



ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SÜNGER DEMİR ÜRETİLMESİ

**2023
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Erdem ULU

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Engin ÇEVİK**

ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SÜNGER DEMİR ÜRETİLMESİ

Erdem ULU

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Engin ÇEVİK

T.C.

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Temmuz 2023

Erdem ULU tarafından hazırlanan “ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SÜNGER DEMİR ÜRETİLMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Engin ÇEVİK
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 07/07/2023

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Doç. Dr. Engin ÇEVİK (KBÜ)
Üye : Doç. Dr. Yüksel AKINAY (YYÜ)
Üye : Doç. Dr. Muhammet Emre TURAN (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Müslüm KUZU
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Erdem ULU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN SÜNGER DEMİR ÜRETİLMESİ

Erdem ULU

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Engin ÇEVİK

Temmuz 2023, 98 sayfa

Bu çalışmada, bakır ve gübre üretimi yapan endüstriyel tesislerin atığı olarak depolanan çamur hammaddelerden doğrudan indirgenme metodu ile sünger demir üretilebilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda hammadde olarak bakır izabe tesisinden çıkan fayalit yapılı %44,8 metalik demir tenörlü flotasyon atığı ile gübre üretim prosesinden çıkan hematit yapılı %71,23 metalik demir tenörlü liç çamuru kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan hammaddeler kireçtaşı ve kok tozu ile harmanlanarak kompozit peletler üretilmiştir. İlk olarak üretilen örneklerin peletlenme kabiliyeti serbest düşme testi kullanılarak incelenmiştir. 45 cm mesafeden granit bir zemine bırakılan yaş peletlerin düşme sayıları 8-12 arasında değişmektedir.

Doğrudan indirgenme denemeleri kok gaz fırınında gerçekleştirilmiş ve metalizasyon dereceleri ölçülerek sünger demir oluşturma kabiliyetleri belirlenmiştir. 1100,1200 ve 1300 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen redüklenme çalışmalarından elde edilen sonuçlar sıcaklık artışı ile redüklenme derecesinin doğru

orantılı olarak arttığı yönündedir. Hematit yapılı kompozit peletlerde 1100 °C de % 89 metalizasyon derecesine ulaşılırken fayalit yapılı kompozit peletlerde metalizasyon derecesi %80 olarak kaydedilmiştir. 1300 °C de ise fayalit yapının parçalanabilmesi ile % 87 metalizasyon derecesi elde edilmiştir. Hematit yapılı kompozit peletlerde ise daha küçük oranlarda artış kaydedilmiş ve % 92 metalizasyon derecesine ulaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler : Sünger demir, Doğrudan indirgenme, Demir çelik, Atık geri kazanımı.

Bilim Kodu : 91517

ABSTRACT

Master Thesis

SPONGE IRON PRODUCTION FROM INDUSTRIAL WASTES

Erdem ULU

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Material Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Engin ÇEVİK

July 2023, 98 pages

In this study, the production of sponge iron by direct reduction method from sludge raw materials stored as the waste of industrial facilities producing copper and fertilizer was investigated. In this study, 44.8% metallic iron grade flotation waste with fayalite structure from the copper smelting plant and 71.23% metallic iron grade leaching sludge with hematite structure from the fertilizer production process were used as raw materials. Composite pellets were produced by blending the raw materials used in the studies with limestone and coke dust. First, the pelleting ability of the produced samples was investigated using the drop test. The drop number of wet pellets dropped on a granite floor from a distance of 45 cm varies between 8-12.

Direct reduction studies were carried out in a gas furnace and rotary kiln and their ability to form sponge iron was determined by measuring their metallization degree. The results obtained from the reduction studies carried out at 3 different temperatures, 1100, 1200 and 1300°C, indicate that the degree of reduction increases

in direct proportion with the increase in temperature. 89% metallization degree was reached at 1100°C in hematite composite pellets, metallization degree was recorded as 80% in fayalite composite pellets. At 1300°C, 87% metallization degree was obtained with the breakup of the fayalite structure. On the other hand, hematite composite pellets increased at smaller rates and reached a metallization degree of 92%.

Key Word : Sponge iron, Direct reduction, Iron and steel, Waste recover

Science Code : 91517

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, değerli hocam Sn. Doç. Dr. Engin ÇEVİK'e çok teşekkür ederim.

Deneylerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sn. Gizem FURUNCU'ya ve Sn. Bilal DAğLAR'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar her türlü maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayarak bana destek olan anne ve babama ve ayrıca sevgili eşime yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
TÜRKİYE’DE VE DÜNYADA DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ.....	2
2.1. DÜNYA DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ	2
2.2. TÜRKİYE’NİN KONUMU	3
BÖLÜM 3	5
ENDÜSTRİYEL TESİSLERDE OLUŞAN OKSİT İÇERİKLİ KATI ATIKLAR	5
3.1. DEMİR-ÇELİK TESİSLERİNDE OLUŞAN ATIKLAR	7
3.1.1. Yüksek Fırın Cürufu	8
3.1.2. Bazik Oksijen Fırını Cürufu	10
3.1.3. Yüksek Fırın Baca Tozları ve Çamurları.....	11
3.1.4. Sinter Tozsuzlaştırma Tozları.....	12
3.1.5. Bazik Oksijen Konverter Çamuru ve Tozu	13
3.1.6. EAO baca Tozları	14
3.1.7. Sürekli Döküm Makinaları Tufali	15
3.1.8. Haddehane Tufali.....	17

	<u>Sayfa</u>
3.2. DEMİR-ÇELİK TESİSLERİ DIŞINDA OLUŞAN ATIKLAR	18
3.2.1. Gübre Üretim Tesislerinden Çıkan Atıklar.....	18
3.2.2. Çinko-Kurşun Gerikazanım Tesislerinden Çıkan Cüruflar	19
3.2.3. Bakır Üretim Tesislerinden Çıkan Cüruflar	20
BÖLÜM 4	24
SÜNGER DEMİR VE ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	24
4.1. DEMİR OKSİTLERİN REDÜKSİYON PRENSİBİ.....	25
4.1.1. Redüksiyonun Termodinamik Yönü	25
4.1.2. Redüksiyonun Kinetik Yönü	27
4.1.3. İndirgenmede Hız Kanunları	28
4.2. SÜNGER DEMİR	29
4.3. DÜNYA SÜNGER DEMİR ÜRETİMİ	30
4.4. SÜNGER DEMİR ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	32
4.4.1. Gaz Redükleyici Kullanılan Teknolojiler	32
4.4.1.1. Midrex Teknolojisi.....	33
4.4.1.2. HYL-III Teknolojisi.....	34
4.4.2. Katı Redükleyici Kullanılan Teknolojiler	36
4.4.2.1. SL/RN Yöntemi	36
4.4.2.2. Fastmet Yöntemi	39
4.4.2.3. ITmk3 Yöntemi.....	40
4.5. SÜNGER DEMİRİN ELEKTRİK ARK OCAKLARINDA KULLANIMI ..	42
BÖLÜM 5	45
PELETLER VE PELETLEME TEKNOLOJİSİ.....	45
5.1. PELET TÜRLERİ	45
5.1.1. İmalat Yöntemine Göre Peletler	46
5.1.1.1. Ham (Green) Pelet	46
5.1.1.2. Pişirilmiş Pelet	47
5.2.2. İçeriğine Göre Peletler.....	47
5.2.2.1. Basit Pelet	47
5.2.2.2. Kompozit Pelet.....	47

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 6	51
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
6.1. KOMPOZİT PELETLERİN HAZIRLANMASI	52
6.2. KOMPOZİT PELETLERİN KARAKTERİZASYONU	54
6.3. KOMPOZİT PELETLERİN REDÜKLENME DENEYLERİ.....	54
6.4. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER	54
6.4.1. Hematit Yapılı Liç Çamuru	54
6.4.2. Fayalit Yapılı Flotasyon Atığı	55
6.4.3. Kömür	56
6.4.4. Kireç	56
6.4.5. Bentonit.....	57
6.5. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR	58
6.5.1. Gaz Fırını	58
6.5.2. Döner Fırın.....	60
6.5.3. Elektrik Ark Ocağı.....	60
6.5.4. Diğer Cihazlar.....	61
6.5.4.1. XRD Cihazı.....	61
6.5.4.2. XRF Cihazı	62
6.5.4.3. SEM Cihazı.....	63
6.5.4.4. Optik Mikroskop.....	64
6.5.4.5. Spektrometre	64
6.5.4.6. Nem Ölçüm Cihazı	64
6.5.4.7. Sarsak Elek.....	65
6.6. DENEYLERİN YAPILIŞI	65
6.6.1. Gaz Fırını Deneyleri	68
6.6.2. Döner Fırın Deneyleri.....	69
6.6.3. Ark Ocağı Deneyleri.....	70
BÖLÜM 7	72
DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	72
7.1. HAMMADDELERİN XRF VE XRD İLE İNCELEMELERİ	72
7.2. PELET ÜRETİMİ VE PELETLENME DAVRANIŞI	72

	<u>Sayfa</u>
7.3. YAŞ MUKAVEMET	74
7.4. REDÜKLENEBİLİRLİK	74
7.4.1. Gaz Fırında Direk Redüksiyon	74
7.4.1.1. Malzeme ve Yöntem	75
7.4.1.2. Karakterizasyon	76
7.4.2. Döner Fırında Direk Redüksiyon	77
7.4.2.1. Malzeme ve Yöntem	77
7.4.2.2. Karakterizasyon	78
7.4.3. Sıcaklığın Redüksiyona Etkisi	78
7.5. ERGİTME	80
7.6. MAKRO VE MİKROYAPI İNCELEMELERİ	80
BÖLÜM 8	93
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	1950-2021 Dünya Çelik Üretimi.....	3
Şekil 2.2.	Türkiye Çelik Haritası.....	3
Şekil 2.3.	Türk çelik sektörü genel durumu.....	4
Şekil 3.1.	Sinter tesislerinin şematik görüntüsü.....	12
Şekil 3.2.	Kütük üzerinde oluşan tufal.....	16
Şekil 3.3.	Soğuma boyunca kütük üzerinde oluşan tufal tabakası.....	16
Şekil 3.4.	Tufal tabakası ve yapısı.....	17
Şekil 3.5.	Bakır izabe ünitesi akış şeması.....	22
Şekil 3.6.	Bakır flotason ünitesi akış şeması.....	23
Şekil 4.1.	Bauer-Glaessner diyagramı.....	26
Şekil 4.2.	Midrex Proses Akım Şeması.....	33
Şekil 4.3.	HyL–III Prosesi Akım Şeması.....	35
Şekil 4.4.	SL/RN Prosesi Akım Şeması.....	37
Şekil 4.5.	Döner Fırın Reaksiyonları.....	38
Şekil 4.6.	FASTMET Prosesi Akım Şeması.....	39
Şekil 4.7.	ITmk3 prosesi akış şeması.....	41
Şekil 4.8.	DRI oranının değişimiyle çelik içindeki iz elementleri oranı.....	42
Şekil 4.9.	Sünger demir besleme hızıyla sıvı ham demir sıcaklığının değişimi.....	43
Şekil 4.10.	100 tonluk bir EAF'nda sünger demir ergitme uygulaması.....	43
Şekil 5.1.	Kompozit pelet üretim prosesi akım şeması.....	48
Şekil 5.2.	Soğukta sertleşen kompozit peletleri etkileyen faktörler.....	50
Şekil 6.1.	Deneysel çalışmaları akış şeması.....	52
Şekil 6.2.	Karıştırıcı.....	53
Şekil 6.4.	Montmorillonitin kristal yapısı.....	57
Şekil 6.5.	Bentonit.....	58
Şekil 6.6.	Gaz fırını.....	59
Şekil 6.7.	Döner fırın.....	60
Şekil 6.8.	Elektrikli Ark Ocağı.....	61
Şekil 6.9.	Rigaku Ultima IV – XRD cihazı.....	62
Şekil 6.10.	Rigaku Primus II – XRF Cihazı.....	63

Sayfa

Şekil 6.11. Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem – SEM Cihazı.	64
Şekil 6.12. WEIGHTLAB nem tayin cihazı.....	65
Şekil 6.13. Öğütme makinası.	66
Şekil 6.14. Peletleme makinası.	67
Şekil 6.15. Hematit yapılı çamurdan elde edilen ham peletler.	67
Şekil 6.16. Fayalit yapılı çamurdan elde edilen ham peletler.	67
Şekil 6.17. Gaz Fırınında redüklenmiş peletler.....	68
Şekil 6.18. Fayalit karakterli peletlerin gaz fırınında redüklenmesi sonucu görüntüsü.....	69
Şekil 6.19. Döner fırında redüklenen peletler.	70
Şekil 6.20. Ark ocağında neticesinde ergitilerek kalıba dökülmüş demir kütlesi.....	70
Şekil 6.21. Demir kütlesinin analiz için kesilmiş hali.....	71
Şekil 7.1. Gaz ocağında redüklenen peletler.	75
Şekil 7.2. Gaz fırınında sıcaklık- metalizasyon ilişkisi.....	79
Şekil 7.3. Döner fırında sıcaklık- metalizasyon ilişkisi.	79
Şekil 7.2. Elde edilen sünger demirin SEM görüntüsü.	81
Şekil 7.3. Elde edilen sünger demire ait 01 nolu SEM-EDS görüntüsü.	82
Şekil 7.4. 01 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.	83
Şekil 7.5. Elde edilen sünger demire ait 02 nolu SEM-EDS görüntüsü.	84
Şekil 7.6. 02 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.	85
Şekil 7.7. Elde edilen sünger demire ait 03 nolu SEM-EDS görüntüsü.	86
Şekil 7.8. 03 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.	87
Şekil 7.9. Elde edilen sünger demire ait 04 nolu SEM-EDS görüntüsü.	88
Şekil 7.10. 04 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.	89
Şekil 7.11. 170921 kodlu döküm malzemenin spektral analiz değerleri.	89
Şekil 7.12. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 50X mikroyapı görüntüsü.....	90
Şekil 7.13. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 100X mikroyapı görüntüsü.....	91
Şekil 7.14. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 200X mikroyapı görüntüsü.....	91
Şekil 7.15. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 500X mikroyapı görüntüsü.....	92
Şekil 7.16. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 1000X mikroyapı görüntüsü.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Türk çelik sektörü 2021 durumu.....	4
Çizelge 3.2. Yüksek fırın baca tozu kimyasal analizi (%).	12
Çizelge 3.2. Sinter tozu ortalama analiz değerleri (%).	13
Çizelge 3.4. EAO baca tozu analiz değerleri (%).	15
Çizelge 3.5. Sürekli döküm tesislerinden elde edilmiş tufalin kimyasal bileşimi [8].	16
Çizelge 4.1. İlk 5 DRI üreticisi ülke.	31
Çizelge 4.3. Proseslere göre 2021 yılı DRI üretimi (milyon ton).	32
Çizelge 4.5. Midrex yöntemi ile üretilen DRI'nın özellikleri.	34
Çizelge 4.6. HyL ürünlerinin Kimyasal Özellikleri	35
Çizelge 4.7. SL/RN Yönteminde Elde Edilen Sünger Demir Analizi.	38
Çizelge 4.8. Fastmet yönteminde elde edilen sünger demirin analizi.....	40
Çizelge 4.10. ITmk3 Yöntemiyle Elde Edilen Demir Taneciklerinin Bileşimi.	41
Çizelge 6.1. Kömür kimyasal analizi.	56
Çizelge 6.2. Kireç kimyasal analizi.	56
Çizelge 7.5. Hematit karakterli peletlerden elde edilen dökme demirin analizi.	80
Çizelge 7.6. Fayalit karakterli peletlerden elde edilen dökme demirin analizi.	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Fe	: demir
Fe ₂ O ₃	: hematit
Fe ₃ O ₄	: manyetit
FeO	: Vüstit
Cu	: bakır
S	: kükürt
H ₂	: hidrojen
CO	: karbonmnoksit
CO ₂	: Karbondiokit
Al ₂ O ₃	: Alümina
°C	: Santigrat
mm	: Milimetre
C	: Karbon
CaO	: Kalsiyum Oksit
dak.	: Dakika
kg	: Kilogram
O	: Oksijen
Pb	: Kurşun
SiO ₂	: Silikat
Zn	: Çinko

KISALTMALAR

DRI	: Direct Reduced Iron (Doğrudan İndirgenmiş Demir)
RHF	: Rotary Hearth Furnaces (Döner Tabanlı Fırın)
BF	: Blast Furnace (Yüksek Fırın)

BOF : Basic Oxygen Furnace (Bazik Oksijen Fırını)

EAF : Electric Arc Furnace (Elektrik Ark Fırını)

YF : Yüksek Fırın

CAPEX : Yatırım Maliyeti

OPEX : İşletme Maliyeti

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre 2020 yılında Türkiye’de imalat sanayi işyerleri, termik santraller, maden işletmeleri ve organize sanayi bölgelerinden toplamda 76 milyon ton atık çıkmıştır.

Küresel demir-çelik üretimi sırasında 1 ton üretim başına 400 kg civarında katı atık oluşmaktadır. Bu atıkların çok büyük bir oranı cüruftur. Cürufun dışında toz, çamur ve tufal olarak da atık oluşumu görülmektedir.

Oluşan atıkların geri kazanılması hem ekonomik değer elde edilmesi bakımından hem de çevresel etkilerin azaltılması neticesinde elde edilen kazanımlar bakımından oldukça önemlidir.

BÖLÜM 2

TÜRKİYE'DE VE DÜNYADA DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ

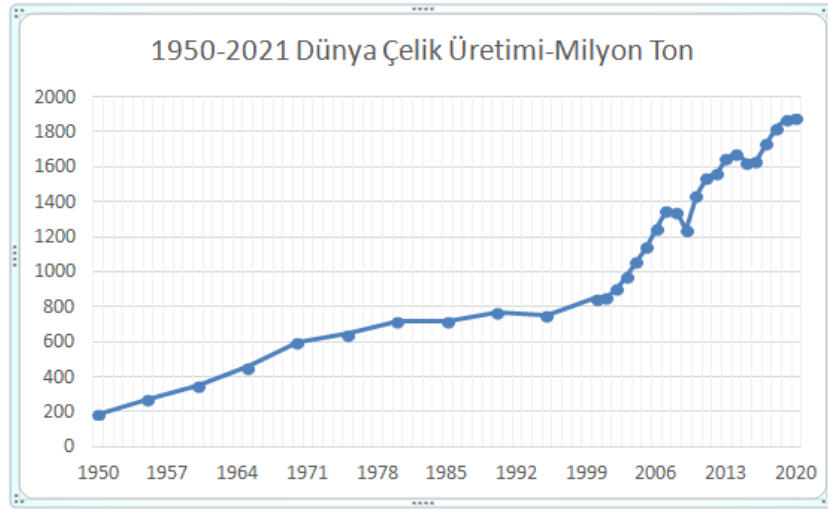
Demir ve çelik birer mühendislik malzemesi olarak neredeyse tüm endüstriyel, askeri ve sivil uygulamalarda kullanılan, doğada bol bulunan hammadde ile üretimi ekonomik olarak tamamlanan bu sebeple her sektör ve her ülke için stratejik öneme sahiptir. Sahip olduğu özellikleri sebebiyle çeliğe olan talep her gün daha da artmakta ve bununla beraber çelik üretim rakamları her geçen yıl daha da artmaktadır.

Çelik üretimi günümüzde teknik olarak iki yöntemle yapılmaktadır. İlk teknik entegre demir-çelik tesislerinde demir cevheri ve kok kömürü kullanılarak çelik üretimidir. İkinci teknik ise elektrik ark ocaklarında hurda veya sünger demirin ergitilmesi sonucu çeliğin üretilmesidir.

Şekil 2.1' de yıllara göre dünya çelik üretiminin artışı görülmektedir [1].

2.1. DÜNYA DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ

Dünya çelik üretimi çoğunlukla her yıl bir önceki yılın üzerine katarak gerçekleştirilen artışla raporlamaların tutulduğu 1950 yılındaki iki yüz milyon ton seviyesinden 2021 yılında bir milyar dokuz yüz elli milyon seviyesine ulaşmıştır. Şekil 2.1'de yıllara göre dünya çelik üretiminin artışı görülmektedir.



Şekil 2.1. 1950-2021 Dünya Çelik Üretimi[1].

2.2. TÜRKİYE’NİN KONUMU

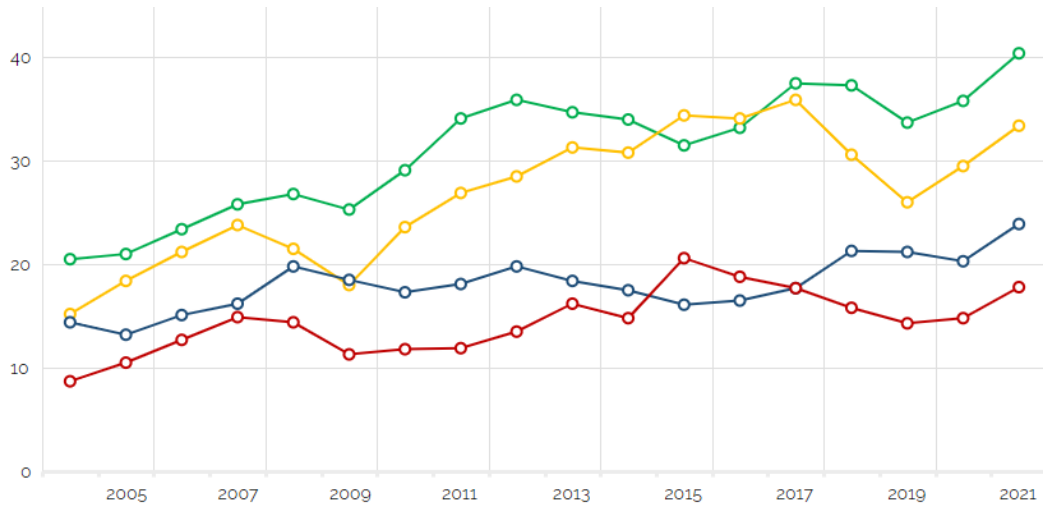
Ülkemizde demir çelik sektörü üretim kapasitesi 2020 yılı için EAF’lu tesislerde 39,9 milyon ton, BOF’lu tesislerde ise 13,5 milyon ton olmak üzere toplamda 53,4 milyon tondur. Ülkemizde çelik üretim kapasitesinin üretim yöntemlerine göre dağılımı, dünya çelik üretim kapasitesinin üretim yöntemlerine göre dağılımıyla farklılık göstermektedir. BOF yöntemine göre dünya çelik üretimi %72,3 mertebesinde bulunurken ülkemizde bu oran %30,8 değerinde bulunmaktadır.

Şekil 2.2’de Türkiye’de çelik üretimi yapan tesisler ve bu tesislerin kurulu olduğu iller gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Türkiye Çelik Haritası.

2022 yılı itibariyle çelik sektöründe faaliyet gösteren 40 tesisin 11 tanesinin ham çelik üretim kapasitesi 2 milyon ton ve üzerinde, 7 tanesinin kapasitesi 1-2 milyon ton 5 arasında, 8 tanesinin kapasitesi, 500 bin ton-1 milyon ton arasında ve 11 tanesinin kapasitesi 50 bin ton - 500 bin ton arasındadır [2]. 2000 yılından itibaren Türk çelik sektöründe üretim, tüketim, ihracat ve ithalat kalemlerinde gerçekleşen hareketi gösteren genel durum Şekil 2.3’de gösterilmiştir. 2020 ila 2021 yılları verileri ve bu yıllar içindeki değişim oranları da Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Türk çelik sektörü genel durumu.

Çizelge 2.1. Türk çelik sektörü 2021 durumu.

	100 mil ton	2020	2021	Değişim
—	Üretim	35.810	40.360	% 12,7
—	Tüketim	29.482	33.377	% 13,2
—	İhracat	20.316	23.934	% 17,8
—	İthalat	14.800	17.813	% 20,4

BÖLÜM 3

ENDÜSTRİYEL TESİSLERDE OLUŞAN OKSİT İÇERİKLİ KATI ATIKLAR

Bütün endüstriyel tesisler hammadde olarak adlandırılan girdi malzemelerini çeşitli şekillerde işleyerek bu malzemelerden farklı, geliştirilmiş veya kazanılmış olarak ortaya çıkan daha katma değerli malzemeleri oluştururlar. Bu oluşum süreçlerine endüstride genellikle proses adı verilir.

Neredeyse tüm prosesler yan ürün veya atık adı verilen proses sürecindeki aşamalarda ortaya çıkan kullanılamaz veya işlemde geçerek kullanılabilen maddeleri oluşturarak prosesin dışına atar.

Yan ürünler bir prosesin ilerlemesi sürecinde ara aşamalarda veya nihai ürün elde etme aşamasında oluşan genellikle çok fazla işlem görmeden başka bir proses için girdi oluşturabilen malzemelerdir.

Atıklar ise yine yan ürünler gibi bir prosesin ilerlemesi sürecinde ara aşamalarda veya nihai ürün elde etme aşamasında oluşan genellikle ürünle bağdaşmayan ve başka bir prosesde kullanılması çok zor olan maddelerdir.

Metalurjik prosesler madenlerle doğrudan ilişkili süreçlerdir. Metalurjik birçok proses doğrudan madenden çıkartılan hammaddelerin işlenmesi ve bir üst seviyede kullanılabilir hale getirilerek katma değerli ürün haline getirilmesi işlevini görürler.

Doğada bulunan madenler genellikle saf şekilde hedef maddeyi barındırmazlar, madenlerin ve bu madenleri oluşturan elementlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, atomik yapıdaki davranışları, başka element veya moleküllere karşı olan afiliteleri madenin oluşum sürecinde etki eden sıcaklık, basınç gibi çevresel faktörler de etki

ettiğinde karmaşık ve kompleks yapıların oluşmasına, birçok element veya molekül grubunun birbirine çeşitli bağlar ile bağlanmasına sebebiyet vererek neticede saf ve kararlı olmayan yapıları ortaya çıkarırlar.

Madenlerden getirilen işlenmiş, zenginleştirilmiş veya hiç işlem görmemiş hammadeler demir veya demir dışı metalurjik proseslerde indirgenme, yükseltgenme reaksiyonları ile genellikle önce fiziksel işlemler daha sonra kimyasal reaksiyonlar ile form değiştirerek başka bir malzeme adını alırlar.

Bu esnada maden içinde bulunan hedef maddeler amaca uygun şekilde teknolojik ekipmanlar ile çekilirler. Kompleks yapı içerisinde bulunan diğer maddeler ise yine proses içinde maruz kaldığı sıcaklık, basınç gibi etkenler ile başka bir forma geçerek diğer maddeler ile birleşebilir, kristal yapıları değişebilir veya saf ve kararsız hale geçebilir.

Tüm metalurjik prosesler girdi malzemelerin reaksiyon kaplarına sarj edilmesi gerekli koşulların uygulanıp reaksiyonların tamamlanması üzerine ürün, yan ürün ve atıkların sistemden uzaklaşması esasına göre çalışırlar. Sistemden uzaklaştırma işlemleri prosesin yapısına göre;

Doldur boşalt yöntemi ile sistemin doldurulup reaksiyon tamamlanınca içerideki malzemelerin reaksiyon kaplarının dışına alınmasıyla,
Devamlı proseslerde ise sistemin kendini boşaltmasına müsaade edecek şekilde tasarlanması ve işletilmesiyle gerçekleşmektedir.

Reaksiyonu tamamlanan malzemeler birbirinden ayrıldıktan hemen sonra reaksiyon kaplarından çeşitli şekillerde uzaklaştırılır. Burada oluşan malzemelerin yapısal özellikleri de belirleyici olmaktadır. İçeride oluşan reaksiyon sonrası maddelerin yoğunluk farkları, hangi halde buldukları tasarımda ve malzemelerin uzaklaştırılmasında belirleyici faktörlerdir. Bu sebeple bütün prosesler hem girdi malzemelerin yapısal özelliklerine hem de reaksiyon sonrası oluşan yeni malzemelerin yapısal özelliklerine göre dizayn edilirler.

