



**MANYETİT CEVHERİ KONSANTRESİNİN KARBONİZE ÇAY TESİS
ATIKLARI İLE MİKRODALGA REDÜKSİYONUNA MEKANİK
AKTİVASYON İŞLEMİNİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Yük. Müh. Elif ARANCI ÖZTÜRK
DOKTORA TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI
ARALIK - 2018**

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİT CEVHERİ KONSANTRESİNİN KARBONİZE ÇAY TESİS ATIKLARI İLE
MİKRODALGA REDÜKSİYONUNA MEKANİK AKTİVASYON İŞLEMİNİN ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Elif ARANCI ÖZTÜRK

(141130201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 30 Ekim 2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 07 Aralık 2018

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BOYRAZLI (Fırat Üni.)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU (İst. Ticaret Üni.)

Prof. Dr. Recep ARTIR (Marmara Üni.)

Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU (İnönü Üni.)

Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN (Fırat Üni.)

ARALIK-2018

ÖNSÖZ

Her şeyden önce bir vatansever olarak, bu diyarları bize yurt edinen özgürce, bağımsızca yaşamamızı sağlayan başta Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e ve tüm şehitlerimize şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca 1378 vatan evladı ailesinden, sevdiklerinden, hayatından olmuştur. Hakları ödenmez; ancak minnettarım.

Bir öğrenci olarak, çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteğini sürekli hissettiğim, büyük bir özveriyle her zaman yanımda olan, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr.Öğr.Üyesi Mustafa BOYRAZLI'ya,

Tez izleme komite üyesi olarak fikirlerinden ve yönlendirmelerinden yararlandığım değerli hocalarım, Prof.Dr. Murat ERDEMOĞLU ve Doç.Dr. M. Deniz TURAN'a,

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen hocalarım Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ertan EVİN'e ve Bölüm Başkan Yardımcısı Dr.Öğr.Üyesi Akın ODABAŞI'na, ayrıca Pirometalurji Laboratuvarı ekibine ve emekli olmasına rağmen her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübelerinden her zaman faydalandığımız Sayın hocam Prof.Dr. Mustafa AKSOY'a,

SEM/EDX ve XRD analizleri için Fırat Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Müdürü Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na, DTA/TG analizleri için Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Doç.Dr. Fethi DAĞDELEN'e, ayrıca Elazığ Valiliği Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvar Müdürlüğü'nde gerçekleştirilen karbon, kükürt ve kalorifik güç ölçümleri için Laboratuvar Müdürü Taner ÇELİK'e ve ekibine teşekkür ederim.

Bir evlat olarak, uzun ve yorucu eğitim sürecimde her zaman maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan, hayatımın en büyük şansları annem Gönül ARANCI ve babam Talat ARANCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bir eş olarak, hayatımın her anında yanımda olmaya söz vermiş, benimle birlikte gerek deneysel çalışmalarım gerek tez yazım süreçlerinde bile desteğini esirgemeyen, doktora eğitimim boyunca her türlü fedakarlığı ve hoşgörüyü gösteren eşim Kenan ÖZTÜRK'e sabrı ve sevgisi için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve sonsöz olarak hayatımın her aşamasında tekrarladığım gibi;

Açtığım yolda, gösterdiğin hedefe, durmadan yürüyeceğime ant içerim...

Elif ARANCI ÖZTÜRK

Elazığ-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	XXVII
SEMBOLLER LİSTESİ	XXXV
KISALTMALAR.....	XXXVI
1. GİRİŞ.....	1
2. DEMİR CEVHERİ HAKKINDAKİ BİLGİLER.....	5
2.1. Demir Cevheri Oluşum Şekilleri ve Jeolojisi	5
2.1.1. Türkiye Demir Yataklarının Jeolojik Özellikleri.....	6
2.2. Demir Mineralleri	8
2.3. Dünya ve Türkiye Demir Cevheri Rezervleri	10
2.3.1. Dünya Demir Cevheri Rezervleri	10
2.3.2. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri	11
2.4. Demir Cevherlerinden Pik Demir Üretimi	15
2.4.1. Demir Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Aglomerasyonu.....	15
2.4.2. Yüksek Fırında Pik Üretimi	22
2.5. Demir Oksitlerin İndirgenmesi	24
2.5.1. Fe-O Sisteminin Termodinamiği	24
2.5.2. C-O Sistemi	26
2.5.3. Fe-C-O Sistemi	27
2.6. Demir Oksitlerin İndirgenmesinin Termodinamiği.....	28
2.7. Demir Oksitlerin İndirgenmesinin Kinetiği.....	31
2.8. Alternatif Demir Çelik Üretimi.....	37
2.9. Dökme Demirler.....	45
2.9.1. Literatürde elde edilen demir tanelerinin metalografik incelemeleri.....	50

3. MİKRODALGA ENERJİSİ İLE ISITMA TEKNOLOJİSİ.....	56
3.1. Elektromanyetik Spektrum	56
3.2. Malzemelerin Mikrodalga ile Etkileşimi	59
3.3. Mikrodalga Fırınlara Kullanım Alanları	61
3.4. Mikrodalga Isıtmanın Karakteristikleri.....	62
3.5. Mikrodalgalar ve Metaller	64
3.6. Metallerin Mikrodalga Isıtması.....	64
3.6.1. Başlangıç Malzemesinin Boyutu ve Morfolojisi	65
3.6.2. Elektrik ve Manyetik Alanların Bireysel Etkileri.....	68
4. REDÜKLEYİCİ OLARAK BİYOKÜTLE KULLANIMI.....	76
4.1. Biyokütlenin Karbonizasyonu ve Pirolyzisi.....	77
4.2. Çay Tesis Atıkları ve Değerlendirilmeleri.....	79
5. MEKANİK AKTİVASYON	81
5.1. Öğütme Süreçlerini Etkileyen Faktörler	83
6. LİTERATÜR TARAMASI.....	88
7. MATERYAL ve METOD	93
7.1. Materyal	93
7.2. Yöntem	94
7.2.1. Cevher Zenginleştirme İşlemleri	94
7.2.2. Karbonizasyon İşlemleri	95
7.2.3. Mekanik Aktivasyon	95
7.3. Deney Prosedürü	96
7.4. Mikrodalga Fırında Sıcaklık Ölçümleri	99
7.5. Analizler	99
8. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	102
8.1. Cevher Zenginleştirme Sonuçları	102
8.2. Karbonizasyon Sonuçları	104
8.3. Kompozit Pelet Üretim Sonuçları.....	106
8.4. Sıcaklık Ölçüm Sonuçları	109
8.5. En Uygun Stokiyometri ve Bazı Oran Belirleme Redüksiyon Deneyleri	114
8.6. Mikrodalga Fırında Gerçekleştirilen Redüksiyon İşlemlerine Tane Boyutunun Etkisi	209
8.6.1. -355 +212 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar	210
8.6.2. -212 +150 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar	217

8.6.3. -150 +106 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar	223
8.6.4. -106 +75 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	230
8.6.5. -75 +45 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	236
8.7. Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Mekanik Aktivasyon İşlemleri.....	246
8.7.1. SEM/EDX Analizleri	247
8.7.2. Tane Boyu Dağılımı Ölçümleri	251
8.7.3. DTA/TG Analizleri	254
8.7.4. XRD Analizleri	262
8.8. Mekanik Aktivasyon İşlemi Uygulanan Numuneler Üzerinde Gerçekleştirilen Redüksiyon İşlemleri.....	264
8.8.1. Oksijen Beslemeli ve Vakumlmalı Redüksiyon İşlemleri	265
8.8.2. Sadece Vakumlmalı Redüksiyon İşlemleri	301
8.9. En Uygun Sonuçların Elde Edildiği G4 Numaralı Numunenin Karakterizasyonu	332
9. FİZİBİLİTE	351
10. SONUÇLAR.....	360
11. ÖNERİLER.....	366
KAYNAKLAR.....	367
ÖZGEÇMİŞ	380

ÖZET

Bu çalışmada yerli demir cevherinden, yüksek fırın ve döner hazneli fırın proseslerine alternatif bir yöntemle pik demir üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak bölgesinde bulunan Hun Madencilik'ten temin edilen %49,87 Fe tenörlü, hematitli manyetit cevheri düşük alan şiddetli kuru ve yaş manyetik ayırma uygulanarak konsantre edilmiştir.

Redükleyici olarak kullanılan ve ilk başta %49,15 C ve %0,39 S içeren çay tesis atıkları, 400-900 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda ve 30-2160 dk. arasında değişen sürelerde karbonize edilmiş, karbon, kükürt ve kalorifik değer bakımından en uygun sonucun, 800 °C'de 1440 dakika işlem gören numunede elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda elde edilen ürünün karbon içeriği %94,68 olarak, kükürt içeriği %0,03 olarak kalorifik gücü ise 8823 kcal/kg olarak ölçülmüştür.

-45 µm tane boyutundaki konsantre ile karbonize çay tesis atıkları stokiyometrik oranın 1, 2 ve 4 katı olacak şekilde 0,8, 1, 1,2 ve 1,4 baziklik oranlarında harmanlanmış ve bağlayıcı olarak %30'luk melas çözeltisinden kullanılan karışımın (konsantre + flaks + redükleyici) %10'u kadar alınarak, bu çözelti içerisine %0,5, 1, 1,5, 3, 4, 8, 10 oranlarında jöle ilavesi yapılmış ve kompozit peletler üretilmiştir. Bu peletler 100, 150, 200 ve 250 °C'de 30, 60, 90 ve 120 dk. süreyle kurutulmuş, %3 jöle ilave edilerek üretilen kompozit peletlerin 200 °C'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmaları sonucu 280 N/pelet mukavemet değerine, %20-24 oranında poroziteye sahip oldukları görülmüştür. Kurutulan peletler, 2 l/sa. hızla oksijen beslenen bir mikrodalga fırında vakum altında 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. XRD, XRF ve SEM/EDX analizleri ile redüksiyon oranları hesaplanan peletlerde, literatürde DRI, TDRI ve demir tanesi olarak adlandırılan 3 farklı ürün elde edilmiştir. Demir tanesi olarak adlandırılan ürün baziklik oranı 1,2, stokiyometrik oranı 2 olan seride 20 dk. süreyle gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri neticesinde üretilmiştir. Demir tanesinin karakterizasyon incelemeleri de yapılarak demir karbon denge diyagramında beyaz dökme demir olarak adlandırılan bölgeye denk geldiği görülmüştür. Bu ürünün metal spektrometre cihazında yapılan analizinde %96,6 Fe, %2,4 C, %0,42 Si, %0,04 Mn, %0,14 S, %0,06 P içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan mikroyapı incelemeleri sonucu demir tanesi olarak elde edilen ürünün, beyaz dökme demir özelliklerine benzer özellikler gösterdiği görülmüştür.

En uygun baziklik oranı ve stokiyometride, farklı tane boyutlarına sahip konsantreler, yine aynı şartlarda peletlenmiş, porozite değerlerinin %28-32 aralığında değiştiği pelet mukavemet değerlerinin ise ortalama 230 N/pelet olduğu görülmüştür. Oksijen beslemesi ve vakumlama yapılarak gerçekleştirilen mikrodalga indirgeme deneyleri sonucu -212 +150 µm tane boyutuna sahip tozlarla üretilen kompozit peletlerde TDRI formunda ürün elde edildiği ancak metal-cüruf ayırımının tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür.

En uygun sonuçların elde edildiği, -45 µm tane boyutundaki harmana 5, 10, 15, 30 ve 45 dk. süreyle mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış ve aktifleşmiş tozlardan üretilen kompozit peletlerin mukavemet değerlerinin ortalama 320 N/pelet, porozitelerinin ise %14-19 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Mekanik aktifleştirilmiş tozlardan üretilen peletlerin oksijen besleyerek gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde, özellikle 30 ve 45 dakika öğütme işlemi uygulanan peletlerin 5 ve 10 dakika redüksiyon işlemi sonrasında, neredeyse tamamı hematite dönüşmüş, redüksiyonun ilerleyen sürelerinde bu hematit fazının vüstit ve

manyetit fazına dönüştüğü görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu, bu cevher için mekanik aktivasyon işleminin mikrodalga redüksiyona katkı sağlamadığı, mekanik aktivasyon süresi arttıkça redüksiyonun güçleştiği anlaşılmıştır.

Son bölümde ise, bu çalışmadan elde edilen ürün, yüksek fırın prosesi, döner hazneli fırın prosesi ve diğer sünger demir üretim prosesleri ile fizibilite çalışması yapılarak kıyaslanmıştır. Çalışmalar sonucu beyaz dökme demir kalitesinde bir ürün elde edilmiş olup bu yöntemin, hem ekonomik açıdan, hem de işlem süresi ve enerji verimliliği açısından diğer sünger demir ve pik demir üretim proseslerine alternatif olabileceği ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Manyetit, Karbonize çay tesis atığı, Mikrodalga redüksiyonu, Mekanik aktivasyon, Kompozit pelet, Direkt redüklenmiş demir, Demir tanesi.



SUMMARY

Investigating the Effects of the Mechanical Activation Process on the Microwave Reduction of Magnetite Ore Concentrates with Tea Plant Wastes

This study aimed to produce pig iron from domestic iron ores with an alternative method to blast furnace and rotary hearth furnace processes. For this purpose, magnetite ores with 49.87% Fe grade and magnetite ore with hematite obtained from the firm Hun Madencilik located in the region of Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak in Turkey were concentrated by using low intensity dry and wet magnetic separators.

Tea plant wastes that were used as a reducing agent and initially contained 49.15% C and 0.39% S were carbonized at different temperatures in the range of 400-900 °C for different times in the range of 30-2160 min, and the optimal result in terms of carbon, sulphur and calorific value was obtained in the sample processed at 800 °C for 1440 min. For the product that was obtained in these conditions, the carbon content was 94.68%, sulphur content was 0.03%, and calorific value was 8823 kcal/kg.

The concentrate with -45 µm of particle size and carbonized tea plant wastes were blended at basicity ratios of 0.8, 1, 1.2 and 1.4 with 1, 2 and 4 times the stoichiometric ratio was achieved, as a bonding agent, 10% of the mixture that was used (concentrate + flux + reducing agent) from the 30% molasses solution, gel was added by ratios of 0.5, 1, 1.5, 3, 4, 8 and 10% into this solution, and composite pellets were obtained. These pellets were dried at temperatures of 100, 150, 200 and 250 °C for 30, 60, 90 and 120 min, and it was observed that the composite pellets produced by adding 3% gel and drying at 200 °C for 2 h provided the pellet strength value of 289 N/pellet and 20-24% porosity. The pellets that were dried were subjected to reduction for 5, 10, 15 and 20 min of times in a microwave oven under vacuum where oxygen was fed with the speed of 2 l/h. In the pellets whose reduction rates were calculated by XRD, XRF and SEM/EDX analyses, 3 different products that are known in the literature as DRI, TDRI and iron nuggets were obtained. The product that is named iron nugget was obtained as a result of the reduction processes that were carried out for 20 min in the series with the basicity ratios of 1.2 and stoichiometric ratio of 2. The iron nuggets were characterized, and they were observed to correspond to the region that is known as white cast iron in the iron-carbon phase diagram. The analysis of this product in a metal spectrometer device determined that it contained 96.6% Fe, 2.4% C, 0.42% Si, 0.04% Mn, 0.14% S and 0.06% P. Moreover, as a result of the microstructure examinations that were carried out, it was observed that the product that was obtained as iron nuggets presented similar characteristics to those of white cast iron.

In the most suitable basicity ratio and stoichiometry levels, concentrates with different particle sizes were pelleted under the same conditions, and it was determined that their porosity values varied in the range of 28-32%, while their pellet strength values were 230 N/pellet on average. As a result of the microwave reduction experiments that were conducted by oxygen feeding and vacuuming, the TDRI form of the product was obtained in pellets that were produced by powders with -212 +150 µm particle sizes, but metal-slag separation was not complete.

The blend with the particle size of $-45\ \mu\text{m}$ on which the best results were obtained was subjected to mechanical activation for 5, 10, 15, 30 and 45 min, and the strength value of the composite pellets that were produced from the activated powders was 320 N/pellet on average, while their porosity values varied in the range of 14-19%. In the reduction processes of the pellets that were produced from mechanically activated powders by feeding oxygen, almost all of especially the pellets that were subjected to reduction process in a microwave oven for 5 and 10 min after ground for 30 and 45 min turned into hematite. At the further stages of reduction, this hematite phase turned into wustite and magnetite phases. As a result of the experiments, it was understood that mechanical activation processes for this ore did not contribute to microwave reduction, but as the time of mechanical activation increased, reduction became more difficult.

In the last section, the product that was obtained in this study was compared to blast furnace processes, rotary hearth furnace processes and other sponge iron production processes by conducting a feasibility analysis. As a result of the analysis, a product on par with the quality of white cast iron was obtained, and it was proven that this method may be an alternative to other sponge iron and pig iron production processes in terms of economy, process duration and energy efficiency.

Keywords: Magnetite, Carbonized tea plant waste, Microwave reduction, Mechanical activation, Composite pellet, Direct reduced iron, Iron nugget.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2. 1. Dünya demir rezervi dağılımı	10
Şekil 2. 2. Yüksek fırının şematik görünümü.....	23
Şekil 2. 3. Fe-O faz diyagramı	25
Şekil 2. 4. Farklı sıcaklıklar için Boudouard dengesi.	27
Şekil 2. 5. C ve H ₂ varlığının Fe-O sistemine etkisi	28
Şekil 2. 6. Baur-Glaessner diyagramı.....	30
Şekil 2. 7. Bir hematit parçacığının CO/H ₂ ile indirgenmesinin şematik gösterilişi ve indirgenmede topokimyasallık	33
Şekil 2. 8. Çeşitli indirgenme biçimlerinin şematik gösterilişi (a) Vüstitin demire üniform iç indirgenmesi (b) Sınırlı karışık kontrol (kısmi iç indirgenme) ve (c) Topokimyasal indirgenme, hız kontrol kademesi olarak poröz demirdeki yayınma.	34
Şekil 2. 9. (a) Kısmen indirgenmiş peletin kesiti, (b) Peletteki gaz konsantrasyonu profili	36
Şekil 2. 10. Demir oksit redüksiyonunun mekanizması.....	37
Şekil 2. 11. Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri	39
Şekil 2. 12. TDRI.	42
Şekil 2. 13. Fe-C denge diyagramında farklı yöntemlerin çalışma alanları	42
Şekil 2. 14. RHF'de redüksiyon görünümü.....	43
Şekil 2. 15. ITmk3 prosesi akım şeması.....	44
Şekil 2. 16. Demir taneleri.....	44
Şekil 2. 17. Fe-C ve Fe-Fe ₃ C faz diyagramı	45
Şekil 2. 18. Pik demir	46
Şekil 2. 19. Beyaz dökme demirin tipik mikro yapısı	47
Şekil 2. 20. Beyaz dökme demir mikroyapısının oda sıcaklığında şematik temsili.....	48
Şekil 2. 21. Bir beyaz dökme demir alaşım mikro yapısı.....	48
Şekil 2. 22. Beyaz dökme demir (a) Ledebürük mikro yapısı, (b) Hipoötektik ayrık ötektik mikro yapısı, (c) Hiperötektik mikro yapı	49
Şekil 2. 23. Hipoötektik beyaz dökme demir; Fe, C %2-4, diğer bileşenler tipik orandadır	49
Şekil 2. 24. Gri dökme demirin mikro yapısı	50

Şekil 2. 25.	1450 °C fırın sıcaklığında ve 22 dakikalık fırında kalma süresinde üretilen pik demir taneleri	51
Şekil 2. 26.	1475 °C'lik fırın sıcaklığında ve 22 dakikalık bir sürede üretilen pik demir tanelerinin bir kesitinin değişen büyütme ölçeklerinde optik mikrografları	51
Şekil 2. 27.	1475 °C'lik fırın sıcaklığında ve 28 dakikalık bir sürede üretilen pik demir tanelerinin bir kesitinin değişen büyütme ölçeklerinde optik mikrografları	52
Şekil 2. 28.	Pik demir tanesi üretimi için 1425 °C'lik bir fırın sıcaklığında gerekli kalma sürelerini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmanın özeti.....	52
Şekil 2. 29.	(a), (b) ve (c), 1425 °C'de 60 dakika fırında kalma süresinde üretilen demir tanesinin bir kesitinin değişen büyütme ölçeklerinde optik mikrografları	53
Şekil 2. 30.	Baziklik oranı; CaO/SiO ₂ : 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksil metil selüloz ilaveli bazik kompozit peletlerin farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucunda üretilen demir tanesi ve cüruf görüntüleri	53
Şekil 2. 31.	a) 1420 °C'de 8 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (x100 büyütme).....	54
Şekil 2. 32.	0,7 baziklik oranına sahip peletin 1400 °C'de 15 dakika redüksiyonu sonrasında elde edilen demir tanesinin görünümü.....	54
Şekil 2. 33.	1400 °C'de 15 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (ön ısıtma 15 dakika, soğutma 5 dakika).....	54
Şekil 2. 34.	Kobe Steel firmasında elde edilen demir tanesinin görünümü.	55
Şekil 2. 35.	Kobe Steel firmasında elde edilen demir tanesinin mikroyapısı.....	55
Şekil 3. 1.	Elektromanyetik spektrum	57
Şekil 3. 2.	Bir mikrodalgaın görünümü.....	58
Şekil 3. 3.	Malzeme ile elektromanyetik alan etkileşimi (a) Absorbsiyon, (b) Geçirme, (c) Yansıma, (d) Saçılma.....	60
Şekil 3. 4.	Geleneksel ısıtma esnasında bir malzeme içerisindeki ısı dağılımı	63
Şekil 3. 5.	Mikrodalga ısıtma sırasında bir malzemede ısı dağılımı	63
Şekil 3. 6.	Çeşitli metallerin sıcaklık artış hızı.....	66
Şekil 3. 7.	ρ_T ve ρ_d 'nin bir metalin genel direncine katkısı.....	67
Şekil 3. 8.	Mikrodalga H ve E alanlarındaki çeşitli toz örneklerinin ısınma oranlarının karşılaştırılması	71
Şekil 5. 1.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-Sıkıştırma, R2-Kesme, R3-Darbe, R4-Çarpışma.....	82
Şekil 5. 2.	Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri (Parantez içerisinde, değirmende oluşan gerilme türleri verilmektedir) A: Bilyeli değirmen (R1-R4), B: Planeteri değirmen (R1-R4), C: Titreşimli bilyeli değirmen (R1-R4), D: Karıştırmalı bilyeli değirmen (R1-R4), E: Milli değirmen (R1-R2), F: Valsli değirmen (R1-R3)	84
Şekil 5. 3.	a) SPEX 8000 değirmeni, b) Tungsten karbür hazne seti, bilye, kapak ve conta	85

Şekil 6. 1. Mikrodalga ve geleneksel karbotermik redüksiyonun karşılaştırılması.....	90
Şekil 6. 2. Mikrodalga enerjisi ile karışımın ısınma eğrisi.....	91
Şekil 7. 1. Deneyleerde kullanılan cevher	93
Şekil 7. 2. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan paslanmaz çelik pota	95
Şekil 7. 3. Deneyleerde kullanılan speks cihazı.....	95
Şekil 7. 4. Redükleme işlemlerinin gerçekleştirildiği pota tasarımı.....	97
Şekil 7. 5. Deney düzeneği.....	98
Şekil 7. 6. Mikrodalga fırında sıcaklık ölçüm düzeneği.....	99
Şekil 8. 1. Cevherin XRD deseni ve içerdiği mineraller.....	102
Şekil 8. 2. Konsantrenin XRD deseni ve içerdiği mineraller	103
Şekil 8. 3. Kümülatif elek altı-elek üstü eğrileri	104
Şekil 8. 4. 400-900 °C sıcaklık 30-2160 dk. süre aralığında çay tesis atıklarının karbon içeriği değişimi.....	105
Şekil 8. 5. 400-900 °C sıcaklık 30-2160 dk. süre aralığında çay tesis atıklarının kükürt içeriği değişimi.....	105
Şekil 8. 6. Melasın DTA/TG analizleri esnasında oluşan görüntü.....	106
Şekil 8. 7. Melasın DTA/TG analizi	106
Şekil 8. 8. Jölenin DTA/TG analizleri esnasında oluşan görüntü	107
Şekil 8. 9. Jölenin DTA/TG analizi	107
Şekil 8. 10. Peletleme işlemleri için özel olarak yaptırılan kalıp	109
Şekil 8. 11. (a) Karbonize çay tesis atığının ve (b) Metalurjik kokun mikrodalga enerjisine tabi tutulmaları sonucu elde edilen sıcaklık-süre grafikleri.....	110
Şekil 8. 12. Konsantrenin mikrodalga fırında bekletilmesiyle elde edilen sıcaklık-süre değişimi.....	110
Şekil 8. 13. Metalurjik kokun, %50 kok+%50 karbonize çay tesis atığının ve karbonize çay tesis atığının stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde konsantre ile oluşturulan karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalgada süreye bağlı olarak sıcaklık değişim	111
Şekil 8. 14. Çeşitli tane fraksiyonlarındaki konsantre ile stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde ilave edilen karbonize çay tesis atığı karışımlarından üretilen kompozit peletlerin mikrodalgada süreye bağlı olarak sıcaklık değişimleri	112
Şekil 8. 15. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalgada süreye bağlı olarak sıcaklık değişimi	113
Şekil 8. 16. A1 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	117

Şekil 8. 17. A2 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	119
Şekil 8. 18. A3 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	121
Şekil 8. 19. A4 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	123
Şekil 8. 20. A serisinin (B.O:0,8, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	124
Şekil 8. 21. Redüksiyon süresine bağlı olarak A serisi (B.O:0,8, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	124
Şekil 8. 22. B1 numunesi (B.O:1, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	126
Şekil 8. 23. B2 numunesi (B.O:1, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	127
Şekil 8. 24. B3 numunesi (B.O:1, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	128
Şekil 8. 25. B4 numunesi (B.O:1, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	129
Şekil 8. 26. B serisinin (B.O:1, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	131
Şekil 8. 27. Redüksiyon süresine bağlı olarak B serisi (B.O:1, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	131
Şekil 8. 28. C1 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	133
Şekil 8. 29. C2 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	134
Şekil 8. 30. C3 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	135
Şekil 8. 31. C4 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	136
Şekil 8. 32. C serisinin (B.O:1,2, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	137

Şekil 8. 33. Redüksiyon süresine bağlı olarak C serisi (B.O:1,2, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	137
Şekil 8. 34. D1 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	140
Şekil 8. 35. D2 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	141
Şekil 8. 36. D3 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	142
Şekil 8. 37. D4 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	143
Şekil 8. 38. D serisinin (B.O:1,4, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	144
Şekil 8. 39. Redüksiyon süresine bağlı olarak D serisi (B.O:1,4, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	145
Şekil 8. 40. E1 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	147
Şekil 8. 41. E2 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	148
Şekil 8. 42. E3 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	149
Şekil 8. 43. E4 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	150
Şekil 8. 44. E serisinin (B.O:0,8, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	151
Şekil 8. 45. Redüksiyon süresine bağlı olarak E serisi (B.O:0,8, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	152
Şekil 8. 46. F1 numunesi (B.O:1, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	154
Şekil 8. 47. F2 numunesi (B.O:1, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	155
Şekil 8. 48. F3 numunesi (B.O:1, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	156

Şekil 8. 49. F4 numunesi (B.O:1, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	157
Şekil 8. 50. F serisinin (B.O:1, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	158
Şekil 8. 51. Redüksiyon süresine bağlı olarak F serisi (B.O:1, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	158
Şekil 8. 52. G1 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	160
Şekil 8. 53. G2 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	161
Şekil 8. 54. G3 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	162
Şekil 8. 55. G4 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	163
Şekil 8. 56. G serisinin (B.O:1,2, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	164
Şekil 8. 57. Redüksiyon süresine bağlı olarak G serisi (B.O:1,2, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	164
Şekil 8. 58. H4 numunesinin redüksiyonu sonucunda oluşan makro görüntüler.....	166
Şekil 8. 59. H1 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	167
Şekil 8. 60. H2 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	168
Şekil 8. 61. H3 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	169
Şekil 8. 62. H4 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	170
Şekil 8. 63. H serisinin (B.O:1,4, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	171
Şekil 8. 64. Redüksiyon süresine bağlı olarak H serisi (B.O:1,4, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	171

Şekil 8. 65. K1 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	173
Şekil 8. 66. K2 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	174
Şekil 8. 67. K3 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	175
Şekil 8. 68. K4 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	176
Şekil 8. 69. K serisinin (B.O:0,8, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri	177
Şekil 8. 70. Redüksiyon süresine bağlı olarak K serisi (B.O:0,8, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri	177
Şekil 8. 71. L1 numunesi (B.O:1, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	180
Şekil 8. 72. L2 numunesi (B.O:1, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	181
Şekil 8. 73. L3 numunesi (B.O:1, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	182
Şekil 8. 74. L4 numunesi (B.O:1, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	183
Şekil 8. 75. L serisinin (B.O:1, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri	184
Şekil 8. 76. Redüksiyon süresine bağlı olarak L serisi (B.O:1, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri	184
Şekil 8. 77. M1 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	187
Şekil 8. 78. M2 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	188
Şekil 8. 79. M3 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	189

Şekil 8. 80. M4 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	190
Şekil 8. 81. M serisinin (B.O:1,2, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	191
Şekil 8. 82. Redüksiyon süresine bağlı olarak M serisi (B.O:1,2, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	192
Şekil 8. 83. N1 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	194
Şekil 8. 84. N2 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	195
Şekil 8. 85. N3 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	196
Şekil 8. 86. N4 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	197
Şekil 8. 87. N serisinin (B.O:1,4, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	198
Şekil 8. 88. Redüksiyon süresine bağlı olarak N serisi (B.O:1,4, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri.....	198
Şekil 8. 89. G serisi kompozit peletinin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	204
Şekil 8. 90. G serisi kompozit peletinin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	205
Şekil 8. 91. G serisi kompozit peletinin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	206
Şekil 8. 92. G serisi kompozit peletinin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	207
Şekil 8. 93. G serisi kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri.....	208
Şekil 8. 94. G serisi kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri.....	208

- Şekil 8. 95.** -355 +212 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi 210
- Şekil 8. 96.** -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 211
- Şekil 8. 97.** -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 212
- Şekil 8. 98.** -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 213
- Şekil 8. 99.** -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 214
- Şekil 8. 100.** -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri 215
- Şekil 8. 101.** Boudouard reaksiyonu uyarınca karbonun yanma şekli (Boyrızlı, 2014)... 215
- Şekil 8. 102.** -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon sürelerinde elde edilen makro görüntüleri 216
- Şekil 8. 103.** -212 +150 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi..... 217
- Şekil 8. 104.** -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 218
- Şekil 8. 105.** -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 219
- Şekil 8. 106.** -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 220
- Şekil 8. 107.** -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 221
- Şekil 8. 108.** -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri 222
- Şekil 8. 109.** -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon sürelerinde elde edilen makro görüntüleri 222

- Şekil 8. 110.** -150 +106 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi..... 223
- Şekil 8. 111.** -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 224
- Şekil 8. 112.** -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 225
- Şekil 8. 113.** -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 226
- Şekil 8. 114.** -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 227
- Şekil 8. 115.** -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri 228
- Şekil 8. 116.** -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon süreleri sonunda makro görüntüleri 228
- Şekil 8. 117.** -106 +75 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi..... 230
- Şekil 8. 118.** -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 231
- Şekil 8. 119.** -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü c) XRD deseni, d) EDX deseni 232
- Şekil 8. 120.** -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 233
- Şekil 8. 121.** -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 234
- Şekil 8. 122.** -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri 235
- Şekil 8. 123.** -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan peletlerin farklı redüksiyon süreleri sonunda makro görüntüleri..... 235
- Şekil 8. 124.** -75 +45 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi..... 236

Şekil 8. 125.	-75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	237
Şekil 8. 126.	-75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	238
Şekil 8. 127.	-75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	239
Şekil 8. 128.	-75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	240
Şekil 8. 129.	-75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri	241
Şekil 8. 130.	-75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon süreleri sonunda makro görüntüleri	241
Şekil 8. 131.	Farklı tane boyutuna sahip tozlarla üretilen kompozit peletlerin sıcaklık zaman eğrileri	244
Şekil 8. 132.	Mıknatıslanma sıcaklık değişim grafiği	245
Şekil 8. 133.	Mekanik aktivasyon işleminde kullanılan speks türü değirmenin çalışma prensibi	246
Şekil 8. 134.	$Fe_3O_4/C = 1/2$, olacak şekilde karıştırılan -45 µm boyutundaki konsantre ve karbonize ürün karışımının (orijinal karışım) SEM görüntüsü (500x) ve EDX analizi	248
Şekil 8. 135.	Orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri	250
Şekil 8. 136.	Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karbonize çay tesis atığı ile manyetit konsantresi karışımlarının tane boyu dağılımı ölçümleri	253
Şekil 8. 137.	-45 µm tane boyutundaki manyetit konsantresinin DTA/TG eğrileri	254
Şekil 8. 138.	Karbonize çay tesis atığı DTA/TG eğrileri	255
Şekil 8. 139.	-45 µm konsantre ile karbonize çay tesis atığı karışımının DTA/TG eğrileri	256
Şekil 8. 140.	5 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri	257
Şekil 8. 141.	10 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri	258
Şekil 8. 142.	15 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri	259
Şekil 8. 143.	30 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri	259
Şekil 8. 144.	45 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri	260

- Şekil 8. 145.** Orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin DTA eğrilerinin karşılaştırılması 260
- Şekil 8. 146.** Orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karışımların XRD desenleri 263
- Şekil 8. 147.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi..... 265
- Şekil 8. 148.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni ... 267
- Şekil 8. 149.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 268
- Şekil 8. 150.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 269
- Şekil 8. 151.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 270
- Şekil 8. 152.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda makro görüntüleri..... 271
- Şekil 8. 153.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri 271
- Şekil 8. 154.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi 273
- Şekil 8. 155.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni ... 274
- Şekil 8. 156.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 275
- Şekil 8. 157.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 276
- Şekil 8. 158.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde

edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	277
Şekil 8. 159. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda makro görüntüleri.....	278
Şekil 8. 160. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri	279
Şekil 8. 161. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi	280
Şekil 8. 162. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni ...	281
Şekil 8. 163. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	282
Şekil 8. 164. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	283
Şekil 8. 165. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	284
Şekil 8. 166. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda peletlerin makro görüntüleri.....	285
Şekil 8. 167. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri	285
Şekil 8. 168. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi	286
Şekil 8. 169. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni ...	287
Şekil 8. 170. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni.....	288

- Şekil 8. 171.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 289
- Şekil 8. 172.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 290
- Şekil 8. 173.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda makro görüntüleri..... 291
- Şekil 8. 174.** 30 dk mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri 291
- Şekil 8. 175.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi 293
- Şekil 8. 176.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni ... 294
- Şekil 8. 177.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 295
- Şekil 8. 178.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 296
- Şekil 8. 179.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni..... 297
- Şekil 8. 180.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri 298
- Şekil 8. 181.** 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri 298
- Şekil 8. 182.** Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona uğratılmış karışımların sıcaklık süre eğrileri 300
- Şekil 8. 183.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 302

- Şekil 8. 184.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 303
- Şekil 8. 185.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 304
- Şekil 8. 186.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 305
- Şekil 8. 187.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri 306
- Şekil 8. 188.** 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri 307
- Şekil 8. 189.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 308
- Şekil 8. 190.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 309
- Şekil 8. 191.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 310
- Şekil 8. 192.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 311
- Şekil 8. 193.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri 312
- Şekil 8. 194.** 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri 313

- Şekil 8. 195.** 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 314
- Şekil 8. 196.** 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 315
- Şekil 8. 197.** 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 316
- Şekil 8. 198.** 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 317
- Şekil 8. 199.** 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri 318
- Şekil 8. 200.** 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri 318
- Şekil 8. 201.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 320
- Şekil 8. 202.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 321
- Şekil 8. 203.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 322
- Şekil 8. 204.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni 323
- Şekil 8. 205.** 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri 324

Şekil 8. 206. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri	324
Şekil 8. 207. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	326
Şekil 8. 208. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	327
Şekil 8. 209. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	328
Şekil 8. 210. 45 dk mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni	329
Şekil 8. 211. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri	330
Şekil 8. 212. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri	330
Şekil 8. 213. 45 dk. mekanik aktivasyon işleminden sonra karışımın a) x20000 büyütülmüş SEM görüntüsü b) tane boyu dağılımı	331
Şekil 8. 214. G4 kodlu numune	332
Şekil 8. 215. G4 kodlu numunenin Fe-C denge diyagramında ait olduğu bölgenin gösterimi	334
Şekil 8. 216. G4 kodlu numunenin soğuk bakalitlenmiş hali.....	335
Şekil 8. 217. G4 kodlu numunenin %4 nital ile dağlandıktan sonraki optik mikroskopta elde edilen mikro yapısı	336
Şekil 8. 218. G4 kodlu numunenin SEM mikro yapı görüntüleri	338
Şekil 8. 219. G4 kodlu numunenin seçili alanlardan alınan EDX analizleri.....	343
Şekil 8. 220. G4 kodlu numunenin "X" işareti ile gösterilen çeşitli fazlarından alınmış mikro sertlik değerleri	345
Şekil 8. 221. G4 kodlu numunenin mikro yapısı içerisindeki demir ve sementit piklerini gösteren XRD sonuçları	347

Şekil 8. 222. Maurer diyagramına göre dökme demirde faz oluşumları.....	349
Şekil 8. 223. G4 kodlu numunenin Fe-C diyagramında izlediği soğuma hattı	350
Şekil 9. 1. Mikrodalga redüksiyonu ile demir tanesi üretimi akış şeması.....	353
Şekil 9. 2. Fabrika akış şeması	357



TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2. 1. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri.....	9
Tablo 2. 2. Dünya demir üretimi ve rezervi (milyon ton).....	11
Tablo 2. 3. Türkiye potansiyel demir cevheri rezervi.....	13
Tablo 2. 4. Yıllara göre Türkiye demir cevheri üretimi.....	15
Tablo 2. 5. Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması.	41
Tablo 2. 6. Alaşım-sız dökme demirler ve yüksek fırın pik demiri için kimyasal bileşim aralıkları.....	46
Tablo 3. 1. Elektromanyetik spektrumun genel sınıflaması	58
Tablo 3. 2. Bazı metallerin 298 K'de farklı mikrodalga frekanslarındaki penetrasyon derinliği.....	64
Tablo 3. 3. Bazı metal ve metal oksitlerin mikrodalga ısınma özellikleri	66
Tablo 3. 4. Malzemelerin E ve H alanlarının ayrılmasına tepkilerinin özeti.....	72
Tablo 3. 5. Bazı oksit ve sülfür bileşiklerinin mikrodalga ısıtması ile ısınma zamanına bağlı elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri.	73
Tablo 3. 6. Bazı reaktif cinsi malzemelerin mikrodalga ısıtma oranına dayalı olarak sınıflandırılması	74
Tablo 3. 7. Mikrodalga ısıtmanın değişik minerallere etkisi (500 W, 2450 MHz)	75
Tablo 4. 1. Karbonizasyon katı ürünü kullanım alanları.....	79
Tablo 7. 1. Kullanılan metalürjik kokun bileşimi	94
Tablo 7. 2. Pota malzemesinin içeriği.....	98
Tablo 8. 1. Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyü cevheri zenginleştirme öncesi kimyasal bileşimi.....	102
Tablo 8. 2. Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyü cevheri zenginleştirme sonrası (konsantre) kimyasal bileşimi	103
Tablo 8. 3. Farklı tane boyutlarındaki Fe tenörü	104
Tablo 8. 4. -45 µm tane boyutundaki konsantre ile yapılan en uygun stokiyometri ve bazı kilit oranı belirleme deney serileri	115
Tablo 8. 5. A serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları.....	116
Tablo 8. 6. A1 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	117
Tablo 8. 7. A2 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	119

Tablo 8. 8. A3 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	121
Tablo 8. 9. A4 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	123
Tablo 8. 10. B serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	125
Tablo 8. 11. B1 numunesi (B.O:1, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	126
Tablo 8. 12. B numunesi (B.O:1, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	127
Tablo 8. 13. B3 numunesi (B.O:1, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	128
Tablo 8. 14. B4 numunesi (B.O:1, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	129
Tablo 8. 15. C serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	132
Tablo 8. 16. C1 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	133
Tablo 8. 17. C2 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	134
Tablo 8. 18. C3 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	135
Tablo 8. 19. C4 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	136
Tablo 8. 20. D serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	139
Tablo 8. 21. D1 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	140
Tablo 8. 22. D2 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	141
Tablo 8. 23. D3 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	142
Tablo 8. 24. D4 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	143
Tablo 8. 25. E serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	146
Tablo 8. 26. E1 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	147
Tablo 8. 27. E2 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	148

Tablo 8. 28. E3 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	149
Tablo 8. 29. E4 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	150
Tablo 8. 30. F serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	153
Tablo 8. 31. F1 numunesi (B.O:1, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	154
Tablo 8. 32. F2 numunesi (B.O:1, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	155
Tablo 8. 33. F3 numunesi (B.O:1, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	156
Tablo 8. 34. F4 numunesi (B.O:1, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	157
Tablo 8. 35. G serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	159
Tablo 8. 36. G1 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	160
Tablo 8. 37. G2 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	161
Tablo 8. 38. G3 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	162
Tablo 8. 39. G4 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	163
Tablo 8. 40. H serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	166
Tablo 8. 41. H1 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	167
Tablo 8. 42. H2 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	168
Tablo 8. 43. H3 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	169
Tablo 8. 44. H4 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	170
Tablo 8. 45. K serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	172
Tablo 8. 46. K1 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	173
Tablo 8. 47. K2 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	174

Tablo 8. 48. K3 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	175
Tablo 8. 49. K4 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	176
Tablo 8. 50. L serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	179
Tablo 8. 51. L1 numunesi (B.O:1, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	180
Tablo 8. 52. L2 numunesi (B.O:1, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	181
Tablo 8. 53. L3 numunesi (B.O:1, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	182
Tablo 8. 54. L4 numunesi (B.O:1, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	183
Tablo 8. 55. M serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	186
Tablo 8. 56. M1 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	187
Tablo 8. 57. M2 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	188
Tablo 8. 58. M3 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	189
Tablo 8. 59. M4 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	190
Tablo 8. 60. N serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları	193
Tablo 8. 61. N1 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	194
Tablo 8. 62. N2 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	195
Tablo 8. 63. N3 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	196
Tablo 8. 64. N4 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	197
Tablo 8. 65. En uygun baziklik ve stokiyometri oranı belirleme deneylerinde elde edilen ürün kategorileri	200
Tablo 8. 66. Sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen G serisi deneyleri	203
Tablo 8. 67. G serisi kompozit peletinin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu .	204
Tablo 8. 68. G serisi kompozit peletinin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu .	205

Tablo 8. 69. G serisi kompozit peletinin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu . 206	
Tablo 8. 70. G serisi kompozit peletinin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu . 207	
Tablo 8. 71. -355 +212 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 210	
Tablo 8. 72. -355 +212 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 217	
Tablo 8. 73. -150 +106 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 223	
Tablo 8. 74. -106 +75 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 230	
Tablo 8. 75. -75 +45 µm tane boyutlarındaki tozlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 236	
Tablo 8. 76. Farklı tane boyutlarında elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri..... 243	
Tablo 8. 77. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulan karışımların tane boyu dağılımları ve spesifik yüzey alanları..... 251	
Tablo 8. 78. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 266	
Tablo 8. 79. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu..... 267	
Tablo 8. 80. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu..... 268	
Tablo 8. 81. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu..... 269	
Tablo 8. 82. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu..... 270	
Tablo 8. 83. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları..... 273	
Tablo 8. 84. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu 274	

Tablo 8. 85. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	275
Tablo 8. 86. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	276
Tablo 8. 87. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	277
Tablo 8. 88. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları.....	280
Tablo 8. 89. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	281
Tablo 8. 90. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	282
Tablo 8. 91. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	283
Tablo 8. 92. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	284
Tablo 8. 93. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları.....	286
Tablo 8. 94. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	287
Tablo 8. 95. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	288
Tablo 8. 96. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	289
Tablo 8. 97. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu.....	290
Tablo 8. 98. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları.....	293

Tablo 8. 99. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	294
Tablo 8. 100. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	295
Tablo 8. 101. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	296
Tablo 8. 102. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	297
Tablo 8. 103. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona uğratılmış karışımlardan elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri	299
Tablo 8. 104. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	302
Tablo 8. 105. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	303
Tablo 8. 106. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	304
Tablo 8. 107. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	305
Tablo 8. 108. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	308
Tablo 8. 109. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	309
Tablo 8. 110. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	310
Tablo 8. 111. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	311
Tablo 8. 112. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	314

Tablo 8. 113. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	315
Tablo 8. 114. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	316
Tablo 8. 115. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	317
Tablo 8. 116. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	320
Tablo 8. 117. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	321
Tablo 8. 118. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	322
Tablo 8. 119. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	323
Tablo 8. 120. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	326
Tablo 8. 121. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	327
Tablo 8. 122. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	328
Tablo 8. 123. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu	329
Tablo 8. 124. Karbonun sıvı demir içindeki çözünürlüğüne bazı elementlerin etkisi	334
Tablo 8. 125. G4 kodlu numunenin makro sertlik ölçüm değerleri	343
Tablo 8. 126. G4 kodlu numunenin Foundry-Master metal spektrometresi ile yapılan 4 analizin ortalaması	348
Tablo 8. 127. Literatürde farklı koşullarda elde edilmiş olan ürünlerin analizleri	348
Tablo 9. 1. Mikrodalga redüksiyon prosesi için cihaz bilgileri ve maliyetleri	355
Tablo 9. 2. Spesifik enerji tüketimi karşılaştırmaları	356
Tablo 9. 3. Doğrudan indirgenme süreçlerinin karşılaştırılması	359

SEMBOLLER LİSTESİ

a	: Aktivite
c	: Işık hızı
D_p	: Penetrasyon derinliği
ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi
f	: Frekans
f	: Reaksiyon oranı
F_p	: Partikül şekil faktörü
l	: Dalga boyu
λ	: Dalga boyu
k	: Kinetik sabit, hız sabiti
K	: Denge sabiti
P	: Basınç
R	: Gaz sabiti
ρ	: Özdirenç
ρ_T	: Özdirenç sıcaklık katkısı
ρ_d	: Özdirenç kusurların katkısı
T	: Sıcaklık (K)
t	: Reaksiyon süresi
X	: Redüksiyon derecesi
$X_{(g)}$: Gaz fazındaki madde
$X_{(k)}$: Katı fazdaki madde

KISALTMALAR

B.O.	: Baziklik Oranı
BOF	: Bazik Oksijen Fırını
EAF	: Elektrik Ark Fırını
DRI	: Direk Redüklenmiş Demir
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Elektrik Alan
EDX	: Enerji Yayımlı X Işını Analizi
H	: Manyetik Alan
HBI	: Sıcak Briketlenmiş Demir
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
ISM	: Endüstriyel, Bilimsel, Medikal
KEA	: Kümülatif Elek Altı
KEÜ	: Kümülatif Elek Üstü
MA	: Mekanik Aktivasyon
MW	: Mikrodalga
PSD	: Tane Boyu Dağılımı Analizi
RHF	: Döner Hazneli Fırın
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sto.	: Stokiyometri
TDRI	: Geçişli Direk Redüklenmiş Demir
TG	: Termo Gravimetrik Analiz
XRD	: X Işınları Difraktometresi
XRF	: X Işınları Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Demir, yer kabuğunda alüminyumdan sonra en çok bulunan ikinci metal olduğu halde mekanik özelliklerinin üstün olmasından dolayı en çok kullanılan metaldir. Çağlara ismini veren demir, bin yıllar önce Asya'dan başlayan yolculuğunda Mezopotamya, Mısır, Kıbrıs ve Roma yolu ile Avrupa'ya geçerek, medeniyet tarihine yeni bir anlam kazandırmıştır. M.Ö. 2950'de Ur'da bir demir balta; M.Ö. 2840-M.Ö. 2700'den gelen Sümer kalıntıları arasında ve Keops Piramidi'nde demir silahlar bulunmuştur. Ancak o zamanlar, son derece az bulunan bir maden olduğundan demir değerli eşyalardan sayılıyordu. Hammurabi zamanında (M.Ö. 2000) Babil'de demirin değeri gümüşünkünden sekiz kat fazla ve altının dörtte üçü oranındaydı. Yüksek fırınları kullanmaya başlayan Hititler, demiri herkesin kullandığı bir maden haline getirdiler. Böylece, tunçtan yapılmış ağır silahlar, zırhlar ve kalkanlar, yerlerini demirden olanlara bıraktılar.

M.Ö. 3500 ile M.Ö. 2000 yılları arasını temsil eden Mezopotamya, Anadolu ve Mısır civarında ergitilmiş demirden yapılmış objeler çoktur. Ancak bunların kullanımının daha çok törensel olması, demirin o çağlarda altından bile daha değerli olmasından kaynaklıdır. Çin'de Zhou hanedanının son yıllarına doğru (M.Ö. 550), oldukça gelişmiş ocak teknolojisi nedeniyle yeni bir demir üretim yöntemi ortaya çıkmış ve Çinliler demir oksit içindeki oksijeni büyük oranda gidermiş ve pik demir üretmeyi başarmışlardır (URL-1, 2018).

Geleneksel demir çelik üretimi, yüksek fırın ve yan tesislerinden oluşan entegre tesislerde yapılır. Yüksek fırınlara, cevher, pelet, sinter gibi demir oksitli malzemelerle redükleyici ve ısı kaynağı olarak kullanılan kok ve cüruf yapıcı (flaks) ilave edilerek; pik demir, genellikle oksitli bileşenlerden oluşan cüruf ve çeşitli tozlar içeren baca gazlarından müteşekkil ürünler alınır (URL-2, 2018).

Ülkemizde gelişen teknoloji ile birlikte demir ve çelik gereksinimi her geçen yıl biraz daha artmakta; bu gereksinim daha kaliteli hammadde kullanımı, var olan tesislerin modernize edilmesi ve yeni tesislerin kurulmasıyla karşılanmaktadır. 1980'li yıllarda 10 milyon ton civarında olan ham çelik üretimi, 2017 yılında 37,5 milyon ton ile tarihinin en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Bu üretimin yaklaşık %30'luk kısmı Erdemir A.Ş., Kardemir A.Ş. ve İskenderun Demir ve Çelik A.Ş. tarafından entegre tesislerde gerçekleştirilmiş, geri

kalan kısmının neredeyse tamamına yakını elektrik ark ocaklı tesislerde gerçekleştirilmiştir (URL-3, 2018).

Çelik üretiminde Türk ekonomisindeki genel büyümenin yaklaşık iki katı büyüme hızını yakalayan Türkiye, 2007-2017 döneminde, dünyanın en büyük 30 çelik üreticisi arasında, çelik üretimini en hızlı arttıran ülkelerden biri haline gelmiştir (URL-4 ve URL-5, 2018).

Demir çelik sanayiinde enerji ve hammaddeler yoğun olarak kullanılmaktadır. Demir çelik üretimi; entegre demir çelik fabrikalarında hammadde olarak cevher, elektrikli ark ocaklı tesislerde ise hurda demir ve çelik kullanılarak yapılmaktadır. Türkiye’de 3 adet entegre, 27 adet elektrik ark ocaklı tesis faaliyet göstermektedir (URL-4, 2018).

Entegre demir çelik üretim süreci, demir cevherinin, kırma, eleme ve sinterleme işlemleriyle hazırlanması veya külçe cevherin doğrudan yüksek fırına yüklenmesiyle başlamaktadır. Yüksek fırınlarda demir cevheri, kok bünyesinde bulunan karbonun, verilen üfleme havasıyla yakılması sonucunda oluşan karbon monoksit ile indirekt olarak indirgenmesi ve oluşan ısıyla ergitilmesiyle sıvı metale dönüştürülmektedir. Birincil çelik üretimi sürecinde, belirli bir miktarda hurda ve alaşım elementleri bir konvertör içinde sıcak metale eklenir. BOF teknolojisinde alaşımın üzerine saf oksijen üfletilir ve sıvı çelik elde edilir. Elektrik ark ocaklı tesislerde, çelik hurdası grafit elektrotlar aracılığı ile ergitilerek sıvı çelik elde edilir. Rafinasyon işlemlerinden sonra, potadan alınan sıvı çelik, sürekli döküm makinelerinde istenen ebatlarda, yarı ürüne dönüştürülmektedir (URL-6, 2018).

Türkiye’de 2016 yılında kullanılan 18.420.732 ton cevherin 8.000.000 tonu (%43,43) yerli kaynaklardan, 10.420.732 tonluk (%56,57) kısmı da yurt dışından sağlanmıştır. EAF ve indüksiyon ocaklı tesislerde yapılan üretimde ise kullanılan toplam 25 milyon ton hurdanın neredeyse 18 milyon tonu (%72) yurt dışından temin edilmiştir (Tuncel vd., 2017; Çevik, 2017).

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

Demir çelik üretiminde hammadde olarak kullanılan demir hurdasının alternatifi olan ve doğrudan indirgeme ile elde edilen sünger demir ve sünger demirden daha ileri kalitede yüksek fırınsız pik üretim yöntemleri, bu geliştirilen yöntemlerden bir kısmını

oluşturmaktadır (Çizmecioğlu ve Sarıdede, 2005).

Sünger demir, bir ara ürün olarak demir çelik sektörüne farklı yaklaşım getirmiş, hurdanın fiyat ve kalite yönünden bir kısım olumsuzluklarını ortadan kaldırmıştır. Ancak sünger demirin, nispeten düşük sıcaklıklarda üretildiği göz önüne alınırsa, bünyesinde bulunan gang mineralleri uzaklaştırılamamakta ve sonraki izabe işlemlerinde cüruf hacmini arttırmaktadır. Bu nedenle, sünger demirden daha ileri kalitede yüksek fırınsız pik üretim teknolojisi arayışı, yeni teknolojilerin doğmasına sebep olmuştur. Son yıllarda, ITmk3 prosesi alternatif bir demir çelik üretim yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu proseste cevher, redükleyici, flaks ve bağlayıcı bir mikserde harmanlanıp, kendinden redüklenebilen kompozit peletler üretilmekte, bu peletler döner hazneli bir fırın içerisinde 1350-1450 °C sıcaklıklarda işleme tabi tutularak demir tanelerine dönüştürülmektedir. Döner hazneli fırın teknolojisiyle pik demir üretimi; yüksek fırına alternatif bir proses olup, alternatif olarak geliştirilen yeni pik demir üretim teknolojilerine sağladığı avantajlarla öne çıkmaktadır. Farklı niteliklerde demirli hammadde ve kömür kullanabilme özelliğine sahiptir. 1350-1450 °C sıcaklık aralığında yarı ergitme şartlarında 10 dakika gibi kısa bir sürede indirgeme ve ergitme işlemini tek kademede gerçekleştirip, pik ve cüruf elde etmek mümkün olmaktadır. Bu proseste farklı cevher ve redükleyiciler kullanılabilir.

Bu doktora tez çalışmasında, ITmk3 prosesinin nispeten yüksek olan ilk kurulum maliyetleri de göz önünde bulundurularak, alternatif bir yöntemle demir tanesi üretiminin gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, yerli cevher ve atıklar kullanılarak, manyetit konsantrisinin çay tesis atığı karbonizasyon ürünüyle redüksiyon işlemleri bir mikrodalga fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların birinci aşamasında, düşük tenörlü manyetit cevheri cevher zenginleştirme işlemine tabi tutulmuş ve yüksek tenörlü bir konsantride elde edilmiştir. İkinci aşamada çay tesis atıklarının farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyonu gerçekleştirilmiş, en uygun karbon ve kükürt oranı elde edilen numune redükleyici eleman olarak kullanılmıştır. Üçüncü aşamada, bu karbonize ürün, manyetit cevheri konsantrisi, organik bir bağlayıcı ve katkı (flaks) maddeleriyle birlikte harmanlanarak kompozit pelet üretimi gerçekleştirilmiş, kurutulan bu kompozit peletlerin (soğukta sertleştirilmiş pelet) mikrodalga fırında redüksiyonuna etki eden parametreler (baziklik oranı, stokiometrik oran, redüksiyon süresi, oksijen beslemesi) incelenmiştir. Sonraki aşamada ise elde edilen ürünün mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiş ve ürünün beyaz dökme demir olduğu

belirlenmiştir. Son aşamada ise pilot ölçekli bir tesiste bu prosesin uygulanabilirliği araştırılmış ve diğer alternatif yöntemlerle ekonomik kıyaslaması gerçekleştirilmiştir.



2. DEMİR CEVHERİ

Atom numarası 26, atom kütlesi 55,85 g/mol, ergime noktası 1535 °C, kaynama noktası 2750 °C ve yoğunluğu 7,784 g/cm³ olan demir, doğada çok değişik şekillerde var olmasına karşın en çok bulunan ve demir çelik sanayinde yaygın olarak kullanılan demir mineralleri; manyetit, hematit, götit, siderit ve limonittir. Bunlardan hematit minerali, ham demir üretimi için yüksek fırınlarda indirgenmesi en kolay mineraldir (Habashi, 1997).

Demir, yer kabuğunda %5,4 oranıyla yaygın olarak bulunan bir elementtir. Ortalama %2-3 sedimanter kayalardan, %8,5 bazalt ve gabrodan gelmektedir. Sedimanter demir cevheri yataklarının 2,6 ile 1,8 milyon yıl önce Prekambriyen dönemi sırasında çözeltilerden minerallerin çökmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir (Kahrıman ve Başçetin, 2000; Öcal, 2014).

Doğada serbest (nabit) olarak ender bulunur. Nabit demire dünyada bir iki yerde rastlanmaktadır. Bunlar arasında Grönland Adasında Ovifak'ta bazaltlar içinde büyük kütleler halindeki demirin bileşiminde az miktarda karbon, kükürt ve nikel vardır. Amerika'da Arizona eyaletinde bulunan nabit demir içinde elmasa rastlanmaktadır. Son zamanlarda Yeni Zelanda'da serpantinler içinde nikel ile karışık olarak (Ni₂Fe) nabit demir bulunmuştur. Zaman zaman düşen meteoritlerde de nabit demire rastlanmaktadır. Bu demirlerin bileşiminde %20'ye kadar çıkan nikel ve az miktarda krom, kobalt, silisyum, fosfor vs. bulunur (Yalçın ve Bozkaya, 2016).

Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılan metal olup, üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri, demiri; otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez yapar (Kırıkoğlu, 1992; Yurdagül vd., 2005).

2.1. Demir Cevheri Oluşum Şekilleri ve Jeolojisi

Demir cevherleri, magmatik ortamın erken kristalizasyon, artık kristalizasyonu, hidrometasomatik, hidrotermal safhalarında ayrıca tortul ortamda, metamorfik ortamda çok çeşitli oluşum şekilleriyle ortaya çıkmaktadır. Cevher yataklarının adlandırılmasında önemli

kriter fiziksel görünümleridir. Buna göre, katmanlı, masif, artık, yan kayaç şeklinde adlandırılabilirler.

Bütün jeolojik devirlerde oluşabilen katmanlı yataklar demirce zengin oluşumlardır. Prekambriyen metamorfik cevher yataklarındırlar. Demir oluşumları kırıntı sedimanlar veya demir minerallerince doldurulmuş yataklar, kimyasal kayaçlar olabilir. Kayaçların içine uyumsuz bir şekilde gömülmüş düzensiz şekildeki demir cevheri yatakları masif yataklar olarak adlandırılır. Siderit, limonit ve hematitin karbonatlı kayaçlar içine yerleşmesi ve asidik magmatik kayaçlar arasında oluşan manyetit gibi yataklanmalar masif yataklardır. Artık, tortu tipinin en önemlisi laterittir. Laterit tropikal veya astropikal iklim rejimlerinde bozunma ürünü olarak oluşmuştur. Bu tür cevherlerde demir içeriği düşük (limonit ve hematit gibi) alüminyum içerikleri ve Cr, P ve Ni gibi istenmeyen empüriteler fazladır (Habashi, 1997; Boyrazlı, 2008).

2.1.1.Türkiye Demir Yataklarının Jeolojik Özellikleri

Ülkemizde bulunan demir yatağı tipleri aşağıda kısaca verilmektedir.

- Magmatik Sokulum Yatakları

Bu yataklar hareketli bir magmanın yan kayaçlar içine sokulması ve sıkışması sonucu oluşmuşlardır. Bitlis yöresindeki Avnik ve Ünalı yatakları genelde bu tipte olup, Kiruna tip yataklara benzerlik göstermektedirler. Ancak, Ülkemizdeki Avnik ve Ünalı yatakları daha sonra bölgesel metamorfizma etkisinde kaldıklarından metamorfik demir yatakları olarak da sınıflandırılabilirler (Tuncel vd., 2017).

- Skarn Tip Yataklar (Kontakt-Metazomatik Yataklar)

Granitoid magmasının yaşlı bir demir yatağını veya demirce zengin bazik ve ultrabazik kayaçlardaki demir içeriğini, sıcak eriyikler halinde harekete geçirerek kontakt zonlarında zenginleştirmeleri ile oluşurlar. Manyetit ve çok az oranda hematit içerirler. Bir metalojenik havzada çok sayıda yatak bir arada bulunur. Sivas-Divriği-A Kafa ve B Kafa yatakları, Erzincan-Bizmişen, Çaltı ve Ilıç, Malatya-Hasançelebi ve Polat, Yozgat-Karapınar ve Akçakışla, Kayseri-Karamadazı, Ankara-Kesikköprü ve Çelebi, Kütahya-Çatak ve Arapdede, Balıkesir-Şamlı, Yaşyer ve Ayazmant, Kırklareli-Dereköy ve Karacadağ, Ordu-Yundalan, Giresun-Yağlıdere, Rize-Kartiba yatakları bu tiptedir (Tuncel vd., 2017).

- *Hidrotermal Yataklar*

Magmatik dönemin sonunda, sulu eriyikler tarafından oluşturulan yataklardır. Yan kayaçlar arasındaki her türlü boşluğun doldurulması ile damar tipte veya yan kayacı metasomatik olarak etkileyerek ornatma tipte oluşurlar. Batman-Tizi-Örenağıl, Malatya-Deveci ve Karakuz, Adana-Aşılık, Niğde-Armutbeli, Sivas-Pınarbaşı, Otlukilise ve Yellice-Deveci yatağı bu tipte yataklardır (Kırıkoğlu, 1992).

- *Volkano-Sedimanter Yataklar*

Denizaltı volkanizmasına bağlı olarak oluşan ve denizel çökeller ve volkanik kayaçlarla ilişkili ve eş zamanlı oluşmuş tabakalı demir yataklardır. En önemlisi Balıkesir-Büyük Eymir yatağıdır.

- *Ayrışma Ürünü Yataklar*

i. Oksidasyon Zonu Yatakları

Pirit, kalkopirit, siderit, ankerit ve silikatlı demir minerallerinin yüzeysel ayrışmaları ile oluşurlar. İzmir-Yazıbaşı yatağı bu tipte bir yataktır.

ii. Lateritik Demir Yatakları

Ultrabazik kayaçların ve itabiritlelerin tropik-hümid iklimlerde yüzeysel ayrışmaları ile oluşan yataklardır. Manisa-Çaldağ ve Eskişehir-Adatepe bu tipte yataklardır.

- *Fangloma Tipi Yataklar*

Sivas-Divriği C Plaseri gibi yüksekçe bir yerde bulunan birincil yatağın parçalanarak dik yamaç boyunca akması ve yamaç dibinde gevşek bir halde ve yamaç yelpazesi şeklinde birikmesi ile oluşurlar.

- *Plaser Tip Yataklar*

Plaser veya kırıntı yataklarının oluşumunun esası, fiziksel olarak parçalanıp, ufalanan-aşınan minerallerin taşınarak, yoğunluklarına göre birbirinden ayrılıp, aynı ya da benzer yoğunlukta olanların belirli bir bölgede birikmesine dayanır. Akarsu Plaserleri, Deniz Kıyısı Plaserleri ve Fosil Plaserler olarak sınıflandırılırlar.

i. Akarsu Plaserleri

Birincil yatakların aşınması ile oluşan demir cevheri parçalarının akarsularla taşınırken, genelde yatak civarında uygun ortamlarda depolanması ile oluşurlar.

ii. Deniz Kıyısı Plaserleri

Akarsular tarafından kıyılara taşınan manyetit, ilmeno-manyetit, hematit ve limonit cevher parçalarının, diğer kayaç parçaları ile birlikte kıyılara taşınması ve dalgalarla zenginleşerek kıyı boyunca uzanan demirce zengin plaserler oluşturmasıyla oluşurlar. Manyetit içerikleri %3,5-5,8 arasında değişen Samsun-Çarşamba, Perşembe-Efirli, Ordu-Ünye batısı yatakları bu tip yataklanmalardır.

iii. Fosil Plaserler

Jeolojik devirlerde oluşmuş plaser demir yataklarıdır. Hakkari-Taşbaşı, Adana-Çotlu, Hatay-Kastal, Kırklareli-Balaban yatakları bu tiptedirler.

- Kimyasal Sedimanter Yataklar

Kıyı platformlarında oluşmuş, oolitik yapıda, başlıca götit, şamozit, hematit mineralleri içeren yataklardır. Sakarya-Çamdağ, Adana-Beypınarı yatakları örnek verilebilir.

- Metamorfik Yataklar

Değişik kökenli birincil yatakların şiddetli bölgesel metamorfizma sonucunda şekil ve mineral içeriği açısından değişmeleriyle oluşurlar. Bitlis-Ünaldı ve Süllapdere, Adıyaman-Bulam, Kahramanmaraş-Çakçakdere, Arpacık ve Mendikli, Yozgat-Sarıkaya, Aydın-Çavdar ve Koçarlı, Muğla-Sakarkaya yatakları bu tipte kabul edilmektedir (Tuncel vd., 2017).

2.2. Demir Mineralleri

Demir, doğada serbest olarak pek bulunmaz. En çok bulunan bileşikleri hematit, limonit, manyetik demir oksit, siderit ve pirittir. Saf demir, demir oksidin hidrojen akımında indirgenmesi ya da demir sülfat eriyiğinin elektrolizi ile elde edilir. Saf demir kül rengi beyazdır, kolayca işlenebilir. İnce tel ve levha haline getirilebilir. Isı ve elektriği iyi iletir. Normal sıcaklıkta kuru hava demire etki yapmaz, ama nemli havada bulunan oksitleyici gazların etkisiyle yüzeyi oksitlenir, kırmızı demir oksitle kaplanır. Demirin Fe^{2+} ve Fe^{3+}

olmak üzere iki farklı iyonu vardır. Fe^{2+} derin ortam koşullarında, Fe^{3+} ise yüzey ortam koşullarında oluşan minerallerin yapısında bulunurlar. Hematitin α türü trigonal, γ türü ise kübiktir. Çok az su içeren türleri hidrohematit olarak adlandırılmaktadır. İlmenit, götit, manyetit ve burnotit gibi minerallerden özellikle kiraz kırmızısı rengi, yüksek sertliği ve manyetik özelliği olmayışı ile ayrılır. Ekonomik öneme sahip hematit yataklarının çoğunluğu sedimanter yataklarda metasomatik oluşumlarla ilişkilidir (Wills ve Munn, 2006; Lin vd., 1997).

Kimyasal bileşimi %72 Fe ve %28 O olan manyetit, benzeri olan götit, kromit gibi minerallerden kuvvetli manyetik özelliğiyle ayrılır. 580 °C'nin üzerinde manyetik özelliği kaybolur (Yurdağül vd., 2005).

Bileşiminde %62,9 Fe, %27 O ve %10,1 H₂O olan götit kristal yapısında %5'e kadar manganez demirin yerine geçebilir. Limonitten dilinimi, ışınal büyümesi ve diğer kristallenme biçimleriyle ayırt edilir. Götite yatakları Türkiye'de Malatya ve Kayseri bölgesinde bulunmaktadır (Kırıkoğlu, 1992; Weiss, 1985).

Bunların haricindeki bileşikler sülfürlü, sülfatlı ve karbonatlı bileşiklerdir. Bu bileşikler ön zenginleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra yüksek fırınlarda ve benzeri tesislerde kullanılırlar. Tablo 2.1'de bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2. 1. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri (Habashi, 1997).

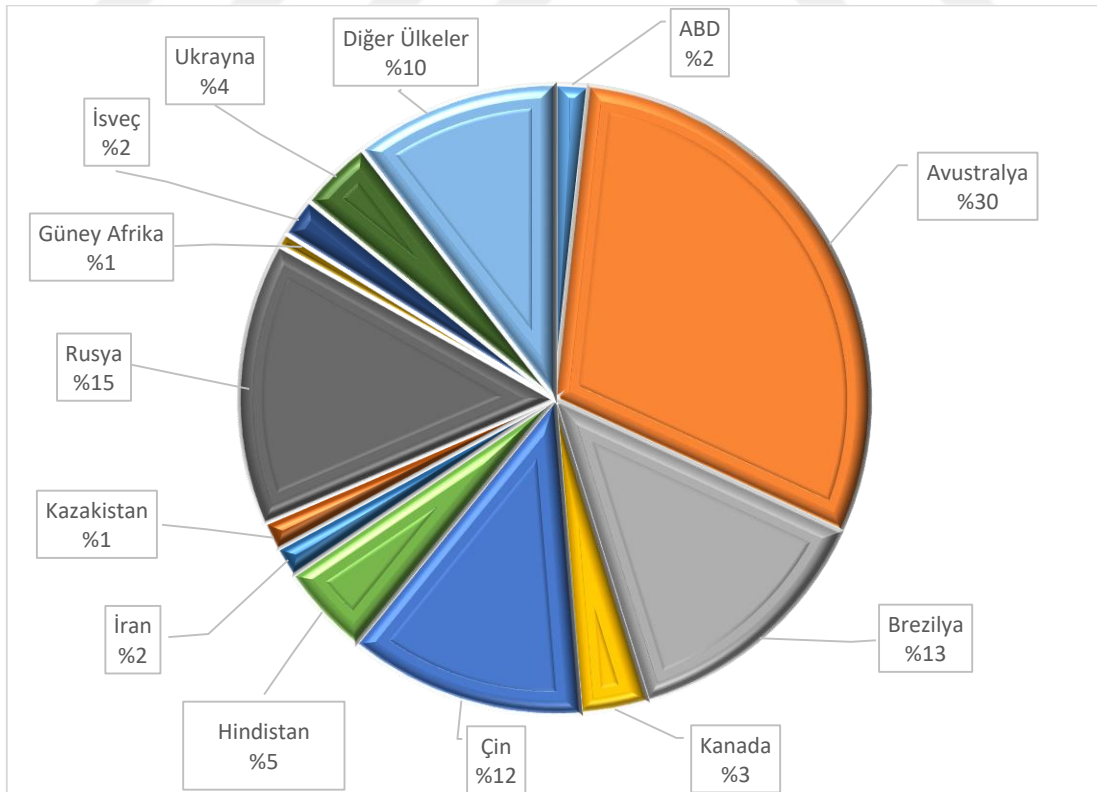
Cinsi	Kimyasal Formül	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (Mohs)	Fe (%)	Manyetik Özellik
Manyetit	Fe ₃ O ₄	4,9-5,2	5,6-6	74	Ferromanyetik
Hematit	Fe ₂ O ₃	4,9-5,9	6,5	69,64	Yok
Limonit	Fe ₂ O ₃ •3H ₂ O	4,0-4,3	5-5,5	62,30	Yok
Siderit	FeCO ₃	3,7-3,9	4-4,5	48,00	Yok
Götite	Fe ₂ O ₃ •H ₂ O	3,8	5-5,5	62,69	Yok
Pirit	FeS ₂	4,9-5,2	6-6,5		Paramanyetik
İlmenit	FeTiO ₃	4,0-7,2	5-6		Isıtılınca manyetik özellik kazanır

2.3. Dünya ve Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

2.3.1. Dünya Demir Cevheri Rezervleri

1950'lere kadar demir cevherleri genellikle cevher yataklarından sağlanır, cevher ve konsantre kısa mesafeler üzerinden taşınırdı. Ancak 1950'den bu yana çelik üretimindeki artış, büyük tonajlı gemilerin yapılması, artan enerji ve işçilik fiyatlarından dolayı verimliliğin artırılmasına duyulan ihtiyacın bir sonucu olarak bazı temel değişiklikler olmuştur.

Demir rezervleri hemen hemen tüm ülkelere yayılmış durumdadır. Avustralya, Rusya, Brezilya, Çin, Hindistan, Ukrayna ve Kanada dünyada en büyük rezerve sahip ülkelerin başında gelmektedirler. 170 milyar ton olan dünya rezervinin %80'inden fazlası bu ülkelerde bulunmaktadır. Dünyada önemli demir üretici ülkeler, en büyük rezervlere sahip ülkelerdir. Büyük rezervlere sahip ülkeler kendi demir cevheri gereksinimlerinin yanı sıra dünya ülkelerinin gereksinimlerini de karşılamaktadır (Ersöz vd., 2015). Dünya demir rezervi dağılımı Şekil 2.1'de demir üretimi ve rezervi Tablo 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2. 1. Dünya demir rezervi dağılımı (Tuncel vd., 2017).

Tablo 2. 2. Dünya demir üretimi ve rezervi (milyon ton) (Tuncel vd., 2017).

Ülkeler	Üretim		Rezerv	
	2015	2016	Ham Cevher	Demir İçeriği
ABD	46	41	3.000	790
Avustralya	817	825	52.000	23.000
Brezilya	397	391	23.000	12.000
Kanada	46	48	6.000	2.300
Çin	375	353	21.000	7.200
Hindistan	156	160	8.100	5.200
İran	27	26	2.700	1.500
Kazakistan	21	21	2.500	900
Rusya	101	100	25.000	14.000
Güney Afrika	73	60	1.200	770
İsveç	25	25	3.500	2.200
Ukrayna	67	58	6.500	2.300
Diğer Ülkeler	132	120	18.000	9.500
Dünya Toplamı (yaklaşık)	2.280	2.230	170.000	82.000

2.3.2. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

Ülkemizde çeşitli bölgelerde demir cevheri yatakları olmasına rağmen, bu yatakların birçoğu işletmeye elverişli boyutlarda değildir. Entegre demir çelik fabrikalarında kullanılacak özellikteki demir cevheri rezervleri Sivas, Malatya, Bingöl, Adana, Kayseri bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Bilinen demir cevheri rezervlerimiz bugünkü tüketim seviyesi ile entegre demir çelik fabrikalarının gereksinimini uzun süre karşılayabilecek durumda değildir. Geçmiş yıllarda bu yataklarda rezerv geliştirmeye yönelik belirli arama çalışmaları yapılmıştır. Bu yataklardaki cevherlerin Fe tenörü %50-62 arasında olup, herhangi bir zenginleştirme işlemi gerektirmeden, kırılıp boyutlandırıldıktan sonra yüksek fırınlarda kullanıma uygun hale gelmektedir. Yüksek fırınları besleyecek doğrudan şarja uygun demir rezervi 2015 yılı itibariyle 124,6 milyon ton (Görünür+Muhtemel) %55 Fe (84 milyon ton metal demir) rezervine sahiptir (Tuncel vd., 2017).

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

Ülke genelinde mostra veren demir cevheri zonlarının etüt ve arama çalışmaları hemen hemen tamamlanmıştır. Demir yataklarının, ofiyolitik kayaların ve granitik kayaların Türkiye'deki bölgesel dağılımları birbiriyle karşılaştırıldığında, demir yatakları ile ofiyolitik kayaların yakından ilişkili olduğu görülmektedir.

Ülkemizde bulunan demir cevherlerinin entegre tesislerce istenmeyen bazı empürileri içermeleri nedeniyle bu yataklar belirli dönemlerde kısmen işletilmiştir. Bugün için önemli bir bölümü işletilmeyen yaklaşık 1,3 milyar ton olan bu yatakların tenörleri %19-54 Fe arasında değişmektedir (Yalçın ve Bozkaya, 2016; Boyrazlı, 2008).

Bu yatakların büyük çoğunluğunun zararlı empürilerden arındırılması için uygun cevher zenginleştirme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bu yataklar Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2. 3. Türkiye potansiyel demir cevheri rezervi (Tuncel vd., 2017).

Yatak Adı	Fe (%)	Rezerv (Bin Ton)	Açıklama
Malatya-Hekimhan-Hasançelebi	19,00	685.000	TiO ₂ , düşük tenör
Malatya-Hekimhan-Karakuz	41,08	17.500	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Sivas-Gürün-Otluklise	31,76	34.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
Sivas-Kangal-Çetinkaya	54,00	500	Düşük tenör
Sivas-Divriği-Dişbudak	41,41	300	SiO ₂ , düşük tenör
Sivas-Divriği-Kızıldağ	28,50	240	SiO ₂ , S, düşük tenör
Sivas-Divriği-Çaltı-Kurudere	50,00	120	S
Sivas-Divriği-Yellice	19,00	125.000	Düşük tenör
Erzincan-Kemaliye-Bizmişen	53,00	21.500	S, düşük tenör
Kayseri-Pınarbaşı-Uzunpınar	50,00	1.500	SiO ₂
Kayseri-Yahyalı-Karamadazı	51,00	500	Düşük tenör
Ankara-Bala-Kesikköprü	44,52	1.800	SiO ₂ , S
Balıkesir-Havran-B.Eymir	53,00	3.350	As
Balıkesir-Ayvalık-Ayazment	52,00	5.600	Cu
Çanakkale-Merkez-Kuşçayırı	35,00	430	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Bingöl-Genç-Avnik	43,65	40.000	P ₂ O ₅
Bitlis-Meşesirtı-Öküzyatağı	15,60	3.100	P ₂ O ₅
Adıyaman-Çelikhan-Pınarbaşı-Bulam	28,56	31.000	P ₂ O ₅
Sakarya-Karasu-Çamdağ ¹	18,38	79.000	CaCO ₃ , düşük tenör
Sakarya-Karasu-Çamdağ ²	31,76	34.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
K.Maraş-Elbistan-Nergele	52,00	4.000	As
K.Maraş-Elbistan-Çakçak Dere	40,00	1.200	SiO ₂
Gaziantep-İslahiye-Korudağ	30,00	80.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
Gaziantep-İslahiye-Cabbardağı	30,00	10.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
K.Maraş-Göksun-Beritdağı	52,00	150	Dekapaj
Hatay-İskenderun-Payas	35,00	68.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , düşük tenör
Hatay-Kırıkhan-Kastal	33,76	6.000	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , düşük

Tablo 2. 3. Türkiye potansiyel demir cevheri rezervi (Tuncel vd., 2017) (devamı)

Yozgat-Sarıkaya-Uzunkaya	14,20	6.600	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-Atkayası	22,00	380	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sarıkaya-Karabacak	30,00	4.500	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sorgun-Yılanpınar	20,00	30.000	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sorgun-Battallar	20,00	13.000	Düşük tenör, dekapaj
Yozgat-Sorgun-İnüstü	20,00	42.000	Düşük tenör, dekapaj
Aydın-Söke-Çavdar	42,00	12.000	Düşük tenör
Afyon-Çay-Sultandere	50,40	465	Dekapaj
İzmir-Torbalı-Hortuna	45,80	2.000	As
Kütahya-Emet-Küreci	42,00	660	SiO ₂
Kütahya-Emet-Çatak	50,00	1.900	S
Kütahya-Emet-Karaağıl	48,80	2.000	PbS, Zn
Kütahya-Simav-Gönçek	40,00	140	Dekapaj
Kütahya-Simav-Kalkan	50,00	500	S, SiO ₂
Eskişehir-Sivrihisar-Karaçam	45,00	2.150	Ni, As
İçel-Gülpınar-Örendüzü	35,00	11.000	Düşük tenör, dekapaj
TOPLAM		1.383.085	

2.4. Demir Cevherlerinden Pik Demir Üretimi

Dünya üzerinde mevcut demir cevheri yataklarının İsveç'teki ocaklar haricinde tümü açık ocak işletmesi olarak faaliyet göstermektedir. İsveç'te yıllık üretimi ortalama 20 milyon ton olan Kiruna madeninde yeraltı madenciliği uygulanmaktadır (Habashi, 1997). Üretilen cevherler uygun kimyasal bileşime sahip olması durumunda sadece tane boyu özellikleri ayarlanarak ocaktan üretildiği şekilde yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabilirdiği gibi, demir içeriği düşük olan ve/veya empürite içeren cevherler, demir içeriğini %63'e kadar arttırmak, empüriteleri azaltmak ve ürünlerin fiziksel koşullarını kontrol etmek için genelde cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulup daha sonra sinter ya da pelet yapıldıktan sonra kullanılmaktadır. Yıllara göre Türkiye demir cevheri üretimi Tablo 2.4'te verilmiştir (Kırıkoğlu, 1992; Yurdagül vd., 2005).

Tablo 2. 4. Yıllara göre Türkiye demir cevheri üretimi (Tuncel vd., 2017).

Yıl	Üretim (ton)
2004	4.119.484
2005	4.598.230
2006	3.785.121
2007	4.849.397
2008	4.696.950
2009	3.854.972
2010	5.814.045
2011	6.450.480
2012	4.969.901
2013	8.589.362
2014	11.887.154
2015	7.760.957

2.4.1. Demir Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Aglomerasyonu

Geleneksel yöntemle pik üretiminin gerçekleştirilebilmesi için demir cevherlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekir. Aranılan fiziksel özellikler daha çok

cevher tanelerinin boyut ve mukavemetleri ile kimyasal özellikler ise Fe, S, P ve alkali içerikleriyle ilişkilidir (Boyrazlı, 2008). Ülkemizdeki cevherlerin tenörlerinin düşük olması nedeniyle cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulması kaçınılmazdır. Düşük tenörlü cevherler, takip eden redüksiyon işlemleri için uygun bir kimyasal kompozisyon oluşturmak ve ulaşım maliyetlerini düşürmek amacıyla cevher hazırlama işlemlerine tabi tutularak konsantre üretilir (Habashi, 1997).

Demir cevherlerinin zenginleştirme işlemlerinde gangın tamamı asidik olduğundan fazla miktarda silika içerir. Cevher içindeki zararlı bileşenler, hem metalurjik işlemleri zorlaştırmakta, hem de demir ve çeliğin kalitesini düşürmektedir. Cevher hazırlama işlemleri, tane boyutu küçültme, yıkama, filtreleme, sınıflandırma, yoğunluk farkına göre ayırma, manyetik ayırma ve yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanarak yapılan yüzdürme-batırma (flotasyon) işlemlerinden oluşmaktadır (Hacıfazlıoğlu, 2011). Zenginleştirme işlemlerini, peletleme, sinterleme ve briketlemeden oluşan aglomerasyon işlemleri takip etmektedir (Weiss, 1985).

Demir cevherlerinin kırma işlemleri konvensiyonel ekipmanlarla yapılır. Primer kırma 3500 t/sa. kapasiteli döner veya çeneli kırıcılarda ikincil veya üçüncül kırma işlemleri ise yaygın olarak konili kırıcılarda yapılmaktadır. Günümüzde ise bunların yerini yarı otojen değirmenler almaktadır. Bu tür öğütmede değirmen hacminin %6'sı kadar yaklaşık 100 mm çapında bilye değirmene konularak öğütme yapılmaktadır. İnce öğütme bilyeli ya da çubuklu değirmenlerde yapılmakta ve genellikle bu sistem bir hidrosiklonla kapalı devre olarak çalıştırılmaktadır. Eleme için eliptik veya lineer titreşimli eliptik elekler tek veya çok katlı olarak kullanılabilir (Habashi, 1997; Weiss, 1985).

Demir cevherlerinin konsantrasyonu genel olarak demir cevheri ve gang arasındaki fiziksel farklılıklara dayanır. Flotasyon ve elektrokimyasal konsantrasyonda fizikokimyasal özelliklerdeki farklılıklar ön plana çıkar. Flotasyon reaktiflerinin pahalı olması nedeniyle son zamanlarda birçok işletme gravite ayırma ve manyetik jigleme metotlarının geliştirilerek demir cevherlerinde uygulanması yolunu tercih etmektedir (Wills ve Munn, 2006; Lin vd., 1997).

Demir mineralleri gang minerallerinden daha yüksek bir yoğunluğa sahip olduğundan, birçok durumda gravite ve santrifüj konsantrasyon işlemi yapılır. Kaba partiküller için ağır ortam ayırması, orta ebatları partiküller için silindirik veya siklon seperatörler, ince tanelerde ise gravite ayırması, humpreys ve reichhert spirallerinin kullanımı uygundur.

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

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

Manyetit cevheri en çok manyetik özellik gösteren cevherdir. Hematit ve siderit gibi cevherlerde kavrulma işlemine tabi tutularak manyetik özellik kazandırılıp kolayca konsantre edilebilmektedirler (Boyrızlı, 2008).

Flotasyon işleminde yüzey reaksiyonları gerçekleştiğinden, işlemin başarısı, mineral yüzeylerinin davranışlarına bağlıdır. Flotasyon -149 µm tane boyutundaki ince taneli cevherler için kullanılan genel bir konsantrasyon metodu olup, başarılı olabilmesi için önemli olan birkaç faktör vardır. Bunlar, üniform bir tane boyutu, mineral ile uyuşan reaktiflerin kullanılması, hava kabarcığı ile mineralin etkileşimini sağlayacak su şartlarıdır. Demir cevherlerinde rastlanan başlıca gang mineralleri yüksek fırınlarda cüruf yapan asit karakterli silikatlar ve alüminatlarla, bazik karakterli kalker ve manyezitlerdir. Ayrıca manganez, fosfor, kükürt, arsenik, çinko, kurşun, nikel, vanadyum, bakır, krom ve titan gibi kimyasal elementlere de demir cevherlerinde sık sık rastlanır. Demir cevherlerinde farklı flotasyon metotları kullanılabilir. Amaç demirce zengin konsantre elde etmek ve gangi ise atıkta toplamaktır. Hematit, genellikle rombohedral kristal yapıya sahip bir mineral olarak gözükse de doğada, toprağımsı ve kristal olmayan şekilleri olduğu gibi, bir boyutu diğer iki boyutundan çok küçük olan, ince tabakalar halinde kristalleşmiş speküler hematit olarak bilinen şekilleri de mevcuttur. Manyetin kristalleri oktahedral şeklinde olup, boyutları her istikamette eşittir. Manyetit ve kristalin (speküler) hematit makrokristal yapıya sahip olduklarından limonite nazaran oldukça yüksek yüzme özelliğine sahiptirler. Hematit de

manyetitten birim yüzey alanına düşen büyük sayıda demir katyonlarına sahip oluşu ve dengede olmayan elektrik yüklerinin yüzey üzerine düzgün bir şekilde dağılmış olmaları nedeniyle daha kolay yüzmektedir (Önal ve Ateşok, 1994; Kaya, 1991).

Demir tenörünü arttırmak için yapılan cevher zenginleştirme işlemlerinde cevher ince taneli boyutlara öğütüldüğü için yüksek fırınlarda kullanılması uygun değildir. Yüksek fırın için besleme, yüksek hızda üniform olarak gaz akışına izin veren geçirgen bir malzeme olmalıdır. Toz haline getirilmiş demir cevheri konsantreleri hem geçirgenlik açısından olumsuzluklar oluşturduğundan, hem de yüksek gaz akışı esnasında ince tanelerin toz olarak olası taşınması açısından üretim olarak uygun olmadığından, fırının dışına atılıp malzemenin azalmaması, redüklenme hızının yüksek olması, fırın şarjının geçirimsizliğini artırılması gibi nedenlerle, daha büyük partiküller halinde topaklaştırılması gerekir. Nodülleme, biriktleme, peletleme ve sinterleme demir cevherlerinin aglomerasyonu için geliştirilmiş olan tekniklerdir (Boyrazlı, 2008).

- **Nodülleme**

Demirli malzemelerin döner bir fırına şarj edilmesi ve ergimeye başladığı noktaya kadar ısıtılması yapılır. Nodüller, şarj fırının içinde karıştırılırken kısmen ergiyen tanelerin sıvılaşmış kısmı ile birbirlerine bağlanmaları sonucunda oluşmaktadır. Yüksek yakıt tüketimi, operasyonun kontrolündeki zorluklar üniform olmayan nodül boyutları ve yüksek fırında zayıf nodül redüklenebilirliği gibi dezavantajları nedeniyle artık kullanılmayan bir tekniktir (Boyrazlı, 2008).

- **Briketleme**

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

- **Peletleme**

Peletleme, demir cevheri endüstrisinde soğukta sertleştirilen (soğuk bağlı pelet) ve yüksek sıcaklıklarda sertleştirilen (pişirilmiş pelet) olmak üzere iki şekilde üretilen, yaygın olarak kullanılan ve uygun çalışma için bağlayıcı gerektirmesi bakımından sinterleme ve briketlemeye göre farklı olan bir topaklaştırma yöntemidir. İnce taneli demir oksit

tanelerinin bir arada tutunmaları bağlayıcı gerektiren bir işlem olup bağlayıcı ilave edilerek üretilen bu aglomeralar ya düşük sıcaklıklarda (25-200 °C) ya da yüksek sıcaklıklarda (1250-1350 °C) sinterlenerek mukavemet kazandırılırlar. Demir cevherleri konsantrelerin peletlenebilmeleri için tane büyüklüklerinin, %50-80'i 325 mesh'in (45 µm) altında olması gerekir. İnce taneli cevherlerin topaklaştırılması tambur veya tabla üzerinde gerçekleştirilmektedir (Boyrazlı, 2008).

Yüksek sıcaklıkta sertleştirilen peletlerde kullanılan bağlayıcılar, nemli cevhere plastik özellik kazandırarak, şekillendirilen peletler içinde kontrollü bir hızla büyüyen çekirdeklerin oluşumunu sağlayıp, kurutma esnasında, nem uzaklaştırılırken aglomeralar içindeki partikülleri pelet ısıtılıp taneler bir arada sinterleninceye kadar bir arada tutar. Peletleme işlemlerinde kullanılan bağlayıcılarda dikkate alınan husus yüksek kalitede ve düşük maliyette pelet üretilmesi olup aynı zamanda minimum kirletici ve minimum proses güçlüğü ile çalışılabilen bağlayıcılardır. Killer ve koloidal mineraller, organik polimerler ve fiberler, çimentolar ve cürufu malzemeler, tuzlar, inorganik polimerler gibi bağlayıcılar kullanılabilir (Eisele ve Kawatra, 2003; Qiu vd., 2004a; Qiu vd., 2004b; Forsmo ve Hägglund, 2003; Mohameda vd., 2003).

Soğukta sertleşen pelet üretim yöntemi, pişirilerek sertleştirilen pelet üretim yöntemi ile benzerdir. Bu peletleme yöntemindeki farklar, kullanılan bağlayıcı türü ve kurutma sıcaklığıdır. Pelet pişirme işlemi yapılmadan, sadece kurutularak kullanıldığı için bağlayıcılık özelliği kuvvetli olan bağlayıcı türleri seçilmelidir. Kurutma işlemi ile pelet bünyesindeki su buharlaştırma etkisiyle bünyeden uzaklaştırılır. Suyun oluşturduğu kapiler kuvvetin etkisi yitirildiğinden taneleri bir arada tutan tek kuvvet bağlayıcının oluşturduğu kuvvettir. Soğukta sertleşen pelet üretiminde genellikle organik esaslı bağlayıcılar kullanılmaktadır. Üretilen peletler, DRI proseslerinde kullanılmakta, yüksek fırın için soğukta sertleşen peletler uygun olmamaktadır.

Yüksek fırında kullanılacak peletlerin mukavemetinin en az 2500 N/pelet olması istenirken, soğukta sertleşen peletlerin 250-300 N/pelet basınç dayanımına sahip olması yeterli olmaktadır. Soğukta sertleşen peletler her ne kadar diğerine göre daha düşük mekanik dayanıma sahip olsalar bile indirgenme davranışları (indirgenebilirlik, şişme oranı) oksitli ortamda pişirilen peletlere oranla yüksek gözenekli oluşlarından dolayı daha üstündür. Ayrıca organik bağlayıcılar tarafından pelete verilen karbon, peletlerin indirgenebilirliklerini hızlandırır.

Soğukta sertleşen peletlerin içine redükleyici bir madde ile birlikte cüruf yapıcı olarak görev yapacak olan flaks maddesi ilave edildiğinde bu peletler kompozit pelet olarak adlandırılmaktadır. Bu peletler, oda sıcaklığı veya civarında taşınması için yeterli mukavemet kazandırılmış peletlerdir (Mohamed vd., 2003; Samskog vd., 2002; Kawatra ve Ripke, 2002; Beer vd., 1998; Meech ve Paterson, 1984; Ersundu, 2007; Firth, 1944; Graham, 1983; Ghosh vd., 1999).

Kompozit peletlerin kullanımı, oksit ve karbonun iyi karışmasına bağlı olarak yüksek reaksiyon hızına sahip olması, koklaşmamış kömür ve odun kömürü gibi tozların kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. Bu şarj maddeleri yüksek fırın dışında alternatif demir üretim teknolojileri sunmaktadır (Ghosh vd., 1999). Özellikle yeni demir çelik üretim teknolojilerinde kullanılan fırınlarda düşük yükseklikteki pelet katmanları kullanıldığı için peletin üzerine minimum yük bindiğinden, peletlerin yüksek dayanımda olmalarına gerek yoktur. Ancak ticari boyuttaki bir üretim tesisinde taşıma gibi işlemlerde 250-300 N/pelet basma mukavemeti gibi düşüğe olsa bir basma dayanımı gerektirmektedir (Agrawal vd., 2000; Anameric ve Kawatra, 2004; Anameric vd., 2005; Agrawal ve Chauhan, 2006).

Demir cevherlerinin peletlenmesinde yaygın olarak kullanılan bağlayıcı türü bentonit olsa da bununla rekabet edebilecek hem organik hem de inorganik birçok bağlayıcı türü bulunmaktadır. Demir cevheri peletleme işlemlerinde kullanılan malzemelerde dikkate alınan husus yüksek kalitede ve düşük maliyette pelet üretilebilmesi olup, aynı zamanda minimum kirletici özelliği olan ve minimum proses güçlüğü ile çalışılabilen bağlayıcılardır.

Kompozit peletler, çeşitli bağlayıcı ve flaks kombinasyonları ile kok tozları ve demir cevheri konsantresi kullanılarak üretilip, soğuk bağlanma teknikleri ile düşük sıcaklıklarda bağlayıcının fizikokimyasal değişikliğe uğramasıyla sertleştirilebilirler (Benkli, 2008). Bu amaçla birçok organik esaslı bağlayıcı kullanılmış olup bu doktora çalışmasında kullanılacak olan melas ve jöle hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmektedir:

Melas

Melas, kamış ve pancar şeker fabrikalarında, sakarozun kristal halde elde edilmesi için yapılan kademeli işlemlerin en sonunda geriye kalan koyu kahve renkli, ortalama %50 şeker ihtiva eden, yüksek viskoziteli (kıvamlı) şurupdur. Şeker üretim prosesi neticesinde içerisinden daha fazla sakaroz kristalize edilmesi masraf ve zaman ekonomisi açısından verimli olmayan bir kalıntıdır (URL-7, 2015).

ii.Jöle

Bitkisel ürünlerden elde edilen yapışkan, kıvam verici, soğuk suda şişen, sıcak suda çözünen, soğuduğu zaman jelatinimsi ve homojen kütle halini alan genellikle tatsız olan ürünlerdir. Jölenin ana hammaddesi karengan adı verilen, deniz yosunlarından elde edilen sülfate edilmiş polisakkarit de denilen kompleks karbonhidratlardır. Polisakkaritler genelde $C_x(H_2O)_y$ simgesiyle formülize edilirler. Burada x, 200 ile 2500 arasında bir sayıdır ve y, genelde $40 \leq y \leq 3000$ arasında değişir (Benkli vd., 2009).

- **Sinterleme**

Demir çelik sanayinin gelişimine paralel olarak, demir aglomerasyon teknolojisi de hızla gelişmiş ve özellikle sinterleme ve peletleme bu sanayi kolunda önemli bir yer bulmuştur. 19. yüzyılda metal endüstrisinde kesikli bir işlem olarak ortaya çıkan sinterleme demir cevherlerinin yanı sıra bakır ve kurşun cevherleri için de kullanılmıştır. Sinterleme toz cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Sinterleme, karışım içindeki partikül atomlarının, ısının etkisi sonucu oluşan kısmi ergime ile ufak parçaların temas yüzeylerinden birbirine yapışmaları, yeniden kristalleşme ile difüzyon bağlarının oluşması ve partiküllerin birbirlerine bağlanmalarını sağlayan hematit ve manyetit kristallerinin büyümesi işlemi olarak adlandırılır. Bu işlemler toz cevherlerle karıştırılmış olan kok tozunun yanması sırasında meydana gelmekte ve bu işlem sabit veya hareketli sinter makineleriyle yapılmaktadır (Vining, 2005; Gupta ve Venkataramana, 2000).

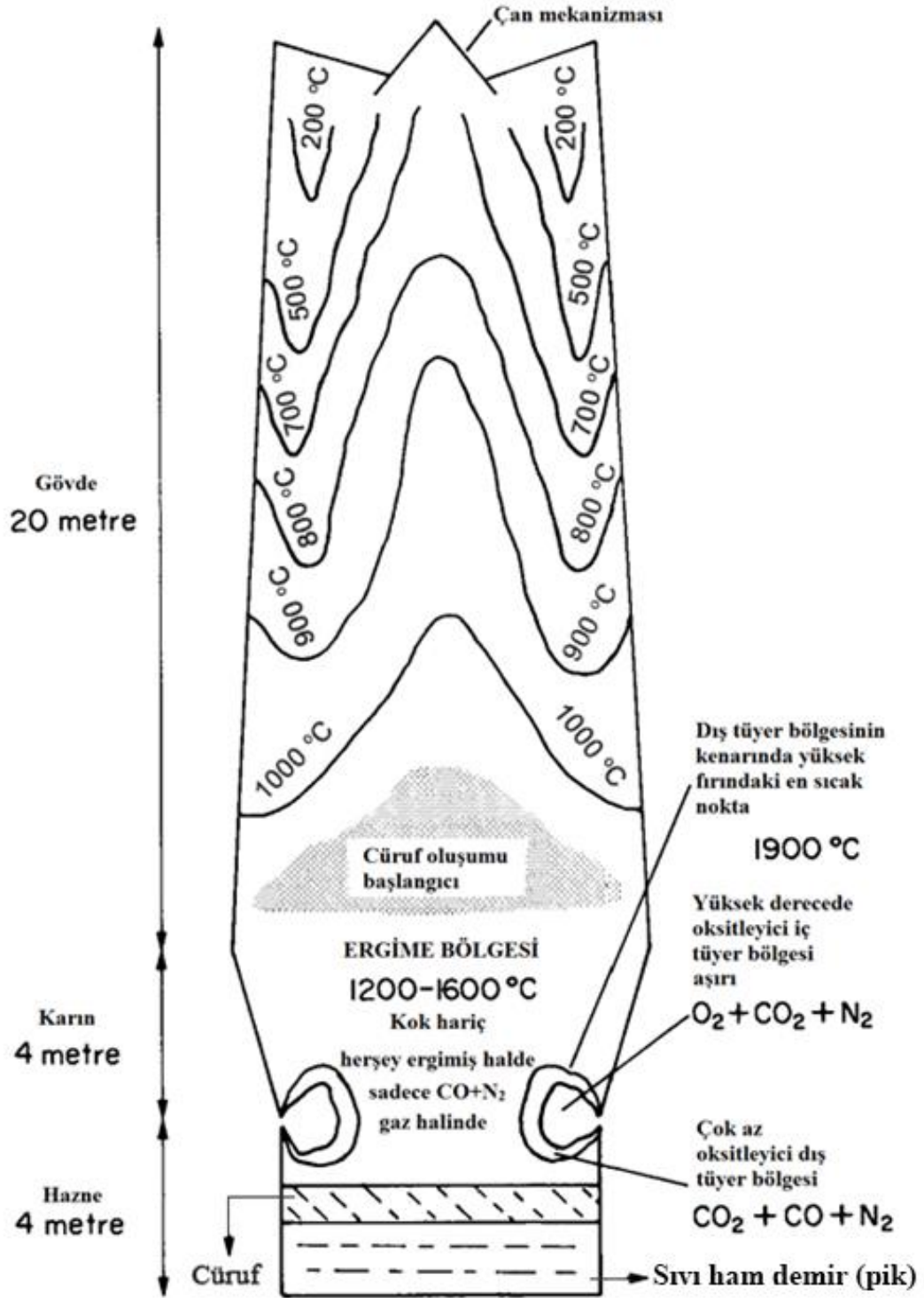
Sinterleme için demir cevheri tozuna (0-8 mm), gerekli katkı maddeleri (CaO+MgO) ve kok tozu ilave edilmekte ve karışım bir karıştırıcıya verilmektedir. Karıştırıcıda iyice karışıp topaklanan malzemeler, bantlar vasıtasıyla sinterleme fırınına gider. Bu fırın genellikle döner ızgaralı bir fırın tipindedir. Izgara üzerine önce 10-20 mm kalınlığında ince sinter verilir. Böylelikle, hem ızgara açıklıklarının kapanması sağlanır hem de ızgaralar yüksek sıcaklıktan korunur. Izgara üzerine yüklenen malzeme ateşleme başlığı altından geçerken karışım içindeki kok ateşlenir ve yanmaya başlar. Izgara ilerledikçe üstten verilen hava vasıtasıyla yanma alt kısma doğru ilerler. Yanma bölgesinde sıcaklık, 1300-1400 °C'ye kadar çıkmaktadır. Bu sıcaklık nedeniyle, cevher ve katkı maddeleri, sıcaklıkla parçalanarak içeriklerini kaybetmekte ve taneler arasında sinter bağları kurulmaktadır. Döner ızgaralı fırının sonuna doğru sinterleme işlemi tamamlanmaktadır (Komarov ve Kasai, 2004; Vanderheyden ve Mathy, 2000).

2.4.2. Yüksek Fırında Pik Üretimi

Günümüzde kitle çelik üretiminde büyük bir paya sahip olan geleneksel çelik üretiminin ilk aşaması sıvı ham demir üretimi olup yüksek fırın adı verilen düşey fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Yüksek fırın sürecinin temel amacı demir cevheri ve pelet, sinter gibi hazırlanmış demirli malzemeleri ergiterek sıvı halde ham demir elde etmektir.

Yüksek fırın dairesel kesitli ve refrakter kaplı çelik gövdeye sahip bir fırındır (Şekil 2.2.). Fırın belli parça boyutuna sahip demir içeren malzemeler, kok ve katkı malzemelerinden kontrollü bir şekilde hazırlanmış bir karışım ile doldurulur. Kokun yanması için gerekli hava fırının alt bölgesine ısıtılmış olarak tüyerlerden üflenir. Tüyerlerin hemen önündeki bölgede, kokun yanması sonucu, temel bileşenleri CO ve N₂ olan çok sıcak gaz oluşur. Bu gaz fırın içerisinde yukarıya doğru çıkar ve fırında bulunan katı maddeleri ısıtır ve bu maddelerle reaksiyona girer. Fırının tüyerlerin altında kalan bölgesi hazne olarak bilinir. Haznede var olan sıcaklıklarda metal ve cevherdeki gang, katkı malzemeleri ve kokta bulunan külden oluşan cüruf sıvı haldedirler. Metal ve cüruf haznede iki karışmaz sıvı olarak toplanırlar. Tüyerlerin önündeki bölgede yanarak gazlaşması ve fırının alt bölgelerinde demirin ve oluşan cürufun erimesi nedeniyle gövdede bulunan katı maddeler aşağıya doğru hareket ederler ve fırının içerisinden yaklaşık olarak 8 saat içinde geçerler. Bu duruma bağlı olarak fırına belli aralıklarla demir içeren malzemeler, katkı malzemeleri ve koktan oluşan şarjlar yapılıp, sıvı metal ve sıvı cüruf fırının alt kısmından dışarıya alınır (Treptow ve Jean, 1998; Zuo, 2002).

Bir yüksek fırında, 1000 kg pik demir üretmek için fırına, Fe içeriğine bağlı olarak 1700 kg cevher, 500-650 kg kok, 250 kg flaks, 1,8-2 m³ hava beslenir, pik demirin yanısıra, 200-400 kg cüruf, 50 kg baca tozu ve 2,5-3,5 m³ baca gazı elde edilir (Hooey vd., 2001; Ersundu, 2007). Yüksek fırında kullanılan kokun %90 civarında karbon içermesi arzu edilirken, kükürt, kül ve diğer empüritelerin minimum olması istenir. Yüksek fırından yaklaşık olarak %27 CO, %12 CO₂, %60 N₂ ve %1 H₂ ve eser miktarlarda siyanür içeren diğer gazlar elde edilir (Habashi, 1997).



Şekil 2. 2. Yüksek fırının şematik görünümü (Moore, 1981).

Fırını gövdenin yukarisından terk eden gazların hacmi çok büyüktür (1 ton sıcak metal için 2 tondan daha fazla gaz fırını terk eder). Fırını terk eden gazlar %20 veya daha fazla CO ve bir miktar (en çok %5) H₂ içerir ve bu nedenle de yakıt olarak kullanılabilir ölçüde kalorifik değere

sahiptir. Bu nedenle gövdeyi terk eden gazlar atmosfere verilmeyip toplanır ve temizlendikten sonra yakıt olarak kullanılır. Fırının tepe bölgesinin tasarımı fırının şarjı esnasında gazların atmosfere çıkışını engeller biçimdedir. Fırının tepe bölgesinin uygun tasarımı ile fırının tepe basıncının 1-3 atm arasında olması sağlanabilir. Fırına sağlanan havanın ısıtılması için her fırın için 3 veya 4 soba vardır (Firth, 1944; Tlgerschiöld ve Hmoni, 1950).

Ekonomik yönden bir fırının mümkün olan en düşük sıcaklıkta çalıştırılması arzulanır. Demirden oksijenin alınması ergime sıcaklıklarından çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden sıcaklık yönünden hiçbir sorun oluşturmaz. Yüksek fırındaki sıcaklık gereksinimi metal ve cürufun ergime sıcaklığına bağlıdır. Saf demirin ergime sıcaklığı 1538 °C'dir. Ancak yüksek fırından alınan metal hemen hemen karbona doymuş haldedir ve içinde Si, Mn, S, P vs. gibi birçok element vardır. Yüksek fırın cürufu temelde SiO₂, Al₂O₃, CaO ve MgO bileşenlerinden oluşur ve bu oksitlerin hiçbir karışımı 1200 °C'de sıvı halde değildir. Bu duruma bağlı olarak yüksek fırın haznesinde bulunması gereken minimum sıcaklık cürufun ergime noktası ile belirlenir. Normal olarak yüksek fırın haznesindeki cüruf sıcaklığı 1500 °C dolaylarındadır; metal sıcaklığı ısı kayıpları nedeniyle cüruf sıcaklığından yaklaşık olarak 50 °C kadar düşüktür (Peacey ve Davenport, 1979).

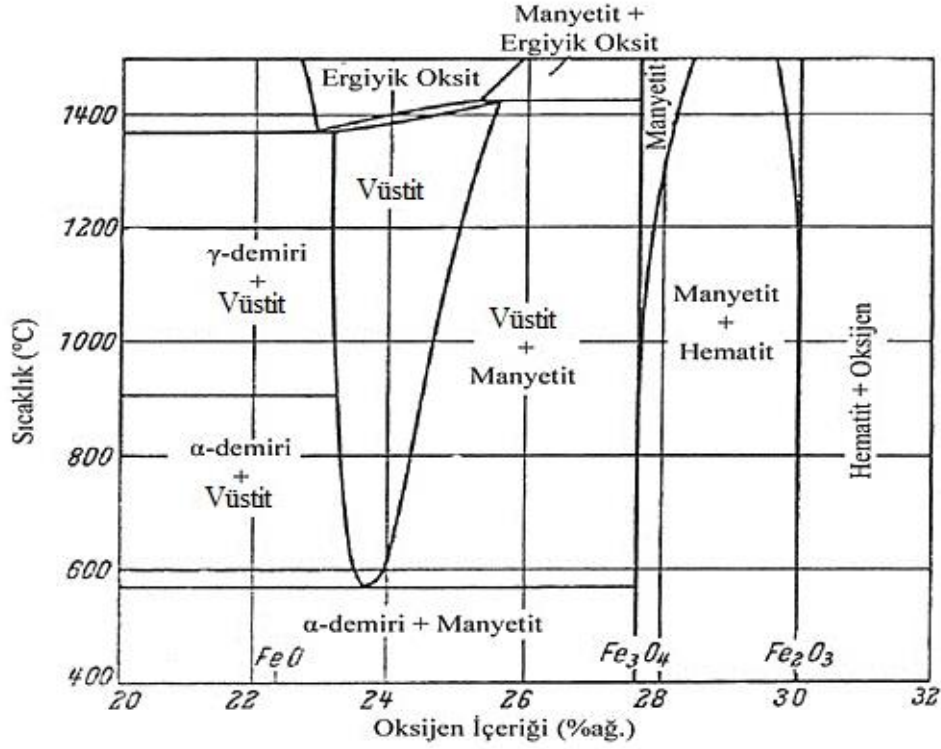
2.5. Demir Oksitlerin İndirgenmesi

Demir oksitlerin indirgenmesi yüksek fırın içinde tüyerlerin önündeki bölgede oluşarak yukarıya doğru hareket eden gazın içerisinde bulunan CO tarafından gerçekleştirilir. Gaz içerisinde bulunabilen H₂'nin de indirgenmeye katkısı vardır. CO ile demir oksitlerin indirgenmesi olayında Fe-C-O üçlü sistemindeki faz ilişkileri oldukça büyük önem taşır.

