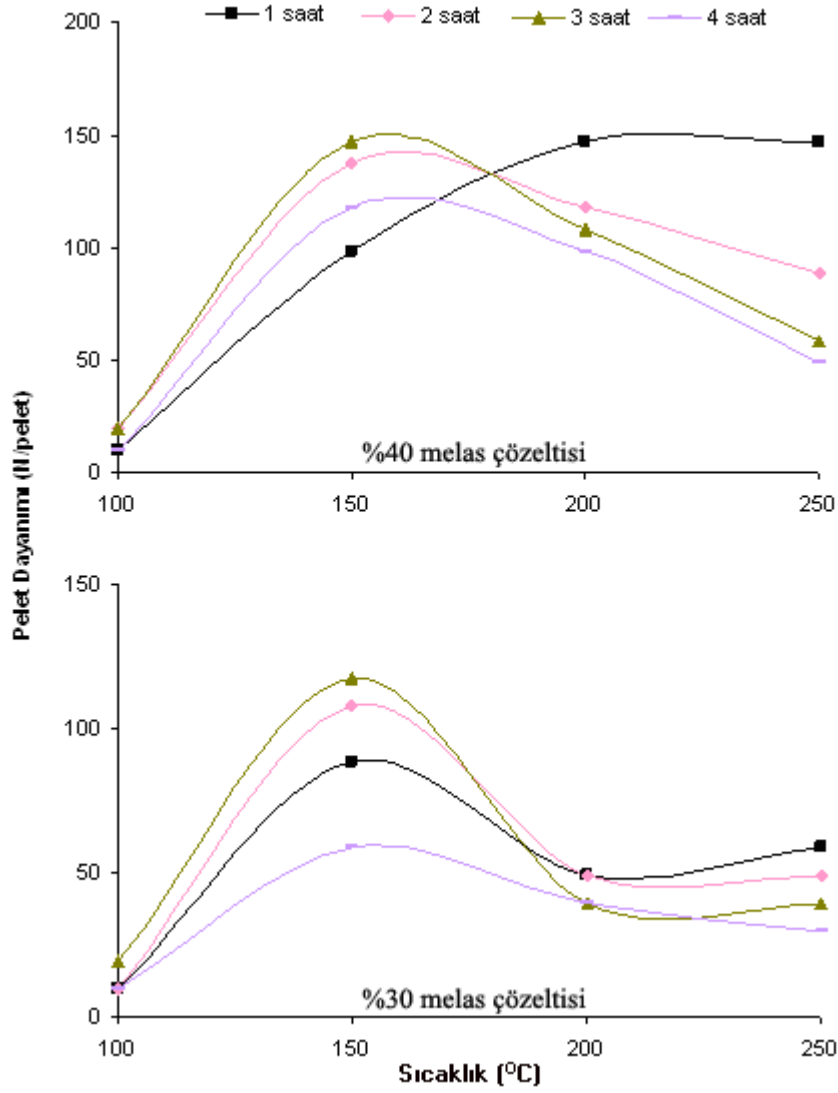
Farklı sıcaklıklarda kurutma süresinin pelet dayanımı ile ilişkisi incelendiği zaman 150°C'de 3 saate kadar dayanım artmakta 3 saatten sonra düşüş görülmektedir. 200 ve 250°C'de ise 1 saat kurutma süresinden sonra pelet dayanımı azalmaktadır.

Şekil 9.11'de görüldüğü gibi %60 ve %50 melas çözeltisi ilaveli peletlerin dayanımları 1, 2 ve 3 saat kurutma sürelerinde 150°C'de en iyi seviyelere ulaşmakta sıcaklıktaki daha fazla artış ise dayanımı düşürmektedir. 1 saat kurutma süresinde ise pelet dayanımı 200°C'den sonra azalmaktadır. 150°C'de 1 saat kurutma süresi sonunda pelet dayanımı %60 melas çözeltisi

için 190 N/pelet değeri ile düşük seviyede kalırken 200°C’de 1 saat kurutma süresi sonunda dayanım 230 N/pelet ile kabul edilebilir değerlere ulaşmaktadır. %40 ve %30 melas çözeltileri için de aynı karakteristik özellik gözükmekte ancak pelet dayanımı açısından yeterli değerler elde edilememektedir (Şekil 9.12).



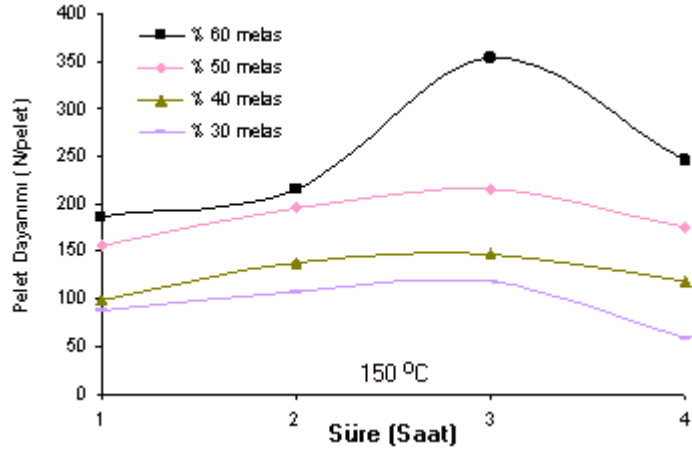
Şekil 9.11 Farklı sıcaklıklarda %60 ve %50 melas çözeltisi katkıli peletlerin, 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.



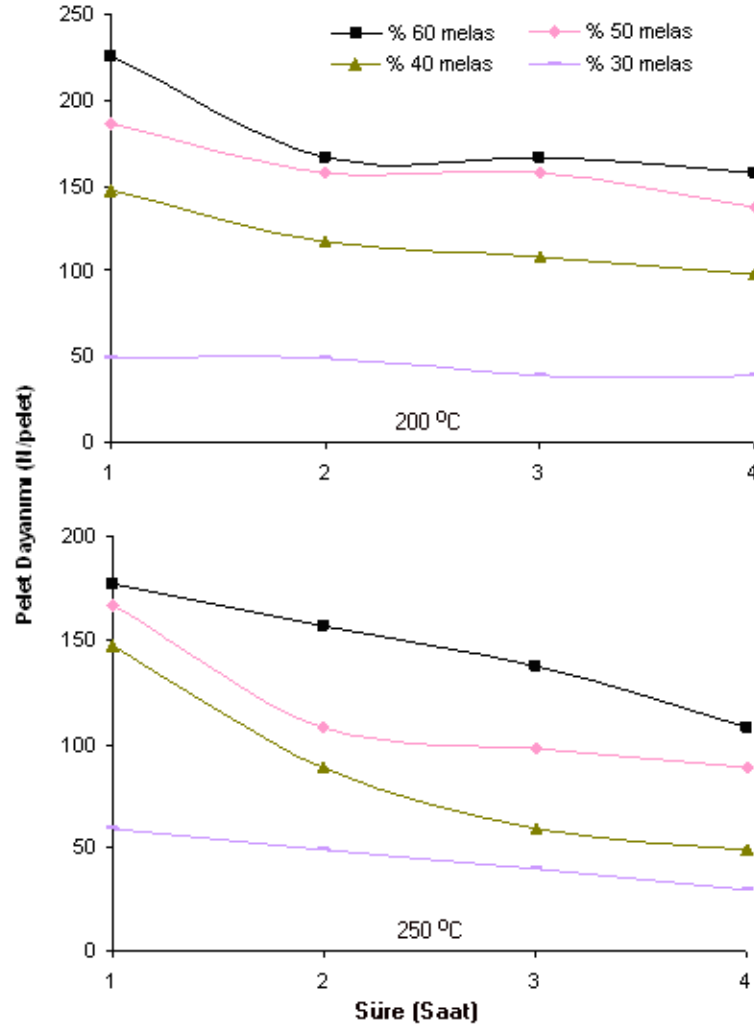
Şekil 9.12 Farklı sıcaklıklarda %40 ve %30 melas çözeltisi katkılı peletlerin, 1, 2, 3 ve 4 saat kurutma sürelerindeki dayanımları.

Farklı dozajlardaki melas çözeltisi ilaveli peletler için değişik sıcaklıklarda kurutma süresindeki artışın pelet dayanımında azalmaya sebep oluşu ve bağlayıcı miktarındaki artışın pelet dayanımını artırması aşağıdaki grafiklerden daha iyi görülebilmektedir.

150°C'de 3 saat kurutma süresine kadar pelet dayanımı artarken 3 saatten daha uzun kurutma sürelerinde düşüş gözlemlenmektedir (Şekil 9.13). 200 ve 250°C'de ise 1 saatten sonra pelet dayanımları düşmektedir (Şekil 9.14).

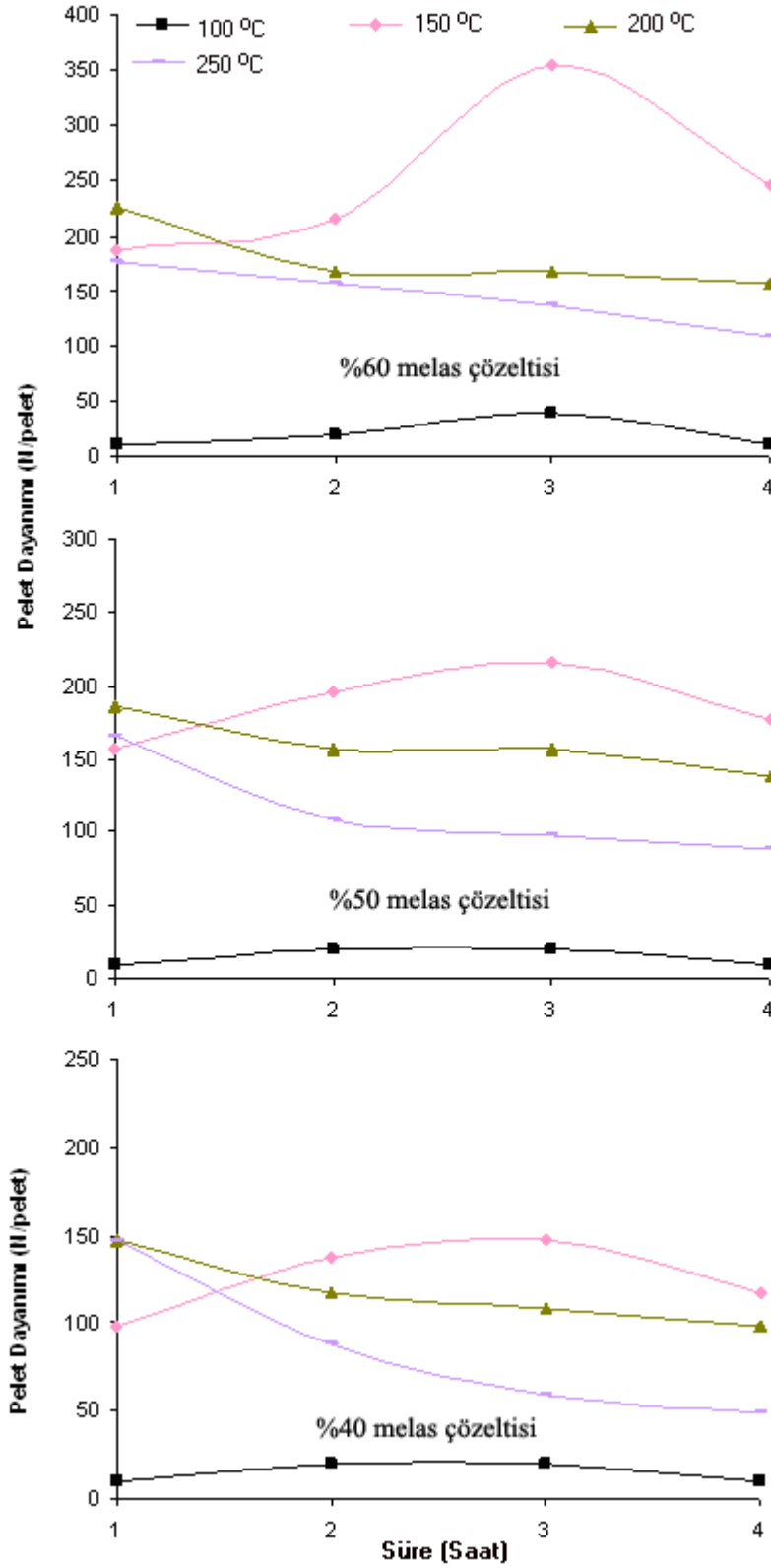


Şekil 9.13 Farklı kurutma sürelerinde 150°C sıcaklıkta, %30, %40, %50 ve %60 melas çözeltisi ilavelerinde pellet dayanımları.



Şekil 9.14 Farklı kurutma sürelerinde 200 ve 250°C sıcaklıklarda, %30, %40, %50 ve %60 melas çözeltisi ilavelerinde pellet dayanımları.

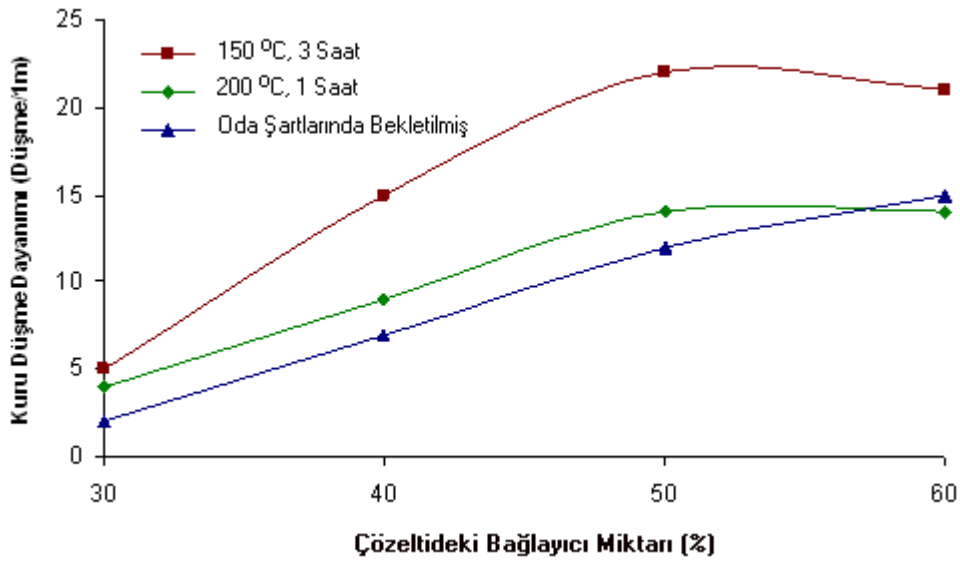
%60, %50, ve %40 melas çözeltili ilaveli peletlerin 100, 150, 200 ve 250 °C sıcaklıkta 1, 2, 3, ve 4 saat bekletilmesi ile pelet dayanımlarındaki değişim ise Şekil 9.15’da gösterilmiştir.



Şekil 9.15 Farklı kurutma sürelerinde %60, %50 ve %40 melas çözeltili için 100, 150, 200 ve 250°C sıcaklıklarında pelet dayanımları.

Grafiklerden de anlaşıldığı üzere melas çözelti ilavesi ile yapılan peletlerin sertleşebilmeleri için kurutma işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Kurutma işlemleri sonunda en iyi dayanım %60 melas çözeltisi ilaveli peletlerin 150°C’de 3 saat kurutulması ile 360 N/pelet olarak elde edilmiştir. Ancak bu sıcaklıkta kurutma sürenin uzun olmasından dolayı peletlerin 200°C’de 1 saat kurutulması ile de Itmk3 prosesi için yeterli sayılabilecek 230 N/pelet’lik bir dayanım elde edilebilmektedir.

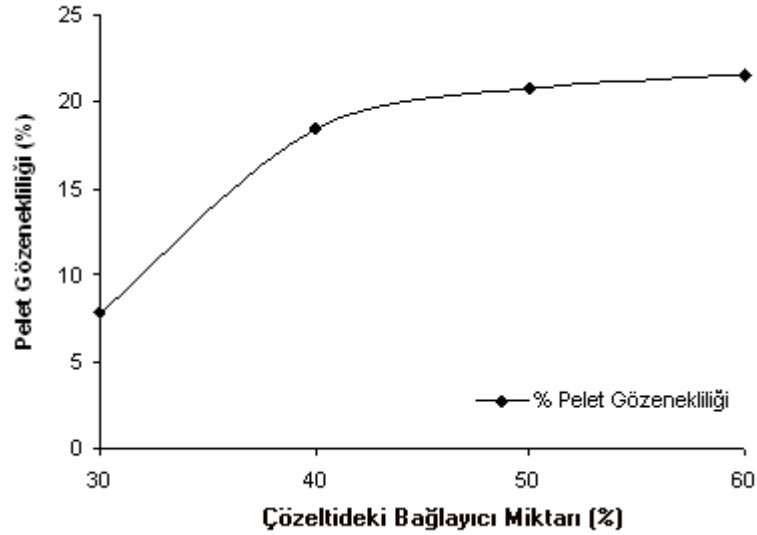
Peletlerin fiziksel özelliklerinden biri olan kuru düşme dayanımları ise en iyi pelet mukavemet değerlerinin elde edildiği 150°C’de 3 saat ve 200°C’de 1saat kurutma sürelerinde ve ayrıca 2 gün havada bekletilmiş peletlerde ölçülmüş sonuçlar Şekil 9.16’da gösterilmiştir.



Şekil 9.16 Farklı sıcaklıklarda ve farklı kurutma sürelerinde, melas çözeltisi ile üretilmiş kuru peletlerin kuru düşme dayanımı.

Şekil 9.16’da görüldüğü gibi 150°C’de 3 saat kurutulmuş peletlerin kuru düşme dayanımları %50 ve %60 melas çözeltisi ilaveli peletlerde 20 düşme/1m seviyesi ile en üst değerlere ulaşırken %60 melas çözeltisi ilaveli peletlerin 200°C’de 1saat ve 2 gün havada kurutulmuş kuru düşme dayanımlarının birbirine yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir.