Örneğin yüksek fırın prosesinde ürün olarak alınan sıvı ham demir ile cüruf olarak adlandırılan atıklar yoğunluk farkı sayesinde birbirinden ayırt edilebilmektedir. Yine aynı şekilde reaksiyon esnasında açığa çıkan ve sıcaklık sebebiyle gaz fazına geçen maddeler ile fırın içinde oluşan basınç etkisiyle fiziksel olarak birkaç milimetre boyutlarına kadar ufalanan partiküller yine fırın içinde oluşan hava akımı ile fırın dışına atılır.

Fırın dışına atılan ısınmış hava içerisinde gaz halinde çeşitli element ve moleküller barındırır. Havanın hareket hızı ve debisi küçük katı partiküller için de bir taşıma ortamı oluşturacağından bu partiküller de fırın dışına itilirler.

Bu aşamada bu maddeler de filtreleme yöntemi ile toplanarak hem çevreye olumsuz etki yapması engellenir hem de içerisinde kullanılabilir malzemelerden faydalanılmaya çalışılarak çeşitli ekonomik faydalar sağlanmış olur.

3.1. DEMİR-ÇELİK TESİSLERİNDE OLUŞAN ATIKLAR

Demir-Çelik sanayisi temelde demir cevherlerinin işlenerek ve çelik üretim prosesleri neticesinde demirin çeliğe dönüştürülmesini esas almaktadır. Bu temelde Türkiye’de 3 adet entegre demir çelik tesisi cevherden çeliğe üretim yapmaktadır. Ancak bu üretim metodunun yanında hurda adı verilen kullanılmış mamullerden ergitme usulüyle üretim yapan Türkiyede 30’un üzerinde tesis bulunmaktadır.

Çelik, demire göre daha kolay işlenebilen ve ağırlıkça %1’in altında karbon içeren demir alaşımıdır. Çeliğin çelikhane adı verilen tesislerde üretilmesinin ardından ingot adı verilen kalıplara dökülmesi suretiyle ya da sürekli döküm makinaları adı verilen ve kontinu olarak form verme vazifesi gören sistemlerle katılaştırılarak kullanıma uygun hale getirilir.

Üretilen çelikler bir bir dökümhanede kullanılabilir hale getirilebildiği gibi haddehaneler vasıtasıyla da ürün haline getirilmektedir. Katılmış ancak sıcak halde bulunan çelik haddehanelerde çekilerek sac, ray, profil, kangal, çubuk gibi istenilen

forma büründürülür. Bu sebeple haddehane ve dökümhaneler de demir-çelik sanayisi içinde gösterilebilir.

3.1.1. Yüksek Fırın Cürufu

Yüksek fırınlar konvansiyonel demir üretim metodları içerisinde en önemli paya sahip demir üretim metodudur. Demir cevheri kok kömürü ve kireç ilavesiyle birlikte yüksek fırına şarj edilir. Fırın içinde oluşan ekzotermik reaksiyonlar ve karbonmonoksitin demir cevheri yapısındaki hematit ve manyetit ve neticede oluşan wüstit yapıyı indirgemesiyle metalik demir sıvı halde elde edilir.

Aynı anda demir cevheri içinde bulunan alümina, silika gibi bileşenler de cevherin bünyesinden uzaklaşırlar. İlave edilen kirecin de katkısıyla demirden ayrılan diğer bileşenler kendi aralarında kümelenmeye başlarlar.

Yüksek fırınlar yapısı gereği tepeden besleme ve dipten ürün çekme temelinde çalışmaktadırlar. Demir cevherinin tepeden başlayıp toplanma havuzunda birikmesine kadar geçen süre içerisinde yukarıda bahsedilen indirgenme reaksiyonları meydana gelmekte ve hematit veya manyetit formundaki cevherden sıvı ham demir elde edilmektedir.

Demir dışında kalan ve istenmeyen malzeme olan diğer oksitli kalıntılar ise yüksek fırın cürufu olarak adlandırılırlar.

Her proste olduğu gibi yüksek fırın cürufu da fırına beslenen hammaddenin kalitesiyle doğrudan ilgilidir. Kaliteli olarak adlandırılan yüksek tenörlü düşük empüriteli hammadde kullanıldığında cüruf miktarı azalırken düşük tenörlü ve yüksek empüriteli hammadde kullanıldığında oluşan cüruf miktarı artmaktadır.

Aynı zamanda işletilen fırının işletme performansı da cüruf oluşumu üzerinde etkilidir. Yeni durulmuş ve son teknoloji ekipmanlar ile kontrol izleme ve müdahale edilme imkanına sahip fırınlarda reaksiyon oluşma performansı yüksek olduğundan, kayıp kaçak gibi sorunlar nispeten yaşanmadığından, fırın içi sıcaklığı sağlıklı

kontrol edilebildiğinden ve özellikle refrakter aşınması henüz bariz yaşanmadığından cüruf oluşturma miktarı düşmektedir. Bu suretle işletmeler sürekli olarak hammadde besleme ve çıkan ürün ve cüruf miktarlarını kıyaslamakta ve fırın performansını optimize etmeye çalışmaktadırlar.

Genel olarak 1 ton sıvı ham demir üretimi esnasında yaklaşık 200-600 kg cüruf elde edilmektedir. Ortalama olarak ağırlıkça %0.5-0.8 FeO, %35-42 CaO, %35-40 SiO₂, %8-9 MgO, %8-15 Al₂O₃, %0.3-1.0 MnO ve %0.7-1.5 S içermektedir [3].

Her fırın ne kadar iyi işletilirse işletilsin prosesin gereği cüruf oluşturmaya mecbur olduğundan bu cürufun bir şekilde üründen ayrı oluşturulması veya çeşitli metodlarla birbirinden ayrıştırılması gerekmektedir.

Yüksek fırın cürufları da diğer cüruf türleri gibi oksitli yapılar olduğundan yoğunluk olarak sıvı ham demirden hafif olduğundan fırın içinde sıvı ham demirin üzerinde yüzerler ve toplanırlar. Bu vesileyle sıvı ham demir ve cüruf birbirine temas etsede neredeyse birbirinden ayrılmış durumdadır.

Yüksek fırın tasarımları yapılırken bu yoğunluk farkı göz önünde bulundurulmakta ve her iki malzemeyi bu vesileyle birbirinden ayırarak fırın dışına almayı planlarlar.

Yüksek fırınların tasarımında tabana iki adet delik konulur burada tasarım yüksek fırının kapasitesine göre yapılır. Bu sayede gerekli sürede biriken cüruf ve sıvı ham demir ile dolan haznenin boşaltılması gerekmektedir. Genellikle çamur veya türevi refrakter özellikli malzemeler ile kapatılan delikler fırın boşaltma vakti geldiğinde matkap vasıtasıyla delinerek içeride biriken sıvıların dışarı çıkması sağlanır.

Fırın dışına tahliye olan sıvı ham demir ve cüruf kanallar vasıtasıyla fırın etrafından uzaklaştırılırlar. Sıvı ham demir genellikle torpido adı verilen sıvı ham demir aktarma vagonları ile çelik üretimi yapılan çelikhanelere gönderilir.

Sıvı cüruf ise işletmenin yapısına göre ya potalar vasıtasıyla müsait bir alana taşınarak dökülür ya da günümüzde sıkça kullanılan bir metod olan su havuzlarına boşaltılır.

3.1.2. Bazik Oksijen Fırını Cürufu

Bazik Oksijen Fırınları (BOF) en çok kullanılan çelik üretim metodlarından biridir. Yüksek fırınlardan taşınan sıvı ham demir genellikle hurda parçaları veya demir içerikli malzemeler (pik, sünger demir, pelet) ile karıştırılır ve oksijen üflenmesi yoluyla çelik üretimi başlar.

BOF içerisinde meydana gelen reaksiyonlar otojen yani kendi kendine devam edebilecek yeterli enerjiye sahip bir durumdadır.

Bazik oksijen fırını yaklaşık 45 derecelik bir eğime sahipken, besleme kapasitesinin yaklaşık% 25-30'u kadar hurda malzeme yüklenir. Bu malzemeler yatak olarak adlandırılır. Daha sonra hemen sıvı ham demir eklenir. Fırın dikey bir konuma yerleştirilir ve üst kısımdan bir cüruf oluşturucu (kireçtaşı) eklenir. Ham demir içerisinde bulunan karbonun uzaklaştırılması için fırın içerisine oksijen üflenmektedir. Oksijen, sıvı ham demirde bulunan karbonu ve silikatları oksitleyerek fırına yatak olarak serilen yaklaşık %20 oranındaki katı hurdayı eritebilecek ısıyı ortaya çıkarır. Ek olarak, sıvı ham demirdeki mangan, demir ve fosforun bir miktar oksidasyonu da çevreye biraz ısı yayar.

Bazik oksijen fırınları, bazik karakterde MgO içerikli refrakter tuğlalarla örülmüştür. Fırınına yüklenen sıvı ham demir içindeki fosfor ve kükürt, silikat ve alümina yapılı empüriteler yüzeye çıkararak cürufu oluşturur.

Bazik oksijen fırınından sonra temel analizlere uygun olan sıvı çelik alaşımlamanın yapılması için pota fırınlarına alınabilir veya doğrudan üretime aktarılabilir. Burada, sürekli döküm ünitelerinde katılaştıran çelik, yarı mamul kare, dikdörtgen veya plaka şekilli kütüklere dönüştürülür.

Bazik oksijen fırınlarında üretilen her ton çelik için 60 ila 100 kg cüruf ortaya çıkmaktadır.

Diğer proseslerde olduğu gibi bazik oksijen fırınları da otomasyonel sistemlerle sürekli izleme ve müdahale ile optimum koşullarda yönetilmeye çalışılmaktadır. Bu durumda girdi hammaddelerin analizleri özellikle de sıvı ham demir bünyesinde bulunan empüritelere oranı bazik oksijen fırınlarının çalışma performanslarını doğrudan etkilemektedir.

BOF cürufunun kimyasal bileşimi genel olarak, başlıca; % 15-20 Fe (%10-15'i FeO şeklinde), % 4-9 SiO₂, %50-53 CaO, %3.7-5.7 MnO, %2 max MgO, %0.95 max P₂O₅ şeklindedir [4].

3.1.3. Yüksek Fırın Baca Tozları ve Çamurları

Küresel demir-çelik üretimi sırasında 1 ton üretim başına 400 kg civarında katı atık oluşmaktadır. Bu atıkların çok büyük bir oranı cüruftur. Cürufun dışında toz, çamur ve tufal olarak da atık oluşumu görülmektedir.

Yüksek fırın baca tozları ve çamurları entegre demir-çelik tesislerinde sıvı ham demir üretimi esnasında yüksek fırınlardan çıkan ve filtrelerden toplanan atıklardandır. İçerikleri bakımından incelendiğinde demir oksit içerikli atıklar sınıfında yer alan bu atıklar 1 ton sıvı ham demir üretilmesi esnasında 10-20 kg arasında oluşmaktadır[5].

Yüksek fırının çalışma sıcaklığı alkalilerin ve çinko gibi ergime sıcaklığı düşük metallerin gaz fazına geçmesine ve fırın çıkışına doğru oksitlenerek mikro partiküller haline gelmesine neden olur. Ayrıca fırın içinde kademeler arasından ezilen hammaddelerin kırılması sonucu oluşan küçük parçaların fırının dışına atılması ile de yüksek fırın baca tozları oluşur. Uzaklaştırılan bu toz, gaz ve partiküller genellikle elektro filtre veya torba filtreler vasıtasıyla tutulurlar. Bu sebeple yüksek fırın baca tozları yüksek miktarda alkali ve çinko içermekle birlikte beslenen hammadde türü,

fırın performansı gibi etkenler sebebiyle demir oksit ve diğer oksitleri de içerir. Çizelge 3.2’de yüksek fırın baca tozuna ait örnek bir analiz paylaşılmıştır.

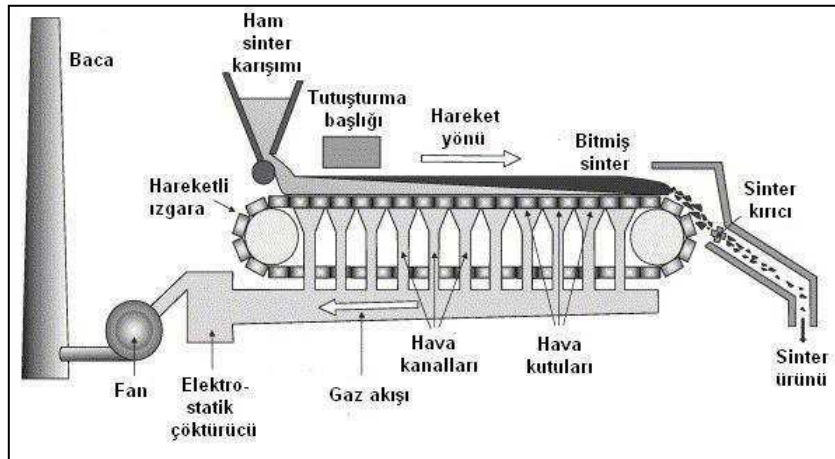
Çizelge 3.2. Yüksek fırın baca tozu kimyasal analizi (%).

Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	K ₂ O	Na ₂ O	C
39,27	7,95	2,59	1,91	0,50	0,55	0,59	0,01	17,21

3.1.4. Sinter Tozsuzlaştırma Tozları

Demir-çelik üretim tesislerinde tesis içi atık giderme ve geri kazanım metodlarından en bilineni sinterleme işlemidir. Sinter tesisleri genellikle içinde buldukları entegre demir-çelik tesislerinin doğrudan kullanamayacağı ebat olarak ufak cevherleri kullanılabilir hale getirmek üzere kurulmuş olsalarda tekniğin müsaade ettiği miktarda tesis içi atıkları da kullanılabilir hale getirerek sistemine geri kazandırmaktadır. Sinterleme sinter harmanındaki tozları ergime noktasından biraz düşük bir sıcaklığa ulaştırılarak toz tanelerinin birbirine yapışması temeline dayanır.

Demir cevheri yüksek fırında işlenebilmesi için belirli bir tane büyüklüğüne ihtiyacı vardır. Bu sebeple madenlerden çıkarılan iri parçalar kırılır ve bu kırma-eleme işlemi sırasında tozuşmalar ve ufalanmalar meydana gelir. Bunun yanı sıra taşıma, depolama, yükleme esnasında da cevher tozu oluşur. Bu sebeple neredeyse tüm entegre demir-çelik tesisinde bir veya daha fazla sinter fabrikası bulunmaktadır [6]. Şekil 3.1’de sinter tesislerinin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1. Sinter tesislerinin şematik görüntüsü.

Sinter tesislerinden toplanan sinter tozunun değerleri tesiste kullanılan hammadeye, teknolojiye dolayısıyla performansa göre değişiklik gösterir. Ancak ortalama değerleri izelge 3.2’de verildiği gibi kabul edebiliriz.

Çizelge 3.2. Sinter tozu ortalama analiz değerleri (%).

Fe₂O₃	C	S	Al₂O₃	SiO₂	CaO
30-35	4-8	4-8	1-5	3-6	5-10

3.1.5. Bazik Oksijen Konverter amuru ve Tozu

Bazik oksijen fırınlarına elik yapımı esnasında fırın altına katı halde hurda, pik veya cevher parçaları atılabilmektedir. Yapısı gereği katı yatağın üzerine sıvı ham demir ilavesiyle katı kütleler ergiyik hale geçerler. Oksijen fleme sebebiyle ortaya çıkan ısı enerjisi fırın içinde bir girdap oluşturmaktadır.

Sıvı ve katı maddelerin ilk temas anından itibaren başlayan tepkileşme sonucu gaz, buhar ve tozumalar fırın üstüne doğru yol alırlar. Günümüz teknolojisinde yaygın olarak bu gaz, toz ve buhar emiş fanları ile emilerek fırın ortamından uzaklaştırılırlar.

Ortaya çıkan gaz ve buhar fırın içinde ortaya çıkan ısı enerjisini de üzerinde taşıdığından ısının geri kazanılması maksadıyla ve taşınan kirleticilerin çevreye salınımını önlenmesi amacıyla bu fırınlarda da çeşitli gaz toplama ve temizleme üniteleri kuruludur.

Bazik oksijen fırınından uzaklaştırılan bu gazlar sulu yıkama ünitelerine alınıyorsa bu ünitelerde gaz üzerine pülverize su püskürtülmektedir. Püskürtülen bu su neticesinde gaz, toz ve partiküller su ile birlikte hareket ederek yerçekimi etkisiyle tanklarda veya havuzlarda toplanırlar. Çamur halini alan bu karışımlar tikiner adı verilen havuzlarda katı sıvı ayırımı yapılması maksadıyla dinlendirilirler.

Dinlendirilmiş ve dibe kmş halde bulunan katı partiküller sulu ortamdan uzaklaştırılmak maksadıyla çamur pompaları vasıtasıyla filter preslere basılırlar. Bu

makinalar vasıtasıyla bir miktar daha susuzlaştırılan katılar %20-30 nem ihtiva eder halde çelikhanelerden uzaklaştırılır.

BOF'ta 1 ton ham çelik üretilirken 10-18 kg toz ve çamur oluşmaktadır.[6]. Oluşan bu BOF çamurunun analizi Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bazik oksijen konverter çamuru ortalama analiz değerleri (%).

Fe	C	S	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
55-65	1-2	1-2	0,1-1,5	1-10	6-10

3.1.6. EAO baca Tozları

Elektrik ark ocakları ile çelik elde etme yöntemi Türkiye'de en fazla kullanılan yöntemdir. Günümüzde Türkiye'de üç entegre tesis dışında çelik üretimi yapan tüm tesisler elektrikli ark ocağı ile ergitme yöntemi kullanmaktadır.

Elektrik ark ocakları genellikle hurda temelli bir yapı üzerine kurulsun da günden güne hurdanın yerine ikame olarak sünger demir de kullanılmaya başlanmıştır.

Temel girdi olarak hurdanın kullanıldığı elektrik ark ocaklı tesislerde, hurdanın ergitilmesi esnasında elektrik ark ocağı baca tozları oluşmaktadır. Oluşan baca tozunun başlıca kaynakları, hurda içerisindeki galvanizli kısım, oksitler, hurdayla birlikte elektrikli ark ocağına giren minör anorganik kirlilikler, proseste kullanılan karbon kaynakları ve fırın refrakter parçacıklarıdır.

Elektrik ark ocağında üretilen 1 ton sıvı çeliğe karşılık yaklaşık 14 kg elektrikli ark ocağı baca gazı tozu ve 100 kg cüruf açığa çıkmaktadır.

Elektrikli ark ocaklarından çıkan baca tozlarının analizi kullanılan hurda ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek oranda çinko kurşun ve demir oksit içermektedirler.

Genel olarak elektrik ark ocağı baca tozlarının kimyasal analizi Çizelge 3.4'de verildiği gibidir[7].

Çizelge 3.4. EAO baca tozu analiz değerleri (%).

Bileşen	Miktar (%)
Fe	38,93 - 41,65
Zn	27,2 - 29,1
Pb	3,74 - 4,00
Cd	0,12 - 0,13
SiO ₂	6,13 - 6,56
Al ₂ O ₃	1,80 - 1,93
CaO	6,95 - 7,44
MgO	1,47 - 1,57
MnO	2,18 - 2,33
Klorürler (NaCl, KCl)	3,70 - 3,96

Global piyasalarda çinko fiyatının hızla yükselişe geçmesiyle birlikte, elektrik ark ocaklarında oluşan baca tozları içerdiği çinko sebebiyle son yıllarda geri kazanım tesislerinin dikkatini çekmektedir. Çinkonun geri kazanılması için birkaç farklı yöntem mevcutken en çok kullanılan yöntemi waelz prosesi yöntemidir.

Bu proses teknolojisinde çinko döner fırın içerisinde gaz fazına geçirilerek fırının dışına alınır ve toz toplama ünitelerinde katılaştırılarak ürün olarak elde edilir.

Aynı zamanda çinko, kurşun gibi metallere uzaklaştırılan katı baca tozları içindeki demir miktarı kütlece oran olarak yükselmiş olur. Günümüzde waelz cürufu olarak adlandırılan atıkların da geri kazanılma çalışmaları yapılmaktadır. Kalan katı kütle demir içeriği sebebiyle sünger demir olarak kullanılmaya müsait yapıdadır ve elektrikli ark ocaklarına geri beslenerek tam çevrim sağlanmış olmaktadır.

3.1.7. Sürekli Döküm Makinaları Tufali

Sürekli döküm sırasında çelik yüzeyinde oluşan atık oksit tabakasına tufal adı verilmektedir. Bu tabaka çelik ingotların soğuması sırasında yüzeyde oluşmakta ve yapısında vüstit (FeO), hematit (Fe₂O₃) gibi demir oksitlerin yanında elementel demir bulunmaktadır. Tufalin toplam demir içeriği yaklaşık olarak %70'tir. Dünyada ortaya çıkan tufal miktarı yıllık olarak 13,5 milyon ton civarındadır[9]. Kütük üzerinde oluşan tufal görüntüsü Şekil 3.2'de, soğuma boyunca kütük üzerinde oluşan tufal tabakası ise Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Tufalin katkı maddesi olarak kullanıldığı birçok uygulama bulunmaktadır. Tufalin döküm kumu ve cüruf ile portland çimentosuna katkı maddesi olarak eklenmesi en bilindik kullanımlarından biridir [9]. Sürekli döküm tesislerinden elde edilmiş tufalin kimyasal bileşenleri ve ağırlıkça oranları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Sürekli döküm tesislerinden elde edilmiş tufalin kimyasal bileşimi [8].

Bileşen	Oran (ağ. %)
Toplam Fe	70,95
Fe 0	3,56
Fe ²⁺	24,59
Fe ³⁺	42,80
Mn	0,75
Cu	0,14



Şekil 3.2. Kütük üzerinde oluşan tufal [9].



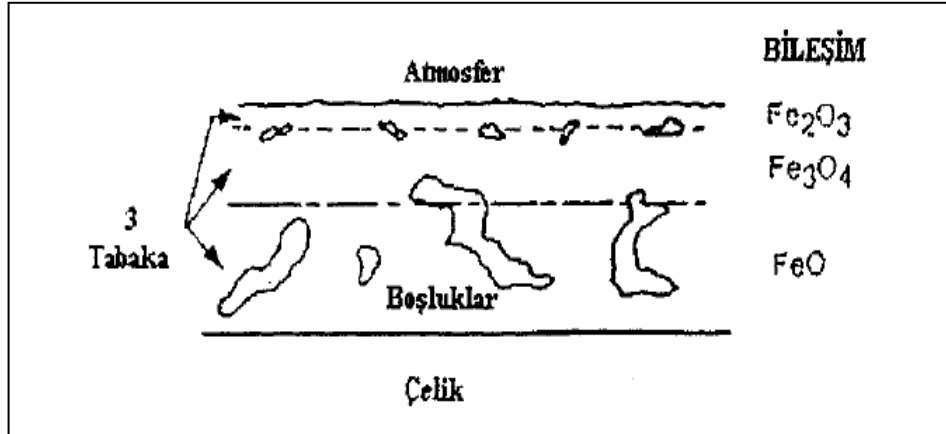
Şekil 3.3. Soğuma boyunca kütük üzerinde oluşan tufal tabakası [9].

3.1.8. Haddehane Tufali

Çelik üretiminde sürekli döküm makinesinde kalıp çıkışından başlayarak önce çelik kütüğün, blumun veya slabın yüksek sıcaklıkta hava ile temas ettiği tüm sürelerde, ardından haddeleme öncesi tav fırınlarında deformasyon sıcaklığına getirilme aşamalarında veya çeliğin tüm yüksek sıcaklık altında yapılan işlemlerinde çelik yüzeyinde oksitlenme sonucunda oluşan ince demir oksit tabakasına tufal denmektedir [10].

Tufal tabakası, döküm makinesinde, haddeleme veya deformasyon işlemi esnasında kırılarak küçük pulcuklar şeklinde kütük veya malzeme yüzeyinden ayrılır. Yüksek sıcaklıklarda çeliğin yüzeyinde oksitlenme kaynaklı Wüstit (FeO), Manyetit (Fe_3O_4) ve Hematit (Fe_2O_3) adı verilen üç farklı tabaka oluşmaktadır [10].

En basit tufal demir oksit (FeO)'dur. Isıtılan yüzey sıcaklığı 900°C yi geçtiği anda tufalleşme de hızlanır. Meydana gelen tufal kalınlığının %80 Wüstit, %18 Manyetit ile %2 si α -Hematit'tir [11].



Şekil 3.4. Tufal tabakası ve yapısı [11].

Metal yüzeyinden itibaren sırasıyla;

- Wüstit; metale en yakın yüzeyde oluşan, düşük oksijen miktarına sahip olan oksit tabakasıdır. Tufaldeki miktarı sıcaklık artmasıyla artmaktadır. Çelik yüzey sıcaklığı 700°C yi aştığında tufal tabakasının %95'ini ihtiva eder.

Çelik ve tufalin diğer fazlarına göre 1370-1425°C düşük ergime fazlarına sahiptir

- Manyetit; tufal katmanlarında bir ara fazdır. Çelik yüzey sıcaklığı 500°C altında olduğunda tufal ağırlıklı olarak manyetitten oluşur. Sıcaklık 700°C nin üstüne çıktığında wüstit oluşumu başlar. Yüksek sıcaklıklarda manyetit, tufal yapısının %4 ünü oluşturur. Manyetit wüstitten daha aşındırıcıdır ve serttir.
- Hematit; tufalin dış yüzey tabakasıdır. Hematit, çelik yüzey sıcaklığı 880°C'ye eriştiği zaman oluşur. Tufal tabakasını %1'ini işgal eder. Manyetit gibi, hematit de sert ve aşındırıcıdır [11].

3.2. DEMİR-ÇELİK TESİSLERİ DIŞINDA OLUŞAN ATIKLAR

Demir çelik üretim proseslerinde olduğu gibi diğer proseslerde de atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar tehlikesiz olabileceği gibi tehlikeli de olabilmektedirler. Günümüzde atıkların değerlendirilmesinde ele alınan konulardan biri içeriği sayesinde ekonomik değere çevrilebilecek atıklardır. Diğerleri ise tehlikeli atıkların yarattığı çevresel etkilerden uzaklaşmaktır.

3.2.1. Gübre Üretim Tesislerinden Çıkan Atıklar

Gübre üreten tesisler, başta atıksular olmak üzere diğer pek çok emisyon üretmektedir. Çok yoğun su kullanılan sektörlerden olan gübre sanayi, öncelikle atıksuları ikincil olarak ise hava emisyonları nedeniyle çevresel etkilere yol açmaktadır. Hiç şüphesiz, üretim süreçlerindeki çeşitlilik nedeniyle, gerek atıksu gerekse hava emisyonları da nitelikleri ve miktarları açısından çeşitlilik göstermektedir. Gübre üretiminde diğer önemli sorunlar ise; enerji tüketimi, katı atıklar ve bazı işlemlerde ciddi rahatsızlıklara sebep olabilen kokulardır [12].

Gübre üretim tesislerinde çeşitli hammaddeler kullanılarak farklı atıklar üretilmektedir. Gübre üretim prosesleri sırasında üretilen atıklar ve atık kaynakları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Gübre Sanayi'nde üretilen katı atıklar ve kaynakları [12].

Katı Atık	Atık Kaynağı
Uçucu Kül	Bazı gübre üretim tesislerinin kömüre dayalı enerji santrali bulunmaktadır. Bu tür enerji tesisleri uçucu kül üretir.
Hidrofluosilik Asit (H₂SiF₆)	SSP ve fosforik asit üretimi florür sırasında açığa çıkar. Kaya fosfatının içinde bulunan florür asitleşme işlemi sırasında salınır.
Kireç taşı	Nitro fosfat gübresi üretimi sırasında yan ürün olarak kireç taşı oluşur.
Atık arıtma tesisinden çıkan çamur	Atık arıtma tesisinde üretilen çamurdur.
Atık Yağ	Depolama ve pompalama gibi işlemler sırasında açığa çıkan atık yağdır.
Silika, döküntü ve kireç gibi diğer atıklar	Florür temizleme işlemindeki hidrofluosilik asit oluşumu sırasında silika gibi katı atıklar üretilir.