2.5.1. Fe-O Sisteminin Termodinamiği

Şekil 2.3'te Fe-O faz diyagramı gösterilmektedir. Bu şekilden de görülebileceği gibi demirin oksijen ile oluşturduğu üç ayrı oksit fazı vardır. Bunlar; vüstit (Fe_{1-y}O), manyetit (Fe₃O₄) ve hematit (Fe₂O₃). Bunlardan hematit, Fe₂O₃ bileşimine sahip olup stokiyometrik bir oksittir ve %30,05 oksijen içerir. Manyetit bileşiği ise düşük sıcaklıklarda stokiyometrik bir oksittir ancak yüksek sıcaklıklarda manyetit içerisindeki O/Fe oranı 4/3'ten daha büyük olmaktadır. Manyetit (Fe₃O₄), spinel tipi kübik kristal kafese sahiptir. Sıkı paket kübik kristal kafesinde O²⁻ iyonları ile bunların aralarında daha küçük Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları yer alırlar.

Birim hücrede 32 oksijen ve 24 demir iyonu (8 Fe³⁺ tetrahedral ve 8 Fe³⁺ + 8 Fe²⁺ oktahedral pozisyonunda) vardır. Manyetitin oksidasyonu ile Fe₂O₃ bileşiminde iki değişik oksit (hematit) elde edilir. Bunlar γ-Fe₂O₃ ve α-Fe₂O₃'tür. γ-Fe₂O₃, γ-FeOOH'ın 500 °C'nin altındaki sıcaklıkta dehidratasyonu veya manyetitin 400 °C'nin altındaki sıcaklıkta oksidasyonu ile oluşan, manyetit gibi kübik spinel tipindeki kararsız bir fazdır.



Şekil 2. 3. Fe-O faz diyagramı (Bor, 1989).

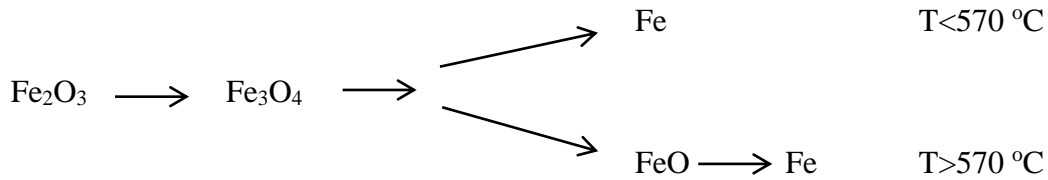
400 °C'nin üzerinde γ-Fe₂O₃, α-Fe₂O₃'e dönüşür. α-Fe₂O₃ romboedrik korundum tipinde kristalleşir. O²⁻ iyonları sıkı paket hegzagonal kristal kafeste yer alırlar ve oktahedral aralıkların 2/3'ü Fe³⁺ iyonları tarafından işgal edilmiştir.

Vüstit, kübik sistemde kristalleşir ve sıcaklığa bağlı olarak %23,2 ile %25,6 arasında değişen oranlarda oksijen içerir. Demir iyonları, sıkı paket oksijen alt kafesinde büyük O²⁻ iyonlarının arasındaki oktahedral alt kafeste bulunurlar. Oksijen alt kafesi büyük oranda tamamen dolu olmasına rağmen, demir alt kafesinde birçok kafes noktası boştur. Kafes yapısında demir eksikliğini doğuran bu durum; demir alt kafesindeki demir iyon boşluklarının oranı "y" ile gösterilerek, vüstit formülünün Fe_{1-y}O şeklinde belirtilmesinin nedenidir. Formüldeki "y" değeri 0,046 ile 0,167 arasında değişebilmektedir. Bu şekilde

demir ile beraberce bulunan vüstit fazının formülü yaklaşık olarak $Fe_{0,95}O$ veya $FeO_{1,05}$ olarak belirlenir. Vüstitte elektriksel nötrlüğü de; noksan demir oranına uygun oranda bulunan üç değerli demir iyonları sağlamaktadır. Vüstit kafesindeki demir iyon boşlukları, metal iyonlarının hareketini mümkün kılarlar. Vüstitin bileşimi, demirin aktivitesi ve oksitle dengede bulunan gaz fazındaki oksijenin kısmi basıncıyla değişir. Yoğunluğu da artan boşluk içeriği ile azalır.

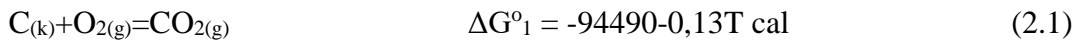
Demirin oluşturduğu üçüncü oksitli faz olan vüstit, $570\text{ }^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda kararsızdır. Demir-oksijen sisteminde, $570\text{ }^{\circ}C$ 'de $Fe/Fe_{1-y}O$ ile $Fe_{1-y}O/Fe_3O_4$ denge eğrileri keşirler. Bu nedenle bu sıcaklığın altında vüstit; demir ve manyetite ayrılmaktadır.

Demir oksitlerin indirgenmesi demire bağlı oksijenin sistemden alınması veya bir başka deyişle sistemin bileşiminin Şekil 2.3'te gösterilen faz diyagramında sağdan sola doğru değişmesi anlamına gelir. Bu durumda Fe_2O_3 indirgeyici şartlara tabii tutulursa önce Fe_3O_4 'e dönüşecektir. Fe_3O_4 'ün indirgenmesi $570\text{ }^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklarda vüstit ve $570\text{ }^{\circ}C$ 'den düşük sıcaklıklarda ise demir fazının ortaya çıkması sonucunu doğurur. $570\text{ }^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklarda kararlı olan vüstitin indirgenmesi sonucunda da demir oluşur. Bu bahsedilenlerden demir oksitlerin kademeli olarak indirgendiği ve bu kademelerinde Fe_2O_3 için aşağıdaki gibi özetlenebileceği söylenebilir.

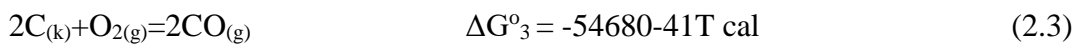


2.5.2. C-O Sistemi

Karbonun CO_2 ve CO olmak üzere iki oksidi vardır. Bu gazların oluşum reaksiyonları ve standart Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri;



ve



şeklindedir. Sistemde karbonun var olması halinde CO_2 karbonla reaksiyona girer:



(2.2) numaralı reaksiyon (2.1) ile (2.3) numaralı reaksiyonların farkı olduğu için

$$\Delta G^{\circ}_2 = \Delta G^{\circ}_3 - \Delta G^{\circ}_1 = 39810 - 40,87T \text{ cal} \quad (2.4)$$

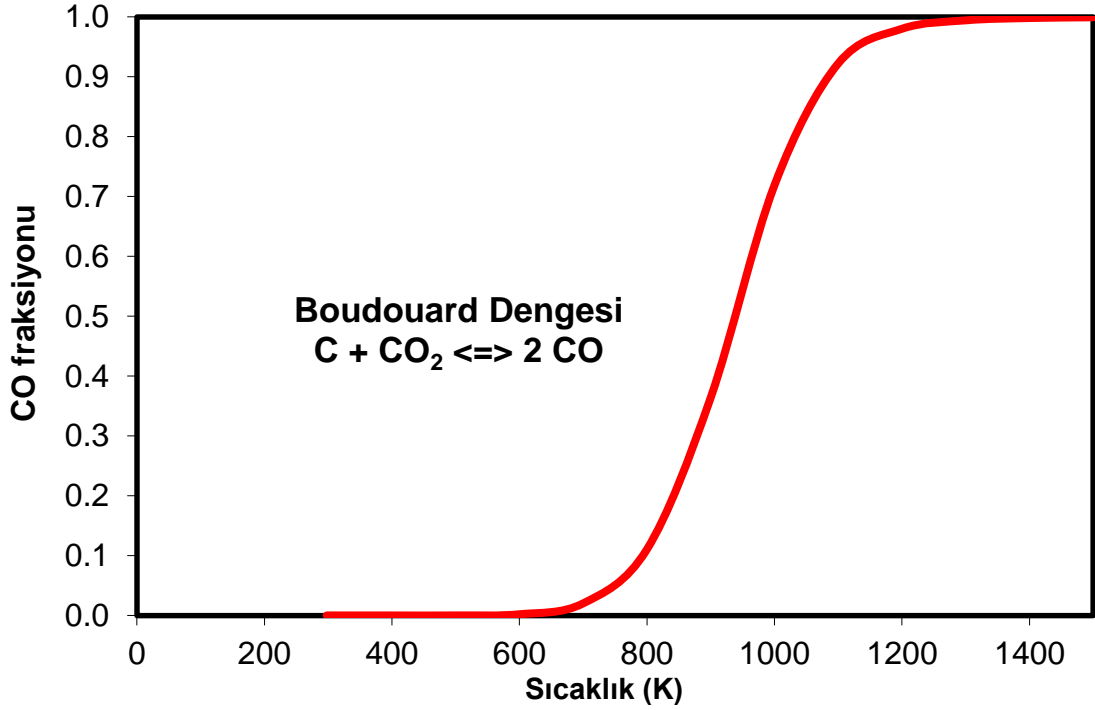
eşitliği yazılabilir. Boudouard reaksiyonu olarak bilinen (2.2) numaralı reaksiyon için

$$\Delta G^{\circ}_2 = -RT \ln K_2 = -RT \ln \left[\frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2} \cdot a_C} \right] \quad (2.5)$$

eşitliği yazılabilir. Karbon saf kabul edilip aktivitesi 1 olarak alınırsa;

$$\Delta G^{\circ}_2 = -RT \ln \left[\frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}} \right] \text{ olur. Bu denklem farklı sıcaklıklar için grafiğe geçirildiğinde}$$

Boudouard eğrisi elde edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4. Farklı sıcaklıklar için Boudouard dengesi (Boyrazlı, 2014).

2.5.3. Fe-C-O Sistemi

Sistemde katı karbonun olması halinde Fe-C-O sistemindeki faz ilişkileri demir ve/veya demir oksitlerin CO-CO₂ gaz karışımları ile dengede oldukları durumların incelenmesi ile ortaya çıkabilir. Demir oksitlerin indirgenmesinin, yukarıda belirtildiği gibi, kademeli olarak gerçekleşmesi nedeniyle demir oksitlerin CO ile indirgenmesinde incelenmesi gereken reaksiyonlar aşağıdaki gibi olacaktır.



T > 570 °C için

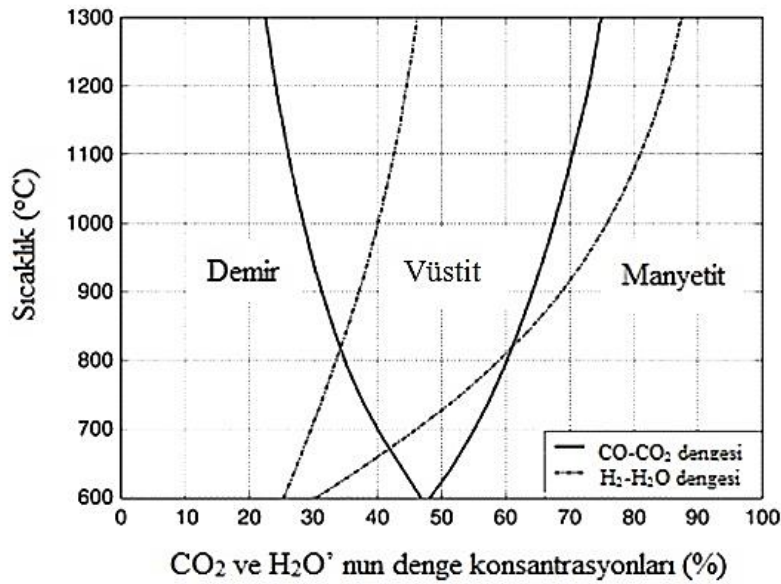


ve T < 570 °C için



2.6. Demir Oksitlerin İndirgenmesinin Termodinamiği

Demir oksitlerin bir CO/CO₂ veya H₂/H₂O gaz karışımı ile indirgenmesi; ancak gaz fazının kısmi oksijen buhar basıncının, demir oksitlerin kısmi oksijen buhar basıncından daha küçük olduğu durumlarda gerçekleşebilir (Şekil 2.5).



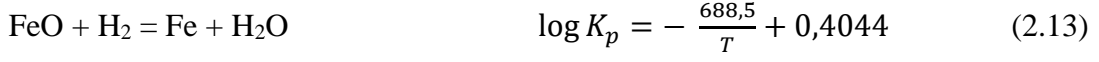
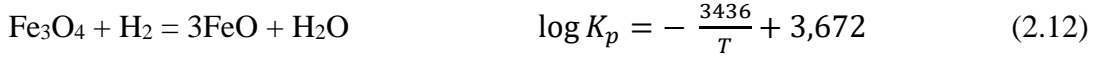
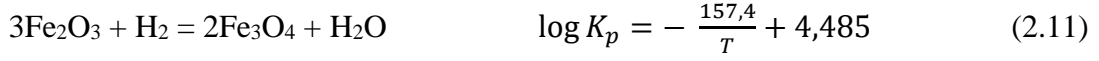
Şekil 2. 5. C ve H₂ varlığının Fe-O sistemine etkisi (Boyrızlı, 2014).

Sembolik olarak demir oksitleri Fe_nO_m şeklinde gösterirsek, indirgenme;

$$P_{O_2(\text{Fe}_n\text{O}_m)} > P_{O_2(\text{CO}/\text{CO}_2 \text{ veya } \text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} \quad (2.10)$$

şartına bağlıdır.

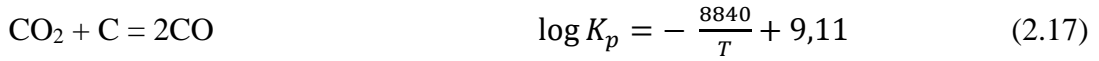
Hematitin H₂-H₂O gaz karışımı ile Fe'ye indirgenmesi üç kademede gerçekleşir. Bu reaksiyonlar ve reaksiyonlara ait denge sabitlerinin sıcaklığa bağlı ampirik ifadeleri;



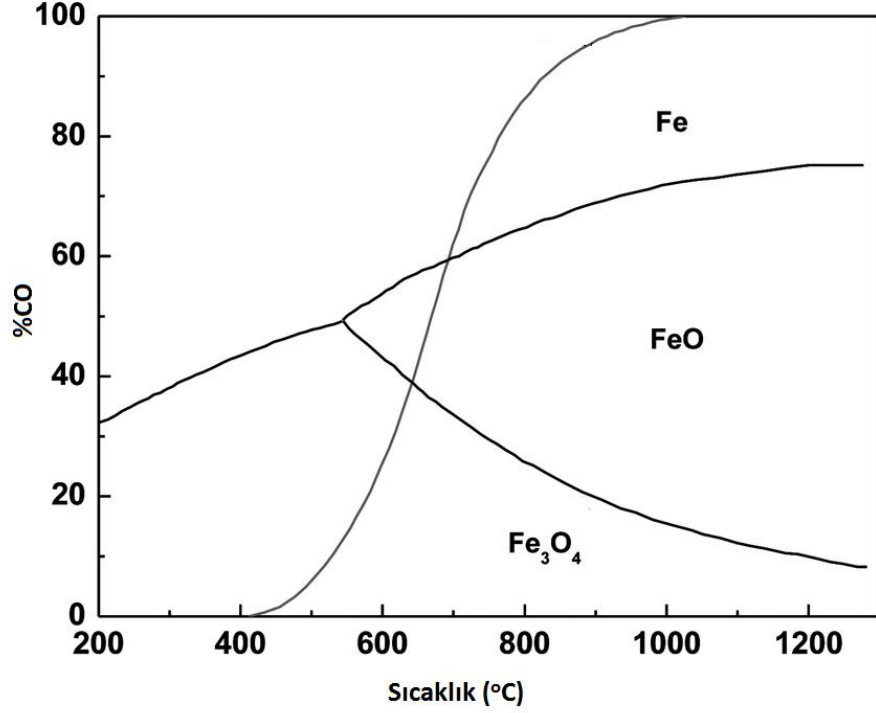
şeklindedir. Burada K_p , ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$) basınç oranını ifade etmektedir.

Katı karbon ve CO-CO₂ gazlarının karışımı ile demir ve demir oksidin dengesi benzer yolla elde edilebilir. Ancak, bu defa ek olarak Boudouard dengesi (CO₂ + C = 2CO) de göz önünde tutulmalıdır.

Hematitin katı karbon ve CO-CO₂ gaz karışımı ile Fe'ye indirgenmesine ait reaksiyonlar ve bu reaksiyonların denge sabitlerinin sıcaklığa bağlı ampirik ifadeleri de,



şeklindedir. Bu bağıntılardan yararlanılarak çizilen Baur-Glaessner diyagramı, yüksek fırında demirli şarj malzemelerinin indirgenmesi karbonun yanması ile gerçekleştiğinden önemlidir (Şekil 2.6). Diyagramdan görülebileceği gibi C ile dengedeki 1 atm toplam basınçtaki CO-CO₂ karışımıyla demir oksitler 710 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda indirgenebilirler. Daha düşük sıcaklıklarda karbon ile doymuş indirgeme gazı karışımı, 2CO = CO₂ + C reaksiyonu gereğince karbon açığa çıkarma yönünde değişir (kurumlaşma).



Şekil 2. 6. Baur-Glaessner diyagramı (Boyrızlı, 2014).

Boudouard reaksiyonunun denge sabiti; karbonun aktivitesi bir kabul edileceğinden ($a_C = 1$), sabit bir toplam basınç için;

$$K_P^B = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (2.18)$$

şeklini alır. Boudouard reaksiyonunun denge sabiti sıcaklıkla çok değişir. Dolayısıyla sıcaklığın artışı gazın indirgeme özelliğini artırır. Ayrıca Boudouard dengesi toplam basınçtaki değişimle de değişir. Daha yüksek toplam basınçlarda aynı bileşimi sağlayacak Boudouard dengesi daha yüksek sıcaklıklarda sağlanabilir.

Demir oksitlerin indirgenme reaksiyonlarının da denge sabitleri; katı maddelerin aktiviteleri bir kabul edileceğinden ($a_{Fe_2O_3} = a_{Fe_3O_4} = a_{FeO} = a_{Fe} = 1$) direkt gaz basınçlarının oranı, yani

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \text{ veya } K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (2.19)$$

şeklinde dirler ve belli bir sıcaklıkta indirgenme koşulunu direkt ifade ederler. Eğer sistemde bulunan gaz karışımının P_{CO_2}/P_{CO} veya P_{H_2O}/P_{H_2} oranı bu denge sabitlerinden küçük ise, sistemin serbest enerjisi negatif ($\Delta G < 0$) olacaktır ve indirgenme gerçekleşecektir.

2.7. Demir Oksitlerin İndirgenmesinin Kinetiği

Demir oksitlerin indirgenmesi; koşullara göre değişiklik gösterebilen, arka arkaya veya beraber oluşan birçok karmaşık ve kısmi olayları içeren heterojen bir süreçtir. İndirgeyici gaz ortamında bulunan bir demir oksit parçacığında, indirgeyici gazın (H_2 ve/veya CO) parçacığın yüzeyine (veya por yüzeyine) absorblanması ve indirgeyici gazla demir oksit arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu, oksijenin H_2O veya CO_2 şeklinde demir oksit kafesinden ayrılmasıyla indirgenme başlar. Oksitlenen gaz da desorblanarak sistemden ayrılır. Ancak indirgenme işlemi ilerledikçe parçacığın etrafı durgun bir gaz tabakasıyla sarılabilir. Bu durumda, indirgeyici gazın bu durgun gaz tabakasını geçerek parçacığın yüzeyine (veya por yüzeyine) ulaşması gerekir.

Bir hematit parçacığının demire indirgenmesinde, indirgeyici gazla reaksiyona giren oksijenin oksit kafesinden ayrılması ile demirin termodinamik olarak kararlı tüm oksitleri birbiri ardınca oluşurlar. İndirgenme; topokimyasal olarak, yani indirgenme ile oluşan ürünlerin ara yüzeyleri parçacığın orijinal dış yüzeyine paralel olacak şekilde merkeze doğru ilerleyerek devam eder. Ancak metalik demirin miktarı, hematitin vüstitte dönüşmesi tamamlanmadan önemli düzeylerde değildir. Metalik demir bölgesinin artması, yine topokimyasal olarak, hematitin vüstitte dönüşmesinden sonra başlar. Kısmen indirgenmiş bir hematit parçasının şematik kesitini gösteren Şekil 2.7'den de görülebileceği gibi; indirgenmiş, kısmen indirgenmiş ve indirgenmemiş bölgeler $570\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde sırayla Fe/FeO , FeO/Fe_3O_4 ve Fe_3O_4/Fe_2O_3 ara yüzeylerle birbirinden ayrılır. İndirgenme prosesinde bu ara yüzeylerdeki olaylar önem arz ederler. $570\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında vüstit fazı kararlı olmadığından metalik demir ile Fe_2O_3 arasında vüstit fazı yoktur.

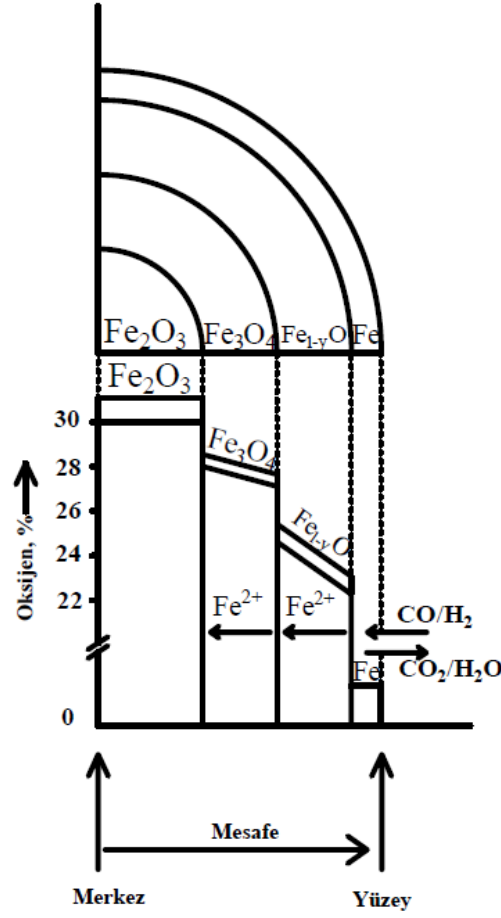
İndirgenmenin ilerlemesi; oksijenin Fe/FeO ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyonla gaz fazına geçmesiyle oluşan demir iyonlarının (Fe^{2+}) bir kısmının metalik şekilde çekirdekleşmesi, diğer kısmının ise alt ara yüzeylere yayınması ve bu ara yüzeylerdeki iç reaksiyonlarla olur. Demir iyonlarının alt yüzeylere yayınması gibi oksijen iyonlarının da metal-oksit ara yüzeyinden dış yüzeye yayınması söz konusudur. Edstrom ve Bitsianes (1955) tarafından geliştirilmiş bu indirgenme modeline göre bir hematit parçacığının CO ve/veya H_2 gazıyla indirgenmesi Şekil 2.7'deki şema ve aşağıdaki reaksiyonlarla özetlenebilir:

Ara yüzey	Reaksiyon
Fe/FeO	$12 \text{FeO} + \frac{12}{12} \text{CO} \rightarrow 12 \text{Fe}^{2+} + \frac{12}{12} \text{CO}_2 + 24 \text{e}^-$ $8 \text{Fe}^{2+} + 16 \text{e}^- \rightarrow 8 \text{Fe}$
FeO/Fe ₃ O ₄	$3 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{e}^- \rightarrow 12 \text{FeO}$
Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Fe}_3\text{O}_4$
TOPLAM	$4 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{12}{12} \text{CO} \rightarrow 8 \text{Fe} + \frac{12}{12} \text{CO}_2$

Günümüze kadar birçok kez araştırılmış olan, demir cevherlerinin indirgenmesi; akan gazlardan indirgeyicinin taşınımı, porlardan gazların yayınımlı, indirgeyici gazın adsorbsiyonu, faz sınırlarındaki kimyasal reaksiyonlar, metalik demirin çekirdeklenmesi ve büyümesi, oksijen ve demir iyonlarının taşınımı, reaksiyon ürünü oksitlenmiş gazların desorbsiyonu gibi kademelerden oluştuğu saptanmıştır. Ancak yukarıda sıralanan kademelerin bazıları genellikle toplam indirgenme hızına doğrudan etkileri olmayan ikincil prosesler olarak ele alınırlar. Bu görüşle; indirgenmenin genel değerlendirilmesinde, indirgenme hızını kontrol eden kademeler olarak;

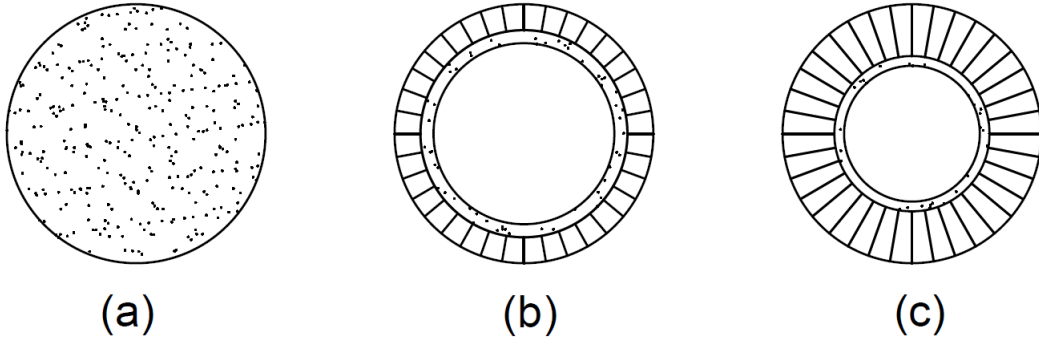
- Akan gazdan indirgeyicinin taşınımı,
- Porlardan gazların yayınımlı,
- Faz sınırlarındaki kimyasal reaksiyonlar şeklinde üç kademe dikkate alınır.

Bu kademelerden en yavaş ilerleyeni, toplam reaksiyon hızını belirleyen kontrol kademesidir. Her üç reaksiyon kademesinin aynı ölçüde etkili olduğu indirgenme biçimine karışık kontrollü indirgenme deyimi kullanılır (Şeşen, 1986).



Şekil 2. 7. Bir hematit parçacığının CO/H₂ ile indirgenmesinin şematik gösterilişi ve indirgenmede topokimyasallık (Şeşen, 1986).

İndirgenme sürecinde, indirgenmeyi kontrol eden kademeye bağlı olarak indirgenmenin şekli değişiklik gösterir. Faz sınırlarındaki kimyasal reaksiyonlarla kontrol edilen indirgenme, Şekil 2.8 (a)'da görüldüğü gibi üniform iç indirgenme biçiminde gerçekleşir. Bu daha çok poröz cevher veya peletlerde gözlenen durumdur. Ancak bazı araştırmacılar, cevher veya pelet poröz de olsa, bunları meydana getiren kristaller ayrı ayrı yoğun parçacıklar gibi davranarak indirgenmenin yine de topokimyasal biçimde gerçekleşeceğini, dolayısıyla üniform indirgenmenin ancak makro düzeyde kabul edilebileceğini iddia etmişlerdir. Sert ve yoğun demir oksit parçacıklarında veya peletlerde ise indirgenmeyi porlardan gazın yayınması kontrol ettiğinden düzenli bir topokimyasal indirgenme gözlenir (Şekil 2.8 (b) ve (c)). Gaz yayını ve vüstitin porozitesine bağlı olarak demir/vüstit ara yüzeyinin az ilerisinde kısmi iç indirgenme oluşabilir (Şekil 2.8 (b)). İndirgenme ilerledikçe, dıştaki demir tabakasının büyümesine bağlı olarak, indirgenme hızı; demir tabakasının porlarındaki gaz yayını ile kontrol edilir (Şekil 2.8 (c)).



Şekil 2. 8. Çeşitli indirgenme biçimlerinin şematik gösterilişi (a) Vüstitin demire üniform iç indirgenmesi (b) Sınırlı karışık kontrol (kısmi iç indirgenme) ve (c) Topokimyasal indirgenme, hız kontrol kademesi olarak poröz demirdeki yayınma (Şeşen, 1986).

Geçmiş yıllarda birçok araştırmacı tarafından yoğun demir oksit peletlerinin indirgeyici gazlarla yapılan indirgenme deneylerinde, indirgenmiş tabakanın kalınlığının indirgenme süresi ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir.



şeklinde yazılabilecek demir oksitlerin indirgenmesine ait heterojen reaksiyonda, demir ve demir oksidin aktiviteleri değişmeden kalır. İndirgenme sırasında indirgenme hızını veren oksidin ağırlığının azalma hızı, yani oksijenin giderilme hızı;

$$\frac{d\Delta W}{dt} = A[k_f P_{H_2(CO)} - k_r \cdot P_{H_2O(CO)_2}] \quad (2.21)$$

eşitliğiyle verilebilir. Burada;

ΔW = Oksidin ağırlığındaki azalma, g

t = İndirgenme süresi, dk.

A = Metal-oksit ara yüzeyinin alanı, cm^2

k_f = İlerleyen reaksiyonun hız sabiti, $g \cdot cm^{-2}$

k_r = Geri dönen reaksiyonun hız sabiti, $g \cdot cm^{-2}$

$P_{H_2(CO)}$ = Hidrojen (veya CO) kısmi basıncı

$P_{H_2O(CO)_2}$ = Su buharı (veya CO_2) kısmi basıncıdır.

Bu teorik bağıntıya karşın, demir oksitlerin indirgenme kinetiğinde indirgenme hızını veren, çalışmanın özelliğine göre birçok pratik eşitlikler kullanılmaktadır. Ancak indirgenme kinetiğinde indirgenme hızının saptanmasında en pratik yöntem, deneysel olarak çizilmiş, süreye göre indirgenme oranının (R) değişimini veren eğrinin eğimini (dR/dt) belirlemektedir.

Demir oksitlerin indirgenmesinde reaksiyon hızı; reaksiyona giren katı maddedeki aktif bölgelerin büyüklüğü ile orantılıdır. İndirgenmenin topokimyasal tipte olması durumunda bu aktif bölgenin büyüklüğü metal-oksit ara yüzeyinin büyüklüğüne bağlıdır ve oksidin küresel, silindirik vb. gibi şekilli olması durumunda bu metal-oksit ara yüzeyine ait alanı; indirgenme cephesinin parçacığın merkezine doğru ilerlemesiyle azalır. McKewan (1965) ile Seth ve Ross (1965) küresel demir oksit parçacığının indirgenmesinde genel hız eşitliğini

$$r_0 d_0 [1 - (1 - R)^{1/3}] = kt \quad (2.22)$$

şeklinde göstermişlerdir. Burada

k : hız sabiti, $\text{g.cm}^{-2}.\text{dk}^{-1}$

t : indirgenme süresi, dk.

r_0 : oksit küresinin ilk yarıçapı, cm

d_0 : yoğunluk, g.cm^{-3}

R : t süresinde indirgenme oranıdır.

Sıcaklık, basınç ve gaz bileşiminin fonksiyonu olan k hız sabiti, yoğunluk terimi d_0 'ın birimine bağlıdır. Eğer d_0 , indirgenen örneğin orijinal yoğunluğu olarak alınırsa k ; reaksiyon yüzeyinin cm^2 'sinde birim zamanda reaksiyona uğramış orijinal malzemenin ağırlığını verir. Eğer d_0 , oksijenin yoğunluğu olarak alınırsa k da birim zamanda, reaksiyon yüzeyinin cm^2 'sinden uzaklaştırılan oksijenin ağırlığı olacaktır.

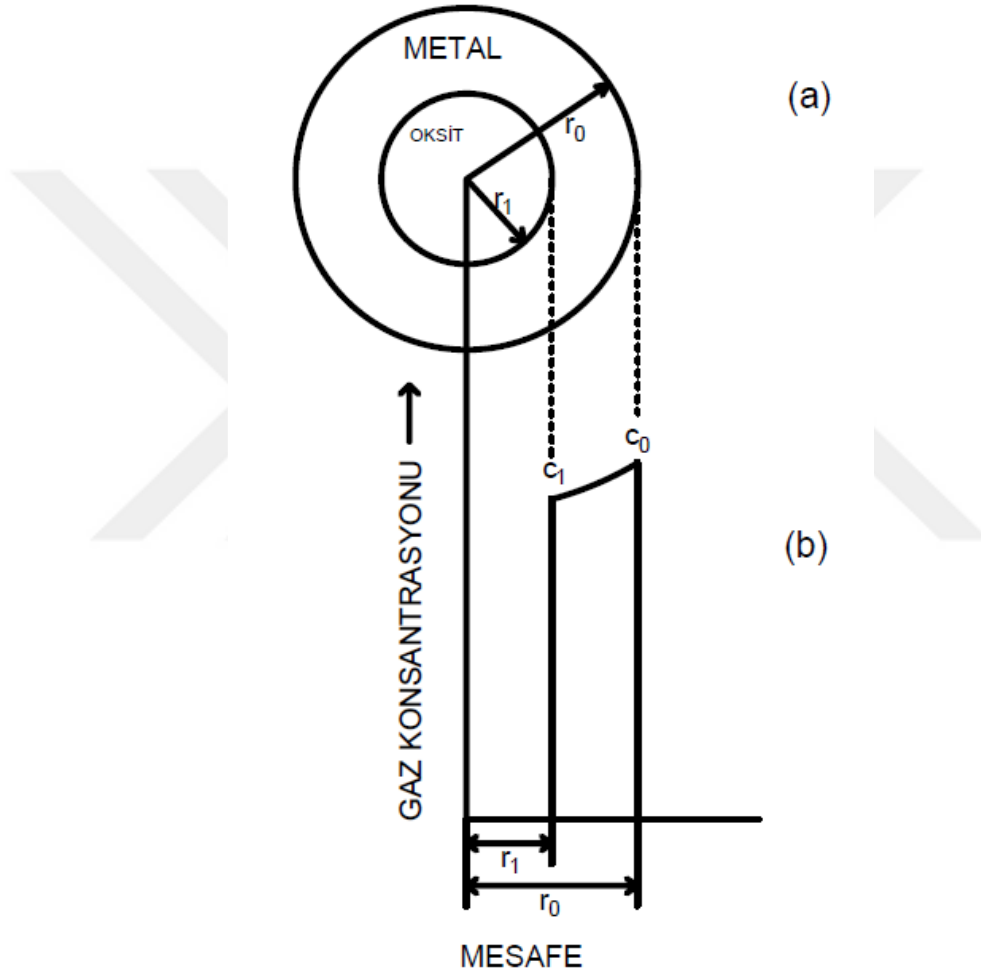
McKewan (1965), reaksiyon hızının ara yüzeylerde kontrol edildiği küresel, silindirik ve kübik demir oksit parçacıklarında reaksiyonun geometrisinden yararlanarak indirgenme oranlarını (R) veren bağıntıları çıkarmıştır. İndirgenme prosesini Şekil 2.9'daki gibi iki faz kabul ederek indirgenen ürün tabakasının kalınlık oranını,

$$f = \frac{r_0 - r_1}{r_0} \quad (2.23)$$

ile göstermiştir. Böylece de küresel örneklerin indirgenme oranını

$$R = 1 - (1 - f)^3 \quad (2.24)$$

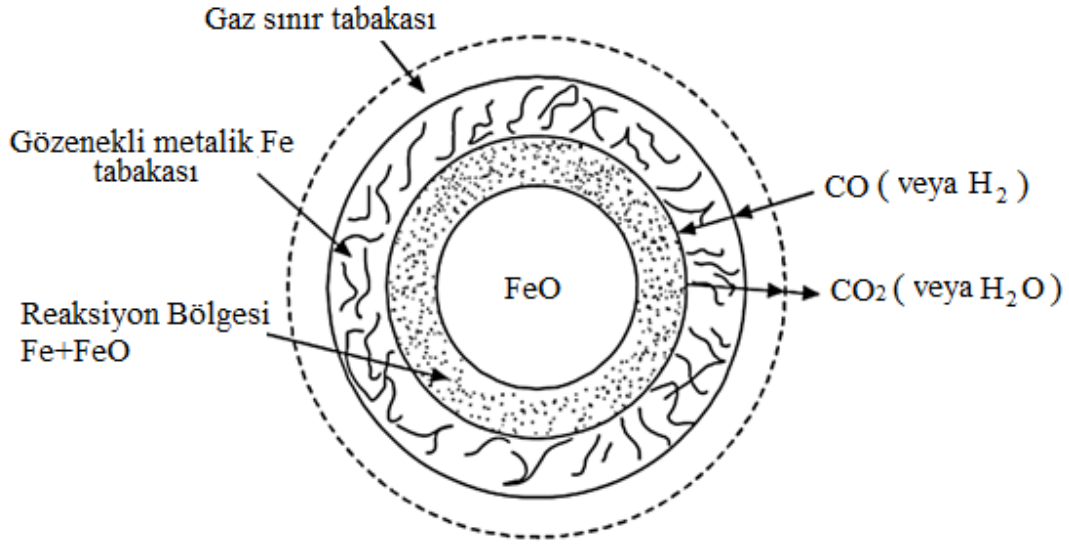
eşitliği ile ifade etmiştir. Benzer yollarla silindirik ve kübik örneklere ait indirgenme oranı (R) eşitliğini de çıkarmıştır. McKewan (1965), ayrıca silindirik ve kübik örneklerde, boyutların, eş ($2r_0=h$ ve $a=b=c$) olmaları halinde, küresel örneklere ait bağıntıların kullanılabilceğini de ifade etmiştir.



Şekil 2. 9. (a) Kısmen indirgenmiş peletin kesiti, (b) Pelettteki gaz konsantrasyonu profili (McKewan, 1965).

Bir Fe_2O_3 parçasının CO veya H_2 ile indirgenmesinde reaksiyon yüzeyde başlar ve yüzeyde gözenekli bir demir tabakası oluşur (Şekil 2.10). Zamanla bu demir tabakasının kalınlığı artar ve nihayet parça tamamen indirgenmiş olur. İndirgenmenin henüz tamamlanmadığı durumda dışta bulunan demir tabakası ile içte bulunan Fe_2O_3 çekirdeği

arasında FeO ve Fe₃O₄ tabakaları bulunur (Qiu vd., 2003; Mourao ve Santos, 2004; Davis vd., 1982).



Şekil 2. 10. Demir oksit redüksiyonunun mekanizması (Wright vd., 1981).

2.8. Alternatif Demir Çelik Üretimi

Geleneksel demir çelik üretiminin yüksek fırın olarak adlandırılan entegre tesislerde yapıldığı bilinmektedir. Yüksek fırınların bulunduğu entegre tesislerde, yüksek fırınlara ek olarak, koklaştırma tesisleri, sinterleme tesisleri, yüksek fırın sobaları vb. yan tesislerin de olması gerekmektedir. Yüksek fırın sürecinin temel amacı demir cevheri ve pelet, sinter gibi hazırlanmış demirli malzemeleri ergiterek sıvı halde ham demir elde etmektir. Yüksek fırından elde edilen ve çeşitli safsızlıklar içeren ham demir sıvı haldeyken sıcak metal ve katılaştıktan sonrada pik demir olarak anılır. Bu ürün bazik oksijen fırınlarına gönderilerek farklı bileşimlerde alaşımli çelik üretilir. Cevherden demire bağlı oksijenin alınması ve indirgenmek suretiyle oluşan metali cevherdeki gangdan, katkı malzemelerinden ve kokta bulunan külden ayırmak olmak üzere yüksek fırının çok önemli iki fonksiyonu vardır. Bunun için yüksek fırınlara beslenen cevherlerin belirli bir demir içeriğinin olması, kullanılacak redükleyicide belirli oranda kül ve kükürdün olması istenir.

Ancak cevher hazırlama tesislerinin yüksek maliyetli olmasından dolayı, düşük tenörlü demir cevherlerinin de kullanılabileceği teknolojilere gereksinim olduğu açıktır. Bunun yanı sıra yüksek fırınlı tesislerde bulunan kok ve sinterleme tesislerinin maliyetinin yüksek olması, koklaşabilen kömür kaynaklarının azalmasından dolayı koklaşmayan kömür gibi

ucuz yakıt kullanımının gerekli olması, enerji kullanımının düşürülme ihtiyacı, birçok fabrikadan oluşan yüksek fırınlı entegre tesis prosesini basitleştirme çalışmalarından dolayı alternatif demir çelik üretiminde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan en önemli olanları sünger demir ve demir tanesi olarak adlandırılan ürünlerin üretimine yönelik çalışmalardır (Boyrızlı, 2014).

Sünger demir, toz, parça ya da pelet halindeki demir cevherinin gaz ya da katı redükleyici kullanılarak 950-1100 °C sıcaklıklarda redüklenmesi sonucu elde edilen ürünün adıdır. Bu ürün, yüksek oranda metalik demir içermesinin yanında, indirgenmemiş demir oksitler ile bir miktar karbon ve cevherden gelen gang bileşenlerini taşımaktadır. Redüklenme işleminin gerçekleştiği sıcaklıklarda cevher içindeki oksijenin bir kısmı ve bazı empüriteler uzaklaştığı için cevher bünyesinde mikro gözenekler oluşur ve süngerimsi bir görüntüye sahip olur. Sünger demir için literatürde daha çok “direkt redüklenmiş demir (DRI)” ismi kullanılmaktadır. Buradaki direkt redüklenme tabiri, demir oksidin karbon ile direkt redüksiyonunu değil, yüksek fırın kademesinin pas geçildiğini ifade etmektedir.

Sünger demir, yüksek metalizasyon derecesine sahip, belirli oranlarda oksit gang içeren, gözenekli yapıda olup, kararlı bir bileşime sahip olması ve bünyesinde iz elementlerini az bulundurması nedeni ile kalitelidir, hurdanın yerine alternatif hammadde olarak elektrik ark fırınlarında ve ayrıca bazik oksijen fırınlarında şarj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Elektrik ark ocaklı tesislerde kullanılacak sünger demir (DRI) aşağıda sıralanmış olan bir takım üstün özelliklere sahiptir.

- Elektrik ark ocaklı tesisler, hurdanın kullanılabilirliği ve kalitesi üzerine kurulmuştur ve hurdanın dalgalanan fiyatı ve sağlanabilirliğinden etkilenir. Hurda içindeki kirleticiler de belli çelik kalitelerinin üretimini sınırlar. Sünger demir (DRI) geniş ölçüde temin, kalite veya fiyat dalgalanmalarına maruz kalmaz.

- Hurda ve sünger demirin karışımı veya tamamen sünger demir kullanımıyla daha yüksek ergitme hızlarına ulaşılması sonucu işletme verimliliği artar ve sonuç ürün daha iyi kontrol edilir.

- Sünger demirin üniform olan fiziksel ve kimyasal özellikleri, şarj işleminin sonunda ısı ve kimyasal hesaplamaların güvenilir yapılmasını sağlar. Bu da ergitme periyodu sırasında C, S ve P kontrolünü mümkün kılar. Böylece rafinasyon sürecinde kısımla sağlanır.

- Dökümden döküme (tap to tap) geçen sürenin düşmesine, fırın performansının artmasına ve sıvı çelik maliyetinin azalmasına katkıda bulunur.

- Sünger demirin, hurdadan daha saf olması, bünyesinde çok düşük seviyede kirleticiler bulunması yüksek kaliteli çeliğin üretimini mümkün kılar.
- Sünger demir, hurda ile karıştırılarak kullanıldığında ticari olarak kaliteli çeliklerin en ekonomik şekilde üretilmesinde düşük kaliteli hurda kullanımını sağlar.
- Sünger demirin kararlı birim fiyatı ve sürekli şarjı, EAF'nin verimliliğini artırarak çelik yapım maliyetini büyük oranda iyileştirir (Treptow ve Jean, 1998).

Sünger demirin görünür yoğunluğu $\leq 4 \text{ g/cm}^3$ kadardır, ancak briket haline getirildiğinde yoğunluğu artmaktadır. HBI (sıcak briketlenmiş demir-hot briquetted iron), pelet ve parça sünger demirin (DRI'nin) yüksek basınç altında $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıkta sıkıştırılmasıyla üretilir. Bu sıkıştırma büyük boşlukları kapatır, yoğunluğu artırır ve redüklenmiş malzemenin iç yüzey alanını azaltır. Sonuç olarak HBI, pelet formundaki DRI'den %75 daha az su çeker. Yoğunlaştırılmış HBI, aynı zamanda daha az toz üretir (Benkli, 2008; Sarıdede, 1998). Şekil 2.11'de sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri görülmektedir.



Şekil 2. 11. Sünger demirlerin farklı şekillerde üretilmiş halleri (URL-8, URL-9, URL-10, 2018).

Sünger demir üretimi, kullanılan temel fırın prosesine göre ve kullanılan redükleyici elemana göre sınıflandırılmaktadır. Sünger demir üretiminde katı ve gaz redükleyicilere göre fırına beslenecek redükleyici malzeme değişir. Katı redükleyici olarak kömür, gaz redükleyici olarak da doğalgaz kullanılmaktadır.

Sünger demir üretimi için doğalgaz kullanılması durumunda, önce doğalgaz (2.25) ve (2.26) reaksiyonlarına göre su buharı veya CO_2 ile reaksiyona sokulup karbon monoksit ve hidrojen gazı elde edilir. Elde edilen bu redükleyici gazlar (2.27) ve (2.33) arasındaki reaksiyonlara göre demir oksitlerin redüksiyonu için harcanır. Demirin karbürizasyonu ise (2.34), (2.35) ve (2.36) reaksiyonları uyarınca gerçekleşir.



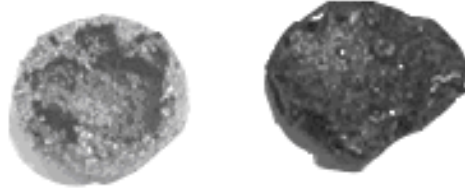
Tablo 2.5'te, sünger demir üretim yöntemlerinin kullanılan fırın ve redükleyici cinsinden sınıflandırılması gösterilmektedir. Gaz redükleyici kullanılan yöntemlerde fırın haricinde bir dönüştürücü içinde doğal gaz, petrol ya da kömürden dönüştürülerek elde edilen redükleyici gazlarla işlem gerçekleştirilir. Cevherdeki demir oksitler, bu redükleyici gazlarla reaksiyona girerek redüklenirler (Annual Book of ASTM Standards, 2003; Sharma, 1993; Sun ve Lu, 1999).

Redükleyici madde olarak katı yakıtlar kullanıldığında daha çok kok tozu, ucuz kömürler veya linyit tercih edilir. Her durumda ana redükleyici eleman karbondur. Genellikle fırın içinde katı karbonun oksitlenerek CO oluşturması ve bu CO'nun demir oksitleri redüklemesiyle işlem gerçekleştirilir (Negami, 2001; Bogdandy ve Engell, 1971; Nagata vd., 2001; Chinje ve Jeffes, 1989).

Tablo 2. 5. Sünger demir üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Boyrazlı, 2014).

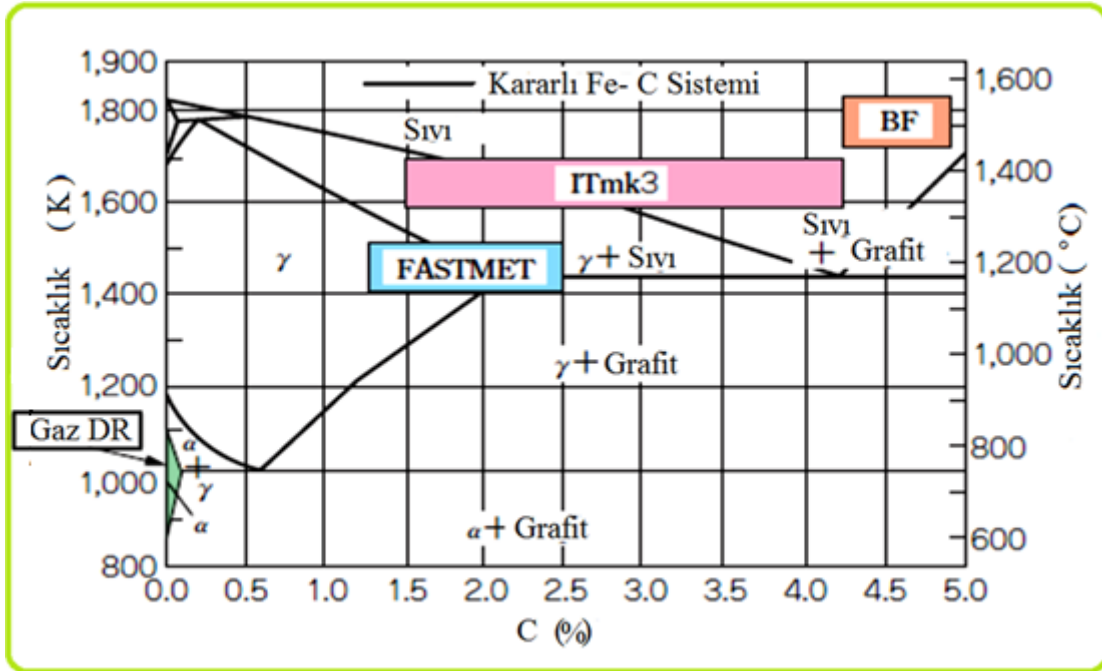
Teçhizat	Redükleyici Türüne Göre Yöntem		Kullanılan Cevher Şekli
	Katı	Gaz	
Şaft Fırını		Midrex	Parça cevher ya da pelet
		HYL III	
		Purofer	
Sabit Yatak		HYL I	Parça cevher ya da pelet
Döner Fırın	Krupp-Codir		Parça cevher ya da pelet
	SL/RN		
	DRC		
	TDR		
	JINDAL		
	SIIL		
	Accar/OSIL		
Akışkan Yatak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

Geçişli direkt redüklenmiş demir ürünleri (TDRI) ise kısmi cüruf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI'ya göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir (Şekil 2.12). TDRI, DRI'ya göre kısmi ergimeden kaynaklanan daha iyi metalizasyon derecesi ve daha çok karbon çözünürlüğüne sahip bir üründür. Bu numunelerde metalik demirin yanı sıra SiO_2 , CaO , Al_2O_3 gibi cüruf bileşenlerinin de var olduğu ve metal cüruf ayırımının tam olarak yapılamadığı belirtilmektedir. Literatürde bu ürünün elde edildiği sıcaklıklar, yarı ergitme koşulları olarak tanımlanmakta ve bu sıcaklık aralığının 1300-1350 °C arasında olduğu en az 15 dakikalık işlem sonucu elde edildiği bildirilmektedir (Benkli, 2008; Kawatra vd., 2005; Qiu vd., 2003).



Şekil 2. 12. TDRI (Benkli, 2008).

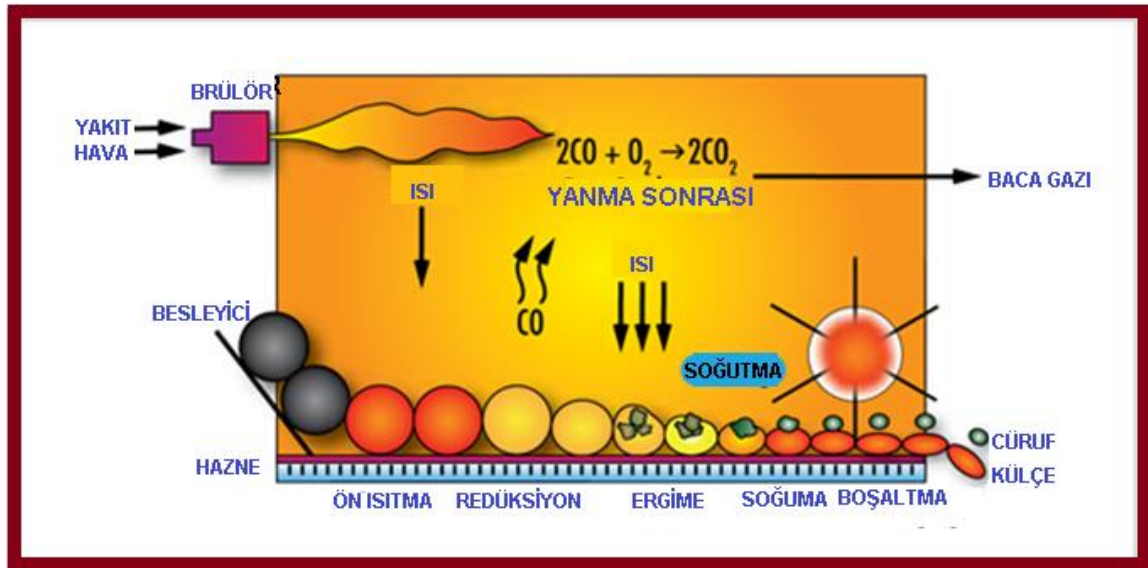
Döner hazneli fırın proseslerinde sünger demirden ziyade demir tanesi olarak adlandırılan ürün üretilir. Demir tanesi üretilen proseslerde yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınçta çalışılır. Hazırlanan karbonlu kompozit peletler önce redüklenir ve 1350 °C'lik nispeten düşük bir sıcaklıkta ergitilir ve sıcak metal cüruftan kolaylıkla ayrılabilir. Bu proseslerden ITmk3 prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar, geleneksel demir üretim prosesinden farklı olarak Fe-Fe₃C denge diyagramının katı/sıvı ikili faz bölgesinde oluşur (Şekil 2.13). Redüksiyondan sonra ergime oluşur ve pelet bünyesinde FeO %2'den daha azdır. Bu yüzden refrakterlere FeO'nun zarar vermesi söz konusu olmaz. Demir tanesi üretimi yapan proseslerde kullanılacak demirli hammadde tipinde herhangi bir sınırlama yoktur; ince ham cevherler (manyetit ve hematit) ve/veya demirli atıklar (demirli baca tozları, skal ve çamurlar) peletlenerek kullanılabilirler (Benkli, 2008).



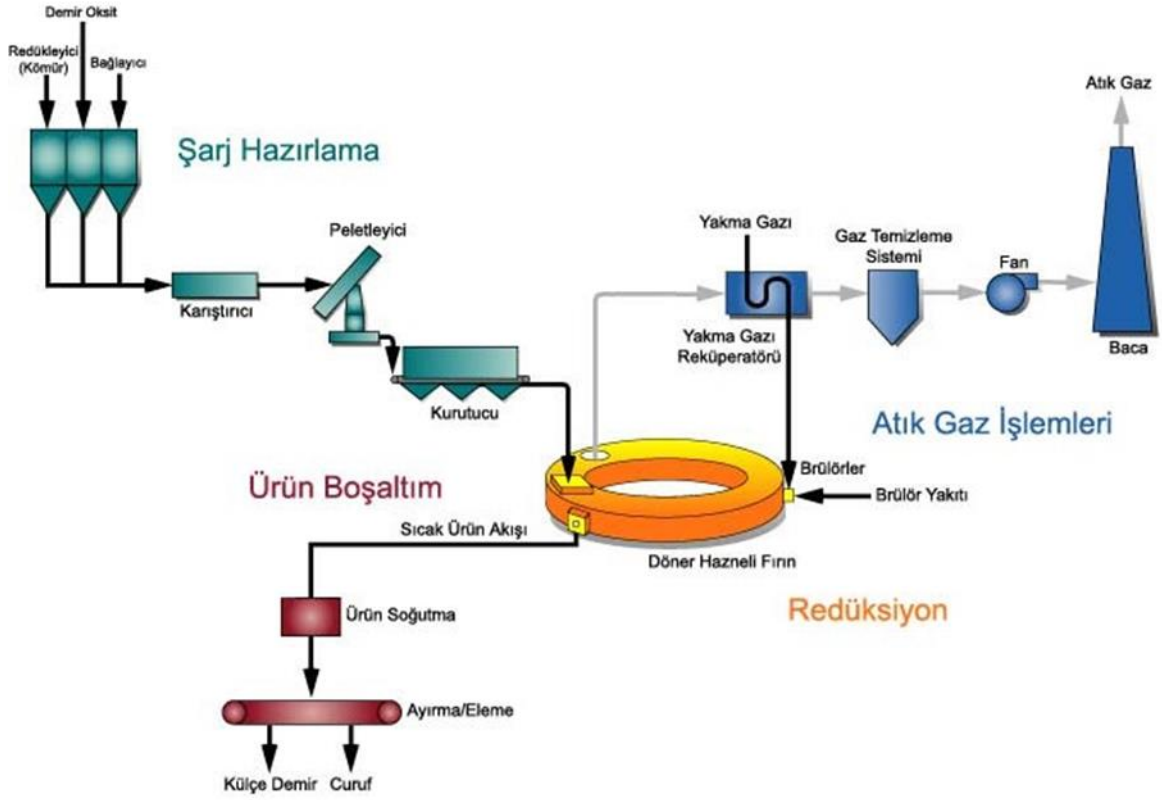
Şekil 2. 13. Fe-C denge diyagramında farklı yöntemlerin çalışma alanları (Boyrazlı, 2014).

İşlem esnasında metal ve cüruf tek bir kademede ayrıldığı için demir cevheri etkili bir şekilde yoğunlaştırılmış olur. Bu durum, cevher hazırlama tesislerinden gelen çok ince artıklar gibi düşük kaliteli demir oksitlerin kullanımını mümkün kılar, bununla birlikte demir tanesinin tonu başına enerji tüketimi düşük kaliteli cevher kullanıldığında artar. Oksidin bünyesindeki bütün demir metalik demire dönüştürülür. Çok çeşitli özellikte kömürler kullanılabilir, istenen özellikler ise düşük kül ve kükürt içeriğidir. Proseste kömür olarak kok, petrol koku ve odun kömürü (%10 kül, en az %50 sabit karbon içeren) kullanılabilir.

Demir oksit hammaddesi demir tanesi üretilen fırınlara (döner hazneli fırınlar) demir cevheri, redükleyici ve bağlayıcıdan oluşan kurutulmuş ham peletler halinde beslenir. Bağlayıcılar peletlere taşıma sırasında gerekli olan yeterli mekanik mukavemeti vermek için ilave edilirler. Peletler kurutulur ve boyut aralığı 17-19 mm olacak şekilde elenirler. Kurutma işlemi, 160-180 °C'ye ısıtılarak yapılır. Bu boyutun üstünde ve altındaki boyutlarda olanlar peletleme diskine geri beslenirler. Peletler daha sonra RHF üzerine dağıtılırlar (Şekil 2.14). Fırın boyunca ilerlerken peletler 1350 °C'ye ısıtılırlar. Peletlerin kurumması, kömürün uçucularının giderilmesi ve demir oksidin redüksiyonu ısıtma prosesi sırasında meydana gelir. Fırında demir tanesi üretiminin işlem süresi 5-6 dk. kadardır. Fırından alınan malzeme 800 °C'ye soğutulur ve iri küresel demir tanelerini daha kırılğan olan cüruftan ayırmak için sıcak durumda elenir.



Şekil 2. 14. RHF'de redüksiyon görünümü (Boyrızlı, 2014).



Şekil 2. 15. ITmk3 prosesi akım şeması (Boyrazlı, 2014).

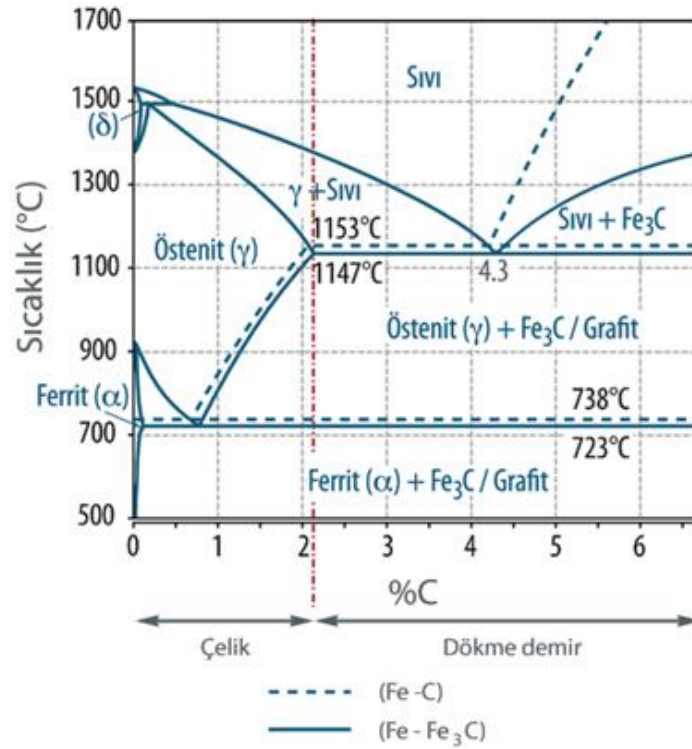
Sıcak ürün daha sonra sıcak metal ya da soğuk demir tanelerini cüruftan tamamen ayırmak için bir ergiticiye gönderilir. Ergiticide daha fazla ısıtma ergimiş demir damlalarının oluşmasını, demir kabuğu yapısının çökmesini ve daha sonra ergimiş demir tanesi halinde demir damlalarının birleşmesini sağlar (Boyrazlı, 2014; Benkli, 2008; Sarıdede, 1998). Şekil 2.15'te ITmk3 prosesinin akım şeması, Şekil 2.16'da ise ITmk3 yöntemiyle üretilmiş demir taneleri görülmektedir.



Şekil 2. 16. Demir taneleri (URL-11, 2018).

2.9. Dökme Demirler

Dökme demirler, diğer alaşım elementlerine ek olarak %2-4 karbon ve %1-3 silisyum içerirler (Smith, 1993). Bu karbon bileşim aralığına sahip alaşımların, yaklaşık 1150 °C ve 1425 °C arasındaki sıcaklıklarda tamamen sıvı hale geldiği bilinmektedir. Dökme demirler heterojen alaşımlar olarak katılaştır ve mikro yapısında her zaman birden fazla faza sahiptir. Demir karbon alaşımlarının katılaşması sırasında karbon, östenit ve ötektik sementit (Fe_3C) ürününde veya grafitte katı çözeltili halinde dağıtılır (Şekil 2.17).



Şekil 2. 17. Fe-C ve Fe-Fe₃C faz diyagramı (URL-12, 2018).

Dökme demir, modern teknolojide bir rönesans döneminin yaşanmasını sağlamıştır. Bazı modern malzemelere göre birçok avantajı vardır. Dökme demirin ötektik veya yakın ötektik bileşimine bağlı olarak akışkanlığı çelikten çok daha iyidir; çünkü döküm sıcaklığı, ergime noktasından önemli ölçüde daha yüksektir. Şekil 2.18'de pik demirin makro görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2. 18. Pik demir (URL-11, 2018).

Mikro yapısal inceleme, dökme demirlerin tanımlanması için en etkili teknik olup, karbonun majör kısmının demirde meydana geldiği biçim ve şekle dayanmaktadır. Tablo 2.6'da alaşımsız dökme demirler ve yüksek fırın pik demiri için kimyasal bileşim aralıkları yaklaşık olarak verilmiştir.

Tablo 2. 6. Alaşımsız dökme demirler ve yüksek fırın pik demiri için kimyasal bileşim aralıkları (Peacey ve Davenport, 1979; Smith, 1993).

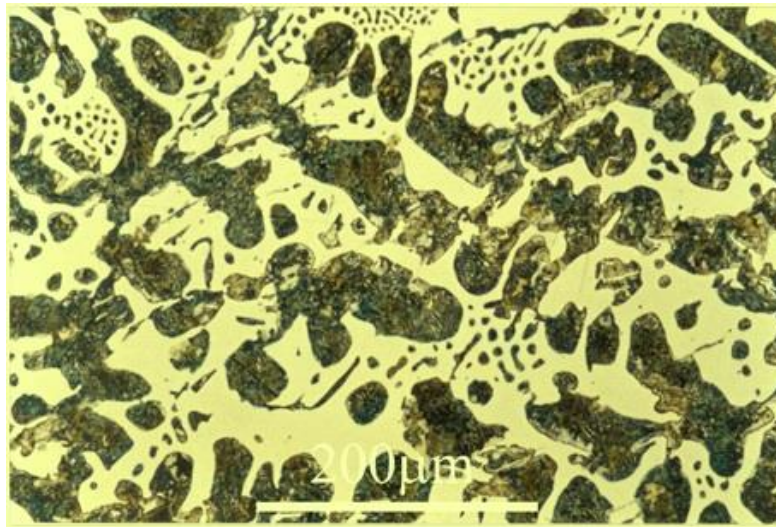
Element	Yüksek fırın pik demir, %ağ. ¹	Beyaz dökme demir, %ağ. ²	Gri demir, %ağ. ²	Dövülebilir demir, %ağ. ²	Sfero demir, %ağ. ²
C	4-5 (doymuş)	1,8-3,6	2,5-4,0	2,00-2,60	3,0-4,0
Si	0,3-1	0,5-1,9	1,0-3,0	1,10-1,60	1,8-2,8
S	0,03	0,06-0,2	0,02-0,25	0,04-0,18	<0,03
P	<1	0,06-0,18	0,05-1,0	<0,18	<0,10
Mn	0,1-2,5	0,25-0,80	0,25-1,0	0,20-1,00	0,10-1,00
¹ Peacey ve Davenport (1979)		² Smith (1993)			

Dökme demirler, karbonun dökme demir yapısında bulunma şekline göre, grafitin biçimsel özelliklerine göre ve karbon eşdeğerine göre olmak üzere birkaç farklı şekilde sınıflandırılabilir. Dökme demirlerin karbon eşdeğerine ($\%C + (\%Si + \%P)/3$) bakılarak yapılan sınıflandırmasına göre, ötektik altı dökme demir, ötektik üstü dökme demir, ötektik dökme demir ve alaşımlı dökme demirler olmak üzere sınıflandırılırlar. Katılma sonucunda karbon yapıdan ayrılmışsa, ortaya çıkan grafitin biçimsel özelliklerine göre yapılan sınıflandırmada, gri (lamel grafitli) dökme demir, küresel grafitli dökme demir, vermiküler grafitli dökme demir olarak sınıflandırılmaktadır. Karbonun dökme demir yapısında bulunma şekline göre ise beyaz dökme demir, gri dökme demir, benekli (alacalı) dökme demir, temper dökme demir olarak sınıflandırılırlar (Öztürk, 2018).

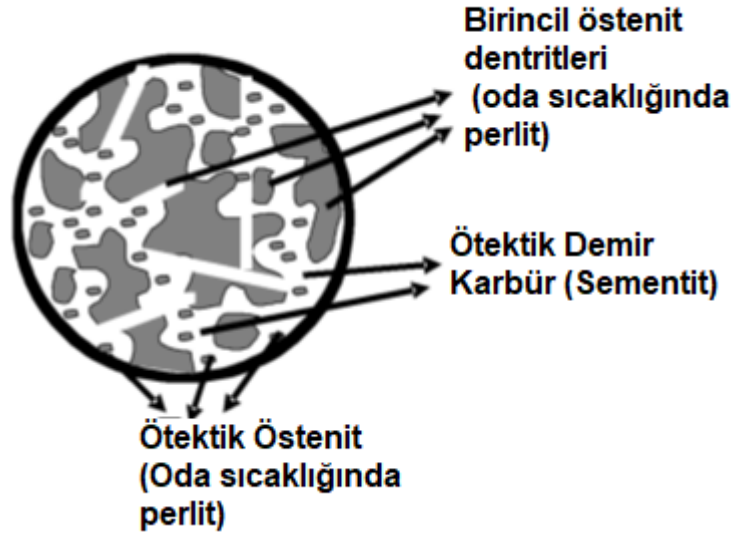
- Beyaz dökme demir

Dökme demir katılaştırken sıvı içinde çözünen karbon, sıvı demirin içinden ayrılamaz da tamamen yapıda çözünmüş olarak kalırsa, ortaya çıkan yapıya beyaz dökme demir adı verilir. Oldukça kırılğan bir yapıya sahip olan beyaz dökme demirlerin, kırılma yüzeyleri parlak, beyaz bir renk sergiledikleri için beyaz dökme demir olarak bilinirler. Beyaz dökme demir, herhangi bir alaşımı içermeyen ve düşük C ve Si içeriğine sahip bir dökme demir olup, yapı, serbest grafit içermeyen sert kırılğan demir karbürdür. Hızlı bir soğutma oranı, karbonun grafit olarak çökmesini önler. Bunun yerine eriyik içinde bulunan karbon, demir karbür oluşturur. Beyaz dökme demirin yapısı perlit ve ledebürit, perlitin (östenitten dönüştürülmüş) ve sementitin ötektik bir karışımından oluşur. Sementit, sert ve kırılğan olup beyaz dökme demirin mikro yapısına hükmeder bu nedenle işlenebilirliği zorlaştırır. Beyaz dökme demirde hızlı soğumaya ihtiyaç vardır, yavaş soğuma şartlarında gri dökme demir oluşur (Öztürk, 2018).

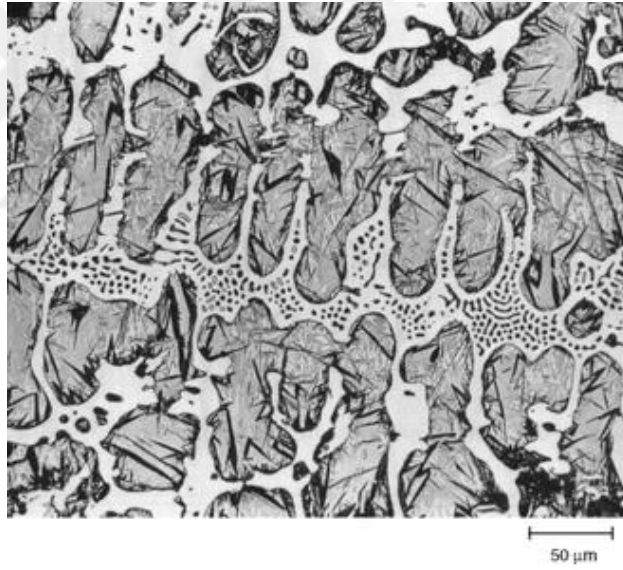
Şekil 2.19-Şekil 2.23 arasında çeşitli beyaz dökme demir oluşumlarının mikro yapı örnekleri görülmektedir. Beyaz dökme demir mikro yapısı gri demir, dövülebilir demir veya sfero demir gibi serbest grafit içermez. Şekil 2.19’da koyu gri alanlar, soğutmada oluşan birincil östenit dendritlerini temsil etmektedir. Östenit dendritleri, dengeli soğutma koşulları altında çekirdeklenme ve büyüme ile perlite (Fe_3C ve α -ferritin lamel tabakaları) dönüşürler. Şekil 2.19’da açık alanlar ötektik demir karbürü (sementit) temsil etmektedir. Şekil 2.20’de beyaz bileşenler sementittir ve daha koyu bileşen, oda sıcaklığında perlitir.



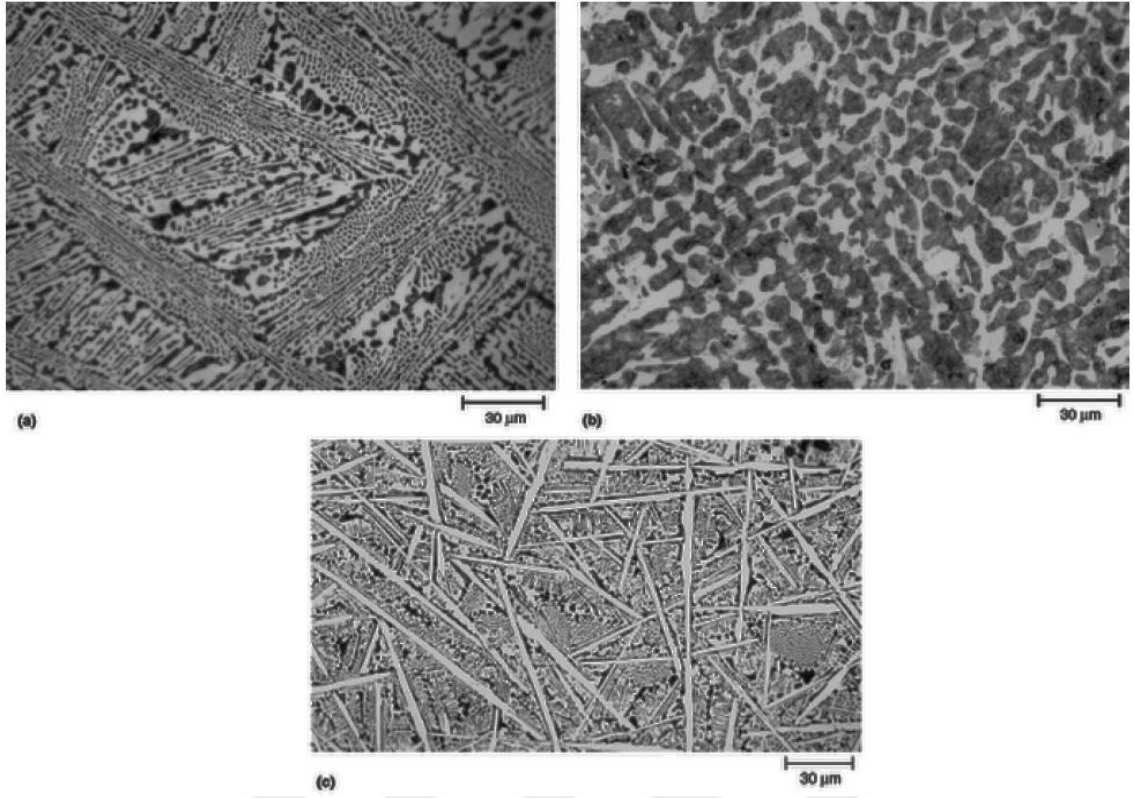
Şekil 2. 19. Beyaz dökme demirin tipik mikro yapısı (URL-13, 2018).



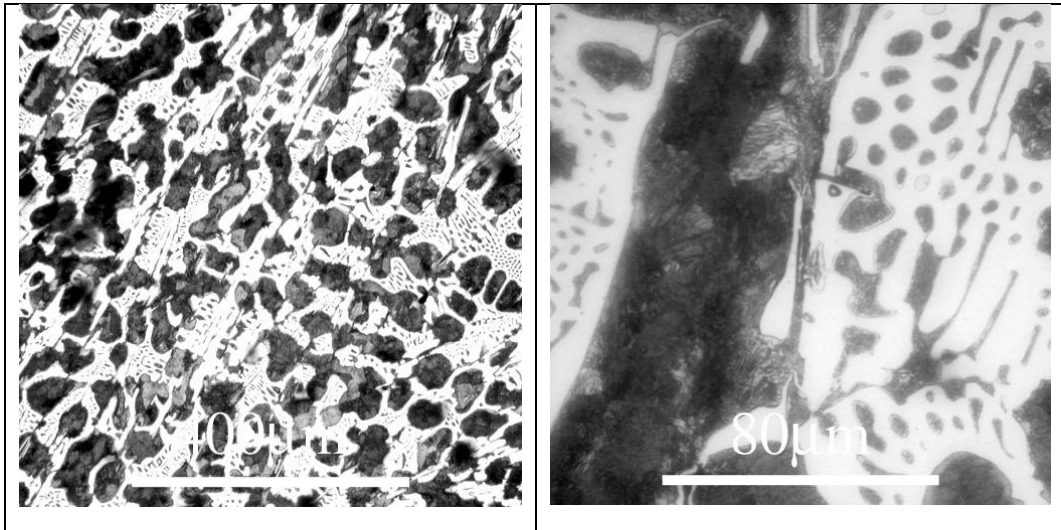
Şekil 2. 20. Beyaz dökme demir mikroyapısının oda sıcaklığında şematik temsili (Anameric vd., 2006).



Şekil 2. 21. Bir beyaz dökme demir alaşım mikro yapısı (ASM Handbook, 2004).



Şekil 2. 22. Beyaz dökme demir (a) Ledebürük mikro yapısı, (b) Hipoötektik ayırık ötektik mikro yapısı, (c) Hiperötektik mikro yapı (ASM Handbook, 2004).



Şekil 2. 23. Hipoötektik beyaz dökme demir; Fe, C %2-4, diğer bileşenler tipik orandadır (URL-14, 2018).

- Gri dökme demir

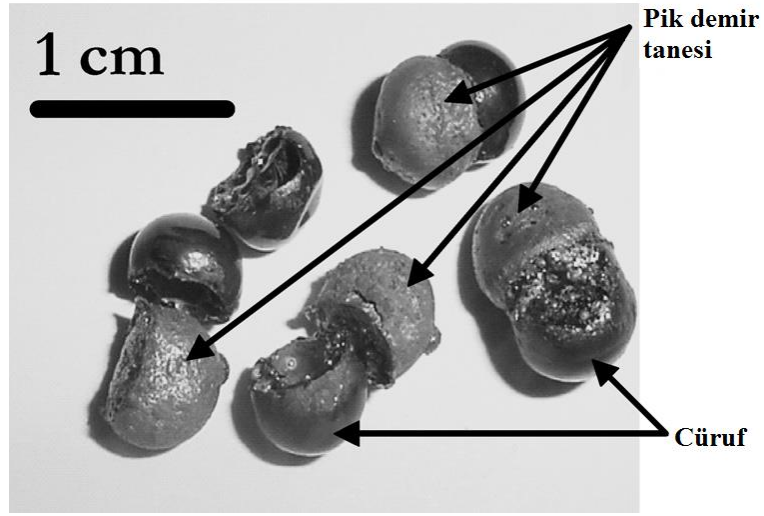


Şekil 2. 24. Gri dökme demirin mikro yapısı (URL-15, 2018).

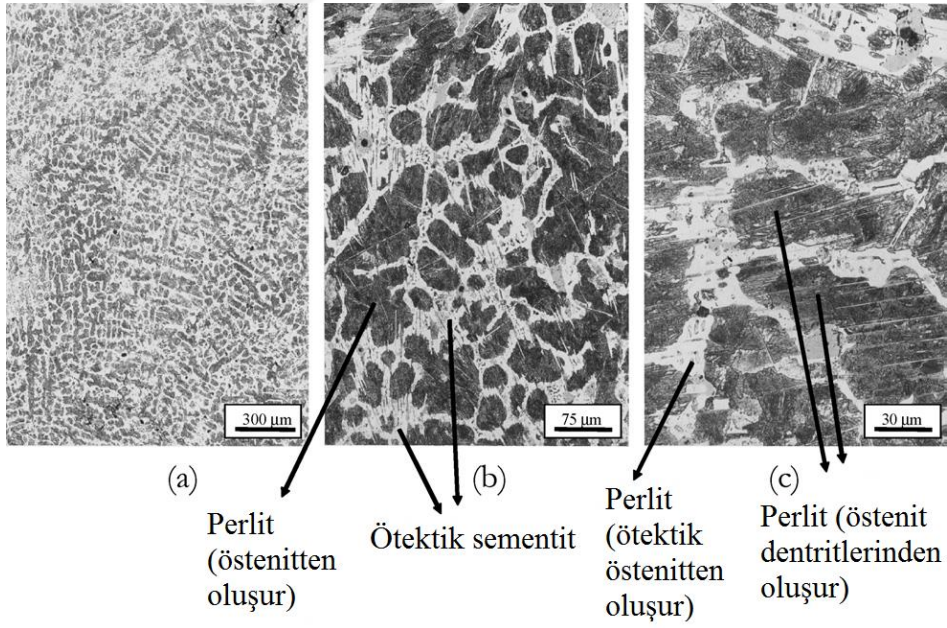
Katılaştıktan sonra bileşimindeki karbonun büyük bir kısmı serbest grafit yaprakları (lamel) halinde bulunan bir dökme demir çeşididir (Şekil 2.24). Kırıldığı zaman, yüzeyi gri görünüşlüdür. Gri ve beyaz dökme demir karışımı, benekli dökme demir olarak bilinir. Alaşım elementleri ve faz dönüşümü sırasındaki soğutma hızları, stabil veya metastabil katılaşmanın seçilmesini kontrol eder. Silisyum belirleyici bir rol oynar. Fe-C diyagramındaki ötektik noktayı daha düşük C içeriklerine doğru hareket ettirir. Gri dökme demirlerin yaklaşık kimyasal bileşimi, C=%2,7-4, Mn=%0,8, Si=%1,8-3, S=%0,07 maksimum, P=%0,2 maksimum şeklindedir (Öztürk, 2018).

2.9.1. Literatürde elde edilen demir tanelerinin metalografik incelemeleri

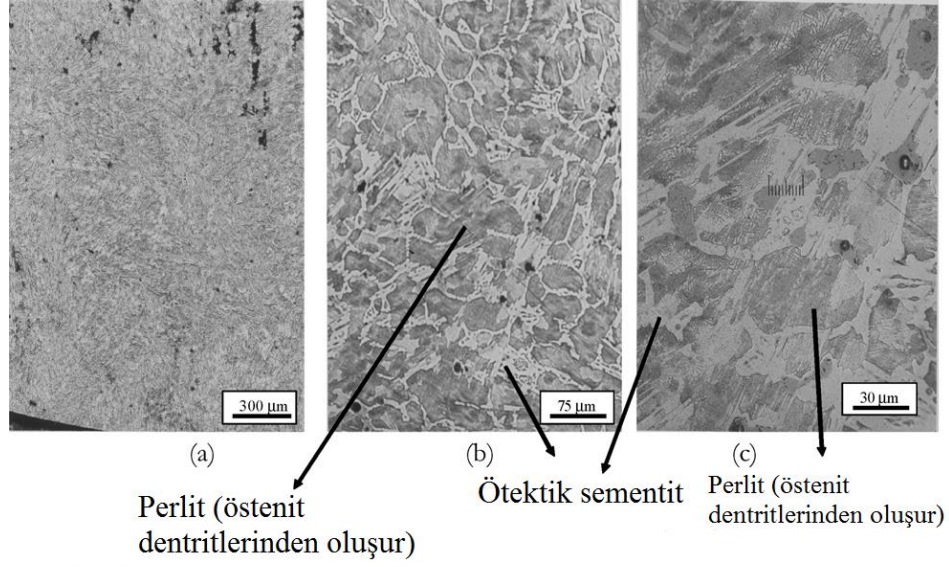
Anameric ve Kawatra'nın 2007 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, kutu tipi bir fırında farklı sıcaklık ve sürelerde elde ettikleri demir taneleri Şekil 2.25'te, inceledikleri mikro yapılar ise Şekil 2.26, Şekil 2.27'de verilmektedir.



Şekil 2. 25. 1450 °C fırın sıcaklığında ve 22 dakikalık fırında kalma süresinde üretilen pik demir taneleri (Anameric ve Kawatra, 2007).

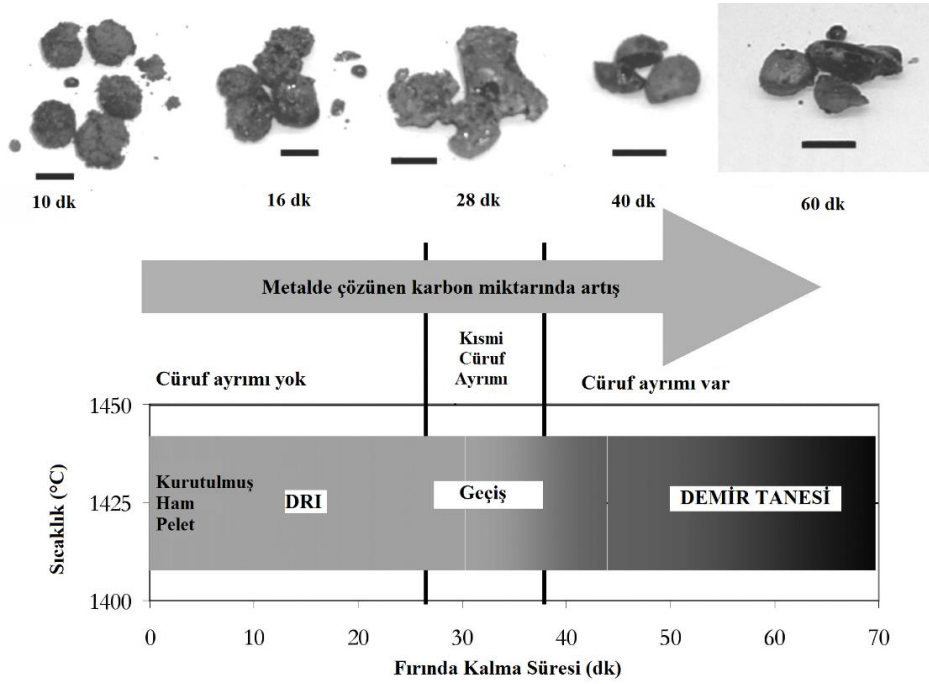


Şekil 2. 26. 1475 °C'lik fırın sıcaklığında ve 22 dakikalık bir sürede üretilen pik demir tanelerinin bir kesitinin değişen büyütmelerde optik mikrografları (Anameric ve Kawatra, 2007).

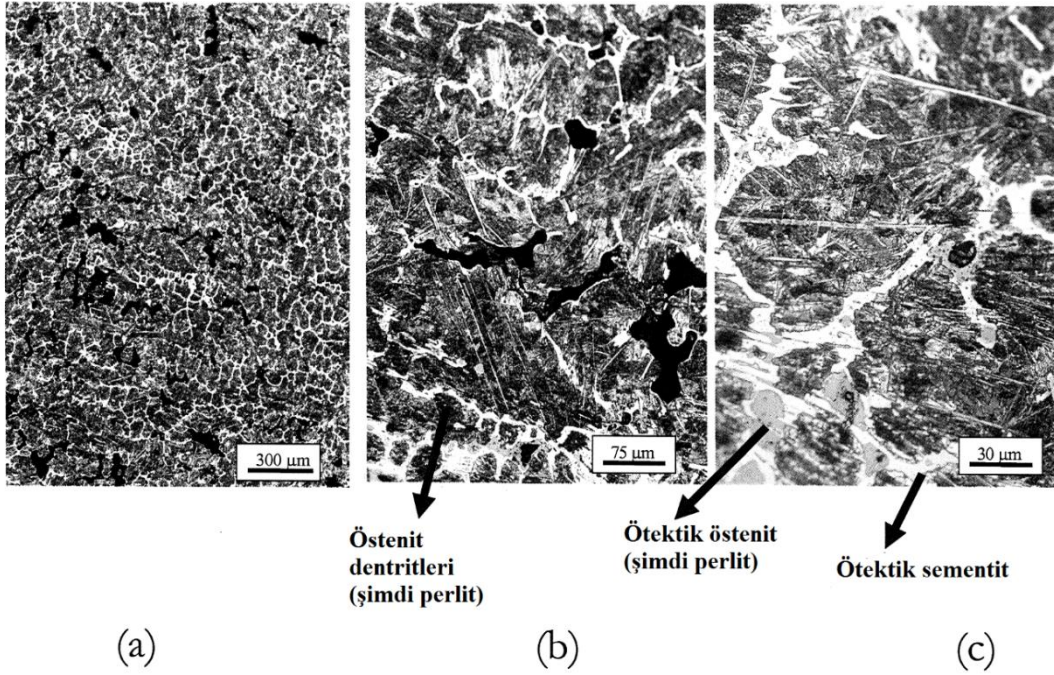


Şekil 2. 27. 1475 °C'lik fırın sıcaklığında ve 28 dakikalık bir sürede üretilen pik demir tanelerinin bir kesitinin değişen büyütme ölçeklerinde optik mikroyrafları (Anameric ve Kawatra, 2007).

Anameric vd., 2006 yılında yapmış oldukları çalışmadan çıkardıkları özet görüntüler Şekil 2.28 ve Şekil 2.29'da verilmektedir. Bu görüntülere göre 1425 °C sıcaklıkta demir tanesi elde edebilmek için peletin yaklaşık 40 dakikaya kadar fırında bekletilmesi gerektiği görülmektedir.

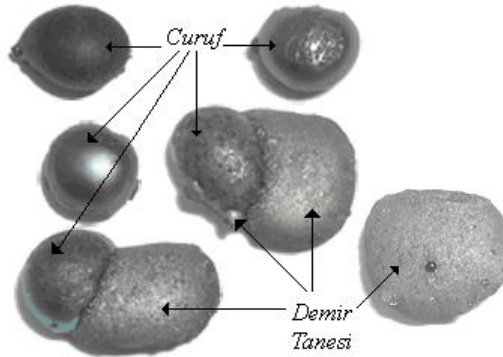


Şekil 2. 28. Pik demir tanesi üretimi için 1425 °C'lik bir fırın sıcaklığında gerekli kalma sürelerini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmanın özeti (Anameric vd., 2006).

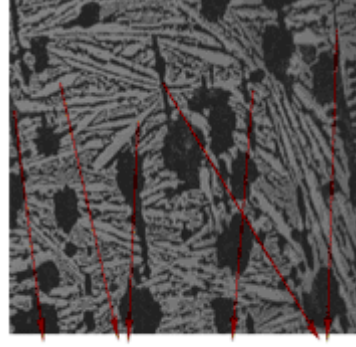


Şekil 2. 29. (a), (b) ve (c), 1425 °C’de 60 dakika fırında kalma süresinde üretilen demir tanesinin bir kesitinin değişen büyütme ölçeklerinde optik mikrografları (Anameric vd., 2006).

Benkli tarafından 2008 yılında yapılan doktora çalışmasında baziklik oranı 1,1 olarak alınıp, %30 kok ile harmanlanan manyetit konsantresi, bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksil metil selüloz ilave edilerek üretilen kompozit peletlerin farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucunda üretilen demir tanesi ve cüruf görüntüleri Şekil 2.30’da verilmektedir. Benkli’nin bu çalışmasında elde ettiği demir tanesinin %94,9-95,4 oranında demir, %3,6-3,8 arasında karbon içerdiği bildirilmektedir. Elde edilen ürünün mikro yapı görüntüleri Şekil 2.31’de verilmektedir.



Şekil 2. 30. Baziklik oranı; CaO/SiO₂: 1,1 olan, %30 kok ve bağlayıcı olarak %2 sodyum karboksil metil selüloz ilaveli bazik kompozit peletlerin farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucunda üretilen demir tanesi ve cüruf görüntüleri (Benkli, 2008).



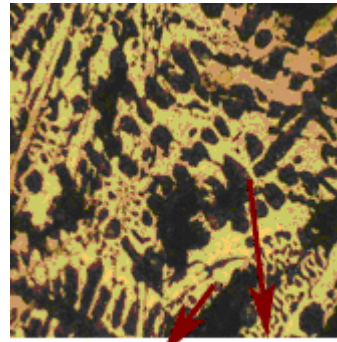
Gözenek Sementit Perlit Grafit

Şekil 2. 31. a) 1420 °C’de 8 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (x100 büyütme) (Benkli, 2008).

2007 yılında Birol tarafından yapılan bir tez çalışmasında ise, 0,7 baziklik oranına sahip peletin 1400 °C’de 15 dakika redüksiyonu sonrasında elde edilen demir tanesinin görünümü Şekil 2.32’de mikro yapısı Şekil 2.33’te verilmiştir.



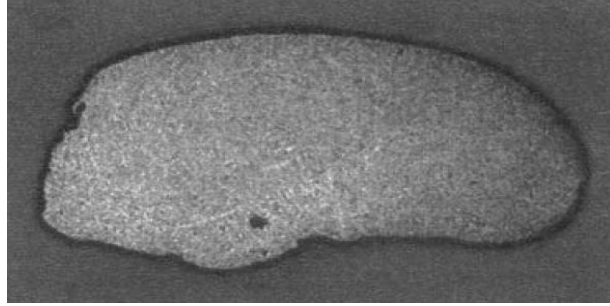
Şekil 2. 32. 0,7 baziklik oranına sahip peletin 1400 °C’de 15 dakika redüksiyonu sonrasında elde edilen demir tanesinin görünümü (Birol, 2007).



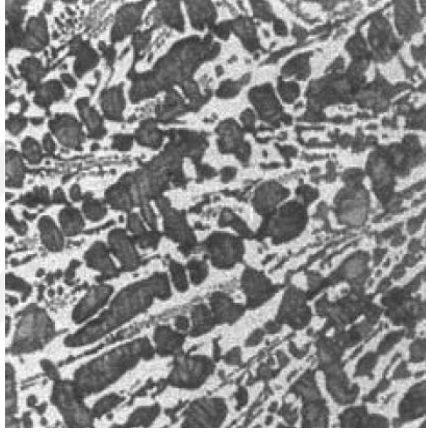
Sementit Perlit

Şekil 2. 33. 1400 °C’de 15 dakika sonucunda elde edilen demir tanesinin mikro yapısı (ön ısıtma 15 dakika, soğutma 5 dakika) (Birol, 2007).

Kobe Steel firması tarafından yapılan çalışmalar sonucu elde edilen demir tanesi ve bu ürünün mikro yapı görüntüleri Şekil 2.34 ve Şekil 2.35'te verilmektedir.



Şekil 2. 34. Kobe Steel firmasında elde edilen demir tanesinin görünümü (Kobe Steel, 2005).



Şekil 2. 35. Kobe Steel firmasında elde edilen demir tanesinin mikroyapısı (Kobe Steel, 2005).

Literatürde yapılmış olan bu çalışmaların ana amacı, demir tanesi üretimi için fırın sıcaklıklarını ve fırında bekleme süresini belirlemeye yöneliktir. Deneyle, genellikle laboratuvar ölçekli rezistanslı bir kutu tipi fırında gerçekleştirilmiştir. Genellikle yüksek sıcaklıklarda fırında kalma süresine bağlı olarak demir tanesi elde edilmiştir.

3. MİKRODALGA ENERJİSİ İLE ISITMA TEKNOLOJİSİ

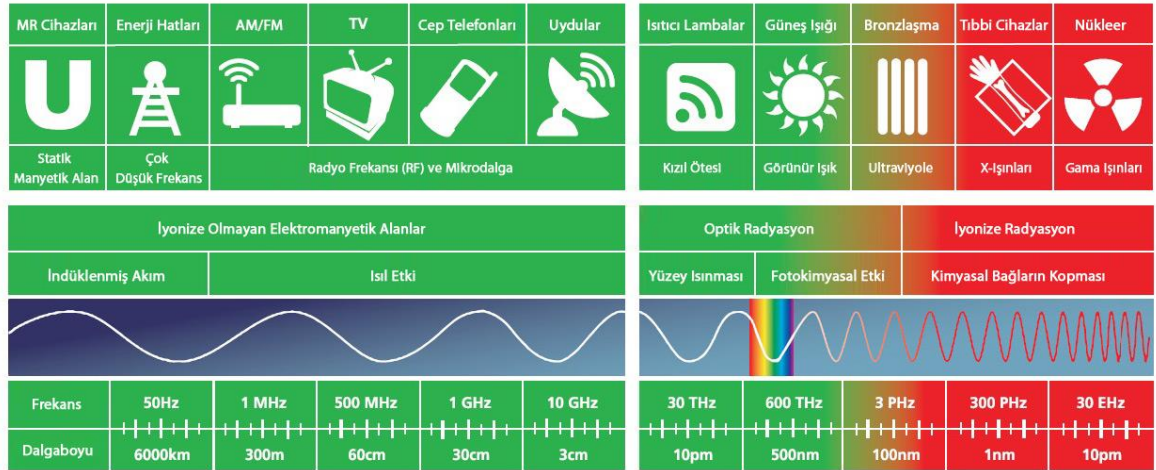
İlk mikrodalga enerjiyi üreten elektrik tüpleri yani içi boş magnetron, İngiltere’de Sir John Randall ve Dr. H. A. Boot adlı fizikçiler tarafından uçak radarlarında kullanılacak mikrodalga üretme aracı olarak 1940 yılında icat edilmiştir. 1946’da Percy Spencer adındaki Raytheon Şirketi adına radar parçaları üreten Amerikalı bir mühendis, radar dalgaları ile deney yaparken cebindeki çikolatanın erimesi ile mikrodalga enerjisinin yiyecekleri ısıtabildiğini keşfetmiştir. Bugün artık ısı yayımından çok, moleküllerin ayrımıyla gerçekleştiği bilinen mikrodalga ışınının ısıtma etkisini fark eden Spencer araştırmasını daha da derinleştirmiştir (URL-16, URL-17, 2015).

Mikrodalgalar elektromanyetik dalgalardır. İngiliz fizikçi James Clerk Maxwell elektromanyetik dalgaların varlığını öne süren ilk bilim adamıdır. İngiliz O. Heavisi ve Hollandalı H. A. Lorentz’in elektromanyetik teorinin açıklığa kavuşmasında önemli katkıları olmuştur. Denklemlerinin bulunmasından 20 yıl sonra Alman fizikçi H. Hertz Maxwell, Maxwell dalgalarını deneysel olarak laboratuvarında elde etmeyi başarmıştır (Gürten, 2008).

3.1. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum içinde değişik isimlerle incelenen ışınlar temelde dalgalar halinde yayılan ışınlardır. Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun dalga boyu 1 mm’den 1 m’ye kadar olan ve frekansı 300 MHz’den 300 GHz’e kadar olan bölümüne denk gelen iyonize olmamış dalgalardır. Kızıl ötesi ışınlar ile radyo dalgaları arasında yer almaktadır (Eskibalcı, 2007).

Elektromanyetik dalgalar ses dalgalarına benzemezler; çünkü ortamda hareket etmek için moleküllere ihtiyaçları yoktur. Bu da elektromanyetik dalgaların hava içinde, katı ortam içinde ve uzay boşluğu içinde seyahat edebileceği anlamına gelmektedir. Şekil 3.1’de bir elektromanyetik spektrumun dalga boyuna bağlı olarak aldığı isimler şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3. 1. Elektromanyetik spektrum (URL-18, 2015).

Mikrodalga frekansları radyo ve televizyonlarda kullanılan dalgalara yakın olduğundan, kullanım esnasında ortaya çıkabilecek etkileşimlerin önüne geçmek için yalnızca, ulusal veya uluslararası telekomünikasyon komisyonlarınca onaylanan frekanslardan ısıtma amacıyla yararlanılır. Genel olarak ISM bant adı verilen bu ışınlar 896, 915, 2450, 5800 ve 24125 MHz frekans değerlerine sahip ışınlardır. Ev tipi fırınlarda 2450 MHz, sanayide ise 915 MHz frekanslı ışınlar kullanılır (Dieter, 2003; Thostenson ve Chou, 1999).

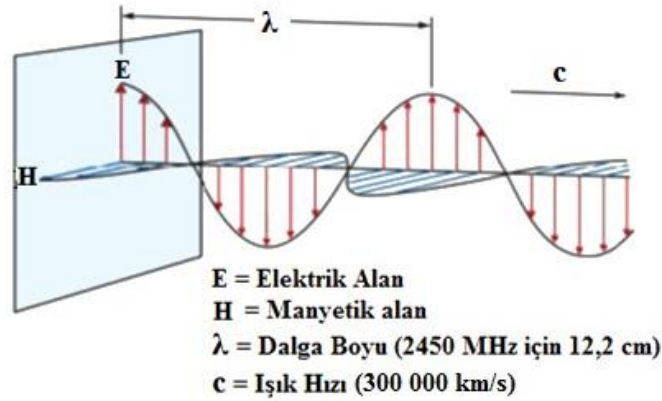
Işıma, enerjinin dalga ya da parçacık biçiminde uzayda yayılması olarak tanımlanır. Elektromanyetik ışımaya ise, elektrik ve manyetik alan dalgalarının uzayda birlikte ilerlemesidir. Bu ilerleme ışık hızı ile olmaktadır. Elektromanyetik dalgalar enine dalgalardır. Boyuna dalgaların tersine, enine dalgalarda titreşen elektrik ve manyetik alan vektörleri, dalganın yayılma doğrultusuna diktir. Enine dalgaların bir diğer özelliği de düzlemsel polarize olmalarıdır. Bu ise titreşen elektrik alan vektörünün dalganın her noktasında birbirine paralel olması demektir. Manyetik alan vektörleri de birbirine paraleldir. Manyetik alanlar, elektrik alanlara göre daha etkilidir. Elektrik alanlar, duvarlardan geçemez, insan derisinden geçerken bile şiddeti çok düşer. Oysa manyetik alanlar, özel olarak üretilen kimi maddeler dışında engel tanımazlar (Gürten, 2008).

Elektromanyetik ışınların dalga boyları ve frekanslarıyla tanımlandığı ve enerjinin dalga frekansı ile doğru, dalga boyu ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Mikrodalgalar; diğer elektromanyetik enerji formlarından (görülebilir, ultraviyole ya da kızılötesi ışınlar gibi) daha uzun dalga boylarına sahiptir. Tablo 3.1'de elektromanyetik spektrumun genel

sınıflaması verilmiştir. Bir elektromanyetik dalga, dalga boyu (λ), frekans (f) veya enerjisi ile karakterize edilmektedir. Şekil 3.2’de ise bir mikrodalga görünümü verilmektedir.

Tablo 3. 1. Elektromanyetik spektrumun genel sınıflaması (Eskibalıcı, 2007).

	Fotonun Bölgesi	Dalga Boyu (λ)	Frekans (Hz)	Foton Enerjisi
İyonlaştırıcı Radyasyon	Gama ışını	0,00005 nm	6×10^{21}	25 MeV
	X-ışını	0,05 nm	6×10^{18}	25 keV
	Ultraviyole	100 nm	3×10^{15}	12 eV
İyonlaştırmayan Radyasyon	Görünür	550 nm	5×10^{14}	2 eV
	Kızılötesi	10 μ m	3×10^{13}	120 meV
	Mikrodalga	1 cm	3×10^{10}	120 μ eV
	Radyo Dalgası	1 km	3×10^5	1 neV



Şekil 3. 2. Bir mikrodalga görünümü (Eskibalıcı, 2007).

Elektromanyetik dalga birbirine dikey olan elektrik ve manyetik bileşenlerden oluşmaktadır (Şekil 3.2). Her ikisi de iletim yönüne dikey düzlemedir. Elektrik ve manyetizma durgun halde olabilir. Ancak, hareket halindeki elektrik ve manyetik yükleri elektromanyetik dalgayı oluşturur. Şekil 3.2’deki mavi renk bir elektrik alanı ve yönünü, yeşil renk de bir manyetik alanı ve yönünü göstermektedir. Elektromanyetik dalga eksen çizgisi üstünde tek bir yönde ışık hızıyla hareket etmektedir (Eskibalıcı, 2007; Haque, 1999).

3.2. Malzemelerin Mikrodalga ile Etkileşimi

Mikrodalgalar, iyonik parçacıkların göçü veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler harekete neden olurlar. Mikrodalgalar malzeme tipine bağlı olarak yansıma, absorbe etme veya geçirimli olabilirler. İyonik iletim uygulanan elektromanyetik alandaki çözünen veya titreşen iyonların göç etmesini, dipol rotasyon ise polarize olmuş moleküllerin bir hizaya sokulmasını ifade etmektedir (Toraman ve Depci, 2007).

Mikrodalga ışınım enerjisi iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. İyonik olmayan radyasyonla ısıtma, radyasyonun yayınma gücüne bağlıdır. Bu nedenle de mikrodalga maksimum yayınma gücü sağlamaktadır.

Mikrodalgalar, özellikle polar maddeler üzerinde etkilidir. Ancak apolar maddelerinde mikrodalga ile etkileşimi mümkündür. Bunun için madde içerisine mikrodalga ışınım enerjisi ile kolaylıkla ısınabilen bazı maddeler katılarak etkileşim sağlanabilir. Bu maddeler reseptör olarak adlandırılmaktadır.

Genelde metaller yüksek iletkenliğe sahiptir ve iyi yansıtıcılardır. Dielektrik özelliğe sahip olan seramik malzemelerden mikrodalgalar seçimli olarak geçer. Bu nedenle seramikler yalıtıkcıdır ve mikrodalga fırında malzemenin ısıtılmasını desteklemek için kullanılırlar. Belli bir kritik sıcaklığın üzerine çıktığı zaman bu malzemeler mikrodalgadan daha fazla etkilenerek absorbe ederler. İletkenlik ve fiber oluşumunu sağlayan manyetik fazların eklenmesiyle oluşan geçirimli seramikler ile mikrodalgaların absorpsiyonu daha hızlı olur. Mikrodalga enerjisi mükemmel absorbe edebilen bu malzemeler kolaylıkla ısıtılırlar. Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni Şekil 3.3'te gösterildiği gibi materyallerle yansıtılabilir, iletilebilir veya absorbe edilebilir. Ayrıca, manyetik malzemeler gibi bazı malzemeler elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeni ile etkileşime girer. Mikrodalgaların materyallerle etkileşimi aşağıdaki kategorilere ayrılabilir (Gupta ve Leong, 2007):

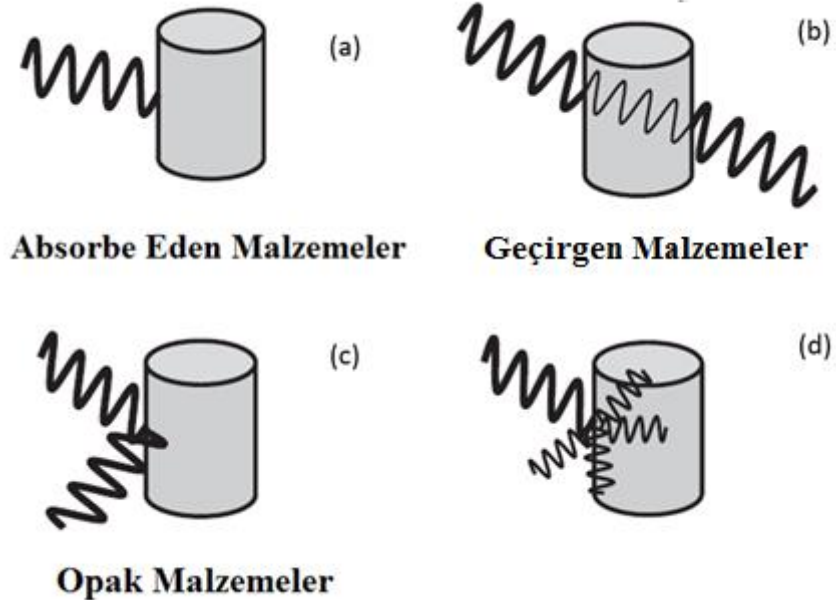
1. Absorblayan malzemeler: Özellikleri iletkenlerden izolatlara kadar değişen malzemelerdir. Genellikle kayıp dielektrikler veya yüksek dielektrik kayıplı malzemeler olarak adlandırılırlar ve elektromanyetik enerjiyi absorbe eder ve ısıya dönüştürürler (Şekil 3.3 (a)).

2. Saydam malzemeler: Elektromanyetik dalgaları ihmal edilebilir derecede yansıtan, absorbe eden ve mikrodalgaların çok az kayıpla kolayca geçmesini sağlayan düşük dielektrik kayıplı malzemeler veya cam, seramik ve hava gibi yalıtım malzemeleridir (Şekil 3.3 (b)).

3. Opak malzemeler: Genellikle elektromanyetik dalgaların geçmesine izin vermeyen ve yansıtmayan metaller gibi serbest elektronlu malzemelerdir (Şekil 3.3 (c)).

4. Manyetik malzemeler: Elektromanyetik dalganın manyetik bileşeni ile etkileşime giren ve ısınan ferritler gibi malzemelerdir (Şekil 3.3 (d)).

Mikrodalga enerji kaybının iki önemli mekanizması, iyonik iletim ve polar rotasyondur. Buna göre dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının oranı malzemenin harcanma (tükenme) faktörünü verir. Dielektrik sabiti, malzemenin mikrodalga enerjisinin iç kısımdan geçmesi sırasında absorbe etme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kayıp faktörü ise giren mikrodalga enerjinin malzeme içerisinde ısı olarak tüketilmesiyle kayıp olma miktarını vermektedir. Bu nedenle yüksek kayıp faktörlü bir malzeme mikrodalga enerjisiyle kolaylıkla ısıtılabilir (URL-18, 2015). Mikrodalga radyasyonunun yansıtılması, geçirimi ve absorbe edilmesiyle malzemenin elektriksel ve manyetik özellikleri saptanır (Eskibalıcı, 2007).