150°C’de 3 saat kurutulmuş peletlerin bağlayıcı miktarına göre gözeneklilik değerleri Şekil 9.17’de, % su emme, hacim, yoğunluk, özgül ağırlık ve % porozite değerleri ise Çizelge 9.1’de verilmiştir.



Şekil 9.17 150°C’de 3 saat kurutulmuş peletin farklı miktarlardaki gözenekliliği.

Çizelge 9.1 Bağlayıcı olarak kullanılan melasdan üretilmiş 150°C’de 3 saat kurutulmuş peletlerin farklı dozajlardaki % su emme, hacim, yoğunluk, özgül ağırlık ve % gözeneklilik değerleri

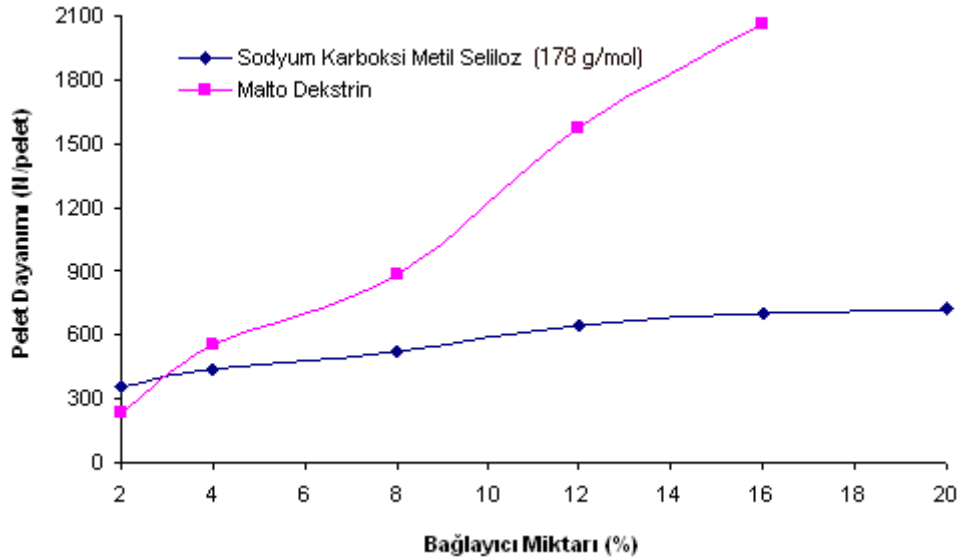
% 60 Melas		% 50 Melas	
% Su emme	16,17816	% Su emme	6,791569
Hacim (cm <sup>3</sup> )	2,603	Hacim (cm <sup>3</sup> )	1,58
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,336919	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,702532
Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	1,705882	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	3,310078
% Gözeneklilik	21,62889	% Gözeneklilik	18,35443
% 40 Melas		% 30 Melas	
% Su emme	8,229426	% Su emme	3,283582
Hacim (cm <sup>3</sup> )	1,72	Hacim (cm <sup>3</sup> )	1,41
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,331395	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,375887
Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	2,884892	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	2,576923
% Gözeneklilik	19,18605	% Gözeneklilik	7,801418

### 9.1.6 Sodyum Karboksi Metil Selüloz ve MaltoDekstrin ile Yapılan Deneyler

Sodyum Karboksi Metil Selüloz (CMC) ve Maltodekstrin’in soğukta sertleşen pelet üretimindeki etkisinin araştırıldığı deneylerde CMC ve maltodekstrin %2, %4, %8, %12, %16 ve %20 oranlarında ve % 30 kok ilavesi ile harman yapılarak kompozit pelet üretilmiştir.

Maltoekstrin ile yapılan peletlerde aşırı derecede su tüketimi gerçekleşmiştir. Her iki bağlayıcı içinde peletleme diskinden alınan ham peletler ilk anda hamurumsu bir özellik göstermişlerdir. Ham peletlerin yaş düşme dayanımı ölçümlerinde bu özelliğinden dolayı >50 düşme/pelet oranlarında değerler elde edilmiştir. Yaş basma dayanımının ölçüldüğü deneylerde ise aynı özellikten dolayı peletler baskı altında kalır kalmaz ezildikleri için kırılma söz konusu olmamıştır.

CMC ve malto dekstrin su ile temas eder etmez jelleşmektedirler. Buda peletlere aşırı bir plastiklik özellik katmaktadır. Ham peletlerde bulunan serbest su oda sıcaklığında kurutuldukları zaman pelet yüzeyinden uzaklaşmaktadır. 1 gün sonunda serbest halde bulunan suyun önemli bir kısmı buharlaşmış olup 2 gün sonunda ise suyunu tamamen kaybeden peletlerde yeniden kristalleşmeler ile yüksek dayanımlar oluşmuştur. Oda sıcaklığında 2 gün bekletilen CMC ve maltodekstrin ilaveli peletlerin dayanımları Şekil 9.18'de verilmiştir.



Şekil 9.18 Oda sıcaklığında kurutulmuş sodyum karboksil metil selüloz ve malto dekstrin ilaveli peletlerin farklı miktarlardaki dayanımı.

Şekil 9.18'de görüldüğü üzere Malto dekstrin ile yapılan peletlerde çok yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmış ancak pelet oluşumu esnasında aşırı su tüketimi gerçekleşmiştir. %2 maltodekstrin ilaveli pelette dayanım 235 N/pelet civarında iken bağlayıcı miktarı arttıkça plastiklik özelliği ve yük altında kırılma dayanımı da artmaktadır. %16 oranında dayanım 2060 N/pelet gibi maksimum seviyelere çıkmasına rağmen aşırı plastik özellik kazanmasından dolayı kabul edilebilir pelet standartlarını taşımamaktadır. %20 bağlayıcı ilavesinde ise oluşan ürün pelet formunun dışına çıkmış olup yassı şekil haline gelmiştir.

CMC ile elde edilen peletlerde de kullanılan bağlayıcı miktarı arttıkça plastiklik özelliğide artmaktadır. basma dayanımı %2 oranında katıldığı zaman 353 N/pelet dayanımına sahip iken %20 CMC ile elde edilen peletlerde basma dayanımı 1020 N/pelet seviyelerine ulaşmaktadır.

Her iki bağlayıcı türü içinde kullanılan oran arttıkça dayanımları artmasına rağmen %2 den fazla oranlarda kullanılmaları hem aşırı su tüketimi hem kazandıkları plastiklik özelliği açısından uygun değildir. %2 oranında maltodekstrinde kabul edilebilir dayanımlar elde edilemezken CMC'nin %2 oranındaki dayanımı ise 353 N/pelet ile soğukta sertleşen peletlerin kabul edilebilir seviyelerdeki dayanımları açısından yeterli olmaktadır.

%2 CMC ile elde edilen peletlerin kuru düşme dayanımında 50 düşme/1m seviyesinden daha fazladır. %2 CMC ilavesi ile 1,1; 0,78 ve 0,31 baziklik oranlarına hazırlan kompozit peletlerin gözeneklilik oranı ise %25-%27 civarında ölçülmüştür.

Yapılan bu bütün soğukta sertleşen pelet üretimi deneyleri sonucunda en iyi sonucun; bölüm 10'daki sonuçlar ve tartışma kısmında da anlatıldığı üzere; basma dayanımları, düşme dayanımları, gözeneklilik, pelet üretim aşamasının kolaylığı, elde edilen peletlerin plastiklik özellikleri ve ekonomiklik gibi özellikler karşılaştırıldığında %2 CMC bağlayıcısı ile elde edildiği görülmektedir.

## **9.2 Soğukta sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarındaki İndirgenme Deneyleri**

Yarı ergitme şartlarında indirgenme deneylerindeki amaç yüksek fırın pik demirine benzer fiziksel ve kimyasal özelliklerde demir taneleri üretmektir. Bu bağlamda üretilen kurutulmuş kompozit peletler tek kademeli prosesde karbürleştirilerek ergitilmiştir.

İndirgenme deneylerinde, bağlayıcı olarak %2 oranında CMC kullanılmış olup kok ve curuf kompozisyonunu ayarlamak için CaO katılarak farklı baziklik oranlarında kompozit peletler üretilmiştir. %30 kok katkılı %1.1, %0.78 ve %0.31 baziklik oranlarında hazırlanan %2 CMC ilaveli kompozit peletler, elektrik rezistanslı laboratuvar tipi kutu fırında 1330°C, 1340°C, 1350°C, 1360°C, 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1410°C ve 1420°C, fırın sıcaklıklarında 8, 16, 24, 32, 40, 48 ve 56 dakika fırında kalma sürelerinde işleme tabi tutulmuştur.

Deneyler esnasında fırının iç haznesindeki sıcaklık termokupul ile numunenin 5 cm üzerinde tutularak kontrol edilmiştir. Üretilen demir taneleri fırından dışarıya alınarak oda sıcaklığında soğutulmuştur.

## 9.2.1 Pişirme İşlemleri Sonucu elde edilen Ürünler

Kompozit peletlerin pişirme işlemleri esnasında curuf oluşum reaksiyonları, curuf ergimesi ve saf demir eldesine yönelik demir oksit reaksiyonları gerçekleşmiştir. Manyetitin saf demire dönüşümünden sonra fırın sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak 3 değişik kimyasal ve fiziksel oluşumda ürün elde edilmiştir.

Bu ürünler

### 9.2.1.1 Direk Redüklenmiş Demir (DRI)

Direk redüklenmiş demir ürünleri süngerimsi yapıda ve düşük görünür yoğunluğa sahip olan tam bir katı hal ürünüdür. DRI'da curuf metal kısımdan ergime olmadığı için ayrılamamıştır (Şekil 9.19).

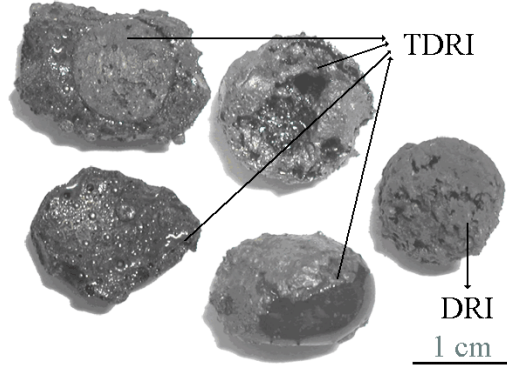
### 9.2.1.2 Geçişli Direk Redüklenmiş Demir (TDRI)

Geçişli direk redüklenmiş demir ürünleri Şekil 9.19'da görülmektedir. Kısmi curuf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI'a göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. TDRI, DRI'a göre kısmi ergimeden kaynaklanan daha iyi metalizasyon derecesi ve daha çok karbon çözünürlüğüne sahip bir üründür. Sonuç olarak kısmi ergimeden dolayı kısmi curuf ayırımı gerçekleşmiştir.

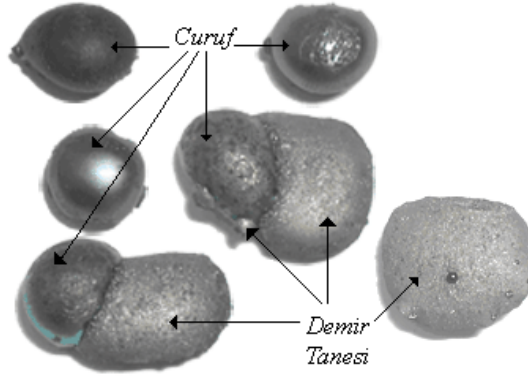
### 9.2.1.3 Demir Tanesi

Tam bir ergime sonrası curuf ve demir tanesi birbirlerinden tamamen ayrılmışlardır. Elde edilen demir taneleri çakıl taşı şekli yapısında ve yüksek görünür yoğunlukta üretilmişlerdir. Demir tanesine eşlik eden curuf kolayca bünyeden ayrılabilir. Elde edilen ürünlerde 1,1 baziklik oranı ve %30 kok'lu peletlerde demir tanesi üretimi 1330°C'de 48 dakikadan sonra olurken 1420°C'de 8 dakikadan sonra gerçekleşmiştir (Şekil 9.21)

Düşük fırın sıcaklığı ve düşük fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI ve TDRI örnekleri Şekil 9.19'de, curuf ve demir tanesi ise Şekil 9.20'de görülmektedir

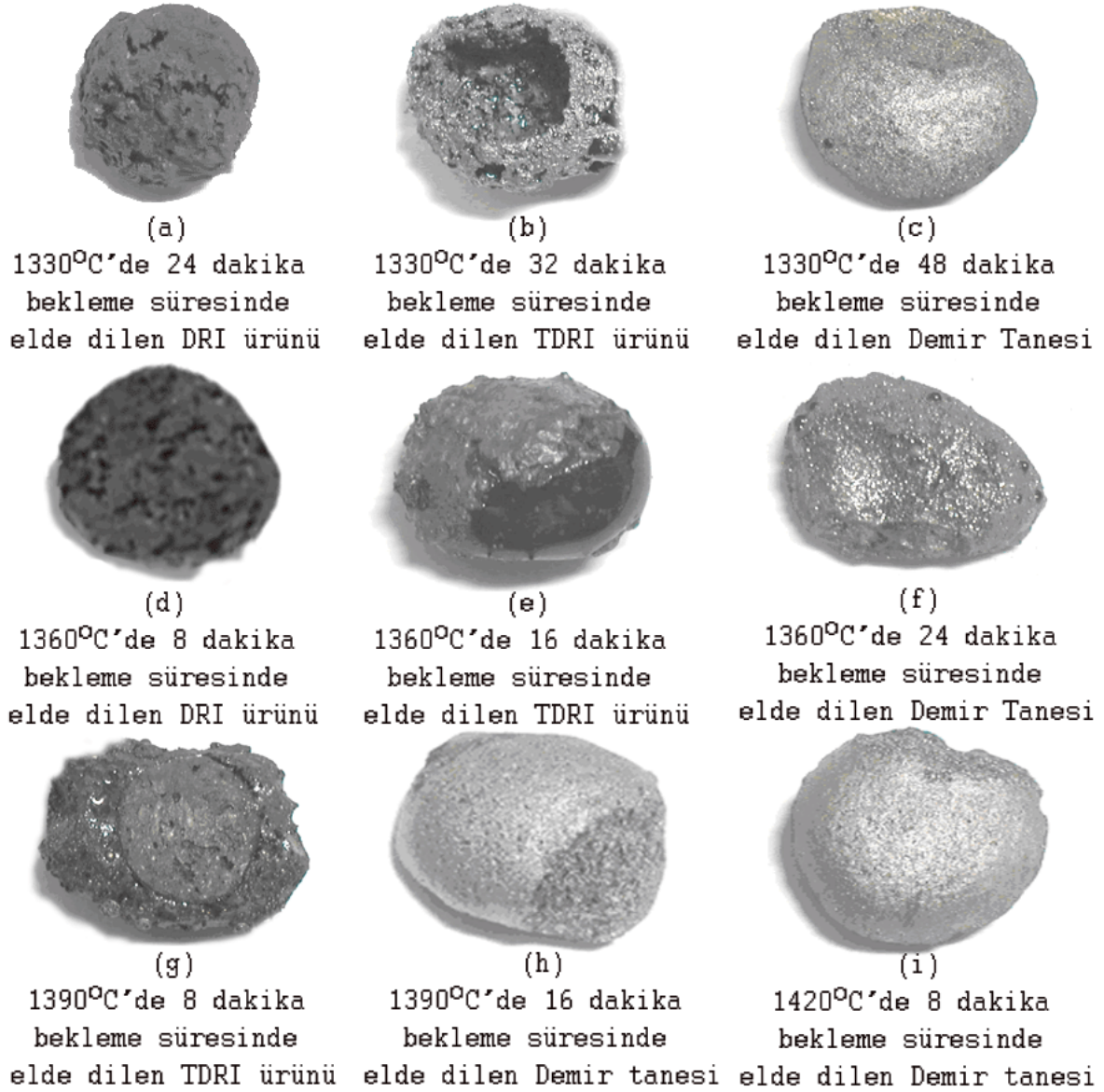


Şekil 9.19 Çeşitli curuf bazıklığı oranlarındaki kompozit peletlerin, farklı sıcaklık ve fırında kalma sürelerinde indirgenmesi ile elde edilen DRI ve TDRI örnekleri



Şekil 9.20 Bazıklık oranı;  $\text{CaO/SiO}_2$ : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksil metil selüloz ilaveli bazık peletlerin farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucunda üretilen demir tanesi ve curuf görüntüleri

Elde edilen demir taneleri, curuftan el yardımı ile kolayca ayrılmış, bazı ürünlerin makro görüntüleri çekilerek Şekil 9.21, ve Şekil 9.22'de gösterilmiştir.



Şekil 9.21 Bazı baziklik oranı; CaO/SiO<sub>2</sub>: 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksil metil selüloz ilaveli bazik peletlerin farklı sıcaklıklardaki indirgenme davranışlarının makro görüntüleri,

(a), (b), (c) 1330°C'de sırası ile 24, 32, 48 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünleri

(d), (e), (f) 1360°C'de sırası ile 8, 16, 24 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünleri

(g), (h) 1390°C'de sırası ile 8 ve 16 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen TDRI ve demir tanesi ürünleri

(i) 1420°C'de 8 dakika fırında bekleme süresinde elde edilen demir tanesi ürünü

Elde edilen demir tanelerinin makro görüntüleri incelendiğinde baziklik oranı;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli bazik peletlerde Şekil 9.21’de görüldüğü üzere  $1330^\circ\text{C}$ ’de 48 dakika,  $1360^\circ\text{C}$ ’de 24 dakika,  $1390^\circ\text{C}$ ’de 16 dakika ve  $1420^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 8 dakika fırında bekleme sürelerinde curuf ile metal ayırımı gözle görülür bir şekilde gerçekleşmiştir.  $1330^\circ\text{C}$ ’de 24 dakika ve  $1360^\circ\text{C}$ ’de 48 dakika sonunda ise direk redüklenmiş demir elde edilmiştir. Sonuçlardanda görülebileceği gibi fırın sıcaklığı ve/veya fırında kalma süresi arttıkça demir tanesi üretimi sağlanmaktadır.