Endüstriyel prosesler çoğu zaman birbirleriyle ilişki içinde olduğundan daha önce de belirtildiği gibi bir prosesin çıktısı diğer bir prosesin girdisi olabilmektedir.

Gübre üretiminde kritik bir yapıtaşı olan sülfirik asit çeşitli yollarla sülfirik asit üretim tesislerinde üretilmektedir. Bu tesisler kendileri sadece bu üretimi yapan bir tesis olabileceği gibi entegre bir tesiste hammadde üretim tesisleri de olabilir.

Örneğin bakır konsantresi üretim prosesinin atığı olan pirit madeni gübre fabrikalarının sülfirik asit üretim tesislerinde yakılarak sülfirik asidin yanında atık olarak çıkan küller liç yöntemleriyle diğer kıymetli metallere arındırıldıktan sonra susuzlaştırılarak prosesten uzaklaştırılırlar. Hala bu atık çamurun içinde %65 mertebesinde demir bulunmaktadır.

Bu çalışmanın konusu da bu çamurda bulunan demirin geri kazanılması maksadıyla sünger demir üretilebilirliğinin incelenmesidir.

3.2.2. Çinko-Kurşun Gerikazanım Tesislerinden Çıkan Cürüfler

Son yıllarda kurşun ve özellikle de çinko metalinin uluslararası borsalarda değerinin artmasıyla bu madenlerin cevherden üretiminin yanında atıklardan geri kazanımı teknolojileri yükselmektedir.

Bu teknolojilerin içinde en bilinen ve uygulanabilir sistemlerin başında waelz prosesi gelmektedir. Waelz prosesi özellikle elektrikli ark ocaklarının atığı olan baca tozlarından çinko ve kurşun metalini geri kazanmak amacıyla sürdürülen bir prosestir.

Waelz prosesi düşük sıcaklıklarda gaz fazına geçen metallerin hammaddenin içinden ayrıştırılmasının ve bu sayede geri kazanımının sağlanması temeline dayanmaktadır.

Waelz prosesinin ana ekipmanı döner fırındır. Hammadde besleme ve hazırlama üniteleri ile hammaddeler fırın içi negatif basınç sebebiyle fırın dışına kaçmamaları için belirli bir büyüklüğe peletleme suretiyle getirilirler.

Döner fırın içine hammadde, karbon kaynağı ve kireç ilavesi yapılır, bu katkıların amaçları çoğu metalürjik proseste oldukları gibidir.

Döner fırın içinde oluşan sıcaklık yaklaşık 1000-1300°C aralığında iken çinko kurşun gibi metaller gaz fazına ulaşırlar ve fırın içi negatif basınç ile emilerek fırın dışına çekilirler. Bundan sonraki aşamada bu metalleri katı hale getirmek amacıyla uygulanan ısı değiştirme ve şoklama sistemleridir. Bu maksatla toz çöktürme odaları, deveboyunları, ısı değiştiriciler veya toz filtreleri kullanılmaktadır.

Çinko, kurşun ve diğer demire göre düşük sıcaklıkta gazlaşan metaller fırın dışına ayrıldıktan sonra beslenen hammadde kütesinden bu metalleri ve bazı empüriteleri uzaklaştırmış şekilde fırının eğimi vasıtasıyla dışarıya atılırlar.

Bu cüruflar genellikle cebri olarak depolanmaktadırlar ancak son yıllarda içerisindeki ağır metaller sebebiyle taban korumalı alanlarda muhafaza edilmekte veya demir içeriği sebebiyle sünger demir üretiminde kullanılmaya çalışılmaktadır.

3.2.3. Bakır Üretim Tesislerinden Çıkan Cüruflar

Doğada bulunan bakır, insan yaşamı için en önemli metallerden birini oluşturmaktadır. Dünyadaki elementler sıralamasında bakır 25. sırada yer almaktadır.

Yer kabuğunda % 0.01 civarında bakır bulunmaktadır. Bakır en çok enerji, iletişim ve inşaat, otomotiv ve beyaz eşya sektörlerinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Çalışmalarda kullanılan fayalit karakterli malzeme bir endüstriyel bakır üretim tesisinin flotasyon atığıdır.

Bilinen 250'ye yakın bakır mineralinin ancak, 10-15 kadarı ekonomik önem taşımaktadır. Bunların başlıcaları [24];

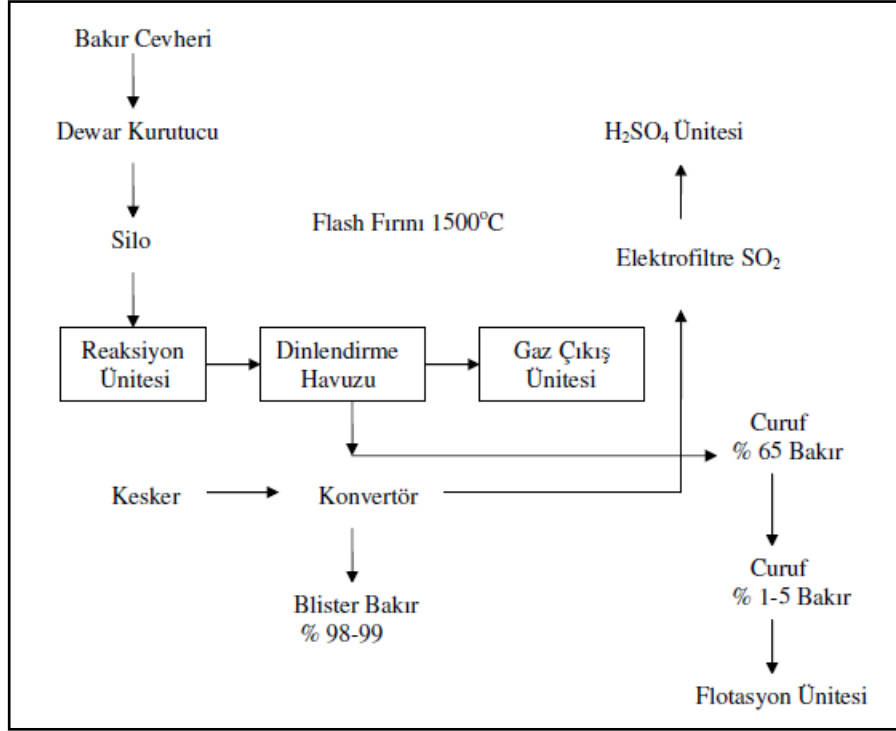
- Sülfürlü mineraller : Kalkopirit(CuFeS_2), Bornit (Cu_5FeS_4), Kalkozin (Cu_2S) ve Kovelin (CuS)
- Kompleks Mineraller : Burnotit (PbCuSbS_3), Enarjit ($\text{Cu}_3(\text{As, Sb})\text{S}_4$), Tetrahedrit ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)
- Oksitli Mineraller : Kuprit (Cu_2O), Tenorit (CuO), Malahit [$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$], Azurit [$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$], Krizokol ($\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)' dır.

Bakır içeren sülfürlü mineraller ve içerdikleri bakır yüzdeleri Çizelge 6.1 verilmiştir. Ülkemizdeki bazı bakır işletmeleri'nde, metalik bakır elde edilmekte ve bu amaçla bakırın sülfürlü minerallerinden faydalanılmaktadır. [24]

Çizelge 3.7. Bakır içeren sülfürlü mineraller ve içerdikleri bakır yüzdeleri [24].

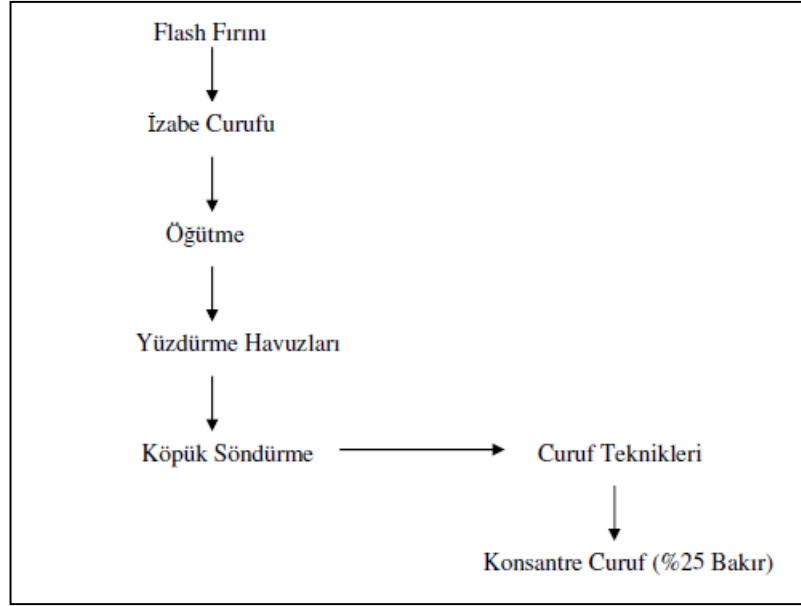
Mineralin Adı	Kimyasal Formülü	% Cu
Kalkoprit	CuFeS_2	34,50
Bornit	Cu_5FeS_4	55,60
Kovelin	CuS	79,80
Kalkozin	Cu_2S	66,40

Bir bakır işletmesi genel olarak, izabe (ergitme), flotasyon ve asit olmak üzere üç ana tesis ile diğer ek tesislerden oluşmaktadır. Bakır izabe tesisinin akış şeması Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5. Bakır izabe ünitesi akış şeması.

Flotasyon, miktarı az olan cevherleri istenen elementçe zenginleştirmek için uygulanan bir işlemdir. Cüruf flotasyon ünitesi, kırma-eleme ünitesi, öğütme ünitesi, yüzdürme ünitesi ve filtre ve yoğunluk artırma ünitelerinden oluşmaktadır. Ünitenin akış şeması Şekil 3.6'da görülmektedir. Belirli bir inceliğe kadar öğütülen malzeme flotasyonun gerçekleştirildiği yüzdürme havuzuna verilmektedir. Yüzdürme sonucu oluşan konsantre köpük, havuzlara alınarak burada söndürülmekte ve çamur haline getirilmektedir. Buradan alınan kısım daha konsantre hale getirilmek üzere curuf tankerine gönderilmekte ve buradan yaklaşık %25 bakır içermiş olarak stok sahasına alınmaktadır. Flotasyonla yüzdürülemeyen kısım ise tekrar degirmene geri gönderilerek flotasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu öğütme ünitesinde elek üstü malzeme ayrılarak su ile atık sahasına atık olarak boşaltılmaktadır.



Şekil 3.6. Bakır flotason ünitesi akış şeması.

Büyük miktarlarda oluşan bakır atıklarının (curuf ve flotasyon atıkları) bertarafı veya depolanması birçok çevresel etkiyi bünyesinde barındırmaktadır. Bakır işletmesi tesislerinden kaynaklanan atıkların çevreyle ve ekonomiyle uyumlu hale getirilmesi için atık yönetimi gerekmektedir.

Bakır işletmelerinden çıkan cüruf ve flotasyon atıkları dolgu ve agrega olarak inşaat sektöründe cam, pigment eldesi gibi imalat sektörü gibi alanlarda değerlendirilerek geri kazanımı sağlanmaktadır. Ancak bu kullanımlar bu atıklardan ekonomik anlamda düşük düzeyde faydalanmaya imkân vermektedir.

Bakır işletmesi cüruf ve flotasyon atıkları kullandıkları hammadde sebebiyle bakırdan arındırılmış hale geldiğinden yapısında bulunan demir metali tenörü yüksek oranlara çıkmaktadır.

BÖLÜM 4

SÜNGER DEMİR VE ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Demir-çelik üretiminde zaman zaman yaşanan hammadde sorunları yeni teknolojik gelişmelerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Konvansiyonel teknoloji ile mevcut durumda kullanılmayan cevherler ve koklaşamayan kömürleri değerlendirmek amacıyla yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin en bilineni demirin doğrudan indirgenmesi metodudur. Konvansiyonel entegre demir - çelik tesislerinin yüksek CAPEX ihtiyacı, koklaşabilir kömürlere ulaşabilirlik, kaliteli hurdaya ulaşabilirliğin düşük, maliyetinin yüksek olması, hurda piyasasındaki geri dönüş sürelerinin gün geçtikçe uzaması sorunlarının yanında sünger demirin bir çok hammaddeyle üretilebilmesi, nakliyle ve depolama kolaylığı ve maliyet avantajı sebebiyle her geçen gün talep ve üretim artmaktadır.

Hurdadan çelik üreten tesisler hurdanın ikamesi olarak sünger demiri EAF'lerde hammadde olarak kullanmaktadır. Bunun yanında doğrudan indirgenmiş sünger demir (DRI) ve sıcak briketlenmiş sünger demir (HBI) artık yüksek fırınlarda da hammadde olarak kullanılmaya başlandı. Sürekli yükselen hurda fiyatlarının getirdiği maliyet artışlarından kaçınmak ve kaliteli çelik üretimi amacıyla sünger demire olan talep artan bir grafik çizmektedir [13].

Konvansiyonel entegre demir - çelik tesislerinin tamamlanma süresi ve büyük CAPEX ihtiyacı, kaliteli koklaşabilir kömürlere ulaşmanın zorlaşması ve maliyetinde artışlar yaşanması, hurda kalitesinin düşmesinin yanında hurda fiyatlarının artması, miktarının da ihtiyaca yetmemesi, çeliğin hurdaya çıkma süresinin uzaması sebebiyle hurdanın üreticiye geri dönüş süresinin uzaması gibi birçok soruna karşılık sünger demirin taşımacılık kabiliyetinin ve depolanmasının kolay olması, yatırım ve devreye alma sürelerinin kısa olması gibi sebeplerle gün geçtikçe önem kazanmaktadır [13].

Demir cevherinin redükleyici ortam ile temas ederek döner fırın veya şaft fırını adı verilen teknolojik reaktörlerde 1000 °C civarında ergime olmaksızın oksijenin uzaklaştırılarak metalik demir elde edilmesi sonucunda elde edilen ürüne sünger demir denilmektedir [13].

4.1. DEMİR OKSİTLERİN REDÜKSİYON PRENSİBİ

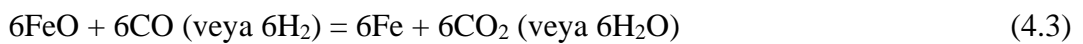
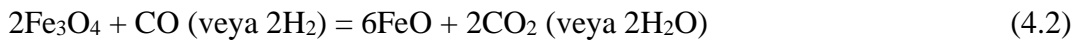
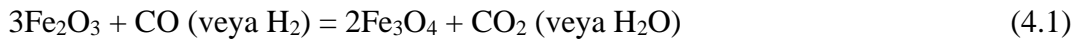
Demir cevherinin doğrudan indirgenmesi cevherdeki oksijenin hidrojen ve karbonmonoksit ile reaksiyona girerek uzaklaşması prensibi temel alınarak oluşturulmuştur [14].

İlk sünger demir üretim tesisi 19 yüzyılın sonlarında Birleşik Krallıkta kurulmuştur. İşletilen tesiste fırın içinde demir cevherini kömürle karıştırılarak sıcak gazla ısıtılmış redüklemiş ve indirgenmiş demir hava ile soğutarak sünger demir elde edilmiştir [15].

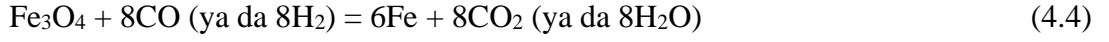
Demir cevherleri veya peletler 800-1050°C arasındaki sıcaklıklarda gaz veya katı redükleyiciler kullanılarak bir fırında redüklenmesiyle sünger demir elde edilir.

4.1.1. Redüksiyonun Termodinamik Yönü

Demir oksitlerin hematitten itibaren bir CO-CO₂ gaz karışımı ya da H₂-H₂O gaz karışımında redüklenmesi 570°C' nin üzerinde gerçekleşir ve bu redüklenme süreci 3 aşamada olur.



570 °C' nin altındaki sıcaklıklarda (4.4)'e göre manyetit doğrudan demire redüklenebilir:



Yukarıdaki her bir reaksiyonda demir miktarı eşit tutularak gaz ile reaksiyona giren oksijenin miktarları gösterilmiştir [16].

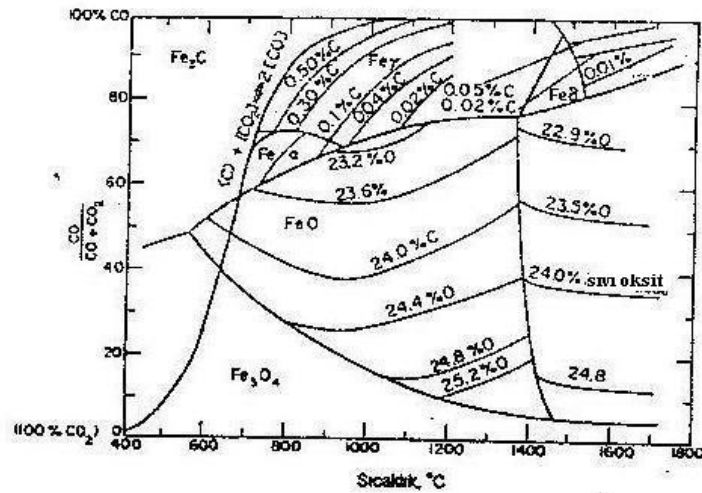
İndirgeme işleminde gerekli olan indirgeyici gaz aşağıdaki reaksiyonlarla oluşurlar.



Eşitlik 4.6 reaksiyonu Boudouard reaksiyonudur.

$K_p = \frac{P^2 \text{CO}}{P \text{CO}_2 \times a_C}$ seklindedir ve $a_C = 1$ alındığında kısmi basınçlar cinsinden $K_p = \frac{P^2 \text{CO}}{P \text{CO}_2}$ olacaktır.

Denge durumunda C ile dengede olan CO ve CO₂' in kısmi basınçları verilen bir sıcaklık ve toplam basınçta hesaplanabilir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak demir ve oksitleriyle dengede olan gazların kısmi basınçları Bauer-Glaessner diyagramı ile verilmektedir. Şekil 4.1' de Bauer-Glaessner diyagramı gösterilmektedir. 820 °C' ye kadar CO, H₂' den daha güçlü bir redükleyiciyken daha yüksek sıcaklıklarda ise tam tersi durum söz konusudur.



Şekil 4.1. Bauer-Glaessner diyagramı [16].

Şekil 4.1' de gösterilen Bauer-Glaessner diyagramı incelendiğinde 400°C' de karbonmonoksitin kısmi basıncı sıfır iken 900 °C' de 1 atm'dir. Demir oksitlerin karbonmonoksit ile redüklenme şartı redükleyici gaz içindeki CO₂/CO oranının denge sabitinde gösterilen değerden küçük olmasıdır [16].

Diyagramda seçilen bir sıcaklık değeri için CO-CO₂ karışımındaki CO'in kısmi basıncı Boudouard eğrisinde gösterilen değerden farklıysa sistem dengeye ulaşana dek reaksiyon devam edecektir. Boudouard eğrisinin altında kalan alanda yer alan gaz karışımı yüksek miktarda CO₂ içerdiğinden reaksiyon CO₂ ve C' un azaltılması eğilimindedir. Boudouard eğrisinin üstünde kalan alanda yer alan gaz karışımı da düşük miktarda CO₂ içerdiğinden reaksiyon dengeye ulaşana kadar C biriktirmesi eğilimindedir [16].

Demir oksitin indirgeme reaksiyonları gerçekleşirken toplam basınç ve sıcaklık değerleri sabit kaldığında gazların kısmi basınçları bulunabilir. Bilinen basınç değerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıda verilen reaksiyonlardaki iki yoğun fazla dengede olan redükleyici gazın kısmi basınç eğrileri oluşturulabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln P_{CO_2}/P_{CO} \quad (4.7)$$

$$P_{CO} + P_{CO_2} = P_T \quad (4.8)$$

4.1.2. Redüksiyonun Kinetik Yönü

Heterojen reaksiyonlar birden fazla fazın arasında gerçekleşir. Genellikle metalurjik prosesler heterojen reaksiyonları kullanarak çalışmaktadır. İndirgeme prosesleri de gazlar ve katılar arasındaki reaksiyonlardan oluşan heterojen reaksiyonlardır. Heterojen reaksiyonlar aşağıda verilen aşamaları izleyerek gerçekleşirler. [16].

- İndirgeyicilerin ara yüzeye geçmesi,
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Reaksiyonun tamamlanması ardından ürünlerin ara yüzeyden uzaklaşması [16].

4.1.3. İndirgenmede Hız Kanunları

Heterojen reaksiyonların oluşum aşamalarında birinin hız sabiti diğerlerinden oldukça küçüktür. Bu kademe reaksiyon hızını belirler [16].

Küresel bir demir peleti redüklendiği esnada redüksiyonun başlayıp devam etmesiyle iç kısımda hematit yapı bulunurken dış tarafta gözenekli şekilde bir yapı oluşur ve bu dış kabuk manyetit, wüstit ve demir formlarından oluşur [16].

Karbon kaynağı kullanılarak yapılacak olan indirgemede en önemli konu kömürün gazlaşma aşaması olduğundan bu aşamanın redüksiyonun gerçekleşme hızı ve verimliliğini etkilediği ortadadır [16].

Redüksiyon mekanizmasına göre hız denklemleri aşağıda verilmiştir;

Düşük bir reaksiyon ürünü tabakasının meydana gelmesi durumunda kimyasal reaksiyon hızı belirler. Bu aşamada basınç ve sıcaklık arasındaki bağıntı aşağıdaki denklem ile temsil edilir.

$$1-(1-R)^{1/3} = kt \quad (4.9)$$

Reaksiyonun kontrollü olması durumunda $[1-(1-R)^{1/3}]$ -t değişimi doğrusaldır ve bu doğrulardaki eğimle hız sabiti hesaplanabilir.

Yoğun bir reaksiyon ürünü tabakasının meydana geldiği durumda ise difüzyon yavaşladığından ara yüzey reaksiyonu da dengededir. Bu aşamada reaksiyonun hızını tayin eden işlem difüzyondur. Bu durum gerçekleştiğinde ortaya çıkan basınç ve sıcaklık bağıntısı aşağıdaki şekilde tarif edilir.

$$[1-(1-R)^{1/3}]^2 = kt \quad (4.10)$$

$$1-2/3R-(1-R)^{2/3} = kt \quad (4.11)$$

Difüzyon kontrollü bir reaksiyonda yukarıdaki bağıntılarda eşitliğin sol tarafında bulunan değerlerin zamana göre çizilen grafiği doğrusal çıkacağından eğim hız sabiti ile aynıdır denir.

4.2. SÜNGER DEMİR

Demir oksitli cevher ve peletlerin, redükleyici gaz veya katı yakıt yardımı ile bir reaktör, döner fırın veya şaft fırınında 1000°C civarında ergime olmaksızın metalik demire redüklenmesi sonucunda elde edilen ürüne sünger demir denilmektedir.

Demir oksit cevherler veya peletler, 800–1050°C arasındaki sıcaklıklarda gaz veya katı redükleyiciler kullanılarak, bir reaktör, şaft fırını veya döner fırında redüklenerek sünger demir elde edilir.

Demir oksitlerin, H₂/H₂O veya CO/CO₂ gaz karışımları ile redüksiyon reaksiyonlarının aşağıda verilen şekilde gerçekleştiği öngörülmektedir [17].



Redüksiyon

Reaksiyon (4.12; 4.13) sonucu açığa çıkan serbest demir, prosesin soğuma aşamasında ortamda mevcut olan karbon ve karbonlu bileşikler ile reaksiyona girerek karbonlanmakta ve böylece Fe₃C (demir karbür) oluşmaktadır.



Karbür oluşumu

Bu reaksiyonlar (4.14; 4.15) neticesinde ortaya çıkan Fe-Fe₃C karışımıyla demir oksit karışımından meydana gelen ürüne, direkt redüklenmiş demir (DRI) veya sünger demir adı verilmektedir [12]. Bu proses sonucu elde edilen ürün olan sünger demir, dünyada büyük oranda EAF yöntemi ile çelik üretiminde hurdanın yerine

ikame malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı dünyada sünger demire olan talep, bu ürünün elektrik ark fırınlarında, bazik oksijen fırınlarında, dökümhanelerde ve pota metalürjisi gibi birçok alanda kullanılabileceğinin anlaşılmasından sonra artmıştır.

Bir sünger demirin temel özellikleri aşağıdadır;

- Yoğunluğu $1,5 - 4 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğu $1,5 - 1,9 \text{ t/m}^3$ tür.
- Özgül yüzey alanı $0,4 - 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ dır.
- Kırılma mukavemeti $50 - 110 \text{ kg/cm}^2$ dir.
- Gözenekli bir yapıya sahiptir.
- Metalizasyon derecesi kullanılan tekniğe ve diğer değişkenlere bağlı olarak % 85'in üzerindedir.
- Kararlı yapıda bulunmaktadır.
- Hurda kullanılarak üretilen çeliğe göre hurdadan üretilen çeliklerde görülen iz elementlerini bünyesinde bulundurmaz ve daha temiz çelik eldesine olanak sağlar.
- Yüksek yığın yoğunluğu sebebiyle kolay depolanır.
- Kolay taşınabilir [16].

Sünger demirin başlıca kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

- Elektrikli ark ocağı yöntemi ile yüksek kalitede çelik üretmek için kullanılan düşük iz elementi içeren bir hammaddedir.
- Hurdanın yerine doğrudan hammadde olarak kullanılabilir.
- BOF fırınlarında ve konverterlerde kullanılabilir.

4.3. DÜNYA SÜNGER DEMİR ÜRETİMİ

2021'de küresel doğrudan indirgenmiş demir (DRI) üretimi, 2020'de üretilen 104,8 Milyon ton'a göre %13,7 ve 2019'daki 108,1 Milyon ton olan önceki rekora göre

%10,2 artışla 119,2 milyon ton (Mt) oldu. 2016'dan itibaren dünya çapında DRI üretimi yaklaşık 44,4 Mt veya yaklaşık %61 arttı [18].

2016'dan itibaren, dünya çapındaki DRI üretimi, özellikle Hindistan'daki kömür bazlı tesisler, İran'daki yeni gaz bazlı tesisler ve Cezayir, Mısır, ABD ve Rusya'da yeni gaza dayalı tesislerin kapasitelerinin artırılması ile %64 oranında artmıştır.

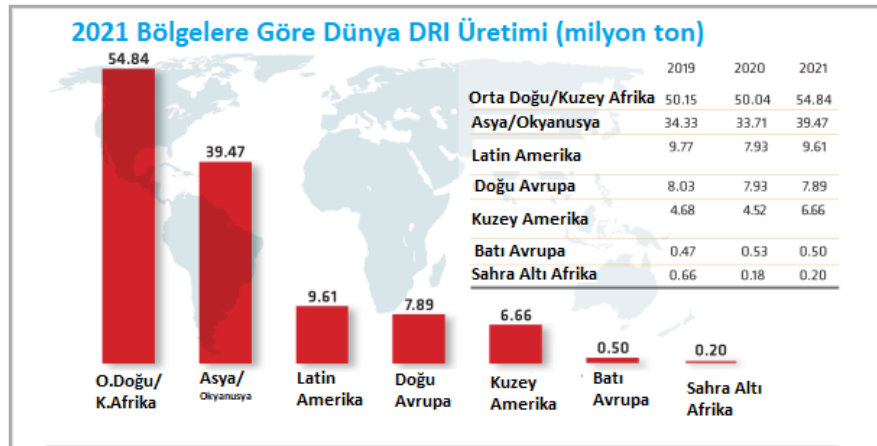
Enerji tasarrufu ve üretkenliği artırmak için doğrudan yakındaki bir çelikhaneye beslenen sıcak DRI (HDRI) üretimi, 2020'ye kıyasla %21,2 artışla 13,8 Mt oldu ve 2021'de toplamın %11,6'sını oluşturmaktadır.

