

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENTEGRE DEMİR ÇELİK TESİSLERİ YAN
ÜRÜNLERİ KULLANILARAK REAKTİVİTESİ
ARTTIRILMIŞ KOK ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serhat TÜRKYILMAZ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ediz ERCENK

Haziran 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENTEĞRE DEMİR ÇELİK TESİSLERİ YAN
ÜRÜNLERİ KULLANILARAK REAKTİVİTESİ
ARTTIRILMIŞ KOK ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serhat TÜRKYILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 23/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Serhat TÜRKYILMAZ

03/06/2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli fikir ve tecrübelerinden yararlandığım, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen ve aynı titizlikte beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Ediz Ercenk'e,

Tüm çalışmalarında ilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli yöneticilerim Dr. Oğuz Gündüz ve Erdal Ünal'a,

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, her koşulda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---------------------------------------|----|
| TEŞEKKÜR..... | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | vi |
| TABLOLAR LİSTESİ | ix |
| ÖZET | x |
| SUMMARY | xi |

BÖLÜM 1.

| | |
|-------------|---|
| GİRİŞ | 1 |
|-------------|---|

BÖLÜM 2.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| DEMİR VE ÇELİK ÜRETİMİ | 3 |
| 2.1. Demir..... | 3 |
| 2.2. Çelik | 4 |
| 2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Demir Çelik Üretimi..... | 5 |
| 2.4. Demir– Çelik Üretim Yöntemleri..... | 5 |
| 2.4.1. Entegre tesisler – Bazik oksijen fırınlı (BOF) tesisler | 6 |
| 2.4.2. Elektrik ark ocaklı (EAO) tesisler..... | 7 |
| 2.4.3. İndüksiyon fırınlı (İF) tesisler..... | 7 |
| 2.4.4. Haddehaneler..... | 7 |
| 2.5. Entegre Demir- Çelik Tesislerinde Katı Atıklar..... | 8 |
| 2.6. Entegre Demir- Çelik Tesislerinde CO ₂ Emisyonları..... | 9 |
| 2.6.1. Kyoto Protokolü | 10 |
| 2.6.2. Paris İklim Anlaşması..... | 11 |

BÖLÜM 6.

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 44 |
| 6.1. Reaktif Kok Üretimi İçin Katalizör Malzeme Hazırlama Çalışmaları... | 44 |
| 6.2. Laboratuvar Ölçekli Reaktif Kok Üretim Çalışmaları..... | 47 |
| 6.2.1. Kok reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testi..... | 50 |
| 6.3. Kömür Harmanında Yüksek Fırın Baca Tozu Kullanarak Reaktivitesi Yüksek, Mukavim Kok Üretim Çalışmaları..... | 55 |
| 6.3.1. Laboratuvar ölçekli çalışmalar..... | 55 |
| 6.3.2. Yarı endüstriyel ölçekli çalışmalar..... | 61 |

BÖLÜM 7.

| | |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 66 |
| 7.1. Giriş..... | 66 |
| 7.2. Laboratuvar Ölçeğinde Üretilen Koka Uygulanan Testler..... | 66 |
| 7.2.1. Kok reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testleri..... | 66 |
| 7.2.2. Kimyasal analizler ve kül elementel analizi..... | 68 |
| 7.3. Yarı Endüstriyel Ölçekte Üretilen Koka Uygulanan Testler..... | 69 |
| 7.3.1. Kok reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testleri..... | 69 |
| 7.3.2. Kimyasal analizler ve kül elementel analizi..... | 71 |
| 7.4. Sonuçların Önceki Çalışmalar ile Kıyaslanması..... | 72 |

BÖLÜM 8.

| | |
|--------------------------|----|
| SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 73 |
| 8.1. Genel Sonuçlar..... | 73 |
| 8.2. Öneriler..... | 74 |

| | |
|----------------|----|
| KAYNAKLAR..... | 75 |
|----------------|----|

| | |
|----------------|----|
| ÖZGEÇMİŞ | 79 |
|----------------|----|

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|----------------|--------------------------------------------------------|
| °C | : Derece santigrat |
| µm | : Mikrometre |
| ASTM | : Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu |
| AYM | : Avrupa Yeşil Mutabakatı |
| Cal | : Kalori |
| CRI | : Kok reaktivite indeksi |
| CSR | : Reaksiyon sonrası kok mukavemeti |
| Dk | : Dakika |
| Gr | : Gram |
| ISO | : Uluslararası Standartlar Teşkilatı |
| K | : Kelvin |
| Kcal | : Kilokalori |
| Kg | : Kilogram |
| Kj | : Kilojul |
| Lt | : Litre |
| m | : Metre |
| m ³ | : Metreküp |
| mm | : Milimetre |
| Mt | : Milyon ton |
| ηco | : Karbon monoksitten yararlanma indeksi |
| Rpm | : Dakikadaki devir sayısı |
| tsm | : 1 ton sıvı metal |
| ZnO | : Çinko oksit |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Genel olarak yer kabuğunda bulunan demir cevherleri..... | 3 |
| Şekil 2.2. Demir-karbon denge diyagramı..... | 4 |
| Şekil 2.3. Entegre demir-çelik tesisi genel üretim şeması..... | 6 |
| Şekil 2.4. Elektrik ark ocaklı tesis..... | 7 |
| Şekil 3.1. Yüksek fırın bölgelerini gösteren şema..... | 14 |
| Şekil 3.2. Yüksek fırın model görseli..... | 14 |
| Şekil 3.3. Endüstriyel ölçekte bir yüksek fırın..... | 15 |
| Şekil 3.4. Yüksek fırında döküm alma işlemi..... | 16 |
| Şekil 3.5. Yüksek fırının şematik gösterimi ve meydana gelen önemli reaksiyonlar | 18 |
| Şekil 3.6. Yüksek fırın cüruf oluşum reaksiyonu..... | 22 |
| Şekil 4.1. Kömürleşme dereceleri..... | 23 |
| Şekil 4.2. Kömürün koka dönüşümünde yapısında meydana gelen değişimler..... | 25 |
| Şekil 4.3. Koklaşma adımları..... | 28 |
| Şekil 4.4. Kok fabrikası..... | 29 |
| Şekil 4.5. Kokun bataryalardan çıkışı..... | 30 |
| Şekil 4.6. Kok ve yüksek fırın prosesi..... | 30 |
| Şekil 4.7. Kömürün petrografik yapısı; (a) Vitrit (gri) ve inertit (açık renkli); (b) Vitrit (koyu gri) ve semifüzinit; (c) Füzin; (d) Vitrit; (e) Liptinit (koyu renkli), rezin (koyu renkli büyük taneler); (f) İntertit (beyaz); (g) Gerilim sonrası füzin yapısı; (h) Gerilim sonrası vitrit yapısında oluşan çatlaklar..... | 31 |
| Şekil 4.8. CRI (Coke Reactivity Index) fırını..... | 34 |
| Şekil 4.9. CSR (Coke Strength after Reaction) tamburu..... | 35 |
| Şekil 5.1. Kok reaktivitesini etkileyen faktörler..... | 37 |
| Şekil 5.2. Katalizörün koka ilave edilmesi yöntemi..... | 38 |
| Şekil 5.3. Katalizörün kömüre ilave edilmesi yöntemi..... | 38 |
| Şekil 5.4. Rist diyagramı..... | 39 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.5. Redüksiyon denge diyagramı ve redükleyici ajan oranı azaltma yöntemleri..... | 40 |
| Şekil 5.6. Yüksek fırın endotermik ve ekzotermik reaksiyonların fırına verdikleri ısı enerjileri..... | 41 |
| Şekil 5.7. Ferro kok üretim akış şeması..... | 42 |
| Şekil 5.8. Yüksek fırında ferro kok kullanımının termal rezerv bölge sıcaklığına etkisi..... | 43 |
| Şekil 6.1. Kömür harmanına ilave edilen yan ürünler: (a) Çelikhane (BOF) cürufu, (b) Çelikhane (BOF) çamuru, (c) Çelikhane pota fırını cürufu, (d) Yüksek fırın baca tozu, (e) Yüksek fırın çamuru..... | 45 |
| Şekil 6.2. Bond tipi bilyalı öğütücü..... | 46 |
| Şekil 6.3. Masaüstü sarsak elek..... | 46 |
| Şekil 6.4. Kömür harmanı karıştırıcısı..... | 48 |
| Şekil 6.5. Koklaştırma fırını kömür haznesi..... | 49 |
| Şekil 6.6. Laboratuvar ölçekte üretilen reaktif kok..... | 50 |
| Şekil 6.7. CRI/CSR numune haznesi..... | 51 |
| Şekil 6.8. CRI/CSR test fırını..... | 51 |
| Şekil 6.9. CSR testi tamburu..... | 52 |
| Şekil 6.10. Normal ve reaktif koka ait optik mikroskop resimleri: (a) Demir ilavesiz üretilen kok (X25), (b) Demir ilavesiz üretilen kok (X200), (c) %10 demir ilaveli üretilen kok (X25), (d) %10 demir ilaveli üretilen kok (X200)..... | 54 |
| Şekil 6.11. Yığın yoğunluğunun CSR değerine etkisi..... | 55 |
| Şekil 6.12. Partikül boyut cihazı..... | 56 |
| Şekil 6.13. Öğütülen yüksek fırın baca tozunun partikül boyut grafiği..... | 57 |
| Şekil 6.14. Roll pres tipi briketleme makinesi..... | 57 |
| Şekil 6.15. Rol pres makinesinde üretilen briketler..... | 58 |
| Şekil 6.16. Briket ilaveli kömür harmanı..... | 59 |
| Şekil 6.17. Laboratuvar ölçekli koklaştırma işlemi sonrası haznenin fırından çıkışı | 60 |
| Şekil 6.18. Yarı endüstriyel kok fırını..... | 62 |
| Şekil 6.19. Yarı endüstriyel kok fırını ön bölgesi (a) ve arka bölgesi (b)..... | 63 |
| Şekil 6.20. Söndürme arabasına alınan kok..... | 63 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 6.21. Kok sulu söndürme işlemi..... | 64 |
| Şekil 6.22. Sulu söndürme işlemi sonrası elde edilen kok..... | 64 |
| Şekil 6.23. Yarı endüstriyel deneme için üretilen briketler..... | 65 |
| Şekil 7.1. Laboratuvar ölçekli denemelere ait CRI ve CSR sonuçlarının grafik üzerinde gösterimi..... | 67 |
| Şekil 7.2. Yarı endüstriyel ölçekli denemelere ait CRI ve CSR sonuçlarının grafik üzerinde gösterimi..... | 70 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1. En fazla çelik üreten ilk 10 ülke..... | 5 |
| Tablo 4.1. ASTM kömür sınıflandırması..... | 24 |
| Tablo 4.2. Uluslararası Enerji Ajansı kömür sınıflandırması..... | 24 |
| Tablo 4.3. ASTM D3402 Standardına göre sertlik ve stabilite faktörleri..... | 33 |
| Tablo 4.4. Yüksek fırın hacmine göre istenen CRI ve CSR değerleri..... | 35 |
| Tablo 6.1. Entegre demir çelik tesislerine ait bazı yan ürünlerin elementel analizi.. | 44 |
| Tablo 6.2. Baz harman ve yan ürün ilaveli harmanların reaktivite CRI ve CSR analizleri..... | 53 |
| Tablo 7.1. İlk yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI ve CSR değerleri..... | 66 |
| Tablo 7.2. İkinci yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI ve CSR değerleri..... | 67 |
| Tablo 7.3. Kok kimyasal analizi..... | 68 |
| Tablo 7.4. Kok külü elementel analizi..... | 68 |
| Tablo 7.5. İlk yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI, CSR, stabilite ve sertlik değerleri..... | 69 |
| Tablo 7.6. İkinci yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI, CSR, stabilite ve sertlik değerleri..... | 69 |
| Tablo 7.7. Kok kimyasal analizi..... | 71 |
| Tablo 7.8. Kok külü elementel analizi..... | 71 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yüksek Fırın, Reaktif Kok, Yüksek Fırın Baca Tozu, Yan Ürün, Demir-Çelik

Metalurjik kok, demir çelik üretim sürecinin önemli bir adımı olan yüksek fırın prosesinde ısı kaynağı olmak, fırın içerisindeki şarj malzemelerin mukavim kalmasını sağlamak ve demir cevherini redüklemek gibi görevlere sahiptir. Kok, karbon içerikli bir hammadde olduğundan dolayı yüksek fırın prosesinde CO₂ emisyonları meydana gelmektedir. Küresel ölçekte yapılan anlaşmalar sebebiyle sera gazı emisyonlarını azaltmak ülkelerin temel hedefleri arasındadır. Bu hedef doğrultusunda yapılan çalışmanın amacı, yüksek fırında kullanılan kokun fırın içerisinde reaktifliğini arttırarak birim zamanda daha az kok tüketilmesini ve dolayısı ile CO₂ emisyonunu azaltmaktır.

Kokun reaktifliği temel olarak 2 yöntemle arttırılmaktadır. İlk yöntemde koklaşma prosesi öncesi kömür harmanına belirli katalizör maddeler ilave edilerek kok üretimi gerçekleştirilir, ikinci yöntemde ise koklaşma prosesi sonrası üretilen kok yüzeyine katalizör çözeltisi püskürtülerek reaktif kok üretilmektedir. Kokun reaktivitesinin artması, kok mukavemetinde düşüş yaratmaktadır. Bu mukavemet düşüşü de yüksek fırın prosesinin verimini düşürmektedir. Demir çelik tesislerinden çıkan yan ürünlerin kokun reaktivitesini arttıran Ca, Fe, Na gibi alkali, toprak alkali ve geçiş elementlerine sahip olması nedeniyle bu yan ürünlerin kömür harmanında değerlendirilmesi ve böylelikle reaktif kok üretilmesi bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Birçok yan ürünün çalışma kapsamında değerlendirilmesinin akabinde, demir (Fe) içeriği yüksek olan yüksek fırın baca tozu, yüksek uçuculu kömür ile briketlenerek harmana ilave edilmiştir. Toplam harmanın %10'luk bir kısmı briketli kömürdür ve toplam harmanın %1'lik kısmında da yüksek fırın baca tozu bulunmaktadır. Yüksek fırın baca tozunun briket ile şarj edilmesinin temel sebebi, kokta reaktivite artışının meydana getirdiği mukavemet düşüşünü engellemektir. Çalışmada hem demir çelik tesisi yan ürünlerinden biri olan yüksek fırın baca tozu değerlendirilmiş hem de reaktif kok üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen reaktif kokun reaktivite değeri, yüksek fırın baca tozu katılmadan üretilen kokun reaktivite değerinden yaklaşık %20 daha yüksek çıkmıştır. Kokun mukavemet değerinde ise bir düşüş meydana gelmemiştir. Bir demir çelik prosesi yan ürünü olan yüksek fırın baca tozu tekrardan bir proses içerisinde değerlendirilmekle birlikte kokun mukavemet değeri düşmeden reaktivitesi arttırılmıştır.

HIGH REACTIVITY COKE PRODUCTION BY USING BY-PRODUCTS OF INTEGRATED IRON AND STEEL PLANTS

SUMMARY

Keywords: Blast Furnace, Reactive Coke, Blast Furnace Flue Dust, By-product, Iron and Steel

Metallurgical coke has duties such as being a heat source, ensuring the strength of charging materials in furnace and reducing iron ore in the blast furnace process which is an important step in the iron and steel production process. Since coke is a carbon containing raw material, CO₂ emissions occur in the blast furnace process. Reducing greenhouse gas emissions due to agreements made on a global scale is among the main goals of countries. The purpose of the study is increase the reactivity of coke used in the blast furnace, thus reducing the consumption of coke per unit time and therefore reducing CO₂ emission.

The reactivity of coke is basically increased by 2 methods. In the first method, coke production is carried out by adding certain catalyst materials to coal blend before the coking process, in the second method, reactive coke is produced by spraying the catalyst solution on the coke surface after coking process. Increasing the reactivity of the coke causes a decrease in the coke strength. This decrease in strength also reduces the efficiency of the blast furnace process. Since the by-products of iron and steel plants have alkali, alkaline earth and transition elements such as Ca, Fe, Na which increase the reactivity of coke, the evolution of these by-products in the coal blend and thus the production of reactive coke was performed within the scope of this study. After many trials of different by-products, blast furnace flue dust with high iron (Fe) content was added to the blend by briquetting with high volatile coal. 10% of the total blend is briquetted coal and 1% of the total blend contains blast furnace flue dust. The main reason for charging the blast furnace flue dust as briquette form is to prevent the decrease in strength caused by the increase in reactivity in coke. In the study, blast furnace flue dust which is one of the by-products of iron and steel plant was evaluated and reactive coke was produced. The reactivity value of the produced reactive coke was approximately 20% higher than the reactivity value of the coke produced without adding blast furnace flue dust. There was no decrease in the strength value of coke. Blast furnace flue dust which is a by-product of iron and steel process was re-evaluated in a process and its reactivity was increased without decreasing the strength value of coke.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüksek fırınların temel girdi hammaddelerinden biri metalurjik koktur. Kok yüksek fırın içerisinde hem ısı kaynağı, hem şarj malzemesini destekleme hem de demir cevherini redükleme görevlerine sahiptir. Bununla birlikte karbon kaynağı olarak kullanıldığından dolayı CO₂ gazı emisyonlarına önemli ölçüde sebep olmaktadır.

Karbondioksit emisyonuna en çok neden olan sektörlerin başında demir çelik sektörü gelmektedir. Bu sektör içerisinde de yüksek fırınların sebep olduğu CO₂ emisyonları bir hayli önemli yer tutmaktadır. Küresel ölçekte CO₂ emisyonlarına yönelik önlemler almak için birçok anlaşma ve müzakere yapılmaktadır. Kyoto Protokolü ve Paris İklim Anlaşması, yapılan bu çalışmaların başında gelmektedir. Özellikle Paris Anlaşması'nın getirmiş olduğu uzun ölçekli sıcaklık hedefi, küresel sıcaklık artışını sanayileşme öncesi sıcaklık ortalamasından 2°C artış seviyesi ile sınırlı tutmaktır. Bu hedefin bir üst seviyesi sıcaklık artışını 1,5°C ile sınırlı tutmaktır. Sıcaklık artışını 2°C yerine 1,5°C ile sınırlamak iklim değişikliğinin meydana getireceği risk ve etkilerin önemli ölçüde azaltılması anlamına gelmektedir.

Yapılan bu anlaşmalar ile birlikte şirketler ve devletler, sanayilerinde CO₂ emisyonuna sebep olan yerler ile ilgili emisyon azaltma, depolama ve emisyonu katma değerli bir ürüne dönüştürmeye yönelik çeşitli çalışmalar yapmaktadırlar. Demir çelik sektöründe de bu konular ile ilgili yoğun çalışmalar mevcuttur. Yüksek fırın proseslerinde kok kullanımını azaltma ve yeşil enerjiden elde edilen hidrojenin kullanımını yaygınlaştırma üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur. Yüksek fırınlarda kok, her ne kadar CO₂ emisyonuna sebep olsa da günümüz teknolojisinde yüksek fırın prosesi için vazgeçilmez bir girdi hammaddesidir. Dolayısı ile kokun mevcut yüksek fırınlarda kullanılması zaruri bir durum olduğundan dolayı kok verimini arttırmaya yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmaların en önemlilerinden

biri de kokun reaktifliğini arttırıp, dolayısı ile birim miktarda ürün elde etmek için kullanılan kokun miktarını ve CO₂ emisyonlarını azaltmaktır.

Kokun reaktifliği temelde 2 yöntem kullanılarak arttırılmaktadır. Bu yöntemler kok prosesi öncesi ve kok prosesi sonrası olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır. Kok prosesi öncesinde yapılan yöntemde kömür harmanına çeşitli katalizörler ilave edilerek, üretilen kokun yüzey porozitesini dolayısı ile yüzey alanını arttırarak gaz ile reaksiyonlarında ki reaktifliğini arttırmaktır. Diğer yöntemde ise kok üretimi tamamlandıktan sonra kok yüzeyine püskürtülen çeşitli katalizör sıvıları ile birlikte kokun reaktifliği artmaktadır.

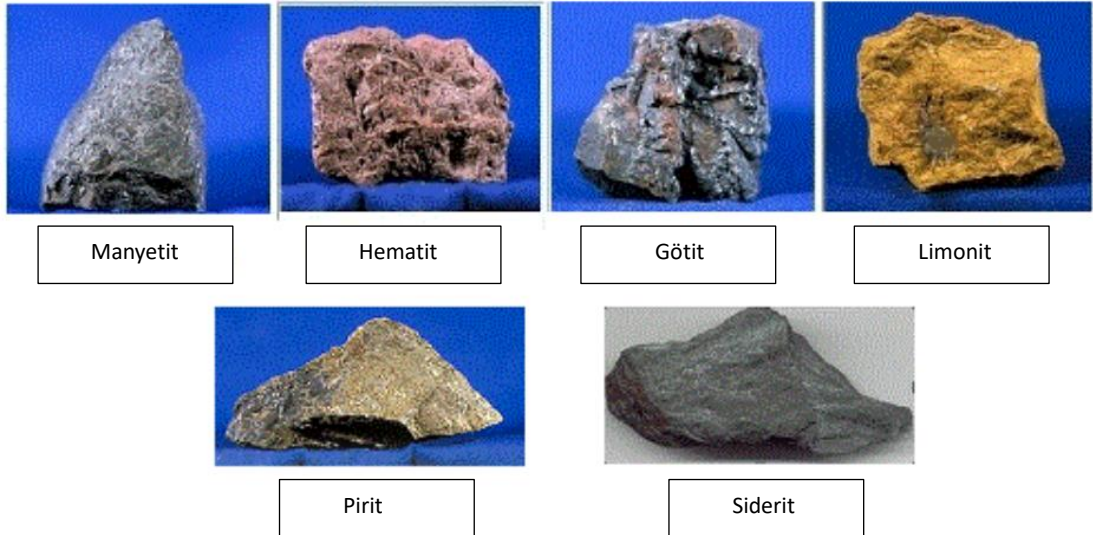
Yapılacak olan çalışmada ise, demir çelik üretimi sırasında meydana gelen çeşitli yan ürünlerin katalizör olarak kömür harmanına ilave edilmesi ile birlikte reaktif kok üretim yöntemleri araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. DEMİR VE ÇELİK ÜRETİMİ

2.1. Demir

Demir elementinin simgesi Fe, atom numarası ise 26'dır. Dünyada en çok bulunan dördüncü mineral olmakla beraber yer kabuğunda ise en çok bulunan metaldir. Demir doğada metalik halde nadir olarak bulunmaktadır. Metalik formda elde etme işlemi ise demir cevherlerinden sağlanmaktadır. Genel itibariyle oksitli bir yapıya sahip olan demir cevherlerinde ki safsızlıklar indirgenme ile yapıdan uzaklaştırılır. Demir günümüzde kendi başına kullanılmasının yanı sıra büyük oranda, karbon içeren bir alaşım olan çeliğin üretiminde kullanılır.