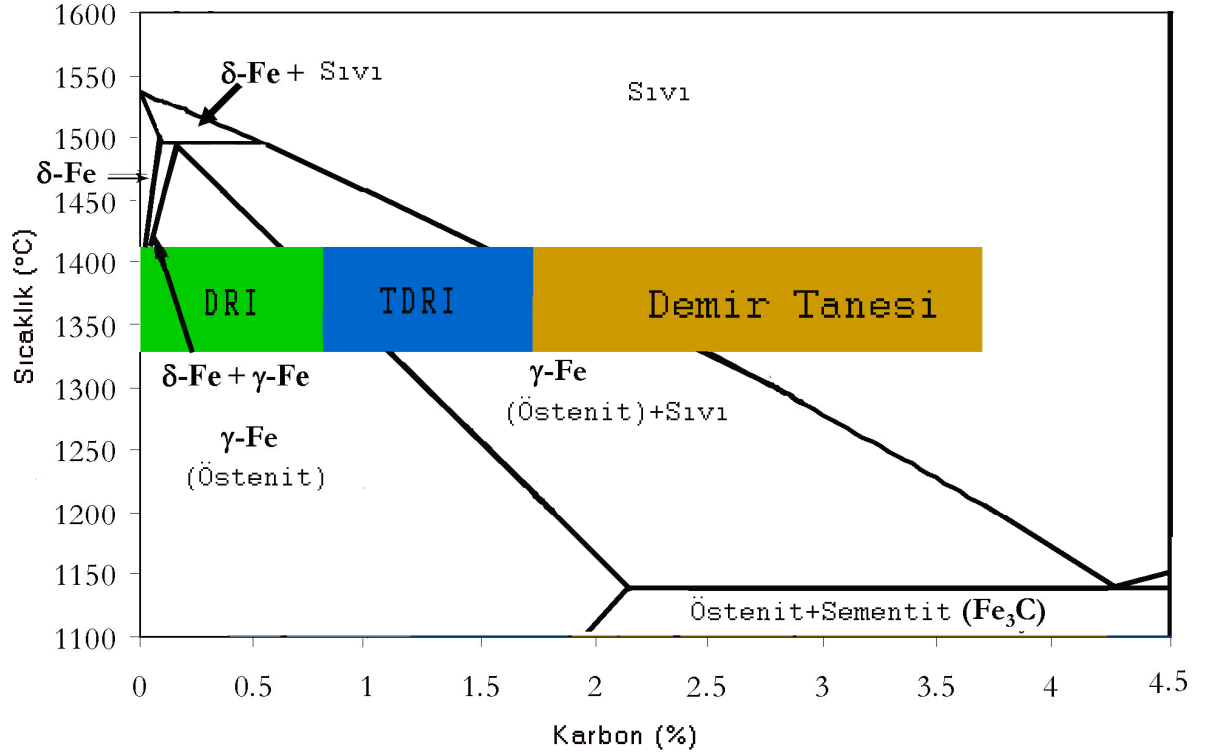


Şekil 9.22 Çeşitli curuf bazikliği oranlarındaki kompozit peletlerin, fırın sıcaklığı  $1400^\circ\text{C}$  iken 8 dakika fırında kalma sürelerinde indigenmesi sonucu elde edilen ürünlerin makro görüntüleri.

- (a) Baziklik oranı;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletin makro görüntüsü
- (b) Baziklik oranı;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ : 0,78 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletin makro görüntüsü
- (c) Baziklik oranı;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ : 0,38 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletin makro görüntüsü.

Baziklik oranı;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ : 0.78 ve 0,38 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli peletlerde ise  $1400^\circ\text{C}$ ’de ve daha düşük sıcaklıklarda metal ve curuf ayırımının olmadığı görülmektedir (Şekil 9.22).

DeneySEL çalışmalar sonucu elde edilen DRI, TDRİ ve demir tanesi, demir içerisindeki karbürleşme derecesinin artmasına bağlı olarak kararlı demir karbon faz diyagramının  $1330$ - $1420^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığındaki 3 farklı bölgesinde gerçekleşmiştir (Şekil 9.23)



Şekil 9.23 Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlere göre kararlı demir karbon faz diyagramında DRI, TDRI ve demir tanelerinin oluştuğu işlem bölgesi

Düşük karbon konsantrasyonlarında ilk olarak soğuyan katı  $\delta$ -demir fazı  $\gamma$ -Fe (östenit) ve sonuçta  $\alpha$ -ferrit fazına dönüşür. Karbon içeriğinin artması ile soğuma esnasında östenit ( $\gamma$ -Fe) fazı  $\alpha$ -ferrit /  $\alpha$ -ferrit + demir karbür fazına dönüşecektir. Bu katı fazdaki ürünler direk redüklenmiş demir olarak adlandırılır (Kawatra vd., 2005).

Karbon içeriğinin artması ile östenit çizgisinin üstünde  $\gamma$ -Fe –sıvı fazı şekillenir ve östenit ( $\gamma$ -Fe), soğuma esnasında  $\alpha$ -ferrit ve sementite dönüşür ve dentritik östenit ( $\gamma$ -Fe) ve sementit içeren ötektik ürünü kapsıyacak şekilde sıvı katlaşır. Sıvı-katı bölgesindeki bu ürüne geçişli direk redüklenmiş demir (TDRI) denir (Kawatra vd., 2005).

Karbon içeriğinin daha fazla artması ile Şekil 9.24’de gözüken mikroyapındaki demir tanesi, beyaz dökme demir davranışı şeklinde katılaşmaya %100 sıvı formunda ulaşılır (Kawatra vd., 2005).



Şekil 9.24 Daha önceki çalışmalarda elde edilen demir tanesini mikro yapısı (Anameric ve Kawatra, 2007)

Kararlı demir karbon denge diyagramına göre yeterli karbon yayılımı sağlanabilirse  $1400^{\circ}\text{C}$ 'den daha düşük fırın sıcaklıklarında demir tanesinin üretimi mümkün olmaktadır (Şekil 7.6). Bu durumda fırın sıcaklığı  $1400-1147^{\circ}\text{C}$  aralıklarında ise manyetit demire redüksiyonundan sonra östenit fazı şekillenecektir. Katı haldeki karbon yayılımı östenitin karbon içeriği ergime zonunda (%100 sıvı) yeterince yüksek olana kadar gerçekleşecektir (Kawatra vd., 2005).

Elde edilen demir tanelerinin fiziksel ve kimyasal analizleri aşağıda belirtilen özellikleri belirlemek amacı ile yapılmıştır.

- Kimyasal analiz, elde edilen demir tanesinin kimyasal analizini belirtmek ve yüksek fırında elde edilen pig demir ile karşılaştırmak amacı ile yapılmıştır,
- Görünür yoğunluk ölçümleri metalizasyon derecesi, gözeneklilik ve curuf ayırımını değerlendirmek amacı ile yapılmıştır,
- Mikro sertlik ölçümleri karbon yoğunluğundaki dağılımı belirlemek için yapılmıştır,
- Optik mikroskop görüntüleri mikroyapı karakterizasyonu için ve bilinen mikroyapılarla demir tanesi mikroyapısını karşılaştırmak amacı ile alınmıştır,
- Taramalı elektron mikroskop görüntüleri mikro yapıya eşlik eden faz ve bileşenlerin dağılımını daha ileri seviyede belirlemek amacı ile alınmıştır.

### 9.2.2 Kimyasal Analiz Sonuçları

Demir tanelerinin kimyasal analizleri numuneleri daha iyi tanımlamak ve onları yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir ile karşılaştırmak amacı ile yapılmıştır. Curuf baziklik oranı 1.1 olan 1420°C’de 8 dakika pişirilerek üretilen demir tanesinin analizi, pik demir ve beyaz dökme demir ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 9.2’de verilmiştir.

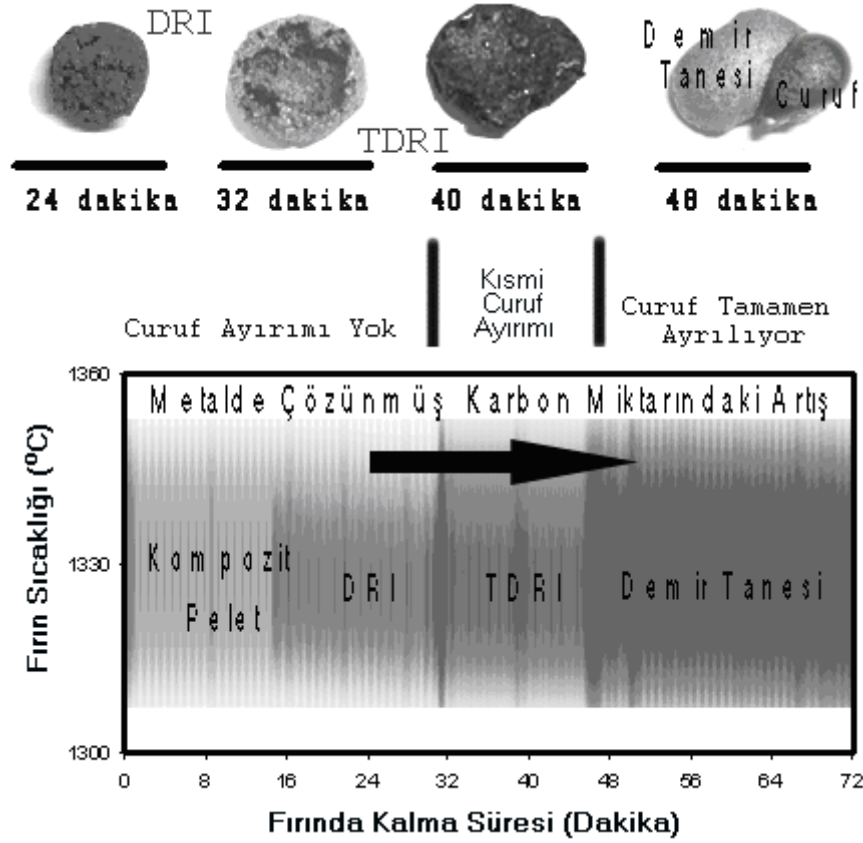
Çizelge 9.2 Fırın sıcaklığı 1390°C’de 16 dakika ve 1420°C iken 8 dakika fırında kalan curuf baziklik oranı 1.1 olan kompozit peletten elde edilen demir tanelerinin kimyasal analizinin yüksek fırın pik demiri ve beyaz dökme demir kimyasal analizleri ile karşılaştırılması

Karşılaştırma	(Peacy ve Davenport, 1979)	(Smith, 1993)	(Kavatra vd., 2005)	Bu Çalışmanın Sonuçları
Element	Pik Demir (%)	Beyaz Dökme Demir (%)	Demir Tanesi (%)	Demir Tanesi (%)
Fe	90-95,5	93,3-97,3	95-97	94,9-95,4
C	4-5	1,8-3,6	1,7-3,5	3,6-3,8
S	0.03	0,06-0,2	0,2-0,8	0,6-0,5
P	<1	0,06- 0,18	0,12	0,05
Mn	0,1-2,5	0,25-0,80	0,12	-

Çizelge 9.2’de görüldüğü gibi demir taneleri, yüksek fırın pik demirine yüzde olarak eşit veya daha fazla oranda demir içermektedirler. Beyaz dökme demir ile karşılaştırıldıklarında ise eşit miktarda karbon içermektedirler.

### 9.2.3 Fırında Kalma Süresinin Demir Tanesi Üretimine Etkisi

Curuf baziklik oranı 1,1 olan kompozit peletler 1330°C’de 8, 16, 24, 32, 40, 48, ve 56 dakika fırında kalma sürelerinde pişirildikleri zaman DRI, TDRI ve demir tanesi oluşmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 9.25’de gösterilmiştir. 1330°C’de 8, 16 ve 24 dakikada DRI, 32 ve 40 dakikada, TDRI, 48 dakikadan sonra ise demir taneleri elde edilebilmektedir.



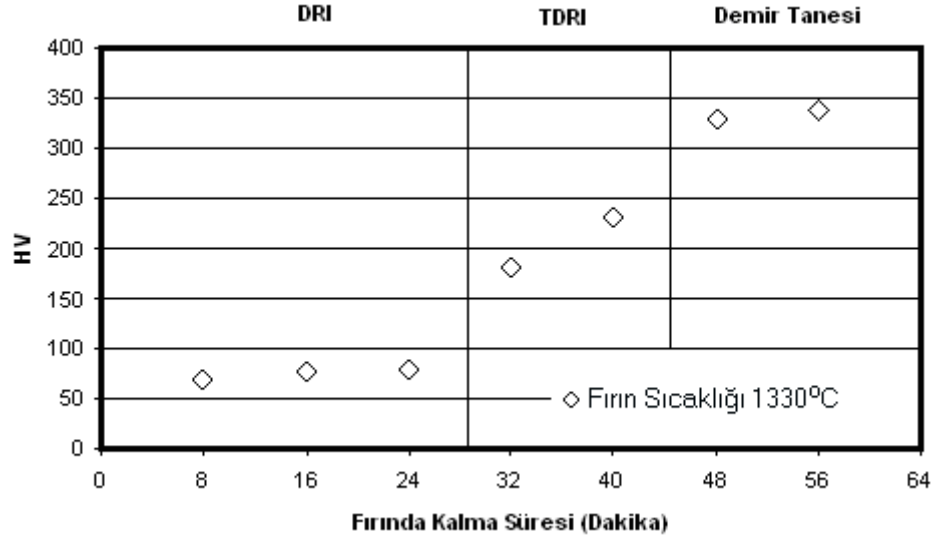
Şekil 9.25 Curuf baziklik oranı 1.1 olan kompozit peletlerin, 1330°C’de 8, 16, 24, 32, 40, 48, ve 56 dakika fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanelerinin zamana göre ürün oluşum şeması ve oluşan ürünlerin görüntüleri

DRI, TDRI ve demir tanelerinin oluşumları metalik demirin karbon içeriği ile bağlıdır. Fırında bekleme süresi arttıkça %4,3 karbon içeren ötektik noktaya ulaşıldığında metalik kısmın ergime noktası düşer bu sebeple metaldeki karbon yayını miktarı artar ve demir tanesinin oluşumu gerçekleşir.

### 9.2.3.1 Mikro Sertlik Ölçümleri

Fırında kalma süresinin demir tanesi üretimine olan etkisinin araştırıldığı deneylerde 1330°C’de farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerde, sementit (demir karbür) miktarındaki artışı belirlemek amacı ile metalik parça üzerinde Vickers sertlik ölçümleri (1 kg yük) yapılmıştır (ASTM E 92-82, 1997 ve ASTM E 384, 1999). Krauss’a (1990) göre metalik parça içindeki ergimiş karbon miktarı (karpit miktarı) arttıkça Vickers sertliğide artar

Elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünleri için Vickers sertlik değerleri Şekil 9.26 ve Çizelge 9.3’de gösterilmiştir.



Şekil 9.26 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerindeki, karbon miktarındaki artışı gösteren Vickers sertlik değerleri.

Çizelge 9.3 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin Vickers sertlik değerleri

Fırın Sıcaklığı (°C)	Fırında Kalma Süresi (Dakika)	Vicker s Sertlik Değerleri (HV)
1330	8	70,2
1330	16	77,6
1330	24	80,3
1330	32	180,6
1330	40	230,9
1330	48	328,4
1330	56	338,3

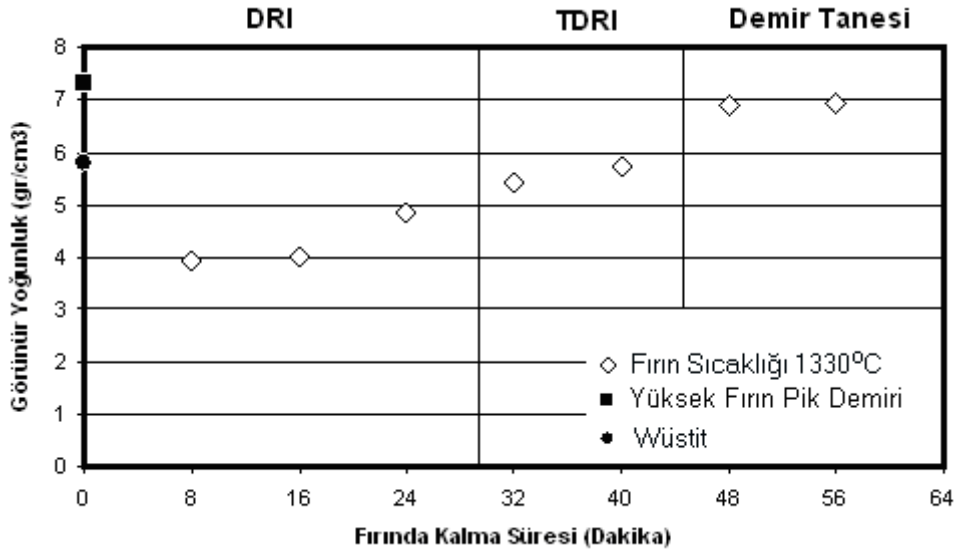
1330°C sıcaklıkta ürün olarak, 70-80 HV mikrosertlik değerlerinde DRI, 180-230 HV mikrosertlik değerlerinde TDRI ve 328-338 HV mikrosertlik değerlerinde demir tanesi elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta 24. dakikaya kadar DRI, 32.dakikada TDRI ve 48. dakikadan sonra ise demir tanesi oluşumu gerçekleşmiştir.

### 9.2.3.2 Görünür Yoğunluk Ölçümleri

Fırında kalma süresinin demir tanesi üretimine olan etkisinin araştırıldığı deneylerde 1330°C'de farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin görünür yoğunluk ölçümleri, ürünlerin metalizasyon ve curuf ayırma derecesindeki artışı ve gözeneklilik derecesindeki

düşüşünü belirlemek amacı ile yapılmıştır (ASTM B311-93, 2002).