Nakliye ve yüksek fırında kullanım için ideal olarak uygun sıkıştırılmış bir DRI formu olan sıcak briketlenmiş demir (HBI) üretiminin, 2020'ye göre %9,3 ve 2019'a göre %7,4 artışla 10,4 Mt olduğu tahmin ediliyor. Dünyada en çok DRI üreten ilk beş ülke yaptıkları üretim miktarları ile birlikte Çizelge 4.1'de, verilmiştir. Bölgesel olarak veriler ele alındığında DRI üretim miktarları Çizelge 4.2'de listelenmiştir. Proseslere göre üretim miktarları ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.

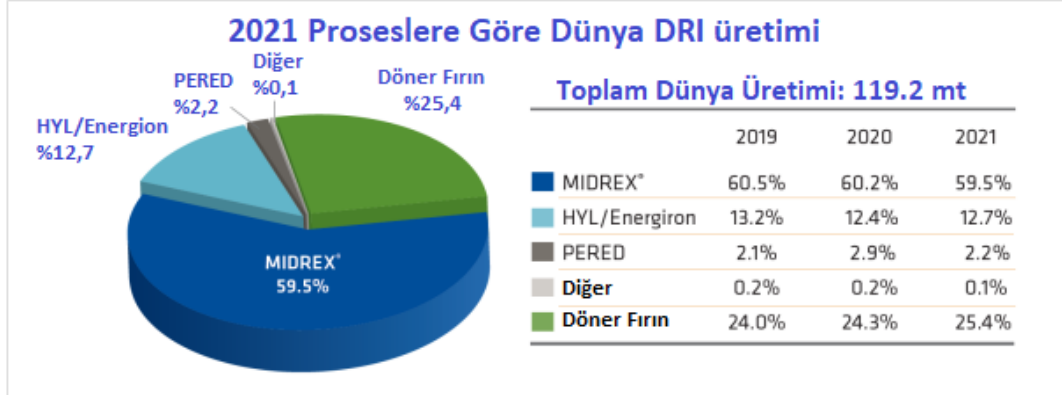
Çizelge 4.1. İlk 5 DRI üreticisi ülke.

Ülke	Üretim (milyon ton)
Hindistan	39,11
İran	31,85
Rusya	7,89
Suudi Arabistan	6,13
Meksika	5,83

Çizelge 4.2. 2021 Dünya bölgesel DRI üretimi (milyon ton).



Çizelge 4.3. Proseslere göre 2021 yılı DRI üretimi (milyon ton).



4.4. SÜNGER DEMİR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Sünger demir üretimi redükleyici türüne göre iki ana gruba ayrılır;

- Gaz redükleyici kullanılan teknolojiler
- Katı redükleyici kullanılan teknolojiler

Hali hazırda en çok kullanılan sünger demir üretim metodları ile bu metodlarda kullanılan ekipman türü, redükthan türü ve cevher türü Çizelge 4.4’de özetlenmektedir

Çizelge 4.4. Sünger demir üretim yöntemleri.

Fırın Türü	Redükthan	Cevher Türü	Yöntem
Retort	Gaz	Pelet ve Parça Cevher	HYL-I
Düşey Fırın			HYL-III, Midrex
Akışkan Fırın			Fior
Döner Fırın	Kömür	Pelet ve Parça Cevher	SL/RN, CODIR, DRC

4.4.1. Gaz Redükleyici Kullanılan Teknolojiler

Redükthan olarak, gaz esaslı maddelerin kullanıldığı yöntemlerdir. Tüm dünyada sünger demir üretiminin en büyük payı bu metod ile yapılan üretimlerdir. Yöntemin kolay kontrol edilebilmesi, proseslerin verimli gerçekleşmesi ve oluşan ürünün yüksek kalitede olmasından dolayı gaz esaslı yöntemler daha çok tercih edilmektedir.

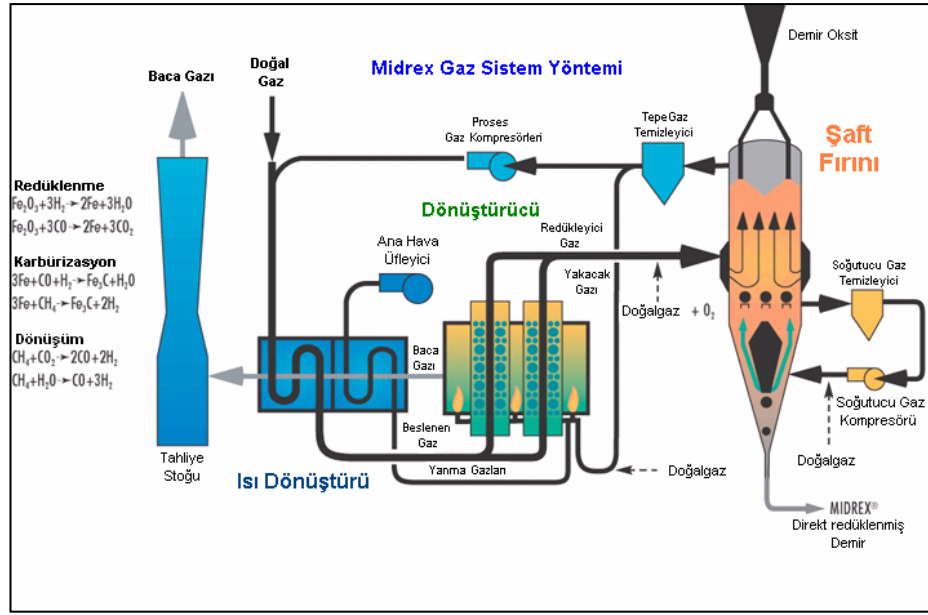
Gaz redükthan kullanan metodların en bilinen iki tanesi;

- Midrex teknolojisi
- HyL-III teknolojisi'dir

4.4.1.1. Midrex Teknolojisi

Tüm dünyada en çok kullanılan gaz redükleyici kullanan teknolojidir. 2021 yılında yapılan üretimin % 59,5'si Midrex teknolojisi ile üretilmiştir [18].

Bu teknolojinin en çok tercih edilen metod olmasının nedeni tasarımının optimum olması ve düşük enerji tüketimidir. Şekil 4.2 'de Midrex prosesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 4.2. Midrex Proses Akım Şeması [18].

Fırının üst bölümünden fırına beslenen hammadde sırasıyla ön ısıtma, redüksiyon ve soğutma bölgelerinden geçer. Redüksiyon gazı % 90 üzerinde hidrojen ve karbon monoksit içerir. Bu sıcak gaz 750 °C – 950 °C sıcaklığına çıkarılarak fırına üflenir. Bir kısmı tüketilen redükleyici gaz fırının üst bölümünden çıkar ve tekrar sıkıştırılıp doğalgaz ile zenginleştirilerek yaklaşık 400°C sıcaklığına ısıtılır. Zenginleştirilmiş gaz ardından dönüştürücüye ulaşır. Dönüştürücü gaz % 90 üzerinde hidrojen ve karbon monoksit içeren gaza dönüşerek fırın için redüksiyon gazı oluşmuş olur.

Soğuma bölümünde soğutucu gazlar ters akım ile sünger demirlere üflenerek soğuma yapılır. Soğuma bölümünün üstünden soğutucu gazlar çekilir ve geri dönüşüme gider.

Midrex teknolojisinde redüklenme mekanizması dikey şaft fırınlarında gaz ve katı kütlelerin birbirlerine göre zıt yönlerde hareket ettiği ters akım prensibine göre gerçekleşmektedir. Fırının tepe bölümünden beslenen hammadde aşağı inerken hidrojen ve karbon monoksit içeren gazlarla fırının üst bölümlerinde etkileşerek ısıtılır ve redüklenir [17].

Midrex yönteminde kullanılan hammaddelerin gang miktarının düşük olması istenmektedir. Ayrıca yüksek redüklenebilirlik ve yüksek termal direnç özellikleri de istenmektedir [17].

Midrex teknolojisi kullanılarak üretilen DRI'nın özellikleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Midrex yöntemi ile üretilen DRI'nın özellikleri [17].

	DRI	HBI
Toplam Fe (%)	90-94	90-94
Metalik Fe (%)	83-89	83-89
Metalizasyon (%)	93-96	93-96
Karbon (%)	1,0-3,5	0,5-5,2
P* (%)	0,005-0,09	0,005-0,09
S* (%)	0,001-0,03	0,001-0,03
Gang* (%)	2,8-6,0	2,8-6,0
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn,	Eser	Eser
Görünür Yoğunluk (g/m³)	3,4-3,6	5,0-5,5
Yoğunluk (kg/m³)	1600-1900	2400-2800

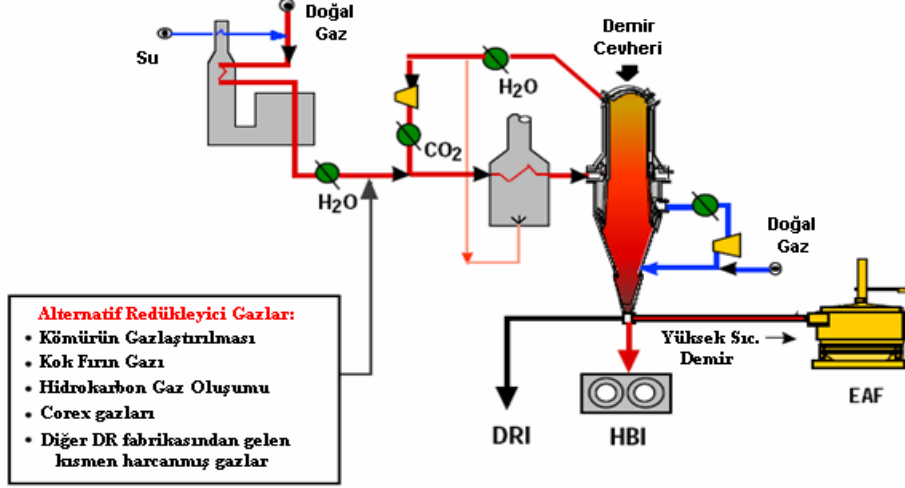
* Demir cevherine bağlı olarak değerler değişir.

4.4.1.2. HYL-III Teknolojisi

HyL-III teknolojisi yüksek basınçla çalışan, gaz redükleyici kullanan bir sünger demir üretimi teknolojisidir. HyL-III teknolojisi kullanan prosesler iki ana kısımdan oluşur. Bunlar;

- Dönüştürücü: Doğalgazın redüktana dönüştürüldüğü bölge.
- Reaktör: Redüklenmenin gerçekleştiği bölge.

HyL-III teknolojisine ait akım şeması Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3. HyL-III Prosesi Akım Şeması [17].

Hammadde olarak kullanılan demir içerikli cevherler reaktör olarak adlandırılan redüksiyon fırınına bir taşıma sistemi ile beslenmektedir. Bu sistemde demir içerikli cevherleri atmosferik basınçta reaktörü dolduruncaya kadar şarja devam edilir. Demir cevherleri, yüksek basınçta redüklendikten ve soğutulduktan sonra, reaktörün alt kısmından dışarı alınır.

HyL Ürünlerinin Kimyasal Özellikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. HyL ürünlerinin Kimyasal Özellikleri [17].

Kimyasal Özellikler	DRI	HBI
Toplam Fe	% 91-93	% 91-93
Metalik Fe	% 83-88	% 83-88
Metalizasyon	% 92-95	% 92-95
C	% 1,5-4,0	% 1,5-4,0
P	% 0,02-0,05	% 0,02-0,05
S	% 0,002-0,019	% 0,002-0,019
Gang	% 2,8-7,5	% 2,8-7,5
Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Pb, Zn	Eser	Eser

4.4.2. Katı Redükleyici Kullanılan Teknolojiler

Katı redükleyici kullanılan teknolojik metodlar redüktant olarak katı maddelerin kullanıldığı yöntemlerdir. DRI üretiminde gaz redüktant kullanan teknolojilere kıyasla kullanımı daha düşüktür. 2021 yılında dünya çapında üretilen 119,2 milyon ton sünger demirin 30,28 milyon tona denk olan % 25,4 oranındaki üretimi katı redüktant kullanılan teknolojiler kullanılarak üretilmiştir [18].

Katı redükleyici kullanılan ve döner fırında DRI üreten yöntemlerden en önemlisi SL/RN yöntemidir. Diğer yöntem son yıllarda adından sıkça bahsedilen FASTMET yöntemidir.

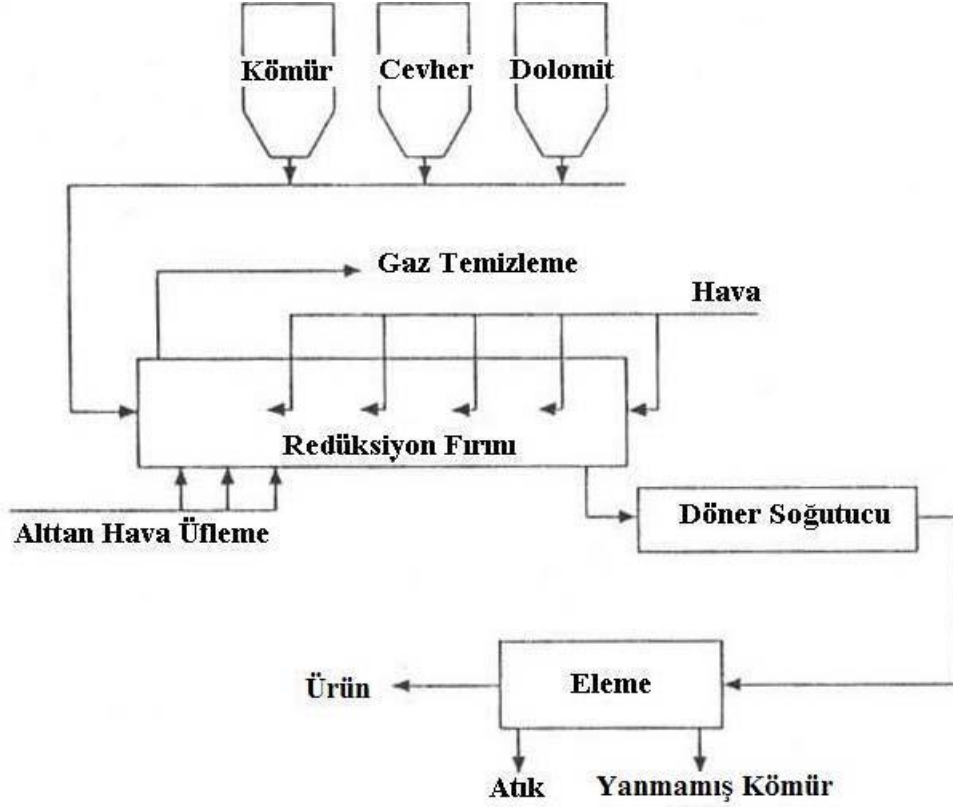
ITmk3 yöntemi ise döner hazneli fırın kullanan bir yöntem olup son yıllarda ön plana çıkmaktadır [18].

4.4.2.1. SL/RN Yöntemi

Bu proste reaktör olarak içi refrakter ile kaplanmış ve şarj noktasının boşaltma noktasından yuksekte olduğu böylece giriş çıkış hattı arasında bir eğim bulunan döner fırın kullanılmaktadır. Redükleyici olarak katı malzemeler kullanılmaktadır.

Gazlaşma ve indirgeme işlemleri döner fırında gerçekleşmektedir. Proses iki ana kısma ayrılabilir. İlk aşamada beslenen hammaddeler döner fırının ilk %40'lık bölgesinde ön ısıtmaya tabi tutularak kurutulurak rutubetleri ve uçucu maddelerin uzaklaşması sağlanır. İkinci aşamada beslenen malzemeler yaklaşık 1100 °C sıcaklıktaki indirgeme bölgesine ulaşır. SL/RN prosesi çok çeşitli demirli hammaddelerin ve redükleyicilerin kullanılabilirdiği, gaz redükleyici kullanan metodlara göre daha ekonomik yöntemdir.

Şekil 4.4'de SL/RN yöntemi ile sünger demir üretim prosesinin akım şeması verilmiştir.



Şekil 4.4. SL/RN Prosesi Akım Şeması [16].

Demir oksitli hammaddele, redükleyici harmanı dolomit/kireç taşı ile birlikte besleme borusuyla fırına beslenir. Şarjın kurutulup redüksiyon sıcaklığına ulaşması sağlandığında demir oksitler, CO gazı vasıtasıyla redüklenir [17].

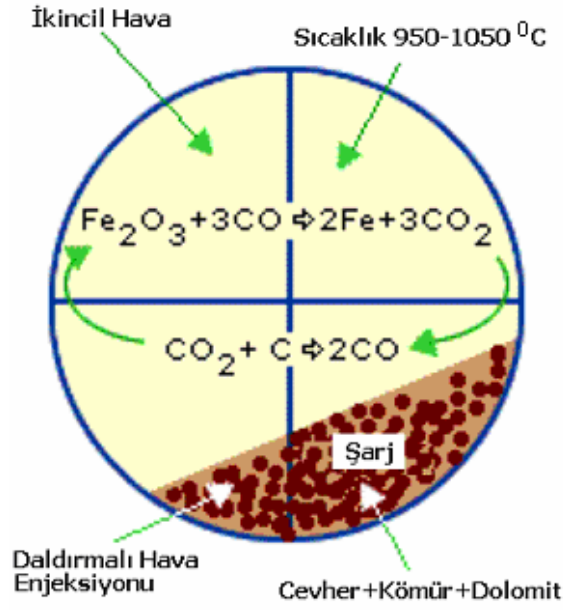
İndirgenmenin gerçekleşmesi için gerekli olan CO Boudouard reaksiyonu ile elde edilir [14].



Boudouard reaksiyonu sonucu oluşan CO, demir oksitlerle reaksiyona girerek, indirgenme işlemini gerçekleştirir [17].



Döner fırın içinde gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 4.5' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Döner Fırın Reaksiyonları [17].

Bu proste demir içerikli hammadde 950–1100 °C sıcaklıkları arasında katı halde sünger demire dönüşmektedir. Döner fırında elde edilen sıcak sünger demirin tekrar oksitlenmesini engellemek için sıcak sünger demir genellikle döner soğutucu tamburda soğutulur. [17].

SL/RN yönteminde elde edilen sünger demirin bileşimi Çizelge 4.7’de verilmiştir.

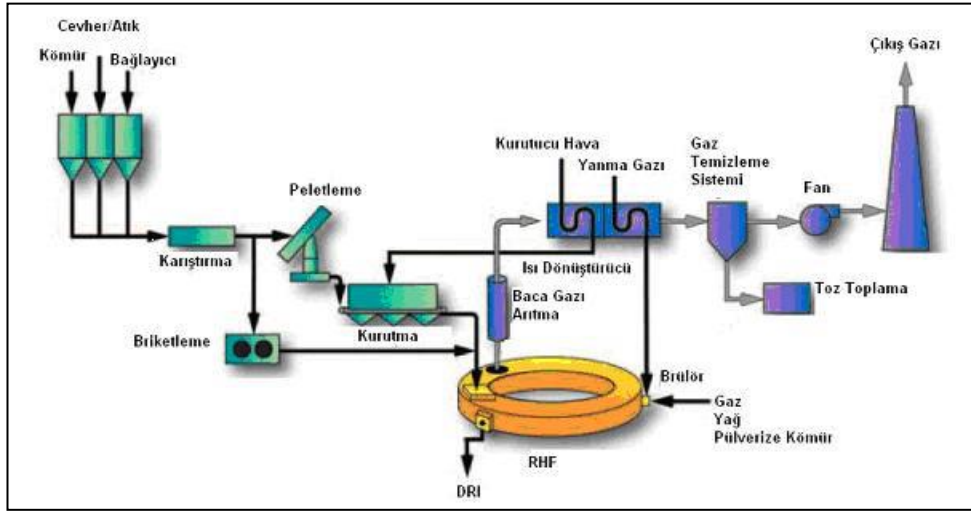
Çizelge 4.7. SL/RN Yönteminde Elde Edilen Sünger Demir Analizi [17].

Bileşim	Yüzde (%)
Fe (Toplam)	90-93
Fe (Metalik)	85-88
Metalizasyon	92-95
Kükürt	0,03 maks
Fosfor	0,05 maks
Karbon	0,10 maks
Gang içeriği	6-8

SL/RN yönteminde hammadde olarak genellikle parça cevher ve pelet, redükleyici olarak kömür kullanılmaktadır.

4.4.2.2. Fastmet Yöntemi

FASTMET yöntemi özellikle demir-çelik üretim tesislerinde oluşan atıkları değerlendirmek amacıyla geliştirilmiş bir teknolojidir. Bu proses ana reaksiyon kabı olarak döner tabanlı fırın (RHF) ve redükleyici olarak katı halde malzeme kullanmaktadır. Şekil 4.6'da katı indirgeyici kullanılan FASTMET prosesinin akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.6. FASTMET Prosesi Akım Şeması [17].

FASTMET prosesinde demir cevheri ve demir atıkları kullanılabilir. Demir içerikli hammadde redükleyici ve bağlayıcı malzemeler ile harmanlandıktan sonra peletlenir.

Döner tabanlı fırın 1250°C' ye ulaşıncaya kadar ısıtılır. Fırın içinde gerçekleşen redüklenme sonucu oluşan sünger demirde metalizasyon oranı %85'den büyüktür [17].

FASTMET teknolojisi kullanılarak üretilen sünger demirin özellikleri Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Fastmet yönteminde elde edilen sünger demirin analizi [17].

Bileşim	Yüzde (%)
Toplam Demir	75,8
Metalik Demir	69,7
Metalizasyon	91,9
Karbon	3,1
Çinko	0,06

FASTMET yönteminde demir içerikli hammadde olarak YF tozu, BOF tozu, EAF tozu gibi demirli artıklar kullanılabilirken redükleyici olarak kömür, odun kömürü ve kok kullanılabilir.

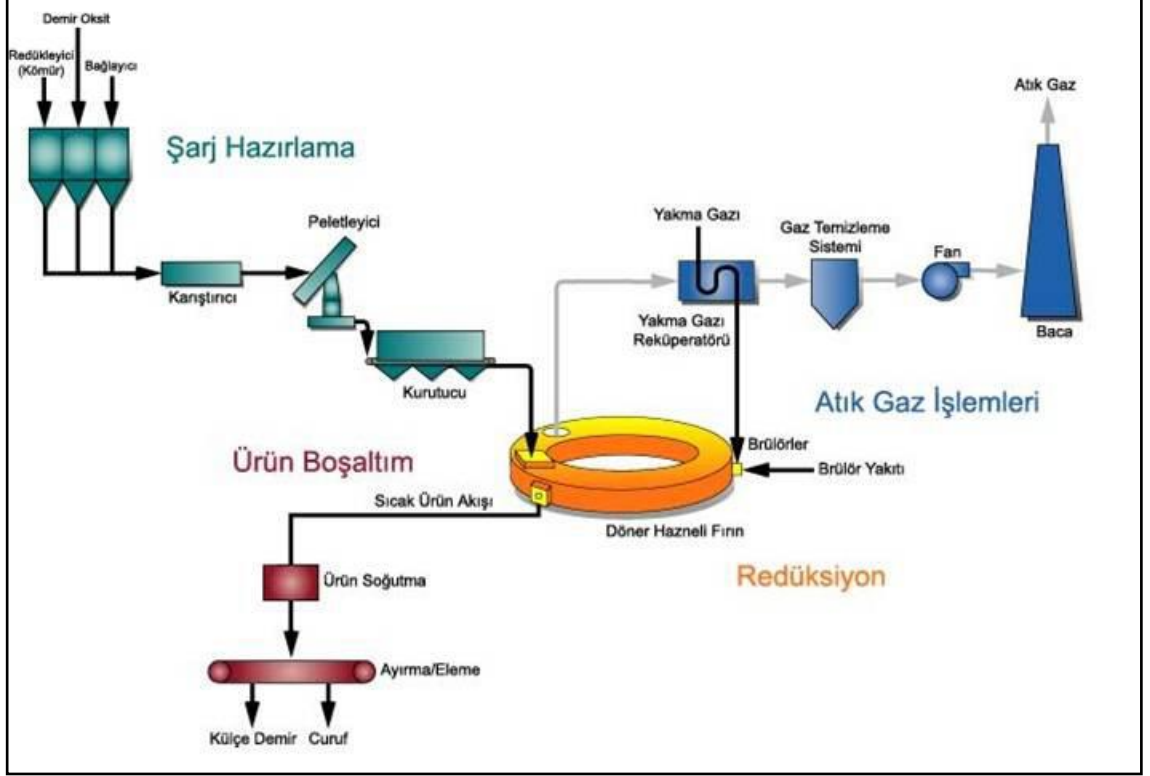
4.4.2.3. ITmk3 Yöntemi

Mevcut demir cevheri piyasasında, yüksek kaliteli demir cevherini tedarik etmek giderek daha zor hale geldiğinden, düşük kaliteli demir cevherinin etkin kullanımı bir zorunluluk olmuştur. Şu anda, düşük dereceli demir cevheri öğütme, zenginleştirme ve pişirme yoluyla yüksek kaliteli demir cevheri konsantresi ve peletler halinde işlenmekte ve yüksek fırına ve DR tesislerine beslenmektedir. ITmk3 yönteminde, demir cevheri konsantresi ve koklaşmayan kömür birlikte karıştırılır ve gren pelet haline getirilir. Döner ocaklı bir fırına (RHF) beslenen bu peletler, bir seferde meydana gelen indirgeme ve eritme yoluyla granüler demire, yani demir külçelerine dönüştürülür.

ITmk3 prosesi, indirgeyici olarak, yüksek fırınlar tarafından kullanılan metalürjik kömüre kıyasla dünya çapında bol miktarda bulunan koklaşmayan kömürü kullanır. Bu nedenle, ITmk3 prosesi, yalnızca kömür tedariki için kaynak bulma imkanını genişletmekle kalmaz, aynı zamanda yüksek fırınlar için gerekli olan koklaşabilir taş kömürü sürecini ortadan kaldırarak çevresel etkiyi de azaltır.

Elde edilen metalik demir taneleri kimyasal özellikleri bakımından YF'dan elde edilen pik demire yakındır. Şekil 4.7'de ITmk3 prosesinin akış şeması verilmiştir.

ITmk3 yöntemiyle elde edilen demir taneciklerinin bileşimi ise Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.7. ITmk3 prosesi akış şeması.

Çizelge 4.10. ITmk3 Yöntemiyle Elde Edilen Demir Taneciklerinin Bileşimi [17].

Demir Taneciklerinin Kimyasal Bileşimi (%Ağ)						
Met. Fe	FeO	C	Si	Mn	P	S
96-97	0	2,5-3,5	Kömür Özelliğine Bağlı			0,05

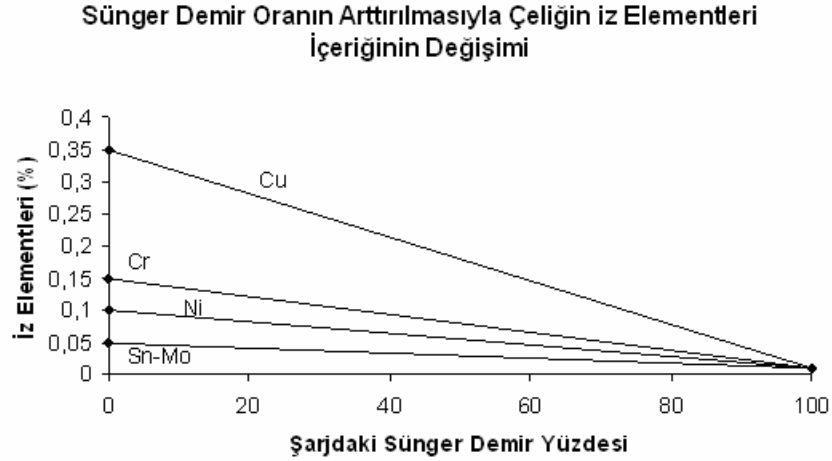
ITmk3 prosesinin geleneksel demir üretim yöntemlerine göre avantajları aşağıda sıralanmıştır;

- Çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olmaz.
- Çok daha az redüklenme süresi ile çalışır.
- Basit bir proses yapısı vardır.
- Düşük opex ve capex gerektirir.
- Refrakterlerin ömrü uzun olur.

- Demir tanecikleri gang içermez.
- Toz cevher ve düşük tenörlü cevherler kullanılabilir.