Şekil 3. 3. Malzeme ile elektromanyetik alan etkileşimi (a) Absorbsiyon, (b) Geçirme, (c) Yansıtma, (d) Saçılma (Gupta ve Leong, 2007).

3.3. Mikrodalga Fırınların Kullanım Alanları

Mikrodalga enerjisi ile ısıtma, bazı uygulamalarda, diğer ısı kaynaklarına göre büyük üstünlükler sağlamaktadır. En önemlileri enerjinin maddenin içinde doğrudan ısıya dönüşmesi, anında kontrol edilebilmesine olanak sağlaması ve madde üzerinde onun yapısını bozacak elektriksel bir baskı yaratmamasıdır. Proses kontrolü, diğer yöntemlere nazaran daha hızlı yapılabilmektedir. Isıtma derecesine anında müdahale edilerek ve mikrodalga gücü değiştirilerek ısıtma kontrol altına alınabilmektedir. Kontrol işlemi çok hızlı olduğundan, kullanılan ısıtıcıların boyutları küçük ve kapladıkları alan çok azdır (Eskibalci, 2007).

Mikrodalga ısıtma ile pişirme, haşlama, kurutma, pastörizasyon, buz çözme, sterilizasyon ve temperleme gibi işlemler yüksek verimle kısa zamanda yapılabilmektedir. Mikrodalga fırınlar, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinde, kâğıt ve karton sanayi, aktif karbon rejenerasyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır. Mikrodalga güç uygulama gereçlerinin kullanıldığı alanlar, proses türüne göre sıralanmıştır.

- Hava Akımı Altında Büyük Kütlelerin Kurutulması ve Kalsinasyonu
 - Kâğıt ve Karton Sanayi, Bisküvi ve Makarna Sanayii
 - Kuruyemiş ve Çerez Sanayii
 - Tekstil Sanayii (pamuk ve yün)
 - Cam Yünü Üretimi, Ahşap ve Mobilya Sanayii
 - Aktif Karbon Rejenerasyonu, vb.
- Vakumlu Ortamda Isıya Hassas Malzemelerin Kurutulması
 - İlaç Sanayinde, Suya Hassas Kimyasalların Kurutulmasında
 - Makarna Üretiminde, Şeker Kurutulmasında
 - Soğan, Çay ve İlaç Hammaddesi olarak, Kuruyemiş ve Çerezlerde
 - Hazır Çorba Bileşenlerinin İmalatında
- Isıl işlemlerde
 - Beton ve Kaya Parçalamada, Aktivasyon İşlemlerinde

- Seramik Sinterlemede, Asfalt Rejenerasyonunda
- Petrol Sondajında, Lastik ve Kauçuk Vulkanizasyonunda.

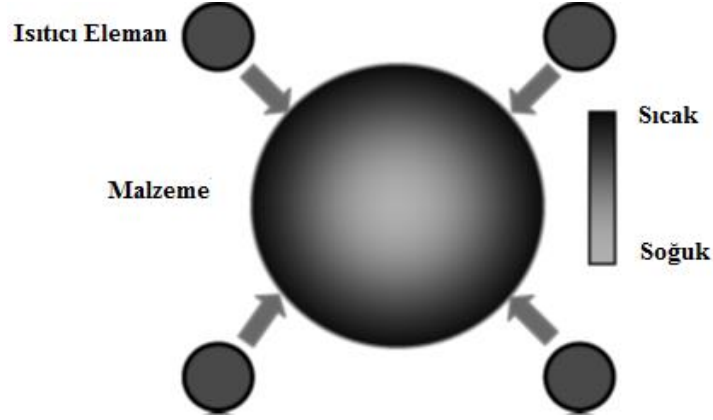
3.4. Mikrodalga Isıtmanın Karakteristikleri

Mikrodalga ısıtma, bir malzemenin doğrudan elektromanyetik enerjiyi emme ve ısınma özelliğine dayanır. Çok çeşitli mevcut malzemeleri ve aynı zamanda geleneksel teknikler kullanılarak işlenemeyen yeni malzemeleri işleyebilen yenilikçi bir yöntemdir (Gupta ve Leong, 2007).

Mikrodalga ısıtma sistemlerinde elektromanyetik radyasyon doğrudan madde içerisinde ısıya dönüşür. Bu nedenle mikrodalga ısıtma sistemlerinde ısı, alışlagelmiş sistemlerin tam tersine maddenin içerisinden dışına doğru taşınmaktadır. Geleneksel ısıtma sistemlerinde, ısı kondüksiyon, konveksiyon ve radyasyon olmak üzere üç farklı mekanizmayla aktarılmaktadır. Mikrodalga ile ısıtma işleminde, mikrodalga radyasyon ile doğrudan maddenin içine difüzlenmekte ve maddenin içinden dışına doğru ısınma gerçekleşirken bu üç ısı aktarım mekanizması aynı anda gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, çok daha hızlı ve etkin bir ısıtma çok daha kısa bir sürede meydana gelmektedir. Bu nedenle de mikrodalga ısıtım enerjisiyle bir maddenin ısıtılması alışlagelmiş yöntemlere göre daha ekonomiktir. Mikrodalga enerjisinin, alışlagelmiş ısıtma yöntemlerine göre sağladığı bir diğer avantaj ise, seçimli ısıtmadır. Yüksek ısıtma hızında, kontrollü ve seçimli ısıtma gerçekleştirilebildiğinden önemli ölçüde enerji ve zaman tasarrufu sağlanmaktadır (Gürten, 2008).

Malzemelerin mikrodalga ısıtılması temel olarak geleneksel dirençli ısıtmadan farklıdır. Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma arasındaki temel fark, malzemeye ısı aktarımı şeklindedir (Gupta ve Leong, 2007).

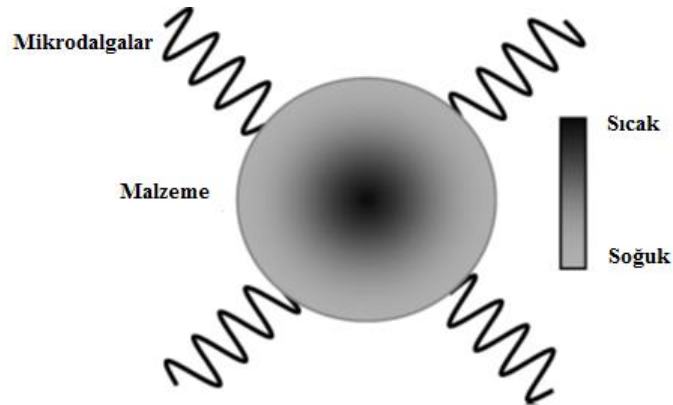
Geleneksel termal işlemede, termal enerji iletkenlik, konveksiyon ve dirençli bir ısıtma elemanı gibi harici kaynaklardan üretilen ısının radyasyonu ile malzemeye dışarıdan içeriye aktarılır. Örneğin, geleneksel fırın ısıtmasında, termal enerji genellikle ısıtıcı elemanlardan kızılötesi bölgedeki elektromanyetik radyasyonla materyalin içine aktarılır. Çoğu katıda kızılötesi radyasyon penetrasyon derinliği çok küçük ($D_p < 10^{-4}$ m) olduğu için, enerji birikimi malzemenin yüzeyleriyle sınırlanır ve malzemenin geri kalanına ısı transferi sıcaktan soğuk bölgelere iletme dayanır.



Şekil 3. 4. Geleneksel ısıtma esnasında bir malzeme içerisindeki ısı dağılımı (Gupta ve Leong, 2007).

Şekil 3.4, ısıtma elemanları kullanılarak konvansiyonel ısıtma için malzeme içindeki ısı dağılımını göstermektedir, burada malzemenin çekirdeğindeki sıcaklık genellikle ısıtma sırasında yüzeydeki sıcaklığın altındadır.

Mikrodalga ısıtmada, mikrodalgaların nüfuz edici gücünden dolayı, malzemenin doğrudan mikrodalga enerjisini emmesi sonucunda malzeme kendiliğinden ısı üretebilir, yüzeylerden gelen ısının transferine bağlı değildir. Mikrodalgaların penetrasyon derinliği, farklı malzemeler arasında büyük oranda değişir ve malzemenin dielektrik ve manyetik özellikleri, mikrodalga frekansı ve gücü, sıcaklık, iletkenlik, boyut ve yoğunluk gibi birçok faktöre bağlıdır. Enerji kaynağı ile malzeme arasında herhangi bir temasa gerek yoktur. Isı, malzeme içinden üretilip dışa doğru yayıldığından, çekirdeğin sıcaklığı, yüzeydeki sıcaklıktan daha yüksektir. Çünkü yüzey aldığı ısının büyük kısmını çevreye verir. Bu, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, geleneksel termal işlem ile kıyaslandığında, malzemede ters bir sıcaklık profili oluşturur.



Şekil 3. 5. Mikrodalga ısıtma sırasında bir malzemede ısı dağılımı (Gupta ve Leong, 2007).

3.5. Mikrodalgalar ve Metaller

Metaller her ne kadar iletken olsalar da tamamı mikrodalga ile ısıtılamazlar, çünkü birçok metal için 915 MHz ve 2,45 GHz arasında değişen mikrodalga frekanslarında penetrasyon derinliği sadece birkaç mikron ile sınırlıdır. Tablo 3.2’de bazı metallerin 298 K’de farklı mikrodalga frekanslarındaki penetrasyon derinlikleri verilmektedir.

Tablo 3. 2. Bazı metallerin 298 K’de farklı mikrodalga frekanslarındaki penetrasyon derinliği (Gupta ve Leong, 2007).

Saf Metal	Özdirenc ($\times 10^{-8} \Omega m$)	Penetrasyon derinliği (μm)	
		915 MHz	2,45 GHz
Al	2,709	2,7	1,7
Co (273 K’de)	5,6	3,9	2,4
Cu	1,712	2,2	1,3
Au	2,255	2,5	1,5
Fe	9,87	5,2	3,2
Pb	21,1	7,6	4,7
Mg	4,48	3,5	2,2
Hg	96,1	16,3	10,0
Mo	5,47	3,9	2,4
Ni	7,12	4,4	2,7
Nb (273 K’de)	15,2	6,5	4,0
Ag	1,617	2,1	1,3
Ta	13,4	6,1	3,7
Sn (273 K’de)	11,5	5,6	3,5
W	5,39	3,9	2,4
V	20,1	7,5	4,6
Zn	6,01	4,1	2,5
Zr	42,9	10,9	6,7

3.6. Metallerin Mikrodalga Isıtması

Seramik malzemelerin mikrodalga işlemlerine 1950’li yıllarda başlanmış (Clark vd., 2000), polimerlerin 1960’larda, metalik malzemelerin işlenmesine ise ancak 2000’li yıllara

doğru başlanmıştır. Mikrodalga enerjisini kullanarak metalik malzemelerin işlenmesinin imkansız olduğu efsanesi (Mishra ve Sharma, 2016a) belki de bu gecikmeye neden olmuştur (Sharma ve Mishra, 2017).

Günümüzde, metalik malzemelerin mikrodalga işlemleri hızla popülerlik kazanmakta ve ısıtma (Hayashi vd., 2010; Chandrasekaran vd., 2013; Crane vd., 2014), eritme (Chandrasekaran vd., 2011; Xu vd., 2017), döküm (Mishra ve Sharma, 2015, 2016b, 2017), sinterleme (Ertuğrul vd., 2014; Anklekar vd., 2005; Luo vd., 2004) ve giydirme/kaplama (Gamit vd., 2017; Takayama vd., 2006; Zafar ve Sharma, 2016) gibi mikrodalga bazı işlemler bildirilmektedir.

Metallerin mikrodalga ısıtmasında başlangıç metal tozlarının boyut ve morfolojisi ile metallerin mikrodalga ısıtmasının üzerinde elektrik ve manyetik alanın etkisi ayrı ayrı ele alınması gereken önemli konulardır.

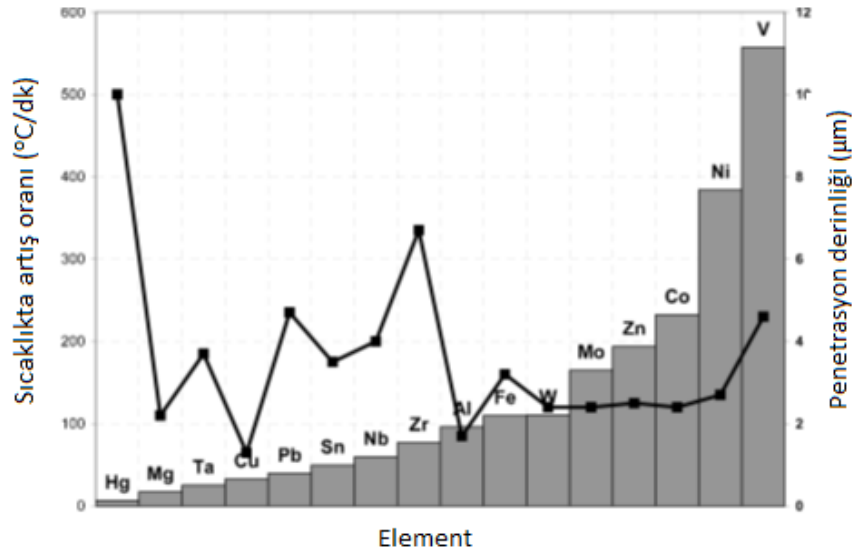
Mikrodalga sinterleme, literatür açasından metalik malzemeler için mikrodalga bazı işlemler arasında en fazla çalışmanın yapıldığı süreçtir. Sinterleme için kullanılan metalik parçacıkların boyutu, hedef metalik malzemelerdeki ürün özelliklerini ve mikrodalga emilimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir (Ertuğrul vd., 2014; Crane vd., 2014; Mondal vd., 2010). Parçacık boyutunun etkisi, metalik malzemelerin mikrodalga birleştirilmesi ve kaplamasında da bildirilmiştir (Gamit vd., 2017; Zafar ve Sharma, 2016).

3.6.1.Başlangıç Malzemesinin Boyutu ve Morfolojisi

Walkiewicz vd. (1988), toz halindeki metallerin ticari bir mikrodalga fırında hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara ulaşabileceğini göstermiştir. Tablo 3.3, çalışmalarda araştırılan metallerin ve oksitlerin ısınma özelliklerini göstermektedir (civa sıvı haldedir, onun haricinde diğer metaller toz halinde farklı boyutlarda reaktif sınıfı elementlerdir). Çeşitli metaller için hesaplanmış sıcaklık artış hızı Şekil 3.6'da verilmektedir. Vanadyum ve nikel sırasıyla 557 °C/dk. ve 384 °C/dk.'lık ısınma hızı oranları ile en yüksek sıcaklık artış oranlarını gösterirken; civa ve magnezyum sırasıyla yaklaşık 7 °C/dk. ve 17 °C/dk.'lık sıcaklık artış oranları sergilemişlerdir.

Tablo 3. 3. Bazı metal ve metal oksitlerin mikrodalga ısınma özellikleri (Walkiewicz vd., 1988).

Metal	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Hız (°C/dk.)	Metal	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Hız (°C/dk.)
Al	577	6	96,2	Ni	384	1	384,0
Co	697	3	232,3	Pb	277	7	39,6
Cu	228	7	32,6	Sn	297	6	49,5
Fe	768	7	109,7	Ta	177	7	25,3
Hg	40	6	6,7	V	557	1	557,0
Mg	120	7	17,1	W	690	6,25	110,4
Mo	660	4	165,0	Zn	581	3	193,7
Nb	358	6	59,7	Zr	462	6	77,0
Oksit	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Hız (°C/dk.)	Oksit	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Hız (°C/dk.)
Al ₂ O ₃	78	4,5	17,3	MgO	203	5,5	41,8
CaO	116	4	29,0	SiO ₂	79	7	11,3
CuO	1012	6,25	161,9	TiO ₂	79	8,5	9,3
Cu ₂ O	89	7	12,7	Y ₂ O ₃	115	7	16,4
Fe ₂ O ₃	134	7	19,1	ZnO	326	5,5	59,3
Fe ₃ O ₄	1258	2,75	457,5	ZrO ₂	63	4	15,8



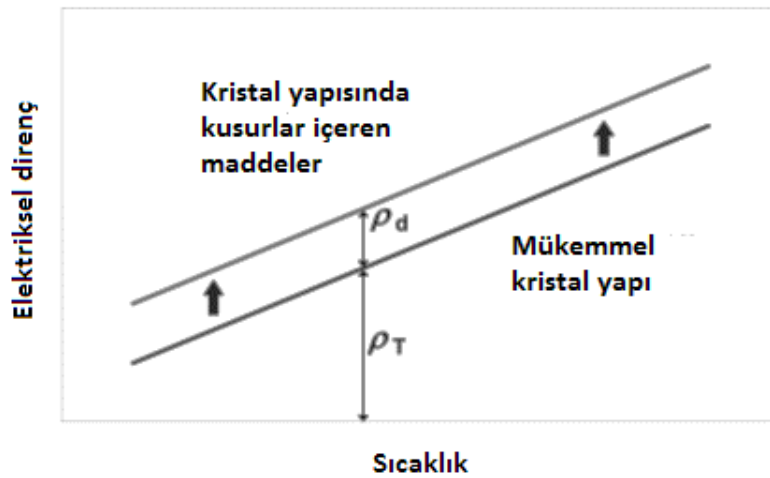
Şekil 3. 6. Çeşitli metallerin sıcaklık artış hızı (Gupta ve Leong, 2007).

Tablo 3.3'teki veriler, Tablo 3.2'de verilen bilgilerle karşılaştırıldığında penetrasyon derinliği ile ısınma hızı arasında bir ilişkinin olmadığı görülmektedir (Şekil 3.6). Bu durumun iki nedenden kaynaklandığı bildirilmektedir; birincisi, metalin ısınma davranışını belirleyen önemli bir faktör olan toz boyutu nedeniyle karakterize edilen tüm metallerin toz boyutundaki düzensizlikler onların ısınma davranışlarını etkileyebilir. İkincisi, metallerin direnç, iletkenlik değerleri ve manyetik özelliklerinin bulk malzemeler için ölçülmüş olmasıdır; sıcaklığa, malzeme kusurlarına ve proses geçmişine karşı duyarlı olan malzeme, küçük tanecik boyutlarında ve farklı işleme koşulları altında olduğunda gerçek bir temsilci olmayabilir. Bunu doğrulamak için ayrıntılı analiz ve ek testler gereklidir.

Tablo 3.2'de görüldüğü gibi çoğu metal için mikrodalga frekanslarındaki penetrasyon derinliği veya kabuk derinliği sadece birkaç mikron ile sınırlıdır. Kabuk derinliği artan sıcaklıkla yavaşça artar ve sıcaklık metalin ergime noktasına yaklaştığında iki ile on kat artabilir. Ayrıca metalin özdirenci (ρ) genellikle sıcaklıkla artar ve böylece kabuk derinliği de artmış olur. Malzemenin özdirenci aynı zamanda, boşluklar, dislokasyonlar ve tane sınırları nedeniyle kristal yapıdaki kusurlara duyarlıdır. Metalin toplam direnci,

$$\rho = \rho_T + \rho_d \quad (3.1)$$

olarak ifade edilebilir. Burada ρ_T ve ρ_d sırasıyla sıcaklık etkisinden gelen katkıyı ve tüm kusurların katkılarını ifade eder. Şekil 3.7'de gösterildiği gibi kusurlardan kaynaklanan özdirenç katkısı sıcaklıktan bağımsızdır. Mukavemetlendirme mekanizmaları (örneğin katı çözelti ve dispersiyon sertleştirme) ve metal işleme teknikleri metalin özdirencini de artıracaktır.



Şekil 3. 7. ρ_T ve ρ_d 'nin bir metalin genel direncine katkısı (Gupta ve Leong, 2007).

3.6.2. Elektrik ve Manyetik Alanların Bireysel Etkileri

Bazı araştırmacılar, tek bir modlu boşluk kullanarak elektrik (E) ve manyetik (H) mikrodalga alanlarındaki farklı malzemelerin ısınma davranışları üzerinde çalışmalar yapmıştır. Önceki çalışmalarda çoğunlukla ısıtma/enerji absorblama mekanizması, elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni ile etkileşen malzemeler için dielektrik kayıp faktörü ile ilişkilendirilmiş, manyetik kayıplar göz ardı edilmiştir. Mevcut teorilerin aksine, araştırmacıların çoğu metal ve bazı oksitlerde mikrodalga absorpsiyonuna dielektrik kaybının değil manyetik kayıp faktörünün temel kaynak olduğu kararına varmışlardır (Gupta ve Leong, 2007).

Ayrıca E ve H alanlarında çeşitli metal ve oksitlerin ısınma hızını gösteren grafikler Şekil 3.8 (a)-(n) arasında gösterilmektedir. Çeşitli malzemeler için ısınma davranışlarının sonuçları Tablo 3.4'te özetlenmiştir. Veronesi vd. (2003) ve Sato vd. (2004) tarafından elde edilen E ve H alanı ısınması üzerine ilave sonuçlar da Tablo 3.4'te yer almaktadır.

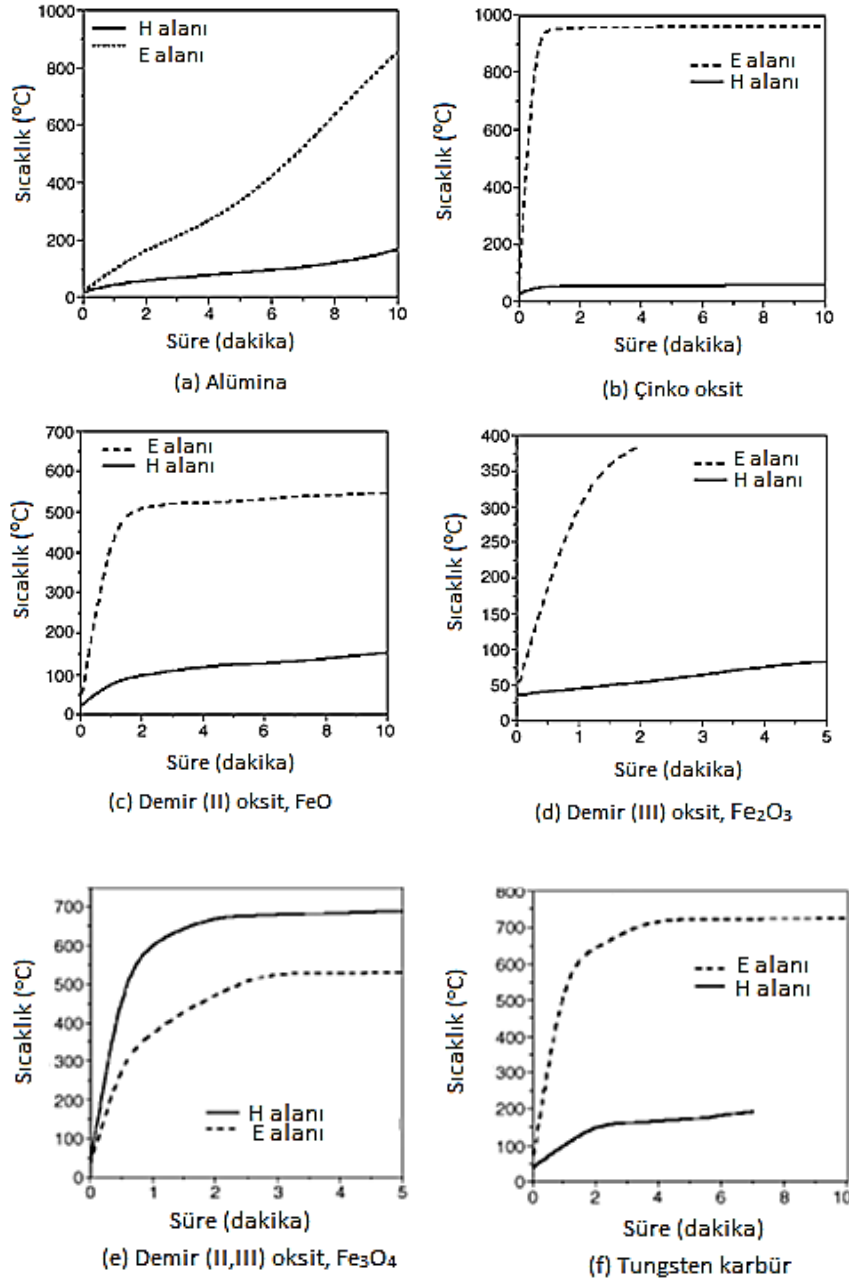
Genellikle, dielektrik malzemeler için (örneğin, saf oksit seramikler) elektrik kaybı baskındır ve bu nedenle malzeme E alanına yerleştirildiğinde önemli derecede ısınır, ancak H alanına yerleştirildiğinde çok az veya hemen hemen hiç ısınma görülmez.

Yarı iletken malzemeler (örneğin karbürler) ve metaller için manyetik kayıp genellikle baskındır ve malzeme manyetik alanda kolaylıkla ısıtılabilir. Tüm metaller için bu geçerli olmasa da, yapılan çalışmalarda varılan kanaat, mikrodalgalar kullanılarak metal tozlarının etkili bir şekilde ısıtılacağı yönündedir.

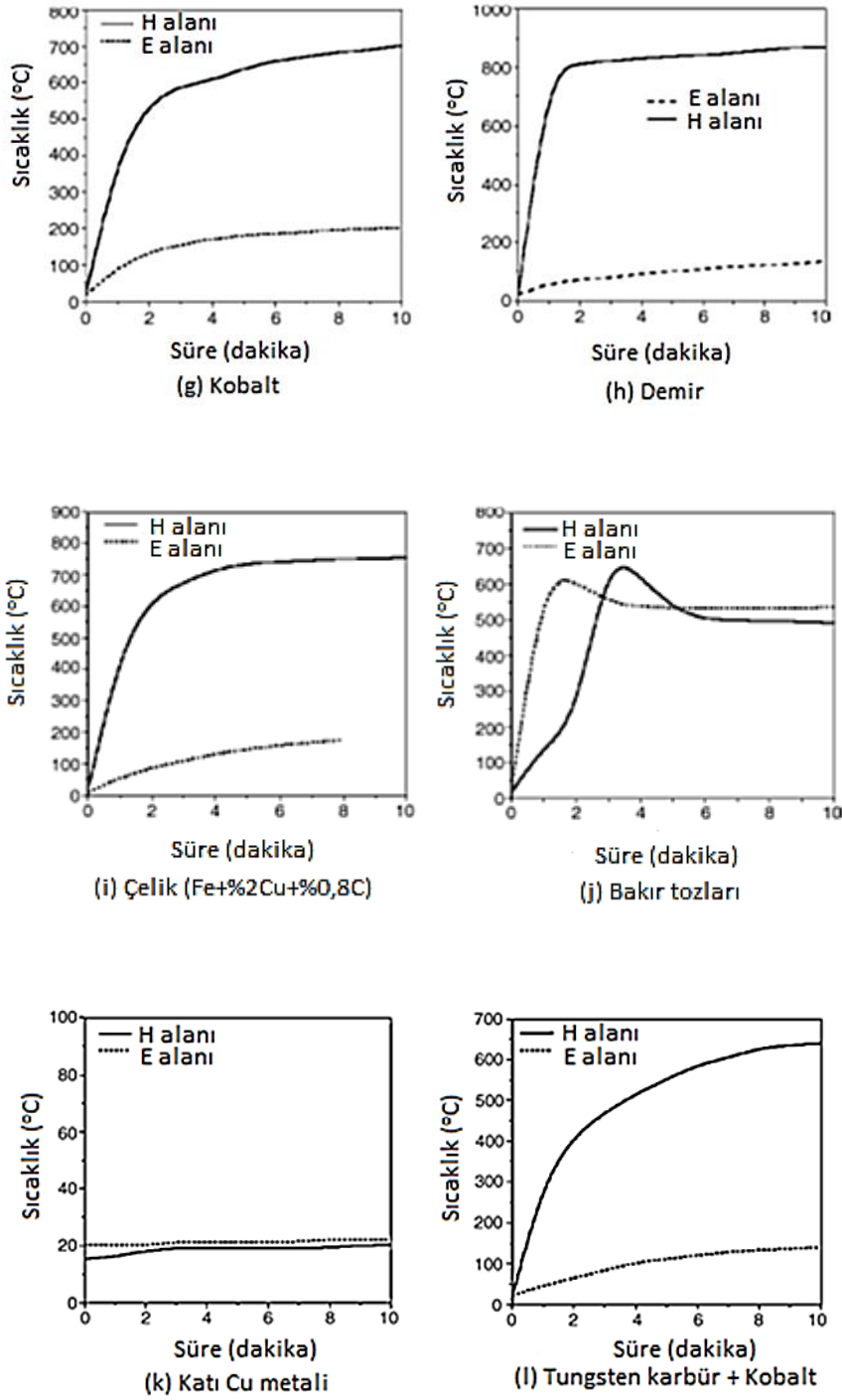
Birden fazla malzeme içeren karma sistemler için ısınma oranı eklenen bileşenlere bağlıdır. Eğer seramik ve metal kombine edilirse, ısınma hem elektrik hem de manyetik alanlarda gerçekleşir. Sadece metal ve yarı metalden oluşan bileşenler manyetik alandan etkilenirler. Bulk metaller ise Şekil 3.8 (k)'da bakır için verilen grafikte görüldüğü gibi E ya da H alanından etkilenmezler.

Ancak, bakır tozu ve demir oksit (Fe_3O_4) tozları için durum farklıdır. FeO ve Fe_2O_3 oksitleri diğer seramik oksitlere benzer özellikler gösterirler, yani elektrik alan bileşenine tepki verirler ve ısınma dielektrik kayıplardan kaynaklanmaktadır. Fe_3O_4 için, hızlı ısınma hem E hem de H mikrodalga alanlarında olmakla birlikte H alanında daha yüksek bir sıcaklık elde edilmiştir. Walkiewicz vd. (1988) tarafından Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 'ün ısınma karakteristiklerinin incelendiği çalışmaların karşılaştırılması sonucunda elde edilen veriler

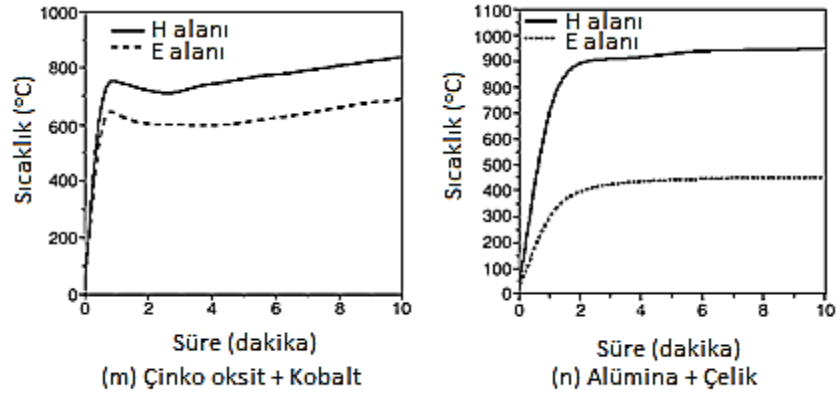
Tablo 3.3'te verilmiştir. Çok modlu bir oyukta E ve H mikrodalga alanlarına eş zamanlı olarak maruz bırakıldıklarında Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 'ün ısınma davranışlarında farklılıklar gözlenir. Tablo 3.3'ten Fe_3O_4 'ün dakikada 400 °C'den daha fazla yüksek bir ısınma hızına sahip olduğu görülebilir ve Fe_3O_4 , 3 dakikadan daha az sürede 1258 °C'lik maksimum sıcaklığa ulaşırken; Fe_2O_3 , 7 dakikada sadece 134 °C'ye ısıtılabilmiştir.



Şekil 3. 8. Mikrodalga H ve E alanlarındaki çeşitli toz örneklerinin ısınma oranlarının karşılaştırılması (Gupta ve Leong, 2007) (devamı)



Şekil 3. 8. Mikrodalga H ve E alanlarındaki çeşitli toz örneklerinin ısınma oranlarının karşılaştırılması (Gupta ve Leong, 2007) (devamı)



Şekil 3. 8. Mikrodalga H ve E alanlarındaki çeşitli toz örneklerinin ısınma oranlarının karşılaştırılması (Gupta ve Leong, 2007).

Tablo 3. 4. Malzemelerin E ve H alanlarının ayrılmasına tepkilerinin özeti (Veronesi vd., 2003; Sato vd., 2004; Gupta ve Leong, 2007).

Malzeme	Ayrı E ve H alanlarına tepki
Seramikler	
Alümina	Sadece E alanında ısınma
Çinko oksit	Sadece E alanında ısınma
Demir (II) oksit, FeO	Sadece E alanında ısınma
Demir (III) oksit, Fe ₂ O ₃	Sadece E alanında ısınma
Demir (II, III) oksit, Fe ₃ O ₄	Hem E hem de H alanlarında ısınma
Titanyum oksit (TiO)	Hem E (950 °C, 10 s) hem de H (350 °C, 20 s) alanlarında ısınma
Titanyum dioksit, rutil (TiO ₂)	E veya H alanlarında ısınma yok (< 70 °C)
Yarı metaller ve Metaller	
Tungsten karbür	Sadece H alanında ısınma
Kobalt	Sadece H alanında ısınma
Demir	Sadece H alanında ısınma
Çelik (Fe + %2Cu + %0,8 C)	Sadece H alanında ısınma
Bakır (toz)	Hem E hem de H alanlarında ısınma
Bakır (katı)	E veya H alanlarında ısınma yok
LaserForm ST100	E alanında daha iyi ısınma
Titanyum	E alanında ısınma (200 °C, 2 dk.)
Karışımlar	
Tungsten karbür + Kobalt	Sadece H alanında ısınma
Çinko oksit + Kobalt	Hem E hem de H alanlarında ısınma
Alümina + Çelik	Hem E hem de H alanlarında ısınma

Ford ve Pei (1967), pek çok reaktif sınıfı metal oksitlerin ve sülfidlerin ısıtılması için mikrodalga enerjisini kullanmışlardır. Deneylerde 2450 MHz'deki mikrodalga enerji; 10 g ile 200 g arasındaki öğütülmüş örneklerin ısıtılmasında uygulanmıştır. Test sonuçları Tablo 3.5'te verilmiştir. Bu çalışmada koyu renkli bileşiklerin yüksek sıcaklıklara (1000 °C) hızlıca ısıtılabilirdiği ve koyu renkli bileşiklerin ısınma oranının, açık renkli bileşiklerin ısınma oranından daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Tablo 3. 5. Bazı oksit ve sülfür bileşiklerinin mikrodalga ısıtması ile ısınma zamanına bağlı elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri (Ford ve Pei, 1967).

Bileşik	Renk	Isıtma Süresi (dk.)	Maksimum Sıcaklık (°C)
Al ₂ O ₃	Beyaz	24	1900
C (odun kömürü)	Siyah	0,2	1000
CaO	Beyaz	40	200
Co ₂ O ₃	Siyah	3*	900
CuO	Siyah	4	800
CuS	Lacivert	5	600
Fe ₂ O ₃	Kırmızı	6	1000
Fe ₃ O ₄	Siyah	0,5	500
FeS	Siyah	6	800
MgO	Beyaz	40	1300
MnO ₂	Siyah	*	-
MoO ₃	Soluk yeşil	46	750
MoS ₂	Siyah	0,1	900
Ni ₂ O ₃	Siyah	3	1300
PbO	Sarı	13	900
TiO ₂	Beyaz	-	-
UO ₂	Koyu yeşil	0,1	1100
ZnO	Beyaz	4	1100

*: Şiddetli bir reaksiyon göstermektedir.

Pek çok metal oksidin mikrodalga altındaki ısınma davranışı incelenmiş ve alınan sonuçlar daha önceki verilerle karşılaştırılmış ve ısıtma oranlarına dayalı olarak malzemeler; hiperaktif, aktif, zor ısınır ve aktif olmayan olarak dört sınıfa ayrılmışlardır. Tablo 3.6’da bu çalışmadaki derleme sonuçları verilmiştir. Bunlar mikrodalga enerjinin, mineral ve inorganik bileşiklerin ısıtılmasında etken olabildiğini göstermektedir (Eskibalıcı, 2007).

Chunpeng vd. (1990), pek çok oksit, sülfür ve karbonatlı minerallere mikrodalga ile ısıtma testleri yapmışlardır. Test sonuçları Tablo 3.7’de verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde oksitlerin büyük çoğunluğunun ve sülfür minerallerinin iyi ısıtıldığı ortaya çıkmaktadır.

Tablo 3. 6. Bazı reaktif cinsi malzemelerin mikrodalga ısıtma oranına dayalı olarak sınıflandırılması (Eskibalcı, 2007).

Malzeme Sınıflaması	Isıtma Oranı (Rapor edilen) (°C/dk.)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Not
a)Hiperaktif Malzemeler			
UO ₂	200	1100	Karışımlarda Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ oranına bağlı muhtemelen > 20 °C/s
MoS ₂	150	900	
C (mangal kömürü)	100	1000	
Fe ₃ O ₄	20	500/1000	
FeS ₂	20	500	
CuCl	20	450	
MnO ₂	-	-	
b) Aktif malzemeler			
Ni ₂ O ₃	400	1300	Şiddetli
Co ₂ O ₃	300	900	Şiddetli
CuO	200	800	
Fe ₂ O ₃	170	1000	
FeS	135	800	
CuS	120	600	
c)Zor ısınan malzemeler			
Al ₂ O ₃	80	1900	
PbO	70	900	
MgO	33	1300	
ZnO	25	1100	
MoO ₃	15	750	
d)Aktif olmayanlar			
CaO	5	200	
CaCO ₃	5	130	
SiO ₂	2-5	70	

Tablo 3. 7. Mikrodalga ısıtmanın değişik minerallere etkisi (500 W, 2450 MHz) (Chunpeng vd., 1990).

Mineraller	Kimyasal Bileşim	Zaman, dk.	Sıcaklık, °C
Jamosit	$Pb_2Sb_2S_5ZnS$	2	>850
Titanomagnetit	$xTiO_2.yFe_3O_4$	4	>1000
Galen	PbS	4	>650
Kalkopirit	$CuFeS_2$	4	>400
Pentlandit	$(FeNi)_9-xS_8$	4	>440
Nikel pirotit	$(FeNi)_4-xS$	4	>800
Cu-Co sülfür konsantresi	$xCu_2S.yCoS$	4	>800
Sfalerit	ZnS	4	>160
Molibdenit	MoS_2	4	>510
Stibnit	Sb_2S_3	4	Oda sıcaklığı
Pirotit	FeS	4	>380
Pirit	FeS_2	6,75	1019
Bornit	Cu_3FeS_4	4	>700
Hematit	Fe_2O_3	4	>980
Manyetit	Fe_3O_4	4	>700
Limonit	$mFeO_2.nH_2O$	4	>130
Kasiderit	SnO_2	4	>900
Kobalthidrat	$CoO.nH_2O$	4	>800
Kurşun molibdenit	$PbMoO_4$	4	>150
İlmenit	$FeTiO_4$	4	>1030
Rutil	TiO_2	4	Oda sıcaklığı
Kurşun karbonat	$PbCO_3$	4	>180
Simitsonit	$ZnCO_3$	4	>48
Siderit	$FeCO_3$	4	>160
Serpantin	$Mg(Si_4O_{10})(OH)_3$	4	>200
Melakonite	$(Cu_2,Al_3)H_{2-x}.(Si_2O_3)(OH)_4$	4	>150
Antimon oksit	Sb_2O_3	4	>150

4. REDÜKLEYİCİ OLARAK BİYOKÜTLE KULLANIMI

Enerji, yaşamın temel girdilerinden, ülkelerin ise sosyo-ekonomik kalkınma hızlarının en önemli itici güçlerinden biridir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta buna karşın fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Ülkemiz, enerji tüketiminin önemli bir bölümünü ithalat ile karşılayan ve kendi enerji kaynaklarını en verimli biçimde kullanmak zorunda olan bir ülke olduğu için artan enerji ithalatının azaltılması ve çevre sorunlarının çözülmesi açısından yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması gereklidir. Türkiye, yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli açısından çeşitlilik göstermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin geniş potansiyeli ve çok sayıda değerlendirme seçeneği bulunmaktadır (Bay, 2006).

Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli 109,4 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Ülkemiz ormanlarında yıllık olarak atık odunsu biyokütlenin (yonga, talaş, kabuk, dal, yaprak ve benzeri) 5-7 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Sap (ayçiçeği, mısır, pamuk, domates, kolza vb.), kabuk-kılıf (kahve, soya, pirinç, yer fıstığı, fındık, ceviz vb.), sap-saman (buğday, arpa, çavdar, yulaf vb.) ve meyve çekirdeklerinden oluşan tarımsal atıklar, hayvansal atıklar (küçükbaş, büyükbaş, kanatlı gübreleri vb.) endüstriyel atıklar (prina vb.) 50-65 milyon ton aralığında bir miktarda olup ülkemiz için diğer önemli biyokütle kaynaklarıdır (Sümer vd., 2016).

Ana bileşenleri karbohidrat bileşikler olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler "Biyokütle Enerji Kaynağı"; bu kaynaklardan üretilen enerji ise "Biyokütle Enerjisi" olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle yakıtları ihmal edilebilecek derecede az kükürt içerir ve yakıldıkları zaman asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksit üretmez. Biyokütlenin yakılmasıyla, kömürün yakılması sonucu elde edilen külden daha az miktarda kül elde edilir ve bu kül tarımsal amaçlar için toprakta katkı maddesi olarak kullanılabilir.

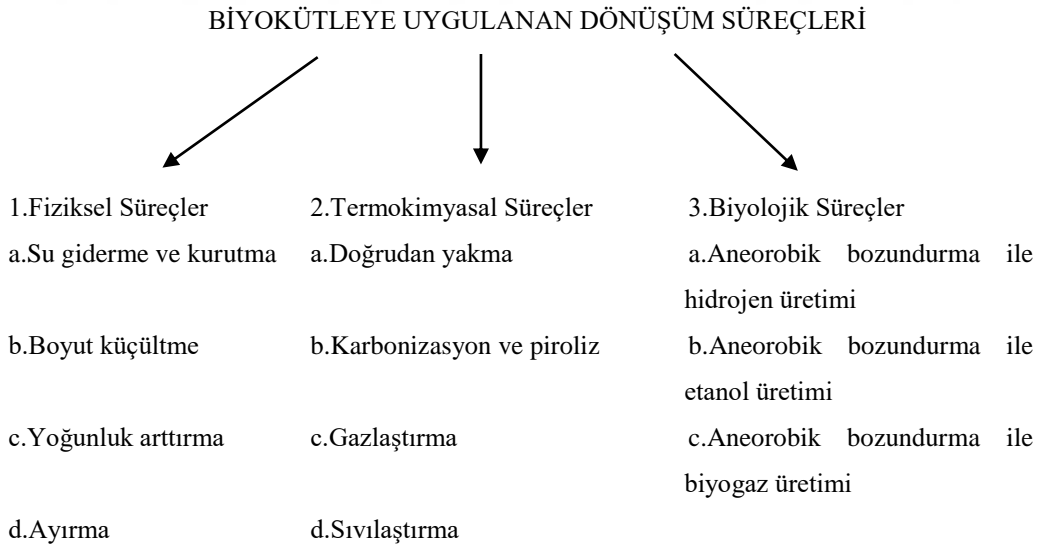
Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin ile birlikte ekstraktif olarak isimlendirilen yapıları, su ve külü oluşturan inorganik bileşenleri içermektedir. Ekstraktif madde, polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilen; fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterlerden oluşmaktadır (Bay, 2006).

4.1.Biyokütlenin Karbonizasyonu ve Pirolizi

Biyokütle ile biyokütleden oluşmuş fosil yakıtların yapıları fiziksel ve kimyasal olarak birbirinden oldukça farklıdır. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen taze biyokütle, fosil yakıtlara kıyasla aşağıda sıralanan dezavantajlara sahiptir:

1. Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
2. Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler.
3. Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
4. Biyokütle genelde heterojen yapıdadır.

Biyokütlenin sahip olduğu bu dezavantajları çeşitli dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırmak olasıdır. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri aşağıda özetlenmiştir (Bay, 2006).



Biyokütlenin havasız veya herhangi bir reaktanın olmadığı ortamda termal bozunmaya uğratılması sonucu katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilebilir. Termal bozundurma, katı ürün verimi maksimum olacak şekilde gerçekleştirilirse karbonizasyon adını alır. Biyokütle

karbonizasyonunda temel tepkime, suyun aşağıdaki gibi karbohidrat bileşiğinden ayrılması ile ilerler:



Karbonizasyonun ana ürünü “char” olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Uygulamada yukarıdaki tepkime başka tepkimelerle birlikte gerçekleştiği için verim çok yüksek olmaz. Gerçekleşen tepkimelerin en önemlisi;



tepkimesidir. Bu tepkime piroliz gazının ana bileşenlerinin ve oldukça yüksek sıcaklıklarda üretilen çeşitli bileşenlerin oluşumunu sağlar. Diğer ikincil tepkimeler ise aşağıda verilmiştir:



Yan tepkimeler ısı bozunum gaz ürününü oluşturur. Katı ürün (char), odundan elde edildiğinde odun kömürü adını almaktadır (Bay, 2006; Özçimen, 2007).

Karbonizasyon, karbonlu ham materyalin oksijensiz ortamda karbonlar arasındaki çapraz bağların yıkılarak, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin önemli bir kısmının inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Bu gibi faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır (Özdemir, 2011).

Karbonizasyon katı ürünü, yakıt olarak, metalurjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır (Tablo 4.1). Kullanım alanları için önemli olan özellikler döküm yoğunluğu, kül içeriği, kükürt içeriği, uçucu madde içeriği, porozite, yüzey alanı, ısı değeri, sertlik ve öğütülebilirlik olarak sıralanabilir (Özçimen, 2007).

Tablo 4. 1. Karbonizasyon katı ürünü kullanım alanları (Özçimen, 2007).

<i>Yakıt olarak</i>	<i>Metalurjik amaçlı</i>	<i>Kimya endüstrisinde</i>
Doğrudan yakıt olarak;	• Bakır üretimi	• Aktif karbon
• Pişirme	• Pirinç üretimi	• Karbon siyahı
• Isınma	• Dökme demir üretimi	• Karbondisülfür
• Tütün kurutma	• Çelik üretimi	• Kalsiyum karbür
Karışım yakıt olarak;	• Nikel üretimi	• Silisyum karbür
• Katı-su karışımları	• Alüminyum üretimi	• Potasyum siyanür
• Katı-fuel karışımları	• Zırlı plaka üretimi	• Karbonmonoksit
• Katı-bitkisel yağ kökenli yakıt karışımları	• Dövme plaka üretimi	• İlaç
• Briketleme ile yakıt olarak		• Pastel boya
		• Toprak ıslahı
		• Isıl işlem

Termal bozundurma süreci sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleşirse piroliz olarak adlandırılmaktadır. Termal bozundurma sonucu oluşan CO ve H₂ piroliz gazının ön bileşenleridir; ayrıca çalışma koşullarına ve biyokütlenin nem içeriğine bağlı olarak değişen oranlarda metan ve karbondioksit de bulunabilmektedir. Literatürde biyokütlenin cinsine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişen gaz bileşimleri verilmiştir. Gaz bileşimlerindeki en önemli değişimlerin 773-1273 K sıcaklık aralığında olduğu saptanmıştır.

Biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozundurulması gaz ürün veriminde artışa, sıvı ve katı ürün veriminde ise düşmeye neden olmaktadır. Karbonizasyon veya pirolizde sıvı/katı ürün oranı ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir; karbonizasyon veya pirolizde ısıtma hızının düşük olması, katı ürün veriminin maksimum olmasına neden olmaktadır (Bay, 2006).

4.2. Çay Tesis Atıkları ve Değerlendirilmeleri

Çay hasadının yapılması sırasında uygun olmayan yapraklar da toplanabilmektedir. Bunlar çay fabrikalarında tasnif edilmektedir ve üretimin çeşitli aşamalarında ayrılarak biriken çay çöpleri, lifler ve çay tozu karışımı ile birlikte çay tesis atığını oluşturmaktadır.

Ülkemizde yıllık çay üretim ve tüketim değerleri oldukça yüksek olduğundan çay tesis atıkları da dikkat çekmektedir. Özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde siyah çay üretimi yapılan fabrikalarda yılda yaklaşık olarak 200.000 ton çay tesis atığı çıkmaktadır. Bu miktar, çay yapraklarının standartlara uymayan hasadı sonucu daha da artmaktadır. Çay tesis atığı

miktarı yıllık kuru çay üretiminin %4-20'si kadar olabilmektedir. Oldukça büyük bir potansiyele sahip olan çay tesis atığı herhangi bir şekilde değerlendirilemediği gibi yakılması ve çürümeye terk edilerek yok edilmesi nedeniyle de çevresel problemlere sebep olmaktadır (Ozmaç, 2010).

Çay işleyen fabrikaların temel atıkları olarak önemli miktarlarda biriken çay tesis atıkları, herhangi bir endüstriyel proseste kullanılmamaktadır. Ancak bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli amaçlarla değerlendirilebilmesi yönünde araştırmalar yapılmaktadır.

Çay tesis atıklarının organik gübre (Yalınkılıç vd., 1996), mantar ve süs bitkisi yetiştirme ortamı (Kütük, 2000; Gülser ve Pekşen, 2003), ses yalıtım malzemesi (Ersoy, 2007) olarak kullanımı; briketleme (Demirbaş, 1999; Demir, 2006) yoluyla yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi mümkündür.

Son yıllarda, çay tesis atıklarının sulardan ağır metal adsorpsiyonu (Orhan ve Büyükgüngör, 1993; Gündoğdu vd., 2007; Malkoç ve Nuhoglu, 2004), piroliz yoluyla sıvı ve gaz ürünlere dönüşümü (Tiftik, 2006; Çağlar, 2004; Küçükali, 2015) ve aktif karbon/adsorbent (Gürten, 2008; Ozmaç, 2010) üretiminde hammadde olarak kullanımı önem kazanmıştır.

5. MEKANİK AKTİVASYON

Kimyanın bir dalı olan mekanokimya, mekanik enerji etkisi ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerini inceler. Heinicke tarafından 1984 yılında yapılan bu genel açıklama günümüzde yaygın olarak kabul görmektedir (Baláz, 2003).

Mekanokimyasal tepkime, mekanokimyasal liç ve mekanik alaşımlama gibi mekanik aktivasyon da mekanokimyanın farklı uygulamalarından biridir. Mekanokimyasal süreçler, fonksiyonel seramiklerin sentezi, minerallerin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin modifikasyonu, özel alaşımların veya bazı ilaçların sentezlenmesi, nano-boyutlu katalizörlerin üretimi, özel bazı organik maddelerin sentezi gibi küçük ölçekli ve pahalı teknolojilerin kullanıldığı süreçlerin verimliliğini artırmak üzere uzun yıllardan beri uygulanmaktadır.

Mekanokimya terimi; Ostwald tarafından 1887 yılında öne sürülmüş; mekanokimyayı, termokimya ve elektrokimya gibi kimyanın bir dalı olarak tanımlanmıştır (Ostwald, 1887). Mekanik aktivasyon terimi ise 1952 yılında Smekal tarafından; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır (Göktaş, 2013).

Mekanik enerji etkisi altında kalmış minerallerin davranışı üç durumla açıklanmaktadır:

- Yapısal düzensizlik,
- Yapısal rahatlama,
- Yapısal hareketlilik.

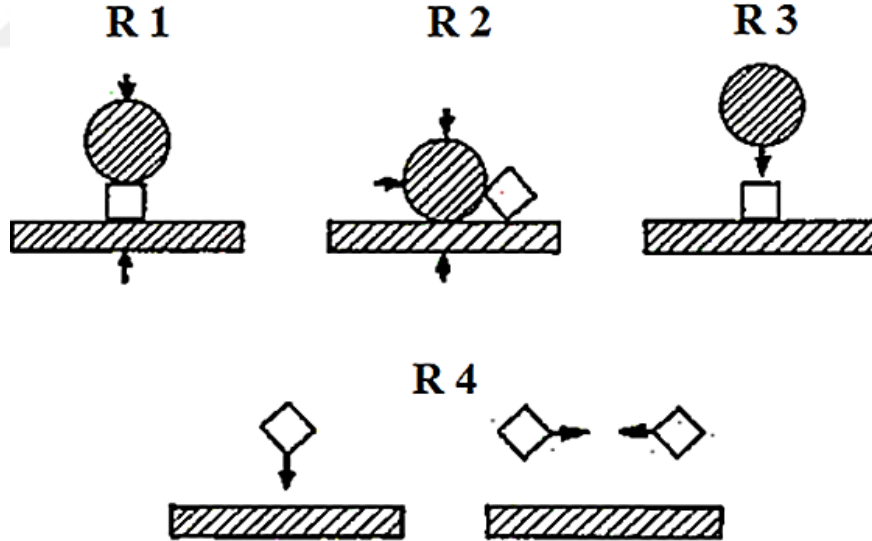
Gerçek koşullar altında, bir mineralin reaktifliğini bu üç etkenin hepsi de kendiliğinden etkilemektedir. Bu davranış biçimlerinin sonucu olarak mekanik olarak aktive edilmiş minerallerde genelde aşağıdaki etkiler gözlenmektedir (Şener, 2012):

- Parçalanma ve kırılma, yeni yüzeylerin oluşumu, yüzey alanının artması, yüzeysel agregasyon ve yüzeysel oksitlenme,
- Malzeme aşınması ve katı taneleri arasında malzeme geçişleri,
- Kristal yapısının düzensizleşmesi (kafes düzensizlikleri) ve plastik deformasyonu, noktasal kusurlar, çizgisel kusurlar, elektron kusurları ve amorflaşma gibi çeşitli kafes

kusurlarının ortaya çıkması; buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluğunun, kafes gerilmesinin artması ve kristalit boyunun azalması,

- Polimorfik minerallerde, α - yapısından β - yapısına dönüşüm gibi faz geçişleri,
- Foton, elektron ve kafes bileşenlerinin emisyonu,
- Kafes titreşimlerinin uyarılması ya da tetiklenmesi ve katının yerel olarak ısınması,
- Elektrostatik yüklenme ve boşalma,
- Manyetik özellikler ve duyarlılık değişimi,
- Kimyasal tepkimeler, bozulma, iyonik değişimler, oksitlenme-yükseltgenme, karmaşık oluşum vb.

Mekanik aktivasyon işlemi için çeşitli değirmenler kullanılır. Değirmenlerde gerçekleştirilen aktivasyon işleminde temel gerilim tipleri; sıkıştırma (basınç), kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma, makaslama), darbe (çarpma, vurma) ve çarpışmadır. Bunlar Şekil 5.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. 1. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-Sıkıştırma, R2-Kesme, R3-Darbe, R4-Çarpışma (Baláz, 2008).

Mekanik aktivasyon için kullanılan donanımlar değirmenlerdir. Ancak, ince öğütme amacıyla kullanılan bilyeli değirmenlerin temel yetersizliği, kritik hız üzerinde çalışıldığında merkezkaç etkisinin ortaya çıkmasıyla, değirmene sağlanan enerjinin artık öğütme için kullanılamamasıdır. Ayrıca, öğütme amacıyla kullanılan bilyeler, çarpma enerjisini

yeterince aktarabilecek kadar küçük çaplarda değildir. Düşük hızlarda dönen bir değirmende büyük öğütme ortamı başlıca çarpma ve aşındırma gerilmesi oluşturur ki bu da, mikron ve mikron altı boylardaki tanelerin aktivasyonu için yeterli değildir (Wang ve Forssberg, 2007).

Öğütücü olarak tasarlanan yoğun enerji aktarmalı değirmenlerin mekanokimyasal süreçlerin uygulanmasında kullanılmasıyla, minerallerin mekanik aktivasyonu artık daha fazla incelenmeye başlanmıştır. Yoğun enerji aktarmalı bir değirmende mekanik aktivasyon katıda bir gerilme (stres) bölgesi oluşturur. Stres gevşemesi birkaç biçimde kendini gösterir: (1) ısı boşalması, (2) taneciklerin kırılğan çatlaklarının bir sonucu olarak yüzey alanında artış, (3) çeşitli yapısal kusurlar ve (4) katıda kimyasal tepkimenin tetiklenmesi. Tüm gevşeme yolları, öğütülmekte olan mineralin reaktifliğinde değişime yol açar. Ortaya çıkan duruma, işte bu yüzden, mekanik aktivasyon denilmektedir (Şener, 2012).

5.1. Öğütme Süreçlerini Etkileyen Faktörler

Mekanik aktivasyon amacıyla farklı ve değişik çalışma rejimlerine sahip yoğun enerji aktarmalı değirmenler kullanılmaktadır. Ayrıca, öğütme süreçlerini etkileyen faktörler ve değirmenlerdeki çalışma değişkenlerinden başlıcaları aşağıda sıralanmaktadır:

- Öğütücü türü,
- Öğütme ortamı çeşidi (bilye, çubuk ya da diğer şekiller),
- Öğütme ortamı malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, alümina, porselen vb),
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, indirgeyici gaz, vb),
- Öğütme biçimi (yaş, kuru),
- Bilye/mineral ağırlık oranı,
- Bilye/mineral boy oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Öğütücü hızı,
- Öğütme süresi.

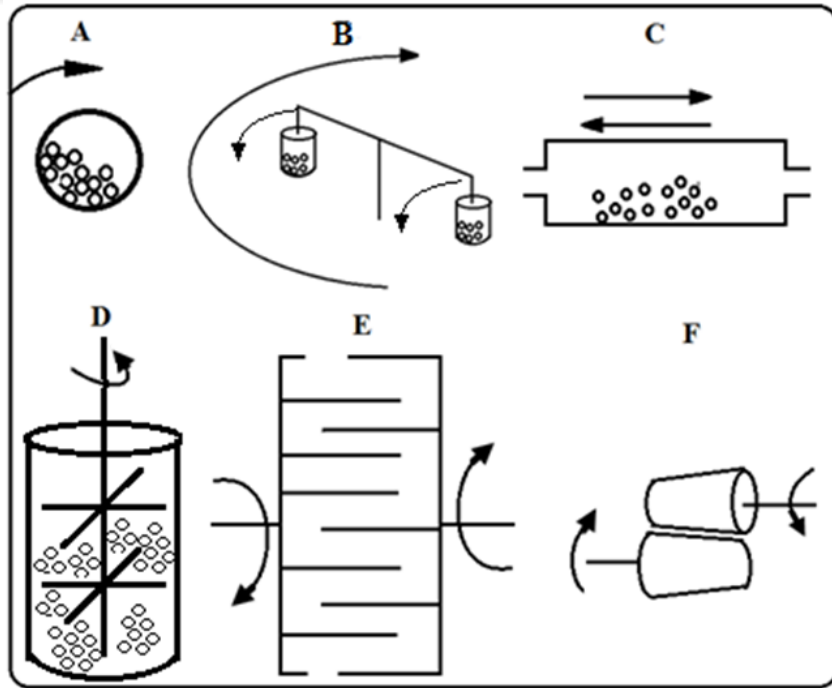
Öğütme, karmaşık bir işlemdir ve bu yüzden elde edilmek istenen ürünün faz yapısını ve/veya mikro yapısını elde etmek için bazı parametrelerin en uygun şekilde ayarlanması ve kontrol altında tutulması gerekmektedir.

- Öğütücü Tipi

Öğütme işlemi için çok sayıda değişik öğütücü tipleri vardır. Bu öğütücülerin kapasiteleri, öğütme hızları ve işlem kontrol kabiliyetleri; numunenin safsızlığını en aza indirme ölçüsü ve öğütme sıcaklığıyla değişen farklılıkları vardır. Metal türüne, miktarına ve istenen en son bileşimine bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilebilir (Baláz, 2008).

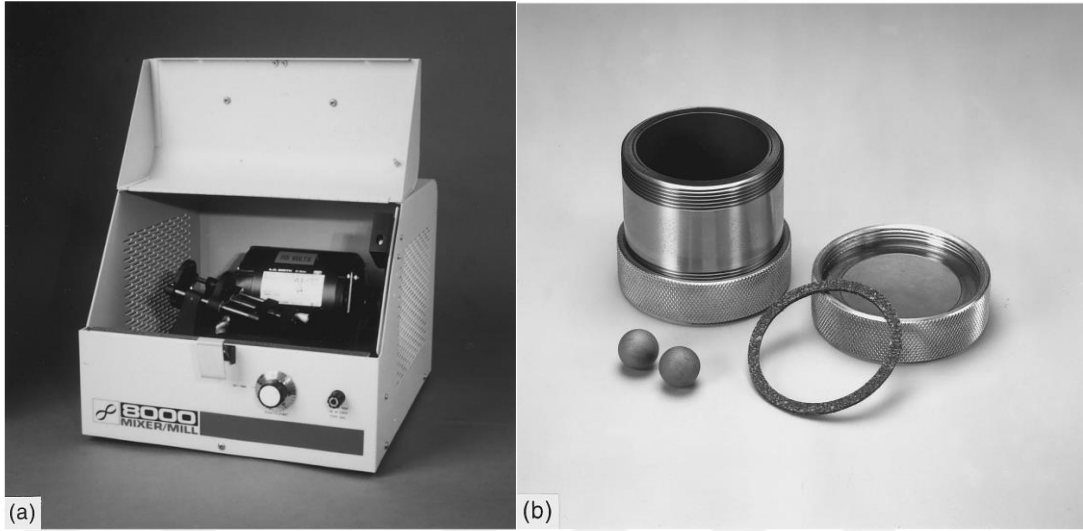
Bu nedenlerle, mekanik aktivasyon amacıyla farklı ve değişik çalışma rejimlerine sahip yoğun enerji aktarmalı değirmenler kullanılmaktadır. Vibrokinetik enerji değirmeni, planeteri (gezegensel hareketli) değirmenler, santrifüj değirmenler, eksantrik titreşimli değirmenler, karıştırmalı bilyeli değirmenler ve jet değirmenler bu amaçla kullanılan değirmenlerdir.

Özgül enerji tüketimini azaltan ve ürün kalitesini artıran yoğun enerji aktarmalı değirmenlerinden en sık kullanılanlarının çalışma prensibi ise Şekil 5.2’de özetlenmiştir.



Şekil 5. 2. Yoğun enerji aktarmalı değirmen türleri (Parantez içerisinde, değirmende oluşan gerilme türleri verilmektedir) A: Bilyeli değirmen (R1-R4), B: Planeteri değirmen (R1-R4), C: Titreşimli bilyeli değirmen (R1-R4), D: Karıştırmalı bilyeli değirmen (R1-R4), E: Milli değirmen (R1-R2), F: Valsli değirmen (R1-R3) (Erdemoğlu ve Baláz, 2012).

- Karıştırıcı (Mikser, Speks) Değirmenleri



Şekil 5. 3. a) SPEX 8000 değirmeni, b) Tungsten karbür hazne seti, bilye, kapak ve conta (Suryanarayana, 2001).

ABD’de speks değirmenleri adı altında özel değirmenler geliştirilmiştir. Bir kerede yaklaşık 10-20 g arasında metal parçacık öğütebilen speks öğütücüleri genellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılmaktadır (Şekil 5.3). Değirmenin yaygın çeşidi numune ve öğütücü bilyeleri içeren bir hazneye sahiptir, topak içine tutturulur ve bir dakikada birkaç bin defa geriye ve ileriye doğru sallanır. Geri ve ileri sarsıntı hareketi, hazne ucunun yanal hareketleri ile birleştirilir, böylece hazne hareket ederken bir sekiz şekli veya sonsuzluk işareti çiziyor gibi görünür (Baláz, 2008; Suryanarayana, 2001).

- Öğütme Haznesi

Haznenin yapıldığı malzeme, öğütücü bilyelerin haznenin iç duvarlarına çarpmasıyla buradan kopan malzemelerin metal tozun içerisine karışmaması için özenle seçilmelidir. Öğütme haznesi malzemesi için genellikle sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korundum kullanılmaktadır (Baláz, 2008).

- Öğütücü Malzeme

En çok kullanılan öğütücü bilyelerin yapı malzemesi; sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom çelik, tungsten karbür, zirkonyum oksit, akik ve korundumdur. Bilyelerin yoğunluğu, tozların üzerinde yeterli çarpma gücü oluşturabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Metal

parçacıkların fazla kirlenmesini önlemek amacıyla öğütme haznesi ile öğütme elemanının (bilye) aynı malzemelerden yapılmış olması gerekir (Suryanarayana, 2001).

- **Öğütme Hızı**

Öğütücü hazneler ne kadar hızlı hareket ederse, metal parçacıklara aktarılan enerji o kadar fazla olur. Ancak, geleneksel bilyeli öğütücülerde artan dönme hızına bağlı olarak bilyelerin hareket hızları da artacaktır. Kritik bir hız değerinin üzerinde, bilyeler haznenin iç duvarlarında hareket ederler. Böylece, bilyeler haznenin tabanına düşmezler. Dolayısıyla hız, bu kritik değer hemen altında olmalıdır ki bilyeler, maksimum yükseklikten düşerek maksimum çarpışma enerjisini oluşturabilsinler (Baláz, 2008; Suryanarayana, 2001).

- **Öğütme Süresi**

Öğütme işleminde en önemli parametre öğütme süresidir. Metal parçacıklarındaki kırılma ve kaynaklaşma kararlı hale gelene kadar öğütme süresi çok dikkatli seçilmelidir. Bu doğrultuda, uygun olan öğütme süresi; kullanılan öğütücü tipine, öğütme hızına, bilye-partikül oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır (Suryanarayana, 2001).

- **Bilye-Partikül Oranı**

Bilye-partikül oranı, bilye ağırlığının metal partikül ağırlığına olan oranıdır. Bu oran, birçok araştırmacı tarafından 1:1 gibi küçük bir değerden, 220:1 gibi yüksek bir değere kadar kullanılmıştır. Genellikle, speks öğütücü gibi küçük kapasiteli bir öğütücüde bilye-partikül oranı 10:1'dir. Fakat öğütme atritör gibi büyük kapasiteli bir öğütücüde yapıldığında 50:1 veya 100:1 gibi yüksek bilye-partikül oranı kullanılabilir.

Bilye-partikül oranı, üretilmek istenen alaşımdaki gerekli fazı elde etmek için gereken süre üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek bilye-partikül oranında bilyelerin ağırlık oranı artacağından birim zamandaki çarpışmalarının sayısı da artar ve böylece metal partikül parçacıklarına daha fazla enerji aktarılır ve alaşımlama işlemi daha hızlı gerçekleşir (Suryanarayana, 2001).

- **Öğütme Haznesinin Doluluk Oranı**

Bilye ve partikül miktarı ne kadar azsa üretilen alaşım miktarı da o oranda az olacaktır. Eğer bilye ve partikül miktarı çok fazla ise bu sefer üretim hızı çok yavaşlar. Bilyelerin hazne içerisinde dolaşması için yeterli alan olmayacak ve bu yüzden de tozlara etkiyen çarpma

kuvveti düşük olacaktır. Bu nedenle, genelde haznenin %50'si boş bırakılır (Suryanarayana, 2001).

- **Öğütme Atmosferi**

Öğütme süresince kullanılan atmosferin en önemli etkisi, alaşım üretmede kullanılan tozların kirlenmemesi veya oksitlenmemesi üzerinedir. Bu yüzden öğütme haznesinin; ya havası boşaltılarak vakumlu ortam sağlanmalı ya da argon, helyum gibi başka maddelerle etkileşmeyen (reaksiyona girmeyen) inert bir gazla kontrol altında tutulmalıdır (Suryanarayana, 2001).

- **Öğütme Sıcaklığı**

Metal parçacıkların öğütülmesi esnasında yüksek difüzyon hızıyla beraber ortaya çıkan sıcaklık artışı fazla ise oluşan alaşımın yeniden kristalize olmasına neden olur ve kararlı intermetalik fazlar oluşur. Sıcaklıktaki artış az ise yeniden kristallenme söz konusu olmayacağından amorf veya nano kristal yapıların oluşumu mümkündür. Metal parçacıklarındaki bu sıcaklık artışının başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan biri, bilyelerin hareketinden dolayı oluşan kinetik enerji diğeri ise öğütme esnasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardır. Ayrıca bunlara ek olarak öğütme haznesinin yapıldığı malzemenin de sıcaklık artışına sebep olacağını söylemek mümkündür. Bu sorun cihaz belirli bir süre çalıştırılıp belirli bir süre dinlenmeye bırakılarak azaltılabilmektedir (Suryanarayana, 2001; Padden ve Reed, 1993).

6. LİTERATÜR TARAMASI

Huey ve Morrow (2004) tarafından metalik tozlarda mikrodalgaların penetrasyon derinliği üzerine yapılan bir analizde, boyut olarak 3 µm'den daha küçük metal partiküller için ısıtma işlemi esnasında kabuk derinliğinin partikül boyutundan daha büyük olmasının mümkün olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, partiküllerin uçlarındaki şarj birikiminin indüklenen akımları etkileyerek saçılma modellerinde değişikliğe neden olabileceği belirtilmektedir. Düzensiz şekilli parçacıkların, akımın akışının veya yönünün değişmesine neden olabileceği ve parçacıklar arasındaki boşluğun mikrodalgaların daha derine nüfuz etmesine imkân vereceği bildirilmektedir. Bu nedenle, mikrodalga penetrasyon derinliğinin manyetik olmayan tozlarda kabuk derinliğinden daha fazla olduğunu ve partikül boyutu, yığın yoğunluğu, iletkenlik, oksit kaplama gibi faktörlere bağlı olarak 1-3 cm arasında değişebileceğini belirtmişlerdir.

Wu vd. (2005) tarafından demir esaslı manyetik parçacıklı kompozitlerin mikrodalga özelliklerine parçacık büyüklüğünün etkisi incelenmiş ve 1-2 mm'lik parçacık boyutunun ideal olduğu tespit edilmiştir.

Hayashi vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise toz Fe₃O₄ numuneleri, tek eksenli olarak soğuk preslenmiş Fe₃O₄ toz numuneleri ve sinterlenmiş, tek kristal ve poli kristal Fe₃O₄ numuneleri, parçacık boyutunun ve bağıl yoğunluğunun, ısıtma eğrileri ile toz Fe₃O₄'ün mikrodalga emiciliği üzerindeki etkisini aydınlatmak için mikrodalga ısıtmasına tabi tutulmuştur. Farklı partikül boyutlarına (1 µm-5 mm) ve bağıl yoğunluklara (%12-%100) sahip olan toz ve yığın halinde Fe₃O₄ numuneleri, 2,45 GHz'lik bir tek modlu mikrodalga boşluğunda H (manyetik) ve E (elektrik) alan maksimum konumlarında ısıtılmıştır. Bağıl yoğunluğun artmasıyla, Fe₃O₄ tozunun mikrodalga emiciliğinin azaldığı bulunmuştur. Öte yandan, metalle kıyaslandığında Fe₃O₄'ün oldukça büyük bir penetrasyon derinliği olmasından dolayı mikrodalga soğurma gücünün parçacık boyutuna pek bağlı olmadığı belirtilmiştir.

Zhao ve Hu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada mekanik alaşımlama destekli mikrodalga ısıtma yolu ile işlenen krom karbür nanotozların, sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Mekanik alaşımlama sonunda karışımın dönüşüm sıcaklığının (1030 °C), geleneksel yöntemden (1122 °C) çok daha düşük olduğu görülmüştür. Krom karbür

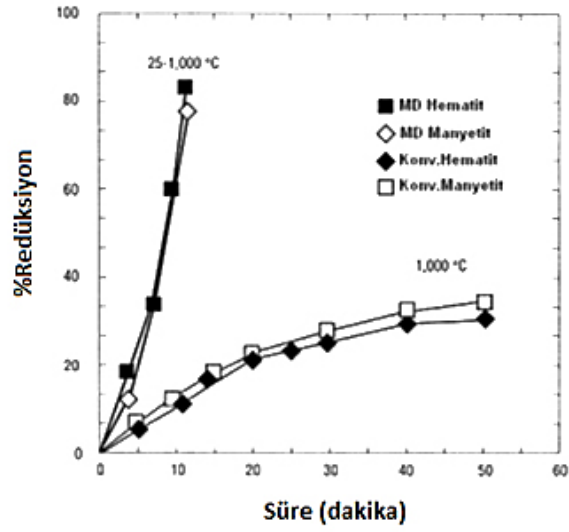
nanotozları 1000 °C’de 1 saatte başarıyla sentezlenmiştir. Tozlar iyi bir dağılım göstermiş ve yaklaşık 50 nm’lik bir ortalama çapa sahip küresel veya küresele yakın parçacıklardan oluşmuşlardır. Geleneksel indirgeme yöntemiyle karşılaştırıldığında, mekanik alaşımlama destekli mikrodalga ısıtma yöntemiyle sentezlemede reaksiyon sıcaklığı ve süresi, sırasıyla 400 °C ve 3 saat azaltılabilmektedir.

Oliveira vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, başlangıç oksit tozlarının partikül büyüklüğünün mekanik alaşımlama ile üretilen SiO₂ katkılı lantanyum oksiapatit performansına ve ardından mikrodalga sinterlemeye etkisi incelenmiş ve numunelerin mekanik davranışının, başlangıç partikül büyüklüğüne ve SiO₂ kristallik durumuna bağlı olduğu bulunmuştur.

Clark vd. (2018), bir mikrodalga sensörü kullanarak metal tozlarının parçacık boyutunun katmanlı üretimde etkisini incelemiş; metalik tozların mikrodalga frekanslarındaki manyetik geçirgenliğinin, klasik yüzey etkisine bağlı olarak tozun parçacık boyut dağılımına güçlü bir şekilde bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Pek çok mineral doğada saf olarak bulunmaz, ancak değerli ve değersiz minerallerin bir arada olduğu karışım şeklindedir. Her bir mineralin sahip olduğu farklı dielektrik özellikler nedeniyle malzemenin ısıtılması sırasında da farklı davranışlar göstermektedirler. Tane ara yüzeyleri boyunca farklı gerilimler oluşmaktadır.

Standish ve Worner (1991), konvansiyonel ve mikrodalga redüksiyonu karşılaştırmak için, hematit cevher tozları, kok kömürü ve kireç tozlarının karışımından elde edilen numunelerle redüksiyon testleri yapmışlardır. Her bir karışım örneği; elektrikle ısıtılan bir muffle fırında 1000 °C’de ve 2450 MHz ve 1,3 kW gücündeki bir mikrodalga fırında ısıtılmıştır. Numune sıcaklıkları, numune içerisine yerleştirilen bir termokupl ile ölçülmüştür. Elde edilen verilerden mikrodalga ısıtma oranının, konvansiyonel ısıtma oranına göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.1). Bu işlem sonucunda bazı hal değişimleri gözlenmiş ve bunlar ısıtma oranını değiştirmişlerdir. Sonuçta mikrodalga redüksiyon prosesinin, konvansiyonel prosese göre %15-50 arasında yatırım ve işletme maliyetlerinde bir tasarruf sağladığı belirtilmiştir.

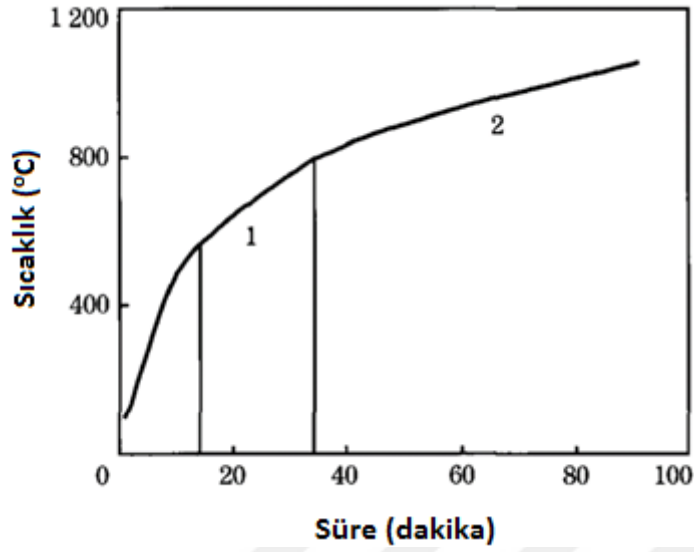


Şekil 6. 1. Mikrodalga ve geleneksel karbotermik redüksiyonun karşılaştırılması (Standish ve Worner, 1991).

Chunpeng vd. (1990) de titanomanyetit konsantrlerinin mikrodalga destekli karbotermik redüksiyonunu incelemişlerdir. Linyit tozu ve CaCO_3 ile karıştırılmış ve toz halindeki titanomanyetit konsantresi 2450 MHz'de ve 500 W mikrodalga gücü ile ısıtılmıştır. Bu sonuçlar; konvansiyonel ısıtma test sonuçları ile karşılaştırıldığında mikrodalga ısıtma ile metal oksit redüksiyon oranının konvansiyonel ısıtmaya göre daha hızlı olduğunu göstermiştir.

Kelly ve Rowson (1995) oksitli ilmenit konsantrlerinin hem konvansiyonel bir muffle fırında hem de mikrodalga fırında redüksiyonunu incelemiş, 800 °C'de 8 saat geleneksel indirgemedede elde edilen sonuçların mikrodalgada 750 W güçte 8 dk.'da elde edildiğini bildirmişlerdir.

Huang vd. (2012), Fe_2O_3 esaslı cevher ve kömür içeren peletlerin mikrodalga ışıması altında indirgenme tepkimesinin izotermik olmayan kinetiğini incelemişlerdir. Yavaş ısınma ve hızlı ısınma olarak sıcaklık-zaman çizelgesini iki bölüme ayırmışlardır (Şekil 6.2).



Şekil 6. 2. Mikrodalga enerjisi ile karışımın ısınma eğrisi (Huang vd., 2012).

İlk aşamada (827 ve 1073 K arasında) ve ikinci aşamada (1093 ve 1323 K arasında), reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü modele uyduğu, görünür aktivasyon enerjilerinin sırasıyla birinci aşama için 75,31 kJ/mol ve ikinci aşama için 53,17 kJ/mol olarak bulunduğu bildirilmiştir. Bu, geleneksel ısıtma altında görünen aktivasyon enerjisinden daha düşüktür. Coats-Redfern denklemine göre mikrodalga alanı yorumlamış, CO ve CO₂'nin kimyasal bağının doğal titreşim frekansının mikrodalga frekansına yakın olduğunu, CO ve CO₂ molekülleri kolayca polarize olup ve şekil değiştirdiklerini belirtmişlerdir. Bir molekülü parçalamak için gerekli enerjinin daha düşük olduğunu ve moleküllerin aktivitesinin arttığını belirleyerek, bu durumun reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkili bir şekilde azaltabileceği sonucuna varmışlardır. Ayrıca, mikrodalga alanının altında CO iyonizasyonunun meydana geldiğini tespit ederek böylece reaksiyonun kinetik durumunu iyileştirebilir ve reaksiyon hızını artırabilir olduğunu göstermişlerdir.

Castro vd. (2012) tarafından demir cevherinin karbotermal redüksiyonu mikrodalga enerji ile incelenmiş, kendiliğinden redüklenebilen peletler petrol koku ile hazırlanmıştır. Karbotermal redüksiyon sürecinde mikrodalga enerjisinin emilmesinin her bir ışınlanan enerji seviyesine göre değiştiği gözlemlenmiştir. Kullanılan enerji ne kadar yüksek olursa, reaksiyon hızı da o kadar yüksek olur ve işlem süresi kısalmıştır.

Ishizaki vd. (2012) tarafından manyetit ve karbon siyahı karışımlarının, manyetik mikrodalga ısıtması incelenmiş konvansiyonel ısıtma ile sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Mikrodalgalar kullanılarak demire indirgemenin daha büyük bir mertebede hızla ilerlediği; H-alan mikrodalga ısıtma durumunda, vüstit-demir geçişinin 770 °C gibi çok daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştiği tespit edilmiştir. Vüstitin demir geçiş sıcaklığının birkaç yüz santigrat derece düşürülmesi, geleneksel ve mikrodalga E-alanı ile karşılaştırıldığında, bileşen fazlarının kafes parametrelerinin (alt) değerleri ile daha da doğrulanmıştır ve bu da manyetik mikrodalga ısıtmasında yer alan düşük aktivasyon enerjileri için açık bir işarettir. Manyetit demire dönüşümü, manyetik alanlı mikrodalga ısıtmasında 770 °C’de, E-alanda 1100 °C’nin üzerinde gerçekleşmiştir. Vüstitin demire dönüşüm sıcaklığının bu denli önemli derecede azalması, vüstitin bilinen yüksek derecede kusurlu yapısıyla iyi bir ilişki içerisindedir. Vüstit yapısı, manyetik alan çeper hareketini verimli bir şekilde püskürten, böylece mikrodalga H-alanı enerjisinin numune hacmine verimli bir şekilde yayılmasını kolaylaştıran yüksek yoğunluklu hiyerarşik kümelenmiş boşluklarla karakterize edilir.

Arancı (2014) tarafından yapılan bir çalışmada redükleyici olarak çay tesis atıkları karbonizasyon ürünü kullanılarak ferromangan üretimi gerçekleştirilmiştir. Karadeniz bölgesinde bulunan Çaykur tesislerinden temin edilen çay tesis atıklarının karbonizasyon işlemleri 400 °C’de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiş, elde edilen karbonize ürünün %70,63 C ve %0,32 S içerdiği tespit edilmiştir. Karbonize ürün, manganoksit ve manyetit cevheri, stokiyometrik oranlarda, karıştırılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş, elde edilen aktifleşmiş numune, organik bir bağlayıcı kullanılarak peletlenmiş ve farklı süre ve sıcaklıklarda redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmalar sonucunda, karbotermik indirgeme proseslerinde karbonize çay tesis atığının redükleyici olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

7. MATERYAL ve METOD

7.1. Materyal

Cevher

Deneylerde Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyünde bulunan Hun Madenciliğe ait cevher sahasından numune alma kurallarına uygun olarak alınan, %49,87 Fe tenörlü hematit ve manyetit minerallerini içeren demir cevheri (Şekil 7.1) bir zenginleştirme işlemi uygulanarak kullanılmıştır.



Şekil 7. 1. Deneylerde kullanılan cevher

Çay Tesis Atıkları

Redükleyici amil olarak kullanılan çay tesis atıkları, Rize-Çaykur İşletmeleri'nden temin edilmiş olup, karbonizasyon işlemlerinden önce yapılan analizinde %49,15 C ve %0,39 S içerdiği tespit edilmiştir. Bu ürün karbonizasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra redükleyici olarak kullanılmıştır.

Flaks

Soğukta sertleşen kompozit pelet üretimi için baziklik oranı ayarlanırken flaks olarak %97,5 saflıkta kalsine kireç taşı (CaO) kullanılmıştır.

Bağlayıcı

DeneySEL çalışmalarda kullanılan melas Elazığ Şeker Fabrikası'ndan (Türkşeker), jöle satın alma yoluyla temin edilmiştir.

Metalurjik Kok

Deneysel çalışmalarda kullanılan metalürjik kok, Ata Karbon A.Ş.'den temin edilmiş olup bileşimi Tablo 7.1'te görülmektedir. Kırma, öğütme ve eleme işlemlerinin ardından -45 µm tane boyutuna getirilmiştir.

Tablo 7. 1. Kullanılan metalürjik kokun bileşimi

Kül	% 11,04
Uçucu madde	% 0,37
Brüt Kalorifik Değer	7030 kcal/kg
Sabit Karbon	% 88,59
Kükürt	% 0,75

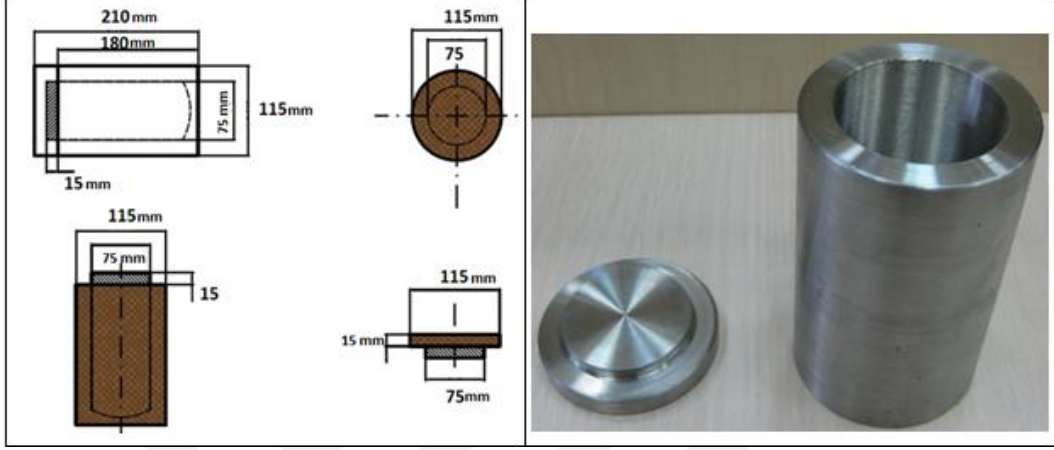
7.2. Yöntem

7.2.1.Cevher Zenginleştirme İşlemleri

Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyünde bulunan Hun Madencilik'ten temin edilen %49,87 Fe tenörlü hematit ve manyetit minerallerini içeren demir cevherine önce Fırat Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan çeneli kırıcıda birincil kırma işlemi uygulanarak ~2 cm boyutuna getirilmiş, ardından diskli kırıcıda ikincil kırma işlemi uygulanarak ~5 mm boyutuna indirilmiştir. Bilyeli ve çubuklu değirmene beslenen cevhere 30 dk. öğütme işlemi uygulanmıştır. ASTM E 11-70 standartında 1400 (Mesh no: 14), 1000 (Mesh no: 18), 710 (Mesh no: 25), 500 (Mesh no: 35), 355 (Mesh no: 45), 212 (Mesh no: 70), 150 (Mesh no: 100), 106 (Mesh no: 140), 75 (Mesh no: 200) ve 45 (Mesh no: 325) µm'lik elekler kullanılarak kuru eleme işlemiyle cevher tane fraksiyonlarına ayrılmıştır. -355 µm ile +106 µm tane boyutu aralığındaki (-355 +212, -212 +150, -150 +106 µm) 3 farklı tane fraksiyonu düşük alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı ile zenginleştirme işlemlerine tabi tutulurken; -106 µm tane boyutu altındaki (-106 +75, -75 +45 ve -45 µm) malzeme düşük alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı ile zenginleştirilmiştir.

7.2.2. Karbonizasyon İşlemleri

Çay tesis atıklarının karbonizasyon işlemleri Şekil 7.2’te gösterilen yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelik pota içerisinde 400-900 °C arasında farklı sıcaklıklarda ve 30-2160 dk. arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 2. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan paslanmaz çelik pota

7.2.3.Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon işlemleri speks adı verilen cihazda kuru öğütme şartlarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.3).



Şekil 7. 3. Deneylerde kullanılan speks cihazı

Mekanik aktivasyonun etkisi karışımın 5, 10, 15, 30 ve 45 dakika öğütülmesiyle incelenmiştir. Değirmen haznesine beslenen karışımda -45 µm boyutundaki konsantre ve karbonize çay tesis atığı ile bilye/karışım oranı 10/1 olacak şekilde 5 mm boyutunda, ~0,49 g ağırlığında paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır. Cihazın çalışma hızı 1200 rpm'dir.

7.3. Deney Prosedürü

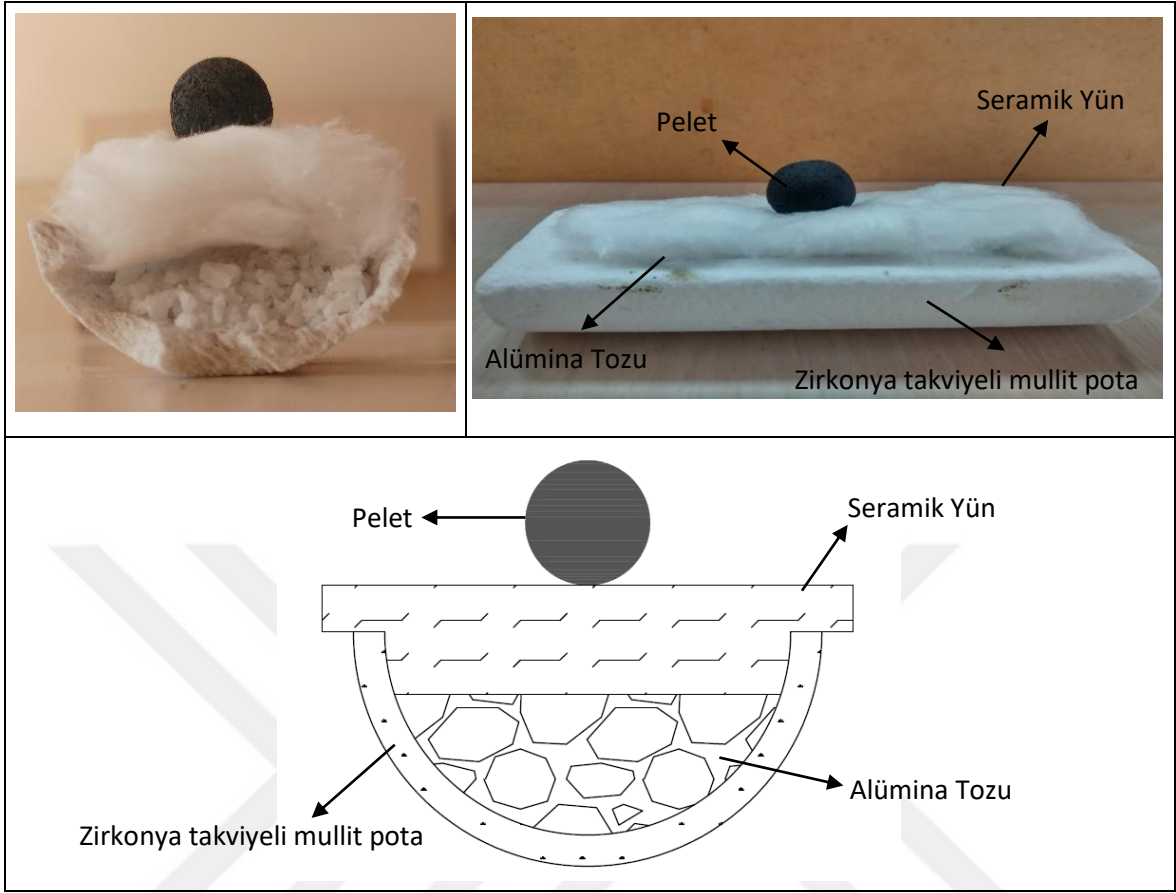
Deneylerin ilk bölümünde -45 µm tane boyutundaki konsantre ile karbonize çay tesis atıkları stokiometrik oranın 1, 2 ve 4 katı olacak şekilde 0,8, 1, 1,2 ve 1,4 baziklik oranlarında hazırlanmıştır. Karışımların baziklik oranları (7.1) denklemine göre hesaplanmıştır.

$$\text{Baziklik Oranı} = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%Al_2O_3 + \%SiO_2} \quad (7.1)$$

Her bir kompozit pelet mikrodalga fırında gerçekleştirilen işlem öncesi ve işlem sonrası hassas terazide tartılmış redüksiyon derecesi (7.2) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Man ve Feng, 2016; El-hussiny ve Shalabi, 2011).

$$\text{Redüksiyon Derecesi (\%)} = \frac{m_0 - m_t}{O_{(k\ddot{u}tle)} + C_{(k\ddot{u}tle)}} * 100 \quad (7.2)$$

Burada, m_0 numunenin nemi alındıktan sonra başlangıç kütlesi, m_t herhangi bir t zamanından sonraki numune kütlesidir. $C_{(k\ddot{u}tle)}$ toplam sabit karbon ve $O_{(k\ddot{u}tle)}$ her karışımda Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve FeO formlarında bulunan toplam oksijen kütlesi için hesaplanır.

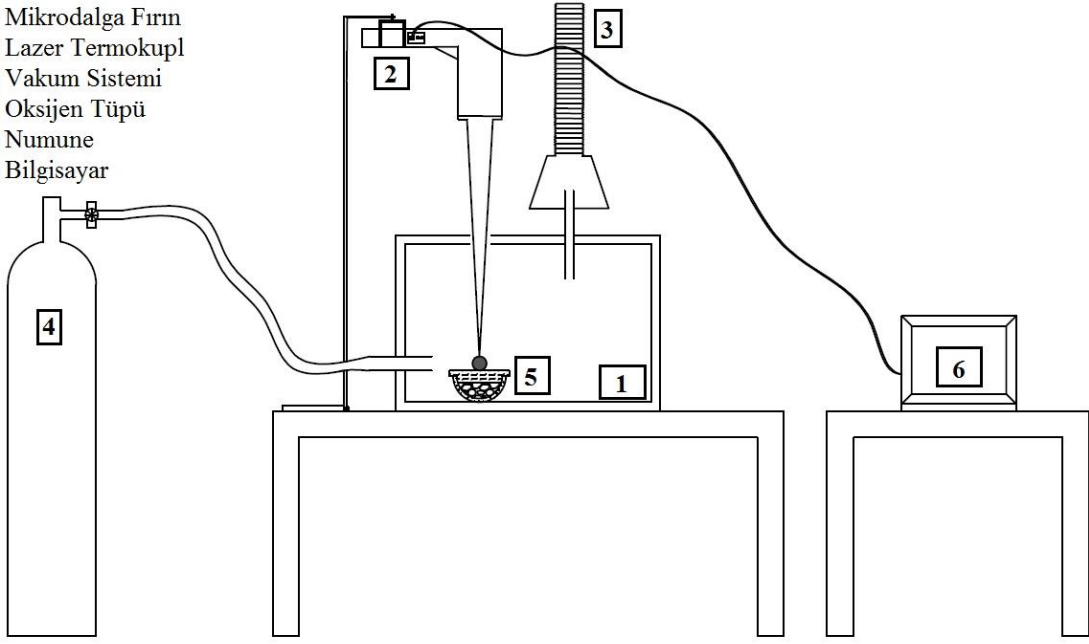


Şekil 7. 4. Redükleme işlemlerinin gerçekleştirildiği pota tasarımı

Redüksiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği, Arçelik MD 500 marka mutfak tipi mikrodalga fırın maksimum 800 W'ta çalışabilmekte ve fırında süre ile güç ayarı yapılabilmektedir. Redüksiyon deneyleri için, numunelerin bırakıldıkları pota tasarımı Şekil 7.4'te görülmektedir. Pota malzemesi, mikrodalga ile etkileşime geçmemesi, numunenin sadece mikrodalga ışıması ile redüksiyonunun gerçekleşmesi için özel olarak seçilmiştir. Bu amaçla Tablo 7.2'de bileşimi verilen zirkonya takviyeli mullit kullanılmıştır. Potanın üzerine izolasyon taban refrakteri olarak kaolen esaslı; alüminyum, silis, zirkonyum ham maddelerinin yüksek sıcaklıkta eritilip birleştirilmesi ile elde edilen seramik yün konulmuştur.

Deneysel çalışmaların yapıldığı düzenek ise Şekil 7.5'te görüldüğü gibidir.

- 1: Mikrodalga Fırın
- 2: Lazer Termokupl
- 3: Vakum Sistemi
- 4: Oksijen Tüpü
- 5: Numune
- 6: Bilgisayar



Şekil 7. 5. Deney düzeneği

Tablo 7. 2. Pota malzemesinin içeriği

Kimyasal Analiz		Fiziksel Özellikler	
SiO ₂	%52-56	Renk	Beyaz
Al ₂ O ₃	%28-32	Ergime Noktası	1740 °C
ZrO ₂	%14-18	Yoğunluğu	340 kg/m ³
Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	<0,2	Akkor kaybı	<9,0
Alkaliler	<0,25	Kırılma modülü	>800 kPa

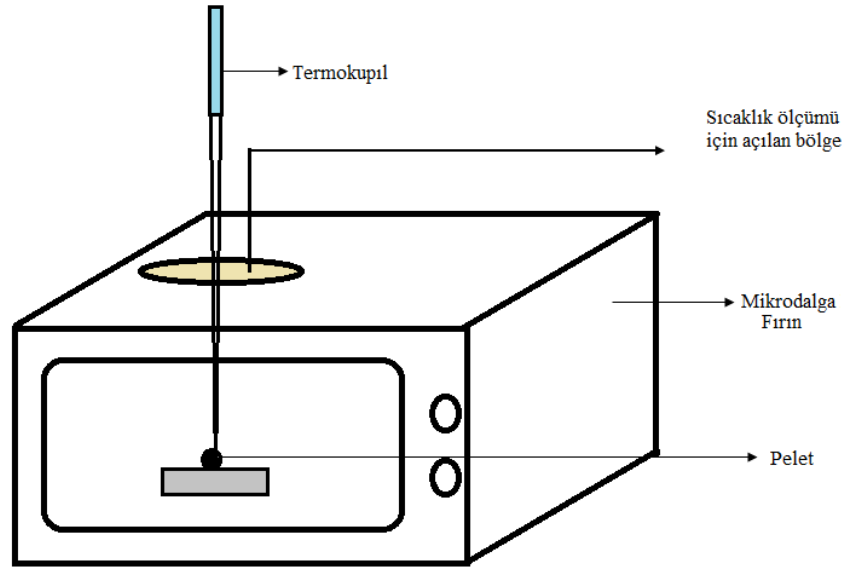
Mikrodalga fırında yapılan ön denemelerde kompozit pelet bünyesindeki karbonun yanması sonucu ortaya çıkan CO-CO₂ gazlarının mikrodalga-numune etkileşimine engel olduğu ve redüksiyonun durmasına neden olduğu görülmüştür. Bu nedenle fırın çalışma süresi boyunca ortam gazları vakumlanmış, mikrodalga-numune etkileşimin sürekli aynı seyirde olması sağlanmıştır. Bunun yanı sıra kompozit peletlerin bünyesinde bulunan karbonun yanması ve gerekli ısıyı verebilmesi için ortama hem 2 l/sa. hızla oksijen gazı beslemesi yapılmış, hem de oksijen beslemeksizin, sadece vakumlama yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

En uygun baziklik ve stokiometrik oran belirlendikten sonra farklı tane boyutlarındaki konsantrelerde bu oranlarda hazırlanarak aynı sürelerde redüksiyona tabi tutulmuştur.

Ardından -45 µm boyutundaki konsantre ve karbonize çay tesis atığı çeşitli sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutularak redüksiyon deneyleri yapılmıştır.

7.4. Mikrodalga Fırında Sıcaklık Ölçümleri

Redüksiyon işlemleri esnasında sıcaklık ölçümleri Trotec TP 10 markalı lazer kızılötesi bir termokupıl ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan lazer termokupılın en doğru ölçümü yapabilmesi için ölçüm noktasından 1350 mm uzaklıkta olması gerekmektedir. Oluşturulan sistemde termokupıl mikrodalga fırının üzerinde açılan bir boşluktan kompozit peletin üst yüzeyine odaklanarak ölçüm yapılmıştır (Şekil 7.6). Termokupıl cihazı bir bilgisayar ile entegre edilerek ölçüm değerleri kaydedilmiştir. Ancak mikrodalga fırında işleme maruz kalan malzemenin merkez sıcaklığı, yüzey sıcaklığından yüksek olduğu için elde edilen sonuçların numunelerin yüzey sıcaklıkları olduğu belirtilmelidir.



Şekil 7. 6. Mikrodalga fırında sıcaklık ölçüm düzeneği

7.5. Analizler

Cevher ve konsantrenin, ICP ve XRF analizleri Kanada-ACME Lab'da ve Skyray Instrument Explorer 5000 el tipi XRF cihazında, XRD analizi Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Bruker D8 Advance cihazında yapılmıştır.

Organik bağlayıcıların bozunma sıcaklığını tespit etmek amacıyla melas ve jöleye Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Pyris Diamond SII DTA/TG cihazı ile argon atmosferi altında 20 °C/dk. hızla alümina potalarda DTA/TG analizleri yapılmıştır.

Melas, jöle ve karbonize edilen çay tesis atıklarına, Elazığ Valiliği Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvar Müdürlüğü bünyesinde bulunan LECO SC-144DR cihazı ile karbon ve kükürt içeriği, LECO AC-350 cihazı ile de kalorifik güç ölçümleri yapılmıştır.

Konsantreye, karbonize çay tesis atığına ve mekanik aktivasyona tabi tutulan karışımlara Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Pyris Diamond SII DTA/TG cihazı argon atmosferi altında 20 °C/dk. hızla platin potalarda DTA/TG analizleri uygulanmıştır. En uygun stokiyometri ve baziklik oranı belirleme deneylerinde kullanılan orijinal karışıma (-45 µm boyutu) daha yüksek sıcaklıklara çıkabilmek için (1600 °C) Bayburt Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer STA 8000 cihazında aynı şartlarda DTA/TG analizi yapılmıştır.

Mekanik aktivasyona tabi tutulan karışımlar ile orijinal karışıma Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Bruker D8 Advance cihazı ile XRD analizleri, Zeiss Evo MA10 cihazı ile SEM/EDX ve İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Mastersizer PRO2000 cihazıyla tane boyu dağılım (PSD) analizleri uygulanmıştır.

Tane boyutu ölçümleri yaş yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın ölçüm aralığı 0,020-2000,000 µm'dir. Bu analiz yönteminde örnek üzerine kırmızı ve mavi lazer ışığı gönderilir. Örnekten yansıyan ve kırılan lazer ışığı detektörler ile incelenir. Saçılan ışığın açısı ve şiddeti örneğin parçacık boyut dağılımını belirler. Parçacık içerisinden geçen lazer ışığının saçılma açısı parçacık boyutuna bağlıdır. Parçacık boyutu düştükçe saçılma açısı logaritmik olarak artar. Büyük parçacıkların saçılma açıları düşük, saçılan lazer ışığının şiddeti yüksektir. Küçük parçacıklarda ise saçılma açısı yüksek, saçılan lazer ışığının şiddeti düşüktür. Sonuçlar her bir numunenin 3 kez ölçüm ortalamalarıdır.

Redüksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin tamamına aynı şartlarda SEM/EDX ve XRD analizleri uygulanmıştır.

En uygun stokiyometri ve baziklik oranı belirleme deneylerinde elde edilen redüksiyon ürünlerinin analizleri, hem Skyray Instrument Explorer 5000 el tipi XRF cihazıyla hem de Kanada-ACME Lab'da bulunan XRF cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen demir tanesinin karakterizasyon çalışmalarında DIGIROCK sertlik ölçüm cihazında 10 kg'lık ön yüklemeyle 150 kg'lık ana yük ve elmas koni uç ile Rockwell makro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikro sertlik ölçümleri ise Tronic, Digital Microhardness Tester HV-1000 cihazında 0,49 N (50 gf) yük ile 15 s yükleme yapılarak Vickers metoduyla numunenin farklı bölgelerinde gerçekleştirilmiştir. Gaziantep Çelik Döküm Fabrikası'nda bulunan Foundry-Master metal spektrometresi ile kimyasal bileşim incelemesi yapılmıştır.



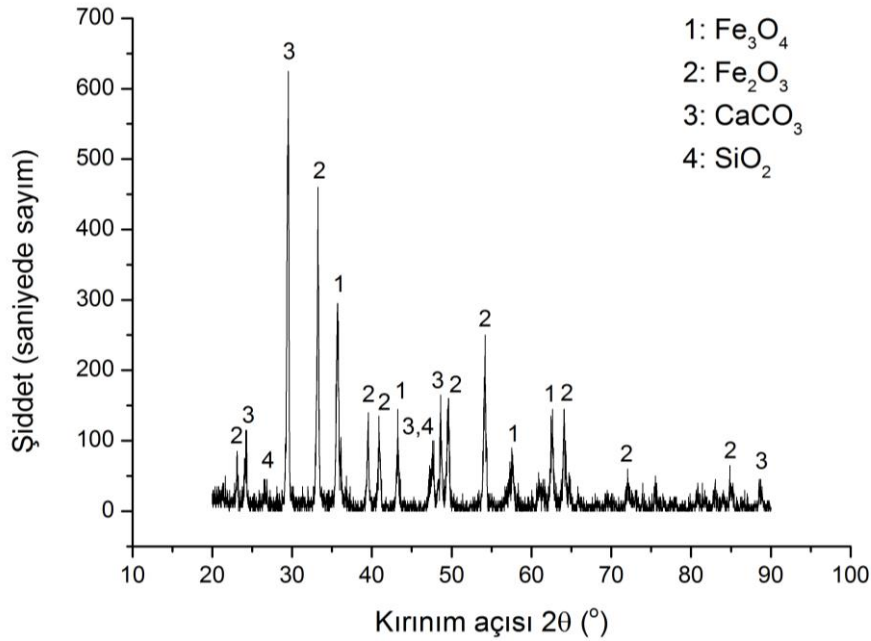
8. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

8.1. Cevher Zenginleştirme Sonuçları

Cevher ve konsantrenin, ICP ve XRF analizleri sırasıyla Tablo 8.1 ve Tablo 8.2’de, XRD analizleri ise Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’de görülmektedir. Elde edilen konsantre 5 litrelik kapalı kaplarda muhafaza altına alınmıştır.

Tablo 8. 1. Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyü cevheri zenginleştirme öncesi kimyasal bileşimi

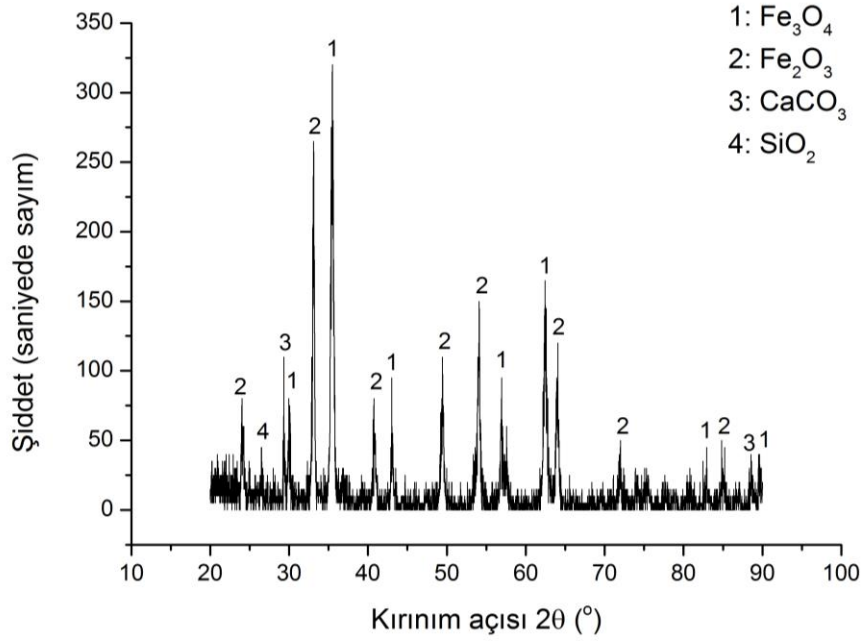
Bileşen	Miktar(%)	Bileşen	Miktar(%)
Fe	49,87	MgO	0,12
SiO ₂	2,71	Na ₂ O	<0,01
Al ₂ O ₃	0,39	MnO	0,09
CaCO ₃	23,59	Cr ₂ O ₃	0,02
K ₂ O	<0,01	P ₂ O ₅	<0,01
TiO ₂	<0,01	LOI	10,9



Şekil 8. 1. Cevherin XRD deseni ve içerdiği mineraller

Tablo 8. 2. Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyü cevheri zenginleştirme sonrası (konsantre) kimyasal bileşimi

Bileşen	Miktar(%)	Bileşen	Miktar(%)
Fe	67,29	MgO	0,12
SiO ₂	1,8	Na ₂ O	<0,01
Al ₂ O ₃	0,26	MnO	0,09
CaCO ₃	2,43	Cr ₂ O ₃	0,116
K ₂ O	<0,01	P ₂ O ₅	<0,01
TiO ₂	<0,01	Pb	0,015
Ni	0,028	S	0,002
Ba	<0,005	Co	0,007
Zn	99	Cu	0,006
P	0,007	LOI	0,3



Şekil 8. 2. Konsantrenin XRD deseni ve içerdiği mineraller

Serbestleşme tane boyutu -212 µm olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme işlemleri %78,11'lik verim ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda (8.1) denklemi kullanılmıştır.

$$\%Verim = \frac{K.k}{B.b} \times 100 \quad (8.1)$$

Burada;

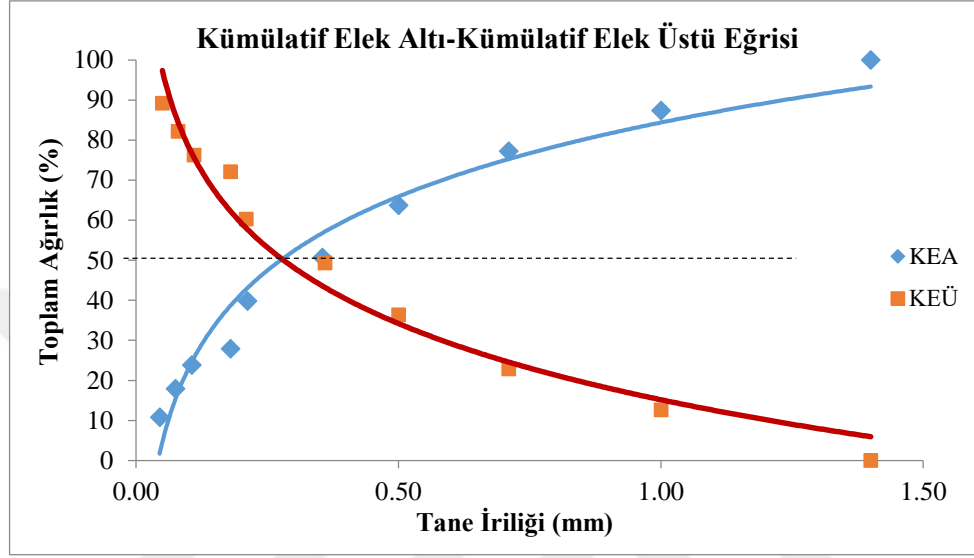
K: Konsantrenin miktarı,

k: Konsantrenin tenörü,

B: Beslenen malzemenin miktarı,

b: Beslenen malzemenin tenörüdür.