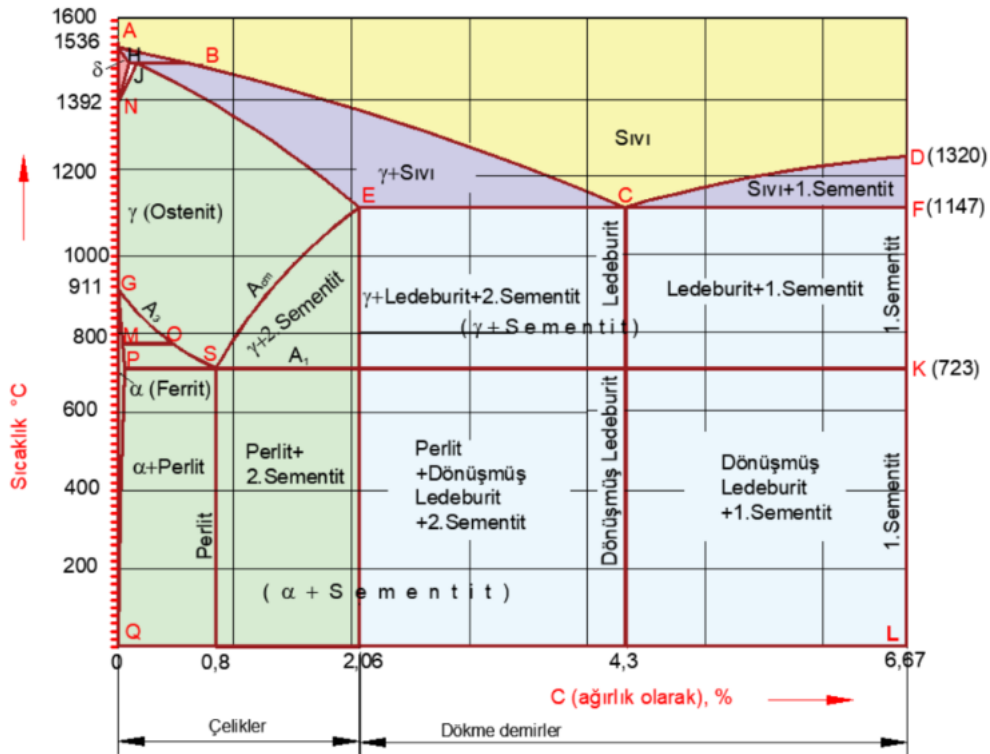
Demir yer kabuğunda yaklaşık %5 oranında bulunur. Genel itibariyle yer kabuğunda bulunan demir cevherleri hematit, manyetit, götit, limonit, pirit ve siderittir (Şekil 2.1.) [1].



Şekil 2.1. Genel olarak yer kabuğunda bulunan demir cevherleri [2]

2.2. Çelik

Çelik, esas itibariyle bir demir karbon alaşımıdır. Karbon %0,02 ile %2,06 oranlarında demirin içerisinde bulunarak çeliği meydana getirir (Şekil 2.2.). Çeliğin birçok sınıflandırma yöntemine sahip olmasının yanı sıra, alaşım içerisindeki karbon miktarları bu sınıflandırmada önemli rol oynar.



Şekil 2.2. Demir-karbon denge diyagramı [3]

Karbon genel olarak demir içerisinde alaşım elementi olarak kullanılsa da alaşımlamada karbon hariç magnezyum, mangan, silisyum, krom, vanadyum, nikel, titanyum ve volfram gibi farklı elementler de kullanılabilir. Her bir elementin ilavesi ile birlikte çeliğin sertlik, mukavemet, tokluk, akma ve çekme dayanımı gibi değerleri değiştirilebilir. Bu alaşım elementleri, çelik içerisinde farklı miktarlarda ve farklı formlarda bulunmakla birlikte çelikte süneklik, sertlik ve gerilme noktası gibi özellikleri kontrol ederler. Günümüzde dünyada en çok kullanılan malzemelerin başında çelik ve çelik kökenli malzemeler gelmektedir. Binalarda, otomobillerde, inşaatlarda, altyapı ve üstyapılarda, imalat sektöründe, aletlerde, gemilerde, makinelerde, aksesuarlarda ve silahlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Demir-Çelik Üretimi

Çelik sektöründe önemli bir yere sahip olan Türkiye 2020 yılı itibariyle dünyada 7. sıraya yükselmiştir (Tablo 2.1.). Ülkemizde demir-çelik sektörü ile birlikte metal sanayisi içerisinde yer alan diğer sektörlerin, dünyada son zamanlarda üzerinde birçok çalışma yapılan konulardan birisi haline gelen Avrupa Yeşil Mutabakatı kapsamında, 2050 yılına kadar rekabet etkinliğinin korunması ve geliştirmesi, yeni pazarların oluşması ve daha değerli ürünler ortaya çıkarılması ile birlikte dünyada teknolojisi yüksek ülkeler arasına girebilmesi için T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığınca sektörel çalışmalara devam edilmektedir. Bu kapsamda özellikle son zamanlarda düşük emisyon değerleri ile çelik üretimi gerçekleştirilmesi hususunda çalışmalar yapılmaktadır [4].

Tablo 2.1. En fazla çelik üreten ilk 10 ülke

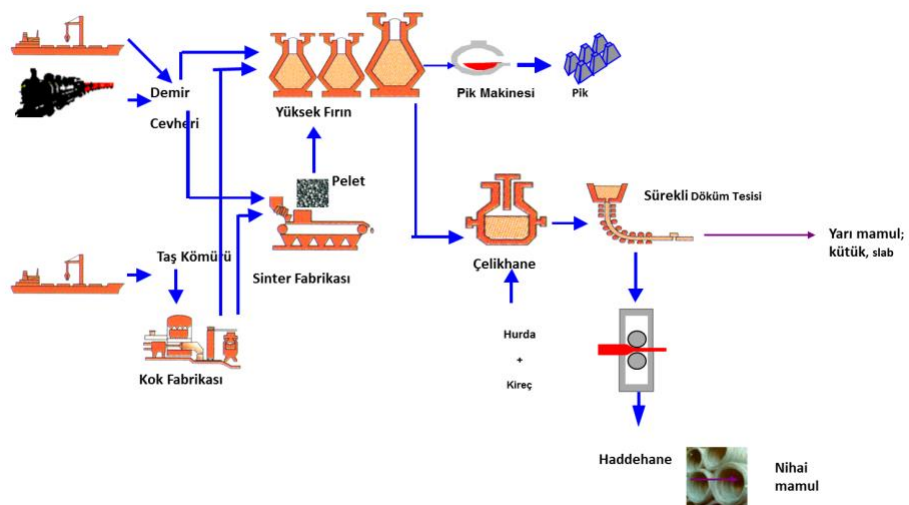
| No | Ülke | 2019 Üretim (Mt) | 2020 Üretim (Mt) | % Değişim (2020/2019) |
|----|-----------|------------------|------------------|--------------------------|
| 1 | Çin | 1001 | 1053 | 5 |
| 2 | Hindistan | 111 | 100 | -11 |
| 3 | Japonya | 99 | 83 | -16 |
| 4 | Rusya | 72 | 73 | 2,5 |
| 5 | ABD | 88 | 73 | -17 |
| 6 | G.Kore | 71 | 67 | -6 |
| 7 | Türkiye | 33 | 36 | 6 |
| 8 | Almanya | 40 | 36 | -10 |
| 9 | Brezilya | 33 | 31 | -5 |
| 10 | İran | 26 | 29 | 13 |

2.4. Demir Çelik Üretim Yöntemleri

Sıvı çelik; yüksek fırında üretilen ham demirin, bazik oksijen fırınında ergitilmesi veya hurdanın elektrik ark ocaklarında/indüksiyon ocaklarında ergitilmesi olmak üzere temelde 2 tür yöntemle elde edilmektedir [5].

2.4.1. Entegre tesisler – Bazik oksijen fırınlı (BOF) tesisler

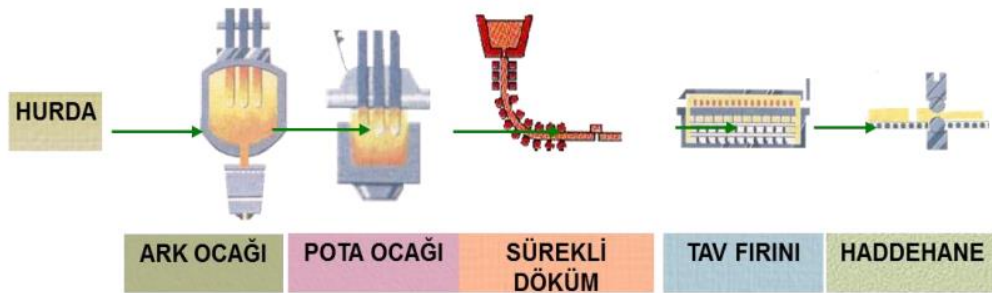
Dünyada sıvı çelik üretimi için en yaygın yöntem bazik oksijen fırını (BOF) yöntemidir. Ülkemizde ise Erdemir, İsdemir ve Kardemir olmak üzere 3 büyük entegre demir çelik tesisimizde bu yöntem kullanılmaktadır. Çelik üretimi için gerekli olan temel hammadde demir cevheridir. Demir cevherinin yanı sıra gerekli olan diğer hammaddelerden koklaşabilir kömür, kok bataryalarında oksijensiz ortamda belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılarak metalurjik kok elde edilir ve böylelikle elde edilen kok yüksek fırında kullanım için hazır olmaktadır. Yüksek fırınlarda cevher, toz formda beslenemeyeceği için yüksek fırına sahip tesislerde toz cevherin aglomere (topaklaştırma) olmasını sağlayan sinter fabrikaları bulunmaktadır. Bununla birlikte düşük tenörlü demir cevherlerini zenginleştirerek tenör içeriğini arttırdıktan sonra cevherlerin, yüksek fırınlarda kullanılması için pelet üretim tesislerinde pelet haline getirilmesi de bir diğer aglomerasyon yöntemidir. Bu hammaddeler, yüksek fırınlarda birlikte kullanılarak belirli sıcaklıklarda ergitilirler ve böylelikle sıvı demir elde edilmektedir. Pik (sıvı) demir, bazik oksijen fırınının bulunduğu çelikhane tesislerinde bazı proseslerden geçirilerek sıvı çelik elde edilmekte, bu sıvı çelikten de sürekli döküm tesislerinde kütük ve slab elde edilmektedir. Slab ve kütükler yassı veya uzun ürün elde etmek amacıyla haddehanelerde işlenerek nihai ürün haline getirilmektedir. Entegre demir çelik tesislerine ait genel bir üretim şablonu Şekil 2.3.'de gösterilmektedir [5].



Şekil 2.3. Entegre demir-çelik tesisi genel üretim şeması [5]

2.4.2. Elektrik ark ocaklı (EAO) tesisler

Elektrik ark ocaklı tesislerde, çelik hurdası kullanılarak sıvı çelik üretimi gerçekleştirilir. Ocakta kullanılacak olan hurda çelik, ocağa üst bölgeden bir vinç yardımıyla boşaltılır, akabinde ocağın kapağı kapatılmaktadır. Bu kapak ark ocağına daldırılan elektrotları taşımaktadır. Elektrotlar üzerinden geçmekte olan elektrik akımı, bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı ertirir. Ergiyen metal, daha sonra alaşım elementlerinin ilave edilmesi amacıyla pota metalurjisine tabi tutulmaktadır. Pota metalurjisinde hazırlanan sıvı çelik daha sonra sürekli döküm tesislerine aktarılarak kütük veya slab olmak üzere ara ürünler elde edilmektedir. Elektrik ark ocaklı tesislere ait genel şema Şekil 2.4.'de verilmiştir [5].



Şekil 2.4. Elektrik ark ocaklı tesis [5]

2.4.3. İndüksiyon fırınlı (İF) tesisler

İndüksiyon fırınlı üretim proseslerinde çelik üretim işlemi, çelik hurdası ertilerek gerçekleştirilmektedir. Ergitme fırını üst bölgesine bir vinç yardımıyla hurda çelik boşaltılır, daha sonra fırının kapağı kapatılır. Ergimiş metal, ark fırınından alındıktan sonra, alaşım elementleri ilave etmek amacıyla pota metalurjisi işlemi gerçekleştirilir. Pota metalurjisi prosesinde elde edilen sıvı çelik sürekli döküm tesislerine transfer edilerek burada kütük veya slab üretilmektedir [4].

2.4.4. Haddehaneler

Sürekli döküm tesislerinde elde edilen ara ürünler bir sonraki proses olan haddehanelere gönderilir. Haddeleme prosesi temelde sıcak ve soğuk haddeleme

olmak üzere 2 şekilde yapılmaktadır. Haddehanelerde yassı veya uzun ürünler elde edilmektedir. Üretilen olan nihai ürünün kalitesine ve özelliklerine göre haddehanelerde kullanılacak olan ara ürünler belirlenmektedir. Uzun ürünlerin üretiminde kütük, yassı ürünlerin üretiminde ise slab kullanılmaktadır [4].

2.5. Entegre Demir Çelik Tesislerinde Katı Atıklar

Sanayinin gelişmesi ile birlikte entegre demir çelik tesislerinde üretim oranlarının artmasına doğru orantılı olarak farklı proseslerden çıkan yan ürünlerin (atık) miktarı da artmıştır ve bu yan ürünlerin proseslerde değerlendirilmesi bir hayli önem kazanmıştır. Demir ve çelik sektörü için geri dönüşümü bir hayli önemli olan, yüksek fırın ve çelikhane tesislerinden kaynaklanan demir içerikli baca tozlarının proseslere geri kazandırılması için çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Çevre kanunları da demir ve çelik sanayinde meydana gelen baca tozlarının çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesi konusunda işletmeleri çalışmaya sevk etmektedir. Birçok atık ürün proseslerde geri kullanılmaya çalışılırken çeşitli kısıtlamalara maruz kalmaktadır. Örnek olarak demir çelik endüstrisinde bazı atık baca tozlarının tekrar kullanıma hazır hale getirilmesi çinko içeriği nedeniyle pek mümkün olmamaktadır. Çinko metalinin ayrılması ile baca tozunun sintere katılarak geri kazanımı sağlanabilmektedir ancak bunun içinse ekonomik olarak uygun olan çinko ayrıştırma yöntemleri seçilmelidir. Çinko yüksek fırın içerisindeki refrakter tuğlalara yapışarak yüzeye tutunum sağlamaktadır ve prosesi olumsuz etkilemektedir. Şarj malzemesi içerisinde bulunan çinko, sıvı ham demir ve cüruf içerisine geçmez. Çinko oksitler, yüksek fırın içerisinde sıcaklıkla birlikte indirgenir. Yüksek fırında ki redükleyici gaz fırının üst bölgesine doğru hareket ederken beraberinde küçük çinko parçacıklarını da taşır. Uçuşan bu çinko parçacıkları, fırının üst bölgelerine yapışarak kalın çinko oksit tabakaları oluştururlar. ZnO (çinko oksit), yüksek fırının üst bölgelerine yapışıkça burada tabakalaşma meydana getirir, ayrıca yüksek fırın refrakteri içindeki alümina ile reaksiyona girerek tuğlaların parçalanmasına neden olmaktadır. Fırın duvarlarına yapışarak katılaştıran iskeletimsi yapılar, malzemenin fırın içerisinde aşağıya doğru akışını zorlaştırmaktadır. Çinko oksitler fırın astarlarına yapıştığından dolayı yüksek fırın içerisinde dolayısıyla hacim daralmasına neden olmaktadır. Bu durum prosesin

hem üretim verimine olumsuz etki etmekte hem de yakıt oranlarının artmasına yol açmaktadır [6].

Toz cevherden nihai ürün sürecine kadar üretimin gerçekleştiği entegre demir çelik tesislerinde cüruf, baca tozları, çamurlar gibi katı atıklar (yan ürünler) meydana gelmektedir. Bunların içerisinde en çok oluşan atıklar yüksek fırın cürufu ve çelikhane cürufudur. Cürufun kimyasal içeriği ağırlıklı olarak flaks ve empüritelere meydana geldiği için içerisinde mangan, kireç ve silisyum gibi malzemeler içermektedir ve bu malzemelere ihtiyaç duyan sektörlerle satışı olmaktadır. Bu sektörlerin en başında çimento üretim sektörü gelmektedir. Cürufların ve baca tozlarının dışında çelik üretiminde ortaya çıkan ve büyük hacimler kaplayan tufal ve çamur gibi ürünlerde önem arz etmektedir. Proses gazlarının filtreden geçirilmesi ile ilk olarak baca tozları tutulmaktadır, partikül boyutu olarak daha küçük taneye sahip olan yan ürünler ise özel bir filtrasyon sistemi ile tutulmaktadır. Elde edilen bu ürünler çamur olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca proseslerde ürünlerin oksitlenmesi sonucu yüzeyinde oluşan tufal tabakaları da bir yan ürün olarak değerlendirilmektedir. Bu malzemelerin çoğu yaklaşık %50 demir içermektedir. Değerli malzemeler olmalarına rağmen bünyelerinde istenmeyen oksitlerde mevcuttur, bunlar genelde çinko ve alkalilerdir. İlâveten bu atıklar (yan ürünler) oldukça ince tane yapısına sahip oldukları için ve bir kısmının ise içerdiği yağ oranı yüksek olduğundan geri kazanımları problem yaratmaktadır [7].

2.6. Entegre Demir Çelik Tesislerinde CO₂ Emisyonları

Sanayi devrimi ile birlikte üretimin artması refah düzeyini arttırmıştır ancak artan sanayi gücü yanında bir takım çevre sorunlarını da getirmiştir. 1970'lerin başından itibaren iklim değişiklikleri de önemli ölçüde hız kazanmış ve şirketler de etkiledikleri çevresel boyutları daha fazla göz önünde bulundurmaya başlamışlardır. Gelişen üretim sektörü ile birlikte son yıllarda çevresel farkındalık olgusu önem kazanmıştır ve odak noktası haline gelmiştir. Dolayısı ile bu durum uluslararası anlaşmaların ve yaptırımların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Fosil yakıtların 1960'larda toplam enerji tüketimindeki yeri %94 seviyelerinde idi, günümüzde ise bu oran %94'lerden

%75'lere gerilemiştir. Ancak fosil yakıt kullanımında ki bu gerilemeye rağmen 1960 senelerinde 9,2 milyar ton olan karbondioksit emisyonları yaklaşık 3,5 kat artarak 31,5 milyar ton seviyelerine ulaşmıştır. Dolayısı ile günlük hayatımıza küresel ısınma, iklim değişikliği, karbon salımı ve sera gazı etkisi gibi kavramlar girmiştir. 2019 yılının aralık ayında Avrupa Birliği Komisyonu Başkanı Ursula von der Leyen Avrupa Yeşil Mutabakatı (AYM-European Green Deal) isimli bir program duyurmuştur. Bu programın temel amacı iklim değişikliğinin önemini vurgulamak ve gerekli aksiyonların alınması için kitlesel ölçekte bir farkındalık oluşturmaktır. 2020 yılının ilk çeyreğinde Covid-19 salgını tüm dünyayı etkisi altına almıştır. Devletler bu salgınla mücadele ettiklerinden dolayı yeşil mutabakat konusu bu zaman çerçevesinde kısmen önemini kaybetmiş idi. Ancak 2021 yılında ise dünyanın çeşitli bölgelerinde meydana gelen seller, doğal afetler, yangınlar tekrardan iklim değişikliği konusunun önemini ön plana çıkarmıştır. Avrupa Birliği, bu mutabakat ile beraber 2050 yılına kadar karbon nötr olmayı hedeflemektedir. Bununla birlikte Avrupa Birliği'nin bu süreçte başka hedefleri de vardır. Bunlar arasında yeni ve çevreye zarar vermeyecek teknolojilere yatırım yapmak, sanayide ki tüm sektörlerde yenilikleri desteklemek, alternatif temiz enerjiyle toplu taşımanın yaygınlaşmasını sağlamak ve yüzde yüz yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişi sağlamak yer almaktadır [8].

2.6.1. Kyoto Protokolü

Kyoto Protokolü, iklim değişikliği ve küresel ısınmanın meydana getirdiği negatif etkileri göz önüne getirmek, bunlarla mücadeleyi sağlamak için yapılan uluslararası bir protokoldür. Ayrıca bu protokol Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi içinde imzalanan bir anlaşmadır. Protokolü imzalayan ülkeler, karbondioksit ve sera etkisine neden olan gazların meydana getirdiği emisyonları azaltma yönünde anlaşma sağlamışlardır. Protokol ile atmosfere salınan karbon miktarının 1990'larda ki seviyelere indirilmesi temel hedeftir. Protokol 1997'de imzalanmıştır ancak 2005'te yürürlüğe girmiştir. Protokolün yürürlüğe girebilmesi için 1990'larda ki toplam emisyon seviyesinin minimum %55'inin, protokolü imzalayan ülkelerin neden olması gerekmektedir. Bu seviyelere ise ancak 8 sene sonra Rusya'nın katılımı ile ulaşılmıştır. Kyoto Protokolü mevcut durumda yeryüzündeki 160 ülkeyi ve

ayrıca sera gazı salınımının %55'inden fazlasını kapsamaktadır. Kyoto Protokolü'ndeki amaç, atmosferde bulunan sera gazı yoğunluğunun, çevreye ve iklime tehlikeli bir durum yaratmayacak seviyelerde dengeli bir halde kalmasını sağlamaktır.

Kyoto Protokolü 1997'nin aralık ayında Japonya'nın Kyoto şehrinde gerçekleştirilmiştir. Rusya'nın 18 Kasım 2004'te protokole katılmasının ardından 16 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir. 2006 senesinin aralık ayında ise toplam 169 ülke ve devlete bağlı örgütler anlaşmaya imza atmışlardır. İmza atmayan önemli ülkeler arasında ABD ve Avustralya gibi gelişmiş ülkeler haricinde, gelişmekte olan Türkiye gibi ülkeler de yer almaktadır [9].

2.6.2. Paris İklim Anlaşması

Paris Anlaşması, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) kapsamında, iklim değişikliğinin negatif etkisinin azaltılması, meydana gelen değişikliğin adapte kabiliyeti ve finansmanı hakkında 2015 yılında imzalanan bir anlaşmadır. Ancak yürürlüğe giriş tarihi 2016'dır. 2021'in mart ayı itibariyle BMİDÇS'nin 191 üyesi anlaşmayı kabul etmiştir. Anlaşmayı onaylamayan beş BMİDÇS üye devlet vardır. Bu ülkeler Eritre, İran, Irak, Libya ve Yemen'dir. Bu beş ülke içinde en büyük emisyon kaynağı ilk 20 içinde yer alan İran'a aittir. Amerika Birleşik Devletleri 2020'de anlaşmadan çekilmesine rağmen 2021'de tekrardan anlaşmaya katılmıştır.

Paris Anlaşması'nın temel amacı, küresel anlamda ölçülen ortalama sıcaklık artışını sanayi öncesi seviyeler baz alınarak maksimum 2°C artış seviyesi ile sınırlı tutmaktır. Hatta 1,5 °C ile sınırlı tutmak için çaba sarf edilmektedir. Bu hedefe ulaşmak için ise 21. yüzyılın ilk yarısının sonuna kadar emisyonları mümkün olduğunca azaltmak, hatta salınan sera gazları ile tutulan sera gazlarını dengeleyip net emisyonu sıfırlamak gerekmektedir. Anlaşma ayrıca, emisyon azaltımına katkıda bulunan ülkelere yeterli bir finansman akışı sağlamayı hedeflemektedir.

Paris Anlaşması kapsamında, bu anlaşmayı imzalayan ülkeler küresel ısınmayı azaltmak amacıyla üstlendiği görevleri belirlemeli, planlamalı ve düzenli olarak bildirmelidir. Anlaşmanın temel mantığında, belirli bir sene için belirli bir emisyon azaltımını zoraki kılan bir hedef bulunmamaktadır, ülkeler hedeflerini kendileri belirlemektedir ancak belirledikleri her hedef önceden belirledikleri hedeflerin üzerinde olmalıdır, maddesi yer almaktadır. 1997 Kyoto Protokolü'nden farklı olarak bu anlaşma kapsamında gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında net bir ayırım yapılmamıştır ve dolayısıyla gelişmekte olan ülkeler de anlaşmaya göre emisyon azaltma planları sunmalıdırlar [10].