4.5. SÜNGER DEMİRİN ELEKTRİK ARK OCAKLARINDA KULLANIMI

Sünger demir EAF’nda hammadde olarak kullanılabilen ve hurda yerine alternatif olarak kullanılabilen bir malzemedir. Hurda piyasasında yaşanan fiyat dalgalanmaları ve tedarik zorluğu sebebi ile sünger demir üretimi günden güne daha cazip hale gelmektedir. İz elementleri sünger demirde çok düşük düzeydedir. Bu iz elementler hurdadan üretilen çelikte daha yüksek seviyededir. DRI’ın EAF’de kullanılmasıyla daha kaliteli çelik üretilmektedir. Çelik kalitesinin artması iz elementlerinin engellenebilmesi sayesinde mümkün olmaktadır [16].

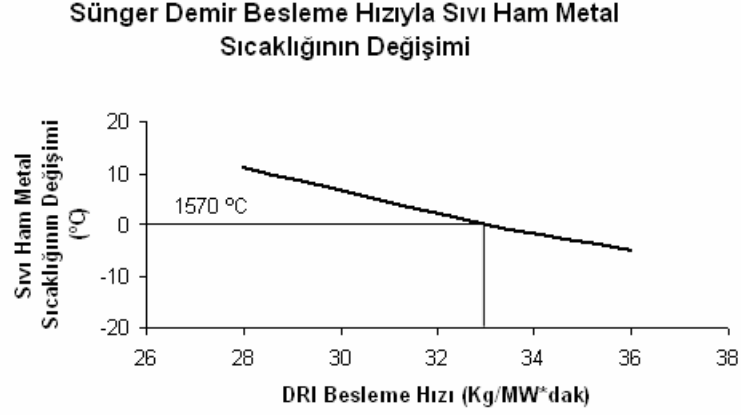


Şekil 4.8. DRI oranının değişimiyle çelik içindeki iz elementleri oranı [16].

DRI’ın EAF’nda kullanımı sırasında DRI’ın sahip olduğu metalizasyon derecesi, iz elementi miktarı, karbon miktarı ve kükürt miktarı oldukça fazla önem arz eder. Metalizasyon derecesinin yüksek, karbon oranının yüksek olması istenirken iz elementlerinin düşük olması istenir.

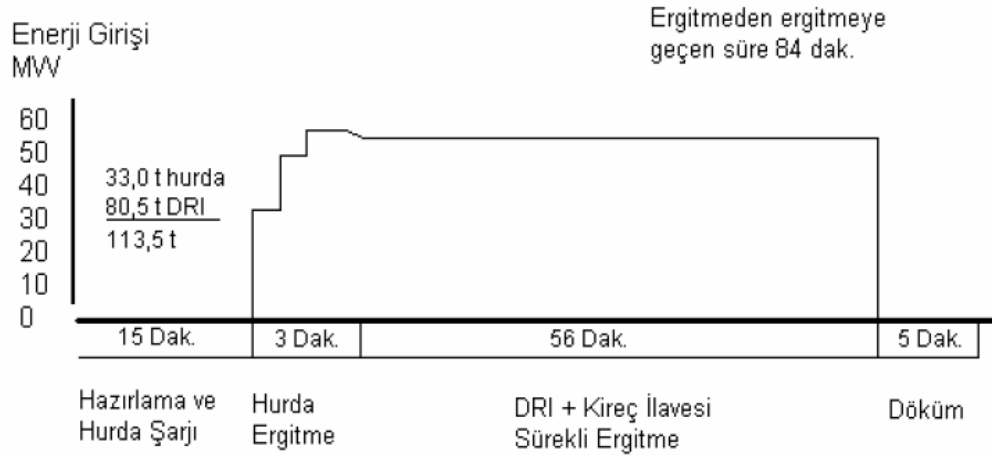
DRI’ın elektrik ark fırınına beslenmesinde besleme hızı da önemlidir. Besleme hızı düşük olduğunda sıvı ham metal sıcaklığı yükselirken besleme hızı arttığında sıvı ham metalin katılaşması olabilir. Çalışmanın makul şekilde çalışması için uygun değer bir sarj hızı 32–34 kg/dk. olmalıdır [16].

Besleme hızına bağlı olarak, sıvı ham metal sıcaklığının değişimi Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Sünger demir besleme hızıyla sıvı ham demir sıcaklığının değişimi [16].

Sekil 4.9.’dan anlaşıldığı üzere besleme hızının yükselmesi cüruf sıcaklığını düşürüp sünger demir ile cürufun birbirine nüfuz etmesini engellenir. 75 MVA’lık kurulu güce sahip elektrik ark ocağının içine DRI %70, hurda %30 oranında olacak şekilde şarj yapıldığında tap to tap süresi 84 dakika çıkmıştır. 100 tonluk elektrik ark ocağının, ergitme işleminin bir örneği Sekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. 100 tonluk bir EAF’nda sünger demir ergitme uygulaması [16].

EAF’de % 70–90 oranlarında DRI kullanılarak yapılan ergitme işleminde grafit elektrot tüketimi ton üretim başına 3-4 kg olmaktadır. [16]. %92 Demir tenörü olan

ve metalizasyon derecesi %92 olan peletlerden % 70 oranında ve sünger demirden %30 oranında kullanıldığı bir ergitme çalışmasında güç tüketimi ton üretim başına 620– 640 Kwh arasındadır.

BÖLÜM 5

PELETLER VE PELETLEME TEKNOLOJİSİ

Sanayi ve teknolojik gelişmeler özellikle toprak altı metal-ametal elementlerin mühendislik çalışmaları sonucu kullanılabilir formlara getirilmesine bağlıdır. Bu elementlerin de mühendislik aşaması madenlerden çıkartılması ve proseslere uygun hale getirilmesi sürecidir. Bu açıdan bakıldığında madencilik sanayinin temelini oluşturmaktadır. Madencilik tekniklerinin önemli dallarından birisi de cevher zenginleştirmedir. Cevher zenginleştirme teknikleri özellikle 19. yüzyıldan sonra gelişen teknoloji ile birlikte büyük bir ağırlık kazanmıştır. Aglomerasyon teknolojisinin ilerlemesi demir-çelik sanayinin sinterleme ve peletleme gibi alanlarının hızla gelişmesini sağlamıştır [19].

Toz halinde öğütülmüş cevher sade ya da katkı maddeleri ile birlikte oluşturulan harmandan topaklar halinde kütleler elde etme işlemine aglomerasyon denilir [19].

Sinterleme bir aglomerasyon yöntemidir. Sinterleme teknolojisi tesis olarak 1900 'lü yılların başında bakır, kurşun ve demir cevherlerinin sinterlenmesi amacı ile kurulmuştur [19].

2. Dünya savaşından sonra peletleme teknolojisi çok hızlı gelişmiştir. İnce taneli ve düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesi amacı ile kurulmuş pelet üretim tesisleri demir-çelik üreten tesislerin verimliliğini artırmıştır [19].

5.1. PELET TÜRLERİ

Demir cevherini peletlemenin maksadı aglomerasyon ve sertleştirme yoluyla demir yönünden zengin ince taneli cevherleri fırınlara şarj edilebilecek hammadde haline

sokmaktadır. Peletler sert ve genelde küresel şekillidirler. Peletlerin redüksiyon kaplarında kullanılabilmesi için taşımaları gereken özellikler aşağıdadır.

- İnce kısımdan arındırılmış olmalıdır.
- Transfer ve depolama sırasında kırılmamalıdır.
- Reaksiyon esnasında gerekli ana kadar bütünlüğünü korumalıdır.

Peletlenecek cevherler yüksek tenörlü olup yapısal olarak indirgeme fırınlarına giremeyecek kadar ince olan veya zenginleştirilmiş düşük tenörlü demir cevherleri olabilir.

Peletleme iki ana aşamadan oluşur:

- Ham pellet üretimi,
- Ürün pelet üretimi.

Ham pelet cevher tozlarının bağlayıcılar ile birlikte harmanlanması ve topaklanması neticesinde, ürün pelet ise ham peletin önce ısıtılıp ardından soğutulması ile elde edilir.

Peletler imalat yöntemlerine ve içeriğine göre iki ana gruba ayrılırlar. İmalat yöntemine göre peletler ısıtılıp işlem görüp görmemeleri üzerine ayrımına uğrarken, içeriğine göre peletler ise basit pellet ve kompozit peletler olarak adlandırılırlar.

5.1.1. İmalat Yöntemine Göre Peletler

5.1.1.1. Ham (Green) Pelet

Tambur, disk gibi tozları içinde döndürerek bağlayıcı maddeler ve su ilavesi ile taneciklerin birbirine yapışmasını sağlayarak daha büyük parçalar haline getirme işlemine topaklama veya aglomerasyon denilir. Oluşturulan topaklara ise ham pelet denilir.

5.1.1.2. Pişirilmiş Pelet

İnce öğütülmüş cevherlerin su ile topaklanması sonucu meydana gelen yaş peletler su miktarına göre değişen bir mukavemete sahip olurlar. Yaş peletlerin redüksiyonu bazı hallerde mümkünken genellikle hem nakliye edilebilmeleri için hem de fırın içinde redüklenme esnasında belli bir ufalanmaya maruz kaldıklarından belli bir mukavemete sahip olmaları gerekmektedir. Bu mukavemet değerine ulaşılması için yaş peletlerin termik sertleştirilmesi gerekir. Bu sertleştirme işlemi için yüksek ısıya maruz bırakılan peletlere pişirilmiş peletler denir.

5.2.2. İçeriğine Göre Peletler

5.2.2.1. Basit Pelet

Pelet oluşum sürecinde hammadde (demir kaynağı) ve gerekirse bağlayıcı ile oluşturulan, redükleyici veya kireç gibi diğer katkı ilavelerinin olmadığı peletlerdir.

5.2.2.2. Kompozit Pelet

Cevherden çelik üretimi prosesinde parça cevher yerine ince cevherlerden peletleme yapmak elbette maliyet artışlarına sebep olmaktadır [20].

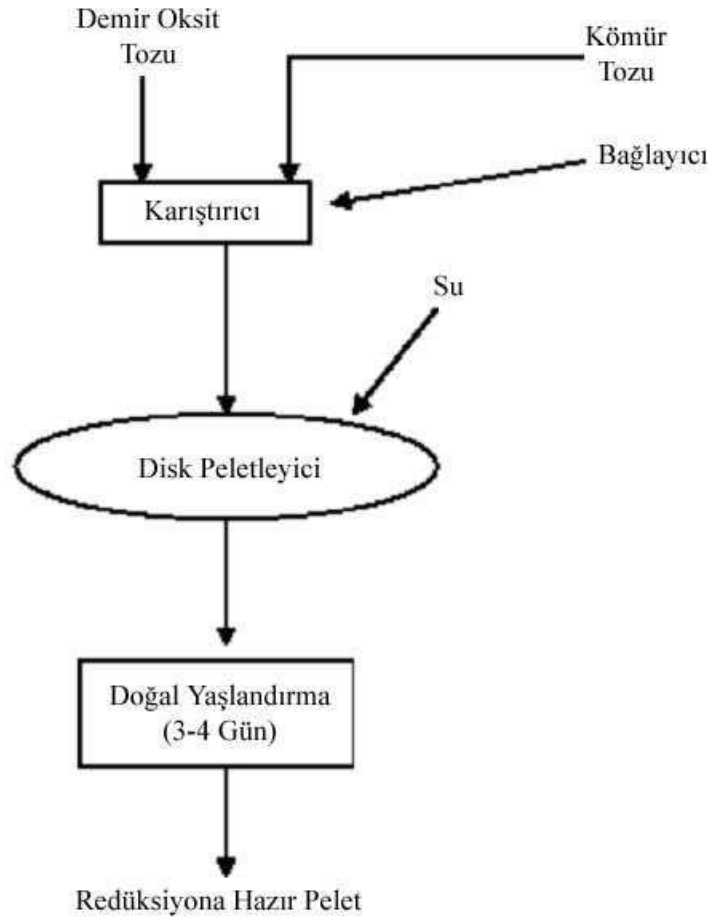
Artan maliyetler genellikle pişirme esnasında harcanan enerjiden kaynaklanmaktadır. Bu maliyetin önüne geçmek peletleri yüksek sıcaklıklara çıkartarak pişirmeden soğukta sertleşebilecek peletler geliştirilmektedir. Bu tip içerisinde redükleyici ve bağlayıcıların da bulunduğu ve pişirilmeden sertleşen peletlere kompozit pelet adı verilir.

Soğukta sertleşen kompozit peletler hammaddelerin soğukta sertleşen bir bağlayıcı ile peletlenmesi temeline dayanır. Günümüzde peletlerde bağlayıcı olarak en çok oranda bentonit kullanılmaktadır. Bentonit su ile şişer ve tanecikleri birbirine bağlar ancak bentonit kullanılan peletlerin pişirilmesi gerekir. Soğukta sertleşen kompozit peletlerse pişirme aşaması olmadan pelete mukavemet yükleyen bağlayıcılar

sayesinde pelet üretim maliyetinin düşürülmesi ve proses süre inin kısalması gibi sebeplerle avantajlı konuma geçmektedir[21].

Bunların yanında atık olarak çıkan demir içerikli oksitlerin geri dönüştürülme veya geri kazanılma gerekliliği ve karbon emisyon miktarındaki kısıtlamalar gelecekteki demir-çelik üretim metodlarında değişimlere sebep olacak ana faktörlerdir. Bu sebeple yüksek koklaştırma ve sinterleme gibi sıcaklık gerektiren teknolojilerden farklı daha düşük maliyetli ve daha az emisyon üreten yeni teknolojiler geliştirilmek amaçlanmaktadır. Bu yoldan bir tanesi karbon içeren demir oksit topraklarının kullanılmasıdır [21].

Soğukta sertleşen peletlerin elde edilmesinden sonra gerekli olan dayanımın sağlanması peletlerin 3-4 gün dinlendirilmesi veya gerekmektedir.



Şekil 5.1. Kompozit pelet üretim prosesi akım şeması.

Döner tabanlı fırınların içine tabandan itibaren birkaç sıra halinde pelet dizildiğinden peletin üzerine çok az yük binmektedir. Bu sebeple peletlerin sertleştirilmeleri gerekmez. Sadece peletler tesis dışından gelecekse transfer aşamalarında veya tesis içi aktarım organlarında baskıya maruz kalacağından 30 kg/pelet kadar bir basma mukavemeti ihtiyacı duyulmaktadır. [21].

Soğukta sertleşen kompozit peletlerin olumlu yönleri aşağıda verilmiştir;

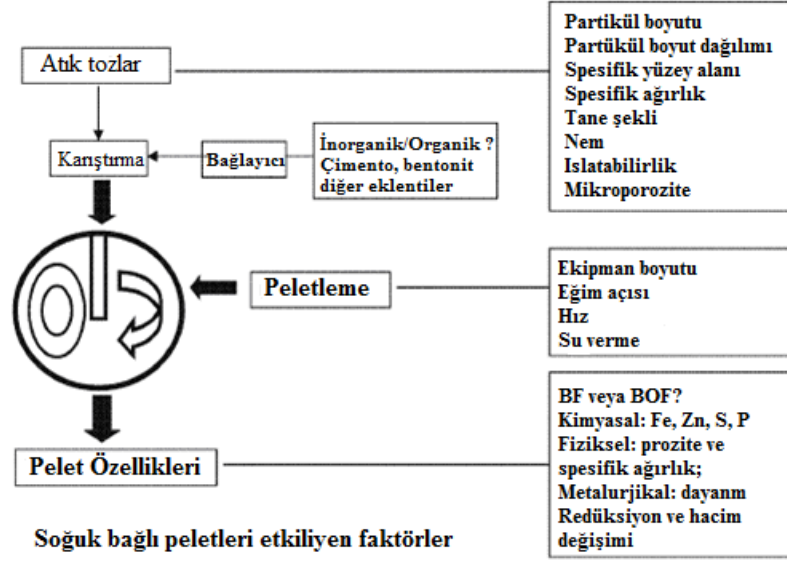
- Kömür tozları ve atık demir tozları gibi ucuz kaynaklar kullanılabilir.
- Atıkları kullanabildiği için çevresel etkiyi azaltır.
- Redükleyici ve redüklenen tanecikler bir arada olduğu için redüklenme çok hızlı meydana gelir.
- Yüksek sıcaklıklara çıkılarak pişirme yapılmadığından enerji tüketimi azalır.
- Yatırım ve işletme maliyetleri düşüktür [22].

Peletler basma dayanımı ve indirgenme kabiliyetlerini etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir.

- Peletlerin boyutları,
- Peletlerin analiz değerleri,
- Kullanılan bağlayıcının türü,
- Kullanılan bağlayıcının miktarı,
- Redükleyici miktarı ve
- Redükleyici türüdür [23].

Soğukta sertleşen kompozit peletlerin üretiminde önemli olan parametrelerin başında porozite gelmektedir. Yüksek porozite indirgenmenin hızlı olmasını sağladığından proses verimliliği artmaktadır. [22].

Şekil 5.2’de soğukta sertleşen peletler için önemli olan faktörler gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Soğukta sertleşen kompozit peletleri etkileyen faktörler.

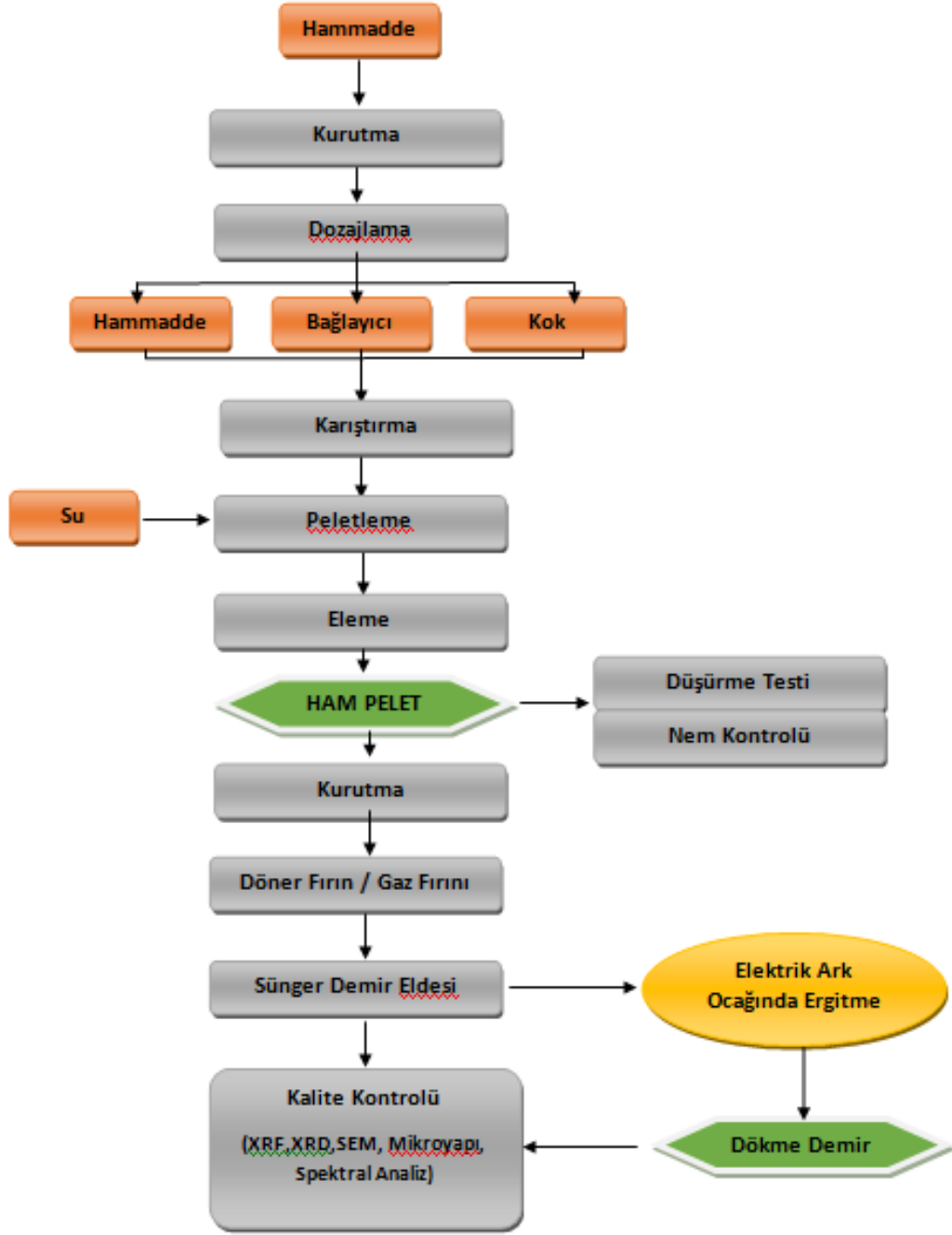
BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezin konusu olan çalışmalar endüstriyel tesislerin atıklarından sünger demir elde edilebilirliğidir.

Bu tez çalışmasında iki farklı endüstriyel tesisin atıkları olan hematit karakterli liç çamuru ve fayalit karakterli flotasyon atıkları ve redükleyici olarak kok kömürü kullanılarak redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık ve zaman olmak üzere iki farklı değişkenin metalizasyon derecesine olan etkileri incelenmiş ve bu atıkların sünger demir üretimine uygunlukları araştırılmıştır.

Deneysel çalışmaların izlendiği yol haritası aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarını akış şeması.

6.1. KOMPOZİT PELETLERİN HAZIRLANMASI

Bu tezin konusu olan çalışmalarda kompozit peletler üretilerek denemeler yapılmıştır. Bu peletler içerisinde de üç farklı hammadde varyasyonu incelenmiştir. Peletler;

- Hematit yapılı kompozit peletler,
- Fayalit yapılı kompozit peleter,
- Hematit+Fayalit yapılı kompozit peletler olarak sınıflandırılmıştır.

Tüm peletler hammadde (fayalit ve hematit), kok tozu ve bentonit ile karıştırılmış ve peletlenmiştir.

Karıştırma işlemi Şekil 6.2'de gösterilen karıştırma makinası içerisinde tüm malzemelerin 30 dakika boyunca harmanlamasıyla yapılmıştır.



Şekil 6.2. Karıştırıcı.

Yapılan çalışmalarda tüm peletler peletleme makinasında sabit devir/dakika oranı ile oluşturulmuş, oluşturulan peletler sarsak elek vasıtasıyla elenmiş ve 6-10mm ebatlarında peletler deneylerde kullanılmıştır.

Peletlerin peletleme makinasından çıktıktan sonra istenilen ebatlarda olup olmadığı sarsak elek vasıtasıyla kontrol edilmiştir. İstenen ebatlardan küçük olan peletler sarsak eleğin alt tablasına düşerken, istenilen ebatlardan büyük olan peletler ise en üst tablada kalarak ayrılmıştır.

6.2. KOMPOZİT PELETLERİN KARAKTERİZASYONU

Oluşturulan kompozit peletlerin nem oranları WEIGHTLAB marka nem ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Peletlemenin başarılı olabilmesi için karışımların nem oranı %5-7 arasında olmasına dikkat edilmiştir.

6.3. KOMPOZİT PELETLERİN REDÜKLENME DENEYLERİ

Elde edilen kompozit peletler sıcaklık, süre ve karışım oranı değişkenleri ile deneylere tabi tutularak metalizasyon derecesi ölçülmüştür.

İlk olarak gaz fırınında ardından döner fırında redüklenme deneyleri gerçekleştirilerek gaz fırını ve döner fırın arasındaki metalizasyon derecesi ölçülmüştür.

6.4. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEMELER

6.4.1. Hematit Yapılı Liç Çamuru

Fosfatlı kimyasal gübre üretiminde sülfirik asit kullanılmaktadır. Sülfirik asitin kaynağı genellikle pirit madenidir.

Pirit madeni sülfirik asit tesisinde yakılarak elde edilen kalsin külünün içerisindeki değerli madenler geri kazanılmak üzere liç tesisine gönderilir. Kalsin çamurlaştırılıp otoklavda liç işleminden (yüksek sıcaklık ve basınç altında, oksijen ve sülfirik asit ilavesi ile) geçirildikten sonra içerisindeki kobalt, çinko ve bakır elementleri solüsyon halinde çamurdan (katıdan) ayrıştırılır.

Elde edilen solüsyon bakır solvent ekstraksiyon ünitesine gönderilerek seçici organik sayesinde bakır elementi diğer metallere ayrıştırılır. Ayrılan bakır elektrowinning bölgesinde katot bakır halinde elde edilir.

Bakır solvent ekstraksiyon ünitesinden çıkan kobalt ve çinko içeren solüsyon kobalt solvent ekstraksiyon ünitesine gönderilerek seçici organik sayesinde kobalt ve çinko elementleri diğer metallere ayrıştırılır. Ayrıştırılan kobalt ve çinko ayrı ayrı sodyum karbonat ile çöktürülerek kobalt karbonat ve çinko karbonat haline getirilir.

Çinko kobalt gibi değerli elementlerden arındırılan solüsyon filter presle susuzlaştırılarak çamur halde atık sahasına uzaklaştırılır. Bu çamur artık yüksek oranda demir içermektedir.

Bu tezin konusu olan çalışmalarda gübre üretim tesisi liç atıkları içindeki demir oranı sebebiyle ekonomik anlamda geri kazanılabilir düzeyde olduğu düşünülerek bu atıklardan sünger demir üretimi yapılmıştır

6.4.2. Fayalit Yapılı Flotasyon Atığı

Bakır tesisi cüruf flotasyon ünitesi; kırma-eleme ünitesi, öğütme ünitesi, yüzdürme ünitesi ve filtre ve yoğunluk artırma ünitelerinden oluşmaktadır. Belirli bir inceliğe kadar öğütülen malzeme flotasyonun gerçekleştirildiği yüzdürme havuzuna verilmektedir. Yüzdürme sonucu oluşan konsantre köpük, havuzlara alınarak burada söndürülmekte ve çamur haline getirilmektedir. Buradan alınan karışım daha konsantre hale getirilmek üzere curuf tankerine gönderilmekte ve buradan yaklaşık %25 bakır içermiş olarak stok sahasına alınmaktadır.

Flotasyonla yüzdürülemeyen kısım ise tekrar degirmene geri gönderilerek flotasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu öğütme ünitesinde elek üstü malzeme ayrılarak su ile atık sahasına atık olarak boşaltılmaktadır.

Çalışmalarda kullanılan fayalit karakterli malzeme bir endüstriyel bakır üretim tesisinin flotasyon atığıdır. Kimyasal analizi Şekil 6.3’de verilmiştir.

Şekil 6.3. Bakır Flotasyon Atığının kimyasal analizi.

Component	Result	Unit	Det. limit	El. line	Intensity	w/o normal	Analyzing depth(mm)
MgO	0.7196	mass%	0.29470	Mg-KA	0.2889	0.6770	0.0018
Al ₂ O ₃	3.0081	mass%	0.08795	Al-KA	5.9487	2.8303	0.0026
SiO ₂	29.4685	mass%	0.12727	Si-KA	74.1890	27.7267	0.0037
SO ₃	1.1636	mass%	0.03568	S -KA	7.5330	1.0948	0.0054
K ₂ O	0.7771	mass%	0.01592	K -KA	7.4925	0.7311	0.0164
CaO	0.7984	mass%	0.01626	Ca-KA	7.8780	0.7512	0.0208
TiO ₂	0.1204	mass%	0.04143	Ti-KA	0.4414	0.1133	0.0325
Cr ₂ O ₃	0.0677	mass%	0.01229	Cr-KA	0.8978	0.0637	0.0504
Fe ₂ O ₃	57.5356	mass%	0.03699	Fe-KA	1218.7099	54.1347	0.0778
Co ₂ O ₃	0.1986	mass%	0.02972	Co-KA	6.2276	0.1868	0.0962
CuO	0.7284	mass%	0.01137	Cu-KA	17.1421	0.6854	0.0433
ZnO	4.4812	mass%	0.01161	Zn-KA	142.3716	4.2163	0.0520
As ₂ O ₃	0.1238	mass%	0.04470	As-KB1	1.1695	0.1165	0.1031
ZrO ₂	0.0131	mass%	0.00601	Zr-KA	1.4882	0.0123	0.2196
MoO ₃	0.0444	mass%	0.00645	Mo-KA	5.6115	0.0418	0.2782
BaO	0.3400	mass%	0.06452	Ba-LA	0.5664	0.3199	0.0321
PbO	0.4115	mass%	0.02021	Pb-LB1	12.0576	0.3872	0.1299

6.4.3. Kömür

Yapılan çalışmalarda redükleyici olarak kok kömürü kullanılmıştır. Kok kömürünün kimyasal özellikleri Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kömür kimyasal analizi.