Lankford ve arkadaşlarına göre (1985) fırında kalma süresi arttıkça metalizasyon derecesi ve curuf ayırımı artmakta, gözeneklilik derecesi ise azalmaktadır. DRI, TDRI ve demir tanesi için ortalama görünür yoğunluk değerleri Şekil 9.27 ve Çizelge 9.4'de gösterilmiştir. DRI'nın görünür yoğunluk değerleri, TDRI ve demir tanesine göre daha düşük değerlerdedir. Fırında bekleme süresi arttıkça görünür yoğunluk artmakta ve sonuç olarak metalizasyon derecesi ve curuf ayırımı artarken gözeneklilik değeri düşmektedir. Fırın içerisinde belli bir süre içerisinde TDRI formunda oluşan ürün eğer fırın içerisinde daha fazla bekletilirse fırında kalma süresinin artması ile metalizasyon ve curuf ayırımı artarak gözeneklilik düşmekte sonuç olarak yüksek görünür yoğunluklu demir tanesi elde edilmektedir.



Şekil 9.27 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerinde, fırında kalma süresinin artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırma seviyesinin artıp, gözenekliliğin düşmesini ifade eden görünür yoğunluk ölçüm değerleri.

Çizelge 9.4 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırın sıcaklığı (1330°C) ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerde görünür yoğunluk ölçüm değerleri

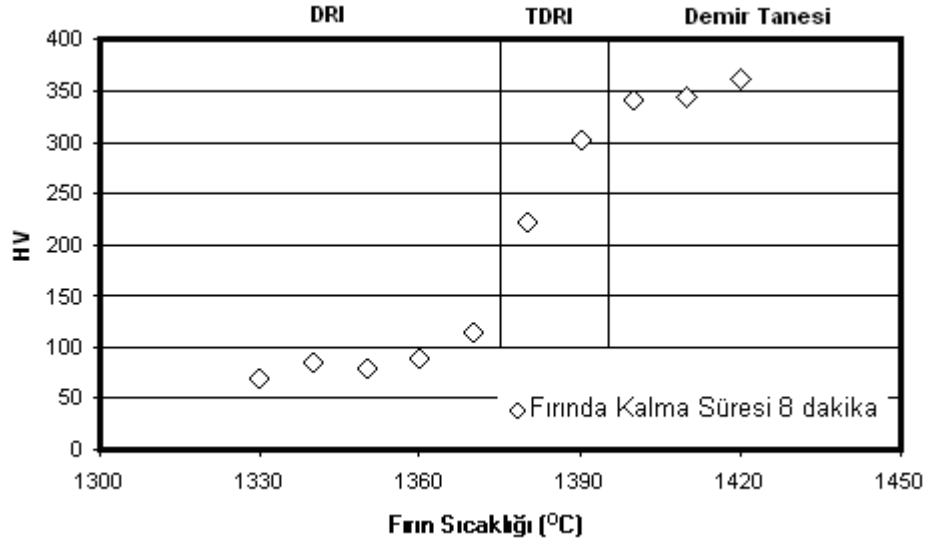
Fırın Sıcaklığı (°C)	Fırında Kalma Süresi (Dakika)	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Oda Sıcaklığı	-	2,414
1330	8	3,925
1330	16	4,008
1330	24	4,821
1330	32	5,412
1330	40	5,721
1330	48	6,903
1330	56	6,941

#### 9.2.4 Fırın Sıcaklığının Demir Tanesi Üretimine Etkisi

1.1 bazıklık oranındaki kompozit peletler 1330°C, 1340°C, 1350°C, 1360°C, 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1410°C ve 1420°C sıcaklıklarında 8 dakika fırında pişirilmiştir. Pişirme işleminden sonra, sıcaklık artışına bağlı olarak ürünler DRI, TDRI ve demir tanesi şeklinde oluşmuşlardır. DRI, TDRI ve demir tanesi oluşumları karbon difüzyonuna bağlıdır. Fırın sıcaklığı arttıkça metal içindeki karbon yayılımı miktarıda artar. Metalik kısmın ergime notası düşerse (%4,3 ötektik noktaya kadar) demir tanesi oluşumu sağlanır.

##### 9.2.4.1 Mikro Sertlik Ölçümleri

Fırın Sıcaklığının Demir Tanesi Üretimine Etkisini belirlemek amacı ile 1330°C, 1340°C, 1350°C, 1360°C, 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1410°C ve 1420°C fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünler üzerinde yapılan Vickers sertlik ölçümleri (1 kg yük) Çizelge 9.5'de ve Şekil 9.28'de gösterilmiştir.



Şekil 9.28 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin farklı fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma süresinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerindeki sıcaklık artışı ile birlikte karbon miktarındaki artışı gösteren Vickers sertlik değerleri

Çizelge 9.5 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin farklı fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma süresinde elde edilen ürünlerin Vickers sertlik değerleri

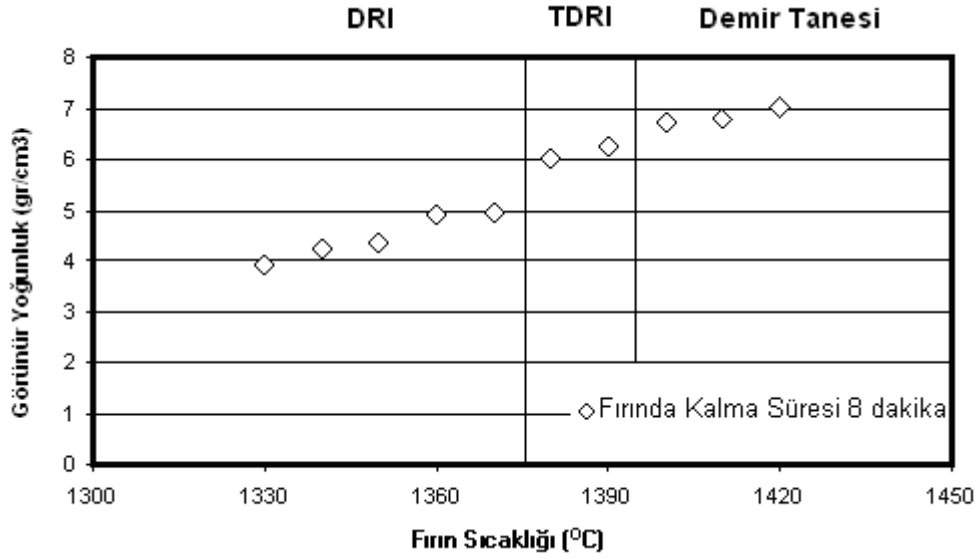
Fırın Sıcaklığı (°C)	Fırında Kalma Süresi (Dakika)	Vicker s Sertlik Değerleri (HV)
1330	8	70,2
1340	8	86,2
1350	8	80,4
1360	8	90,2
1370	8	115,3
1380	8	121,2
1390	8	300,7
1400	8	340,6
1410	8	343,4
1420	8	361,7

DRI ürünlerinin sertliği ortalama 60-20 HV, TDRI'nın sertliği 150 HV ve demir tanesinin mikro sertliği 325-550 HV olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın artması ile elde edilen ürünler içindeki ergimiş karbon miktarı artmakta bu da ürünlerin Vickers sertlik değerlerini artırmaktadır.

#### 9.2.4.2 Görünür Yoğunluk Ölçümleri

Fırın sıcaklığının artmasının demir tanesi üretimine olan etkisinin araştırıldığı deneylerde elde

edilen ürünlerin görünür yoğunluk ölçüm değerleri Şekil 9.29 ve Çizelge 9.6'da gösterilmiştir. DRI'nın görünür yoğunluk değerleri, TDRI ve demir tanesine göre daha düşük değerlerdedir. Sabit fırında kalma süresinde fırın sıcaklığı arttıkça görünür yoğunluk artmakta ve sonuç olarak metalizasyon derecesi ve curuf ayırımı artarken gözeneklilik değeri düşmektedir. Fırın içerisinde 8 dakika boyunca kalan peletler 1390°C'de TDRI şeklinde iken 1400°C'de sıcaklığın artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırımı artarak gözeneklilik düşmekte sonuç olarak yüksek görünür yoğunluklu demir tanesi elde edilmektedir.



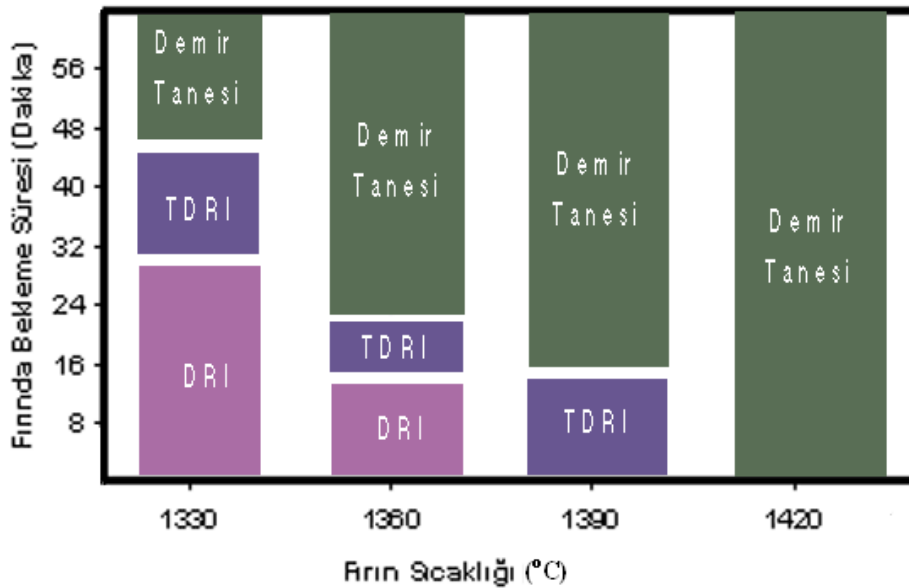
Şekil 9.29 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırında kalma süresinde (8 dakika) ve farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerinde, fırın sıcaklığının artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırma seviyesinin artıp, gözenekliliğin düşmesini ifade eden görünür yoğunluk ölçüm değerleri.

Çizelge 9.6 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin sabit fırında kalma süresinde (8 dakika) ve farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen ürünlerde görünür yoğunluk ölçüm değerleri

Fırın Sıcaklığı (°C)	Fırında Kalma Süresi (Dakika)	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
1330	8	3,925
1340	8	4,216
1350	8	4,371
1360	8	4,915
1370	8	4,941
1380	8	5,981
1390	8	6,217
1400	8	6,723
1410	8	6,786
1420	8	7,007

### 9.2.5 Demir Tanesi Üretimi İçin Fırın Çalışma Sıcaklığı ve Fırında Kalma Süresinin Mikroyapı ve Özellikler Açısından Optimizasyonu

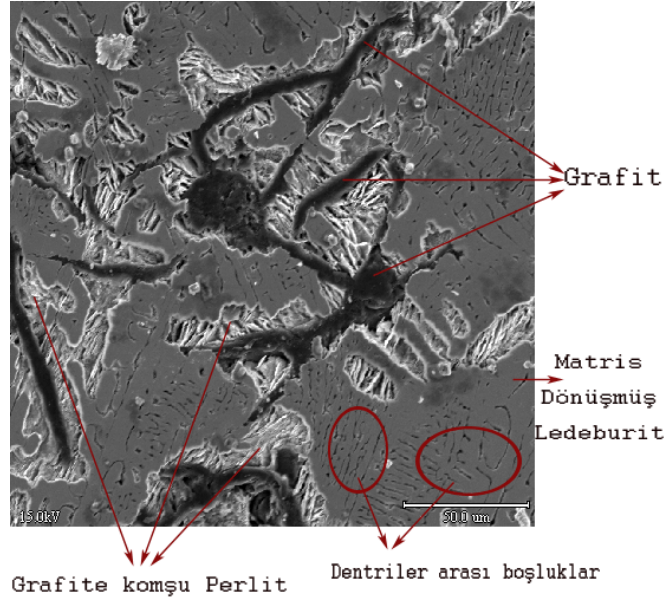
Kompozit peletler farklı fırın sıcaklıklarında ve fırında kalma sürelerinde pişirilmiştir. Demir tanesi oluşumunu göstermek amacı ile çalışılan fırın sıcaklıkları, fırında kalma süreleri ve elde edilen değerler harmanlanarak deneysel çalışmaların sonuçları Şekil 9.30'da gösterilmiştir.



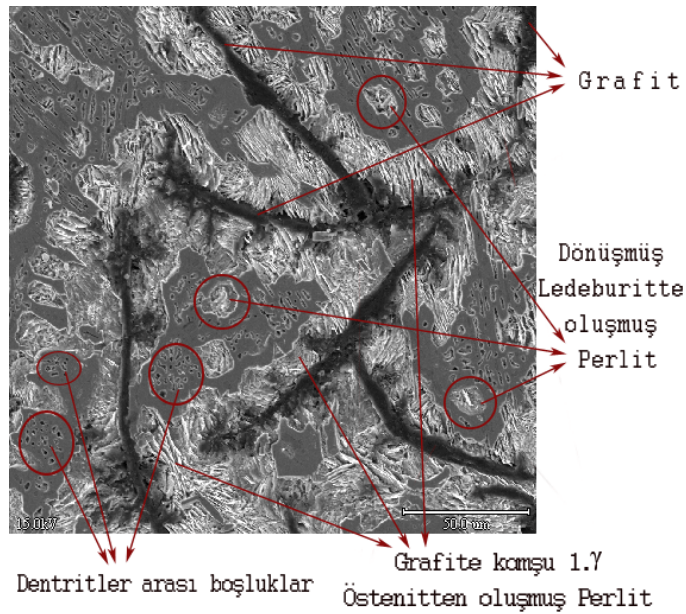
Şekil 9.30 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin farklı sıcaklık ve fırında kalma sürelerinde üretilen ürünlerin çalışılan fırın şartlarındaki durumu

### 9.2.5.1 Faz ve Mikrobileşenlerin Tanımı

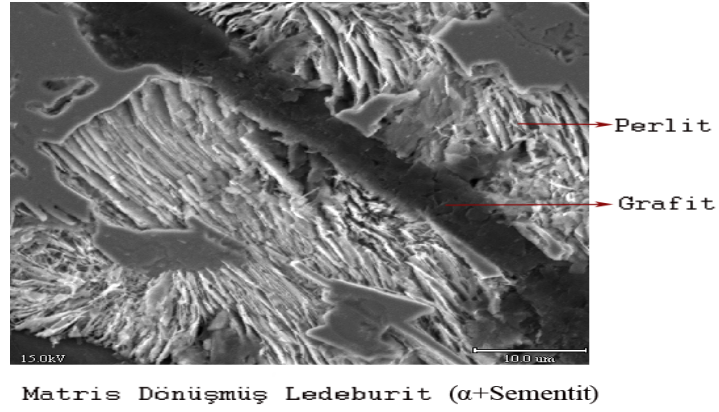
Deneysel çalışmalar sonucunda 1360°C’de 24 dakika, 1390°C’de 16 dakika ve 1420°C’de 8 dakika fırında bekletme sürelerinde elde edilen demir tanesinin SEM’den alınmış mikro yapı görüntüleri çeşitli büyütmelerde Şekil 9.31 ve Şekil 9.36 arasında görülmektedir.



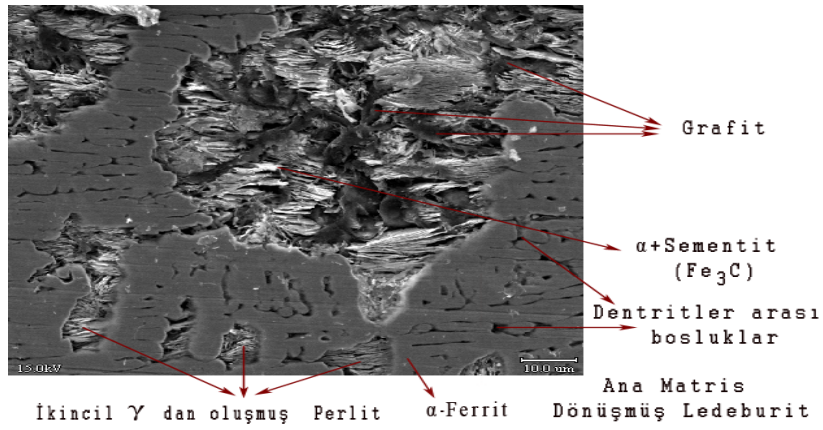
Şekil 9.31 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1360°C fırın sıcaklığında 24 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 500 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama).



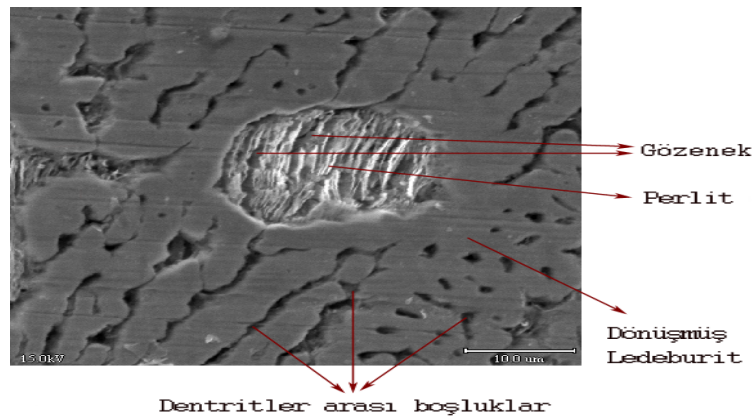
Şekil 9.32 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1390°C fırın sıcaklığında 16 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 500 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama).