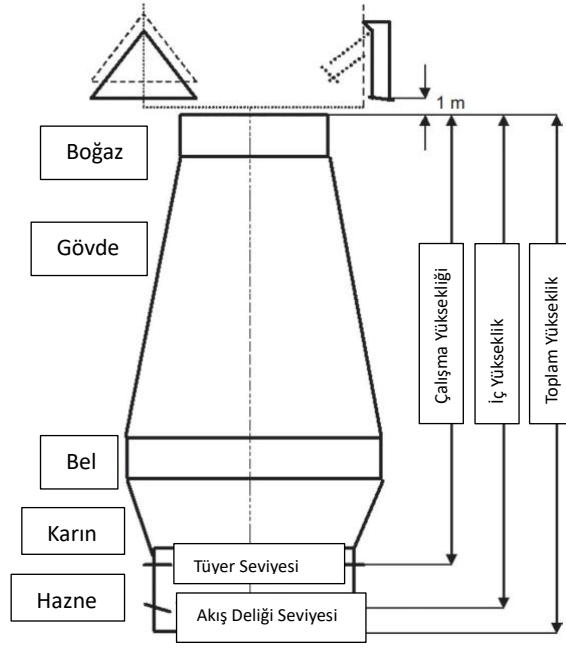
BÖLÜM 3. YÜKSEK FIRIN PROSESİ

3.1. Proses Hakkında Genel Bilgiler

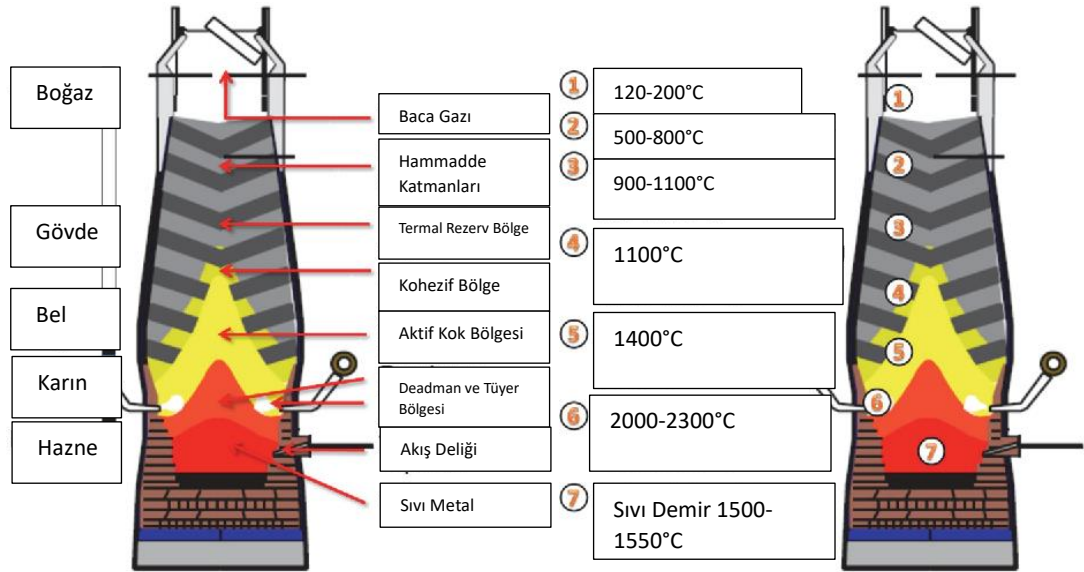
Yüksek fırın, iç bölgesi yüksek sıcaklıklara ve eriyen maddelerin olumsuz etkilerine karşı dayanabilen, refrakter tuğlalarla örülmüş bir fırın olarak nitelendirilebileceği gibi, üst kısmından oksitli demir cevheri, flaks malzeme ve kok şarj edilen refrakter tuğlalı belirli bir tepe basıncına sahip fırın şeklinde de tanımlanmaktadır (Şekil 3.1.). Fırına yüklenen şarj malzemesi yukarıdan aşağıya indikçe ısı nedeniyle genişleyeceğinden, fırın gövdesi aşağıya genişleyecek şekilde dizayn edilmiştir (Şekil 3.2.) [11].

Yüksek fırın genel itibariyle 5 bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler aşağıdaki gibidir [12].

- Boğaz (Top)
- Gövde (Shaft)
- Bel (Belly)
- Karın (Bosh)
- Hazne (Hearth)



Şekil 3.1. Yüksek fırın bölgelerini gösteren şema [12]



Şekil 3.2. Yüksek fırın model görseli [13]



Şekil 3.3. Endüstriyel ölçekte bir yüksek fırın

Dünya genelinde sıvı ham demir üretimi, yüksek ısı verimi ve üretim kapasitesinden dolayı en çok yüksek fırın proseslerinde gerçekleşmektedir (Şekil 3.3.). Demir cevheri olarak genelde Fe_2O_3 (hematit) ve Fe_3O_4 (manyetit) kullanılmaktadır. Bu hammaddeler günümüzde sinterleme ve peletleme yöntemiyle aglomere edilmekte ve yüksek fırın prosesinde bu şekilde aglomere bir formda kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek fırın bazitesini dengelemek amacıyla yüksek fırın prosesinde kireç ve magnezyum esaslı malzemelerde kullanılmaktadır. Proses için gerekli olan ısı kok, enjeksiyon kömürü ve ısıtılmış hava ile sağlanmaktadır. Kok, ergime prosesi için gerekli ısıyı sağlamanın haricinde hem redüklenecek malzemenin fırın içerisinde mukavim bir şekilde askıda kalmasını sağlamakta hem de demirli hammaddenin redüklenmesini gerçekleştirmektedir. Şekil 3.4.'de yüksek fırınlardan döküm alma işlemi gösterilmektedir [14].



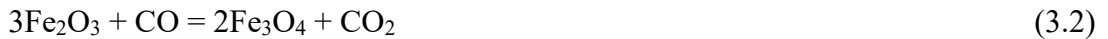
Şekil 3.4. Yüksek fırında döküm alma işlemi

3.2. Demir Oksitlerin Redüklenmesi

Demir oksit genellikle hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve vüstit (FeO) olmak üzere 3 formda bulunmaktadır. Bu oksitlerin 900°C 'de CO ile girdiği reaksiyonlar, CO/CO₂ denge oranları ve CO yararlanma indeksi (η_{CO}) redükleme prosesinde oldukça önemlidir. CO' dan yararlanma indeksi Denklem (3.1)'de gösterilmektedir [14].

$$\% \eta_{\text{CO}} = 100 \cdot \% \text{CO}_2 / (\% \text{CO} + \% \text{CO}_2) \quad (3.1)$$

Denklem (3.2)' de ki reaksiyonda hematit cevherinin CO ile reaksiyonu verilmektedir. Bu denklemde, 900°C 'de ki denge durumlarında CO/CO₂ oranı 0'dır ve $\% \eta_{\text{CO}}$ değeri ise 100'dür. Denklem (3.3)' de ki reaksiyonda manyetit cevherinin CO ile reaksiyonu verilmektedir. Bu denklemde, 900°C 'de ki denge durumlarında CO/CO₂ oranı 0,25'tir ve $\% \eta_{\text{CO}}$ değeri ise 80'dir. Denklem (3.4)' de ki reaksiyonda vüstit cevherinin CO ile reaksiyonu verilmektedir. Bu denklemde, 900°C 'de ki denge durumlarında CO/CO₂ oranı 2,3'tür ve $\% \eta_{\text{CO}}$ değeri ise 30'dur.





Yüksek fırın prosesi ters akımlı bir prosestir. Yüksek CO içeriğine sahip tüyer gazı, ham demire dönüşmek için çok yüksek bir indirgeme potansiyeline ihtiyaç duyan vüstit ile temas etmektedir. Ortaya çıkan düşük potansiyelli gaz fırının üst noktalarına doğru yükselirken, daha düşük oksitlere indirgenmek için çok daha düşük denge CO/CO₂ oranları gerektiren manyetit ve hematit ile karşılaşır. Bu sebeple vüstitin redüklenmesi birincil önceliklidir. CO₂ yanma reaksiyonunda son ürün olduğundan dolayı, karbonun kimyasal ve termal enerjilerinin kullanım oranı, demir oksitlerden oksijenin ne kadar uzaklaştırılabildiğiyle bağlantılıdır. Denklem 3.2 ve 3.4’de belirtilen reaksiyonlar indirekt reaksiyon olarak adlandırılan ekzotermik reaksiyonlardır.

Sıcaklığın 1000°C’den yüksek olduğu bölgede redüklenmemiş vüstit varsa, Denklem 3.4’e göre meydana gelen CO₂ aşağıda ki denkleme göre karbonla redüklenmektedir.

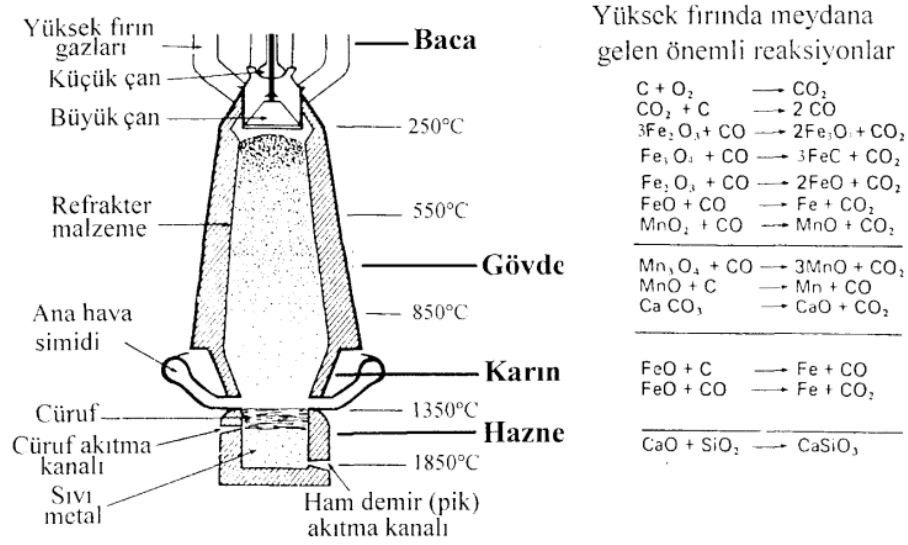


Denklem 3.4 ve 3.5 birleştirildiği zaman aşağıda ki nihai denklem elde edilmektedir.



Denklem (3.5) ile gösterilen reaksiyon Boudouard reaksiyonu olarak adlandırılan endotermik bir reaksiyondur ve yüksek fırınlarda cevherin indirekt redüklenmesini sağlayan CO gazının oluşumunu sağlar. Denklem (3.6) numaralı reaksiyon endotermik bir reaksiyondur ve direkt redükleme olarak adlandırılmaktadır. [14].

Yüksek fırında meydana gelen temel reaksiyonlar Şekil 3.5.’de gösterilen şablonda verilmiştir [11].



Şekil 3.5. Yüksek fırının şematik gösterimi ve meydana gelen önemli reaksiyonlar [11]

3.3. Yüksek Fırın Reaksiyonları

Yüksek fırın reaksiyonları fırın bölgelerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

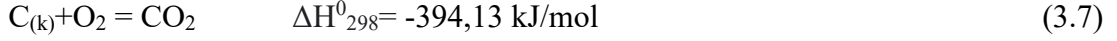
- Üst Bölge Reaksiyonları
- Karın Bölgesi Reaksiyonları
- Tüyer Bölgesi Reaksiyonları / Yanma Bölgesi Reaksiyonları
- Hazne Reaksiyonları

Redükleme ve ergime işlemi için gerekli ısı ve redükleyici gaz oluşumu ilk olarak tüyer bölgesinde meydana geldiğinden dolayı ilk olarak Tüyer Bölgesi Reaksiyonları/ Yanma Bölgesi Reaksiyonları incelenmiştir [15].

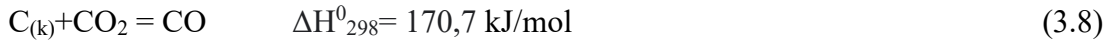
3.3.1. Tüyer bölgesi reaksiyonları / Yanma bölgesi reaksiyonları

Yüksek fırınlarda ham demir üretiminde belirli bir miktarda ısı kaynağı gerekmektedir. Bu ısı, kokun yanmasından, fırın içinde meydana gelen ekzotermik kimyasal reaksiyonlardan, önceden ısıtılan ve tüyerlerden verilen hava sayesinde sağlanmaktadır. En büyük ısı kaynağı ise kok olduğu için, kokun yüksek fırındaki yanma reaksiyonu başlıca önemli reaksiyonlardan biridir.

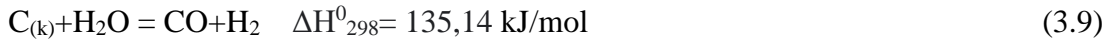
Yüksek fırın tüyerlerinden giren ısıtılmış hava (800–1200°C) tüyer bölgesinde kokun yanma reaksiyonunu ve dolayısı ile karbon monoksit oluşumunu sağlar. Oluşan gaz, 2100°C ile 2300°C arasında yüksek bir alev sıcaklığına sahiptir. Koktaki karbon havadaki oksijenle reaksiyona girerek Denklem 3.7’de ki tepkimeyi gerçekleştirir [15].



Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olup yüksek fırın prosesine yüksek miktarda ısı sağlamaktadır. Sıcaklık 1650°C’nin üstüne çıkmaktadır ve bu yüksek sıcaklıklarda karbondioksit karbonla reaksiyona girmektedir. Karbondioksitin 1000°C’nin üstünde stabil olmaması ve proste yüksek miktarda bulunmasından dolayı Denklem 3.8’de ki tepkime gerçekleşmektedir.

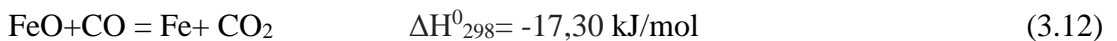
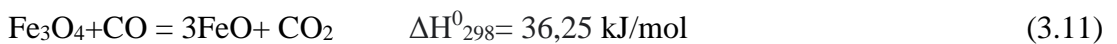


Bu tepkime endotermik bir tepkime olup ‘Boudouard Reaksiyonu’ olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca proses içerisinde yer alan nem ile karbonda reaksiyona girerek Denklem 3.9’da ki tepkimeyi verir.

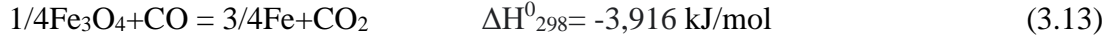


3.3.2. Üst bölge reaksiyonları

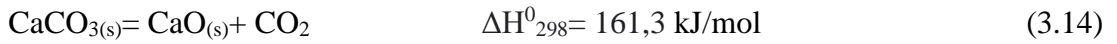
Karbondioksit ve hidrojen, yüksek fırın proseslerinde ki temel redükleyici ajanlardır. Üst bölgede meydana gelen reaksiyonlar Denklem (3.10), Denklem (3.11) ve Denklem (3.12)’de gösterilmiştir. Hematitin redüksiyonu 570°C’nin üstünde başlamaktadır [16].



570°C'nin altında ise manyetit direkt olarak karbon monoksit ile demire redüklenebilmektedir.

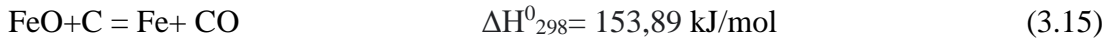


Proses içerisinde ki hammaddeler yüksek fırında aşağıya doğru hareket ederken sıcaklıkları artmaktadır. 700°C-800°C arasında ise aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir [15].



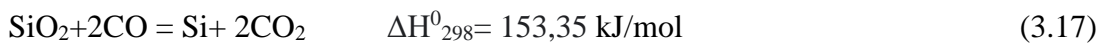
3.3.3. Karın bölgesi reaksiyonları

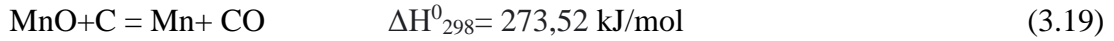
Bu bölgede demir oksidin (FeO) direkt redüksiyonu (Denklem 3.15) meydana gelmektedir [15].



Redüklenen demir, yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı bu bölgede hala katı formda bulunmaktadır. Ancak karın bölgesinin aşağısına doğru hareketi esnasında bünyesine karbon toplamaya başlar ve ötektik bir yapı kazanır, dolayısı ile ham demirin ergime sıcaklığı düşer. Böylelikle ergime işlemi başlamaktadır. Yüksek fırın çürufunun yapısında bulunan P_2O_5 , SiO_2 , Cr_2O_3 ve MnO oksitleri bu bölgede redüklenmektedir. Ham demir de ayrıca bu bölgede karbürize olur ve Si, S, Mn, Cr ve P gibi elementleri bu bölgede bünyesine alır [17].

Bu oksitler CO ile yaklaşık 1300°C-1400°C arasında redüklenebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise direkt C ile redüklenebilmektedir. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Denklem 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22) [15].





3.3.4. Hazne bölgesi reaksiyonları

Hazne bölgesi, proste ergiyen ürünlerin toplandığı yüksek fırının en alt bölümüdür. Bu bölgede ergimiş metal ve cüruf bulunmaktadır. Cüruf daha düşük yoğunluğa sahip olduğundan dolayı ergimiş metalin üst kısmında kalır [17]. Yüksek fırın içerisinde de demir ergime fazına geçtiği zaman haznenin alt bölgesine doğru hareket ederken cüruf ile temas etmektedir ve bazı reaksiyonlar meydana gelmektedir [15].

Kok içerisinde ki karbonun büyük kısmı tüyer bölgesinde yanmaktadır ancak belirli bir kısmı da yine yüksek fırında ‘deadman zone’ olarak adlandırılan bölümde birikmektedir. Bu bölgede ki kok sıvı metalle de temas ettiğinden dolayı karbonun sıvı metal içerisinde çözünmesi beklenmektedir ancak sıvı metalde bulunan Si, P, S vb. elementlerden dolayı karbonun sıvı metal içerisinde çözünürlüğü azalmaktadır. Si, P, S vb. gibi metaller karbona göre metalle daha sıkı bağ oluşturduğundan dolayı burada karbonun aktivitesi diğer metallere göre daha yüksek olmaktadır ve cüruf ile reaksiyona girebilmektedir [15]. Bünyesine kükürt alan demirin cüruf yapısında bulunan CaO ile tepkimeye girerek kükürdü yapıdan uzaklaştığı görülmektedir (Denklem 3.23).

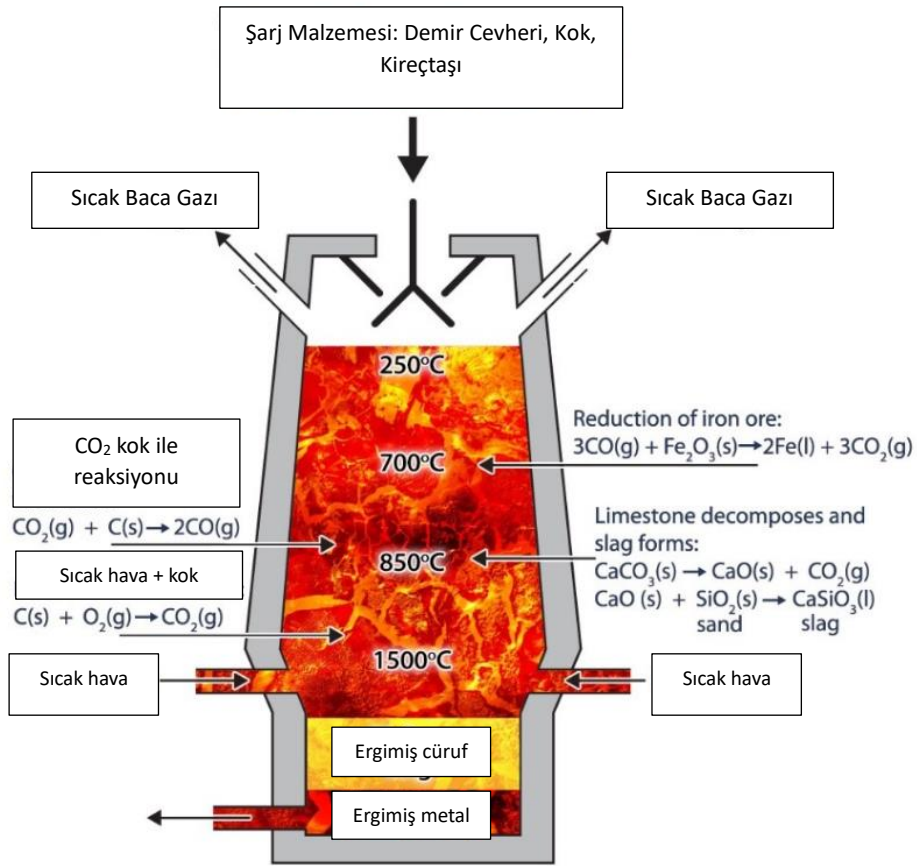


Cüruf yapısında bulunan SiO₂ ve MnO karbon ile direkt olarak redüklenebilmektedir (Denklem 3.24, 3.25) [15,18]. Ayrıca hazne bölgesinde Si-Mn reaksiyonu da meydana gelmektedir (Denklem 3.26) [17].





Yüksek fırın cürufu, gang ve flaks malzemelerden oluşmaktadır. Yüksek fırın içerisine beslenen katkı maddeleri ve flakslar, şarj edilen malzemenin yapısında bulunan gang bileşenlerini, silika ve alümina bazlı atık bileşenleri cevherin yapısından uzaklaştırmaktadır. Bunun yanı sıra kok külü ve prosesteki kükürt de cüruf yapısına geçmektedir. Şekil 3.6.'da cüruf oluşumuna ait denklemler verilmiştir.

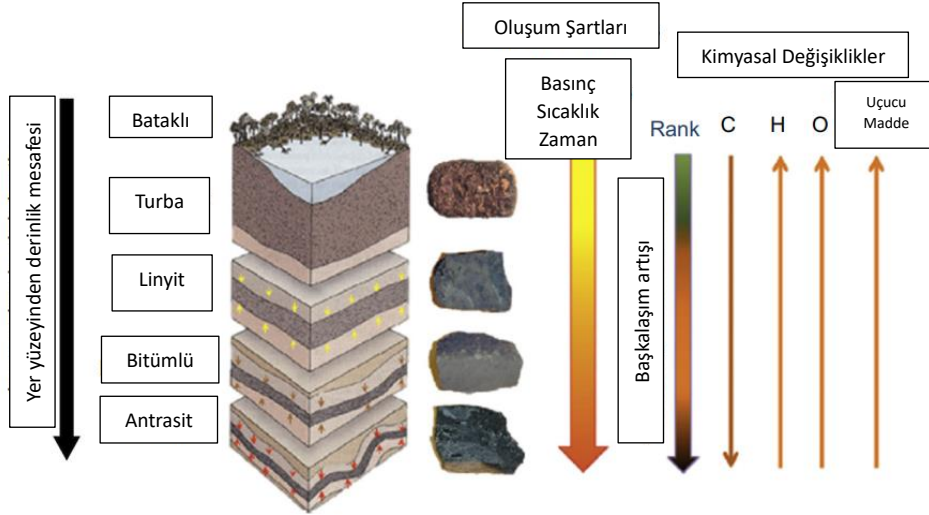


Şekil 3.6. Yüksek fırın cüruf oluşum reaksiyonu [19]

BÖLÜM 4. KOK ÜRETİM PROSESİ

4.1. Kömür

Kömür, petrol ve doğal gaz ile birlikte fosil yakıtlar kategorisine giren organik tortul bir kayadır. Yenilenemez bir doğal kaynak olarak kabul edilir, çünkü oluşması milyonlarca yıl gerektirir ve bu nedenle insan zaman çerçevesi içinde yenilenme meydana gelmemektedir (Şekil 4.1.). Kömür dünyanın en ucuz, en bol ve en yaygın olarak kullanılan fosil yakıtıdır. Elektrik enerjisi üretiminin yanı sıra çelik endüstrisinde, çimento ve kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır. Çelik endüstrisinde yüksek fırınlarda, çelikhanelerde, sinter tesislerinde ve kok bataryalarında kullanılmaktadır [20].



