

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENTEĞRE DEMİR-ÇELİK TESİSİ TUFALİNDEN
DOĞRUDAN REDÜKLENME YÖNTEMİ İLE HAM
DEMİR ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seramik Müh. Gültekin ÖNKİBAR

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 04 / 09 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Yrd.Doç.Dr.Recep ARTIR
Jüri Başkanı**

**Yrd.Doç.Dr.Mustafa AKÇİL
Üye**

**Prof.Dr.Cuma BİNDAL
Üye**

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanması aşamasında bana her tŸrlŸ desteği veren danıŐman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Recep ARTIR`a, deneylerde kullanılan araç ve gereçlerin teminindeki yardımlarından dolayı bŸlŸm ōęretim Ÿyelerinden sayın Yrd.Doç.Dr. Ali Osman KURT`a, tŸm bŸlŸm ōęretim Ÿyelerine, laboravatuvar çalıŐmalarımnda yardımını esirgemeyen laboratuvar teknikeri sayın Ersan DEMİR`e teŐekkŸr ederim.

Seramik MŸh. GŸltekin ÖNKİBAR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

DEMİR CEVHERİ VE ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1. Türkiyede Demir Madenciliğinin ve Demir ÜretimininTarihçesi	2
2.2. Demirin Doğada Bulunuşu	3
2.3. Başlıca Demir Cevherleri.....	5
2.3.1. Oksitler.....	5
2.3.2. Sülfürler.....	5
2.3.3. Sülfatlar.....	5
2.3.4. Karbonatlar.....	5
2.4. Demir Cevheri Olarak Demir-Çelik Sanayinde Kullanılan Mineraller..	6
2.4.1. Manyetit (FeO. Fe ₂ O ₃).....	6
2.4.2. Hematit (Fe ₂ O ₃).....	6
2.4.3. Kırmızı hematit.....	6
2.4.4. Spekularit (olijist).....	6
2.4.5. Götit (HFeO ₂).....	7
2.4.6. Limonit (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O).....	7

2.4.7. Siderit ($FeCO_3$).....	8
----------------------------------	---

BÖLÜM 3.

ENTEĞRE DEMİR-ÇELİK TESİSİ ATIKLARI.....	9
3.1. Gaz Atıklar ve Hava Kirlenmesi.....	9
3.2. Gaz Atıkların Türleri ve Özellikleri.....	10
3.2.1. Kok fabrikasının gaz atıkları.....	11
3.2.2. Sinter fabrikasında gaz atıklar.....	12
3.2.3. Yüksek fırın ünitesinde gaz atıklar ve kontrolü.....	12
3.2.4. Çelikhanedeki ergitme sistemlerinin gaz atıkları.....	15
3.2.4.1. Bazik oksijen fırını.....	15
3.2.4.2. Elektrikli ergitme fırınlarında gaz atıklar.....	17
3.2. Entegre Demir-Çelik Sektöründe Sıvı Atıklar.....	20
3.3. Entegre Demir-Çelik Sektöründe Katı Atıklar.....	21
3.3.1. Katı atıkların planlanması.....	21
3.3.2. Yüksek fırın ünitesinde katı atıklar.....	25
3.3.2.1. Yüksek fırın cürufu ve özellikleri.....	25
3.3.2.2. Yüksek fırın tozu ve çamuru.....	27
3.3.3. Bazik oksijen fırını tozu ve çamuru.....	29

BÖLÜM 4.

TUFALLER.....	31
4.1. Tufal ve Özellikleri.....	31
4.2. Tufal Oluşumuna Etki Eden Faktörler.....	31
4.2.1. Sıcaklık ve sürenin etkisi.....	31
4.2.2. Fırın atmosferinin etkisi.....	32
4.2.3. Çelik bileşiminin etkisi.....	34
4.3. Tufallerin Sınıflandırılması ve Çeliğe Etkisi.....	35
4.3.1. Hadde tufali.....	35
4.3.2. Ağır başlangıç tufali.....	40
4.3.3. Fırın tufali.....	40
4.3.4. Refrakter tufali.....	40
4.3.5. Birincil tufal.....	41

4.3.6. İkincil tufal.....	41
4.3.7. Kırmızı oksit tufali.....	41
4.4. Tufallerin Tavlama ve Haddeleme Üzerine Etkileri.....	42
4.4.1. Olumlu etkiler.....	42
4.4.2. Olumsuz etkiler.....	42
4.5. Tufallerin Kullanımı.....	43
4.6. Yağlı Tufal ve Saklanması.....	44
4.6.1. Kil tabakası.....	45
4.6.2. HDPE (High Density Polietilen)membran tabakası.....	45
4.6.3. Koruyucu kum tabakası.....	45
4.6.4. Drenaj tabakası.....	45
4.6.5. Üst kum tabakası.....	45
4.6.6. Sızıntı suyu havuzu ve pompalama istasyonu.....	46
4.6.7. PE (polietilen) rögarlar.....	46
4.6.8. İzleme kuyuları.....	46
4.7. Yağlı Tufalin Zararlı Etkilerinin Azaltılması.....	47
4.7.1. Yağlı hadde tufalinden yağ uzaklaştırma yöntemi.....	47
4.7.2. Yağlı hadde tufali çamurunu mikrodalga ile işleme yöntemi.....	48
4.7.3. Yağlı hadde tufali çamurunun ve filtre kekinin yüksek fırına enjeksiyonu yöntemi.....	49
4.7.4. Carbofer yöntemi.....	49
4.7.5. Pyron yöntemi.....	50

BÖLÜM 5.

ATIK TOZLARIN GERİ KAZANIMINDA KULLANILAN PROSESLER.....	52
5.1. Atık Tozların Kullanım Prosesleri.....	53
5.1.1. Kawasaki prosesi.....	53
5.1.2. Lurgi(waeltz) prosesi.....	54
5.1.3. SL/RN prosesi.....	55
5.1.3.1. Pelet harmanının hazırlanması.....	55
5.1.3.2. Yaş peletleme, ızgara ve döner fırın işlemleri.....	55
5.1.3.3. Soğutma ve malzeme hazırlama.....	56

BÖLÜM 6.

DİREKT DEMİR ÜRETİM PROSESLERİ.....	57
6.1. Doğrudan İndirgenmeyle İlgili Yapılan Çalışmalar	57
6.1.1. Doğrudan indirgemede kutu fırın deneyleri.....	62
6.1.2. Doğrudan indirgenmede pilot fabrika testleri.....	65
6.2. Kompozit Peletler.....	66
6.2.1. Kompozit peletlerdeki gelişmeler.....	67
6.2.2. Kompozit peletlerde hammaddeler.....	67
6.2.3. Kompozit pelet yapımı.....	68
6.2.4. Kompozit peletlerde CaO/SiO ₂ oranı.....	69
6.2.5. Peletlere uygulanan testler.....	72
6.2.5.1. Peletlerin gaz geçirgenliğinin ölçülmesi.....	72
6.2.5.2. Peletlerdeki indirgenmenin ölçülmesi.....	73
6.2.5.3. Peletlere uygulanan mekanik testler.....	75
6.2.5.4. Peletlerin kuru mukavemetine etki eden faktörler.....	75
6.2.5.5. Peletlerde indirgenme işleminin değerlendirilmesi.....	80
6.3. Alternatif Demir Üretim Yöntemleri.....	81
6.3.1. Sünger demir.....	81
6.3.1.1. Sünger demirde karbon.....	84
6.3.2. Döner ısıtma teknolojileri.....	85
6.3.2.1. Kwiksteel.....	85
6.3.2.2. Fastmelt.....	86
6.3.2.3. Fastox.....	87
6.3.2.4. Fastmet.....	89
6.3.2.5. Fasteel.....	90
6.3.2.6. ITmk3 prosesi.....	91

BÖLÜM 7.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	97
7.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler.....	97
7.1.1. Titreşimli elek.....	97
7.1.2. Manyetik karıştırıcı.....	98
7.1.3. Etüv.....	99

7.1.4. Peletleme cihazı.....	99
7.1.5. Fırın.....	100
7.2. Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler ve Toz Hazırlama	100
7.2.1. Tufal tozu ve hazırlanması	100
7.2.2. Kömür tozu ve hazırlanması	101
7.2.3. Kireç tozu ve hazırlanması	102
7.2.4. Bağlayıcı melasın hazırlanması.....	102
7.3. Numune Üretim Metodu	102
7.4. Yaş Pelet Mukavemet Ölçümleri	103
7.5. Bulk Yoğunluk ve Porozite Ölçümleri.....	104
7.6. Kuru Pelet Mukavemet Ölçümleri.....	105
7.7. Optik Mikroskopla Metalografik İnceleme.....	105
7.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	105
7.9. XRD ile Faz Tayini.....	106
7.10. Metalizasyon Derecesinin Hesaplanması.....	106

BÖLÜM 8.

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	107
8.1. Peletlenme Davranışı (Peletlenebilirlik)	107
8.2. Yaş mukavemet.....	107
8.3. Kurutma Sonrası Mukavemet.....	108
8.4. Peletlerin Isıl İşlemi ve Metalizasyon Derecesi.....	111
8.4.1. Termodinamik inceleme	115
8.5. Bulk Yoğunluk ve Porozite.....	119
8.6. Fırınlama Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları.....	120
8.7. Ekonomik Değerlendirme.....	128
8.8. Genel Sonuçlar.....	129
8.9. Öneriler.....	131
KAYNAKLAR.....	132
ÖZGEÇMİŞ.....	136

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Yüksek Fırında Toz Toplama Ünitesi.....	15
Şekil 3.2. Bazık Oksijen Fırınında (L-D Projesinde)İlgili Toz Tutucu Sistem.....	17
Şekil 3.3. Bir Katı Atık Düzenleme Sistemi.....	22
Şekil 3.4. Metalurjik Katı Atıkların Tavsiyesi.....	22
Şekil.3.5. Entegre demir-çelik tesislerinde ortaya çıkan katı atık türleri.....	23
Şekil 4.1. Sıcaklık ve Sürenin Tufalleşmeye Etkisi.....	32
Şekil 4.2. Fırın Atmosferinde Gazların Tufalleşmeye Etkisi.....	33
Şekil 4.3. Tufal yapısı.....	36
Şekil 4.4. Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe ₃ O ₄ ve Fe ₂ O ₃ değişimi	37
Şekil 4.5. Landfill Tesisi Taban ve Üst Katman Detayları.....	47
Şekil 4.6. Yağlı hadde tufalinden yağ uzaklaştırma yöntemi.....	48
Şekil 4.7. Yağlı hadde tufali çamurunu mikrodalgayla işleme yöntemi.....	48
Şekil 4.8. Yağlı hadde tufali çamurunun ve filtre kekinin YF'na enjeksiyonu.....	49
Şekil 4.9. Carbofer yöntemi.....	50
Şekil 4.10. Pyron demir tozu üretimi yöntemi.....	50
Şekil 6.1. Yıllara göre çelik üretiminde görülen eğilim.....	57
Şekil 6.2. Doğrudan redüklenmede kullanılan tüp fırının şekli.....	58
Şekil 6.3. Peletlerin farklı sıcaklıklarda fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü.....	59
Şekil 6.4. Peletlerin farklı sürelerde fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit örüntüsü.....	59
Şekil 6.5. Peletlerin sıcaklıkla CO, CO ₂ miktarlarının zaman göre değişimi ve indirgenme dereceleri.....	60
Şekil 6.6. Demir-karbon denge diyagramında farklı proses aralıkları.....	62
Şekil 6.7. Fırın sıcaklığına bağlı olarak fırındaki CO/CO ₂ oranındaki değişme....	64
Şekil 6.8. Pelet numunelerin denge diyagramındaki yerleri.....	65

Şekil 6.9. Kobe çeliğın Kakogawa'daki pilot fabrika tesisi.....	66
Şekil 6.10. Fabrikanın çeşitli bölgelerinden alınan pelet görüntüleri	66
Şekil 6.11. Doğrudan redüklenmiş demir elde ederken pelette görülen safhalar....	67
Şekil 6.12. Kompozit pelet üretim prosesi	69
Şekil 6.13. Farklı oranlarda CaO/SiO ₂ oranına sahip peletlerin indirgenme sonrası kesit görüntüleri.....	70
Şekil 6.14. CaO/SiO ₂ oranı 0,13 olan numunenin DTA ve TG analizleri.....	70
Şekil 6.15. CaO/SiO ₂ oranı 0,54 olan numunenin DTA ve TG analizleri.....	71
Şekil 6.16. CaO/SiO ₂ oranı 1,42 olan numunenin DTA ve TG analizleri.....	71
Şekil 6.17. Gaz geçirgenliğinin ölçülmesinin çalışma prensibi	74
Şekil 6.18. İndirgenme deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek.....	74
Şekil 6.19. Peletlerde kullanılan bağlayıcıların mukavemet değerleri.....	78
Şekil 6.20. -325 mesh tane boyutu dağılımının pelet mukavemetine etkisi.....	79
Şekil 6.21. Peletlerde indirgenmenin değerlendirilmesi.....	81
Şekil 6.22. Kwiksteel prosesi akım şeması.....	85
Şekil 6.23. Fastmelt prosesi akım şeması.....	87
Şekil 6.24. Fastox prosesi akım şeması.....	88
Şekil 6.25. Fastmet prosesi akım şeması.....	89
Şekil 6.26. Fasteel prosesi akım şeması.....	90
Şekil 6.27. ITmk3 prosesinin Fe-C denge diyagramındaki yeri.....	92
Şekil 6.28. ITmk3 prosesinin akım şeması.....	94
Şekil 7.1. Deneylerde kullanılan titreşimli elek.....	98
Şekil 7.2. Deneylerde kullanılan manyetik karıştırıcı.....	98
Şekil 7.3. Deneylerde kullanılan etüv.....	99
Şekil 7.4. Deneylerde kullanılan peletleme makinesi.....	99
Şekil 7.5. Deneylerde kullanılan pişirme fırını.....	100
Şekil 7.6. Tufalin XRD paterni.....	101
Şekil 7.7. Deney akış diyagramı	104
Şekil 8.1. 15 mm çapındaki peletlerde kullanılan kömür miktarı ile pelet mukavemeti arasındaki ilişki.....	110
Şekil 8.2. 15 mm çapındaki peletlerde kullanılan kireç miktarı ile pelet mukavemeti arasındaki ilişki	111

Şekil 8.3.	1375°C’de fırınlama sonrası %20 kömür içeren pelet bileşiminde metal ve curufun görüntüsü.....	112
Şekil 8.4.	1375 °C’de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi ..	114
Şekil 8.5.	1400 °C’de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi...	114
Şekil 8.6.	Bauer-Glaessner diyagramıCO-CO2 ortamında vüstitin oksidasyonu ve demirin karbürleşme derecesi ile birlikte C-O-Fe dengesi.....	117
Şekil 8.7.	Chaudron eğrileri(C-O-Fe dengesi, H-O-Fe dengesi).....	117
Şekil 8.8.	Ellingham diyagramı.....	118
Şekil 8.9.	Kömür ve kireç ilavesinin görünür poroziteye olan etkisi	119
Şekil 8.10.	Kömür ve kireç ilavesinin bulk yoğunluğa olan etkisi.....	120
Şekil 8.11.	%15 Kömür ilavesiyle 1375 °C de elde edilen demirin optik Görüntüsü.....	121
Şekil 8.12.	% 20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin optik görüntüsü.....	122
Şekil 8.13.	%20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin BSI görüntüsü ve EDS analizinin yapıldığı noktalar.....	122
Şekil 8.14.	%20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin 1 nolu EDS analizi.....	123
Şekil 8.15.	%20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin 2 nolu EDS analizi.....	123
Şekil 8.16.	%25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin optik görüntüsü.....	124
Şekil 8.17.	%25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin SEM görüntüsü.....	125
Şekil 8.18.	%25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin BSI görüntüsü ve EDS analizi alınan noktalar.....	125
Şekil 8.19.	%25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin 1 nolu EDS analizi.....	126
Şekil 8.20.	1375 °C’de % 15 kömür içeren peletlerden elde edilen demir kürenin XRD paterni.....	127
Şekil 8.21.	1375 °C’de % 20 kömür içeren peletlerden elde edilen demir kürenin XRD paterni	127

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Demir mineralleri ve özellikleri.....	4
Tablo 3.1.	Yüksek Fırın Toz bileşimi (% olarak).....	13
Tablo 3.2.	Seri haldeki üç toz toplayıcısıyla yakalanan yüksek fırın tozunun tane boyut dağılımı.....	14
Tablo 3.3.	Bazık Oksijen Fırınından Yayılan Tozların Bileşiminin Ağırlıkça %' si	16
Tablo 3.4.	B.O.F'dan Yayılan Aktıkların Ağırlıkça% Miktarı.....	16
Tablo 3.5.	Elektrik Ark Fırınındaki yayılan partiküller % olarak bileşimleri.....	19
Tablo 3.6.	Elektrik ark fırınlarından yayılan partiküllerin boyutlarına göre % miktarı.....	20
Tablo 3.7.	Cüruf Analizleri.....	24
Tablo 3.8.	Cüruf Yünlerinin Bileşimi.....	24
Tablo 3.9.	Yüksek Fırın Cüruflarının Bileşimi.....	26
Tablo 3.10.	YF tozu ve çamurunun tane boyutu dağılımı.....	28
Tablo 3.11.	Değişik ülkelerde ortaya çıkan YF tozu ve çamurunun kimyasal bileşimleri.....	28
Tablo 3.12.	Değişik ülkelerde ortaya çıkan BOF tozu ve çamurunun kimyasal bileşimleri.....	30
Tablo 4.1.	Çelik Yarı Ürünlerin Tufalleşme Davranışları.....	39
Tablo 4.2.	Çelik Cinslerinin ve Fırın Atmosferine Göre, Tufal Oluşum Mekanizmaları.....	40
Tablo 4.3.	Değişik Şekilde Haddelenmiş Tufal Renkleri.....	41
Tablo 4.4.	Tufalin toplam atık kullanımını içerisindeki payı.....	44
Tablo 6.1.	Pelet numunelerinde kullanılan cevherin kimyasal bileşimi.....	58
Tablo 6.2.	Pelet numunelerinde kullanılan kömürün kimyasal bileşimi.....	58
Tablo 6.3.	Karbon kompozit pelet numune bileşimleri.....	63
Tablo 6.4.	Cevherin kimyasal bileşimi.....	68

Tablo 6.5.	Kullanılan indirgeyicilerin analizleri.....	68
Tablo 6.6.	Çeşitli tür ve miktarlarda bağlayıcıların kompozit pelet üzerindeki etkileri.....	77
Tablo 6.7.	Tane boyut değişiminin kompozit peletlerde indirgenme performansına etkileri.....	79
Tablo 6.8.	İndirgeyici miktarını belirlemede sağlanan optimum bileşim.....	80
Tablo 6.9.	Sünger demir üretim yöntemleri.....	83
Tablo 6.10.	ITmk3'te maliyet bileşenleri.....	94
Tablo 6.11.	ITmk3 ile elde edilen demir kürelerin kimyasal bileşimi.....	95
Tablo 7.1.	Kullanılan tufal bileşimi.....	101
Tablo 7.2.	Kuru kömür ve kül bileşimi.....	102
Tablo 7.3.	Hazırlanan pelet bileşimleri.....	103
Tablo 8.1.	%10 kömür içeren peletlerin Ca(OH) ₂ içeriğine göre mukavemet dağılımı.....	108
Tablo 8.2.	%15 kömür içeren peletlerin Ca(OH) ₂ içeriğine göre mukavemet dağılımı.....	109
Tablo 8.3.	%20 kömür içeren peletlerin Ca(OH) ₂ içeriğine göre mukavemet dağılımı.....	109
Tablo 8.4.	%25 kömür içeren peletlerin Ca(OH) ₂ içeriğine göre mukavemet dağılımı.....	109
Tablo 8.5.	1375°C'de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon dereceleri..	113
Tablo 8.6.	1400°C'de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon dereceleri...	113
Tablo 8.7.	Pelet bileşimine bağlı olarak bulk yoğunluk ve görünür porozite değişimi.....	119
Tablo 8.8.	Pelet üretimindeki maliyet bileşenleri.....	128
Tablo 8.9.	Demir çelik sanayiinde kullanılan çeşitli hammadde fiyatları	129

ÖZET

Anahtar Kelimeler:Tufal, Ham Demir, Doğrudan Redüklenme, Demir Bilyalar

Alternatif ham demir üretim yöntemi olan doğrudan redükleme yöntemi, klasik ham demir üretiminin yerini alabilecek ve günümüz koşullarında gittikçe önem kazanan bir özelliğe sahiptir. Yüksek fırınların yatırım maliyetlerinin yüksekliği, büyük kurulum alanları gereksinimi ve çevresel etkiler neticesinde tercih edilmeyen bir yöntemdir. Son yıllarda dünyadaki çelik üretiminde yüksek fırından ziyade elektrik ark fırınlarına doğru bir eğilim görülmektedir. Bu eğilimi arttıran temel etmen yeni geliştirilen doğrudan redüklenmeyle demir üretimidir. Bu yöntemle toz cevher ve her çeşit demir cevheri içeren atık tozlar çok daha az yatırım maliyeti, daha az ulaşım maliyeti, çok az kurulum maliyeti, daha az olumsuz çevresel etkilere sebep olacak şekilde ham demire dönüştürülebilmektedir. Bu yöntem sayesinde ilerde kok fabrikası ve sinter fabrikalarının kullanılmayacağı belirtilmektedir. Ayrıca doğrudan redüklenme tesisine ekli proseslerle her çeşit çelik üretimine imkan sağlamaktadır.

Bu çalışmada entegre demir-çelik fabrikası atıklarından olan tufal tozlarının doğrudan redüklenme yöntemiyle değerlendirmesi incelenmiştir.

Tufal, entegre demir-çelik tesislerinin haddehaneleri, sürekli döküm tesislerinde ve tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasıdır.

Entegre demir-çelik tesislerinde tufaller, sinter fabrikasında değerlendirilmekte fakat sinterleme sırasında iki kez işlem görmesi hem ekonomikliği azaltmakta hem de çevresel zararları daha fazla olmaktadır. Bu çalışmayla tek kademede demir elde edilip edilmeyeceği araştırılmıştır. Aynı zamanda bu yöntemle çok ince boyuta sahip ve tenörü düşük cevherlerde değerlendirildiğinden sinter fabrikasının gereksinimini ortadan kaldırmaktadır.

Çalışmamızda -212 μ m boyutundaki tufal tozları -53 μ m'luk kömür ve -100 μ m'luk kireçle belirlenen oranlarda karıştırılıp bağlayıcı olarak melas çözeltisi kullanılarak peletlenmiştir. 1375 °C'de %20 kömür ve %1 Ca(OH)₂ içeren bileşimin optimum değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

PIG IRON PRODUCTION BY DIRECT REDUCTION METHOD FROM INTEGRATED IRON AND STEEL PLANT'S MILL SCALES

SUMMARY

Keyword: Mill Scales, Pig Iron, Direct Reduction and Iron Nuggets

Direct reduction is an alternative pig iron production method, which is in to day's circumstances gaining importance and may be replaced by the classical pig iron production. Blast furnaces are not favourable furnaces due to their higher investment cost and requirement of vast working area and environmental considerations. In recent years there have been a tendency to electric arc steelmaking in all over the world. Leading factor of this increasing trend is basically production of pig iron by direct reduction technique. In this method, iron ores and iron containing waste material or powders can be converted into pig iron leading to low investment cost, reduced transportation cost and a decreased environmental effects. It is anticipated that coke and sinter plants would be disappear any longer with this novel technique. This method can also enable to produce various steel grades together with steel making process unit attached to direct reduction plant.

In this work, an investigation was carried out by direct reduction method to utilise waste mill scale powders of integrated iron and steel milling plant.

Mill scales are an oxidised layer of steel alloys containing iron oxide on the surface of slabs and billets occurring during annealing in heating furnace at integrated iron and steel milling plant, and continuous casting unit.

Mill scales are normally used in the sinter plant at integrated iron and steel plant however, this route, i.e. utilization of mill scales in two different steps, is not economically efficient process as well as it is harmful to the environment. Therefore it is aimed in this work to investigate to produce pig iron by direct reduction process in one step. This process is also beneficial for the utilisation of the low-grade iron ores and iron ores having fine particle size and to abolish the necessity of sinter plant.

In this work, batches were prepared and pelletized by using mill scale powders with $-212\ \mu\text{m}$ and coal powder with $-53\ \mu\text{m}$ and lime powder with $-100\ \mu\text{m}$ grain sizes all mixed together using different batch ratios and molasses were used as binder during pelletising process. Wet strength and dry strength, after drying at $150\ ^\circ\text{C}$ for 1 hour, measurements were carried out after pelletising. All strength values were found to be higher than standard values. Pellets were then fired at various temperatures including $1350\ ^\circ\text{C}$, $1375\ ^\circ\text{C}$ and $1400\ ^\circ\text{C}$. Satisfactory results were gained with firings at $1350\ ^\circ\text{C}$ and $1400\ ^\circ\text{C}$ with 20 % coal and 1 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ additions. Optimum result was obtained with composition which fired at $1375\ ^\circ\text{C}$ containing 20 % coal and 1 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sanayileşmede temel sektörlerin başında demir-çelik üretimi gelmektedir. Dünyada çelik üretimi a) Siemens-Martin yöntemi., b) Bazik Oksijen Konvertörü yöntemi. c) Elektrik ark ocakları (E.A.O) yöntemi olmak üzere 3 ayrı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Siemens-Martin yönteminin uygulanması gittikçe azalmaktadır ve yakın gelecekte tamamen terk edilecektir. Bazik oksijen konvertörleri ile çelik üretimi önemini korumaktadır.

Metalurjik katı atıkların rasgele çevreye atılması veya belli bir yerde biriktirilmesi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu atıklardaki toksik etkili ağır metaller ve bileşikleri yağmur ve kar sularının da etkisi ile çevre sularına taşınmakta; bitki örtüsünü, insan ve hayvan sağlığına olumsuz yönde etkilemektedir.

Sürekli dökümde sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında ve sıcak haddehanede slab, ingot ve kütüğün yüksek sıcaklık (1100-1300°C) ve oksitleyici ortam nedeniyle yüzeyinde oluşan oksit tabakasına hadde tufali denmekte ve yüzeyden yüksek basınçlı ve debili su ile temizlenmektedir.

Entegre demir çelik tesislerdeki katı atıklardan olan tufalin geri kazanılması ile ilgili yapılan bu çalışmada, tufalin peletleme prosesi ile yarı mamul bir ürüne dönüştürülmesi ve direkt ham demir eldesi amaç edinilmiş olup , tufalin alternatif bir yöntemle geri kazanılması gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. DEMİR CEVHERİ VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Türkiyede Demir Madenciliğinin ve Demir Üretiminin Tarihçesi

Dünyanın medeniyet tarihinde yeni bir devir açan demir, yurdumuzun çok eskiden tanıdığı madenlerin başında gelmektedir. Demirin Asya'dan, Mezopotamya'ya Mısır, Kıbrıs, Roma yolu ile de Avrupa'ya geçtiğini tarih bize belgeleriyle açıkça göstermektedir. M.Ö. 16. y.y'da Maraş'ın kuzeyindeki Firmis ve Kartal demir yataklarını işleten ve Anadolu'da demir sanayini kuran Etiler'e ait tuğla yığınlarında Mısır Firavunlarından birinin Eti kralına mektup yazarak kendisine demir gönderilmesini rica ettiği okunmuştur. Eti kralının ismi bilinmeyen bir krala yazdığı cevap, Etiler zamanındaki demir sanayinin Anadolu'da çok gelişmiş bir sanayi olduğunu göstermektedir. Metallerin eritilmesi işi M.Ö. 1000 yılında özellikle Truva şehrinde gelişmişti. Bu tarihte Kral Hiram, Kudüs'teki meşhur mabedi inşa etmesi için Hz. Süleyman'a maden eritmesini bilen ustalar göndermiştir. XIV. y.y'da Timurlenk ordularına nal ve kılıç yetiştiren Divriği demir yatakları olmuştur. Kanuni Sultan Süleyman devrinde Türk ordularının ardında ileri bir demir sanayi bulunduğu Evliya Çelebi'nin Seyahatnamesinde yazılıdır. Dünyanın medeniyet tarihinde yeni bir devir açan demire yurdumuz beşiklik etmiştir[1].

Demir bugünkü üstün mevkiini kömüre borçludur. İlk defa 1735'de İngiltere'de kok kömürü ile demir eritilmiş ve onu takip eden yıllarda demir sanayi süratle gelişmeye başlamıştır. 1784 yılına kadar Anadolu'da, Bilecik ve Kığı, Rumeli'de ise Smakov, Komengrat ve Demirköy cevher yatakları işletilmiştir. Bingöl dolaylarında Sivan ocaklarında demir işlendiği ve Ordu ile Ünye cevherlerinin İstanbul'a işlemek üzere gönderildiği de bilinmektedir[1].

Osmanlılarda Tanzimat döneminde İstanbul Zeytinburnu'nda bir demir fabrikası kurulmuştur. Cumhuriyetin ilanından sonra 1925 yılında Demir-Çelik Endüstrisinin kurulması ile ilgili ilk çalışmalar başlamıştır. 1935 yılında kurulan M.T.A. Enstütüsü tarafından 1937 yılında Divriği demir yataklarında yapılmaya başlayan etütler 1938 yılında bitirilmiş ve madenin işletilmesi Etibank'a devredilmiştir [1].

1939 yılında kurulan Karabük Demir ve Çelik Fabrikaları ile Türkiye'de Demir ve Çelik ağır sanayi yerleşmiş ve 1964 yılı son aylarında faaliyete geçen Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları ile bu ağır sanayi çok daha kuvvetli hale getirilmiştir. 1967 yılında kurulma çalışmalarına başlanan İskenderun Demir ve Çelik Fabrikaları da 1975 yılında üretime başlamıştır. Bu üç Demir ve Çelik fabrikasının faaliyete geçmesiyle demir cevheri talebi hızla artmıştır. Bu talep artışına paralel olarak demir cevheri arama çalışmaları yurt çapında yaygınlaştırılmış ve Divriği madenleri dışında yeni birçok rezerv tespit edilerek kamu ve özel kesimin elinde işletmeye açılmıştır [1].

2.2. Demirin Doğada Bulunuşu

Demir % 5,4 'lük bir bolluk ortalamasıyla yerkabuğunun O, Si ve Al'dan sonra dördüncü yaygın elementidir. Öte yandan. kayalardaki dağılımıysa çok değişkendir. Bazaltta % 8,6 ile en yüksek, şeyilde % 4,7, granitte % 2,7, kireçtaşında % 0,4 ile en düşüktür. Demir elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir [1].

Atom Numarası	26
Atom Ağırlığı	55,85
İyon Yarıçapı	Fe ⁺² : 0,86 °A Fe ⁺³ :0,73 °A
Elektronegativite	Fe ⁺² :6,18 Fe ⁺³ : 1,9
Ergime Noktası	1535 °C
Kaynama Noktası	2735 °C
Elektrik İletkenliği	12,25 1/Ωm

Isı iletkenliği 11.9 W/mK
Yoğunluğu 7.85 gr/cm³

Demir doğada +2 (ferro), +3 (ferrik) ve 0 değerlikli olmak üzere üç şekilde bulunur. Demir çabuk oksitlendiğinden doğada nabit olarak ender bulunurlar [1].

Tablo 2.1. Demir mineralleri ve özellikleri [2].

İsim Kim.förmül	Kristal Sistemi	RenkÇ.rengi Parlaklık	Yoğunluk Sertlik	Habtüs	Tanım Özellikleri	% Fe	Diğer Özellikler
Manyetit (Fe ₃ O ₄)	Kübik hegzagonal oktahedral	Demir siyahı, siyah	5,18 6	Metalik parlaklıkta tabii mıknatıs ile hareket eder	Manyetik özellikli, siyah rengi, Sertliği	72,4	1527°C 1530°C'de klorür asidinde çözülür
Hematit (Fe ₂ O ₃)	Hegzagonal rombohedral	Kırmızımsı kahverengi açıktan koyuya kadar bakır kırmızısı	5,26 5,5-6,54	Toprağımsı boraidal yapılarda olanlar var	Bimentit manyetit görite benzer kiraz kırmızı çizgisi var	70	Toz olarak asitlerde çözünür
Limonit (FeO·OH)	Kısmen amorf kısmen rombohedral	Koyu kahveden siyaha kadar sarı kahve	3,4-4 5-5,5 arası 1'e kadar iner	Sarkıt sekinde masif yapı modüller ve toprağımsı	Klivaj yok çam gibi görünüm	89,9 (Fe ₂ O ₃)	Sıcak tuz ruhunda köpürerek erir üfleçte erimez
Şamozit (3FeO·Al ₂ O ₃ .. 2SiO ₂ -3H ₂ O)	Monoklinik	Kahverengi	3,92		Sık veya ufak oolitli şeklinde bulunur	40 (FeO)	-----
İlmenit (FeTiO ₃)	Hegzagonal Gona rombohedral	Siyahımsı çelik grisi , siyah kahverengi kırmızı	4,7 5,5	Hematite benzer kristal şekilleri ile çizgi rengi ile ayrılır. Arasıra levhamsı rombohedral	Metalik parlakla yarı metalik parlaklığa kadar değişir. klivajbelirsiz	36,8	Üfleçte erimez

2.3. Başlıca Demir Cevherleri

Demir cevherleri oksitler, sülfürler, sülfatlar ve karbonatlar olmak üzere 4 grupta toplanırlar [1].

2.3.1. Oksitler

- a- Manyetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- b- Hematit (Fe_2O_3)
- c- Götüt($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- d- Limonit($\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$)

2.3.2. Sülfürler

- a- Pirotin (FeS)
- b- Pirit (FeS_2)

2.3.3. Sülfatlar

- a- Melanterit (FeSO_4)

2.3.4. Karbonatlar

- a- Siderit (FeCO_3)

Bunların dışında Mispikel (FeAs), Lollenjit (FeAs_2), İlmenit (FeTiO_3), Viviyanit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Düfrenit ($\text{H}_6\text{Fe}_4\text{P}_2\text{O}_{14}$), Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Farmakosiderit ($\text{H}_{30}\text{Fe}_8\text{As}_6\text{O}_{42}$), Sideretin ($\text{H}_{24}\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{23}$), Arseniyosiderit ($\text{H}_{18}\text{Fe}_8\text{Ca}_6\text{As}_6\text{O}_{24}$), şamozit (Bileşiminde % 60.5 FeO bulunan alüminli bir demir silikatı) gibi demir mineralleri vardır [1].

2.4. Demir Cevheri Olarak Demir-Çelik Sanayinde Kullanılan Mineraller

2.4.1. Manyetit (FeO. Fe₂O₃)

Demir siyahı renginde, yağlı metal parlaklığında, porselen üzerinde siyah çizgi bırakan, gevrek yapılı, güçlü manyetik özelliğe sahip, elektiriği çok iyi ileten bir mineraldir. Kübik sistemde kristallenir. Sertliği Mohs skalasında 5,5 ve yoğunluğu 4,9- 5,2 g/cm³ arasındadır. Saf haldeyken % 72.4 Fe ve % 27.6 O₂ içerir. Yoğun HCl'de yavaş, üfleçte zor ergir ve oksitleyici alevde manyetik özelliğini kaybederek spekularite dönüşür [1].

2.4.2. Hematit (Fe₂O₃)

Hematit iki cins olarak tanınır. Bunlardan biri olijist (spekularit), diğeri kırmızı hematit'dir. Genellikle hematit denilince kırmızı hematit kastedilmektedir [1].

2.4.3. Kırmızı hematit

Kırmızı renkli, mat porselen üzerinde kırmızı ve kahverengi-kırmızı renk bırakan bir mineraldir. Sertliği muhtelif olup, yoğunluğu 4,6-5,3 g/cm³ arasında değişir. Saf halde % 70 Fe ihtiva eder. Tabiatta kitle halinde, lifli, pullu, toprağımsı ve oolitik olarak bulunur [1].

2.4.4. Spekularit (olijist)

Demir siyahı renginde, kuvvetli metal parlaklığında, porselen üzerinde kırmızı ve kahverengi-kırmızı renk bırakan gevrek yapılı bir mineraldir. Sertliği Mohs skalasında 6,5 ve yoğunluğu 5,2 -5,3 g/cm³ arasında değişir. HCl'de yavaş ergir, üfleçte erimez, bariz rombohedral kristalleri olduğu gibi. pullu cinsi demir mikası adını almaktadır. Manyetit, ilmenit ve kromit ile karıştırılabilir [1].

2.4.5. Götüt (HFeO_2)

Sarımsı kahverengiden koyu kahverengiye kadar değişen renklerde, mat ile elmas parlaklığında, bazı lifsel türlerde ipeğimsi, yarı saydam, çizgi rengi sarımsı kahverengidir. Sertliği Mohs skalasında 5 -5,5, özgül ağırlığı 4.37 ile saf olmadığında 3.3 g/cm^3 'tür. Bileşiminde % 62.9 Fe, % 27 O_2 ve % 10.1 H_2O vardır. Kristal yapısında % 5'e kadar manganez demirin yerine geçebilir. Masif türleri çoğu kez adsorbe yada kapiler su içerir ve zorlukla ergir. İndirgen alevde manyetik özellik kazanır. Limonitten dilinimi, ışınsal büyümesi ve diğer kristallenme biçimleriyle ayırt edilir. Götüt ile Lepidokrosit'in kimyasal ve fiziksel özellikleri benzerdir ve ikisi de aynı ortamlarda oluşur. Ancak götüt (HFeO_2), lepidokrositten (FeOOH) kimyasal bileşiminde hidroksil kokü içermesi yönüyle ayrılır. Götüt en yaygın demir mineralidir. Limonitle birlikte, metalik maden yataklarının üzerinde demir şapka oluşturur [1].

2.4.6. Limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Koyu kahverengi ile siyah renkli. camsı parlaklıkta, çizgi rengi sarımsı kahverengi, yarı saydam amorf bir mineraldir. Sertliği Mohs skalasında 5-5,5, özgül ağırlığı $3,6-4 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Demir içeriği en çok % 62,3'tür. Çoęu kez hematit. kil mineralleri ve manganez oksitlerle karışık haldedir. Su kapsamı çok değişkendir. Limonitin aslında. adsorbe kapiler su içeren amorf götüt olması olasıdır. Güçlkle ergir, indirgen alevde ısıtıldığında güçlü manyetik özellik kazanır. Götütten camsı görünümü ve dilinimi olmamasıyla ayırt edilir [1].

Limonit önceden var olan demir minerallerinin alterasyonu yada çözünmesiyle oluşan bir süperjen kökene sahiptir. Suda doğrudan oksitlenmeyle yada inorganik veya biyojenik çökellemeyle oluşabilir. Götütle birlikte demir şapka oluşturur. Daha önceleri Limonit olarak adlandırılan mineraller şimdi götüt olarak tanımlanmaktadır. Limonit adı mineralin amorf doğasını işaretlemek üzere, gerçek kimliği belirsiz olan doğal sulu demir oksitleri tanımlamak için kullanılan bir saha terimidir. Limonit killeri ve toprakları kolaylıkla boyayan bir malzemedir ve ince kille karıştığında 'OKR' olarak adlandırılır [1].

2.4.7. Siderit (FeCO₃)

Sarımsı beyaz ve bezelye renginde, mat, çizgi rengi beyaz yada açık gri, gevrek ve çok dilinimi olan mineraldir. Işığı iyi yada orta derecede geçirir. Sertliği Mohs skalasında 4-4,5, yoğunluğu 3,7 -3,9 g/cm³ arasındadır. Saf siderit % 62,1 FeO ve %37,9 CO₂ içerir: demir içeriğı ise % 48,2 idi. İki değerli manganez ve magnezyum demirin yerine geçerek rodokrozitten manyezite uzanan bir katı karışım (izomorf) dizisi oluşur. Üfleçle ısıtıldığında çıtırdar ve manyetik özellik kazanır. Toz haline gelince asitlerde erir. Siderit, hidrotermal damarlarda ve yüksek sıcaklıklarda oluşan mineral topluluklarında bulunur. Çökelme birimlerinde, demir formunda silikat - karbonat fasiyesinde ana karbonat mineralidir. Karbonlu yada indirgen ortamlardaki çökeltiler içinde siderit mercikleri ve yumruları görülür [1].

BÖLÜM 3. ENTEGRE DEMİR-ÇELİK TESİSİ ATIKLARI

3.1. Gaz Atıklar ve Hava Kirlenmesi

Hava kirlenmesi, atmosferdeki gaz, toz, duman, buhar, koku biçiminde bulunabilen kirleticilerin insan ve diğer canlılara zarar verecek miktarlara yükselmesidir. Kirleticilerin hangi miktarlarının zararlı olduğu, gerek uluslararası kuruluşlar ve gerekse çeşitli ülkeler tarafından hava kalitesi değerleri olarak belirlenmektedir [3].

Genel olarak sanayiden kaynaklanan hava kirlenmesi yanlış yer seçimi, gaz atık ve tozların yeterli teknik önlemler alınmadan havaya bırakılması sonucu ortaya çıkmaktadır. Mesela yurdumuzda Karabük Demir-Çelik işletmelerinin çalışma koşullarına bağlı olarak yarattığı hava kirlenmesi yaklaşık 2 milyon insanın yaratacağı kirliliğe eşdeğerdir. Ayrıca yan kuruluşların meydana getirdiği kirlenmeyi de bunlara eklemek yerinde olacaktır. Havayı kirleten kirleticiler içinde CO, CO₂, SO₂, kömür ve cevher tozları ilk sırayı almaktadır [3].

<u>Cinsi</u>	<u>Kaynağı</u>
Toz partiküller	Buhar ünitelerindeki bacalar, çelik üretme fırınları, Sinter fab., kömür fırınları, dökümhaneler, cevher hazırlama ve cevher taşıma bantları
<u>Gazlar</u>	
Sülfür bileşikleri	Sülfür esaslı yakıtlardan, Sinterlemeden, yüksek fırın gazları
CO, CO ₂	
Siyanit	Yüksek fırın ve kok fabrikası gazı
Florit	Çelik fırınları
Benzen bileşikler	Fabrika yan ürünleri

3.2. Gaz Atıkların Türleri ve Özellikleri

CO gazı: Fırından çıkan gazların içinde en önemlisidir. Zehirleyici olup renksiz ve kokusuzdur. Normalde havada 20 mgr/m³ CO bulunur. CO kirlenmesi öncelikle yakıtlardan meydana gelen bir kirlenme şeklidir. Hemen her türlü yanma dengesine bağlı olarak az veya çok CO meydana gelir. Daha çok kok fabrikalarından ve çelikhanelerden havaya atılmaktadır [4].