Kümülatif elek altı-elek üstü eğrileri Şekil 8.3'te tane fraksiyonlarına ait tenör dağılımı ise Tablo 8.3'te verilmiştir.



Şekil 8. 3. Kümülatif elek altı-elek üstü eğrileri

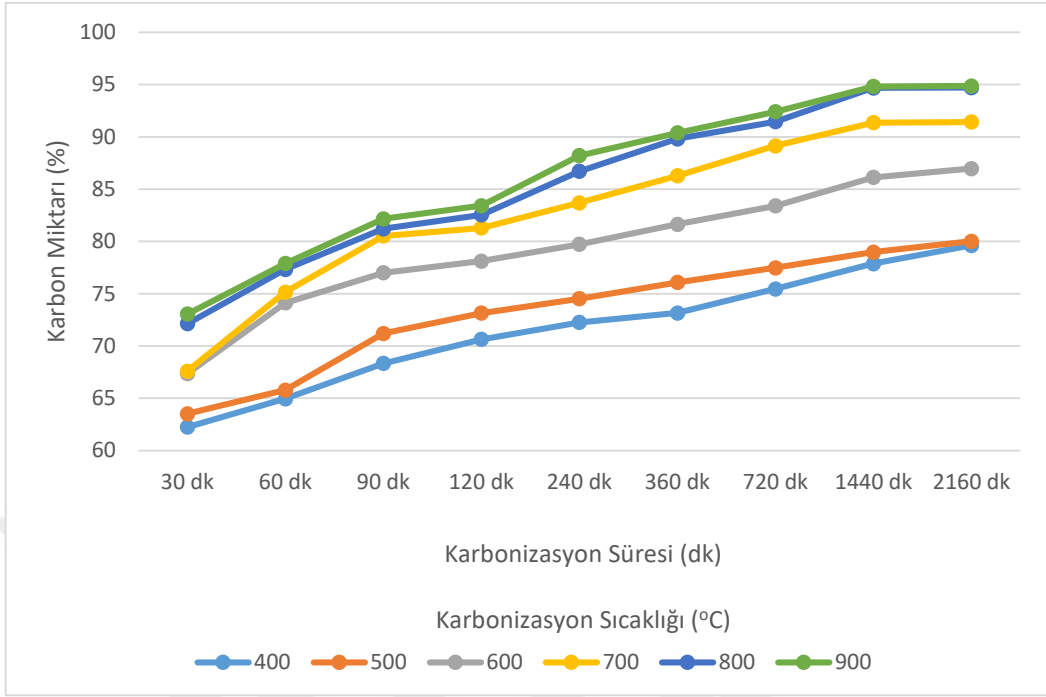
Tablo 8. 3. Farklı tane boyutlarındaki Fe tenörü

Tane boyutu (µm)	-355	-212	-150	-106	-75	-45
Fe (%)	64,26	66,25	64,86	65,05	65,92	67,29

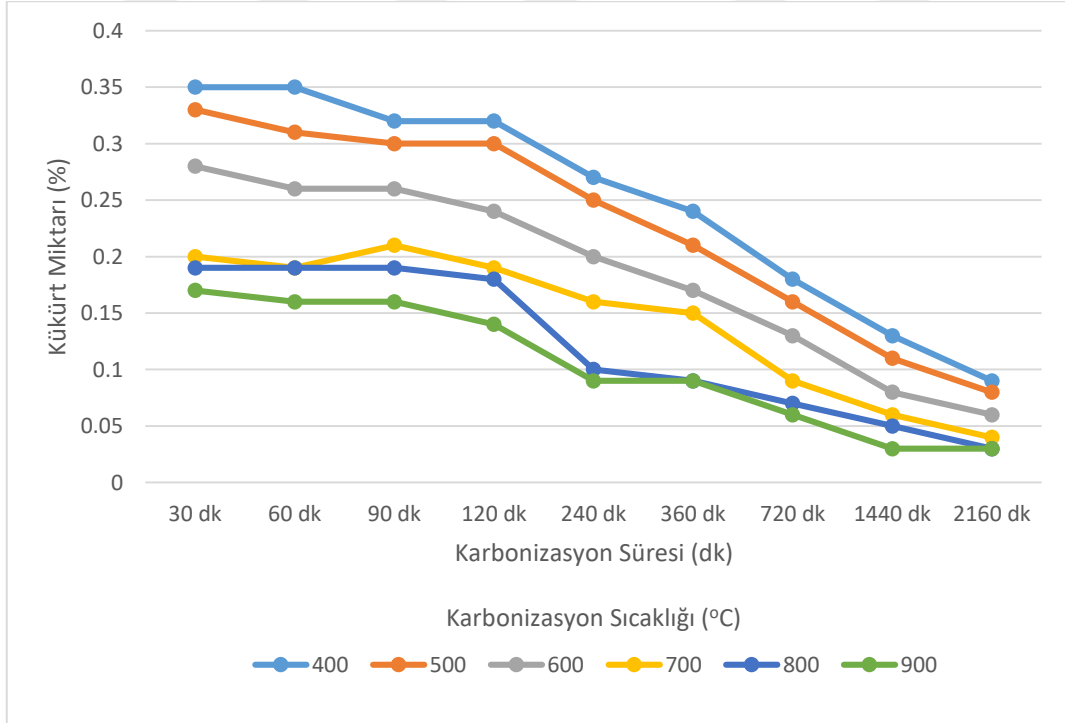
8.2. Karbonizasyon Sonuçları

Karbonizasyon işlemleri sonucu, elde edilen ürünlere karbon ve kükürt analizleri ile kalorifik güç ölçümleri uygulanmış; yapılan analizler sonucunda, karbon (Şekil 8.4), kükürt (Şekil 8.5) ve kalorifik değer bakımından en uygun sonucun, 800 °C'de 1440 dakika işlem gören numunede elde edildiği sonucuna varılmıştır. Deneysel çalışmalarda redükleyici amil olarak 800 °C'de 1440 dk. karbonize edilen çay tesis atıkları kullanılmıştır.

800 °C'de 1440 dk. karbonizasyon işlemi gören numunenin karbon içeriği %94,68'e çıkarılırken, kükürt içeriği %0,03'e düşürülmüştür. Yaklaşık %76 ağırlık kaybına uğrayan ürünün kalorifik gücü 8823 kcal/kg olarak ölçülmüştür.



Şekil 8. 4. 400-900 °C sıcaklık 30-2160 dk. süre aralığında çay tesis atıklarının karbon içeriği değişimi



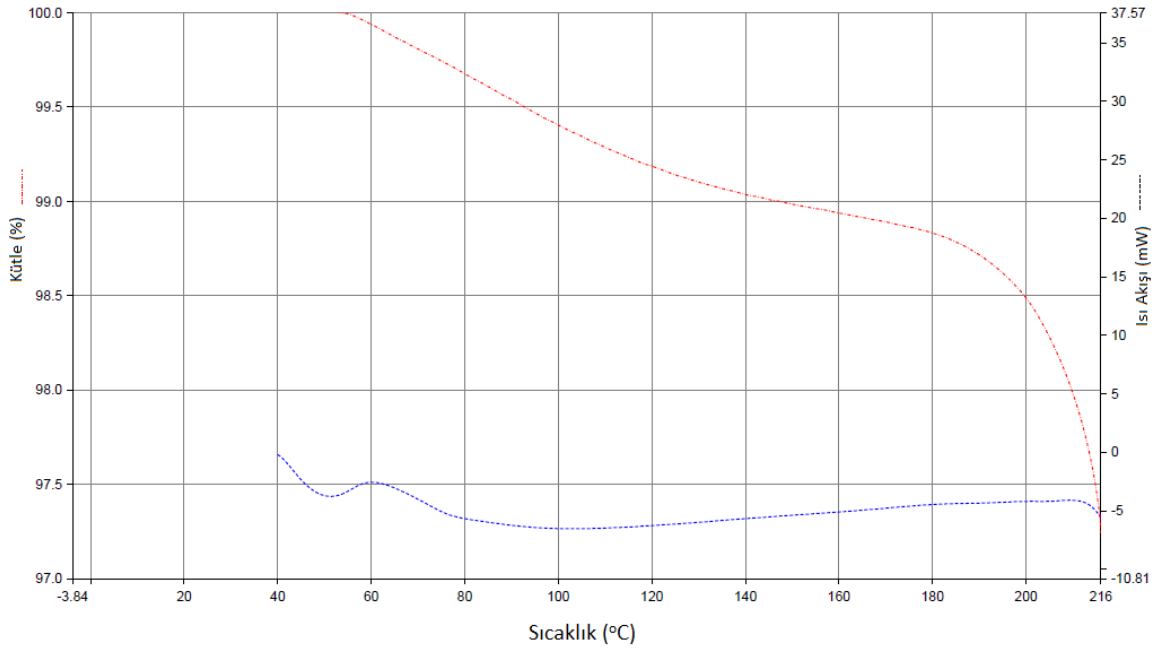
Şekil 8. 5. 400-900 °C sıcaklık 30-2160 dk. süre aralığında çay tesis atıklarının kükürt içeriği değişimi

8.3. Kompozit Pelet Üretim Sonuçları

Organik bağlayıcıların bozunma sıcaklığını tespit etmek amacıyla yapılan DTA/TG analizleri esnasında bağlayıcıların kabarıp taşması neticesinde birçok deneme sonuçsuz kalmıştır. Melasın analizi esnasında numunenin taşması neticesinde referans kabını da etkilediği Şekil 8.6'dan görülmektedir. Kapaklı ölçüm denemeleri de istenilen sonucu vermemiştir. Melasın 216 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra kabarmaya başladığı ve taşarak potadan aktığı tespit edilmiştir (Şekil 8.7).

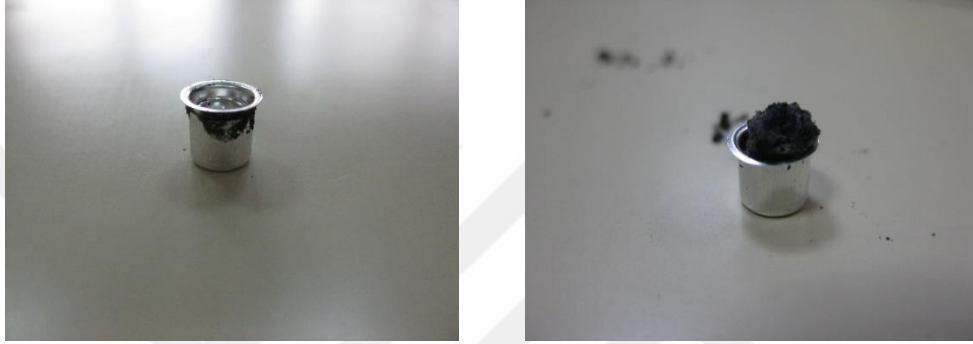


Şekil 8. 6. Melasın DTA/TG analizleri esnasında oluşan görüntü

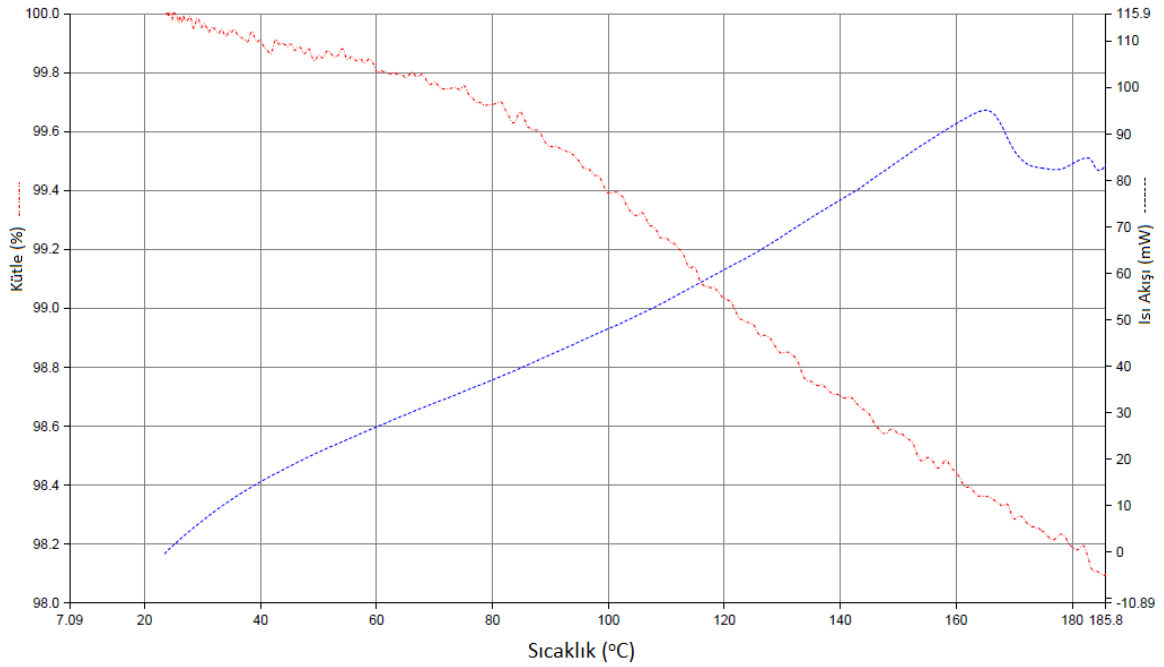


Şekil 8. 7. Melasın DTA/TG analizi

Jölenin DTA/TG analizi ölçümleri esnasında da benzer durumlar ile karşılaşmıştır (Şekil 8.8). Jölenin 185,8 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra kabarıp taşıdığı ve potaya bulaştığı görülmüştür (Şekil 8.9). Bu durum literatürde organik esaslı bağlayıcıların yaklaşık 200 °C civarında bozunduğu bilgisini desteklemektedir (Benkli, 2008). Surat (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, 400 °C’de melasın yanarak tamamının tükendiği bilgisi bulunmaktadır.



Şekil 8. 8. Jölenin DTA/TG analizleri esnasında oluşan görüntü



Şekil 8. 9. Jölenin DTA/TG analizi

Yapılan analizler sonucunda melasın %33,12 C, %0,06 S içerdiği, kalorifik gücünün 2428,3 kcal/kg olduğu; jölenin ise %44,31 C, %0,03 S içerdiği, kalorifik gücünün 3985,1 kcal/kg olduğu tespit edilmiştir.

Deneylerde önce %30-60 arasında değişen farklı konsantrasyonlarda hazırlanan melas çözeltisi tek başına kullanılmış, mikrodalga içinde gerçekleştirilen redüksiyon çalışmaları sırasında peletlerin çok kısa sürelerde patlayıp dağıldığı görülmüştür. Ön denemelerde elde edilen olumsuz sonuçlar buraya bırakılmamıştır. Patlamanın önüne geçmek için, %30'luk melas çözeltisinden kullanılan malzemenin (konsantre + flaks + redükleyici) %10'u kadar alınmış ve bu çözelti içerisine %0,5, 1, 1,5, 3, 4, 8, 10 oranlarında jöle ilavesi yapılmıştır. Üretilen kompozit peletler 100, 150, 200 ve 250 °C'de 30, 60, 90 ve 120 dk. süreyle kurutulmuştur. %30'luk melas çözeltisinden kullanılan malzemenin (konsantre + flaks + redükleyici) %10'u kadar alınıp, bu çözeltiye ayrıca %3 jöle ilave edilerek üretilen kompozit peletlerin 200 °C'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmaları sonucu en uygun sonuçlar elde edilmiştir.

Karbonize çay tesis atığının tane boyutu küçüldüğünde hidrofob özellik gösterdiği görülmüştür. Tamburda gerçekleştirilen peletleme işlemleri esnasında malzeme kaybı yaşanmış bu durumun önüne geçebilmek için özel olarak yaptırılan Şekil 8.10'da görülen kalıp kullanılmıştır. Ayrıca bu kalıp sayesinde her bir kompozit peletin çapının standart olarak 14 mm boyutunda olması sağlanmıştır. Yapılan ön denemelerde pelet boyutunun önemi de belirlenmiştir. Pelet boyutu küçüldükçe mikrodalga ile etkileşimin düştüğü, redüksiyon süresinin uzadığı tespit edilmiştir. 10 kg/cm² basınç uygulanarak özel kalıp içerisinde üretilen kompozit peletlerin civayla yer değiştirme metoduyla poroziteleri ölçülmüştür. -355 +45 µm aralığında farklı tane boyutlarındaki konsantrelerden üretilen kompozit peletlerin pelet mukavemet değerlerinin ortalama 230 N/pelet olduğu porozitelerinin artan tane boyutuna bağlı olarak %28-32 aralığında değiştiği, -45 µm tane boyutundaki kompozit peletlerin mukavemet değerlerinin ortalama 280 N/pelet olduğu ve %20-24 porozite içerdiği ve mekanik aktivasyona tabi tutulan karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mukavemet değerlerinin ortalama 320 N/pelet olduğu ve porozitelerinin ise mekanik aktivasyon süresinin artışıyla azaldığı ve %14-19 arasında olduğu tespit edilmiştir.

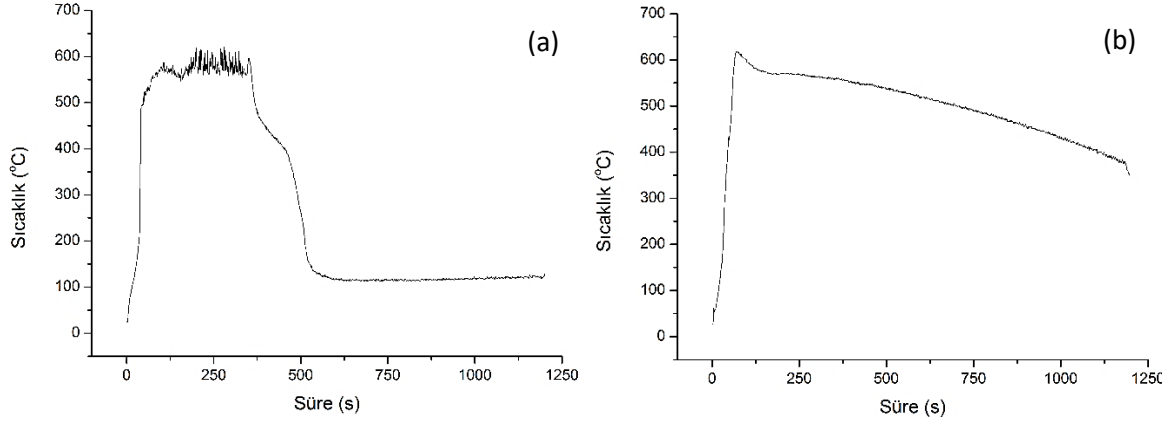


Şekil 8. 10. Peletleme işlemleri için özel olarak yaptırılan kalıp

Çeşitli sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan karışımların peletlenmesinde, peletleri oluşturan tanelerin boyutunun $10\ \mu\text{m}$ altına düşmesi ve buna bağlı olarak yüzey enerjilerinde meydana gelen artıştan dolayı, kompozit peletler $50\ ^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

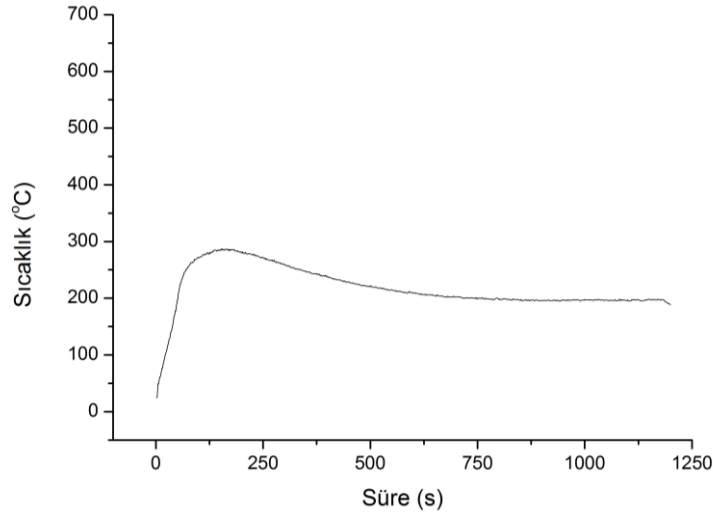
8.4. Sıcaklık Ölçüm Sonuçları

Karbonize çay tesis atığının ve metalürjik kokun ayrı ayrı mikrodalga enerjisine tabi tutulmaları sonucu elde edilen sıcaklık-süre grafikleri Şekil 8.11 (a) ve (b)'de görülmektedir. Karbonize çay tesis atığının mikrodalga fırın içinde gerçekleşen işlem esnasında 200. s'de $600\ ^\circ\text{C}$ sıcaklık değerlerine ulaştığı ve 200-250 s bu sıcaklıkta kaldığı görülürken, metalürjik kokun ise işlemin ilk 70 saniyesinde $600\ ^\circ\text{C}$ sıcaklıklara ulaştığı ve ardından sıcaklığın düşmeye başladığı görülmektedir. Karbonun, manyetik ve elektrik alandan etkilenmesinden kaynaklı sıcaklıkta önce hızlı bir artış ve karbon tüketimine bağlı olarak bir düşüş olmaktadır. Buna göre karbonize çay tesis atıklarında 350 s'den sonra sıcaklık düşmeye başlamış ve 550 s sonra $\sim 120\ ^\circ\text{C}$ 'lerde sabit kalmıştır.



Şekil 8. 11. (a) Karbonize çay tesis atığının ve (b) Metalurjik kokun mikrodalga enerjisine tabi tutulmaları sonucu elde edilen sıcaklık-süre grafikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan $-45 \mu\text{m}$ tane boyutundaki konsantrenin tek başına mikrodalga enerjisine tabi tutulurken sıcaklığında meydana gelen değişim Şekil 8.12’de gösterilmiştir. Ulaşılabilen en yüksek sıcaklık değeri $287,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ’dir, bu sıcaklık değerine 154. s’de varılmıştır. Manyetit konsantresinin içerdiği gang bileşenlerinden dolayı Tablo 3.3’te verilen sıcaklık değerlerine ulaşamadığı anlaşılmaktadır.



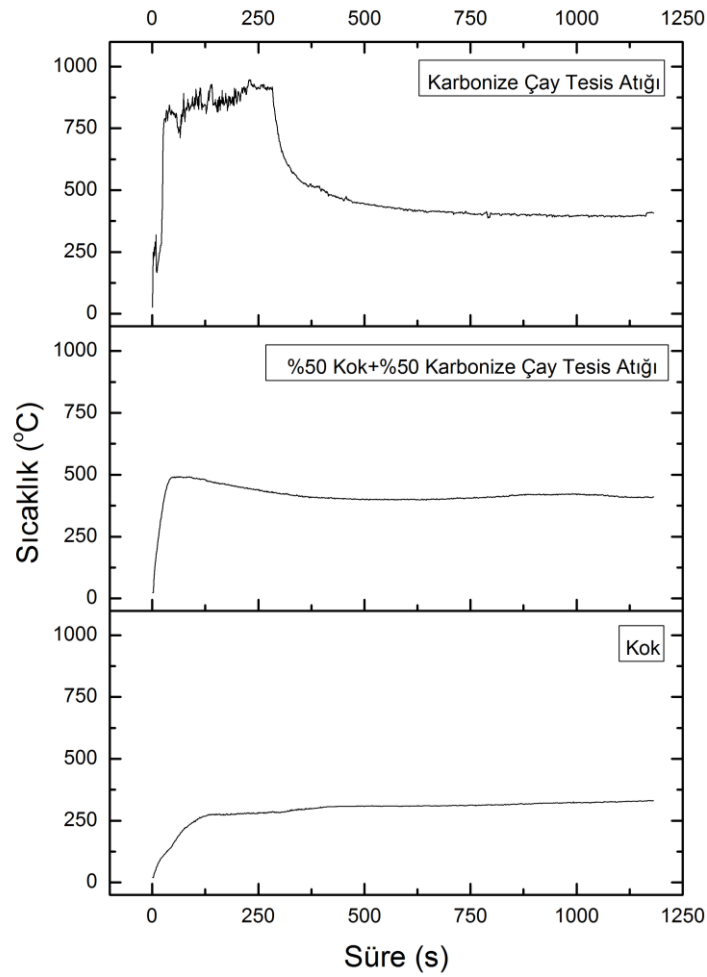
Şekil 8. 12. Konsantrenin mikrodalga fırında bekletilmesiyle elde edilen sıcaklık-süre değişimi

Deneysel çalışmalarda kullanılan $-45 \mu\text{m}$ tane boyutundaki konsantre, stokiyometrik oranın 2 katı olmak üzere hem karbonize çay tesis atığı kullanılarak, hem kok kullanılarak hem de %50 karbonize ürün %50 kok ile karıştırılmış ve mikrodalga enerjiye tabi tutularak süreye bağlı sıcaklık değerleri ölçülmüştür (Şekil 8.13).

Kok ile hazırlanan kompozit peletlerde mikrodalga indirgeme deneylerinde elde edilen maksimum sıcaklık 333,1 °C'dir. 5 dk. sonra ölçülen sıcaklık 282,5 °C iken, 10 dk. sonra 308,8 °C'ye ulaşılmıştır. 15 dk. sonra 319,2 °C, 20 dk. sonra 333,1 °C ölçülebilen en yüksek sıcaklık değeri olmuştur.

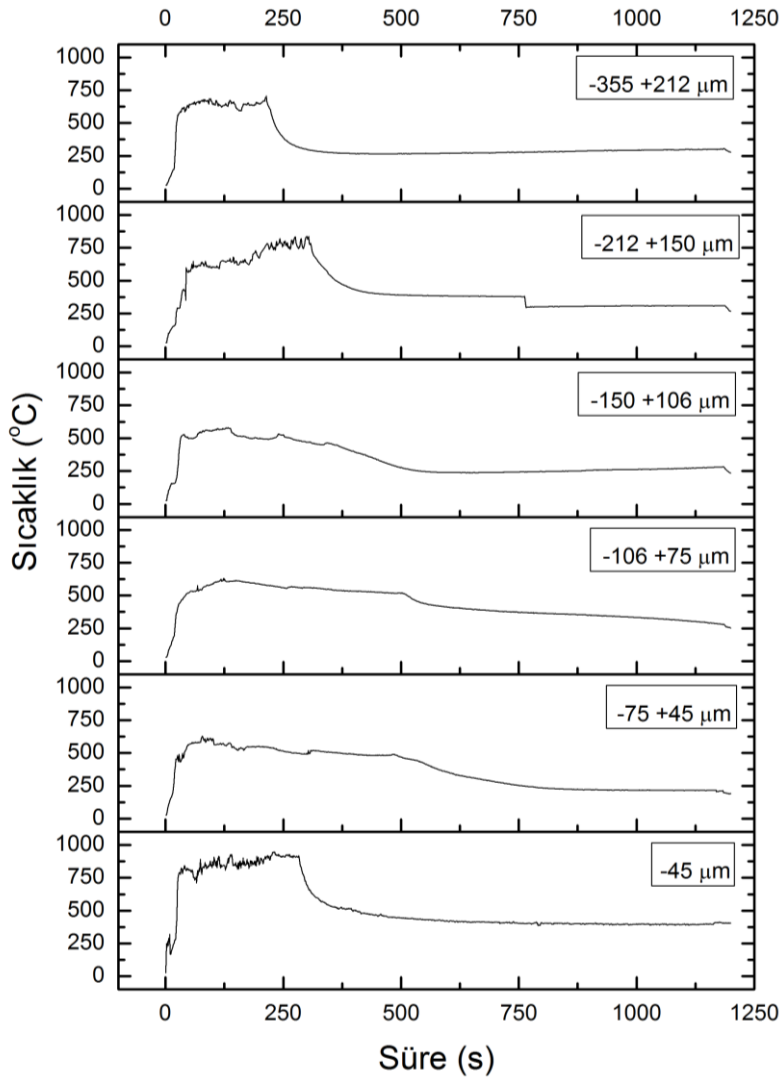
%50 kok+%50 karbonize çay tesis atığı içeren kompozit peletlerde ise; maksimum sıcaklık 494 °C'dir. 5 dk. sonunda 426 °C, 10 dk. sonra 399,5 °C, 15 dk. sonra da 419,2 °C ve 20 dk. sonunda 367,4 °C olarak sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıcaklık değerine 88. s'de ulaşılmıştır.

Karbonize çay tesis atıkları ile hazırlanan kompozit peletlerde 945,9 °C sıcaklığa ulaşılırken; 5 dk. sonra 697,8 °C, 10 dk. sonra 421,6 °C, 15 dk. sonra 402,5 °C ve 20 dk. sonra 399 °C sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Maksimum sıcaklığa 210. s'de ulaşılmıştır.



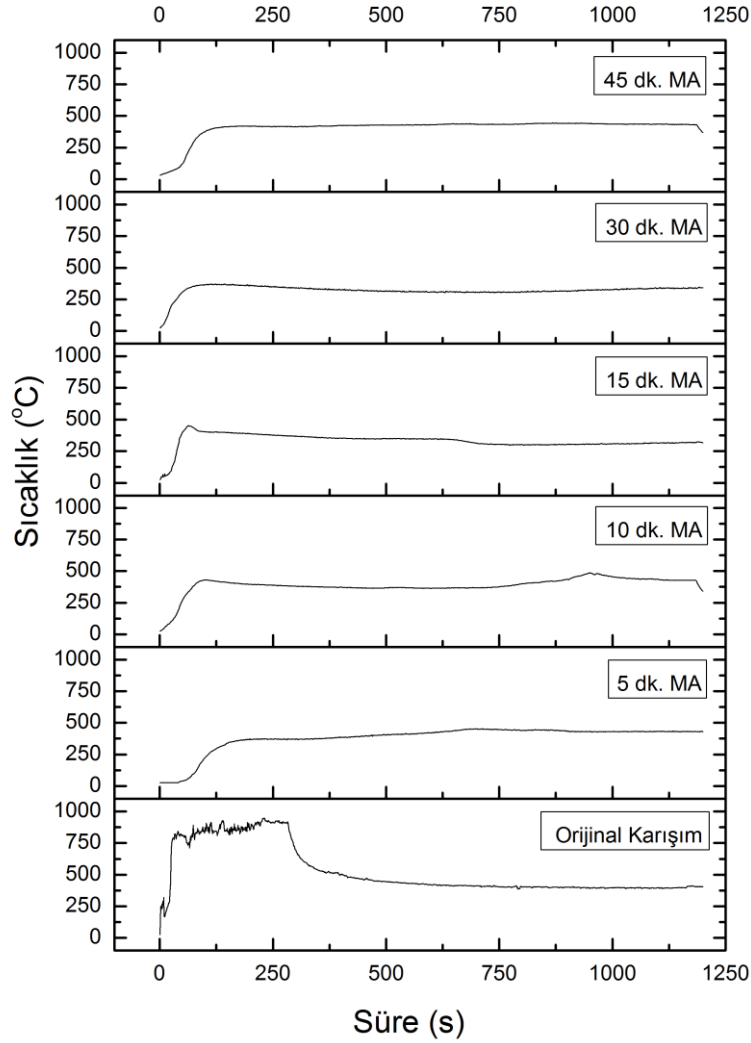
Şekil 8. 13. Metalurjik kokun, %50 kok+%50 karbonize çay tesis atığının ve karbonize çay tesis atığının stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde konsantre ile oluşturulan karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalgada süreye bağlı olarak sıcaklık değişim

Sıcaklık ölçüm çalışmalarının devamında, 45 µm'nin üzerindeki farklı tane boyutlarında manyetit konsantrisi ile stokiyometrik oranın 2 katı ilave edilen karbonize çay tesis atığı karışımlarından üretilen peletlerin mikrodalga fırın içerisinde süreye bağlı olarak sıcaklık değişimleri Şekil 8.14'deki gibi kaydedilmiştir. Bu çalışmalarda; -355 µm ile hazırlanan kompozit peletlerde ulaşılan maksimum sıcaklık değeri 707,8 °C olup bu sıcaklık değerine 214. saniyede ulaşılırken, -212 µm ile hazırlanan kompozit peletlerde ise 304. s'de 837,5 °C'lik sıcaklık değerine ulaşılmıştır. -150 µm ile hazırlanan kompozit peletlerde ölçülen en yüksek sıcaklık değeri 133. s'de 580 °C, -106 µm ile yapılan deneylerde 123. s'de 631,6 °C, -75 µm ile hazırlanan kompozit peletlerde ise 79. s'de 628,1 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 8. 14. Çeşitli tane fraksiyonlarındaki konsantrisi ile stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde ilave edilen karbonize çay tesis atığı karışımlarından üretilen kompozit peletlerin mikrodalgada süreye bağlı olarak sıcaklık değişimleri

-45 µm tane boyutuna sahip konsantre, stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde ilave edilen karbonize çay tesis atığı ile birlikte bir speks değirmen içerisine konulup, farklı sürelerde mekanik aktivasyon yapıldıktan sonra peletlenmiş ve mikrodalga fırındaki sıcaklık dağılımlarına bakılarak süreye bağlı olarak sıcaklık değişimleri Şekil 8.15'te verilmiştir.



Şekil 8. 15. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalgada süreye bağlı olarak sıcaklık değişimi

45 dk. mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan karışımdan hazırlanan kompozit peletin mikrodalga işlemi esnasında, 904. s'de 443,3 °C en yüksek sıcaklık değerine ulaşılırken, 30 dk. mekanik aktive edilen numuneyle 124. s'de 371,6 °C, 15 dk. mekanik aktive edilen numuneyle 63. s'de 450 °C, 10 dk. mekanik aktive edilen numuneyle 951. s'de 488,3 °C, 5 dk. mekanik aktive edilen numuneyle ise en yüksek sıcaklık değeri 703. s'de 452,9 °C olarak ölçülmüştür.

8.5.En Uygun Stokiyometri ve Baziklik Oranı Belirleme Redüksiyon Deneyleri

Gerekli ön çalışmalar yapıp en uygun mikrodalgayla etkileşim tane boyutunun $-45 \mu\text{m}$ olduğu belirlendikten sonra, stokiyometrik oran için aşağıda verilen (8.2) denklemi kullanılarak stokiyometrik oranın 1, 2 ve 4 katı karbon içeren karbonize ürün, baziklik oranı için (7.1) denklemi kullanılıp B.O = 0,8, 1, 1,2 ve 1,4 olacak şekilde CaO ilavesi yapılarak kompozit peletler hazırlanmıştır (Tablo 8.4). Bağlayıcı olarak jöle ve melas çözeltisi karışımı kullanılmış, oluşturulan kompozit peletler $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kurutulduktan sonra mikrodalga fırındaki redüksiyon işlemleri 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle O_2 gazı beslenerek ve vakumlama yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Tablo 8. 4. -45 μm tane boyutundaki konsantre ile yapılan en uygun stokiyometri ve baziklik oranı belirleme deney serileri

Numune Adı	Stokiyometri	Baziklik	Redüksiyon Süresi (dk.)
A1	1	0,8	5
A2	1	0,8	10
A3	1	0,8	15
A4	1	0,8	20
B1	1	1	5
B2	1	1	10
B3	1	1	15
B4	1	1	20
C1	1	1,2	5
C2	1	1,2	10
C3	1	1,2	15
C4	1	1,2	20
D1	1	1,4	5
D2	1	1,4	10
D3	1	1,4	15
D4	1	1,4	20
E1	2	0,8	5
E2	2	0,8	10
E3	2	0,8	15
E4	2	0,8	20
F1	2	1	5
F2	2	1	10
F3	2	1	15
F4	2	1	20
G1	2	1,2	5
G2	2	1,2	10
G3	2	1,2	15
G4	2	1,2	20
H1	2	1,4	5
H2	2	1,4	10
H3	2	1,4	15
H4	2	1,4	20
K1	4	0,8	5
K2	4	0,8	10
K3	4	0,8	15
K4	4	0,8	20
L1	4	1	5
L2	4	1	10
L3	4	1	15
L4	4	1	20
M1	4	1,2	5
M2	4	1,2	10
M3	4	1,2	15
M4	4	1,2	20
N1	4	1,4	5
N2	4	1,4	10
N3	4	1,4	15
N4	4	1,4	20

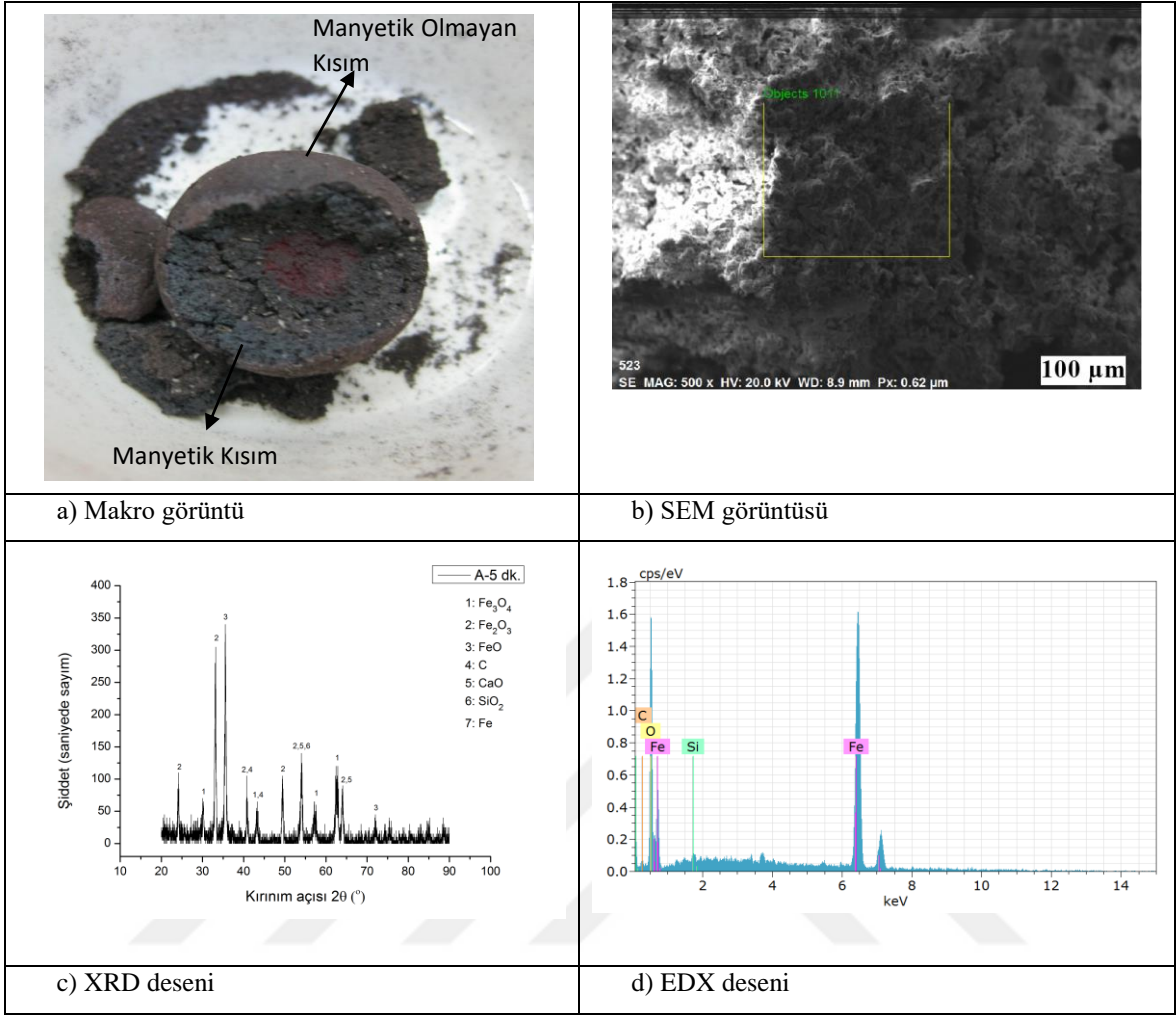
A Serisi

Tablo 8. 5. A serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı (%)	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi (%)	Σ Fe Miktarı (%)
A1	1	0,8	5	53,51	86,03
A2	1	0,8	10	58,12	93,33
A3	1	0,8	15	59,02	93,47
A4	1	0,8	20	59,51	93,85

Tablo 8.5'te B.O=0,8 ve Sto=1 olarak hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon sürelerinde elde edilen redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları görülmektedir.

B.O=0,8 ve Sto=1 olarak hazırlanan kompozit peletlerin 5 dk. mikrodalga fırında oksijen gazı beslenerek ve vakumlama yapılarak redüksiyona tabi tutulmaları neticesinde elde edilen kompozit peletlerin sırasıyla makro görüntüsü, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri Şekil 8.16 (a)-(d) arasında verilmiştir. Makro görüntüde (Şekil 8.16 (a)) 5 dakika süre ile gerçekleştirilen redüksiyonun yetersiz olduğu, kompozit pelet yüzeyinin beslenen oksijenle birlikte kısmen oksitlendiği görülmektedir. Şekil 8.16 (c)'de verilen XRD analizi de bunu destekler niteliktedir. XRD analizinde, bünyede manyetit, hematit ve vüstit fazlarının yanı sıra bulunan karbon, reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Şekil 8.16 (b)'de seçilen alanın EDX analizi grafik olarak Şekil 8.16 (d)'de görülmekte olup bu analize ait sayısal değerler Tablo 8.6'da verilmiştir.



Şekil 8. 16. A1 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 6. A1 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

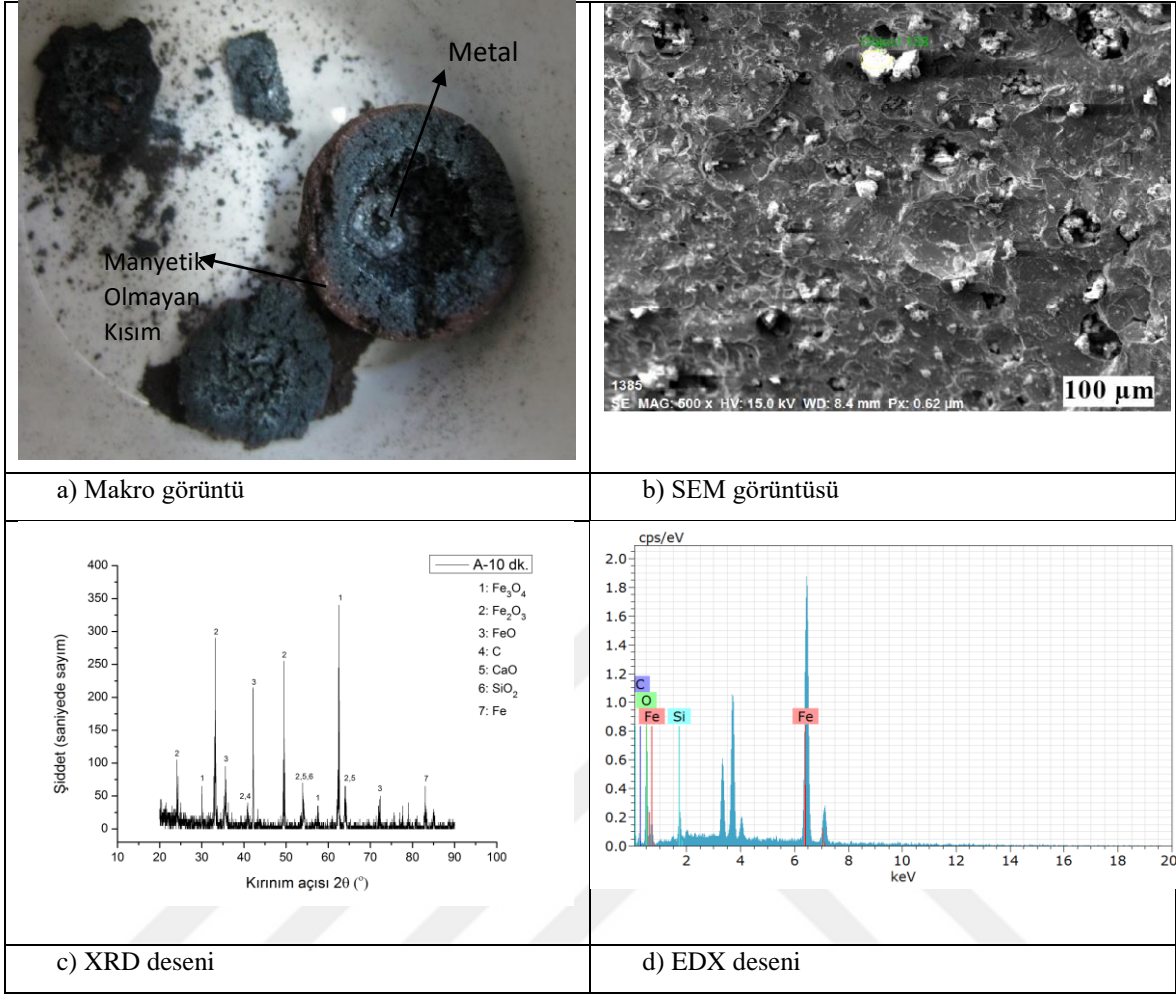
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	39,41	69,72
O	40,12	20,34
C	16,25	6,19
Si	4,22	3,75

(7.2) denklemine göre hesaplanan redüksiyon derecesi, %53,51 olarak tespit edilmiş olup, yapılan XRF analizi sonucuna göre numunenin %86,03 Fe içerdiği belirlenmiştir. Bu oran kompozit pelet bünyesindeki toplam demir yüzdesidir.

Aynı koşullarda hazırlanan kompozit peletin oksijen gazı eşliğinde mikrodalga fırında 10 dakika redüksiyona tabi tutulması neticesinde elde edilen makro görüntüsü, SEM görüntüsü,

XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.17 (a)-(d) arasında verilmiştir. Makro görüntüde (Şekil 8.17 (a)) 10 dakika süre ile gerçekleştirilen redüksiyon sonucu büyük oranda kısmen metalik Fe oluştuğu, kompozit pelet yüzeyinde beslenen oksijenden kaynaklandığı düşünülen kısmi oksidasyonun olduğu görülmektedir. X-ışınları difraksiyon (XRD) spektrumunda görülen bütün pikler sırasıyla numaralandırılmış olarak verilmiştir. XRD görüntülerinde, manyetit, hematit, vüstit ve metalik demir fazlarının yanı sıra CaO ve SiO₂'den oluşan cüruf fazının da olduğu görülmektedir. Yapıda metalleşmenin başladığı ancak cüruf ve metalin tam olarak ayrışmadığı anlaşılmaktadır.

Redüksiyon süresi iki katına çıkarıldığında mikrodalga ışımanın etkisi tam olarak görülebilir hale gelmiştir. Bilindiği gibi konvansiyonel ısıtmadan farklı olarak merkezden ısınma gerçekleşmektedir. 10 dk.'lık redüksiyon işleminin ardından kompozit peletin merkezinde kısmen metalik Fe oluşmuştur. EDX ve XRF analizlerinde demir miktarı artarken, XRD analizinde de oksitli fazların piklerinde azalma görülmektedir. Şekil 8.17 (b)'de seçilen alanın EDX analizi, sayısal verileri ise Tablo 8.7'de verilmiştir.



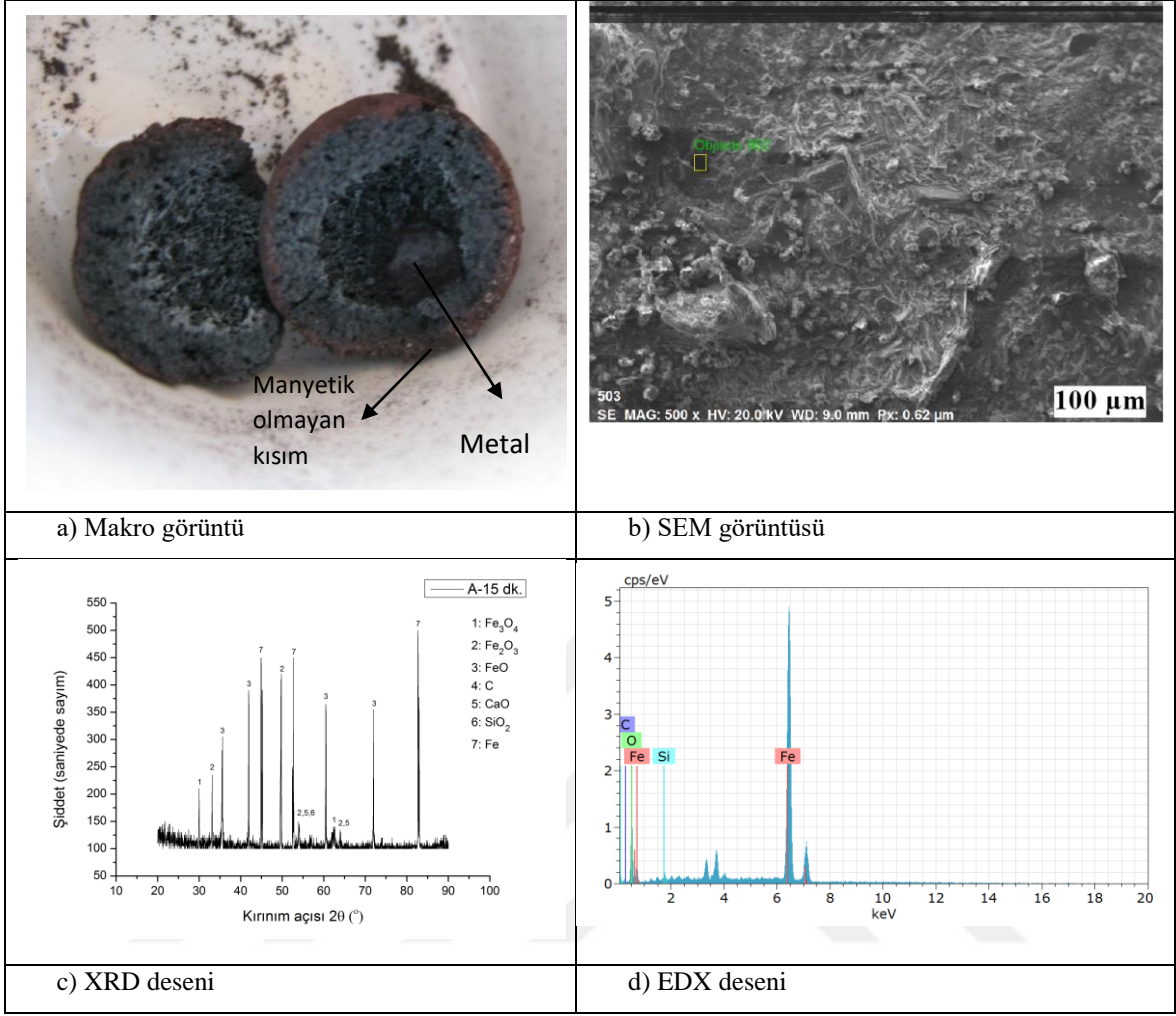
Şekil 8. 17. A2 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 7. A2 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	47,29	75,24
O	26,66	12,15
C	18,0	6,16
Si	8,06	6,45

Mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilen kompozit peletin, makro görüntüsü, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.18 (a)-(d) arasında verilmiştir. 15 dakika süre ile gerçekleştirilen redüksiyon işlemi sonucu kompozit peletin makro görüntüsü incelendiğinde (Şekil 8.18 (a)) kompozit pelet çekirdeğinde oluşan metalik demir damlacığının yanı sıra, kompozit peletin iç kenarlarında ağısı ve iğnemsî metalleşmeler göze çarpmaktadır. Kompozit peletin kabuk kısmında hem karbonize çay tesis atığındaki külden gelen, hem de cevherin bünyesinde bulunan SiO_2 , CaO gibi empüriteler dikkat çekmektedir. SEM görüntüsü de (Şekil 8.18 (b)) bu durumu destekler niteliktedir. Hesaplanan redüksiyon derecesinin %59,02 olduğu toplam demir miktarının ise %93,47 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Şekil 8.18 (c)'de X-ışınları difraksiyon (XRD) spektrumunda görülen bütün pikler yine sırasıyla numaralandırılmış olarak verilmiştir. XRD spektrumunda metalik demir ve vüstit piklerinin baskın olduğu görülmektedir. Makro görüntüde de görülen kompozit pelet yüzeyindeki oksitlenmeden dolayı hematit fazına da rastlanmıştır. EDX analizi sonucu verilen Tablo 8.8'den de yapının büyük oranda metalik demirden oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.18 (d)).



Şekil 8. 18. A3 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

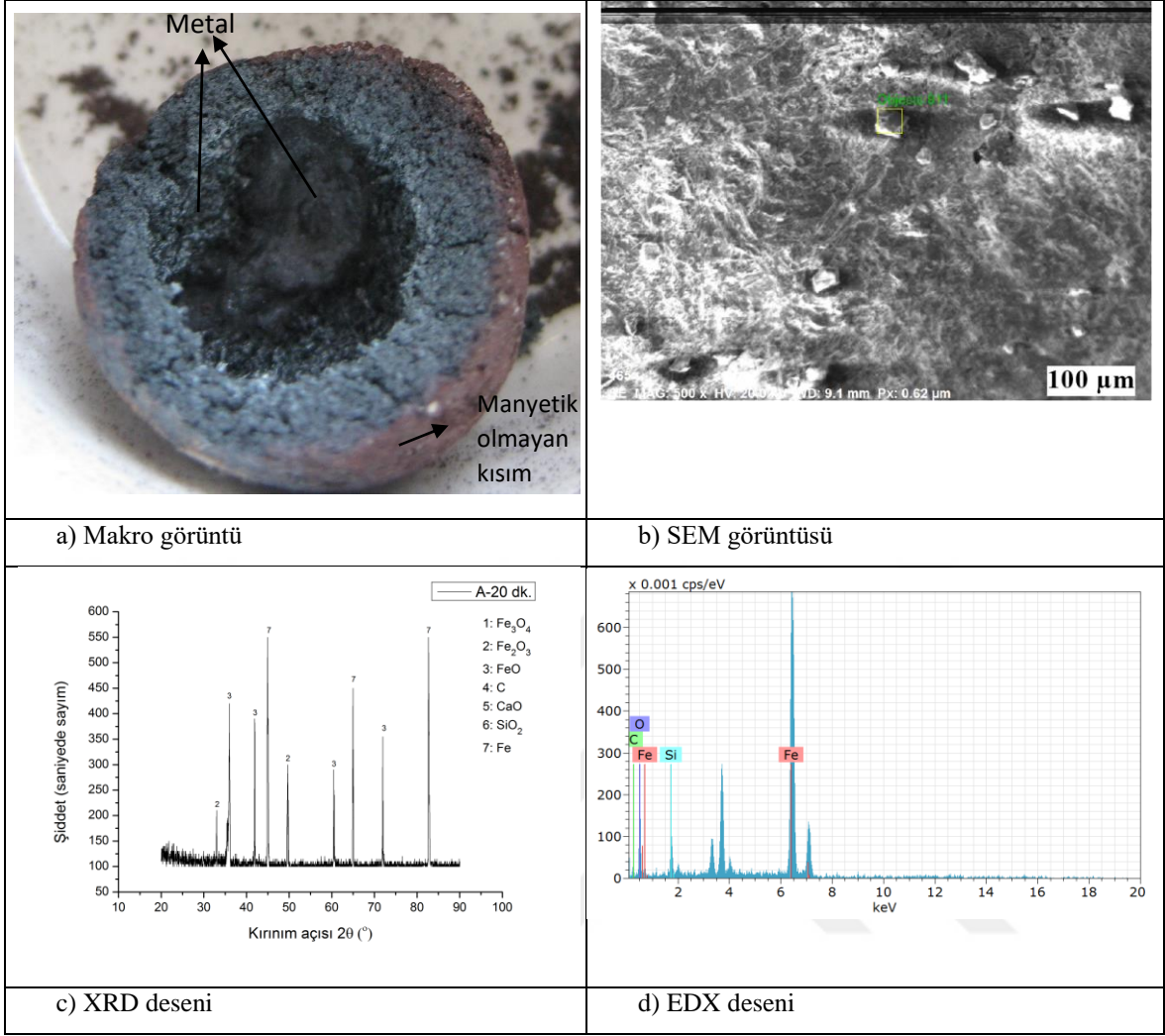
Tablo 8. 8. A3 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	52,93	79,91
O	42,6	18,43
C	3,97	1,29
Si	0,49	0,37

A serisinin devam eden deneylerinde mikrodalga fırında 20 dakika süre ile gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda fırından alınan kompozit pelet numunesinin, makro görüntüsü, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.19 (a)-(d) arasında verilmiştir. EDX analizinde elde edilen değerler Tablo 8.9'da yer almaktadır.

20 dakika işlem gören kompozit peletin çekirdek kısmında büyük oranda metalleşme meydana gelmiş ve çekirdek metalik bir yumru halini almıştır. Kabukta oksitli tabakanın kalınlığı azalmış ve kompozit pelet neredeyse tamamen vüstit ve metalik demir fazından oluşmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan manyetit konsantrisi her ne kadar manyetit ağırlıklı olsa da bünyesinde kısmen hematit mineralleri de bulundurmaktadır. Mikrodalga işleme maruz kalma süresinde manyetit, demire indirgenmesini tamamlarken hematitin büyük oranda manyetite dönüşümü tamamlanır. Manyetite yakın bölgelerde bulunan hematit için iletim yoluyla ısı transferi gerçekleşir ve bu kısımlarda kısmen dönüşümler mevcutken; manyetit bölgesine uzakta bulunan bölgelerde yer alan hematit taneleri için yeterli dönüşüm süresi tanınmamış olur. Hem makro görüntüde hem de XRD spektrumunda görülen hematit görüntü ve piklerinin bu nedenle gerçekleştiği düşünülmektedir. Kompozit peletin makro görüntüsüne bakıldığında (Şekil 8.19 (a)), iç kenarlarındaki ağsı ve iğnemsî yapının yine kısmen mevcut olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere cüruf CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Asidik cürufların viskoziteleri yüksek olup, akmaya karşı direnç gösterirler. Kompozit peletin iç kenarlarındaki ağsı ve iğnemsî yapı cüruf asiditesinin yüksek olduğunu akla getirdiğinden, stokiyometrik oranla beraber baziklik oranının da değiştirilmesine karar verilmiştir.

Kompozit peletin SEM görüntüsünde (Şekil 8.19 (b)) küçük parlak yapıların metalik demir damlacıkları ve vüstit olduğu düşünülmektedir. Hesaplanan redüksiyon derecesinin %59,51 olduğu toplam demir miktarının ise %93,85 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yine alınan EDX analizinde yapının büyük oranda metalik demirden oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.19 (d)).



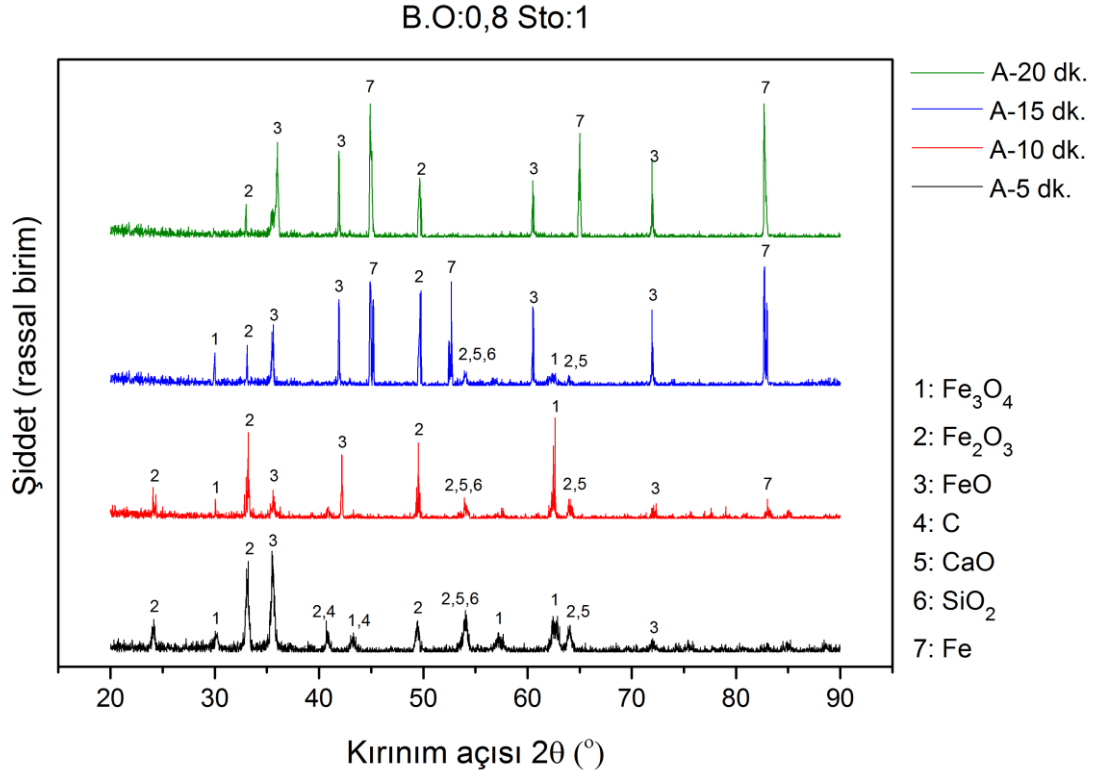
Şekil 8. 19. A4 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 9. A4 numunesi (B.O:0,8, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

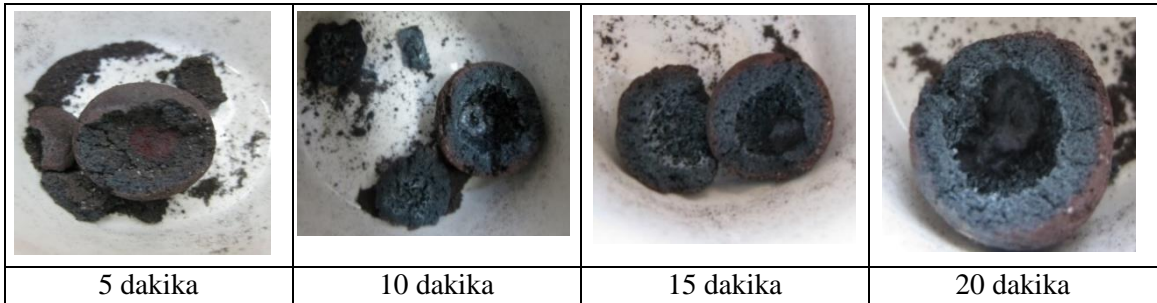
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	58,08	83,3
O	32,85	13,5
C	8,1	2,5
Si	0,97	0,7

Bazıllık oranı 0,8 ve stokiyometrik oranı 1 olacak şekilde hazırlanan kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika süreyle işleme tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri Şekil 8.20'de toplu olarak verilmiştir. Elde edilen ürünlerin makro görüntüleri de Şekil 8.21'de bir arada görülmektedir. XRD desenlerindeki piklerden görüldüğü gibi 2 numaralı hematit piki, işlem süresine bağlı olarak azalmaktadır. Buna

karşın 7 numaralı metalik demir ve 3 numaralı vüstit pikleri deney süresine bağlı olarak artmaktadır. 5-20 dk. arası gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri neticesinde demir oksitlerin indirgenmesi neredeyse tamamlanmıştır. Ancak baziklik oranının yeterli olmamasından kaynaklandığı düşünülen, cüruf-metal fazlarının tam olarak ayrışmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra bünyede az da olsa hematit dönüşümü gerçekleşmeden işlem bitirilmiştir.



Şekil 8. 20. A serisinin (B.O:0,8, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 21. Redüksiyon süresine bağlı olarak A serisi (B.O:0,8, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

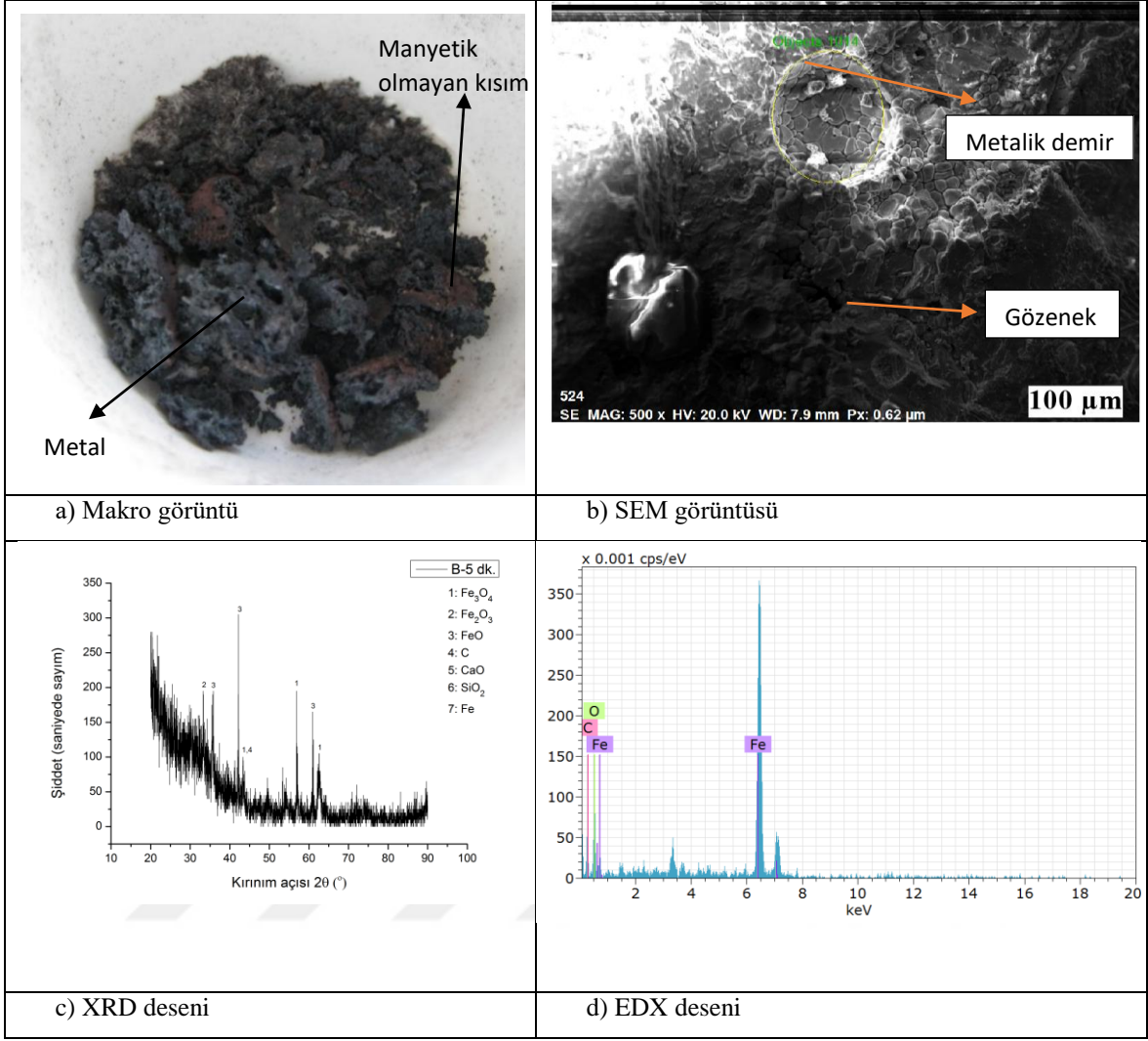
B Serisi

Tablo 8. 10. B serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı (%)	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
B1	1	1	5	74,21	93,01
B2	1	1	10	77,24	93,45
B3	1	1	15	80,20	93,94
B4	1	1	20	80,68	93,96

Stokiyometrik oran sabit tutularak, baziklik oranı 1'e çıkarılan B serisi deneyleri mikrodalga fırında gerçekleştirilen işlem süresine göre, B1, B2, B3 ve B4 olarak adlandırılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Hesaplanan redüksiyon dereceleri ve XRF analizi sonucunda belirlenen toplam demir miktarları Tablo 8.10'da yer almaktadır.

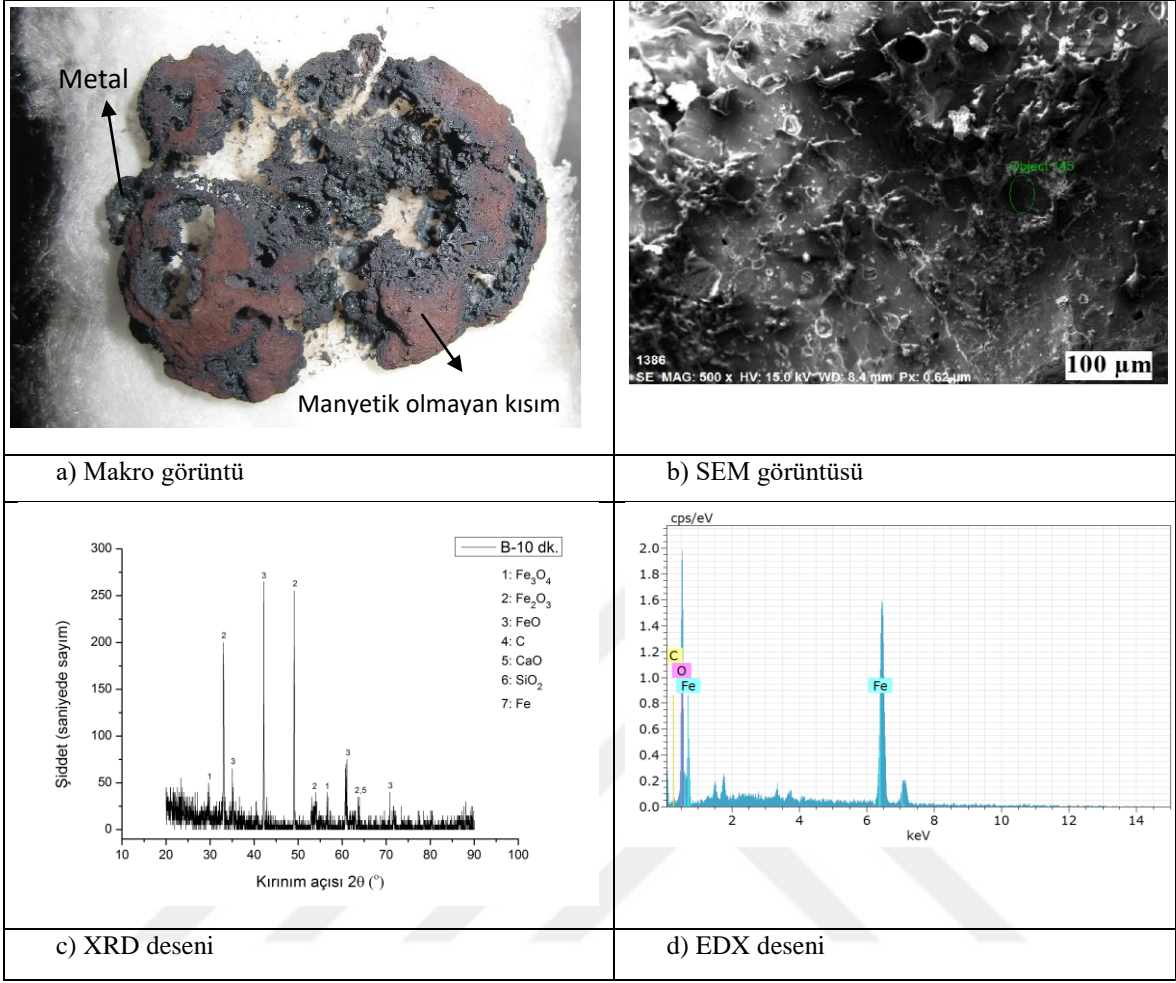
B1, B2, B3 ve B4 numuneleri sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulduktan sonra, B1 numunesinin makro görüntüsünde (Şekil 8.22 (a)), kompozit peletin gözenekli bir yapı içerdiği, %74,21 redükte olduğu ve toplam %93,01 Fe içerdiği görülmüştür. B2, B3 ve B4 numaralı kompozit peletlerin sırasıyla %93,45 Fe, %93,94 Fe, %93,96 Fe içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 8. 22. B1 numunesi (B:O:1, St:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 11. B1 numunesi (B:O:1, St:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

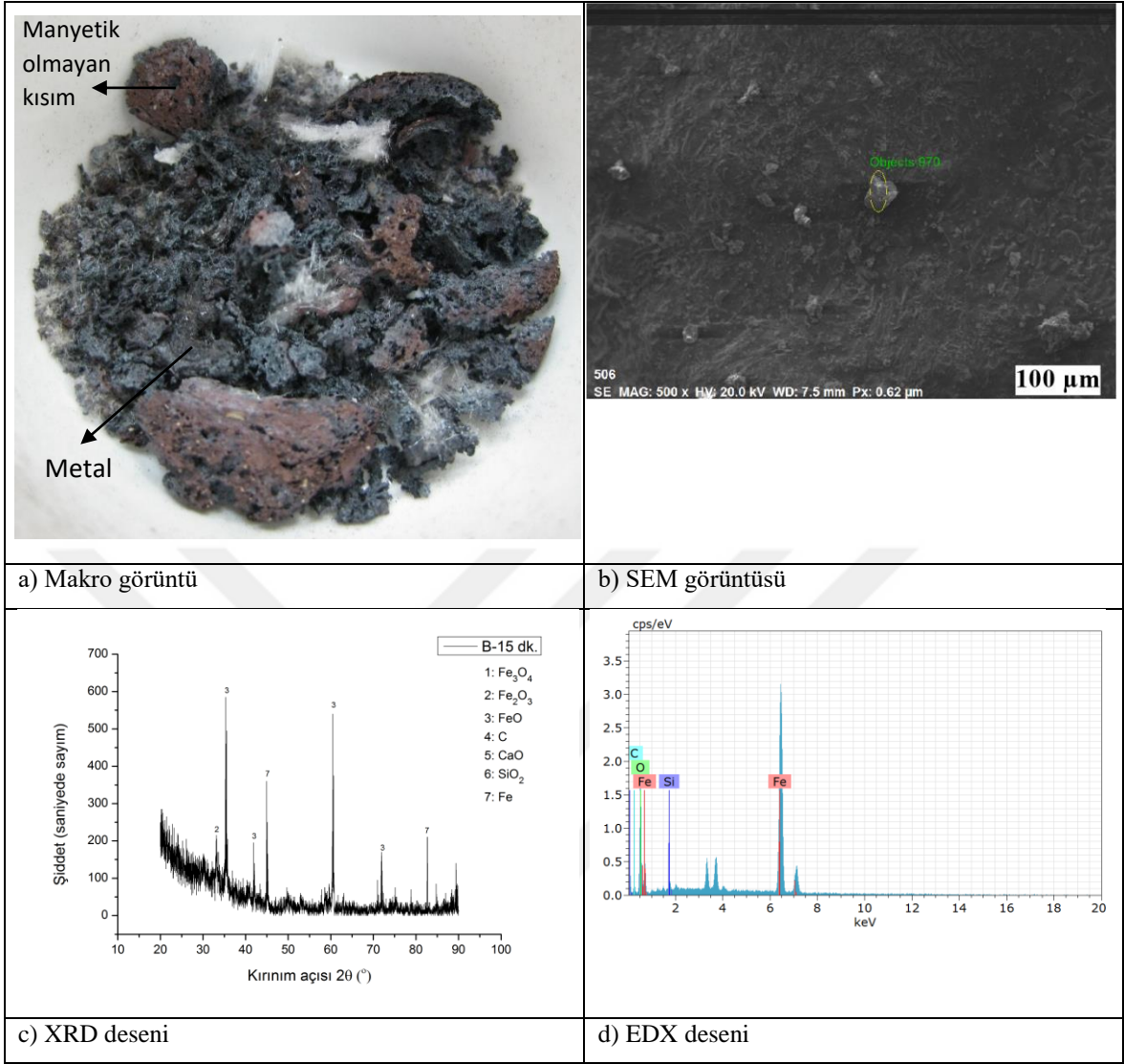
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	31,44	65,39
C	42,08	18,82
O	26,48	15,78



Şekil 8. 23. B2 numunesi (B:O:1, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 12. B numunesi (B:O:1, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

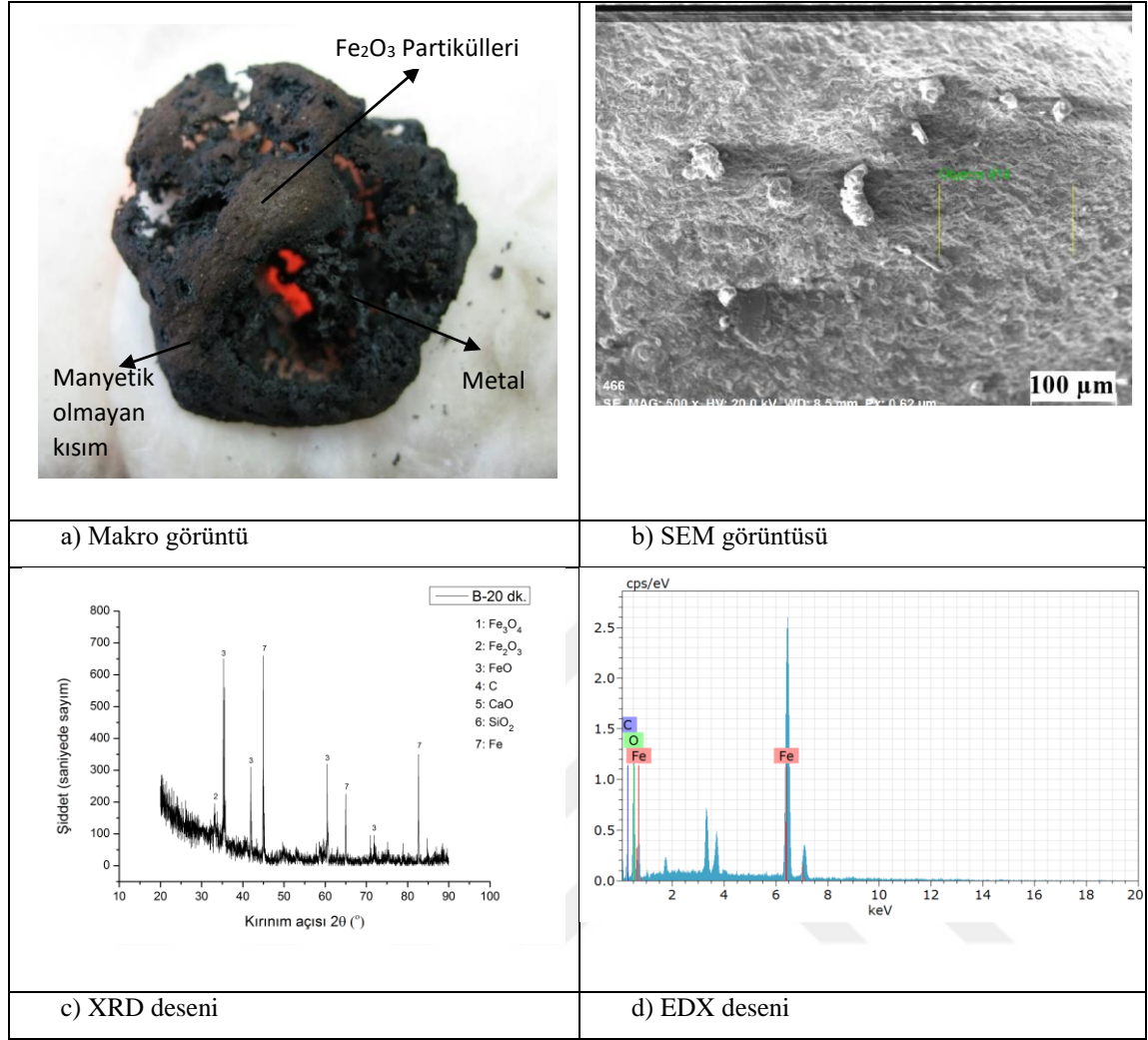
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	48,19	76,79
C	3,84	1,32
O	47,97	21,89



Şekil 8. 24. B3 numunesi (B:O:1, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 13. B3 numunesi (B:O:1, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	37,47	68,65
C	14,29	5,63
O	47,23	24,79
Si	1,00	0,92



Şekil 8. 25. B4 numunesi (B.O:1, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 14. B4 numunesi (B.O:1, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

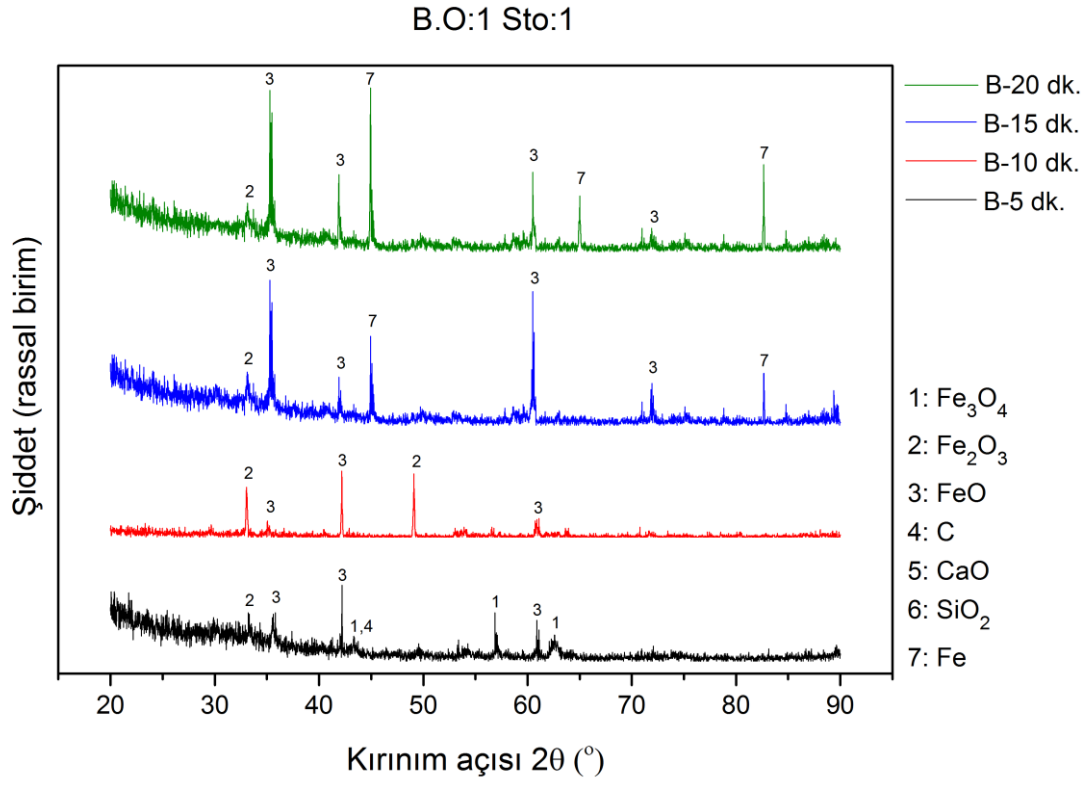
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	30,97	62,81
C	20,23	8,82
O	48,81	28,36

Şekil 8.22 (a)-(d), Şekil 8.23 (a)-(d), Şekil 8.24 (a)-(d) ve Şekil 8.25 (a)-(d) arasındaki şekiller sırasıyla oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen kompozit peletlerin makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizlerini göstermektedir. Peletler asit veya bazik oksit içeriğine göre kısmen flakslı, süper flakslı veya asidik olabilir. 0,1'den az bir bazikliğe sahip yüksek asitli peletlerde, gang, ağırlıklı olarak silika ve alümina

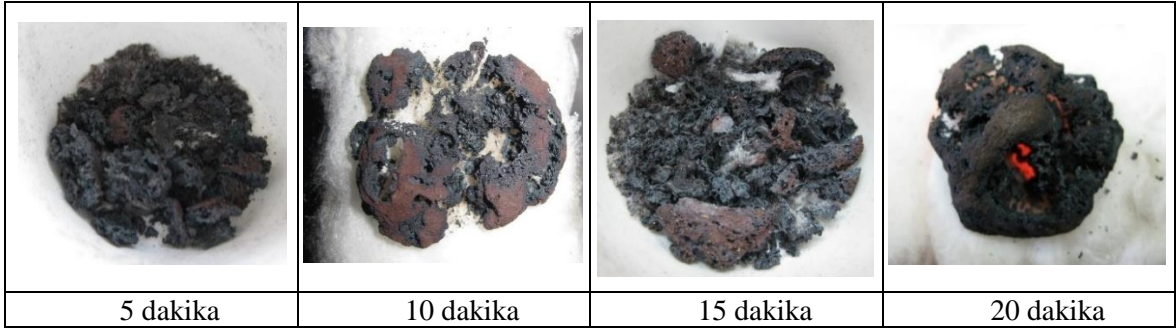
olarak bulunur. Mikrodalga fırın içerisinde gerçekleştirilen işlem sırasında, oksijen beslemesi sırasında oluşan hematit köprülerinden dolayı pelet belirli bir süre mikrodalgaya direnç gösterir ve redüksiyon süresi uzar. Ancak SEM görüntülerinden de (Şekil 8.22 (b)) görüldüğü gibi bu peletler büyük miktarda açık porlar içermektedir. Beslenen oksijenin karbonla reaksiyonu sonucu meydana gelen indirgenme gazı (CO), bu gözeneklerden pelet çekirdeğine hızla nüfuz edebilir ve aynı anda peletin iç cidarlarında demir oksitlerle reaksiyona girerek redüksiyonu başlatabilir. Belirli bir süreden sonra gerçekleşen hematit-manyetit-vüstit dönüşümleri sırasında absorbe edilen ısı, hematitin redüksiyonunun büyük oranda gerçekleşmesine neden olur. İndirgeme gazı yapısal değişimi, tüm pelet hacmi üzerinde düşük sıcaklıklarda çok erken başlar. Pelet bünyesindeki gang içinde %70'den daha fazla CaO varsa sadece SiO₂, CaO ve Fe₂O₃'ten oluşan camsı bir faz değil, kalsiyum ferritler de oluşur. Mikrodalga işlem sırasında peletlerin bünyesinde bulunan CaO, her ne kadar gang bünyesinden veya karbonize üründen gelen kükürdün uzaklaştırılmasına yardım etse de, hematitin kristal büyümesini de önemli ölçüde desteklemektedir (Hayashi vd., 2013).

Tablo 8.11, 8.12, 8.13 ve 8.14'te sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 dk'lık redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin seçili alanlarda yapılan EDX analiz sonuçları verilmektedir.

Şekil 8.26'da B serisinin (B:O:1, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD sonuçları toplu olarak verilmektedir. XRD piklerinde 3 ve 7 numaralı FeO ve Fe piklerinin artan redüksiyon süresine bağlı olarak belirginleştiği ve baskın hale geldiği görülmektedir. Şekil 8.27'de redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen kompozit peletlerin makro görüntüleri bir arada yer almaktadır.



Şekil 8. 26. B serisinin (B.O:1, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 27. Redüksiyon süresine bağlı olarak B serisi (B.O:1, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

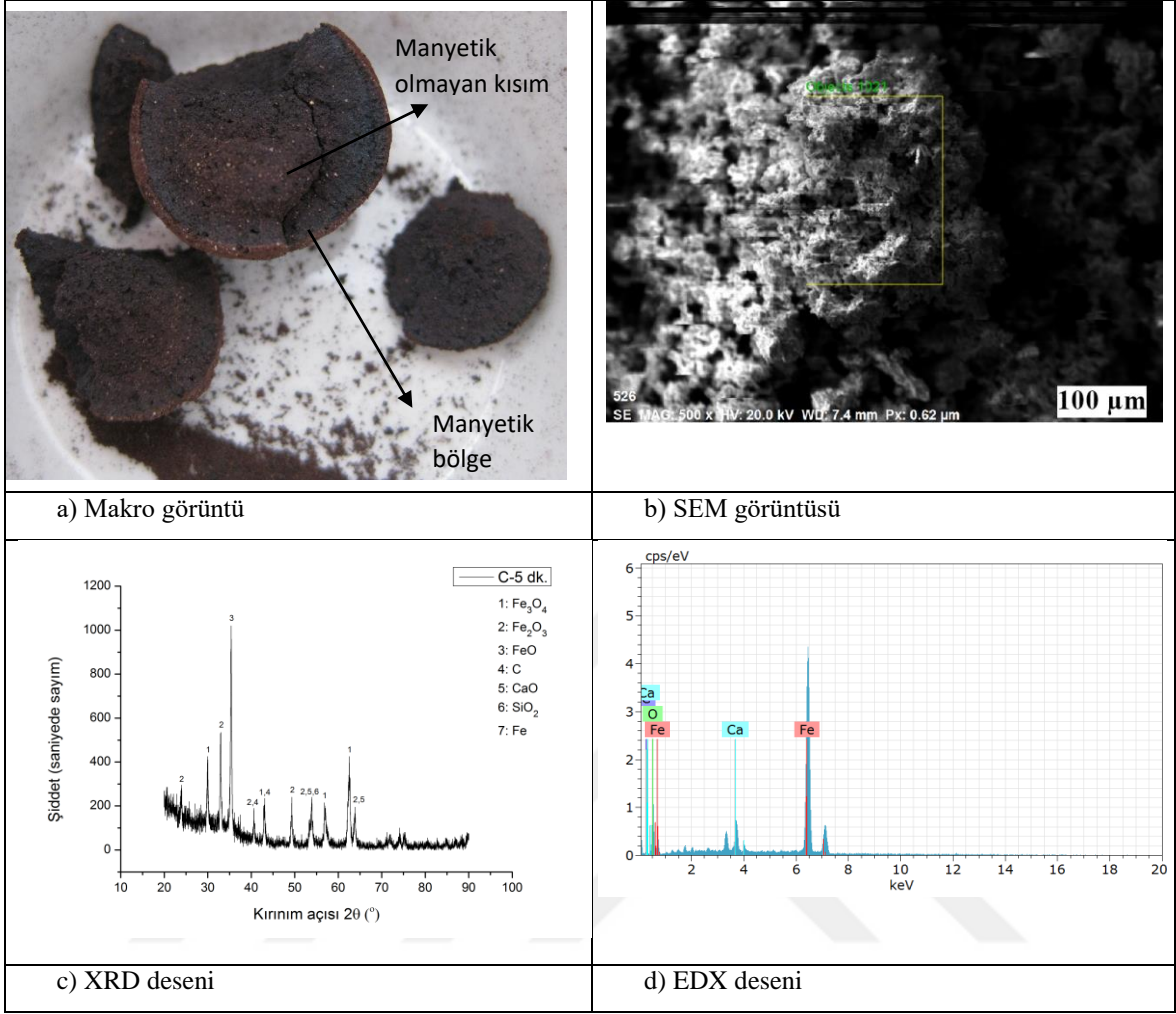
C Serisi

Tablo 8. 15. C serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	\sum Fe Miktarı (%)
C1	1	1,2	5	75,12	92,17
C2	1	1,2	10	79,23	93,16
C3	1	1,2	15	80,75	93,54
C4	1	1,2	20	80,96	93,57

şekil 8.28 (a)-(d), şekil 8.29 (a)-(d), şekil 8.30 (a)-(d) ve şekil 8.31 (a)-(d) arasındaki şekiller, stokiyometrik oran sabit tutulup, baziklik oranı 1,2 olarak alınarak, mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika işleme tabi tutulan C1, C2, C3, C4 numaralı kompozit peletlerin, sırasıyla makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizlerini göstermektedir. Tablo 8.15'te bu numunelerin redüksiyon dereceleri ve sonuçta elde edilen toplam demir miktarları görölmektedir.

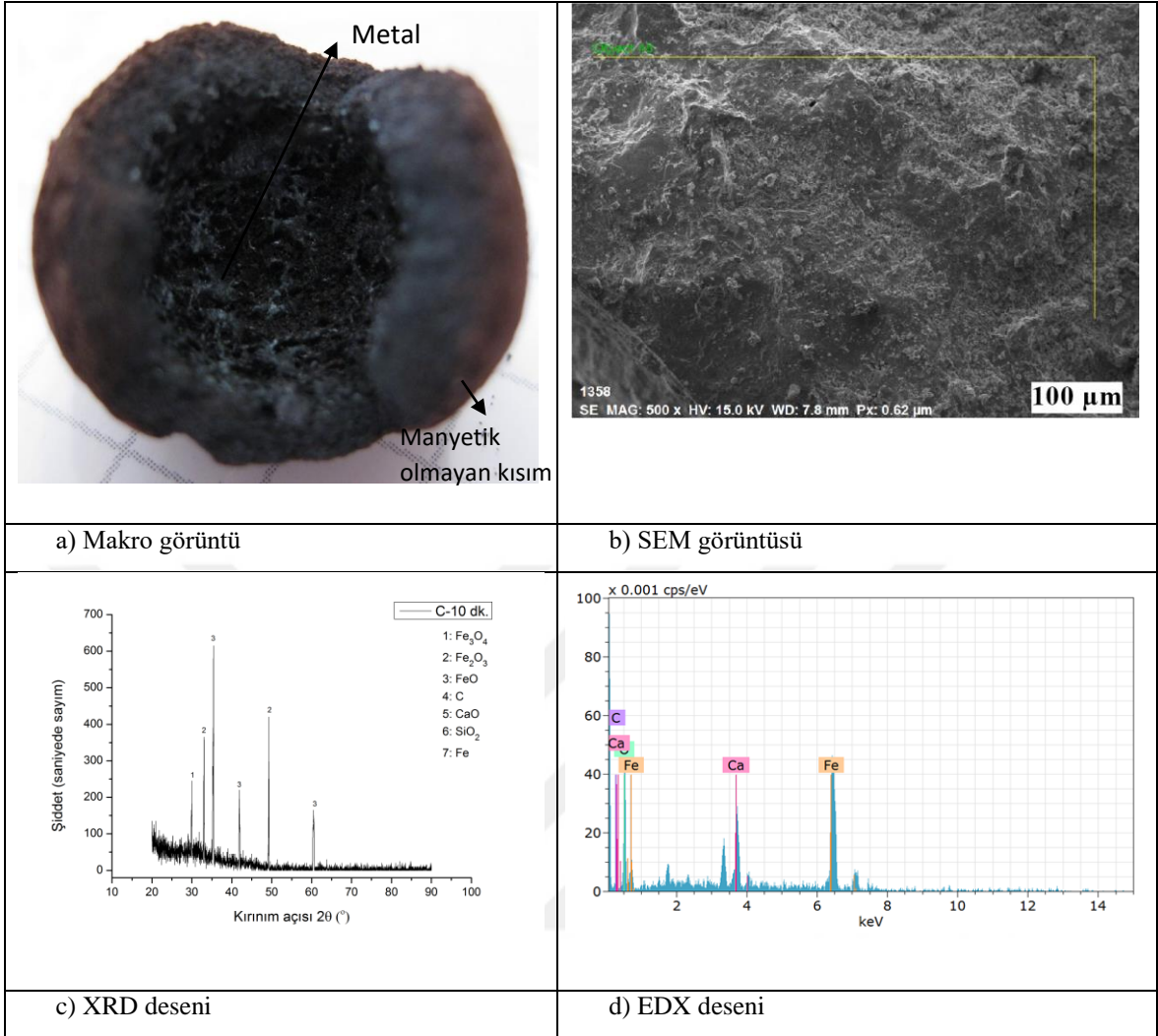
şekil 8.28 (a), şekil 8.29 (a), şekil 8.30 (a) ve şekil 8.31 (a)'daki makro görüntülerde C1 numaralı kompozit peletin, redüksiyonun tamamlanması için yeterli süre olmadığı görölrken, C2, C3 ve C4 numaralı numunelerde kısmen metalik Fe görölmektedir. Bu numunelerin seçili alan EDX analiz değerlerine sırasıyla Tablo 8.16, 8.17, 8.18 ve 8.19'da yer verilmiştir.



Şekil 8. 28. C1 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 16. C1 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

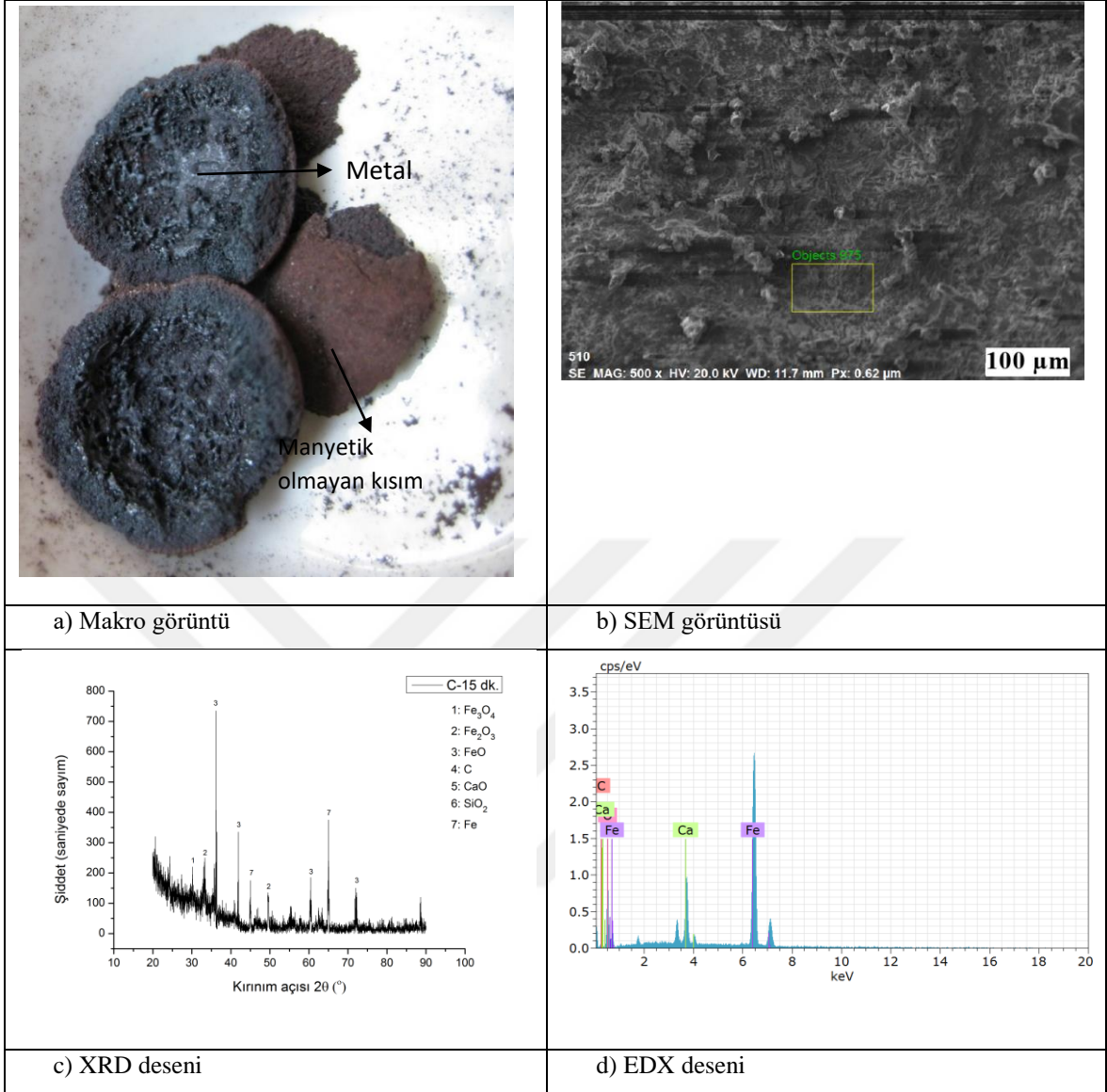
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	47,02	72,55
O	37,82	16,72
Ca	7,36	8,15
C	7,79	2,59



Şekil 8. 29. C2 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 17. C2 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

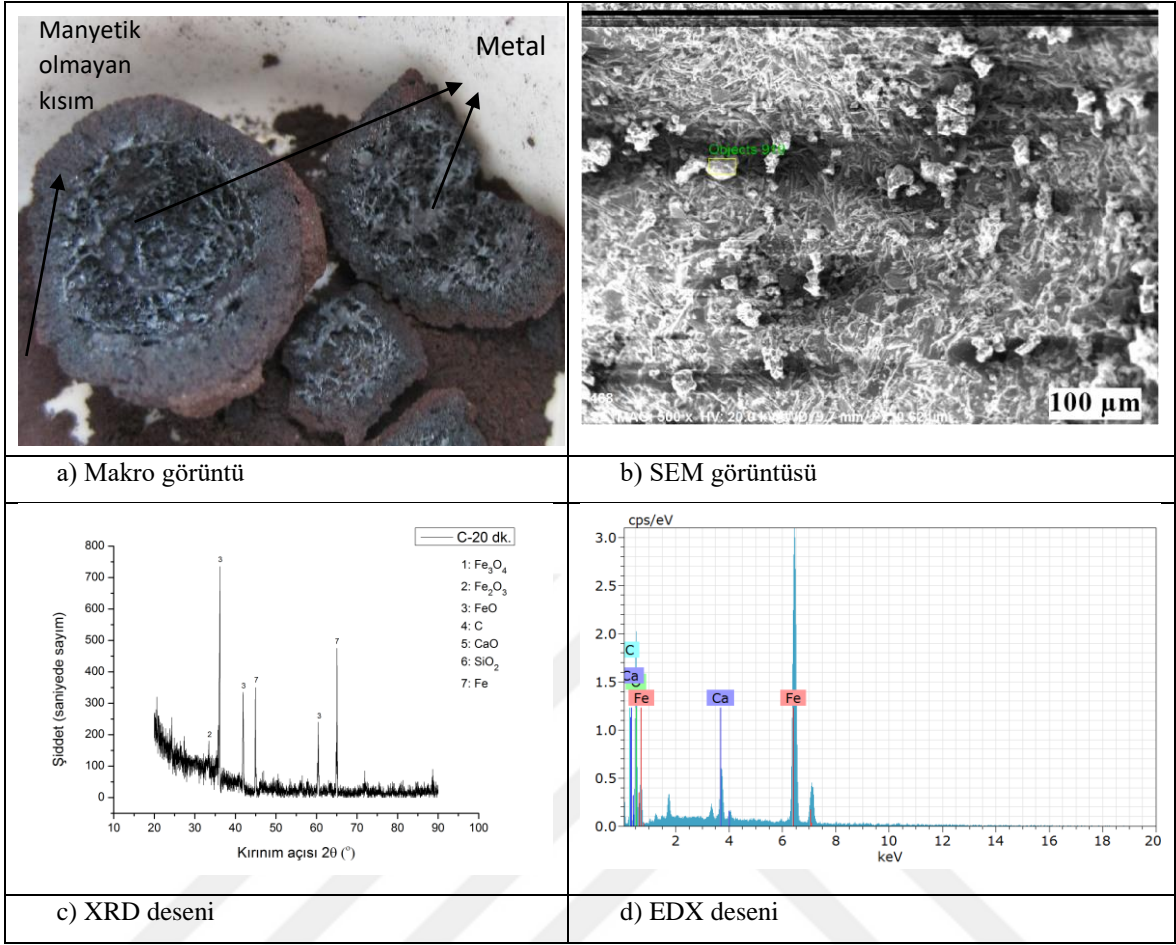
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	40,38	66,25
O	43,77	20,57
Ca	9,2	10,83
C	6,65	2,35



Şekil 8. 30. C3 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 18. C3 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	37,39	63,27
C	7,81	2,84
O	44,77	21,70
Ca	10,03	12,19



Şekil 8. 31. C4 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 19. C4 numunesi (B.O:1,2, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

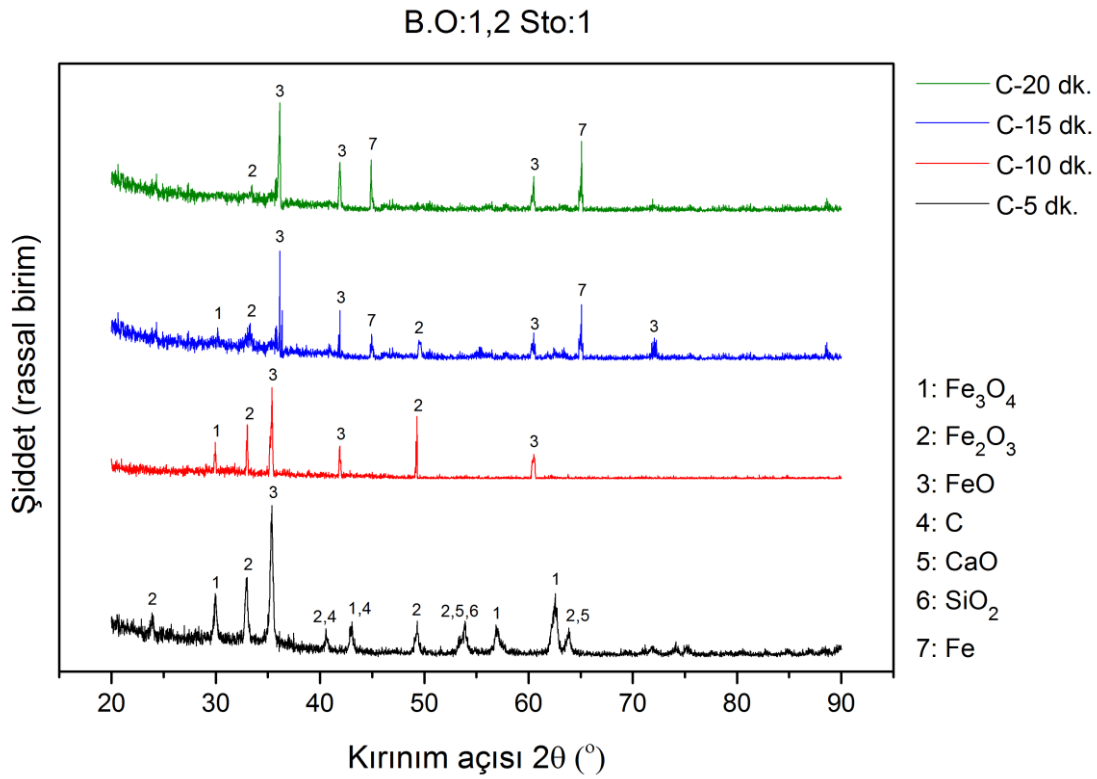
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	33,48	62,09
C	6,86	2,74
O	55,32	29,39
Ca	4,34	4,34

Literatürde mikrodalga fırınla yapılan işlemlerde kullanılan enerji ne kadar yüksek olursa, reaksiyon hızının da o kadar yüksek olacağı ve işlem süresinin daha da kısaldığından bahsedilmektedir. Özellikle kullanılan pota malzemesinin silisyum karbür olması gerektiği de vurgulanmaktadır (Bhattacharya ve Basak, 2016; Singh vd., 2015).

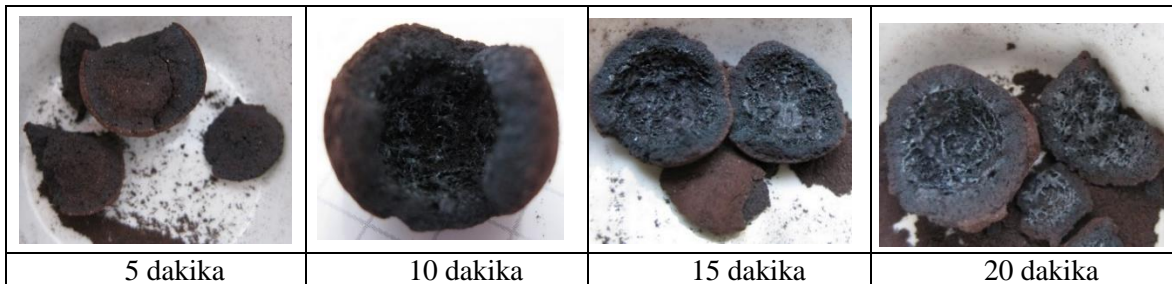
Ancak bu doktora tezinin deneyleri yapılırken, silisyum karbür pota ile beraber farklı bileşime sahip pota malzemesi kullanılmış, silisyum karbür pota kullanıldığında, diğer pota malzemelerine göre hem işlem süresi daha da uzamış, hem de harcanan enerji artmıştır. Buna

ek olarak SiC pota içerisinde konulan kompozit peletin konveksiyon yoluyla ısınmasından dolayı yüzey sıcaklığının düşük seviyelerde kaldığı, herhangi bir yapı değişikliğine rastlanmadığı görülmüştür.