Şekil 4.1. Kömürleşme dereceleri [20]

4.2. Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömürlerin sınıflandırılmasında birçok parametre ön plana çıkmaktadır. Bunlar; kömürün petrografik özellikleri, içerisindeki yapılar, jeolojik yapısı ve karakteristik

özellikleridir. En yaygın sınıflandırmalar; Amerikan Society for Testing Materials (ASTM) ve Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) sınıflandırmasıdır.

Amerikan Society for Testing Materials (ASTM)'nin yaptığı sınıflandırma Tablo 4.1.'de verilmiştir [21].

Tablo 4.1. ASTM kömür sınıflandırması [21]

| Sınıf | Grup | Sabit Karbon ^a (%) | Uçucu Madde ^a (%) | Isıl Değer ^b (Btu/lb) | Isıl Değer ^b (kcal/kg) |
|------------|------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Antrasit | Meta-antrasit | >98 | <2 | | |
| | Antrasit | 92-98 | 2-8 | | |
| | Yarıantrasit | 86-92 | 8-14 | | |
| Bitümlü | Düşük uçuculu | 78-86 | | | |
| | Orta uçuculu | 69-78 | | | |
| | Yüksek uçuculu-A | <69 | >31 | | |
| | Yüksek uçuculu-B | | | >14000 | >7778 |
| | Yüksek uçuculu-C | | | 13000-14000 | 7222-7778 |
| Altbitümlü | Alt bitümlü-A | | | 10500-11500 | 5833-6388 |
| | Alt bitümlü-B | | | 9500-10500 | 5277-5833 |
| | Alt bitümlü-C | | | 8300-9500 | 4611-5277 |
| Linyit | Linyit-A | | | 6300-8300 | 3500-4611 |
| | Linyit-B | | | <63000 | <3500 |

^a: kuru, mineral maddesiz ^b: mineral maddesiz, orijinal nemli

Dünya üzerindeki kömürleri aynı paydada toplamak adına Uluslararası Enerji Ajansı ise kömürlerin sınıflandırmasını iki başlık altında toplamıştır (Tablo 4.2.).

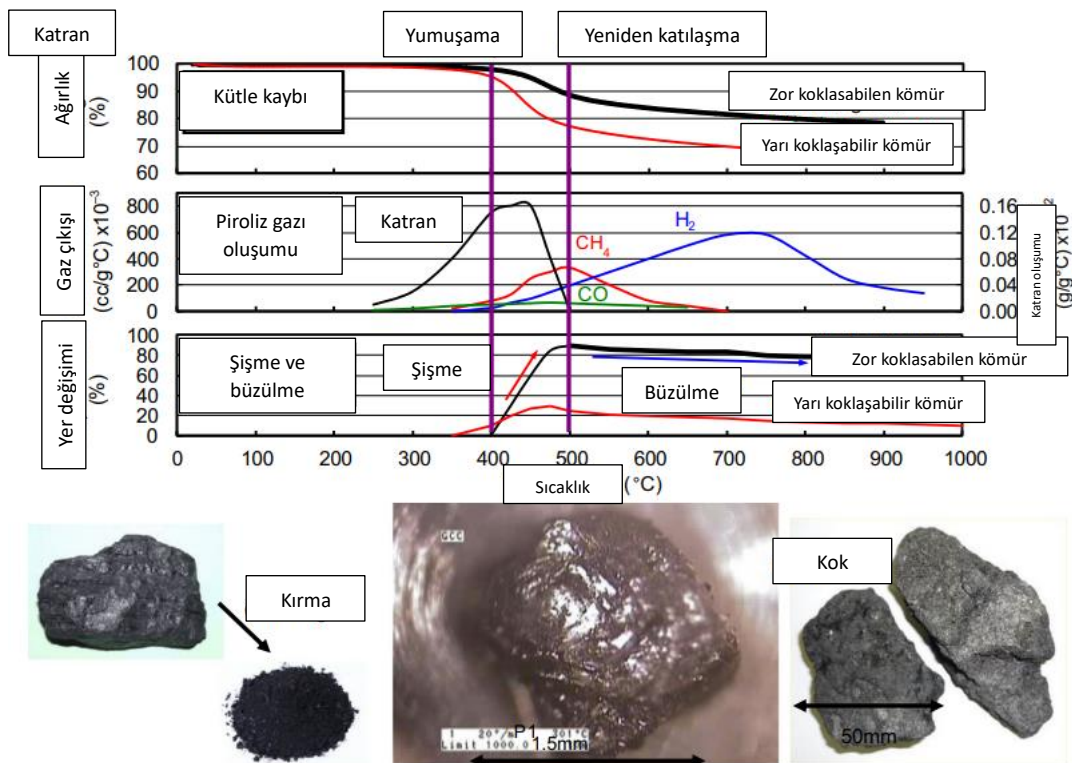
Tablo 4.2. Uluslararası Enerji Ajansı kömür sınıflandırması [21]

| | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1) Sert Kömürler | 2) Kahverengi Kömürler |
| a) Koklaşabilir kömürler | a) Alt bitümlü kömürler |
| b) Koklaşmayan kömürler | b) Linyitler |
| • Bitümlü kömürler | |
| • Antrasit | |

4.3. Koklaşabilir Kömür ve Metalurjik Kok Üretimi

Kömür, temel olarak maserale adı verilen yapı taşlarından meydana gelmektedir. Maserallerin belirlenmesi mikroskop altında yapılan çalışmalarla mümkün olmaktadır. İncelemede kullanılan 2 yöntem vardır. İlki ince kesit yöntemi, ikincisi ise parlak kesit yöntemidir. Kömürü meydana getiren bitkinin cinsi ve kömürleşme derecesi kömürün karakteristik özelliklerini belirleyen ön önemli etmenlerdir.

Kömür sınıflandırmasında bazı kömürlerin koklaşabilir olduğu görülmüştür. Kömürün koklaşma işlemi, yüksek sıcaklıklarda ve inert atmosferli bir ortamda gerçekleştirilir. Kömürün ısıtılarak önce yumuşamasını sağlayıp içeriğinde ki gazların salınmasına imkân vermek ve akabinde ergime işleminden sonra koklaşmanın son adımı olan sertleşme ile birlikte kok oluşumu meydana gelmektedir. Meydana gelen kok uçucu maddelerinden arınmış, gözenekli sert bir yapıdır (Şekil 4.2.).



Kok, sabit karbon içeriğinin yüksek olmasından dolayı demir çelik endüstrisinde indirgeyici bir madde olmasının yanı sıra verimli bir yakıt olarak metalurjik ve kimyasal işlemlerde kullanılmaktadır. Dolayısı ile üretilecek kok maksimum sıvı metal üretimine katkı vermeli, karbon dışı maddelere zarar veren bir yapıda olmamalı ve mukavim olmalıdır. Kömürün koklaşma parametrelerinin ve koklaşabilme durumunun belirlenmesinde kömürün ve koklaşma koşullarının iyice bilinmesi elzemdir. Bir kömür koklaşma için yeterli özellikler gösterse de, belli bir zaman sonra oksitlenerek koklaşmada olumsuz sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Yalnız bir çeşit kömür kullanılarak yapılan kok yeterli sağlamlığa ve özelliklere sahip olmayabilir. Çünkü her bir kömürün inert- reaktif madde oranı, uçucu madde oranı ve koklaşma özellikleri farklıdır. Bu nedenle birçok çelik üreticisi iki ya da daha fazla kömürün meydana gelmesiyle bir harman oluşturmaktadır ve koklaşma prosesinde bu harman kullanılmaktadır. Bu koşullarda gerekli kok özelliklerinin sağlanması amacıyla yapılan karıştırmada, karışımın oranları büyük bir önem taşımaktadır. Elde edilen kokun kalitesi çeşitli testlerle belirlenir. Koklaşabilir kömürlerin petrografik olarak görülen bileşenleri kokun kalitesinin önceden belirlenmesini sağlayabilmektedir [23].

Metalurjik kok, koklaşabilir kömürlerden hazırlanan bir karışım kömürünün oksijensiz ortamda ısıtılarak uçucu maddelerinin bünyeden uzaklaştırılması ile elde edilen ve demir-çelik üretim proseslerinde kullanılan bir hammaddedir. Isıtma sırasında, öncelikle kömür yumuşamakta, eriyerek aynı zamanda hidrokarbonlar parçalanmakta ve tekrar katılaşılarak, poroz, sert ve katı kok oluşmaktadır. Koklaşma (karbonizasyon) prosesi geniş bir sıcaklık aralığına sahip olmakla beraber kömürün farklı bileşenleri değişik sıcaklıklarda karmaşık fiziko-kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Dolayısıyla karbonizasyon esnasında kömürün geçirdiği değişiklikler, içerdiği farklı bileşenlere ve sıcaklığa bağlı olarak açıklanabilmektedir [24].

Kok, yüksek fırında kullanılan en temel yakıttır. Kömür, kok formunda veya direkt olarak pulverize kömür formunda yüksek fırınlara yakıt olarak beslenmektedir. Kokun yüksek fırında 5 temel fonksiyonu vardır. Bunlar;

- Fırının ısı kaynağı olarak görev yapmak,

- İndirgeme işlemi için C ve CO kaynağı olarak görev yapmak,
- Demir dışı metal oksitlerin indirgenmesini sağlamak,
- Demir ile ötektik bir yapı oluşturarak ergime noktasını düşürmek,
- Fırın içerisinde geçirgenliği sağlaması ve mekanik destek olmak.

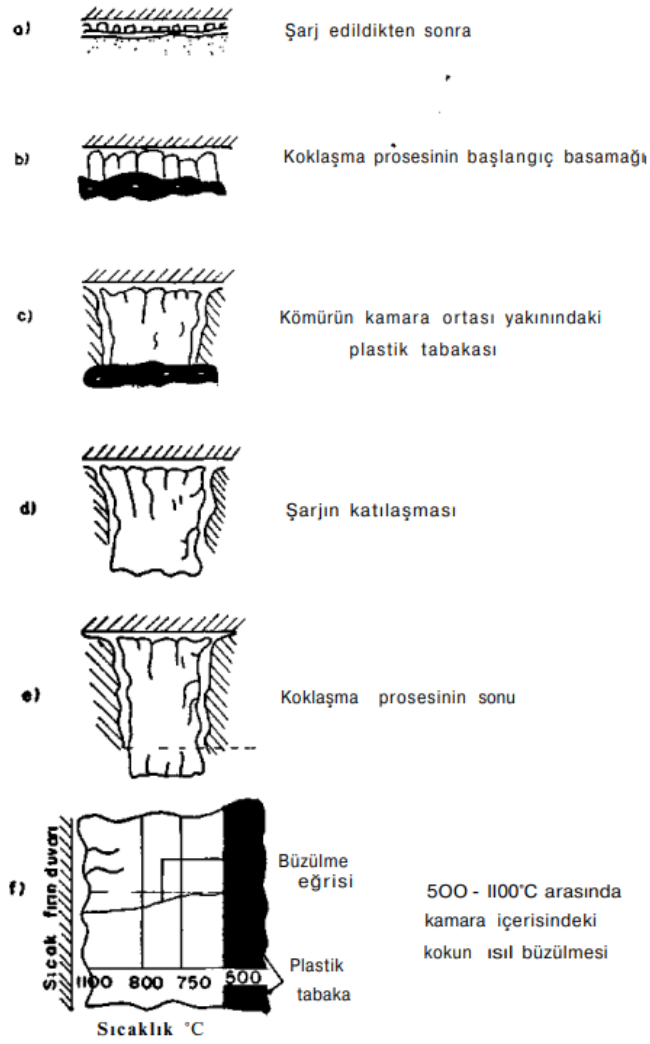
Metalurjik koktan beklenen özellikler;

- Sevkiyata uygun olmalı,
- Yüksek fırının ağır şartlarının basıncı altında ezilmeyecek kadar sağlam ve dayanıklı olmalı,
- Toz ve ince parçaları içermemeli,

İstenilen yanma hızı ile yanması için kok parçaları fazla iri olmamalıdır [25].

4.4. Koklaşma

Kömür, temel olarak reaktif ve inert bileşiklerden oluşmaktadır. Koklaşma esnasında reaktif bileşenler; reaktif vitrinoid, semi-fusinoid, eksinoid ve resinoid olup, inert bileşenler ise; inert vitrinoid, inert semi-fusinoid, mikrinoid ve mineral maddelerden meydana gelmektedir. Reaktif bileşenler inert bileşenlere oranla ısıya daha çok yansıtılmakta olup, ısıtıldığı zaman yumuşamakta, eriyerek akışkan bir hale gelmektedir. Koklaşma esnasında eriyen reaktif bileşenler, inert bileşenleri bağlayarak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Ancak iyi kalitede kok üretimi için reaktif ve inert bileşenlerin kömür içerisinde uygun oranlarda bulunması gerekmektedir. Yapı içerisinde inert bileşen miktarındaki yetersizlik kok mukavemetini azaltmaktadır. Çünkü koklaşma esnasında gaz çıkışı nedeniyle kömür bünyesinde büyük poroz yapılar oluşmakta, eğer yeteri kadar inert bileşen bulunmuyorsa meydana gelen çok gözenekli yapı kok mukavemetini düşürmektedir. İntert bileşenlerin çok fazla olması halinde de aynı durum ortaya çıkmakta, inert bileşenleri çevreleyecek yeterli reaktif bileşen olmaması nedeniyle elde edilen kokun mukavemeti düşük olmaktadır. Koklaşma adımları Şekil 4.3.'de görülmektedir [24].



Şekil 4.3. Koklaşma adımları [24]

Kok üretim prosesinde hazırlanan kömür harmanı kok bataryalarındaki yanma kamaralarına alındıktan sonra dıştan içe doğru yavaş yavaş ısınır. Koklaşma anında ilk 200°C ile 400°C arasında kömür tanecikleri tarafından absorbe edilmiş su buharı, CO₂ ve CH₄ (metan) gazları açığa çıkar. Koklaşma sıcaklığı arttıkça metan, etan gibi doymuş, etilen gibi doymamış hidrokarbonlar parçalanmaktadır. Bununla birlikte H₂ miktarı da artmaktadır. Sıcaklık artmaya devam ettikçe CO₂, CO 'e dönüşmekte ve dolayısı ile CO miktarı yükselmektedir. Kömürün koklaşması fırının sıcaklık geçişinin en yüksek olduğu yer olan, yanma kamaralarının duvarından başlar, kömür yığınının ortasına doğru ilerler. Koklaşabilir kömür havasız ortamda sıcaklığı 400°C civarında yumuşayarak şişer [25].

Sıcaklık arttıkça kömür plastik veya yarı plastik formlarına geçiş yapar. Plastik form esnasında yapı içerisindeki gazlar, sıcaklığın etkisi ile hacim artışı meydana getirir ve yapının şişmesine neden olur. Kömürün sıcaklığı 500°C'ye ulaştığında ise yapı büzülerek katılaşır ve gözenekli kok şeklini almaya başlar. 600°C civarı koklaşma sıcaklığı olarak bilinir ve kömürün kok haline geçtiği gözlemlenir. Sıcaklık 1000-1100 °C'ye kadar çıkartılır ve bu sıcaklıkta 18-22 saat bekletilen kömür, gaz ve buharlaşan maddelerini yapısından uzaklaştırarak kor halinde bir kütle oluşur. Koklaşma hızı maksimum kapasitede 25,4mm/saattir (1inç/saat) [25].



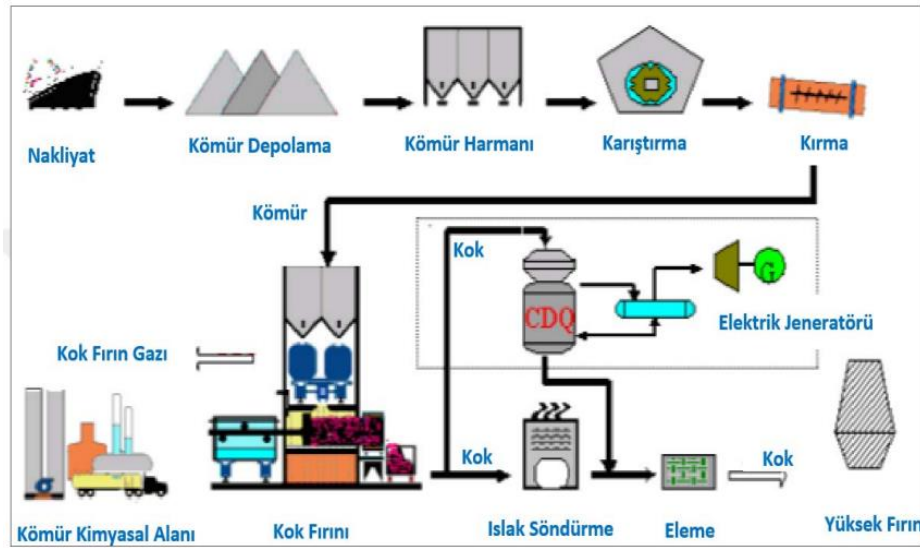
Şekil 4.4. Kok fabrikası

Şekil 4.4.'te bir kok fabrikasına ait görsel yer almaktadır. Koklaşma işleminin sonunda fırın içindeki kızgın kok kütesinin ortasında yapı boyunca dikine bir çizgi meydana gelir. Bu çizgiye koklaşma çizgisi denir. Bu çizginin belirginliği ve devamlılığı incelenerek kokun kalitesi hakkında tecrübe yardımıyla da yorum yapılabilir. İyi bir koklaşmada elde edilen kok kütesinde bu çizginin belirgin ve devamlı olması istenir. Koklaşma işlemi bittikten sonra kamaraların yan kapıları açılır. Özel bir itme makinesi yardımı ile koklar kamaralardan dışarıya çıkarılır. Çıkarılan kokun (Şekil 4.5.) sıcaklığı çok yüksek olduğundan havadaki oksijen ile birleşerek yanmaya başlar. Bunu önlemek için kok, üzerine bol miktarda su püskürtülerek yapılan yaş söndürme metodu veya kuru söndürme metoduyla söndürülür [25].



Şekil 4.5. Kokun bataryalardan çıkışı

Söndürme işleminin akabinde kok, kırıcılardan geçerek uygun elek aralıklarında elenir ve yüksek fırın prosesi için hazır hale getirilir. Kok ve yüksek fırın prosesi Şekil 4.6.'da kademe kademe gösterilmiştir.



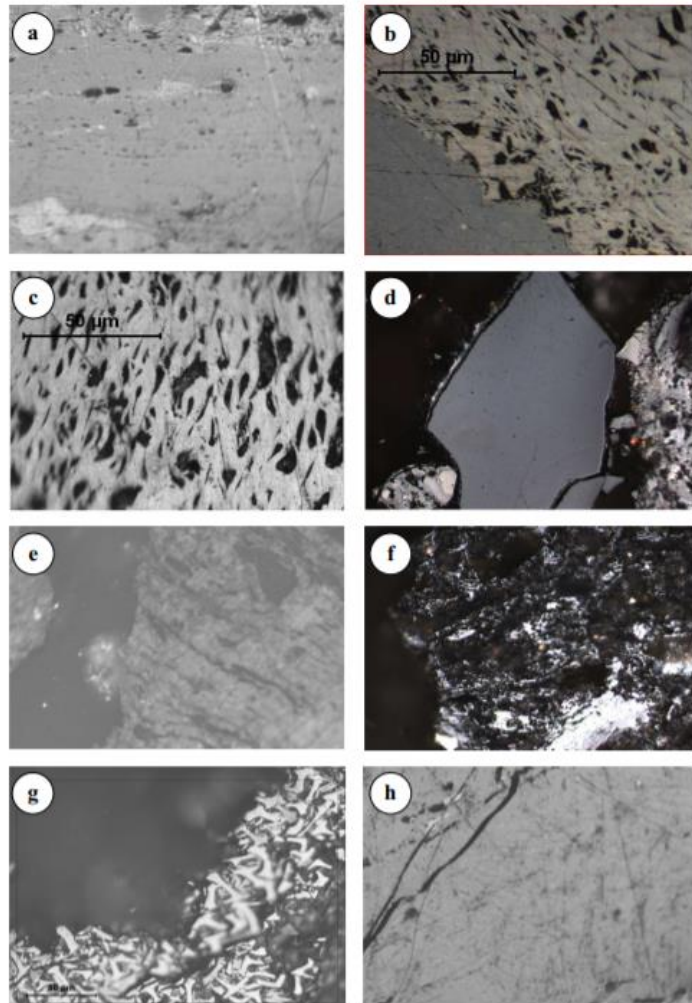
Şekil 4.6. Kok ve yüksek fırın prosesi [25]

4.5. Kokun Yapısı

Petrografik açıdan koklar çok karmaşık yapıya sahiptirler. Yapısında çok farklı boyutlarda ki porlara ve karbon formlarına sahiptirler. Bu karbon formları optik ve

kristal yapı açısından birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Kömür petrografisine dayalı olarak karbon formları iki ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar; bağlayıcı (reaktif) fazlı karbon formları ve dolgu (inert) fazlı karbon formlarıdır.

Kömürdeki reaktif maddeler (vitrinit, liptinit, rezinit ve reaktif semifüzinit) koklaşma sırasında yumuşar ve bağlayıcı görevi görür. İnert maddeler (inert semifüzinit, füzinit, mikrinit, makrinit, inertodetrinit) ise karbonizasyon sırasında yumuşamazlar ve dolgu malzemesi olarak görev alırlar (Şekil 4.7.) [26].



Şekil 4.7. Kömürün petrografik yapısı; (a) Vitrinit (gri) ve inertinit (açık renkli); (b) Vitrinit (koyu gri) ve semifüzinit; (c) Füzinit; (d) Vitrinit; (e) Liptinit (koyu renkli), rezinit (koyu renkli büyük taneler); (f) İnertinit (beyaz); (g) Gerilim sonrası füzinit yapısı; (h) Gerilim sonrası vitrinit yapısında oluşan çatlaklar [27]

4.6. Metalurjik Kok Kalite Parametreleri

Metalurjik kok yüksek fırınlar için çok önemli bir girdi hammaddesidir. Yüksek fırın proses verimi, enerji verimi ve üretim sürekliliğinin sağlanması açısından yüksek fırına beslenen kokun bir takım kalite parametrelerini karşılaması gerekmektedir. Kalite parametreleri; fiziksel ve kimyasal olarak temelde 2 gruba ayrılabilir.