CO miktarının havada artması; solunum işlemini yaparken nefes darlığından dolayı ölümlerle sonuçlanabilen olaylara neden olur. Bu durumda kişi derhal temiz havaya çıkarılmalı veya oksijen verilmelidir [4].

CO₂ gazı : Bu gaz renksiz, kokusuz ve havadan 1,5 kat daha ağırdır. Havada % 5—10 oranında bulunursa boğucu ve öldürücüdür . Asal gazlardan olduğu için yanmaz [4].

Normal koşullarda atmosferde CO₂ yüzdesi sabit olarak % 0,03 tür. Bununla beraber bu konsantrasyon sabit değildir. Bu gazın kaynağı fosil yakıtlardır [4].

H₂ gazı : Renksiz ve kokusuz bir gazdır. Yandığı zaman 2570 kcal/m³ havada % 4,1—75 oranında bulunduğu zaman patlayıcıdır. Bu nedenle tehlikelidir. Boğucu özelliğe sahiptir [4].

H₂S gazı : Havada en düşük konsantrasyonlarda bile tipik kokusuyla hissedilir. Konsantrasyon yükseldikçe koku alma sinirlerinin hasara uğraması ile artık hissedilmez olur. Vücutta toksit özelliğini gösterir [4].

SO₂ gazı : Tüm hava kirlenmesi olaylarında en çok üzerinde durulan kirleticiler bilindiği gibi SO₂' dir. A.B.D.' de 24 saatlik ölçüm ortalamasında müsaade edilen değer 80 ppm olarak belirlenmiştir [4].

Karabük Demir-Çelik işletmelerinde havaya verilen SO₂ miktarı 15000 ton/yıl civarında hesaplanmaktadır. Ayrıca kış aylarında yerleşim bölgelerinde ısınma

nedeni ile yakılan kömürden ve araç ekzoslarından da önemli miktarda SO₂ etrafa yayılmaktadır [4].

Havada SO₂ miktarının artması solunum mukozasında hastalıklara yol açar. SO₂' nin kolay çözülmesinden dolayı su ile karşılaşınca kolayca asit oluşur ve yaraların kapanmasını zorlaştırır. SO₂ aynı zamanda bitkiler içinde zararlıdır. Bitkiler üzerinde öldürücü etki yapar [4].

Toz kirleticiler: Demir-Çelik sanayi çevresini yoğun bir şekilde kirleten sanayi kollarının başında gelmektedir. Yüksek fırınlar, kok fırınları ve çelik ocakları büyük kirlilik meydana getirirler. Bu üretim birimlerinden çevreye yayılan tozlar (demir oksit, karbon, silikon) yaklaşık 10 yıl sonra akciğerlerde ileri derecede doku tahribine yol açarlar. Özellikle sigara içenlerde akciğer kanseri riski çok yüksektir [4].

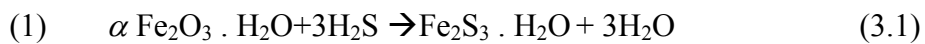
3.2.1. Kok fabrikasının gaz atıkları

Kok, kömürün havasız ortamda karbürizasyonu sonucu elde edilmektedir. Kok fırınlarının ısıtılmasında doğal gaz, yüksek fırın gazı ve kok fırın gazı kullanılır. Hiçbir kömür kok fırınına ısıtmak için kullanılmaz. Kok üretimi sırasında ortaya çıkan gaz ürünleri ve yoğun sıvılar yan ürün işleme tesisine pompalarla sürekli olarak taşınır. Bu işi vakumla çalışan jet aspiratörler yapmaktadır [5].

Kok fabrikasında sistem kapalı olup, şarj kapısı yüklemeye hemen sonra gaz ve toz atıkların uçmalarını engellemek için hemen kapatılır [5].

Kok üretimi arı kovani ve yan ürün metodu olmak üzere iki yolla yapılmaktadır. Kuru yöntemle kok eldesi projesindeki reaksiyonlar;

Demiroksit hidrat ile kükürt giderilmesi



Yukarıdaki kok üretim reaksiyonları kademeli olarak gerçekleşir. Üçüncü kademedeki zararlı kükürt gazı H_2S şeklinde ortamdan uzaklaşır.

3.2.2. Sinter fabrikasında gaz atıklar

Sinterin tonu başına ortalama 20 pound (9060 gr) toz oluşur. Bir Sinter tesisinin bacasındaki toz konsantrasyonu sinter yatağına doğru çekilen hava miktarı ile değişir. Tozun kimyasal kompozisyonu tesiste prosese sokulan malzeme tipleri ile değişmektedir. Toz demir oksitler bakımından zengin olması beklenir. Parçacık boyutlarının iri olması ihtimal dahilindedir. Bu toz atıkların boyutları genellikle şu şekildedir [7].

% 3,7	420 mikrondan büyük
% 26,3	178 mikrondan büyük
% 63,1	76 mikrondan büyük
% 36,9	76 mikrondan küçük

Başka bir araştırmacı ise toz atıklarının boyutlarını şöyle belirlemiştir.

% 87-95	arası	1000 mikrondan küçük
% 38-65	arası	100 mikrondan küçük
% 4-19	arası	10 mikrondan küçük
% 0,3-4	arası	2 mikrondan küçük

Sinter yatağından gelen hava gazları bacaya göndermeden toz kontrol ekipmanlarının içinden geçirilir. Siklonlar, minyatür siklon birleştiricileri, elektro statik çöktürücüler, torbalı toz tutucuları ve difüzyon tutucular kullanılırlar [7].

3.2.3. Yüksek fırın ünitesinde gaz atıklar ve kontrolü

Yüksek fırında hava yanma reaksiyonları için gereklidir. Reaksiyon sonucu çıkan gazlarla sobalar ısıtılmaktadır. Bu şekilde giren hava sobalardan geçerken ısınır. Çıkan gazlar toz partikülleri içermektedir. Çıkan gazların temizlendikten sonra

sobalara verilmesi gerekir. Aksi takdirde tuğla kaplı sobaların aralıkları toz dolar ve sistem çalışmaz hale gelir [7].

Bazen arıza durumunda şarjın düzensiz ve kötü bir şekilde beslenmesi sonucu fırın içinde anormal bir basınç yükselmesi görülür. Bu durumda fırın iç basıncının azaltılması için fişkırtma işlemi yapılır. Fişkırtma işlemi tozlu gazın atmosfere atılmasıdır [7].

Normal şartlarda yüksek fırın gazı fırının bacasından ayrılırken $27,5 \text{ gr/m}^3$ toz taşır. İyi birincil toz toplayıcısı gazı $6,88 \text{ gr/m}^3$ olacak şekilde temizler [7].

Toplayıcının randımanları kullanılan cevherin tipine, patlama hacmine ve fırın işletme basıncına bağlı olarak % 50 ile % 80' e kadar çıkabilir. Modern bir dizaynla birincil gaz toplayıcıları gazı $0,11-0,33 \text{ gr/m}^3$ olacak şekilde tozdan temizler. Bazı hallerde elektrostatik çöktürücülerle temizleme yapılır. Toz muhtevası $0,22 \text{ g/m}^3$ olur. Bütün bu kalan toz gazın yandığı sobalarda bazıları tutulduktan sonra zaruri olarak havaya salınır [7].

Yüksek fırın toz karışımına şarj edilen malzemelerin cinsleri de tesir edebilir. Atmosfere atılan toz boyutu şarj malzemesinin cinsine, hava hacmine ve yüksek fırının tepe basıncına bağlı olarak değişebilir [7].

Aşağıda Tablo 3.1'de yüksek fırın toz bileşimi ve Tablo 3.2' de ise yüksek fırın tozunun tane boyutu dağılımı verilmiştir [7].

Tablo 3.1. Yüksek Fırın Toz bileşimi (ağırlıkça % olarak) [7]

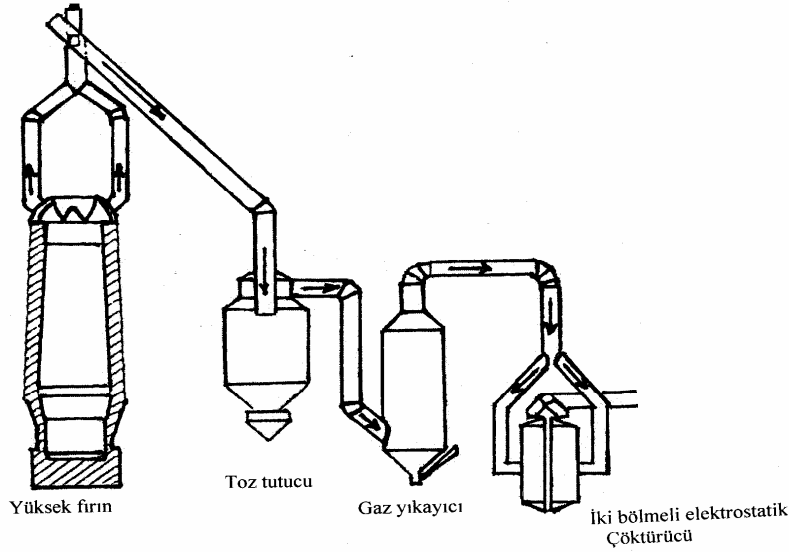
Fe_3O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	CuO	ZnO	MnO	C	Ateşte zaiyat
25,6	---	19,3	10,0	7,1	1,1	3,4	4,5	7,90	9,6	---
23,4	7,15	14,3	3,5	13,8	2,4	---	---	2,38	---	11,42
2,0	10,75	25,0	10,0	6,1	7,0	---	---	2,70	---	19,35

Tablo 3.2. Seri haldeki üç toz toplayıcısıyla yakalanan yüksek fırın tozunun tane boyut dağılımı [7]

TOZ TOPLAYICISI			PÜSKÜRTME KULESİ		ÖĞÜTME MAKİNASI	
Boyut Sırası (mikron)	Giriş Toz Mik. (Griens fit)	Toplam Randıman 1 (%)	Giren Toz Miktarı	Toplam Randımanı (%)	Giren Toz Miktarı	Toplam Randıman (%)
700	0,040	100	-	-	-	-
100	8,000	100	-	-	-	-
90	0,050	100	-	-	-	-
80	0,700	68	0,222	100	-	-
70	0,785	58	0,329	97	0,0080	100
60	0,423	59	0,175	96	0,0087	100
50	0,351	67	0,111	94	0,0061	100
40	0,712	56	0,311	97	0,0097	100
30	1,250	56	0,540	98	0,0087	100
20	1,820	59	0,740	98	0,0152	100
10	1,890	40	1,140	96	0,0405	92,0
10	1,970	25	1,490	98	0,1850	98,0

Metalurjik katı atıkların rastgele çevreye atılması veya belli bir yerde biriktirilmesi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu atıklardaki toksit etkili ağır metaller ve bileşikleri olup bunlar yağmur ve kar sularının da etkisi ile çevre sularına taşınmakta, bitki örtüsünü, insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir [7].

Aşağıda Şekil 3.1' de Yüksek fırın toz toplama ünitesi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Yüksek Fırında Toz Toplama Ünitesi [7]

3.2.4. Çelikhanedeki ergitme sistemlerinin gaz atıkları

3.2.4.1. Bazik oksijen fırını

Bu metot oksijen üfleyerek çelik yapma metodu olarak bilinir. Empüriteler 20-25 dakikalık izabe neticesinde giderilmiş olur [7].

Fırın çalışmaya başladığı zaman fırın ağzından gaz ve toz çıkışı olur. Bu gazlar ve parçacıklar emisyonla toplanıp soğutulur ve nemlendirilir ondan sonra toz toplama cihazlarına çekilir. Temizleme işi yapıldıktan sonra atmosfere atılır [7].

Bazik oksijen fırınında oluşan toz ve duman muhtelif toz toplama metotları ile kontrol edilir. Elektrostatik çöktürücüler, yüksek enerjili ventüri yıkayıcılar ve torba filtreleri kullanılır [7].

Birçok yeni fırınlarda karbonun yanmasından meydana gelen karbon monoksit' in karbondioksite dönüşmesini sağlayan kapak kısmında özel tertibat mevcuttur. Gaz

hacmi genişlemesine rağmen kullanılan elektrostatik çöktürücüler meydana gelen patlama tehlikesini ortadan kaldırırlar [7].

Fırın ağzındaki toz konsantrasyonu $45,9 \text{ gr/m}^3$ 'den daha fazla olabilir. Tatbik edilen toplayıcıların verimi % 95 den büyüktür. Nemlilik oranı elektrostatik çöktürücüler için önemli bir faktördür. Aşağıda Tablo-3.3' de B.O.F' dan yayılan tozların bileşim %' si verilmiştir [7].

Tablo 3.3 Bazik Oksijen Fırınından Yayılan Tozların Bileşiminin Ağırlıkça %' si [7]

Toplam	FeO	Fe ₃ O ₄	Metalik Fe	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO
71,7	51,4	27,1	7,6	6,6	1,5	4,1	1,5
83,1	1,5	-	-	90,0	1,25	4,1	0,4

Toplanan gaz analizi işletme pratiklerine bağlı olarak değişmektedir. Bazik oksijen fırınındaki toz boyutlarının dağılımı aşağıdaki gibidir [7].

0,5	mikrondan küçük	% 20
0,5-1,0	mikron arası	% 65
0-15	mikron fazla	% 15' dir.

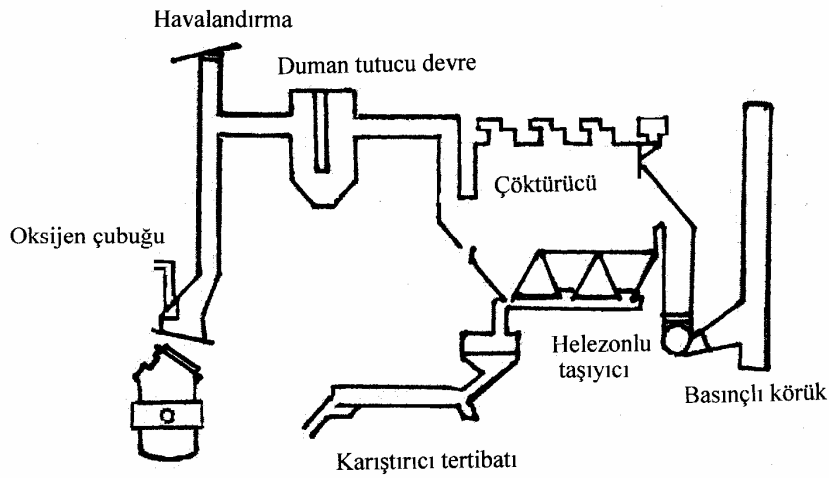
Aşağıda Tablo 3.4' te B.O.F' dan yayılan atıkların boyut % miktarı verilmiştir.

Tablo 3.4. B.O.F' dan Yayılan Aktıkların Ağırlıkça % Miktarı [7]

Partikül Boyutu (Mikron)	OG Tozu	L-D Tozu
40	31	19,8
30-40	12,7	13,1
20-30	29,7	39,0
15-20	10,1	7,0
10-15	11,0	9,3
5-10	4,0	10,5
5	2,0	1,3

Fırın ağızı kapak ile örtülü tutulur ve kapak su soğutmalıdır veya üzerine monte edilen kazanın gazın ısısını almasıyla soğutulabilir [7].

Toz yükü Bazik oksijen fırınında şarja bağlı olarak 22,6- 27,2 kg/ton. Bu miktar yüksek fırın gazından (yaklaşık 13,6 kg/ton), Siemens-Martin fırınından (9,07 kg/ton'dan) fark edilir derecede yüksektir. Aşağıda Şekil-3.2 'de B.O.F 'da toz tutucu sistem şematik olarak verilmiştir [7].



Şekil 3.2. Bazik Oksijen Fırınında (L-D Projesinde) İlgili Toz Tutucu Sistem[7]

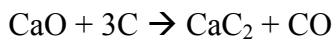
3.2.4.2. Elektrikli ergitme fırınlarında gaz atıklar

Şarj edilen malzeme elektrik akımı ile indirgenir ve elektrik alanının şiddetli aktivasyonundan dolayı oldukça yüksek oranda toz ve gaz atmosfere yayılır [7].

(Toz 11,3kg/ton—13,6 kg/ton)

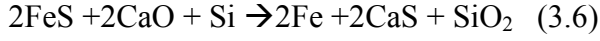
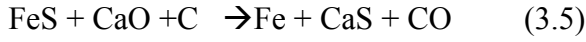
Elektrik fırınlarının temel konstrüksiyonu çözülmesi zor bir hava kirliliği problemi ortaya çıkarır.

İlave edilen CaO,



(3.4), CO gaz havaya atılmaktadır.

Kükürt gidermek için ise,



Buralarda oluşan CO gazı ve toz fırının elektrotların kapakta çalıştığı yerden, ayrıca yan kapılardan kaçır [7].

Yayılan toz oranı da değişir ve hurda kalitesine, fırına yüklenen malzemenin sırasına ergitme esasına, rafinasyon periyoduna bağlıdır. Bu tozlar yüksek ısıda birikme, zor ısınabilme, torba filtrelele kuvvetle yapışma gibi karakteristik özelliklere sahiptirler [7].

Bu atıkları (duman) toplamak için çeşitli metodlar geliştirilmiştir [7].

1. Yan duvarlardan direk eksoz
2. Kapılar ve elektrot çevrelerinde duman çıkarken toplamak
3. Kaçan gazları fırının tepesindeki külâh ile toplamak
4. Dış atmosfere kaçmasına mani olmak yapıdan dumanları atmak

Fırın proses tipine, fırın boyutlarına, şarj formülasyonuna, hurda kalitesine, yük ilave sırasına, ergitme oranına, metal temizleme metoduna ve döküm sıcaklığına bağlı olarak duman üretme arasındaki farklar ortaya çıkmaktadır [7].

Aşağıda Tablo 3.5'te elektrik ark fırınındaki yayılan partiküllerin % olarak bileşimleri verilmiştir.

Tablo 3.5 Elektrik Ark Fırınındaki yayılan partiküller % olarak bileşimleri[7]

Referans	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)
Bileşim							
Fe₂O₃	19-44	59,33	85,6	---	50,55	23,95	---
FeO	4-10	11,45	---	---	---	9,66	---
Fe	---	---	4,7	25,00	---	---	---
Toplam Fe	10,36	---	---	---	---	---	35,0
Si (SiO₂ olarak)	2-9	6,05	3,9	2,0	5,76	3,76	5,5
Al (Al₂O₃ olarak)	1-13	2,76	---	3,0	5,85	0,47	---
Ca (CaO olarak)	5-22	1,68	---	6,0	2,60	15,41	9,8
Mg (MgO olarak)	2-15	3,13	---	2,0	7,78	15,25	6,6
Mn (MnO olarak)	3-12	2,74	3,3	4,0	12,22	2,75	---
Ni (NiO olarak)	0-3	ölçülmedi	---	---	---	0,62	3,2
Zn (ZnO olarak)	0-44	2,96	---	37,0	---	---	---
Alkaliler	1-11	ölçülmedi	---	---	---	11,25	---
P (P₂O₅ olarak)	<1	ölçülmedi	0,4	0,5	0,64	---	---
S	<1	ölçülmedi	---	---	---	0,64	---
C	2-4	ölçülmedi	---	---	---	1,60	---
Cu (CuO olarak)	<1	1,18	---	0,2	---	---	---

Çeşitli araştırmacıların yaptığı çalışmalarda farklı boyut yüzdeleri Tablo 3.6' da verilmiştir [7].

Tablo 3.6. Elektrik ark fırınlarından yayılan partiküllerin boyutlarına göre % miktarı [7]

Referans Boyut Aralığı(μm)	(23)	(27)	(28)
0-3			18
0-5	71,9	67,9	
3-11			64
5-10	8,3	6,8	
11-25			7
10-20	6,0	9,8	
>25			11
20-44	7,5	9,0	
>44	6,3	6,5	

3.2. Entegre Demir-Çelik Sektöründe Sıvı Atıklar

Entegre demir-çelik tesislerindeki sıvı atıklar şunlardır [7];

- 1- Kok Fabrikasında Sıvı Atıkları
- 2- Sinter Fabrikası Sıvı Atıkları

- 3- Yüksek Fırın ünitesindeki Sıvı Atıklar
- 4- Hadde Tesislerindeki Sıvı Atıklar
- 5- Asitle Temizleme (Pikling) Ünitesindeki Sıvı Atıklar
- 6- Pik ve Çelik Dökümhanelerindeki Sıvı Atıklar

3.3. Entegre Demir-Çelik Sektöründe Katı Atıklar

Metalurjik katı atıkların en önemli olanı çeşitli silikatlardan oluşan karmaşık yapılu cüruflardır. Genellikle cüruflar eriyik metal ile karışmamaktadır. Bunlar ekonomik değer taşımadıklarından atılırlar. En önemli cüruf yapıcı katı maddeleri silis, dolomit, magnezit, kalker ve kalsiyum florür'dür. Cüruflar asidik ve bazik karakterde olup siyah-kahverengi ve koyu yeşil renklerde bulunur. Renkler kompozisyondaki demir oksitlerden meydana gelir. Demir-çelik yüksek fırın cürufları açık renkte ve beyaza yakındır. Özgül ağırlıkları metalin özgül ağırlığından daha azdır [8].

Erdemir'in atıklarından geri kazanarak değerlendirildiği granüle cüruf, baca gazı tozları, sülfürik asit, demir sülfat, amonyum sülfat, yanık yağ ve tufalin bir yıllık satışlardan ve kullanımından gelen ekonomik geliri yaklaşık 15 milyar TL'dir.

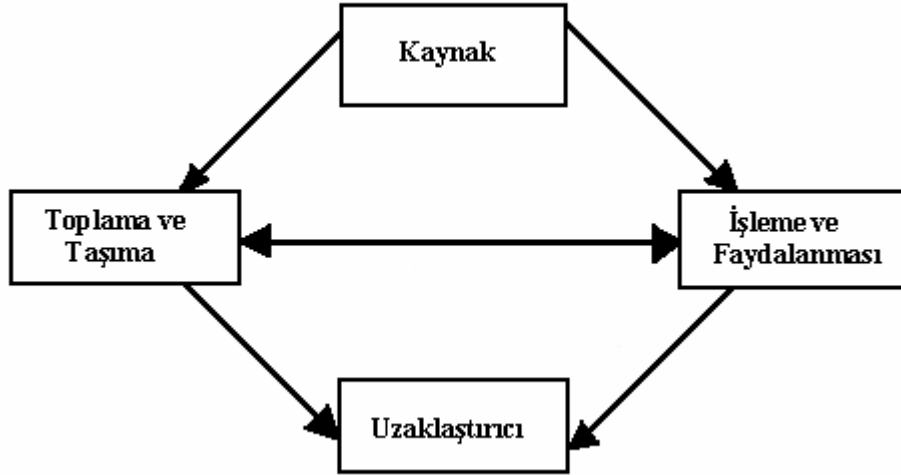
Bu rakam bizlere iyi planlanmış bir tesiste çevre kirliliğini önlemenin ve atıkların geri kazanımının işletmelere fazla yük olmayabileceğini göstermesi açısından çarpıcı bir örnektir [8].

3.3.1. Katı atıkların planlanması

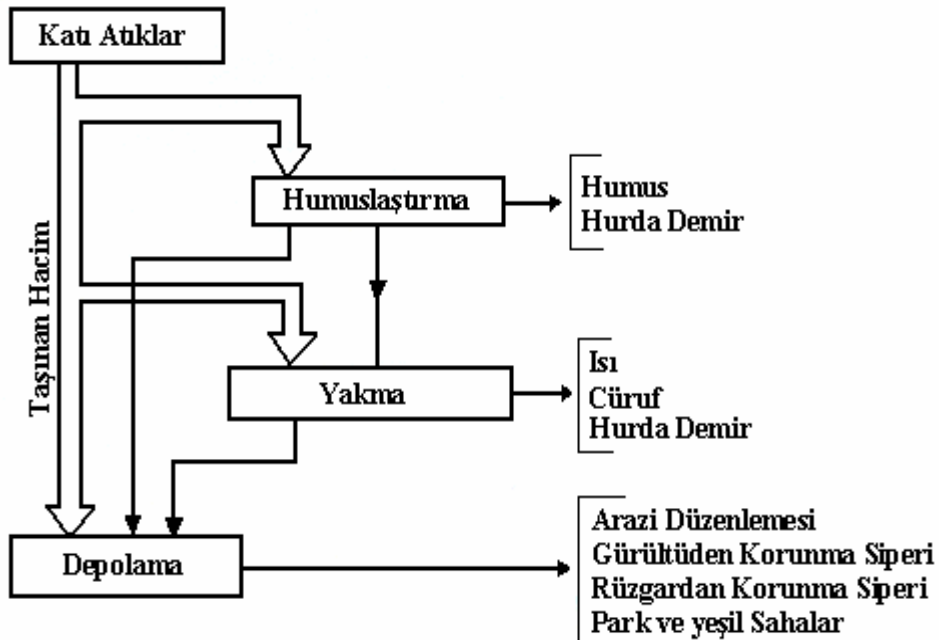
Katı atıkların uygun uzaklaştırma usullerinin seçimi uygulanan planlama ve idare metodlarına bağlıdır. Bunlar arasında ekonomik, mühendislik, arazi kullanımı, çevre düzenlemesi, coğrafi ve sosyal faktörler sayılabilir. Şekil 3.3'de gösterilen sisteme dayanılarak bu faktörler sayılabilir. Şekil 3.4'de gösterilen sisteme dayanılarak bu faktörler optimize edilebilir [9].

Katı atıklarının planlanmasında 3 faktör göz önüne alınmaktadır;

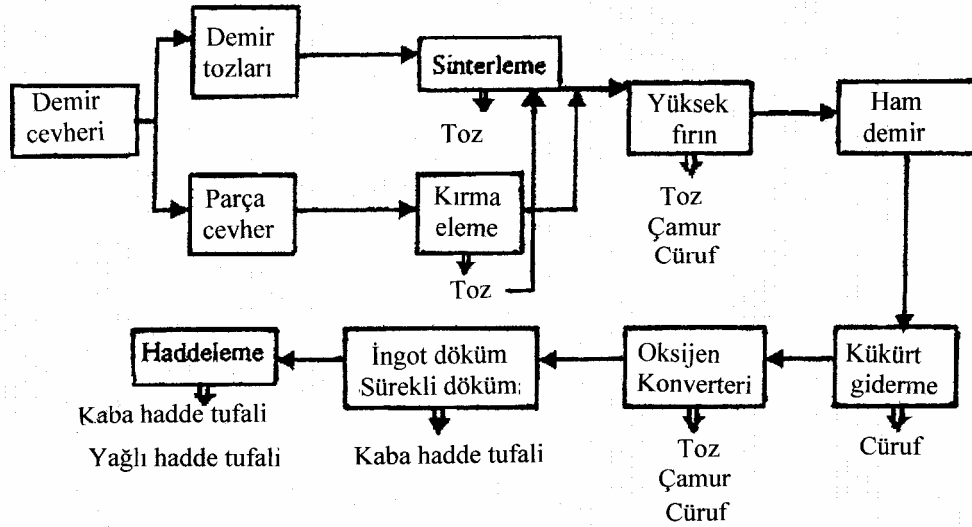
- 1 - Katı atıkların kaynakları ve burada alınacak tedbirler.
- 2 - Katı atıkların toplanması ve taşınması.
- 3 - Toplanan katı atıkların uygun bir şekilde değerlendirilip zararsız hale getirilmesi



Şekil 3.3. Bir Katı Atık Düzenleme Sistemi [9]



Şekil 3.4. Metalurjik Katı Atıkların Tasviyesi [9]



Şekil.3.5. Entegre demir-çelik tesislerinde ortaya çıkan katı atık türleri [10]

Cüruflar bileşimlerindeki elementlerden yararlanabilmek için işlenir yada cüruf çimentosu, tuğla, döşeme taşı, cüruf yünü üretimi gibi yerlerde kullanılabilir. Bazı özel hallerde cüruf asıl ekonomik değer taşıyan kütleyi teşkil eder [8].

Cürufların asıl üretimi amacından saptırmamak koşuluyla istenilen bileşimlerde elde edilebilirler. Böylece metalurjik ergitme işlemlerinden arta kalan cüruflar istenilen yerde kullanılmaya oldukça elverişli bir şekilde açığa çıkarılabilirler. Üretilen malzemeler bazen diğer ham maddelerin kullanımıyla üretilen malzemeyi daha üstün özellikler gösterirler [8].

Cüruf yünü üretimine en uygun cüruflar ; Demir – Çelik Yüksek Fırın Cüruflarıdır. Çünkü Yüksek Fırın işlemleri sırasında büyük miktar cüruf elde edilir ve bu cüruflardan ekonomik olarak cüruf yünü üretimi mümkün olabilir. Ayrıca Yüksek Fırın cürufların bileşimi izolasyon uygulamalarında kullanılacak olan cüruf yünü gibi bir malzemenin üretimine elverişlidir [8].

Tablo 3.7’de cüruf yünü üretimine uygun tipik Yüksek Fırın ve B.O.F. cüruf analizleri verilmiştir.

Tablo 3.7. Cüruf Analizleri [8]

CURUF İÇERİĞİ	YÜKSEK FIRIN (%)	BOF (%)
SiO₂	36.80	26.60
Al₂O₃	11.70	2.70
Fe₂O₃	3.40 *	10.5
TiO₂	0.50	---
CaO	43.40	49.60
MgO	2.50	3.70
MnO	0.80	4.70
K₂O+Na₂O	0.60	---

(* ; Daha ziyade FeO)

Yüksek Fırın cüruf analizi aşağıdaki tablo 3.8.'deki değerler ile uyduğu için Erdemir Yüksek Fırın cüruf yünü üretimine uygundur.

Demir – Çelik Yüksek Fırını üretilen cüruf yünlerinin bileşimi yaklaşık olarak aşağıdaki tabloda belirtilmiştir [8].

Tablo 3.8. Cüruf Yünlerinin Bileşimi[8]

Madde	SiO₂	CaO	Al₂O₃	MgO	S	FeO	MnO
(%)	33 – 42	36 - 45	10 - 16	3 – 12	1 – 3	0,3 – 2	0,2 – 1,5

Bu bileşimde ki cürufun ergime derecesi 1150 – 1425 °C arasındadır.

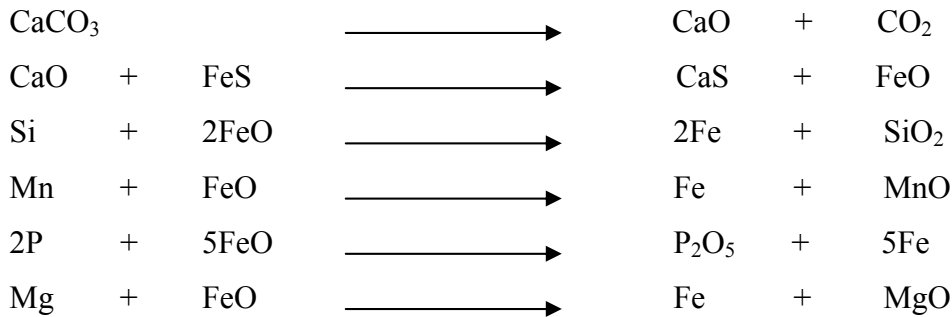
Cam yünü üretimi az maliyet gerektirdiğinden izolasyon cam elyafına nazaran daha avantajlı olmaktadır. Ayrıca daha yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Dökme cüruf yünü hasır, keçe veya levha haline getirilebilir. Genellikle vana, flaş, boru izolasyonunda kullanılır. Ayrıca ses yalıtımı özelliğinde iyidir. Yalnız nemli ortamda uygulanmasının sakıncaları vardır. Bu ortamda önemli oranda su adsorbe eder [8].

Cüruf yünü tankların, kazanların, ısı izolasyonunda ve inşaatlarda kullanılabilir. Bunlar dökme, hasır, keçe, levha gibi şekilli cüruf yünü ürünleridir [8].

Yüksek Fırın cürufları cüruf yünü üretiminde kullanılmasının yanı sıra çimento fabrikalarında da kullanılabilir. Erdemir Yüksek Fırın cüruflarının değerlendirilmesi amacıyla bölgede halen bir çimento inşaatı devam etmektedir.

3.3.2. Yüksek fırın ünitesinde katı atıklar

Entegre demir çelik tesisinde 1 ton ham demir üretimi sırasında 300 kg cüruf oluşur. Cüruf oluşumu reaksiyonları;



Entegre bir tesis olan Ereğli Demir-Çelik yüksek fırınlarından alınan cüruflar belli bir süre cüruf havuzunda soğumaya bırakılıp daha sonra kamyonlarla denize dökülmektedir. Granül hale getirilebilen cüruflar ihtiyaç olması halinde demir yolu traverslerinde ve yol yapımında dolgu malzemesi olarak kullanılır [11].

3.3.2.1. Yüksek fırın cürufu ve özellikleri

Yüksek fırın cüruflarının genel bileşimi aşağıdaki tablo 3.9.'da verilmiştir.

Tablo 3.9.Yüksek Fırın Cüruflarının Bileşimi [11].

Bileşim	% Miktar
SiO ₂	30-50
FeO, Fe ₂ O ₃	0,5-1
CaO	35-45
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	7-15
MgO	3-12
MnO	1-2
P ₂ O ₅	0-0,1
Ca	2-5
Alkali bileşikler	0,5- 2,5

Yüksek fırından çıktığında yaklaşık 1400-1600°C’de eriyik durumunda buluna cüruf havada yavaş soğutulmaya bırakıldığında gri, kristal yapılı, taş gibi bir malzeme haline dönüşmektedir [11].

Ergitici malzemeler (flux) metal filizi kalıntıları ve yakıt külünün birleşmesinden oluşan cüruf, ergimiş metalin üstünde yüzer halde bulunur ve zaman zaman boşaltılıp işlenir. Soğutma işlemine göre cüruflar;

- a - Havada soğutulmuş cüruf
- b - Köpürtülmüş cüruf
- c - Havada atomize edilmiş cüruf
- d - Suda granüle edilmiş cüruf
- e - Peletleştirilmiş cüruf elde edilir

Yüksek fırından eriyik halinde çıkartılan cüruf soğutma hızına ve yöntemine bağlı olarak değişik karakteristik özellikler gösterir. Önce normal atmosferik koşullarda sonrasında su ile soğutulan cüruflara ‘‘havada soğutulmuş yüksek fırın cürufu’’, su, basınçlı hava ve buharla soğutulanlar ‘‘granüle yüksek fırın cürufu’’ olarak adlandırılmaktadır [11].

Kontrollü miktarlarda su ile soğutularak içerisinde buhar hapis olması sağlanan cüruf geliştirilmiş veya köpürtülmüş duruma getirilmekte ve bu tür cüruflar ponza taşları gibi hafif ve gözenekli yapıya sahip olmaktadır. Bol suda aniden soğutma işlemine tabi tutulan cüruflar ise granüle duruma getirilmekte ve bu tür cüruflarda camsı (amorf) yapı oluşturmaktadır. Silisli ve alüminyumlu yapıya sahip olan yüksek fırın cürufları granüle cüruf olarak amorf yapıya sahip şekilde üretildiklerinden bu malzemeler ince taneli duruma getirildiklerinde doğal puzolanlar veya uçucu kül gibi puzolanik özellik göstermektedirler. Yani kalsiyum hidroksit ve su ile bir araya getirildiklerinde hidrotasyon sonucu bağlayıcı özelliğe sahip $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ jellerinin oluşmasını sağlamaktadırlar. Aslında öğütülmüş durumdaki granüle yüksek fırın cürufları içerdikleri kireçten dolayı çok fazla olmasa da kendi başlarına bir miktar bağlayıcılık özelliğine sahip malzemelerdir [11].

Cürufun hidrolik bağlayıcılığı;

- Su verme sırasında oluşan camsı madde miktarına (soğutma hızı)
- Kimyasal bileşimine
- Mineral bileşimine
- Petrolojik yapısına veya camsı yapıli bileşenin reaktivitesine
- Öğütülmüş cürufun inceliğine bağlıdır.

Yüksek fırın cürufları kireç, silis, alüminyum, demir, magnezit, mangan oksit ve kükürt gibi maddelerden oluşmaktadır. Bu maddelerin cüruf içindeki yüzdeleri kullanılan hammadde miktarına göre değişmektedir [11].

3.3.2.2. Yüksek fırın tozu ve çamuru

Ortaya çıkan toz yararlı hammadde kaynaklarından demir oksitleri, kireci, silikatları ve karbonu içermektedir. Yüksek fırın gazıyla fırını terk eden toz kısmen indirgenirken kısmen de oksitlenerek değişik türde bileşikler oluşturmaktadır. 2900-3600 kJ/m^3 kalorilik güce sahip yüksek fırın gazının kok fabrikasında kok kamaralarının ve sıcak haddehanede slab fırınlarının ısıtılmasında ve kuvvet santralinde enerji üretimi için kullanılabilmesi amacıyla tozundan arındırılması

gerekmektedir. Genelde yüksek fırında bu amaçla iki tip gaz temizleme sistemi kullanılmaktadır [12].

- 1- Torbalı filtrelerle kuru ayırıştırma ve ardından siklonla yaş ayırıştırma
- 2- Elektrostatik toz tutucularla veya Venturi tipi ayırıştırıcının üstünde yüksek basınç uygulayarak yaş ayırıştırma

Yüksek fırın gazıyla taşınan tozun kuru yöntemlerle ayırıştırılmasından "Yüksek fırın tozu", yaş yöntemlerle arındırılmasından ise "Yüksek fırın çamuru" ortaya çıkmaktadır. Tablo 3.10'da Yüksek fırın tozu ve çamurunun tane boyutu dağılımı ve Tablo 3.11'de değişik ülkelerdeki kimyasal içerikleri gösterilmektedir [12,13].

Tablo 3.10. Yüksek fırın tozu ve çamurunun tane boyutu dağılımı [12]

μm	500	250	125	62	44	34	24	16	13	9	6,4	4,5
Toz	2	18	35	32	13	-	-	-	-	-	-	-
çamur	-	-	-	24	17	6	7	5	11	5	4	21

Tablo 3.11. Değişik ülkelerde ortaya çıkan Yüksek fırın tozu ve çamurunun kimyasal içerikleri [12]

Ülke	Atıklar	%Fe _{top}	%SiO ₂	%CaO	%Al ₂ O ₃	%Pb	%Zn	%C
Almanya	Toz	34,4	6,3	6,3	2,0	0,07	0,2	28,9
	Çamur	25,7	9,2	5,4	4,6	0,2	4,2	23,1
A.B.D	Toz	17-54	5,2-13	1,8-11	0,8-7,6	0,01-2	0,01-2	4-54
	Çamur	22-43	6,2-9,3	2,8-8,2	0,3-4,7	0,04-1	0,04-2,6	18-41
Avustralya	Toz	27,9	7,1	4,2	2,8	-	0,1	49,9
	Çamur	22,0	6,7	1,5	2,2	-	10,5	19,1
Brezilya	Toz	19-31	5,8-9,6	0,5-5,0 1,0-8,2	1,5-6,2	0,02-0,04 0,3-0,7	0,01-4,1 0,1-0,8	30-56,9 18-45,0
	Çamur	25-35,7	5,3-23,3		1,0-8,2			
Fransa	Toz	20-35	5-10	4-6	-	0,05	0,1-0,2	30-45
	Çamur	25-35,7	5-10	3-5	-	1-2		20-45
G.Afrika	Toz							
	Çamur	23,6	8,4	5,3	2,7	-	-	43,2
Japonya	Toz	28,2	6,2	3,2	2,8	-	0,3	44,8
	Çamur	36,6	6,1	3,9	2,8	-	2,1	27,0
İngiltere	Toz	27,5	7,4	4,1	2,5	0,02	0,2	33,1
	Çamur	26,3	6,8	4,0	2,9	0,4	1,9	38,0
İtalya	Toz	31,4	6,7	4,9	2,3	0,003	0,1	36,6
	Çamur	43,5	7,2	4,2	2,7	0,6	1,3	29,8

Yüksek fırında gazın kuru yöntemlerle ayrıştırılmasından m^3 gaz başına ortalama 30-40 gr veya bir ton ham demir başına ortalama 20-30 kg toz ortaya çıkmaktadır. Geçmiş yıllarda genellikle sinter tesisinde kullanılan toz, son yıllarda çevre kanunlarıyla emisyon değerlerinin çok düşük seviyelerde tutulmasından ve içerdiği alkali ve ağır metallerin (Zn ve Pb) YF'da yarattığı problemlerden dolayı sinter tesislerinde kullanılamamaktadır [12,13].

Yüksek fırında gazın kuru yöntemlerle ayrıştırılmasından sonra ikincil toz ayrıştırma yaş yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve ayrıştırma sonunda yüksek fırın çamuru ortaya çıkmaktadır. Izgara tipi yıkayıcılardan bir ton ham demir başına ortalama 8-10 kg yüksek fırın çamuru ortaya çıkarken, bu miktar Ventüri tipi ince toz ayrıştırıcıda 3 kg daha artmaktadır. Yüksek fırın çamuru bünyesindeki % 15-18 içerdiği nemden dolayı sinter yatağının gaz geçirgenliğini azaltmasına, nemin uzaklaştırılması için yakıt tüketiminin arttırmasına ve içerdiği alkali ve ağır metallerden (Zn ve Pb) dolayı sinter tesislerinde kullanılamamaktadır [12,13].