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	S (%)	Net Isıl Değer Kcal/kg
5,58	12,08	0,66	87,26	0,62	6760

6.4.4. Kireç

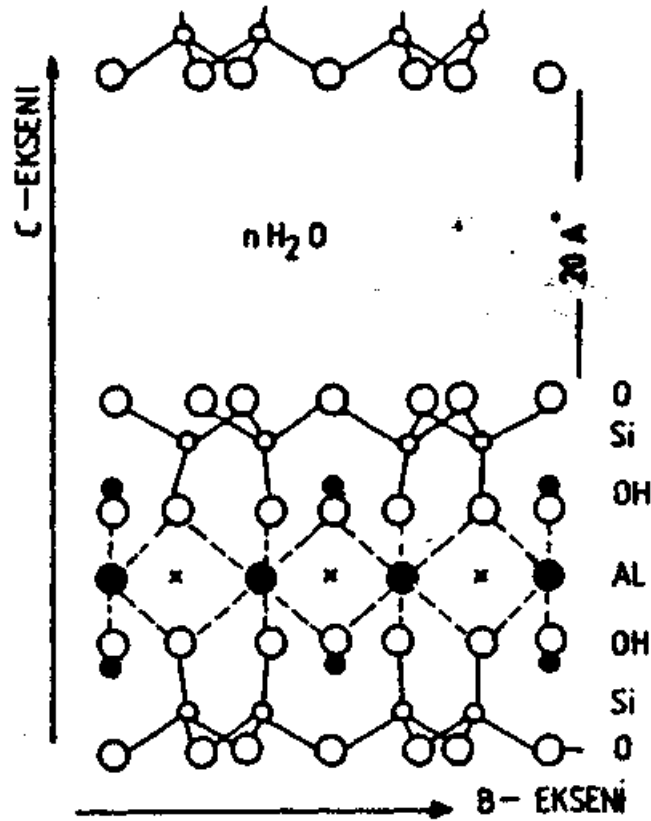
Yapılan çalışmalarda kullanılan kireç taşına ait kimyasal özellikleri Çizelge 6.2 de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Kireç kimyasal analizi.

Nem (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Kızdırma Kaybı
0,86	0,35	0,17	55,63	0,32	43,27

6.4.5. Bentonit

Dünyada gerek bulunabilirliği gerekse ucuz olması nedeni ile bağlayıcı olarak bentonit kullanımı çok yaygındır. Bentonitin ana minerali olan montmorillonit ($\text{Al, Mg}_2 (\text{OH})_2 (\text{Si,Al})_4 \text{O}_{10} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) ince tanelidir. Özgül yüzey alanı $10.000 \text{ cm}^2/\text{gr}'a$ kadar çıkar. Bu minarelin yaprak şeklindeki kafes kristal yapısı Şekil 6.3'de görülmektedir. Doğal bentonit, herbiri 20A kalınlığında olan 15 - 20 tabakadan oluşmuştur. Bu ince tabakalar birbirleri üzerinde kayabilirler ve aralarına su alabilirler. Tabakalar arasına alınan su bentonitin şişmesine neden olur. Su alan tabakalar arasındaki uzaklık 9,6 kata kadar ulaşır ki bu da bentonitin şişme yeteneğini gösterir.[19]



Şekil 6.4. Montmorillonitin kristal yapısı [19].

Bentonitin kullanılabilirliği, genelde su emme yeteneğinden ileri gelmektedir. Montmorillonitin her bir tabakası arasına alınabilen ve Van der Walls kuvvetleri ile bağlanabilen su, cevher taneciklerini birbirleri üzerinde daha iyi kaydırır ve böylece

ham pelet düşme sayısını artırır. Kurutma sırasında yüzey gerilim kuvvetleri azalır ve pelet dayanımında, artık yalnızca adhezyon kuvvetleri söz sahibidir. Bentonitin katılması ile bir taraftan suyun kalış süresi uzatılır, diğer diğer taraftan da ek bağlayıcı kuvvetler elde edilir.

Yapılan çalışmalarda bağlayıcılık sağlaması ve peletlere mukavemet kazandırması amacıyla bentonit kullanılmıştır. Kullanılan bentonite ait kimyasal özellikleri Çizelge 6.3’de görseli ise Şekil 6.5’da verilmiştir.

Çizelge 6.3. Bentonit’in Özellikleri.

pH	8-10,5
Nem	Max % 10
Suda Şişme (ml)	Min 16ml
Gaz Geçirgenliği (cm³/sn)	175 cm ³ /sn
Kızdırma Kaybı (%)	Max % 6.5
Kireç Miktarı (%)	Max %0,7



Şekil 6.5. Bentonit.

6.5. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

6.5.1. Gaz Fırını

İndirgeme deneylerinde ilk aşamada, kok gazı yakılarak ısıtılan pilot ölçekli gaz fırınında çalışmalar yapılmıştır.

Gaz fırınının dışı çelik sac ile içi ise refrakter harç ile kaplı olup, silindirik yapıdadır. Üstü kapalı olan ocakta gaz çıkışının sağlanması için tahliye bacası bulunmaktadır.

Gaz fırını adından da anlaşılacağı üzere bir çeşit gazın yakılarak fırın içerisinde ısı enerjisi oluşturması temeline dayalı bir makinedir. Gaz fırınına kok gazı tabandan girmekte ve gaz giriş borusu silindirik yapıya açılı gelecek şekilde tasarlanmıştır. Bu açı sayesinde yanan gaz fırın içinde bir vortex oluşturarak yukarı doğru yükselir ve sürekli fırın içine taze gaz ve hava karışımı verilerek fırın içinde sürekli bir gaz akışı sağlanmış olur.

Fırının merkezine grafitik pota konulmaktadır. Numuneler ve redükleyici mazlemeler bu potanın içinde redüklenir. Fırına giren gaz-hava karışımı potanın çevresinde dönerek yükseldiğinden redüklenmenin başlaması için gereken ısı yanan gazdan potaya ve ortama transfer edilir. Bu sayede redüklenmiş demir pota dibinde kalırken, oksijen ve karbonmonoksit vortex etkisiyle fırın tavanından tahliye edilir.

Gaz fırınının görüntüsü Şekil 6.6'de verilmektedir.



Şekil 6.6. Gaz fırını.

6.5.2. Döner Fırın

Gaz fırınında değerlendirilen numuneler olumlu sonuçlanmasının ardından döner fırında redüklenmiştir.

Tasarlanan döner fırın; besleme hunisi, gaz vanaları, gaz emiş fanı, hava üfleme fanı, brülör, ürün toplama kabı, redüktör, tahrik grubu ve filtreden oluşmaktadır.

Fırının uzunluğu 5 metre, fırının iç çapı 960 mm, dış çapı 1000 mm, et kalınlığı 35 mm'dir. Fırının içindeki sıcaklık 1400°C'ye ulaşabilir.

Döner fırınının görüntüsü Şekil 6.7'de verilmektedir.



Şekil 6.7. Döner fırın.

6.5.3. Elektrik Ark Ocağı

Güncel endüstriyel üretimde sünger demirler ark ocağında hurda yerine ikame olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda yukarıda bahsi edilen her iki fırından da elde edilen sünger demirler elektrik ark ocağına beslenmiş ve ergime kabiliyeti incelenmiştir.

Ergitme yapmak amacıyla kullanılan ark ocağı kaynak makinasından güç alarak grafit elektrotlar ile ergitme yapan bir ark ocağıdır.

Ark ocağının görüntüsü Şekil 6.8'de verilmektedir.



Şekil 6.8. Elektrikli Ark Ocağı.

6.5.4. Diğer Cihazlar

6.5.4.1. XRD Cihazı

X-Işını Kırınımı yöntemi (XRD), fazın benzersiz atomik düzenlemesine bağlı olarak her kristalin X-ışınlarını karakteristik bir modelde kırması ilkesine dayanır. X-Işınları Kırınımı analiz yöntemi, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok küçük numunelerin bile analiz edilmesine imkan verir. X-Ray Kırınım cihazı ile kayaların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin kalitatif ve kantitatif incelemeleri yapılabilmektedir.

Bu deneyde gerçekleştirilen testler Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü bünyesindeki Rigaku Ultima IV – XRD cihazı üzerinde yapılmıştır.



Şekil 6.9. Rigaku Ultima IV – XRD cihazı.

6.5.4.2. XRF Cihazı

XRF, X-Ray Floresan olarak adlandırılan X-ışını floresans spektrometresi nin kısaltılmış halidir. Foton ve madde arasındaki etkileşim sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılır.

Özellikle metal alaşımlarının, minerallerin ve petrol ürünlerinin bileşimini analiz etmek için kullanılır. X-ışınları elektromanyetik spektruma morötesi ışımalardan daha yüksek enerjilidirler. Enerjileri kiloelektron volt veya nanometre dalga boylarındadır. XRF ile, katılarda, sıvılarda ve tozlarda ppm'den (ton başına gram) %100'e kadar değişen konsantrasyonlarda element analizi yapılabilmektedir.

Bu deneyde gerçekleştirilen testler Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü bünyesindeki Rigaku Primus II – XRF cihazı üzerinde yapılmıştır.



Şekil 6.10. Rigaku Primus II – XRF Cihazı.

6.5.4.3. SEM Cihazı

Temel olarak cihaz üç parçadan oluşur (elektron tabancası, manyetik lensler ve dedektörler). Elektron tabancasından çıkan hızlandırılmış elektronlar, manyetik mercekle aracılığıyla numuneye odaklanır. Elektron-örnek etkileşimi sonucu saçılan elektronlar çeşitli dedektörler tarafından analiz edilir.

Saçılan bu elektronların tespiti ile malzemedeki yapıların mikro ve nano düzeyde görüntüleme analizleri yapılabilmektedir. Ayrıca örneklem içerisinde kalitatif ve kantitatif element analizi yapılabilir, mapping tekniği ile elementlerin dağılımı izlenebilir ve EBSD tekniği kullanılarak faz analizi yapılabilir.

Bu deneyde gerçekleştirilen testler, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü bünyesinde bulunan Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem – SEM cihazı üzerinde ve EDS görüntülemeleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi'nde bulunan QUANTA 400F cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.11. Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem – SEM Cihazı.

6.5.4.4. Optik Mikroskop

Çalışmalarda mikroyapıların incelenmesi için 1000X büyütme kapasiteli optik mikroskop kullanılmıştır.

6.5.4.5. Spektrometre

Çalışmalarda OBLF marka optik emisyon spektrometresi kullanılmıştır.

6.5.4.6. Nem Ölçüm Cihazı

Çalışmalarda WEIGHTLAB marka nem tayin cihazı kullanılmıştır. Cihaz halojen lamba ile ısıtma yapmakta ve nem ölçümünü 105°C de kurutarak gerçekleştirmektedir.



Şekil 6.12. WEIGHTLAB nem tayin cihazı.

6.5.4.7. Sarsak Elek

Çalışmalarda elde edilen peletlerin ve kırılarak ufaltılmış malzemelerin elenmesi ve ayrıştırılması için 3 tepsili sarsak elek kullanılmıştır. Cihaz isteğe göre 1 veya 4 tepsili olarak kullanılabilen, her bir tepsi üstünde delikleri lazer ile kesilmiş plakalar bulunmaktadır. Bu delikler sayesinde vibro motorun titreştirdiği malzemeler ebatlarına göre deliklerden alt tepsilere düşmüş veya düşmeyerek aralık tayini yapan tepsilerde kalmıştır. Bu sayede malzemeler ebatlarına göre ayrılabilmiştir.

6.6. DENEYLERİN YAPILIŞI

Çeşitli endüstriyel tesislerde ortaya çıkan atıklar içerisindeki demir içeriği sebebi ile yeniden değerlendirilmesi gereken bir ekonomik değerdir.

Deneysel çalışmada, direk redüksiyon proseslerinde hammadde olarak hematite yapılı liç çamuru ve fayalit yapılı flotasyon atığı kullanılmıştır.

Bu iki hammadde hem ayrı ayrı hem de karışım yapılarak peletler elde edilmiş bu peletler redüklenme deneylerine tabi tutulmuştur.

Her iki hammadde de mikron boyutlarda olduğundan herhangi bir kırma, öğütme ve eleme işlemine tabi tutulmamıştır. Ancak pelet oluşumunda kullanılan kireç ve kok kırılmış ve öğütülmüşlerdir. Öğütme işleminin yapıldığı öğütme makinası 5 kW motor gücüne sahiptir ve 15 kg malzeme alma kapasitelidir.



Şekil 6.13. Öğütme makinası.

Hammaddeler karıştırılmaya uygun hale geldiğinde karıştırma makinasına gerekli oranlarda katılarak homojen bir karışım yapılmıştır. Karışım işlemi kapasitesi 30 kg, motor gücü 7,5 kW olan karıştırıcıda yapılmıştır.

Karıştırıcıda karıştırılan harmanlar elde edildikten sonra peletleme yapmadan önce nem tayin cihazı ile nem tayini yapılmıştır.

Nem tayini yapılan karışım harman peletler oluşturmak için pelet makinasına alınmıştır. Pelet makinası 30-60° arasında açı alabilen, 60 devir/dakika dönme hızı olan, pelet disk çapı 50,5 cm olan bir makinadır.



Şekil 6.14. Peletleme makinası.

Şekil 6.15’de peletleme makinasında oluşturulan ham peletler gösterilmektedir.



Şekil 6.15. Hematit yapılı çamurdan elde edilen ham peletler.



Şekil 6.16. Fayalit yapılı çamurdan elde edilen ham peletler.

Döner fırında ve gazlı fırında kullanılan kok gazı, hem fırınları ısıtmada hem de içerdiği indirgeyici sebebiyle indirgemede kullanılmıştır.

Kok gazı koklaşabilir kömürün koklaştırılması neticesinde ortaya çıkan bir atık gazdır. Bu gaz %80 oranında hidrojen içermektedir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde bu çalışmada yararlanılan ekipmanlar ve kok gazı kullanımının bu çalışmanın özgün denemelerden oluştuğu görüşünü ortaya çıkartmaktadır.

6.6.1. Gaz Fırını Deneyleri

Peletler konulmadan önce fırın gaz ile boş halde ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Ön ısıtma fırın içindeki refrakterin aniden ısınarak çatlamaması ve peletler koyulduğu takdirde termal şoka uğramaması içindir. Akabinde fırın içinde bulunan grafit potaya peletler koyulmuş ve üzerini örtecek şekilde kok tozu ilave edilmiştir.

Fırın sıcaklıkları termokupl ile sürekli olarak ölçülmüştür. 1100-1200 ve 1300°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık kademesi ile denemeler yapılmıştır. Gaz Fırınında redüklenmiş peletler Şekil 6.17’de verilmiştir.



Şekil 6.17. Gaz Fırınında redüklenmiş peletler.

Fayalit karakterli malzemeden elde edilen peletlerin gaz fırınında redüklenmesi sonucu görüntüsü Şekil 6.18’da verilmiştir.



Şekil 6.18. Fayalit karakterli peletlerin gaz fırınında redüklenmesi sonucu görüntüsü.

6.6.2. Döner Fırın Deneyleri

Peletler konulmadan önce fırın gaz ile boş halde çalıştırılarak ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Ön ısıtma fırın içindeki refrakterin aniden ısınarak çatlamaması, genişlemenin sağlanarak fırın ekipmanlarının korunması ve peletler koyulduğu takdirde termal şoka uğramaması içindir.

Fırın içine peletler besleme hunisinden beslenmiş ve fırın içine sürekli bir girdi sağlanmıştır. Fırından çıkan sıcak peletler derhal soğutulmuş ve oksijenin yüzeydeki serbest demir taneleri ile etkileşimi kesilmiştir.

Fırın sıcaklıkları termokupl ile sürekli olarak ölçülmüştür. 1100-1200 ve 1300°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık kademesi ile denemeler yapılmıştır.



Şekil 6.19. Döner fırında redüklenen peletler.

6.6.3. Ark Ocağı Deneyleri

Redüklenen peletler elektrik ark ocağında ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Peletler ocağa beslenmiş ve grafit elektrotlar vasıtasıyla ark uygulanmıştır. Prensip olarak endüstriyel ark ocakları ile aynı mekanizma ile çalışan sistemde ergime gerçekleştikten sonra ilk olarak cüruf çekilmiş akabinde daha önceden hazırlanan kalıba döküm yapılmıştır.



Şekil 6.20. Ark ocağında neticesinde ergitilerek kalıba dökülmüş demir kütlesi.

Dökümü yapılan ve soğuması beklenen demir kütlesi spektral analiz için kesilerek optik emisyon cihazı ile analiz değerleri kontrol edilmiştir.



Şekil 6.21. Demir kütlesinin analiz için kesilmiş hali.

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

7.1. HAMMADDELERİN XRF VE XRD İLE İNCELEMELERİ

Bu tezin konusu olan çalışmalarda hammadde olarak kullanılan liç çamuru ve flotasyon atığı malzemelerinin karakteristik yapılarının anlaşılması amacıyla Karabük üniversitesi demir çelik enstitüsünde bulunan Rigaku Ultima IV marka XRD cihazı kullanılmıştır. Aynı şekilde hamaddelerin içerdiği elementlerin tayini için de yine Karabük üniversitesi demir çelik enstitüsünde bulunan Rigaku Primus II Marka XRF cihazında faydalanılmıştır.

7.2. PELET ÜRETİMİ VE PELETLENME DAVRANIŞI

Hammaddeler homojen olarak karıştırıldıktan sonra peletlemenin gerçekleşmesi için peletleme makinasına alınmıştır. Peletleme makinasında tüm pelet çalışmaları sabit tane boyutu, sabit açı ile 3 farklı nem oranı, 3 farklı devir ve üç farklı süre esas alınarak farklı varyasyonlarda çalışılmıştır.

Çizelge 7.1. Peletleme kabiliyeti ile değişkenler matrisi.

Açı (°)	Nem (%)	Devir (devir/dakika)	Süre (dakika)
45	7	30	15
	12	60	30
	15	100	45

Peletleme çalışmaları öncesi incelenen literatür çalışmalarına göre iyi bir peletleme olması için peletleme makinasına beslenen harman tane boyutunun/ özgül yüzey alanının 1500 cm²/gr mertebesinde olması gerekmektedir. Bu sebeple tane boyutu bu değer civarında sabit tutulmuştur. Aynı şekilde pelet makinası diskinin de açışı literatür çalışmaları neticesinde belirlenerek sabit tutulmuştur.

Peletleme sistemi su ve genellikle bir bağlayıcı kullanılarak tanelerin birbirine bağlanmasını hedeflediğinden peletleme esnasında beslenen harmana püskürtme metoduyla su verilmiştir.

Su verilmesi neticesinde üç farklı sürede denenen peletleme çalışmasında 3 farklı harman içindeki nem miktarının yüksek olmasının hem topaklanma hem de tane boyutu dağılımı konusunda sorunlu olduğu gözlemlenmiştir.

En düşük nem miktarına sahip harmanların peletlenme performansının en başarılı düzeyde olduğu, tane boyut dağılımının 8-15mm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca peletleme diskini boşaltma eğilimi de daha yüksek nem oranlı harmanlara göre daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun harman içindeki taneciklerin veya topaklaşan taneciklerin pelet diski duvarına yapışmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.

Beslenen harmanlar için düşük nem oranından yüksek nem oranına doğru gidildikçe su ilavesiyle çamurlaşmanın olduğu gözlemlenmiştir. Bu hem pelet makinasının kendini boşaltmasına mani olmuş hem de tane boyutları 15mm'nin üzerine çıkmıştır. Ayrıca peletlerin şekillerinde düzensizlikler göstermeye başlamıştır.

Bir peletleme maskinasında pelet diskinin dönme hızı olarak nitelenebilecek devir/dakika oranı incelendiğinde en düşük devirden yukarıya çıktıkça peletlerin düzensiz topaklandığı, yüksek devirde pelet makinasını terk etme sürelerinin düşük olduğu bunun neticesinde de pelet tane boyutunun 8mm'den daha düşük seviyelerde olduğu görülmüştür.

Peletleme makinası içinde peletlerin disk dışına atılmayacak şekilde dönme süreleri sonuçlar incelendiğinde en ideal pelet boyut ve morfolojisi sağlayan sürenin 30 dakika olduğu artan süreyle peletlerin ebatlarının büyüdüğü, azalan süre ile de pelet tanelerinin küçük kaldığı gözlemlenmiştir.

7.3. YAŞ MUKAVEMET

Peletlere uygulanan düşürme testlerindeki amaç yaş peletlerin taşıma esnasında, silolarda depolama esnasında ve fırınlara beslenmesi aşamasındaki darbelere dayanıklılığını tespit edebilmektir

Yüksek fırınlarda kullanılan peletlerde genellikle kullanılan bentonit katkılı peletlerde yüksek fırın içindeki basınç altında dağılmadan ve ufalanmadan redüklenerek ergimenin oluşması için basma dayanımı pelet başına 2500 Newtonluk bir değerdir. Sünger demir üretim teknolojilerinde ise fırın boylarının daha düşük olması ve fırın içi basınçlar yüksek fırından düşük olması sebebiyle soğukta sertleşen kompozit peletlerde gerekli olan basma dayanımı yaklaşık 300 N/pelet kadardır [6].

Bu tezin konusu olan çalışmalarda soğuk bazlı kompozit peletlerin pişirme fırınına kadar olan sürede karşılaşılabilecek darbelere karşı dayanıklılığı incelenmiştir. Buna göre yaş peletlerin yaş mukavemet değeri için iyi kabul edilebilecek seviye 5 ve üzeri atışlarda kırılmamaktır.

Düşürme testleri 45cm üzerinden granit bir zemine bırakılan yaş peletlerin kırılma ve düşürme sayısı verileri arasındaki kolerasyon incelenmiştir.

Düşürme testleri sonucunda yaş mukavemet değerleri 8-12 arasında kalmaktadır.

7.4. REDÜKLENEBİLİRLİK

7.4.1. Gaz Fırında Direk Redüksiyon

Gaz fırınında yapılan reaksiyonlar temel olarak statik bir durumda bulunan peletlerin redüklenme kabiliyetlerinin incelenmesine odaklanmıştır.

Gaz Fırını içinde redüklenen peletlere ait görüntüler Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Gaz ocağında redüklenen peletler.

7.4.1.1. Malzeme ve Yöntem

Gaz fırınına kok gazı tabandan verilmiştir ve gaz giriş borusu silindirik yapıya açılı gelecek şekilde tasarlandığından bu açı sayesinde yanan gaz fırın içinde bir girdap oluşturarak tabandan yukarı doğru yükselmiştir. Ayrıca fırın içine sürekli taze gaz ve hava karışımı verilerek fırın içinde sürekli bir gaz akışı sağlanmıştır.

Deneyle üç farklı sıcaklık mertebesinde yapılmıştır. Metalizasyon derecesi bu üç sıcaklıklarda redükleme yapılarak değerlendirilmiştir. Yanan gaz fırın içi sıcaklığını 1100-1200 ve 1300°C' lere kadar yükseltmiştir. Yükselen sıcaklık ile birlikte peletlerde bulunan kok ve grafit potada bulunan kok yanmış, ortam demirin redüklenmesine müsait olmuştur.

Fırının merkezine grafit pota konulmaktadır. Numuneler ve redükleyici malzemeler bu potanın içinde redüklenir. Fırına giren gaz-hava karışımı potanın çevresinde dönerek yükseldiğinden redüklenmenin başlaması için gereken ısı yanan gazdan potaya ve ortama transfer edilmiştir. Bu sayede redüklenmiş demir pota dibinde kalırken, oksijen ve karbonmonoksit girdap etkisiyle fırın tavanından tahliye edilmiştir.

Çizelge 7.2. Pelet türleri ve sıcaklık matrisi.

Malzeme	Birinci Dene	İkinci Dene	Üçüncü Dene
	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°C)
Hematit Yapılı Kompozit Pelet	1100	1200	1300
Fayalit Yapılı Kompozit Pelet			
Hematit-Fayalit Yapılı Kompozit Pelet			

7.4.1.2. Karakterizasyon

Deneyle sonucunda elde edilen redüklenmiş peletlere XRF ve XRD testleri yapılarak kristal yapıları ve kimyasal bileşen miktarları incelenmiştir.

Deneyle sonucunda elde edilen redüklenmiş peletler incelenmiş ve hematit yapıli kompozit peletlerin fayalit yapıli kompozit peletlere göre daha yüksek metalizasyon derecesine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.3. Gaz fırında malzeme-sıcaklık-metalizasyon dereceleri matrisi.

Malzeme	Metalizasyon Derecesi		
	1100 (°C)	1200 (°C)	1300 (°C)
Hematit Yapılı Kompozit Pelet	89	90	92
Fayalit Yapılı Kompozit Pelet	80	82	87
Hematit-Fayalit Yapılı Kompozit Pelet	84	86	89

Bu veriler ışığında fayalit yapıli peletlerin daha az redüklendiği söylenebilir. Bu duruma sebep olan fayalit yapısındaki silikat bağlarının güçlü bir bağ oluşturması ve demirin serbestleşmesine kolay kolay imkân vermemesidir.

Ancak sıcaklıklar 1300°C mertebesine çıkarıldığında silikat yapının dağılmaya başladığı ve böylece demirin daha kolay redüklenbildiği kanaatine varılmıştır.

Ayrıca sıcaklıklar 1300°C seviyesine çıkarıldığında fırın içerisindeki peletlerin birbirine yapıştığı gözlemlenmiştir.

7.4.2. Döner Fırında Direk Redüksiyon

Gaz fırınında değerlendirilen numuneler olumlu sonuçlanmasının ardından döner fırında redüklenmiştir.

Sünger demir üretiminde gaz fırınlarının yanında döner fırınlar da kullanıldığından bu teknolojinin de değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Böylece sektörün tamamını için bir deneme yapılmış olacaktır.

Tasarlanan döner fırın; besleme hunisi, gaz vanaları, gaz emiş fanı, hava üfleme fanı, brülör, ürün toplama kabı, redüktör, tahrik grubu ve filtreden oluşmaktadır.

Fırının uzunluğu 5 metre, fırının iç çapı 960 mm, dış çapı 1000 mm, et kalınlığı 35 mm'dir. Fırının içindeki sıcaklık 1400°C'ye ulaşabilir.

7.4.2.1. Malzeme ve Yöntem

Döner fırında kok gazı bir yakma ünitesinde taze hava ile karıştırılarak ve bu brülörde yakılarak fırın içine verilmektedir. Peletler ise fırının karşı tarafından beslenmektedir. Fırının kendi eksenini etrafında dönmesi sonucu ve fırın eğimi sebebiyle peletler birden fazla yönde hareket ederek girişten çıkışa doğru hareket etmektedir.

Deneyler üç farklı sıcaklık mertebesinde yapılmıştır. Metalizasyon derecesi bu üç sıcaklıklarda redükleme yapılarak değerlendirilmiştir. Yanan gaz fırın içi sıcaklığını 1100-1200 ve 1300°C' lere kadar yükseltmiştir. Yükselen sıcaklık ile birlikte peletlerde bulunan kok ve peletlerle birlikte beslenen kok yanmış, ortam demirin redüklenmesine müsait olmuştur.

Döner fırın içinde hareket eden peletler ve redükleyici malzemeler fırın içinde çıkışa doğru hareket eder. Fırına giren gaz-hava karışımı fırın içinde karşı akım olarak ilerlemektedir. Bu ilerleme fırın içindeki havayı dışarı çeken bir anan fan vasıtasıyla gerçekleşmektedir.

7.4.2.2. Karakterizasyon

Deneyleyler sonucunda elde edilen redüklenmiş peletlere XRF ve XRD testleri yapılarak kristal yapıları ve kimyasal bileşen miktarları incelenmiştir.