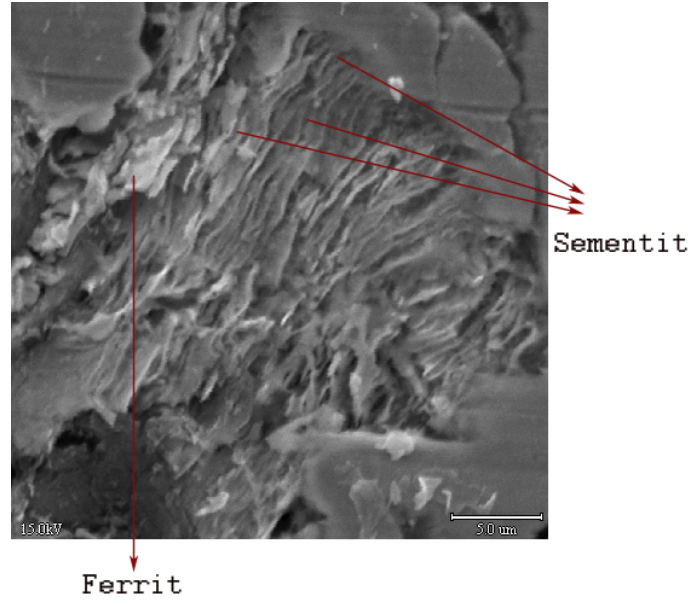
Şekil 9.33 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1390°C fırın sıcaklığında 16 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 2000 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama).



Şekil 9.34 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1420°C fırın sıcaklığında 8 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 1000 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama).



Şekil 9.35 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1420°C fırın sıcaklığında 8 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 2000 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama).

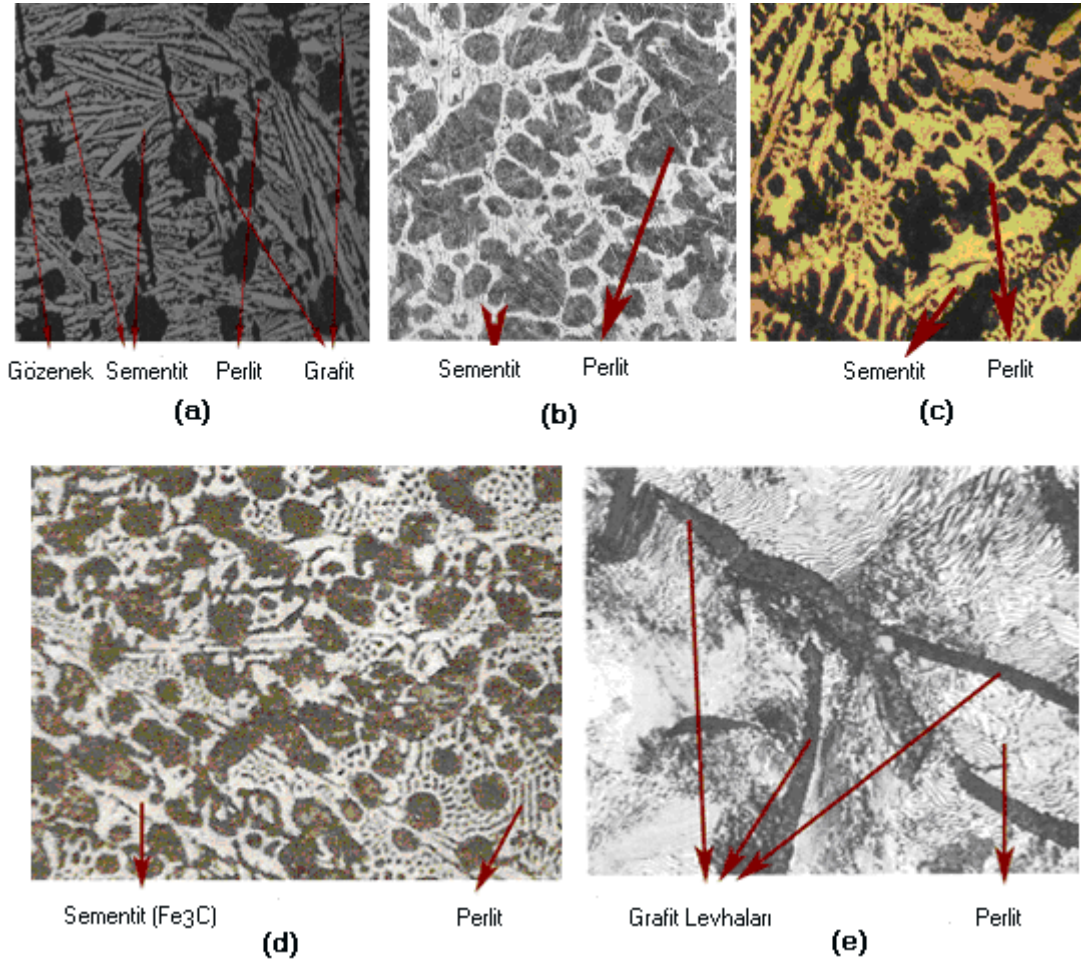


Şekil 9.36 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin 1420°C fırın sıcaklığında 8 dakika fırında kalması ile elde edilen demir tanesinin 3500 büyütmede SEM ile çekilen görüntüsü (Nital Dağlama).

Şekil 9.31 ve Şekil 9.36'daki SEM görüntülerine ve genel bir fikir almak amacı ile mikro yapı üzerinden alınan noktasal kimyasal analiz sonuçlarına (EDX) bakıldığı zaman, ana matrisin ferrit ve ikincil  $\gamma$ 'dan oluşan perlit karışımından oluşmuş, dönüşmüş ledeburit yapısı olduğu anlaşılmaktadır. Matris içinde görülen siyah küçük noktalar dentritler arası boşluklardır. Koktan gelen karbon demir cevherini redükledikten sonra geriye kalan kısım ise katı halde çözünmemiş bir grafit fazı olarak bulunmaktadır. Kokun grafitleştiği kısımlar levhasal grafit şeklinde gözükmemektedir (Siyah çubuk oluşumları). Ona komşu olan bölgelerde ise proses boyunca grafitten karbon difüzyonuyla karbonca zenginleşmiş birincil östenitten oluşan ( $\alpha$ +sementit) karışımından ibaret levhasal bir perlit yapısı oluşmuştur. Levhasal grafitlerle komşu bölgeler grafit öbekleri ile iç içe girmiş halde bulunmaktadır. Perlitin içerisindeki levhalarda açık renkli bölgeler ötektoid sonucu oluşan ferrit, siyah bölgeler ise ötektoid parçalanma sonucu oluşan 2. sementittir. Matris içerisinde küçük adacıklar halinde bulunan perlit, ledeburit dönüşüm sonucu oluşmuştur. Sementit ( $Fe_3C$ ), grafit ve perlit oluşumları ile ilgili olarak genel bir fikir almak amacı ile alınan noktasal kimyasal analizler Çizelge 9.7'de verilmiştir. Mikroyapıdaki bileşenleri gösteren XRD sonuçları ise Şekil 9.38'de verilmiştir.

Kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenmesi ile elde edilen demir taneleri fırın içerisindeki yüksek sıcaklıklardan alındıktan sonra oda sıcaklığında hızlı bir soğutmaya maruz bırakılmışlardır. Hızlı soğuma ile demir tanesi içerisinde oluşan Şekil 9.37 (a)'daki bu yapılar, Şekil 9.37(d)'de görülen beyaz dökme demir yapısı ve Şekil 9.37 (b,c)'de görülen daha önceki

yıllarda yapılmış farklı çalışmalarla ile karşılaştırıldığında benzer özellik göstermekte ayrıca koktan gelen karbonun demir cevherini redükleyip geriye kalan kısmının ise grafitleşmesinden dolayı gri dökme demir yapısını da andıran ferrit matrisi içerisinde grafit levhalarının oluşumu gözlemlenmektedir (Şekil 9.37(e)). Beyaz dökme demir yapısındaki demir tanelerinin içerisindeki grafit oluşumları, kullanılan kok miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.37 Daha önceki yıllarda yapılmış çalışmalarda elde edilmiş demir taneleri ile deneysel çalışmalar esnasında elde edilen demir tanesinin mikro yapı yönünden karşılaştırılması,

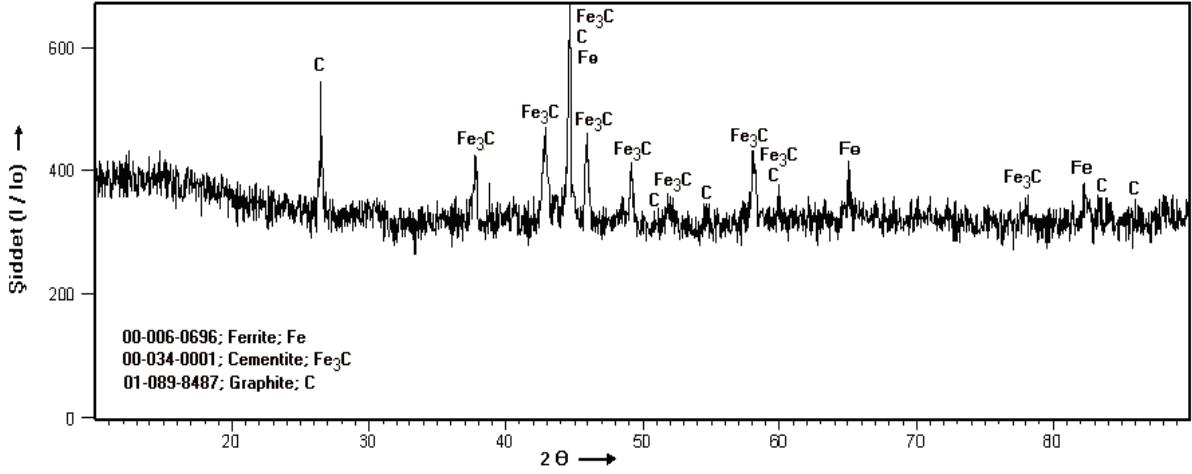
(a) 1420°C'de 8 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (Optik mikroskop, 100 büyütme).

(b) 1475°C'de 22 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (Kawatra vd., 2005).

(c) 1400°C'de 15 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (ön ısıtma 15 dakika, soğutma 5 dakika) (Birol 2007).

(d) Beyaz dökme demir mikro yapısı (The Science and Engineering Materials)

(e) Gri dökme demir mikroyapısı (ASM Handbook).



Şekil 9.38 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden 1420°C’de 8 dakika fırında kalma süresi sonunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı içerisindeki ferrit, grafit ve sementit piklerini gösteren XRD sonuçları

Çizelge 9.7 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden 1420°C’de 8 dakika fırında kalma süresinde elde edilen demir tanesi mikro yapısındaki bileşenler hakkında genel fikir almak amacı ile yapılan Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) analiz sonuçları

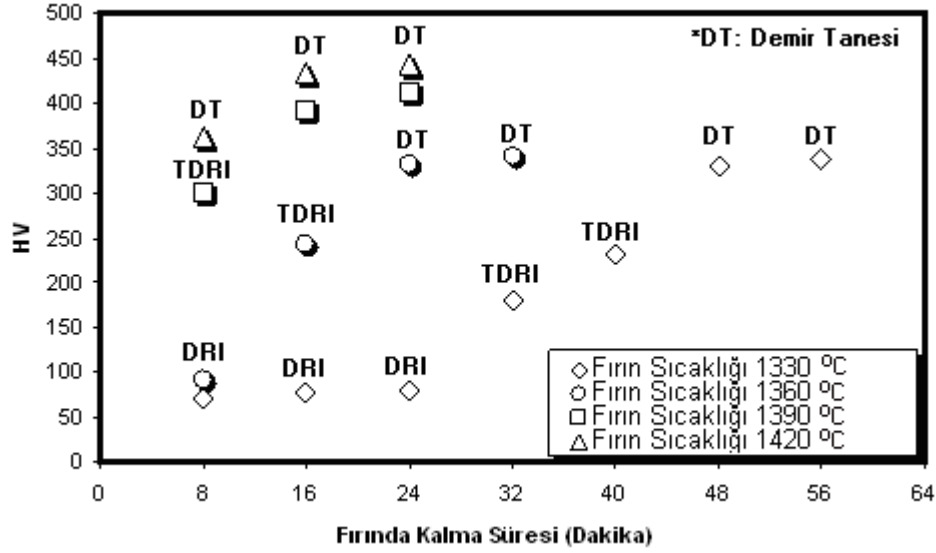
Bileşenler	Fe	C	Mo	Mn
Matris	99,199	-	0,525	0,277
Grafit	2,702	95,487	0,101	0,131
Perlit	82,49	16,641	0,609	0,252
Sementit	72,232	26,644	0,813	0,310

### 9.2.5.2 Mikrosertlik Ölçümleri

Fırın sıcaklıkları ve fırında kalma sürelerinin demir tanesi üretimine olan etkisinin araştırılması amacı ile 1330°C, 1340°C, 1350°C, 1360°C, 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1410°C ve 1420°C fırın sıcaklıklarında farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerde, sementit (demir karbür) miktarındaki artışı belirlemek için metalik parça üzerinde Vickers sertlik ölçümleri (1 kg yük) yapılmıştır (ASTM E 92-82, 1997 ve ASTM E 384, 1999). Metalik parça içindeki ergimiş karbon miktarı (karbür miktarı) artıka Vickers sertliğide artar (Krauss, 1990).

Fırın sıcaklığı ve fırında kalma süresinin artışı ile artan mikrosertlikler ile sertlik oranları Şekil 9.39 ve Çizelge 9.8’de verilmiştir.

Karbonun katı içerisindeki difüzyonu sıvı içerisindekine göre oldukça yavaştır. Bu sebeple sertlik DRI'dan TDRI ve Demir tanesine doğru metal kısımda karbonun çok ve/veya hızlı difüzyonundan dolayı geniş bir aralıkta artış gösterir. Bu olay fırın sıcaklığı ve fırında kalma süresi arttıkça ötektik sementitin artmasından dolayıdır.



Şekil 9.39 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden farklı fırın sıcaklıklarında (1330°C, 1360°C, 1390°C ve 1420°C) ve 8-56 dakika arası fırında kalma sürelerinde elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerindeki sıcaklık artışı ile birlikte karbon miktarındaki artışı gösteren Vickers sertlik değerleri.

Istenilen mikro sertlikte demir tanesi üretmek için gerekli fırında bekleme süresi Şekil 9.39'dan ayarlanabilir. Mesela 1330 derecede 340 HV mikro sertlikli demir tanesi üretmek için gereken fırında bekleme süresi yaklaşık 1 saati bulurken 340 HV mikrosertlikte 1360 derece fırın sıcaklığında demir tanesi üretmek için gerekli süre 32 dakikadır. Fırın sıcaklığının 30 derece artması ile 340 HV mikro sertlikte demir tanesi üretmek için gerekli zaman yarı yarıya düşmektedir. Aynı mikrosertlik değerlerinde düşük bekleme sürelerinde karbon difüzyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

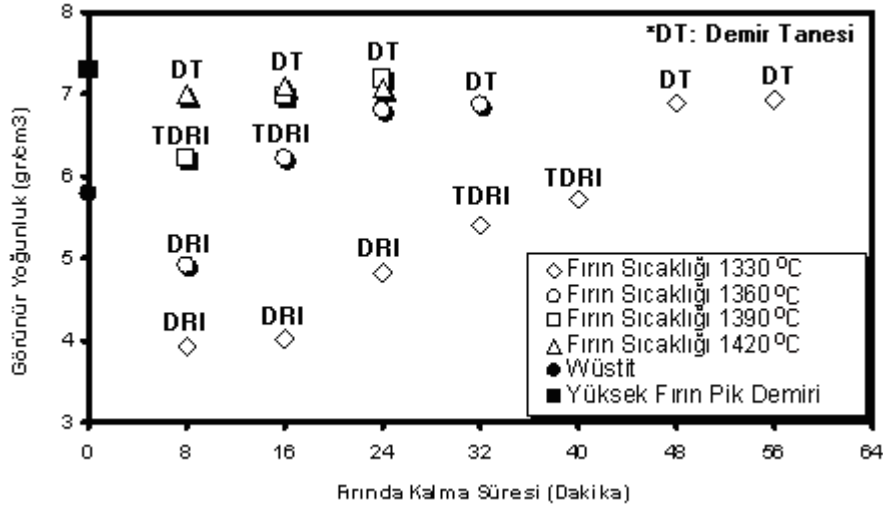
Çizelge 9.8 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden farklı fırın sıcaklıklarında ve farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin Vickers sertlik değerleri

Fırın Sıcaklığı (°C)	Fırında Kalma Süresi (Dakika)	Vickers Sertlik Değerleri (HV)
1330	8	70,2
1330	16	77,6
1330	24	80,3
1330	32	180,6
1330	40	230,9
1330	48	328,4
1330	56	338,3
1340	8	86,2
1350	8	80,4
1360	8	90,2
1360	16	243,2
1360	24	331,2
1360	32	340,4
1370	8	115,3
1380	8	221,2
1390	8	300,7
1390	16	391,6
1390	24	410,2
1400	8	340,6
1410	8	343,4
1420	8	361,7
1420	16	432,5
1420	24	441,3

### 9.2.5.3 Görünür Yoğunluk Ölçümleri

Farklı fırın sıcaklıkları ve farklı fırında kalma sürelerinde peletlerin pişirilmesi ile elde edilen ürünlerin, görünür yoğunluk ölçümleri. (ASTM B311-93, 2002) Şekil 9.40'da gösterilmiştir.

Fırın sıcaklığındaki veya fırında kalma süresindeki artış görünür yoğunlukta artışa sebep olmakta ve bununla orantılı olarak gözeneklilik ve metal curuf oranında azalma, metalizasyon derecesinde ise artma sağlandığı görülmektedir.



Şekil 9.40 Curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerin farklı fırında kalma süresinde ve farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen DRI, TDRI ve demir tanesi ürünlerinde, fırın sıcaklığının artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırma seviyesinin artıp, gözenekliliğin düşmesini ifade eden görünür yoğunluk ölçüm değerleri.