3.3.3. Bazik oksijen fırını tozu ve çamuru

Bazik oksijen fırınında (BOF) bir ton ham çelik başına kuru bazda ~10-18 kg toz ve çamur ortaya çıkmaktadır. Gaz temizleme sistemine bağlı olarak tozun % 15-40'ı kaba toz veya çamur ve % 5-10'u ikincil gaz temizleme sisteminde ve geri kalan % 50-80'lik kısım ise ince toz veya çamur olarak ayrıştırılmaktadır [12,13].

Tablo 3.12'de değişik ülkelerde ortaya çıkan BOF toz ve çamurunun bileşimi gösterilmiştir. Ortaya çıkan tozun yüksek metalik demir içermesi durumunda, bu tip tozların yeniden kullanılması için kuru temizleme sistemi kullanılması gerekmektedir. Toz ve çamurdaki Zn ve Pb miktarı kullanılan hurdanın bileşimine, gaz temizleme sistemine ve tozun tane boyutuna göre değişmektedir [12,13].

Tablo 3.12. Değişik ülkelerde ortaya çıkan BOF tozu ve çamurunun kimyasal bileşimleri [12]

Ülke	Atıklar	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Pb	Zn	S
		%						
Almanya	Kaba çamur	55-72	1,0-2,0	0,3-0,4	8-21	,01-0,22	0,01-0,9	0,04-0,06
	İnce çamur	54-62	0,8-13	0,1-0,2	8-11	0,2-1,0	1,4-3,2	0,07-0,3
	Toz	65	12	0,1	2,9	0,18	0,18	0,12
Brezilya	Toz çamur	62-66	13-1,4	0,4	6-8	0,05-0,15	0,15-0,2	0,15-0,2
Fransa	Toz çamur	45-62	1-9	0,5	4-25	0,005-0,5	0,05-4	---
Japonya	Toz çamur	64,8	1,7	1,3-1,4	0,4	---	0,2	0,15-0,2
İngiltere	Toz çamur	59,8	2,1	---	8,7	0,28	1,2	0,4
İtalya	Toz çamur	62,3	6,1	---	8,4	0,05	0,02	0,25

BÖLÜM 4. TUFALLER

4.1. Tufal ve Özellikleri

Haddehanelerde, sürekli döküm tesislerinde, tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasına tufal denmektedir [14].

4.2. Tufal Oluşumuna Etki Eden Faktörler

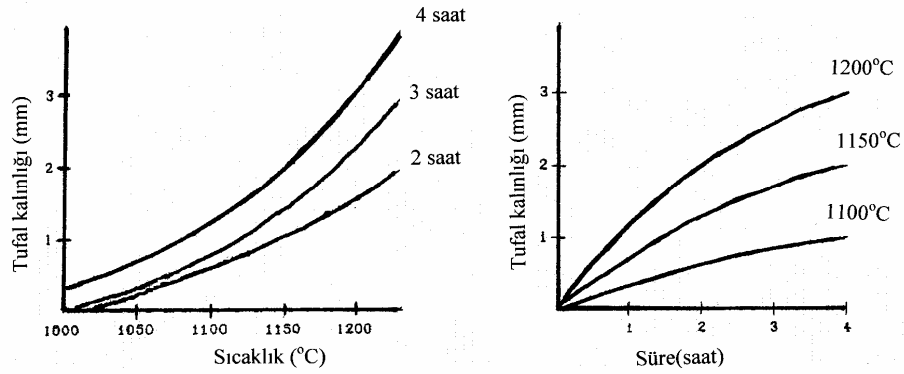
Çelik yüzeyinde tufal oluşum hızını etkileyen 3 temel faktör bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık, süre ve fırın atmosferidir. Ayrıca çeliğin fiziksel yapısı ve bileşimi tufalleşme miktarını etkilemektedir. Tufalleşmeye etki eden bu faktörler aşağıda özetlenmiştir [14].

4.2.1. Sıcaklık ve sürenin etkisi

Tufal oluşum hızı, çelik yüzey sıcaklığı yükselirken, artmaktadır. Çelik yüzey sıcaklığı 1100°C'ye yaklaşırken tufal oluşum hızı en yüksek değere erişir. Dolayısıyla tav fırınında ideal ısı rejimi uygulanarak çelik yan ürünün istenilen sıcaklıkta tavlama sağlanır. Çelik yan ürünün fırında kalma süresi uzarsa aşırı tufalleşme gözükür. Fakat fırında uzun süre bırakılan çelik yüzeyinde aşağıdaki nedenlerden dolayı tufalleşme hızı düşmektedir [14].

1- Tufal çelik yüzeyinde izolasyon tabakası oluşturularak tufal/metal ara yüzeyinde sıcaklığın düşmesi dolayısıyla tufalleşme hızının yavaşlamasına neden olmaktadır [14].

2- Tufal tabaka kalınlığı artarken tufal/metal ara yüzeyinde oksijen difüzyon hızı yavaşlamakta ve tufalleşme hızı çok küçük değerlere erişmektedir. Karbon çeliklerde sıcaklık ve sürenin tufalleşmeye etkisi Şekil 4.1' de verilmiştir [14].



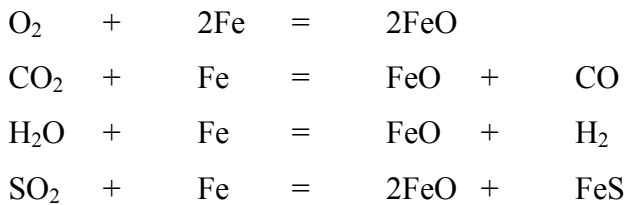
Şekil 4.1. Sıcaklık ve sürenin tufalleşmeye etkisi [14]

4.2.2. Fırın atmosferinin etkisi

Tav fırınlarında çeliği kuşatan fırın atmosferi kullanılan yakıtın cinsine göre değişen miktarlarda aşağıdaki gaz gruplarından oluşur [14].

1. Oksitleyici gazlar : O_2 , CO_2 , H_2O ve SO_2
2. Redükleyici gazlar : CO ve H_2

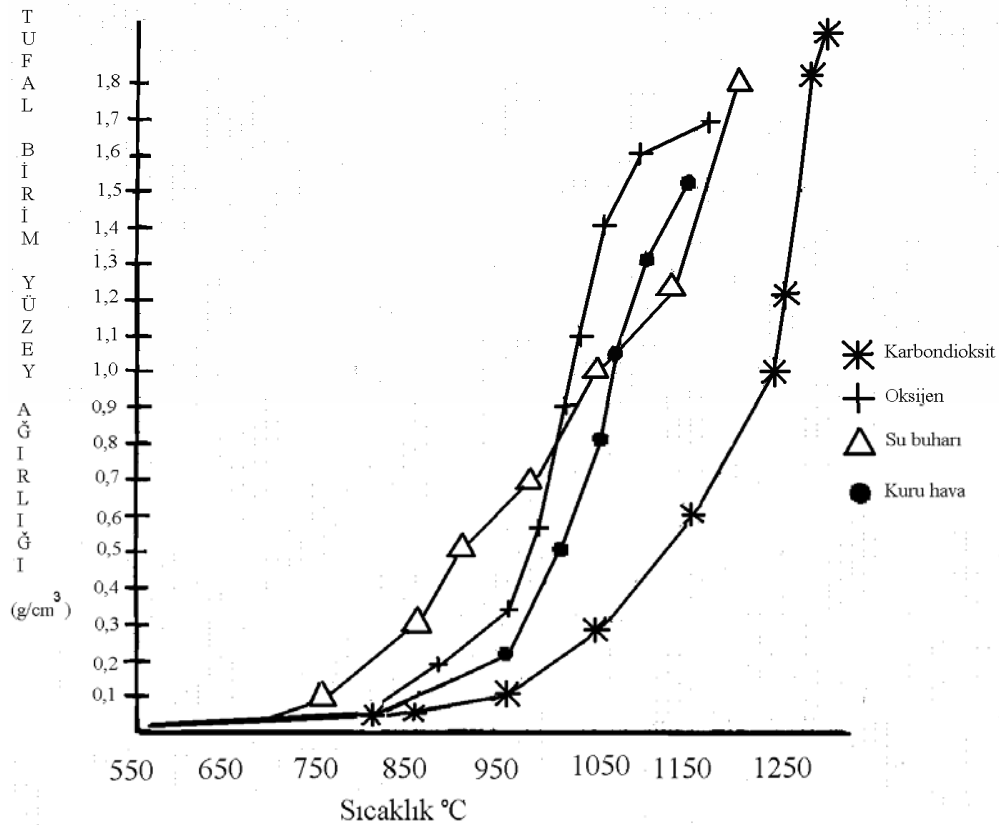
Demirin oksitlenme reaksiyonları tersinirdir ve aşağıdaki reaksiyonlarla izah edilir.



Oksitleyici atmosferin yanında indirgeyici atmosfer de tufal oluşumuna sebep olmaktadır. Oksitleyici atmosferde oluşan tufal metal yüzeyinden kolayca ayrılır. İndirgeyici atmosferde oluşan tufal metal yüzeyine sıkıca bağlıdır.

Redükleyici atmosferde oluşan tufal incedir ve tufalleşme hızı çok yavaştır. Düşük karbonlu çeliklerin oksijen, kuru hava, karbondioksit ve su buharı atmosferinde tufalleşme hızı Şekil 4.2 'de gösterilmiştir.

Burada tufalleşme hızının su buharı ve karbondioksit atmosferinde arttığı, oksijen ve kuru havada artış hızının kesintiye uğradığı belirtilmiştir [14].



Şekil 4.2. Fırın atmosferinde gazların tufalleşmeye etkisi [14]

Fırın atmosferindeki gaz çeşitlerinin tufalleşme üzerindeki etkisi aşağıda özetlenmiştir [14].

1- Karbondioksit : Fırın atmosferindeki oksitleyici gazlardan CO₂' in mevcudiyeti tufalleşmeyi arttırmaktadır. Fakat CO₂' in tufalleşmeyi arttırma etkisi, su buharından daha fazladır.

2- Su Buharı : Fırın atmosferinde su buharının bulunması tufal büyümesini hızlandırmaktadır. 700°C de ve karbon çeliklerinin oksidasyonu üzerinde yapılan çalışmalarda su buharının oksidasyonu arttırıcı yönde etki yaptığı görülmüştür.

3- Kükürtdioksit: Fırın atmosferinde önemli oranda aşındırıcı özelliğe sahiptir. Kükürt dioksit fırın atmosferinde çelikle karşılaştığında yüzeyde metal sülfür fazı oluşur. Bu durum tufalleşmeyi arttırmaktadır.

Minimum tufalleşme indirgeyici fırın atmosferinde sağlanır. Fırın atmosferinde % 0,1-0,2 SO₂ bulunması oksitleyici ve indirgeyici ortama bakılmaksızın tufalleşme miktarında büyük artış getirmektedir [14].

4.2.3. Çelik bileşiminin etkisi

Çelik alaşım elementleri tufalleşme hızını etkilemektedir. Elementlerin tufalleşme üzerindeki etkisi aşağıda özetlenmiştir [14].

1- Karbonun Etkisi: Çelikteki karbon miktarı % 0,07 den % 0,49 'a artarken tufal miktarı azalmaktadır. Çelik yüzeyinde oluşan CO oksitleyici gazların yüzeydeki konsantrasyonunu azaltarak çeliğin oksidasyonunu engellemektedir. Çeliğin karbon miktarı bu değerin üzerinde artarken tufalleşme miktarı artmaktadır. Metal-tufal ara bölgesinde oluşan gazlardan dolayı tufal kırılmakta ve atmosferdeki oksitleyici gazlar metalle daha yoğun olarak temas haline geçip ve metalin oksitlenmesi artmaktadır.

2- Manganez Etkisi: % 1,75 manganez miktarına kadar ve yüksek sıcaklıklarda tavlama tufalleşme artmakta ve kalın bir tufal tabakası oluşmaktadır.

3- Krom Etkisi : % 1,45 kroma kadar çelikte ve özellikle yüksek sıcaklıklardaki tavlama tufalleşme engellenmektedir. Kromun diğer elementlerle olan bileşikleri çelikte tufalleşmeyi arttırmaktadır.

4- Silisyumun Etkisi : Çelik yüzey oksidasyonu sırasında metal-oksit ara yüzeyinde çelik iç bölgesine yayılan oksijen çelikte SiO_2 taneciklerinin oluşmasına sebep olmaktadır. SiO_2 'nin oluşturduğu fayalit (Fe_2SiO_4) fazı tufaleşme hızını arttırmaktadır. Silisyum ile oksit giderilmiş çelikler genellikle % 0,25 Si ihtiva ederler. Bu miktar Si'un oluşturduğu silikatlar tufalin çeliğe yapışmasına sebep olarak tufalleşmeyi artırma yönünde etki yaparlar.

5- Nikelin Etkisi : Nikelin demir içindeki difüzyonu çok yavaştır. Alaşım elementleri etrafında oluşan ince nikel tabakaları tufalleşme hızını azaltır. Fakat % 5'e varan yüksek konsantrasyonlarındaki nikel tufalleşmeyi ve tufal kalınlığını artmaktadır.

6- Bakırın Etkisi: % 0,21'e kadar bakır ihtiva eden çelik alaşımlarında tufal miktarı azalmaktadır. Bakırın diğer elementlerle yaptığı bileşikler tufal büyümesine sebep olmaktadır.

7- Alüminyumun Etkisi: Çelikteki alüminyum elementi yüzeyde sert Al_2O_3 tabakası oluşturarak tufalleşme hızını azaltmaktadır.

8- Fosforun Etkisi: Fosfor çelikte en fazla % 0,11'e kadar bulunabilir. Fosforun tufalleşme üzerindeki etkisi tam olarak bilinmemektedir.

4.3. Tufallerin Sınıflandırılması ve Çeliğe Etkisi

Tufal olarak adlandırılan demiroksitler özellikleri açısından sınıflandırılabilirler. Tavlama sırasında çelik yan ürünlerde oluşan tufaller aşağıda özetlenen tiplerde belirtilmiştir.

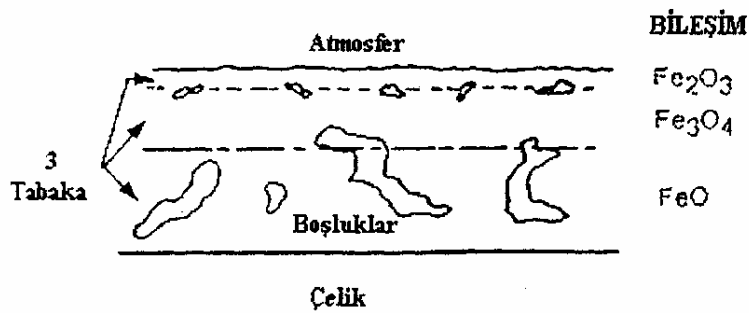
4.3.1. Hadde tufali

Yüksek sıcaklıkta metal yüzeyinde oksidasyon ürünü olarak oluşan tabakalar hadde tufali olarak adlandırılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çelik yüzeyinde üç tip demir oksidi içeren tufal tabakası bulunmaktadır. Bunlar [15].

- 1 - Wüstit (FeO)
- 2 - Manyetit (Fe₃O₄)
- 3 - Hematit (Fe₂O₃) dir.

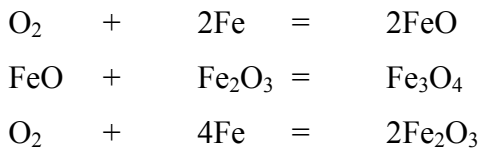
Sıcak haddeleme sonucunda tufal çukurlarında biriktirilen yaklaşık 3500 ton / yıl tufal sinter girdisi olarak geri dönmektedir [8].

Şekil 4.3'te tufalin yapısı gösterilmektedir [15].



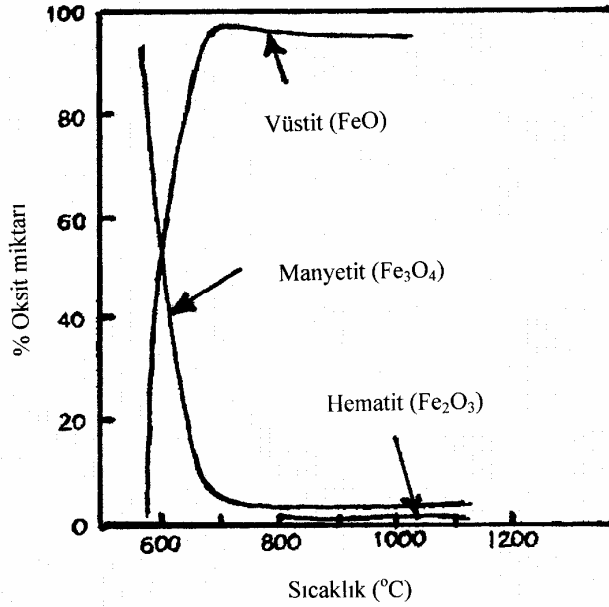
Şekil 4.3. Tufal yapısı [15]

Yukarıdaki demir oksitler aşağıdaki reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır.



Wüstit (FeO) diğer demir oksitlere göre en düşük oksijen miktarına sahiptir ve metale yakın içteki tabakayı oluşturmaktadır (Şekil 4.4). Wüstit artan sıcaklıkla beraber tufaldeki miktarı artmaktadır ve çelik sıcaklığı 700°C altına düştüğünde wüstit tufal tabakasının % 95'ini oluşturmaktadır (Şekil 4.4). Wüstit diğer demir oksitlere göre 1370-1425°C arasındaki düşük sıcaklıklarda ergimektedir ve wüstit tabakasının ergimesiyle tufalleşme hızı artmaktadır.

Bunun yanında wüstit tabakasının ergimesiyle tavlama fırınlarında yakıt tüketimi artmakta ve tane sınırlarına penetrasyonun artmasıyla da verim düşüşüne sebebiyet vermektedir [15].



Şekil 4.4. Sıcaklık değişimiyle tufaldeki FeO, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ değişimi [15]

Manyetit (Fe₃O₄) tufalin orta tabakasını oluşturmaktadır. Çelik sıcaklığının 500°C altında olduğu ortamda tufal sadece manyetitten oluşmaktadır. Sıcaklığın 700°C'ye yükselmesiyle manyetitin yerini vüstit almaya başlamaktadır ve daha yüksek sıcaklıklarda manyetit tufal tabakasının ancak % 4'ünü içermektedir [15].

Hematit (Fe₂O₃), tufalin en dıştaki atmosfere açık tabakasını oluşturmaktadır.

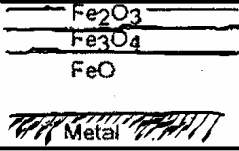
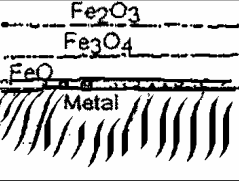

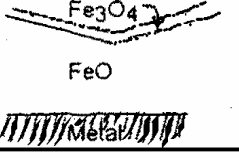
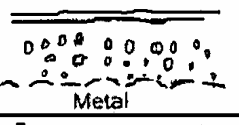
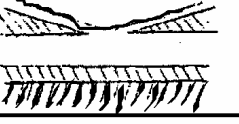
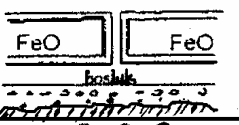
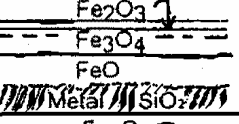
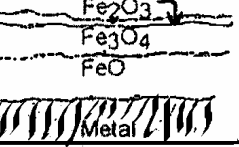
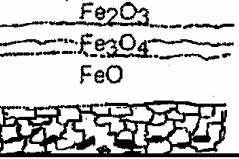
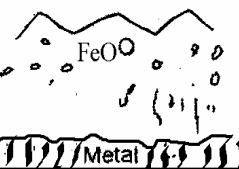
Çelik sıcaklığının 800°C altında olduğu ortamda oluşmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda tufal tabakasının ancak % 1'ini oluşturmaktadır. Manyetite benzer olarak hematit de sert ve aşındırıcı özelliğe sahiptir [15].

Sürekli dökümden sıcak slab ve kütük yüzeyinin soğutulması sırasında ve sıcak haddehanede slab, ingot, kütüğün yüksek sıcaklık (1100-1300°C) ve oksitleyici ortam nedeniyle yüzeyinde oluşan hadde tufali yüzeyden yüksek basınçlı su ile temizlenmektedir [16].

Sürekli döküm ve sıcak haddelemeden sonra malzemelerin yüzeyinden temizlenen tufal hadde yağı ve temizleme suyu ile tufal çukurlarına ardından hadde yağının tufalden temizlenmesi amacıyla yıkama havuzlarına gönderilmektedir. 1. yıkama havuzunda kaba tufal hadde yağından ayrılarak sinter tesisine gönderilir. 2. yıkama havuzunda yağ-su süspansiyonu ile taşınan ince tufaller ters yıkama havuzuna verilmekte ve burada yağlı ince tufal dibe çökmektedir [16].

Haddehane tav fırınlarında çelik yarı ürünlerin tufalleşme davranışları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 'de özetlenmiştir. Bu tablodan saf demirin oksijenli bir ortamda parabolik hızda oksitlenmesi ile tarif edilen klasik sistemden sapmalar görülmektedir. Sıvı ve gaz yakıtların belli bir orandan fazla miktarı ile sağlanan yanma havası ortamında ticari çeliklerin oksidasyonu ideal parabolik hızdan uzaklaşarak daha düşük bir hızda ve tufal kristal yapısı içinde boşluk difüzyon mekanizması ile oluşmaktadır. Ticari çeliklerde gerçek oksidasyon hızı oksitlenmenin başlama özelliğine, ısı farklılığından dolayı tufalin yüzeyde kırılma, dökülmesine ve aynı zamanda tufalde metalsülfür ve silikat fazlarının oluşumuna bağlıdır [16].

Tablo 4.1. Çelik yarı ürünlerin tufalleşme davranışları [17]

TUFAL OLUŞUMU MEKANİZMA ADI	YAPI	KINETİK	MEKANİZMA
(1) KLASİK		PARABOLİK	DEMİR İYONLARININ WÜSTİT İÇİNDE DİFÜZYONU
(2) BOŞLUK OLUŞUMU		PARABOLİK PARBOLİKTEN DÜŞÜK HIZ	DEMİR İYONLARININ WÜSTİT İÇİNDE DİFÜZYONU VE DEVAMINDA FeO NUN YÜKSEK DEĞERLİ OKSİTLERE DÖNÜŞÜMÜ
(3) YÜZEY REAKSİYONU		LİNEER PARABOLİK	FAZ ARA BÖLGE DİFÜZYONU İLE ARA BÖLGE ŞARTLARININ DEĞİŞİMİ
(4) PSEDOKLASİK		PARABOLİK	DEMİR İYON DİFÜZYONU
(5) GAZ FAZI HAREKETİ		PARABOLİK	DEMİR İYON DİFÜZYONU VE OKSİJENİN METAL İÇİNDE HAREKETİ
(6) KIRIK VE BOŞLUKLAR		PARABOLİK	KARBON İHTİVA EDEN GAZLARIN HAREKETİ
(7) BOŞLUK, YARIK VE KIRIK		PARABOLİK	TUFALIN YARILMASI, DEMİR İYON DİFÜZYONUNDAN UZAKLAŞMA, OKSİJENİN METALE DOĞRU HAREKETİ
(8) FAYALİT TABAKASI		PARABOLİK	YAVAŞ DİFÜZYON
(9) İÇ OKSİDASYON		LİNEER PARABOLİK	DARALMIŞ KESİTTE DİFÜZYON
(10) ERİMİŞ SİLİKATLAR		PARABOLİK	SİNİN TUFAL-METAL ARABÖLGESİNDE TOPLANMASI İLE DÜŞÜK ERGİME SICAKLIĞINDAKİ SİLİKATLARIN OLUŞUMU
(11) KUVVETLENDİRME KARIŞTIRMA		PARABOLİK	DEMİR İYON DİFÜZYONU NI İLE ZENGİN BÖLGENİN OLUŞUMU

Tablo 4.2. Çelik cinslerinin ve fırın atmosferine göre, tufal oluşum mekanizmaları[17]

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

4.3.2. Ağır başlangıç tufali

Tav fırınında oluşan kalınlığı 3-4 mm civarında olan kalın tufaldır. Tav fırınında uzun süre bırakılan çelik yüzeyde meydana gelir [18].

4.3.3. Fırın tufali

Çelik ve tufal arasında çok kuvvetli bir bağ oluşturan başlangıç tufal şeklidir. Fırın tufali genellikle yarı mamul çelik ürünlerin yüksek tavlama sıcaklığına maruz bırakıldığı durumlarda oluşur. Bu tip tufal özellikle fırının cehennemlik bölgesinde meydana gelir. Çelik yüzey sıcaklığı yüksek dereceye erişirken tufal erir ve bu durum çelik ara yüzeyinde bir bağ oluşturur. Fırındaki redükleyici atmosfer bu prosesi geciktirir [18].

4.3.4. Refrakter tufali

Fırın tufalinin refrakter parçaları ile birleşmesinden meydana gelir. Erime sıcaklığı düşük olan refrakterlerden kopan parçalar çelik yüzeyine yapışır. Refrakter tufalinin rengi kullanılan refraktere bağlıdır. Kırmızı, sarı, mor, kahve veya siyah renkte olabilirler [18].

4.3.5. Birincil tufal

Ağır başlangıç tufaline benzer şekilde gelişir. Birincil tufal yaygın olarak çelik üst yüzeyinde görülür. Çeliğin haddelenmesi sırasında hazırlık grubu hadde tezgahlarında siyah tanecikler şeklinde görülür [18].

4.3.6. İkincil tufal

Fırından çıkan çelik yarı mamulün yüzeyinde tufal kırma prosesinden sonra oluşan bir tufal şeklidir. İkincil tufalin kalınlığı çelik yarımamulün kimyasal yapısı, sıcaklığı, tufal kırma işleminin verimi ve tufal kırma işleminden sonraki oksidasyon süresine bağlıdır [18].

4.3.7. Kırmızı oksit tufali

Wüstit ile ilgili tufalin değişik çeşitlerini belirtmektedir. Kırmızı oksit tufali yüksek sıcaklıktaki haddeleme esnasında ve özellikle hazırlık grubu hadde tezgahlarında oluşur.

Haddelenen mamulün kimyasal kompozisyonu tufalin rengine etki eder.

Yukarıda açıklanan tufallerin değişik haddeleme cinslerine göre renkleri Tablo 4.3'de verilmiştir [18].

Tablo 4.3. Değişik şekilde haddelenmiş tufal renkleri [18]

Tufal cinsi	Sıcak haddeleme sırasında	Sıcak haddelenmiş mamül yüzeyi	Soğuk haddelenmiş mamül yüzeyi	Tavlanmış mamül yüzeyi
Ağır başlangıç tufali	S,K,O	S	S,B	S,B
Fırın tufali	S,K,O	S	S,B	S,B
Refrakter tufali	S,K _v	K _v ,K,P	S,K _v	S,K _v ,K
Birincil tufal	S,K,O	S	S,B	S,B
İkincil tufal	S,K	S,G	S,B	S,B
Kırmızı tufal	-	K,P	G	

S:Siyah, K:Kırmızı, O:Kavuniçi, K_v: Kahverengi, P:Mor, G:Gri, B:Bej

4.4. Tufallerin Tavlama ve Haddeleme Üzerine Etkileri

Çelik yarımamüllerin tavlama sırasında yüzeyde oluşan tufalin tavlama ve tavlama sonrası yapılan sıcak haddeleme üzerinde iyi ve kötü etkileri vardır [18].

4.4.1. Olumlu etkiler

1- Fırın tabanında biriken tufalden dolayı ısı kaybı azalır. Fakat ısı kaybı önemli ise cehennemlik bölge refrakterleri ince tutulmalıdır.

2- Tufal bir kısım demir miktarının tekrar kazanabildiğinden dolayı önemlidir. Fakat tufal minimum seviyede tutulmalıdır.

3- Tufal düşük ısı iletkenliğinden dolayı çelik yarı mamulün ısı kaybını azaltmak için izolasyon rolü oynar.

4- Tavlama çelik yarı ürünün yüzeyindeki küçük hatalar oluşan tufal ile kaybolur [18].

4.4.2. Olumsuz etkiler

1- İtici tip fırınlarda, kütük tavlama işlemi sırasında çelik yarımamül üzerinde oluşan tufal, fırının tabanında birikmek suretiyle fırın verimini düşürmektedir.

2- Çelik yarımamül üzerinde oluşan tufal fırının tabanı yanında baca gaz kanallarında da yığılır. Bu durum yanma verimini azaltmaktadır.

3- Fırın tabanında biriken tufal ilave bakım ihtiyacı meydana getirir

4- Fırın tabanında biriken erimiş tufal fırın soğurken katılaştır. Tav fırının tekrar ısıtılması sırasında genleşme problemleri oluşur.

5- Çelik yarımamül üzerinde (slab veya kütük) aşırı ısınmış tufal radyasyonla ısının bir kısmını yansıtır. Bu durum çeliğe transfer olan ısıyı azaltmaktadır.

6- Çelik üzerinde oluşan tufal izolasyon etkisi yaparak ısının çeliğin iç bölgelerine gitmesini engellemektedir.

7- Aşırı tufallenmiş çelikte haddelemeden sonra ürünün yüzey kalitesi bozuktur.

8- Aşırı tufal oluşumu fırında verim kayıplarına sebep olmaktadır.

9- Aşırı tufalleşme haddeleme sırasında motor güçlerinin büyümesine sebep olmaktadır.

10- Aşırı tufal oluşumu fırının bakım ihtiyacını arttırmakta ve dolayısıyla fırının kullanılabilirliği azalarak verim kaybı oluşturmaktadır.

11- Çeliğe verilen ısı enerjisinin azalması daha uzun süreli ısıtılmalara sebep olmaktadır. Bu durum fırın üretimini düşürmektedir [18].

4.5. Tufallerin Kullanımı

Tufal Sürekli dökümlerde proses esnasında ve sıcak haddehanelerde slab yüzeylerinin basınçlı su püskürtülerek temizlenmesi esnasında oluşur. Yüzey temizlemede kullanılan su çöktürme havuzlarına alınır. İçerisinde çökelen tufal vagonlara nakledilerek sinter de silolardan beslenerek kullanılır [19].

Tufal % 73-73,5 oranlarında Fe ihtiva etmekte olup fiziksel özellikleri +3,15 mm % 35-40, -0,15 mm % 9-12 arasındadır [19].

Tablo 4.4'de tufal kullanımı toplam atık kullanımı oranları ile tufalin toplam atık kullanımı içerisindeki payı görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi 2005 yılında toplam atık kullanım oranının düşmesine karşın toplam tufal kullanım oranı artmıştır. Bu artışta satın alınan tufal kullanımı etkili olmuştur [19].

Tablo 4.4. Tufalin toplam atık kullanımı içerisindeki payı [19]

Tanımı	Birim	2001	2002	2003	2004	2005*
Tufal	Kg/ton	35,2	43,1	36,5	40,3	35,3
Satın alınan tufal	Kg/ton	0	0	0	4,5	15,2
Toplam tufal kullanımı	Kg/ton	35,2	43,1	36,5	44,8	50,5
Toplam atık kullanımı	Kg/ton	182,1	128,8	147,9	162,8	108,4
Toplam atık kullanımında payı	%	19	33	25	28	47

(*2005 yılı nisan ayı sonu ile)

4.6. Yağlı Tufal ve Saklanması

Tehlikeli atıklar içerisinde en büyük hacme sahip sürekli dökümler ve sıcak haddehaneler su resirkülasyon tesislerinden açığa çıkan yağlı tufalin “ Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne göre” bertarafının sağlanması için 50 m x 100 m boyutlarında toprak dolgu (Landfill) tesisi inşa edilmiştir.

Landfill Tesisi 6 bölümden oluşmaktadır. Konulan PE (polietilen) rögarlar ile sadece doldurulan bölümdeki sızıntı suyu, sızıntı suyu toplama havuzuna alınması, diğer bölmelerde yağın yağmur suları, yağmur suyu kanalına verilmektedir. Depo sahasının etrafında oluşturulan yağmur suyu toplama kanalı ile depo sahasına yağmur suyunun girmesi engellenmiştir. Geçirimsizliği sağlayacak katmanlar aşağıda verilmiştir [20-21].

4.6.1. Kil tabakası

En alt tabakada geçirimsizlik katsayısı 1×10^{-10} m/sn den küçük ve her biri 30 cm yüksekliğinde üç tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka sıkıştırılarak test edilmiştir. Sıkışmanın daha kolay olması için kilin partikül büyüklüğü 25-50 μ m arasındadır [20-21].

4.6.2. HDPE (High Density Polietilen)membran tabakası

HDPE membran tabakası üç katman olarak serilmiştir. Üst katman depo sahası doldurulduktan sonra yağmur sızıntısı için, diğerleri ise depo sahası sızıntı suyunun yer altı suyuna karışmasını engellemek için yapılmıştır. En alttaki HDPE Tabaka kilin hemen üzerine 2,5 mm kalınlığında serilmiş, HDPE membran kaynakları çift dikişli füzyon metodu ile yapılmıştır [20-21].

4.6.3. Koruyucu kum tabakası

HDPE membran üzerine serilmiş olup kalınlığı 10 cm'dir. Koruyucu kum tane çapı 0,4 – 0,8 mm aralığındadır [20-21].

4.6.4. Drenaj tabakası

Drenaj tabakası koruyucu kum tabakasının üzerinde ve kalınlığı 30 cm'dir. Drenaj tabakası 5,6- 8,0 mm aralığında kaba çakıldır. Drenaj tabakasının amacı içine konulan perfore drenaj borularının tıkanmasını önlemektir. Üst drenaj tabakası depolama sahası süzüntü suyunu toplayacak, alt drenaj tabakası ise sadece sızıntı olup olmadığını kontrol edecektir [20-21].

4.6.5. Üst kum tabakası

Üst kum tabakası, üst drenaj tabakasının üstüne konulmuştur. Kalınlığı 15 cm olan tabakanın kumu kaba kum olup tane aralığı 1,0 – 2,0 mm 'dir [20-21].

4.6.6. Sızıntı suyu havuzu ve pompalama istasyonu

Depolama sahasında toplanan sızıntı sularının toplandığı 200 m³ kapasiteli PE (polietilen) kapalı havuz yapılmıştır. Bu havuzda toplanan sular vidanjör ile mevcut kimyasal arıtma tesisine taşınarak arıtılacaktır [20-21].

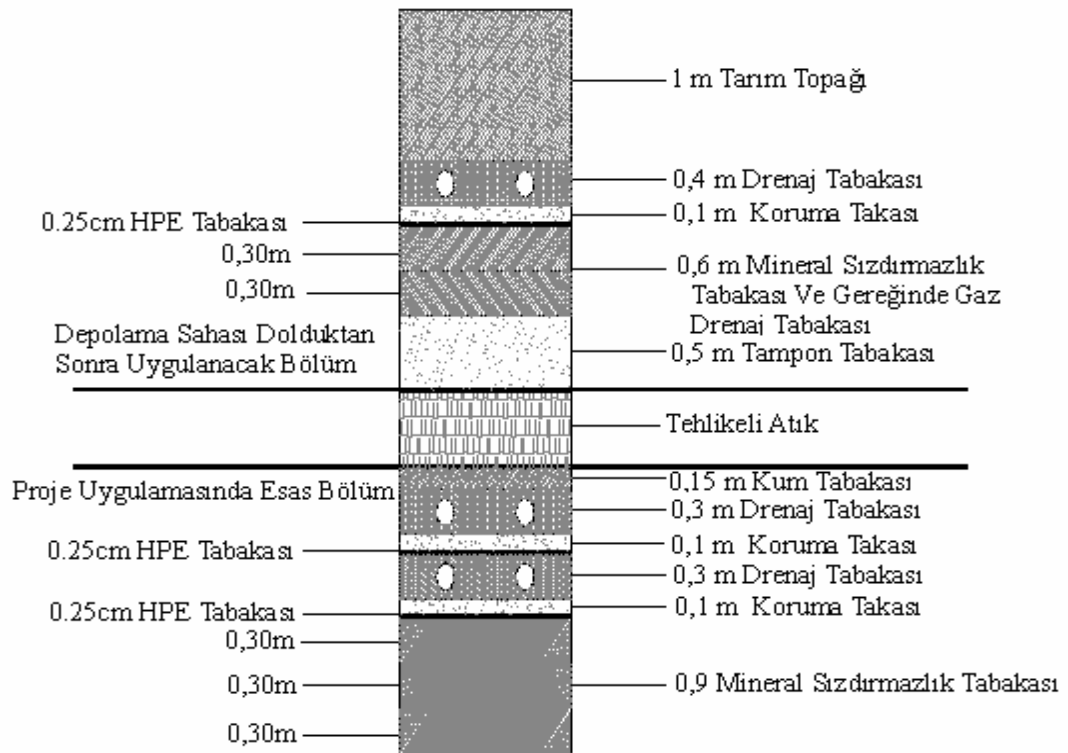
4.6.7. PE (polietilen) rögarlar

Her hücrenin çıkışına 900 mm çapında 3 adet PE menhol konulmuştur. Bu menhollerden bir tanesi alt drenaj tabakasını kontrol etmek için, diğer iki tanesi de üst drenaj tabakası için yapılmıştır. Bu menholler o hücredeki mevcut duruma göre sızıntı suyunu veya yağmur suyunu ilgili toplama kollektörlerine yönlendirilmiştir. Doldurulan hücrenin sızıntı suyu bağlantısı açık olacak, yağmur suyu bağlantısı ise flanşla körlenmiştir. Sızıntı suları 1600 mm çapında bir terfi menholünde toplanıp konulan bir pompa ve seviye şamandırası yardımı ile sızıntı suyu havuzuna aktarılmaktadır. [20-21]

4.6.8. İzleme kuyuları

Depolama sahasının kontrolü için dört adet izleme kuyusu yapılmıştır. 90 mm çapında bir boru konularak etrafı çakıl ve mineral sızdırmazlık tabakası ile doldurulmuştur.

Landfill tesisinin taban ve üst tabaka katman detayları Şekil 4.5.'da verilmiştir [20-21].

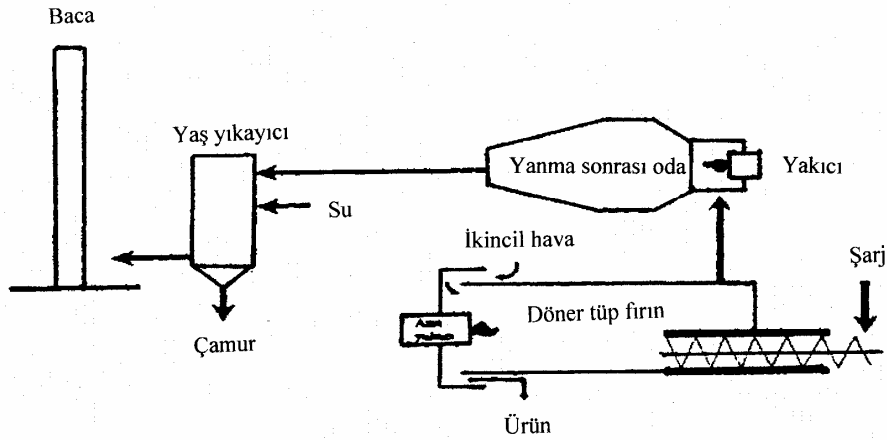


Şekil 4.5. Landfill tesisi taban ve üst katman detayları [20-21]

4.7. Yağlı Tufalin Zararlı Etkilerinin Azaltılması

4.7.1. Yağlı hadde tufalinden yağ uzaklaştırma yöntemi

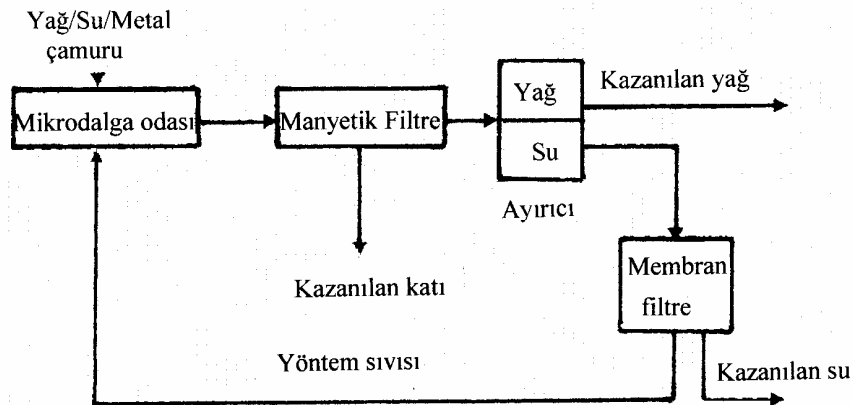
Haddehaneden ortaya çıkan yağlı hadde tufali ve çamurunun astarsız döner fırında 540-580°C arası sıcaklıklarda ısıtılıp yağının ve neminin uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen yöntem Tyssen Stahl AG tarafından halen kullanılmaktadır. Yöntemde oluşan atık gazlar katalitik yanma sonrası odaya gönderilir ve ardından yağ yıkayıcıda temizlenerek bacadan atılır. Elde edilen yağı ve nemi giderilmiş hadde tufali sinter tesisinde elektrostatik toz tutucu filtrelerde problem yaratmayacak şekilde kullanılır (Şekil 4.6) [22].