Deneyleyler sonucunda elde edilen redüklenmiş peletler incelenmiş ve hematit yapıli kompozit peletlerin fayalit yapıli kompozit peletlere göre daha yüksek metalizasyon derecesine sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.4. Döner fırında malzeme-sıcaklık-metalizasyon dereceleri matrisi.

Malzeme	Metalizasyon Derecesi		
	1100 (°C)	1200 (°C)	1300 (°C)
Hematit Yapılı Kompozit Pelet	89	92	92
Fayalit Yapılı Kompozit Pelet	82	86	88
Hematit-Fayalit Yapılı Kompozit Pelet	86	88	88

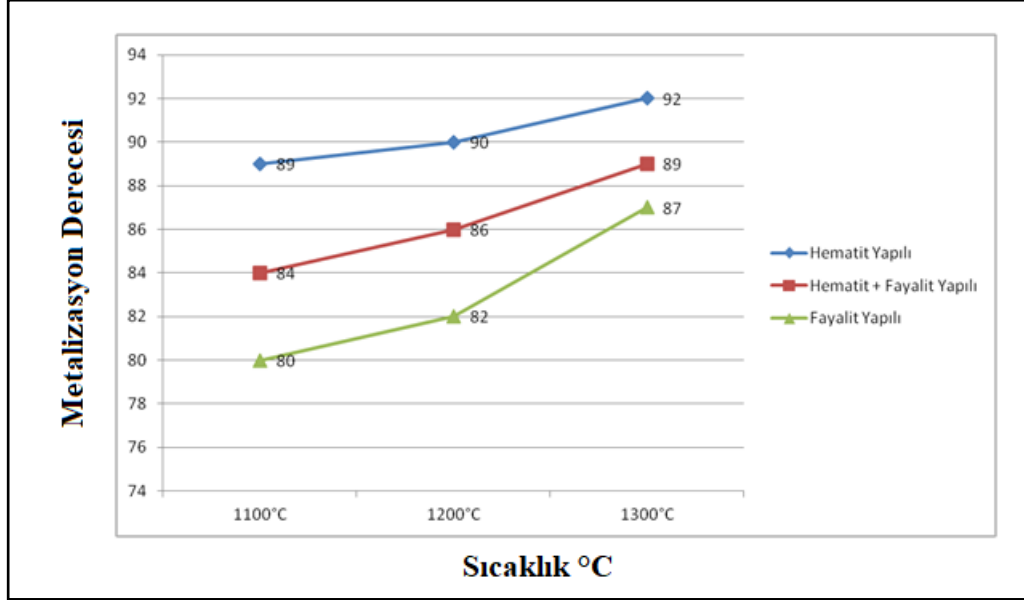
Döner fırında yapılan denemelerin çoğunda metalizasyon derecesinin gaz fırınına göre bir miktar daha fazla yüksek olduğu ve yapışmaların çok daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu da döner fırın içerisinde eğimle birlikte fırın dışına hareket halinde olan peletlerin sürekli olarak x, y ve z ekseninde hareket etmesiyle hem yapışmalarının engellendiği hem de sürekli olarak redükleyici ortam ile temas halinde olarak redüklenme hızının daha fazla olduğu kanısına varılmıştır.

7.4.3. Sıcaklığın Redüksiyona Etkisi

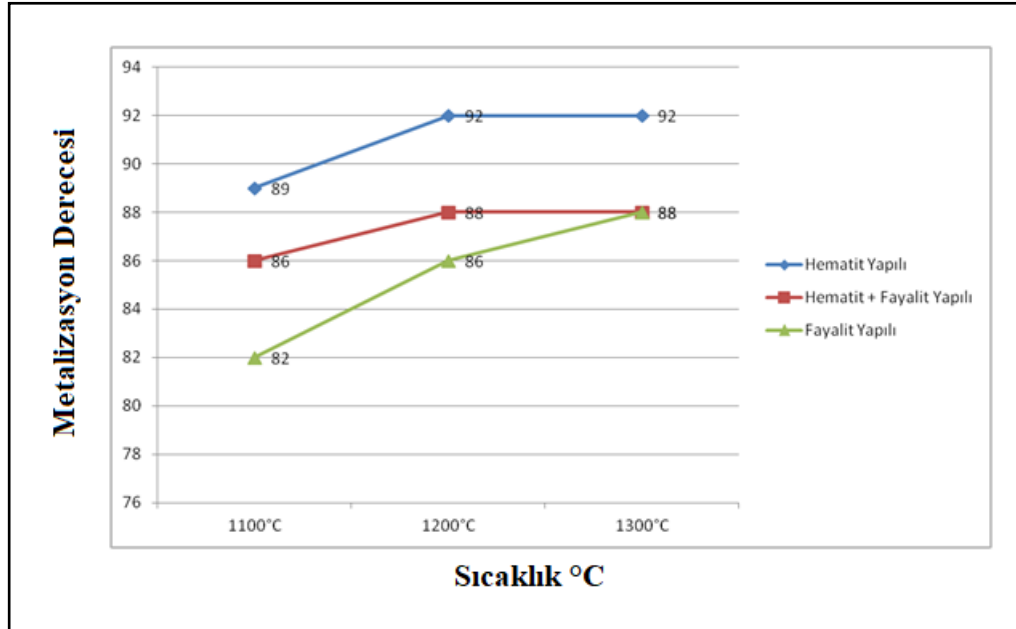
Yapılan denemelerde sıcaklık yükselmesiyle birlikte bu duruma sebep olan fayalit yapısındaki silikat bağlarının güçlü bir bağ oluşturması ve demirin serbestleşmesine kolay kolay imkân vermemesidir.

Ancak sıcaklıklar 1300°C mertebesine çıkarıldığında silikat yapının dağılmaya başladığı ve böylece demirin daha kolay redüklenbildiği kanaatine varılmıştır. Gaz

fırında sıcaklık- metalizasyon ilişkisi Şekil 7.2’de, döner fırında sıcaklık- metalizasyon ilişkisi Şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.2. Gaz fırında sıcaklık- metalizasyon ilişkisi.



Şekil 7.3. Döner fırında sıcaklık- metalizasyon ilişkisi.

7.5. ERGİTME

Redüklenen peletler elektrik ark ocağında ergitilmiştir. Ergiyen peletlerden cüruf ayrıldıktan sonra sıvı demir kalıba dökülmüştür. Dökülen demir spektal incelemeye tabi tutulmuştur. Hematit karakterli peletlerden elde edilen dökme demirin analizi Çizelge 7.5’de, fayalit karakterli peletlerden elde edilen dökme demirin analizi Çizelge 7.6’da verilmiştir.

Çizelge 7.5. Hematit karakterli peletlerden elde edilen dökme demirin analizi.

Element	Ağ. (%)
Fe	95,196
C	0,032
Si	1,653
Mn	0,067
S	0,484

Çizelge 7.6. Fayalit karakterli peletlerden elde edilen dökme demirin analizi.

Element	Ağ. (%)
Fe	87,879
C	0,035
Si	2,359
Mn	0,013
P	0,028
S	1,300

7.6. MAKRO VE MİKROYAPI İNCELEMELERİ

Bu incelemelerde, gaz fırını ve döner fırında 1100°C, 1200°C ve 1300°C’de redüklenen peletler ele alınmıştır. İlk olarak hematit bazlı redüklenmiş peletleri mıknatıs ile tutma deneyi yapıldığında hematit yapılı peletlerin mıknatısa oldukça kuvvetli yapıştığı gözlemlenmiştir. Halbuki hematit yapılı liç çamuru olan hammadde redüklenmeden önce mıknatısa tepki vermemişti. Bu durumdan anlaşıldığı üzere redüklenme başarılı olmuştur.

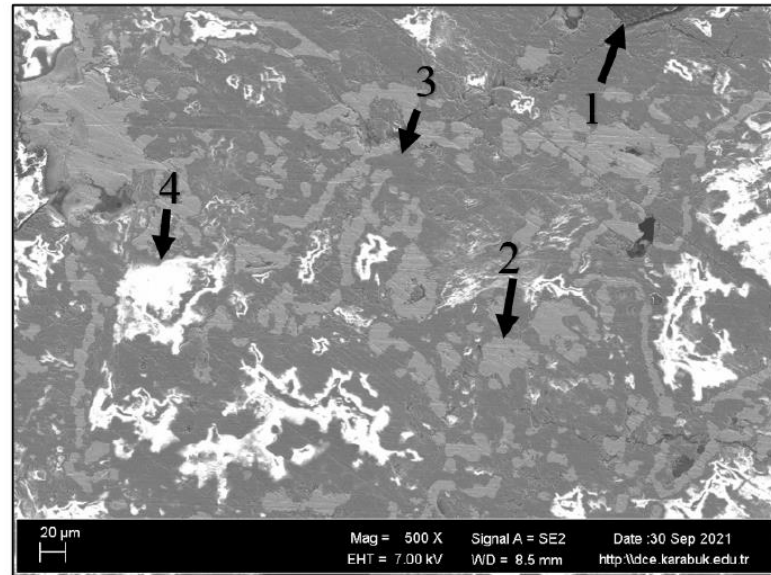
Fayalit yapılı flotasyon atığı ve bu malzemedan yapılan peletler yaş halde mıknatısa tepki vermiş ve tutulmalar olmuştur ancak redükledikten sonra mıknatısa verdikleri tepki gözle görülür şekilde artmıştır. Bu durumda redüklenmenin başarılı olduğu söylenebilir.

Fayalit ve hematit yapıların karıştırılmasıyla oluşturulan peletler mıknaısına belli belirsiz tepki verirken redüklenme sonrası her iki fırında da redüklenmiş peletler mıknaısına oldukça güçlü tepki vermişlerdir. Bu durumda redüklenmenin başarılı olduğu ve analizlerden yapılan metalizasyon oranı hesaplarını da destekler niteliktedir.

Elde edilen sünger demire ait SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere demirleşmelerin mevcut olduğu, bir kısımda demirin oksitlendiği, ve ayrıca karbon kalıntılarının olduğu bir yapı oluşmuştur.

Elde elde edilen sünger demirin SEM görüntüsü Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Buna göre;

- 1 numaralı alan karbon birikmeleri
- 2 numaralı alan demir kümelenmeleri,
- 3 numaralı alan kireç ve silikat kalıntıları,
- 4 numaralı alan demir-silikat birikmeleri olarak tanımlanmaktadır.

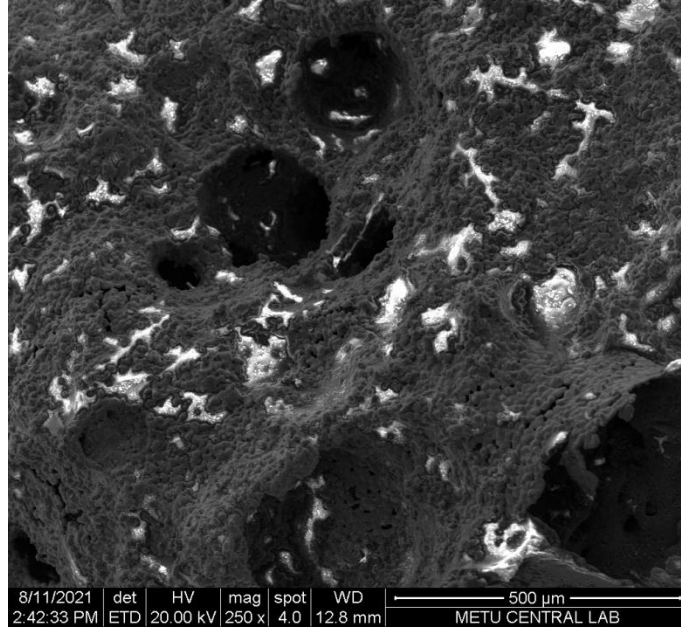


Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Al	Si	Ca	Fe
1	66.00	32.78	0.03	0.00	0.00	1.19
2	2.92	5.75	0.11	1.06	1.01	89.15
3	1.57	46.63	0.18	25.67	20.80	5.15
4	11.09	63.01	0.57	11.97	0.18	13.19

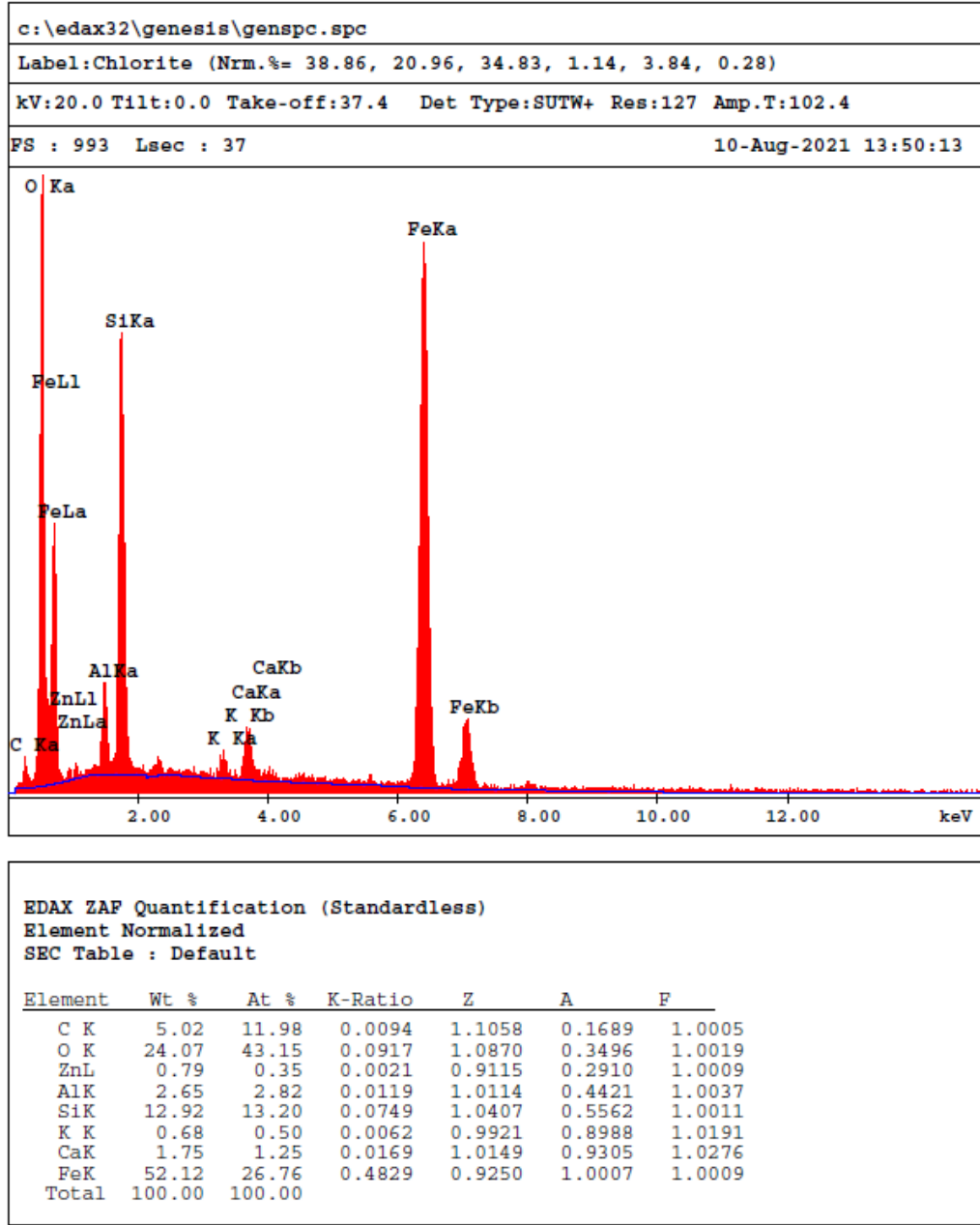
Şekil 7.2. Elde elde edilen sünger demirin SEM görüntüsü.

Elde elde edilen sünger demirin EDS görüntüsü Şekil 7.3’de gösterilmiştir. Buna göre; kesit görüntüsü alınan alanda siyah bölgeler gözenek olarak tanımlanmaktadır. Böylece elde edilen sünger demirin olması gerektiği gibi gözenekli yapıda olduğu sonucuna varılmaktadır. Bunun yanında beyaz alanlar demir kümelenmeleri, gri alanlar ise kireç ve silikat kalıntıları olarak tanımlanmaktadır.



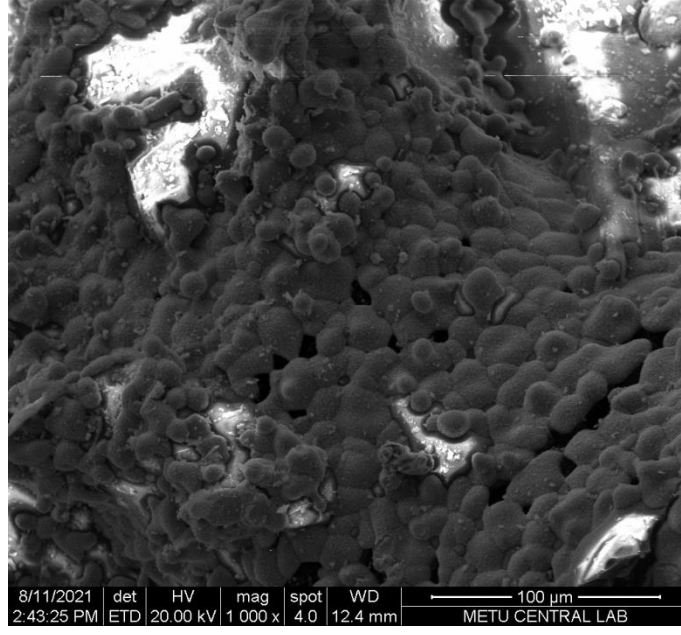
Şekil 7.3. Elde edilen sünger demire ait 01 nolu SEM-EDS görüntüsü.

Şekil 7.3’de verilen 01 nolu SEM-EDS görüntülemesi yapılan bölgenin elementel klasifikasyon sonucu Şekil 7.4’de verilmektedir. Buna göre demir kümelenmelerinin oluştuğu kabul edilmektedir.



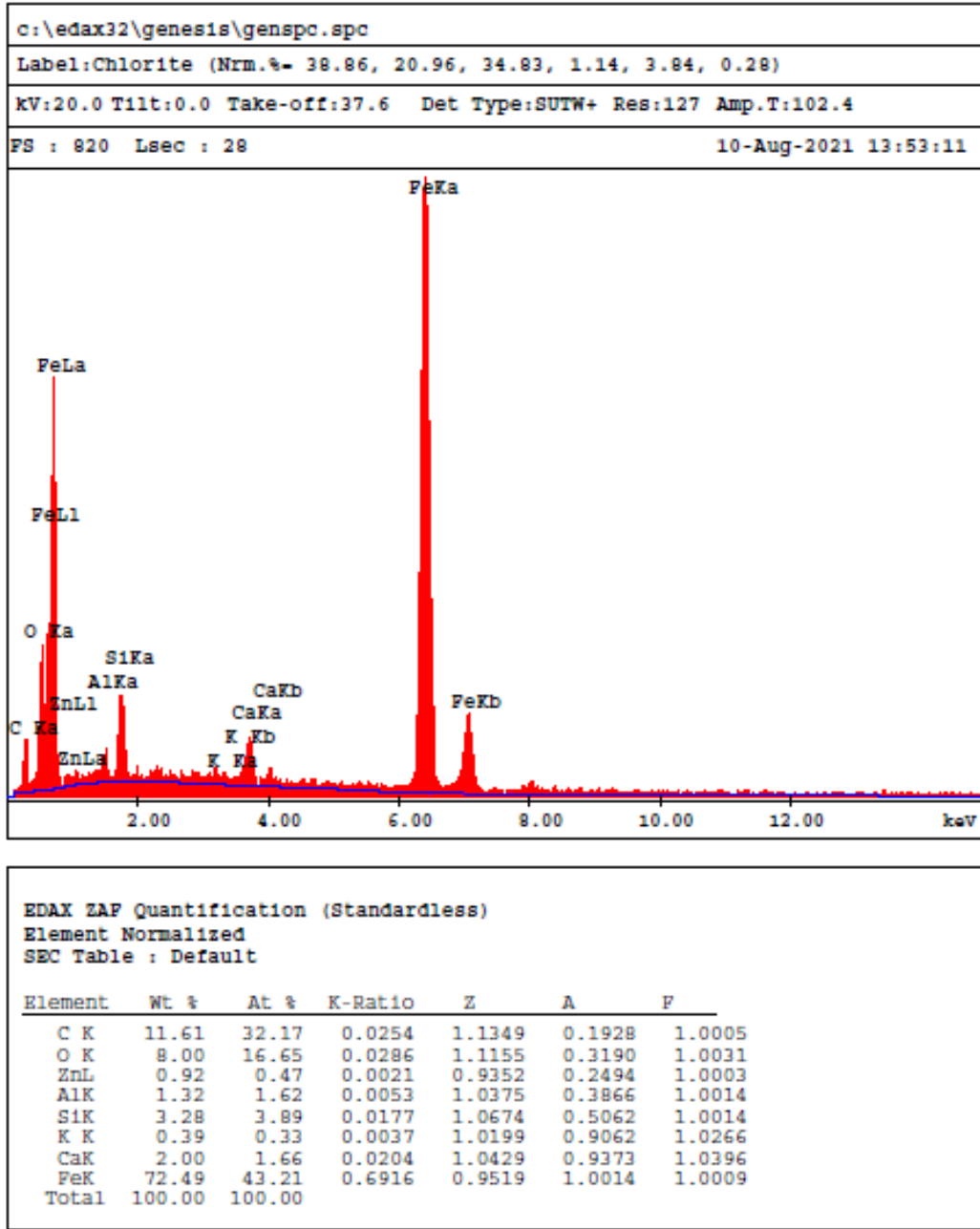
Şekil 7.4. 01 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.

Şekil 7.5’de üretilen sünger demire ait 02 nolu SEM-EDS görüntüsü verilmektedir. Buna göre; kesit görüntüsü alınan alanda siyah bölgeler gözenek olarak tanımlamaktadır. Böylece elde edilen sünger demirin olması gerektiği gibi gözenekli yapıda olduğu, beyaz alanlarda demir kümelenmeleri olduğu görüldüğünden Şekil 7.3’de verilen 01 nolu SEM-EDS görüntüsü ile benzeştiği görülmüştür.



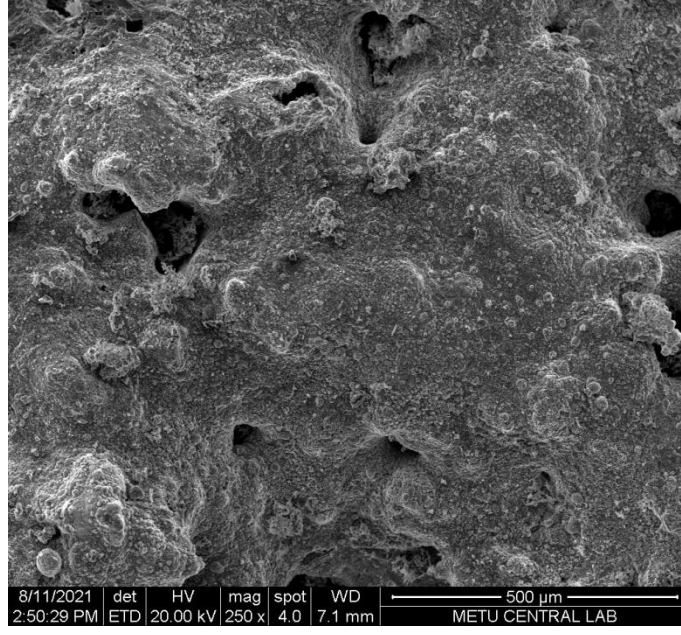
Şekil 7.5. Elde edilen sünger demire ait 02 nolu SEM-EDS görüntüsü.

Şekil 7.5’de verilen 02 nolu SEM-EDS görüntülemesi yapılan bölgenin elementel klasifikasyon sonucu Şekil 7.6’da verilmektedir. Buna göre demir kümelenmelerinin oluştuğu kabul edilmektedir.



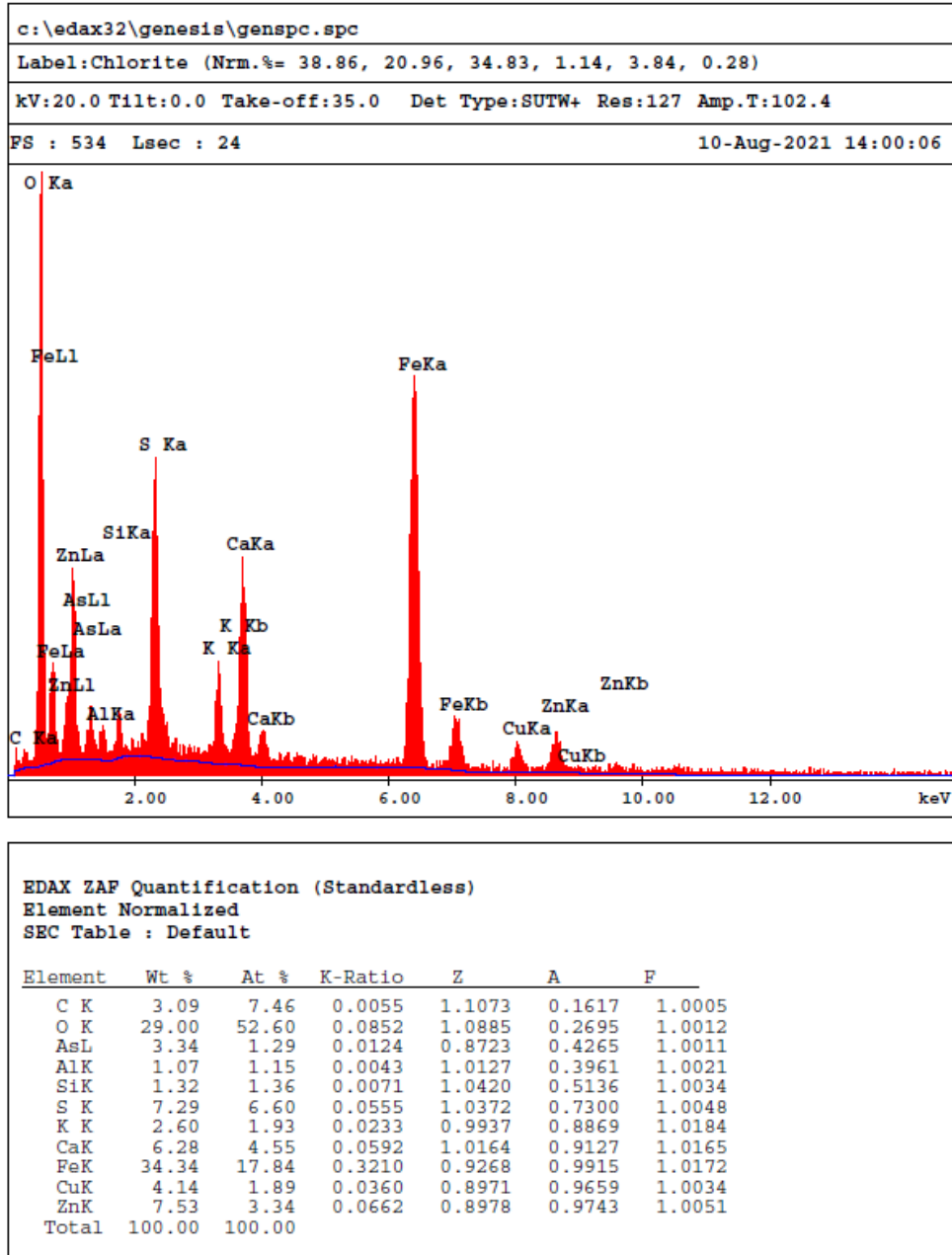
Şekil 7.6. 02 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.

Şekil 7.7’de üretilen sünger demire ait 03 nolu SEM-EDS görüntüsü verilmektedir. Bu görüntüde poroziteli yapı görünmekle beraber. Bu alanda demir kümelenmesi net olarak görülmemektedir. Bu alanda demir silikat yapıdan tam olarak ayrılmadan kalmıştır diyebiliriz.