1330°C, 1360°C, 1390°C ve 1420°C fırın sıcaklıklarında farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin görünür yoğunluk ölçüm sonuçlarına bakıldığında Şekil 9.40'da görülebileceği gibi 1330°C ve 1360°C fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma sürelerinde yani düşük sıcaklıklarda ve düşük bekleme sürelerinde elde edilen DRI ürünlerinin görünür yoğunlukları wüstitten daha düşüktür. Bu düşük yoğunluklu ürün (DRI), curuf (2,5-3 g/cm<sup>3</sup>) ve demir (7,87 g/cm<sup>3</sup>) karışımının birbirinden ayrılmasının sağlanamamasından dolayıdır. TDRI'nın görünür yoğunluğu DRI'dan daha yüksek ve wüstitle kıyaslanabilir seviyededir. Bu da kısmi curuf oluşumu, yüksek metalizasyon derecesi ve porlardaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Demir tanesinin görünür yoğunluğu ise TDRI'dan yüksek ve pik demirle kıyaslanabilecek seviyededir. Bu da tamamen curuf ayırımı, yüksek metalizasyon derecesi ve por miktarındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen görünür yoğunluk ve mikrosertlik ölçümleri toplu bir şekilde Çizelge 9.9'da, deneysel çalışmalar sonucunda 1420°C'de 8 dakika fırında kalan kompozit peletten elde edilen demir tanesinin yüksek fırın pik demiri ve daha önce yapılan çalışmaların bazı özelliklerinin karşılaştırılması ise Çizelge 9.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 9.9 Deneysel çalışmalar sonucunda curuf bazıklığı 1,1 olan kompozit peletlerden farklı fırın sıcaklık ve sürelerinde elde edilen ürünlerdeki görünür yoğunluk ve vickers mikrosertlik ölçüm sonuçlarının toplu gösterimi

süre	8 dakika		16 dakika		24 dakika		32 dakika		40 dakika		48 dakika		56 dakika	
Sıcaklık (°C)	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV	G. Yoğ. g/cm <sup>3</sup>	Sertlik HV
1330	3,925	70,2	4,008	77,6	4,821	80,3	5,412	180,6	5,721	230,9	6,903	3284	6,941	338,3
1340	4,216	86,2												
1350	4,371	80,4												
1360	4,915	90,2	6,211	343,2	6,808	331,2	6,879	340,4						
1370	4,941	115,3												
1380	5,981	121,2												
1390	6,217	300,7	6,981	420,5	7,185	430,7								
1400	6,723	340,6												
1410	6,786	343,4												
1420	7,007	361,7	7,103	432,5	7,073	441,3								
DFI	TDFI	Demir Tanesi	← Renklerin Açıklaması											

Çizelge 9.10 Fırın sıcaklığı ve fırında kalma süresi sırası ile 1390°C’de 16 dakika ve 1420°C iken 8 dakika olan 1,1 curuf bazıklığındaki kompozit peletlerden elde edilen demir tanelerinin yüksek fırın pik demiri ve daha önce yapılan çalışmalar ile bazı özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Yüksek Fırın Pik Demiri	Demir Tanesi (Anameric ve Kawatra, 2007)	Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Demir Tanesi
% Fe	%90 -95.5 (Peacy ve Davenport, 1979)	%95-97	%94,9-95,4
% C	%4 -5 Peacy ve (Davenport, 1979)	1,7-3,5	%3,6-3,8
Görünür Yoğunluk	7.2 gr/cm <sup>3</sup> (Weiss,1985)	6,5-7 gr/cm <sup>3</sup>	6,981-7,007 gr/cm <sup>3</sup>
İşlem sıcaklığı	Demirin ergime sıcaklığının Üstünde (>1535°C)	Demirin ergime sıcaklığının altında (<1535°C)	Demirin ergime sıcaklığının altında (<1535°C)

Yüksek fırın prosesine benzer şekilde demir tanesi prosesinde beslenen malzeme içindeki gang mineralleri curuf fazında ergimektedir. Curufun metalden ayrılması, metalin ergimesi sağlandıktan sonra gerçekleşmektedir. Ancak yüksek fırın prosesinden farklı olarak metalin ergimesi karbürizasyon ve metalin ergime sıcaklığının düşürülmesi ile sağlanmaktadır (Anameric ve Kawatra, 2007).

## 10. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 10.1 Soğukta Sertleşen Pelet Üretimi ile İlgili Deneylein Sonuçları ve Tartışması

Soğukta sertleşen pelet üretebilmek için çam talaşı, portland çimentosu, çeltik (pirinç kabuğu), kemik tozu, nişasta, toz novalak reçine melas, sodyum karboksi metil selüloz ve malto dekstrin bağlayıcı olarak kullanılmış olup bu maddeler gerek atmosferik şartlarda gerekse farklı kurutma sürelerinde kurutma işlemine tabi tutularak kuru ve yaş pelet mukavemetleri, kuru ve yaş düşme dayanımları, gözeneklilik gibi bazı pelet özellikleri test edilmiştir. Yapılan bu testlerden sonra hangi maddenin hangi şartlarda bağlayıcı olarak kullanılması gerektiği veya bağlayıcı etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Çam talaşı, çeltik, ve kemik toz'unun bağlayıcı olarak kullanılması sonucu elde edilen peletlerin dayanım değerleri oldukça düşük değerlerdedir. Çam talaşı çeltik ve kemik tozu bağlayıcılarının soğukta sertleşen pelet üretiminde yüksek sıcaklıklarda bile hiçbir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. (Şekil 9.3, Şekil 9.4)
2. Portland çimentosunda ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda yeterli dayanımlar elde edilebilmektedir. Yeterli dayanımların elde edildiği 500°C ve üzerindeki sıcaklıklar ise soğukta sertleşen pelet üretim amacının dışına çıkmaktadır. Çimentoda mekanik ve kimyasal bağlanma söz konusudur. Çimentonun yüksek dayanımlı bir bağlama yapabilmesi için uzun bir kürleme süresinin sağlanması gerekir. Genel olarak bakıldığında bu bağlayıcılar ile elde edilen peletler, uygulanan ısı işlemlerde, sıcaklık arttıkça dayanım artışı göstermişlerdir. Bu da bu bağlayıcıların demir cevheri tozları ile olan kimyasal veya fiziksel bağ oluşturma işleminin sıcaklık artışı ile devam ettiğini göstermektedir. (Şekil 9.3)
3. Toz halde pirinç nişastasının kullanılmasında ise yine yüksek sıcaklıklarda uzun süre kurutma işlemi sonucunda elde edilen dayanımlar ITmk3 prosesi için uygun olan 300 N/pelet (Mourao ve Takano, 2003; Agraval vd., 2001) değerine ulaşamamıştır. %10 pirinç nişastası ilaveli peletler 200°C'de 2 saat kurutuldukları zaman 205 N/pelet dayanımına ulaşmaktadırlar (Şekil 9.5). Bu da nişastanın toz halde iken, yüksek bağlayıcılık özelliği kazandığı jel oluşumunu sağlayamamasından kaynaklanmaktadır. Nişastanın suda çözündürülerek jelleşmenin sağlanması ile daha iyi sonuçlar alınabileceği Graham (1983) tarafından belirtilmektedir.

4. Oda sıcaklığında nişasta polimerlerin birbirine sıkıca kenetlendiği granüllü kısımlardan oluşur. Suyun normalde içine giremediği granüllerdeki zincirler, yüksek sıcaklıkta birbirlerinden uzaklaşır ve suyla etkileşebilir hale gelirler. Su ve sıcaklığın etkisiyle, nişastadaki polimerler birbirleriyle hidrojen bağları kurmak yerine suya bağlanırlar. Su nişastanın içine nüfuz ettikçe genel polimer yapısının düzeni bozulmaya başlar, granüllü bölgeler küçülür ve amorflaşır. Suyla etkileşen amiloz, nişasta tanesinden dışarı sızar. Böylece su emip şişen nişastaya jelleşmiş denir. Sıcaklık azalınca jelleşmiş nişastadaki polimer zincirleri tekrar birbirleriyle etkileşmeye başlarlar ve bağlandıkları su moleküllerini salarlar. Bu da istenmeyen bir durumdur. Nişastanın suyunu salmamasını sağlamak için nişastanın modifiye edilerek zincir boyunun kısaltılması gerekir. Zincirlerin kısaltılması nişastanın su emme kapasitesini azaltır, Nişasta moleküllerinin zincir uzunluğu kısaltılması, peletlerin soğuk mukavemetlerinin artmasına sebep olur. Tatmin edici peletleme için yeterli miktarda su kullanılır. Pratikte bu oran demir cevherinin ağırlığının %10'u kadardır (Graham, 1983).
5. Organik esaslı reçinelerden olan fenolik reçineler grubundan toz novalak reçinenin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde 100 ve 150°C sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile birlikte dayanımda artış gözlemlenmektedir. %5'lik reçine ilaveli pelet 100°C'de 3 saat kurutulduğu zaman 392,28 N/pelet dayanımına ulaşmaktadır. 200°C sıcaklıkta %1 ve üstündeki miktarlardaki reçine ilavesinde ise soğukta sertleşen peletler için yeterli sayılabilecek pelet dayanım değeri olan 300 N/pelet dayanım değerlerinin üstünde değerlere ulaşılmıştır (Şekil 9.6). Kurutma işlemi ile pelet bünyesindeki su buharlaştırma etkisiyle bünyeden uzaklaştırıldığı zaman suyun oluşturduğu kapiler kuvvet etkisini yitirecek ve taneleri bir arada tutan yegane kuvvet bağlayıcının oluşturduğu kuvvet olacaktır. Yüksek kurutma sıcaklıklarında (200°C) kurutma süresi arttıkça genel olarak dayanımın düşme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir. Bu da sıcaklıktaki aşırı artışın reçinedeki bağlayıcılık özelliğini azalttığını göstermektedir. Toz novalak reçine ile pelet üretimi esnasında reçine oranı arttıkça reçinenin aşırı bağlayıcılık özelliğinden dolayı pelet oluşumunda güçlükler yaşanmış olup küresel pelet oluşumunda zorluklarla karşılaşmıştır. Toz novalak reçinenin sentetik olarak üretilmesinden dolayı fiyatı ekonomik değildir.
6. Şeker fabrikaları atığı olan melasın soğukta sertleşen pelet üretiminde etkisinin araştırılması amacı ile yapılan deneylerde yaş peletlerin dayanımları bağlayıcı miktarı

- arttıkça artma eğilimindeyken melas çözeltisinin %60'dan fazla miktarlarda kullanımı melasın aşırı vizkozitesi dolayısı ile teknik olarak mümkün olmamıştır.
7. Farklı sıcaklıklarda kurutma süresinin pelet dayanımı ile ilişkisi incelendiği zaman 150°C'de 3 saate kadar dayanım artmakta 3 saatten sonra düşüş görülmektedir. 200 ve 250°C'de ise 1 saat kurutma süresinden sonra pelet dayanımı azalmaktadır. Bu durum 200-250°C arasında organik yapının bozulmasından ve bağ yapısının değişmesinden kaynaklandığı düşüncesini akla getirmektedir.
  8. Kurutma işlemleri sonunda en iyi dayanım %60 melas çözeltisi ilaveli peletlerin 150°C'de 3saat kurutulması ile 360 N/pelet olarak elde edilmiştir. Ancak bu sıcaklıkta kurutma süresinin uzun olmasından dolayı peletlerin 200°C'de 1 saat kurutulması ile de ITmk3 prosesi için yeterli sayılabilecek 230 N/pelet'lik bir dayanım elde edilebilmektedir.
  9. Melas yüksek vizkoziteye sahip olduğu için bağlayıcı olarak suda çözündürülerek kullanılmak zorundadır. Düşük konsantrasyonlarda (%30-%40) melas kullanımı sonucu 150 N/pelet gibi çok düşük dayanımlar elde edilmiştir (Şekil 9.12). Yüksek konsantrasyonlarda ise (%60) 360 N/pelet değerlerine varan dayanımlar elde edilmesine rağmen (Şekil 9.11) pelet üretim şartlarındaki güçlükler dolayısı ile kullanımında zorluklar yaşanmaktadır. Yüksek vizkoziteden dolayı püskürtme esnasında sürekli tıkanmalar olmakla birlikte yüksek konsantrasyonlarda peletlerde şekil bozuklukları oluşmaktadır.
  10. Sodyum Karboksi Metil Selüloz (CMC) ve Maltodekstrin soğukta sertleşen pelet üretimindeki etkisinin araştırıldığı deneylerde maltodekstrin ile yapılan peletlerde aşırı derecede su tüketimi gerçekleşmiştir. Her iki bağlayıcı içinde peletleme diskinden alınan ham peletler ilk anda hamurumsu bir özellik göstermişlerdir.
  11. CMC ve malto dekstrin su ile temas eder etmez jelleşmektedirler. Bu da peletlere aşırı bir plastiklik özellik katmaktadır. Ham peletlerde bulunan serbest su oda sıcaklığında kurutuldukları zaman pelet yüzeyinden uzaklaşmaktadır. 1 gün sonunda serbest halde bulunan suyun önemli bir kısmı buharlaşmış olup 2. günde ise suyunu tamamen kaybeden peletlerde yeniden kristalleşmeler ile yüksek dayanımlar oluşmuştur.
  12. Malto dekstrin ile yapılan peletlerde çok yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmış ancak pelet oluşumu esnasında aşırı su tüketimi gerçekleşmiştir. Oluşan peletler aşırı plastik özellik kazanmasından dolayı kabul edilebilir pelet standartları taşımamaktadır.

Malto dekstrinde bağlayıcı oranı arttıkça pelet şekilleri yassılaşımaktadır.

13. CMC ve malto dekstrin ile elde edilen peletlerde de kullanılan bağlayıcı miktarı arttıkça plastiklik özelliği de artmaktadır.
14. Her iki bağlayıcı türü içinde kullanılan oran arttıkça dayanımları artmasına rağmen %4 den fazla oranlarda kullanılmaları hem aşırı su tüketimi hem kazandıkları plastiklik özelliği açısından uygun değildir. %2 oranında ise maltodekstrinde kabul edilebilir dayanımlar elde edilememiştir. CMC'nin %2 oranındaki 353 N/peletlik dayanımı ise soğukta sertleşen peletlerin kabul edilebilir seviyelerdeki dayanımları açısından yeterli olmaktadır.
15. Reçine, melas, malto dekstrin ve CMC arasında genel bir kıyaslama yapıldığı zaman CMC hariç diğer bağlayıcılarda kurutma işlemi gerekmektedir. Reçine ve melas, peletlerde yüksek basma dayanımları sağlamasına rağmen üretim şartlarında zorluklarla karşılaşmaktadır. Yüksek miktarlarda kullanıldıkları zaman oluşan peletlerde şekil bozuklukları meydana gelmektedir. Ayrıca melas püskürtülerek ilave edildiği için sürekli olarak tıkanmalara sebep olmaktadır. Malto dekstrin ise yüksek oranda su tüketimi gerektirmekte ve oluşan peletler hamurumsu kıvama sahip olmaktadır. Bu şartlar altında, ısı işleme gerek duyulmayıp oda şartlarında sertleşmesi, üretiminin kolay olması, %2 oranında plastiklik derecesinin ve su tüketiminin az olması, basma dayanımı ve gözenekliliğinin yeterli derecede olması gibi sebepler %2 oranındaki CMC kullanımını diğer bağlayıcılardan daha avantajlı duruma getirmektedir. Bu yüzden soğukta sertleşen kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarındaki indirgenmesi ile ilgili deneylerde bağlayıcı olarak %2 CMC kullanılarak kompozit peletler hazırlanmıştır.

## **10.2 Soğukta sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarındaki İndirgenmesi ile İlgili Deneylerin Sonuçları ve Tartışması**

Yüksek fırın pik demirine benzer fiziksel ve kimyasal özelliklerde demir taneleri üretebilmek amacı ile yapılan soğukta sertleşen kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenme deneylerinde üretilen soğukta sertleşen kompozit peletler tek kademeli prosesde indirgenerek ergitilmiştir.

İndirgenme deneylerinde, bağlayıcı olarak CMC kullanılmış olup kok ve curuf kompozisyonunu ayarlamak için curuf yapıcı olarak CaO katılarak farklı baziklik oranlarında

kompozit peletler üretilmiştir. %30 kok katkı; 1,1; 0,78 ve 0,31 baziklik oranlarında hazırlanan %2 CMC ilaveli kompozit peletler, elektrik rezistanslı laboratuvar tipi kutu fırında 1330°C, 1340°C, 1350°C, 1360°C, 1370°C, 1380°C, 1390°C, 1400°C, 1410°C ve 1420°C, fırın sıcaklıklarında 8, 16, 24, 32, 40, 48 ve 56 dakika fırında kalma sürelerinde indirgenmişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalarda genel olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Kompozit peletlerin pişirme işlemleri esnasında curuf oluşum reaksiyonları, curuf ergimesi ve saf demir eldesine yönelik demir oksitlerin indirgenme reaksiyonları gerçekleşmiştir.
2. Manyetitin saf demire indirgenme işleminden sonra fırın sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak DRI, TDRI ve demir tanesi olmak üzere 3 değişik türde ürün elde edilmiştir (Şekil 9.21).
3. Bu ürünler demir içerisindeki karbürleşme derecesinin artmasına bağlı olarak kararlı demir karbon faz diyagramının 1330-1420°C sıcaklık aralığındaki 3 farklı bölgesinde gerçekleşmiştir (Şekil 9.23).
4. Direk redüklenmiş demir ürünleri süngerimsi yapıda ve düşük görünür yoğunluğa sahip olan tam bir katı hal ürünüdür. DRI'da curuf metal kısımdan ergime olmadığı için ayrılamamıştır. Geçişli direk redüklenmiş demir ürünleri, kısmi curuf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI'a göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. TDRI, DRI'a göre kısmi ergimeden kaynaklanan daha iyi metalizasyon derecesi ve daha çok karbon çözünürlüğüne sahip bir üründür. Kısmi ergimeden dolayı kısmi curuf ayırımı gerçekleşmiştir.
5. Yüksek fırın prosesine benzer şekilde demir tanesi prosesinde de beslenen malzeme içindeki gang mineralleri curuf fazında toplanmaktadır. Curufun metalden ayrılması, metalin ergimesi sağlandıktan sonra gerçekleşmektedir. Ancak yüksek fırın prosesinden farklı olarak metalin ergimesi karbon çözünmesi ve karbürlerin etkisi ile metalin ergime sıcaklığının düşürülmesini sağlanmaktadır
6. 1,1 baziklik oranı ve %30 kok içeren kompozit peletlerin indirgenmesi işlemi sonucunda 1330°C'den sonra metalin tamamen ergimesi ile empüritelerin, metalden curuf formunda ayrıldığı gözlemlenmiş, tam curuf ayırımı gerçekleşmiştir. 0,78 ve 0,31 curuf baziklik oranlarındaki kompozit peletlerde ise ancak 1400°C'de TDRI elde edilebilmiştir.