Şekil 4.6. Yağlı hadde tufalinden yağ uzaklaştırma yöntemi [22]

4.7.2. Yağlı hadde tufali çamurunu mikrodalga ile işleme yöntemi

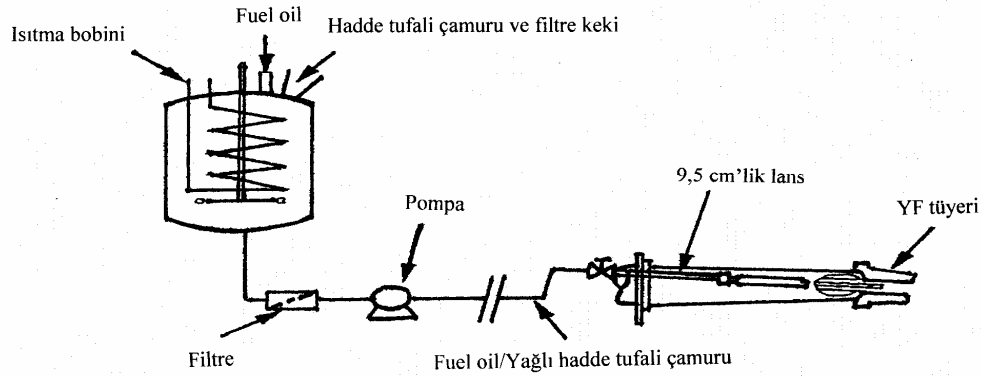
Mikrodalga yöntemi emülsiyon kırılması prensibiyle sürekli dökümden ve haddehaneden ortaya çıkan yağlı hadde tufali çamurunun içerdiği yağ, su ve tozun ayrılmasında kullanılmaktadır. Geleneksel ayırma tekniklerinde 4-24 saatte yağ-su ayrımı % 90 verimle gerçekleştirilmesine rağmen bu teknikle işlem süresi saatlerden dakikalara kadar azaltılmış ve herhangi bir kimyasal ilavesi olmaksızın verim yaklaşık % 100'e çıkartılmıştır. Şekil 4.7'de yağlı hadde tufali çamurunun mikrodalgayla işleme yönteminin akım şeması verilmiştir [23].



Şekil 4.7. Yağlı hadde tufali çamurunu mikrodalgayla işleme yöntemi [23]

4.7.3. Yağlı hadde tufali çamurunun ve filtre kekinin yüksek fırına enjeksiyonu yöntemi

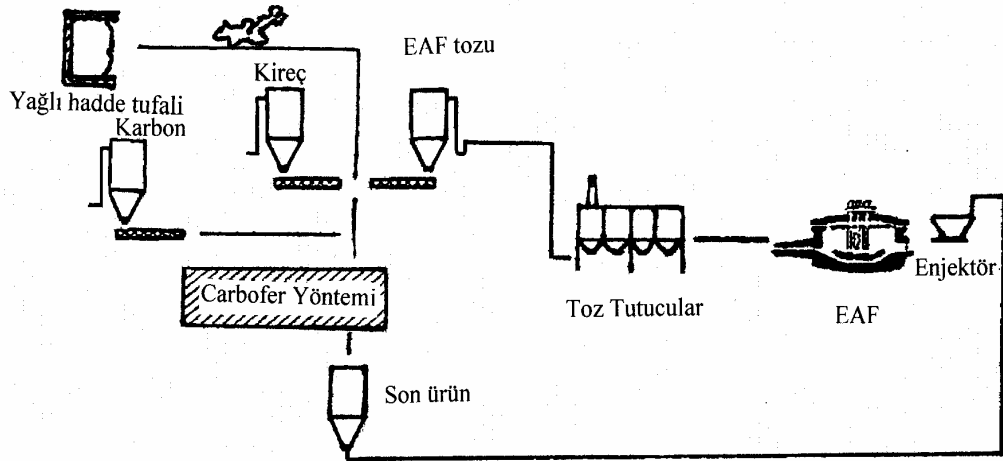
İngiltere Redcar'daki Tesistee tesisinde pilot tesis çalışmaları halen devam etmekte olan yöntemde haddehanelerden kaplama ve asitleme hatlarından ortaya çıkan demir hidroksit içerikli filtre kekinden ortaya çıkan yağlı hadde tufali çamuru fueloil ile ısıtılan karıştırma fırınında ön ısıtmadan sonra 3/8 inç'lik enjeksiyon lansıyla yüksek fırın tüyerlerinden yanma bölgesine enjekte edilmektedir(Şekil 4.8)[24].



Şekil 4.8. Yağlı hadde tufali çamurunun ve filtre kekinin YF'na enjeksiyonu [24]

4.7.4. Carbofer yöntemi

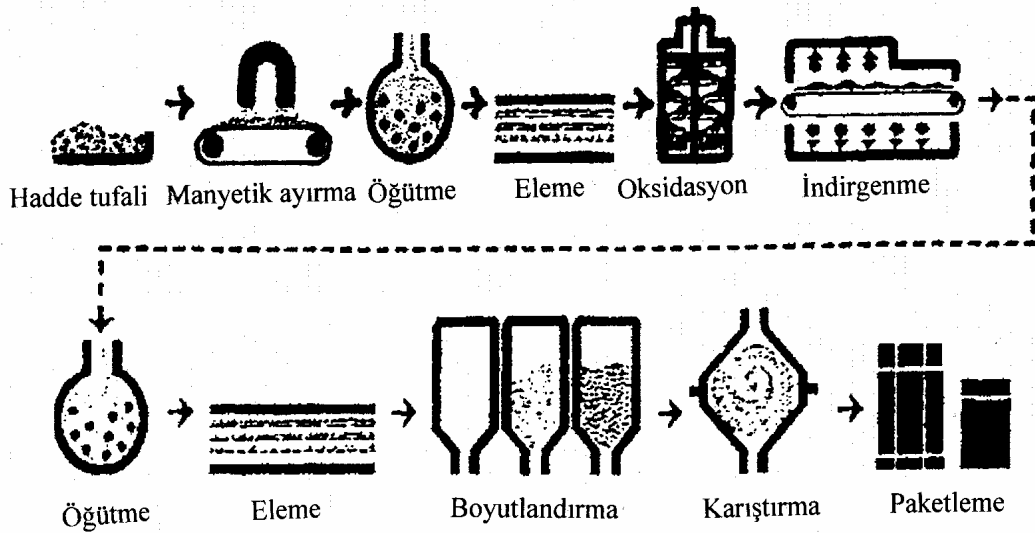
İngiltere'deki Co-Steel Sheerness şirketi tarafından geliştirilen yöntem halen deneme aşamasında olup yöntemde değişik oranlarda yağlı hadde tufali çamuru, EAF baca tozu, karbon ve kireç içeren karışım 300 kg/dak'lık besleme hızı ve 4-5 bar basınçla 3,8 cm iç çapa sahip lans sayesinde EAF'nın cüruf alma deliğinden fırına enjekte edilmektedir (Şekil 4.9). Denemeler sonucunda enjekte edilen karışımla çelik ve cüruf kalitesinde herhangi bir olumsuz etki görülmemiş, enjekte edilen karışım bünyesindeki demir kazanılmış ve EAF baca tozundaki Zn ve Pb miktarının artırılmasıyla baca tozunun demir dışı sanayinde kullanılması sağlanmıştır [25].



Şekil 4.9. Carbofer yöntemi [25]

4.7.5. Pyron yöntemi

Demir tozu üretimi için demir cevheri yerine kaba hadde tufalinin hammadde olarak kullanıldığı A.B.D'deki Pyron şirketi tarafından geliştirilen alternatif bir yöntemdir (Şekil 4.10) [26].



Şekil 4.10. Pyron demir tozu üretimi yöntemi [26]

Yöntemde manyetik ayırıcıda kum ve metalik olmayan bileşenlerinden arındırıldıktan sonra -100 Meşh'e öğütülen hadde tufali elendikten sonra önce 980°C'de oksitlenerek bünyesindeki FeO ve Fe₃O₄, Fe₂O₃ formuna dönüştürülür ve ardından yine 980°C'de hidrojenle indirgenerek sinter keki elde edilir. Sinter keki basit bir öğütlemeyle toz haline getirilerek boyut dağılımı ayarlandıktan sonra paketlenip kullanıma hazır hale getirilir [26].

Yüksek safiyette demir (% 97-98,5) içeren tozlardan üretilen parçalar düşük yoğunluğa sahip olmalarına rağmen yüksek mukavemet gösterdiklerinden mukavemet, işlenebilirlik ve boyutsal kararlılık gerektiren yerlerde kullanılmaktadır [26].

BÖLÜM 5. ATIK TOZLARIN GERİ KAZANIMINDA KULLANILAN PROSESLER

Fabrika içi atık toz malzemelerin tekrar kullanılabilmesi konusu bir çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Ayrıca bu konuda demir-çelik fabrikaları, devlet araştırma kurumları ve üniversiteler oldukça yoğun bir çalışma içerisinde. Değişik türde birçok prosesin patent alınmasına karşın pratikte birkaç tanesi pilot çapta çalışmanın dışına çıkabilmiştir. Bu proseslerin çoğunluğu bu tozları öncelikle fiziksel olarak sıkıştırmak ve sonra da içindeki zararlı maddelerden arındırmak konusunda birleşmişlerdir. Oysa bazı durumlarda düşük miktarlarda zararlı malzeme içeren tozların sadece sıkıştırılarak fiziksel özelliklerinin artırılması amaç edinilmiştir [27].

Peletleme, briketleme ve ekstrüzyon gibi değişik türdeki metotlar genelde tozların bir araya getirilerek mekanik yöntemlerle sıkıştırılmasına dayanır. Günümüzde entegre demir-çelik tesislerinin genel eğilim fabrika içi atık tozlarının tamamının bir zenginleştirme ünitesinde zararlı elementlerden arındırılması yönündedir. Bu arındırma işleminde ağırlığı Zn ve Pb'nin giderilmesi oluşturuyorsa da yüksek fırına zararlı maddeler dolması nedeniyle alkalilerde önem kazanmaya başlamıştır. Dolayısıyla alkali miktarının da zararlı olmayan sınırlara indirilmektedir [27].

Sürekli olarak devredecek tozların kimyasal limitleri tespit edilirken dikkat edilecek en önemli nokta Zn ve alkali miktarının işletme şartlarına göre optimum değerde tutulmasıdır. Bir zenginleştirme ünitesi ürünlerindeki başlıca istenmeyen elementler için ideal sınırlar şu şekilde olmalıdır [27];

Zn	% 0,05
Na ₂ O	% 0,2
K ₂ O	% 0,1

Ayrıca istenmeyen elementlerin boyut aralıkları 5-50 mm arasında olmalıdır. Kırılma yükü de 150 kg 'dan fazla olmalıdır. Artık tozların işlenmesinde Kawasaki, Lurgi ve SL/RN prosesleri kullanılmaktadır [27].

5.1. Atık Tozların Kullanım Prosesleri

5.1.1. Kawasaki prosesi

Fabrika içi atık tozların değerlendirilmesi konusunda yapılan başarılı sistemlerden biri de Kawasaki Steel ve Kawasaki Heavy Industries firmalarının ortaklaşa gerçekleştirmiş oldukları Kawasaki prosesidir. Proses üç bölümden ibarettir [27];

1- Hammadde harmanının hazırlanması: Pülp halinde toplanan atık tozlar filtrelenip kurutulur. Daha sonra harmanda karbon miktarını % 10-15 civarında tutabilmek için yeteri kadar öğütülmüş demir cevheriyle karıştırılır ve harmanlanır. Pelet harmanına bağlayıcı olarak bir miktar toz kireç ilave edilir. Uygun kalitede yaş pelet üretilmesi için toz kireç ilavesi ve nemlendirmenin dikkatlice yapılması gerekmektedir.

2- Yaş peletleme, ızgara fırın ve döner fırın: Harman peletlendikten sonra yaş peletler elenerek üç bölgeli hareketli ızgara fırınına şarj edilir. Izgara fırınında döner fırın gazlarının bir kısmı kullanılarak kurutma, ön ısıtma ve kısmi sertleştirme yapılmaktadır. Döner fırın gazları doğrudan kullanıldığı için ızgara fırında indirgeyici atmosfer mevcuttur. Ayrıca gazlar temizlenmeden kullanıldığı için ızgara girişinde düşük sıcaklıklarda bir miktar safsızlık peletlerin etrafında yoğunlaşabilir. Bunlar fırının ön ısıtma bölgesinde ilk safhada uçurduklarından problem oluşturmazlar. Bir miktar kok ile birlikte döner fırına şarj edilen kısmen indirgenmiş peletler boy/en oranı yaklaşık 10 civarında olan 40 m uzunluğundaki döner fırında 1100°C 'ye kadar ısıtılırlar. Döner fırında ısıtma fırın çıkışında tek bir brülörü ile

sağlanmakta olup fırın ekseni boyunca sıcaklığı veya fırın atmosferinin kontrol etmek amacıyla ilave hava fanları monte edilmemiştir.

3- Soğutma ve malzeme hazırlama: Döner fırını terk eden indirgenmiş peletler kullanılmamış kok ve kül döner soğutucuda doğrudan su buharı ile 120 °C 'ye kadar soğutulurlar. Doğrudan soğutma peletlerin üzerinde koruyucu bir oksit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Soğuyan malzemedan ürün elenerek ayrılır, elek altı kısım manyetik ayırıcıdan ve flotasyondan geçirilir. Malzeme kullanılmamış kok ve atık kül halinde ayrılmış olur [27].

5.1.2. Lurgi(waeltz) prosesi

Bu proses önceleri endüstriyel çapta fakir Zn ve Pb cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılmış fakat daha sonra Lurgi tarafından artık tozların değerlendirilmesi için kullanılmıştır. Bu amaçla test sahasına 3,6 m çapında 41 m uzunluğunda bir Waeltz fırını inşa edilmiş, proses için gerekli yan tesisat monte edilmiştir [27].

Test sahasında toplanan kurutulmuş atık tozlar belirli oranlarda vagon karıştırıcılarda karıştırılıp karışım çarpmalı değirmende öğütüldükten sonra 3-15 m çaplı bir pelet diskinde büyüklükleri 2-20 mm arasında değişen peletler elde edilmiştir. Harmana ilave edilen toz kireç peletleme sırasında bağlayıcı görevini görür. Daha sonra peletler % 40 kok tozu, % 60 linyitten oluşan indirgeyici ile birlikte Lurgi fırınına şarj edilir. Fırında ısınma daha ziyade fırına şarj edilen katı yakıt vasıtasıyla sağlanmaktadır. Topaklanma sonunda malzeme sıcaklığı 1150 °C 'ye erişir. Fırının çıkış noktasında ise 1050 °C 'ye düşer. Test sonuçlarında yüksek oranlarda Zn ve Pb giderimi sağlanmıştır. Alkali giderimi de % 25-50 civarındadır. Döner fırında erişilen yüksek sıcaklık ve şarj üzerindeki oksitleyici atmosferden dolayı S giderimi % 30 civarında olmaktadır [27].

Lurgi tarafından yapılan testlerde kullanılan atık toz malzemenin değişik kimyasal karakterlerinin prosesi olumsuz yönde etkilemediği belirtilmektedir. Olumlu test sonuçları üzerinde Lurgi değişik kapasitelerde atık toz işleyen tesisler için

mühendislik tasarımları geliştirmiştir. Optimum ekonomik kapasitesi diğer döner fırın proseslerine göre daha düşük olan ve safsızlıkların daha yoğun olduğu atıkları işleyebilen bir prosestir. Bu proses entegre demir-çelik tesislerinden ziyade elektrik ark ocaklarının yoğun olduğu küçük tesisler için uygun görülmüştür [27].

5.1.3. SL/RN prosesi

Daha önceleri demir cevheri ve peletlenmiş ürünler için geliştirilen bu yöntem daha sonraları atık baca tozlarında kullanılıp başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Proses üç ana kademedен oluşmaktadır [28].

- a - Pelet harmanının hazırlanması
- b - Yaş peletleme, ızgara ve döner fırın işlemleri
- c - Soğutma ve malzeme hazırlama

5.1.3.1. Pelet harmanının hazırlanması

Pülp halinde toplanan atıklar filtrelenip kurutulduktan sonra diğer tozlar, öğütülmüş demir cevheri ve bentonit ile birlikte tesis sahasında ayrı bunkerlerde depolanır. Çıkış miktarlarına göre eşit oranlarda karıştırılan yüksek fırın ve çelikhane baca tozlarına harmandaki karbon miktarını %10'un altında tutmak için bir misline yakın miktarda öğütülmüş demir cevheri ve bağlayıcı olarak % 0,5-1 oranında bentonit ilave edilerek pelet harmanı oluşturulur. Harmanda cevher oranı % 40-50 arasında değişmektedir [28].

5.1.3.2. Yaş peletleme, ızgara ve döner fırın işlemleri

6 m çaplı üç adet pelet diskinde pelet çapı 6-16 mm olacak şekilde yaş peletlenen harman faydalı ızgara alanı 250 m² olan iki bölgele hareketli ızgara fırın üzerinde ayrı bir ateşleme sistemiyle kurutulur. İkinci bölgede 1050°C 'ye kadar döner fırın çıkış gazları ile ön ısıtılmakta ve aynı zamanda kısmen indirgenmektedir. Ön ısıtma bölgesinde peletlerin 1050 °C 'ye kadar ısıtılması için geçen zamanın 20 dakika kadar olduğu belirtilmektedir. Kalan zamanda bir miktar indirgenme ve mukavemet

kazanımı olmaktadır. Daha sonra bir miktar indirgeyiciyle birlikte döner fırına şarj edilen peletler 1100°C civarında indirgenir [28].

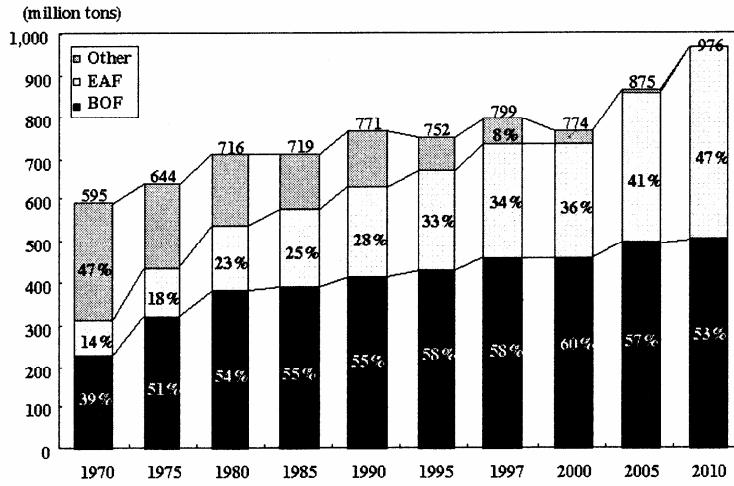
SL/RN prosesinde pelet harmanı çoğunluk yüksek fırın baca tozlarından gelen karbonu içermediğinde peletler ızgara fırın üzerinde 1200°C 'de oksit peletler halinde pişirilir. Bu durumda daha mukavemetli peletler şarj edildiğinde döner fırın işlemi kolaylaşır. Pişirme sırasında ızgara fırında bir miktar kükürt giderimi sağlanmaktadır. Pişirilmiş oksit peletlerden elde edilen ürün suni hurda şeklinde çelikhane girdisi olarak da kullanılmaktadır. 6 m çap, 7 m uzunluğunda olan döner fırın, fırın eksenini boyunca monte edilen hava fanları ve yakıt enjeksiyonu gibi diğer SL/RN fırınlarının tipik özelliklerini taşımaktadır [28].

5.1.3.3. Soğutma ve malzeme hazırlama

Döner fırını terk eden malzeme döner soğutucu da 100°C 'ye kadar suyla soğutulmakta ve malzeme hazırlama kısmında ürün kullanılmayan kok ve külden ayrılmaktadır. Proses sonucu elde edilen indirgenmiş peletlerle metalizasyon oranı % 90, çinko ve kurşun giderme 85, -5 mm elek altı dağılımı 5 civarındadır [28].

BÖLÜM 6. DİREKT DEMİR ÜRETİM PROSESLERİ

Dünya çelik üretimi güneydoğu Asyada 1998 yılındaki ekonomik durgunluktan sonra hızlı bir şekilde artmıştır. Bu sıralarda ham çelik üretiminde BOF'tan EAF'na doğru güçlü bir eğilim görülmüştür. Bu eğilimleri EAF'larında hurda yerine cevherden elde edilen doğrudan redüklenmiş demir (DRI) ihtiyacı ortaya çıkarmıştır [29].

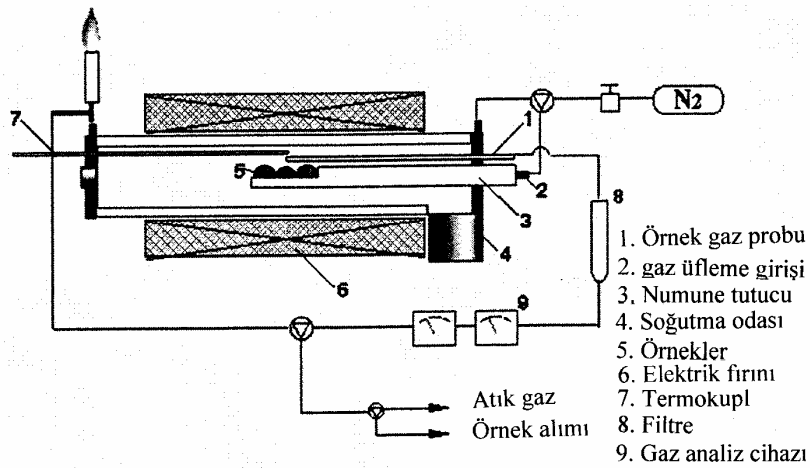


Şekil 6.1. Yıllara göre çelik üretim yöntemlerinde görülen eğilim [29]

Tüm bu eğilimlerin sonucunda demir ihtiva eden kaynaklarından (demir cevher ve demirli atıklar) kömür ilavesiyle indirgenmiş demir elde edilmeye çalışılmış ve bu yeni teknoloji ITmk3 olarak adlandırılmıştır [29].

6.1. Doğrudan İndirgenmeyle İlgili Yapılan Çalışmalar

Doğrudan indirgenmeyle ilgili yapılan çalışmada şekil 6.2.' de gösterilen tüp fırınında uygulanmıştır. Çalışma tüpü 50 mm çapında 1500 mm uzunluğunda olup 3 adet pelet tüp fırının içerisine itilerek konulmuştur. Peletlerin sıcaklığı peletin içerisine konan bir termokupul tarafından ve oluşan gaz bileşimi taşıyıcı azot gazının etkisi ile ölçülmüştür ($2N_2I/min$)[29].



Şekil 6.2. Doğrudan redüklenmede kullanılan tüp fırının şekli [29]

Peletlerdeki demir cevherinde bulunan oksijen miktarına göre stokiyometrik olarak karbon ve kömür karışımı yapılmıştır. Hammaddelerin kimyasal bileşimi aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir [29].

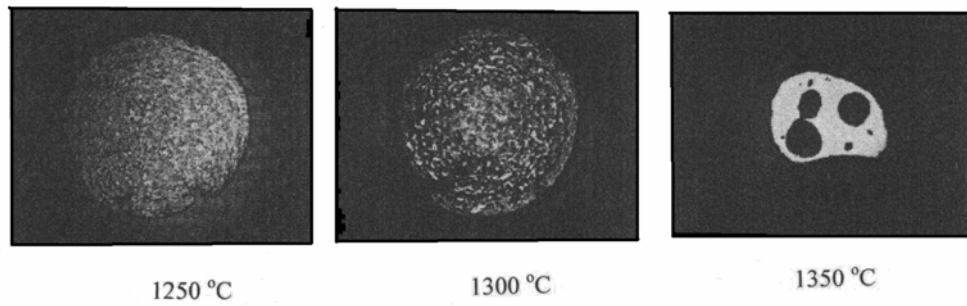
Tablo 6.1. Pelet numunelerinde kullanılan cevherin kimyasal bileşimi[29]

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

Tablo 6.2. Pelet numunelerinde kullanılan kömürün kimyasal bileşimi[29]

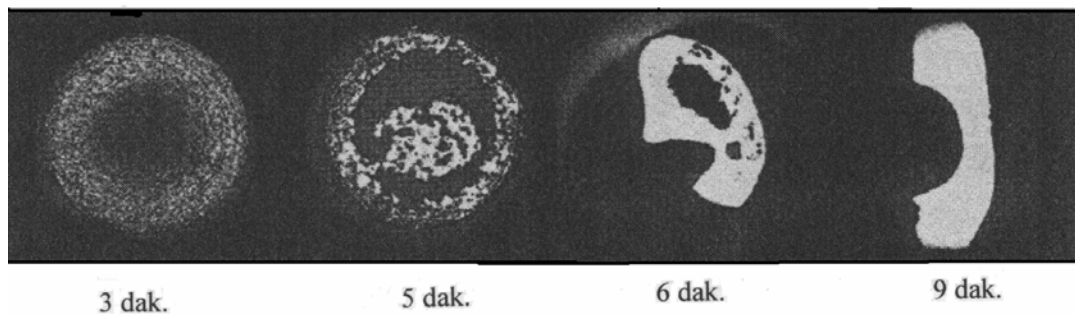
Kömür	Rutubet	Kül	Uçucu mad.	C	H	N	S
A	1.12	4.53	17.12	83.53	4.22	1.08	0.84
B	0.70	9.66	17.61	82.20	4.24	0.78	0.23

İlk test atmosfer basıncı altında 1250, 1300 ve 1350°C’de fırınlanmışlardır. A cevheri, kömür ve bağlayıcıdan oluşan karışım kompozit peletlerde karışım cevher/kömür/bağlayıcı oranı $\%$ 80,3/18,5/1,2 ve işlem süresi 12 dakikadır. Şekil 6.3’te üretilmiş peletlerin kesit görüntüsü görülmektedir. 1250 ve 1300 °C de üretilen DRI peletlerde redüklenme olup, metalik demir fazı yüzeyde ve peletin çeşitli bölgelerinde gözükmiştir. 1350°C de redüklenen pelette mükemmel erime olup 6 dakikada demir fazı ve curuf fazı ayrılmıştır. Bu test gösterir ki 1350 °C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda çok kısa süreler içinde ergimiş metalden curufu ayırmak mümkün olabilmektedir [29].



Şekil 6.3. Peletlerin farklı sıcaklıklarda fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü [29]

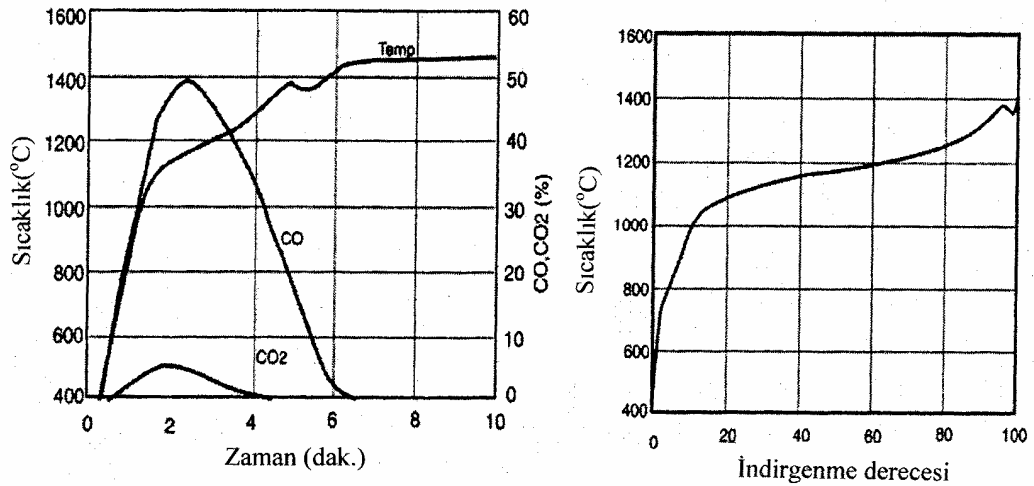
İkinci testte ise fırına verilen örnek peletlerin fırında kalma sürelerinin peletlerin indirgenme davranışına etkileri incelenmiştir. Zaman testindeki peletler B karışımına sahiptirler. B karışımında cevher/kömür/ bağlayıcı oranı ağırlıkça $\%$ 80,3/18,5/1,2’dir. Bu testte indirgenme davranışı bir önceki testten daha belirgindir. Bu testlerdeki süreler 3, 5, 6, 9 dakika olup Şekil 6.4’te peletlerin kesit görüntüleri gözükmektedir [29].



Şekil 6.4. Peletlerin farklı sürelerde fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü [29]

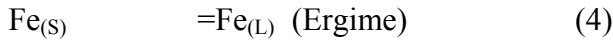
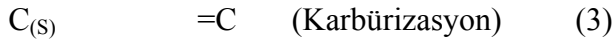
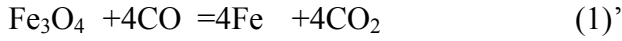
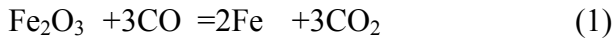
3 dakika fırınlanan karbon kompozit pelette az olmakla birlikte indirgenme gözlenmiştir. 5 dakikalık pelette ergime homojen bir dağılım göstermiş olup yuvarlak şeklini korumuştur. Bununla birlikte 5 dakikalık numunede ağır metal fazı cüruf fazından ayrılmasına rağmen yüzeyde ve iç kesimlerde dağılmıştır. Bu şekilde dağılım kullanım açısından yetersizdir. 6 dakikalık peletlerde curuf ergiyerek metalden ayrılmıştır fakat ayrışma tamamen olmamıştır. 6 dakikadan sonraki numunede metal ve curuf fazları tamamen birbirlerinden ayrılmışlardır [29].

İndirgenme ve ergime mekanizmaları peletlerdeki termo kupullardaki sıcaklığın ölçülmesiyle ve gaz bileşimleri değişimi temel alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 6.5'te fırındaki peletlerin sıcaklıkları ve CO, CO₂ miktarları gösterilmiştir. Peletlerdeki sıcaklık 1100°C'ye kadar hızlı bir artış olup bundan sonra artış oranı yavaşlar. 1370°C'de sıcaklık düşer bu nokta peletlerde dönüşümün tamamlandığı noktaya tekabül eder. % 95 üzerinde dönüşümde sıcaklık düşüşünün açıklaması bu noktada karburizasyon ve ergime gibi bazı endotermik olayların meydana geldiğini gösterir [29].



Şekil 6.5. Peletlerin sıcaklıkla CO, CO₂ miktarlarının zaman göre değişimi ve indirgenme dereceleri[29]

Analizler sonucu aşağıdaki reaksiyon adımları hesaplanmıştır.



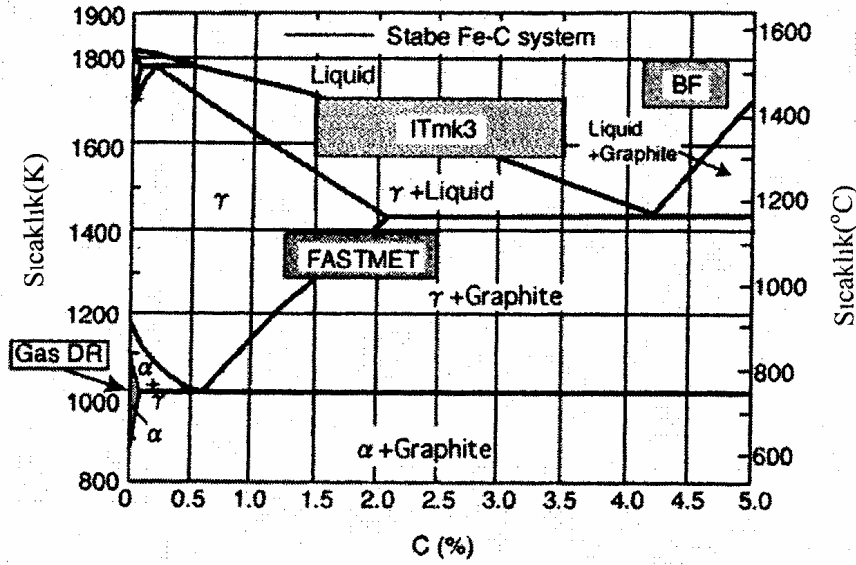
(2) nolu reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup 1000°C 'in üzerinde gerçekleşir. Reaksiyon gerçekleştiğinde ısı dengesi ile ısıtma oranı fırındaki peletlerin sıcaklığını sabit tutabilir [29].

Bu durumdaki ısı transferi kimyasal reaksiyonlardaki ısı transferinden daha hızlıdır. Pelet sıcaklıkları hızla artar ve ergimiş ganglarla indirgenmemiş FeO indirgenmeye başlar. Bu durumda ergime indirgenmeleri başlar [29].



Sıvı FeO çok aktif olup kolayca refrakterlere zarar verebilir. Bu noktadan yaklaşıldığında refrakterleri FeO korozyonundan korumak için ergime öncesi indirgenme fikri öngörülmüştür [29].

Deneysel çalışmalarda demir cevheri içeren karbon kompozit peletlerin 1350°C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda indirgenebileceğini göstermiştir. İşlem aralığı Fe-C denge diyagramında Şekil 6.6'da tespit edilmiştir. Şekilden de gözüktüğü üzere gaz bazlı reaksiyonlar DR bölgesinde, FASTMELT bölgesinde de DR gibi katı-katı bölgesinde gerçekleşmektedir. Halbuki ITmk3 denge diyagramından da görüleceği üzere katı ve sıvı bölgelerinin her ikisini de içermektedir. Yine denge diyagramında karbon miktarının % 1,5'tan-3,5'ğe değişebileceği görülmektedir [29].



Şekil 6.6. Demir-karbon denge diyagramında farklı proses aralıkları [29]

6.1.1. Doğrudan indirgemede kutu fırın deneyleri

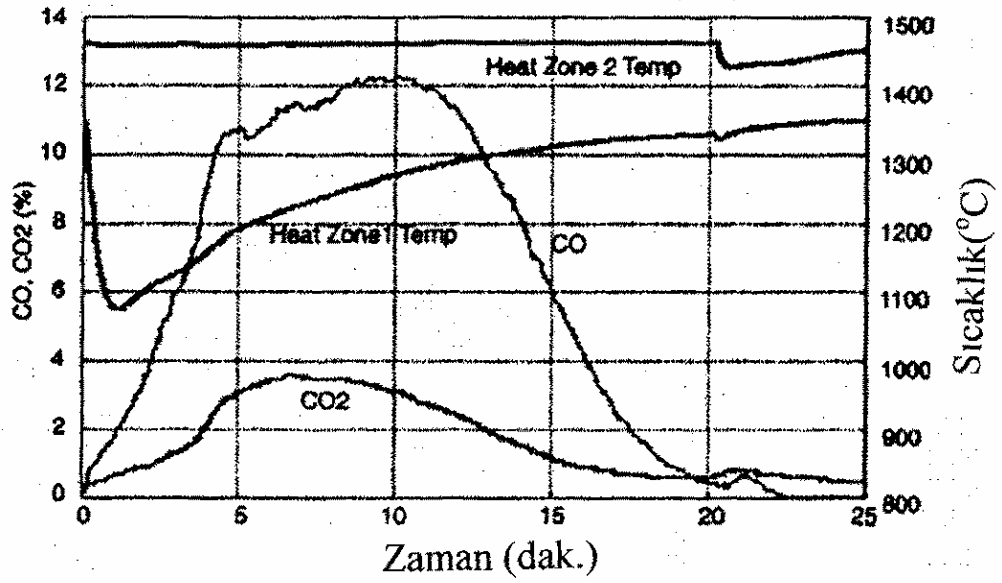
Bu çalışma karbon kompozit peletlerde kütle davranışları bir kutu fırında incelenmiştir. Fırın özellikle ergime öncesi indirgenme fikrini gerçekleştirmek üzere tasarlanmıştır. Fırın iki ısıtma bölgesi olup, indirgenme ve ergime davranışlarını görmek için gözetleme ünitelerine sahiptir. Fırındaki bölümler sıcaklık ve gaz bileşimi konusunda sürekli olarak gözlenmiştir. Deneyde kullanılmak üzere 80'den fazla pelet hazırlanmıştır. Hazırlanan peletler refrakter bir tabla üzerine konarak fırının içerisine konulmuştur. Kısmi ergime ve curuf ayrışımından sonra soğuma bölgesine gönderilmiştir. Bu testlerde dört çeşit cevher ve dört çeşit kömür karışımli peletler kullanılmıştır. Peletteki cevherler hematit ve manyetit olup kömürler uçucu madde içermekte olup, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları ve cevher özellikleri tablo 6.3'te verilmiştir [29].

Deneyde kullanılan peletlerde bağlayıcı olarak bentonit kullanılmış olup peletteki karbon, oksijen ve artakalan karbon oranları stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Fırın sıcaklığındaki ve CO/CO_2 oranındaki değişme Şekil 6.7'de gösterilmektedir. Bu şekilden de görüleceği üzere fırın sıcaklığında ilk olarak bir azalma söz konusu olur. Bu azalmanın sebebi refrakter altlığın ısınmasının sonucudur ve bir süre sonra sıcaklık yükselmeye devam etmektedir. Deney sonucunda elde edilen ürünler

elenerek boyutlandırılmıştır. Elemede elde edilen boyutlar +3mm,-3mm +0.7mm, -0.7mm olup ürünlerin % 90'dan fazlası +3mm civarında olup etrafları camsı veya granül biçiminde bir curuf tabakasıyla kaplıdır [29].

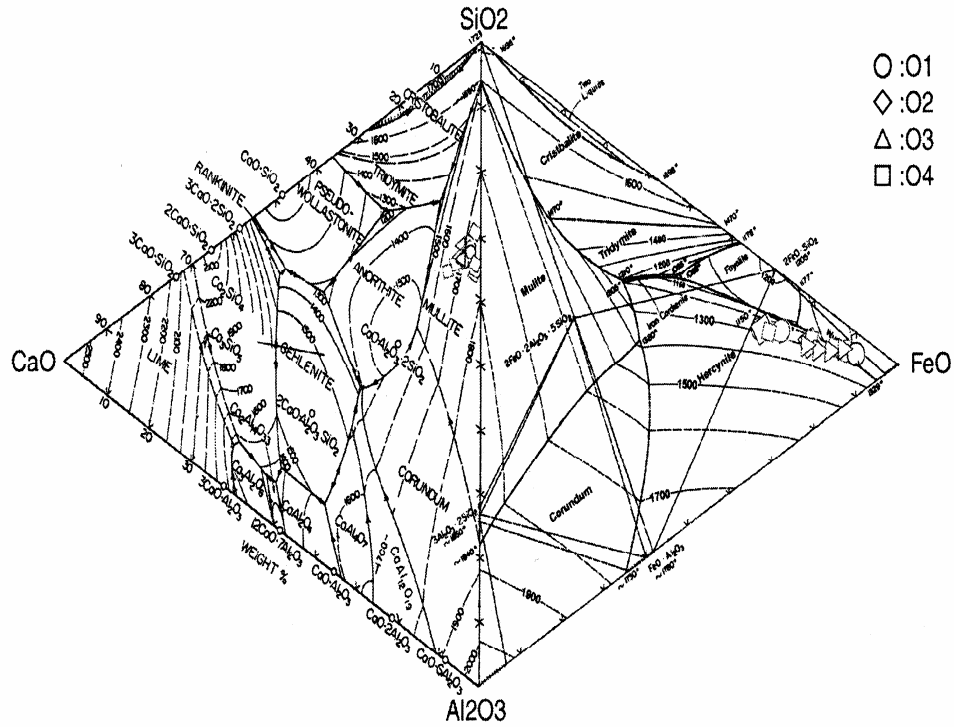
Tablo 6.3. Karbon kompozit pelet mumune bileşimleri [29]

Cevher						Kömür			
Numune	Top.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Numune	Kül	VM	FC
O1	68,10	0,01	0,92	0,47	0,05	C1	9,75	15,88	75,37
O2	69,51	30,22	1,42	0,41	0,46	C2	8,90	19,60	71,60
O3	66,42	0,28	2,52	1,18	0,28	C3	9,95	36,41	53,63
O4	62,67	0,35	3,92	2,22	0,02	C4	13,52	2,00	84,48



Şekil 6.7. Fırın sıcaklığına bağlı olarak fırındaki CO/CO₂ oranındaki değişim [29]

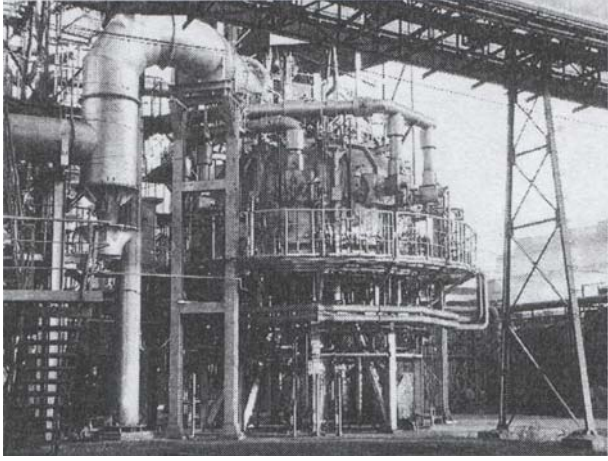
Cüruf bileşimini oluşturan SiO₂-Al₂O₃-CaO oksitlerinin üçlü denge diyagramındaki yerinin müllit bölgesinde olduğu görülmüştür. Bu cüruf bileşimi normal çelik üretim tesislerindeki cüruf bileşiminden farklıdır. Benzer şekilde SiO₂-Al₂O₃-FeO üçlü denge diyagramında cüruf bileşimi tespit edilmiştir. FeO oranının artmasıyla ötektik sıcaklığının azalmış fakat cüruftaki FeO'nun mümkün olduğunca az olması gerektiği için bu işlemi yerine getirecek ince boyutlu cüruf ötektiğini düşürecek CaO ilave edildiğinde çok başarılı bir şekilde cüruftan ayrılmış demir bilyalar elde edilmiştir [29].