1,2 baziklik oranı ile stokiometrik oran 1/1 olarak üretilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika işlem görmesi neticesinde elde edilen X-ışınları difraksiyon pikleri toplu olarak Şekil 8.32’de, makro görüntüler Şekil 8.33’te bir arada verilmiştir.



Şekil 8. 32. C serisinin (B.O:1,2, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 33. Redüksiyon süresine bağlı olarak C serisi (B.O:1,2, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

5 dakikalık işlem sonunda elde edilen difraksiyon piklerinde, SiO₂, CaO gibi fazların yanı sıra manyetit, hematit ve vüstit fazına da rastlanmıştır. Ancak 20 dakika işlem gören numunenin X ışınları difraksiyon pikleri incelendiğinde, sadece Fe, FeO ve Fe₂O₃ fazlarına rastlandığı görülmüştür. Hematit (Fe₂O₃) fazı bu tür ısıtma işlemlerinin yapıldığı durumlarda, aslında manyetit (Fe₃O₄) fazıyla birlikte görülmesi beklenir. Ancak mikrodalga fırında oksijen gazı beslenerek yapılan işlemler esnasında kompozit peletin yüzeyine üflenen oksijen gazının, vüstit fazının manyetit-hematit dönüşümünü çok hızlı gerçekleştirilmesine neden olduğunu akla getirmektedir.

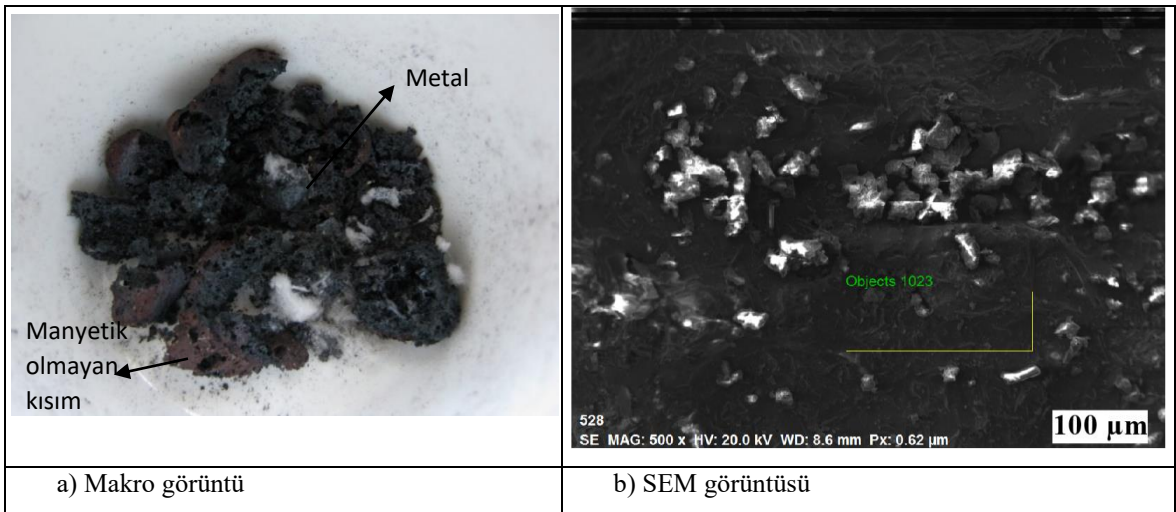


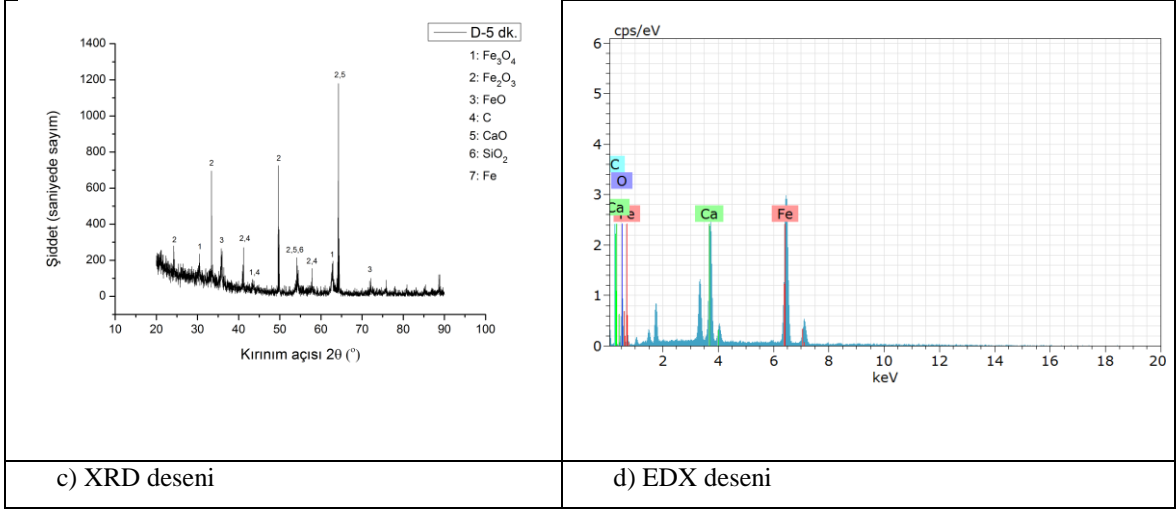
D Serisi

Tablo 8. 20. D serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
D1	1	1,4	5	62,66	87,55
D2	1	1,4	10	66,86	93,03
D3	1	1,4	15	67,25	93,17
D4	1	1,4	20	67,86	93,33

Baziklik oranı 1,4 ve stokiyometrik oran 1 olarak alınıp hazırlanan kompozit peletlerin mikrodalga fırın içerisinde oksijen gazı atmosferinde 5, 10, 15 ve 20 dakika işleme tabi tutulmaları sonucu elde edilen redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.20’de verilmiş, bu numunelerin sırasıyla makro görüntüsü, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri Şekil 8.34 (a)-(d) ve Şekil 8.37 (a)-(d) arasında verilmiştir. EDX alanlarında seçili bölgelerdeki bileşen değerleri ise Tablo 8.21 ile Tablo 8.24 arasında görülmektedir. Şekil 8.38’de D serisinin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD sonuçları toplu olarak verilmiştir. Şekil 8.39’da bu numunelerin makro görüntüleri bir arada görülmektedir.

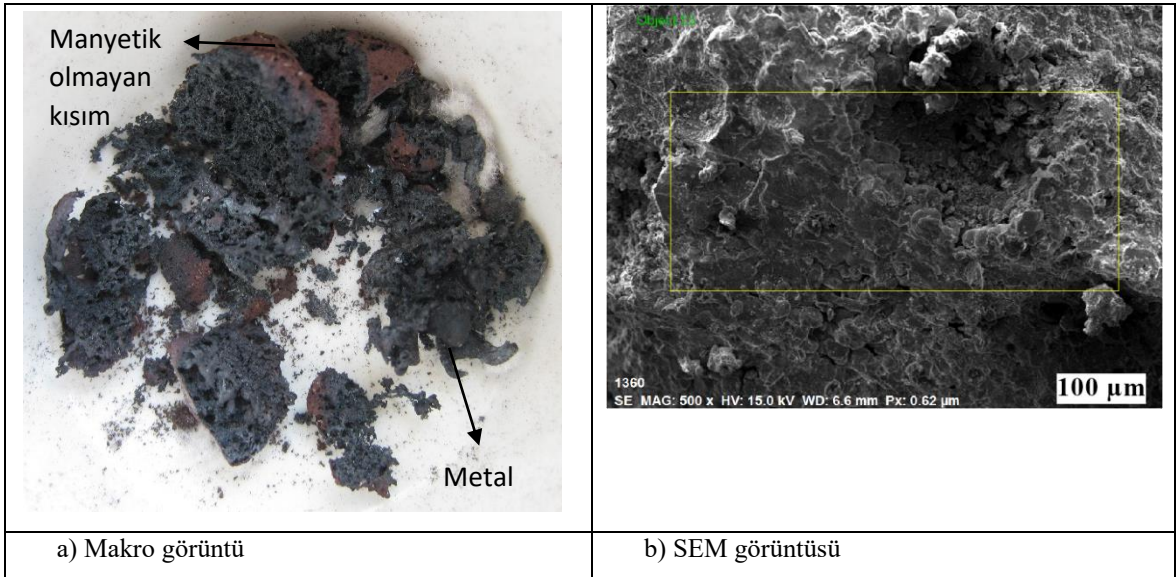


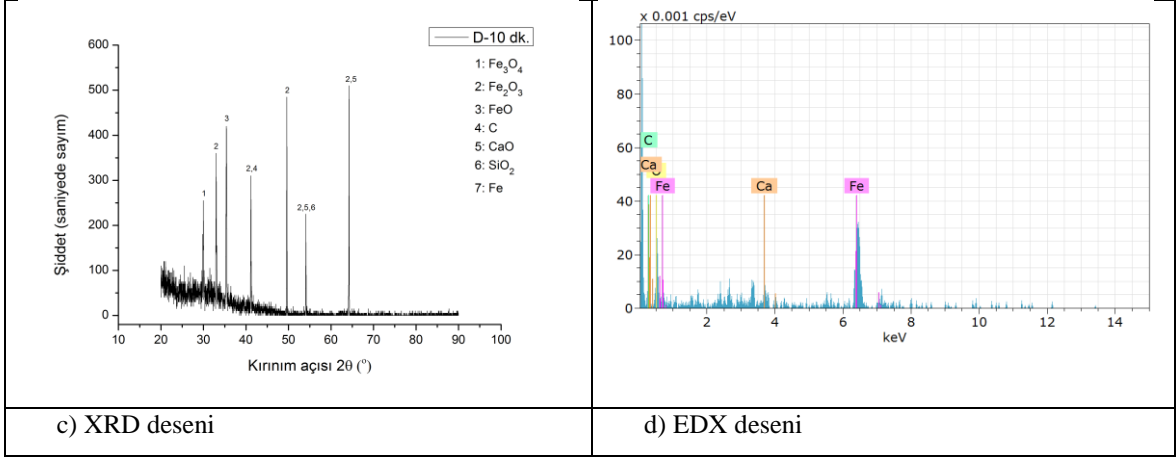


Şekil 8. 34. D1 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 21. D1 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	27,55	49,64
O	46,06	23,78
Ca	18,07	23,36
C	8,32	3,22

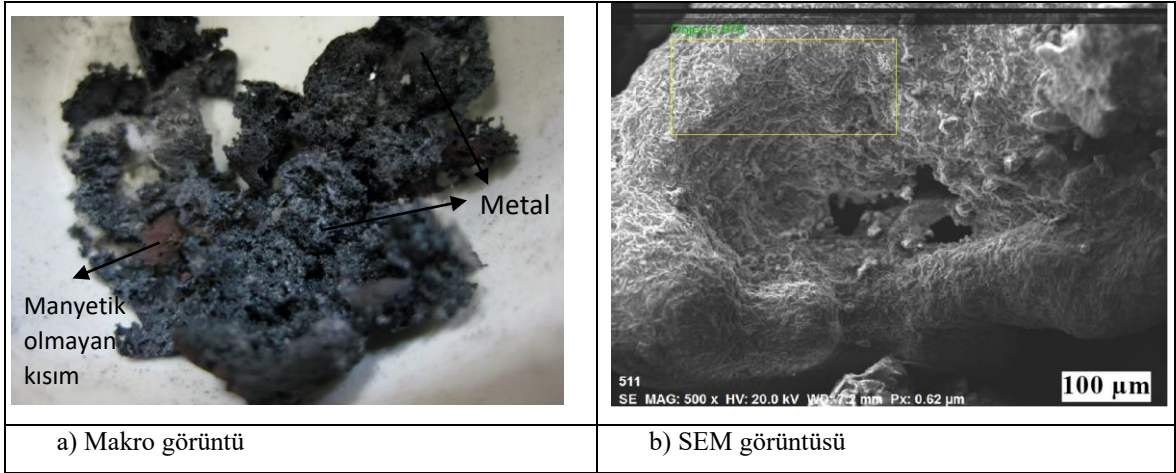


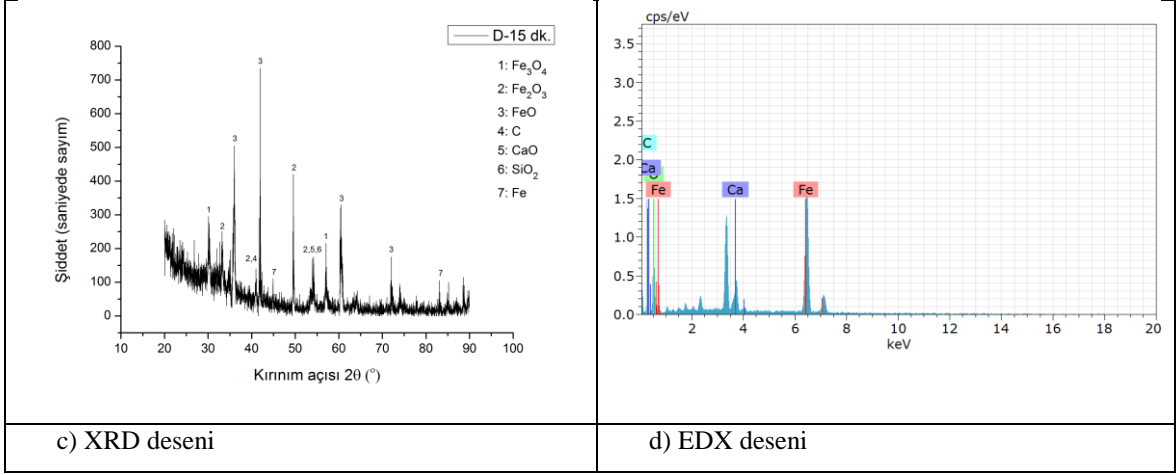


Şekil 8. 35. D2 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 22. D2 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	62,52	83,96
O	32,10	11,20
Ca	2,79	2,69
C	2,59	2,15

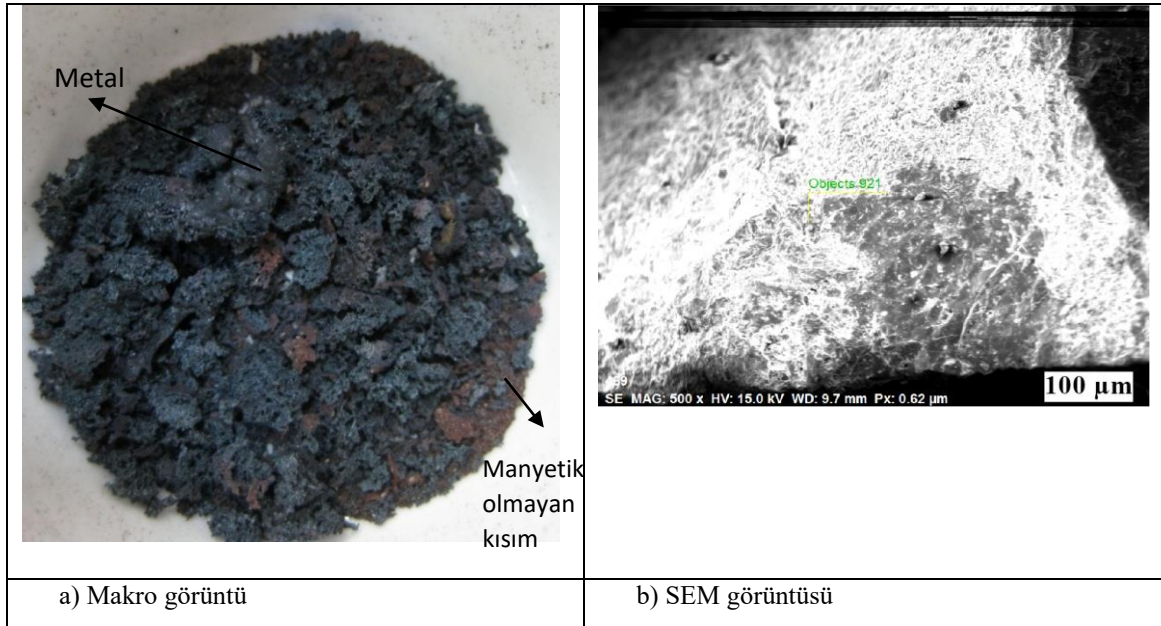


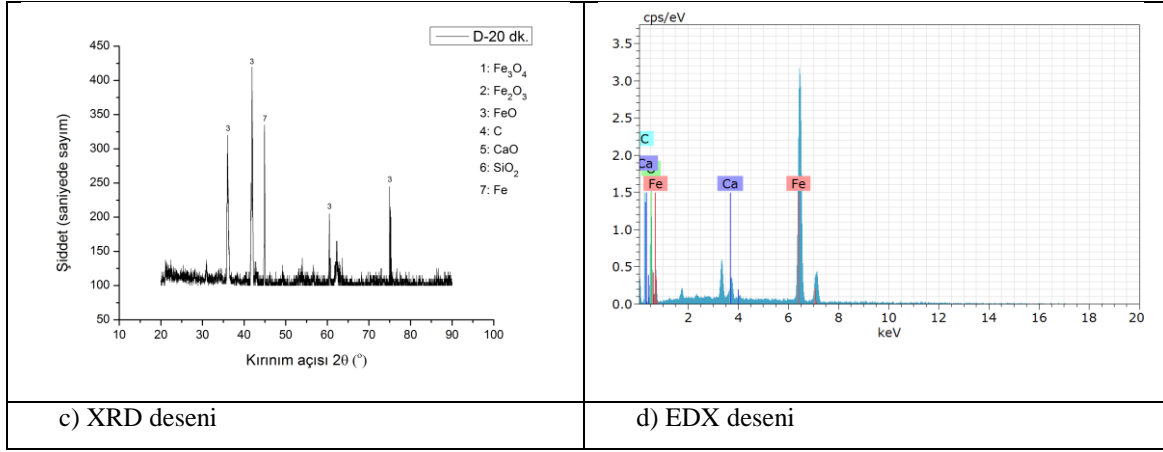


Şekil 8. 36. D3 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 23. D3 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	27,63	56,17
C	23,49	10,27
O	43,08	25,09
Ca	5,80	8,47



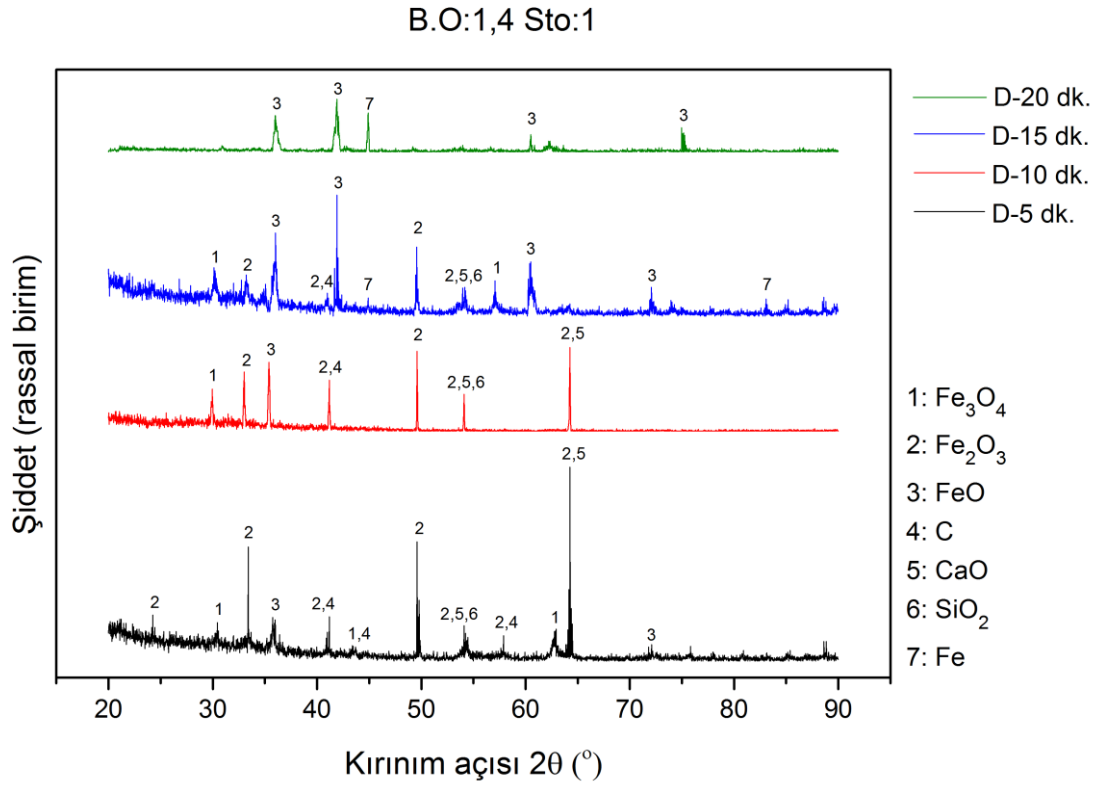


Şekil 8. 37. D4 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 24. D4 numunesi (B.O:1,4, Sto:1) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	36,36	66,45
C	8,77	3,45
O	53,12	27,81
Ca	1,75	2,30

1,4 baziklik oranı ve 1 stokiyometrik oranıyla üretilen kompozit peletlerin redüksiyon sonrası XRD desenleri toplu olarak Şekil 8.38'de verilmiştir.



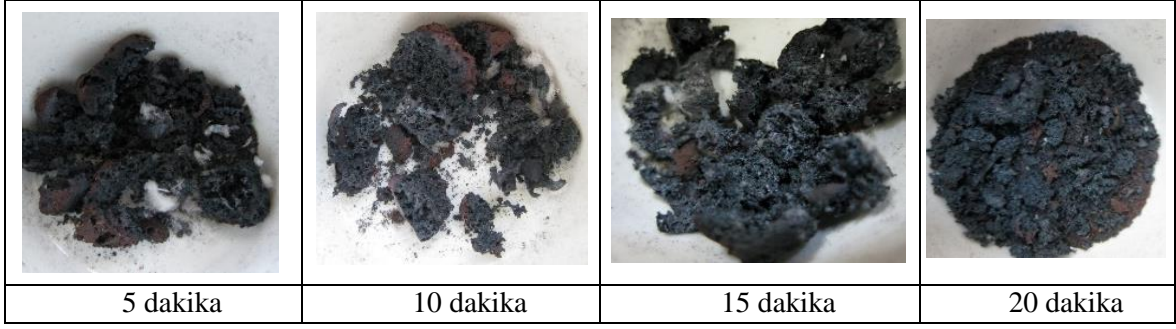
Şekil 8. 38. D serisinin (B.O:1,4, Sto:1) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

Şekil 8.38’de 5 ve 15 dakika mikrodalga işleme tabi tutulan kompozit peletlerin XRD kırınım desenlerinde, piklerin tabanlarında genişlemeler yani çatallaşmaların olduğu gözlenmiştir. Bu kristal yapıda dönüşümün tam olarak gerçekleşmediğini ve kristal kusurlarının olduğunu göstermektedir.

Baziklik oranının 1,4 olması için ilave edilen CaO miktarının artması sonucu, mikrodalga fırında 5 dakika işlem gören numunede CaO pikinin baskın olduğu görülmektedir.

D serisi numunelerinin hesaplanan redüksiyon dereceleri sırasıyla, %62,66, %66,86, %67,25 ve %67,86 olduğu ve kompozit pelet bünyesindeki toplam demir oranının en fazla %93,33 olduğu görülmüştür.

5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle mikrodalga fırında işleme tabi tutulan D serisi numunelerinin makro görüntüleri Şekil 8.39’da görülmektedir.



Şekil 8. 39. Redüksiyon süresine bağlı olarak D serisi (B.O:1,4, Sto:1) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

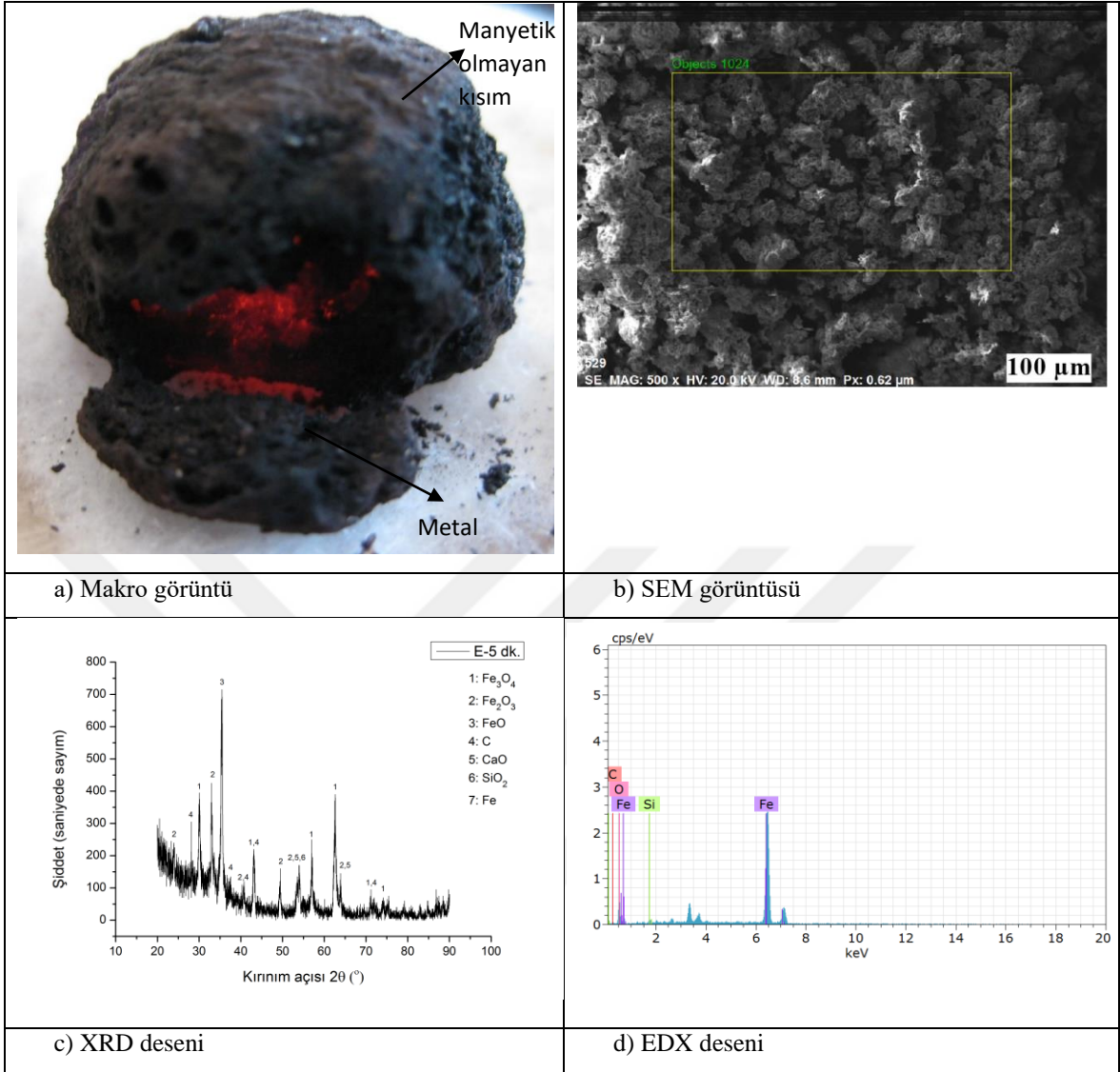
Kompozit peletlerin makro görüntüleri ve X ışınları difraksiyon pikleri birlikte incelendiğinde, metalik demir fazının diğer numunelere oranla daha az olduğu, özellikle D3 ve D4 numunelerinde vüstit fazının baskın olduğu görülmektedir. Baziklik oranının 1,4 olması için ilave edilen CaO'nun, kompozit pelet üretimi sırasında bağlayıcının da yardımıyla manyetit taneciklerinin aralarına girip, manyetitin mikrodalga fırında manyetik alandan etkileşimine engel olduğu ve redüksiyonun tam olarak gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinde açık renkte olan kısımların bir bölümünü CaO minerallerinin oluşturduğu görülmektedir.

E Serisi

Tablo 8. 25. E serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
E1	2	0,8	5	87,02	93,39
E2	2	0,8	10	87,32	92,83
E3	2	0,8	15	89,62	93,59
E4	2	0,8	20	90,69	93,74

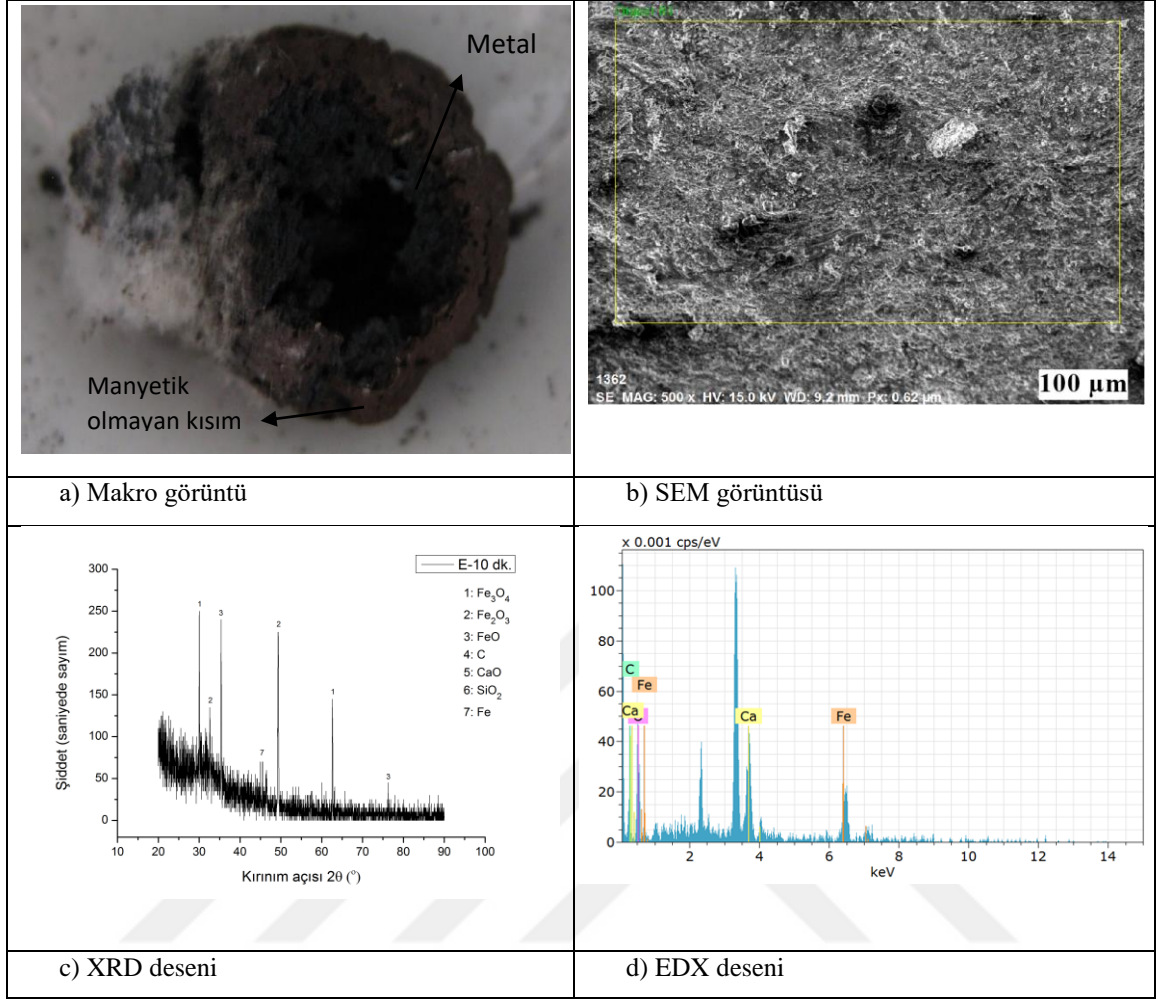
Baziklik oranı, 0,8 ve stokiyometrik oran, 2 olarak alınıp hazırlanan E1, E2, E3 ve E4 numunelerinin oksijen gazı beslenerek mikrodalga fırın içerisinde 5, 10, 15 ve 20 dakika süreyle gerçekleştirilen işlemler sonucu elde edilen redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.25'te verilmiş, bu numunelerin makro görüntüsü, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.40 (a)-(d) ve Şekil 8.43 (a)-(d) arasında verilmiştir. Şekil 8.44'te ise E serisinin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD sonuçları toplu olarak gösterilmiştir. Tablo 8.26-8.29 aralığında seçilen alan EDX sonuçları görülmektedir.



Şekil 8. 40. E1 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 26. E1 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

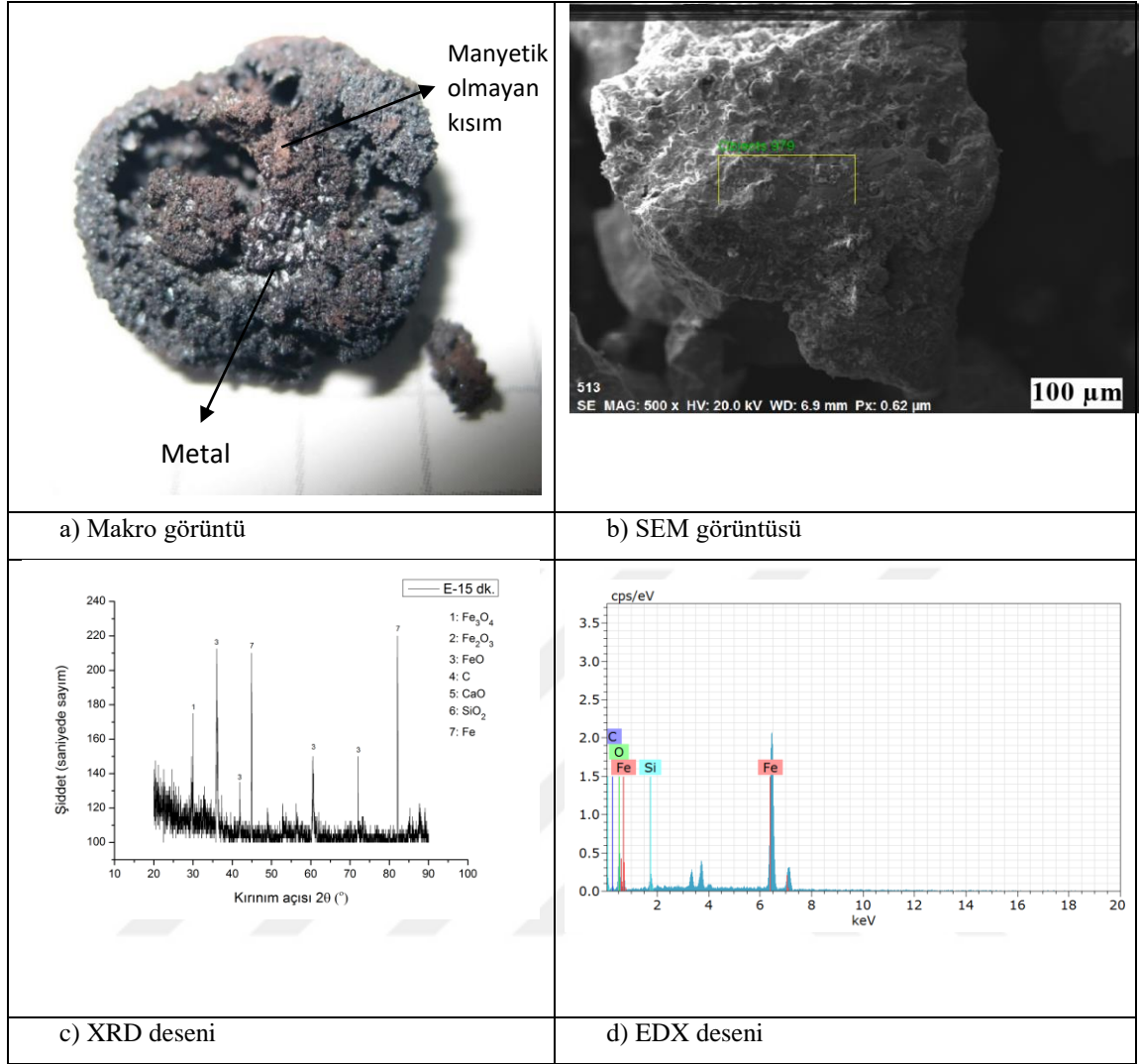
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	57,01	82,93
O	30,8	12,84
C	11,18	3,50
Si	1,01	0,74



Şekil 8. 41. E2 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 27. E2 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

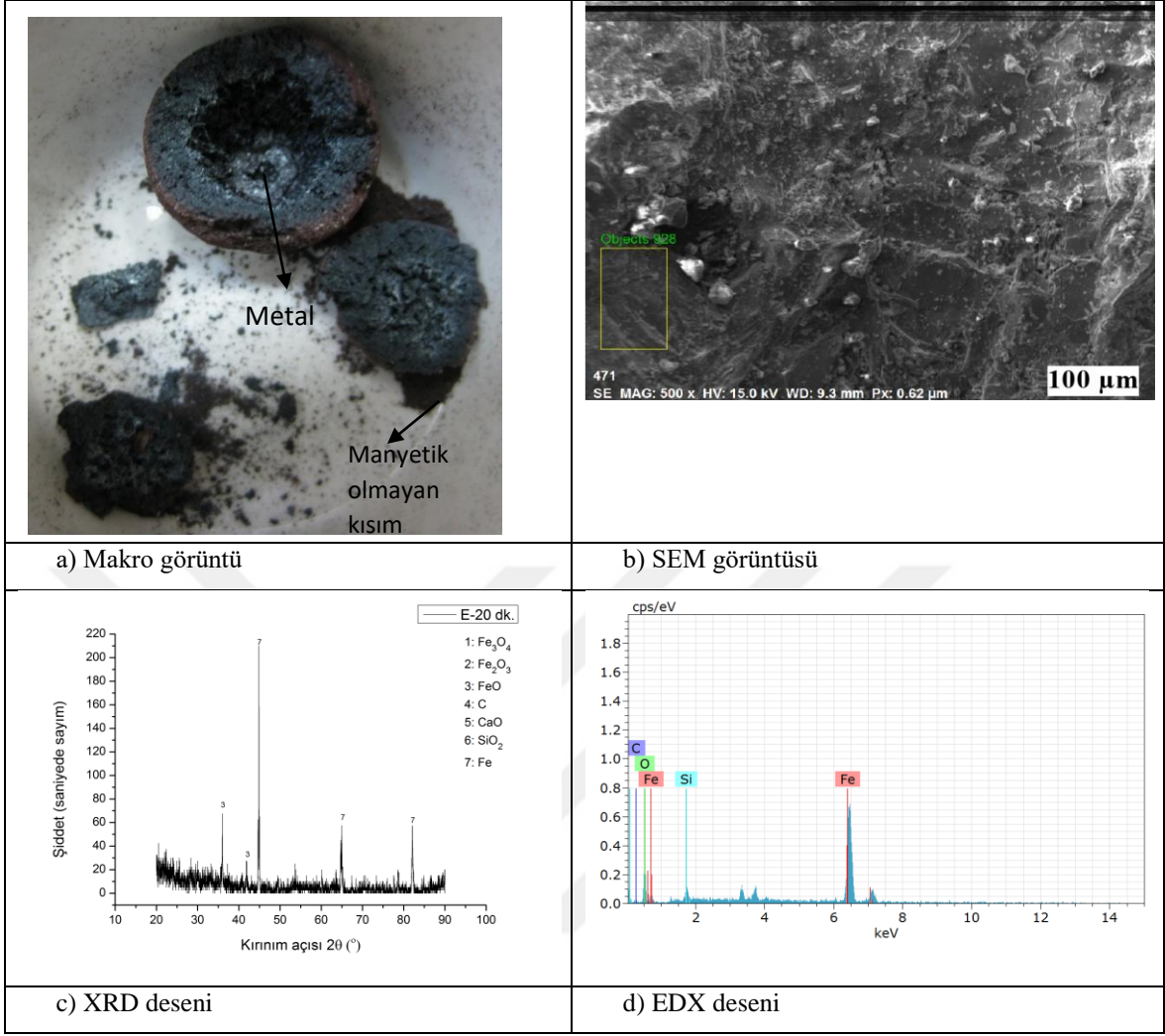
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	10,09	24,54
C	12,92	6,76
O	62,61	43,62
Ca	14,37	25,08



Şekil 8. 42. E3 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 28. E3 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	48,07	76,21
C	13,39	4,56
O	33,52	15,22
Si	5,02	4,00

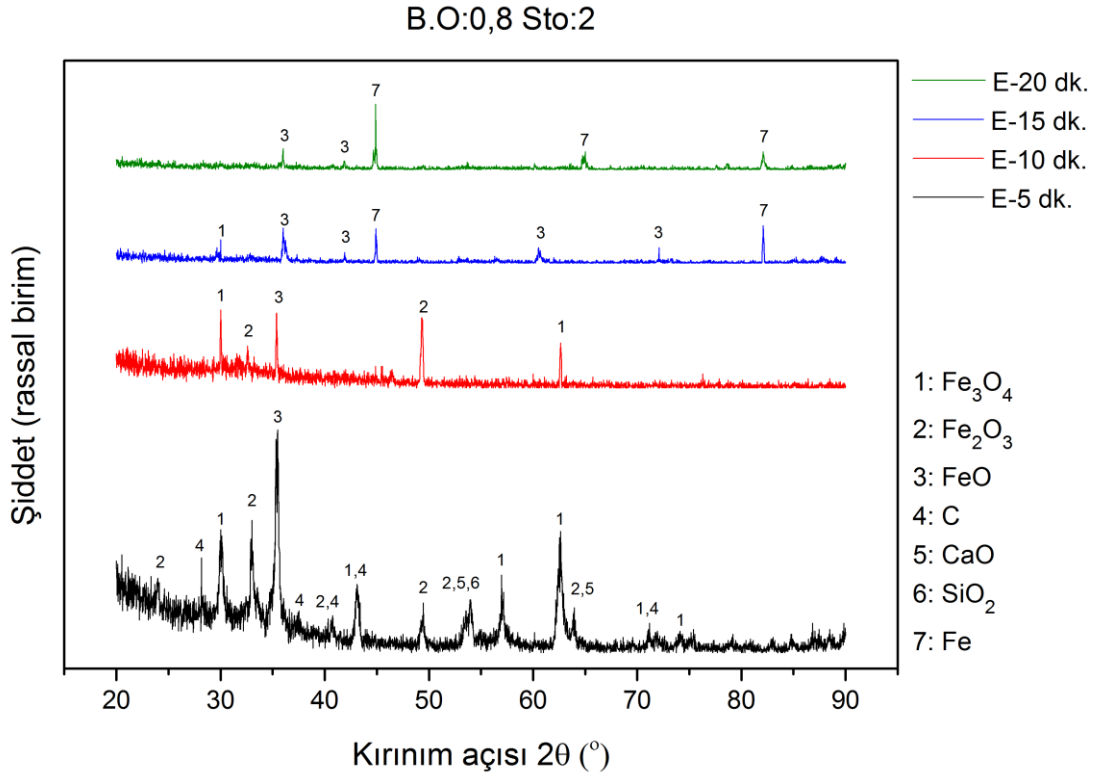


Şekil 8. 43. E4 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 29. E4 numunesi (B.O:0,8, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

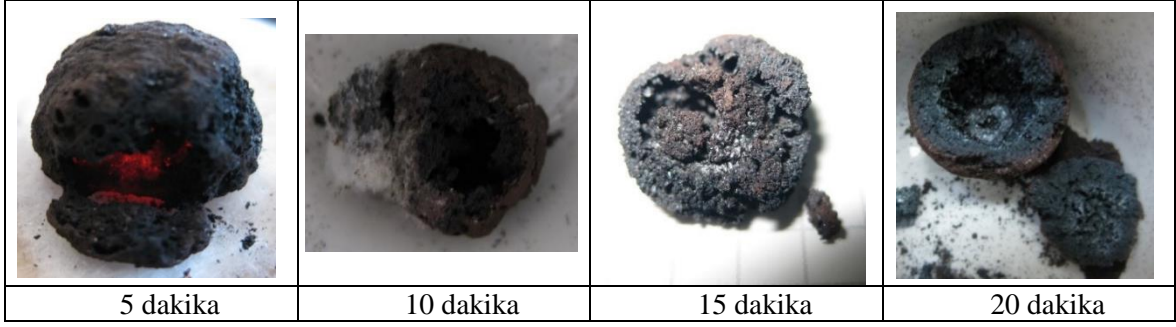
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	50,37	79,42
C	26,56	9,01
O	19,71	8,90
Si	3,36	2,67

0,8 baziklik oranı ve stokiometrik oranın 2 katı karbon içeren karışımdan elde edilen kompozit peletlere uygulanan redüksiyon işlemleri neticesinde yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 8.44'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 8. 44. E serisinin (B.O:0,8, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

E1 numunesinin XRD görüntüsünde manyetit, hematit ve vüstit fazlarının yanı sıra karbon piklerine de rastlanmıştır. Mikrodalga fırında 5 dakika gerçekleştirilen işlemin redüksiyonun tamamlanması ve numunenin ergiyik faza geçmesi için yetersiz kaldığı anlaşılmaktadır. Ancak, özellikle E3 ve E4 numunelerinde redüksiyonun büyük oranda gerçekleştiği, yüksek oksitli demir fazlarının büyük oranda metalik demir fazına geçtiği ancak, asidik yapıdan dolayı metal-cüruf fazlarının tam olarak ayrışmadığı Şekil 8.45'te gösterilen makro görüntülerden anlaşılmaktadır. E4 numunesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi, CaO'nun bünyede bulunan SiO₂'nin cürufa alınması için yetersiz kaldığını göstermektedir.



Şekil 8. 45. Redüksiyon süresine bağlı olarak E serisi (B.O:0,8, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri



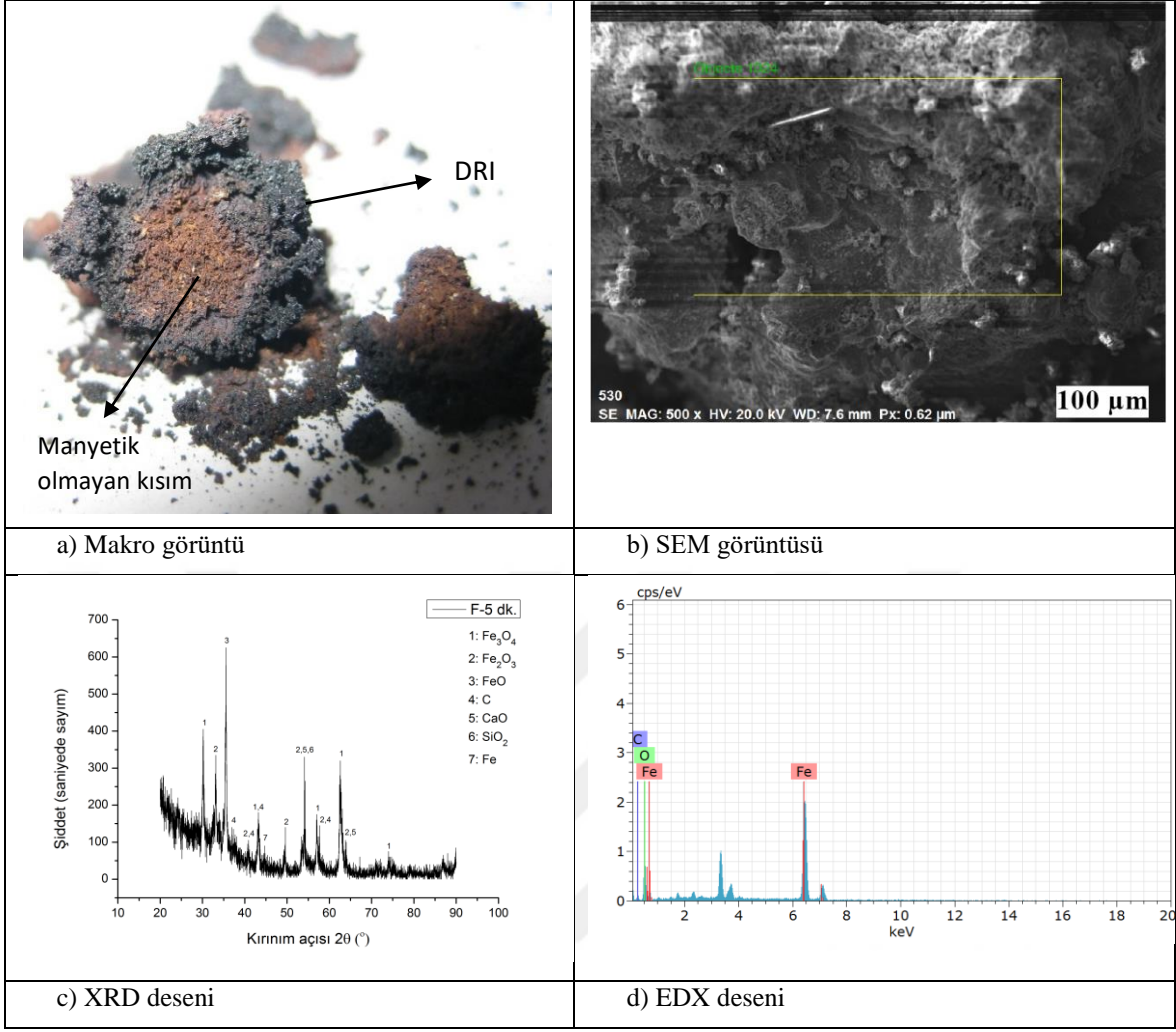
F Serisi

Tablo 8. 30. F serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
F1	2	1	5	87,12	92,68
F2	2	1	10	88,54	93,27
F3	2	1	15	90,42	93,38
F4	2	1	20	92,22	93,45

E serisi deneylerinde baziklik oranının yetersiz olmasından dolayı F serisi deneylerinde baziklik oranı 1'e çıkarılmış ve stokiyometrik oran 2 olarak sabit tutulmuştur. F1, F2, F3 ve F4 numunelerinin mikrodalga fırın içerisinde oksijen gazı beslenerek gerçekleştirilen işlemler sonucunda numunelerin makro görüntüsü, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.46 (a)-(d) ve Şekil 8.49 (a)-(d) arasında verilmiştir. Elde edilen redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.30'da görülmektedir.

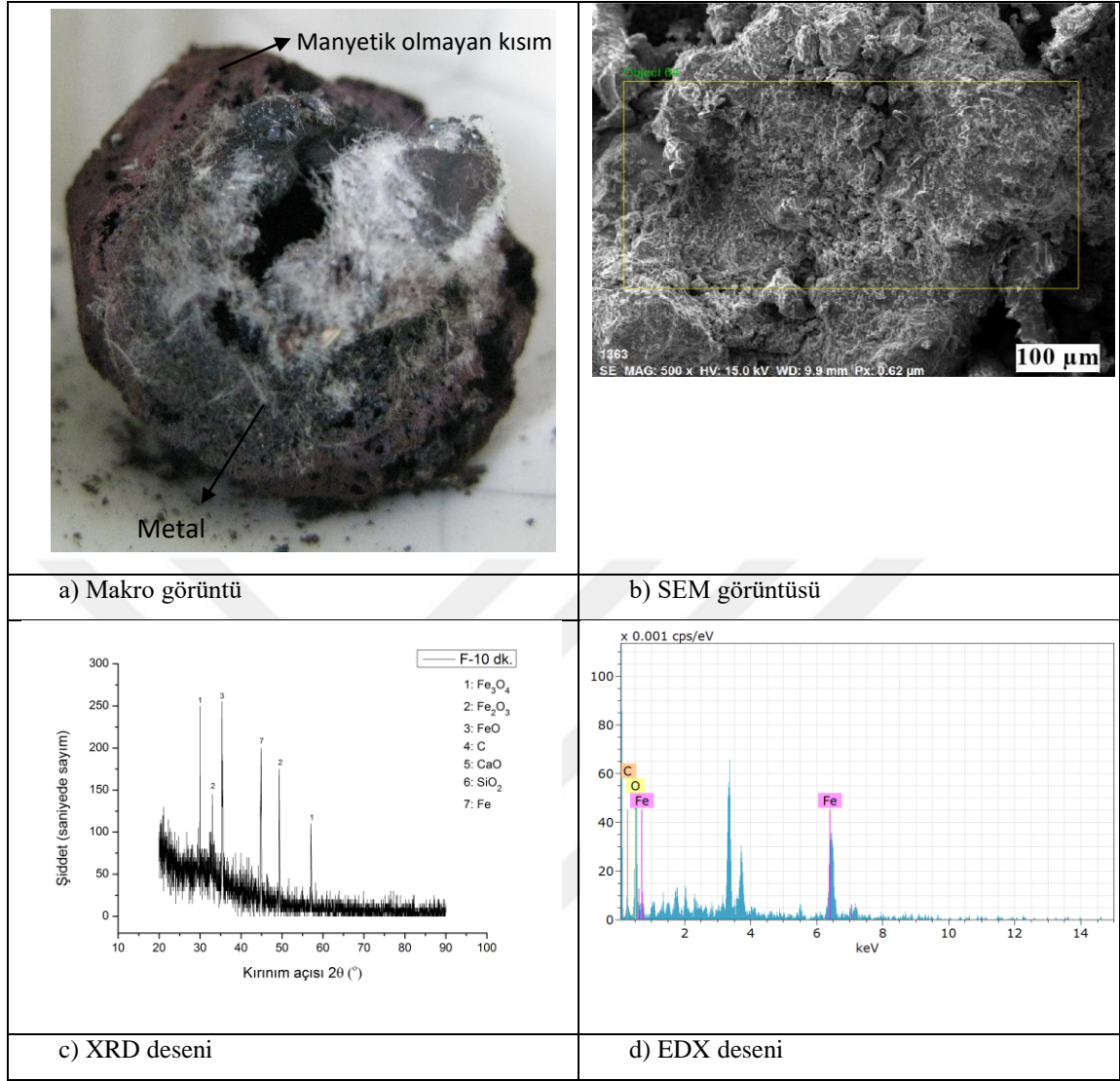
5 dakika işlem gören F1 numunesinin hem makro görüntüsü hem de XRD görüntüsü kompozit peletin kısmen metalik demir içerdiğini göstermektedir. F1 numunesinin makro görüntüsünde, yüzeyde hematit taneciklerinin yanı sıra koyu renkli manyetit ve vüstit bölgeleri de görülmektedir. Bu numuneye ait XRD görüntüsünde cevher bünyesindeki gangdan ve redükleyici olarak kullanılan karbonize ürün bünyesindeki külden gelen SiO_2 fazları görülmektedir. Bu empüritelere ait pikler, redüksiyon süresinin uzaması sonucu cüruf oluşum sıcaklıklarına varıldığı düşünülen F2, F3 ve F4 numunelerinde görülmemektedir. F1, F2, F3 ve F4 numunelerinde redüksiyon dereceleri, sırasıyla, %87,12, %88,54, %90,42 ve %92,22 olarak, toplam demir miktarı ise yine sırasıyla, %92,68, %93,27, %93,38 ve %93,45 olarak bulunmuştur. F2 numaralı numunede metalik kesim kompozit pelet çekirdeğinde toplanmış, yüzeyde ise kompozit pelet altına serilen seramik yün, metalleşmiş kısma yapılmıştır. Elde edilen ürünlere ait EDX analizlerinin değerleri Tablo 8.31-Tablo 8.34 arasında verilmiştir.



Şekil 8. 46. F1 numunesi (B.O:1, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 31. F1 numunesi (B.O:1, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

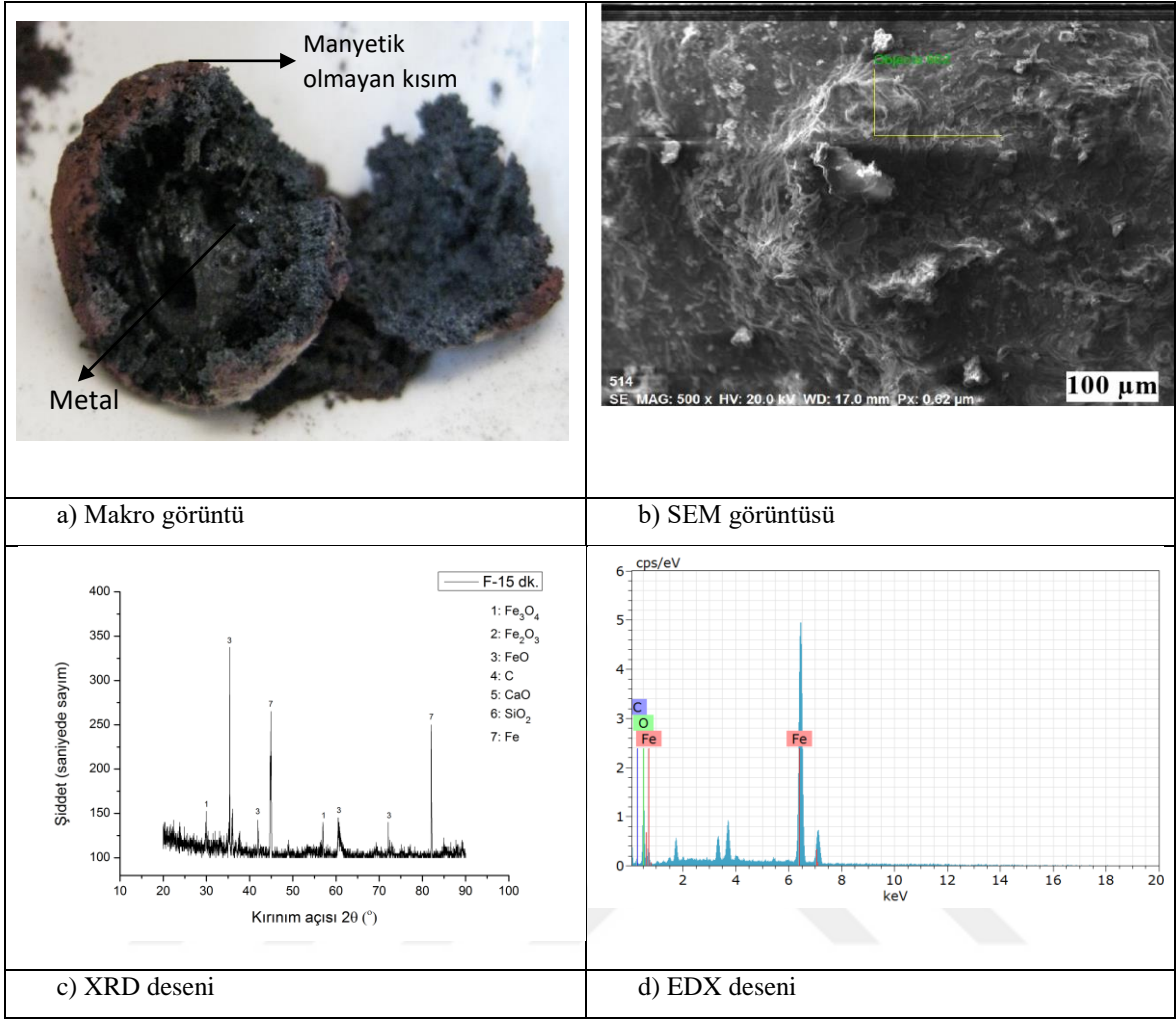
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	40,73	72,31
O	39,88	20,28
C	19,39	7,40



Şekil 8. 47. F2 numunesi (B.O:1, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 32. F2 numunesi (B.O:1, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

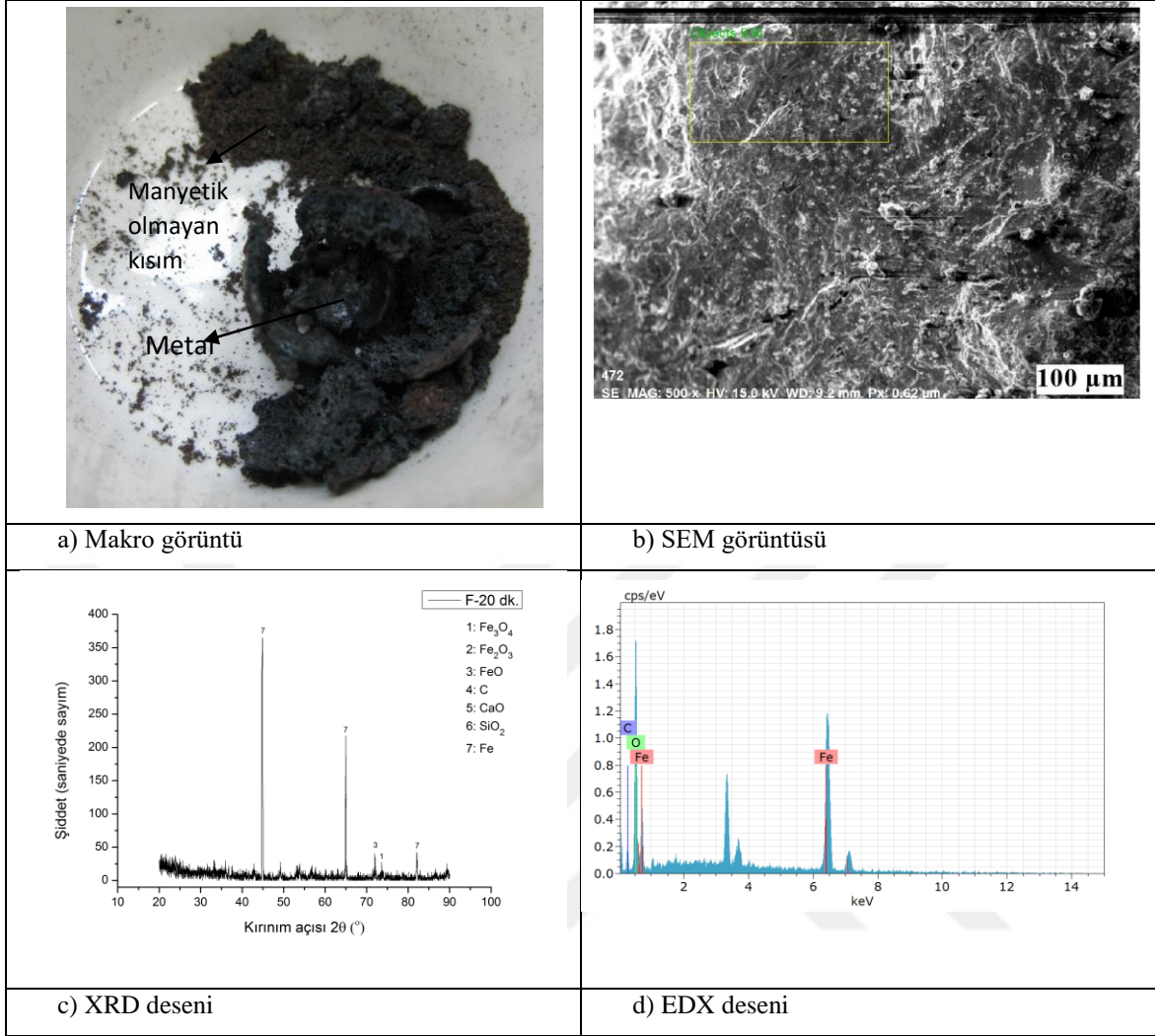
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	34,97	66,77
C	17,18	7,06
O	47,85	26,18



Şekil 8. 48. F3 numunesi (B:O:1, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 33. F3 numunesi (B:O:1, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	26,05	57,76
C	29,92	14,27
O	44,04	27,98

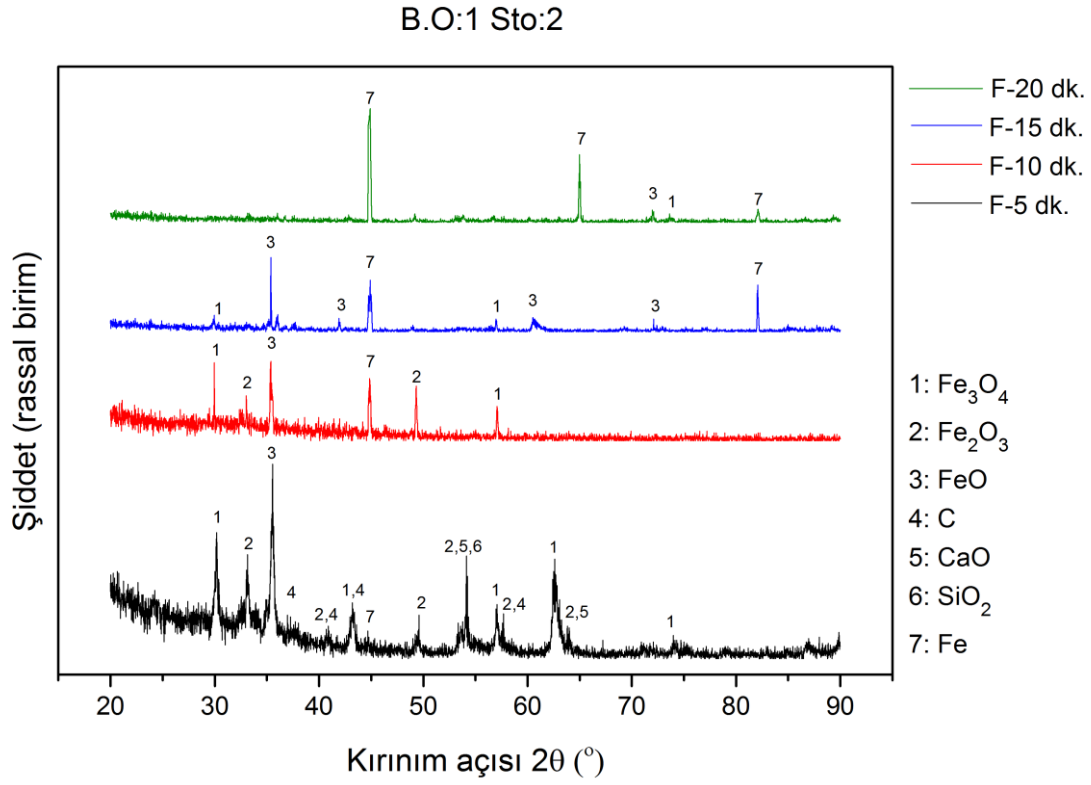


Şekil 8. 49. F4 numunesi (B.O:1, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

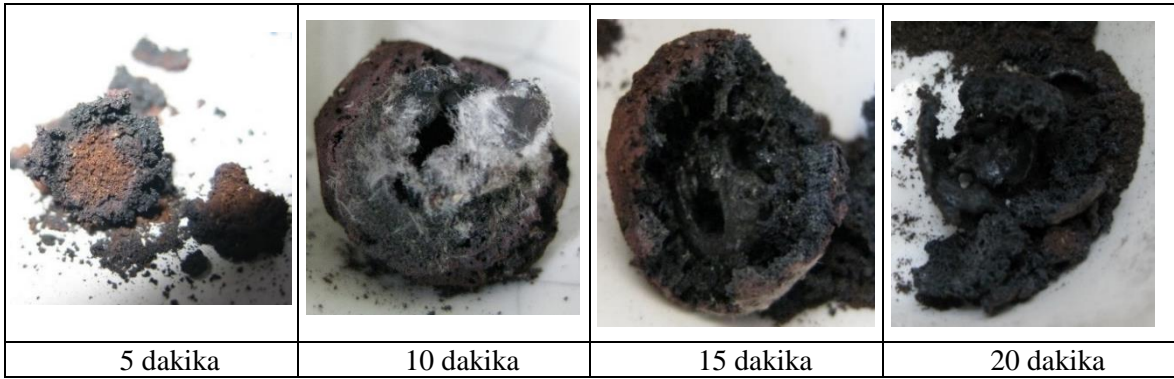
Tablo 8. 34. F4 numunesi (B.O:1, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	36,03	67,77
C	16,68	6,75
O	47,28	25,48

Bazilik oranı 1, stokiyometrik oranı 2 olan bu seride redüksiyon sonucunda elde edilen XRD desenleri Şekil 8.50' de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 8. 50. F serisinin (B.O:1, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 51. Redüksiyon süresine bağlı olarak F serisi (B.O:1, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

G Serisi

Tablo 8. 35. G serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

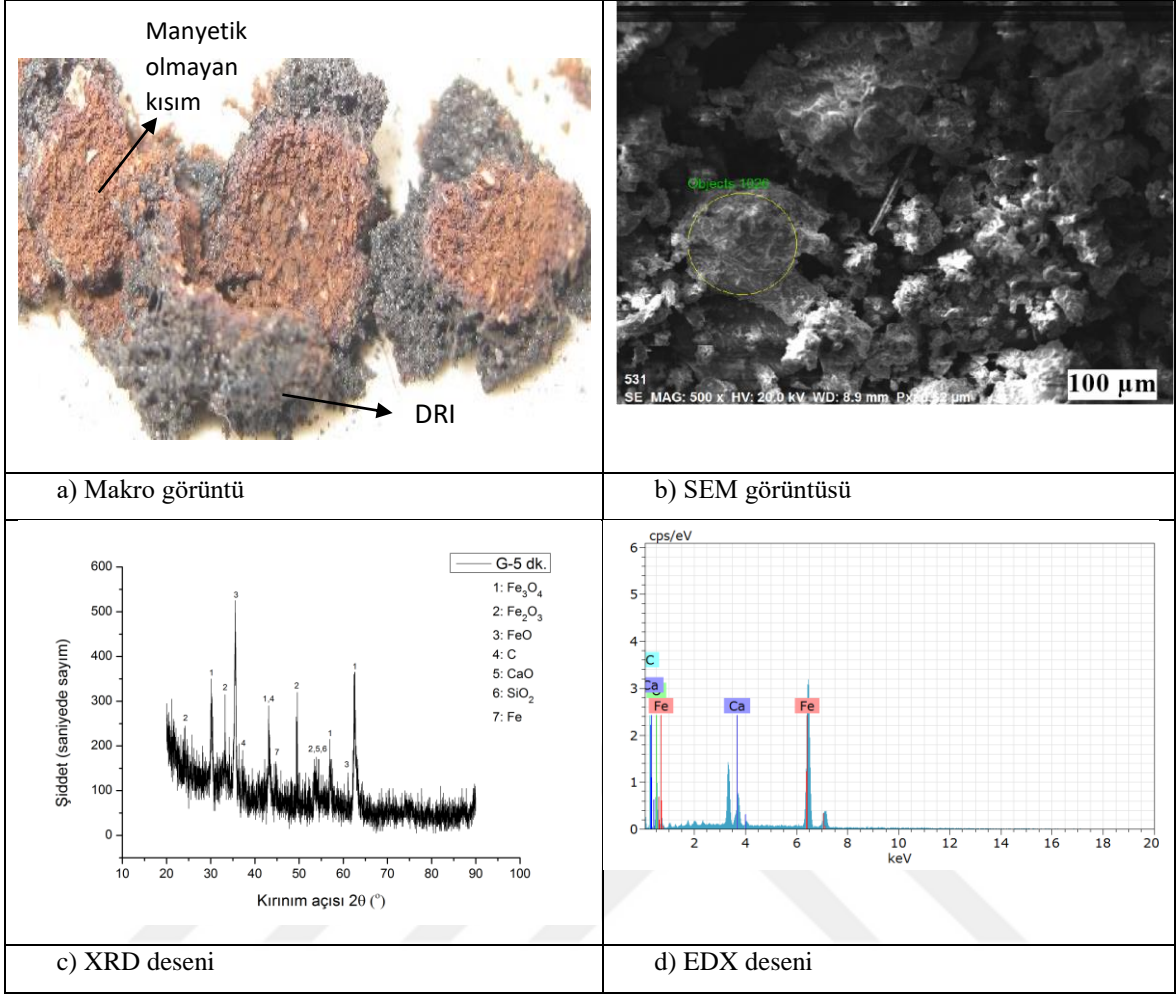
Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
G1	2	1,2	5	87,41	92,83
G2	2	1,2	10	89,73	93,74
G3	2	1,2	15	91,51	94,01
G4	2	1,2	20	98,53	99,45

Stokiyometrik oran 2, baziklik oranı 1,2 alınarak G serisi deneylerinde G1, G2, G3 ve G4 numunelerinin redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.35'te verilmiş, bu numunelere ait makro görüntüler, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.52 (a)-(d) ve Şekil 8.55 (a)-(d) arasında verilmiştir.

Şekil 8.52 (a)'da verilen G1 numunesinin makro görüntüsünde, redüksiyonun büyük oranda tamamlandığı, kısmi ergimelerin gerçekleştiği görülmektedir.

Şekil 8.52 (b)'deki SEM görüntüsünde gümüş rengi beyaz metalik parlaklığa sahip kısımlar redüklenmiş bölümleri gösterirken, kompozit pelet bünyesindeki manyetit taneciklerinin bazılarının ise redüklenmediğini (karanlık alan) göstermektedir. Buna karşılık, demir cevheri, flaks ve karbonize biyokütleden oluşan kompozit peletteki indirgenmiş ve indirgenmemiş kısımlar arasında belirgin bir sınırın olmadığı görülmektedir.

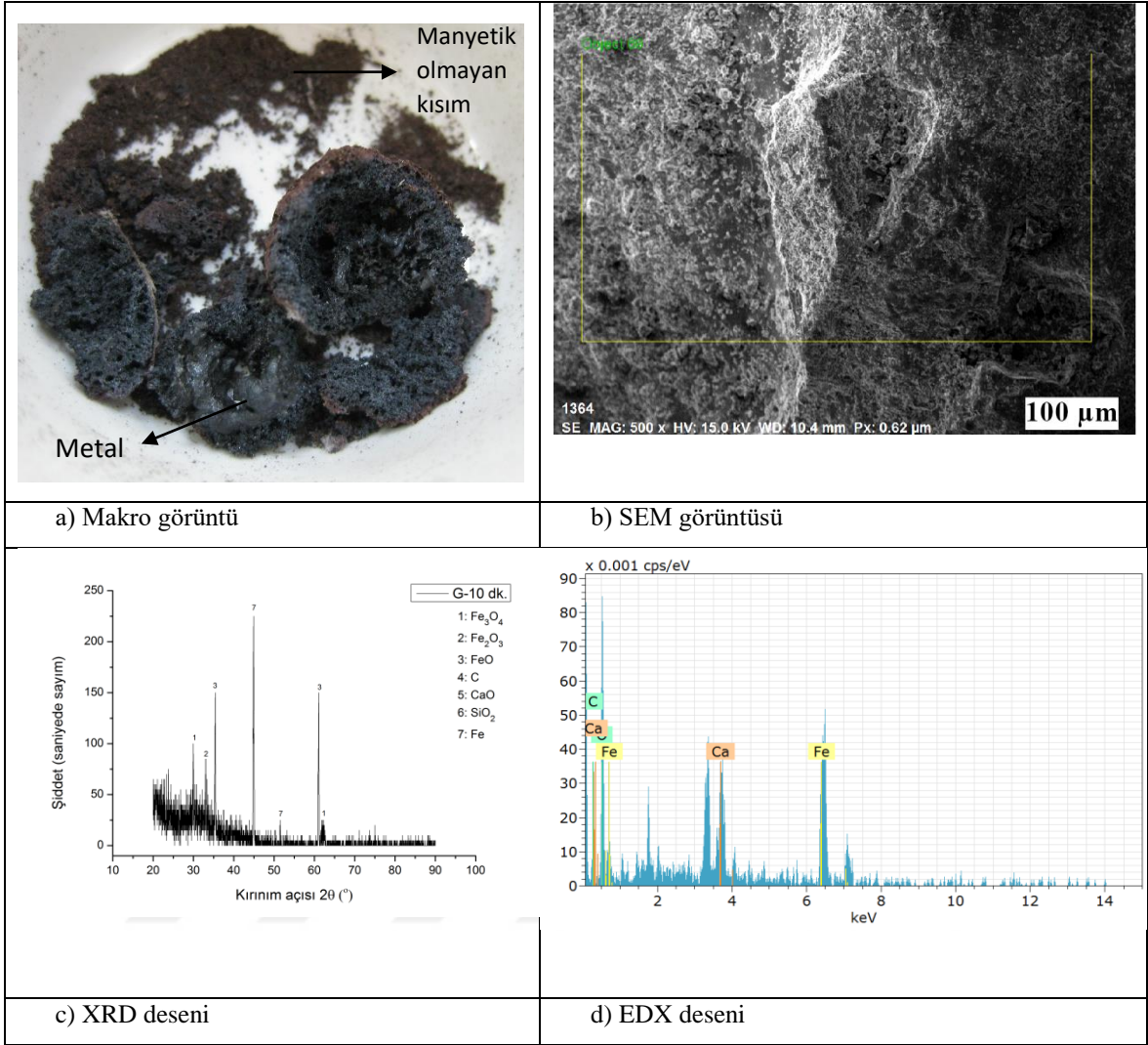
Şekil 8.52 (b)'deki seçili alana ait EDX analizi Şekil 8.52 (d)'de görülürken sayısal verileri Tablo 8.36'da yer almaktadır.



Şekil 8. 52. G1 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 36. G1 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

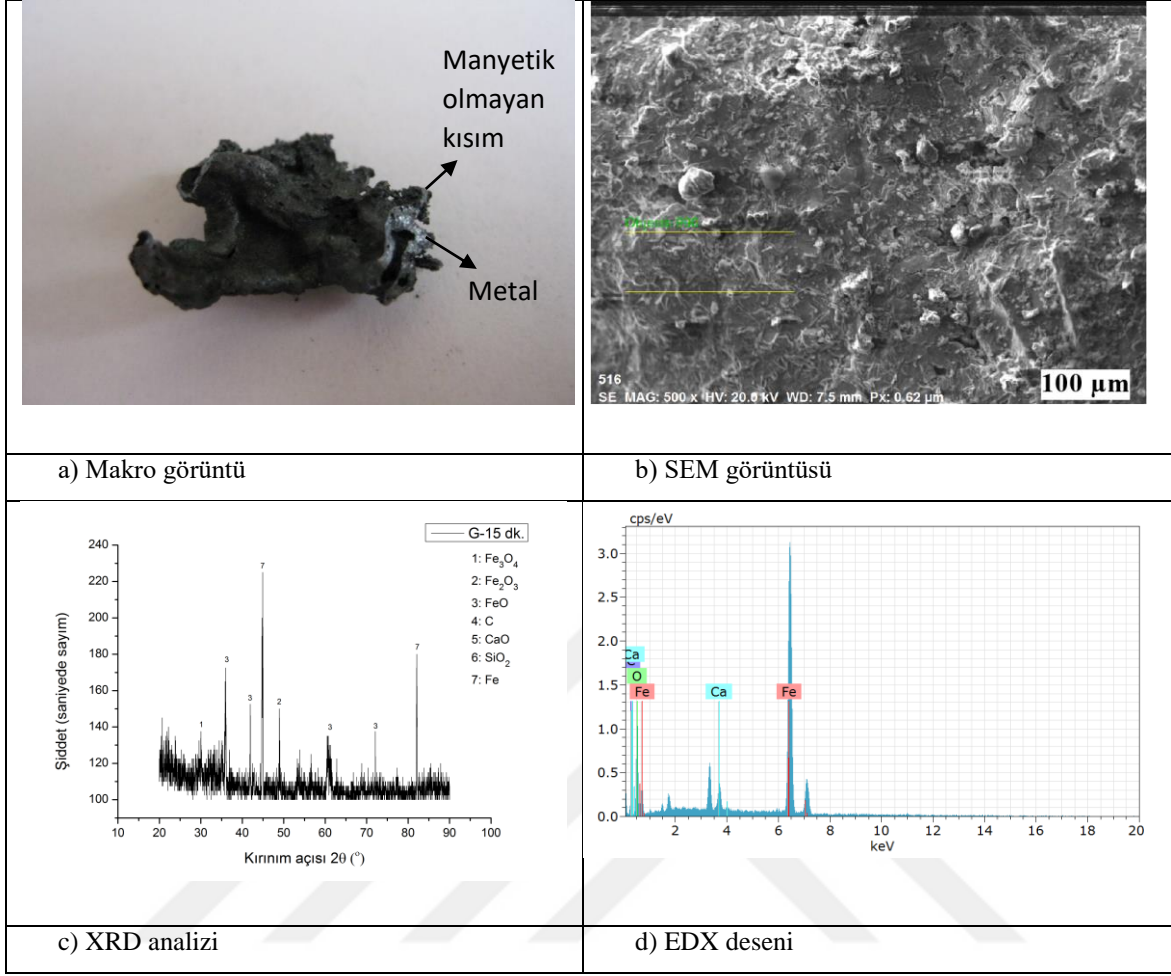
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	35,68	63,49
O	43,04	21,95
Ca	7,17	9,16
C	14,11	5,40



Şekil 8. 53. G2 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 37. G2 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

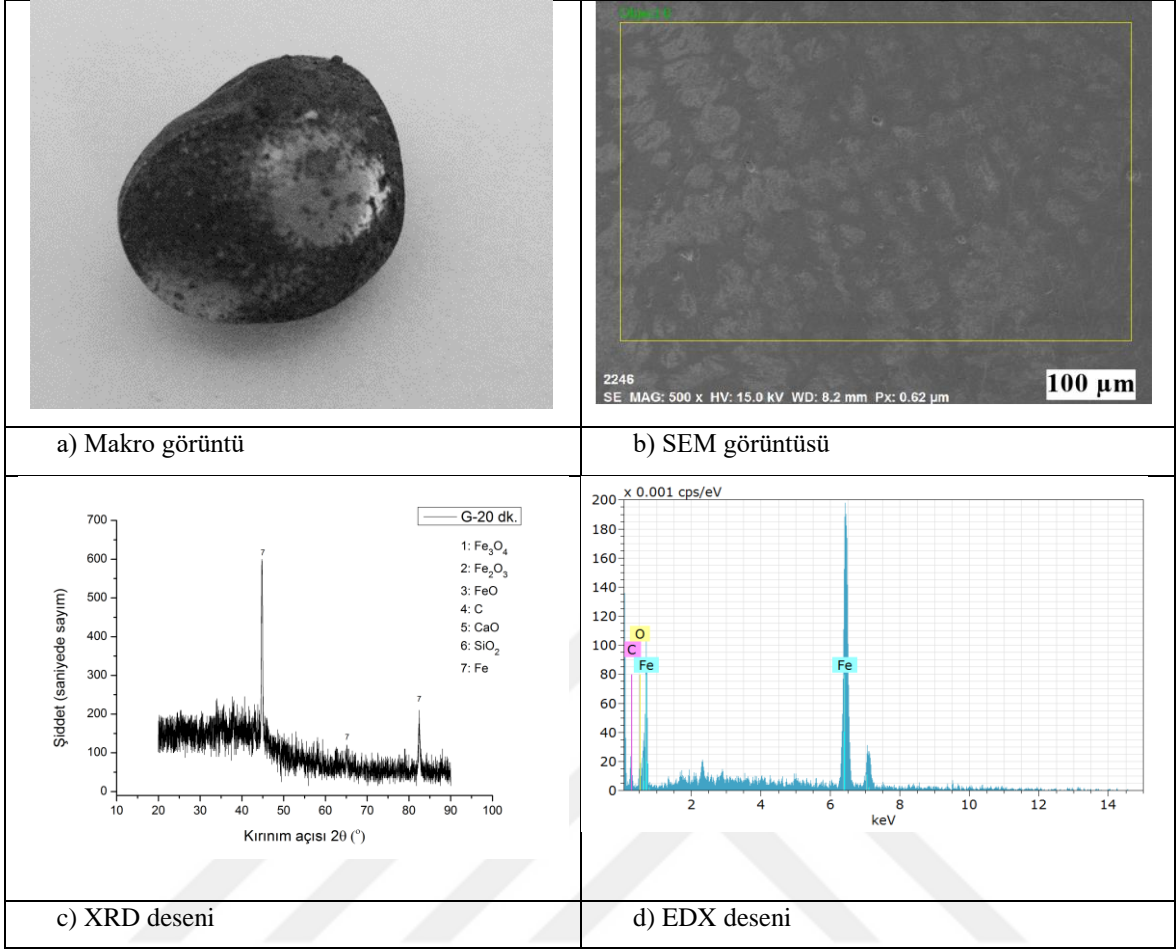
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	28,55	54,7
C	9,61	3,96
O	52,88	29,03
Ca	8,96	12,32



Şekil 8. 54. G3 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 38. G3 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	21,37	46,69
C	21,47	10,09
O	49,25	30,82
Ca	7,91	12,40



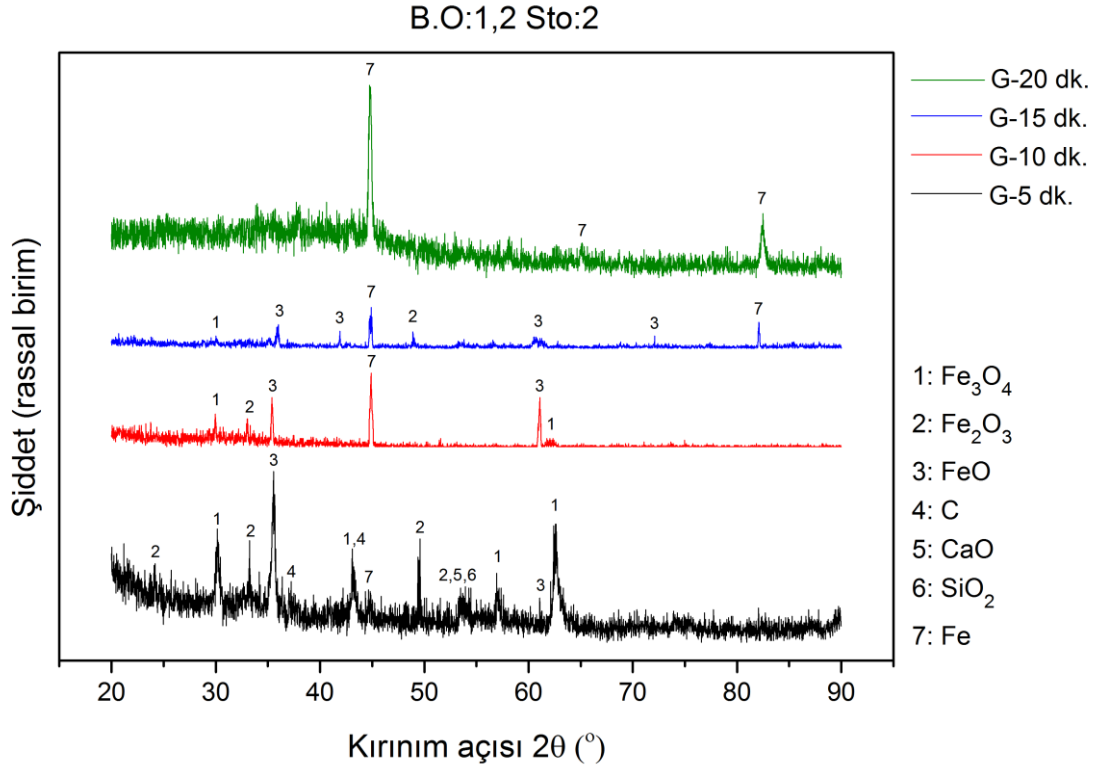
Şekil 8. 55. G4 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 39. G4 numunesi (B.O:1,2, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

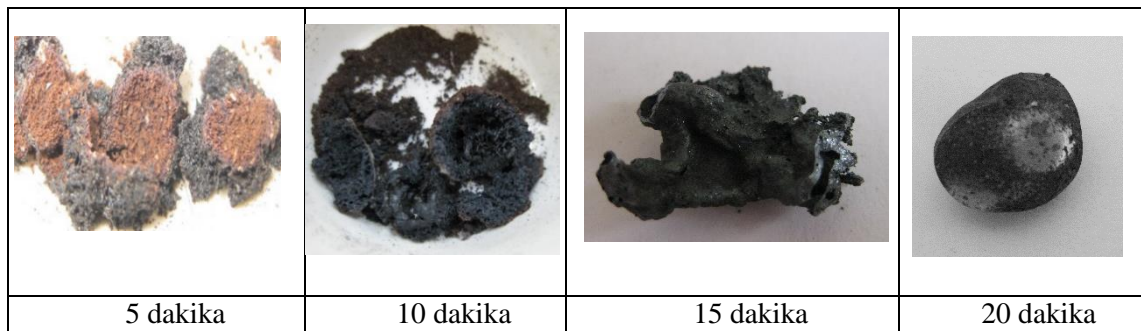
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	70,74	91,46
C	24,83	6,90
O	4,43	1,64

5 dakikadan 20 dakikaya kadar gerçekleştirilen işlemlerde demir cevheri (hematit + manyetit karışımı) kademeli olarak yüksek değerlikli demirden düşük değerlikli demire doğru düştüğü için SEM görüntülerinde (Şekil 8.52 (b), Şekil 8.53 (b), Şekil 8.54 (b) ve Şekil 8.55 (b)) gümüş renkli kısımların gittikçe arttığı gözlenmiştir. Belirli bir indirgeme derecesi elde edildiğinde, kompozit peletin dış kısmında gözenekli şekilde indirgenmemiş ürün kabuk şeklinde oluşurken, kompozit peletin iç alanında tamamen indirgenmiş, ergimenin gerçekleştiği metalik bir çekirdek oluşmuştur. İşlem süresinin artışına bağlı olarak

reaksiyona girmemiş kabuk neredeyse tamamen yok olmuştur (Şekil 8.57). Demir cevherinin (manyetit) redüksiyonundan sonra, metalin içine karbon difüzyonu gerçekleşir, bu durum metalin ergime sıcaklığını düşürür. SEM görüntülerindeki seçili alanlara ait EDX analiz sonuçları Tablo 8.36, Tablo 8.37, Tablo 8.38 ve Tablo 8.39’da yer almaktadır.



Şekil 8. 56. G serisinin (B.O:1,2, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 57. Redüksiyon süresine bağlı olarak G serisi (B.O:1,2, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

G serisinin XRD görüntülerinin toplu olarak görüldüğü Şekil 8.56'da, izotermal olmayan indirgenme sıcaklıklarında, farklı indirgeme sürelerinde, biyokütle temelli redükleyici ile yapılan redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürün görülmektedir. Kompozit peletlerin indirgemeden önce esas olarak Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 'ten oluştuğu görülebilir. Fe_2O_3 'ün XRD desenlerindeki piki, mikrodalga fırında 10 dakika boyunca gerçekleştirilen işlem sonucu kaybolmuş, FeO ve Fe'yi temsil eden pikler ortaya çıkmıştır. 15 dakikalık redüksiyon işleminden sonra Fe_2O_3 'ün tamamı, Fe_3O_4 'ün büyük bir bölümünün FeO ve Fe'ye dönüştüğü görülmüştür. 20 dakikalık mikrodalga işlem sonunda alınan XRD görüntülerinde, 10 ve 15 dakikalık numunelerde görülen FeO pikleri ortadan kaybolurken, Fe'nin pik yoğunluğu, FeO'nun hemen hemen hepsinin Fe'ye indirgenmiş olduğunu göstermektedir.



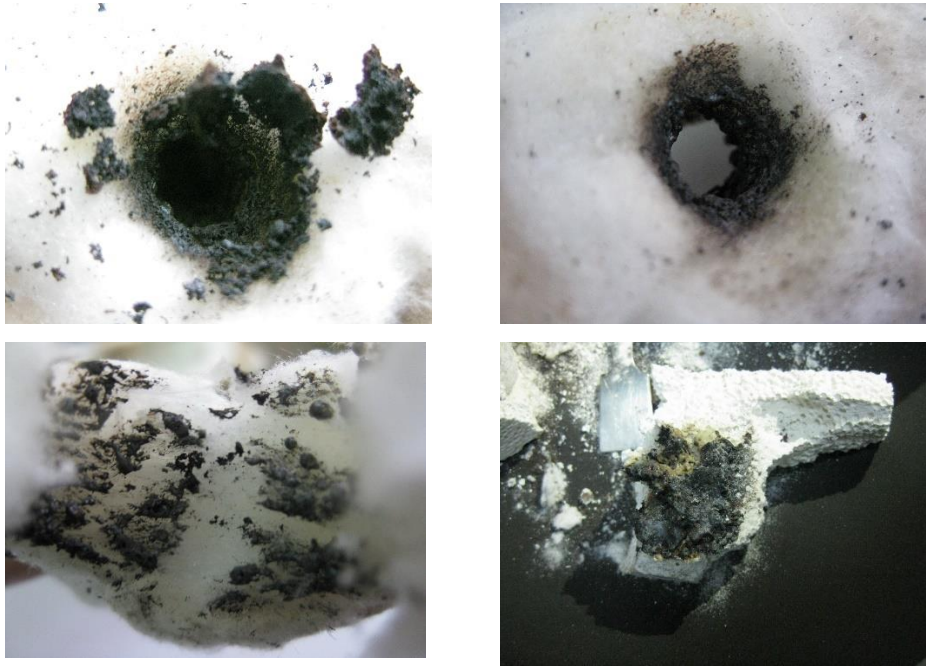
H Serisi

Tablo 8. 40. H serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

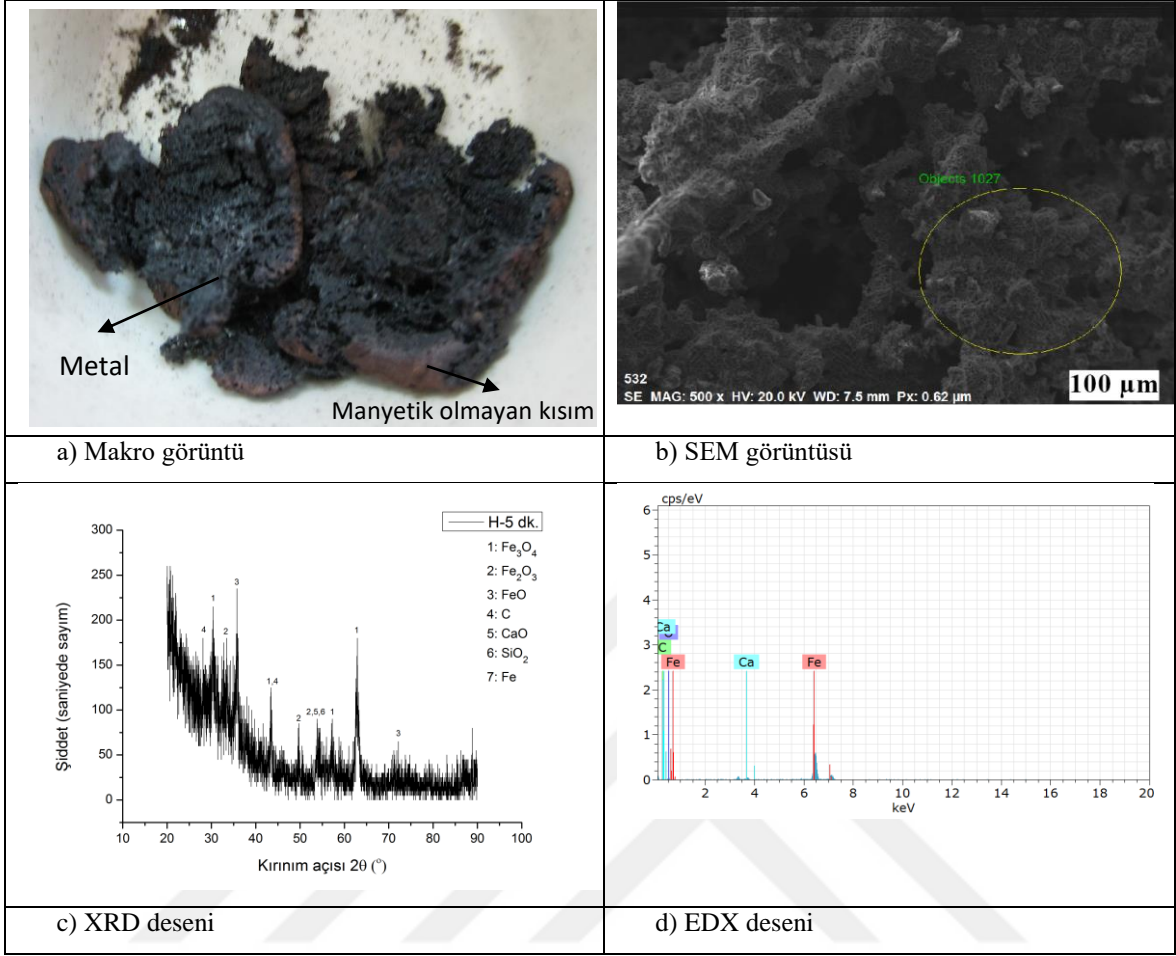
Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
H1	2	1,4	5	87,02	93,14
H2	2	1,4	10	88,21	93,36
H3	2	1,4	15	89,83	93,46
H4	2	1,4	20	92,02	94,09

H serisi deneyleri stokiyometrik oran 2, baziklik oranı 1,4 alınarak gerçekleştirilmiştir. H serisine ait numunelerin redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.40'da verilmiştir. Aynı numunelere ait makro görüntüler, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.59 (a)-(d) ve Şekil 8.62 (a)-(d) arasında verilmiştir.

Bu numunelerin redüksiyon dereceleri, toplam demir miktarları, XRD ve SEM görüntülerinde G serisinde elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ancak baziklik oranının yüksek olması nedeniyle, özellikle 10 dakikadan daha uzun süreli deneylerde, kompozit peletin çekirdek kısmının akıp, pota ile bileşik oluşturduğu ve çok zor şekilde potadan ayrıldığı görüldü (Şekil 8.58). SEM görüntülerinde artan süre ile birlikte redüksiyon derecesinin arttığı görülmüştür. EDX verileri Tablo 8.41-8.44 arasında görülmektedir.



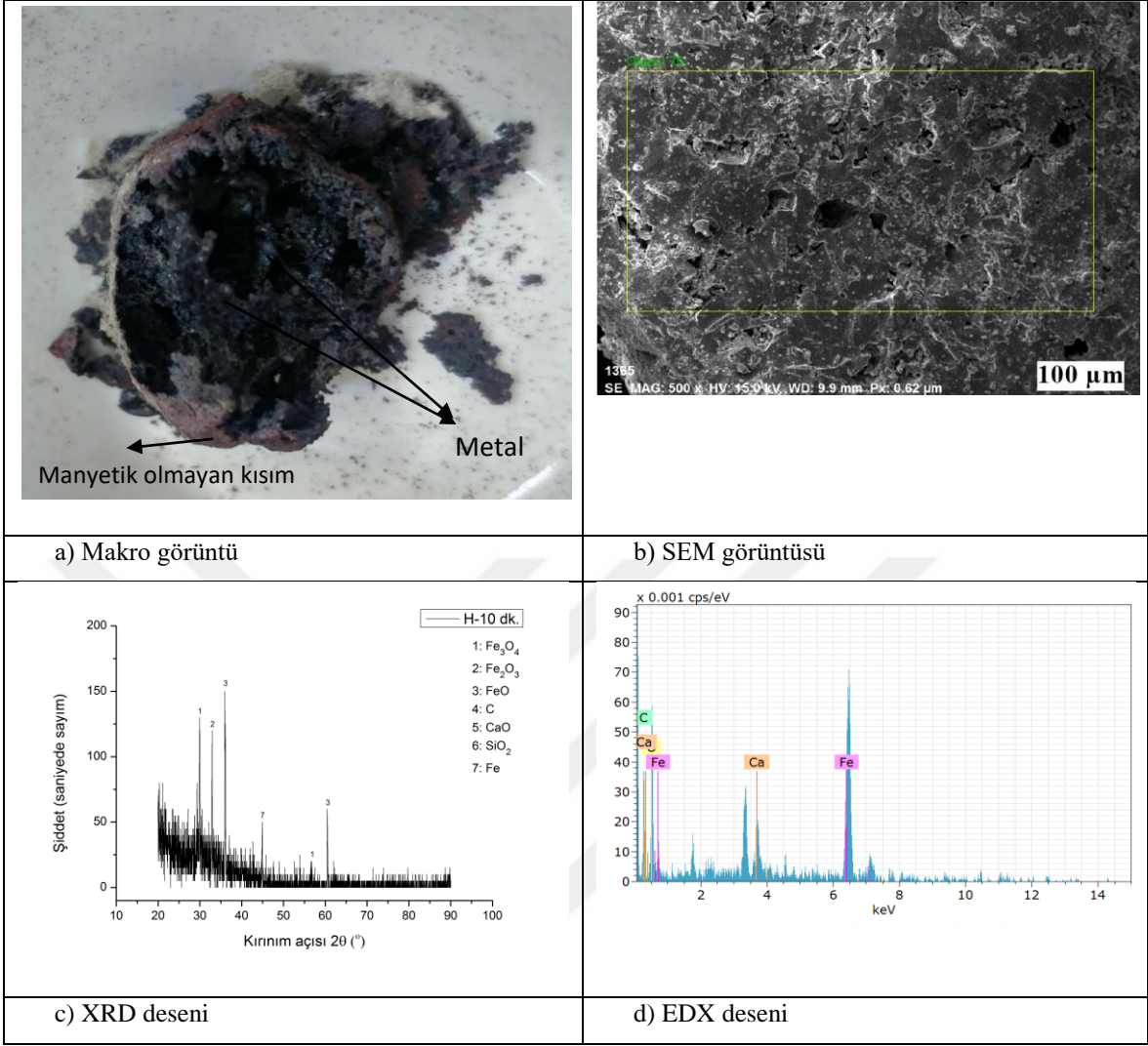
Şekil 8. 58. H4 numunesinin redüksiyonu sonucunda oluşan makro görüntüler



Şekil 8. 59. H1 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 41. H1 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

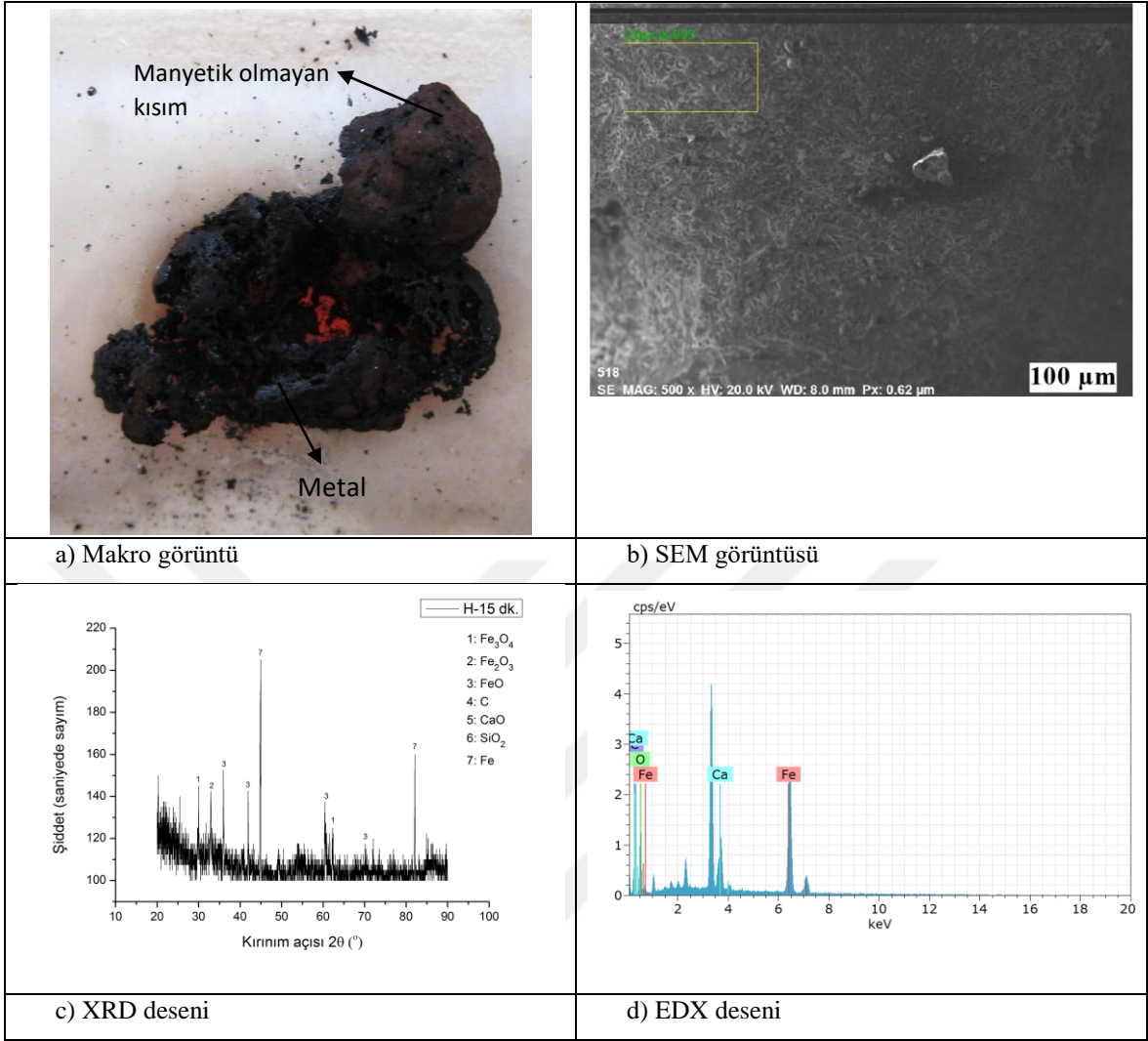
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	62,55	85,24
O	15,79	6,17
Ca	3,28	3,21
C	18,38	5,39



Şekil 8. 60. H2 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 42. H2 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

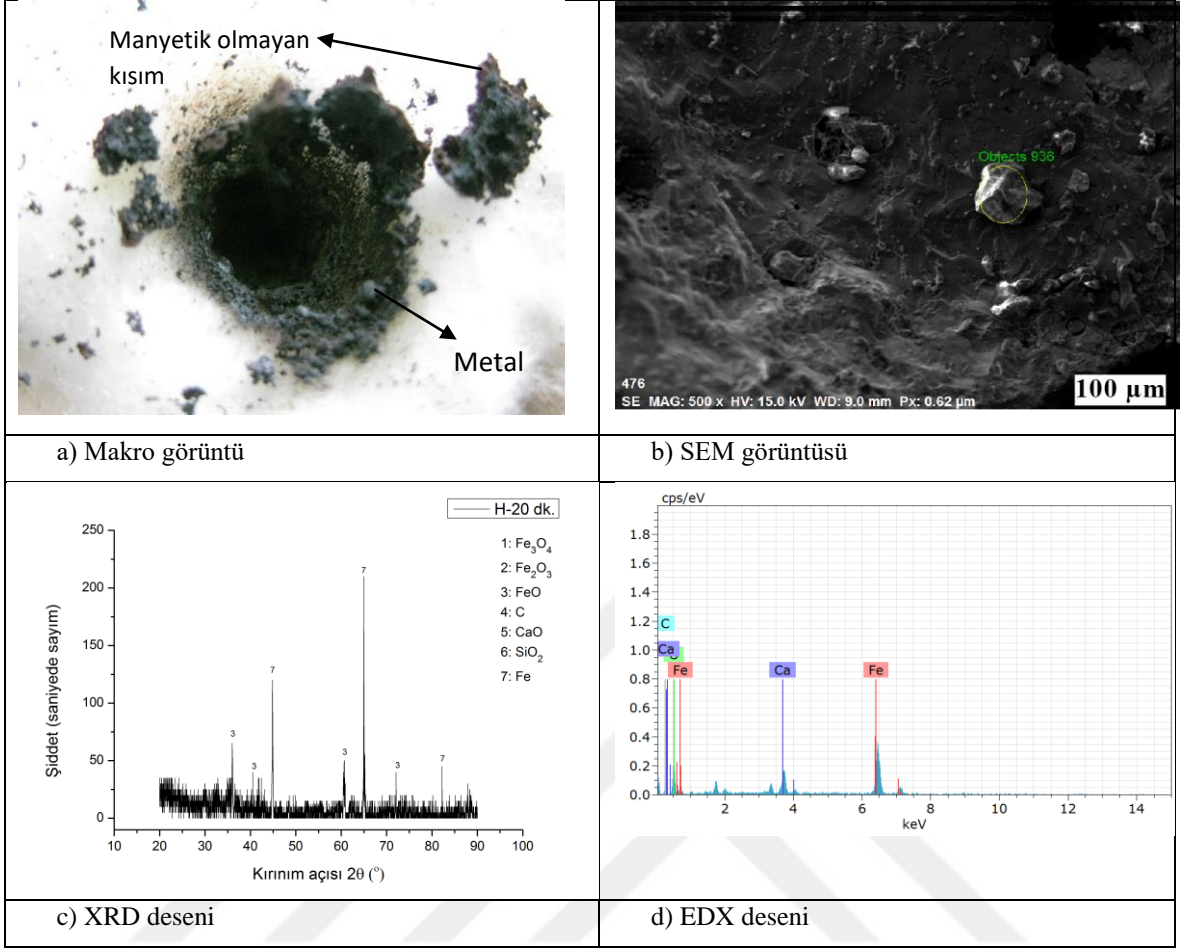
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	56,21	79,98
C	2,11	4,32
O	38,24	14,4
Ca	3,44	1,3



Şekil 8. 61. H3 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 43. H3 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

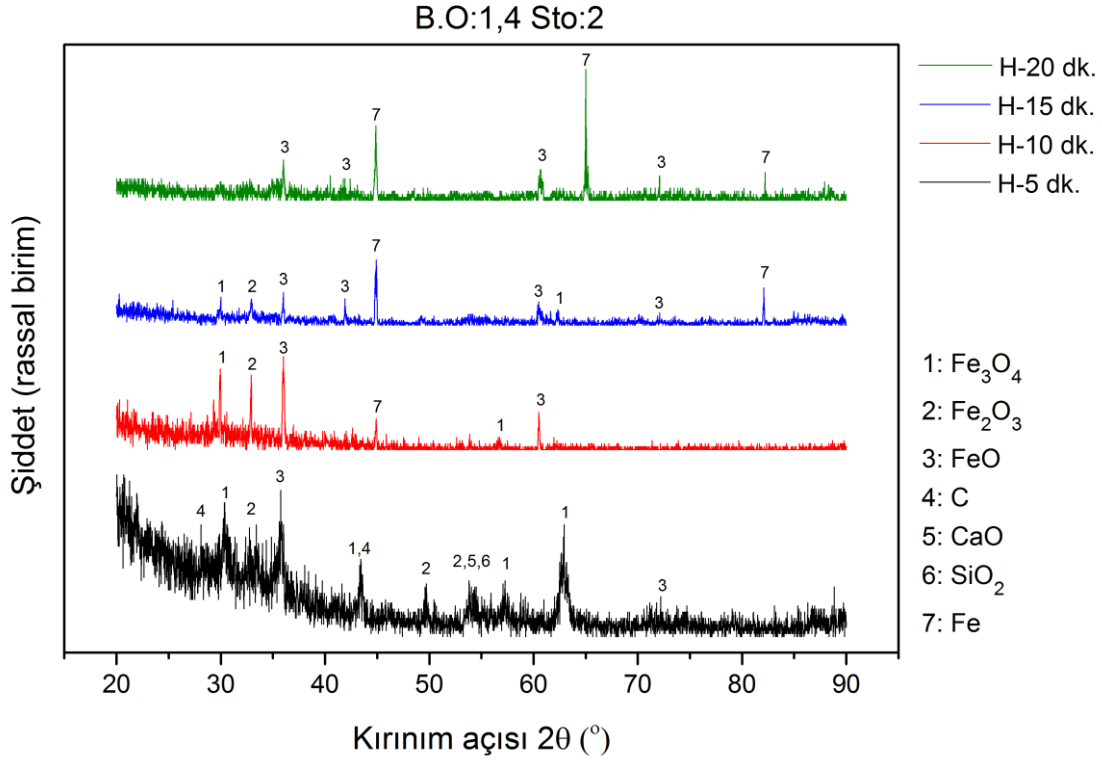
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	18,86	44,00
C	28,81	14,45
O	45,79	30,60
Ca	6,54	10,95



Şekil 8. 62. H4 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

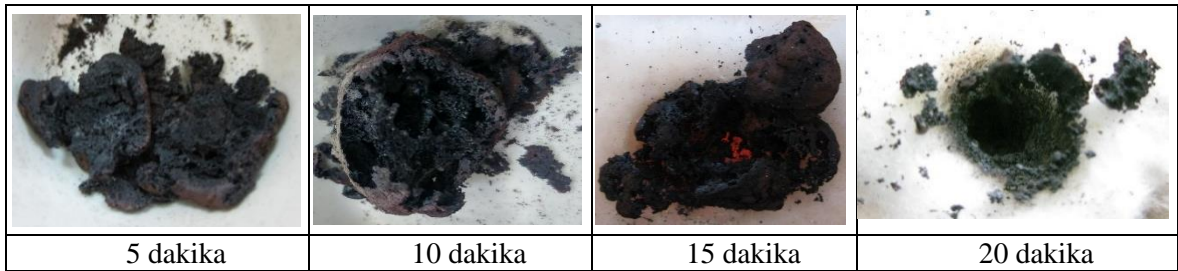
Tablo 8. 44. H4 numunesi (B.O:1,4, Sto:2) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	39,21	64,04
C	6,76	2,37
O	42,23	19,76
Ca	11,79	13,82



Şekil 8. 63. H serisinin (B.O:1,4, Sto:2) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

1,4 baziklik oranı ve 2 kat stokiyometrik oranla hazırlanan bu seriden hazırlanan kompozit peletlerin redüksiyonu sonucunda elde edilen XRD desenleri Şekil 8.63'te, makro görüntüler Şekil 8.64'te toplu olarak verilmiştir.