Fiziki Özellikler: Stabilite, Sertlik, CRI (Coke Reactivity Index)/ CSR (Coke Strength after Reaction)

Kimyasal Özellikler: Kül Oranı, Uçucu Madde Oranı, Sabit Karbon Oranı, Kükürt Oranı, Kalori Oranı

4.6.1. Fiziki özellikler

4.6.1.1. Tambur testi (Stabilite ve Sertlik)

ASTM D3402 tambur testi, kurutulmuş belli miktardaki kokun bir tambur içinde döndürüldükten sonra elek analizinin değerlendirilmesi işlemidir. Elek analizi sonuçlarına göre kokun stabilite ve sertlik değerleri belirlenmektedir. 2 inç ile 3 inç arasında ayrılan 10 kg kok numunesi 914 mm iç çapa ve 457 mm iç uzunluğa sahip bir tambura konularak dakikada 24 devir dönecek şekilde 1400 devir döndürülür. Döndürme işlemi sonrası numuneler alınır ve elemeye tabi tutulur. 1 inç'lik elek üzerinde kalan kok miktarının ilk baştaki koka oranı kokun stabilite değerini, 1/4 inç'lik elek üzerinde kalan miktarın ilk baştaki koka oranı ise kokun sertlik değerini vermektedir. Bu değerler kokun yüksek fırın şarjına kadar geçen süredeki mukavemet değerini göstermektedir ve yüzde olarak belirtilmektedir. Yüksek fırın hacmine, teknik özelliklerine, üretim kapasitesine bağlı olarak stabilite ve sertlikten beklenen değerler her bir yüksek fırın için farklılık göstermektedir.

Tablo 4.3. ASTM D3402 Standardına göre sertlik ve stabilite faktörleri [28]

| Parametre | Aralık Değeri | Tekrarlanabilirlik limiti (r) | Tekrar üretilebilirlik limiti (R) |
|-------------------|---------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Sertlik Faktörü | 43,6- 70,5 | 1,7 | 3,4 |
| Stabilite Faktörü | 43,4- 65,0 | 2,2 | 4,5 |

Tablo 4.3.'den de görüleceği üzere her bir yüksek fırının kendi prosesine özgü kalite parametreleri olmakla birlikte stabilite değeri genelde %43-65 arasında, sertlik değeri ise %43-71 arasında değişmektedir.

4.6.1.2. CRI (Coke Reactivity Index)/ CSR (Coke Strength after Reaction)

CRI (kok reaktivite indeksi) kokun yüksek fırınlardaki reaktivitesini, bir anlamda da cevher redükleme verimini ölçen bir değerdir. CSR (reaktivite sonrası kok mukavemeti) ise kokun yüksek fırın içerisinde ki mukavemet değerini gösteren bir değerdir. Bu testler ISO 18894 veya ASTM D5341 standartlarına göre yapılmaktadır ve testler ilk olarak CRI değerinin belirlenmesi ile başlamaktadır.

Test için, nem oranı %1'den düşük olan kok kırılır ve 19.00- 22,4 mm elek aralığına getirilmiş 200 ±2 gr kok numunesi silindirik bir haznenin içerisine boşaltılır. Bu hazne bir fırın (Şekil 4.8.) içerisine konulur ve azot atmosferi altında 1100°C'ye kadar ısıtılır. Hazne içerisinde ki numunenin sıcaklığı 1100°C'ye ulaştıktan sonra azot verme işlemi kesilir ve CO₂ beslenmeye başlanır. Numuneler 2 saat süre boyunca 1100°C'de CO₂ atmosferi altında kaldıktan sonra soğutma ünitesine alınır. Soğutulan numuneler hazne içerisinden çıkartıldıktan sonra fırın öncesi 200 ±2 ağırlığa sahip olan kok tekrar tartıma alınır. Fırın öncesi ağırlıkla fırın sonrası ağırlık farkının ilk ağırlığa oranı kokun reaktivite değeri yani CRI değeri olarak tespit edilmektedir.



Şekil 4.8. CRI (Coke Reactivity Index) firmı [29]

Fırından çıkartılan numune tartıldıktan sonra bir tambur (Şekil 4.9.) içerisine konulur. Bu tambur dakikada 20 tur dönerek 30 dakikada toplam 600 tur döndürülür. Daha sonra tambur içerisinden çıkartılan numuneler 9,5 mm veya 10 mm'lik elekten geçirilerek elek üstü kalan malzeme tartılır. Elek üstü kalan malzemenin, tambur testi öncesinde ki ağırlığına oranı ise kokun yüksek fırınlar içerisindeki mukavemet değerini (CSR) vermektedir.



Şekil 4.9. CSR (Coke Strength after Reaction) tamburu [30]

Kokun yüksek fırınlarda kullanımına uygunluğunu tespit etmek için yapılan bu iki test de birbirine bağlı cihazlar ile gerçekleştirilmektedir. Koka ait CRI ve CSR değerleri kokun yüksek fırında ki davranışını direkt olarak tespit eden değerler olduğundan dolayı yüksek fırın verimi, üretkenlik, proses gaz emisyonları gibi değerler doğrudan bu test sonuçları ile ilgili olabilmektedir. Yüksek fırın hacmine, teknik özelliklerine, üretim kapasitesine bağlı olarak CRI ve CSR değerlerinden beklenenler her bir yüksek fırın için farklılık göstermektedir. Tablo 4.4. yüksek fırın hacmine göre koktan genel olarak beklenen CRI ve CSR değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.4. Yüksek fırın hacmine göre istenen CRI ve CSR değerleri [26]

| Parametreler | Yüksek Fırın Hacmi (m ³) | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|
| | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 |
| M ₄₀ (%) | ≥78 | ≥82 | ≥84 | ≥85 | ≥86 |
| M ₁₀ (%) | ≤8,0 | ≤7,5 | ≤7,0 | ≤6,5 | ≤6,0 |
| CSR (%) | ≥58 | ≥60 | ≥62 | 64 | ≥65 |
| CRI (%) | ≤28 | ≤26 | ≤25 | ≤25 | ≤25 |

Tablo 4.4.'de de görüleceği üzere yüksek fırınlar için kullanılan koktan beklenen CRI değerleri genel olarak maksimum %28, CSR değerleri ise minimum %58 olarak belirtilmiştir.

4.6.1.3. Kimyasal özellikler

Yüksek fırınlar için üretilen kokta kimyasal olarak genelde sabit karbon, kül, uçucu madde, kükürt, kül elementel analizi ve kalori analizleri yapılmaktadır. Yüksek fırında kullanılan kokun sabit karbon değeri %85'den fazladır. Kül değerleri genelde %8-12, uçucu madde maksimum %1.1, kükürt değerleri maksimum %1.2, kalori değerleri ise minimum 6500 cal/ gr'dır.

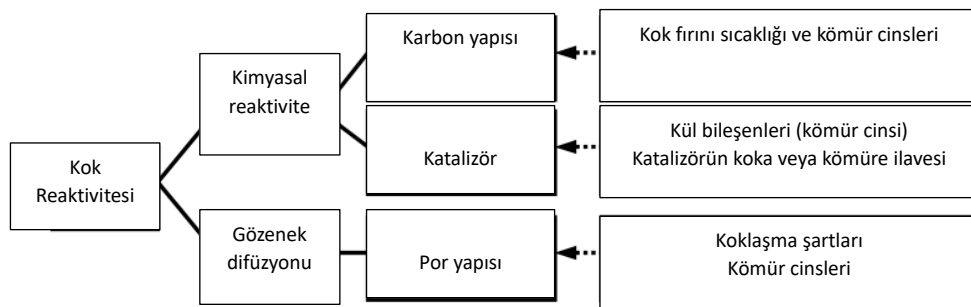
Ayrıca kül içeriğinde ki elementlerin yüksek fırın proseslerine olan etkisini gözlemek için de kül elementel analizi gerçekleştirilmektedir. Kül elementel analizinde yüksek fırın bazitesini etkileyen elementler olan CaO, MgO, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O, SiO₂, Al₂O₃ incelenmektedir.

BÖLÜM 5. REAKTİF KOK ÜRETİMİ

5.1. Reaktif Kok Kullanım Amacı

Yüksek fırın reaksiyon verimini arttırmaya yönelik yapılan tüm çalışmalar yüksek fırın ve demir üretim prosesi açısından oldukça önemlidir. Çünkü yapılacak olan bir iyileştirme, yüksek fırında kullanılan redükleyici malzeme yani kok oranında azalma ile birlikte CO₂ emisyonlarında da bir iyileştirme potansiyeli taşımaktadır.

Yüksek fırınlar için yüksek reaktiviteye sahip kok kullanarak fırındaki termal rezerv bölge sıcaklığının düşürülmesi ve dolayısıyla da reaksiyon veriminin arttığına yönelik çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Kokun reaktivitesi, CO₂ ile girdiği reaksiyon hızının bir göstergesidir. Kokun yüksek fırın içerisindeki reaktivitesinin, kimyasal yapısının içerisindeki reaktiflik boyutuna ve por yapısına bağlı olduğu söylenebilmektedir. Şekil 5.1.'de kokun reaktivitesine etki eden parametreler gösterilmiştir [31].

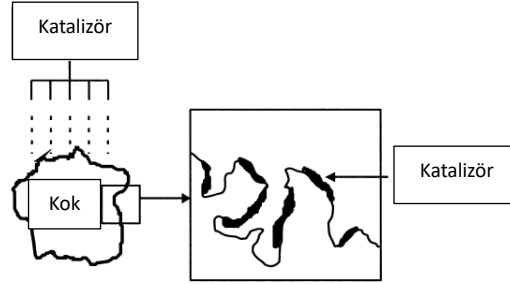


Şekil 5.1. Kok reaktivitesini etkileyen faktörler [31]

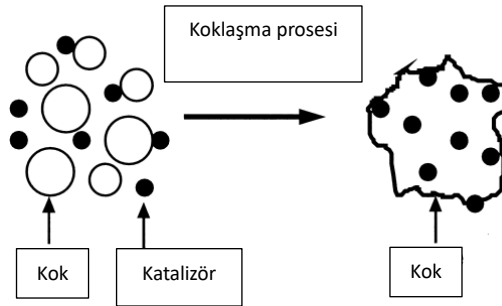
5.2. Reaktif Kok Üretim Yöntemleri

Kok reaktivitesini arttırmak için temelde 2 yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki, koka reaktiflik sağlayacak olan katalizörün kok yüzeyine püskürtülerek adsorpsiyonu ile üretilen reaktif kok 'post-addition' yöntemi (Şekil 5.2.), ikincisi ise katalizörün

koklaşacak olan kömür harmanına ilave edilmesi ile üretilen reaktif kok ‘pre-addition’ yöntemidir (Şekil 5.3.).



Şekil 5.2. Katalizörün koka ilave edilmesi yöntemi [32]



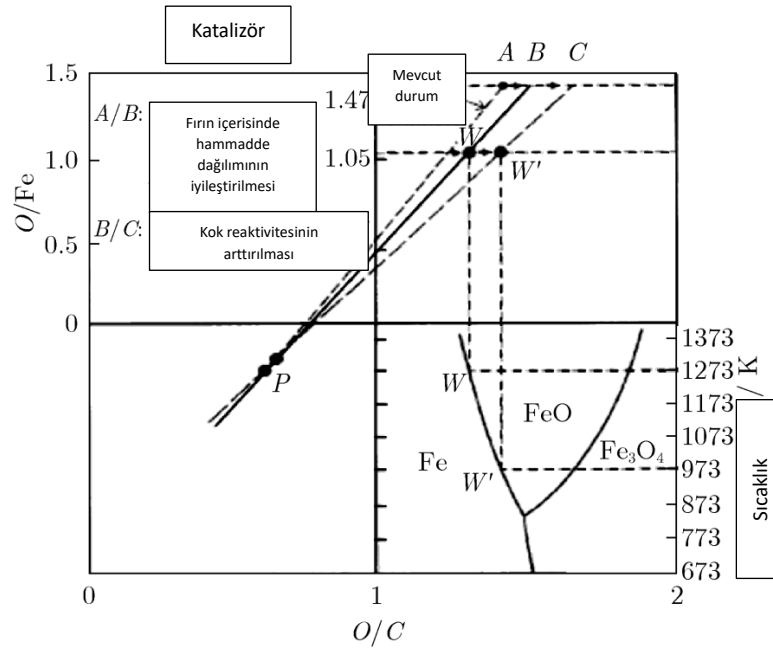
Şekil 5.3. Katalizörün kömüre ilave edilmesi yöntemi [32]

Şekil 5.2.’de gösterilen ‘post-addition’ yönteminde koklaşmış kömür fırından çıkarılır ve katalizör ilaveli bir çözelti kok yüzeyine püskürtülerek reaktif kok elde edilir. Şekil 5.3.’de gösterilen yöntemde ise katalizör direkt olarak kömür harmanına ilave edilir ve katalizör ilaveli kömür harmanı koklaşma işlemine tabi tutulmaktadır. Kokun reaktifliğini arttıran elementler genel olarak Na, K, Li gibi alkali metaller; Ca, Ba gibi toprak alkali metaller; Fe, Ni gibi geçiş metalleridir. Bu elementler kömür harmanına ilave edilerek reaktif kok üretimi gerçekleştirilebilmektedir [33].

5.3. Reaktif Kok Mekanizması

Karbondioksit emisyonlarına yönelik yapılan küresel anlaşmalar çelik sektörünü doğrudan etkilediğinden dolayı, entegre demir çelik tesislerinde üretim verimini arttırmak ve emisyonları azaltmaya yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Reaktif kokun yüksek fırınlarda kullanımını ise üretilen birim sıcak metal başına tüketilen kok miktarında azalma sağlayacak, dolayısıyla hem maliyet açısından hem de sera gazı etkisi yaratan CO₂ emisyonlarında iyileştirme meydana getirecektir.

Yüksek fırınlardaki CO₂ emisyonlarının temelinde demir oksit malzemesinin redüklenmesini sağlayan karbon içerikli redükleyiciler yer almaktadır. CO₂ emisyonunu azaltmaya yönelik yapılan çalışmalarda reaktif kok kullanımı, karbon içerikli aglomere kullanımı gibi birçok yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlar Şekil 5.4.'de verilen Rist diyagramında gösterilebilmektedir [34].

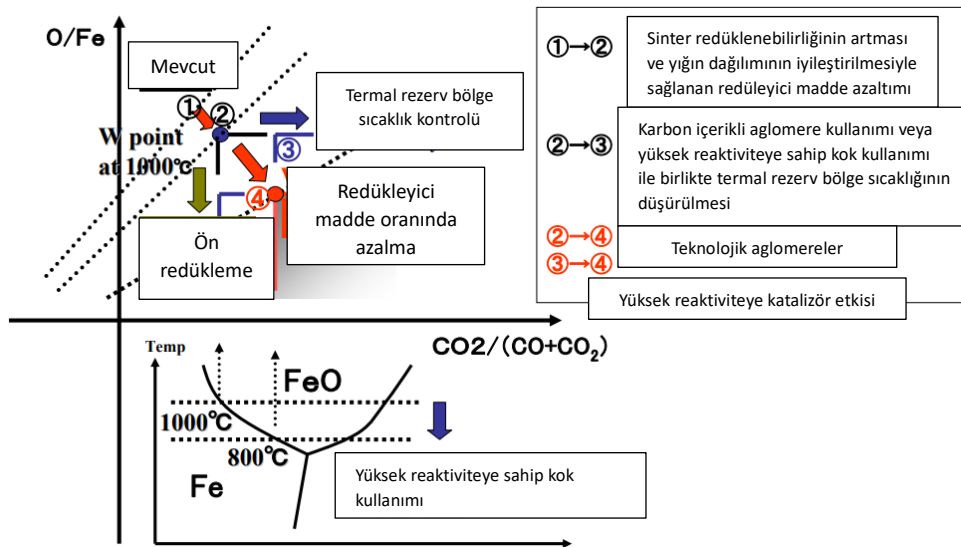


Şekil 5.4. Rist diyagramı [35]

Rist Diyagramı incelendiğinde, yüksek reaktiviteye sahip kokun redükleme denge diyagramı üzerinde etkisinin olduğu gözlemlenebilmektedir. Diyagram üzerinde ki W noktası, yüksek reaktiviteye sahip kok kullanılması ve dolayısı ile termal rezerv bölge sıcaklığının düşürülmesi ile birlikte W' noktasına ötelenmektedir [34].

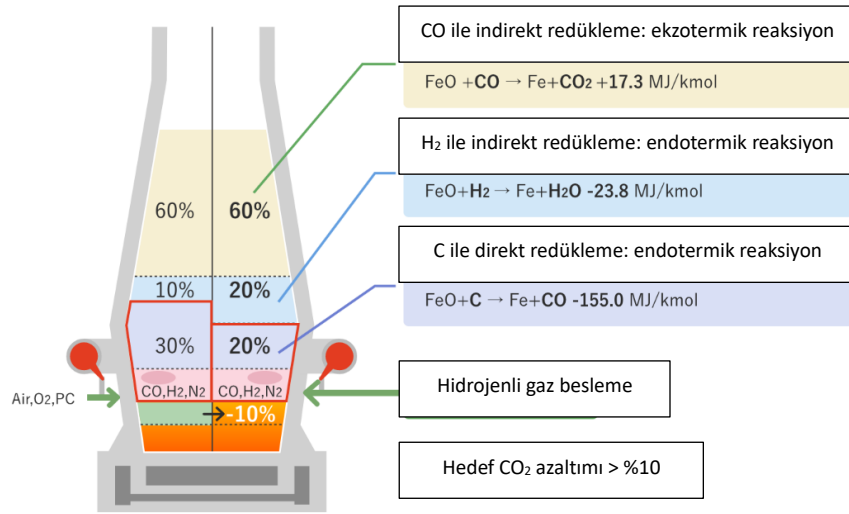
W noktası oksijen/karbon oranının maksimum olduğu yeri belirtmektedir. Burası indirekt reaksiyonun (CO ile redükleme) başladığı noktadır ve genelde termal rezerv bölge sıcaklığı (1273K) olarak tanımlanır. Yüksek fırınlarda termal rezerv bölge sıcaklığı boudouard reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Örnek verilecek olursa boudouard reaksiyon sıcaklığı 1273K'den 973K'ye düştüğünde, O/C indirekt redüksiyon mol oranı artmaktadır yani W noktası sağa doğru ötelenmektedir. Bu durum dolayısıyla redükleme işleminde kullanılan gazdan faydalanma oranını arttıracak, direkt redüksiyon ısı tüketimini azaltacaktır [35].

Yüksek fırın prosesinde demiri redükleme işleminin temelinde bir redüksiyon denge diyagramı yer almaktadır. Redüksiyon denge diyagramı ile ilgili olan termal rezerv bölge sıcaklığının düşürülmesi, redükleme işleminde kullanılan gazların kullanım oranının artırılmasında etkili olup, redükleyici ajanların ise azaltılmasını sağlamaktadır [34].



Şekil 5.5. Redüksiyon denge diyagramı ve redükleyici ajan oranı azaltma yöntemleri [36]

Şekil 5.5.'de ki diyagramdan da görüldüğü üzere denge diyagramı 1 noktasından 2 noktasına ötelendiğinde redükleyici ajan oranında bir miktar azalma gözlemlenmektedir. Bu durum yüksek fırında kullanılan sinterin redüklenebilme kabiliyetinin artırılması ile ve yüksek fırın içerisinde ki yığın malzeme dağılımının iyileştirilmesi ile elde edilebilmektedir. 2 noktasından 3 noktasına ötelenmesi ise termal rezerv bölge sıcaklığının düşürülmesi ile sağlanabilmektedir. Termal rezerv bölge sıcaklığının düşmesi yüksek fırın verimini arttıracaktır. Çünkü yüksek fırın proseslerinde direkt olarak C ile indirgemenin ziyade CO ile indirgemek daha verimlidir. CO ile indirgemedeki ekzotermik reaksiyon oluşumundan dolayı redükleme işlemi daha kolay gerçekleşmektedir (Şekil 5.6.). Şekil 5.5. incelendiğinde termal rezerv bölge sıcaklığının düşürülmesi, yüksek reaktiviteye sahip kok kullanımı ve karbon içerikli demirli malzeme kullanımı ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 5.6. Yüksek fırın endotermik ve ekzotermik reaksiyonların fırına verdikleri ısı enerjileri [37]

5.4. Reaktif Kok Üretimine Yönelik Yapılan Önceki Çalışmalar

Yüksek fırın prosesleri için reaktivitesi arttırılmış kok üretime yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Seiji Nomura ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ‘pre-addition’ yöntemi kullanılarak reaktif kok üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kömür harmanı içerisinde Ca içeriği yönünden zengin, koklaşma özelliği bulunmayan kömür belirli bir oranda ilave edilerek reaktif kok elde edilmiştir [31].

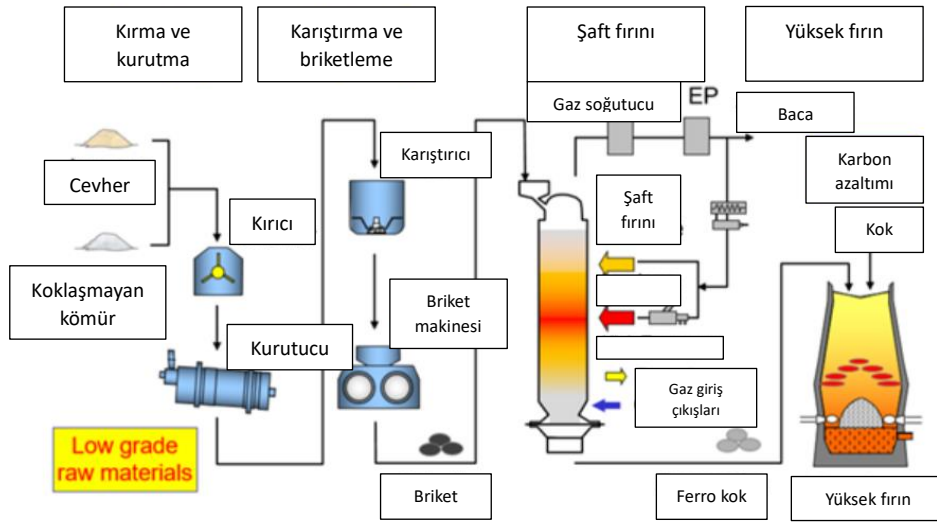
Naito ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda kok reaktivitesinin arttırılmasının yüksek fırındaki termal rezerv bölge sıcaklığını düşürdüğü ve bu durumda demir oksitleri indirgeme veriminin arttırdığı sonuçlarına ulaşılmıştır [38].

Akito Kasai ve arkadaşları tarafından hem laboratuvarında hem de yüksek fırında yapılan çalışmalarda karbon ve demir içerikli briketlerin cevher ile birlikte harmanlanıp kullanıldığında redükleme verimine olan etkileri belirlenmiştir [39].

Zhang Sun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, Ca ve Fe elementlerince zengin çelik cürufunun kömür harmanına ilavesi ile reaktif kok üretimi yapılmıştır.

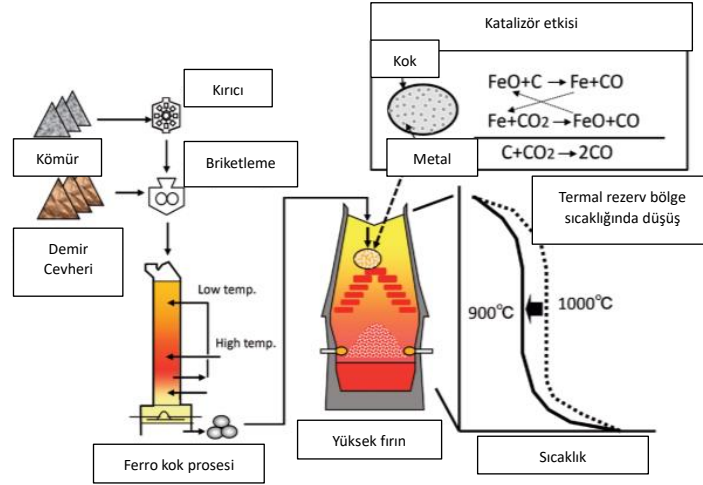
Reaktivitesi arttırılan kokun mekanik mukavemeti (CSR) ise farklı bir ölçüm metodu ile belirlenmiştir [40].