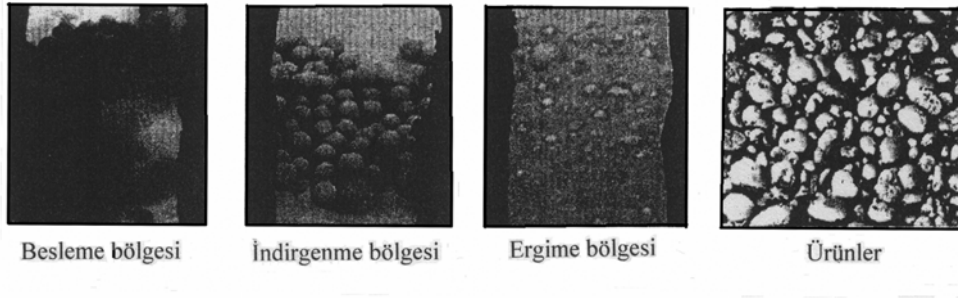
Şekil 6.8. Pelet numunelerin denge diyagramındaki yerleri [29]

6.1.2. Doğrudan indirgenmede pilot fabrika testleri

Doğrudan indirgenme (DRI) deneylerinde elde edilen mühendislik bilgilerinin sanayiye aktarımının yapılması için Kobe çelik firması tarafından Kakogawa’da bir pilot fabrika kurulmuştur. Şekil 6.9’da bu fabrikanın genel bir görünüşü görülmektedir. Fabrika üç ısıtma ve bir soğutma bölgesine sahip döner bir fırındır. Fırının bölümlerinde indirgenme, karbürizasyon ve ergimeyle demirin cüruftan ayrılması kademelerine sahiptir. Şekil 6.10’da fabrikanın çeşitli bölgelerinden alınan örnekler görülmektedir. Besleme bölgesi tozlu olup bu bölümde kömürde bulunan uçucular uzaklaştırılır. İndirgenme bölgesinde ergime gerçekleşmeyip sadece katı halde indirgenme oluşur. Ergime bölgesinde peletlerde kolayca bir ergime gerçekleşir ve cüruflla demir ayrışır. Soğutma bölgesinde demir küreler oluşur ve cüruftan ayrılır [29].



Şekil 6.9. Kobe çelikğin Kakogawa'daki pilot fabrika tesisi [30]



Şekil 6.10. Fabrikanın çeşitli bölgelerinden alınan pelet görüntüleri [30]

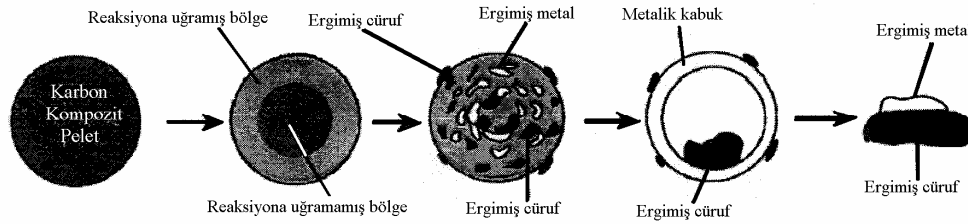
6.2. Kompozit Peletler

1- Maden kömürü ihtiva eden karışım peletler kolayca yapılabilir. Soğuk bağlı peletleme metodu, diğer peletleme yöntemlerindeki gibi mukavemeti arttırmak için sıcaklık gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Soğuk bağlı peletleme yönteminde istenen mukavemet değerini elde etmek için atmosfer koşullarında 3-4 gün beklemek yeterlidir. Peletlerin mukavemeti yaklaşık 30 kg/pelet olması yeterlidir. Soğuk bağlı peletlerde cevher kömür karışımı için yeterli mukavemet. % 4 dekstrin ilavesiyle elde edilmiştir [30].

2- (-325) mesh'lik hammadde boyutu pelet üretimi için kritik bulunmuştur. Laboratuvar testlerinde % 40'ı (-325) mesh altı ihtiva eden peletlerde fırındaki indirgenme koşulları sırasındaki mukavemeti için en uygun tane boyut dağılımı olduğu tespit edilmiştir [30].

3- Peletler ağırlıkça % 10 kömür ihtiva ettiğinde 1050 °C ‘de ve 15 dakikada çok hızlı indirgenirler ve metalleşme seviyesi yaklaşık % 90 ‘a ulaşır. Bu özelliğinden dolayı sünger demir üretim verimliliğini artıracığı beklenmektedir [30-31].

Kompozit peletlerden doğrudan redüklenmiş demir eldesi şekil 6.11’deki gibidir [32].



Şekil 6.11. Doğrudan redüklenmiş demir elde ederken pelette görülen safhalar [32]

6.2.1. Kompozit peletlerdeki gelişmeler

Geliştirme bölümünde maden kömürü bileşimli peletler laboratuarda çeşitli bileşimlerle ve farklı şartlar altında üretilebilirler. Peletler kuru mukavemet ve indirgenebilirlik açısından değerlendirildiğinde; pelet üretiminde peletlerin tane boyut dağılımı, pelet bileşimi, bağlayıcı türü, bağlayıcı miktarı, redükleyici miktarı ve türü hakkında ayrıntılı bir çalışma yapılmıştır. Pelet üretiminde herhangi bir ısıtma işlemi, hatta otoklav dahi yapılmadığı için bu şekilde pelet üretimine soğuk bağlı pelet denilmiştir [30].

6.2.2. Kompozit peletlerde hammaddeler

Agrawal ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Baitarini’den gelen demir cevheri kullanılmıştır. Cevherin kimyasal bileşimi tablo 6.4’te verilmiştir. Peletlerde aripur’dan gelen koklaştırılmamış kömür kullanılıp, kömür ısıtma işlemi tutulup petrol koku ilave edilmiştir. Petrol koku çalışmada yoğunluğu ve mukavemeti arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan indirgeyicilerin analizleri tablo 6.5’de verilmiştir [30].

Tablo 6.4. Cevherin % kimyasal bileşimi [30]

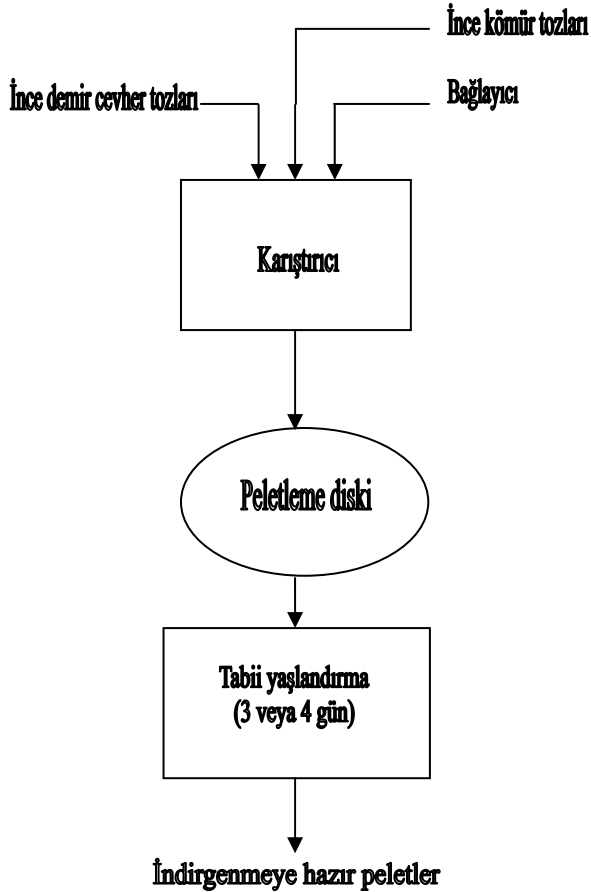
Fe_{toplam}	Fe₂O₃	FeO	SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	S	P	Ateş zaiyatı
67,78	91,37	4,9	1,41	2,13	---	---	0,018	0,07	0,85

Tablo 6.5. Kullanılan indirgeyicilerin analizleri [30]

Bileşim	aripur kömürü %	Aktive edilmiş %	Petrol koku %
Uçucu madde	33.21	7.10	8.00
Kül	19.45	3.50	0.74
Sabit karbon	47.37	89.20	91.26

6.2.3. Kompozit pelet yapımı

Kompozit pelet konusunda yapılan bu çalışmada Agrawal ve arkadaşları kullanılan kömür ve cevher gerekli tane boyutuna getirmişlerdir. Öğütülen cevher ve kömür eleklerde elenerek farklı boyut aralıklarına getirilmiş ve sonrasında gerekli tane boyutuna sahip hammaddeler belirlenen oranlarda karıştırılmıştır. Bu işlem sonrası bağlayıcılar mikser yardımı ile ilave edilmiştir. Sonrasında yaklaşık %10 civarında su ilave edilerek peletleme cihazında 10-12 mm boyutuna sahip kompozit pelet üretilmiştir. Üretilen peletin yaş mukavemeti 0,8-1,2 kg/pelet ölçülmüştür. Yaş peletler atmosferik koşullar altında 3-4 gün kurutulmuştur ve soğuk bağlı kompozit peletler üretilmiştir [30].

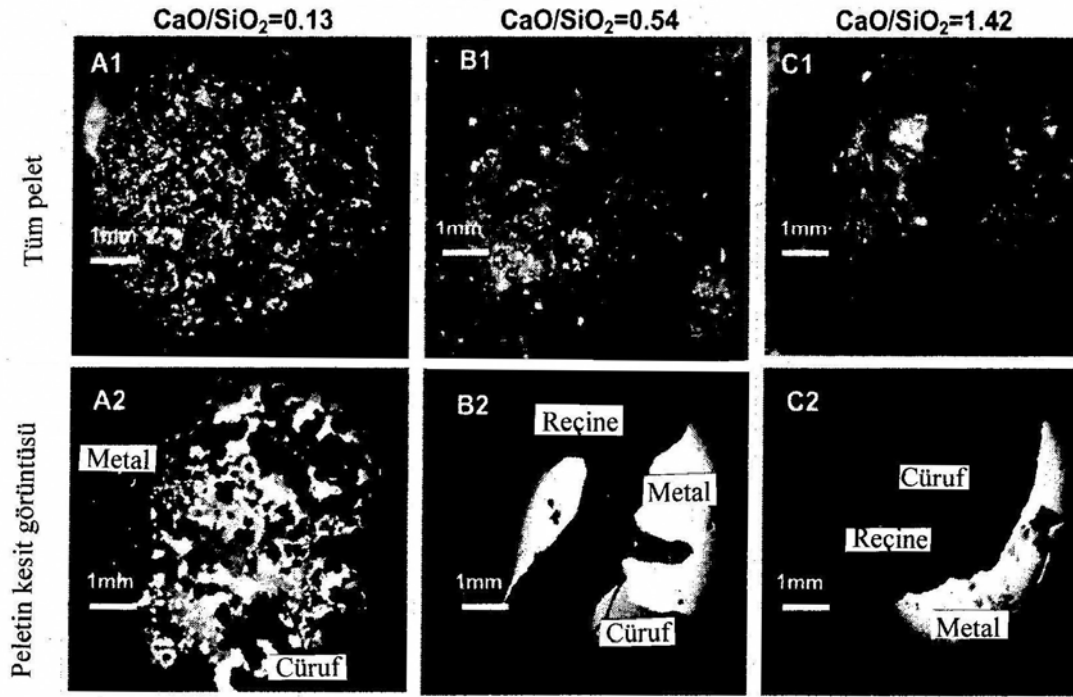


Şekil 6.12. Kompozit pelet üretim prosesi [33]

6.2.4 Kompozit peletlerde CaO/SiO_2 oranı

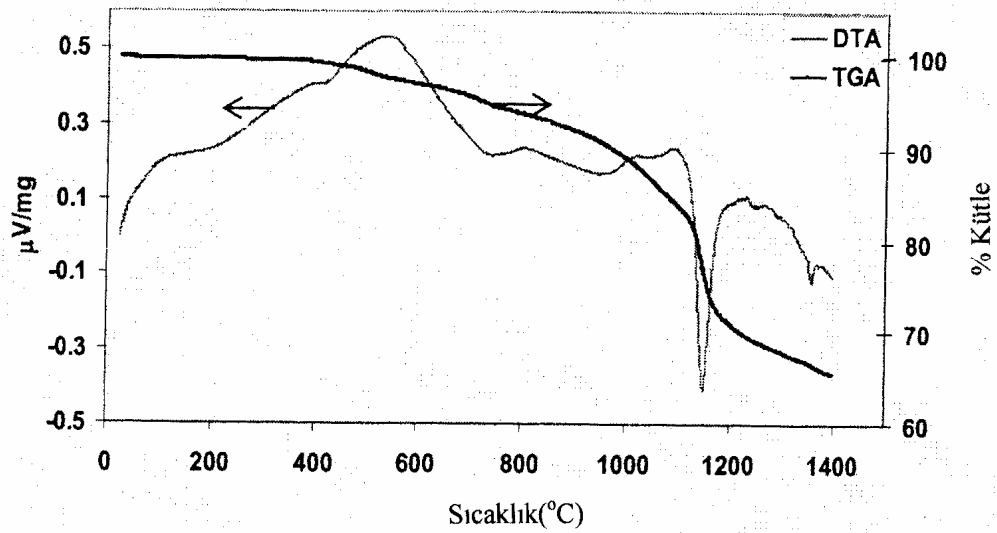
Roodsai ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise peletlerde kullanılan kömürün kül içeriğindeki SiO_2 oranına göre hazırlanan 3 bileşim için CaO/SiO_2 oranı 0,13-0,54-1,42 olarak hazırlanmış, hazırlanan numune peletler fırına verildikten sonra peletler incelenmiştir. 1310 °C'de 10 dakika bekletilen peletler incelendiğinde CaO/SiO_2 oranı 0,13 olan A_1 ve A_2 peletleri tipik sünger demir yapısını sergilemişlerdir. Kesit yüzey görüntülerine baktığımızda demir ve curuf fazları ayrışmamıştır [33].

CaO/SiO_2 oranı 0,54 olan B_1 ve B_2 peletlerinde ise eşit olmayan yoğunlaşmış yüzeyler görülüp, metalik faz damlalar halinde curuf fazından ayrılmıştır. CaO/SiO_2 oranı 1,42 olan C_1 ve C_2 peletlerine bakıldığında kabukta oyuklar gözlenip metalin kolay bir şekilde curuf fazından ayrıldığı gözlenmiştir [33].



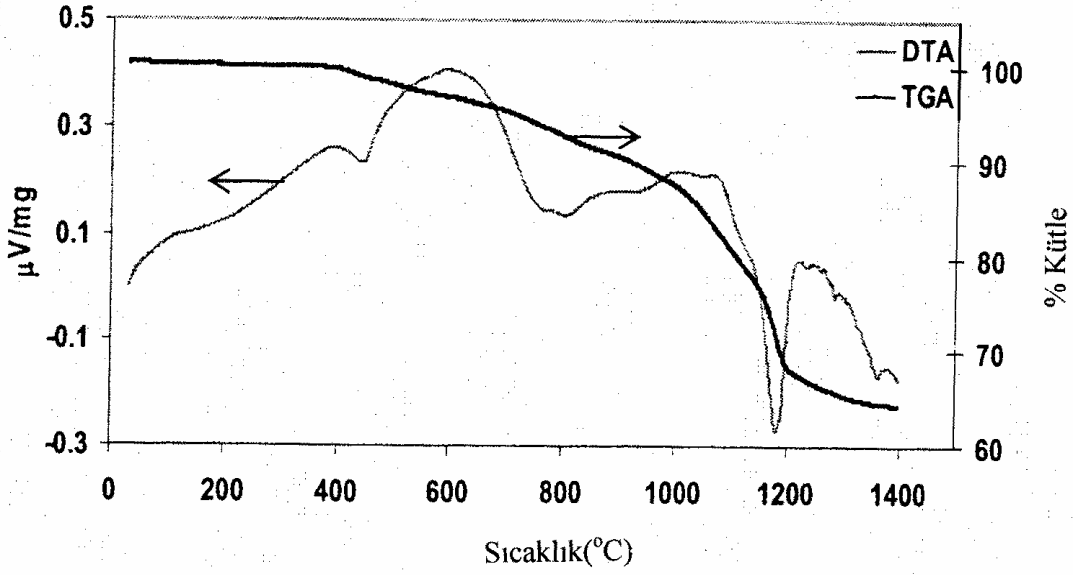
Şekil 6.13. Farklı oranlarda CaO/SiO_2 oranına sahip peletlerin indirgenme sonrası kesit görüntüleri.[33]

Peletlerin DTA ve TGA analizlerine bakıldığında

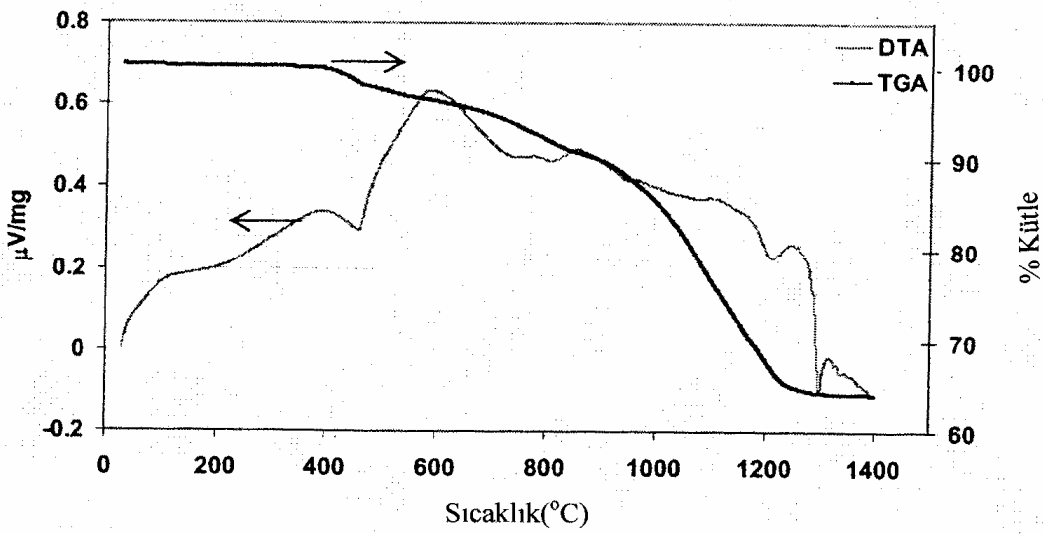


Şekil 6.14. CaO/SiO_2 oranı 0,13 olan numunenin DTA ve TG analizleri [33]

CaO/SiO₂ oranı 0,13 için DTA'da 1152°C'de pik bize curuf fazının ergimeye başladığını gösterir. 1358 °C'deki ikinci pik ise demirin karbürizasyonu sonucudur. TGA eğrisine baktığımız da 1152 °C'den sonraki eğimin yüksek olması bu bölgede hızlı indirgenmenin yer aldığını gösterip, aynı zamanda curuf ve demirin de ayrılmadığını işaretidir. CaO/SiO₂ oranı 0,54 için benzer grafikler elde edilir [33].



Şekil 6.15. CaO/SiO₂ oranı 0,54 olan numunenin DTA ve TG analizleri [33]



Şekil 6.16. CaO/SiO₂ oranı 1,42 olan numunenin DTA ve TG analizleri [33]

CaO/SiO₂ oranı 1,42 için curuf ergime piki 1210 °C'de gözüktüp pik diğer iki örneğe oranla çok küçüktür.

Sonuç olarak karbon kompozit peletlerde 1310 °C'de ergime davranışı curuf bileşimine bağlıdır. CaO/SiO₂ oranı 0,54 ten büyük eşit olduğunda metalik demir 10 dakika gibi bir sürede curuftan ayrılır. Bu oranın altında 1310°C'de 10 dakikada curufla demir ayrışmamaktadır. İndirgenmemiş demir oksitler peletin merkezinde yer alıp curufun ergime sıcaklığının düşürülmesinde önemli bir rol alır. CaO/SiO₂ oranı 1,42 olduğunda katı halde daha fazla indirgenme gözlenmiştir [33].

6.2.5. Peletlere uygulanan testler

6.2.5.1. Peletlerin gaz geçirgenliğinin ölçülmesi

Malzemedeki bulunan açık porozite malzemenin gaz geçirgenliği ile ilişkilidir. Poroziteli malzemelerde gaz geçirgenliği gaz veya sıvının malzemenin bir ucundan diğer ucuna geçme derecesine bağlıdır. Gaz geçirgenliğinin olması için malzemedeki porozitelerin açık ve birbirleri ile bağlantılı olmalıdır. Peletlerde verimli bir redüklenme için optimum boyutta homojen dağılmış poroziteler istenir [34].

Malzemenin geçirgenliği uygulanan basınçla ölçülebilir. Basınç uygulaması porların yapısının çok kompleks ve dolambaçlı bir yapıya sahip olmalarından dolayı gereklidir.

Gaz geçirgenliği, uygulanan basınçlı sıvının fonksiyonu tarafından malzemenin sıvı akımına karşı göstermiş olduğu dirençle ölçülür. Geçirimsizlik katsayısı porların boyutu ve porozite miktarıyla doğru orantılı olarak artar. Sonuç olarak gaz geçirgenliği malzemenin por boyutu ve porların yapısı hakkında bizlere dolaylı olarak bilgi vermektedir. Malzemelerde gaz geçirgenliğinin ölçümünde diğer bir test de kabarcık noktası test'i olarak adlandırılır. Bu test'te malzeme içine nüfuz eden sıvının porlardan dışarı atılabilmesi için basınç gerektirir[34].

Gaz geçirgenliğini formülize etmek istersek;

Darcy kanununa göre geçirimsizlik katsayısı α olarak ifade edilir ve geçirgenlik porlu malzemelerde basıncın düşmesiyle akış oranı arasında bir ilişkiye sebep olur [34].

$$Q = (\alpha A / \eta t) \cdot ((P_1^2 - P_2^2) / 2P_2) \quad (1)$$

Burada;

Q =gaz akım oranı(m^3/s)

A =malzemede gaz geçirgenliğinin test edildiği alan

t = örnek kalınlığı

η =gaz viskozitesi

P_1 =üst yüzeydeki basınç

P_2 =alt yüzeydeki basınç

Por boyutunda kabarcık testini ifade etmek için numune alkol gibi ıslatıcı bir sıvıyı içerisine bırakılır. Sonra gaz basıncı yavaş yavaş artırılmaya başlanıp, malzeme yüzeyinde ilk gaz kabarcığının oluşması gözlenir. Maksimum por boyutu (dp) uygulanan basınçta (P) ilk gözlenen kabarcığın şeklinden tayin edilir [34].

$$dp = 4\gamma \cos(\theta) / P$$

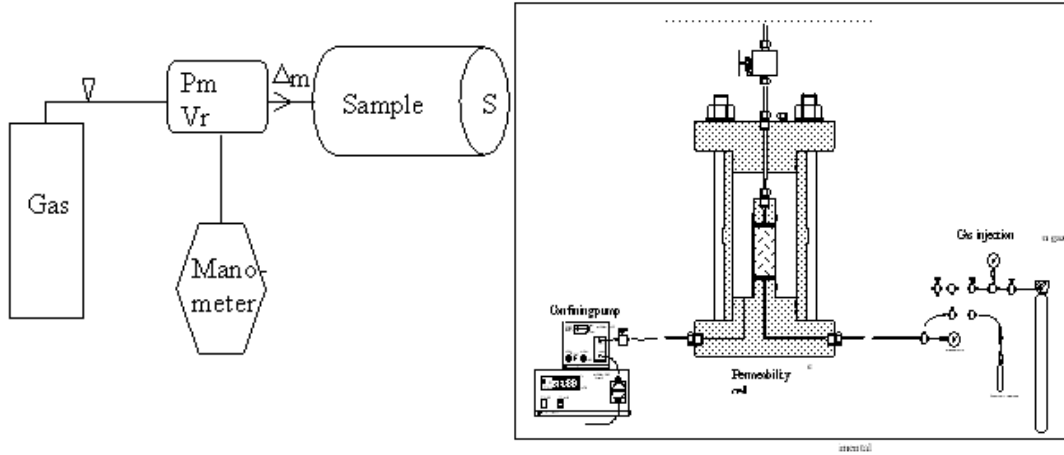
Burada;

θ =ıslatma açısı

γ =sıvının yüzey enerjisi(gerilimi)

P =basınç

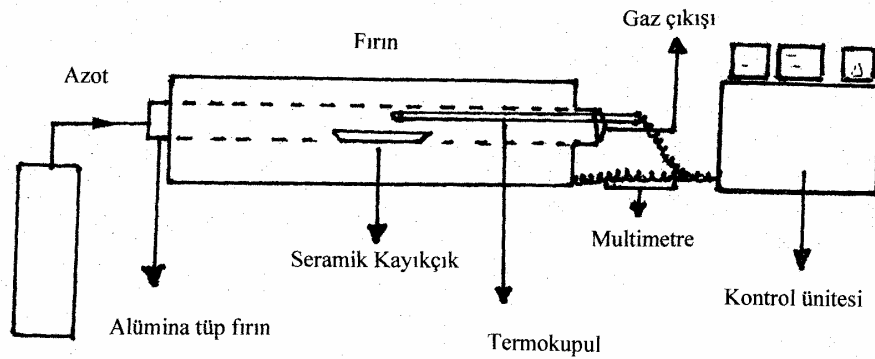
dp =en büyük por boyutu



Şekil 6.17. Gaz geçirgenliğinin ölçülmesinin çalışma prensibi [35]

6.2.5.2. Peletlerdeki indirgenmenin ölçülmesi

İndirgenmenin gerçekleştirildiği düzenek şekil.6.16'da görülmektedir. İndirgenme deneylerinde kullanılan tüp fırın istenen sıcaklığa ayarlanır ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilir. Deney sıcaklığına ulaşıldığında nemi giderilmiş desikatör içindeki pelet fırına konmadan önce tartılıp ağırlığı kaydedilir [36].



Şekil: 6.18. İndirgenme deneylerinin gerçekleştirildiği düzenek [36]

Deneyler sırasında reaksiyon tüpü içerisinde başlıca CO ve CO₂ olan reaksiyon ürünlerinin birikmesini engellemek için fırına sabit ve düşük akış hızında azot gazı verilmiştir.

İstenen sıcaklığa ulaşınca ağırlığı bilinen pelet, seramik kayıkçık içine konularak fırının sabit sıcaklık bölgesine yerleştirilmiştir. Numune, seçilen reaksiyon süresi bitiminde fırının uç kısmına çekilip burada sabit akış hızındaki azot gazı ile soğuması sağlanmış ve daha sonra desikatör içine alınmıştır. Bu işlemler sonrasında numune tartılır ve indirgenme miktarı hesaplanır [36].

İndirgenme derecesi aşağıdaki formüle göre hesaplanabilir:

$$\%R = (\text{Giderilen Oksijen/Toplam Oksijen}) \times 100 \quad (2)$$

R = İndirgenme derecesi

Giderilen Oksijen = (Toplam ağırlık kaybı) - (kömürdeki uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı + karbonun gazlaşmasından dolayı ağırlık kaybı)

Karbonun gazlaşmasından dolayı ağırlık kaybı = (peletteki sabit karbon ağırlığı) - (redüksiyon sonrası pelette kalan karbonun ağırlığı)[36]

6.2.5.3. Peletlere uygulanan mekanik testler

Sıkıştırma testi :

Bu testte peletler iki çelik plaka arasına konur ve peletleri parçalamak için kuvvet arttırılır. Parçalanmanın başlaması peletlerin mekanik mukavemet değerini gösterir. Bu testte kullanılan peletlerin boyutu mümkün olduğunca eşit olmalı ve peletlerin hepsi parçalanıncaya kadar devam edilmelidir.[37]

Çarpma veya düşme testi :

Bu testte peletler 50 cm'lik bir mesafeden sert bir zemine yukarıdan bırakılır. Bu işlem pelet kırılıncaya veya parçalanıncaya kadar devam edilerek peletlerin mekanik mukavemeti belirlenir [37].

Sürtünme ve aşınma testi :

Aşınma testinde 10 mesh boyutuna sahip peletler 12 mesh'lik eleklerden beş dakika boyunca vibrasyon neticesinde elemeye maruz bırakılır. Elde edilen aşınma miktarı belirlenir. Bu değer peletlerin aşınma indeksidir. [37]

6.2.5.4. Peletlerin kuru mukavemetine etki eden faktörler

Daha önceki deneyimlerden bilindiği üzere ticari üretim koşullarında peletlerin mukavemeti yaklaşık 30 kg/pelet olması gerekir. Peletlerdeki bağlayıcı, karışım tane boyut dağılımı ve peletlerde kullanılan kömür miktarı pelet mukavemetine etki eden önemli parametreler olup bunların araştırılması yapılmıştır [30].

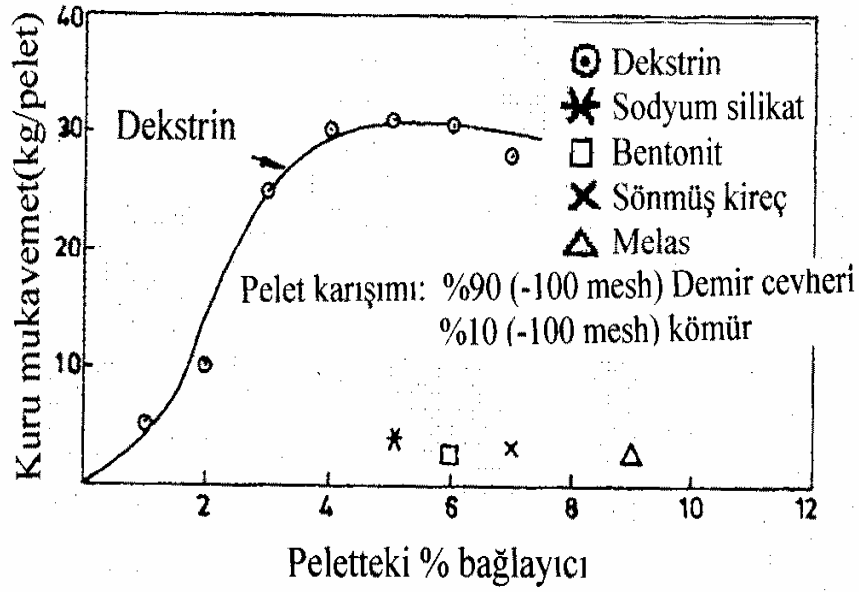
Peletlerdeki bağlayıcı seçimi :

Bentonit, sönmüş kireç, melas gibi bağlayıcılar denenmiş fakat en uygun olarak inorganik bir bağlayıcı olan dekstrin tayin edilmiştir. Yapılan çalışmalarda % 4 dekstrin içeren peletlerin yaklaşık 30 kg/pelet mukavemet değeri elde edilmiştir. Bunun yanında dekstrinin bağlama mekanizması hakkında bir çalışma yapılmayıp bağlanma mekanizmasının partiküllerin temas noktalarında polimer bağ köprüleri gibi bir bağlanma modeline sahip olduğu düşünülmektedir [30].

Tablo 6.6'da çeşitli tür ve miktarlarda bağlayıcıların kompozit pelet üzerindeki etkilerini özetlemektedir. Unutulmamalıdır ki bu sonuçlar % 3-5 aralığındaki dekstrin için geçerli olup tablodan da gözüktüğü üzere % 4 dekstrin miktarı optimumdur [30].

Tablo 6.6. Çeşitli tür ve miktarlarda bağlayıcıların kompozit pelet üzerindeki etkileri [30]

Pelet kodu	Demir cevheri%	Kömür %	Bağlayıcı	Kuru muk. Kg/pelet	Metalizasyon %	Aşınma %(-3mm)
P1	90	10	Ergimiş yağ %5	1,0	85	60,2
P2	90	10	Camsuyu %5	2,0	87	55,7
P3	90	10	Bentonit %6	3,0	86	55,5
P4	90	10	Melas %9	2,5	88	40,7
P5	90	10	Sönmüş kireç %7	4,0	87	32,7
P6	90	10	Dekstrin %1	5	85	30,5
P7	90	10	Dekstrin %2	10	85	25,3
P8	90	10	Dekstrin %3	25	88	12,5
P9	90	10	Dekstrin %4	30	88	6,2
P10	90	10	Dekstrin %5	31	90	6,5



Şekil 6.19. Peletlerde kullanılan bağlayıcıların mukavemet değerleri [30]

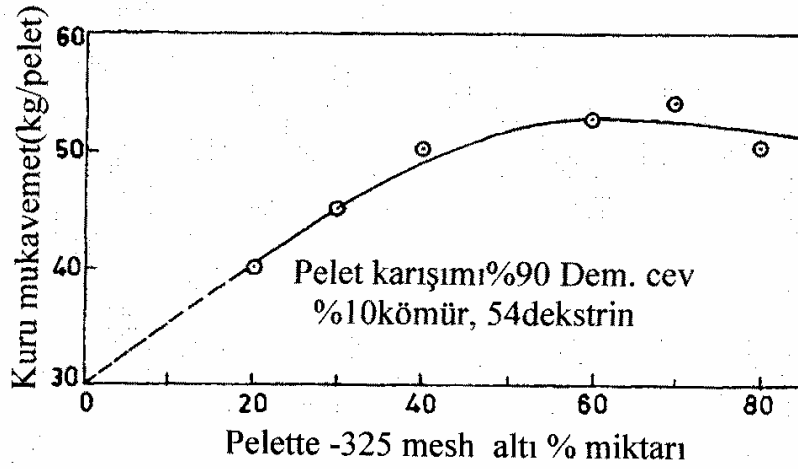
Pelet karışımının tane boyut dağılımı :

Pelet karışımında ilk olarak -100 mesh en ince tane boyutu ile -325 mesh tane boyutu aralığına arttırılarak ve ağırlıkça % 4 dekstrin kullanılarak elde edilen peletlerin mukavemeti ölçülmüş ve -325 mesh altı % 60-70 civarında yaklaşık 30 kg/pelet kuru mukavemet değeri elde edilmiştir[30].

Tablo 6.7’de tane boyut değişiminin kompozit peletlerde indirgenme performansına etkileri gösterilmektedir. Peletlerde -325 mesh tane boyutunu %60 veya daha yüksek oranlarda olmalıdır. Kompozit peletlerde hızlı indirgenme için cevher, kömür, ve bağlayıcı üçlü bileşimi için -325 mesh boyut % 40 optimum noktadır. Farklı çalışmalarda bu oran % 60-70 civarındadır [30].

Tablo 6.7. Tane boyut değişiminin kompozit peletlerde indirgenme performansına etkileri.[30]

Pelet kodu	Granülometri % -325 mesh	Kuru muk. Kg/pelet	Metalizasyon %	Aşınma %(-3mm)	Karbon %	İndirgen.pelet muk. Kg/pelet
P11	20	40,5	90,0	8,0	0,9	18,2
P12	40	50,2	89,5	6,0	0,7	20,5
P13	60	52,3	90,2	15,7	1,1	12,5
P14	70	55,7	92,5	20,2	0,9	10,0
P16	80	50,2	93,0	20,4	1,3	8,0
P17	100	50,5	98,0	18,5	1,4	8,0



Şekil 6.20. -325 mesh tane boyutu dağılımının pelet mukavemetine etkisi [30]

Gerekli kömür miktarı :

Yapılan testlerde peletlerdeki kömür bileşimi ağırlıkça %10 ile sınırlandırılmıştır. Cevher ve kömür kompozit peletteki kömürün mukavemete etkisi tablo 5'te verilmiştir [30].

%5 kömür ilavesiyle elde edilen metalizasyon derecesi düşük elde edilmiştir. %10 kömür ilavesinde metalizasyon derecesi % 98,5 değeri elde edilmiş, % 15'ten fazla kömür ilavesi ile elde edilen peletler zayıf bir mekanik mukavemet sergilemişlerdir. Bunun sebebi kömür içerisinde bulunan %15'lik gang ihtivasıdır. Bunun önlenmesi için kompozit pelet üretiminde düşük gank bileşimine sahip ısıl işlem görmüş kömür(%3,5 kül), petrol koku(% 0,74 kül) kullanılmıştır. Tablo 6.8'de görüldüğü üzere memnuniyet verici sonuç kabul edilebilir bir metalizasyon seviyesi elde edebilmek ve iyi bir mukavemet için %10 kömür içeriğine karar verilmiştir [30].

Tablo 6.8. İndirgeyici miktarını belirlemede sağlanan optimum bileşim [30]

Pelet kodu	Demir cevheri %	İndirgeyici	Kuru muk. Kg/pelet	Metalizasyon %	Aşınma %(-3mm)	Karbon %	İndirgen. pelet muk. Kg/pelet
P18	95	Aripur kömürü %5	52,5	80	5,6	0,6	17,5
P12	90	Aripur kömürü %10	50,2	89,5	6,0	0,7	20,5
P19	95	Aripur kömürü %15	45,0	92,4	10,0	1,5	15,0
P20	90	Aktive edilmiş %10	30,0	92,5	50,0	2,0	2,7
P21	90	Petrol koku %10	20,0	27,5	10,0	3,0	5,7

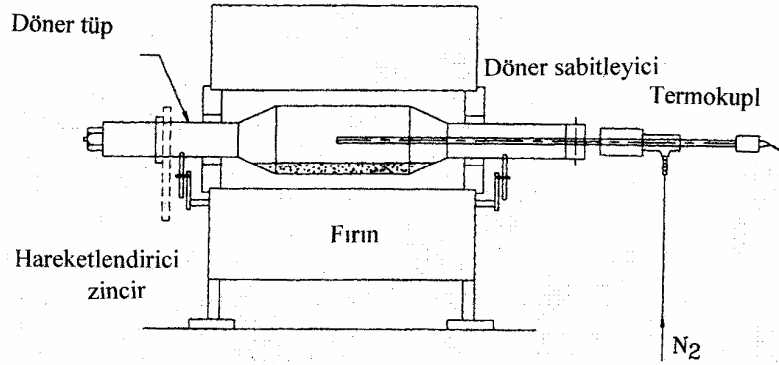
6.2.5.5. Peletlerde indirgenme işleminin değerlendirilmesi

Agrawal ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kompozit peletler hazırlandıktan sonra laboratuvarda döner tüp fırınlarında indirgenme davranışları hakkında çalışmalar yapılmıştır. Fırında 50 l/dak oranında azot gazı akımı uygulanmıştır. 5 devir/dak dönme hızına sahip fırında 1050°C sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra 500 g pelet fırının içerisine konup 15 dakika tutularak bu koşulların belirlenmesinde ticari üretim şartları göz önünde bulundurulmuştur. $C_{\text{karışım}}/Fe_{\text{toplam}}$ oranında indirgenme için gerekli kömür miktarı hesaplanmış ve indirgenme

prosedürü farklı bileşimdeki peletlere uygulanmıştır. Soğutma işleminden sonra kütleler manyetik olarak ayrılmış ve boyut dağılımı, metalizasyon değeri belirlenmiştir.

Metalizasyon derecesi= $F_m/F_t \cdot 100$ olarak belirlenmiştir.

Burada F_m metalik demir, F_t ise toplam demiri ifade eder. Çalışmalarda sünger demir üretiminde metalizasyon derecesi %90'dan fazla olmasına dikkat edilmiştir [30].



Şekil 6.21. Peletlerde indirgenmenin değerlendirilmesi [30]

6.3. Alternatif Demir Üretim Yöntemleri

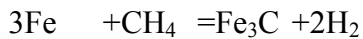
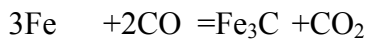
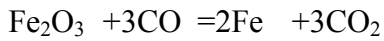
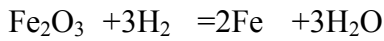
6.3.1. Sünger demir

Sünger demir elektrik ark ocaklarında kullanılan hurda çeliklerin kimyasal bileşiminin sabit olmayışı ve hurda teminindeki zorluklar neticesinde hurda çeliğe alternatif olarak geliştirilmiştir. Sünger demir son derece gözenekli bir yapıya sahiptir [38].

Sünger demirin üstünlükleri şunlardır;

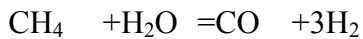
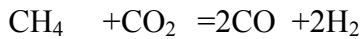
- 1- Yoğunluğu 1,5-4 g/cm³'tür
- 2- Dağılma mukavemeti 50-110 kg/cm²'tür
- 3- Kararlı bileşime sahiptir
- 4- Yüzey alanı 0,4-0,5 m²/g'dır
- 5- Metalizasyon derecesi % 85-95'tir
- 6- Yüksek yığın yoğunluğuna sahiptir
- 7- Gang içeriği düşüktür.
- 8-Hurdaya nazaran kolay depolanır
- 9-Taşınması kolaydır
- 10- Fiyatı hurdaya nazaran daha düşüktür
- 11- Taşıma ücreti daha düşüktür
- 12- Doğal gazın çok ve ucuz olduğu bölgelerde üretimi çok karlıdır

Sünger demir doğal gaz ve kömür kullanılan iki farklı prosesle üretilmektedir. Midrex yöntemiyle sünger demir üretim yönteminde, doğal gaz dönüştürücü ünitesine girip H₂ ve CO'ya ayrışarak çıkar.

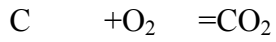


Reaksiyonlardan da görüldüğü üzere sünger demir Fe, Fe₃C ve gang içerir.

Doğal gaz dönüşümündeki reaksiyonlar şöyledir;



Katı yakıtla elde edilen indirgeyici gazlar ise şöyledir;



Dünyada sünger demir üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem Midrex yöntemidir. Sünger demirin tek dezavantajı reaksiyona girme eğiliminin yüksek oluşu nedeniyle atmosfer koşullarından korunmalıdır. Elektrik ark fırınlarında sünger demirin optimum kullanım aralığı %50 olarak saptanmıştır. Sünger demirde empürite kontrolü çok rahat, hızlı, cüruf miktarı az ve rafinasyon süresi kısadır [38].

Tablo 6.9. Sünger demir üretim yöntemleri [38]

Fırın türü	Redükleyici	Cevher türü	yöntem
Retort	Gaz %92 CO,%8 H 6 gün parçalanma	Pelet veya parça cevher	HYL-1
Düşey fırın			HYL-3
Akışkan yatak		Toz cevher	Fior
Döner fırın	Kömür	Pelet veya parça cevher	SL/RN DRL

Sünger demir geçen 20 yılda çelik üretiminde özellikle Hindistan'da hurda yerine büyük oranlarda kullanılmıştır. Sünger demir yapımında iki ana yöntem vardır. 1. yöntem gaz kullanılan şaft fırınlarıdır, 2. yöntem ise kömür esaslı döner fırınlarıdır. Bazı proseslerse hem kömür, hem de hidrokarbon bazlı yakıtları gerektirir. Bu proseslere ise retort prosesler denir. Sünger demir üretiminde doğalgazlı şaft fırınlarında üretim daha verimli olmasına karşılık doğal gazın elde edilmesi zor ve

pahalı olduğundan sınırlıdır. kömür bazlı döner fırınlarda sünger demir üretiminin bazı sakıncaları şunlardır [30].