Şekil 8. 64. Redüksiyon süresine bağlı olarak H serisi (B.O:1,4, Sto:2) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

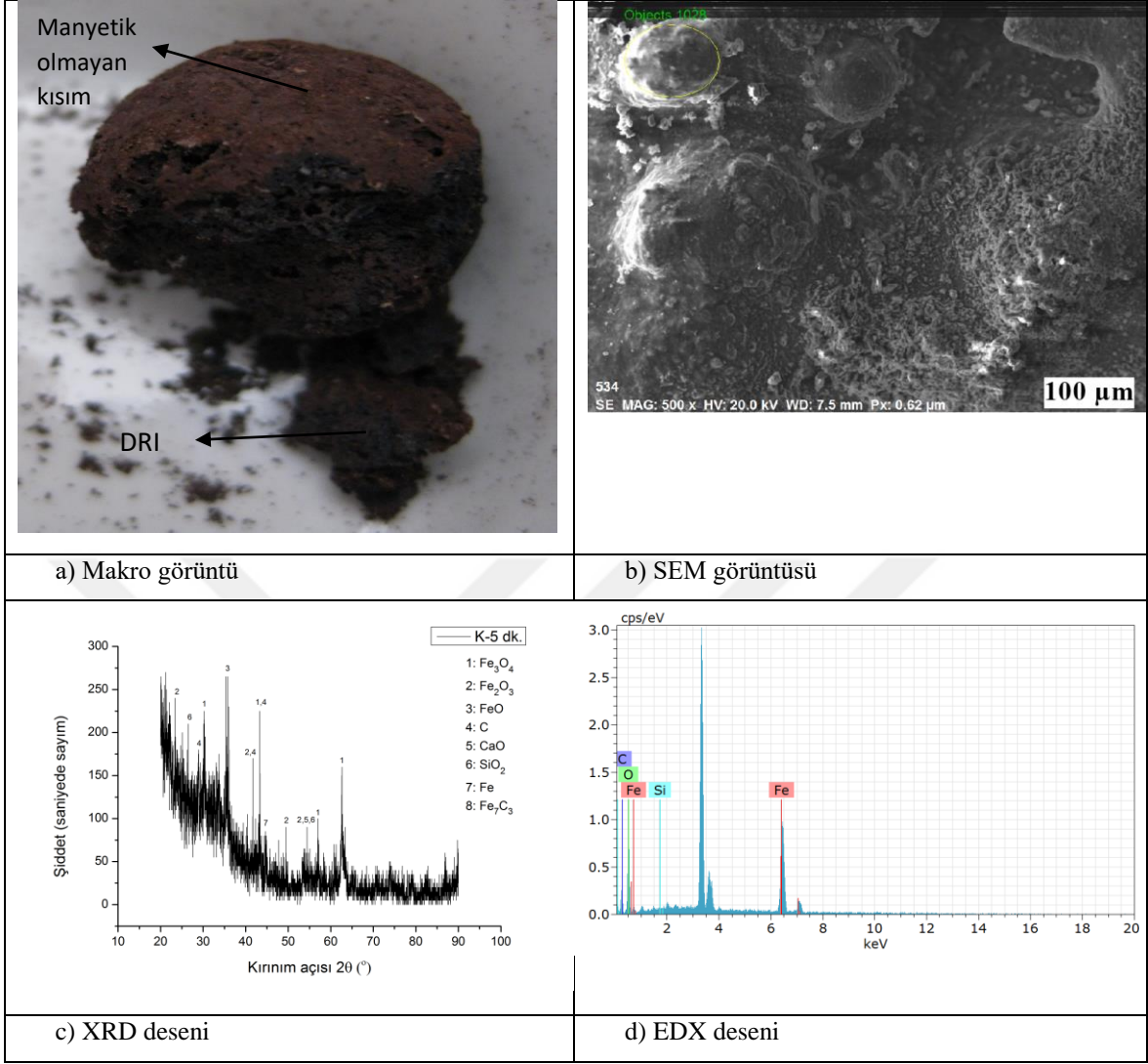
K Serisi

Tablo 8. 45. K serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
K1	4	0,8	5	78,55	92,44
K2	4	0,8	10	79,81	92,87
K3	4	0,8	15	80,26	93,01
K4	4	0,8	20	80,45	93,07

Stokiyometrik oran 4, baziklik oranı 0,8 alınarak K serisi deneylerinde K1, K2, K3 ve K4 numunelerinin redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.45'te verilmiş, bu numunelere ait makro görüntüler, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.65 (a)-(d) ve Şekil 8.68 (a)-(d) arasında verilmiştir. EDX değerleri Tablo 8.46-Tablo 8.49 aralığındadır.

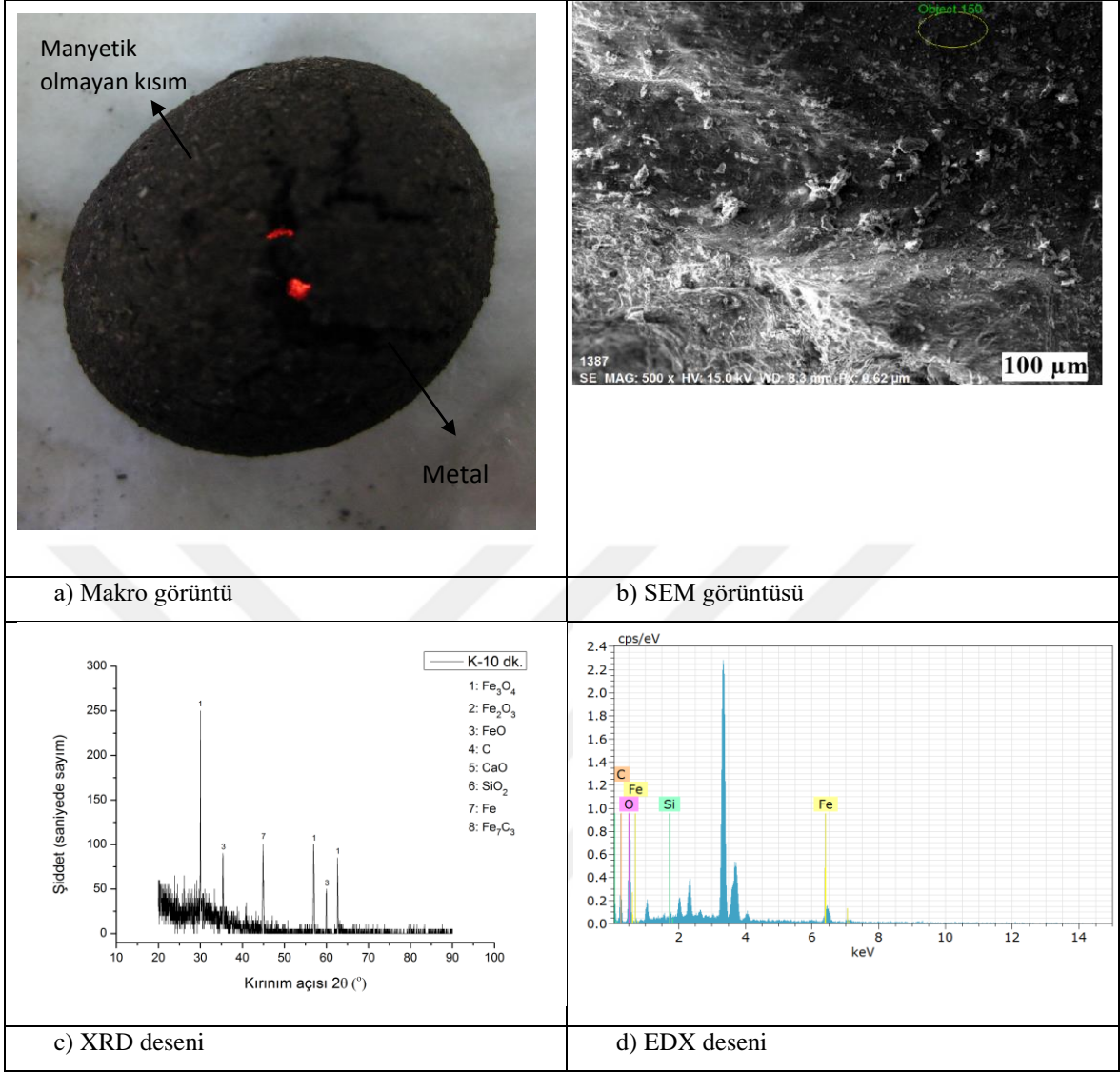
Şekil 8.65 (a)'da verilen K1 numunesinin makro görüntüsünde, redüksiyonun büyük oranda tamamlandığı, kısmi ergimelerin gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 8.65 (b)'de SEM görüntüsü yer alırken seçili alanın EDX analizi grafik olarak Şekil 8.65 (d)'de, sayısal verileri Tablo 8.46'da bulunmaktadır.



Şekil 8. 65. K1 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 46. K1 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

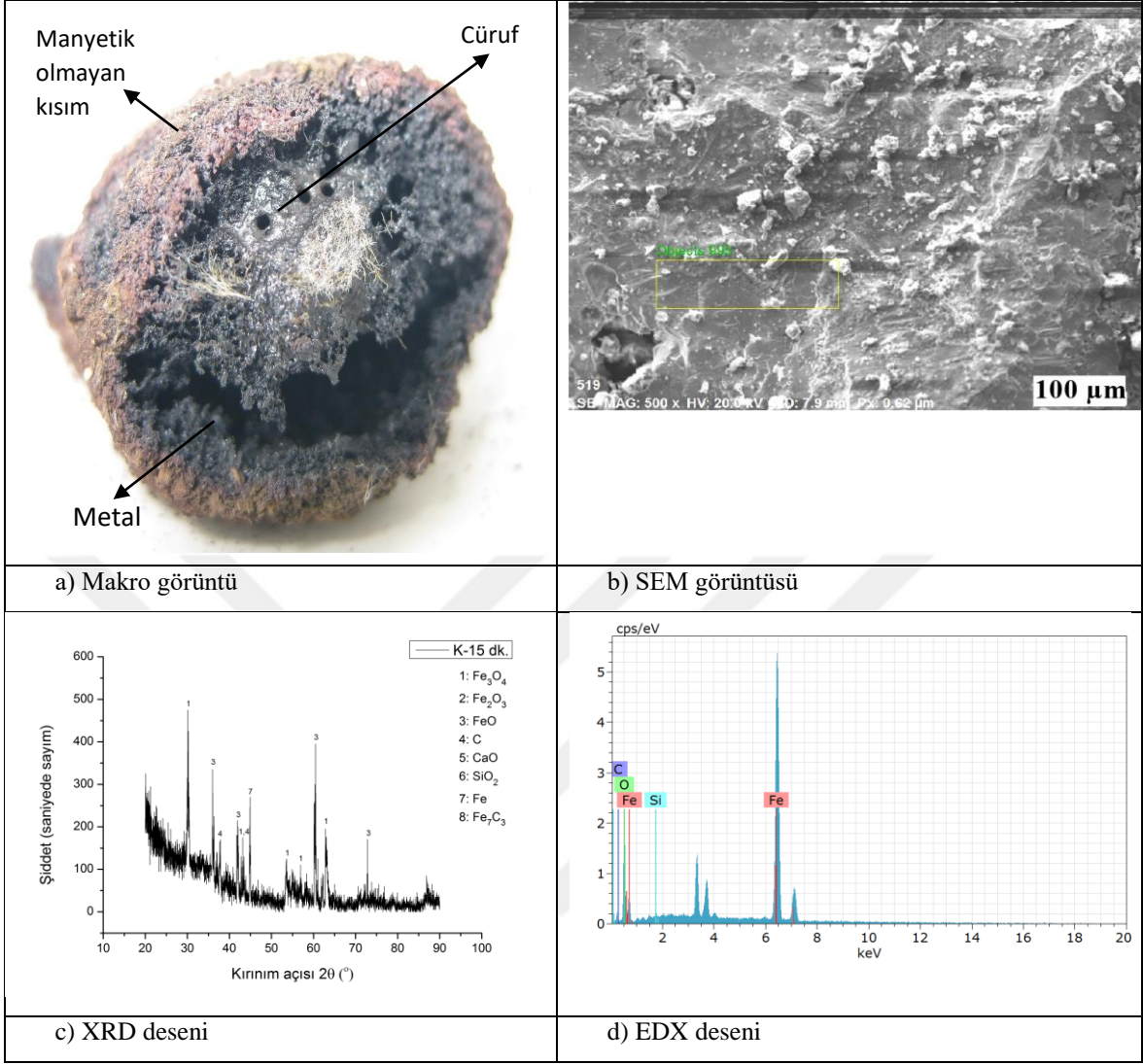
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C(wt. %)
Fe	17,74	45,78
O	45,25	33,45
C	36,70	20,36
Si	0,32	0,41



Şekil 8. 66. K2 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 47. K2 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

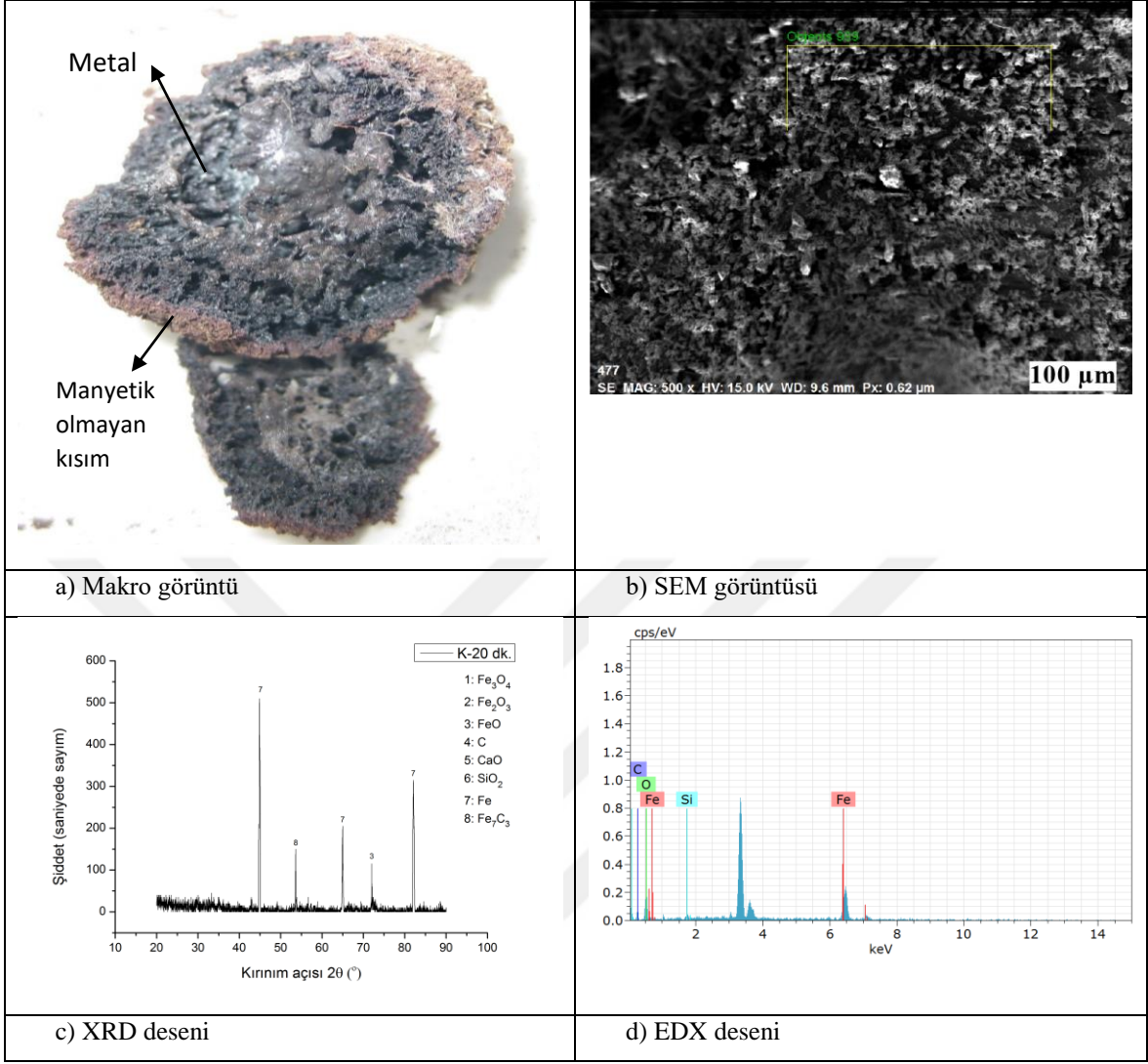
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	9,75	29,26
C	33,74	21,77
O	55,89	48,03
Si	0,62	0,94



Şekil 8. 67. K3 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 48. K3 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	43,48	74,18
C	15,88	5,83
O	40,31	19,70
Si	0,33	0,29

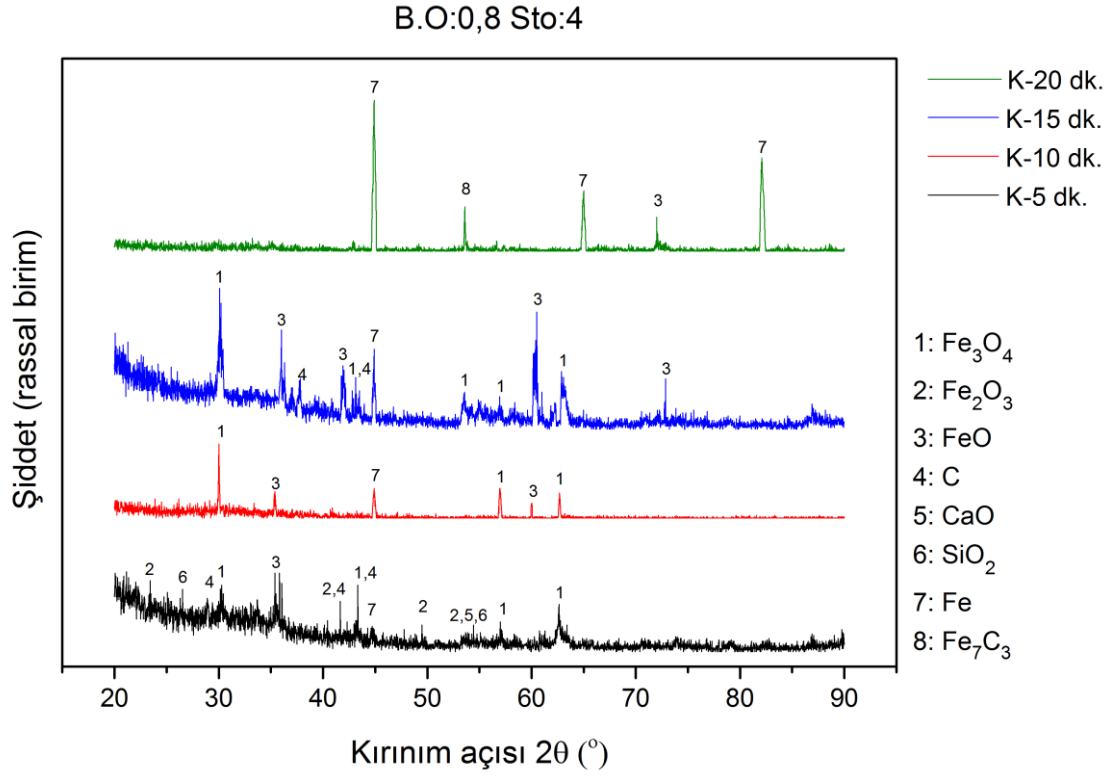


Şekil 8. 68. K4 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

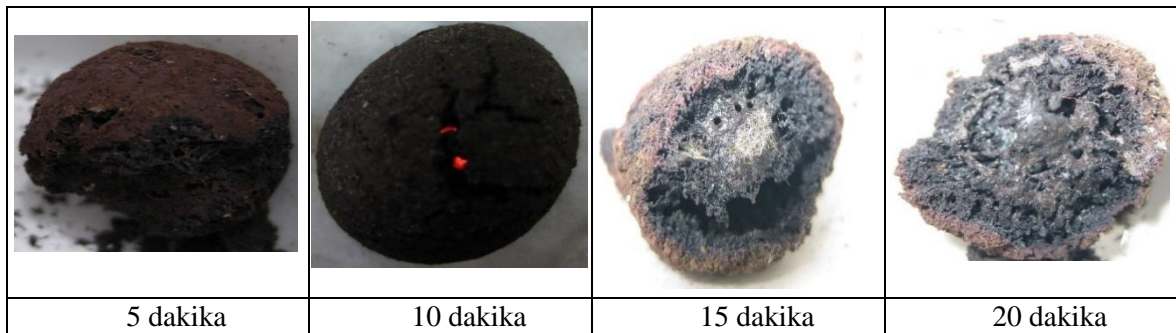
Tablo 8. 49. K4 numunesi (B.O:0,8, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	30,37	62,94
C	35,16	15,67
O	32,43	19,25
Si	2,05	2,13

0,8 baziklik oranı ve stokiometrik oranın 4 katı karbon içeren bu karışımdan hazırlanan kompozit peletlerin redüksiyonu neticesinde elde edilen XRD desenleri Şekil 8.69’da toplu olarak verilmiştir.



Şekil 8. 69. K serisinin (B.O:0,8, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 70. Redüksiyon süresine bağlı olarak K serisi (B.O:0,8, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

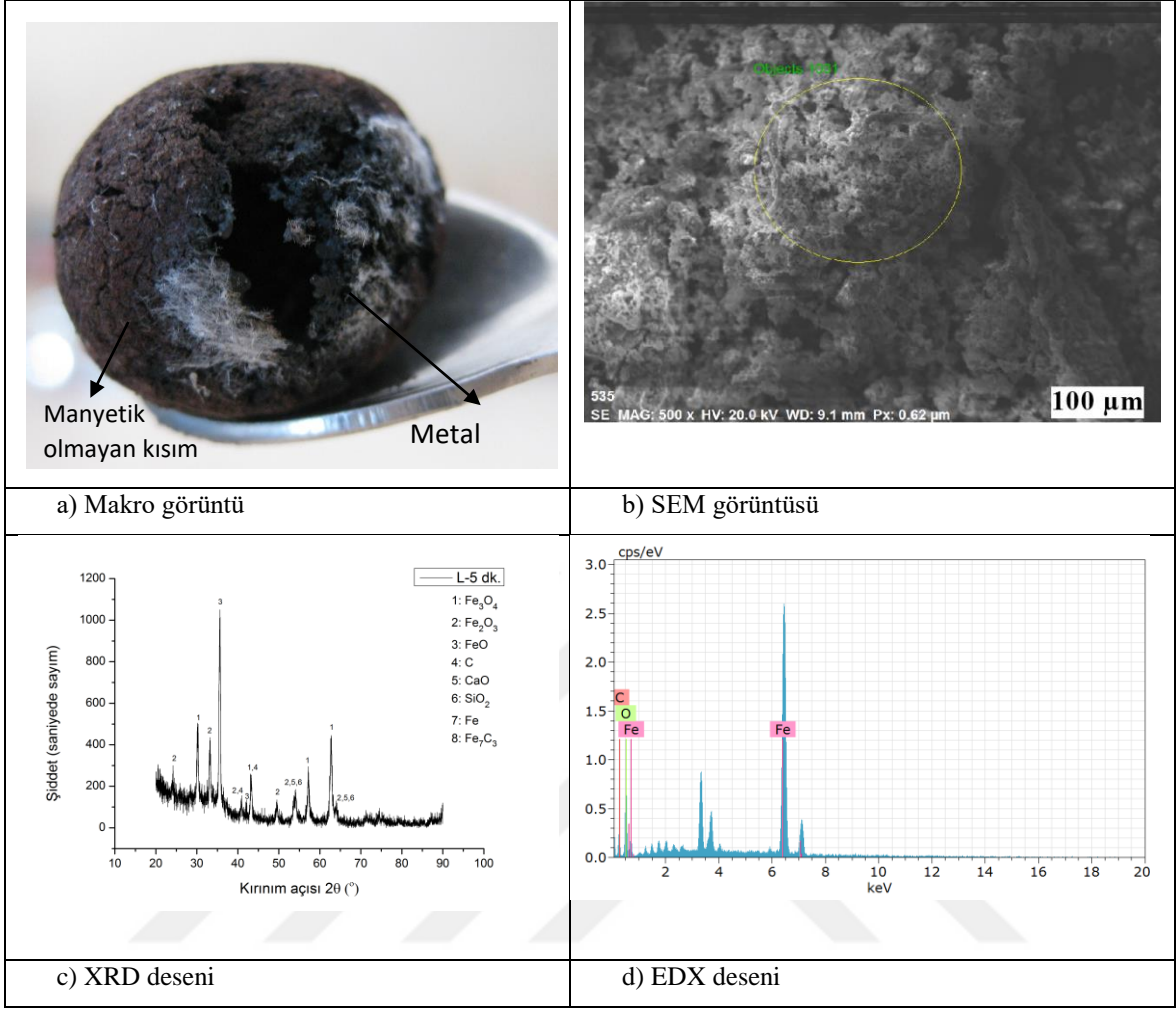
K serisinin makro görüntüleri Şekil 8.70'te bir arada verilmektedir. K serisine ait XRD görüntülerinin toplu olarak incelendiği Şekil 8.69'da görülen K1 numunesi (5 dakikalık mikrodalga işlem), Şekil 8.2'deki manyetit konsantrisine ait XRD görüntüleriyle karşılaştırıldığında manyetit ve hematit piklerinin kısmen vüstit ve demir piklerine dönüştüğü görülmektedir. Bununla beraber, K2 numunesinde hematit piki ortadan kaybolmakta, K3 numunesinde manyetit pikleri büyük oranda vüstit ve demire dönüşmektedir. Ancak K4 numunesinde demir-karbür fazı (Fe_7C_3) ortaya çıkmaktadır. Mikrodalga fırın içerisinde hem elektriksel alandan hem de manyetik alandan etkilenerek çok kısa sürede yüksek sıcaklıklara çıkan manyetit FeO 'ya dönüşür. Fe_7C_3 fazı FeO 'nun karbonla direkt indirgenmesi sırasında karbon çökmesi sonucu oluşmakta ve çökelen karbon miktarının özellikle ilave edilen karbonize ürün miktarının artmasından (stokiyometrik oranın 4 katı) dolayı daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde bu durum için aşırı karbondan dolayı çökelen karbon tabakasının FeO 'nun yüzeyini kapladığı ve düşük redüksiyon hızlarına hatta redüksiyonun tamamlanmamasına neden olduğu vurgulanmaktadır (Anameric vd., 2005).

L Serisi

Tablo 8. 50. L serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
L1	4	1	5	83,67	94,14
L2	4	1	10	87,58	95,48
L3	4	1	15	87,81	95,56
L4	4	1	20	88,54	95,82

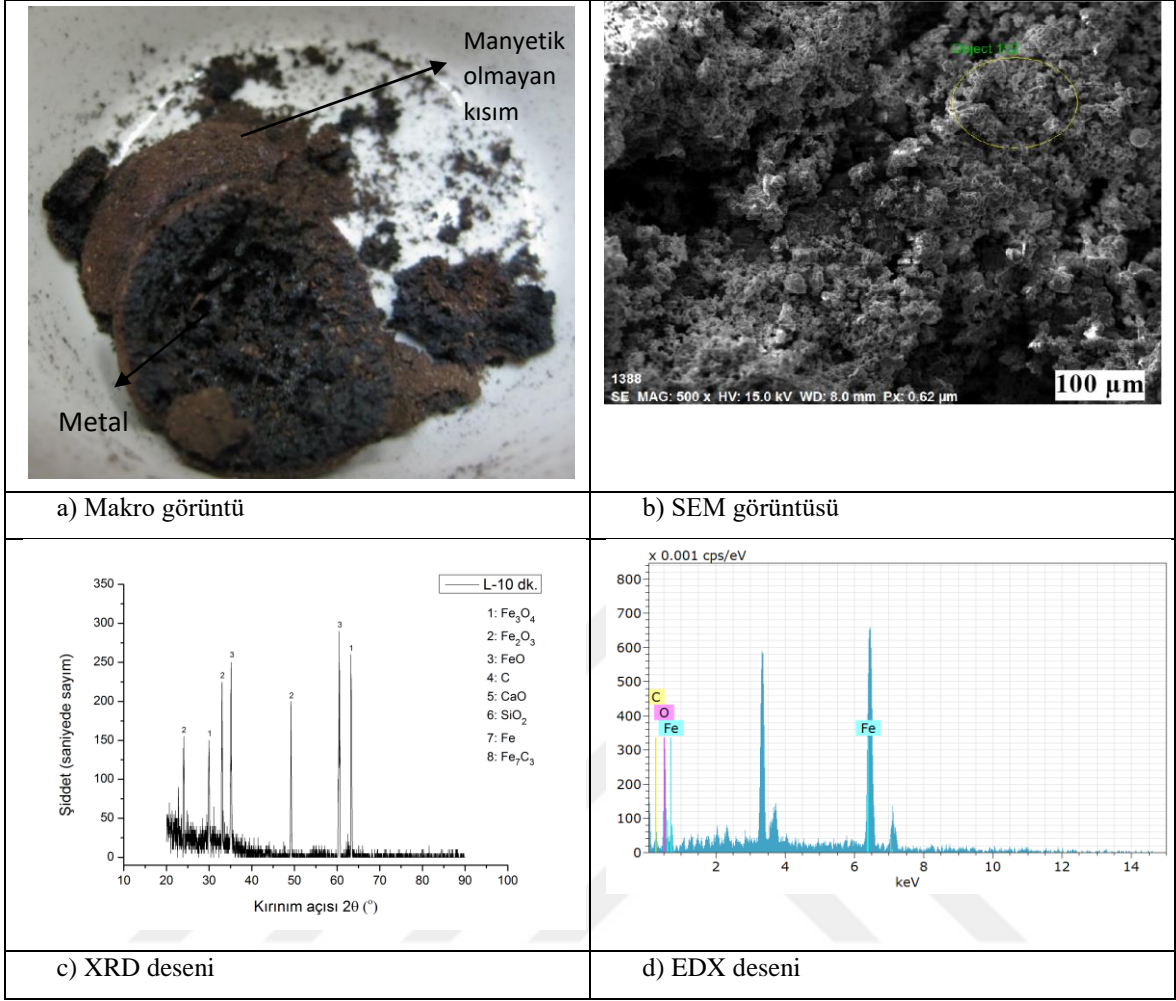
L, M ve N serilerinin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika süre ile yapılan redüksiyon deneyleri, stokiyometrik oran 4, baziklik oranı sırasıyla 1, 1,2 ve 1,4 alınarak alınarak gerçekleştirildi. L serisi deneylerinde L1, L2, L3 ve L4 numunelerinin redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.50’de, M serisi deneylerinin Tablo 8.55’te ve N serisi deneylerinin ise Tablo 8.60’da verilmiştir. Bu serilere ait makro görüntüler, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.71 (a)-(d) ve Şekil 8.74 (a)-(d), Şekil 8.77 (a)-(d) ve Şekil 8.80 (a)-(d), Şekil 8.83 (a)-(d) ve Şekil 8.86 (a)-(d) arasında verilmiştir. L serisi EDX sonuçları Tablo 8.51-8.54 aralığında, M serisi EDX sonuçları Tablo 8.56-8.59, N serisi EDX sonuçları ise Tablo 8.61-8.64 aralığında görülmektedir. L serisi XRD desenleri Şekil 8.75’te, makro görüntüleri ise Şekil 8.76’da toplu olarak verilmiştir.



Şekil 8. 71. L1 numunesi (B.O:1, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 51. L1 numunesi (B.O:1, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

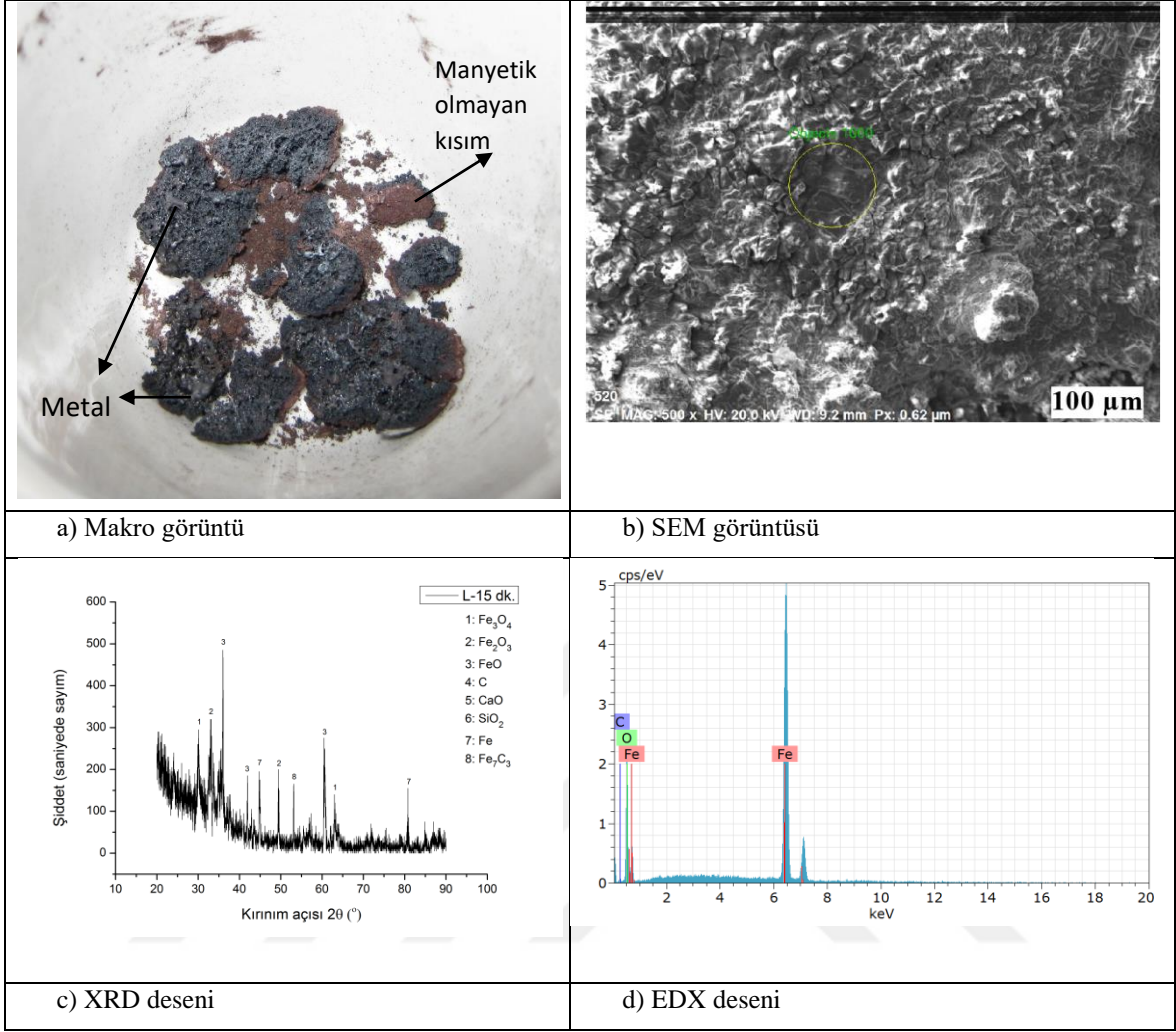
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C(wt. %)
Fe	38,61	71,45
O	31,14	16,51
C	30,25	12,04



Şekil 8. 72. L2 numunesi (B.O:1, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 52. L2 numunesi (B.O:1, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

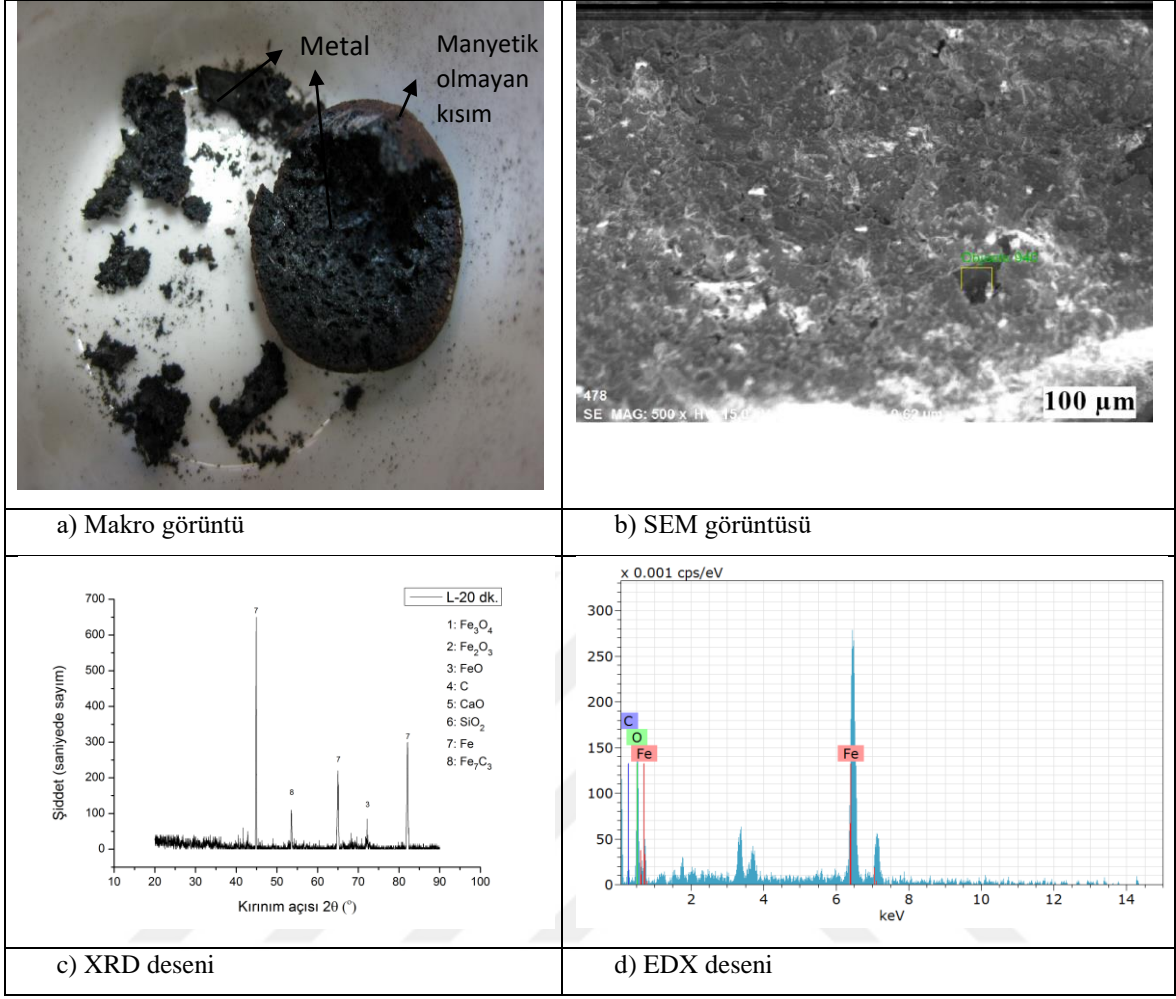
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	64,16	87,37
C	13,83	4,05
O	22,01	8,58



Şekil 8. 73. L3 numunesi (B:O:1, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 53. L3 numunesi (B:O:1, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	48,27	77,10
C	6,74	2,31
O	45,00	20,59

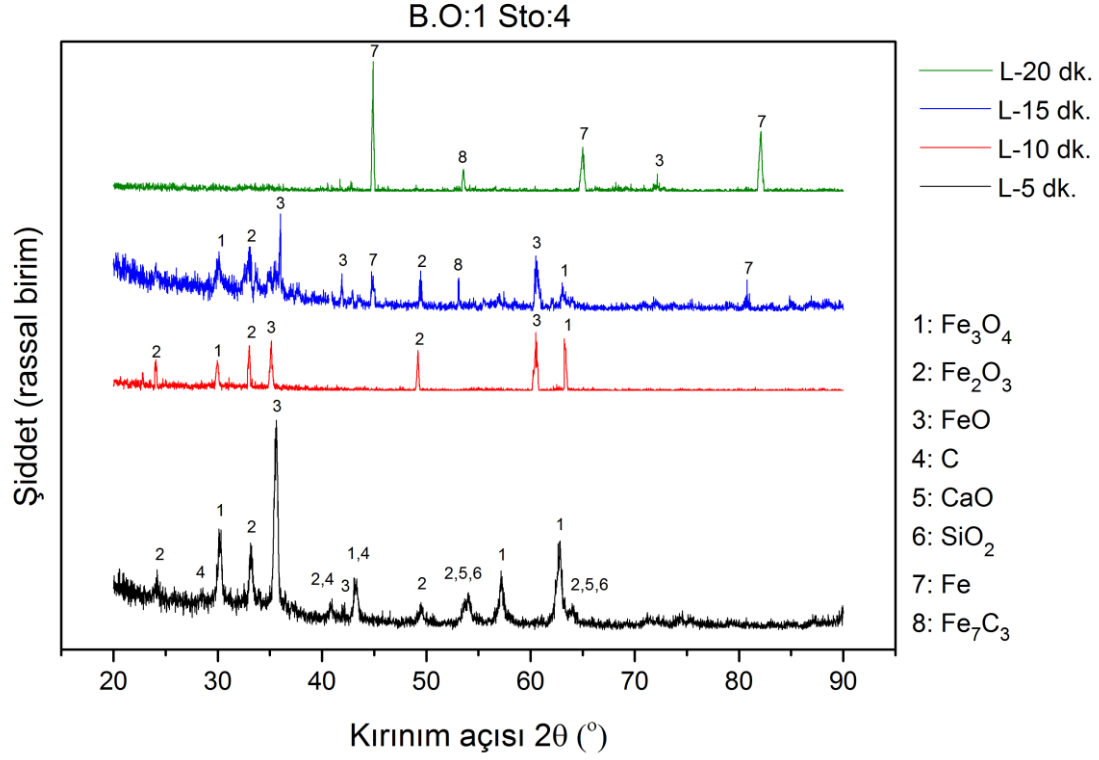


Şekil 8. 74. L4 numunesi (B.O:1, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

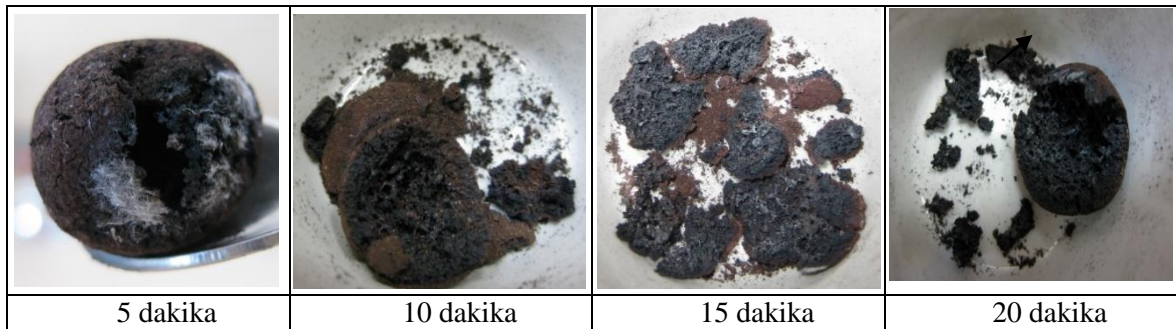
Tablo 8. 54. L4 numunesi (B.O:1, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	57,60	83,81
C	14,29	4,47
O	28,11	11,72

Baziklik oranı 1, stokiyometrisi 4 olan bu seri kompozit peletlerinin redüksiyonu sonucunda elde edilen XRD desenleri Şekil 8.75’de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 8. 75. L serisinin (B.O:1, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 76. Redüksiyon süresine bağlı olarak L serisi (B.O:1, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

L2 ve L3 numunelerine ait XRD pikleri incelendiğinde, stokiometrik oranın 4 katı karbonize ürün kullanılması K serisinde olduğu gibi Fe_7C_3 fazının oluşumuna neden olmuştur. Karbon çökmesi sonucu oluşan Fe_7C_3 fazının, FeO'nun karbonla direkt indirgenmesi sırasında olduğu kalın bir karbon tabakasının FeO'nun yüzeyini örtmesi ve redüksiyon hızının azalmasında neden olduğu bilinmektedir. L3 numunesi mikrodalga fırında 15 dakika işlem görmüştür. Redüksiyon süresinin artmasıyla redüksiyon derecesinin artacağı literatürde belirtilmektedir.

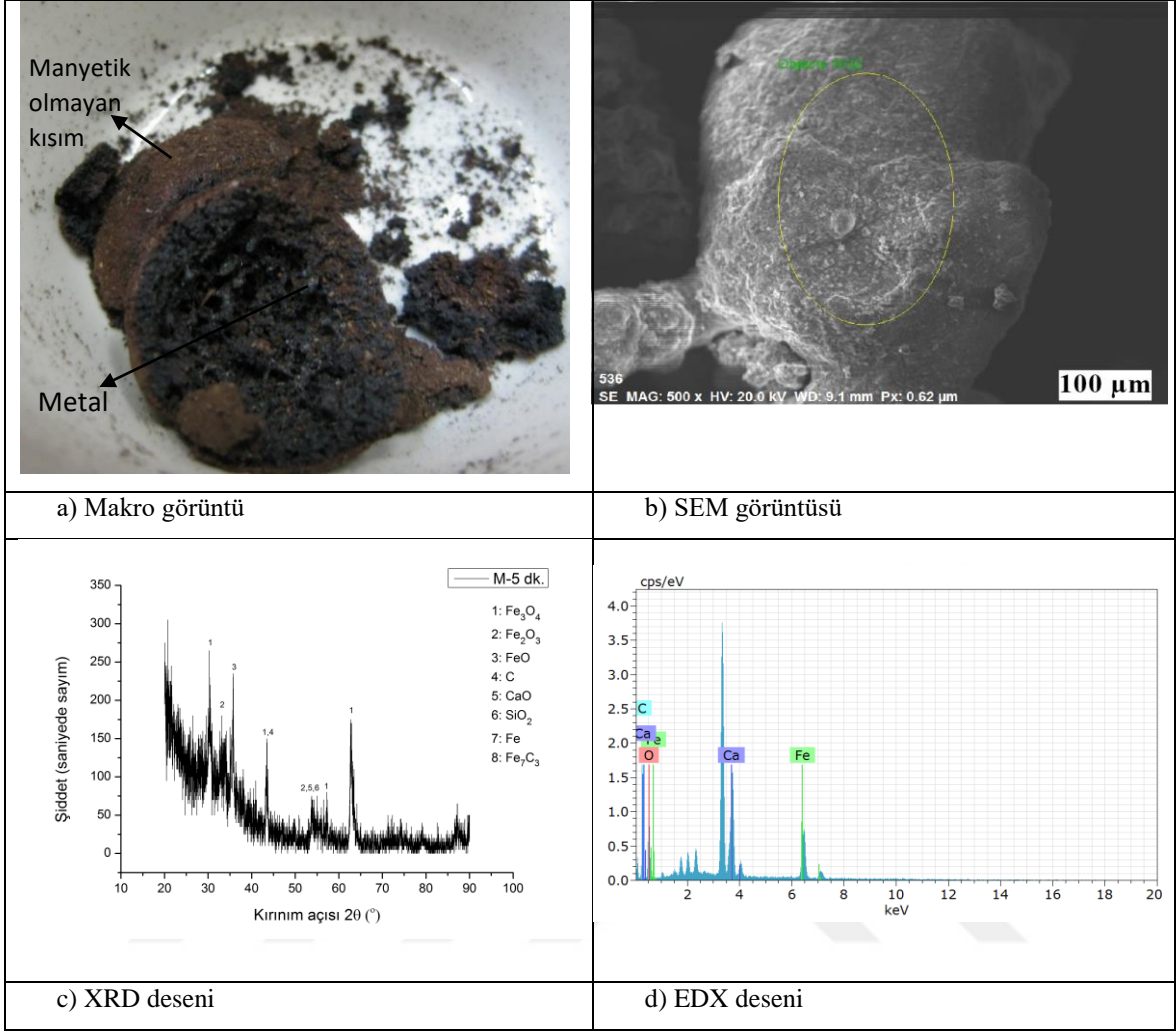


M Serisi

Tablo 8. 55. M serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
M1	4	1,2	5	87,11	93,26
M2	4	1,2	10	89,23	94,96
M3	4	1,2	15	89,87	94,98
M4	4	1,2	20	91,51	95,26

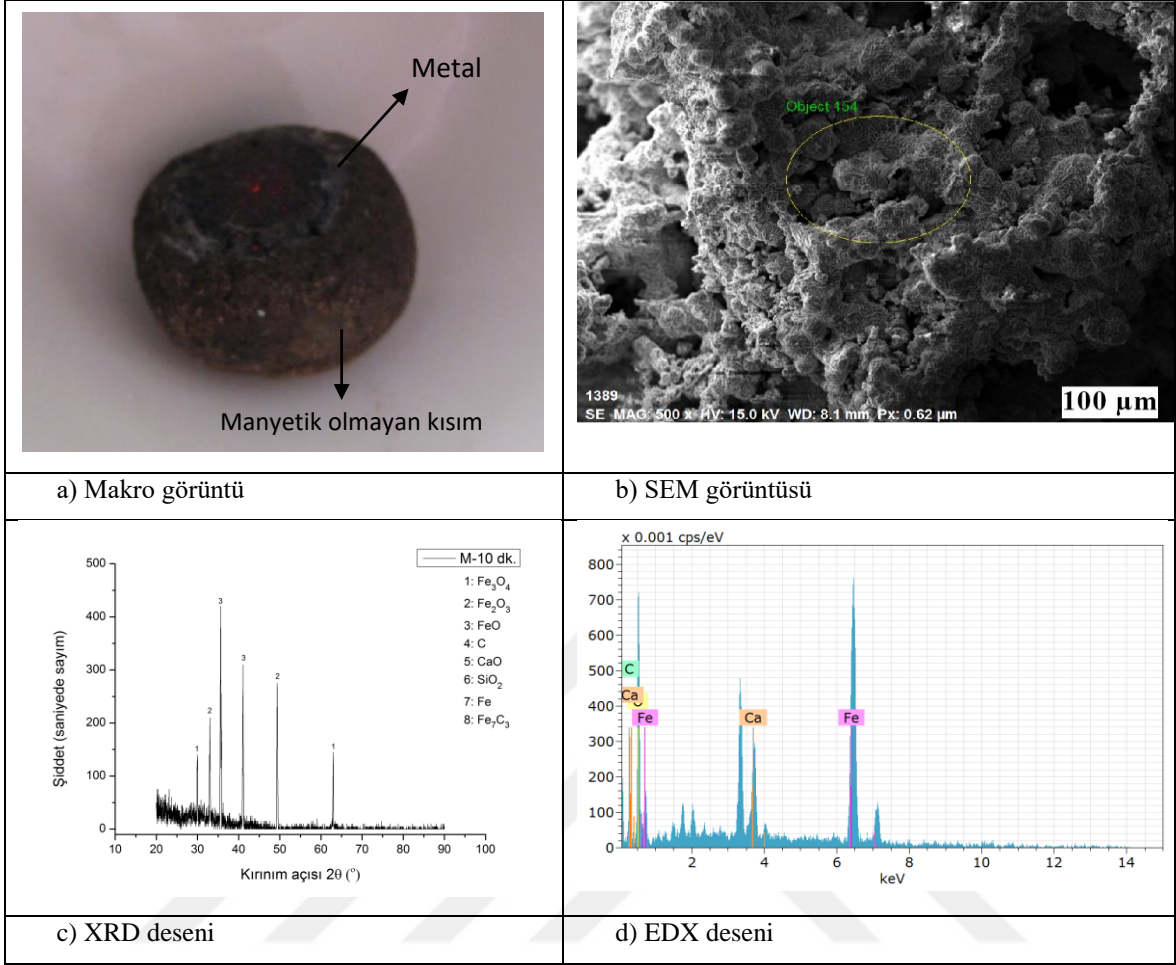
Stokiyometrik oran 4, baziklik oranı 1,2 alınarak gerçekleştirilen M serisi deneylerinde M1, M2, M3 ve M4 numunelerinin redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.55'te verilmiş, bu numunelere ait makro görüntüler, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.77 (a)-(d) ve Şekil 8.80 (a)-(d) arasında verilmiştir.



Şekil 8. 77. M1 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 56. M1 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

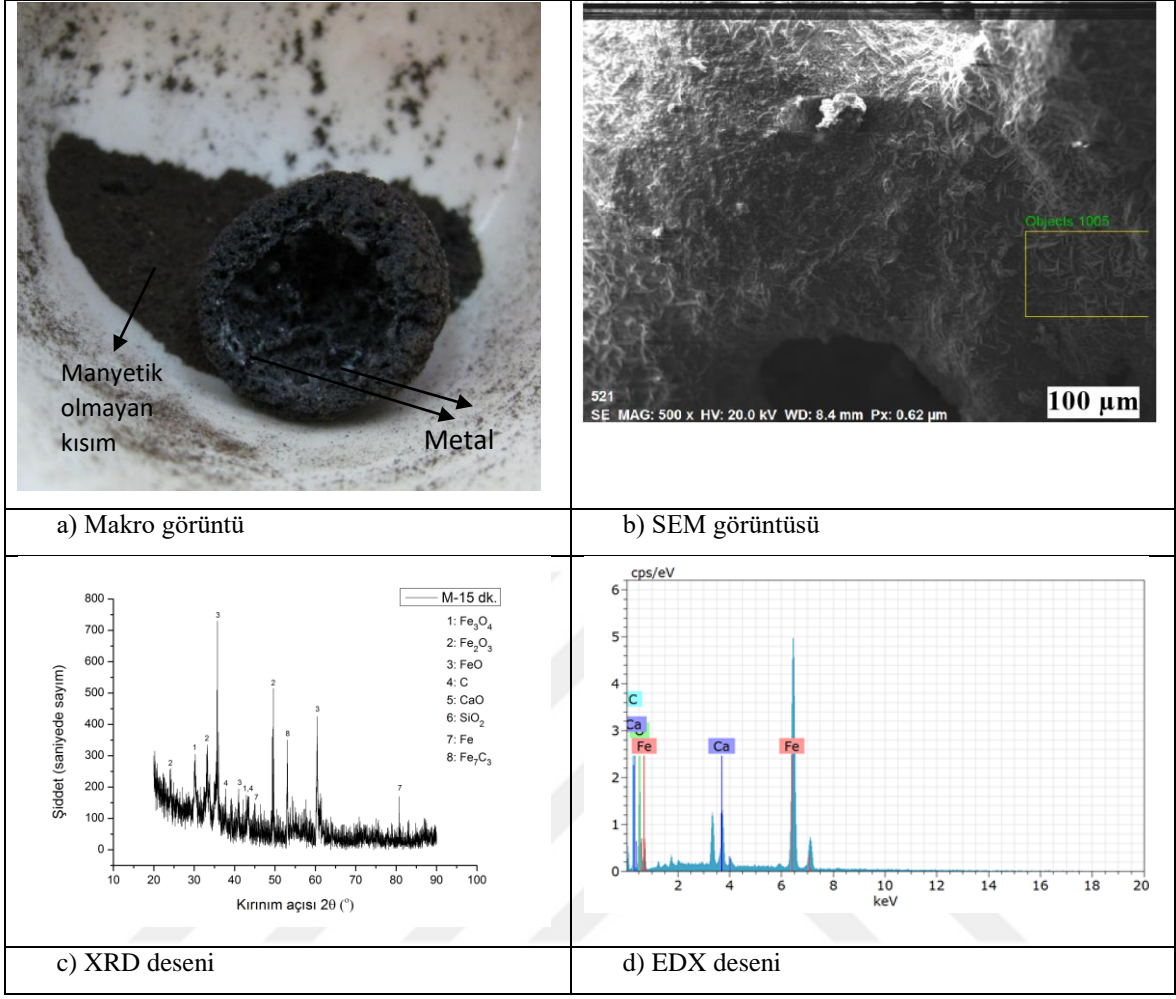
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C(wt. %)
Fe	7,97	20,70
O	57,06	42,44
C	21,69	12,11
Ca	13,28	24,75



Şekil 8. 78. M2 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 10 dk'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 57. M2 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 10 dk'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

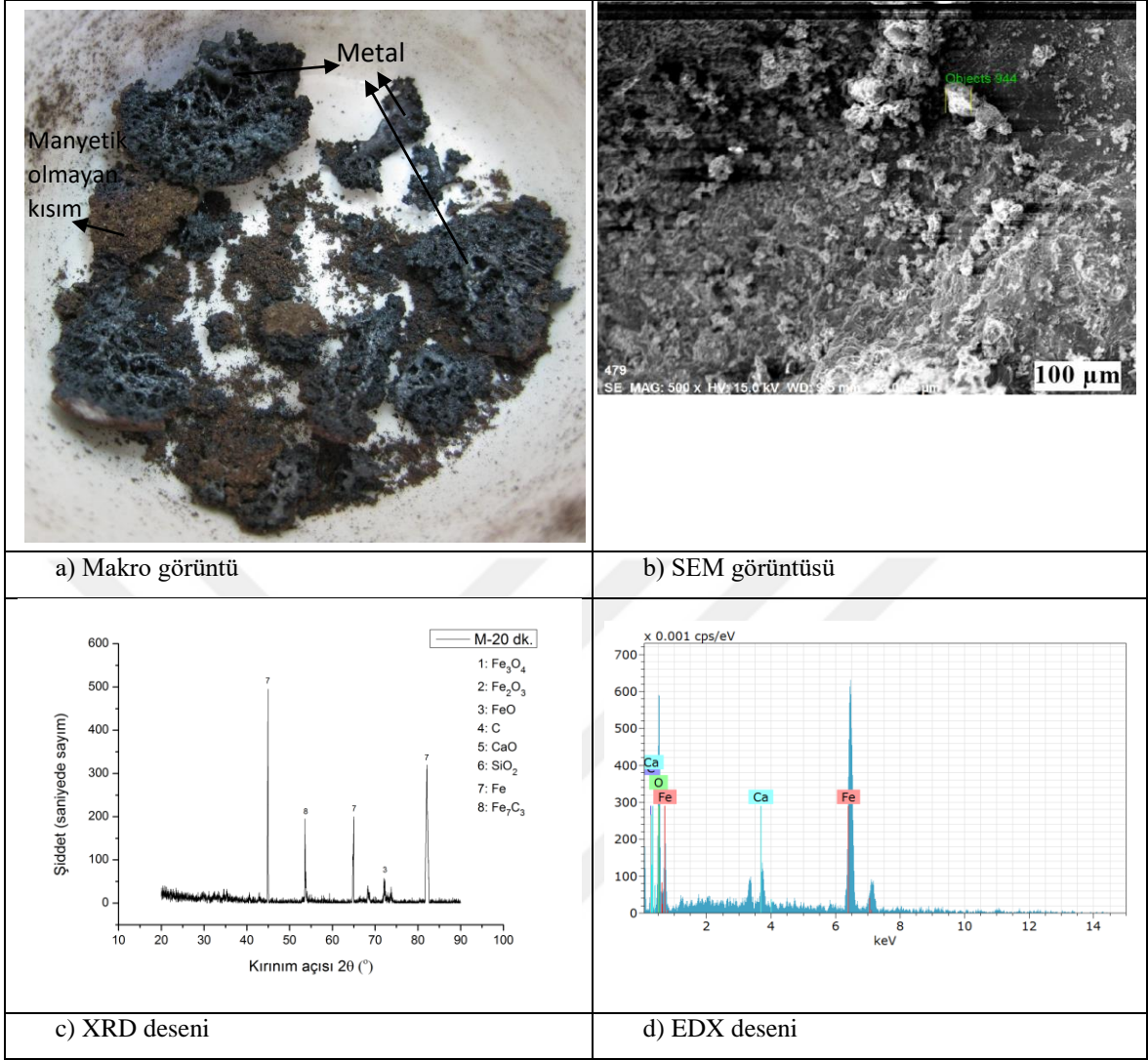
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	42,3	69,67
C	11,14	3,95
O	40,34	19,03
Ca	6,23	7,36



Şekil 8. 79. M3 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 58. M3 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	35,99	63,42
C	8,70	3,30
O	48,27	24,37
Ca	7,05	8,91

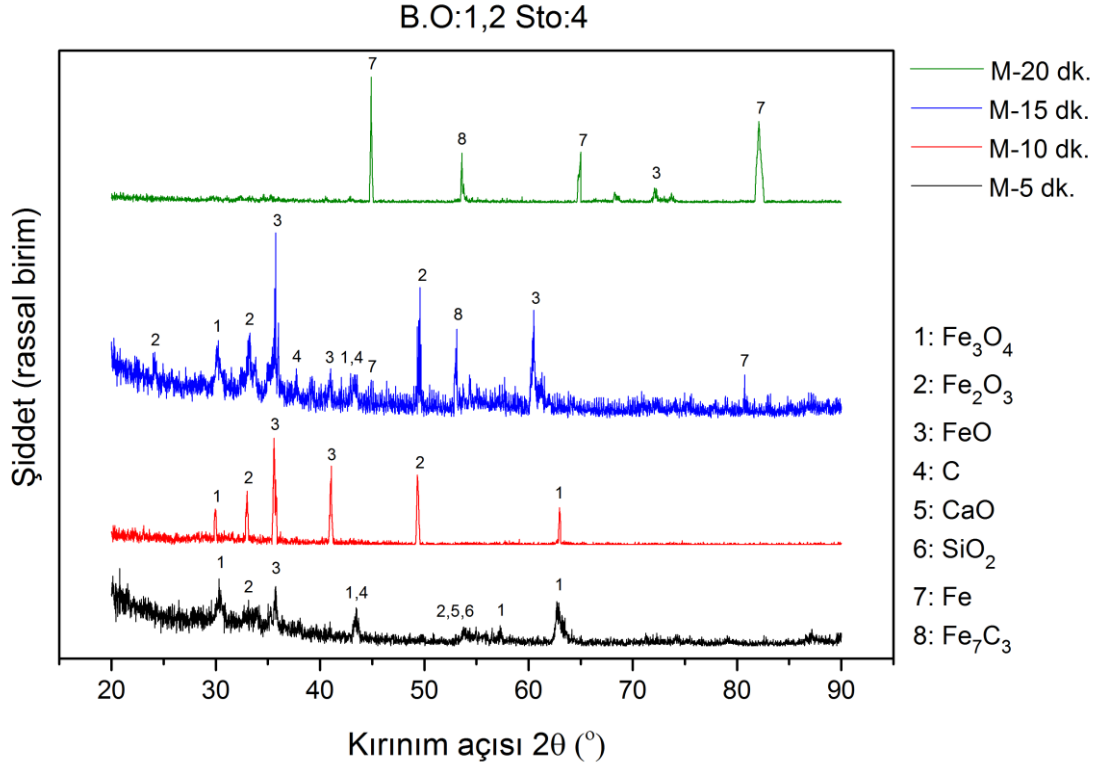


Şekil 8. 80. M4 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 59. M4 numunesi (B.O:1,2, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	45,18	73,14
C	7,55	2,63
O	43,97	20,39
Ca	3,30	3,83

Şekil 8.81’de, bazılik oranı, 1,2, stokiyometrik oran 4 olarak alınıp hazırlanan kompozit peletlerin redüksiyon sonucu elde edilen XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 8. 81. M serisinin (B.O:1,2, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

Şekil 8.81 M serisinin, Şekil 8.87 ise N serisinin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen X ışınları difraksiyon piklerinin toplu olarak verildiği şekillerdir. Hem M serisi, hem de N serisinde, 5 dakikalık işlem sonunda vüstit pikleri ortaya çıkmaktadır, 10 dakika sonunda ise hematit, manyetit ve vüstitten oluşan pikler elde edilmiştir. 20 dakikalık deneyde demir, demir karbür ve vüstit piklerinin yoğun olduğu görülmektedir. K, L, M ve N serilerinde, redüksiyon derecelerinin ve elde edilen toplam demir miktarının düştüğü görülmektedir. Bu duruma demir karbürün neden olduğu düşünülmektedir. M serisi makro görüntüleri Şekil 8.82’de bir arada görülmektedir.



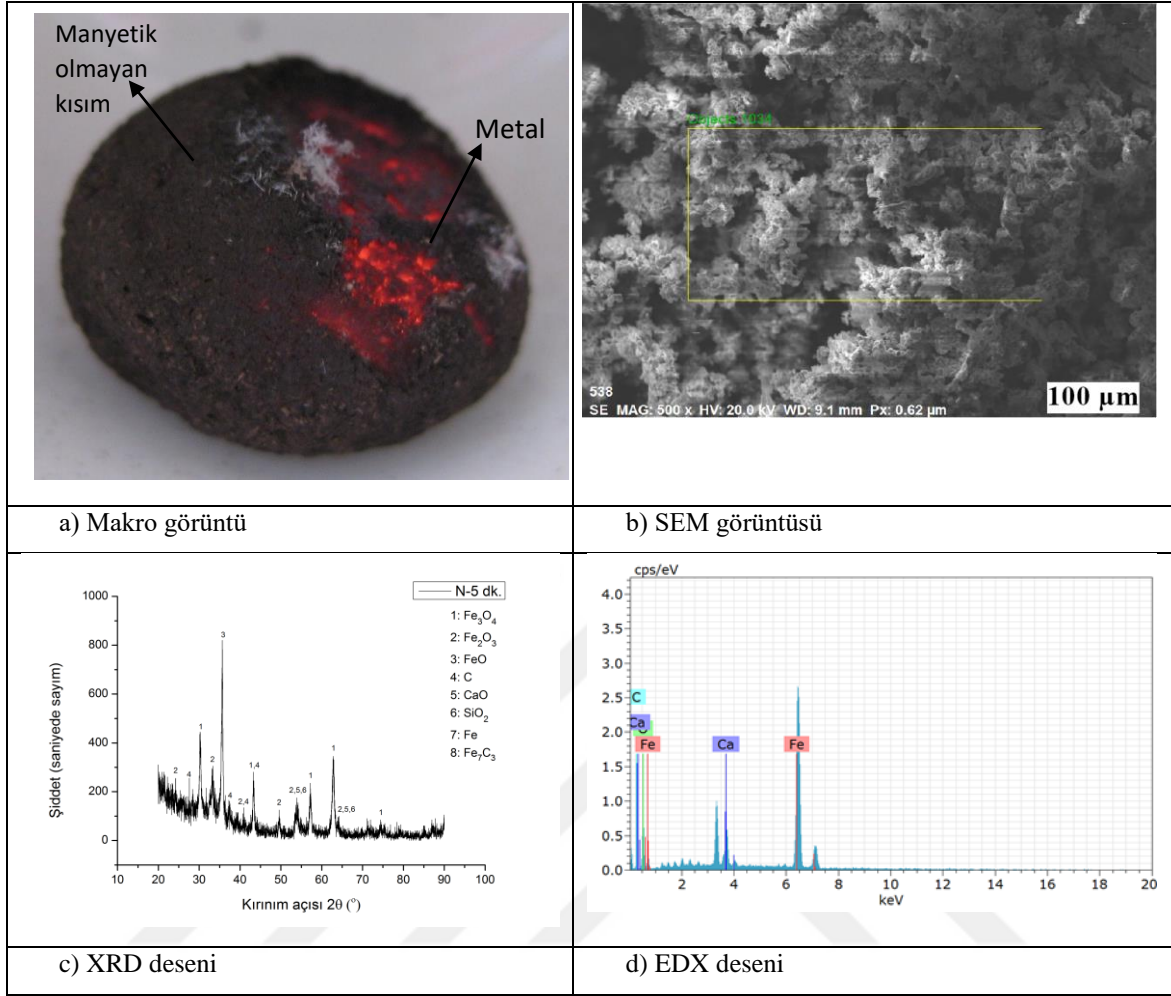
Şekil 8. 82. Redüksiyon süresine bağlı olarak M serisi (B.O:1,2, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

N Serisi

Tablo 8. 60. N serisinin özellikleri ve ulaşılan redüksiyon dereceleri ile toplam demir miktarları

Numune Adı	Stokiyometrik Oran	Baziklik Oranı (%)	Redüksiyon Süresi(dk.)	Redüksiyon Derecesi(%)	Σ Fe Miktarı (%)
N1	4	1,4	5	79,81	92,86
N2	4	1,4	10	83,46	94,07
N3	4	1,4	15	84,03	94,26
N4	4	1,4	20	84,34	94,37

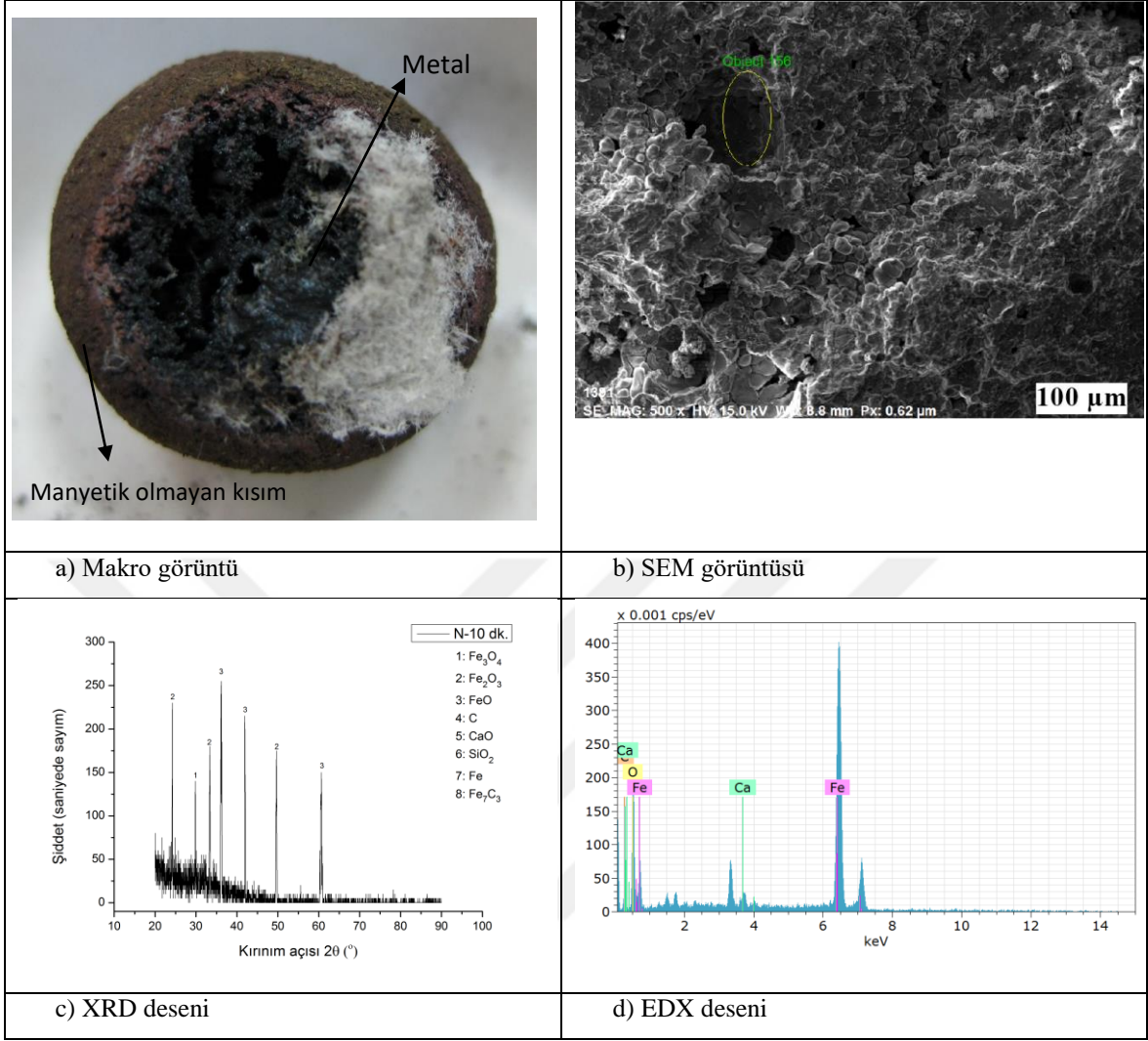
Stokiyometrik oran 4, baziklik oranı 1,4 alınarak gerçekleştirilen N serisi deneylerinde N1, N2, N3 ve N4 numunelerinin redüksiyon dereceleri ve toplam demir miktarları Tablo 8.60'da verilmiş, bu numunelere ait makro görüntüler, SEM görüntüsü, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.83 (a)-(d) ve Şekil 8.86 (a)-(d) arasında verilmiştir.



Şekil 8. 83. N1 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 61. N1 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

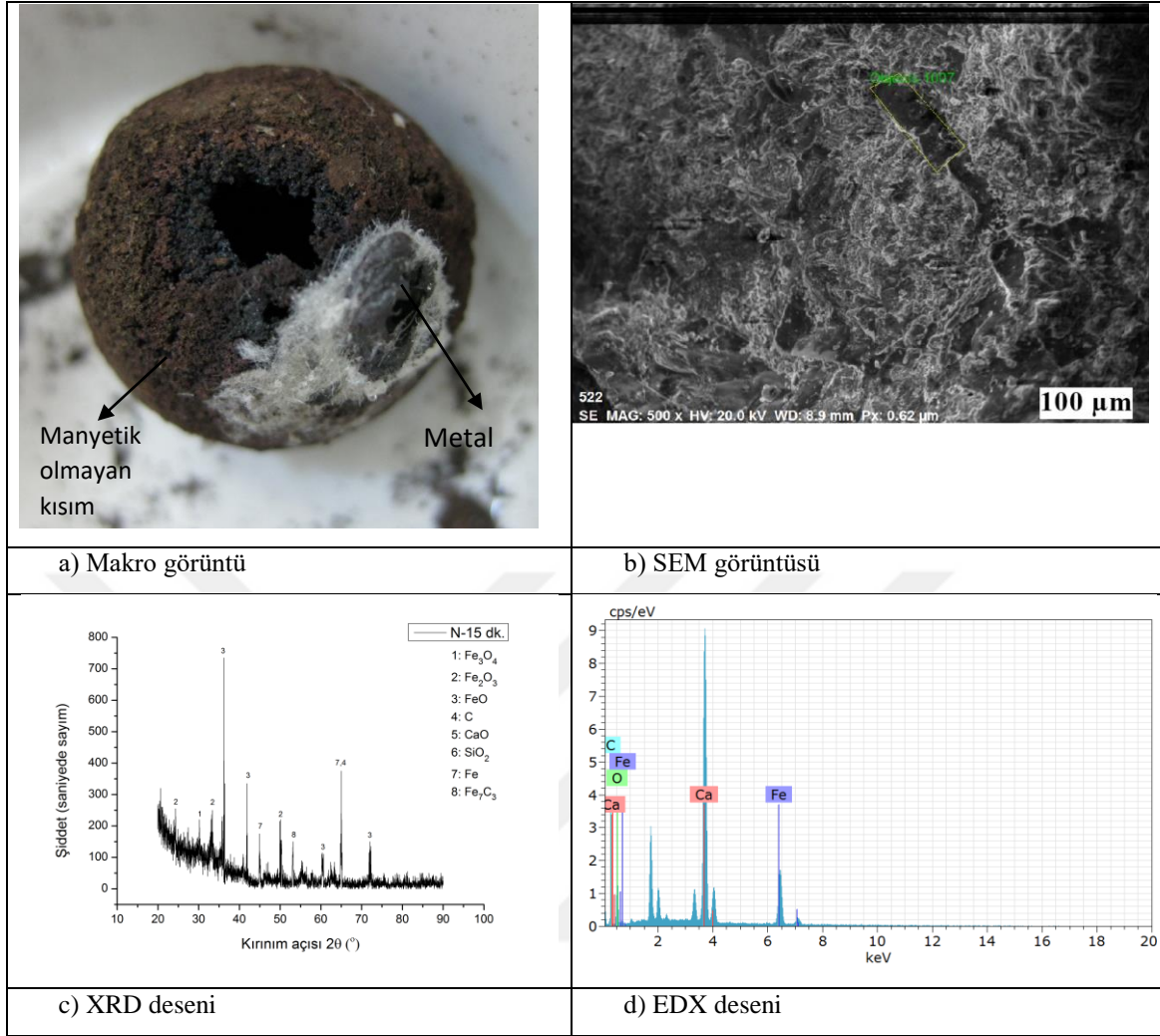
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C(wt. %)
Fe	44,77	70,17
O	40,04	17,98
C	6,65	2,24
Ca	8,54	9,61



Şekil 8. 84. N2 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 62. N2 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

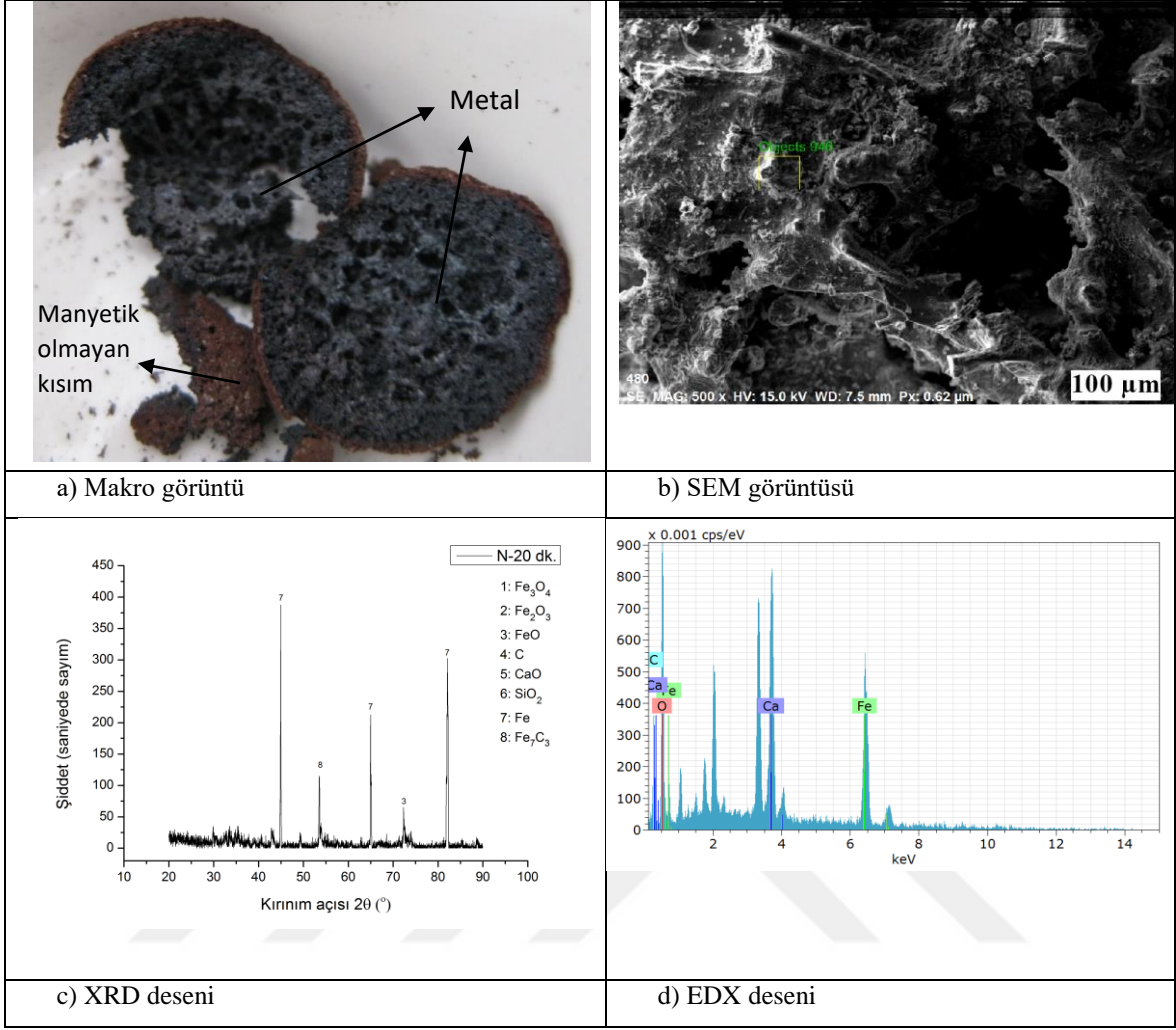
Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	61,59	84,86
C	7,97	2,36
O	29,16	11,51
Ca	1,28	1,27



Şekil 8. 85. N3 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 63. N3 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	8,33	17,91
C	4,55	2,10
O	58,70	36,15
Ca	28,42	43,84

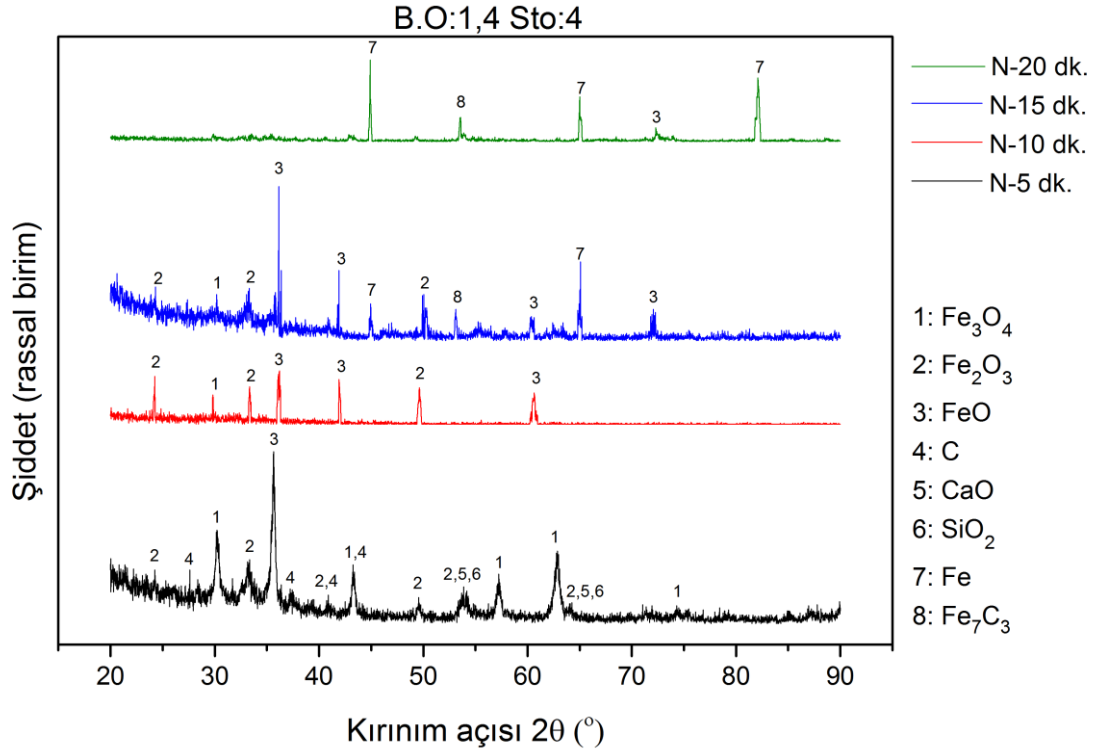


Şekil 8. 86. N4 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

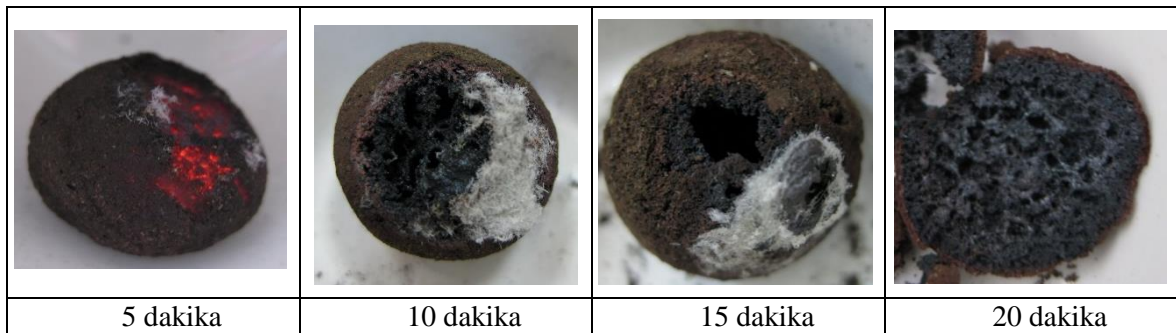
Tablo 8. 64. N4 numunesi (B.O:1,4, Sto:4) 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at. %)	Norm. C (wt. %)
Fe	17,27	36,75
C	12,09	5,53
O	54,67	33,33
Ca	15,97	24,39

1,4 bazıklık oranı ve 4 kat stokiyometrik oran ile hazırlanan kompozit peletler ile yapılan redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri toplu olarak aşağıda verilmektedir (Şekil 8.87). Şekil 8.88’de de makro görüntüler bir arada sunulmuştur.



Şekil 8. 87. N serisinin (B.O:1,4, Sto:4) 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 88. Redüksiyon süresine bağlı olarak N serisi (B.O:1,4, Sto:4) redüksiyon ürünlerinin makro değişim görüntüleri

Laboratuvar ölçekli kutu tipi fırın içerisinde demir oksitlerin redüksiyonu üzerine çalışma yapan bazı araştırmacılar, manyetit saf demire redüksiyon işleminden sonra fırın sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak 3 değişik kimyasal ve fiziksel oluşumda ürün elde edildiğini belirtmişler ve bu ürünleri “Direkt Redüklemiş Demir (DRI)”, “Geçişli Direkt Redüklenmiş Demir (TDRI)” ve “Demir Tanesi” olarak adlandırmışlardır (Benkli, 2008; Kawatra vd., 2005; Qiu vd., 2003).

900-1200 °C sıcaklıklar arasında, redükleyici bir ortamda üretilen direkt redüklenmiş demir ürünleri süngerimsi yapıda ve düşük görünür yoğunluğa sahip olan tam bir katı hal reaksiyonu ürünüdür. DRI’da cüruf oluşmadığından dolayı gang içinde bulunan SiO_2 , Al_2O_3 gibi bileşikler demirli malzemenin bünyesinde kalır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu Tablo 8.65’te görüldüğü gibi, A1, C1, D1, E2, F1, G1, K1, K2, N1 numuneleri DRI olarak elde edilmiştir. Bu ürünlerin makro görüntüleri, XRD ve SEM analizleri ve EDX desenleri Şekil 8.16 (a)-(d), 8.28 (a)-(d), 8.34 (a)-(d), 8.41 (a)-(d), 8.46 (a)-(d), 8.52 (a)-(d), 8.65 (a)-(d), 8.66 (a)-(d) ve Şekil 8.83 (a)-(d)’de verilmiştir.

Tablo 8. 65. En uygun baziklik ve stokiyometri oranı belirleme deneylerinde elde edilen ürün kategorileri

ELDE EDİLEN ÜRÜN			DENEY KOŞULLARI				
DRI (Sünger Demir)	TDRI	Demir Tanesi	Stokiyometri	Baziklik	Redüksiyon Süresi (dk.)	O ₂ Beslemesi	Vakum
A1			1	0,8	5	Var	Var
C1			1	1,2	5	Var	Var
D1			1	1,4	5	Var	Var
E2			2	0,8	10	Var	Var
F1			2	1	5	Var	Var
G1			2	1,2	5	Var	Var
K1			4	0,8	5	Var	Var
K2			4	0,8	10	Var	Var
N1			4	1,4	5	Var	Var
	A2		1	0,8	10	Var	Var
	A3		1	0,8	15	Var	Var
	A4		1	0,8	20	Var	Var
	B1		1	1	5	Var	Var
	B2		1	1	10	Var	Var
	B3		1	1	15	Var	Var
	B4		1	1	20	Var	Var
	C2		1	1,2	10	Var	Var
	C3		1	1,2	15	Var	Var
	C4		1	1,2	20	Var	Var
	D2		1	1,4	10	Var	Var
	D3		1	1,4	15	Var	Var
	D4		1	1,4	20	Var	Var
	E1		2	0,8	5	Var	Var
	E3		2	0,8	15	Var	Var
	E4		2	0,8	20	Var	Var
	F2		2	1	10	Var	Var
	F3		2	1	15	Var	Var
	F4		2	1	20	Var	Var
	G2		2	1,2	10	Var	Var
	G3		2	1,2	15	Var	Var
	H1		2	1,4	5	Var	Var
	H2		2	1,4	10	Var	Var
	H3		2	1,4	15	Var	Var
	H4		2	1,4	20	Var	Var
	K3		4	0,8	15	Var	Var
	K4		4	0,8	20	Var	Var
	L1		4	1	5	Var	Var
	L2		4	1	10	Var	Var
	L3		4	1	15	Var	Var
	L4		4	1	20	Var	Var
	M1		4	1,2	5	Var	Var
	M2		4	1,2	10	Var	Var
	M3		4	1,2	15	Var	Var
	M4		4	1,2	20	Var	Var
	N2		4	1,4	10	Var	Var
	N3		4	1,4	15	Var	Var
	N4		4	1,4	20	Var	Var
		G4	2	1,2	20	Var	Var

Literatürde, sünger demir diye adlandırılan ürünün makro görüntüsü Şekil 2.11’de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen görüntülerle karşılaştırıldığında bu numunelerin DRI olarak kabul edilebileceği görülmektedir.

Geçişli direkt redüklenmiş demir ürünleri ise kısmi cüruf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI’ya göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. TDRI, DRI’ya göre kısmi ergimeden kaynaklanan daha iyi metalizasyon derecesi ve daha çok karbon çözünürlüğüne sahip bir üründür. E3, E4, F4, K3, K4, L4, M4, N2, N3 ve N4 numaralı numunelerde (özellikle 15 dakikalık deneylerde) kısmen literatüre uygun TDRI elde edildiği görülmüştür. Bu numunelere ait makro görüntüler Şekil 2.12’de verilen literatür görüntüleri ile kıyaslama yapıldığında TDRI oldukları anlaşılmaktadır. Bu numunelerde metalik demirin yanı sıra SiO₂, CaO, Al₂O₃ gibi cüruf bileşenlerinin de var olduğu ve metal cüruf ayırımının tam olarak yapılamadığı belirtilmektedir. Yine elde edilen serilerden A2, A3, A4, B1, B2, B3, B4, C2, C3, C4, D2, D3, D4, E1, F2, F3, G2, G3, H1, H2, H3, H4, L1, L2, L3, M1, M2 ve M3 kodlu numuneler büyük oranda DRI olmakla birlikte kısmi ergimelerden dolayı TDRI olarak isimlendirilebilirler. Literatürde bu ürünün elde edildiği sıcaklıklar, yarı ergitme koşulları olarak tanımlanmakta ve bu sıcaklık aralığının 1300-1350 °C arasında olduğu en az 15 dakikalık işlem sonucu elde edildiği bildirilmektedir (Benkli, 2008; Kawatra vd., 2005; Qui vd., 2003).

Yine literatürde demir tanesi olarak adlandırılan ürünün, redükleyici olarak kokun kullanıldığı çalışmalarda, 1400 °C sıcaklıkta 10-15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneylerde elde edildiği belirtilmektedir. Bu ürünün görüntüsü Şekil 2.16’da verilmektedir. Bu doktora çalışmasında, literatüre uygun demir tanesi, G4 olarak adlandırılan numunede elde edilmiştir. G4 numunesine ait (Şekil 8.55 (a)-(d)) makro görüntü, XRD ve SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere metal-cüruf ayırımı neredeyse tam olarak gerçekleşmiş, XRF analizi sonucuna göre toplam demir miktarı %99,45 değerine kadar çıkmıştır. Cüruf ayırımı, cüruf ve metal gibi yalnızca iki karışmayan sıvı ürün oluşturulduktan sonra elde edilebilir. Bu sıvılar, yoğunluktaki farklılıklar ve yüzey gerilimi etkilerinden dolayı ayrılırlar.

Baziklik oranı (CaO+MgO/SiO₂+Al₂O₃) 1,2, stokiyometrik oran 2 alınarak hazırlanan kompozit peletin 2 l/sa. hızla beslenen oksijen gazı atmosferinde vakumlama yapılarak gerçekleştirilen deneylerinde en uygun sonuçlar elde edilmiştir.

Oksijen gazı beslemesi sonucu kompozit peletin bünyesinde bulunan karbonun oksijenle reaksiyona girmesi ile oluşan gazların mikrodalga fırın içinde kalması, redüksiyon işleminin durmasına neden olmuştur. İyonize olmamış gazın çok iyi dielektrik özelliklerinin olduğu literatürde kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, plazmada pozitif veya negatif yüklü bir parçacık kütlesi vardır ve elektromanyetik özellik çok karmaşık hale gelir. Plazma, alternatif bir elektromanyetik alanda bir dielektrik olarak, ancak kararlı bir elektromanyetik alanda iyi bir iletken olarak görev yapar (Menéndez vd., 2010). Mikrodalga alanında kömür içeren metal oksitlerin karbotermik indirgenmesi büyük önem taşımaktadır. Gazların dielektrik özelliği üzerindeki artış, gazların polarize gaz molekülleri veya iyonize gaz iyonları oluşturmak için mikrodalga enerjisini kolayca emebileceği anlamına gelir. İndirgeme reaksiyonu sistemin aktivasyon enerjisini artırabilir.

Bu nedenle, mikrodalga fırın içerisinde oluşan gazlar vakumlanarak ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Aynı zamanda oksijen gazının etkisinin anlaşılması için, en uygun sonuçların elde edildiği G serisi deneyleri gaz beslemesi yapılmadan, sadece vakumlama ile mikrodalga işlemine maruz bırakılarak deneylerin devamının yapılmasına karar verilmiştir.

-G Serisi Sadece Vakumlama Yapılarak Gerçekleştirilen Redüksiyon Deneyleri

Yüksek fırın içerisinde, fırının üst tarafından beslenen katıların alt taraftan belirli bir basınçla yukarı doğru hareket eden gazlarla reaksiyonu sonucu, katılar içerisinde bulunan demir oksitler indirgenir. Dolayısı ile sistem bir hareketli yatak sistemidir. Ayrıca indirgemenin gerçekleştiği bölgede sıcaklık değişkendir.

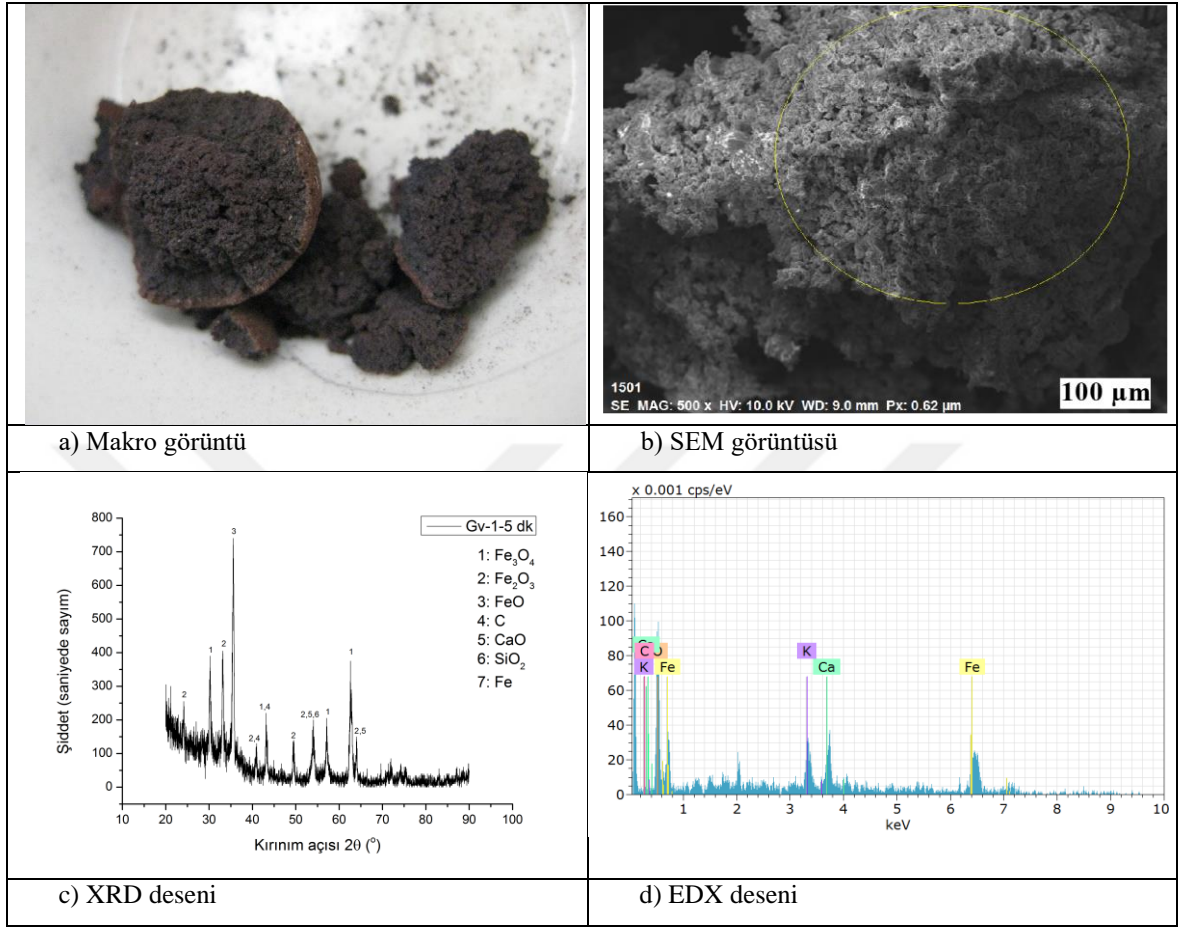
-45 µm tane boyutuna sahip konsantre, redükleyici olarak kullanılan karbonize çay tesis atığı, baziklik oranı 1,2 olacak şekilde ilave edilen CaO harmanlanıp, bağlayıcı ilavesi yapılarak hazırlanan kompozit peletin mikrodalga fırında oksijen gazı beslemeden, sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen deneylerinde elde edilen makro görüntüler, SEM/EDX ve XRD analiz sonuçları sırasıyla, Şekil 8.89 (a)-(d), Şekil 8.90 (a)-(d), Şekil 8.91 (a)-(d) ve Şekil 8.92 (a)-(d) arasında verilmiştir.

Tablo 8. 66. Sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen G serisi deneyleri

Numune Adı	Baziklik Oranı	Stokiyometrik Oran	Redüksiyon Süresi (dk.)	Redüksiyon Derecesi (%)
Gv-1	1,2	2	5	74,36
Gv-2	1,2	2	10	74,79
Gv-3	1,2	2	15	77,12
Gv-4	1,2	2	20	77,51

Şekil 8.89 (a)'da verilen makro görüntüde, kompozit peletin DRI olarak kaldığı, bünyede gang olarak adlandırılan SiO₂, CaO gibi bileşenlerin olduğu görülmektedir. Kısmen vüstit piki görünse de, manyetit ve hematit pikleri daha yoğun olarak görülmektedir. Konsantrenin hematit ve manyetitten oluştuğu düşünülürse, oksijen beslemesi yapılmadan gerçekleştirilen redüksiyon işleminin Şekil 8.89 (a) ve Şekil 8.90 (a)'da verilen makro görüntülerden kompozit peletlerin DRI formunda oldukları anlaşılmaktadır. Şekil 8.91 (a) ve Şekil 8.92 (a)'da verilen makro görüntüler ise elde edilen ürünün TDRI olduğunu göstermektedir. Tablo 8.66'da elde edilen redüksiyon dereceleri yer almaktadır. Şekil 8.93'te XRD görüntüleri, Şekil 8.94'te makro görüntüler bir arada sunulmuştur. Tablo 8.67-8.70 aralığında seçili alan EDX sonuçları görülmektedir.