JFE Steel şirketi tarafından yapılan ferro kok üretim çalışması da yüksek reaktiviteye sahip kok üretim metotlarından birisidir (Şekil 5.7.). Ferro kok prosesinin temel amacı aslında bir çeşit reaktif kok üretmektir ancak üretim yöntemi ise tamamen farklıdır. Bu proseste koklaşabilir özellikte olmayan kömür ve düşük dereceye sahip cevher kullanılabilir. Bu kömür ve cevher kırıcılardan geçtikten sonra belirli bir tane boyutuna getirilir, kurutma işleminin ardından karıştırılır ve özel bir bağlayıcı kullanılarak briketlenir. Belirli bir mukavemet değerinde üretilen briketler inert atmosferli bir şaft fırınına beslenerek kömür kısmi karbonizasyona, metal ise kısmi redüklemeye uğrar. Şaft fırınından çıkan ürünler ise yüksek fırınlara belirli oranlarda beslenebilmektedir [34].



Şekil 5.7. Ferro kok üretim akış şeması [41]

Yüksek fırınlarda belirli oranlarda ferro kok kullanımı ile birlikte termal rezerv bölge sıcaklığının düşmesi ile ilgili görsel Şekil 5.8.'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Yüksek fırında ferro kok kullanımının termal rezerv bölge sıcaklığına etkisi [42]

Şekil 5.8.'den de görüleceği üzere ferro kok kullanımı ile birlikte termal rezerv bölge sıcaklığı yaklaşık 100°C düşüş göstermiştir.

Küresel ölçekte yapılan CO₂ emisyon azaltım çalışmaları ile birlikte 2050 yılına kadar karbon nötr olma yolunda demir çelik sektöründe yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Alternatif demir üretim prosesleri, yeşil hidrojen ve temiz enerji çalışmalarının yanı sıra mevcut teknolojilerde yapılacak olan iyileştirmelerde bu kapsamda büyük önem taşımaktadır. Günümüz proseslerinde yapılan çalışmalarda, yüksek fırın prosesi CO₂ emisyonlarını azaltmak amacıyla reaktif kok üretimi de bu kapsamda bir hayli mühim olmaktadır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Reaktif kok üretim çalışmaları ‘pre-addition’ yöntemi olarak da adlandırılan kömür harmanına çeşitli katalizör madde ilaveleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1. Reaktif Kok Üretimi İçin Katalizör Malzeme Hazırlama Çalışmaları

Entegre demir çelik üretim tesislerinde ana ürünlerin yanı sıra birçok yan ürün de elde edilmektedir. Bu yan ürünler genellikle kok, yüksek fırın ve çelik üretim proseslerinde meydana gelmektedir. Toz, çamur, cüruf gibi formlarda bulunan yan ürünler kimyasal içerik olarak birbirlerinden farklılık göstermektedirler. İçeriklerinde SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO gibi reaktif kok üretiminde katalizör olarak görev yapacak bileşikler barındırmaktadırlar. Bu yan ürünlerden bazıları yüksek fırın çamuru, yüksek fırın baca tozu, çelikhane (BOF) çamuru, çelikhane (BOF) cürufu ve çelikhane pota fırını cürufudur.

Tablo 6.1. Entegre demir çelik tesislerine ait bazı yan ürünlerin elementel analizi

| Kömür Harmanında | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe | Na ₂ O | K ₂ O | Baziklik |
|------------------------------|-------|------------------|------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|----------|
| Kullanılan Malzemeler | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | |
| Yüksek fırın çamuru | 2,78 | 8,61 | 1,79 | 3,5 | 34,1 | 0,35 | 0,57 | 3,27 |
| Yüksek fırın baca tozu | 9,96 | 9,22 | 0,51 | 2,99 | 26,39 | 0,08 | 0,27 | 3,05 |
| Çelikhane (BOF) cürufu | 49,53 | 11,8 | 3,11 | 1,66 | 18,12 | - | - | 5,26 |
| Çelikhane (BOF) çamuru | 6,13 | 1,21 | 0,22 | 0,73 | 64,11 | 0,47 | 0,07 | 36,53 |
| Çelikhane pota fırını cürufu | 50,84 | 5,96 | 5,68 | 26,48 | 4,9 | - | - | 1,89 |

Tablo 6.1.’de demir çelik fabrikalarındaki tesislerden çıkan bazı yan ürünlerin elementel analizleri verilmiştir. Tablo 6.1. incelendiğinde yan ürünlerin, reaktif kok üretiminde katalizör görevi gören bileşiklere sahip olduğu görülmektedir. Baziklik değeri ise $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ formülüne göre elde edilmiştir. Reaktif kok üretim çalışmalarında bu yan ürünler (Şekil 6.1.) belirli

oranlarda koklaşabilir kömür harmanına ilave edilip koklaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



(a)

(b)

(c)

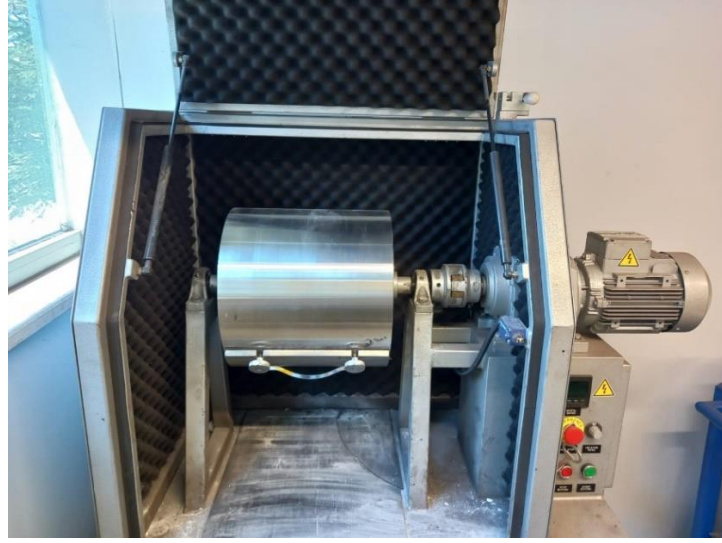


(d)

(e)

Şekil 6.1. Kömür harmanına ilave edilen yan ürünler: (a) Çelikhane (BOF) cürufu, (b) Çelikhane (BOF) çamuru, (c) Çelikhane pota fırını cürufu, (d) Yüksek fırın baca tozu, (e) Yüksek fırın çamuru

Deneysel çalışmalara her bir yan ürünün ön hazırlık süreçleri ile başlanmıştır. Bu kapsamda 3'er kg olarak hazırlanan çelikhane (BOF) cürufu, çelikhane (BOF) çamuru, çelikhane pota fırını cürufu, yüksek fırın baca tozu ve yüksek fırın çamuru ayrı ayrı bond tipi bir bilyalı öğütücüde (Şekil 6.2.) 70 devir/dakika dönüş hızında öğütülmüştür.



Şekil 6.2. Bond tipi bilyalı öğütücü

Öğütme işleminin ardından bilyalı öğütücüden çıkarılan toz malzemeler masaüstü sarsak elekte (Şekil 6.3.) eleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 6.3. Masaüstü sarsak elek

Eleme işleminde malzemeler 100 μ 'luk elekten geçirilmiş ve elek altı malzemeler kullanılmak üzere bir kenara ayrılmıştır. Yan ürünlerin ön hazırlık sürecinde ki öğütme ve eleme işlemlerinin amacı malzemeleri homojen bir tane boyutu formuna getirmek ve dolayısıyla koklaşabilir kömür içerisinde daha homojen bir karışım sağlamaktır. Bununla birlikte toz malzemelerin kömür harmanı içerisinde katalizör olarak

davranması beklendiği için, yüzey alanı artan toz malzemelerin kömüre daha rahat nüfuz etmesi sağlanmaktadır.

6.2. Laboratuvar Ölçekli Reaktif Kok Üretim Çalışmaları

Yan ürünlerin ön hazırlık aşamasının tamamlanmasından sonra, %85'i 3,15 mm altına elenmiş kömürlerden harman hazırlama işlemine geçilmiştir. Koklaşabilir kömür harmanları genelde düşük uçuculu (%14-22), orta uçuculu (%22-31) ve yüksek uçuculu (>%31) kömürlerin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilmektedir. Farklı uçucu oranlarına sahip kömürler farklı koklaşma karakteristiklerine sahip olduklarından dolayı ve ekonomik anlamda birbirlerinden farklı olduklarından dolayı harman içerisinde birlikte karıştırılıp kullanılmaktadırlar. Bu karışım oranları beklenen kalite değerlerine göre ve prosten prosese farklılık gösterse de;

- %30 düşük uçuculu, %40 orta uçuculu, %30 yüksek uçuculu
- %20 düşük uçuculu, %50 orta uçuculu, %30 yüksek uçuculu
- %40 düşük uçuculu, %40 orta uçuculu, %20 yüksek uçuculu

gibi birbirlerine yakın değerlerde kullanılmaktadırlar. Deneysel çalışmalarda ilk etapta 5 farklı deneme yapılmıştır. Bu denemelerin her birinde 5 farklı toz malzeme %1 oranında kömür harmanına ilave edilmiştir. 5 farklı denemede de kömür harmanları aşağıda gibi hazırlanmıştır.

- %33 düşük uçuculu kömür, %33 orta uçuculu kömür, %33 yüksek uçuculu kömür

Uçucu değerleri farklı olan 3 farklı kömür 1650'şer gram ilave edilecek şekilde bir karıştırıcı (Şekil 6.4.) içerisinde homojen bir şekilde karıştırılmıştır.



Şekil 6.4. Kömür harmanı karıştırıcısı

Karıştırma işleminin akabinde harmanların nem değerleri ölçülmüştür. 5 farklı toz malzemenin her bir kömür harmanına ayrı ayrı ilave edilerek yapılan 5 farklı denemede de kömür harmanının nem değeri %7 civarına ayarlanmıştır.

Karıştırma ve nem ayarlama işlemlerinin ardından kömür harmanlarına toz malzemeler, toplam harmanın %1 oranına tekabül edecek şekilde 50 gr olarak ilave edilmiştir ve tekrar bir karıştırma işlemi yapılmıştır. Böylelikle koklaşma prosesi öncesi elde edilen kömür harmanlarının nihai hali aşağıdaki gibidir.

- 1650 gr düşük uçuculu kömür
- 1650 gr orta uçuculu kömür
- 1650 gr yüksek uçuculu kömür
- 50 gr toz malzeme [çelikhane (konvertör) cürufu, çelikhane (konvertör) çamuru, çelikhane pota fırını cürufu, yüksek fırın baca tozu, yüksek fırın çamuru]

Her bir toz malzeme 50'şer gram olacak şekilde ayrı ayrı kömür harmanına ilave edilerek koklaştırılmıştır. Koklaştırma işlemi için, toplam 5 kg olarak hazırlanan katalizör toz malzeme ilaveli kömür harmanları aşağıdaki şekilde gösterilen silindirik haznenin içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 6.5.).



Şekil 6.5. Koklaştırma fırını kömür haznesi

Silindirik haznenin uzunluğu 920 mm, çapı 160 mm'dir. Hazırlanan 5 kg'lık harmanlar silindirik hazne içerisine boşaltılmaktadır. Akabinde hazne içerisine yassı bir plaka daldırılıp kömür üzerinde sıkıştırma işlemi uygulanmaktadır. Böylelikle hacmi bilinen bir silindir içerisine belirli bir ağırlığa sahip kömür harmanı ilave edildiğinden dolayı, istenilen yığın yoğunluğu değeri sıkıştırma işlemi ile sağlanabilmektedir. 5 farklı koklaştırma denemesi de 820 kg/m^3 yığın ağırlığında yapılmıştır. Yığın ağırlığının da ayarlanmasından sonra silindirik haznenin üst kapağı kapatılmış ve koklaştırma işlemi için fırına şarj edilmiştir. Silindirik hazne, 820°C 'ye ön ısıtılan fırına şarj edildikten sonra harman sıcaklığı yaklaşık 70 dakika içerisinde 820°C 'ye ulaşmıştır ve bu sıcaklıktan 940°C 'ye kadar $1,5^\circ\text{C/dk.}$ hız ile 80 dakika ısıtılmıştır. 940°C 'de ise yaklaşık 60 dakika bekletildikten sonra koklaştırma işlemi tamamlanmıştır. Laboratuvar ölçekli yapılan tüm koklaştırma testlerinde bu ısıtma rejimi uygulanmıştır. İnert atmosfer ortamında gerçekleşen karbonizasyon işleminde silindirik hazne hem bir rezistanslı fırın içerisinde ısıtmakta hem de haznenin üst kapağında bulunan rezistanslar yardımıyla ısınmaktadır. Böylelikle kömür hem çevresi boyunca hem de üst bölgeden ısıtma işlemine tabi olmaktadır.

6.2.1. Kok reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testi

Koklaşma işlemi bittikten sonra ise silindirik hazne soğutma ünitesine alınmıştır. Burada alttan bir fan yardımıyla koka direkt temas olmadan yaklaşık 3 saat boyunca soğutma işlemi yapılmıştır. Soğutma işleminin ardından 70°C altına inen kok silindirik hazne içerisinden çıkarılmıştır (Şekil 6.6.). Daha sonra ise bir kırıcı vasıtası ile 24 mm altına kırılmıştır.



Şekil 6.6. Laboratuvar ölçekte üretilen reaktif kok

Kırma işleminin akabinde koklar CRI/CSR testi için tekrar bir eleme işleminden geçirilip 19-22,4 mm aralığındakiler test için bir kenara ayrılmışlardır. Eleme işlemi masa üstü sarsak elek kullanılarak yapılmıştır (Şekil 6.3.).

CRI/CSR testi standardına uygun olarak 19-22,4 mm aralığına getirilen 200 gram kok Şekil 6.7.'de verilen haznenin içerisine şarj edilmiştir.



Şekil 6.7. CRI testi fırın haznesi

Hazne, üst kapağı kapatıldıktan sonra kokun CRI (coke reactivity index) değerini belirlemek için Şekil 6.8.'de gösterilen fırına şarj edilmiştir.



Şekil 6.8. CRI/CSR test fırını

Kokun içerisine yerleştirilen hazne özel bir yapıya sahiptir. Haznenin alt kısmında gaz girişi, üst kısmında ise gaz çıkışı bulunmaktadır. CRI ölçümü esnasında ilk olarak 30 dakika boyunca 10 lt/dk ile azot gazı haznenin alt bölgesinden beslenmektedir. Hazne içerisinde ki kokun sıcaklığı 1100°C'ye ulaştıktan sonra ise azot gazı kapatılıp, 5 lt/dk

ile CO₂ gazı 2 saat boyunca beslenmektedir. 2 saat geçtikten sonra hazne soğutma bölümüne alınmaktadır. Hazne indirekt olarak bir fan yardımıyla soğutulmaktadır. Soğutma işleminin ardından hazne içerisinden çıkartılan koklar tartılmaktadır.

İlk tartım ve son tartım arasındaki farkın ilk tartıma göre yüzdesel oranı CRI değerini vermektedir. Kok fırın içerisinde 2 saat boyunca CO₂ ile reaksiyona girmektedir. Fırın sonrası yapılan tartımda ki ağırlık kaybı reaksiyon sonucu oluşan CO gazıdır ve kokun reaktivitesini temsil eder.

CRI testinden sonra elde kalan koklar bir tambur içerisinde 20 rpm hızla 30 dakika boyunca döndürülmektedir (Şekil 6.9.).



Şekil 6.9. CSR testi tamburu

Döndürme işleminden sonra tamburdan çıkarılan koklar 10 mm veya 9,5 elekten geçirilir. Elek üstü malzemenin, kokun tambura girmeden önceki ağırlığına göre yüzdesel oranı ise CSR (coke strength after reaction) olarak adlandırılır.

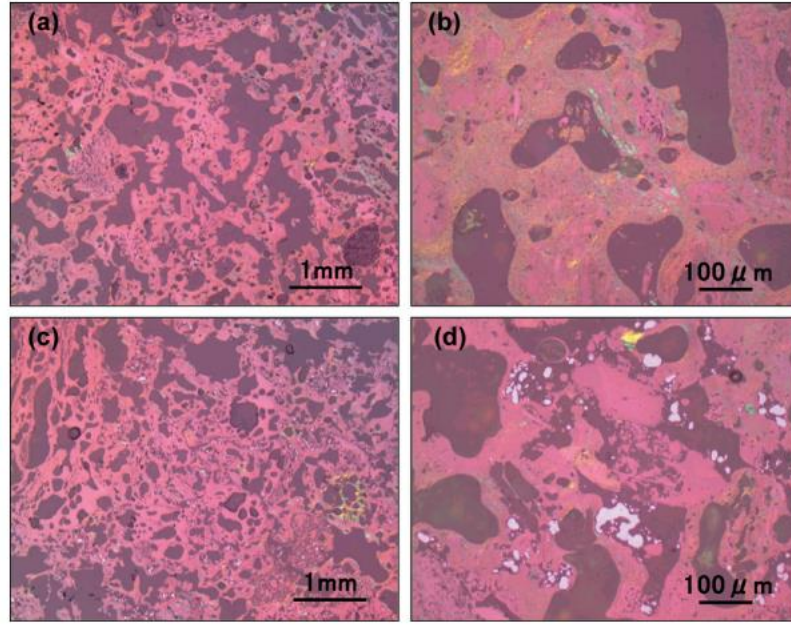
Deneysel çalışmalar kapsamında 5 farklı kömür harmanına 5 farklı yan ürün %1 oranında ilave edilmiştir ve koklaştırma testleri yapılmıştır. Ayrıca her bir kömür harmanı yan ürün ilavesi yapılmadan da koklaştırılmıştır ve baz harman olarak adlandırılmıştır. Böylelikle yan ürün ilavesi ile baz harmanın CRI ve CSR özellikleri arasında ki değişim incelenmiştir. Yapılan çalışmalar ve alınan sonuçlar Tablo 6.2.'de verilmektedir.

Tablo 6.2. Baz harman ve yan ürün ilaveli harmanların reaktivite CRI ve CSR analizleri

| Harman İçeriği | Kok Kalite Parametreleri (%) | |
|------------------------------------------------|------------------------------|------|
| | CRI | CSR |
| Baz harman | 25,4 | 67,4 |
| %1 Çelikhane cürufu ilaveli harman | 38,0 | 40,5 |
| Baz harman | 25,4 | 67,4 |
| %1 Yüksek fırın çamuru ilaveli harman | 39,0 | 41,6 |
| Baz harman | 25,4 | 67,4 |
| %1 Çelikhane çamuru ilaveli harman | 40,0 | 40,0 |
| Baz harman | 29,0 | 60,1 |
| %1 Çelikhane pota fırını cürufu ilaveli harman | 39,4 | 41,0 |
| Baz harman | 25,4 | 67,4 |
| %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 34,0 | 54,0 |

Yapılan CRI/CSR test sonuçları incelendiğinde, %1 toz yan ürünlerin ilavesi ile oluşan kömür harmanlarından elde edilen kokların, yan ürün ilavesiz baz harmanlardan elde edilen koklara göre CRI değerlerinde yaklaşık %50'ye varan bir artış gözlemlenmiştir. Ancak CSR değerinde de %30'a varan düşüşler gözlemlenmiştir.

Kömür harmanına %1 oranda toz formda yan ürünlerin ilave edilmesiyle üretilen kokun reaktivitesinin artmasının temel sebebi, toz yan ürünlerin koklaşma sırasında kömürde ki birçok yapı gibi yumuşayıp forma girmemesi yani inert madde gibi davranmasıdır. Kömüre ait reaktif yapılar yumuşayıp, belirli bir forma girip inert madde etrafında şekillenirler ve inert maddelerden dolayı kok yapısı daha poroz bir yapı haline gelir. Dolayısıyla kokun reaksiyona giren yüzey alanı artar ve reaktivitesi de artmış olur.



Şekil 6.10. Normal ve reaktif koka ait optik mikroskop resimleri: (a) Demir ilavesiz üretilen kok (X25), (b) Demir ilavesiz üretilen kok (X200), (c) %10 demir ilaveli üretilen kok (X25), (d) %10 demir ilaveli üretilen kok (X200) [43]

Şekil 6.10.'da, hem bir baz kömür harmanının koklaştırılmasından elde edilen kok, hem de %10 demir cevheri tozu ilavesi yapılan bir kömür harmanından elde edilen kokun optik mikroskop altındaki mikro yapı görüntüleri verilmektedir. Demir cevheri tozları mikro yapılarda beyaz renk ile gösterilen yapılardır. Demir cevheri tozu yapı içerisinde kömürleri birbirine bağlayan bağların oluşmasını engellemektedir. Dolayısı ile mikro yapıda görüldüğü üzere demir cevheri tozunun olduğu bölgelerde boşluklu yapılar daha fazladır ve daha poroz bir yapı elde edilmiştir.

Kokun yüksek fırın içerisinde mukavim olması gerekmektedir. Fırın içerisinde tozlaşmadan mukavim kalabilmesi içinde CSR değerinin yüksek olması gerekmektedir. Dolayısı ile CSR değerinde ki her bir düşüş yüksek fırın verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Çünkü tozlaşmanın fazla olduğu yüksek fırınlarda koktan yeterince verim alınamamaktadır ve yüksek fırın şarj dağılımı bozulmaktadır. Deneysel çalışmalar kapsamında 5 farklı yan ürünün kömür harmanına ilave edilmesiyle elde edilen tüm kokların baz harmanlarına göre CSR değeri düşmüştür ancak en az düşüş yüksek fırın baca tozunun kömür harmanına katılmasıyla elde edilen kokta gözlemlenmiştir.

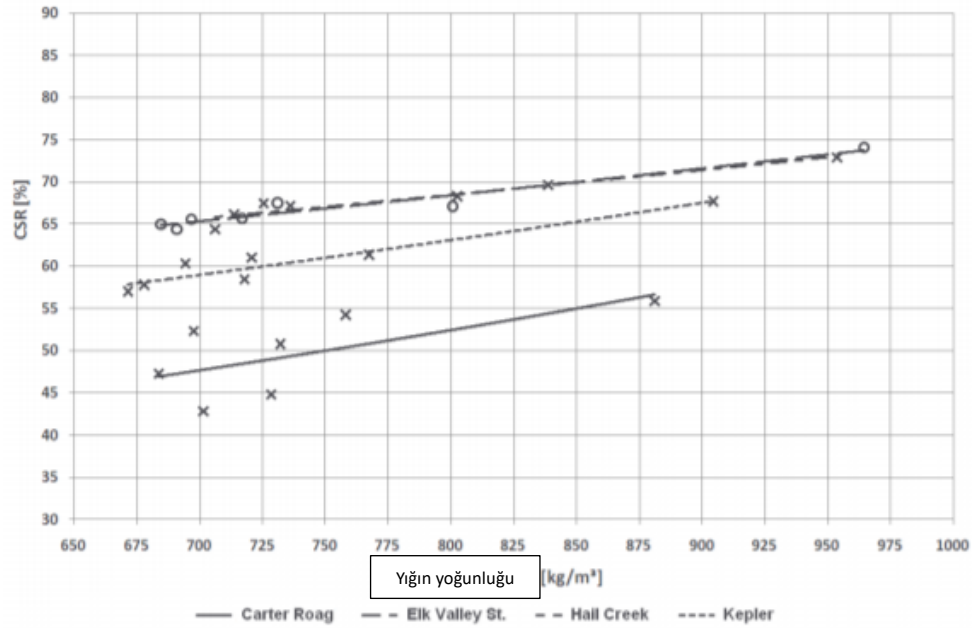
6.3. Kömür Harmanında Yüksek Fırın Baca Tozu Kullanarak Reaktivitesi Yüksek, Mukavim Kok Üretim Çalışmaları

6.3.1. Laboratuvar ölçekli çalışmalar

Mukavemet (CSR) değerinde ki en az düşüş yüksek fırın baca tozu ile yapılan çalışmalardan elde edildiğinden dolayı, bu yan ürünün kömür harmanında kullanılarak mukavemet değerini minimum etkileyecek şekilde reaktif kok elde edilmesine yönelik daha detaylı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda ki temel amaç kokun mukavemetini düşürmeden reaktivite değerini arttırmaya yönelik gerçekleştirilmiştir.