1- Fırın içerisinde yığın metalin uzun süre kalmasından dolayı üretim kapasitesi düşüktür. (0,5-0,6 $\text{tm}^{-3}/\text{gün}$)

2- Sünger demirin yaklaşık 21-25 GJ/ t gibi yüksek enerji tüketmesi

3- Demir karbon denge diyagramında düşük karbon seviyesi % 0,10 – 0,30 olan bölgedeki doğrudan redüklenme sünger demir ile ilgilidir. Soğuk bağlı peletlerde indirgeyici madde ile cevher arasındaki reaksiyon kinetiği, difüzyon mesafesinin kısalığından dolayı çok hızlıdır.

Demir oksidin indirgenmesinde karbon içeren malzemelerle çalışmak uzun yıllardır araştırmacılar için ilginç bir alan olmuştur. Birçok araştırmacı karbotermik indirgenmenin kinetiği ve reaksiyon mekanizması hakkında doğal ve deneysel çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar partiküller veya el yapımı cevher-kömür peletler üzerinde olmuştur. Soğukta sertleşen peletlerle ilk olarak 1966'da Michigan Technological University 'de yapıldığı için soğuk bağlı peletlere MTU'da denmektedir. Yapılan çalışmalar pelet teknolojisini geliştirmişti fakat ilk elde edilen ham peletler düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında otoklav uygulamak gerekiyordu. Ham peletlerin mukavemetleri o kadar düşüktü ki üretilir üretilmez hemen indirgeme fırınlarına verilmekteydi. Günümüzde herhangi bir ısıl işleme tutulmadan ihtiyaçları karşılayabilecek özelliklerde peletler üretilmektedir [30].

6.3.1.1. Sünger demirde karbon

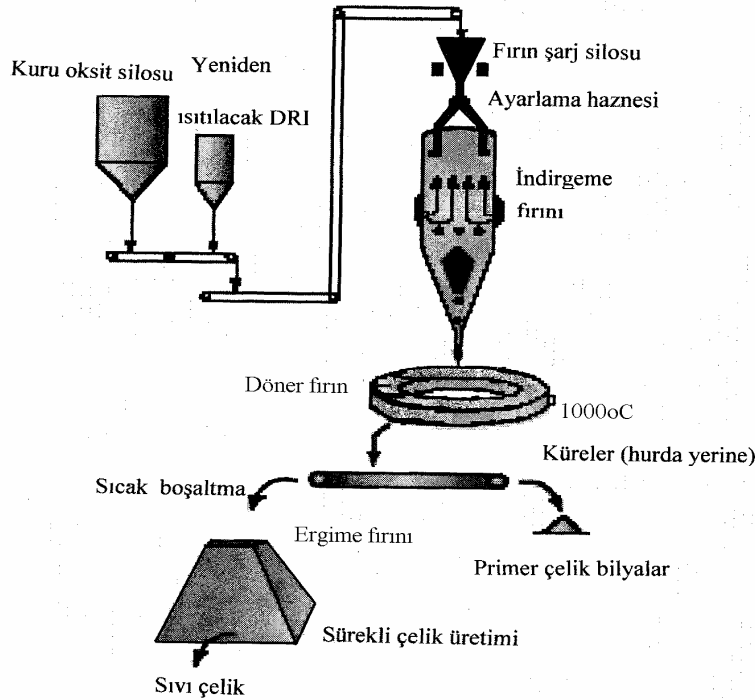
Tablo 4 ve 5 göstermektedir ki karbon seviyesi geleneksel döner fırınlı sünger demir üretiminde ağırlıkça % 0.2 civarında olup soğuk bağlı kompozit peletlerde karbon oranı % 0,6 , -1,2 arasındadır. Yüksek karbon seviyeli sünger demir elektrik fırınında çelik üretimi esnasında faydalıdır.

Döner tüp fırınlarında geleneksel indirgenme yapılabilmesi için 90 dakika gerekirken kompozit peletlerde bu süre 6 kat daha azdır. Bu durum sünger demir üretiminde kompozit peletlerle kapasitenin artırılıp maliyetin azaltılmasına işaret etmektedir [30].

6.3.2. Döner ısıtma teknolojileri

Döner ısıtmalı fırınlar yeni bir teknoloji olmayıp uzun yıllar kalsinasyon da kullanılmıştır. Bu proses doğrudan indirgenmede doğru bir şekilde uygulandığında verimli, çevreyle dost ve ekonomik alternatif kaliteli demir üretim yöntemidir. Kömür esaslı doğrudan indirgemede döner ısıtmalı fırın kullanımı basit bir yöntem olup ticari olarak kullanımı Midrex ve Kobe çelik tarafından geliştirilmiştir. İndirgemede döner fırınlarda genellikle küçük tane boyutuna sahip atık veya cevherin indirgeyicilerle aglomerasyonu neticesinde kullanılır. Doğrudan indirgenme proseslerinin çalışma prensipleri aşağıda verilmiştir [31].

6.3.2.1. Kwiksteel



Şekil 6.22. Kwiksteel prosesi akım şeması [31]

Doğal gaz bazlı en iyi MIDREX prosesi olup ITmk3 prosesi gibi doğrudan indirgenme prosesidir. Proses MIDREX şaft fırını ürünlerinin doğrudan döner fırınların içerisine beslenmesi esasına dayanır. Proses sonucu elde edilen ürünler uygun boyutta, düşük sülfür içerikli, cüruftan iyi bir şekilde ayrılmış çelik küreler elde edilir. Elde edilen kürelerin sıcaklıkları ITmk3 prosesinde elde edilen kürelerin sıcaklıklarından daha yüksek olduğu için yeniden ergitme işlemlerinde daha çok tercih edilir. Bu prosesin diğer önemli bir avantajı da prosesin oksijensiz oluşu, çelik elde etmede doğrudan indirgenmiş demirden daha yüksek oranda olduğunu gösterir. Ayrıca KWIKSTEEL prosesiyle döner fırında seçici ergime adımlarıyla curuf istenen şekilde ayrışıp, metalik demirdeki küçük miktarlardaki gang içeriği dahi tamamen uzaklaştırılabilmektedir [31].

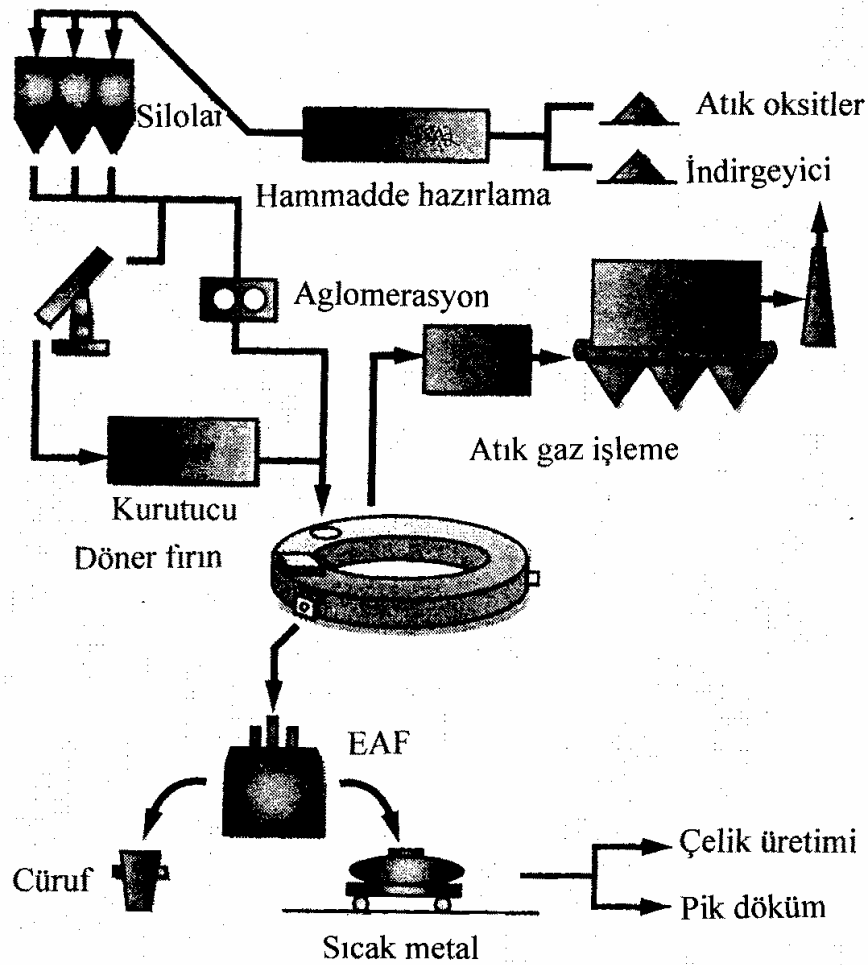
Bu proses madencilik şirketleri ve alternatif demir üreticileri tarafından kullanılan bir prosestir. Birincil enerji kaynağı doğal gaz olduğundan doğal gazın ucuz olduğu yerlerde yatırım maliyeti düşüktür. Proses sonucu elde edilen ürünler sıvı çeliğin içerisine doğrudan beslenebileceği gibi, doğrudan elektrik ark fırınlarına ve diğer çelik üretim birimlerine de beslenebilir. Küre şeklindeki KWIKSTEEL ürünleri cüruftan kolaylıkla ayrılarak elde edilebilir ve gemi taşımacılığında doğrudan indirgenmiş demir, sıcak briketlenmiş demir ile karşılaştırıldığında daha avantajlıdır [31].

6.3.2.2. Fastmelt

FASTMELT döner fırınlarda demir üretim prosesi olup döner fırından sonra ürünler elektrikle ısıtılarak sıvı demir üretilir. Üretilen sıvı demir çelik yapımında veya pik dökümde kullanılabilir. Şekil 6.21'de görüldüğü üzere proseste atık oksitlerle indirgeyiciler kullanılır [31].

Çelik üreticileri yüksek fırın, kok fırını ve sinter fabrikasının kurulum maliyetlerinin yanı sıra işletme esnasında bu fabrikaların bakım ve işletme maliyetleri ile sürekli olarak yüz yüze kalmaktadırlar. FASTMELT prosesi tüm bu üretim birimlerini ortadan kaldırdığı için bakım, işletme ve kurulum maliyetini azaltır. Çünkü döner fırınlardaki sıcak ürünler doğrudan elektrikle ısıtma birimine gönderildiği için diğer

proselerdeki birimler arası taşıma ortadan kalkar ve enerji kullanımını azalır. FASTMELT peletlenmiş veya peletlenmemiş düşük içerikli demir cevherinden ve demir atıklarından yüksek kaliteli pik demir üretiminde kullanılabilir. Proses herhangi bir geleneksel kömür bazlı prosesle kıyaslandığında daha düşük üretim maliyeti ve daha az atık gaz miktarlarına sahiptir [31].

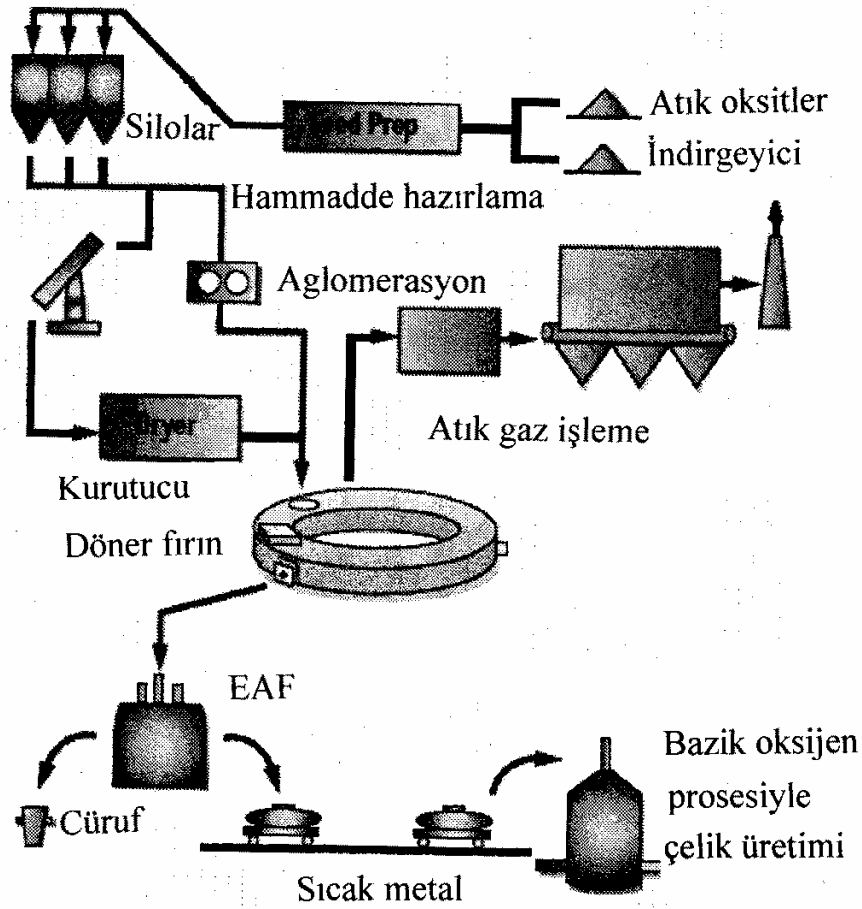


Şekil 6.23. Fastmelt prosesi akım şeması [31]

6.3.2.3. Fastox

FASTMELT prosesine ilave edilen yeni bir çelik üretim prosesidir.. FASTMELT prosesinde elektrik ark fırınından çıkan sıvı demir doğrudan bazik oksijen fırınına

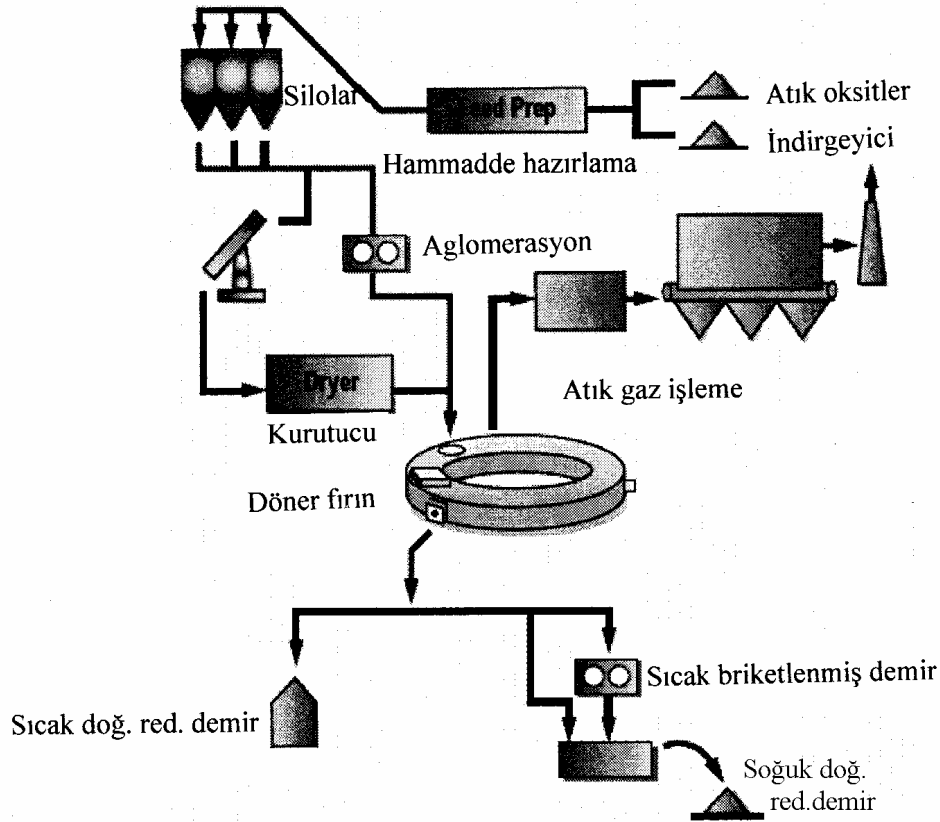
beslenmektedir. Proses karbon çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde kullanılabilir [31].



Şekil 6.24. Fastox prosesi akım şeması [31]

Proses küçük bir alana gereksinim duyup, yerel kaynaklardan elde edilebilen demir cevheri ve küçük boyutlu cevher atıkları kullanabilmektedir. FASTOx üretim birimleri 200-500 çeşit çelik üretebilir. Bunun yanı sıra birden fazla FASTMELT ünitesi bir tane bazık oksijen fırını besleyebilir [31].

6.3.2.4. Fastmet



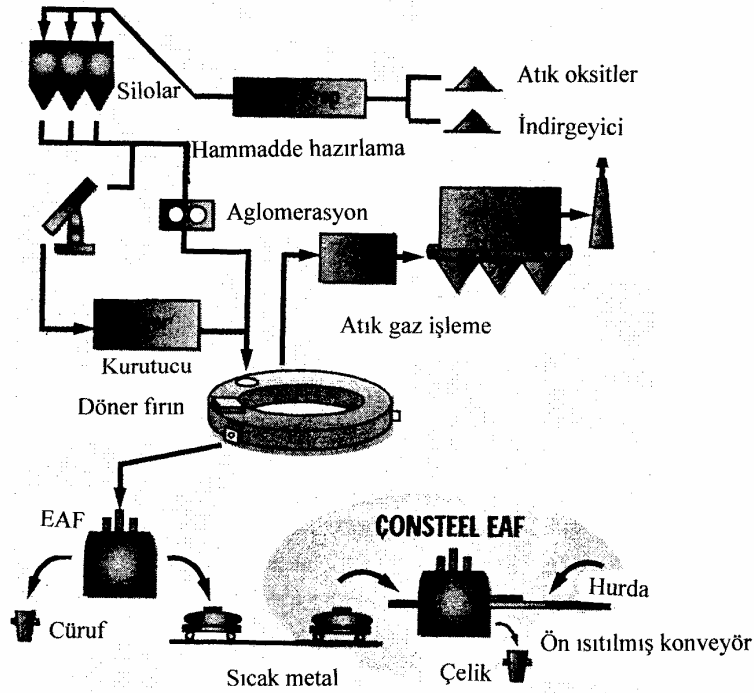
Şekil 6.25. Fastmet prosesi akım şeması [31]

Proseste atık demir oksitler kömür, odun kömürü, kok kömürü gibi indirgeyici karbon ihtiva eden bileşiklerle peletlendikten sonra döner fırına beslenmesiyle oluşur. Proses diğer yeni kömür bazlı proseslerle kıyaslandığında daha verimlidir [31].

Prosesin maliyet üzerine birincil etkisi yüksek fırın baca tozları, bazik oksijen fırını baca tozları, elektrik ark fırını baca tozları ve toz cevherlerin kullanılmasını sağlar. Bu gibi atıklarının depolama ve buna benzer atıklardan kaynaklanan maliyeti azalttığı gibi bu proses atıklarının tekrar çelik yapımında da kullanılmasını sağlayarak etkili bir maliyet azalmasına neden olur [31].

6.3.2.5. Fasteel

Bu proses MIDREX/Kobe çelik ve Techint teknolojinin birlikte çalışması sonucunda ortaya çıkmıştır. Proses FASTMELT ve hurda ön ısıtma, besleme sistemi olan CONSTEEL prosesiyle birlikte kaliteli çelik üretiminde kullanılmaktadır. Proses çevresel etkileri kayda değer oranda azaltıp, yüksek kaliteli ürün elde edip, geleneksel üretim yöntemlerinden daha düşük sermaye yatırımı gerektirir [31].



Şekil 6.26. Fasteel prosesi akım şeması [31]

FASTEEL çelik üreticilerine ekonomik ve çevresel faydalar sağlar. Proses gelecekte yüksek fırın, kok fırını ve sinter fabrikasının kapanmasını sağlayabilecek alternatif bir üretim yöntemidir. Çevresel etkileri yüksek olup indirgenme ünitesinde atık demir oksitler kullanılmaktadır. Hammaddelerin indirgenme maliyeti düşük olup yüksek fırında kullanılan peletler ve kok kömürü kullanımı gerekmemektedir. Proseste bunların yanı sıra atık oksitlerin demir elde etme ünitesinde yeniden değerlendirilmesiyle üretilir. FASTEEL ünitesinde çelik üretmek için 1/3'ü FASTMELT'ten elde edilen, 2/3'ü CONSTEEL'den elde edilen ön ısıtılmış hurda

kullanılmaktadır. Ön ısıtılmış hurda kullanarak elektrik ark ocağından yılda 2,4 milyon ton sıvı çelik elde edilebilir. FASTEEL’de üretim maliyeti ton başına 125 \$’dır [31].

6.3.2.6. ITmk3 prosesi

ITmk3 Kobe çelikte geliştirilen yeni ve eşsiz bir demir üretim teknolojisidir. Yüksek kaliteli demir üretiminde esnek, ekonomik, çevreyle dost bir teknolojidir. Bu proseste elde edilen demir küreler soğuk olarak satılabileceği gibi yakınındaki elektrik ark fırınına veya bazik oksijen fırınına doğrudan beslenebilir. Bu proses küçük bir alan kaplamaktadır. Sonuçlar yarı ticari bir fabrikada elde edilmiştir [39].

ITmk3’ün tarihçesi :

ITmk3 demir üretiminde Kobe çelik ve Midrex’te geliştirilen 3. nesil kömür bazlı direk indirgenme teknolojisinin en yenisidir [39].

İlk kömür bazlı doğrudan indirgenme teknolojisi “Heat fast”olarak geliştirildi ve ulusal çelik şirketinde test edildi. Hana madencilik ve Midland-Ross şirketi 19960’larda Midrex doğrudan indirgenme şirketinde bir öncü olmuştur. Sonrasında şirket gaz bazlı Midrex doğrudan indirgenme prosesine odaklandığı için bir süre projeye ara verildi [39].

1990’ların başında Kobe çelik ve Midrex kömür veya katı karbon içeren doğrudan indirgenme prosesine tekrardan yöneldiler ve yüksek metalizasyon derecesine sahip doğrudan indirgenme işlemi olan “heat fast”proses uygulamalarını yeniden ele aldılar. Bu doğrudan indirgenme işlemi (DRI) “Fast Melt” olarak adlandırıldı. Fast melt döner bir fırında kullanıldı (RHF). 2,6 metre uzunluğundaki bu yatay döner fırın Midrex teknik merkezinde imal edilip test çalışmaları başarı ile gerçekleştirilmiştir [39].

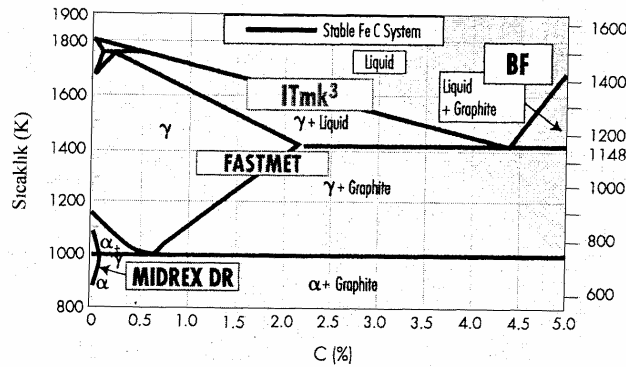
Böylece DRI teknolojisi daha ileriye götürülmüş oldu. Ayrıca proses Japonya'daki Kobe çeliğin Kakogawa'daki ticari derecedeki (8,5 metrelik) fırınlarında da kanıtlandı [39].

Fast Melt'te takip eden gelişmeler 1996'da ITmk3'ün oluşmasını sağladı. ITmk3 için ilk proses 1998 yılında Midrex teknik merkezinde test edilen döner ısıtmalı fırınları (RHF) yeniden mühendislik olarak tasarlanmasıdır. ITmk3 prosesinde daha fazla geliştirme için Kakogawa'da 4 m uzunluğunda bir pilot fabrika inşa edilmiştir. Testler ekim 1999'dan mart 2000'e kadar yapılmış ve ekim-aralık 2000'de çalışmalar tekrarlanmıştır [39].

ITmk3 teknolojisi :

Bu teknoloji 3. nesil demir üretim yöntemidir. Mark I 1. nesil demir üretim yöntemi olup yüksek fırınla demir üretim yöntemidir. Mark II gaz bazlı doğrudan indirgenme olup Midrex prosesidir (sünger demir)[39].

ITmk3 prosesi Fe-C denge diyagramında yeni bir alanda yer almaktadır. Bu durum şekil 6.25.'te görülmektedir. Karbon kompozitli peletler 1350 °C gibi nispeten düşük sıcaklıkta cüruf ve metal fazı kolaylıkla birbirlerinden ayrılırlar. ITmk3 reaksiyonları katı-sıvı faz içeren bölgede bulunur. İndirgenme ve ergime sonucunda cüruftaki FeO miktarı % 2'den az olduğundan refrakterlerdeki FeO'dan kaynaklanan korozif etkiler olmamaktadır [39].



Şekil 6.27. ITmk3 prosesinin Fe-C denge diyagramındaki yeri [39]

ITmk3 prosesinin geleneksel demir üretim teknolojilerine karşı şu üstünlükleri vardır;

- 1- Cüruf ayrışımı ve indirgenme tek aşamada gerçekleşir.
- 2- Yüksek sıcaklık gerektirmez(1350°C).
- 3- Cüruf içerisinde bulunan FeO'nun az (%2'den az) oluşundan dolayı refrakter aşınması söz konusu değildir.
- 4- Cüruf temiz bir şekilde metalden ayrılır.
- 5- İnce boyutlu ve düşük demir içeriğine sahip cevher ve atıklar kullanılabilir.

Sonuç olarak ITmk3 prosesi ince boyutlu kömür-cevherden hazırlanmış olan kompozit peletlerin bir adımda indirgenerek dökme demir elde etme işlemidir. İndirgenme aşamasında peletlerde şu reaksiyonlar gerçekleşir [39].

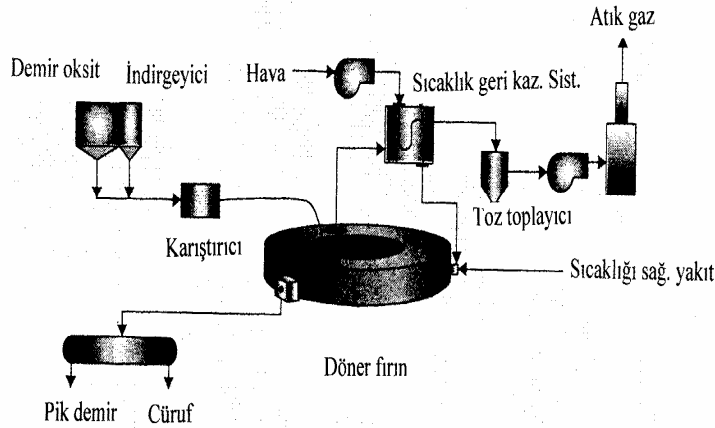
- 1- $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$
- 2- $CO_2 + C = 2CO$

İkinci reaksiyon endotermik olup bu reaksiyon peletlerin sıcaklığı 1000°C'de iken çok aktiftir. Bu durum için fırının ısıtma aralığı reaksiyon sırasında dengeli olması gerekir ve pelet sıcaklığı indirgenme derecesi % 95 veya üzerinde olana kadar sabit tutulmalıdır. Demir oluşumu gözlemlendiğinde sıcaklık düşer. Bu durum karburizasyon ve ergimeyi iyi bir şekilde açıklar [39].

ITmk3 prosesinin özellikleri :

Proses açısından ITmk3 basit proses, düşük yatırım maliyeti, düşük üretim maliyeti, esnek cevher seçimi ve esnek kömür seçimi gibi birçok avantajı vardır [39].

ITmk3'te proses akımı ve ekipman durumu Fast Melt'e benzerlik gösterip şekil 6.26'da verilmiştir. ITmk3 fabrikalarında 500.000 ton/yıl üretim için 90-100 milyon \$ yatırım maliyeti tahmin edilmiştir. Demir kürelerin maliyeti ise 85-90 \$/ton olarak tahmini hesaplanmıştır. Tablo 6.10.'da fiyatlar hakkında detaylı bilgiler gözükmektedir [39].



Şekil 6.28. ITmk3 prosesinin akım şeması [39]

ITmk3'te manyetit veya hematit kullanılabilir. Pilot fabrikada elde edilen demir küreler üretilirken farklı türlerdeki demir cevherleri kullanılmıştır. Bu proses çok düşük tane boyutuna sahip cevher tozlarının kullanımına olanak sağlar bununla birlikte tane boyutunun ufalmasıyla ton başına elde edilen demir için kullanılan enerji artmaktadır [39].

ITmk3 karbon kaynaklarını seçmede de oldukça esnekler. Proseste kömür, petrol koku veya diğer karbon ihtiva eden bileşimler kullanılabilir [39].

Tablo 6.10. ITmk3'te maliyet bileşenleri [39]

Maliyet Bileşenleri	Maliyet \$	Not
Hammadde (cevher,kömür,bağlayıcı)	49,0-54,0	Cevherin taşıma maliyeti hesaplanmamıştır.
Enerji	18,0	Gaz+elektrik
Diğer maliyetler	6,0	
Tahmin edilen maliyet	12,0	Aşınma payı hesaplanmamıştır
Toplam işlem maliyeti	85,0-90,0	

ITmk3 ürününün özellikleri :

Demir kürelerin üretiminde ITmk3 prosesi birçok faydalı özellikler içerir. Bunlar cürüfsüz saf ürün elde edilebilme, kontrol edilebilir karbon içeriği, yeniden oksidasyonun olmaması ve elde edilen metalin boyutu küçük olmayıp ele alması kolaydır [39].

Üretilen demir kürenin kimyasal bileşimi Tablo 6.11’de görülmektedir.

Tablo 6.11. ITmk3 ile elde edilen demir kürelerin kimyasal bileşimi [39]

Demir kürenin kimyasal bileşimi	% Ağırlık
Metalik demir	96-97
FeO	0
C	2,5-3,5
Si	Hammaddeye bağlı
Mn	Hammaddeye bağlı
P	Hammaddeye bağlı
S	0,05

Demir küre FeO içermeyip, içerdiği karbon seviyesi ısıtma miktarı ile kontrol edilebilmektedir. Maksimum karbon içeriği %3,5 olup Si, Mg ve P gibi bileşenlerin miktarı ise kullanılan hammaddelerin cinsine bağlıdır. S içeriği ise kömürün ihtiva ettiği SO₂ miktarına bağlıdır. Kükürt oranı kabul edilebilir aralıkta olduğunda indirgenme işlemi daha iyi gerçekleşmektedir [39].

Elde edilen demir küreler oksit formunda demir içermeyip boyutları kolay elde edilecek kadar büyüktür. Bu sebepten dolayı doğrudan indirgenmiş ürünler (DRI) sıcakta briketlenmiş ürünlerine (HBI) nazaran çok daha kolay bir şekilde ayrılır ve taşınması kolaydır [39].

Prosesin gelecekteki ticari potansiyeli :

ITmk3 prosesinin birkaç kullanım alanı olabilir. Bunlar madencilik alanında soğuk demir küre üretimi, elektrik ark fırınlarında ve bazik oksijen fırınlarında çelik yapımında kullanılabilir [39].

Soğuk demir küre üretimi:

Soğuk demir küre demir madencilik firmalarınca ihracatta demir cevherinin değerini arttırabilmek için peletlerden doğrudan indirgenmiş (DRI) ve sıcakta briketlenmiş demiri(HBI) elektrik ark fırınında ve bazik oksijen fırınında kullanılmak üzere üretebilirler [39].

ITmk3 ile üretilen demir küreler sıcakta briketlenmiş demirden (HBI) daha iyi beslenirler. Yüksek karbon içeriği kullanımını kolaylaştırır. Madencilikte demir kürelerin kullanımı birim başına düşen taşıma maliyetlerini gangları gidermesinden dolayı azalır. Bu proses çevresel etkiler bakımından da avantajlıdır. Geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında havaya verilen CO₂ miktarında % 20 daha az olup gemiyle taşıma maliyeti de % 30 daha ucuzdur [39].

Pişmiş demir küre üretimi :

ITmk3 prosesi az alan kapladığından dolayı çelik fabrikalarının içerisine kolayca yerleştirilir ve üretilen demir küreler soğumadan doğrudan elektrik ark ocaklarına veya bazik oksijen fırınlarına gönderilebilir. Bu durum enerji verimliliğini sağlar [39].

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada entegre demir-çelik haddehane ve sürekli döküm tesislerinde oluşan tufal'ın ekonomik olarak yeniden değerlendirilerek ham demir eldesi amaçlanmıştır.

Entegre tesislerde tufal atıkları diğer bazı atık ve hammadde ilaveleri yapılarak sinter fabrikasında değerlendirilmektedir. Fakat sinterleme işleminde enerji kullanımı daha yüksek, çevreye verilen atık gaz, toz miktarı daha fazla, tesis alanı daha büyük ve yatırım maliyeti daha yüksektir. Tufal ve bunun gibi atık tozlar sinter fabrikasından sonra sinter olarak pik demir elde etmek için ikinci işlem olan yüksek fırına gönderilmektedir.

Bu çalışmada bu işlemleri tek kademede, daha az enerji kullanarak ve çevreye daha az zarar vererek yapılması hedeflenmiştir.

7.1. Deneyde Kullanılan Araç ve Gereçler

7.1.1. Titreşimli elek

Deneyleerde kullanılan tozlar RETSCH marka titreşimli elek kullanarak yapılmıştır. Cihazın titreşim süresi ve şiddeti ayarlanabilmektedir titreşim şiddeti 1-100 arasında değişmektedir. Deneyde kullanılan RETSCH marka titreşimli elek Şekil 7.1. de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Deneylerde kullanılan titreşimli elek

7.1.2. Manyetik karıştırıcı

Melas çözeltisinin hazırlanmasında MK 318 manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırıcıda ısıtma sistemi bulunup karıştırmanın şiddeti ayarlanabilmektedir (Şekil 7.2.).



Şekil 7.2. Deneylerde kullanılan manyetik karıştırıcı

7.1.3. Etüv

Deneyleerde BİNDER marka etüv kullanılmış olup, istenilen sıcaklık (0-300 °C) ve süre ayarları yapılabilmektedir. Şekil 7.3. de etüv görülmektedir.



Şekil 7.3. Deneyleerde kullanılan etüv

7.1.4. Peletleme cihazı

Peletleme cihazı olarak Ünal Mak.Ltd. tarafından yerli olarak imal edilen peletleme cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın pelet diskinin ve besleme ünitesinin hız ayarları yapılabilmektedir. Deneyleerde kullanılan peletleme cihazı Şekil 7.4. de görülmektedir.



Şekil 7.4. Deneyleerde kullanılan peletleme makinesi

7.1.5. Fırın

Deneyleerde PROTERM marka fırın kullanılmış olup (Şekil 7.5), fırında 4°C/dak ısıtma ve soğutma hızlarıyla çalışılmıştır. Tüm çalışma boyunca peletler istenen sıcaklığa çıkıldıktan sonra 10 dakika bekleme süresi uygulamıştır.



Şekil 7.5. Deneyleerde kullanılan pişirme fırını

7.2. Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler ve Toz Hazırlama

Deneyleerde kullanılan tozlar hazırlanırken mümkün olduğunca daha az işlem den geçirilmeye özen gösterilip kullanılan tozlar etüvde kurutulup iyice karıştırılarak hazırlanmıştır. Deneyleerde kullanılan hammaddeler ve toz hazırlama işlemleri aşağıda açıklanmıştır.

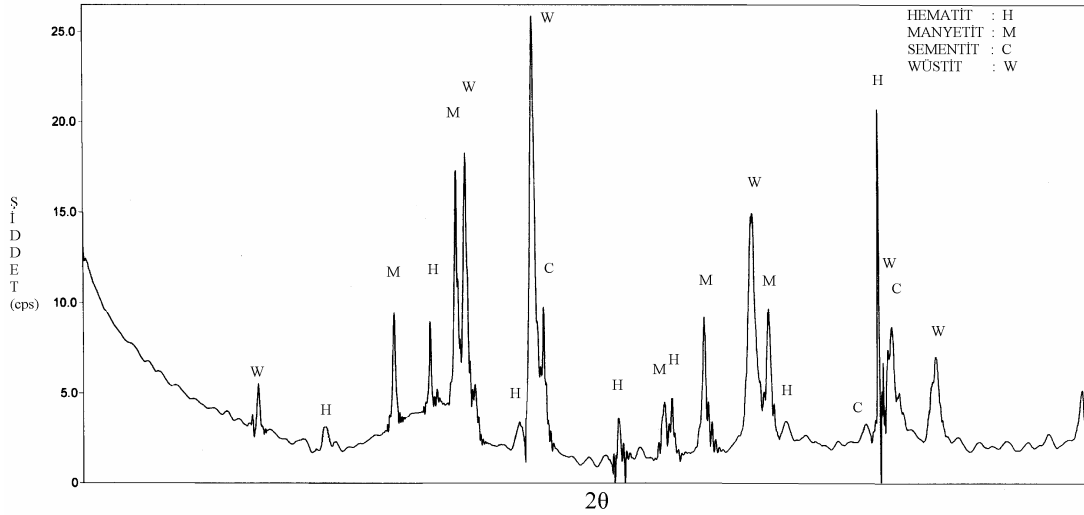
7.2.1. Tufal tozu ve hazırlanması

Tufal tozları, ERDEMİR Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş fabrikası Ereğli-Zonguldak dan sıcak haddehane atığı olarak temin edilmiş olup kimyasal bileşimi Tablo 7.1. de XRD paterni ise Şekil 7.1 de verilmiştir. Bu haliyle peletlemeye uygun olmaması sebebi ile tufal tozları 212 µm'lik eleklerden elenerek bileşim hazırlanmadan evvel etüvde kurutulmuştur. Literatürdeki benzer bir direk redükleme çalışmasında cevher kullanılmış olup, cevher empürüte içerdiğinden gang içeriğini azaltmak amacıyla toz boyutu -53 µm altı kullanılmıştır [30].

Fakat tufal bileşiminde gang içeriği olmadığı için çalışmamızda kullanılan tufal tozu 212 µm'lık bir elekten geçirilerek kullanılmıştır.

Tablo 7.1. Kullanılan tufal bileşimi

Tufal bileşimi	%
Hematit (Fe ₂ O ₃)	21
Manyetit (Fe ₃ O ₄)	28
Vüstit (FeO)	38
Sementit (Fe ₃ C)	13



Şekil 7.6. Tufalin XRD paterni

7.2.2. Kömür tozu ve hazırlanması

İndirgeyici olarak kullanılan maden kömürü Candanlar Kömürcülük Ltd. Şti. Sapanca-Sakarya firmasından temin edilmiş olup kuru kömürün ve kömür külünün kimyasal bileşimi Tablo 7.2 de verilmiştir. Kullanılan kömürün daha etkili bir indirgeyici görevi görebilmesi için kömür önce kurutulmuş ve halkalı değirmende öğütülerek elenmiş ve toz boyutu -53 µm altına indirilmiştir. Deneylerde kullanılan karışımı hazırlamadan evvel kömür tozu etüvde kurutulmuştur.

Tablo 7.2. Kuru kömür ve kül bileşimi

Kuru kömür bileşimi	%	Kömür kül bileşimi	%
Kül	5,94	Fe ₂ O ₃	20,41
Uçucu Madde	22,64	Al ₂ O ₃	21,61
C	71,42	CaO	4,41
		SiO ₂	39,46

7.2.3. Kireç tozu ve hazırlanması

Curuflaştırıcı ve ötektiği düşürücü (flaks) olarak kullanılan sönmüş kireç'te (Ca(OH)₂) önce 100 µm'luk elekten geçirilerek etüvde kurutulmuştur.

7.2.4. Bağlayıcı melasın hazırlanması

Şeker fabrikası atıklarından olan melas, %20 su, %72 organik madde ve %8 inorganik madde içeren yapışkan, pekmez renginde bir sıvı bağlayıcıdır. Ucuz ve bol bulunabilmesi dolayısıyla deneylerde belirlenen oranlarda saf suyla manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılarak bağlayıcı çözelti şeklinde kullanılmıştır. Bağlayıcı çözelti peletleme sırasında oluşmakta olan pelet üzerine belli aralıklarla püskürtülmüştür.

7.3. Numune Üretim Metodu

Toz halindeki bileşenler etüvde en az 1 gün kurutulduktan sonra belirlenen oranlarda tartılarak iyice karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım melas çözeltisiyle peletleme cihazında peletlenmiştir. Hazırlanan pelet bileşimleri aşağıdaki Tabloda 7.3 de verilmiştir. Elde edilen peletlerin yaş mukavemet değerleri pelet üretiminden hemen sonra yapılmıştır. Peletlenmiş bileşimler bir gece normal atmosfer koşullarında bekletildikten sonra etüvde 150 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Elde edilen peletlere kuru mekanik mukavemet ve porozite testleri yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra peletler tartılarak bileşime göre içerisindeki demir miktarı tespit edilip 4 °C/dak

ısıtma ve soğutma hızı rejimine sahip fırında sırasıyla 1350, 1375 ve 1400 °C’lerde peletler 10 dakika bekletilerek fırınlanmıştır. Fırınlama işleminden sonra elde edilen pik demir kürelerin ağırlıkları tartılarak metalizasyon dereceleri hesaplanmıştır.