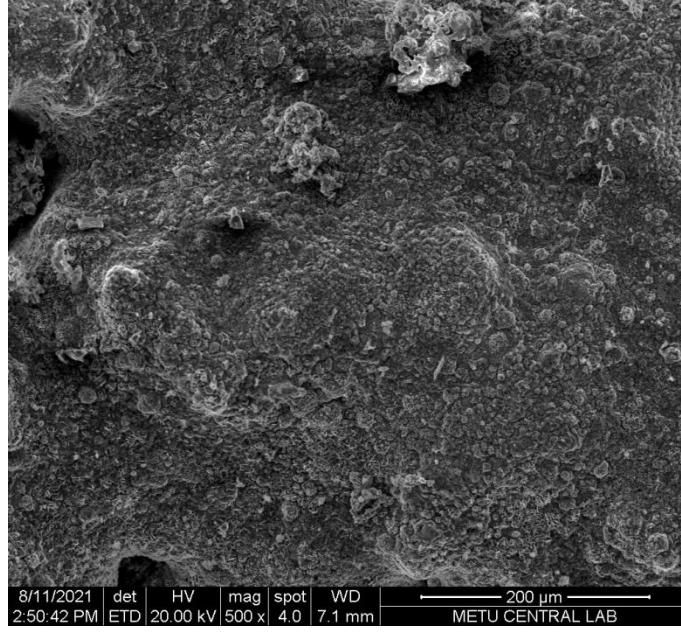
Şekil 7.7. Elde edilen sünger demire ait 03 nolu SEM-EDS görüntüsü.

Şekil 7.8’de verilen 03 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri incelendiğinde bu alanda dönüşümün tam olmadığı anlaşılmaktadır. Bunun sebepleri düşünüldüğünde pelet oluşumu esnasında tam bir homojenitenin sağlanmamış olabileceği düşünülmüştür.



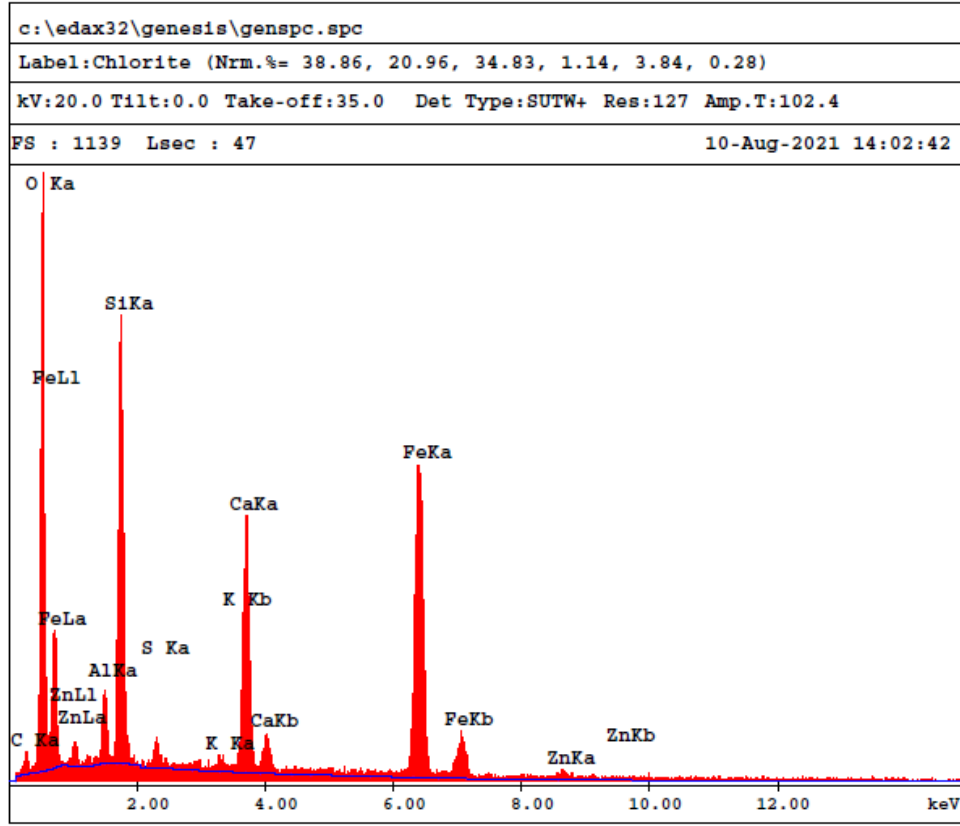
Şekil 7.8. 03 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.

Şekil 7.9'da üretilen sünger demire ait 04 nolu SEM-EDS görüntüsü verilmektedir. Buna göre; bu alanda demir kümelenmesi net olarak görülmemektedir. Bu alanda demir silikat yapıdan tam olarak ayrılmadan kalmıştır diyebiliriz.



Şekil 7.9. Elde edilen sünger demire ait 04 nolu SEM-EDS görüntüsü.

Şekil 7.9’de verilen 04 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri Şekil 7.10’da verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde bu alanda dönüşümün tam olmadığı anlaşılmaktadır. Bunun sebepleri düşünüldüğünde pelet oluşumu esnasında tam bir homojenitenin sağlanmamış olabileceğidir.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	4.76	10.12	0.0092	1.0846	0.1772	1.0005
O K	32.82	52.40	0.0951	1.0662	0.2716	1.0011
Al K	2.22	2.11	0.0105	0.9923	0.4728	1.0045
Si K	13.14	11.95	0.0792	1.0211	0.5896	1.0018
S K	0.72	0.57	0.0053	1.0126	0.7181	1.0052
K K	0.45	0.29	0.0041	0.9720	0.9079	1.0252
Ca K	9.38	5.98	0.0891	0.9944	0.9390	1.0174
Fe K	34.61	15.83	0.3123	0.9056	0.9939	1.0024
Zn K	1.89	0.74	0.0162	0.8761	0.9751	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 7.10. 04 nolu SEM-EDS görüntüsüne ait kalifikasyon bilgileri.

Analiz 17.09.2021 11:34:10

Matrik: FE Program: FE1
Siparis No: 1
Firma: ARGE

Malzeme: 1
Numune No: -

Sarj No: 17.09.21 NUMUNE

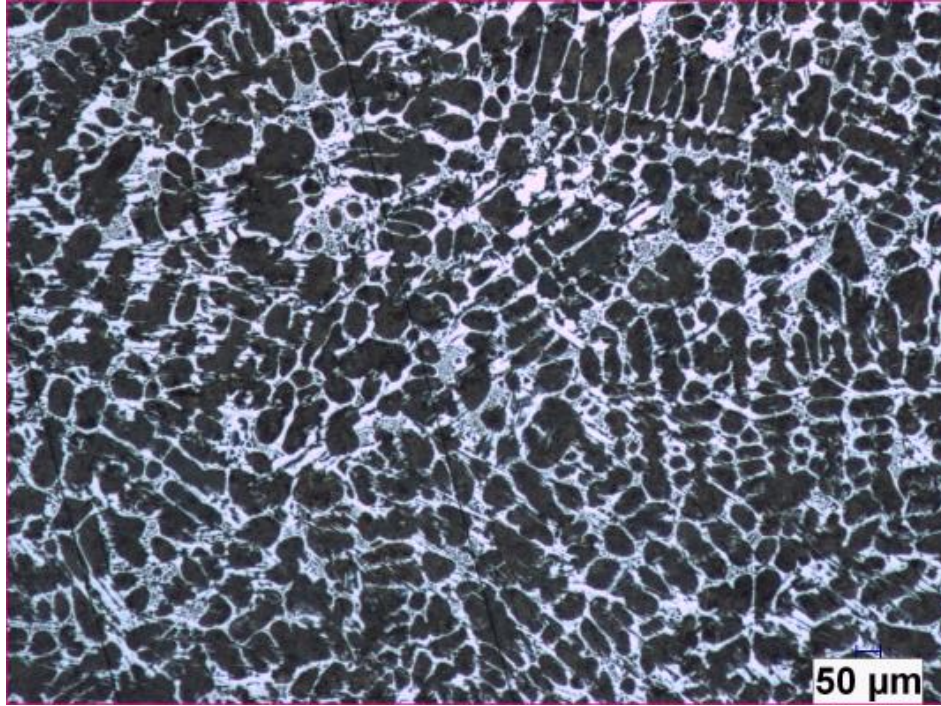
Ortalama nerden hesaplandı: 1

I-Fe	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
14083	2,49	0,65	<0,001	0,093	~0,506	<0,001	0,018	0,013	0,063	0,723	0,003
Ti	V	Nb	W	Co	B	Sn	Pb	CEQ			
0,009	0,003	<0,001	<0,003	~0,361	<0,0001	0,002	<0,001	2,733			

Şekil 7.11. 170921 kodlu döküm malzemenin spektral analiz değerleri.

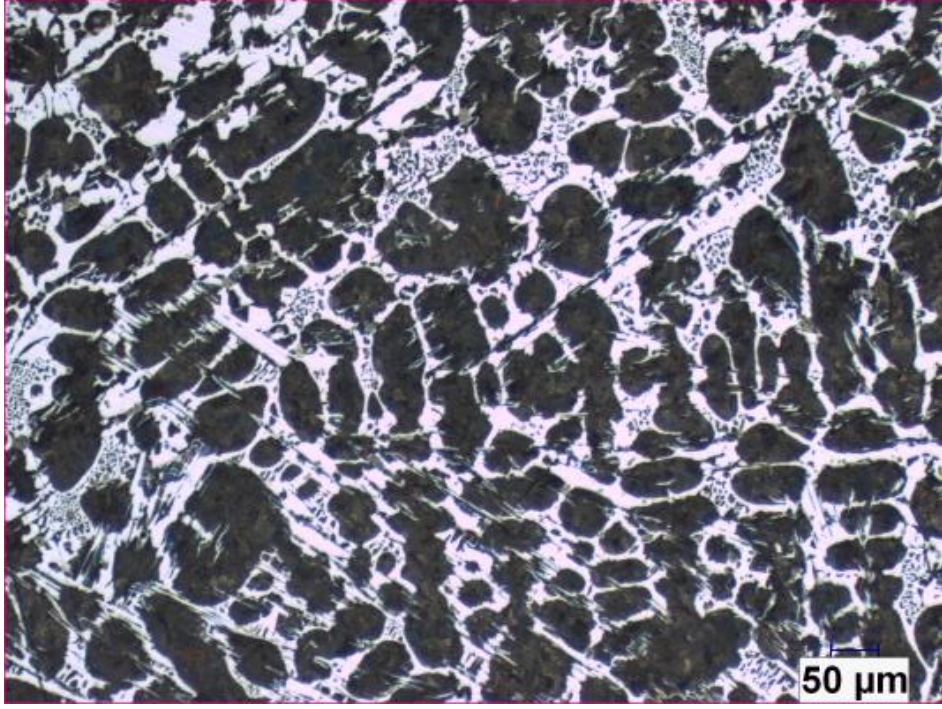
Üretilen peletler ark ocağında ergitildiğinde elde edilen ingot parçası analizi Şekil 7.11’de verilmiştir. Verilen sonuca göre ergitmenin başarılı olduğu, sünger demirden kaliteli bir dökme demir elde edilmiştir.

170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış olarak 50X, 100X, 200X, 500X, ve 1000X büyütülmüş mikroyapı görüntüleri. Sırasıyla Şekil 7.12-7.16 arasında verilmiştir. Tüm yapılarda sementit + perlit yapıları görülmektedir.

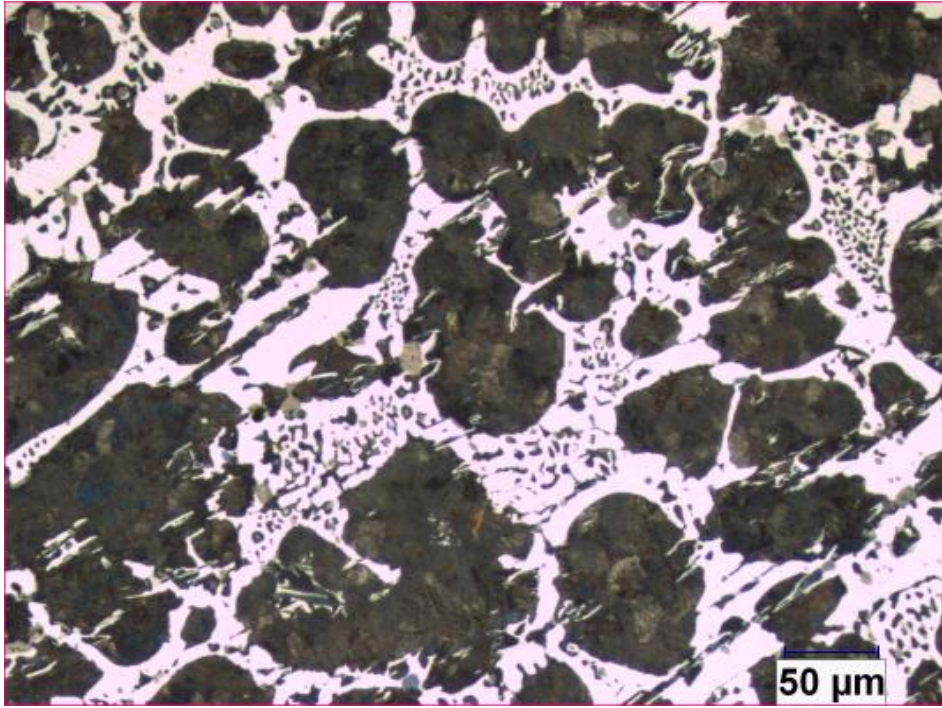


Şekil 7.12. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 50X mikroyapı görüntüsü.

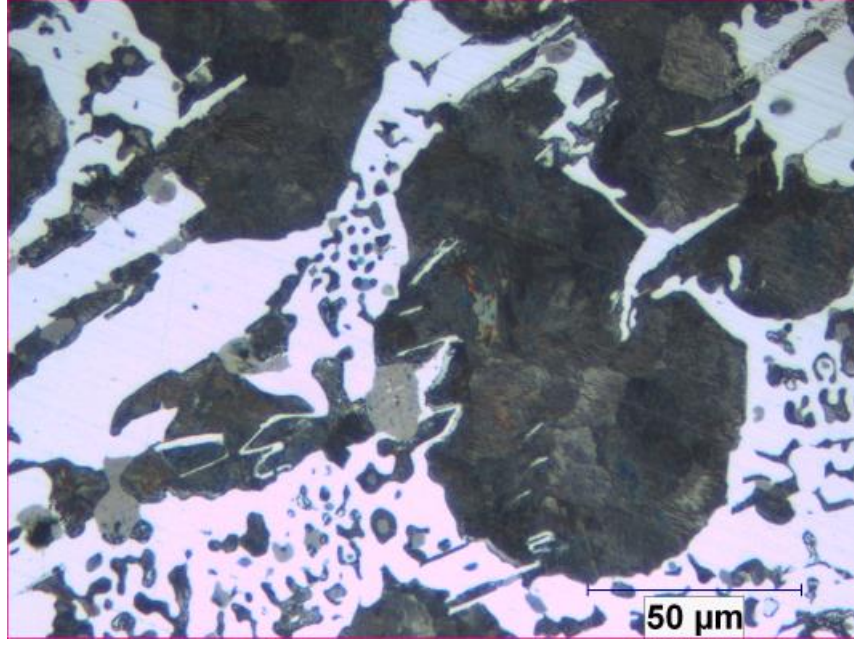
Şekil 7.12’de gösterildiği üzere metal ingota dökülen sünger demir kaynaklı ergiyik katılaşırken oluşan tane yapısı dizilişi metal kalıba döküm koşulları incelendiğinde döküm işleminin de başarılı olduğu görülmektedir.



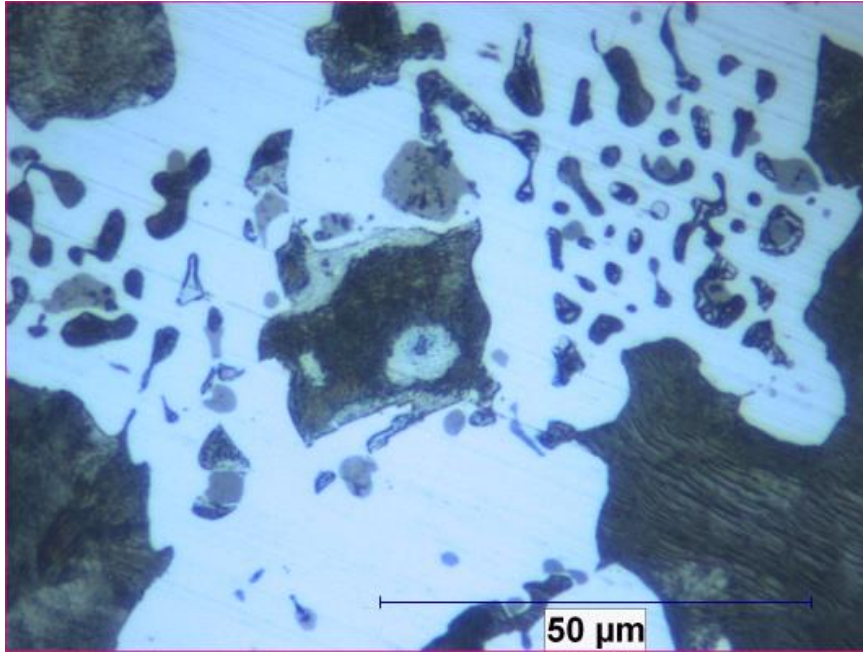
Şekil 7.13. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 100X mikroyapı görüntüsü.



Şekil 7.14. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 200X mikroyapı görüntüsü.



Şekil 7.15. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 500X mikroyapı görüntüsü.



Şekil 7.16. 170921 kodlu döküm malzemenin dağlanmış 1000X mikroyapı görüntüsü.

BÖLÜM 8

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezin konusu olan çalışmalarda endüstriyel tesislerden çıkan atıkların ekonomik olarak katma değerli ürünlere dönüştürülmesi amacıyla denemeler yapılmıştır. Bu kapsamda iki farklı prosesin atıkları içerdikleri demir muhteviyatı sebebiyle ilgi çekmiş ve bu iki atıktan demir oranı yüksek doğrudan indirgenmiş demir üretilme çalışmaları incelenmiştir.

Türkiye dünya demir-çelik üretimi konusunda üst sıralarda yer alan bir ülke olsa da yaptığı üretimin çoğu elektrik ark ocakları ile elde edilen çeliğe dayanmaktadır. Bu durum ayrıca ülkemizi dünyanın en büyük hurda ithalatçısı durumuna getirmektedir. Hali hazırda Türkiye'nin mevcut ekonomik göstergeleri ülkemizin cari açık veren bir ülke olması sebebiyle ekonomik olarak zor durumlara soktuğu gerçeğini de beraberinde getirmektedir.

Bu çalışma atık olarak değersiz olduğu düşünülen, ya hiç kullanılmayan ya da çok ucuza demir çelik sektörü dışına satılan bu atıklardan gerçek ekonomik değerlerine ulaşmanın yollarını araştırmıştır.

Ayrıca gaz fırınında redükleyici olarak kullanılan kok gazı, koklaşabilir kömürden kok kömürü elde edilmesi esnasında açığa çıkmaktadır. Ortaya çıkan atık gaz %80 oranında hidrojen içerdiğinden indirgeyici olarak hidrojen kullanılmıştır denilebilir. Bu tezin konusu olan çalışmalardan elde edilen sonuçlarda hidrojen kullanılarak yapılacak indirgemeler ve hidrojenin performansı açısından başarılı olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bu tez için kullanılan bu gaz içeriği ve elde bulunan ekipmanlar literatür çalışmalarında görülemediğinden bu tezin konusu olan çalışmalar yüksek özgünlükte çalışmalardır.

Hidrojenin aktif olarak kullanılmasıyla da gelecek yıllarda hidrojenin indirgemedeki kullanılma oranının artacağı öngörüldüğünden kömür kaynaklarının en verimli şekilde kullanımı sağlanabilecektir.

Hidrojenin üretiminin, depolanmasının ve transferinin zor olması hidrojene ulaşmakta zorluk çıkarttığından örneğin kok kömürü kullanan entegre demir-çelik fabrikalarında oluşan atık gazlar yine aynı tesisler içinde doğrudan demir indirgemesinde kullanılabilir.

Sonuç olarak yapılan deney çalışmalarının gösterdiği şekilde incelendiğinde bu atıklar gerekli prosedürler uygulandığında tıpkı demir cevheri benzeri davranışlar göstermiş ve sünger demir elde edilebilmiştir. Bunun sonucunda anlaşılmaktadır ki her yıl atık olarak atılan binlerce ton malzeme ve yıllardır atık sahalarında bekleyen bu atıklar için endüstriye kazanılmanın bir yolu mevcuttur.

Bu teze konu olan çalışmalar atıkların peletlenme kabiliyetini ve redüklenme kabiliyetini araştırmıştır. Sünger demir üretim metodunun seçilme sebebi ise doğrudan indirgeme metodunun daha kolay kontrol edilebilmesi ve üretilen sünger demirlerin hem entegre tesislerin çelikhanelerinde hem de elektrik ark ocağı fırınlarında çelik üretiminde doğrudan hammadde olarak kullanılabilmesidir.

Bu çalışmanın sonuçları ve önerileri aşağıda sıralanmıştır.

- Peletleme makinasına verilen harmanlardan kompozit peletler elde ederken ilk girdi nemi ne kadar düşükse peletleme işlemi o kadar başarılı olmuştur. %7 ilk girdi nemine sahip harmandan en iyi peletler elde edilmiştir. İlk girdi nemi yükseldikçe peletlerin morfolojisinde bozulmalar ve ebatların dağılımında sapmalar başlamıştır. Ayrıca en yüksek nem girdisinde yapışmalar gözlemlenmiştir.

- Peletleme makinasında devir arttıkça üretim kontrolü azalmış, peletler ufalmış ve yapışmalar gözlemlenmiştir.
- Aynı şekilde pelet diski dönüş süresinde 30 dakikalık çalışma ile en ideal pelet ebatları elde edilmiş ve elde edilen peletlerin ebat dağılım oranı yakın bir aralıkta kalmıştır. 30 dakikadan yapılan artış ile peletlerin boyutları büyürken 15 dakikalık çalışma neticesinde peletler istenen boyutlardan küçük kalmıştır.
- Redüklenme çalışmalarında hem gaz fırınında hem de döner fırında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlarda sıcaklık artışıyla beraber redüklenmenin arttığı görülmüştür. Bu durum sıcaklık ile redüklenme kabiliyetinin geliştiğini açıkça ortaya koymaktadır.
- Hematit yapılı peletlerde fayalit yapılı peletlere göre daha düşük sıcaklıkta bile daha yüksek redüklenmenin olması hematit ve fayalit yapılarının oluşturduğu kristal yapılar ve bu yapıların birbirine bağlanma kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır.
- Fayalit yapılı peletlerden yüksek metalizasyon elde etmek için 1300°C çıkılması gerekmekte olduğu anlaşılmıştır.
- Fayalit yapılı malzemenin silikat yapısından kurtulması ve daha düşük tane boyutlarına öğütülmesi ve ardından manyetik seperasyon işlemine maruz bırakıldıktan sonra peletleme ve redükleme işlemine tabi tutulması neticesinde daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek metalizasyonlar elde edilebilir. Başka çalışmalarda bu parametreler denenebilir.
- Gaz fırını ile döner fırın deney sonuçları incelendiğinde döner fırında metalizasyonun daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum peletlerin fırın içinde hareket etmesi ve tüm yüzeylerinin ortamla temas halinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Ancak gaz fırını endüstriyel tarzda fırınlar gibi malzemenin fırın içinde yukarıdan aşağıya hareket edebileceği şekilde olmadığından ve bir arada grafit potanın içinde statik durumda olduğundan redüklenmenin daha düşük olma durumu söz konusu olabilir.
- Yine bu fikirden yola çıkarak başka bir çalışmada akışkan yataklı bir fırın modeli kullanılarak denemeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] World Steel Association, “2021 World Steel in Figures” Sektör Raporu, 2021
- [2] Aliğa Ticaret Odası, Demir-Çelik Sektör Raporu, İzmir, 2021
- [3] <http://dergipark.gov.tr/tujes> Trakya University Journal of Engineering Sciences, 19(1): 37-52, 2018 ISSN 2147–0308
- [4] Mumcu A., Arısoy C. F., Şeşen M. K., “Sinter üretiminde bazik oksijen fırını (BOF) cürufunun kullanılmasının etkileri” *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*
- [5] Demir oksit içerikli yüksek fırın baca tozlarının kompozit pelet üretimine uygunluğunun araştırılması October 2014 Conference: IMSP'2014At: Denizli/Türkiye
- [6] Doğanıepe, G., “ Hematit karakterli demir cevherinden ve yüksek fırın baca tozundan sünger demir üretilebilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 2013
- [7] Kanbur İ., T.C. Çalışma Ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı Ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, “Elektrikli Ark Ocağı Baca Tozu Geri Dönüşüm Tesislerinde Kurşun Maruziyetinin Değerlendirilmesi Raporu”, Ankara, 2016
- [8] Oınel, L., “Sürekli Döküm Tufalinden Metalotermik Yöntemle Ferronikel Üretimi,” *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi* 2020, 7 (2); 824-834.
- [9] Cengiz U., Sakarya O., Ekin B., Bilgiç M., “Çelik üretiminde tufal kullanımı” *EFRS 2022*, İzmir, Türkiye, 2022
- [10] İyidiker R., “İskenderun Demir Çelik Fabrikası Haddehane tufalının briketlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 2017
- [11] Gündoğdu N., “Demir çelik tesislerinden açığa çıkan tufalden demirin geri kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2013
- [12] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, “Entegre kimya tesisleri: gübre üretim sektörü”, ÇED alanında kapasitesinin güçlendirilmesi için teknik yardım projesi sözleşme N° 2007TR16IPO001.3.06/SER/42 ARALIK 2017
- [13] Turgut E., “Doğrudan redüksiyon ile sünger demir üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 2010

- [14] Narçin, N., “Döner Fırında Katı Redükleyici Kullanılarak Sünger Demir Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 1990.
- [15] The Direct Reduction of Iron Ore Jack Robert Miller Scientific American, Vol. 235, No. 1 (July 1976), pp. 68-81 (14 pages) <https://www.jstor.org/stable/24950394>
- [16] Geçim, K.,M., “Demir oksit peletlerden linyit kömürü kullanılarak sünger demir üretim koşullarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 2006
- [17] Ersundu E. A., “Yerli demir cevherlerinin sünger demir üretimine uygunluğunun araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 2007
- [18] Midrex, “2021 World direct reduction statistics” Sektör raporu, 2022
- [19] Y. E. Benkli Et Al., "Organik Esaslı Bağlayıcı İle Soğukta Sertleşen Kompozit Pelet Üretimine Araştırılması," 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi , İstanbul, Turkey, pp.1256-1264, 2008
- [20] Benkli Y. E., Boyrazlı M, Artır R., Çizmecioğlu Z., “Soğukta sertleşen kompozit pelet üretiminde bağlayıcı olarak jöle ilavesinin araştırılması” 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS’09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye
- [21] Birol B. “Divriği pelet konsantresinden kompozit pelet ve demir tanesi üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 2007
- [22] Çevik, E., “Soğukta sertleşen kompozit pelet üretiminde bağlayıcı olarak melas kullanımının redüklenebilirliğe etkisinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Karabük, 24-66 (2011).
- [23] Önkibar G.,”Entegre demir çelik tesisi tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile ham demir üretimi” Yüksek Lisans Tezi, **Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sakarya, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Erdem ULU ilköğretim ve liseyi Karabük'te tamamladıktan sonra 2008 yılında başladığı Lisans eğitimini Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde 2012 yılında bölüm ikincisi olarak tamamladı. Lisans eğitiminin ardından demir-çelik ağırlıklı olarak çeşitli firma ve şehirlerde çalıştı. İmalat, kalite, proje ve ARGE gibi departmanlarda çoğu zaman ikiz görevler yürüttü. Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.