Kok mukavemetini arttırmaya yönelik çeşitli çalışmalar vardır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda ki gibidir [44].

- Kömürü ön bir kurutma işleminden geçirerek nemini almak ve birim hacme düşen kömür miktarının artırılmasıyla yığın yoğunluğunu arttırmak,
- Kömür harmanını sıkıştırarak yığın yoğunluğunu arttırmak,
- Kömürü briketleyerek şarj etmek ve yığın yoğunluğunu arttırmak,
- Geliştirilmiş bir kömür kırma yöntemiyle kömürün yığın yoğunluğunu arttırmak.



Şekil 6.11. Yığın yoğunluğunun CSR değerine etkisi [44]

Şekil 6.11.'de görüldüğü üzere 4 farklı tipte kömür üzerinde çalışma yapılmıştır ve yığın yoğunluğu arttıkça kokun CSR değerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

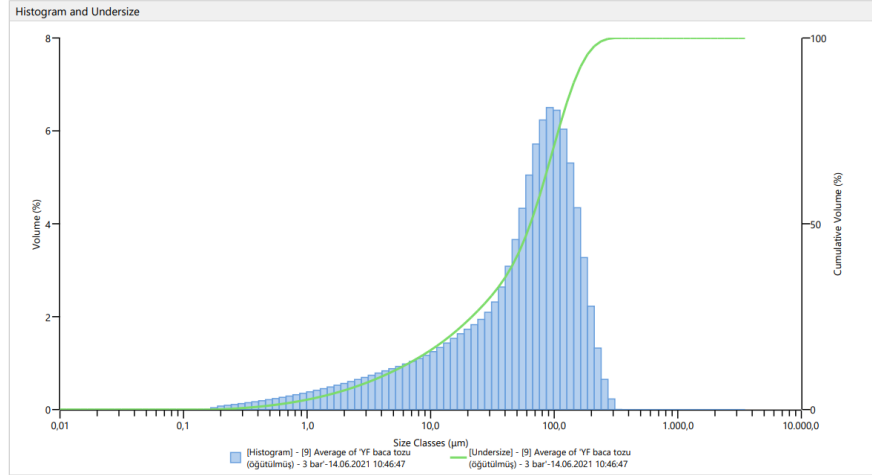
Yüksek fırın baca tozunun toz formda %1 oranında kömür harmanına katılmasıyla düşen CSR değerini arttırmaya yönelik briketleme yöntemini kullanarak yığın yoğunluğunu artırma çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak toplam kömür harmanının %10'u briketlenerek harmana ilave yapılmıştır. Daha yüksek miktarlarda briketleme yapıldığında kömür yığın yoğunluğu daha fazla artmaktadır ve bu da koklaşma iç basıncını arttırmaktadır. Bu basıncın artması kok prosesini olumsuz yönde etkilediğinden dolayı kömür harmanının yığın yoğunluğu belirli bir miktara kadar arttırılabilmektedir [45].

Briketlenecek kömür olarak ise yüksek uçuculu kömür seçilmiştir. Yüksek uçuculu kömürden çıkacak kok gazı miktarı orta ve düşük uçuculu kömürlere göre daha fazla olduğundan dolayı, briketleme sebebiyle yığın yoğunluğunda ki artışın koklaşma basıncına olan etkisi bu şekilde hafifletilmiştir.

Yüksek fırın baca tozu ve yüksek uçuculu kömürün briketleme çalışmalarında ilk olarak yüksek fırın baca tozu bond tipi bilyalı öğütücüde öğütülerek homojen ve küçük tane boyutlarına indirgenmiştir. Daha sonra ise öğütülen baca tozunun partikül boyut cihazında tane boyutu ölçülmüştür (Şekil 6.12.).



Şekil 6.12. Partikül boyut cihazı



Şekil 6.13. Öğütülen yüksek fırın baca tozunun partikül boyut grafiği

Öğütülen yüksek fırın baca tozunun partikül boyut grafiği Şekil 6.13.'de verilmiştir. Grafiğe göre partikül boyutuna ait kümülatif grafiğin 100µm civarında yığıldığı görülmüştür.

Öğütülen baca tozundan 300 gr bir numune alınarak 2550 gr yüksek uçuculu bir kömürle harmanlanmıştır. Hazırlanan bu harmana 150 gr ise katran ilave edilmiştir. Katranın bu harmana katılmasındaki sebep ise briketleme işleminde bağlayıcı olarak görev almasıdır. Toplamda 3 kg olarak ayarlanan bu harman roll pres tipi briketleme makinesinde briketlenmiştir (Şekil 6.14.). Üretilen briketler 15 mm yüksekliğe, 25 mm genişliğe ve 35 mm uzunluğa sahiptirler.



Şekil 6.14. Roll pres tipi briketleme makinesi



Şekil 6.15. Roll pres makinesinde üretilen briketler

Üretilen 3000 gr briketin 500 gr'ı (Şekil 6.15.) kömür harmanına ilave edilmek üzere karıştırıcı makinesinin içerisine atılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılacak olan briket miktarı 500 gr olsa bile sağlıklı bir briketleme işlemi yapabilmek için 3000 gr üzerinden briketleme yapılmış ve 500 gr'ı alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan 500 gr briketin içerisinde 50 gr yüksek fırın baca tozu, 25 gr katran ve 425 gr ise yüksek uçuculu kömür bulunmaktadır. Dolayısı ile toplam harmanın %10'u briket olup, yine toplam harmanın %1 içeriğinde ise daha önceki çalışmalarda ki gibi yüksek fırın baca tozu bulunacaktır. Katran hidrokarbonlu bir yapıya sahip olduğundan dolayı koklaşma prosesinde kullanılması olumsuz bir etki yaratmamaktadır.

500 gr briket ile birlikte karıştırıcı içerisine, 3,15 mm elekten geçirilmiş elek altı kömür olarak; 1000 gr briketlemede kullanılan yüksek uçuculu kömür, 1500 gr orta uçuculu kömür, 2000 gr düşük uçuculu kömür ilave edilmiştir (Şekil 6.16.).



Şekil 6.16. Briket ilaveli kömür harmanı

Böylelikle deney için hazırlanan briketli kömür harmanının nihai hali şu şekildedir;

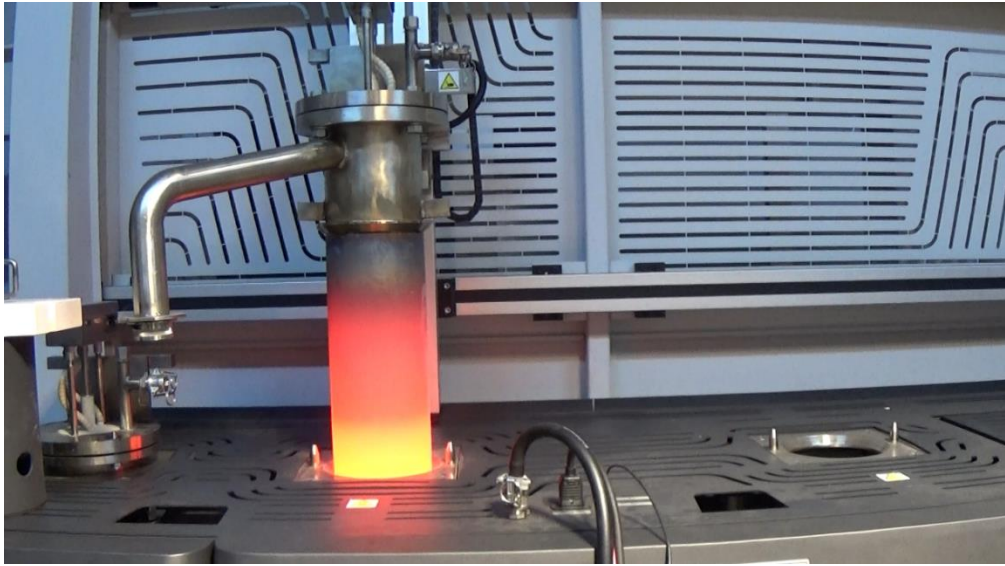
- 1000 gr yüksek uçuculu kömür + 500 gr briketli kömür (%30 oranında yüksek uçuculu kömür kullanılmıştır)
- 1500 gr orta uçuculu kömür (%30 oranında orta uçuculu kömür kullanılmıştır)
- 2000 gr düşük uçuculu kömür (%40 oranında düşük uçuculu kömür kullanılmıştır)

Briketli kömür harmanının yanı sıra, briket ilavesinin etkisini görmek için bir de baz harman hazırlanmıştır. Baz harmanda kullanılan kömürler ve oranlar aynı şekildedir, sadece 500 gr yüksek uçuculu ve yüksek fırın baca tozlu briket ilavesi yerine direkt olarak yüksek uçuculu kömür ilave edilmiştir. İlk olarak baz harmanın koklaştırılması yapılmıştır. 5 kg olarak hazırlanan harmanın yığın ağırlığı 820 kg/m^3 olarak ayarlanmış ve 210 dakika boyunca 940°C 'de koklaştırılmıştır.

Briket ilaveli harmanın ise koklaştırma işlemine başlanmadan önce, 5000 gr'lık toplam kömür harmanı içerisindeki 500 gr briketin, harmanın yığın yoğunluğunu ne kadar

arttıracğını hesaplamak için 2 litre hacmine sahip bir kaba harmanda kullanılacak kömür doldurulmuştur ve tartıma alınmıştır. Akabinde aynı kaba %10 briket içeren kömür harmanı doldurulmuştur ve tekrar tartım alınmıştır. 2 tartım sonucu her bir harmanın yığın yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Briket kullanılan kömür harmanının yığın yoğunluğu briketsiz harmandan yaklaşık %4,5 daha yüksek ölçülmüştür.

Briket ilavesi yapılmadan koklaştırılan baz harmanın yığın yoğunluğu 820 kg/m^3 idi. Yığın yoğunluğunun artışından dolayı briket ilavesi yapılan kömürün ise yığın yoğunluğu 855 kg/m^3 'e getirilerek koklaştırma işlemi yapılmıştır. Koklaştırma parametreleri önceki yapılan testlerdeki gibi sabit tutulup 210 dakika boyunca 940°C 'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.17.).



Şekil 6.17. Laboratuvar ölçekli koklaştırma işlemi sonrası haznenin fırından çıkışı

Yapılan reaktif kok çalışmasında, farklı kömürlerden hazırlanan farklı bir kömür harmanı ile ikinci bir koklaştırma daha yapılmıştır. Bu koklaştırma işlemindeki baz harmanın içeriği aşağıdaki gibidir.

- 1750 gr orta uçuculu kömür (toplam harmanın %35'i oranında)
- 2000 gr düşük uçuculu kömür (toplam harmanın %40'ı oranında)
- 1250 gr yüksek uçuculu kömür (toplam harmanın %25'i oranında)

Briketli harmanın içeriği ise aşağıdaki gibidir.

- 1750 gr orta uçuculu kömür (toplam harmanın %35'i oranında)
- 2000 gr düşük uçuculu kömür (toplam harmanın %40'ı oranında)
- 750 gr yüksek uçuculu kömür (%15)+ 500 gr yüksek uçuculu kömür ile yüksek fırın baca tozundan oluşan briket (%10)

Laboratuvar ölçeğinde iki farklı kömür harmanı kullanılarak üretilen reaktif koklara; reaktivite (CRI), mukavemet (CSR), kül, uçucu madde, sabit karbon, kükürt, kalori ve kül elementel analizi testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu testlerin sonuçları, araştırma bulguları kısmında verilerek yorumlanmıştır.

6.3.2. Yarı endüstriyel ölçekli çalışmalar

Laboratuvar ortamında yapılan reaktif kok üretim denemelerinin akabinde farklı bir kömür harmanı kullanılarak bu kez yarı endüstriyel bir kok fırınında deneme yapılmıştır.

Yarı endüstriyel ölçekli kok test fırının kömür kapasitesi yaklaşık 360 kg civarındadır. Fırına ilk olarak 880°C'ye ön ısıtma yapılmakta, daha sonra 14°C/saat ısıtma hızı ile 1100°C'ye ısıtılmaktadır. Elektrik rezistanslarıyla ısıtılan fırında koklaştırma işleminin toplam süresi 18 saat sürmektedir. Yarı endüstriyel denemede kullanılan kömürler, laboratuvar ölçekli denemelerde kullanılan kömürlerden farklı olarak seçilmişlerdir ve bu kömürlerden ilk olarak 2 adet baz harmanın koklaştırma testleri yapılmıştır. Baz harmanın içeriği aşağıdaki gibidir.

- %30 düşük uçuculu kömür
- %40 orta uçuculu kömür
- %30 yüksek uçuculu kömür

%7-8 nem içeriğine sahip harman, ön ısıtma yapılan fırına şarj edilmiştir (Şekil 6.18.). Şarj sonrası fırın hizasını geçen kömürler bir süngü vasıtası ile geri alınmıştır ve böylelikle harmanın şarj işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 6.18. Yarı endüstriyel kok fırını

Koklaştırma işlemine tabi tutulan kömür harmanı 343 kg ağırlığındadır ve aynı oranda hazırlanan 2 adet 343'er kg'lık harman koklaştırılmıştır. Yaklaşık 18 saat sonra ise üretilen kok bir itme arabası vasıtası ile fırının ön bölgesinden çıkarılmıştır ve arka bölümde bulunan söndürme arabasına itilmiştir (Şekil 6.19. ve 6.20.).



(a)



(b)

Şekil 6.19. Yarı endüstriyel kok fırını ön bölgesi (a) ve arka bölgesi (b)



Şekil 6.20. Söndürme arabasına alınan kok

Söndürme arabasının içerisine alınan kok, hava ile temasının kesilip yanmasını engellemek için hızlıca su ile söndürme bölgesine alınmış ve duşlu sistem vasıtası ile suda söndürülmüştür (Şekil 6.21.).



Şekil 6.21. Kok sulu söndürme işlemi

Yaklaşık 15 dakika boyunca sulu söndürme işlemine tabi tutulan kokun nihai hali Şekil 6.22.'de verilmiştir.



Şekil 6.22. Sulu söndürme işlemi sonrası elde edilen kok

Baz harmanların koklaştırma işleminin tamamlanmasının akabinde laboratuvar ölçekli denemelerde ki gibi harman içerisinde %10 oranında briket ve bu briket içerisinde de toplam harmanın %1'i kadar yüksek fırın baca tozu olan 2 adet koklaştırma denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait harman içeriği aşağıdaki gibidir.

- %30 düşük uçuculu kömür
- %40 orta uçuculu kömür
- %20 yüksek uçuculu kömür + %10 yüksek uçuculu kömür ve yüksek fırın baca tozu briketi

Yarı endüstriyel deneme öncesinde, laboratuvar ölçeğinde ki deneme gibi ilk olarak briketleme çalışması yapılmıştır (Şekil 6.23.).



Şekil 6.23. Yarı endüstriyel deneme için üretilen briketler

Briket kömürü ile birlikte hazırlanan kömür harmanı fırın içerisine şarj edilmiş ve fırın üzerindeki fazlalık kısım süngü yardımıyla geri alınmıştır. Harmana şarj edilen kömür miktarı 360 kg olarak tespit edilmiştir, bu harmanın 36 kg'ı ise briketlerdir. Baz harman koklaştırma testinde ise kömür miktarı 343 kg idi. Böylelikle aynı hacimde daha yüksek ağırlığa sahip kömür harmanı koklaştırılmıştır. Yığın ağırlığında ise %4,9'luk bir artış gerçekleşmiş olup laboratuvarda elde edilen yığın yoğunluğu çalışmasını destekler niteliktedir. Baz harmana uygulandığı şekilde aynı ısıtma rejimi ile aynı sürede 2 adet briketli kömür harmanı koklaştırılmıştır.

Yarı endüstriyel ölçekte hazırlanan bir kömür harmanı kullanılarak üretilen reaktif koklara; reaktivite (CRI), mukavemet (CSR), stabilite, sertlik, kül, uçucu madde, sabit karbon, kükürt, kalori ve kül elementel analizi testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu testlerin sonuçları, araştırma bulguları kısmında verilerek yorumlanmıştır.

BÖLÜM 7. ARAŞTIRMA BULGULARI

7.1. Giriş

Bu çalışmada, koklaşabilir kömür harmanı içerisinde %1 oranında yüksek fırın baca tozu kullanarak reaktif kok üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ve yarı endüstriyel ölçekte üretilen reaktif koklara yüksek fırın prosesinde kullanılabilmesi için gerekli olan kalite testleri yapılmıştır. Yapılan testler ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

7.2. Laboratuvar Ölçeğinde Üretilen Koka Uygulanan Testler

7.2.1. Kok reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testleri

Yüksek fırın baca tozunun yüksek uçuculu kömür ile briketlenip, toplam harmanın %1'i oranında karışım içerisinde yer almasıyla, laboratuvar ölçeğinde üretilen birinci reaktif kok denemesine ait reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) analizleri Tablo 7.1.'de verilmiştir.

Tablo 7.1. İlk yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI ve CSR değerleri

| Kullanılan Harman | Harman İçeriği | CRI (%) | CSR (%) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| Baz harman | %40 düşük uçuculu kömür + %30 orta uçuculu kömür + %30 yüksek uçuculu kömür | 26,0 | 63,1 |
| %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | %40 düşük uçuculu kömür + %30 orta uçuculu kömür + %20 yüksek uçuculu kömür+ %10 yüksek fırın baca tozu ilaveli yüksek uçuculu kömür briketi | 31,2 | 62,5 |

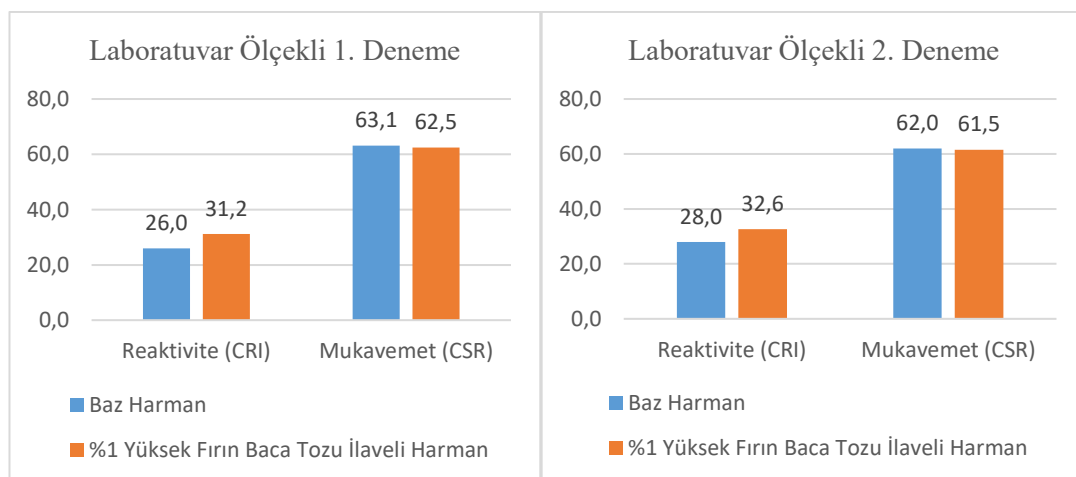
Tablo 7.1. incelendiğinde kok reaktivitesinin (CRI) baz harmana göre yaklaşık %20 arttığı görülmektedir. Bununla birlikte mukavemet CSR değerinde ise kabul edilebilir limit değerler ($\pm 2,5$) içerisinde bir değişim olmuştur.

İkinci reaktif kok denemesine ait sonuçlarda Tablo 7.2.'de verilmiştir.

Tablo 7.2. İkinci yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI ve CSR değerleri

| Kullanılan Harman | Harman İçeriği | CRI (%) | CSR (%) |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| Baz harman | %40 düşük uçuculu kömür + %35 orta uçuculu kömür + %25 yüksek uçuculu kömür | 28,0 | 62,0 |
| %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | %40 düşük uçuculu kömür + %35 orta uçuculu kömür + %15 yüksek uçuculu kömür + %10 yüksek fırın baca tozu ilaveli yüksek uçuculu kömür briketi | 32,6 | 61,5 |

Tabloda 7.2.'de ki sonuçlar incelendiğinde reaktivite (CRI) değerinin baz harmana göre yaklaşık %16 arttığı ve mukavemet değerinde ise kayda değer bir düşüş olmadığı gözlemlenmektedir. Her iki denemeden elde edilen reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) sonuçlarının ise bir grafik üzerinde gösterimi Şekil 7.1.'de verilmektedir.



Şekil 7.1. Laboratuvar ölçekli denemelere ait CRI ve CSR sonuçlarının grafik üzerinde gösterimi

7.2.2. Kimyasal analizler ve kül elementel analizi

Koklara yapılan reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testlerinin akabinde, kokların yüksek fırınlarda kullanılabilmesi açısından gerekli olan kimyasal testlerde gerçekleştirilmiştir (Tablo 7.3. ve Tablo 7.4.).

Tablo 7.3. Kok kimyasal analizi

| Kimyasal analizler (%) | Kül | Uçucu Madde | Sabit karbon | Kükürt | Kalori |
|---------------------------------------------------|-------|-------------|--------------|--------|--------|
| Baz harman | 11,98 | 0,67 | 87,3 | 0,49 | 6884 |
| Deneme 1 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 12,39 | 0,51 | 87,1 | 0,45 | 6864 |
| Baz harman | 12,19 | 0,62 | 87,2 | 0,50 | 6959 |
| Deneme 2 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 12,44 | 0,66 | 86,9 | 0,5 | 6973 |

Tablo 7.4. Kok külü elementel analizi

| Kimyasal analizler (%) | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P | S | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | ZnO |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|
| Baz harman | 8,77 | 53,28 | 0,05 | 28,01 | 3,26 | 1,43 | 0,41 | 0,15 | 0,47 | 1,21 | 1,55 | 0,02 |
| Deneme 1 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 11,39 | 52,55 | 0,06 | 27,90 | 2,51 | 0,90 | 0,40 | 0,08 | 0,56 | 1,03 | 1,49 | 0,03 |
| Baz harman | 9,13 | 55,86 | 0,05 | 26,56 | 2,67 | 0,97 | 0,39 | 0,08 | 0,38 | 1,16 | 1,53 | 0,01 |
| Deneme 2 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 11,14 | 53,90 | 0,07 | 26,35 | 3,04 | 0,80 | 0,47 | 0,08 | 0,34 | 1,19 | 1,49 | 0,02 |

Tablo 7.3. incelendiğinde kül oranı haricinde diğer parametrelerin, her iki denemede de baz harmanlarına göre bir farklılık görülmemiştir. Kül içeriğindeki artışın sebebi ise kok külü elementel analiz sonuçlarından belli olmaktadır. Tablo 7.4. incelendiğinde kok külündeki temel artışın sebebinin kül içeriğinde ki Fe₂O₃ artışından dolayı kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Kok külü miktarı artması yüksek fırın prosesi için normal şartlar altında olumsuz bir durumdur ancak, kül içeriğinde ki artış demir oksit kaynaklı olduğu için bu durum yüksek fırın için olumlu olarak değerlendirilmektedir. Fe₂O₃ dışında diğer elementlerde de baz harmana göre önemli değişiklikler gözlemlenmemiştir.