Redükleyici olarak karbonize çay tesis atığı kullanılarak 5 dk. sadece vakum yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon sonuçları;

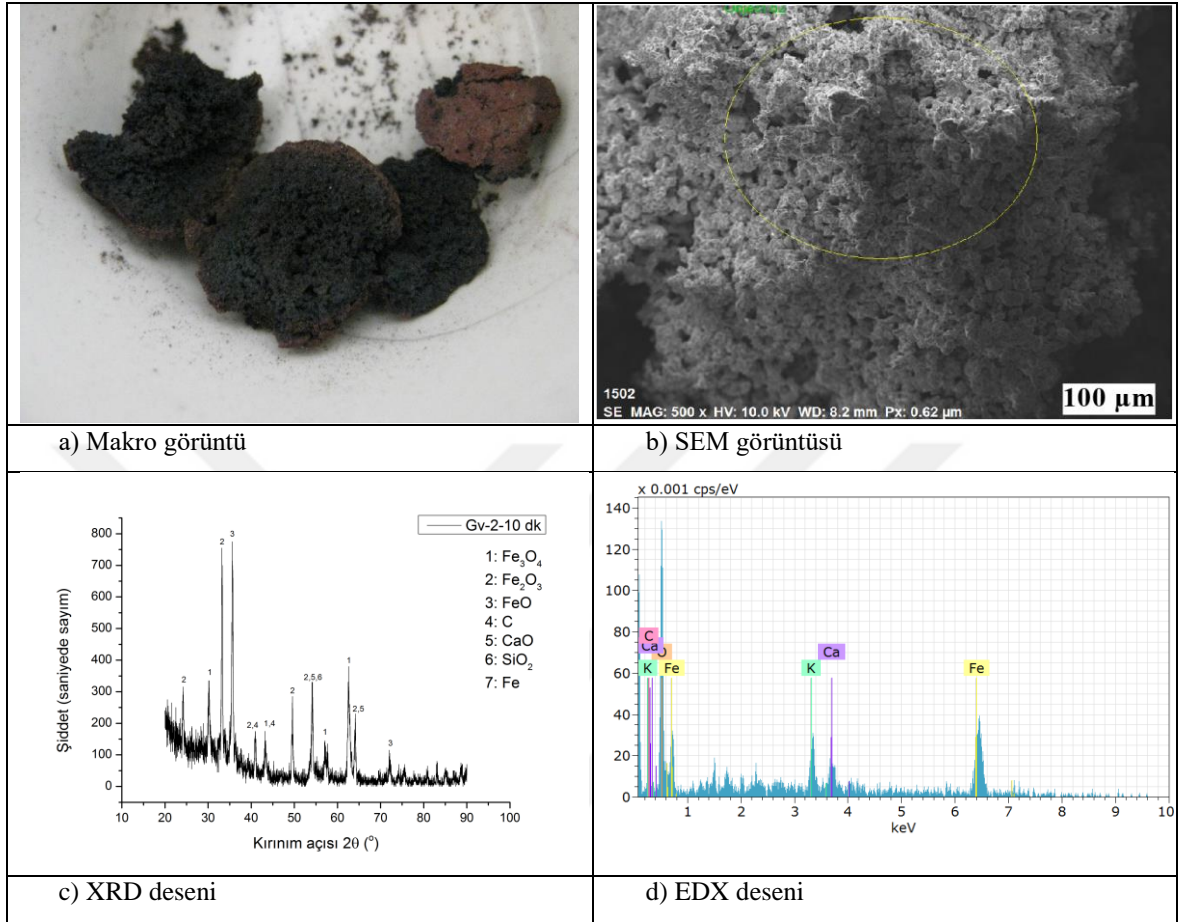


Şekil 8. 89. G serisi kompozit peletinin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 67. G serisi kompozit peletinin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	46,69	69,39
O	40,76	17,36
Ca	7,06	7,53
K	5,50	5,72
C	-	-

Redükleyici olarak karbonize çay tesis atığı kullanılarak 10 dk. sadece vakum yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon sonuçları;

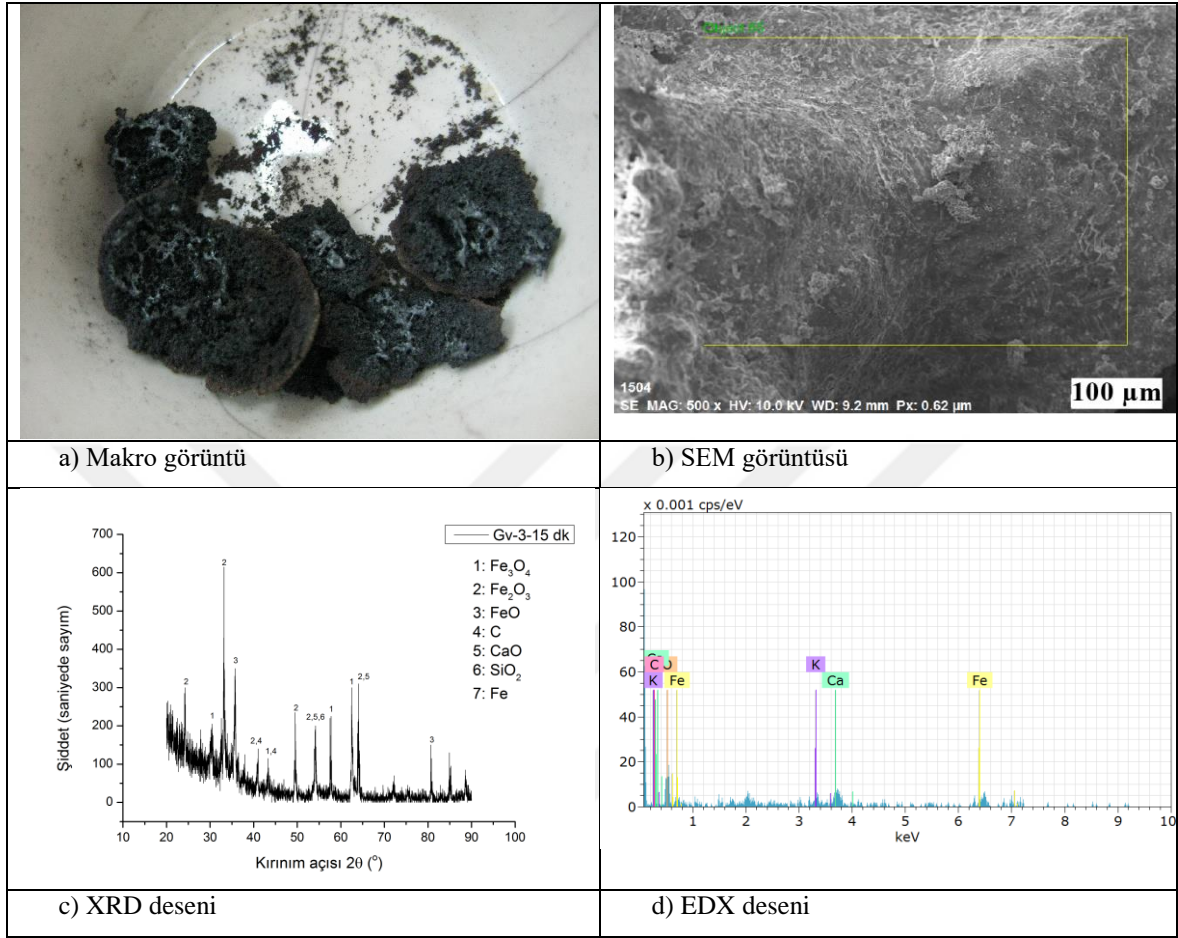


Şekil 8. 90. G serisi kompozit peletinin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 68. G serisi kompozit peletinin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	49,73	73,37
O	41,63	17,59
Ca	4,20	4,44
K	4,45	4,59
C	-	-

Redükleyici olarak karbonize çay tesis atığı kullanılarak 15 dk. sadece vakum yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon sonuçları;

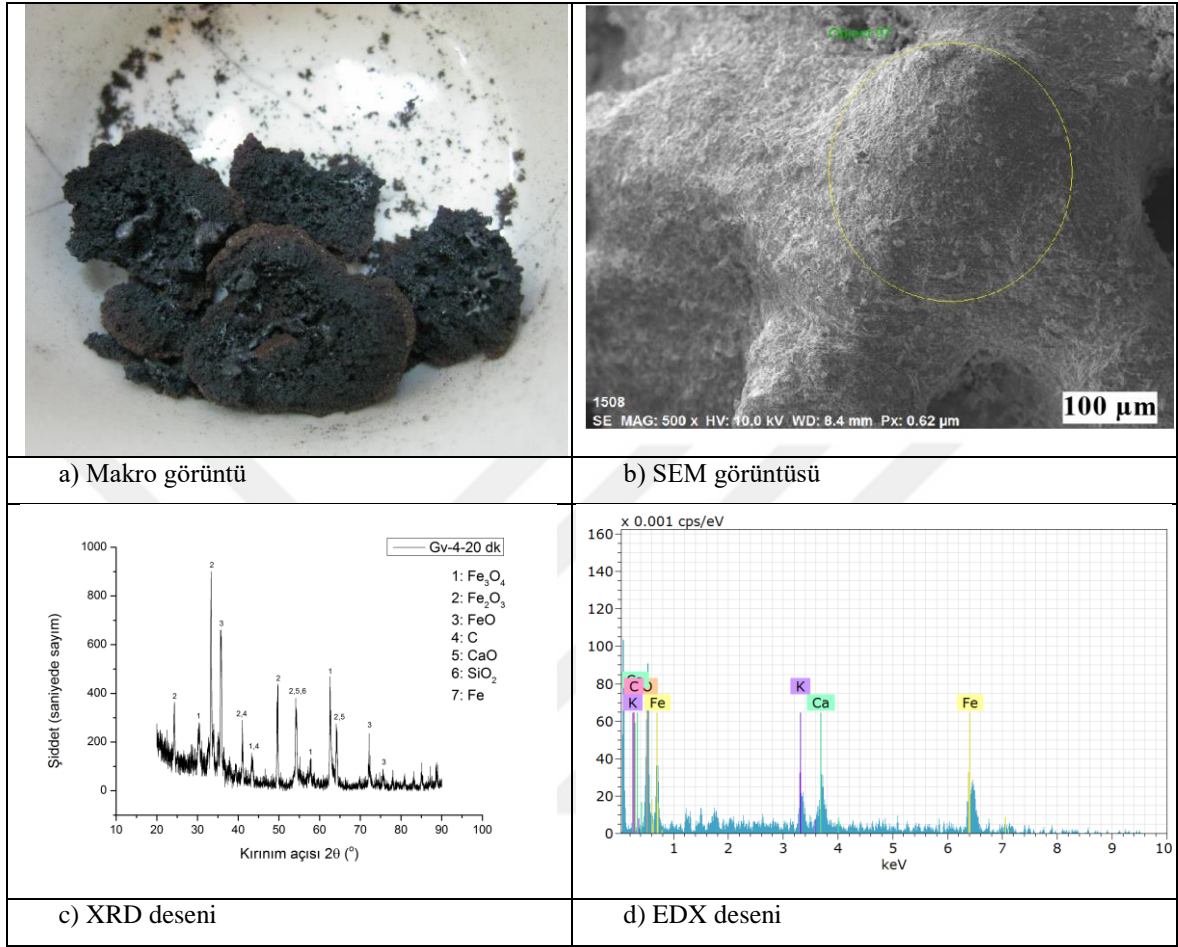


Şekil 8. 91. G serisi kompozit peletinin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 69. G serisi kompozit peletinin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	34,51	56,61
O	47,62	22,38
Ca	16,59	19,54
K	1,28	1,47
C	-	-

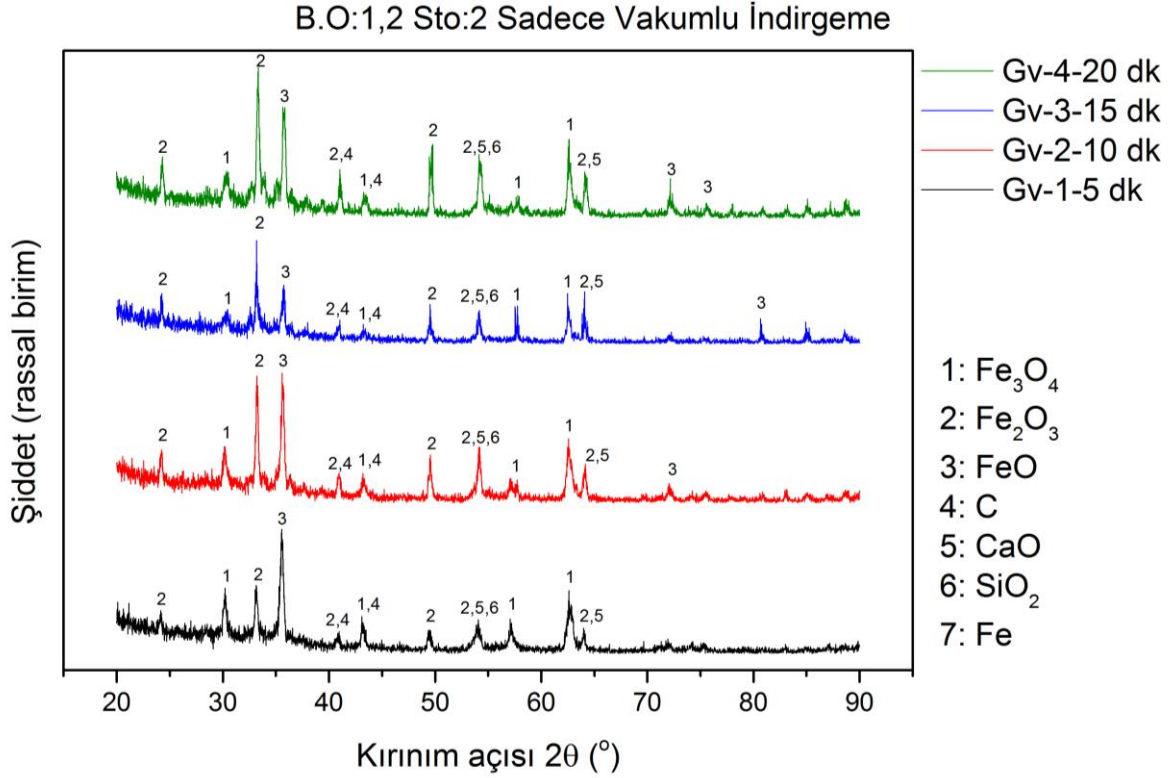
Redükleyici olarak karbonize çay tesis atığı kullanılarak 20 dk. sadece vakum yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon sonuçları;



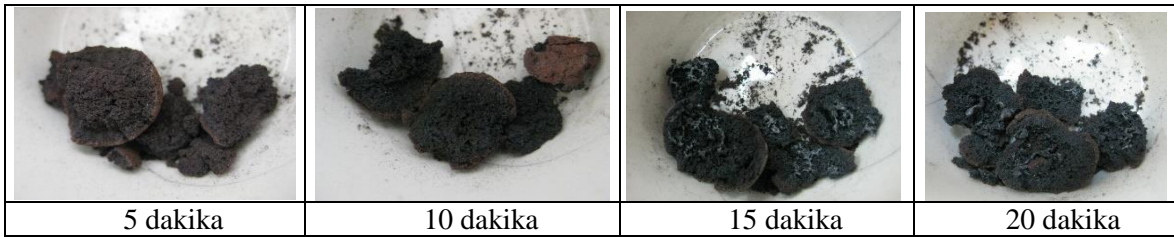
Şekil 8. 92. G serisi kompozit peletinin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 70. G serisi kompozit peletinin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	56,83	77,45
O	33,31	13,00
Ca	6,27	6,13
K	3,59	3,42
C	-	-



Şekil 8. 93. G serisi kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 94. G serisi kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri

G4 kodlu numunede elde edilen demir tanesi, oksijen beslenmeden gerçekleştirilen bu kompozit peletlerde elde edilememiştir. Bunun yanı sıra, oksijen beslenerek gerçekleştirilen deneylerde, pelet yüzeyinde görülen hematitleşme, bu kompozit peletlerde görülmemiştir. Bu çalışmada kullanılan manyetit esaslı peletlerin indirgenme sürecinde hız belirleyici reaksiyonun karbonun oksitlenme reaksiyonları olduğu düşünülse de literatür taramasında bu durum net olarak ortaya konulmamıştır. Bazı araştırmacılar (Sun ve Lu, 1999; Seaton vd., 1983) pelet içinde iletken ısı transferinin sınırlayıcı olabileceğini öne sürmektedir, bazı araştırmacılar (Pistorius ve de Villiers, 2000) ise ısı iletiminin belirli büyüklükteki peletlerin

redüksiyonunda önemli olmadığını vurgulamışlardır. Ancak çalışmalarımızda pelet boyutunun, oksijen gazı beslemesinin, ortamda oluşan gazların vakumlanmasının, redüksiyon reaksiyonlarının hızına etki ettikleri görülmüştür.

Oksijen beslemeden gerçekleştirilen redüksiyon reaksiyonlarında kompozit pelet içinde manyetik ve elektriksel alandan kaynaklı oluşan basınç artışı karbon monoksit oluşturmak için gerekli olan Boudouard reaksiyonunu baskılamış ve ürün tam olarak dönüşüm gerçekleştirememiştir.

8.6. Mikrodalga Fırında Gerçekleştirilen Redüksiyon İşlemlerine Tane Boyutunun Etkisi

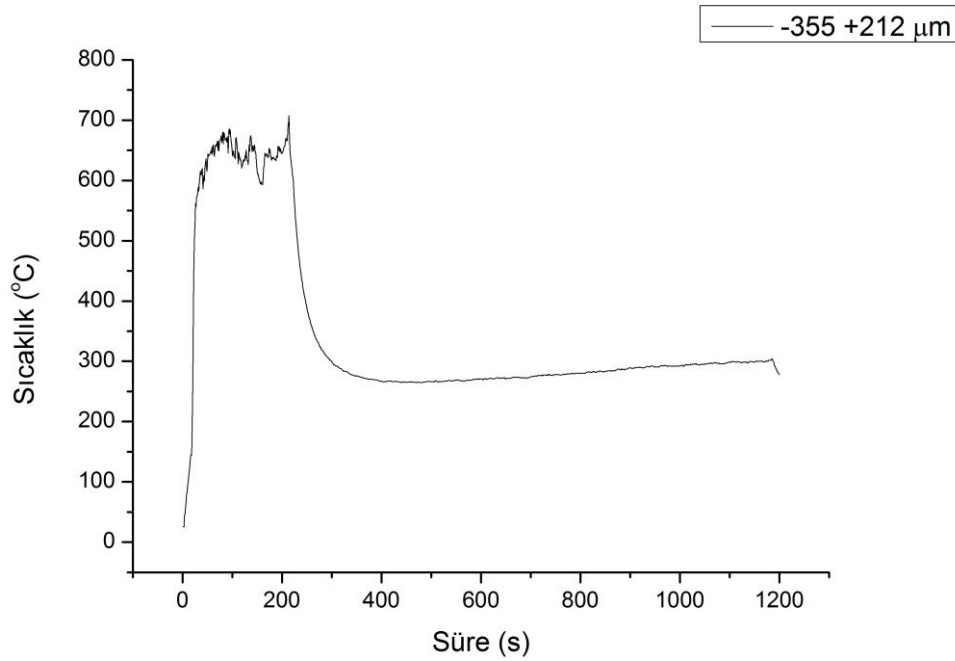
Redükleyici eleman olarak ister gaz isterse katı karbon kullanılsın, metal oksitlerin redüksiyonunda tane boyutu önemli bir rol oynar. Küçük tane boyutuna sahip mineralin yüzey alanı daha büyük olur ve dolayısıyla reaksiyona girecek yüzey artar. Demir oksit parçacıklarının boyutunun çok küçük olmaması halinde, herhangi bir anda ve peletin herhangi bir bölgesinde hem metal, hem de oksitten oluşan kısımlar görülebilir. Demir oksitlerin indirgenmesi topokimyasal bir reaksiyon olup belli bir indirgenme süresi sonunda parçanın yüzeyinde demir tabakası varken; çekirdeğinde indirgenmemiş demir oksit bulunabilmektedir. Bu nedenle gerçek bir indirgenme bölgesinde Fe_3O_4 fazı ile Fe fazı arasındaki sınır, kesin bir alan değil de bir hacim olması beklenir.

-45 μm tane boyutunda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen en uygun sonuçların daha iri tane boyutları ile kıyaslanabilmesi amacıyla, bu bölümde deneysel çalışmaların başlangıcında farklı tane fraksiyonlarına ayrılan konsantreler üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla, -355 +212, -212 +150, -150 +106, -106 +75 ve -75 +45 μm tane boyutlarına sahip konsantreler, önceki bölümde belirlenen stokiyometrik ve baziklik oranı sabit alınıp, karbonize ürün ve CaO ilave edilerek hazırlanan kompozit peletler mikrodalga fırında farklı sürelerde oksijen beslemesi ile birlikte vakumlama yapılarak redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

8.6.1. -355 +212 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

-355 +212 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.95'te, bu kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimlerini gösterir çizelge ise Tablo 8.71'de verilmiştir. İşlem sonucunda hesaplanan redüksiyon oranları da aynı tabloda görülebilir.

Aynı tane boyutuyla üretilen kompozit peletlerin, farklı sürelerde mikrodalga işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen, makro görüntüleri, XRD, SEM ve EDX analizleri, Şekil 8.96 (a)-(d), Şekil 8.97 (a)-(d), Şekil 8.98 (a)-(d) ve Şekil 8.99 (a)-(d)'de verilmektedir.



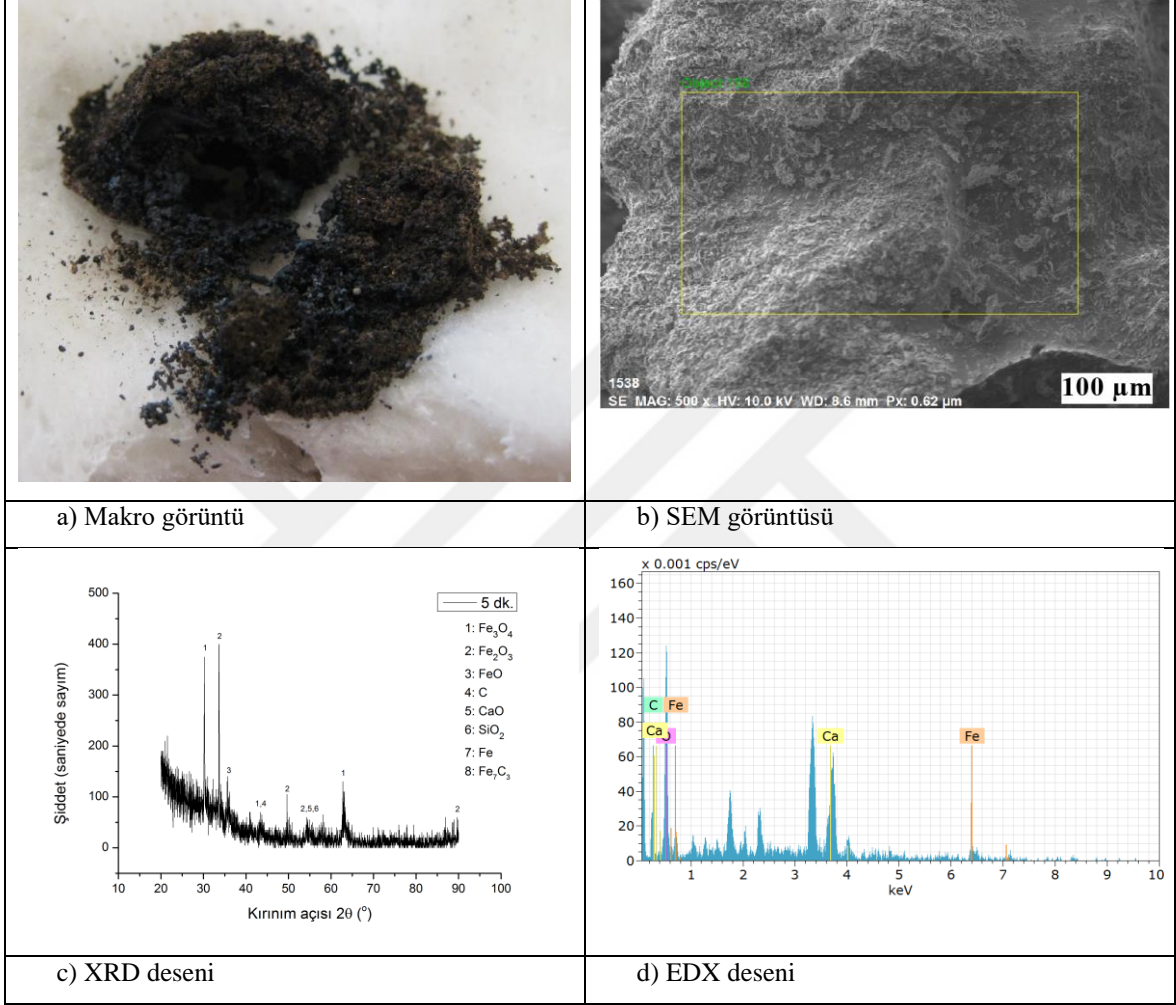
Şekil 8. 95. -355 +212 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

Tablo 8. 71. -355 +212 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Tane Boyutu (µm)	-355 +212			
Süre (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	300,3	270,7	289	277,8
Redüksiyon oranı (%)	72,33	74,22	79,51	82,02
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	214. saniyede 707,8 °C			

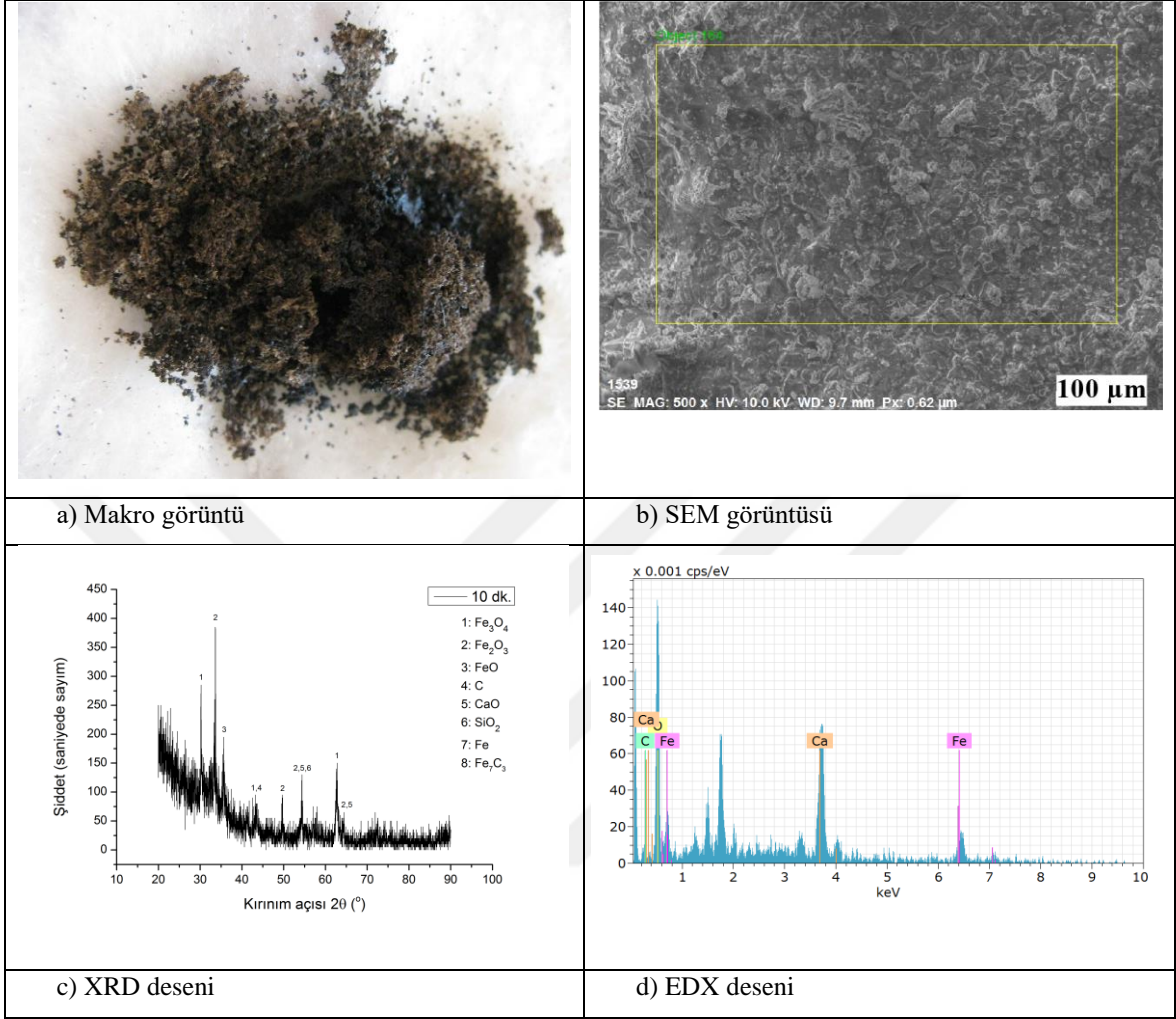
Şekil 8.95 ve Tablo 8.71 birlikte incelendiğinde -355 +212 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika süren mikrodalga işlem süresi içerisinde en yüksek pelet sıcaklığı 214. saniyede 707,8 °C olarak ölçüldüğü görülmektedir.

İşlem süresi: 5 dk.

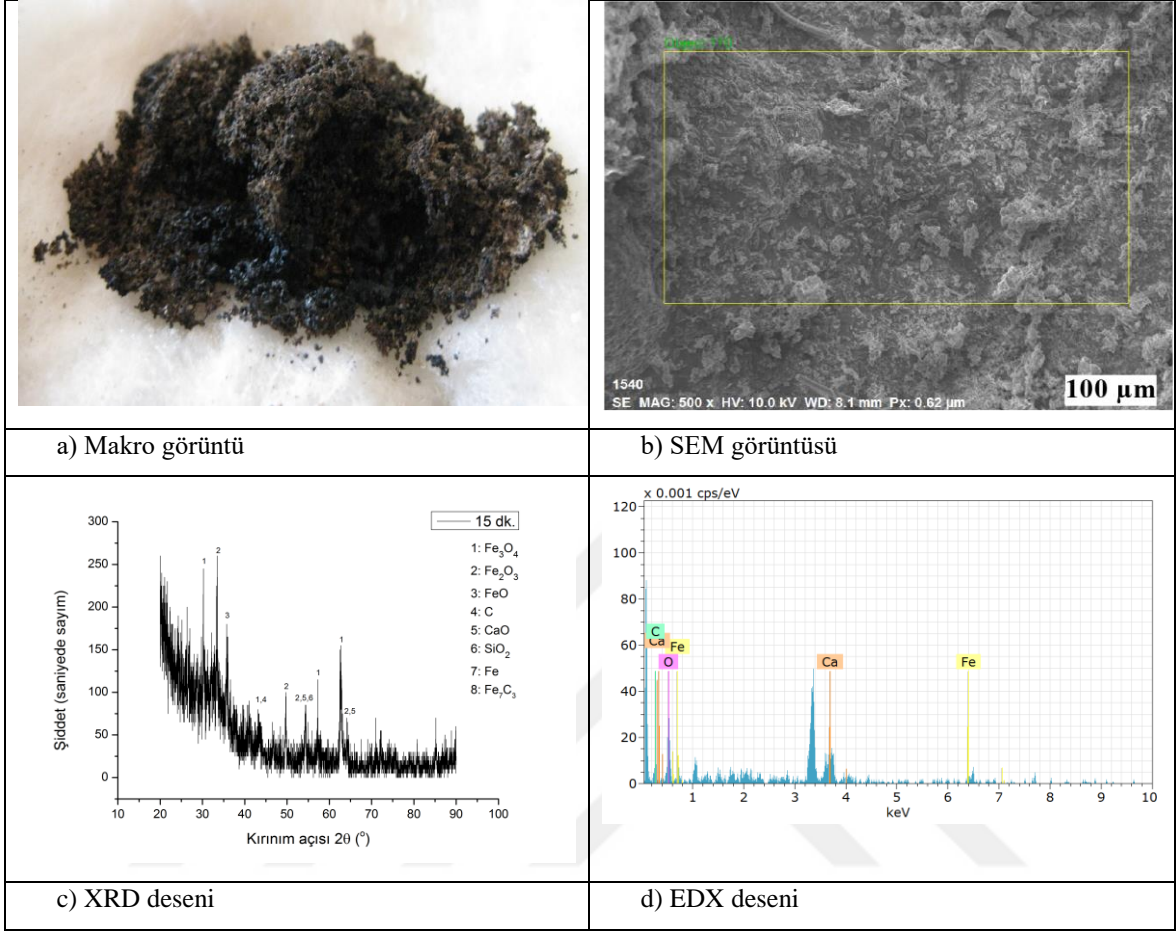


Şekil 8. 96. -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem süresi:10 dk.

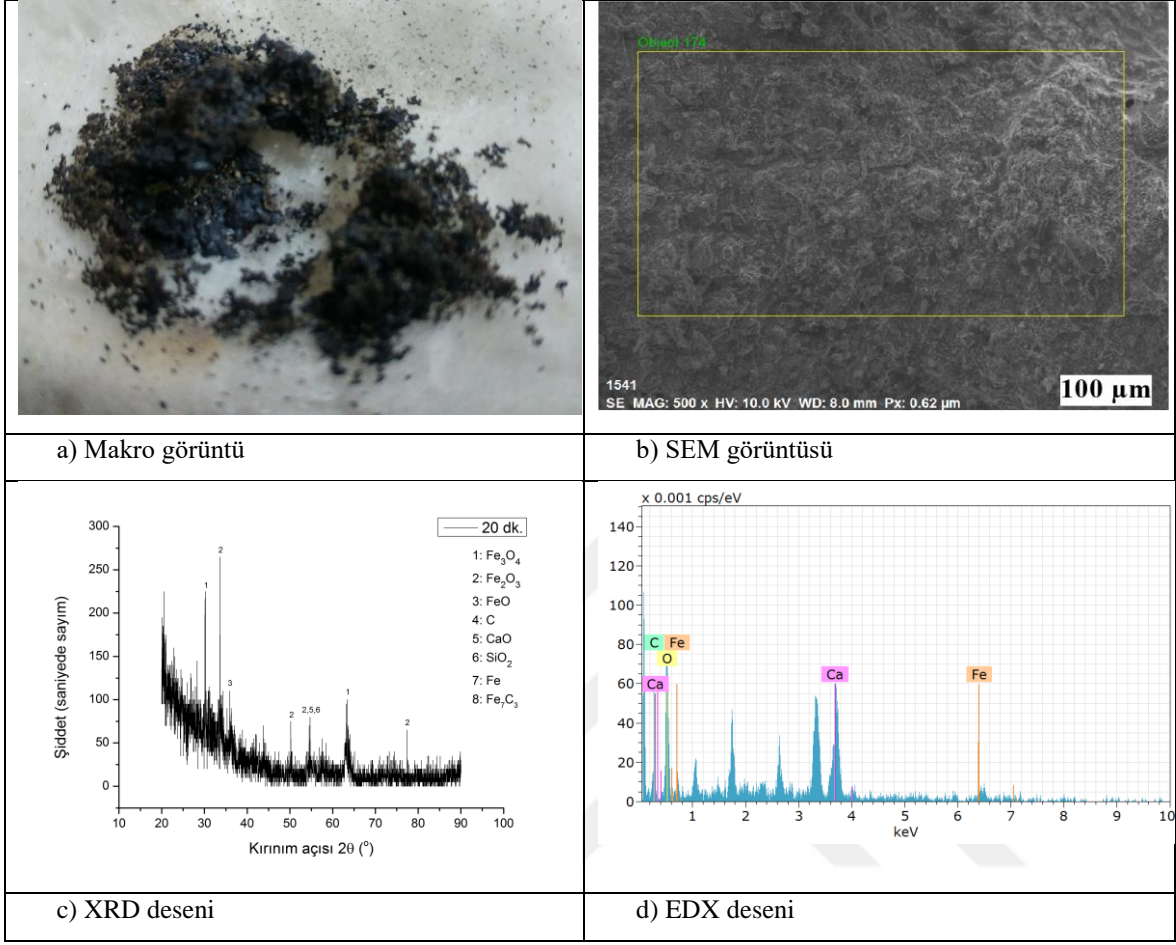


İşlem süresi:15 dk.

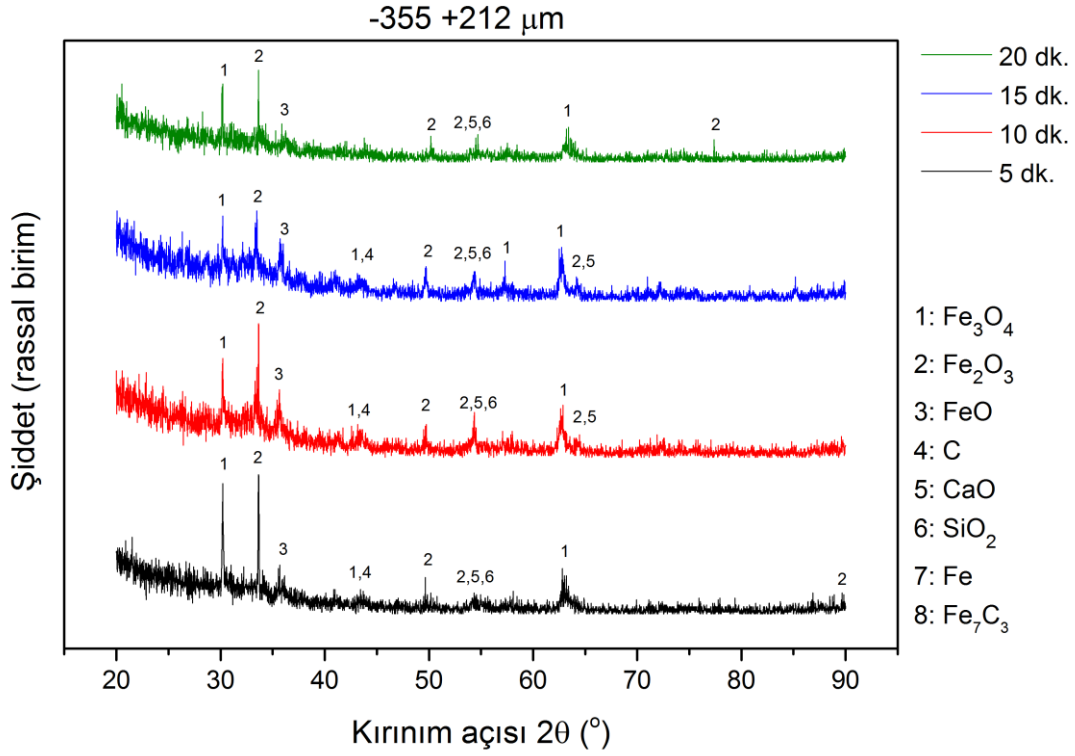


Şekil 8. 98. -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem süresi:20 dk.



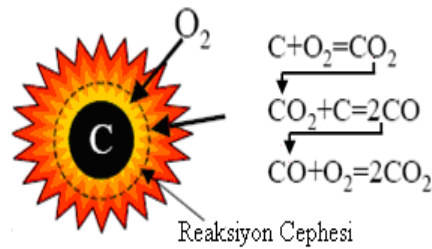
Şekil 8. 99. -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni



Şekil 8. 100. -355 +212 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

-355 +212 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga işlem süresi içerisinde 214. saniyede en yüksek pelet sıcaklığı ölçülmüş olması, hem elektriksel hem de manyetik alandan etkilenmiş olan karbonun oksijenle hızlı bir şekilde reaksiyona girip, tükendiğini göstermektedir. Bu süreçte karbonun yanma şeklinin Şekil 8.101’de gösterildiği gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.

Karbonun Yanma Şekli

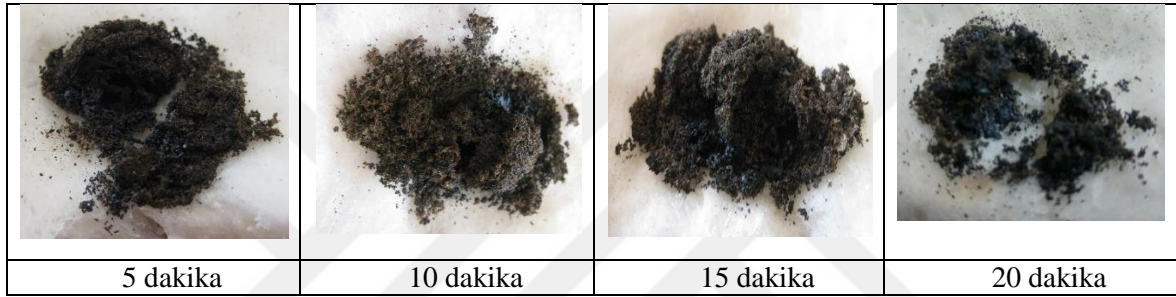


Şekil 8. 101. Boudouard reaksiyonu uyarınca karbonun yanma şekli (Boyrazlı, 2014).

Şekil 8.100’de farklı sürelerde işlem görmüş peletlerin XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir. Bu tane boyutunda 20 dakika işlem gören numunede bile metalik demir piki

görülmemesi, tanelerin yüzey alanlarındaki azalmaya bağlanabilir. Aynı şartlarda tane boyutları değiştirilerek gerçekleştirilen işlemler aşağıda verilmektedir.

Baziklik oranı ve stokiyometrik oranın belirlendiği deneylerde, kompozit pelet yüzeyinde beslenen oksijenden kaynaklandığı düşünülen kısmi oksidasyonun bu tane boyutuyla hazırlanan peletlerde çok az olduğu söylenebilir. XRD görüntülerinde, vüstit fazının kısmi ergimeden kaynaklandığı yapıda metalleşmenin başladığı ancak cüruf ve metalin tam olarak ayrışmadığı ve vüstit fazının yanı sıra CaO ve SiO₂'den oluşan cüruf fazının da olduğu görülmektedir. Bu tane boyutunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin makro görüntüleri Şekil 8.102'de bir arada görülmektedir.

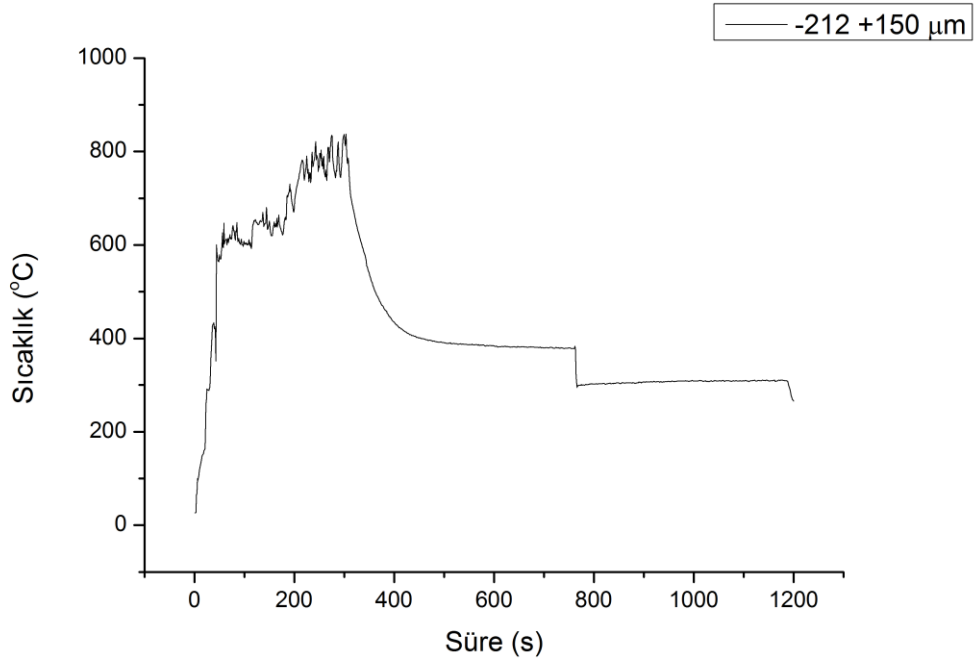


Şekil 8. 102. -355 +212 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon sürelerinde elde edilen makro görüntüleri

8.6.2. -212 +150 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

-212 +150 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.103'te, zamana bağlı sıcaklık değişimlerini gösterir çizelge ise Tablo 8.72'de verilmiştir.

Yine bu kompozit peletlerin, oksijen beslemesi yapılarak farklı sürelerde mikrodalga işleme tabi tutulması sonucu elde edilen, makro görüntüleri, XRD, SEM ve EDX analizleri, Şekil 8.104 (a)-(d), Şekil 8.105 (a)-(d), Şekil 8.106 (a)-(d) ve Şekil 8.107 (a)-(d)'de verilmektedir. İşlem sonucunda hesaplanan redüksiyon oranlarına da Tablo 8.72'de yer verilmiştir.



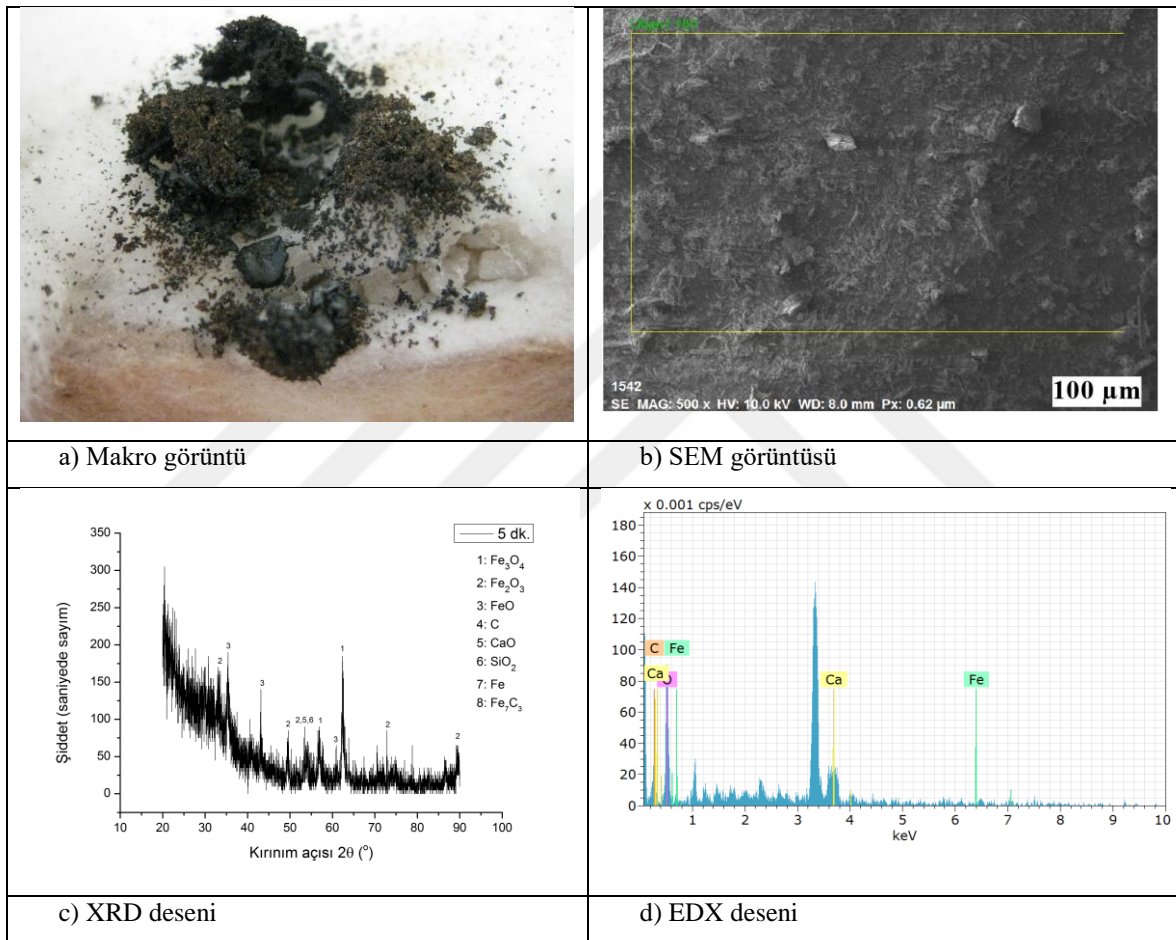
Şekil 8. 103. -212 +150 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

Tablo 8. 72. -355 +212 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Tane Boyutu (µm)	-212 +150				
	Süre (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)		836,8	384,2	306,5	265,4
Redüksiyon oranı (%)		81,86	83,41	84,87	85,51
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)		304. saniyede 837,5 °C			

Bu tane boyutuyla yapılan deneylerden elde edilen sıcaklık zaman eğrisi incelendiğinde bu kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga işlem süresi içerisinde en yüksek pelet sıcaklığı 304. saniyede 837,5 °C olarak ölçüldüğü görülmektedir. -45 µm tane boyutuyla yapılan çalışmalarda kompozit pelet yüzeyinden yapılan sıcaklık ölçümlerinde en yüksek sıcaklık değeri 210. saniyede 945,9 °C olarak ölçülmüştür. Bu değere en yakın sıcaklık -212 +150 µm tane boyutuyla yapılan çalışmalarda elde edilmiştir.

İşlem Süresi: 5 dk.

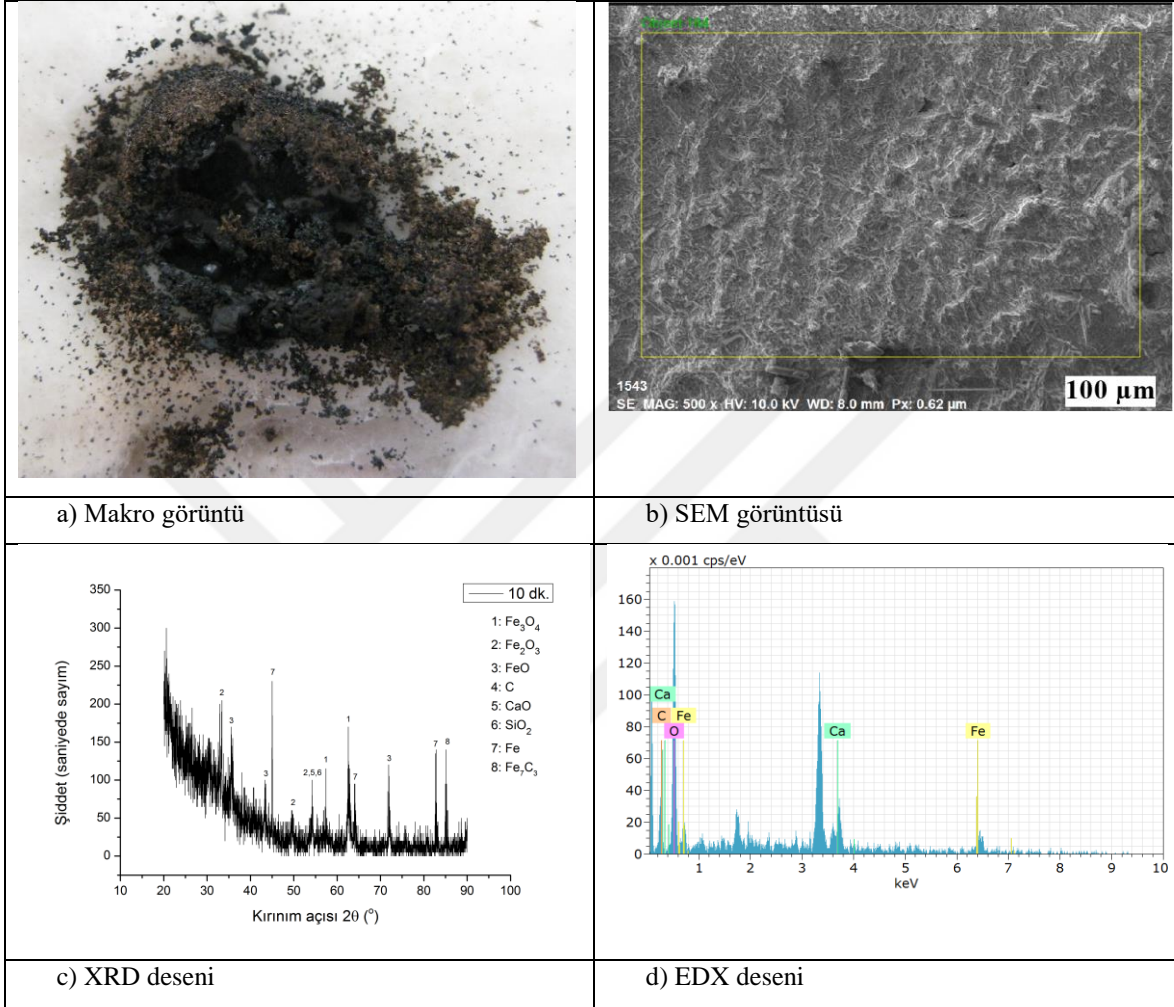


Şekil 8. 104. -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

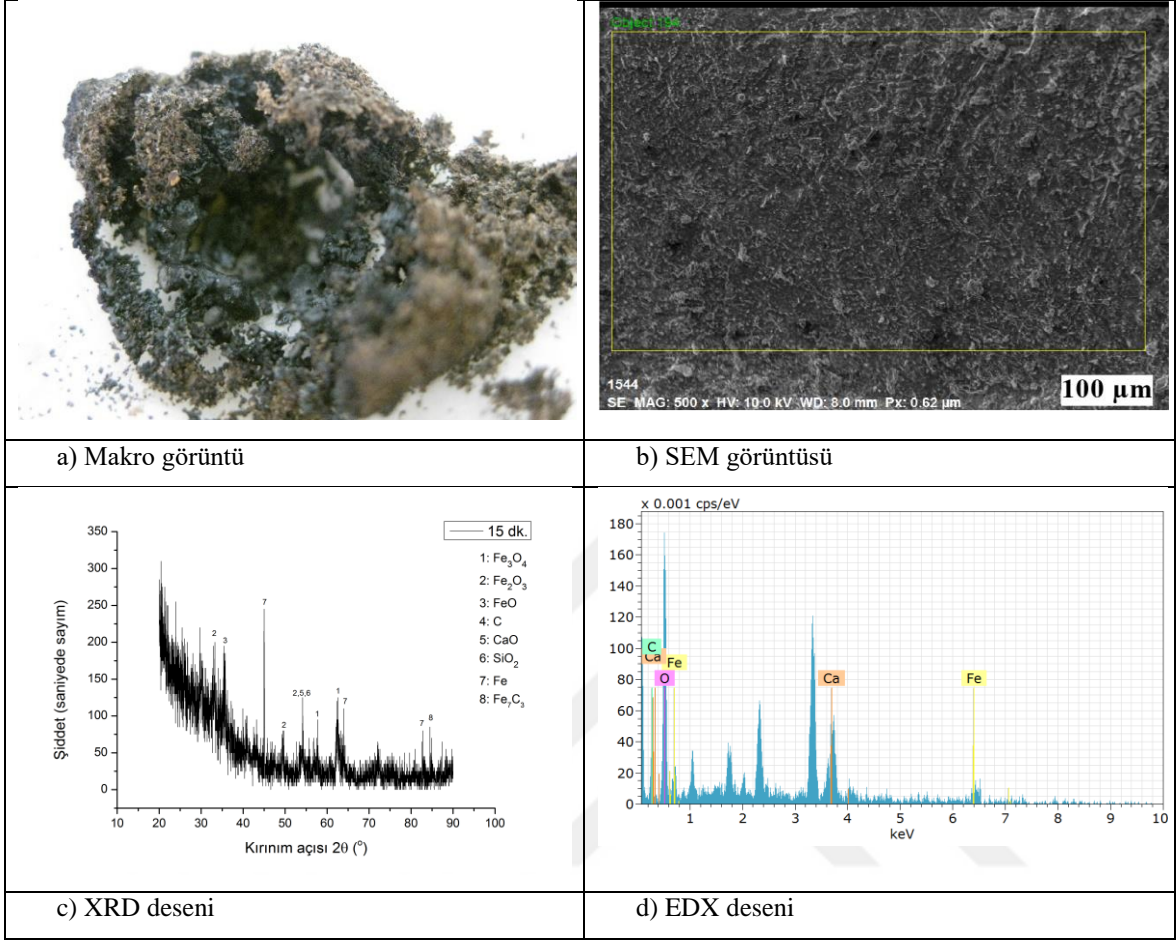
-212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulmasından sonra çekilen makro görüntüsünde TDRI formunda ürün elde edildiği görülmüştür. Şekil 8.104 (b) ve (c)'de verilen SEM ve XRD görüntüleri de, redüksiyonun büyük oranda tamamlandığını, kısmi ergimenin gerçekleştiğini

göstermektedir. Ayrıca XRD görüntülerinde hematit ve manyetit piklerinin yanı sıra vüstit pikinin de ortaya çıktığı görülmektedir.

İşlem Süresi: 10 dk.

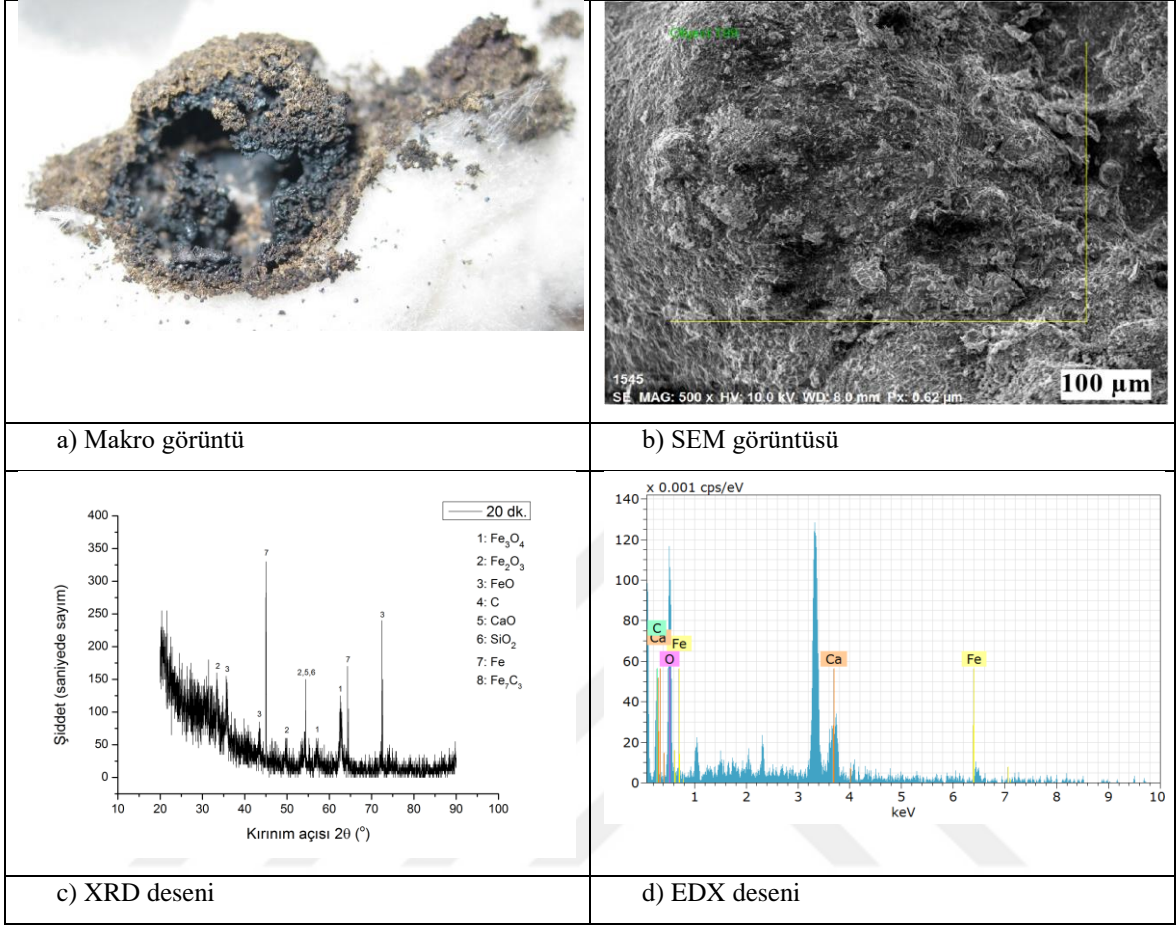


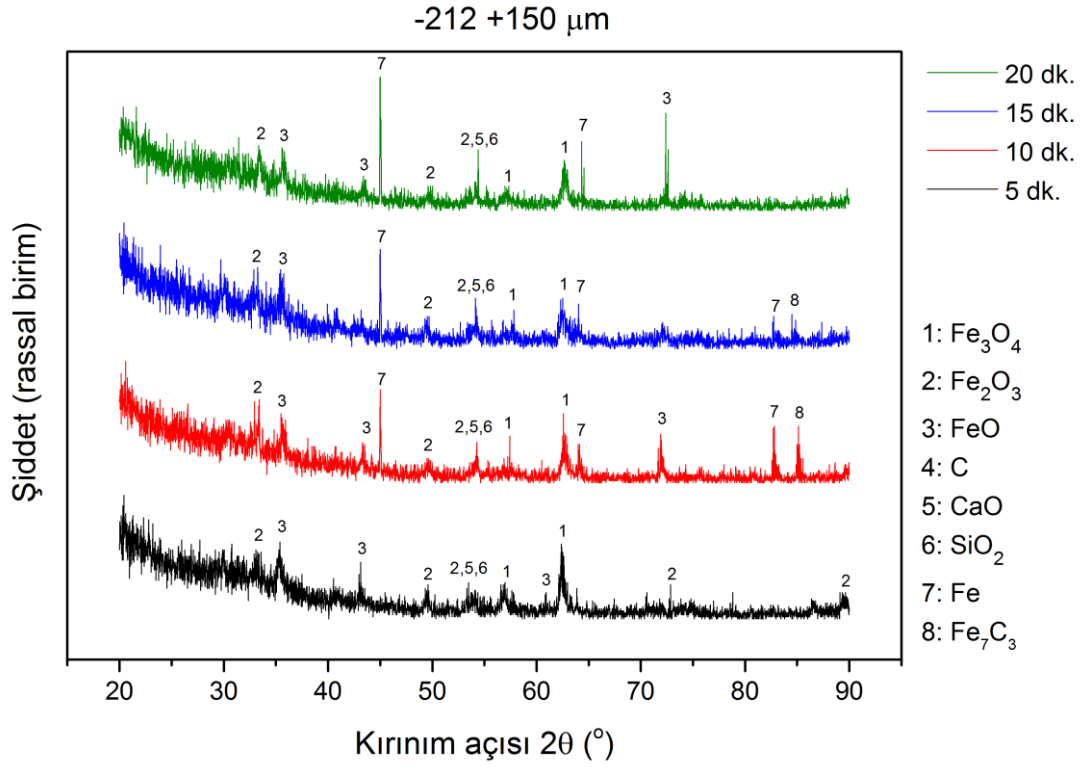
İşlem Süresi: 15 dk.



Şekil 8. 106. -212 +150 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

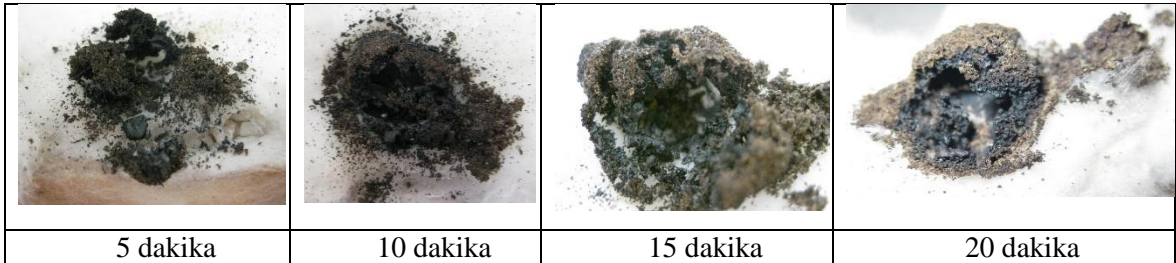
İşlem Süresi: 20 dk.





Şekil 8. 108. -212 +150 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

-212 +150 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulmasından sonra elde edilen makro görüntülerin tamamında TDRI formunda ürün elde edildiği görülmüştür (Şekil 8.109). Şekil 8.108’de toplu olarak verilen XRD görüntülerinde, özellikle on dakikadan sonraki piklerde metalik demir piklerinin yoğunluğu dikkat çekmektedir.

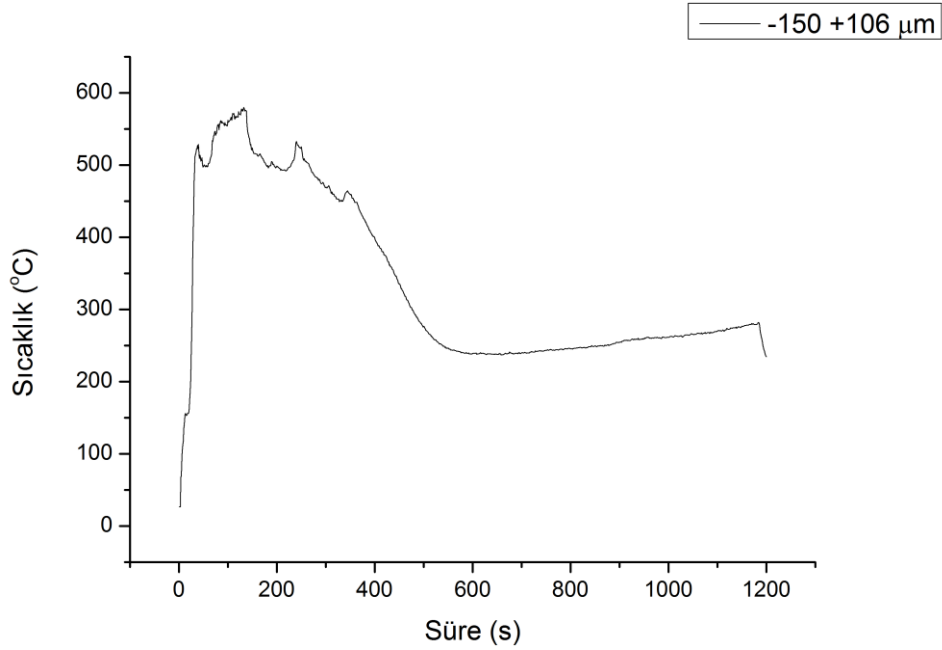


Şekil 8. 109. -212 +150 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon sürelerinde elde edilen makro görüntüleri

8.6.3. -150 +106 μm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

Bu tane boyut aralığındaki konsantreden üretilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 20 dakika işlem görmesi sırasında ölçülen sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.110'da, zamana bağlı sıcaklık değişimlerini gösterir çizelge ile hesaplanan redüksiyon oranları Tablo 8.73'te verilmiştir.

Bu kompozit peletlerin, farklı sürelerde mikrodalga işleme tabi tutulması sonucu elde edilen, makro görüntüleri, XRD, SEM ve EDX analizleri, Şekil 8.111 (a)-(d), Şekil 8.112 (a)-(d), Şekil 8.113 (a)-(d) ve Şekil 8.114 (a)-(d)'de verilmektedir.



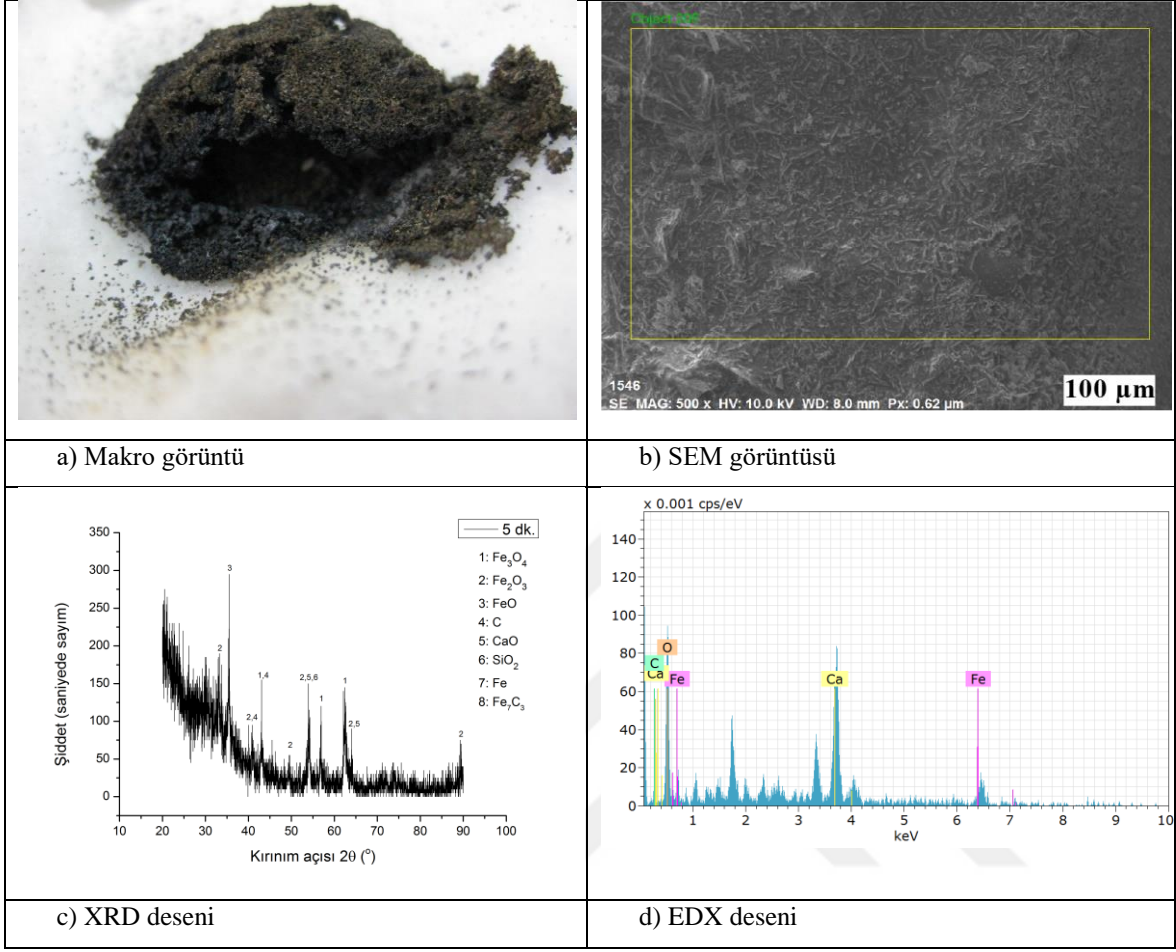
Şekil 8. 110. -150 +106 μm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

Tablo 8. 73. -150 +106 μm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Tane Boyutu (μm)	-150 +106			
Süre (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	468,6	238,7	254,7	234,2
Redüksiyon oranı (%)	77,82	79,13	80,22	83,74
Ulaşılan en yüksek sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	133. saniyede 580 $^{\circ}\text{C}$			

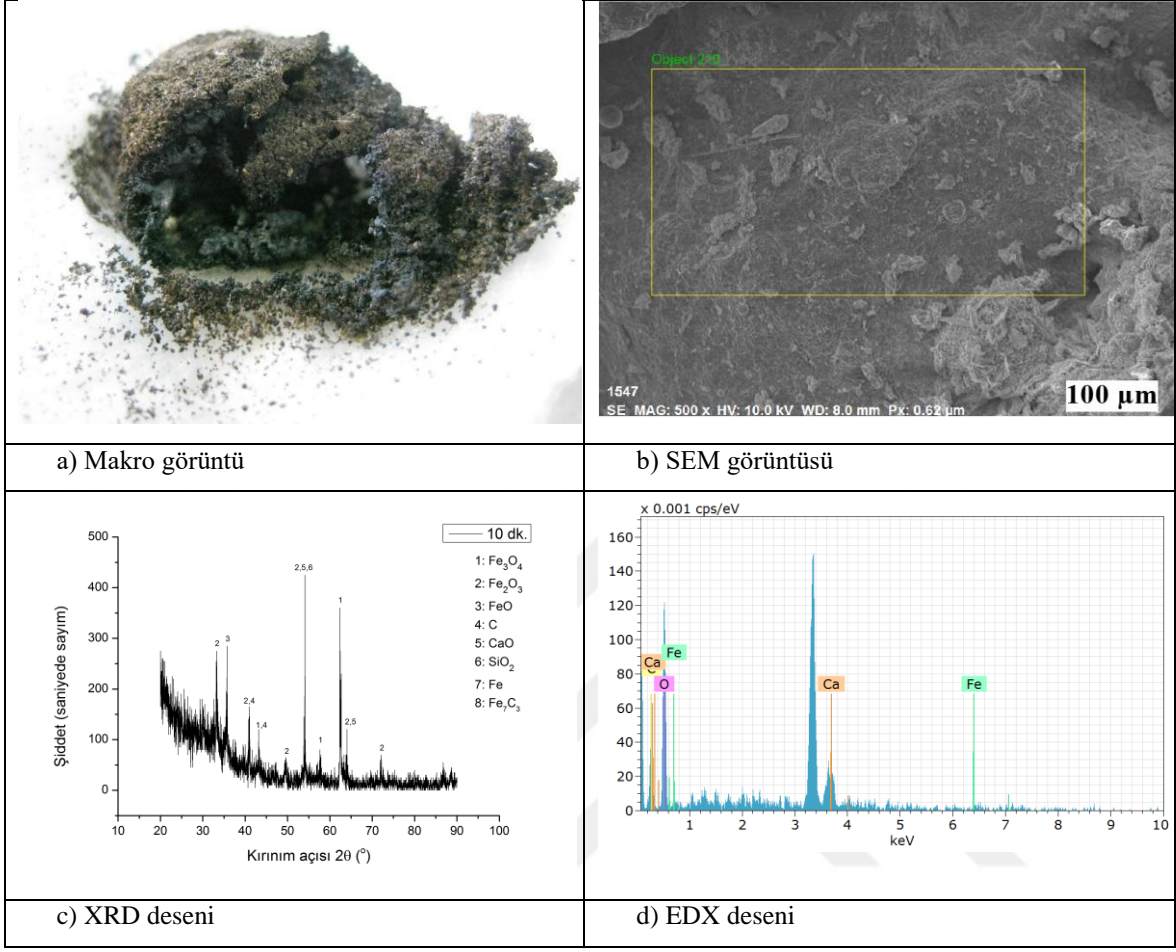
Bu tane boyutuyla yapılan deneyler esnasında gerçekleştirilen sıcaklık ölçümlerinde en yüksek kompozit pelet sıcaklık değeri 133. saniyede 580 $^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür (Tablo 8.73).

İşlem Süresi: 5 dk.



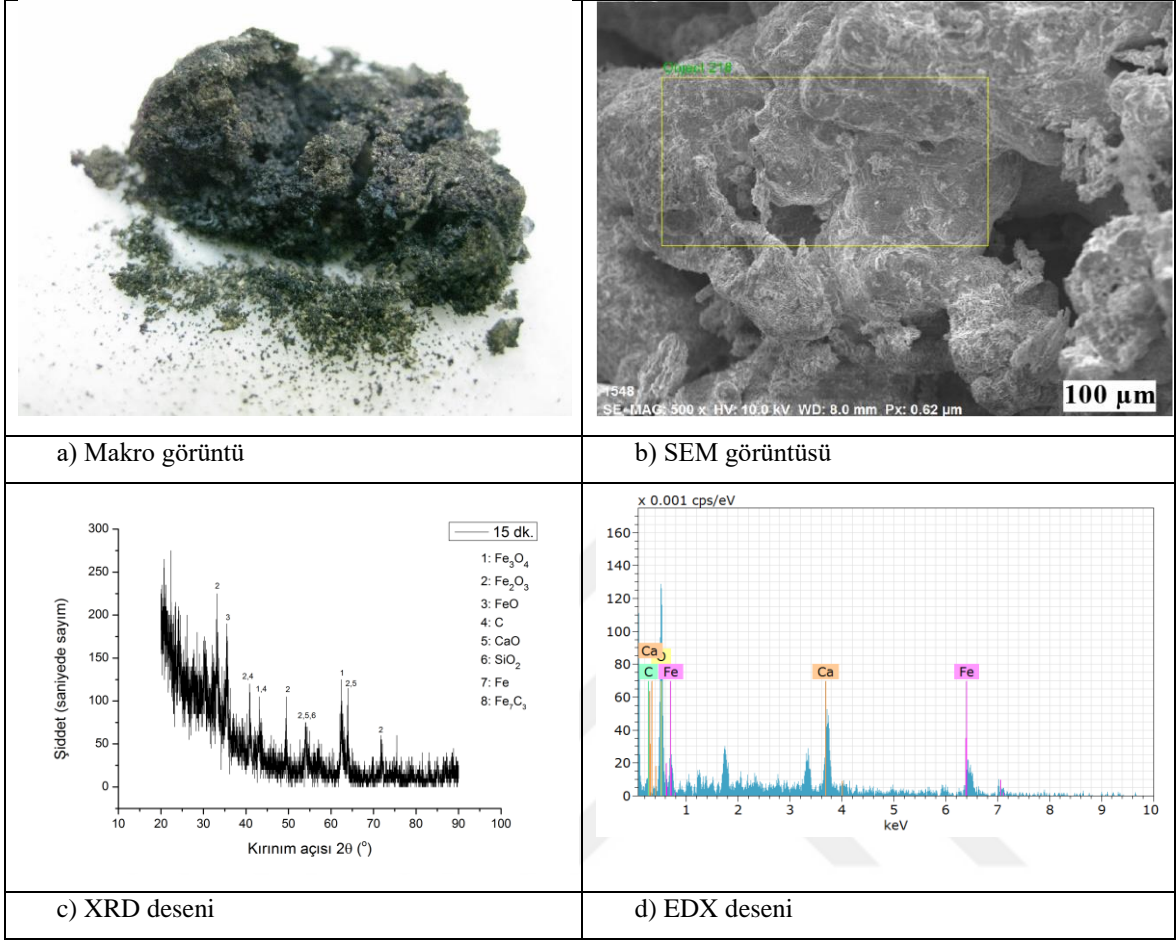
Şekil 8. 111. -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 10 dk.



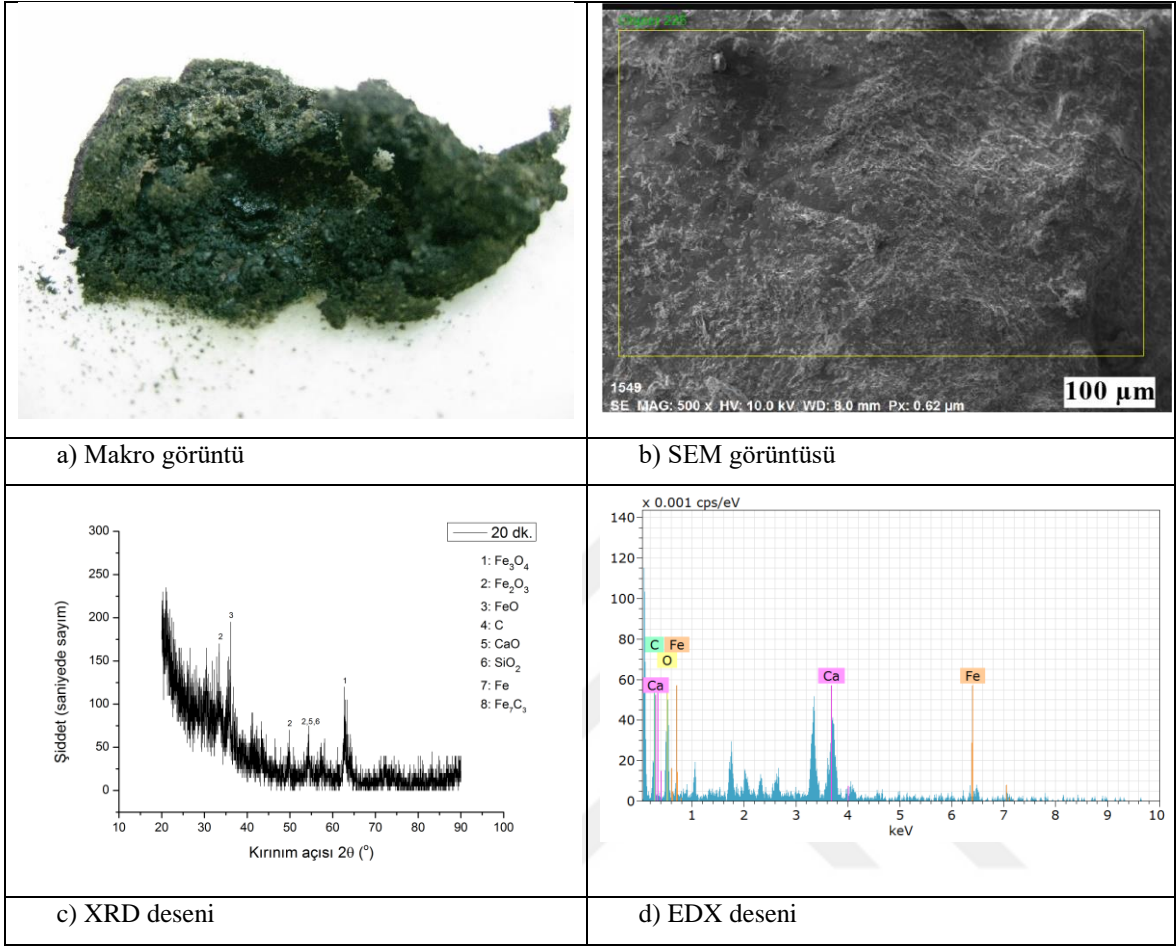
Şekil 8. 112. -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 15 dk.

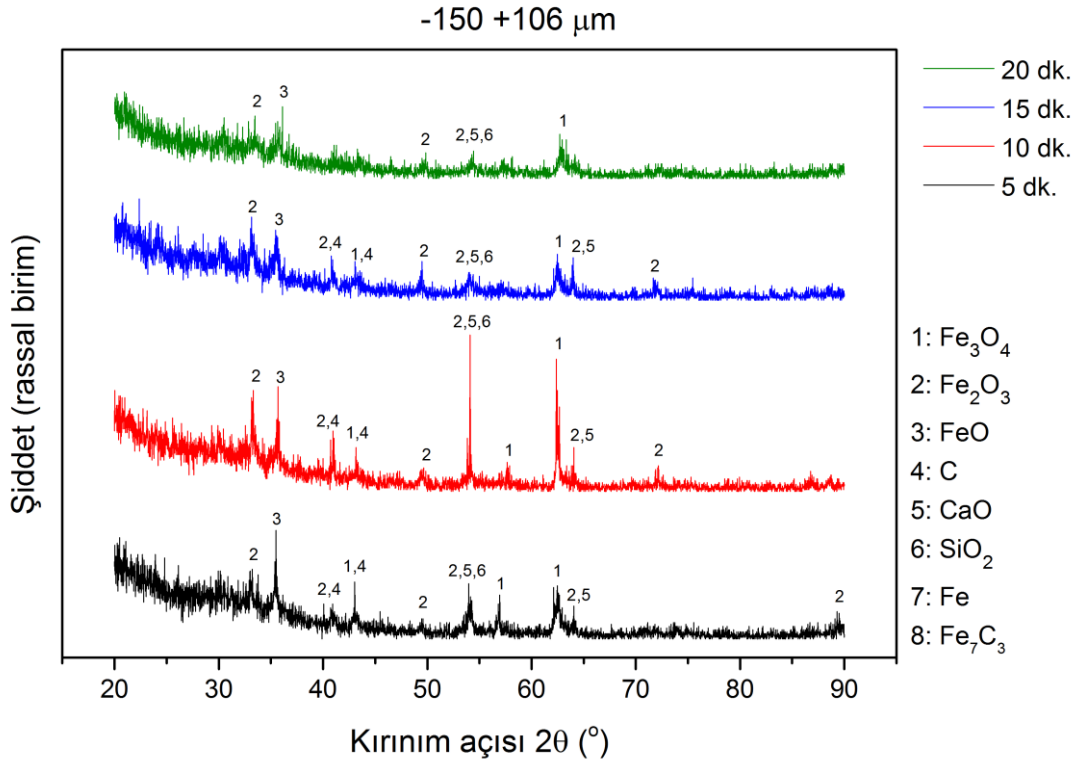


Şekil 8. 113. -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 20 dk.



Şekil 8. 114. -150 +106 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni



Şekil 8. 115. -150 +106 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

-150 +106 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin mikrodalga fırında farklı sürelerde işleme tabi tutulması sonucu elde edilen XRD sonuçları toplu olarak Şekil 8.115'te verilmektedir.



Şekil 8. 116. -150 +106 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon süreleri sonunda makro görüntüleri

Elektromanyetik dalgalarda akım kesildiği zaman, elektromanyetik enerjinin etkisi ortadan kalkar. Elektromanyetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnızca malzemenin kapladığı hacim içinde gerçekleşir ve civarı soğuk kalır. Yani ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmak için harcanır. Manyetit minerali mikrodalga fırın içerisinde hem

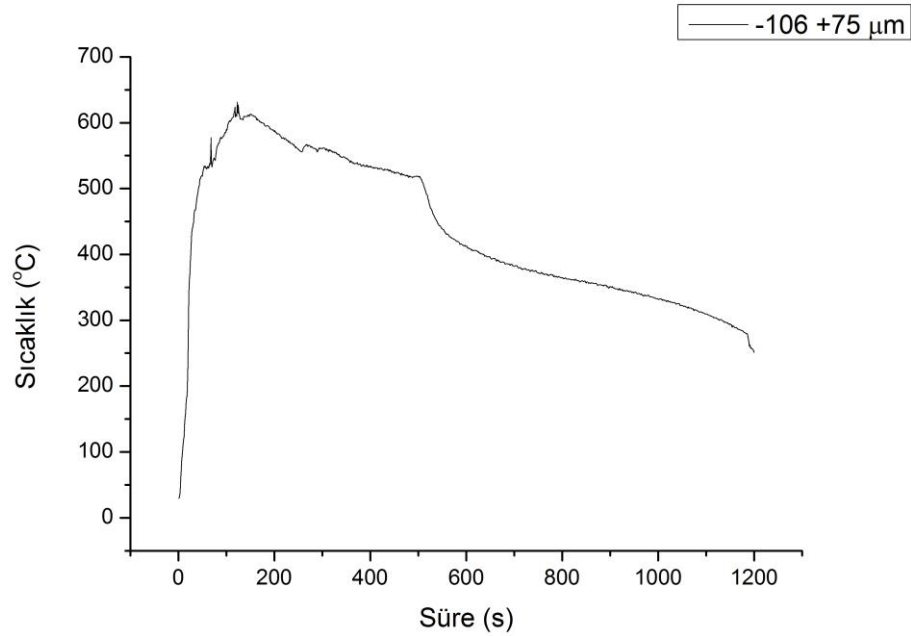
elektriksel alandan hem de manyetik alandan etkilenmektedir. Aynı şekilde karbon da benzer özellikler sergiler. Ancak manyetit konsantresinden üretilen pelet içerisindeki empürilerin elektromanyetik dalgalardan çok az etkilenmesi nedeniyle, peletin bir bölümü kısmen ergiyip TDRI formuna dönüşürken; geri kalan kısmı cüruftan ziyade kül görünümüne bürünmüştür (Şekil 8.116).



8.6.4. -106 +75 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

-106 +75 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.117’te, zamana bağlı sıcaklık değişimlerini gösterir çizelge ise Tablo 8.74’te görülmekte olup redüksiyon oranları da aynı tabloda verilmiştir.

Bu kompozit peletlerin, oksijen beslemesi yapılarak farklı sürelerde mikrodalga işleme tabi tutulması sonucu elde edilen, makro görüntüleri, XRD, SEM ve EDX analizleri, Şekil 8.118 (a)-(d) ve Şekil 8.121 (a)-(d) arasında verilmektedir. XRD desenleri toplu olarak Şekil 8.122’de verilmiştir.

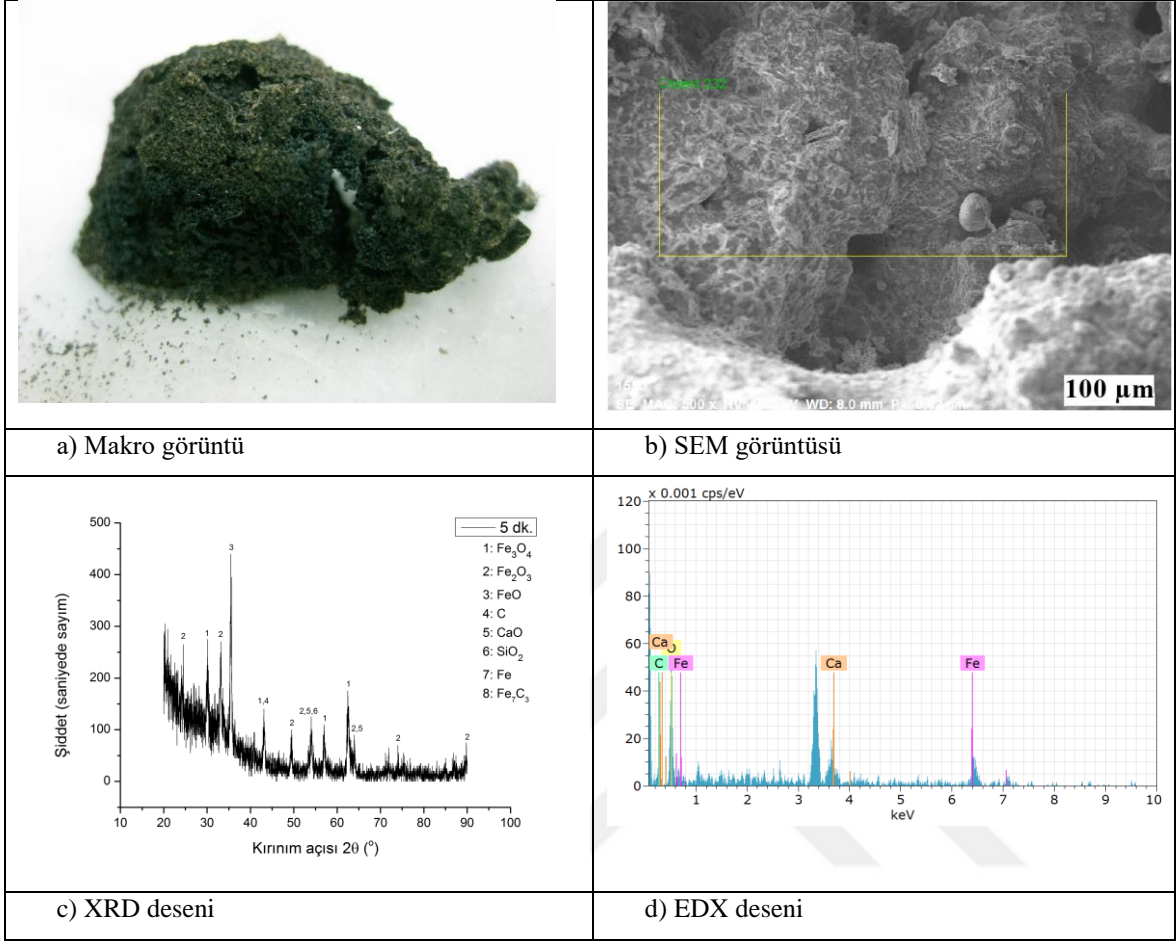


Şekil 8. 117. -106 +75 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

Tablo 8. 74. -106 +75 µm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

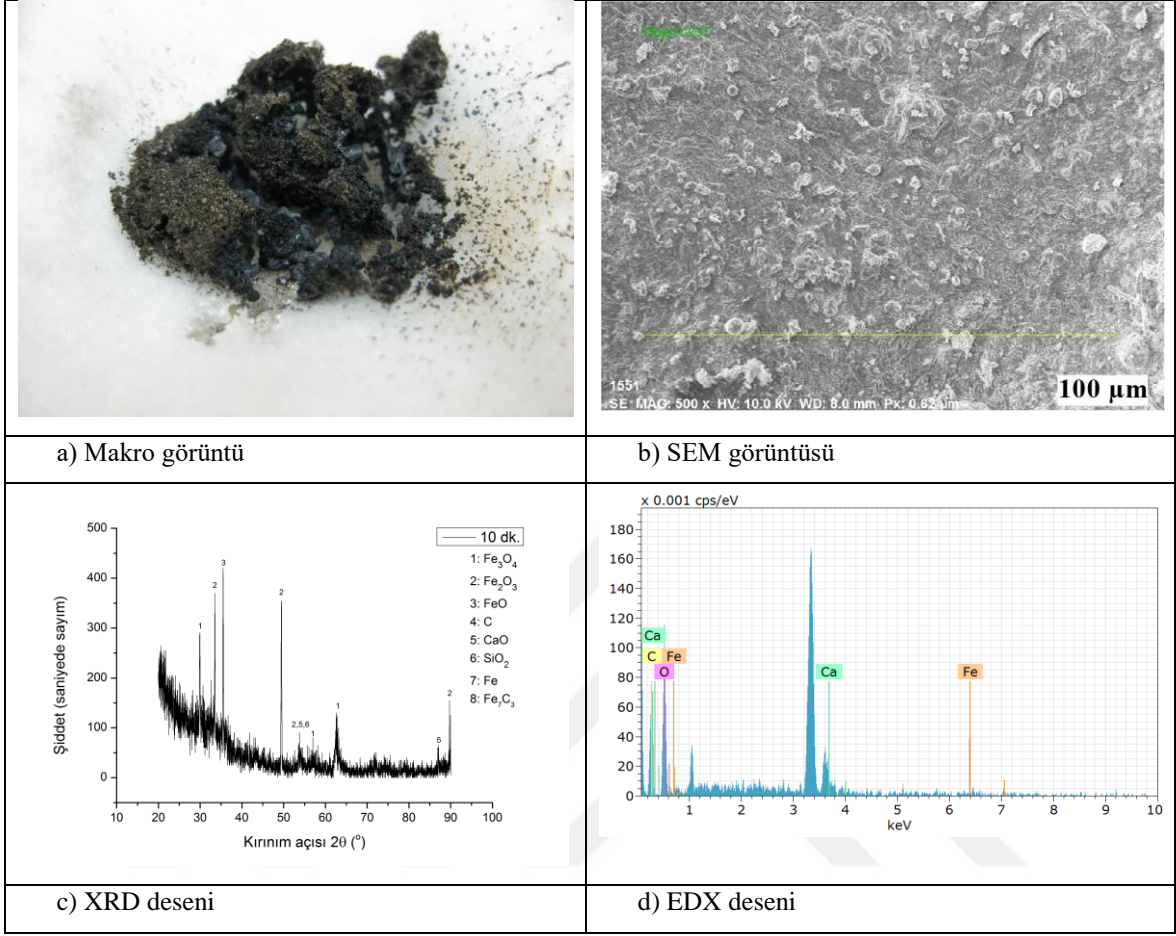
Tane Boyutu (µm)	-106 +75			
Süre (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	560,1	412,2	350,9	251,1
Redüksiyon oranı (%)	78,52	79,64	80,52	83,81
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	123. saniyede 631,6 °C			

İşlem Süresi: 5 dk.



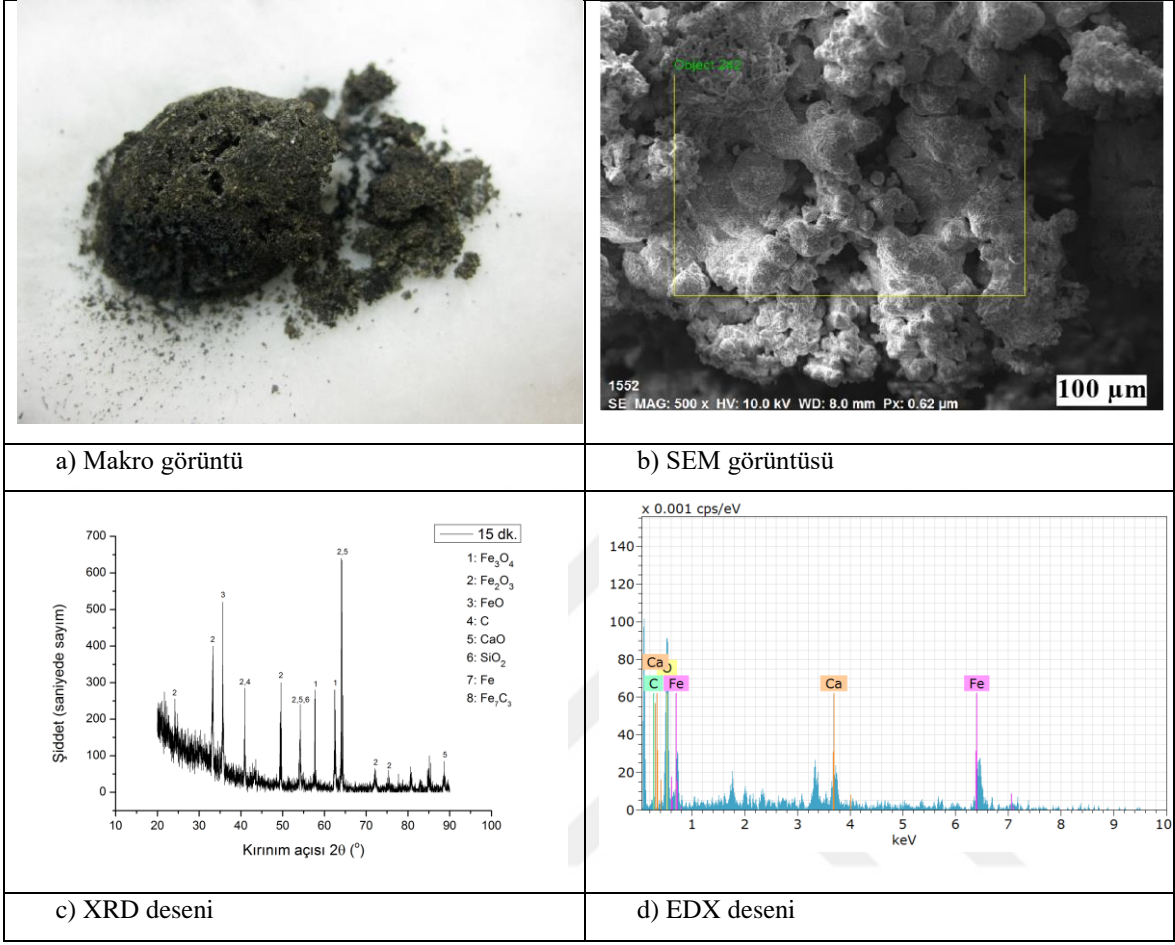
Şekil 8. 118. -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 10 dk.



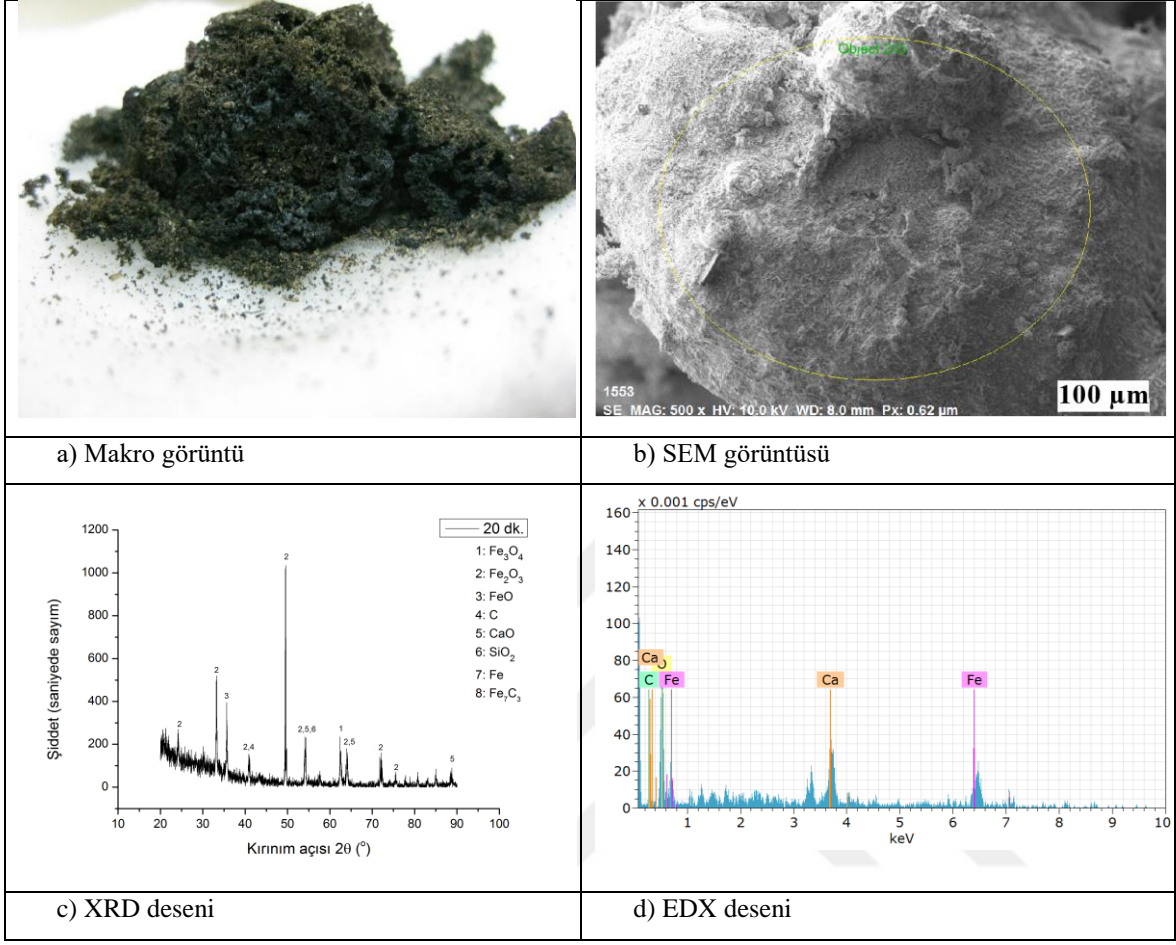
Şekil 8. 119. -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 15 dk.

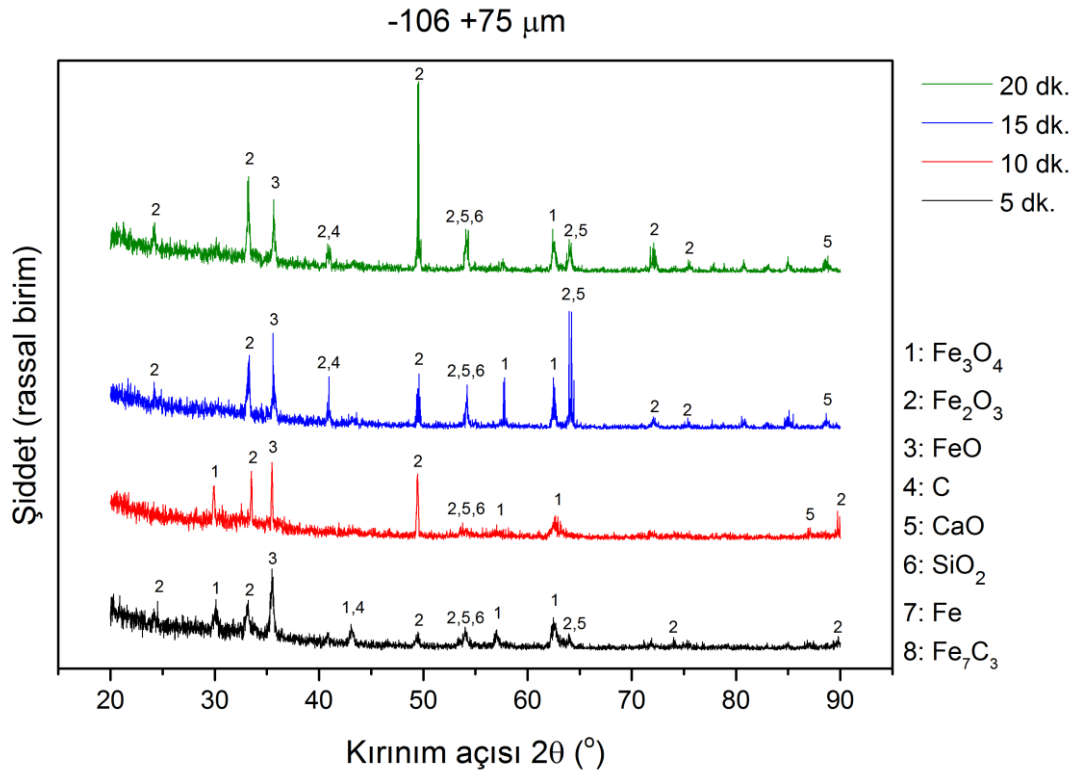


Şekil 8. 120. -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

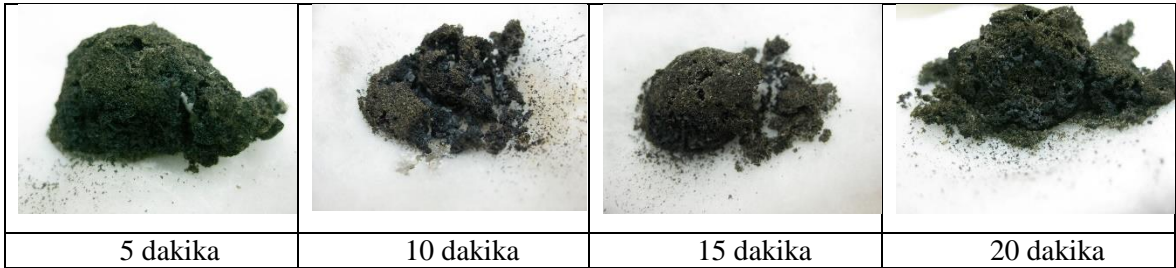
İşlem Süresi: 20 dk.



Şekil 8. 121. -106 +75 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni



Şekil 8. 122. -106 +75 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri



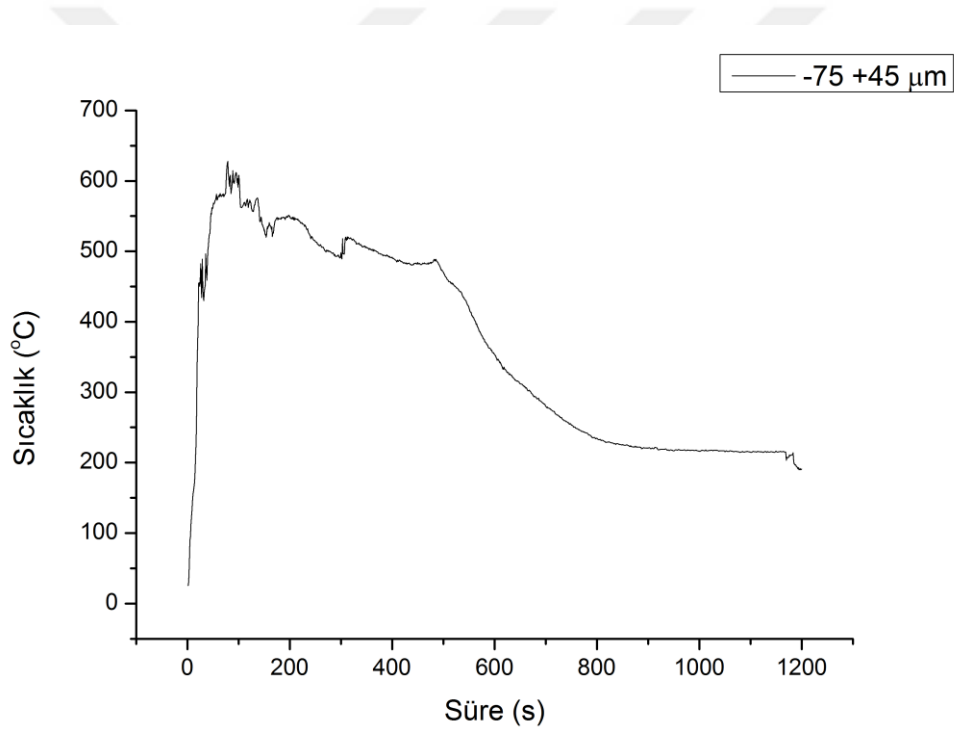
Şekil 8. 123. -106 +75 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan peletlerin farklı redüksiyon süreleri sonunda makro görüntüleri

Bu tane boyutundaki numunelerin makro görüntülerinde (Şekil 8.123), yine kompozit pelet bünyesinde oluşan damlacık halindeki metalleşmeler açık bir şekilde görülmektedir. Bu görüntüler, pelet çekirdeği ile pelet yüzeyi arasında önemli sıcaklık farklılıklarının olduğunu göstermektedir.

8.6.5. -75 +45 µm Tane Boyutu Üzerinde Gerçekleştirilen Çalışmalar

-75 +45 µm tane boyutunun redüksiyon işlemine etkisinin incelendiği çalışmalarda, kompozit peletler 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulduktan sonra elde edilen sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.124'te, zamana bağlı sıcaklık değişimlerini gösterir çizelge ise Tablo 8.75'te verilmiştir.

Oksijen beslemesi yapılarak farklı sürelerde mikrodalga işleme tabi tutulması sonucu elde edilen bu kompozit peletlerin, makro görüntüleri, XRD, SEM ve EDX analizleri, Şekil 8.125 (a)-(d), Şekil 8.126 (a)-(d), Şekil 8.127 (a)-(d) ve Şekil 8.128 (a)-(d)'de verilmektedir.