7. Elde edilen ürünlerin makro görüntüleri incelendiğinde, yüksek sıcaklıklarda, birbiri içinde karışmayan sıvı halde curuf ve metal fazlarının oluşumundan sonra curuf ayırımının gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bazılik oranı; CaO/SiO<sub>2</sub>: 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksi metil selüloz ilaveli bazıik peletlerde 1330°C'de 48 dakika, 1360°C'de 24 dakika, 1390°C'de 16 dakika ve 1420°C'de 8 dakika fırında bekleme sürelerinde curuf ile metal ayırımı gözle görülür bir şekilde gerçekleşmiştir. 1330°C'de 24 dakika ve 1360°C'de 8 dakika sonunda ise direk redüklenmiş demir elde edilmiştir
8. Demir tanelerinin, düşük sıcaklıklarda yüksek fırında kalma sürelerinden daha düşük veya yüksek sıcaklıklarda düşük sürelerde fırında kalma sürelerinde elde edilebileceği görülmüştür. 1330°C'de 48 dakika sonucunda elde edilen demir tanesi, sıcaklığın artması ile birlikte 1420°C'de 8 dakikada elde edilebilmektedir.
9. Bu çalışmada elde edilen demir taneleri, yüksek fırın pik demirine yüzde olarak eşit veya daha fazla oranda demir içermektedirler. Beyaz dökme demir ile karşılaştırıldıklarında ise eşit miktarda karbon içermektedirler. TDRI'den sonra katı halde karbon yayınımlı demir tanesi şekillenene kadar gerçekleşmiş, yüksek fırın sıcaklığı ve bekleme sürelerinde oluşan demir tanesi içerisinde daha fazla karbon yayınımlı gerçekleşmiştir.. Yapılan analizler sonucunda demir tanelerinde elde edilen karbon difüzyonu %3,8 olarak belirlenmiştir.
10. DRI'da; TDRI ve demir tanesine geçiş fırın sıcaklığı ve fırında bekleme sürelerindeki artışla sağlanmıştır. Bu fırın sıcaklık ve bekleme süresindeki artış metal ürünün ergimiş formuna karbon difüzyonunu artırması ile gerçekleşmektedir. Fırın sıcaklığı arttıkça metal içindeki karbon yayınımlı miktarıda artar. Fırında bekleme süresi arttıkça %4,3 karbon içeren ötektik noktaya ulaşıldığında metalik kısmın erime noktası düşer bu sebeple metaldeki karbon yayınımlı miktarı artar ve demir tanesinin oluşumu gerçekleşir (Kawatra vd., 2005).
11. Elde edilen ürünlerin mikrosertlikleri incelendiği zaman 1330°C sıcaklıkta ürün olarak, 70,2-80,3 HV mikrosertlik değerlerinde DRI, 180,6-230,9 HV mikrosertlik değerlerinde TDRI ve 328-338,3 HV mikrosertlik değerlerinde demir tanesi elde edilmiştir. 1420°C'de 24 dakika fırında kalan peletlerin mikrosertlik değeri ise 441,3 HV olarak ölçülmüştür (Şekil 9.41).
12. Sıcaklık ve/veya fırında kalma süresi arttıkça elde edilen ürünler içindeki ergimiş

karbon miktarı (karbür miktarı) artmakta bu da ürünlerin Vickers sertlik değerlerini artmaktadır. Ayrıca metalizasyon derecesi artmakta, curuf ayırımı artmakta ve gözeneklilik derecesi ise azalmaktadır. Bu sonuç literatürle uyumludur (Krauss, 1990).

13. Görünür yoğunluk ölçümleri, metalizasyon derecesi, gözeneklilik ve curuf ayırımı özelliklerini değerlendirmek amacı ile yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin görünür yoğunluk değerleri incelendiği zaman, DRI'nın görünür yoğunluk değerleri, TDRI ve demir tanesine göre daha düşük değerlerdedir. Sıcaklık ve/veya fırında kalma süresi arttıkça görünür yoğunluk artmakta ve sonuç olarak metalizasyon derecesi ve curuf ayırımı artarken gözeneklilik değeri düşmektedir (Lankford vd., 1985). Fırın içerisinde 8 dakika boyunca kalan peletler 1390°C'de TDRI şeklinde iken 1400°C'de sıcaklığın artması ile metalizasyon derecesi ve curuf ayırımı artarak gözeneklilik düşmekte sonuç olarak yüksek görünür yoğunluklu ( $6,723 \text{ g/cm}^3$ ) demir tanesi, 1420°C'de 24 dakika fırında kalma süresinde ise  $7,073 \text{ g/cm}^3$  görünür yoğunlukta demir tanesi elde edilmektedir (Şekil 9.40).
14. 1330°C, 1360°C, 1390°C ve 1420°C fırın sıcaklıklarında farklı fırında kalma sürelerinde elde edilen ürünlerin görünür yoğunluk ölçüm sonuçlarına bakıldığında zaman 1330°C ve 1360°C fırın sıcaklıklarında 8 dakika fırında kalma sürelerinde yani düşük sıcaklıklarda ve düşük bekleme sürelerinde elde edilen DRI ürünlerinin görünür yoğunlukları wüstitten daha düşüktür. Bu düşük yoğunluklu ürün (DRI), curuf ( $2,5\text{-}3 \text{ g/cm}^3$ ) ve demir ( $7,87 \text{ g/cm}^3$ ) karışımının birbirinden ayrılmasının sağlanamamasından dolayıdır.
15. TDRI'nın görünür yoğunluğu DRI'dan daha yüksek ve wüstitle kıyaslanabilir seviyededir. Buda kısmi curuf oluşumu, yüksek metalizasyon derecesi ve porlardaki azalmadan kaynaklanmaktadır.
16. Demir tanesinin görünür yoğunluğu ise TDRI'dan yüksek ve pik demirle kıyaslanabilecek seviyededir. Bu da tamamen curuf ayırımı, yüksek metalizasyon derecesi ve por miktarındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.
17. Demir tanesi üretiminde fırın sıcaklığı ve fırında kalma süresi arttıkça metalizasyon derecesi artmakta, gözeneklilik düşmekte, metal içerisindeki çözülmüş karbon miktarı artmaktadır. Metalizasyon derecesindeki artış ve gözeneklilikteki düşüş görünür yoğunlukta artışın göstergesidir, çözülmüş karbon miktarındaki artış ise mikrosertlik değerlerindeki artışın göstergesidir. Bu sonuçta literatür ile uyumludur

(Anameric ve Kawatra, 2007).

18. DRI oluşumu esnasında demir oksitlerin demire indirgenmesi; TDRI oluşumu esnasında curuf oluşum reaksiyonları, curuf ergimesi, demir oksitlerin demire indirgenmesi, demirin karbürizasyonu, demirin kısmi ergimesi, kısmi curuf ayırımı; demir tanesi oluşumu esnasında ise, curuf oluşum reaksiyonları, curuf ergimesi, demir oksitlerin demire indirgenmesi, demirin yeterli derecede karbürizasyonu, demirin tamamen ergimesi, tamamen curuf ayırımı olayları gerçekleşmektedir
19. Demir taneleri üzerinden alınan SEM görüntülerine ve genel bir fikir almak amacı ile mikro yapı üzerinden alınan noktasal kimyasal analiz sonuçlarına (EDX) bakıldığı zaman, ana matrisin ferrit ve ikincil  $\gamma$ 'dan oluşan perlit karışımından oluşmuş, dönüşmüş ledeburit yapısı olduğu anlaşılmaktadır. Matris içinde görülen siyah küçük noktalar dentritler arası boşluklardır. Koktan gelen karbon demir cevherini redükledikten sonra geriye kalan kısım ise katı halde çözünmemiş bir grafit fazı olarak bulunmaktadır. Kokun grafitleştiği kısımlar levhasal grafit şeklinde gözükmektedir (Siyah çubuk oluşumları). Ona komşu olan bölgelerde ise proses boyunca grafitten karbon difüzyonuyla karbonca zenginleşmiş birincil östenitten oluşan ( $\alpha$ +sementit) karışımından ibaret levhasal bir perlit yapısı oluşmuştur. Levhasal grafitlerle komşu bölgeler grafit öbekleri ile iç içe girmiş halde bulunmaktadır. Perlitin içerisindeki levhalarda açık renkli bölgeler ötektoid sonucu oluşan ferrit, siyah bölgeler ise ötektoid parçalanma sonucu oluşan 2. sementittir. Matris içerisinde küçük adacıklar halinde bulunan perlit, ledeburit dönüşüm sonucu oluşmuştur (Şekil 9.31, Şekil 9.36).
20. Kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenmesi ile elde edilen demir taneleri fırın içerisindeki yüksek sıcaklıklardan alındıktan sonra oda sıcaklığında hızlı bir soğutmaya maruz bırakılmışlardır. Hızlı soğuma ile demir tanesi içerisinde oluşan bu yapılar beyaz dökme demir yapısı ile benzer özellik göstermekle birlikte, koktan gelen karbonun demir cevherini redükleyip geriye kalan kısmının ise grafitleşmesinden dolayı gri dökme demir yapısını da andıran beyaz dökme yapısı içerisinde grafit levhalarının oluşumu gözlemlenmiştir. Beyaz dökme demir yapısındaki demir tanelerinin içerisindeki grafit oluşumları, kullanılan kok miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.
21. Karbonun katı içerisindeki diffüzyonu sıvı içerisindekine göre oldukça yavaştır. Bu sebeple sertlik DRI'dan TDRI ve Demir tanesine doğru metal kısımda karbonun çok

ve/veya hızlı diffüzyonundan dolayı geniş bir aralıkta artış gösterir. Bu olay fırın sıcaklık ve fırında kalma süresi arttıkça ötektik sementitin artmasından dolayıdır.

## 11. GENEL SONUÇLAR

Soğukta sertleşen kompozit peletin yarı ergitme şartlarında indirgenmesinin araştırıldığı bu çalışmada, çam talaşı, portland çimentosu, çeltik (pirinç kabuğu), kemik tozu, nişasta, toz novalak reçine, melas, sodyum karboksi metil selüloz ve malto dekstrin bağlayıcılarının soğukta sertleşebilir pelet üretim şartları incelenmiş ayrıca %2 CMC ilaveli kompozit peletlerde ise 1330°C-1420°C fırın sıcaklıklarında 8-56 dakika fırında kalma sürelerinde yarı ergitme şartlarında indirgenme deneyleri yapılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

1. %2,5 Portland çimentosu ile yapılan deneylerde en iyi sonuç 500°C'de 3 saat kurutma süresinde 304 N/pelet olarak bulunmuştur.
2. %2,5 Çeltik ile yapılan deneylerde en iyi sonuç 500°C'de 3 saat kurutma süresinde 137,3 N/pelet olarak bulunmuştur.
3. %2,5 çam talaşı ile yapılan deneylerde en iyi sonuç 500°C'de 3 saat kurutma süresinde 88,2 N/pelet olarak bulunmuştur.
4. Nişasta ile yapılan deneylerde en iyi sonuç %10 bağlayıcı ilaveli peletlerin 200°C'de 2 saat kurutma süresinde 205 N/pelet olarak bulunmuştur.
5. Toz novalak reçine ile yapılan deneylerde %5 bağlayıcı ilaveli peletlerin 100°C'de 3 saat kurutma süresinde 392,28 N/pelet olarak ve %2 bağlayıcı ilaveli peletlerin 200°C'de 1 saat kurutma süresinde 421,7 N/pelet değerleri elde edilmiştir.
6. Melas ile yapılan deneylerde en iyi sonuç %60 bağlayıcı ilaveli peletlerin 150°C'de 3 saat kurutma süresinde 360 N/pelet olarak bulunmuştur.
7. Malto dekstrin ile yapılan deneylerde %2 maltodekstrin ilaveli pelette dayanım 235 N/pelet civarında iken bağlayıcı miktarı arttıkça plastiklik özelliği ve yük altında kırılma dayanımı da artmaktadır %4 bağlayıcı ilaveli peletlerin oda sıcaklığında kurutulması ile 580 N/pelet olarak bulunmuş ancak bu miktarda kullanıldığı zaman aşırı derecede su tüketimi gerçekleşmiştir
8. CMC ile yapılan deneylerde en iyi sonuç %2 bağlayıcı ilaveli peletlerin oda sıcaklığında kurutulması ile 353 N/pelet olarak bulunmuştur.
9. Soğukta sertleşen kompozit peletlerin yarı ergitme şartlarında indirgenme deneylerinde 0,78 ve 0,33 curuf baziklik oranlarındaki kompozit peletlerde 1400°C fırın sıcaklıklarına kadar demir tanesi üretilememiş, TDRI üretilmiştir.

10. 1,1 bazıklık oranındaki manyetit, CaO, kok ve %2 CMC kullanılarak oluşturulan kompozit peletlerde ise tek adımlı proseste demir tanesinin üretimi ergime zonunun iyi ayarlandığı fırın sıcaklığına ve bekleme süresine bağlıdır.
11. Manyetitin demire indirgenmesinden sonra fırın sıcaklık ve bekleme sürelerine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikte ürünler üretilmiştir. Bu ürünler, curuf ayırımının olmadığı katı haldeki direk redüklenmiş demir (DRI), kısmi curuf ayırımı gerçekleşmiş olan sıvı katı haldeki geçişli direk redüklenmiş ürün (TDRI) ve yüksek demir kazanımında tamamen curuftan ayrılmış sıvı haldeki demir tanesidir.
12. İndirgenme deneyleri sonucunda demir tanesi; 1330°C’de 48 ve sonraki dakikalarda, 1360°C’de 24 ve sonraki dakikalarda, 1390°C’de 16 ve sonraki dakikalarda, 1420°C sıcaklıkta ise 8 dakika ve sonraki dakikalarda elde edilmiştir.
13. Görünür yoğunluk ölçümleri incelendiği zaman 1330°C’de 3,925-4,821 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta DRI, 5,412-5,721 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta TDRI ve 6,903 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta demir tanesi, 1360°C’de 4,915 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta DRI, 6,211 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta TDRI ve 6,808 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta demir tanesi, 1390°C’de 6,217 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta TDRI ve 6,981 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta demir tanesi, 1420°C’de ise 8 dakika sonunda 7,007 gr/ cm<sup>3</sup>, 24 dakika sonunda ise 7,007 gr/ cm<sup>3</sup> görünür yoğunlukta demir tanesi elde edilmiştir.
14. Mikro sertlik ölçümleri incelendiği zaman 1330°C’de 70,2-80,3 HVN sertliğinde DRI, 180,6-230,9 HV sertliğinde TDRI ve 328,4 HV sertliğinde demir tanesi, 1360°C’de 90,2 HV sertliğinde DRI, 243,2 HV sertliğinde TDRI ve 331,2 HV sertliğinde demir tanesi, 1390°C’de 300,7 HV sertliğinde TDRI ve 420,5 HV sertliğinde demir tanesi, 1420°C’de ise 8 dakika sonunda 361,7 HV, 24 dakika sonunda ise 441,3 HV sertliğinde demir tanesi elde edilmiştir.
15. Mikro yapı incelemelerinde görülmüştür ki hızlı soğuma ile demir tanesi içerisinde oluşan yapılar beyaz dökme demir yapısı ile benzer özellik göstermekle birlikte, koktan gelen karbonun demir cevherini redükleyip geriye kalan kısmının ise grafit halinde yapıda kalmasından dolayı gri dökme demir yapısını da andıran dönüşmüş ledeburit matrisi içerisinde grafit levhaları ve birincil östenitten oluşan perlit görülmektedir. Mikroyapıda görülen beyaz dökme demire benzer yapıdaki fazlar  $\alpha$  (ferrit) ve demir karbür (sementit)’ten oluşmuş dönüşmüş ledeburit, matris içerisinde dağılmış birincil östenitten oluşan perlit ve çözünmemiş grafitir.

Sonuç olarak bu çalışmada en optimum demir tanesi üretim şartları %2 CMC ilavesi ve oda sıcaklığında kurutma ile, 1,1 baziklik oranında, 1420°C sıcaklıkda 8 dakika süreyle ve %30 karbon ilavesi ile elde edilmiştir.

Bu şartlarla üretilen demir taneleri, yüksek fırında elde edilen pik demire oldukça yakın bileşim ve özelliklerde olup daha ekonomik olarak ve daha kısa sürede üretilebilecektir.