Yüksek fırın prosesinde dikkat edilmesi gereken en önemli kimyasal içeriklerden biri Zn içeriğidir. Zn içeriği genellikle yüksek fırınlarda maksimum 150 gr/ tsm olarak belirtilmiştir [46]. Aksi durumda Zn fırın refrakterlerine yapışma ve ‘‘scaffold’’ adı verilen olumsuz yapıları oluşturma eğilimi göstermektedir. Kok külünde Zn miktarı bir miktar artış gösterse de yüksek fırınlarda kok tüketimi 300-500 kg/tsm olduğundan dolayı [47], fırın içerisinde ki toplam malzeme hacminin yalnızca az bir kısmı kül olarak kalacaktır ve bu da genel Zn içeriği ortalamasını düşürmektedir.

7.3. Yarı Endüstriyel Ölçekte Üretilen Koka Uygulanan Testler

7.3.1. Kok reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testleri

Hem baz harman hem de briketli harmanlardan elde edilen kokların CRI/CSR, stabilite ve sertlik deney sonuçları Tablo 7.5. ve 7.6.’da verilmiştir.

Tablo 7.5. İlk yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI, CSR, stabilite ve sertlik değerleri

| Kullanılan Harman | Harman İçeriği | CRI (%) | CSR (%) | Stabilite (%) | Sertlik (%) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------------|-------------|
| Baz harman | %30 düşük uçuculu kömür + %40 orta uçuculu kömür + %30 yüksek uçuculu kömür | 23,6 | 61,1 | 57,8 | 60,2 |
| %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | %30 düşük uçuculu kömür + %40 orta uçuculu kömür + %20 yüksek uçuculu kömür+ %10 yüksek fırın baca tozu ilaveli yüksek uçuculu kömür briketi | 24,5 | 60,9 | 59,5 | 62,4 |

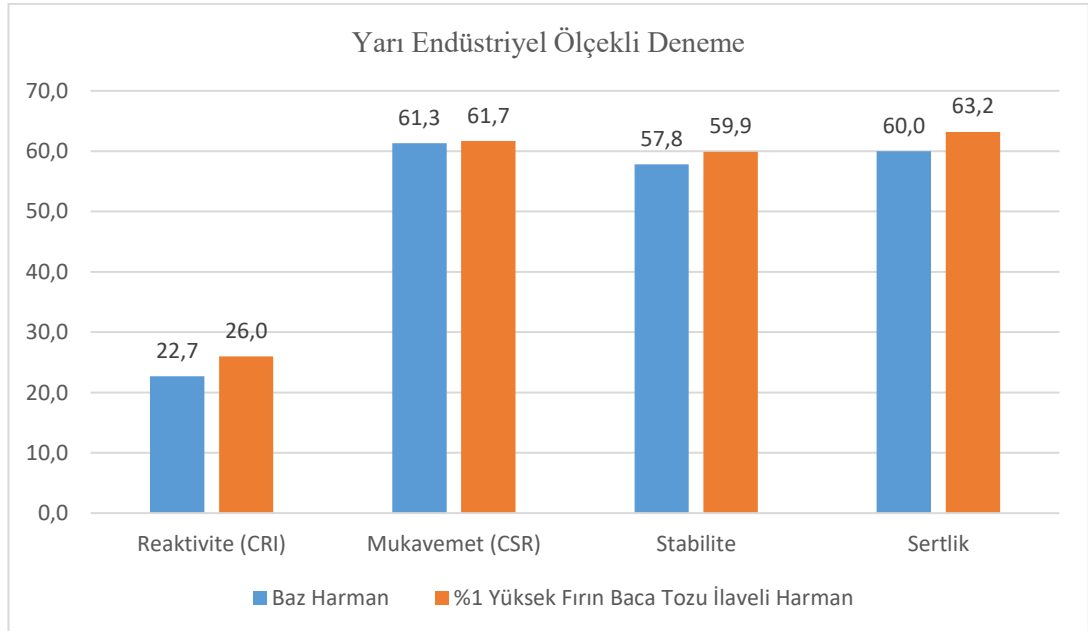
Tablo 7.6. İkinci yapılan reaktif kok çalışmasına ait CRI, CSR, stabilite ve sertlik değerleri

| Kullanılan Harman | Harman İçeriği | CRI (%) | CSR (%) | Stabilite (%) | Sertlik (%) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------------|-------------|
| Baz harman | %30 düşük uçuculu kömür + %40 orta uçuculu kömür + %30 yüksek uçuculu kömür | 21,8 | 61,5 | 57,7 | 59,7 |
| %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | %30 düşük uçuculu kömür + %40 orta uçuculu kömür + %20 yüksek uçuculu kömür+ %10 yüksek fırın baca tozu ilaveli yüksek uçuculu kömür briketi | 27,5 | 62,5 | 60,3 | 63,9 |

Laboratuvar ölçekli denemelerde elde edilen kok miktarı yaklaşık 3,5-4 kg olduğu için bu miktarlardaki numunelere stabilite ve sertlik testleri yapılamamaktadır, çünkü bu testler için gerekli kok miktarı daha yüksektir. Dolayısı ile yarı endüstriyel deneme ile birlikte yüksek fırın girdi kok parametresi olan stabilite ve sertlik testlerini de yapma imkânı bulunmuştur. Stabilite ve sertlik değeri, genel anlamda kokun üretildikten sonra yüksek fırın prosesine şarj edilmesine kadar olan süreçteki mukavemet değerlerini temsil etmektedir.

Yarı endüstriyel ölçekte yapılan 2 reaktif kok çalışması da aynı kömür harmanı kullanılarak yapılmıştır. Dolayısıyla sonuçlar incelenirken baz harmanların ve briketli harman sonuçlarının ortalamaları alındığında, briketli harmandan elde edilen kokun CRI değeri baz harmandan elde edilen koka göre yaklaşık %15 artmıştır. CSR değeri ise neredeyse aynı kalmıştır. Bununla birlikte stabilite ve sertlik değerlerinde %4-5 oranında bir artış gözlemlenmiştir.

Elde edilen bu sonuçların ayrıca bir grafik üzerinde gösterimi Şekil 7.2.'de verilmektedir.



Şekil 7.2. Yarı endüstriyel ölçekli denemelere ait CRI ve CSR sonuçlarının grafik üzerinde gösterimi

7.3.2. Kimyasal analizler ve kül elementel analizi

Koklara yapılan reaktivite (CRI) ve mukavemet (CSR) testlerinin akabinde, kokların yüksek fırınlarda kullanılabilmesi açısından gerekli olan kimyasal testlerde gerçekleştirilmiştir (Tablo 7.7. ve Tablo 7.8.).

Tablo 7.7. Kok kimyasal analizi

| Kimyasal analizler (%) | Kül | Uçucu Madde | Sabit karbon | Kükürt | Kalori |
|---------------------------------------------------|-------|-------------|--------------|--------|--------|
| Baz harman | 12,90 | 0,65 | 87,26 | 0,51 | 6785 |
| Deneme 1 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 13,32 | 0,42 | 86,25 | 0,52 | 6670 |
| Baz harman | 12,02 | 0,37 | 87,61 | 0,51 | 6803 |
| Deneme 2 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 13,23 | 0,51 | 86,26 | 0,55 | 6721 |

Tablo 7.8. Kok külü elementel analizi

| Kimyasal analizler (%) | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P | S | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | ZnO |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|
| Baz harman | 9,41 | 54,49 | 0,07 | 27,37 | 2,52 | 0,93 | 0,52 | 0,03 | 0,55 | 1,40 | 1,53 | 0,01 |
| Deneme 1 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 14,75 | 50,85 | 0,09 | 25,77 | 3,04 | 0,81 | 0,47 | 0,04 | 0,46 | 1,29 | 1,40 | 0,02 |
| Baz harman | 9,04 | 54,71 | 0,07 | 27,71 | 2,43 | 0,81 | 0,51 | 0,03 | 0,55 | 1,42 | 1,54 | 0,01 |
| Deneme 2 %1 Yüksek fırın baca tozu ilaveli harman | 14,76 | 51,07 | 0,09 | 25,57 | 3,01 | 0,83 | 0,46 | 0,05 | 0,46 | 1,30 | 1,41 | 0,02 |

Tablo 7.7 incelendiğinde briket ilaveli harmandan elde edilen kok ile baz harmandan elde edilen kok arasında bariz farklılıklar görülmemektedir. Tablo 7.8. incelendiğinde ise, laboratuvar ölçekli çalışmalardan elde edilen sonuçları destekler nitelikte Fe₂O₃ haricinde diğer analiz sonuçlarında kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Fe₂O₃ miktarında ki artış ise yüksek fırın baca tozunun içerisinde Fe₂O₃ olmasından kaynaklıdır. Kül içeriğinde ki bu oksit yüksek fırınlara demir girdisi sağlayacağından üretilen sıvı ham demir miktarını arttırması olumlu bir durum olacaktır.

7.4. Sonuçların Önceki Çalışmalar ile Kıyaslanması

Hem laboratuvar hem de yarı endüstriyel ölçekli yapılan çalışmaların neticesinde reaktif kok üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tez içerisinde yapılan çalışma ile daha önce literatürde yapılan çalışmalar arasında bazı temel farklılıklar vardır. Bunlar aşağıda verilmektedir.

- Seiji Nomura ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda kalsiyum içeriği yönünden zengin kömürlerin kok prosesinde kullanılması ve reaktif kok üretilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [31]. Tez içerisinde yapılan çalışmanın bu çalışmadan temel farkları; reaktivite artışının sağlanması için kömür yerine baca tozu kullanılması ve briketleme işlemi yapılmasıdır.
- Akito Kasai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda kömür ve demir cevheri sıcak briketleme işlemine tabi tutulmuştur ve deneysel ölçekte reaktif briketler elde edilip laboratuvar ölçekli yüksek fırın prosesinde çalışmalar yapılmıştır [39]. Tez içerisinde yapılan çalışmanın bu çalışmadan temel farkları; reaktivite artışının yüksek fırın baca tozu ile sağlanması ve üretilen briketlerin kok prosesinde direkt olarak kullanılmasından dolayı reaktif briket yerine direkt reaktif kok üretilmesidir.
- Zhang Sun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, Ca ve Fe elementlerince zengin çelik cürufunun kömür harmanına ilavesi ile reaktif kok üretimi yapılmıştır. Reaktivitesi arttırılan kokun mukavemeti (CSR) ise farklı bir ölçüm metodu ile belirlenmiştir [40]. Tez içerisinde yapılan çalışmanın bu çalışmadan temel farkları; reaktivite artışının çelikhane cürufu yerine yüksek fırın baca tozu ile sağlanması ve kömür ile briketlenerek kok fabrikasında kullanılmasıdır. Ayrıca literatürde ki bu çalışmada kokun reaktivite ve mukavemeti farklı bir ölçüm metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Ancak tez içeriğinde üretilen kokun, reaktivite ve mukavemet testleri ISO 18894 ve ASTM D5341 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1. Genel Sonuçlar

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir.

- Laboratuvar ve yarı endüstriyel ölçekli yapılan çalışmalarda yüksek fırın baca tozunun toplam harmanda %1 kullanım oranına tekabül edecek şekilde yüksek uçuculu kömür ile briketlenerek %10 oranında kömür harmanına ilave edilmesi ile elde edilen kok, yüksek fırınların beklentisi doğrultusunda mukavemetini kaybetmeden reaktivite artışını sağlamıştır. Üretilen reaktif kokun baz harmana göre reaktivite artışı %15-20 seviyelerindedir.
- Reaktivitede ki artışla beraber kok mukavemetinde bir düşüş gözlemlenmemiş, stabilite ve sertlik değerinde ise yaklaşık %4-5 oranında olumlu yönde bir artış olmuştur.
- Reaktivite ve mukavemet testlerinin akabinde, kokun kimyasal açıdan yüksek fırın prosesine uygunluğunu kontrol etmek amacıyla kimyasal analiz ve kül elementel analizi yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen sonuçlarında yüksek fırın prosesine uygun olduğu görülmüştür.
- Yüksek fırınlar için kottan beklenen temel kalite parametreleri olan sabit karbon, kalori, kükürt ve uçucu madde gibi değerlerde de değişiklikler gözlemlenmemiştir. Reaktif kok üretim denemeleri neticesinde elde edilen kokun kül oranı artmıştır. Kokun kül oranının artması normal şartlar altında yüksek fırın prosesini olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak kül artışında ki temel sebebin, yapılan kül elementel analizi neticesinde yüksek fırın baca tozundan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Yüksek fırın baca tozunda ki yüksek Fe_2O_3 içeriği kok külündeki temel artışın sebebi olmuştur. Oksitli demir içeriği yüksek fırına demir girdisi oranını arttırıp olumlu bir etki yaratmaktadır.

- Bu sonuçlar ile birlikte reaktif kokun yüksek fırın prosesinde kullanılması verimi arttıracak ve dolayısı ile redükleyici olarak görev yapan kok oranı azalacaktır.
- Literatürden [48] elde edilen bilgilere göre yapılan hesaplamalarda, reaktif kok kullanımını ile birlikte yüksek fırın kok tüketiminde yaklaşık %15'e kadar azalma, yüksek fırın üretim verimliliğinde %13'e kadar artış öngörülmektedir.
- Ayrıca briketleme işlemi ile birlikte kok bataryalarında yığın yoğunluğu artışı ve dolayısı ile birim zamanda üretilen kok miktarında artış olacaktır. Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlarda kok bataryalarında ki üretim verimi %4-5 oranında artmaktadır.

8.2. Öneriler

Laboratuvar ve yarı endüstriyel ölçekli yapılan çalışmalarda elde edilen başarılı sonuçların ardından, daha sonraki çalışmalara yönelik öneriler şu şekilde sıralandırılabilir.

- Reaktif kok üretimi endüstriyel ölçekte bir kok fabrikasında yapıp, üretilen reaktif koklar endüstriyel ölçekte bir yüksek fırına ilave edilerek reaktif kokun her iki prosese olan etkisi gözlemlenebilir.
- Yüksek fırın baca tozu ile diğer yan ürünler belirli oranlarda harmanlanıp reaktif kok üretim çalışmalarında kullanılabilir.
- Harman içerisinde yüksek fırın baca tozunun kullanım oranı artırılarak çalışmalar yapılabilir.
- Harman içerisinde kullanılan briketlenmiş kömür oranı arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Yalçın, T., Ateşok, G., Demir cevherlerinin zenginleştirilmesi. Bilimsel Madencilik Dergisi., 18.2: 20-32, 1979.
- [2] www.quora.com/Why-is-hematite-used-over-magnetite-Magnetite-has-more-iron-content., Erişim Tarihi: 16.05.2022.
- [3] Can, A. M., Tasarımcı Mühendisler İçin Malzeme Bilgisi, 2020.
- [4] T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı., Demir Çelik Sektör Raporu, 2021.
- [5] T.C Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı., Demir Çelik Sektör Raporu, 2020.
- [6] Yalçinkaya, M., Baca tozlarının karakterizasyonu ve tekrar kullanılabilirliği. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [7] Karğılı, M., Demir-çelik endüstrisindeki katı atıklardan çinko'nun uzaklaştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2020.
- [8] Uçak, S., Villi, B., Avrupa Yeşil Mutabakatının Çelik Sektörüne Olası Etkileri. Journal of Empirical Economics and Social Sciences 3., 94-113, 2021.
- [9] tr.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protokol%C3%BC., Erişim Tarihi: 24.05.2022.
- [10] tr.wikipedia.org/wiki/Paris_Anlaşması., Erişim Tarihi: 24.05.2022.
- [11] Aydın, Ö., Yüksek fırın işletmeciliğinde optimizasyon. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [12] Babich, A., Senk, D., Recent developments in blast furnace iron-making technology. İçinde: Iron Ore Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability, 505-547, 2015.

- [13] Palviainen, S., Vuolteenaho, O.J., Haapakangas, J., Fabritius, T., Gornostayev, D.S. Coke Properties In Simulated Blast Furnace Conditions Investigation On Hot Strength , Chemical Reactivity And Reaction Mechanism. Materials Science, Chemistry., 2016.
- [14] Biswas, A. K., Principles of Blast Furnace Ironmaking, 1981.
- [15] Sujay, K. D., Yakshil, B. C., Basic Concepts of Iron and Steel Making, 2020.
- [16] Shuye, S. S., A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/coal Composites. McMaster University, Doctoral Thesis, 1997.
- [17] Sahoo, S. K., Sahoo, J. K., Lecture Notes on Iron Making Subject Code: Pcmt 4307.
- [18] An Intensive Course Blast Furnace Ironmaking, Volume One Principles, Design And Raw Materials, June 7-11, 1999.
- [19] [www.arijco.com/bfs-composition/.](http://www.arijco.com/bfs-composition/), Erişim Tarihi: 25.05.2022.
- [20] Ruiz, I. S., Diez, M. A., Rubiera, F., Chapter 1- Coal. İçinde: New Trends in Coal Conversion, 1-30, 2019.
- [21] Demir, B., Kömürlerin Kendiliğinden Yanmasında Kömür Rankının Etkisinin Araştırılması. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [22] Nomura, S., Chapter 12- The development of cokemaking technology based on the utilization of semisoft coking coal. İçinde: New Trends in Coal Conversion, 335-365, 2019.
- [23] Hiçyılmaz, C., Kömürün Petrografik Özelliklerinden Yararlanılarak Koklaşma Özelliklerinin Tayini. Madencilik., 4, 1990.
- [24] Özden, Ü., Gencer, Z., Koklaşmayan Amasra Ve Armutçuk Kömürlerinin Metalurjik Kok Üretiminde Kullanılması İmkânlarının Pilot Fabrika Çapında Araştırılması. Maden Tetkik ve Arama Dergisi., 99-100: 1-26, 1983.
- [25] Akkar, G., Kok Kalitesini Arttırmak İçin Uygun Teknoloji Seçimi Ve Maliyet Değerlendirmesi. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [26] Babich, A., Senk, D., Chapter 13- Coke in the iron and steel industry. İçinde: New Trends in Coal Conversion, 367-404, 2019.

- [27] Nayak, B., Krishnakanta, S.A., Upadhyay, A., Bhattacharyya, K., A note on the characters of some Lower Gondwana coals of West Siang district in the Arunachal Himalaya and their trace element content. *Journal of the Geological Society of India.*, 74. 395-401. 10.1007/s12594-009-0138-1, 2009.
- [28] www.astm.org/d3402-93.html., Erişim Tarihi: 25.05.2022.
- [29] <http://www.ichpw.pl/en/2021/04/14/cr-and-csr-indices-as-a-main-parameters-for-blast-furnace-coke-quality-evaluation/>., Erişim Tarihi: 25.05.2022
- [30] www.rb-autom.com/cr-csr-test-system/., Erişim Tarihi: 25.05.2022
- [31] Nomura, S., Ayukawa, H., Kitaguchi, H., Tahara, T., Matsuzaki, S., Naito, M., Koizumi, S., Ogata, Y., Nakayama, T., Abe, T., Improvement In Blast Furnace Reaction Efficiency Through The Use Of Highly Reactive Calcium Rich Coke. *ISIJ International.*, 2005, Volume 45, Issue 3, 316-324, 2006.
- [32] Nomura, S., Matsuzaki, S., Naito, M., Ayukawa, H., Koizumi, S., Abe, T., Kitaguchi, H., Tahara, T., Improvement in Blast Furnace Reaction Efficiency Through the Use of Catalyst-doped Highly Reactive Coke. *Nippon Steel Technical Report.*, 2006.
- [33] Nomura, S., Reaction Behavior of Ca-Loaded Highly Reactive Coke. *Tetsu-to-Hagane.*, 100, 262-269, 2014.
- [34] Ariyama, T., Sato, M., Nouchi, T., Takahashi, K., Evolution of Blast Furnace Process toward Reductant Flexibility and Carbon Dioxide Mitigation in Steel Works. *ISIJ International.*, 56, 2016.
- [35] Zuo, H., Hu, Z., Zhang, J., Li, J., Liu, Z., Direct reduction of iron ore by biomass char. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.*, 20, 2013.
- [36] Takeda, K., Development of Ferro-coke process for mitigating CO₂ emissions in Ironmaking. *IEAGHG/IETS Iron&Steel Industry CCUS&Process Integration Workshop.*, Tokyo, 2013.
- [37] www.course50.com/en/technology/technology01/., Erişim Tarihi: 25.05.2022.
- [38] Higuchi, K., Nomura, S., Kunitomo, K., Yokoyama, H., Naito, M., Enhancement of Low-temperature Gasification and Reduction by Using Iron-coke in Laboratory Scale Tests. *ISIJ International.*, 51, 1308-1315, 2011.

- [39] Kasai, A., Toyota, H., Nozawa, K., Kitayama, S., Reduction of Reducing Agent Rate in Blast Furnace Operation by Carbon Composite Iron Ore Hot Briquette. *ISIJ International.*, 51, 1333-1335, 2011.
- [40] Sun, Z., Li, P., Guo, R. et al., Preparation of high strength and highly reactive coke by the addition of steel slag. *Coke Chem.*, 57, 391–397, 2014.
- [41] www.jfe-steel.co.jp/en/release/2020/201012.html., Erişim Tarihi: 25.05.2022.
- [42] Ariyama, T., Perspective toward Long-term Global Goal for Carbon Dioxide Mitigation in Steel Industry. *Tetsu-to-Hagane.*, 105, 2019.
- [43] Nomura, S., Terashima, H., Sato, E., Naito, M., Some Fundamental Aspects of Highly Reactive Iron Coke Production. *Isij International - ISIJ INT.*, 47, 823-830, 2007.
- [44] Gajic, D., Influences on bulk density and its effect on coke quality and internal gas pressure. *AISTech - Iron and Steel Technology Conference Proceedings.*, 307-319, 2013.
- [45] Nomura, S., Arima, T., Kato, K., Coal blending theory for dry coal charging process. *İçinde: Fuel*, 83, 1771-1776, 2004.
- [46] Ma, N., In-process separation of zinc from blast furnace offgas solid wastes. *Iron and Steel Technology*, 84, 2015.
- [47] Tovarovskiy, I.G., Substitution of Coke and Energy Saving In Blast Furnaces. Part 5. Problems and Prospects of Low-Coke Blast-Furnace Technology. *Energy Science and Technology.*, 6, 1-13, 2013.
- [48] Lyalyuk, V., Tarakanov, A., Kassim, D., Influence of the reactivity of coke on blast-furnace performance. *Coke and Chemistry.*, 54. 47-52, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serhat Türkyılmaz

ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet Yılı |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Yüksek Lisans | Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | Devam ediyor |
| Lisans | Yıldız Teknik Üniversitesi / Kimya Metalurji Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | 2015 |
| Lise | Karadeniz Ereğli Anadolu Lisesi | 2011 |

İŞ DENEYİMİ

| Yıl | Yer | Görev |
|------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| 2019-Halen | Ereğli Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş | Ar-Ge Proje Yöneticisi/ Araştırmacı |
| 2016-2019 | Tatmetal Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş. | İşletme Mühendisi |

YABANCI DİL

İngilizce