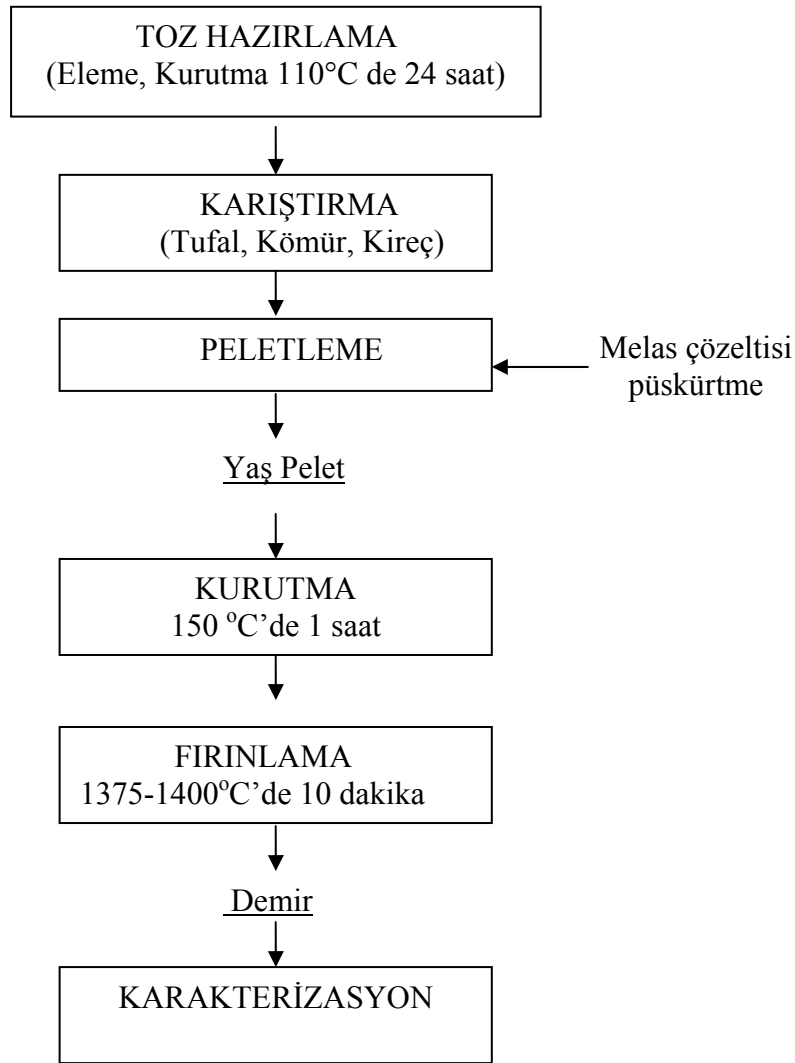
Tablo 7.3. Hazırlanan pelet bileşimleri (%)

Bileşim Kodu	Tufal	Kömür Tozu	Ca(OH) ₂
A ₁	84	15	1
A ₂	79	20	1
A ₃	74	25	1
B ₁	83,5	15	1,5
B ₂	78,5	20	1,5
B ₃	73,5	25	1,5
C ₁	82	15	2
C ₂	77	20	2
C ₃	72	25	2

Pelet hazırlanmasında uygulanan proses ve deney akım şeması Şekil 7.7’de gösterilmektedir.

7.4. Yaş Pelet Mukavemet Ölçümleri

Hazırlanan peletlerin yaş mukavemet ölçümü için pelet üretilir üretilmez örnek olarak seçilen en az 4-5 pelet 50 cm yukarıdan sert zemine bırakılarak yaş mukavemet testi yapılmıştır. Bu test de bir pelet üst üste 3-4 kez atıldığında parçalanmıyorsa yaş mukavemet testini geçmiş ve daha sonraki işlemler için (kurutma ve pişirme işlemleri için taşınma sırasında dayanıklı olma ve kolay dağılmama veya parçalanmama) yeterli yaş mukavemet değerine sahip olduğu kabul edilmiştir. Bu test endüstride de benzer şekilde uygulandığı için yapılmıştır.



Şekil 7.7. Deneysel akış diyagramı

7.5. Bulk Yoğunluk ve Porozite Ölçümleri

Etüvde 150 °C'de 1 saat süreyle kurutulmuş numuneler tartılıp (W_a), uygun bir cam beher içerisine konmuş ve numunenin yarısına kadar etil alkol (C_2H_5OH) ile doldurulmuş ve 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra numunelerin tümü etil alkol içerisinde askıda kalacak şekilde ağırlığı (W_b) tespit edilmiş, sonrasında etil alkolden çıkarılan numunelerin yüzeyi kurularak ağırlığı (W_c) ölçülmüştür. Bu tartımlar sonucunda aşağıdaki formüllerden yararlanılarak numunelerin bulk yoğunluğu (d_b) ve görünür gözenek yüzdesi bulunmuştur.

$$\text{Bulk Yoğunluk (d}_b\text{)} = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times d_s \quad (1)$$

$$\text{Görünür Gözenek (\%)} = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \times 100 \quad (2)$$

Burada d_s tartımda kullanılan sıvının yoğunluğudur. Deneyde sıvı olarak etil alkol kullanılmış ve etil alkolün yoğunluğu $0,79 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Deneylerde kullanılan %10 ve %25 kömür içeren peletlerde olumlu sonuç elde edilmediğinde bu bileşimlerin bulk yoğunluk ve görünür gözenek değerleri hesaplanmamıştır.

7.6. Kuru Pelet Mukavemet Ölçümleri

Peletlerin kurutulmasından sonra ($150 \text{ }^\circ\text{C}$ de 1 saat) açık atmosferde soğutulan peletler 25 tonluk kapasiteli DARTECH marka çekme testi cihazının basma testi aparatı kullanılarak oda sıcaklığında test edilmiştir. Kuru mukavemet değerleri sabit $0,02 \text{ m/sn}$ yükleme hızı ile ölçülürken numune dağılına kadar yükleme yapıp maksimum değer kayıt altına alınmıştır. Pelet boyutu arttıkça mukavemet artacağından kuru mukavemet testinde kullanılan numune peletlerin biri birine çok yakın çaplarda olmasına özellikle dikkat edilerek ve her bileşim için en az 5 ayrı test numunesi kullanılarak testler gerçekleştirilmiştir.

7.7. Optik Mikroskopla Metalografik İnceleme

Elde edilen numuneler iletken bakalite alınıp 600, 800, 1000 ve 1200 lük SiC zımpara ile zımparalandıktan sonra alümina çözeltisi ile parlatıldı. Parlatma sonrası numuneler NIKON Eclipse L 150 model optik mikroskopta incelenerek bu cihaza monteli Coolpix E 5400 fotoğraf makinesiyle mikroyapı resimleri çekilmiştir.

7.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Örnek olarak seçilen numuneler, iletken bakalit ile kalıplandıktan sonra yüzey parlatma işleminden geçirilmiş ve JEOL JSM 5600 marka SEM'de 20kV 'ta incelenmiştir. Numunelerde gerekli görülen noktaların EDS analizleri alınmıştır.

7.9. XRD ile Faz Tayini

Toz halindeki başlangıç hammaddemiz olan tufal, halkalı değirmende öğütülerek tamamı -75 µm altına indirildikten sonra RIGAKU marka XRD cihazıyla CuKα ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak faz tayini yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin faz tayininde ise numune mümkün olduğunca toz haline getirilip özel bir kalıpta preslenerek pelet şekline getirilmiş ve faz tayini yapılmıştır.

Elde edilen paternler üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalardan bulunan düzlemler arası mesafe (d) ve 2θ değerleri ASTM kartları ile karşılaştırılarak numunelerin mineralojik analizleri kalitatif olarak tespit edilmiştir.

7.10. Metalizasyon Derecesinin Hesaplanması

Peletlerdeki metalizasyon derecesi şu formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ metalizasyon} = F_{\text{dön}}/F_{\text{top}} \times 100 \quad (3)$$

burada ;

F_{top} : Bileşimdeki toplam demir miktarını

$F_{\text{dön}}$: Elde edilen demirin ağırlığını göstermektedir.

Metalizasyon derecesi yapılan pişirme işlemi sonucunda peletteki indirgeyici olan kömür ve flaks olarak curuflaştırıcı etkiye sahip olan Ca(OH)_2 in reaksiyonu sonucu metal elde etme veriminin hesaplanmasında kullanılan ve bir anlamda yapılan demir kazanma işleminin başarısını ölçen bir değerdir.

BÖLÜM 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1. Peletlenme Davranışı (Peletlenebilirlik)

Çalışma boyunca her bir bileşim için toplam 1 kg olacak şekilde harman hazırlanmış olup bağlayıcı olarak peletleme sırasında püskürtülen melas hariç diğer bileşenler iyice karıştırılarak peletlemeye hazır hale getirilmişlerdir.

Peletler hazırlanırken kullanılan tufal ve kömürün tane boyutunun azalmasıyla peletlenebilirlik özelliği azaldığı gözlenmiştir. Bu yüzden bu özelliği geliştirebilmek amacıyla, tufal tozları çok ince bir elekten geçirilmeden, normal peletleme işlemi için kaba sayılabilecek bir boyutta (-212 µm) elenerek direk kullanılmıştır. Peletlerde kullanılan Ca(OH)_2 miktarının peletlenebilirliğe önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Ancak kömür ilavesinin artmasıyla özellikle % 25 kömür ilavesi sonrasında peletlenebilirliğin azaldığı gözlenmiştir. Bu davranışın ince kömür tozlarının pelet içinde miktar olarak artmasıyla sıvı bağlayıcı ilavesinin ıslatılabilirliğinin gittikçe azalması sonucu bağlama özelliğinin azalmasıyla oluşabileceği düşünülmektedir. Pelet hazırlamada kullanılan melas çözeltilisinin miktarının ve püskürtme aralığının peletlenebilirlik üzerinde etkili parametre olduğu saptanmıştır.

8.2. Yaş Mukavemet

Bileşimlerinden elde edilen peletlerin tümünde istenen yaş mukavemet değerlerinin çok çok üzerinde değerler elde edilmiştir. Bu değer in eldesi için peletleme işleminden hemen sonra numune olarak seçilen peletlerin 45-50 cm yükseklikten sert zemin üzerine üç kez arka arkaya bırakıldığında mukavemetini korursa (yani dağılmaz veya parçalanmaz ise) yaş mukavemet değerinin yeterli olduğu kabul edilmektedir.

Çalışmamızda tüm bileşimler için yaş mukavemet ölçümleri yapılmış ve bu değerlerin tüm numunelerde 10 veya üzeri olduğu ve bileşimler arası önemli sayılabilecek bir farkın mevcut olmadığı tespit edilmiştir. Bu değerler yaş mukavemetin istenen değerlerin (minimum 3 kez) çok üzerinde olduğunu göstermektedir. Burada yaş mukavemetin yüksek çıkmasının melasın bağlayıcılık özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.3. Kurutma Sonrası Mukavemet

Bu testin yapılmasının asıl gayesi peletlerin gerek taşınma ve gerekse nihai kullanım yerindeki silolarda bekletilirken üzerine uygulanacak olan şarj ağırlığına dayanıp dayanamayacağını ve istenen mukavemet değerinde olup olmadığını tespit edilmesidir.

Peletlerin 150°C’de 1 saat kurutulduktan sonra ölçülen basma mukavemeti değerlerinin istenen değerlerden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sanayi üretim koşullarında (direkt demir üretim proseslerinde istenen) bu değer düşük sıcaklıkta kurutulan peletler için 80 kg/pelet civarı olup pişmiş peletler de (1300 °C de) ise yaklaşık 250 kg / pelet dir.

Kömür ve Ca(OH)₂ ilavelerine bağlı olarak ortalama mukavemet değişimi aşağıdaki Tablo 8.1. , 8.2., 8.3. ve 8.4 de verilmiştir.

Tablo 8.1. %10 kömür içeren peletlerin Ca(OH)₂ içeriğine göre mukavemet dağılımı

Ca(OH) ₂ oranı(%)	Ort. Çap(mm)	Ort. Mukavemet(kg/pelet)
1	15	169±3
1,5	15	188±4
2	15	179±4

Tablo 8.2. %15 kömür içeren peletlerin Ca(OH)_2 içeriğine göre mukavemet dağılımı

Ca(OH)_2 oranı(%)	Ort. Çap(mm)	Ort. Mukavemet(kg/pelet)
1	15	236±4
1,5	15	253±4
2	15	100±3

Tablo 8.3. %20 kömür içeren peletlerin Ca(OH)_2 içeriğine göre mukavemet dağılımı

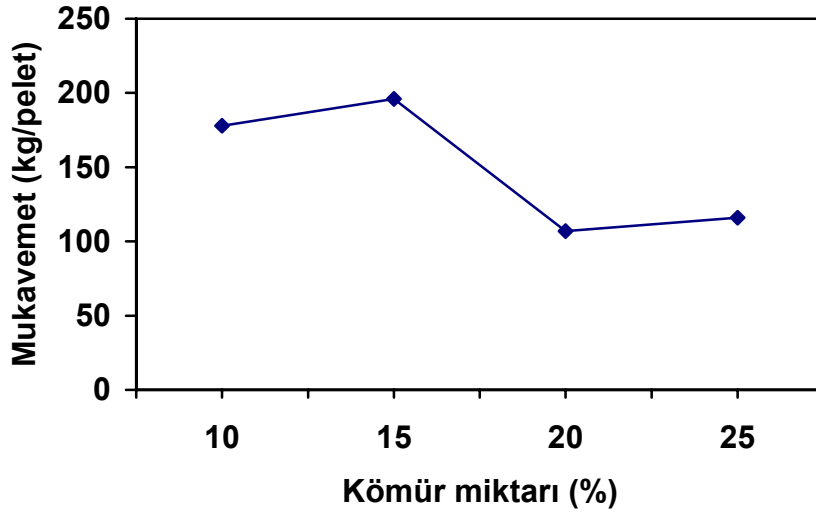
Ca(OH)_2 oranı(%)	Ort. Çap(mm)	Ort. Mukavemet(kg/pelet)
1	15	106±3
1,5	15	111±2
2	15	106±3

Tablo 8.4. %25 kömür içeren peletlerin Ca(OH)_2 içeriğine göre mukavemet dağılımı

Ca(OH)_2 oranı(%)	Ort. Çap(mm)	Ort. Mukavemet(kg/pelet)
1	15	103±2
1,5	15	149±2
2	15	96±3

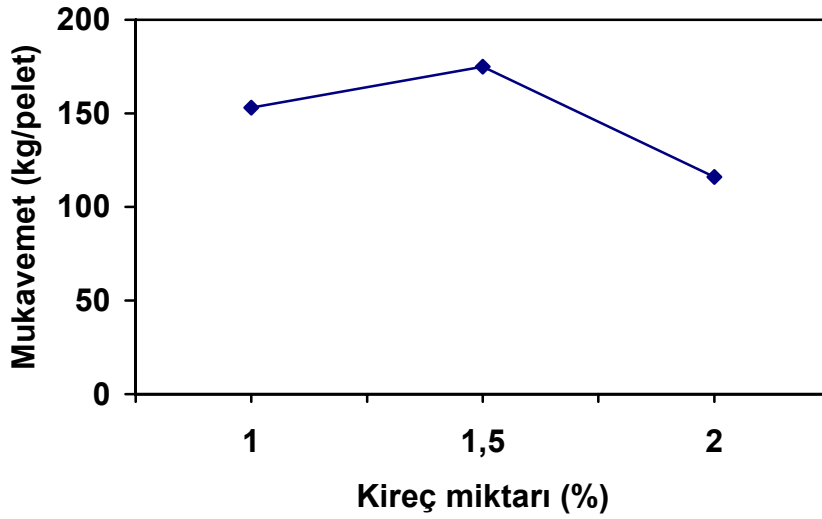
Peletler de kömür oranı arttıkça önce mukavemetin çok az arttığı sonra ise artan kömür ilavesiyle mukavemetin yarı yarıya azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 8.1 den görüldüğü üzere kömür miktarı %15 olan bileşimde mukavemetin maksimum olduğu görülmektedir. Bundan dolayı çalışılan bileşimlerle ve uygulanan parametrelerle sınırlı olmak şartıyla karşılaştırma yapıldığında pelet mukavemeti açısından en optimum kömür ilavesinin % 15 olduğu belirlenmiştir.

Bunun sebebi artan kömür ilavesi ile azalan peletlenebilirlik ve kömürün asıl bileşimini oluşturan karbonun yüzey enerjisinin yüksek olması nedeniyle ıslatılabilirliğinin az olması dolayısıyla peleti oluşturan bileşen tozlarının bağlanabilirliklerinin azalmasıdır.



Şekil 8.1. 15 mm çapındaki peletlerde kullanılan kömür miktarı ile pelet mukavemeti arasındaki ilişki

Tüm kömür ilavelerine bakılıp karşılaştırma yapıldığında kömür ilave oranı ne olursa olsun %1,5 kireç ilavesi yapılan bileşimlerin maksimum mukavemet değerine sahip olduğu, kirecin artmasıyla mukavemetinde azaldığı tespit edilmiştir. Kireç bileşimindeki değişim oranının mukavemet üzerindeki etkisinin kömürün etkisinin yanında çok az olduğu görülmüştür. Kömür ve kireç miktarındaki değişim ile basma mukavemeti arasındaki ilişki Şekil 8.1 ve 8.2 'de görülmektedir. Kireç ilavesinin mukavemete etkisinin az olmasının sebebi kömüre nazaran daha kolay ıslatılabilir bir malzeme olmasına bağlanabilir. İlave edilen kirecin sönmüş kireç olarak ilave edildiğinden ve 150 °C gibi düşük bir sıcaklıkta 1 saat kurutma yapılan pelet bileşenleriyle (FeO ve C) reaksiyona girmesi mümkün gözükmemektedir. Ancak melasla kirecin en iyi bağlandığı oran olarak % 1,5 kireç ilavesi olduğu belirlenmiştir. Bu oran aynı zamanda çalışılan bileşimlerle ve uygulanan parametrelerle sınırlı olmak şartıyla karşılaştırma yapıldığında pelet mukavemeti açısından en optimum kireç ilavesidir.



Şekil 8.2. 15 mm çapındaki peletlerde kullanılan kireç miktarı ile pelet mukavemeti arasındaki ilişki

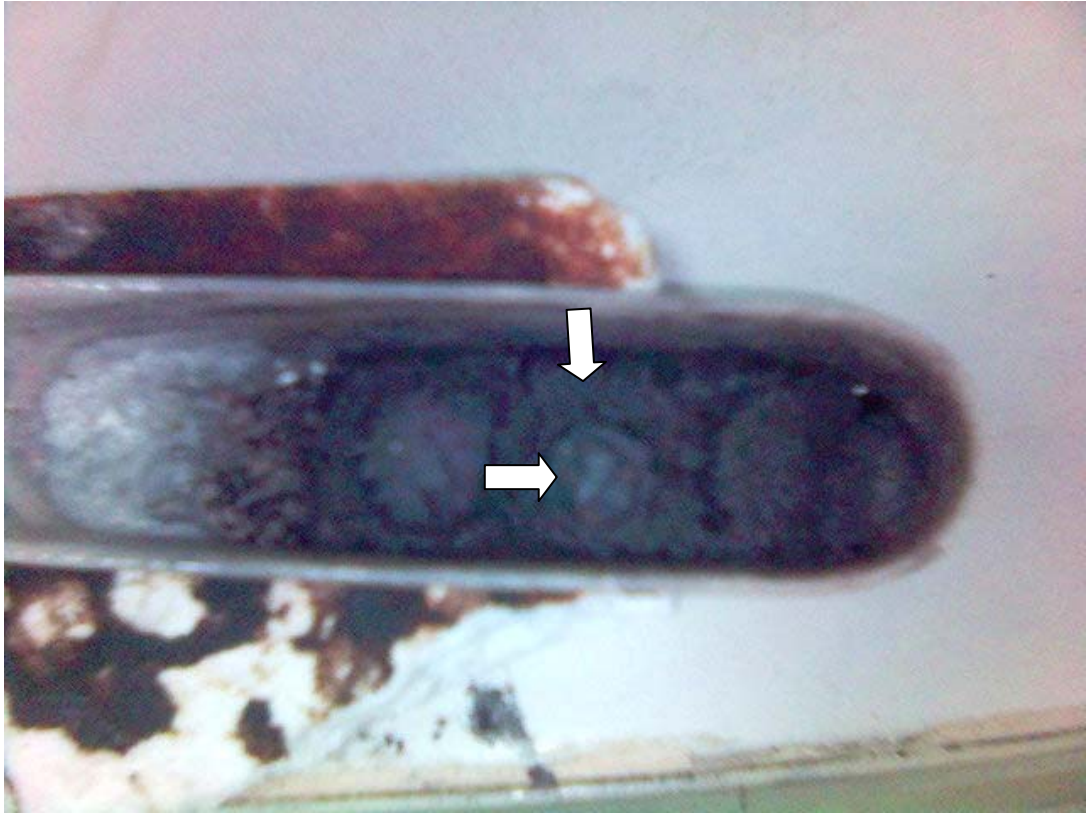
Peletlerin mukavemeti püskürtülen melas çözeltisi miktarı ile bire bir doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Buna göre belli bir değere kadar artan melas oranının mukavemeti de artırdığı gözlenmiş olup bu çalışmada melas oranı sabit tutulmuş ve mukavemete olan etkisi incelenmemiştir. Çalışma boyunca melas püskürtme işleminde peletlemeyi ve püskürtme nozulunu tıkamayacak kıvamda ve aksatmadan yapabilecek uygun oranda melas ile çalışılmıştır. Bu oran melasın kaynağına (bu çalışmada Afyon şeker fab. melası kullanılmıştır) ve püskürtmenin yapıldığı kabın nozul çapına göre değişiklik arz etmektedir.

8.4. Peletlerin Isıl İşlemi ve Metalizasyon Derecesi

Peletlerin ısı işleminde indirgenme ve curuf reaksiyonlarının gerçekleşmesi amacıyla alumina tüplü tüp fırında $4^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 1350 , 1375 ve 1400°C lere çıkılıp 10 dakika bekletilmiş ve tüp fırındaki termal şok riskinden dolayı $4^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ lık soğutma hızıyla soğutulmuşlardır. Daha sonra elde edilen küresele yakın ve bilye görünümlü koyu gri renkli demir ürünlerin metalizasyon derecesi hesaplanmıştır. Elde edilen ürünün tamamının demir olduğu kabul edilerek hesaplama yapılmıştır. Hesaplama 1350°C 'de pişirilen bileşimlerin hiç birinde mevcut şartlarda düşük bir sıcaklık kullanıldığından indirgenme gerçekleşmemiş ve bunun sonucu demir eldesi sağlanamamış olduğundan bu sıcaklıktaki işlemlerden sonuç alınamamıştır. 1375 ve

1400 °C'de ise %10'luk kömür ihtiva eden bileşimden de demir kazanımında hiçbir sonuç elde edilememiştir. Yine 1375 ve 1400°C'de %25' kömür ihtiva eden bileşimde fırınlama sırasında peletlerin dağılması sonucu istenen sonuç alınmamıştır. %25 kömür içeren bileşimden sonuç alınamamasının nedeni fırının yavaş ısıtma hızı ve peletlerin içerdiği yüksek kömür oranından dolayı istenen mukavemeti sağlayamaması olduğu düşünülmektedir.

1375 ve 1400°C'de %15 kömür içeren bileşimde sünger demire benzer gözenekli istenmeyen türde ürün elde edilmiştir fakat aynı sıcaklıklarda %20 kömür ve % 1 kireç bileşiminde istenen sonuç elde edilmiştir. Peletlerdeki kireç miktarı arttıkça elde edilen küre şeklindeki demirin dış geometrisinde kireç artışına bağlı olarak küresellikten uzaklaştığı görülmüştür.



Şekil 8.3. 1375°C'de fırınlama sonrası %20 kömür içeren pelet bileşiminde metal ve curufun görüntüsü

Şekil 8.3 te yatay ok elde edilen metalik demiri, düşey ok ise curufufla birlikte uzun fırınlama sonucu dağılan kısmı göstermektedir.

Kullanılan fırın istenen koşullara çok uygun olmadığı için (hızlı ısıtma ve soğutma özelliği) elde edilen ürünlerdeki metalizasyon derecesi beklenenden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kok kömürüne göre ekonomik olması bakımından seçilen maden kömürünün de karbon % de sinin % 71 civarında olması da metalizasyon derecesinin düşük çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

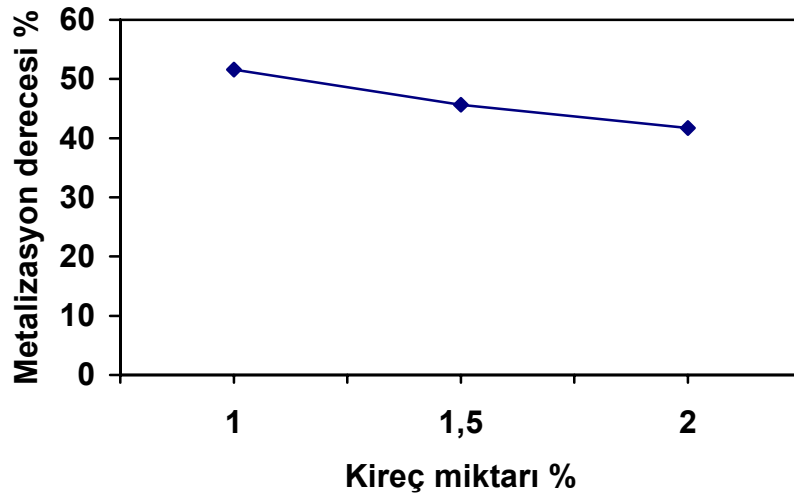
Metalizasyon derecesinin kömür ve Ca(OH)_2 ilavelerine bağlı olarak değişimi sonuçları Tablo 8.5 ve 8.6 da görülmekte olup grafikleri ise Şekil 8.4 ve 8.5 de verilmiştir.

Tablo 8.5. 1375°C’de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon dereceleri

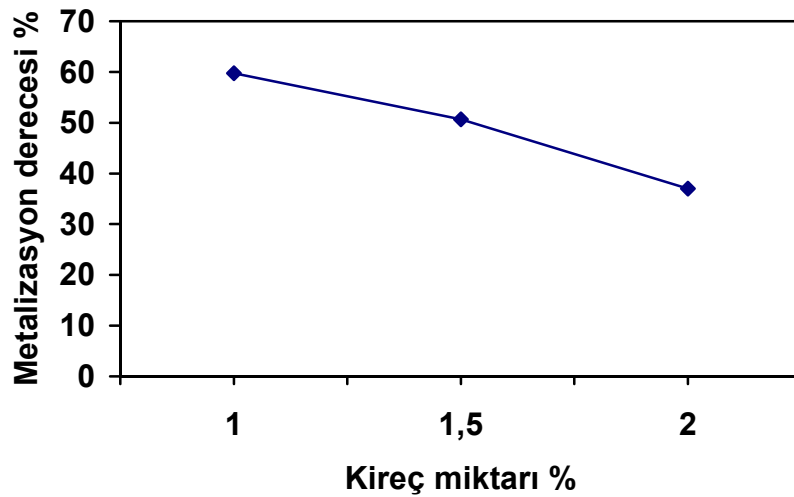
Ca(OH)₂ miktarı (%)	Kazanılacak Toplam Fe(g)	Dönüşen Fe(g)	Metalizasyon derecesi %
1	4,644	2,395	51,57
1,5	3,425	1,871	45,64
2	4,457	1,859	41,72

Tablo 8.6. 1400°C’de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon dereceleri

Ca(OH)₂ miktarı (%)	Kazanılacak Toplam Fe(g)	Dönüşen Fe(g)	Metalizasyon derecesi %
1	4,351	2,6	59,76
1,5	3,853	1,953	50,69
2	3,369	1,469	37,01



Şekil 8.4. 1375 °C'de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi



Şekil 8.5. 1400 °C'de %20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi

Kullanılan fırında ısıtma ve soğutma hızlarının düşük olması metalizasyon derecesini azaltmaktadır. Şayet peletleri hızlı ısıtıp soğutan fırın koşullarında yapılabilsydi elde edilen sonuçların daha iyi olacağı düşünülmektedir. Isıtma sırasında uzun süre fırında kalan peletlerde hızlı sıcaklık artışı olmadığından ısıl işlem zamanının artmasıyla peletlerdeki melasın bağlayıcılık özelliği kaybolması sonucu peletlerde dağılma ve bunun sonucu olarak reaksiyonların beklenen verimde gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Yine soğuma esnasında fırının özelliğinden dolayı hızlı soğutma yapılamadığı için indirgenme reaksiyonları yükseltgenme

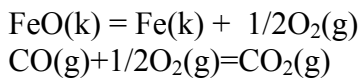
(reoksidasyon) reaksiyonlarına dönüşmektedir. Bundan dolayı metalizasyon hesaplamalarında daha düşük verim elde edilmektedir.

Dikkati çeken diğer bir özellik ise ısıl işlem sıcaklığını artması ve kömür ilave miktarının % 15 den 20 ye çıkarılması ile metalizasyon derecesinin de artış göstermesidir. Isıl işlem sıcaklığı 1375 den 1400 °C 'e çıkarıldığında flaks empürüte reaksiyonları artış göstereceği düşünülmektedir. Özellikle bu sıcaklıklarda kömürün yanmasıyla ortaya çıkacak olan külden gelecek olan gang oksitlerin (SiO₂ ve Al₂O₃ gibi) sıvı faz oluşturma yoluyla curufa alınması gerçekleşebilecek olduğundan curuf metal ayrımı kolayca sağlanabilecektir.

Kömür ilave miktarının % 15 den 20 ye çıkarılması ile metalizasyon derecesinin de artış göstermesi de gayet doğal olarak sistemde indirgenme reaksiyonları için gerekli olan karbonun artan miktarından ve artan gözeneklilikten (indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesini kolaylaştıran katı-gaz reaksiyonlarına izin vermesinden) dolaydır.

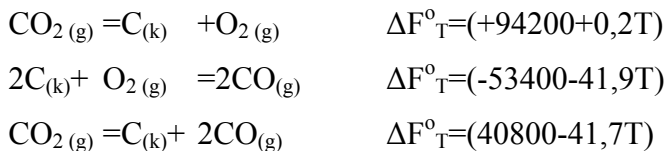
8.4.1. Termodinamik inceleme

Doğrudan redüklenmiş demir kürelerde şu reaksiyonlar oluşmaktadır



Net reaksiyon $\text{FeO(k)} + \text{CO(g)} = \text{Fe(k)} + \text{CO}_2(\text{g})$ olur,

1375°C'deki Boudouard reaksiyonunu ele alırsak

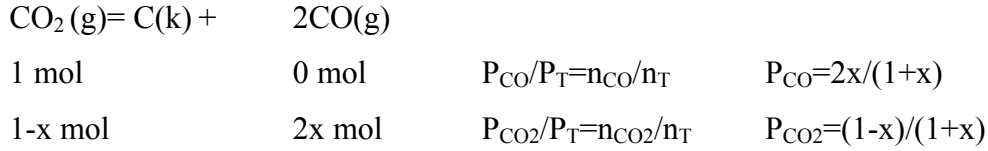


$$T_{1375} = 1375 + 273 = 1648 \text{ K}$$

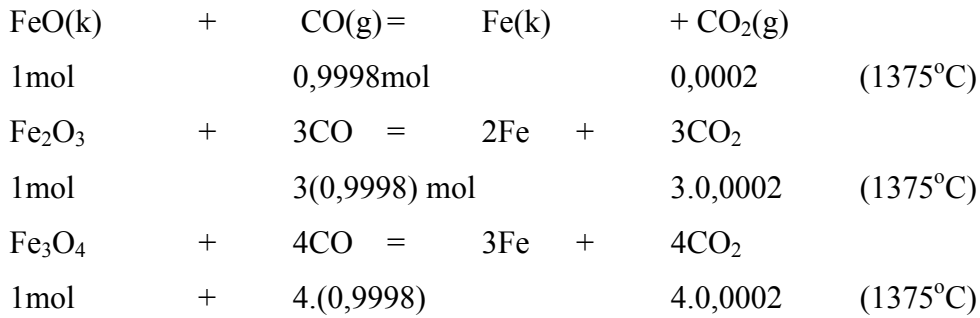
$$\Delta F^\circ_{1648} = (40800 - 41,7 \cdot 1648) = -27922 \text{ cal}$$

$$\log K_p = 27922 / (4,575 \times 1648) \quad \log K_p = 3,703$$

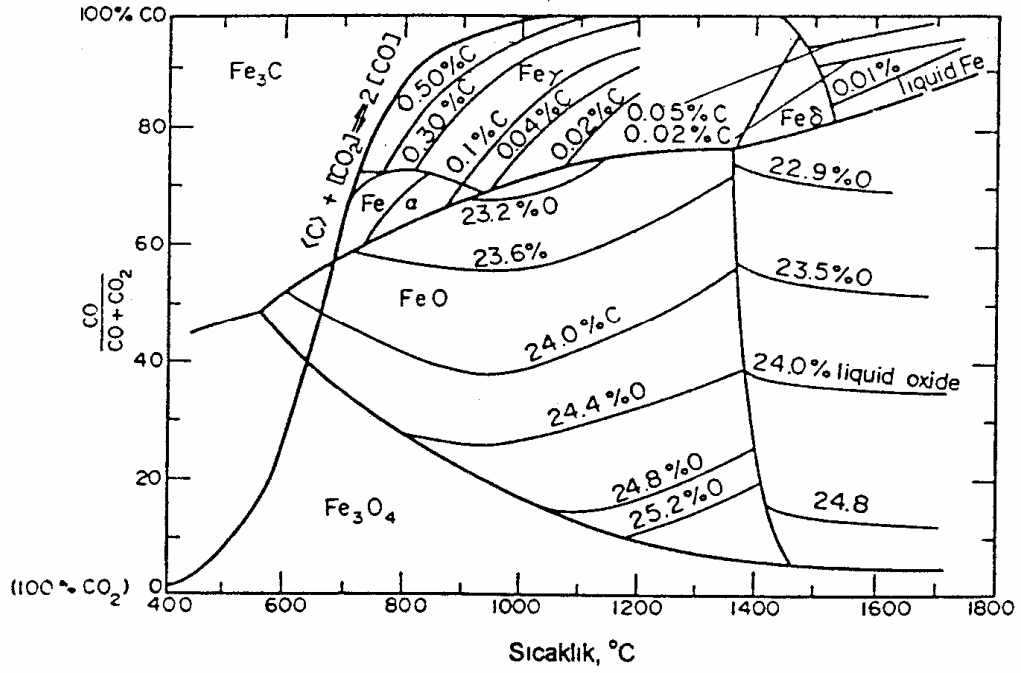
$$K_p = 5047 \quad \text{ise } K_p = [P_{\text{CO}_2(\text{g})}] / [P_{\text{CO}(\text{g})}]^2$$



$5047 = [2x/(1+x)] / [(1-x)/(1+x)]$ bu denklemden x yaklaşık olarak 0,9998 bulunur yani 1375°C 'de $(2 \times 0,9998) = 1,9996$ mol CO gazı, $(1 - 0,9998) = 0,0002$ mol CO_2 oluşur yani bu sıcaklıkta CO gazı daha kararlı olup termodinamik olarak CO bulunur. Bu durumda ;

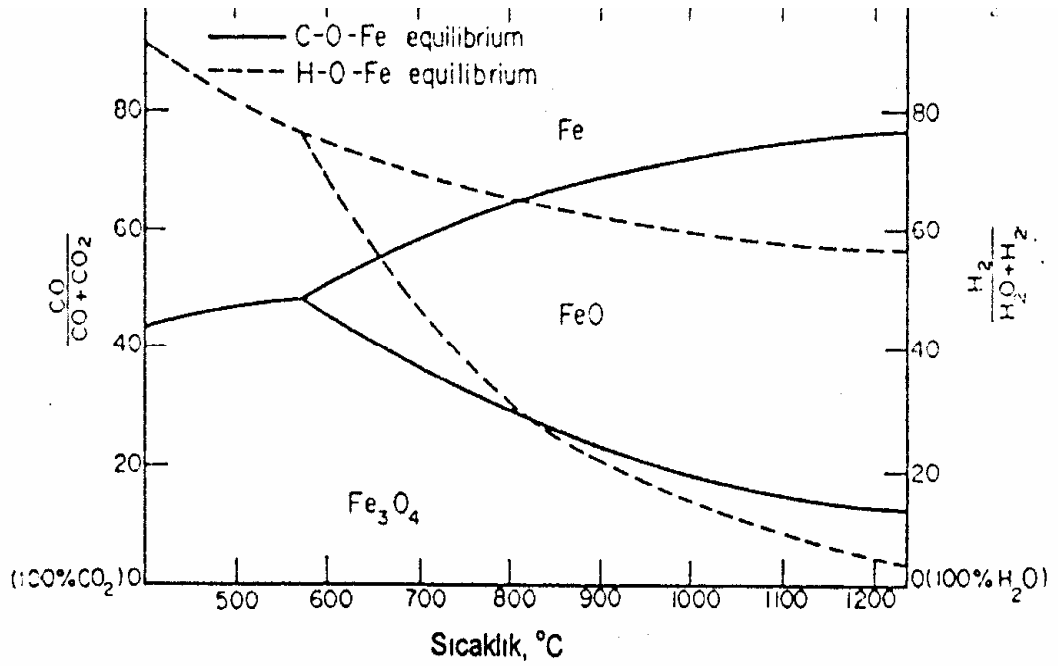


Yukarıdaki denklemlerde reaksiyonun yönü CO_2 gazının artmasını sağlayacak yöne yani demir elde edebileceğimiz yöne doğru olur. Bu sıcaklıkta demir elde edebileceğimizin diğer bir kanıtı da Chaudron ve Bauer-Glaessner diyagramlarıdır (Şekil 8.6. ve 8.7.). bu diyagramlarda 1375°C 'de %99,98 CO içeren bölgenin demir olduğu gözükmektedir. Yine Ellingham diyagramında 1375°C 'de CO'nun CO_2 'den daha kararlı olduğu gözükmektedir.

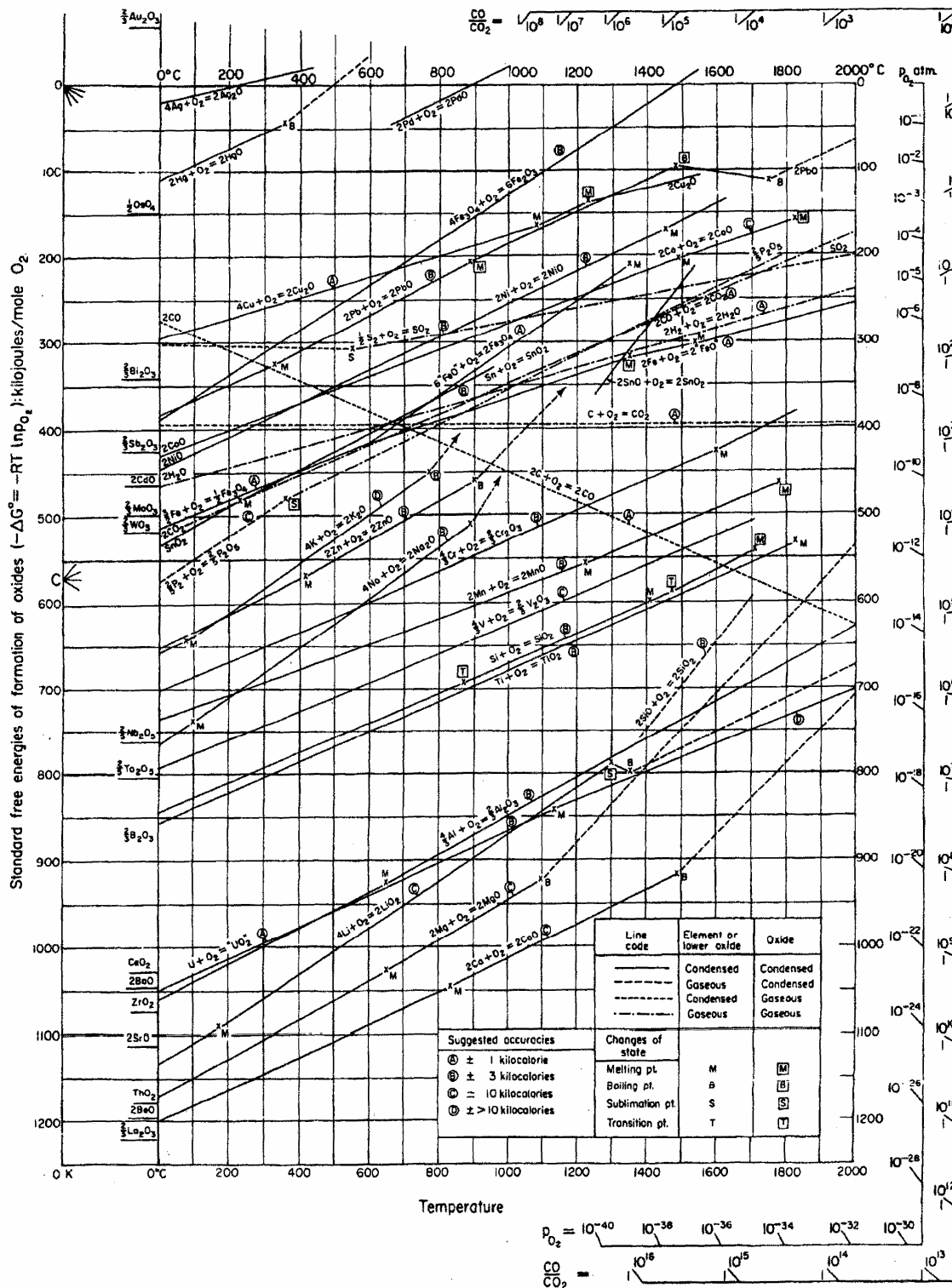


1

Şekil 8.6. Bauer-Glaessner diyagramı CO-CO₂ ortamında vüstitin oksidasyonu ve demirin karbürleşme derecesi ile birlikte C-O-Fe dengesi.[40]



Şekil 8.7. Chaudron eğrileri (C-O-Fe dengesi, H-O-Fe dengesi) [40]



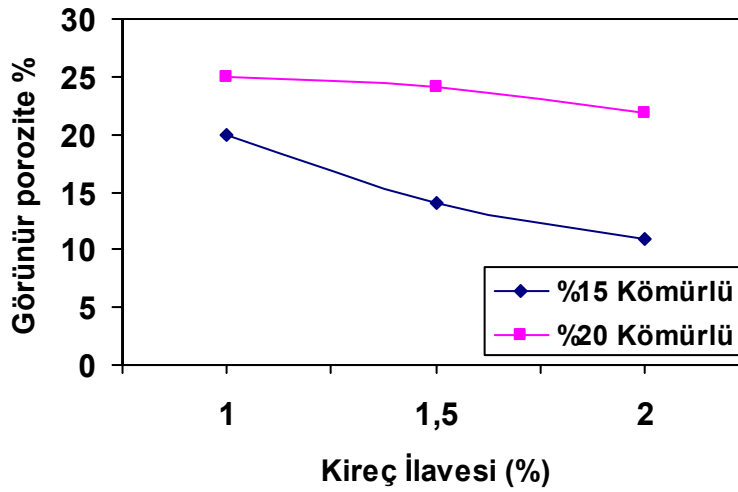
Şekil 8.8. Ellingham diyagramı [41]

8.5. Bulk Yoğunluk ve Porozite

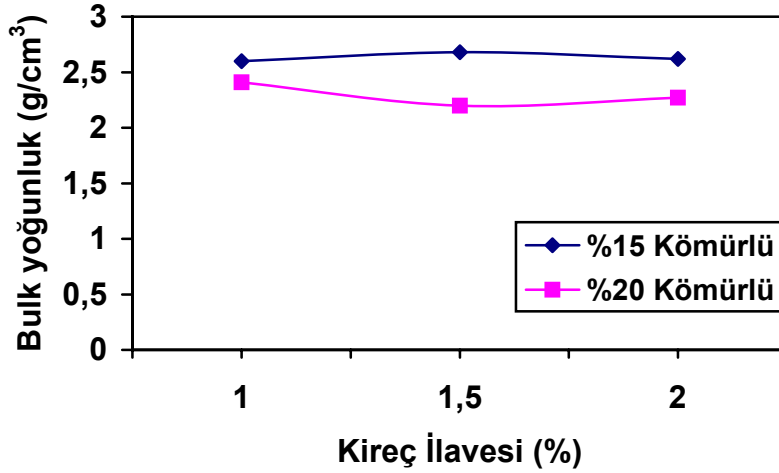
%5, 10 ve 25 kömür içeren bileşimlerden metalizasyon açısından istenen sonuçlar elde edilmediğinden sadece %15-%20 kömür içeren bileşimlerin bulk yoğunluk ve porozite değerleri 150 °C de 1 saat kurutma sonrası ölçülmüş ve aşağıdaki Tablo 8.7 de gösterilmiştir.