**KAYNAKLAR**

- 1) Agrawal, B., B., Prasad, K., K., Sarkar, S., B., ve Ray, H.S., (2000), "Cold Bonded Ore-Coal Composite Pellets For Sponge Ironmaking Part 1 Laboratory Scale Development" Ironmaking and Steelmaking, Volume 27, Number 6, December 2000, pp. 421-425(5).
- 2) Agrawal, B., B., ve Chauhan, G., I., S., (2006), "Development of Ore-Coal Composite Pellets for Sponge Ironmaking", EPD Congress pp. 241.
- 3) Anameric, B., ve Kawatra, S., K., (2004), "A Laboratory Study Relating to the Production and Properties of Pig Iron Nuggets", Annual SME Meeting, Metallurgical Process Fundamentals: Pyrometallurgical Processing Session (Preprint number 04-98).
- 4) Anameric, B., ve Kawatra, S., K., (2007), "The Microstructure of the Pig Iron Nuggets", ISIJ International, Vol. 47 No. 1, pp. 53-61
- 5) Anameric, B., Kawatra, S., K., ve Rundman, K., B., (2005), "Carburization Effects on the Pig Iron Nugget Production", Annual SME Meeting, Metallurgical Process Fundamentals: Pyrometallurgical Processing Session.
- 6) ASM Handbook (2004), Metallography and Microstructures, Volume 9, ASM, International, The Materials Information Company.
- 7) ASTM B 311-93, 2002, Density Determination for Power Metallurgy (P/M) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity, Annual Book of ASTM Standards, Volume 02.05 (Nonferrous Metal Products, Metallic and Inorganic Coatings, Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts), pp. 86-89
- 8) ASTM E 3, 2001, Standard Guide for Preparation Of Metallographic Specimens, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.01 (Metals Test Methods and Analytical Procedures, Metals, Mechanical testing, elevated and Low-temperature Tests, Metallography), pp. 1-11
- 9) ASTM E 92-82, 1997, Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.01 (Metals Test Methods and Analytical Procedures, Metals, Mechanical Testing, Elevated and Low-temperature Tests, Metallography), pp. 229-237
- 10) ASTM E 384, (1999), Standard Test Method for Microindentation Hardness of

- Materials, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.01 (Metals Test Methods and Analytical Procedures, Metals, Mechanical Testing, Elevated and Low-temperature Tests, Metallography), pp. 418-427
- 11) ASTM E 407 , (1999), Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.01 (Metals Test Methods and Analytical Procedures, Metals, Mechanical Testing, Elevated and Low-temperature Tests, Metallography), pp. 474-493
  - 12) ASTM E 279-97, (2005), “Standart test method for determination of abrasion resistance of iron ore pellets and sinter by the tumbler test”, American Society for Testing and Materials Standarts, U.S.A.
  - 13) Aydın, S., (1979a), “Avnik Batı Yakası Demir Cevheri Harman Konsantresinden Pelet Üretim Koşullarının Briketleme Modeli İle Açıklanması”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Metalurji Fakültesi Demir Çelik Üretim Kürsüsü.
  - 14) Aydın, S., (1990b), "Dünya Sünger Demir Üretiminin Bugünkü Durumu", Metalurji Dergisi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, (67-68): 41-45.
  - 15) Barin I., (1993), “Thermochemical Data of Pure Substances”, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.
  - 16) Batterham, R., J., (1986), "Modelling the Development of Strength in Pellets", Metallurgical and Materials Transactions B, 178, ISSN 1073-5615 (Print) 1543-1916 (Online), Volume 17, Number 3 / September, 1986, p.479-485, 1986.
  - 17) Bogdandy, L.,V., ve Engell, H., J., (1971), “The Reduction of Iron Ore: Scientific Basis and Technology”, Springer/Verlag, Berlin, p. 33. 1971.
  - 18) Bonci, P., ve Facco, G., (2005), “Rotary Hearth Furnace for Use in The Iron and Steel Industry”, U. S. Patents, No: US 6,966,770,B1. 2005.
  - 19) Boyrazlı, M., (2008), “Demir Cevherleri İçerisindeki Safsızlıkların Olumsuz Etkilerinin Giderilme Yollarının Araştırılması”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
  - 20) Birol, B., (2007), “Divriği Pelet Konsantresinden Kompozit Pelet ve Demir Tanesi Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

- 21) Chinje, U., F., ve Jeffes, J., H., E., (1989), "Effects Of Chemical Composition Of Iron Oxides On Their Rates Of Reduction", Ironmaking and Steelmaking, 16, 90-95.
- 22) Çizmecioğlu, Z., Artır, R., Benkli, Y., E., (2005), "Erdemir Maden Tesisleri'nde Pişirilerek Üretilen Pelet Özelliklerinin Ve Alternatif Olarak Soğukta Sertleşen Betonite Pelet Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", Erdemir Maden tarafından YTÜ'ye hazırlatılan proje, İstanbul.
- 23) Çizmecioğlu, Z., ve Sarıdede, M., N., (2005), "Türkiye İçin Uygun Sünger Demir Üretim Teknolojisinin Araştırılması", Erdemir Maden tarafından YTÜ'ye hazırlatılan Proje, İstanbul.
- 24) Çizmecioğlu, Z., (2008), Demir Çelik Üretiminde Yeni Teknolojiler Ders Notları, Y.T.Ü.
- 25) Collins, R., Hallin, M., Norrman, L., Thulin, D., ve Tottie, M., (2001), [www.lkab.com/pdf/pdf\\_papers\\_iron\\_ore\\_pellets\\_for\\_the\\_21st.pdf](http://www.lkab.com/pdf/pdf_papers_iron_ore_pellets_for_the_21st.pdf), "Iron Ore Pellets For The 21st Century".
- 26) Coşar, Ş., (2006), "Demir Konsantrelerinin Peletlenmesinde Bor Minerallerinin Ve Atıklarının Kullanımının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 27) Davis, C., G., McFarlin, J., F., ve Pratt, H., R., (1982), "Direct Reduction Technology and Economics", Ironmaking and Steelmaking, 9 (3) : 93- 129.
- 28) DÇÜD, (2006a), Demir Çelik Üreticileri Derneği, 2005 Yılı Raporu.
- 29) DÇÜD, (2007b), Demir Çelik Üreticileri Derneği, No. 50, Ekim-Aralık, 2007
- 30) Demir Çalışma Grubu, (2001), "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Metal Madenler Alt Komisyonu, Demir Çalışma Grubu Raporu, 2001, Ankara.
- 31) Divriği Madenleri, (2002), Brifing Raporu, Sivas.
- 32) Eisele, T.C., ve Kawatra, K., (2003), "A Review of Binders in Iron Ore Pelletization", Mineral Processing&Extractive Metal, 24,1-90, U.S.A.
- 33) Ereğli Demir Çelik Fabrikaları T.A.Ş. (1991a), "Yüksek Fırın Prosesi" Eğitim Müdürlüğü Yayınları.

- 34) Ereğli Demir elik Fabrikaları T.A.Ş. (2004b), “Yerli Cevherlerin Kullanımının Geliştirilmesi Entegre Projesine Yönelik Hindistan’a Yapılan İnceleme Gezisi Raporu”, Kdz. Ereğli, Zonguldak.
- 35) Erhan, A., (2004), Dünya. Ekonomi- Politika, Ereğli Demir ve elik Fabrikaları (ERDEMİR) Yönetim Kurulu Üyesi
- 36) Erünsal, E., (2005), “Yüksek Fırın ve Sinter de Kullanılan Yerli Demir Cevherleri İle İthal Demir Cevherlerinin Karşılaştırılması” Madencilik, Cilt 44, Sayı 2, Sayfa 37-43.
- 37) Ersundu, A., E., (2007), “Yerli Demir Cevherlerinin Sünger Demir Üretimine Uygunluğunun Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 38) Firth, C., V., (1944), Proc Blast Furnace, 4, 46, S. 49-,69.
- 39) Ghosh, A., Mungolge, M., Gupta, N., ve Tiwari, S., (1999), “A Preliminary Study of Influence of Atmosphere on Reduction Behavior of Iron Ore-Coal Composite Pellets”, ISIJ International, Vol. 39. No. 8, pp, 829-831
- 40) Graham, R., K., (1983), “Cold Bonding Mineral Pelletization”, US4402736 Patent
- 41) Griscom, F., N., (1997), "Expanding the Frontiers of Ironmaking", Direct From Midrex, 22 (3): 3-5.
- 42) Habashi, F., (1997). “Handbook of Extractive Metallurgy”, Volume I, 35-60, Wiley-VCH, Weinheim.
- 43) Hedvell, J., A., (1952), “Einführung in die Festkörperchemie Verlag Wieweg”, S.241-44. Braunschweig
- 44) Hoffman, G., E., Meissner, D., C., ve Shopp, K., J., (2004), “Furnace Hearth for Improved Molten Iron Production and Method of Operation”, U. S. Patents, No: US 6,749,664,B1.
- 45) HYL III, (1996), “Proven Innovative Solutions”, DRI The New Commodity, The Iron and Steel Technology and Services Division of Hylsa, Mexico.
- 46) Iguchi, Y., ve Endo, S., (2004), “Carburized Carbon Content of Reduced Iron and Direct Carburization in Carbon Composite Iron Ore Pellets Heated at Elevated Temperature”, ISIJ International, Vol. 44, No. 12, sf. 1991–1998.
- 47) Imer, S., (1984), "Report of The Prefeasibility Study of The Coal-Based Direct

- Reduction Using Turkish Lignites as Only Energy Source and Turkish Iron Ores to Establish Suitability for Production of Sponge Iron According to The Rotary Kiln Method", United Nations Industrial Development Organization, Ankara.
- 48)** İzgiz, S., (1969), "Demir Cevherlerinin Peletlenmesi", Madencilik dergisi sayı 6, s:48-56.
- 49)** Kawatra S.K. and Ripke S.J., (2001), Developing and Understanding the Bentonite Fiber Bonding Mechanism, Minerals Engineering, Elsevier Press, Volume 14, No 6, pp. 647-659
- 50)** Kawatra, S., K., Anameric, B., ve Eisele, T., C., (2005), "Single-Step Ironmaking from Ore to Improve Energy Efficiency", Final Technical Report, Date of Issue: October 2005, DOE Award Number: DE-FG26-03NT41930
- 51)** Kayır, Y., Z., (2001), 1. Demir Çelik Sempozyumu Ve Sergisi Açılış Konuşması, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Başkanı Kdz., Ereğli, Zonguldak.
- 52)** Kikuchi, S., Tanigaki, Y., Tokuda, K., Tsuchiya, O., ve Ito, S., (2003), "Method of Producing Iron Nuggets", U.S. Patents, No: US 6,592,649,B2.
- 53)** Kobayashi, I., Tanigaki, Y., ve Uragami, A., (2001), "A New Process to Produce Iron Directly from Fine Ore and Coal", 2001 Ironmaking Conference Proceedings.
- 54)** Krauss G. ,(1990), "Microstructures, Processing and Properties of Steels", Metals Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, ASTM International, 10th edition, Volume 1, pp.126, and 127,132
- 55)** Lankford, W., T., Samways, N., L., Craven, R., F. ve McGannon, H., E., (1985), The Making, Shaping and Treating of Steel, United States Steel, 10th edition
- 56)** Liu, H., (2005), "Self Reducing, Cold-Bonded Pellets", US 2005/0061207 A1 Patent.
- 57)** Lu, W., K., ve Huang, D., (2003), "Mechanisms of Reduction of Iron Ore/Coal Agglomerates and Scientific Issues In RHF Operations", Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 293 -324.
- 58)** Lungen, H., B., Mulheims, K., ve Steffen, R., (2001), Stahl Eisen, 121,35.
- 59)** Macauley, D., (1996), "Options Increase for non-BF Ironmaking", Steel Times International, 20-24.

- 60) Mazurak R., E., (2003), "Ironmaking Industry Trends and Directions", Mining Engineering, Vol. 55, N0 4, p 12-17
- 61) Meissner, S., (2003), Ironmaking and Steelmaking, Vol.30, No.2, ,170
- 62) Midrex Technologies, (1997a), "Look Into Direct Reduction", Midrex Direct Reduction Corporation, North Carolina, U.S.A.
- 63) Midrex Technologies, (2007b), "2006 World Direct Reduction Statics", Midrex Direct Reduction Corporation, North Carolina, U.S.A.
- 64) Mourao, M., ve Takano, C., (2003), "Self-Reducing Pellets for Ironmaking Mechanical Behavior", Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 233-252.
- 65) Mourao, M. B. ve Santos, D. M. (2004) "High Temperature Reduction of Iron Oxides by Solid Carbon or Carbon Dissolved In Liquid Iron–Carbon Alloy", Scandinavian Journal of Metallurgy 33: 229–235
- 66) Nagata, K., Kojima, R., Murakami, T., Susa, M., ve Fukuyama, H., (2001), "Mechanisms of Pig-Iron Making from Magnetite Ore Pellets Containing Coal at Low Temperature", ISIJ International, Vol. 41, No. 11, sf. 1316–1323.
- 67) Nayak, B., (2004), "Cold Briquetting and Pelletisation of Mineral Fines Using An Iron-Bearing Hydraulic Binder", WO, 050924 Patent
- 68) Negami, T., (2001), "ITmk3– Premium Ironmaking Process for the New Millennium", Direct From Midrex 1st. Quarter
- 69) Newitt, D., N, ve Coniway; J., M., (1958), Trans. Inst. Ehem. Eng., 36 S. 442- 42.
- 70) Ohno, K.I., (2003), Steel Research, Vol.74, No.1,5
- 71) Ottmar, H., ve Siegers, U., (1985), Electric Furnace Steel Production-Technology and Metallurgy for Sponge Iron Charges, John Wiley and Sons Ltd., Great Britain.
- 72) Peacey, J., G., ve Davenport, W., G., (1979), The Blast Furnace Theory and Practice, Pergamon Press, 1st edition
- 73) Pekin, B., (1983), Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji), 2. Kitap. Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, 409 s., İzmir.
- 74) Plockinger, E., ve Etterich, O., (1985), "Electric Furnace Steel Production-Sponge

- Iron", John Wiley and Sons Ltd., Great Britain.
- 75)** Qiu, G., Jiang, T., Huang, Z., Zhu, D., ve Fan, X., (2003), "Characterization of Preparing Cold Bonded Pellets for Direct Reduction Using an Organic Binder", ISIJ International, Vol. 43 No. 1, pp. 20–25
- 76)** Roodsari, M., F., Conochie, D., (2005), "Melting Behaviour of Coal Ore Composites", Floyd Symposium
- 77)** Rosenqvist, T., (1983), "Principles of Extractive Metallurgy", McGraw-Hill, Singapore.
- 78)** Rumpf, H., (1961), "Agglomeration Intern, Symposium", S.379-418, Philadelphia, Knepper, W., A., New York and London.
- 79)** Saxena, S., K., Chatterjee, N., Fei, Y., ve Shen, G., (1993), "Thermodynamic Data On Oxides And Silicates", Springer-Verlag, Heidelberg, 428, 1993.
- 80)** Sarıdede, M., N., (1998), "Döner Fırında Sünger Demir Üretimi" Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- 81)** Sengupta, S., (2006), "Indian Iron Ore Industry in Global Perspective" Steelworld Monthly Journal Devoted To Steel&Allied Industry.
- 82)** Seyhan, Z., Öztürk, K., ve Karatepe, A. (2005), "Dünyada ve Türkiye’de Demir Madenciliği Ve Erdemir Maden" Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciliği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 420-421, İstanbul.
- 83)** Smith, W.F., (1993), "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw-Hill Materials Science and Engineering Series, 2nd Edition, pp. 1-41, 82-
- 84)** Steffen, R., ve Lungen, H., B., (2004), "State of the Art Technology of Direct and Smelting Reduction of Iron Ores", La Revue de Metallurgie, p 171-182
- 85)** Şeşen, K., (1986a), "Avnik Demir Cevherlerinden Hazırlanan Peletlerin İndirgenme Davranışlarına CaO, Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O in Etkisi", Doktora Tezi, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi.
- 86)** Şeşen, K., (1990b), "Doğal Gazın Etkili Kullanım Alanı: Sünger Demir Üretimi", Doğal Gaz Dergisi, Tanıtım A.Ş., (9) : 34-39.
- 87)** Tanaka, H., Kobayashi, I., Tsuge, O., Kikuchi, S., Tokuda, K., ve Ito, S., (2004),

- “Development of ITmk3 Process”, SCANMET II – 2nd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, syf. 175–183, İsveç.
- 88)** Tarjan, G., (1966), *Aufbereitungstechnik* 1, 5, 28-32.
- 89)** Tlgerschiöld, M., ve Hmoni, P., A., (1950), “Aime preprint, Blast Furnace”, S.18-53.
- 90)** The Fastmet Process, (1997), “Process Details and Chemistry”, Midrex Direct Reduction Corporation, North Carolina, U.S.A.
- 91)** Tsuge, O., Kikuchi, S., Tokuda, K., Ito, S., Kobayashi, I., ve Uragami, A. (2002) “Successful Iron Nuggets Production at ITmk3 Pilot Plant”, 61. Ironmaking Conference, 61st Ironmaking Conference Proceedings. Vol. 61, 894 pages, Nashville, TN (United States) 10-13.
- 92)** Weiss, N., L., (1985), “SME Mineral Processing Handbook”, Published by SME AIME, 25-1, 25-17, New York.
- 93)** Wright, J., K., Bowling, K., McG., ve Morrison, A., L., (1981), “Reduction Of Hematite Pellets With Carbonized Coal In A Static Bed”, *Transactions of ISIJ*, 21, 149-155.
- 94)** Yeniçeri, M., (1991), “Demir Çelik Madenciliğinin El Kitabı”, Levent Ofset Yayıncılık ve Matbaacılık, Ankara.
- 95)** Yurdagül, A., Güngör, Y., ve Laçın, D., (2005), “Demir Jeokimyası ve Cevher Minerallerinin Özellikleri”, *Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciliği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 407-415, İstanbul.

## **İNTERNET KAYNAKLARI**

- [1] [http://www.d cud.org.tr/sector/dunya\\_insaat.htm](http://www.d cud.org.tr/sector/dunya_insaat.htm)
- [2] [http://www.immib.org.tr/DEM\\_CELIK/INDEX.ASP](http://www.immib.org.tr/DEM_CELIK/INDEX.ASP)
- [3] <http://www.outokumputechnology.com/28620.epibrw>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 17.01.1973

Doğum yeri Erzurum

Lise 1986-1990 Erzurum Lisesi

Lisans 1991-1996 Süleyman Demirel Üniversitesi

Mühendislik Mimarlık Fakültesi

Maden Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1998-2002

İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,

Cevher Hazırlama ve Değerlendirme Programı

Doktora 2003-2008

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji Müh. Anabilim Dalı, Üretim Programı

**Çalıştığı kurumlar**

1998-1998 Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Metalurji Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi

1998-2003

İTÜ Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü

Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme

Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi (FBE 35.Madde)

2003-Devam Ediyor

YTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve

Malzeme Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi

Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi (FBE 35. Madde)