Tablo 8.7. Pelet bileşimine bağlı olarak bulk yoğunluk ve görünür porozite değişimi

Pelet Bileşimi	Bulk yoğunluk (g/cm ³)	Görünür porozite (%)
%15 kömür, %1 kireç	2,60	20
%15 kömür, %1,5 kireç	2,68	14
%15 kömür, %2 kireç	2,62	11
%20 kömür, %1 kireç	2,41	25
%20 kömür, %1,5 kireç	2,20	24,1
%20 kömür, %2 kireç	2,27	21,9



Şekil 8.9. Kömür ve kireç ilavesinin görünür poroziteye olan etkisi



Şekil 8.10. Kömür ve kireç ilavesinin Bulk yoğunluğa olan etkisi

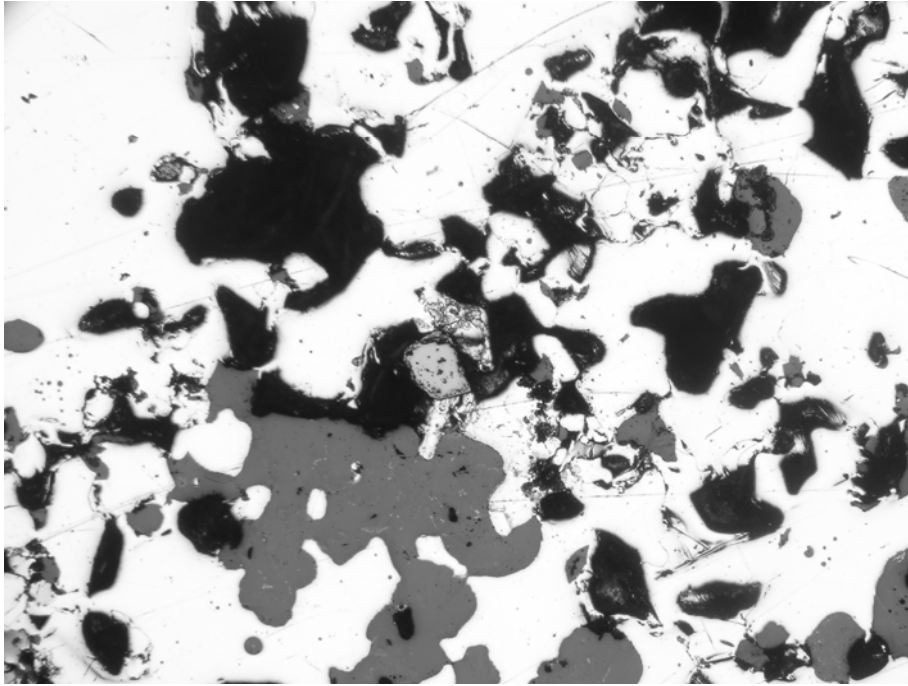
%15-%20 kömür içeren bileşimlerin 150 °C de 1 saat kurutma sonrası kömür ilavesi ve kireç miktarına bağlı olarak bulk yoğunluk ve porozite değişimleri Şekil 8.8. ve Şekil 8.9. de gösterilmiştir.

Bu grafiklere göre kömür ilavesinin % 15 den % 20 ye artırılması ile bulk yoğunluk azalma gösterirken görünür porozite artış göstermiştir. Bu olayın sebebi daha öncede açıklandığı gibi artan kömür ilavesinin melasın pelet harmanındaki bileşenlerin ıslatılabilirliğinin azaltması melasın bağlayıcılık etkisini zayıflatmasıdır. Böylece daha az yoğun ve gözenekli bir yapı ortaya çıkmaktadır.

8.6. Fırınlama Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları

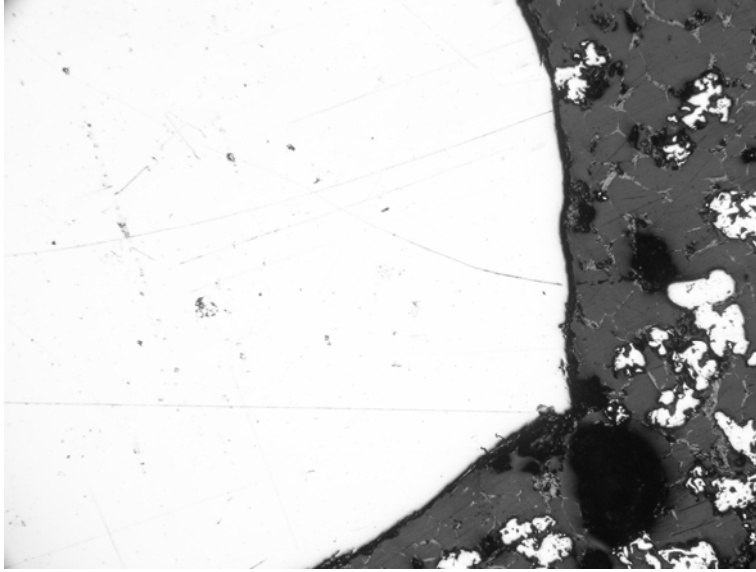
İndirgenme ve metal kazanma amaçlı olarak peletler üzerinde gerçekleştirilen ısıtma işlem sonucunda elde edilen ürünlerden seçilen numuneler JEOL marka SEM’de 20kV’da ve 1500 büyütmede % 15 , %20 ve %25 kömür içeren numuneler incendi ve gerekli görülen noktalarda EDS analizi uygulandı.

%15 kömür içeren peletlerden elde edilen ürün poroziteli bir yapıya sahip olup SEM incelemesi için istenen özelliğe sahip olmadığından numunelerin sadece optik mikroskop görüntülerine bakılmıştır. Optik mikroskop görüntüsünde (Şekil 8.10) üç farklı bölge gözlenmiş olup, bunlar demir (beyaz renkli bölge), kalıntı wüstit (açık gri renkli bölge -FeO) ve porozite (siyah renkli bölge) olarak tespit edilmiştir.



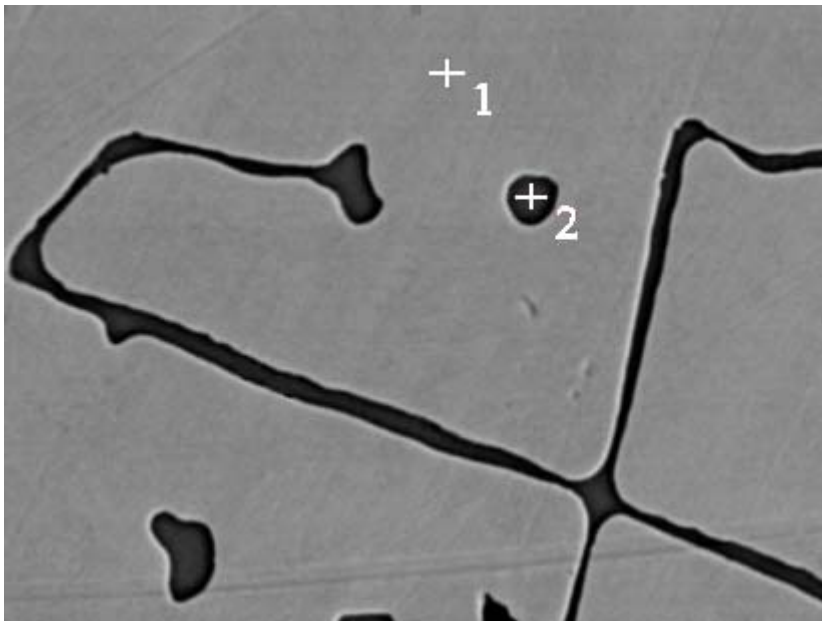
Şekil 8.11. %15 Kömür ilavesiyle 1375 °C de elde edilen demirin optik mikroskop görüntüsü (x 200)

%20 ve %25 kömür içeren numunelerin SEM ve EDS analizlerinde ise sadece demir ve porozite tespit edilmiştir.

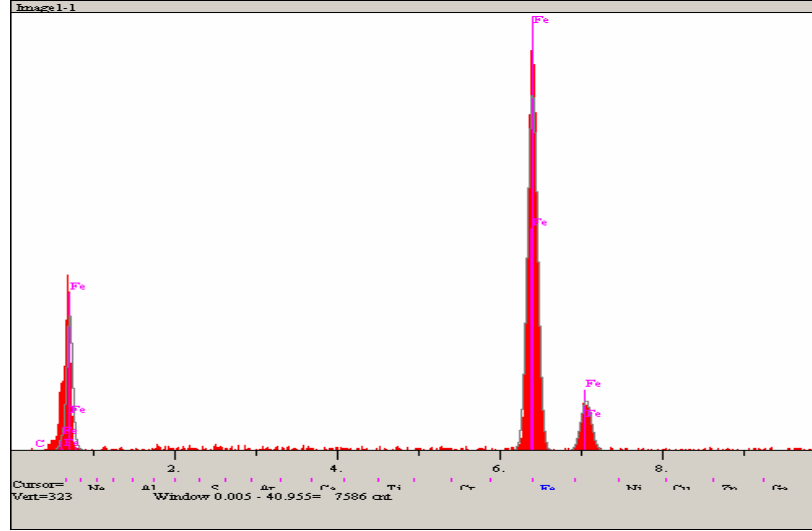


Şekil 8.12. % 20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıtılmış numunenin optik mikroskop görüntüsü (x 100)

Yukarıdaki Şekil 8.11 daki optik mikroskopta çekilmiş resimdeki büyük beyaz alan ısıtılmış demiri göstermekte olup, aynı bileşimin farklı bir bölgesinden çekilen SEM görüntüsü ve EDS analizinden (Şekil 8.12 – 8.13) görüldüğü gibi ısıtılmış sonucunda elde edilen ürünün demir olduğu anlaşılmıştır.

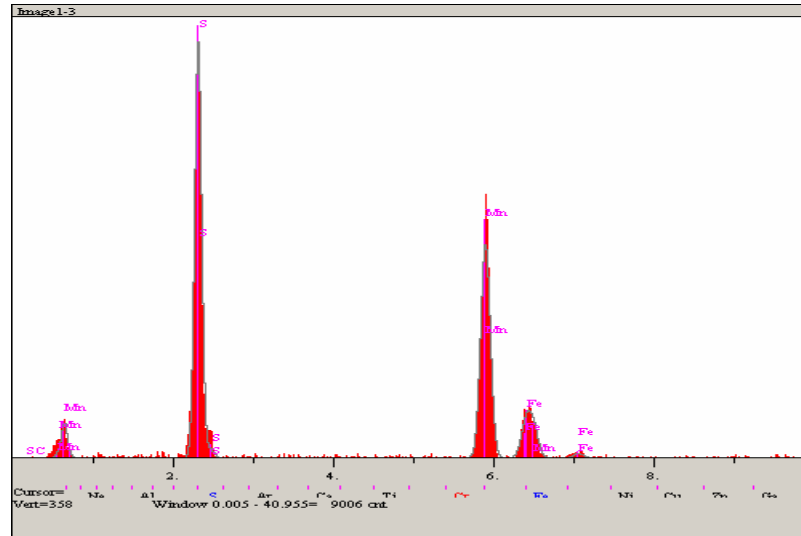


Şekil 8.13. %20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıtılmış numunenin BSI görüntüsü ve EDS analizinin yapıldığı noktalar.



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
Fe	Ka	414.99	12.883	100.000	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

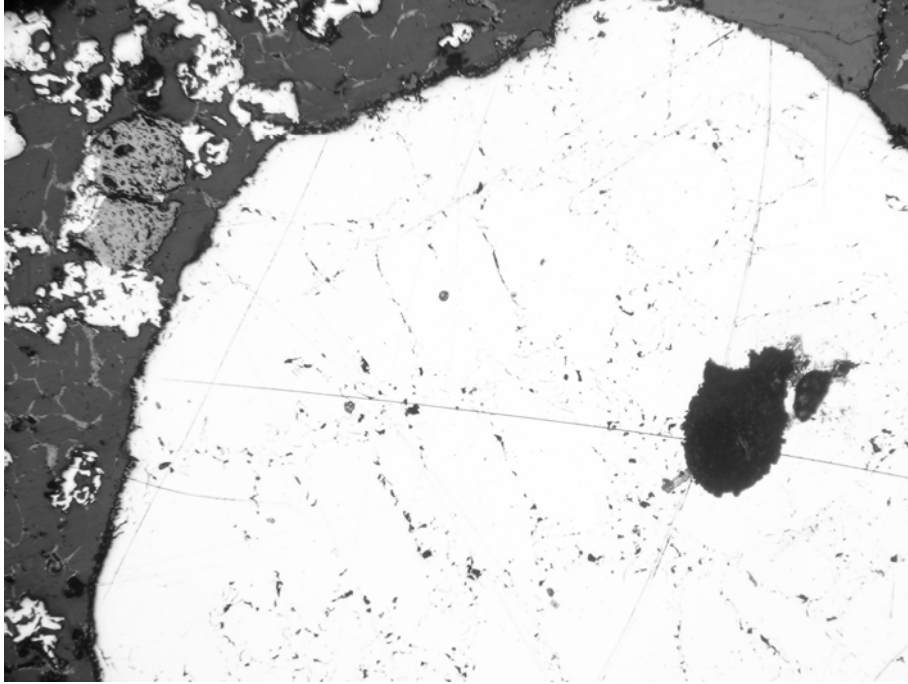
Şekil 8.14. %20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin 1 nolu EDS analizi



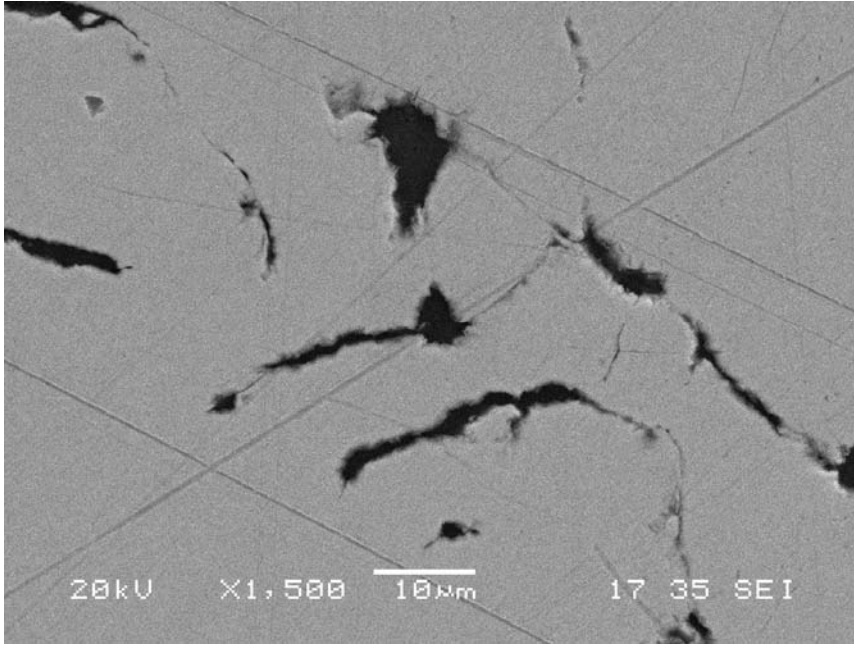
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
S	Ka	374.97	12.246	37.143	wt.%	
Mn	Ka	264.17	10.278	53.255	wt.%	
Fe	Ka	42.38	4.117	9.603	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 8.15. %20 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin 2 nolu EDS analizi

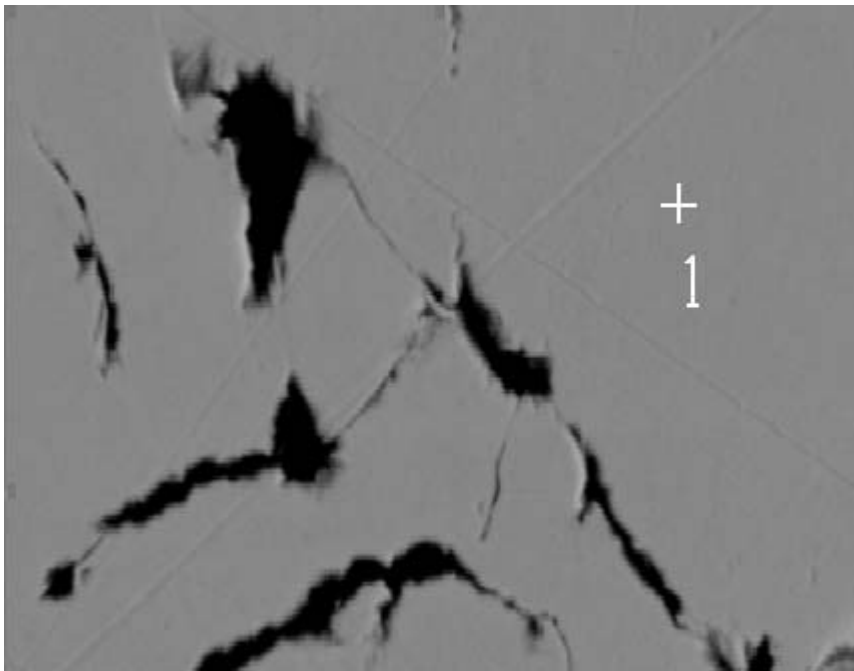
Yukarıdaki Şekil 8.12, 8.13 ve Şekil 8. 14 den görüldüğü gibi elde edilen metal yani demir saf olmayıp MnS gibi kömürden veya tufal den geldiği tahmin edilen empürüte içermektedir. Bu tür empürütelere yüzeyde siyah bölgelerde ve porozite olarak tanımlanan yerlerde rastlanmıştır. EDS analizin yüzeyin ancak çok az bir derinliğinde ve bölgesel analiz yapabildiği dikkate alınacak olursa bu tür empürütelerin miktarının az olabileceği söylenebilir.



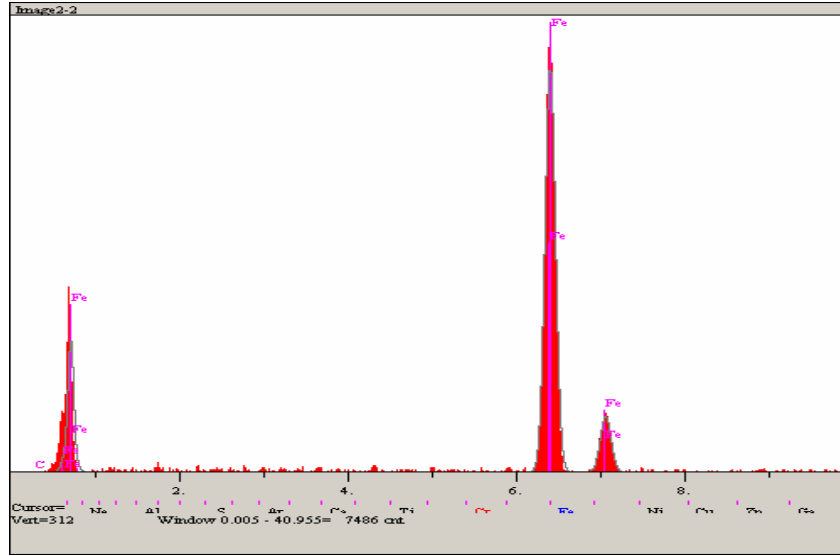
Şekil 8.16. %25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıtılmış numunenin optik mikroskop görüntüsü (x 100)



Şekil 8.17 %25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıtılmış numunenin SEM görüntüsü



Şekil 8.18. %25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıtılmış numunenin BSI görüntüsü ve EDS analizi alınan noktalar

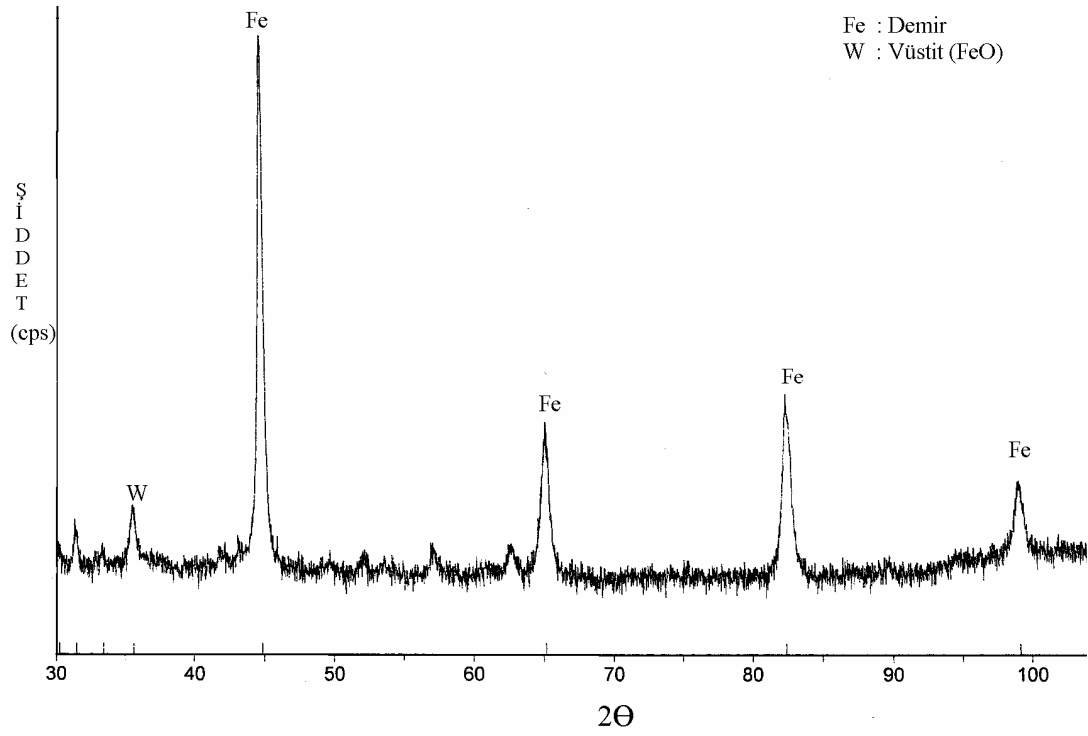


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
Fe	Ka	433.85	13.168	100.000	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

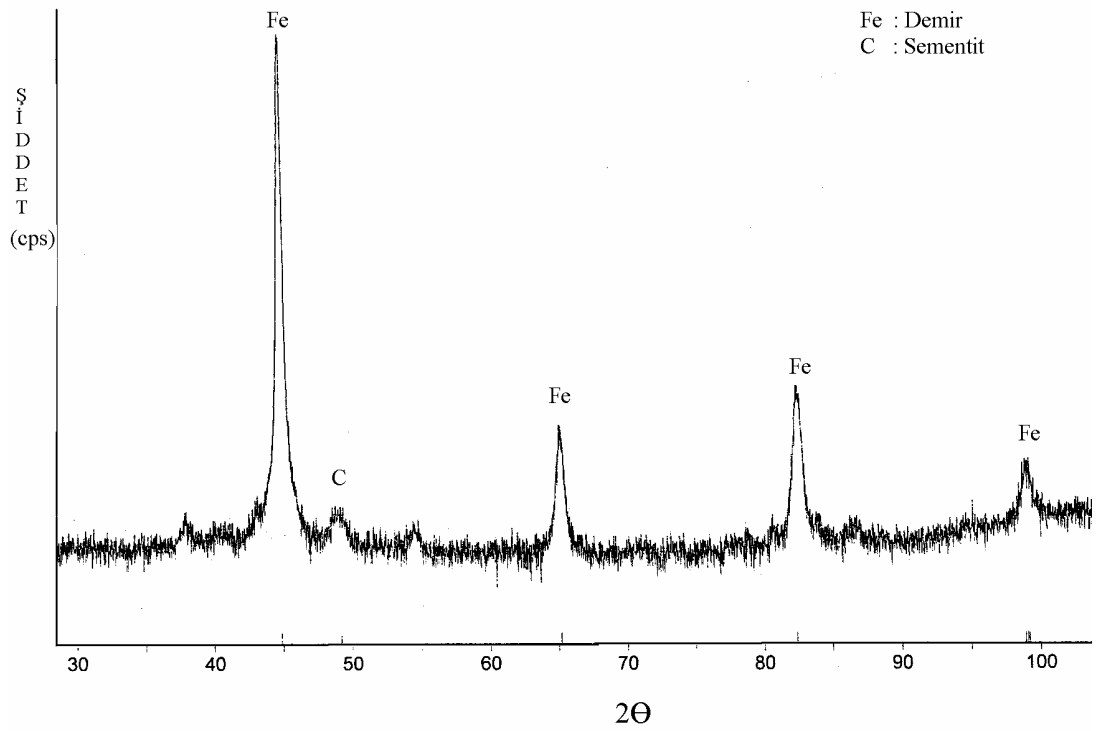
Şekil 8.19. %25 kömür içeren ve 1375 °C de ısıl işlem görmüş numunenin 1 nolu EDS analizi

Yukarıda Şekil 8.13, 8.14 ve 8.18 de verilen EDS analizleri görüleceği gibi ısıl işlem sonucunda elde edilen numuneler demirdir.

SEM ve EDS'in dışında 1375 °C'de elde edilen % 20 ve % 15 kömür içeren ürünler mümkün olabildiğince toz haline getirilip preslenerek XRD analizleri yapılmış ve % 20 kömür içeren ve 1400 °C de işlem görmüş numunede demir ve sementit (Fe_3C), %15 kömür içeren numunelerde demir ve vüstit (FeO) fazları tespit edilmiştir (Şekil 8.19- 8.20).



Şekil 8.20. 1375 °C'de % 15 kömür içeren pelletlerden elde edilen demir kürenin XRD paterni



Şekil 8.21. 1375 °C'de % 20 kömür içeren pelletlerden elde edilen demir kürenin XRD paterni

8.7. Ekonomik Değerlendirme

Entegre bir demir çelik tesisin kendi atığı olan tufal'i değerlendirdiği kabul edilerek doğrudan demir üretimi için gerekli olan bileşenlerin toplam 1 ton karışım için maliyetleri ve üretim girdileri esas alınarak hesaplama ve ekonomik değerlendirme yapılmış ve Tablo 8.8. de verilmiştir.

Tablo 8.8. Pelet üretimindeki maliyet bileşenleri (1 ton karışım için)

Pelet üretimindeki maliyet bileşenleri	Sarf miktarı	Birim fiyatı	Birim maliyeti
Tufal	790 kg/ton	0,025 YTL/kg	19,75 YTL/ton
Kömür	200 kg/ton	0,079 YTL/kg	15,8 YTL/ton
Kireç	10 kg/ton	0,044 YTL/kg	0.44 YTL/ton
Melas	144 kg/ton	0,109 YTL/kg	15,60 YTL/ton
Su	0,096 m ³ /ton	0,049 YTL/m ³	0,005 YTL/ton

Diğer işletme ve üretim masrafları :

Pelet üretimindeki maliyet bileşenleri toplamı.....	51,69 YTL/ton
Bakım masrafı	6,52 YTL/ton
İşçilik masrafı	5,02 YTL/ton
Nakliye ve maniplasyon masrafı	2,18 YTL/ton
Amortisman.....	20 YTL/ton

Yapılan hesaplamalar sonucu bu çalışmada elde edilen demirin fabrika teslimi birim fiyat maliyeti olarak yaklaşık 85,41 YTL/ton olarak bulunmuştur. Elde edilen demirin ham demir ve çelik üretimindeki başlangıç hammaddesi olarak alternatiflerinin fiyatları aşağıda Tablo 8.9. da verilmiş olup, karşılaştırma yapıldığında ekonomik bir ürün elde edilebileceği aşıkardır.

Tablo 8.9. Demir çelik sanayiinde kullanılan çeşitli hammadde fiyatları

Hammadde Türü	Fiyatı YTL/ton
Çelik hurda	400
Pik (H1)	400
Pelet (Erdemir Maden A.Ş.-Divriği)	150
Doğrudan redüklenmiş demir	85,41

8.8. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada yüksek oranda demir içeren bir atık olan tufal'in daha kısa sürede, piyasadaki diğer alternatiflerine göre daha ekonomik olarak, tek kademedede, daha az enerji kullanarak ve çevreye daha az zarar vererek demir elde edilmesi gerçekleştirilmiş olup, atık bir malzemenin daha ekonomik bir yoldan yarı mamule dönüştürülmesi sağlanmıştır.

Fiziksel özellikler açısından en uygun pelet bileşimi olarak ise kireç ilavesinin % 1,5 olduğu ve % 15 kömür ilavesi yapıldığı bileşim tespit edilmiştir.

Deneyleerde en iyi sonuç 1375 ve 1400 °C'de ısıtım işlem görmüş %20 kömür ihtiva eden bileşimde elde edilmiş ve aynı sıcaklıklarda %20 kömür için en iyi kireç bileşimi %1 olarak tespit edilmiştir. Kireç miktarı arttıkça elde edilen küresel demir şeklinde kireç artışına bağlı olarak küresellikten uzaklaşma görülmüştür. %15 kömür bileşiminde elde edilen demirin içerisinde homojen dağılmış yüksek oranda porozite benzeri redüklenmemiş bölgeler görülmüştür. Fakat %20 kömür içeren bileşimdeki tufal tamamen metalik demire dönüşerek küresel geometriye sahip bir dış görünüm sergilemiştir.

Hazırlanan peletlerde mekanik mukavemet, redüklenme derecesi, kireç bileşimi ve sıcaklık değerleri göz önüne alındığında 1375 ° C'de ısıtım işleme tabi tutulan %20 kömür ve %1 kireç ihtiva eden pelet bileşiminin optimum değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Artan kömür ile peletlenebilirliğin ve mukavemetin azaldığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra flaks olarak ilave edilen Ca(OH)_2 'in ise fiziksel özelliklere etkisinin kömür ilavesinden daha az olduğu belirlenmiştir.

Termodinamik hesaplamalarla mevcut şartlarda indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşebileceği ve demir kazanımının sağlandığı gösterilmiştir.

Yapılan optik mikroskop, SEM, EDS ve XRD analizleri neticesinde tatminkar seviyede ve safiyette demirin elde edildiği gözlenmiş olup mikroyapının gözenekler ve bazı hammadde kaynaklı empürütelerin yanında indirgeyici miktarı ve işlem sıcaklığına bağlı olarak dönüşmemiş demir oksit de içerdiği tespit edilmiştir.

Elde edilen demir bilyalar öncelikle bazik oksijen fırınında veya elektrik ark ocağında direk olarak bileşimi bilinen çok az empürüteli ve çok temiz bir hammadde olarak, hurda yerine veya hurda ile birlikte şarj edilerek çelik üretiminde değerlendirilebilir. Ayrıca alternatif olarak pik ve çelik dökümhanelerinde de hurda ve pik demir yerine ikame hammadde şeklinde değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Böylece demir çelik üretiminde kullanılan kok üretimi, sinterleme, peletleme, yüksek fırın sonrası kükürt giderme + BOF ile çelik üretimi metodu gibi çok kademedeki oluşan ve dolayısıyla enerji ihtiyacı dolayısıyla maliyeti fazla olan klasik yöntemlere alternatif olabilecek daha ucuz bir teknolojinin uygulanabileceği gösterilmiştir.

Günümüzün acımasızca değişen piyasa şartları, artan fiyatlar ve üreticiler arası rekabet düşünüldüğünde daha ekonomik, hızlı ve daha az bir yatırımla, çevre dostu bir teknoloji olan doğrudan demir eldesinin ülkemizde de bir an önce uygulanması yoluyla sadece demir içeren atıklardan olan tufal ve baca tozu değil, aynı zamanda demir cevherlerimizin de demire dönüştürülmesi mümkün gözükmektedir. Vakit geçirilmeden bu teknolojinin ülkemizde de uygulamaya başlanması elzemdir.

8.9. Öneriler

Deney koşullarının daha iyi bir şekilde hazırlanması durumunda daha iyi sonuçların elde edileceği düşünülmektedir. Bu tür çalışmalar için elzem olan hızlı ısıtma ve soğutma rejimine sahip kapasitesi yüksek tüp fırınlarla elde edilecek sonuçların daha da iyi olacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra önerilebilecek diğer çalışmalar aşağıda verilmiştir.

1- İndirgeyici olarak farklı karbon kaynakları ve yüzde miktarları kullanılarak peletin metalizasyon derecesine ve peletin başta mukavemet olmak üzere diğer fiziksel özelliklerine etkisi incelenebilir. Bunlar arasında kok kömür tozu ve karbon siyahı sayılabilir.

2- Flaks olarak sönmüş kireç yerine dolomitin aynı yüzdelerde ilavesi ile peletin metalizasyon derecesine ve peletin başta mukavemet olmak üzere diğer fiziksel özelliklerine etkisi incelenebilir.

3- Tufal tane boyut aralığının peletin metalizasyon derecesine ve peletin başta mukavemet olmak üzere diğer fiziksel özelliklerine etkisi incelenebilir.

4- Flaks ve indirgeyici ilavelerinin optimizasyon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] GÖBENEZ T. “Yozgat İli Sarıkaya Yöresi Demir Cevherinin Manyetik Ayırma ile Zenginleştirilmesi” Bitirme Tezi , syf. 2-5, İTÜ Haziran 1998 .
- [2] UZ Bektaş, “Mineraller”, Birsen yayınları, Sayf 294
- [3] Mühendislik Makina Dergisi “Çevre Özel Sayısı” sy 22-30, Sayı:365 , 1990
- [4] YILDIRIM K. “Yüksek Fırın Baca Gazlarının Temizlenmesi” İskenderun 1978
- [5] Erdemir Eğitim Müd. Yayını “Koklaşabilir Kömürler” Ayyıldız Matbaası Ankara 1984
- [6] CİVELEKOĞLU H. “Sinai Kimya” İ.T.Ü. Kimya- Metalurji Fak. İstanbul 1985
- [7] STERN.A:C: “Air Pollution”. (sy. 146-166) LONDON 1968
- [8] ÇÖMETEN Ö. B. “ Erdemir - Malzeme ve Isıl İşlem Ar – Ge Baş Müh. “ Özel görüşme, Kasım 2005
- [9] GÖKTAŞ R. Özel görüşme , Erdemir - Spesifikasyon Baş Müh., Kasım 2005
- [10] PHILIPP, JURGEN., EN DELL, RALF.,“How German steel industry is managing waste disposal” , Steel Techolonogy” sy 275-279, 1996

- [11] Tuncay GÜRSES, “ Demir – Çelik Sektöründe Katı Atıkların Değerlendirilmesi”, Lisans Bitirme Tezi , SAÜ, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.1998
- [12] ECE Steel Series, ECE/Steel/68 ”The recuperation and economic utilization of by-products of iron and steel industry, United Nations Economic Commission for Europe” , syf. 27-41, 60-78, 1990
- [13] ISIJ Committee on enviromental affairs “The Manegment of Steel industry By-Product and Wastes” , Brussel, October, 1987
- [14] Erdemir BOF’dan alınan proses kontrol çıktısı,1997
- [15] The Manufacture of Hot Strip Mill Products “Oxside removal”, Chapter 33, p 1083-1096
- [16] “Sıcak Haddehane Müdürlüğü”, Erdemir Eğitim Müdürlüğü Yayını
- [17] Erdemir'deki yüksek fırınlardan Zübeyde'nin kontrol odasında alınan proses kontrol çıktısı, Ağustos 2004
- [18] ÇAKIROĞLU Ö.L," Sanayi Tav Fırınlarda Çelik Yüzey Oksidasyonu ve Verimliliğe Etkileri” III.Demir-Çelik Kongresi ve Sergisi Eylül 2005 Kdz Ereğli
- [19] DOĞAN Ö.,GÜRBÜZ U, AKKÜLAH E,”Sinter fabrikasında ark ocaklı tesislere ait tufalin değerlendirilmesi “III.Demir-Çelik Kongresi ve Sergisi Eylül 2005 Kdz Ereğli
- [20] SONVERDİ E., “ERDEMİR’de Çevre Düzenleme Sistemi”,Özel Görüşme, Erdemir Çevre Düzenleme Müd., esonverdi@erdemir.com.tr, Kasım2005.

- [21] ÖZMEN A, Özel görüşme, Erdemir Çevre Düzenleme Müh., aozmen@erdemir.com.tr, Kasım 2005
- [22] PHILIPP, JURGEN., “Recycling of dusts and sludges in the iron and steel industry”, In Proceedings, zum UN ECE Seminar on Metallurgy and Ecology, 24./27. April 1995, Düsseldorf.
- [23] GOODWILL, J. E., SCHMITT, ROBERT. J., PURTA., DAVTD. A., New developments in microwave treatment of steel mill sludge, iron and Steel Engineer, February, 34-38, (1996)
- [24] AUMONIER, J., JUCKES, L. M., TRAIKE, F. B., Towards to zero landfill, United Nation Seminar on the Processing, Utilization and Disposal of Waste in the Steel Industry, Balatonszeplak, Hungary, 3-6 June, (1996)
- [25] SHAW, D., MULTISERV, HECKET., Recycling of oily millscale and EAF baghouse dust by re-injection into an EAF using the Carbofer process, United Nation Seminar on the Processing, Utilization and Disposal of Waste in the Steel Industry, Balatonszeplak, Hungary, 3-6 June, (1996)
- [26] Production of iron powder by the Pyron process, Metals Handbook, 5. Edition, Powder Metallurgy,
- [27] STERN.A:C: “Air Pollution”. (syf. 146-166) LONDON 1968
- [28] Mühendislik Makina Dergisi “Çevre Özel Sayısı” syf. 22-30 Sayı:365, 1990
- [29] Kobe Steel Engineering Company, Ltd Osaka, Japan, ”A new process to produce iron directly from fine ore and coal”, (81), (6-6444-7555 <http://www.midrex.com/uploads/documents/ITmk3%20Paper%201.pdf>, Lkobayashi@engnet.kobelco.co.jp,
- [30] AGRAWAL B.B., PRASAD K.K., SARKAR S.B. and RAY H.S. “ Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking Part1 laboratory

scale development”, www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/4775_7.PDF

- [31] CELLAND J. Mc, Midrex Technologies Inc, “Not All RHF’s Are Created Equal ArotaryHearthFurnacePrimer,”http://www.midrex.com/uploads/documents/Not_All_RHF’s_Are_ISS_1110021.pdf
- [32] MARCELOB M., CYRO T.,” Self reducing pellets for ironmaking reaction rate and processing”, Mineral Processing & Extractive Metal, sayı 24:183-202, 2003
- [33] ROODSAI M. F., CONOCHIE D., “Melting Behavior of Coal Ore Composites”,http://mse.mcmaster.ca/faculty/conochie/Floyd_conference_paper-v10_Conochie.pdf
- [34] THUMMLER F., OBRACKER R., "Introduction to Powder Metallurgy" ISBN: 0-901716-26-X, Institute of Materials yayını, London. (1993)
- [35] <http://www.ndt.net/article/ndtce03/papers/v005/fig1.gif>
- [36] KOLAY A, ”Kok ve linyit kömürü tozu içeren manyetit peletlerin redüksiyon davranışı”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ. FBE., Ekim 1995
- [37] ALBERT K. B., LANGFORD D., A Study of the Benefits of Pelletized Limestone Fines in the Commercial and Agricultural Market, <http://www.marsmineral.com/pdf/LimestoneFines.pdf>
- [38] ARTIR R. “ Sakarya üniversitesi , İleri Demir Çelik Üretimi yüksek lisans ders notları” 2004-2005
- [39] NEGAMI T. Kobe Steel Ltd. “ITmk3-Premium Ironmaking Process For the New Millennium “,<http://www.midrex.com/uploads/documents/ITmk31.pdf>

[40] Coudurier, L., Hopkins, DW, Wilkomirsky, I.: Fundamentals of Metallurgical Processes. Pergamon Press, Oxford (1978).

[41] http://pruffle.mit.edu/3.00/Lecture_33_web/node4.html

ÖZGEÇMİŞ

21.06.1971 yılında Düzce'nin Akçakoca ilçesinde doğan Gültekin ÖNKİBAR, ilkokulu Hasançavuş köyü ilkokulunda, ortaokulu Melenagzı ortaokulunda ve liseyi Sapanca lisesinde tamamlamıştır. 1998-2002 yılları arasında Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümünü fakülte 2.'si olarak tamamlamıştır. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başlamıştır. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında lisansüstü eğitimine devam etmektedir.