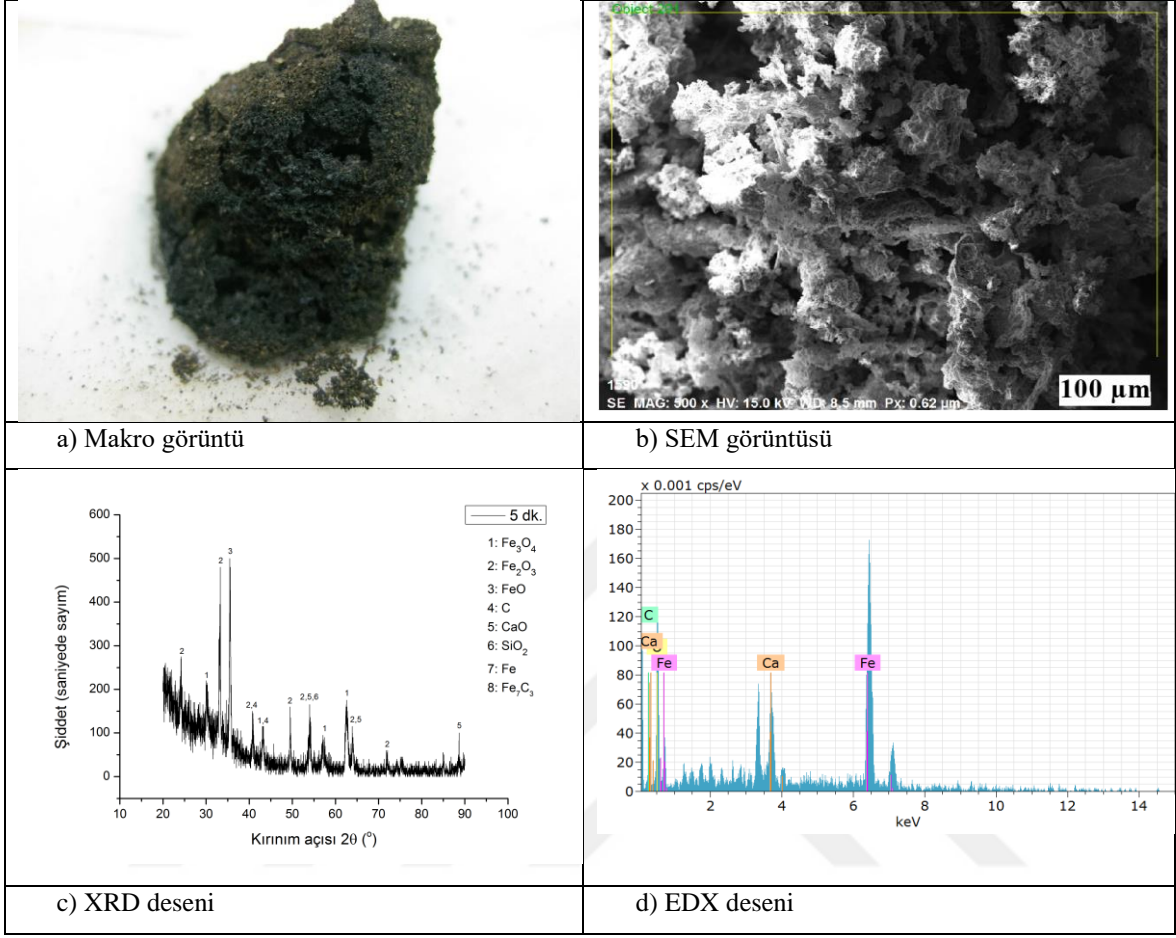


Şekil 8. 124. -75 +45 µm tane boyutuna sahip konsantreden üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

Tablo 8. 75. -75 +45 µm tane boyutlarındaki tozlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

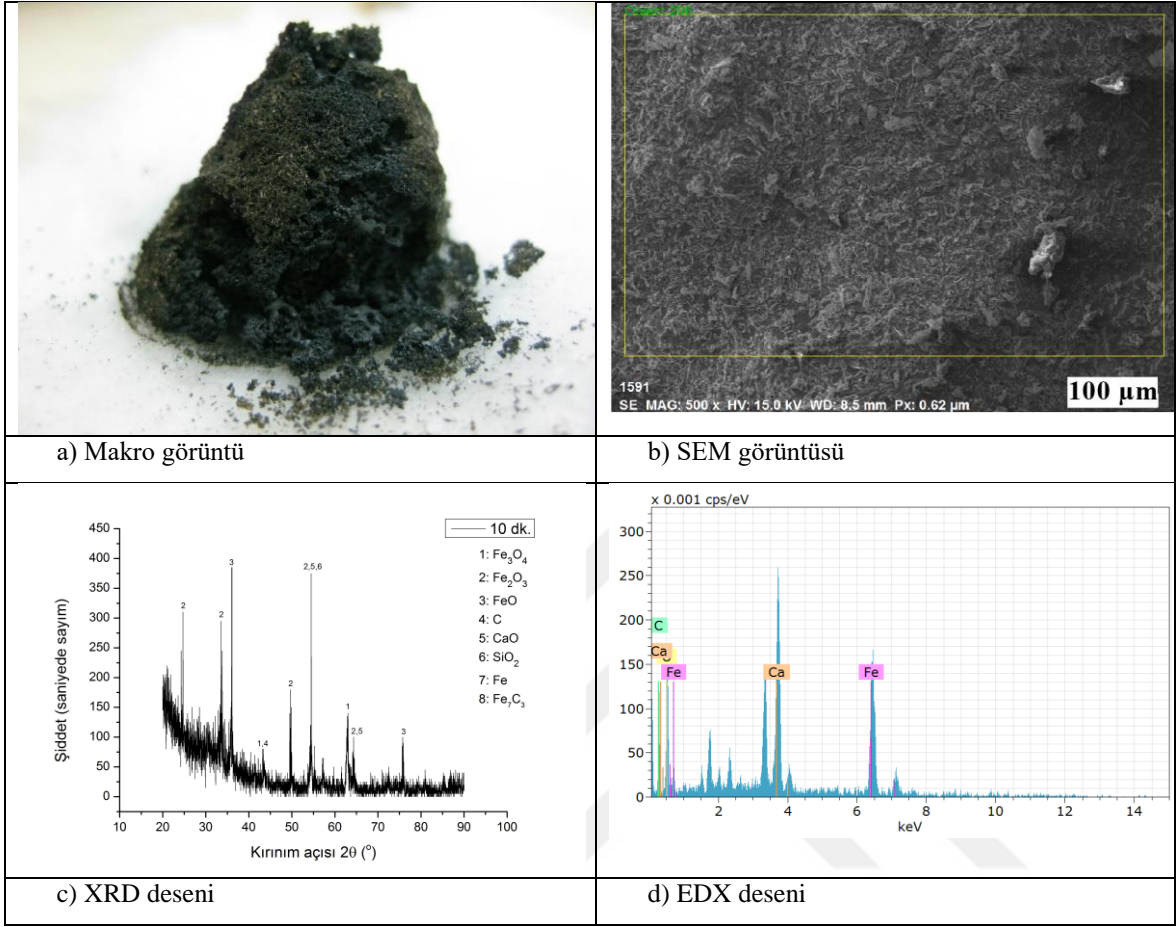
Tane Boyutu (µm)	-75 +45			
Süre (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	498,5	353,9	220,6	190,7
Redüksiyon oranları (%)	80,04	80,89	81,65	83,86
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	79. saniyede 628,1 °C			

İşlem Süresi: 5 dk.

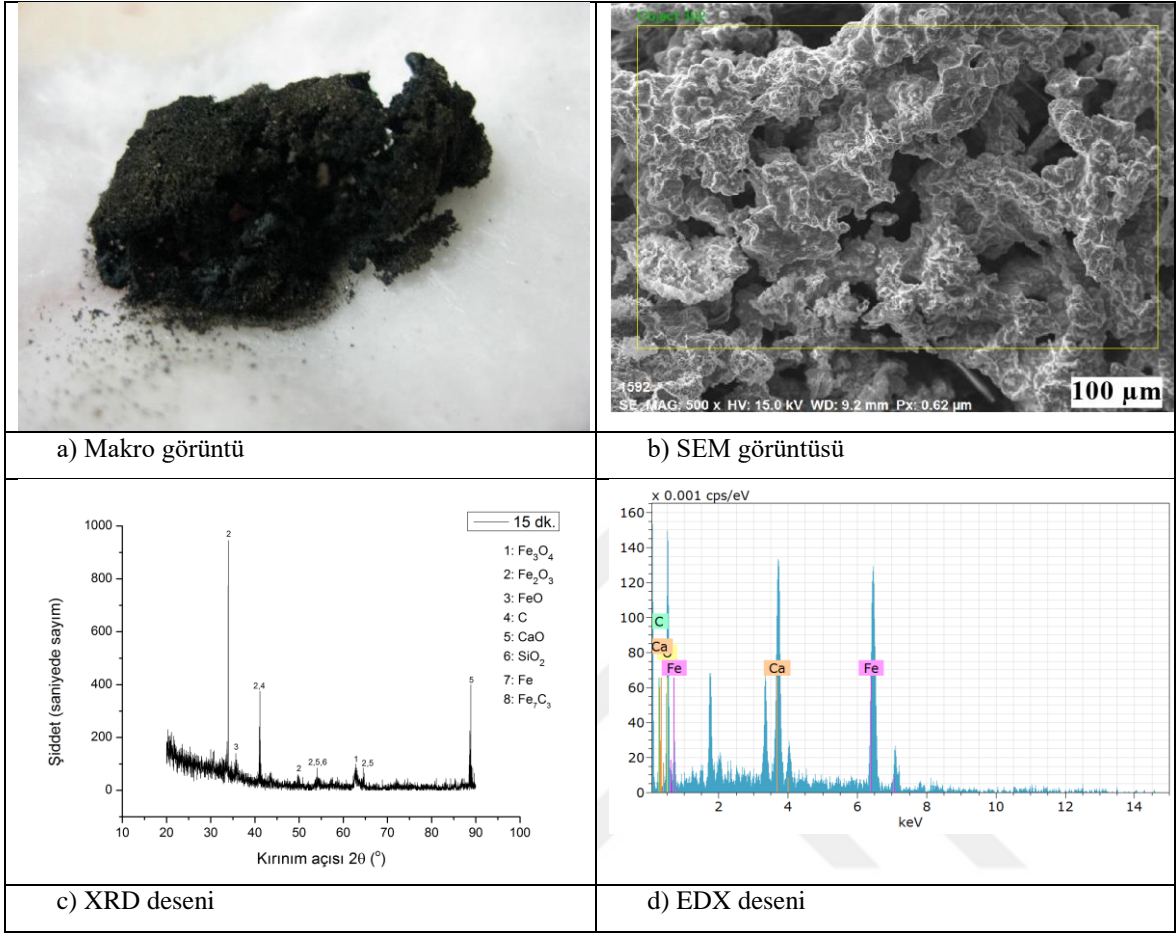


Şekil 8. 125. -75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 10 dk.

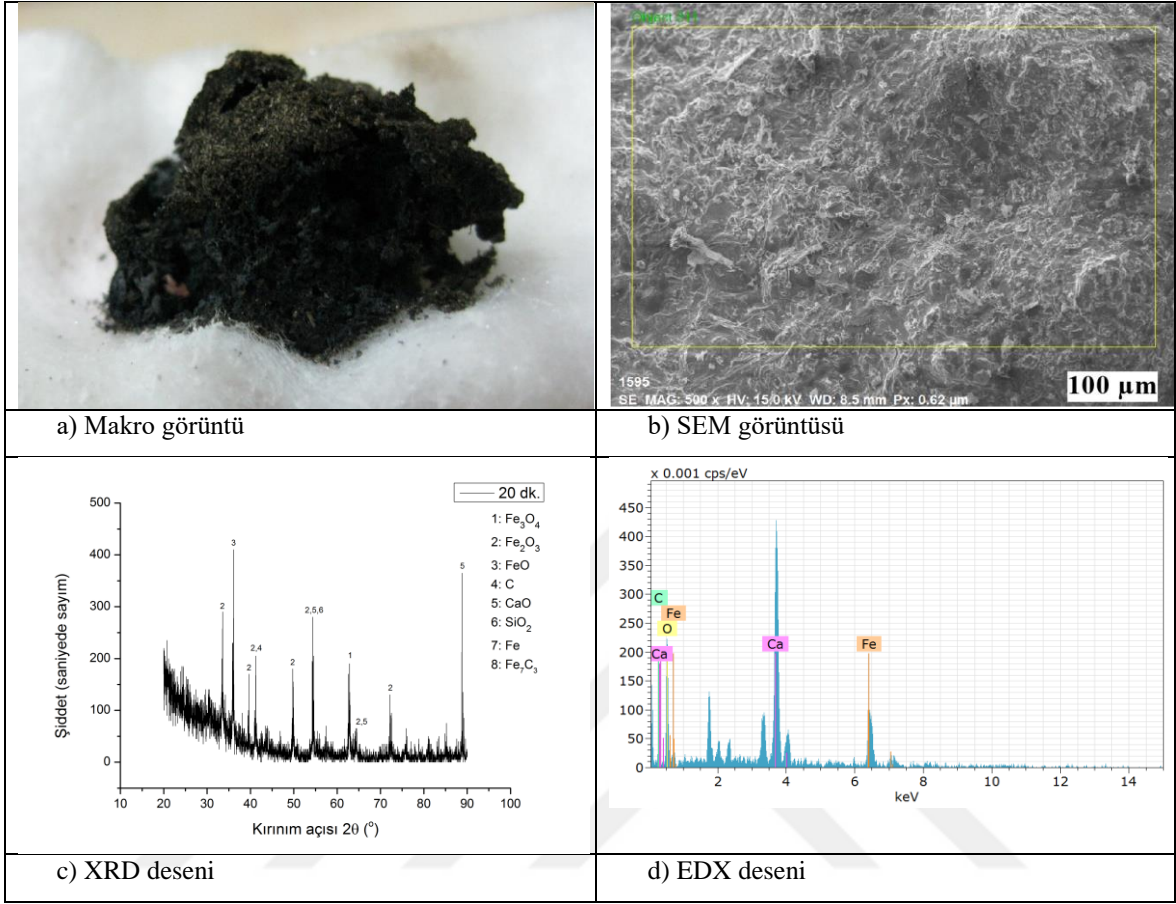


İşlem Süresi: 15 dk.

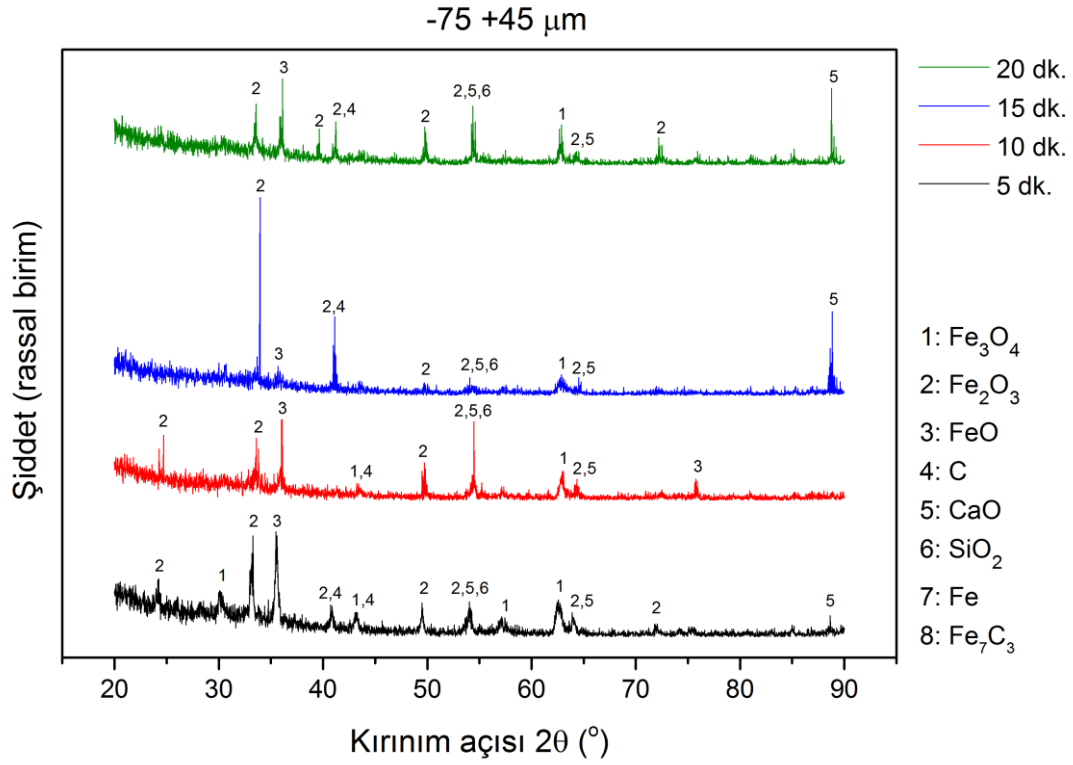


Şekil 8. 127. -75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

İşlem Süresi: 20 dk.

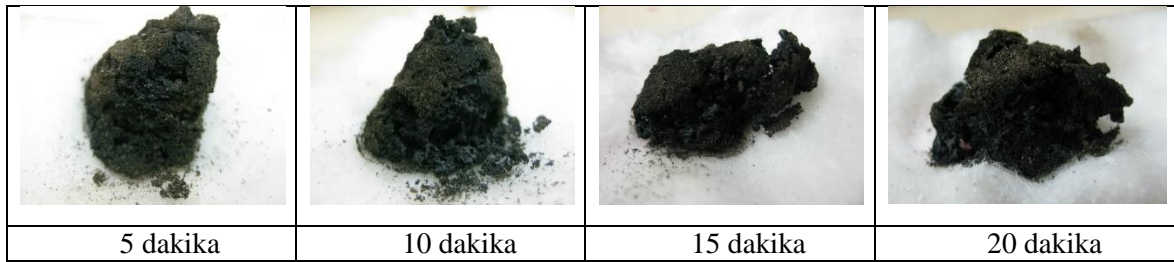


Şekil 8. 128. -75 +45 µm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni



Şekil 8. 129. -75 +45 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen XRD desenleri

-75 +45 μm tane boyutu ile redüksiyon işlemlerinin ardından elde edilen XRD'ler toplu olarak Şekil 8.129'da, makro görüntüler ise bir arada Şekil 8.130'da verilmiştir.



Şekil 8. 130. -75 +45 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı redüksiyon süreleri sonunda makro görüntüleri

Literatürde çoğu malzemeler için mikrodalga frekanslarındaki penetrasyon veya kabuk derinliğinin sadece birkaç mikron ile sınırlı olduğu, kabuk derinliğinin sıcaklığa bağlı olarak yavaş bir hızla arttığı ve metalin ergime noktasına yaklaşıldığında ise iki ile on kat hızla artabileceği belirtilmektedir (Gupta ve Leong, 2007). Genellikle malzemelerin öz direncinin (ρ) sıcaklıkla birlikte artmakta olduğu ve kabuk derinliğinin de buna bağlı olarak artacağı

vurgulanmaktadır. Malzemelerin özdirenci aynı zamanda, boşluklar, dislokasyonlar ve tane sınırları nedeniyle kristal yapıdaki kusurlara duyarlıdır.

Mondal vd. (2009), 6-383 μm aralığında tozlardan oluşturulan %22-44 paketleme yoğunluğundaki saf bakır tozlarını 2,45 GHz'lik frekanslı mikrodalga fırında ısıtmış, ısınma hızının partikül büyüklüğüne ve başlangıç paketleme yoğunluğuna bağlı olduğunu bulmuşlardır. Toz boyutu ve paketleme yoğunluğunun ne kadar küçük olursa ısıtma oranının o kadar yüksek olacağını vurgulamışlardır. Mondal vd.'nin yapmış olduğu çalışmada elde edilen sonuçlar, bu doktora çalışması ile kıyaslandığında bazı farklılıkların olduğu görülmektedir. Mondal vd. bakır tozları üzerinde çalışmayı sürdürmüşler ve tane boyutunun küçük olmasını mikrodalga fırında avantaj olarak değerlendirmişlerdir. Oysa bu çalışmada -212 +150 μm ve -45 μm tane boyutu dışındaki boyutlarda mikrodalga etkileşimin daha düşük olduğu görülmüştür. Maddenin iletkenliği arttıkça penetrasyon derinliği azalacaktır. Bu nedenle mekanik aktivasyon esnasında malzemelerin özdirençleri artmakta ve kabuk penetrasyon derinliği de buna bağlı olarak artmaktadır.

Manyetit konsantresi, redükleyici amil ve flakstan oluşan kompozit peletin mikrodalga etkileşimi, partiküllerin kristal yapılarına, olduğu fazlara, tane boyu dağılımına, peletin boyutuna, mikrodalga fırın atmosferine ve peletin porozitesine bağlı olarak değişir.

Saf metal tozlarına kıyasla oksit içeren tozların kristal yapılarındaki farklılıklar da mikrodalga fırın içerisinde elektrik ve manyetik alanda değişikliklere neden olmaktadır. Hematit minerali trigonal kristal kafes yapısında, manyetit ise çoğunlukla oktahedral, masif, taneli bir kristal yapıya sahiptir.

Mikrodalga fırında gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerine tane boyutunun etkisinin incelendiği bu bölümde aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. Farklı tane boyutlarıyla hazırlanan kompozit peletlerin sıcaklık ölçümleri yapılmış ve en yüksek sıcaklık değerleri Tablo 8.76'da gösterilmiştir. Tabloya göre pelet yüzeyinden yapılan ölçümlerde en yüksek sıcaklık değerine -45 μm tane boyutuna sahip konsantreden hazırlanan kompozit pelet numunelerinde ulaşılmıştır. Bu numunelerde elde edilen ürün demir tanesi olmuştur. -212 +150 μm tane boyutundaki tozlardan üretilen kompozit peletlerde 304. saniyede 837,5 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ulaşılmış, bu boyut aralığındaki malzemenin farklı sürelerde mikrodalga fırında işlem görmesi sonucu elde edilen ürünlerin tamamı TDRI formunda olmuştur.

Tablo 8. 76. Farklı tane boyutlarında elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri

Tane Boyutu (μm)	Ölçülen En Yüksek Pelet Sıcaklık Değeri ($^{\circ}\text{C}$)
-355 +212	707,8
-212 +150	837,5
-150 +106	580
-106 +75	631,6
-75 +45	628,1
-45	945,9

2. -212 +150 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin XRD görüntülerinde, özellikle on dakikadan sonraki piklerde metalik demir pikleri yoğun olarak görülmüş; ancak cüruf metal ayırımı tam olarak gerçekleşmemiştir.

3. Manyetit minerali ve redükleyici amil olarak kullanılan karbon mikrodalga fırın içerisinde hem elektriksel alandan hem de manyetik alandan etkilenirler. Ancak konsantredeki empüritelerin elektromanyetik dalgalardan çok az etkilenmesi nedeniyle, -212 +150 μm ve -45 μm tane boyutlarıyla üretilen kompozit peletler dışındaki kompozit peletlerin hemen hemen tamamında, kompozit peletin bir bölümü kısmen ergimiş ve vüstit formuna dönüşmüş, geri kalan kısımların, manyetit, hematit, SiO_2 ve CaO 'dan oluştuğu görülmüştür.

4. -355 +212 μm tane boyutundan başlamak üzere, demir oksitin tane boyutu azaldıkça, numune ilk olarak bir sıcaklık artışı göstermiş, -150 +106 μm , -106 +75 μm ve -75 +45 μm tane boyutlarında sıcaklık düşüşü gerçekleşmiş, ancak -45 μm tane boyutunda sıcaklık tekrar artmıştır.

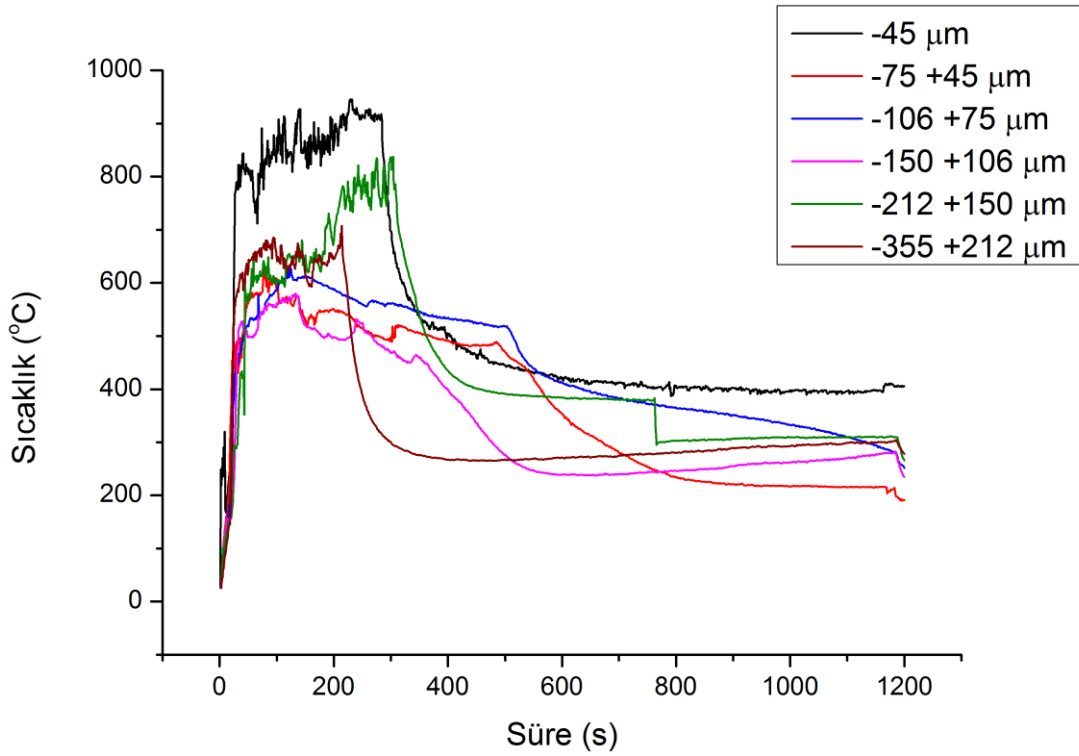
Burada, her numunenin aynı elektrik ve manyetik alan şiddetine maruz kaldığı düşünülürse, farklı tane boyutlarındaki tozlar arasında malzeme özelliklerinin sabit olduğu varsayılarak, mikrodalgaların daha düşük boyutlu Fe_3O_4 'le daha iyi eşleştiği anlamı çıkarılabilir. Burada -45 μm tane boyutunda, tane boyutundaki azalmadan dolayı, ısınma sırasında hem ısınma hızında hem de sıcaklıkta bir artış olmuştur. Parçanın etkili yüzey alanının artmasından kaynaklı olduğu düşünülen bu durum mikrodalga emilimini artırmış ve -45 μm tane boyutundaki malzemeden demir tanesi elde edilmiştir.

Curie sıcaklığı, manyetik malzemelerin (demir, nikel, kobalt) manyetiklik özelliğini kaybettiği sıcaklıktır ve her malzeme için farklıdır (URL-19, 2018). Sıcaklık malzemenin

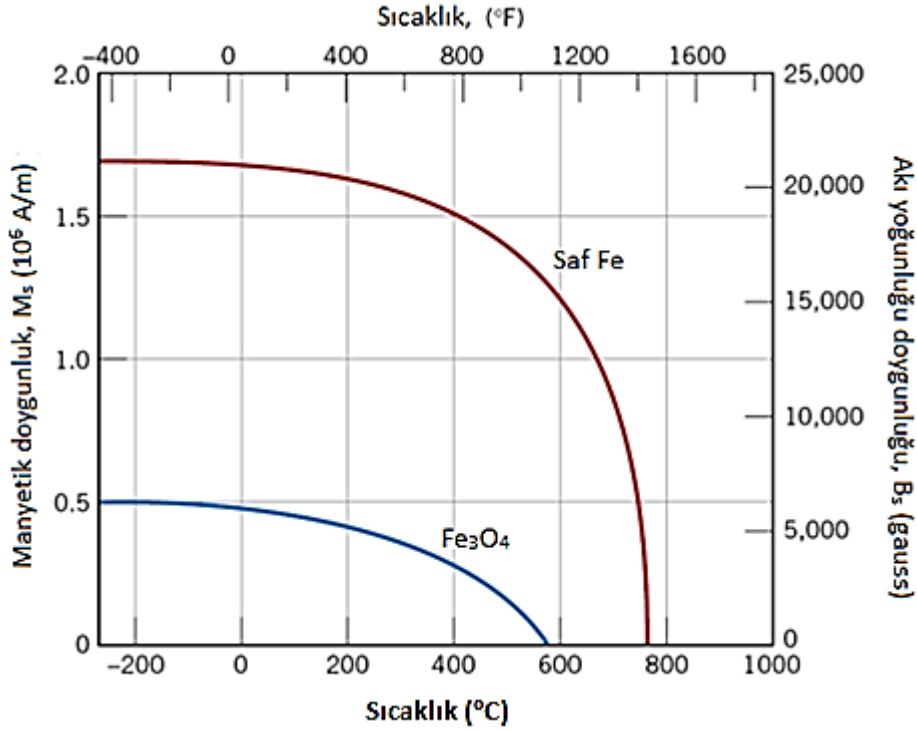
birçok özelliğini etkilediği gibi manyetik özelliğini de etkilemektedir. Bir katının sıcaklığının artırılmasıyla atomların termal titreşimlerinin büyüklüğü de artmaktadır. Atomik manyetik momentler serbestçe döndürülebilir; bu nedenle, artan sıcaklık ile atomların artan termal hareketi, hizalanabilen herhangi bir momentin yönünü rastgele belirleme eğilimindedir.

Farklı tane boyutuna sahip tozlarla üretilen kompozit peletlerin sıcaklık zaman eğrileri toplu olarak Şekil 8.131’de verilmektedir.

Saf demir ile %72 demir içeren manyetit (Fe_3O_4) manyetik özellikleri Şekil 8.132’deki grafikte verilmiştir. Grafiğe göre, sıcaklık artışıyla manyetik özellik azalmaktadır. Şekil 8.132’ye göre Fe_3O_4 (manyetit) yaklaşık $585\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığında manyetik özelliklerini kaybetmektedir.



Şekil 8. 131. Farklı tane boyutuna sahip tozlarla üretilen kompozit peletlerin sıcaklık zaman eğrileri



Şekil 8.132. Manyetizasyon sıcaklık değişim grafiği (URL-19, 2018).

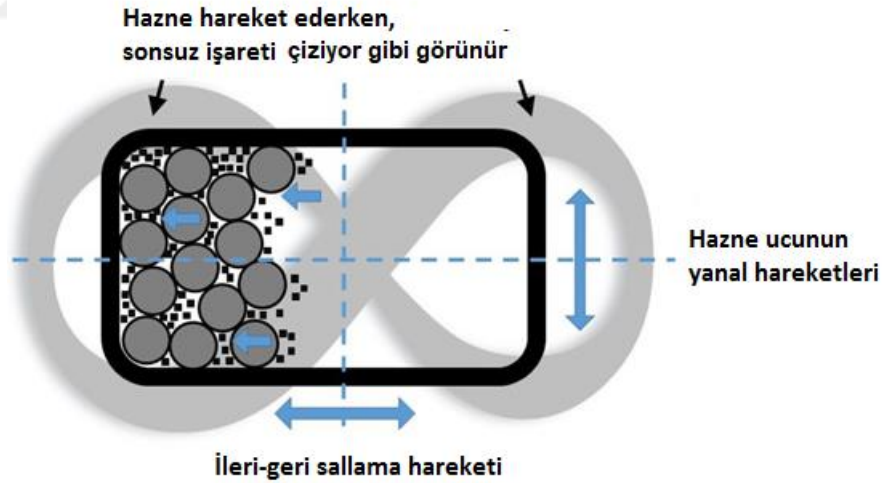
Şekil 8.131'de verilen sıcaklık zaman eğrilerine göre Curie sıcaklığına kadar olan hızlı sıcaklık artışı, manyetik özellik nedeniyle olmuştur. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda, karbonun varlığı sıcaklığın artmasına neden olmaktadır. -212 +150 μm ve -45 μm tane boyutlu malzeme dışındaki tozların sıcaklıkları, manyetit için bahsedilen Curie sıcaklığı civarında kalmıştır. Curie sıcaklığından sonra, sıcaklığın sabit kalması, manyetik kaybın tamamlandığını ve karbonun mikrodalga kuvvetlerinden etkilendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, Şekil 8.131'de -212 +150 μm tane boyutunda görüldüğü gibi belirli bir durgunluktan sonra sıcaklık tekrar yükselmektedir.

Termal enerji dağılımı, konveksiyon ve radyasyon yoluyla gerçekleşen ısı transferinden kaynaklanmaktadır. Ortama verilen oksijen gazı debisi sabittir ve numunelerin şekilleri benzer olduğu için, termal enerji dağılım oranı sadece numune sıcaklığının bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Deneylemlerden sonra, kompozit peletlerin yüzeyi kahverengimsi kırmızıya dönüşmüştür bunun nedeni oksitlenmesidir. TDRI formundaki numunelerin yüzeyi ise metalik siyaha dönüşmüştür. Bu durumda geleneksel yöntemle benzer bir redüksiyonun gerçekleştiği anlamına gelir.

8.7. Farklı Sürelerde Gerçekleştirilen Mekanik Aktivasyon İşlemleri

Mekanik aktivasyon, çok ince metal ve seramik tozlarının hazırlanması ve kimyasal reaksiyonların çok geniş bir aralıkta devamı için etkili bir tekniktir. Mekanik aktivasyonun amacı yeni yüzeyler oluşturarak partikülleri daha reaktif hale getirmektir. Mekanik aktivasyon işlemi sonrası elde edilen ürün, amorf, nanokristal ve yarı kristal, kısmen indirgenmiş metal oksitler, yüksek yüzey alanlı katalizörler ve reaktif kimyasallar içerir. Aktivasyon sırasında katı-katı, katı-sıvı ve katı-gaz reaksiyonları gerçekleşir, tekrarlanan deformasyon ise toz parçacıklarının kırılması ile başlar.

Yüksek enerjili değirmenlerde yapılan mekanik aktivasyon işlemlerinde, en etkili değirmenlerden biri speks türü değirmenlerdir. Tanelerin yüzey alanlarında meydana gelen artış, yüzey enerjilerinin de artmasına neden olur. Mekanik aktivasyona uğratılan malzemenin ileri metalürjik işlemler sırasında reaksiyona girme eğilimi artar. Bu durum hem endotermik olarak gerçekleşen reaksiyonlarda ihtiyaç duyulan ısıyı azaltarak enerji tasarrufu sağlar, hem de birçok reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Speks türü değirmenin çalışma prensibi Şekil 8.133'te verilmektedir.



Şekil 8. 133. Mekanik aktivasyon işleminde kullanılan speks türü değirmenin çalışma prensibi (Zolriasatein vd., 2018).

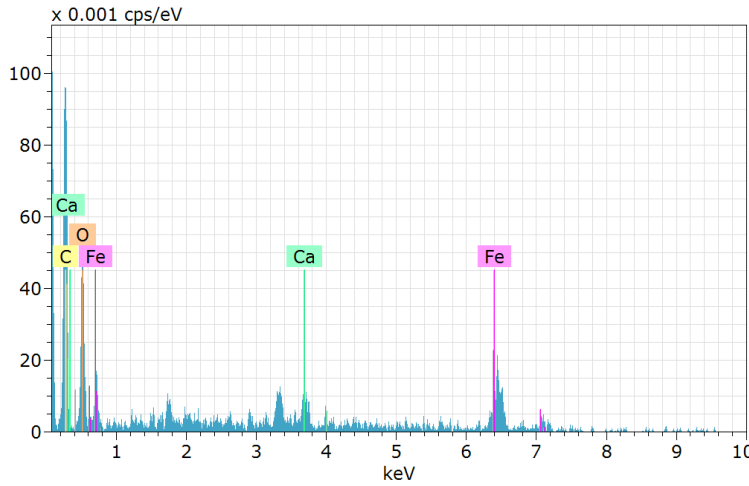
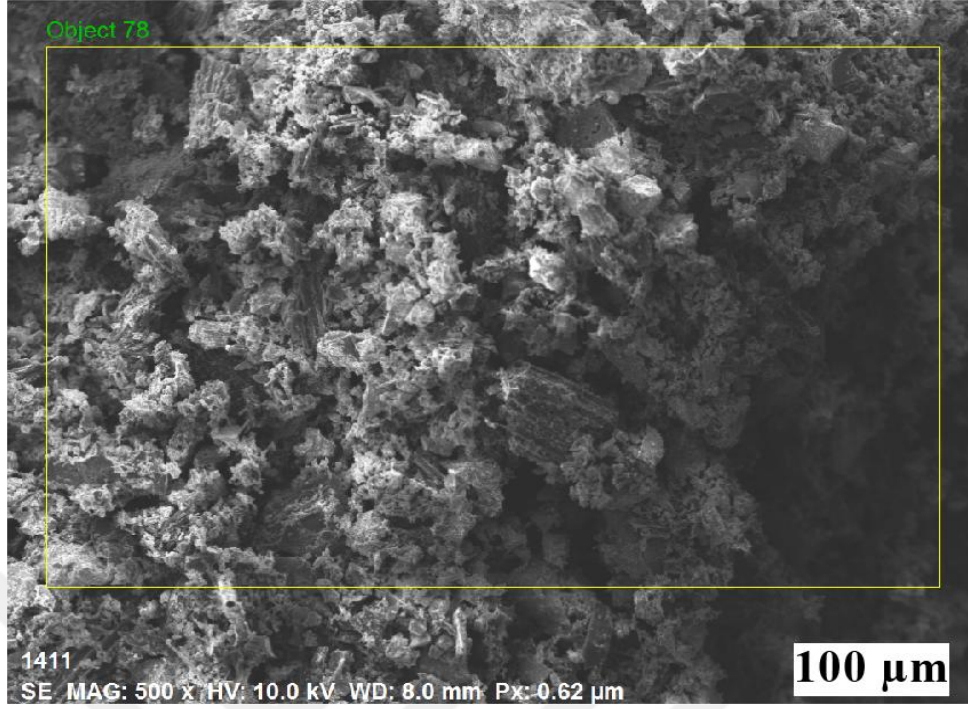
Deneysel çalışmaların bu bölümünde önce baziklik oranı 1,2 stokiyometri 2 olacak şekilde hazırlanan manyetit cevheri konsantresi ve karbonize çay tesis atıkları karışımının mekanik aktivasyon işlemine aktivasyon süresinin etkisi araştırılmış, sonra farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numuneler peletlenmiş ve hem oksijen beslemesi

ile vakumlama yapılarak hem de sadece vakumlama yapılarak mikrodalga fırın içerisindeki redüksiyonları incelenmiştir.

Çalışma manyetit cevheri konsantresinin redükleyici karbonize çay tesis atıkları ile birlikte bir speks değirmen içerisine bırakılarak, bilye/karışım oranı 10/1 olacak şekilde 5, 10, 15, 30 ve 45 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemleri ile başlamıştır. Bu karışımlara SEM/EDX, PSD, DTA/TG ve XRD analizleri yapılmış bu analizlerin sonuçları en uygun stokiyometri ve baziklik oranının belirlendiği -45 µm boyutundaki orijinal karışımın sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

8.7.1. SEM/EDX Analizleri

SEM analizleri malzemelerde mekanik aktivasyon işlemi süresince meydana gelen değişiklikleri yani kırılma, kristal büyümesi ve atomik oranlar gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Amorf yapıdaki malzemelerin kristal dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu durum dışarıdan numuneye verilecek ısı enerjisi ile mümkün olmaktadır. Bu ısı malzemeye rastgele değil belirli sürelerde ve miktarlarda yani, kontrollü olarak verilir. Bu ısı aynı zamanda mekanik aktivasyon işlemi sırasında parçacıkların birbiri ile veya öğütücü ortamla olan sürtünme şekline bağlı olarak da ortaya çıkar. Lokal olarak ortaya çıkan bu ısı sayesinde malzemedeki kısmi faz dönüşümü gerçekleşirken, içyapıda boyutsal dönüşümler de gerçekleşir. Stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde karıştırılan -45 µm boyutundaki konsantre ve karbonize ürün karışımının önce herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın SEM görüntüsü ve EDX analizleri alınmış (Şekil 8.134 (a) ve (b)) ve daha sonra farklı sürelerde aktivasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımların SEM görüntüleri 5000 kat büyütme yapılarak çekilmiştir. -45 µm tane boyutundaki manyetit konsantresi ve karbonize ürün (orijinal karışım) speks değirmen içerisinde bilye konulmadan 5 dakika karıştırıldıktan sonra alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, Fe₃O₄ yapısı açık bir şekilde görülmektedir. Bu yapıyı içeren bölgelerde manyetit konsantresinin manyetik özelliğinden kaynaklanan iğnemsî, ağsı ve birçok tanenin bir araya gelerek oluşturdukları heterojen yapı görülmektedir. Kümeler içerisinde küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar mevcut olup yer yer yaklaşık küp görünümlü parçacıklar da görülmektedir.



Fe, C, O ve Ca'ya ait atomik
yüzdeler

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	22,83	54,64
C	56,02	28,84
O	19,20	13,16
Ca	1,95	3,36

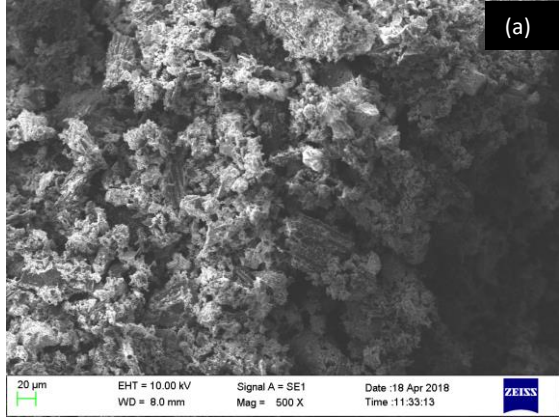
Şekil 8. 134. Fe₃O₄/C=1/2, olacak şekilde karıştırılan -45 µm boyutundaki konsantre ve karbonize ürün karışımının (orijinal karışım) SEM görüntüsü (500x) ve EDX analizi

Hem orijinal karışımın hem de 5, 10, 15, 30 ve 45 dakikalık mekanik aktivasyon işleminden sonra elde edilen tozların SEM görüntüleri Şekil 8.135'te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerindeki en belirgin ortak görünüm parçacık boyutlarındaki homojen olmayan durumlardır (Şekil 8.135 (a)-(f)). Aktivasyon süreleri arttırıldıkça değişik morfolojiler gözlenmektedir. Yine küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar mevcut olup yer yer küp görünümlü parçacıklar da görülmektedir. Taneciklerin boyutları mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak değişmektedir. SEM görüntülerinde rastlanan diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar koyu

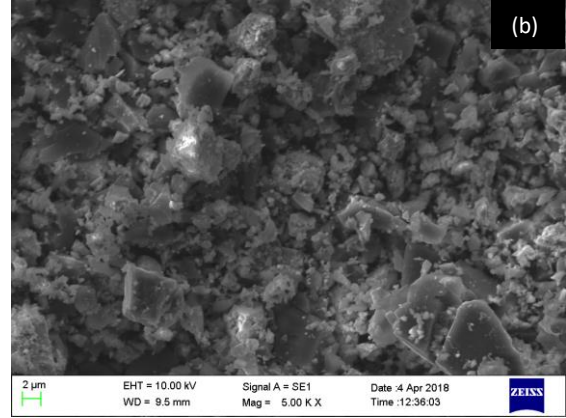
siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklar da göze çarpmaktadır. Bu durum mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla daha da belirgin hale gelmiştir.

SEM görüntülerinde homojen olmayan durumlar gözlense de, manyetit konsantresi ile karıştırılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan karbonize ürünün 45 dakikalık mekanik aktivasyon işleminden sonra manyetit taneciklerinin yüzeylerine tutundukları ve karmaşık bir yapı oluşturdukları görülmektedir. Bunun en büyük göstergesi taneciklerin sıkı bir formda olması ve iri taneciklere hiç rastlanılmamış olmasıdır.

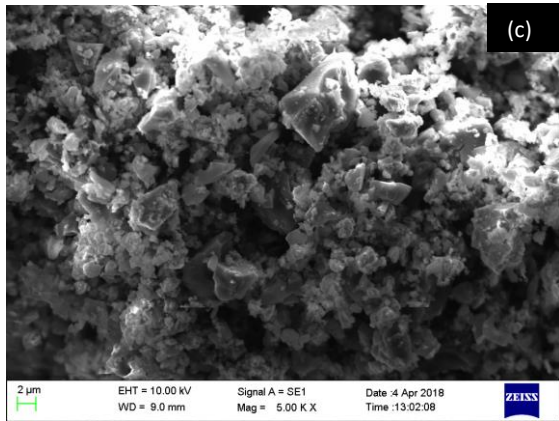




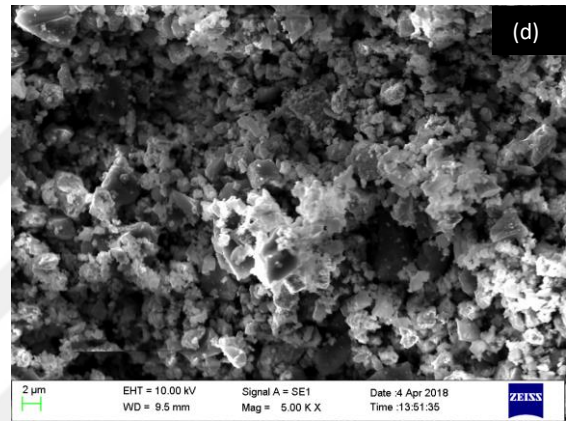
Orijinal Karışım



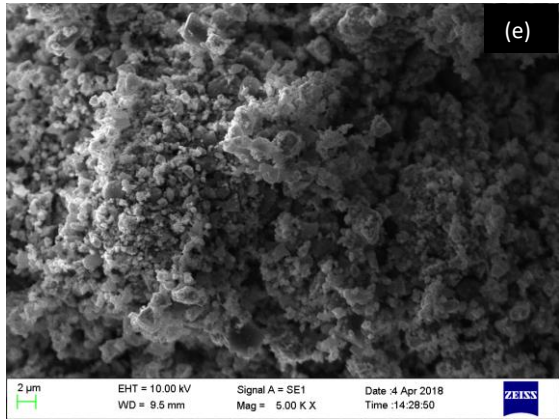
5 dk. Mekanik Aktivasyon



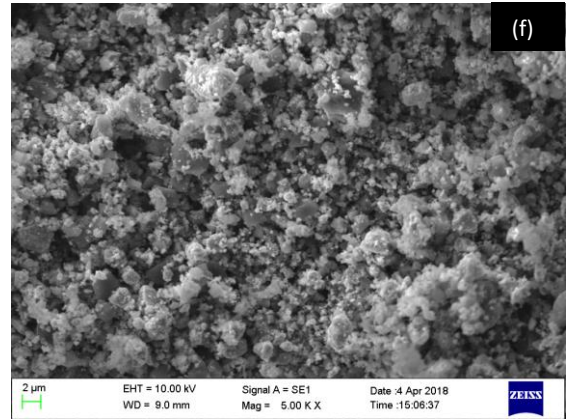
10 dk. Mekanik Aktivasyon



15 dk. Mekanik Aktivasyon



30 dk. Mekanik Aktivasyon



45 dk. Mekanik Aktivasyon

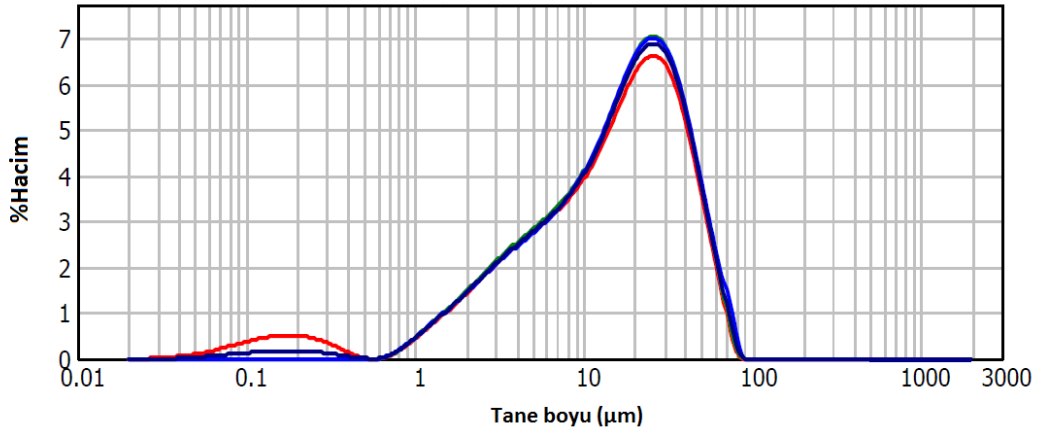
Şekil 8. 135. Orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin SEM görüntüleri

8.7.2.Tane Boyu Dağılımı Ölçümleri

Tane boyu dağılım ölçümleri yapılırken, önce orijinal karışımın (-45 μm) ölçümü gerçekleştirilmiş, daha sonra da 5, 10, 15, 30 ve 45 dakika süreyle mekanik aktivasyon işleminden geçirilen numunelerin tane boyu dağılım analizleri yapılmıştır (Şekil 8.136). Analizler 3 defa tekrarlanmış olup, ortalamaları Tablo 8.77’de verilmektedir. Mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak tane boyutunda meydana gelen küçülmeye paralel olarak spesifik yüzey alanındaki artış dikkat çekmektedir.

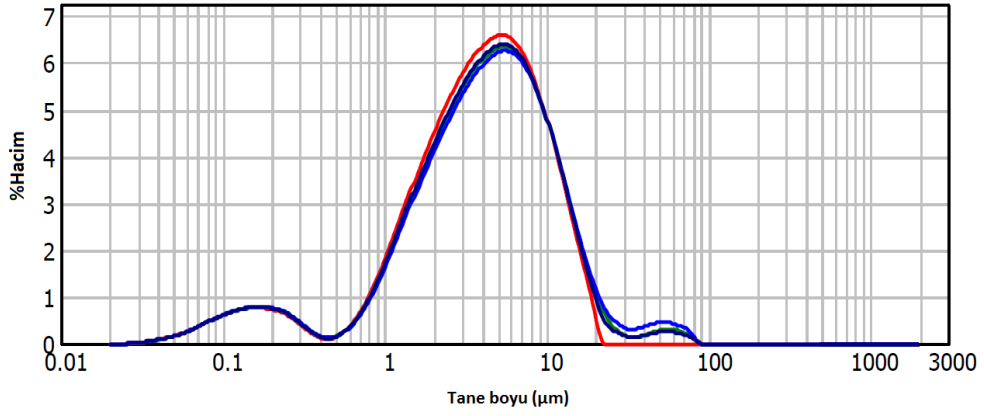
Tablo 8. 77. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulan karışımların tane boyu dağılımları ve spesifik yüzey alanları

Tane Boyu Dağılımı	Orijinal karışım	5 dk. MA	10 dk. MA	15 dk. MA	30 dk. MA	45 dk. MA
%10 (μm)	2,67	0,89	0,25	0,18	0,14	0,13
%50 (μm)	16,78	4,20	2,76	2,17	1,74	1,55
%90 (μm)	44,89	12,56	7,91	5,78	4,53	3,89
Spesifik yüzey alanı (m^2/g)	0,29	1,09	1,56	1,97	2,56	2,84

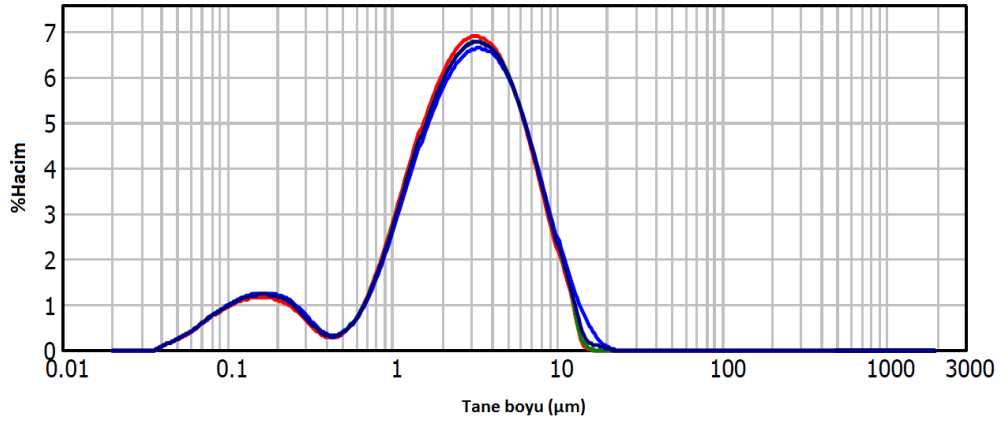


(a) Orijinal karışımın tane boyu dağılımı

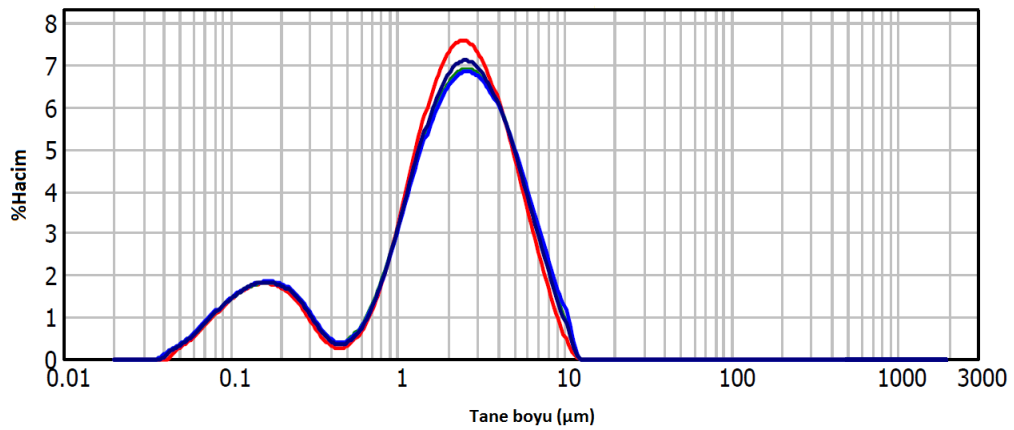
Şekil 8. 136. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karbonize çay tesis atığı ile manyetit konsantresi karışımlarının tane boyu dağılımı ölçümleri (devamı)



(b) 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımın tane boyu dağılımı

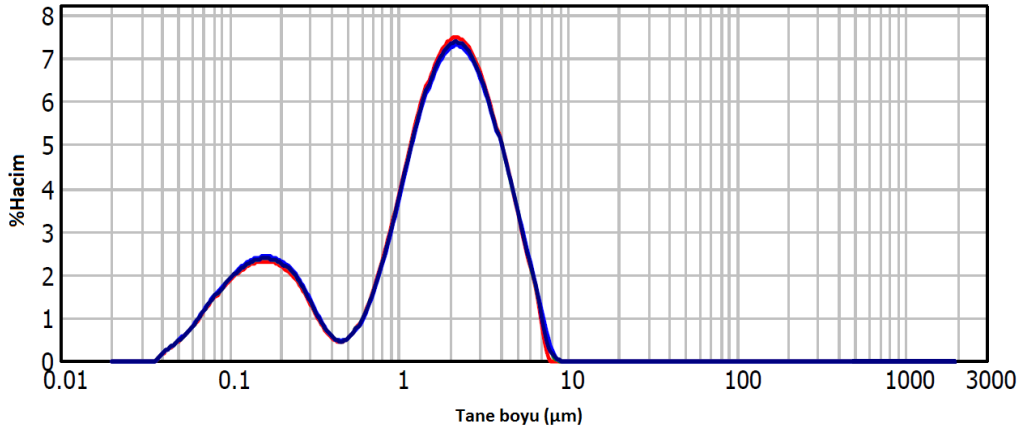


(c) 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımın tane boyu dağılımı

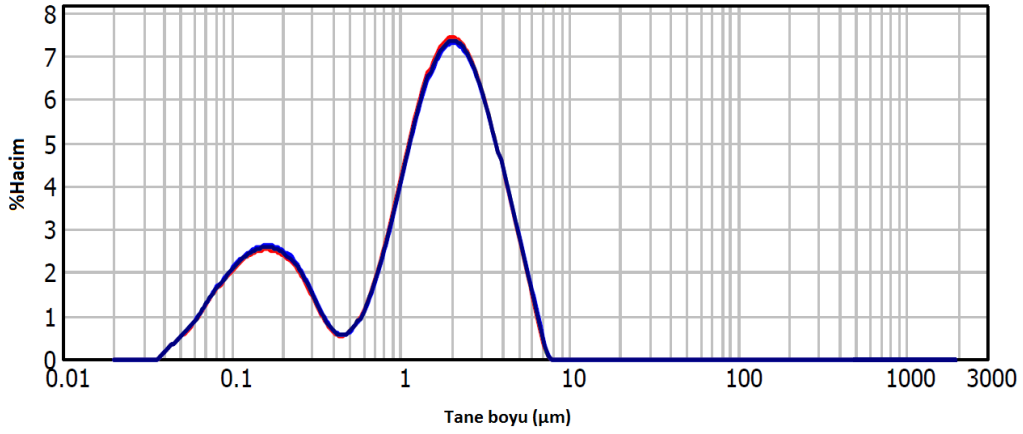


(d) 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımın tane boyu dağılımı

Şekil 8. 136. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karbonize çay tesis atığı ile manyetit konsantresi karışımlarının tane boyu dağılımı ölçümleri (devamı)



(e) 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımın tane boyu dağılımı



(f) 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımın tane boyu dağılımı

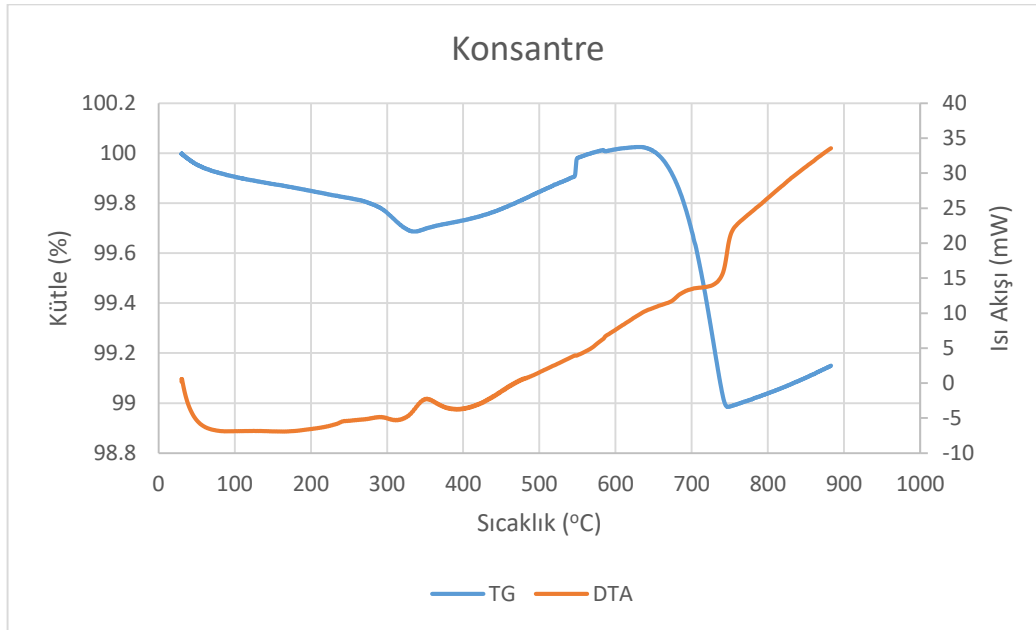
Şekil 8. 136. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karbonize çay tesis atığı ile manyetit konsantrisi karışımlarının tane boyu dağılımı ölçümleri

8.7.3. DTA/TG Analizleri

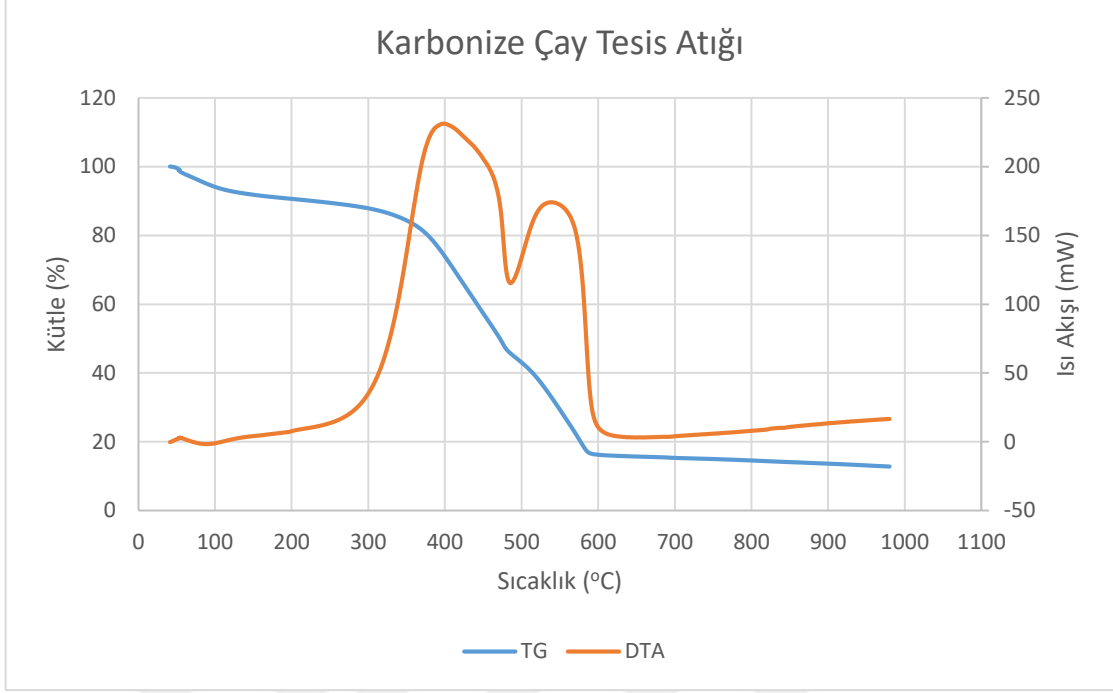
Termo-gravimetrik analiz (TG), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde ise numune ve termal olarak inert olan referans bir maddeye aynı sıcaklık programı uygulanarak, ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılarak bir arada ısıtılır. Dehidratasyon, dekompozisyon, ergime, buharlaşma ve süblimasyon olayları endotermik, amorflaşma, amorf halden kristalleşme, katılaşma, kristal yapıdan yeni bir kristal yapı oluşumu olayları ise ekzotermiktir.

Manyetit konsantresinin ve karbonize çay tesis atığının ayrı ayrı alınan analizleri Şekil 8.137 ve Şekil 8.138’de görülmektedir. -45 µm tane boyutundaki orijinal karışımın analizi Şekil 8.139’da ve mekanik aktivasyona uğratılmış karışımların analizleri Şekil 8.140-Şekil 8.144 arasında görülmektedir.

Manyetitin termogravimetrik analizi sırasında 100-320 °C sıcaklık aralığında bünyedeki yüzey neminin (fiziksel su) ve kılcal suların uzaklaşmasından kaynaklı olduğu düşünülen bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra kütledeki 400 °C sıcaklıkta başlayan artış, hematit (Fe₂O₃) fazının oluşumunu göstermektedir. Bu artış 650 °C’ye kadar sürmekte 650 °C’den sonra kütlede azalma olmaktadır. 650 °C sıcaklıkta gözlenen ikinci pik manyetit fazı dönüşümünü göstermektedir.

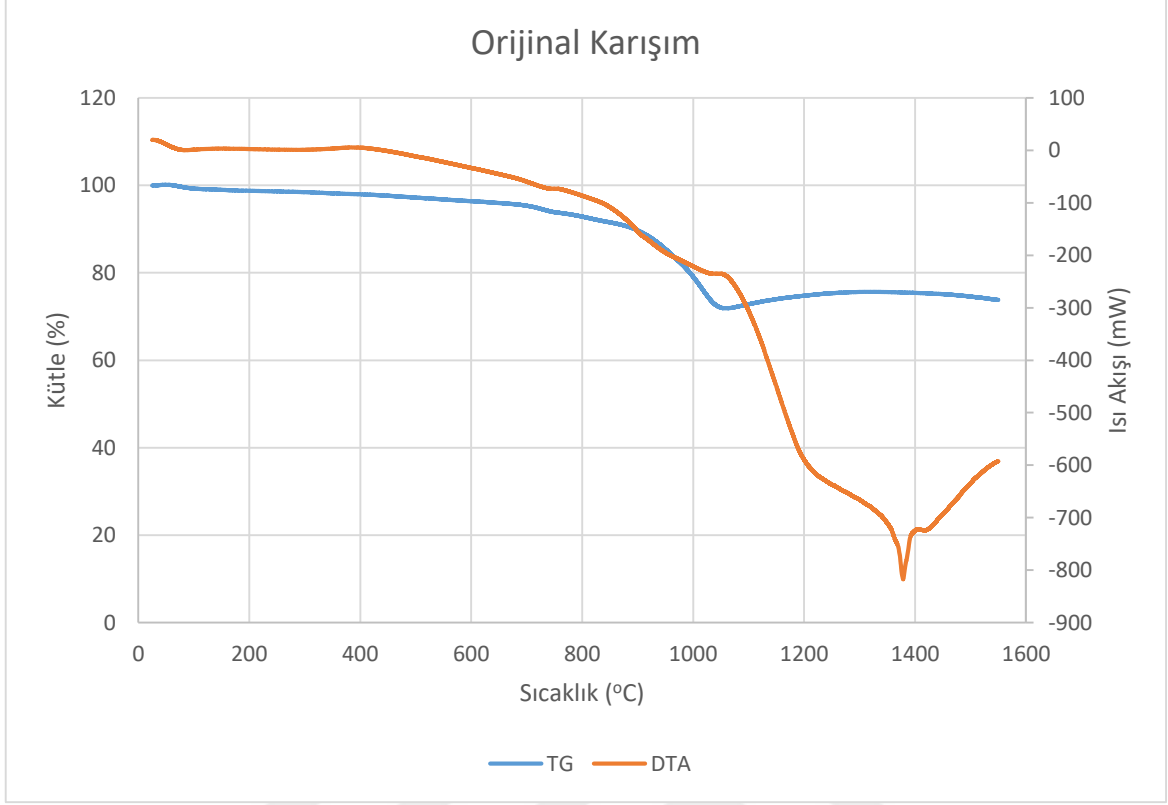


Şekil 8. 137. -45 µm tane boyutundaki manyetit konsantresinin DTA/TG eğrileri



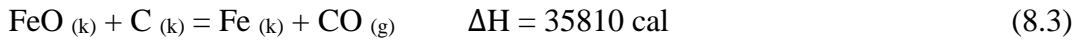
Şekil 8. 138. Karbonize çay tesis atığı DTA/TG eğrileri

Sadece karbonize çay tesis atığının DTA/TG eğrileri Şekil 8.138’de, -45 µm konsantre ile stokiometrik oranın 2 katı karbonize çay tesis atığı karışımının DTA/TG eğrileri Şekil 8.139’da verilmektedir. Literatürde karbonun yanması ile oluşan CO gazı 450 °C’de açığa çıkmaya başladığı ve 950 °C’de reaksiyonun tamamlandığı belirtilmektedir. Reaksiyon maksimum oranda 720 °C’de oluşmaktadır.

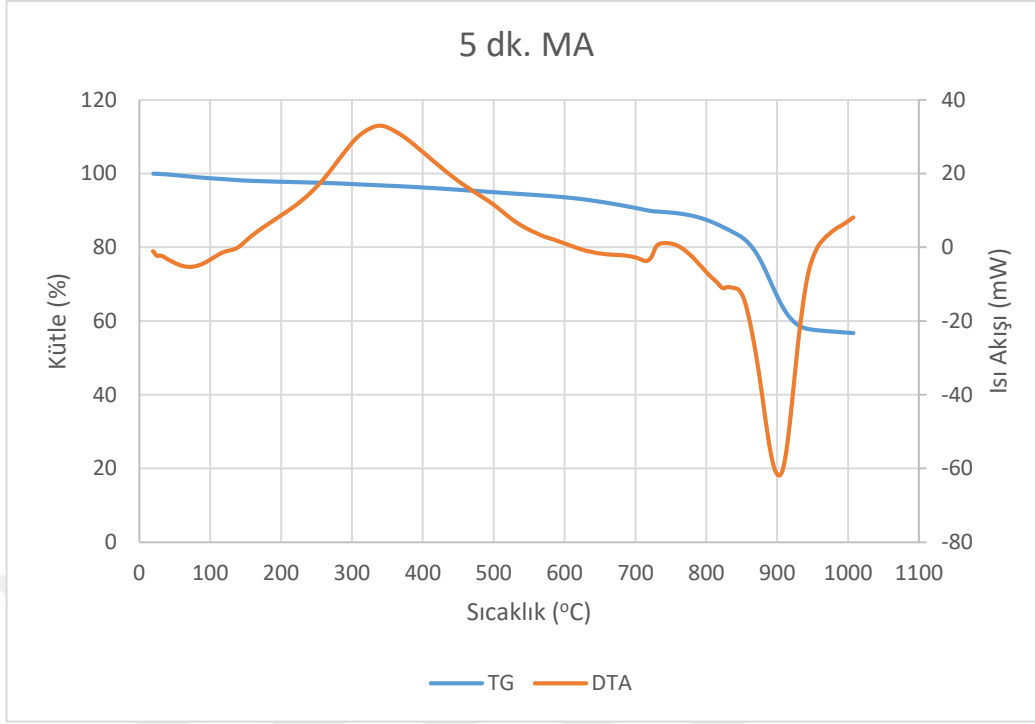


Şekil 8. 139. -45 µm konsantre ile karbonize çay tesis atığı karışımının DTA/TG eğrileri

Ölçüm esnasında manyetit-karbonize ürün karışımı 200-400 °C sıcaklıkları arasında ekzotermik reaksiyon göstermiştir (Şekil 8.139). Bu reaksiyonların karbonize çay atığındaki karbonun yanması sonucu oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir. Kütle kaybı yaklaşık %28'dir. Yaklaşık 1378 °C sıcaklıkta endotermik bir pik görülmektedir.



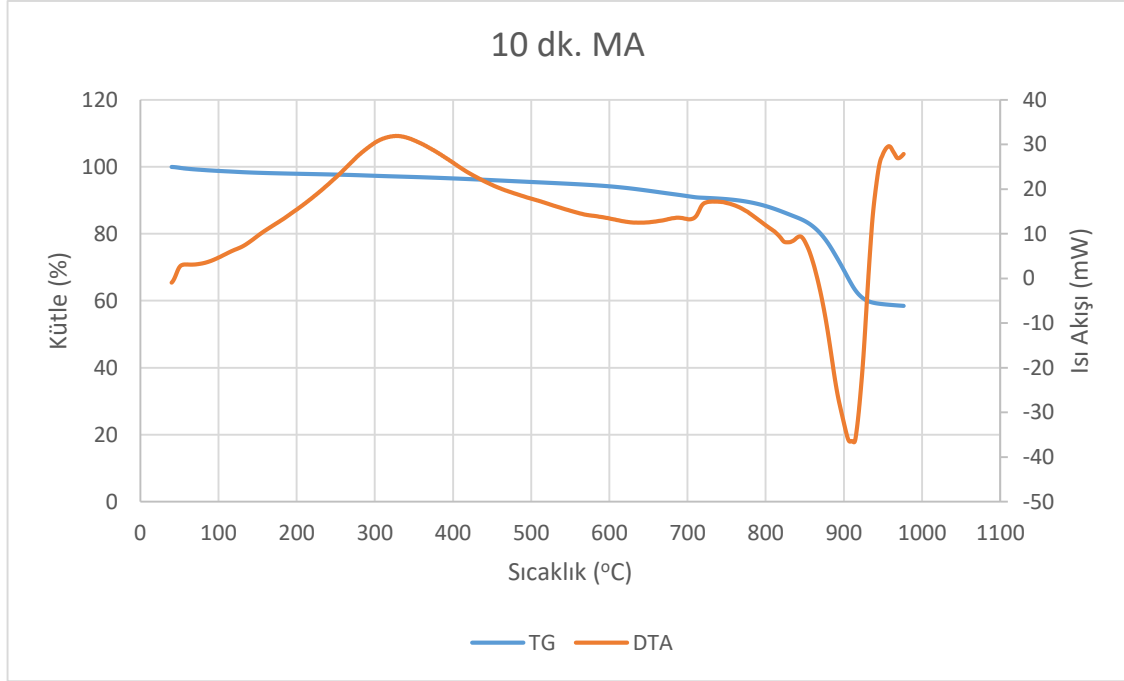
reaksiyonu yüksek derecede endotermik bir reaksiyondur. Mn, Si, vb., demir dışı elementlerin oksitlerinin indirgenmesi de 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir ve bu indirgenmeler de doğrudan indirgenme reaksiyonları olup endotermiktirler.



Şekil 8. 140. 5 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri

5 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan numunenin DTA/TG eğrileri Şekil 8.140'ta verilmiştir. Orijinal karışımında 1378 °C sıcaklıklarda gerçekleşen endotermik reaksiyonun, 5 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunede yaklaşık 905-910 °C sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Aynı endotermik pik, aktivasyon süresine bağlı olarak 880 °C'ye kadar düşmektedir. Bu değişimin, mekanik aktivasyon işlemi ile birlikte çok ince tane boyutlarına inilmesi, buna paralel olarak tanelerin yüzey alanlarının büyümesi ve redüksiyon işleminin gerçekleştiği eşik enerjisindeki (aktivasyon enerjisindeki) azalmadan dolayı olduğu düşünülebilir. Tane boyutunda meydana gelen değişimin termogravimetrik davranış üzerinde de değişim oluşturduğunu Şekil 8.140, 8.141, 8.142, 8.143 ve 8.144'te verilen grafiklerden de görmek mümkündür. Bu numunelerde %50'ye varan kütle kaybı olduğu görülmüştür.

5 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra karışımın 150 °C'de bir ekzotermik reaksiyon verdiği görülmektedir. Bu durumun öğütülen karışım bünyesindeki karbonun yüzey aktifliğinin artmasından kaynaklı olduğu söylenebilir. Bu ekzotermik reaksiyon 620 °C'ye kadar devam etmekte, 740 ve 950 °C'de tekrar etmektedir. 620-740 °C arasında endotermik reaksiyonlar meydana gelmekte, bu arada malzeme yaklaşık %15 ağırlık kaybına uğramaktadır.

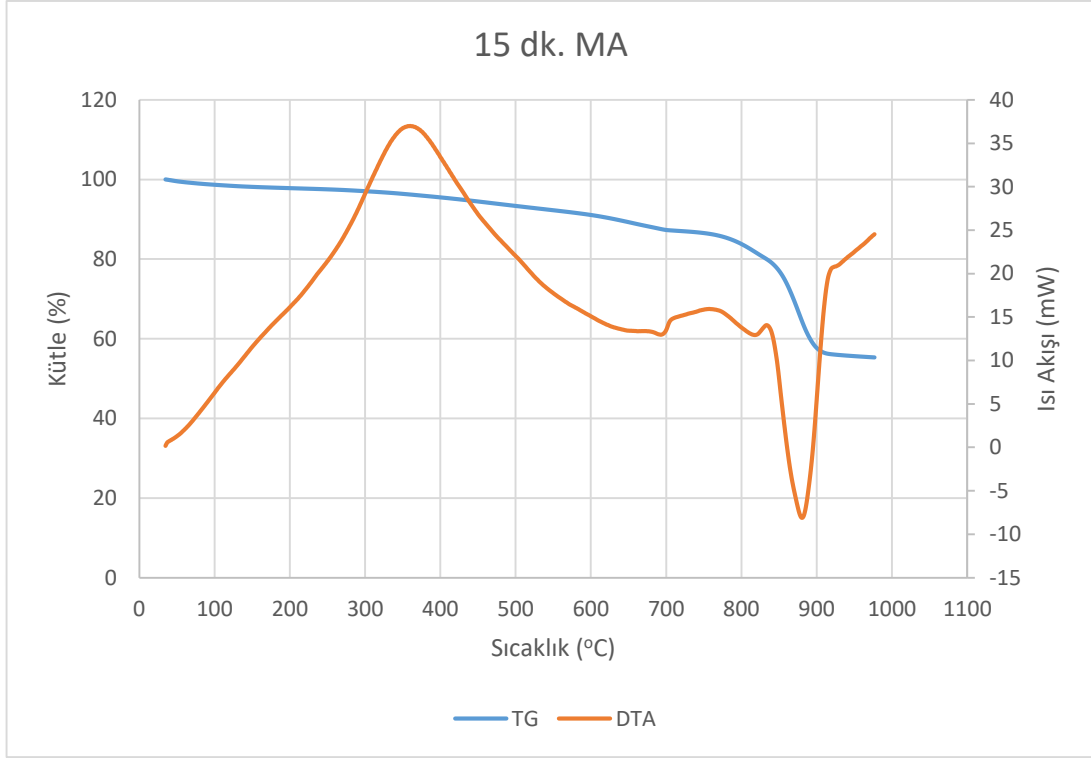


Şekil 8. 141. 10 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri

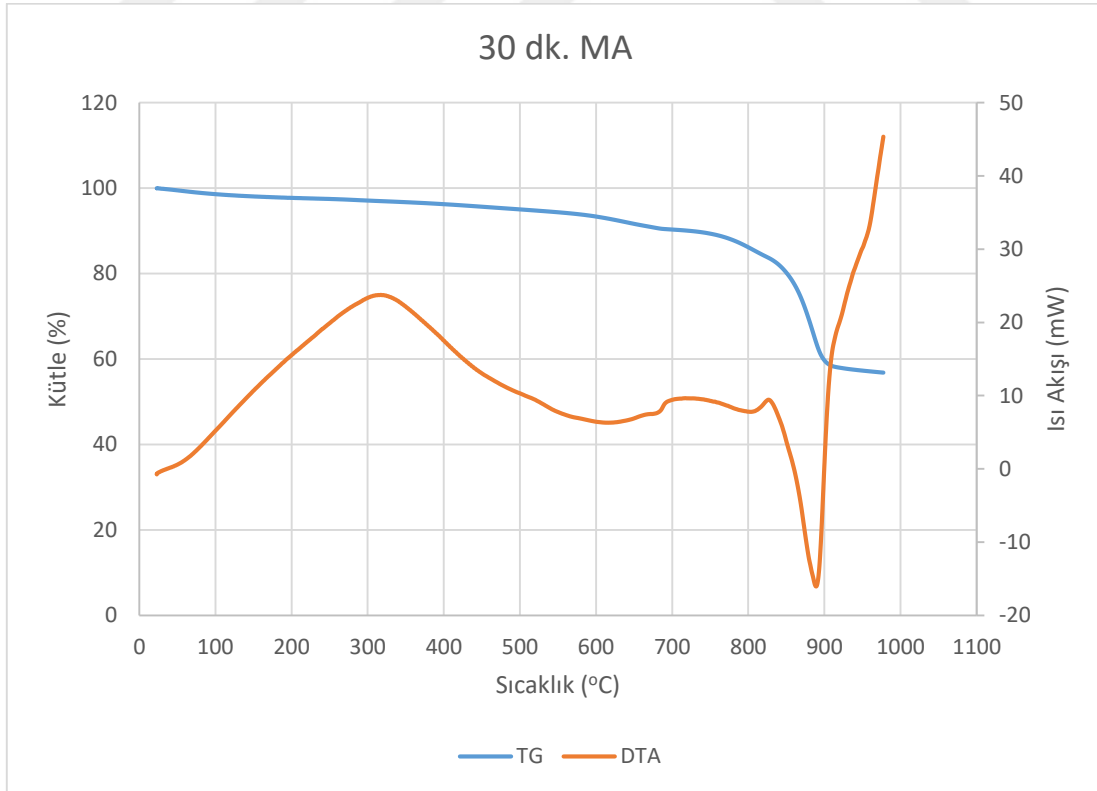
Şekil 8.141, 8.142, 8.143 ve 8.144'te sırasıyla 10, 15, 30 ve 45 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin DTA/TG analizleri verilmiştir. Ekzotermik reaksiyonların gerçekleşme sıcaklıkları mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak 40 °C'ye kadar düşmektedir.

Gerek orijinal (-45 µm) karışımında gerekse mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış numunelerde, önce bir endotermik reaksiyonun meydana geldiği, belirli bir sıcaklıktan sonra ekzotermik reaksiyonların oluştuğu görülmektedir.

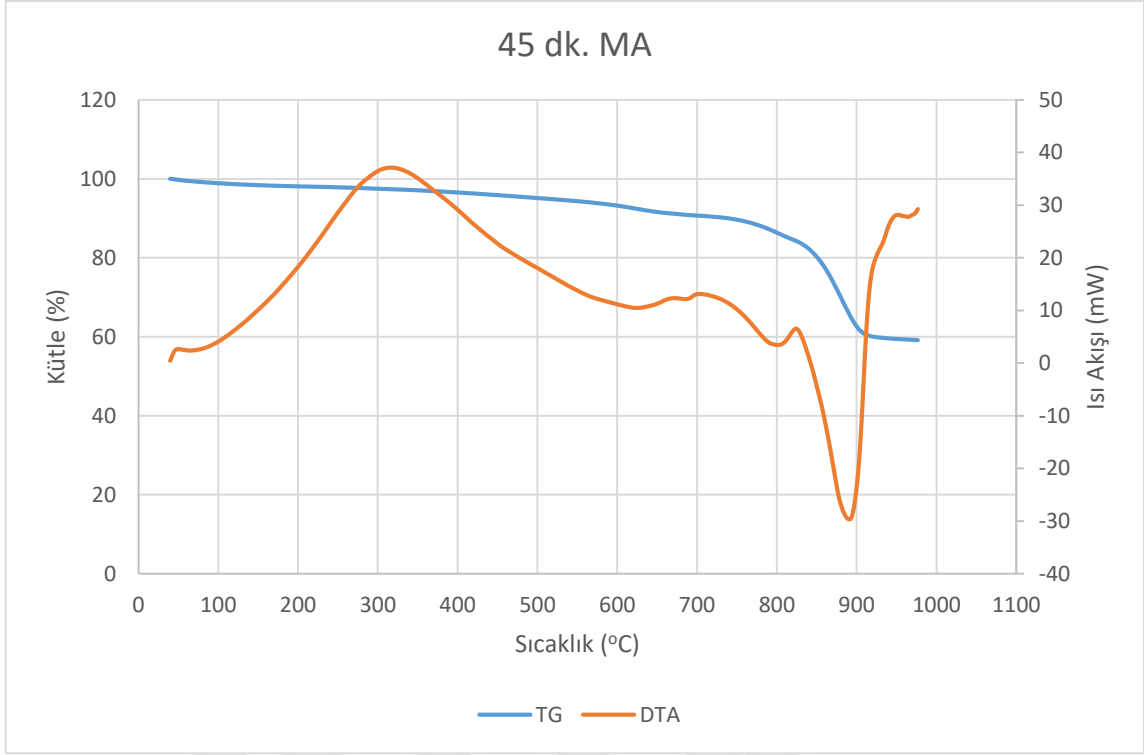
Şekil 8.145'te orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin DTA analizleri bir arada verilmiştir. Mekanik aktivasyonun etkisi DTA analizlerinden net bir şekilde görülmektedir.



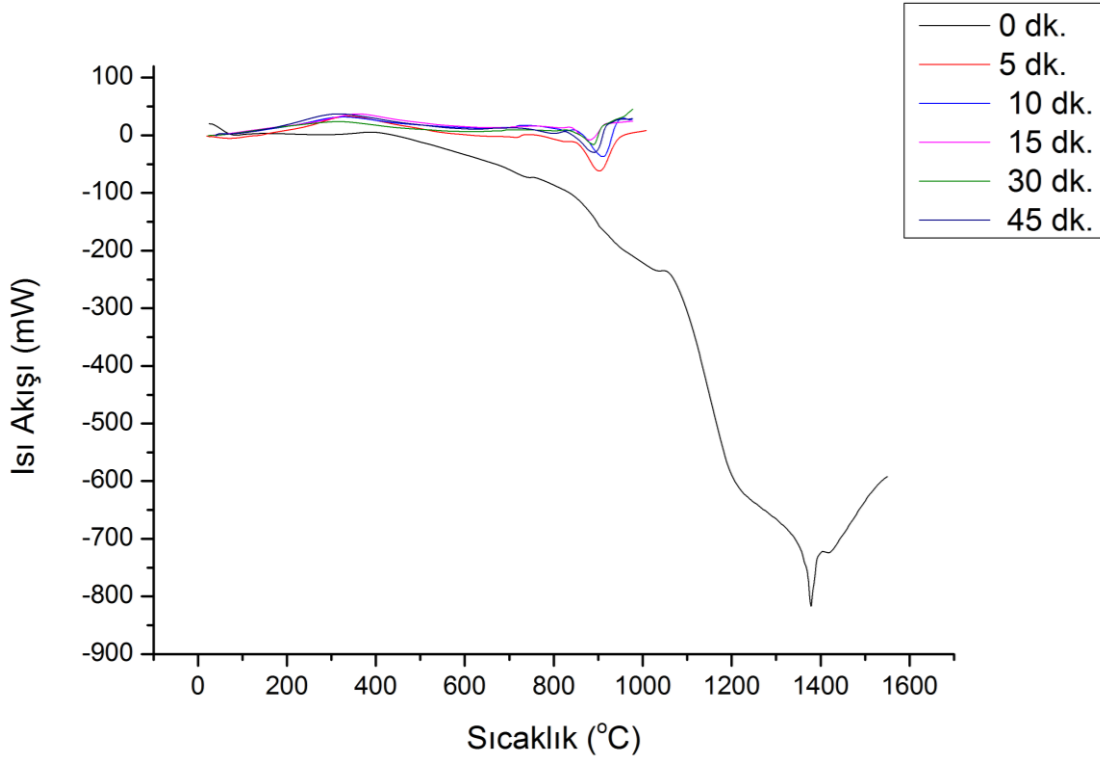
Şekil 8. 142. 15 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri



Şekil 8. 143. 30 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri



Şekil 8. 144. 45 dk. MA işlemine tabi tutulmuş karışımın DTA/TG eğrileri



Şekil 8. 145. Orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin DTA eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 8.145'te DTA eğrileri toplu olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde orijinal karışımda meydana gelen %28'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri, mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerde aktivasyon süresinin artışıyla 880 °C'ye kadar düşmektedir.

Mekanik aktivasyon esnasında harici bir ısı kullanılmadan yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Aynı zamanda mekanik aktivasyon sırasında malzemenin kristal yapısındaki düzensizlikten dolayı verilen gazın difüzyonu hızlanır. Difüzyon hızına bağlı olarak her bir taneciğin indirgenme hızının artması reaksiyonların oda sıcaklığında oluşmasını sağlamasa bile reaksiyon sıcaklığının azalmasında ciddi oranda etkili olur. Mekanik aktivasyon şartlarına bağlı olarak iki tamamen farklı reaksiyon kinetiği mümkündür (Chang ve Zhao, 2013).

1. Her bir çarpışma esnasında reaksiyon küçük mertebede gerçekleşir ve bunun sonucunda dereceli bir biçimde dönüşüm gerçekleşir veya,
2. Eğer reaksiyon entalpisi yeterince yüksek ise kendiliğinden gerçekleşen yanma reaksiyonu olabilir.

Yanma reaksiyonunun oluşabilmesi için diğer reaksiyonların kritik mekanik aktivasyon süresine ihtiyaç duyulur. Mekanik aktivasyon prosesi boyunca öğütülen malzemelerin sıcaklığı takip edildiğinde, önce sıcaklık süreye bağlı olarak yavaşça artar. Bir süre sonra sıcaklık ani olarak artar. Bu artış yanmanın gerçekleştiğini ifade eder. Yanmanın ardından sıcaklık yavaş bir biçimde düşmeye meyleder. Sıcaklığın ani artışının başlangıcı alevlenme süresi olarak tarif edilir. Yanma reaksiyonunun başlangıcına dek mekanik aktivasyon esnasında taneciklerin ebatlarının çok küçülmesinden literatürde bahsedilir. İndirgenme reaksiyonu sadece yanma reaksiyonu sonrası gerçekleşebilir.

Yanma reaksiyonunun oluşumu için temel parametre kimyasal reaksiyonların yüksek oranlı entalpi değişimleri olarak gösterilmektedir. Mekanik aktivasyon prosesi tanelerin ve kristallerin ebatlarını çok küçülttüğünden tutuşma sıcaklığı mekanik aktivasyon süresi ile birlikte küçülür. Aynı zamanda mekanik aktivasyon süresinin artması ile toz taneciklerinin birbirileri ile kaynaşmaları, ebatlarının küçülmesi ve kafes hatalarının artması önemli bir oranda artar ve bu durum yanma reaksiyonunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine katkıda bulunur.

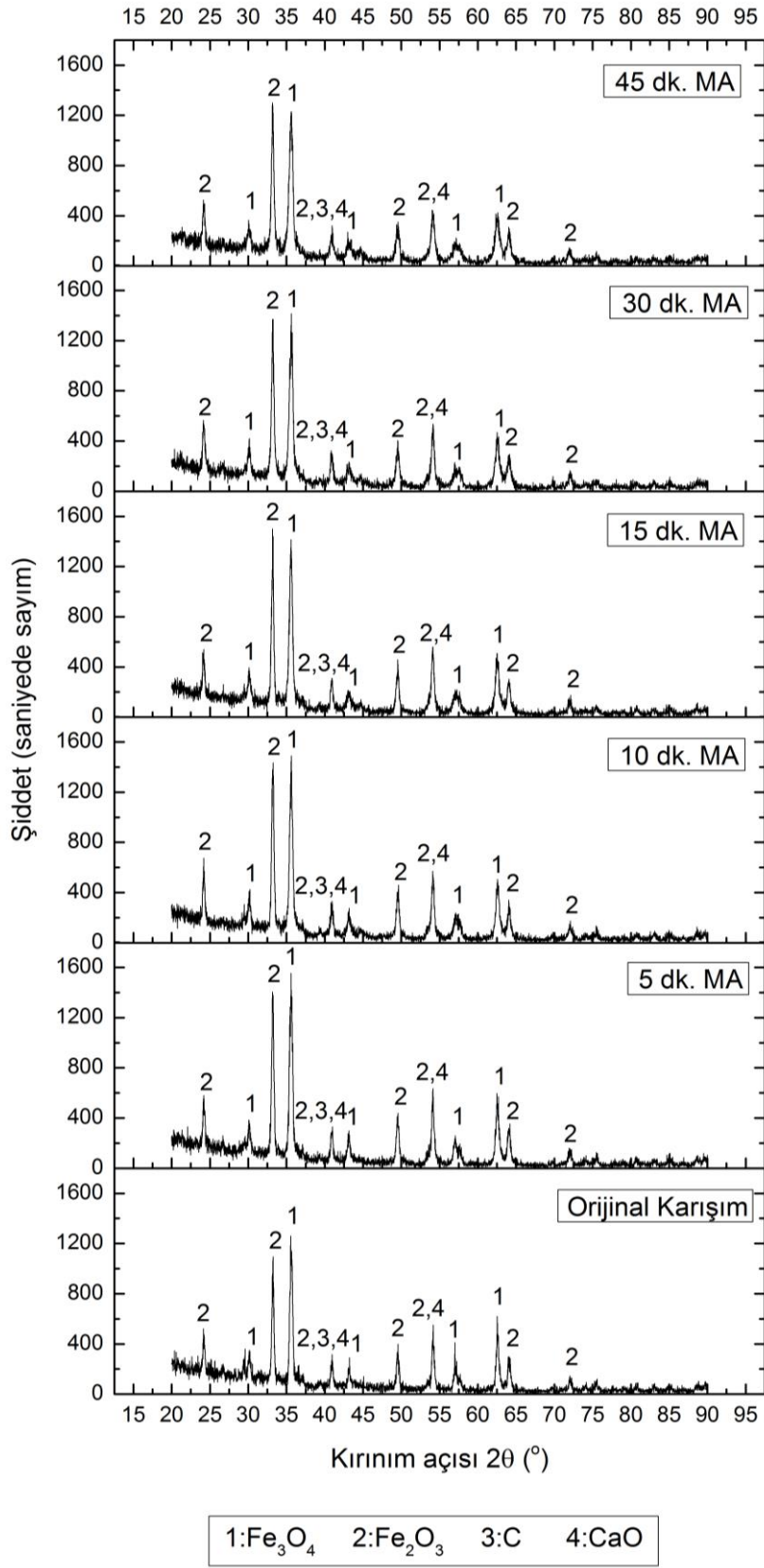
Katı karbonun demir oksidi doğrudan indirgemesi çok büyük ihtimal ile 700 ve 900 °C sıcaklıkları aralığında primer gaz olarak CO gazı çıkışı ile gerçekleşmiştir. Demir oksitlerden

hematitin indirgenmesi esnasında ilk aşamada Fe_2O_3 fazından Fe_3O_4 fazı teşekkül eder. Bu oluşum $530\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığın altında gerçekleşir ve 620 ve $670\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık aralığında tamamlanır (Chang ve Zhao, 2013). Bu çalışmada, bu dönüşüm $420-480\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında tamamlanmıştır. Fe_2O_3 fazının $420-480\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık aralığında termal çözünüm ile tamamen yok olduğu görülmektedir. Literatürde ikinci aşamada Fe_3O_4 fazının FeO fazına dönüşümünün 670 ve $740\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkları aralığında başladığı ve bu reaksiyonun $870\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta tamamlandığı belirtilmektedir. Bu çalışmada bahsi edilen reaksiyonun $480-600\text{ }^{\circ}C$ aralığında gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 8.137). Reaksiyon oranının $560-900\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık aralığında ivmelendiği belirlenmiştir. Üçüncü aşamada FeO fazının metalik demire dönüşümü $560\text{ }^{\circ}C$ 'den itibaren başlar, burada $760\text{ }^{\circ}C$ 'de başlamıştır.

8.7.4. XRD Analizleri

Mekanik aktivasyona tabi tutulan karbonize ürün ve manyetit konsantresi numunelerinin mikrodalga işleminden önce XRD analizleri de yapılmıştır. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımların XRD analizleri toplu olarak Şekil 8.146'da verilmiştir.

Mekanik aktivasyon sürelerine göre XRD desenlerinde belirgin bir amorflaşmanın olmadığı görülmektedir. Ancak, orijinal karışımda daha baskın olan manyetit pik şiddetinin aktivasyon süresine bağlı olarak azaldığı, buna karşın hematit pik şiddetinin ise arttığı görülmektedir. Mekanik aktivasyon işlem süresine bağlı olarak beklenen amorf yapı gözlenmemiştir.



Şekil 8. 146. Orijinal karışımla, farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş karışımların XRD desenleri

8.8. Mekanik Aktivasyon İşlemi Uygulanan Numuneler Üzerinde Gerçekleştirilen Redüksiyon İşlemleri

Mikrodalga fırında gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinde demir tanesinin elde edildiği G4 kodlu numuneye, -45 µm tane boyutundaki konsantrenin karbonize ürünle karıştırılıp işleme tabi tutulması sonucu ulaşılmıştı. Sonraki deneyler farklı tane boyutundaki konsantreler ile gerçekleştirilmiş ve G4 numunesine en yakın sonuçlar, -212 +150 µm tane boyutuna sahip konsantreyle yapılan deneylerde elde edilmişti. Bu bölümde mikrodalga fırında gerçekleştirilen redüksiyon işlemine mekanik aktivasyon işleminin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika süre ile vakumlama yapılarak hem oksijensiz ortamda hem de oksijen gazı beslemesiyle redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiş, elde edilen numunelerin makro görüntüleri çekilmiş, XRD, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır.

Oksitler oda sıcaklığında bir başka reaktif metal ile bilyeli değirmende birlikte öğütülerek saf metallere dönüştürülebilirler. Literatürde bu işlem mekanik sentezleme “*mechanosynthesis*” veya mekanokimyasal sentezleme “*mechanochemical synthesis*” olarak adlandırılır. Mekanik sentezleme reaksiyonlarından birçoğu



reaksiyonu tipindedir. Bu reaksiyon tipinde “MO” metal oksit, daha reaktif olan bir metal “R” tarafından saf metale “M” indirgenir.

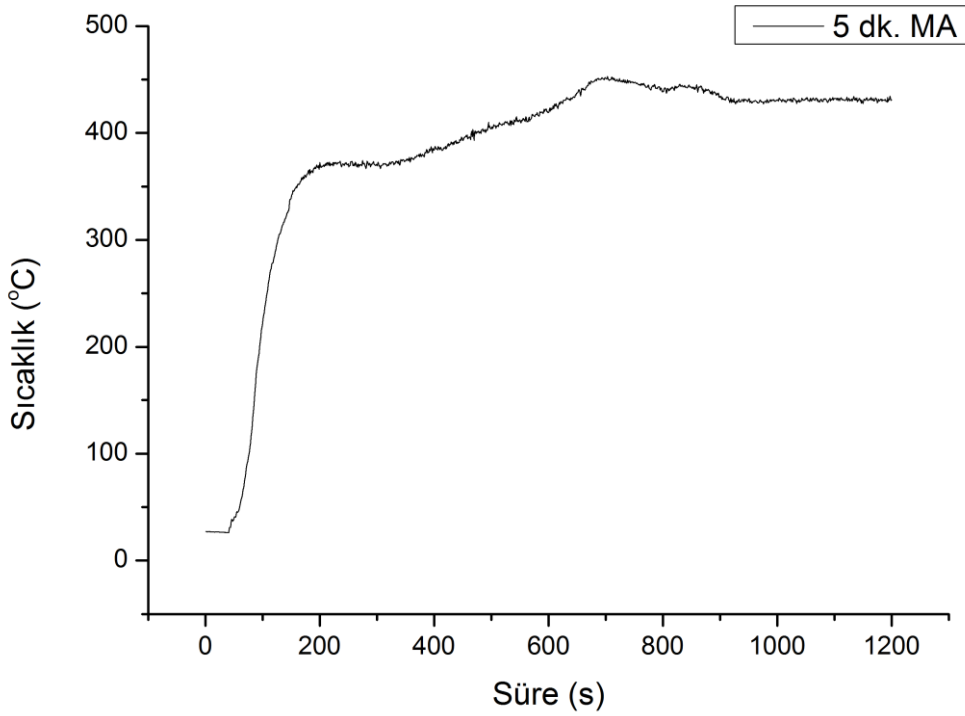
Tüm katı hal reaksiyonları reaktantların ara yüzeylerinde ürün fazların oluşumu ile gerçekleşir. Ürün fazlar reaktant fazların atomlarının, ürün fazlarının arasından difüzyonu ile gerçekleşir ve bu fazlar zamana bağlı olarak büyürler. Bu durum bir engel oluşturarak reaksiyonların gelişimini engeller. Bu sebeple, bu reaksiyonların istenilen seviyede cereyan edebilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Mekanik aktivasyon, indirgeme reaksiyonlarının reaksiyon kinetiği için gerekli şartları sağlar. Mekanik aktivasyon esnasında toz tanecikleri arasındaki tekrarlanan kaynak ve kırılma, taneciklerin ebatlarının düşmesi ve yeni yüzeylerin reaktant tozu ile temas etmesi sebebiyle reaktant toz tanecikleri arasındaki temas alanını artırır. Sonuçta ürün katmanı arasından difüzyon olmaksızın reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmış olur. Bu işlemin sonucunda, mekanik aktivasyon esnasında harici

bir ısı kullanılmadan yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.

-45 µm tane boyutunda stokiometrik oranı 2, baziklik oranı 1,2, redüksiyon süresi 20 dakika olan en uygun sonuçların elde edildiği G4 kodlu numune baz alınarak; baziklik oranı ve stokiometrik oran sabit tutulup, speks türü bir değirmende farklı sürelerde aktivasyon işlemi uygulanan karışımdan üretilen kompozit peletler mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika süreyle işleme tabi tutulmuş, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

8.8.1. Oksijen Beslemeli ve Vakumlama Redüksiyon İşlemleri

-5 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları



Şekil 8. 147. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

Tablo 8. 78. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Mekanik aktivasyon süresi (dk.)	5			
Mikrodalga işlem süresi (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	369,1	419	433,4	431
Redüksiyon oranı (%)	52,71	57,28	67,43	70,96
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	703. saniyede 452,9 °C			

5 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalga redüksiyonu esnasında yapılan sıcaklık ölçüm değerleri Tablo 8.78’de bu ölçümlerden elde edilen eğri Şekil 8.147’te görülmektedir. Farklı sürelerde gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri neticesinde ulaşılan redüksiyon oranları da Tablo 8.78’de belirtilmiştir.

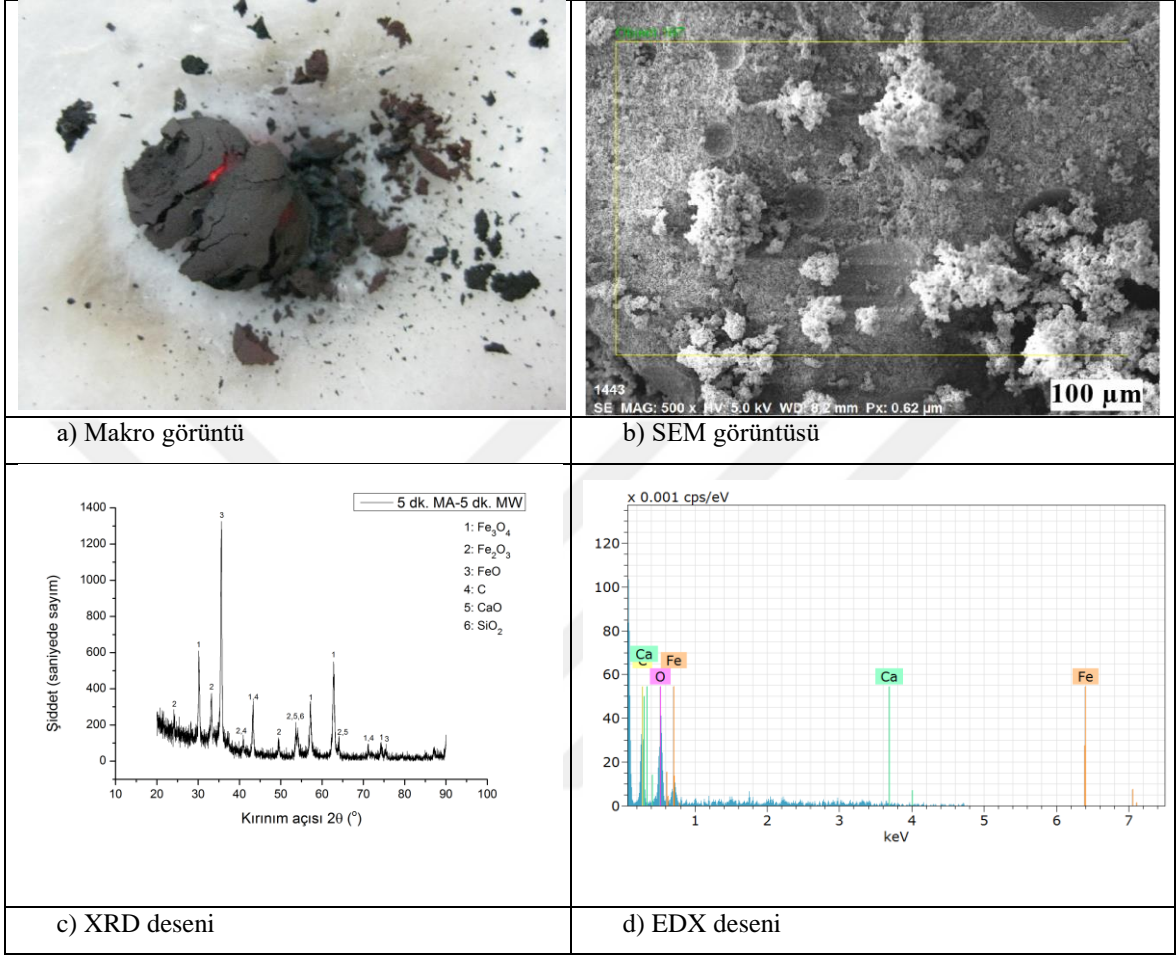
5 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulan numunelerin makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.148 (a)-(d) ve Şekil 8.151 (a)-(d) arasında verilmiştir. EDX analizleri sonucunda ölçülen bileşen değerleri ise Tablo 8.79-Tablo 8.82 arasındadır. Şekil 8.152’de bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.153’te ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir.

Şekil 8.148 (a)’da verilen makro görüntüde, redüksiyonun gerçekleştiği, ancak ergimenin olmadığı görülmektedir. Şekil 8.149 (a)’da ise büyük oranda tamamlandığı, kısmi ergimelerin gerçekleştiği görülmektedir.

Şekil 8.148 (b)’deki SEM görüntüsünde gümüş rengi beyaz metalik parlaklığa sahip kısımlar redüklenmiş bölümleri gösterirken, kompozit pelet bünyesindeki manyetit taneciklerinin bazılarının ise redüklenmediğini (koyu bölge) göstermektedir. Buna karşılık, demir cevheri, flaks ve biyokütleden oluşan kompozit pelettteki indirgenmiş ve indirgenmemiş kısımlar arasında belirgin bir sınırın olmadığı görülmektedir.

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



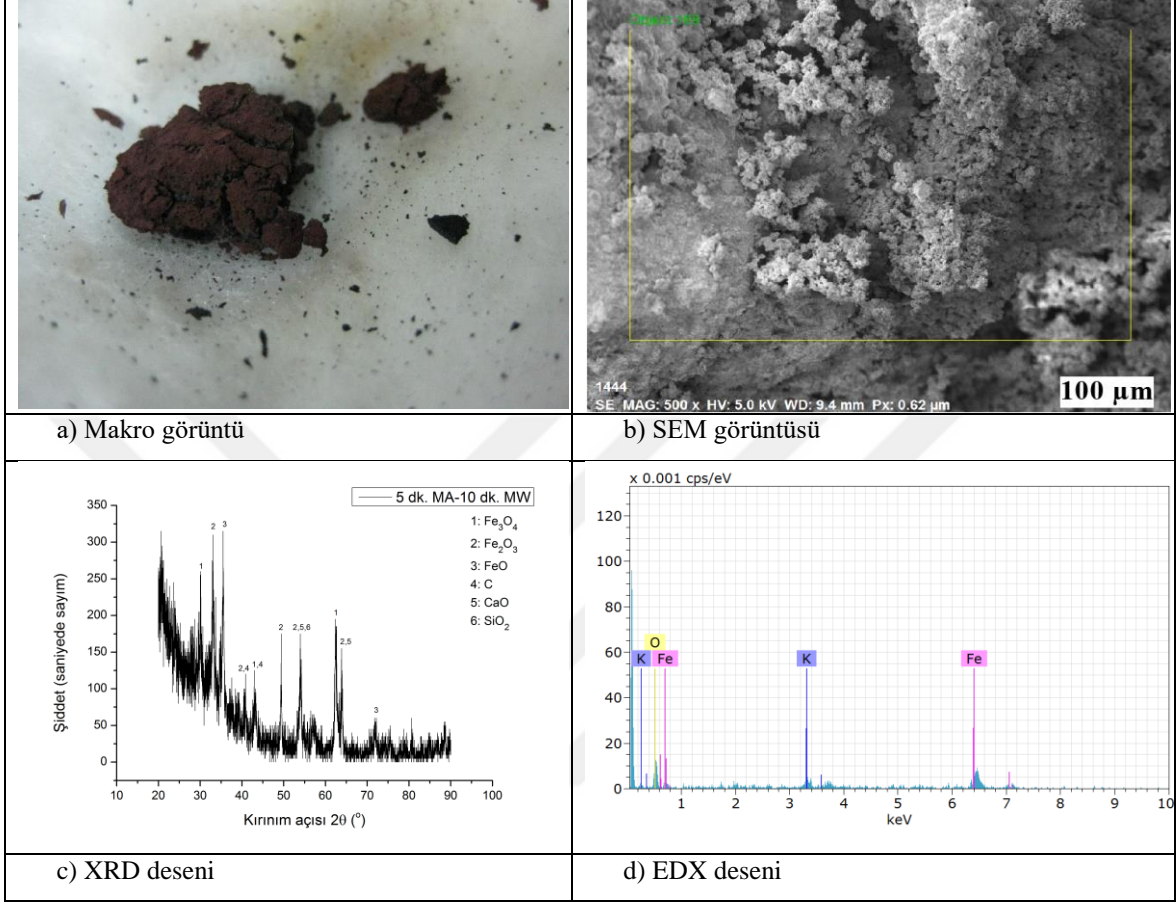
Şekil 8. 148. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 79. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	7,42	21,25
C	37,96	23,38
O	46,08	37,80
Ca	8,55	17,57

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



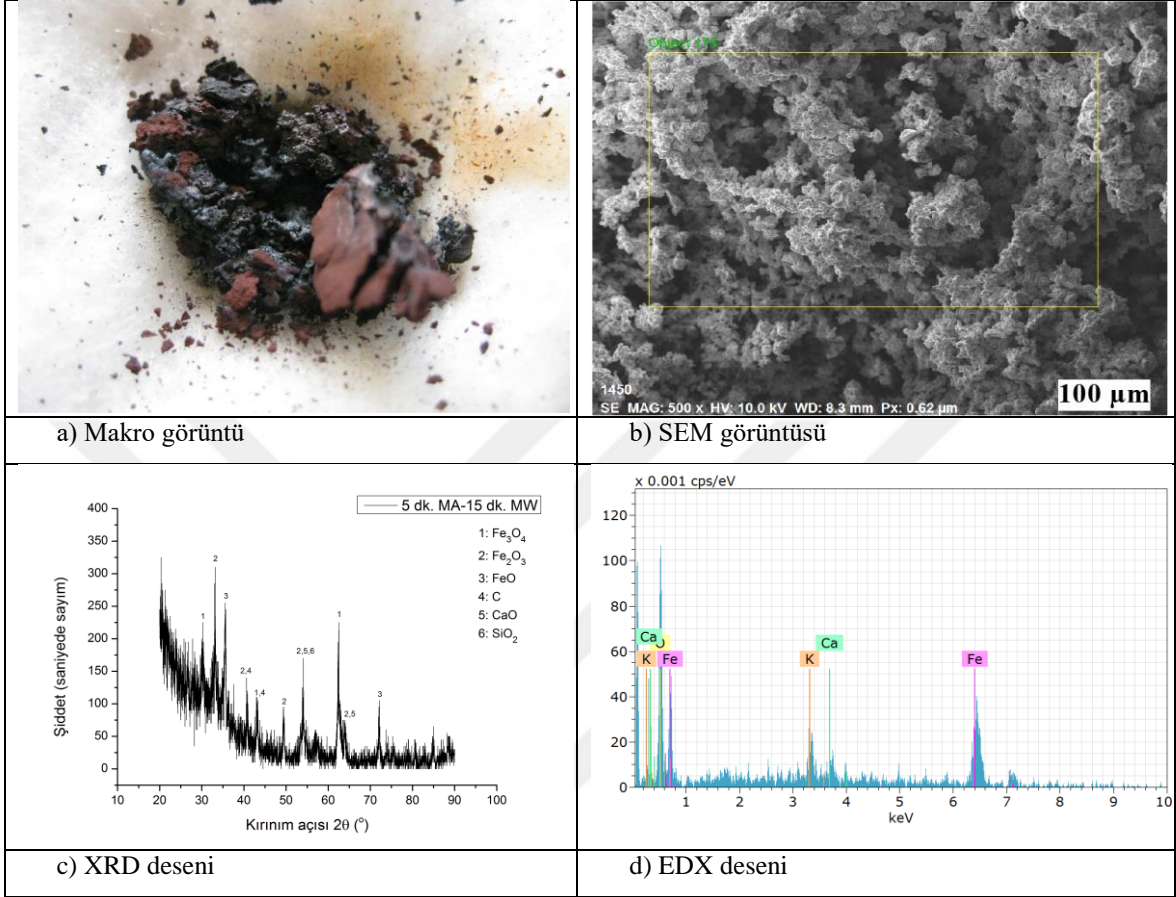
Şekil 8. 149. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 80. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	72,16	87,76
O	22,78	7,94
K	5,05	4,30

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



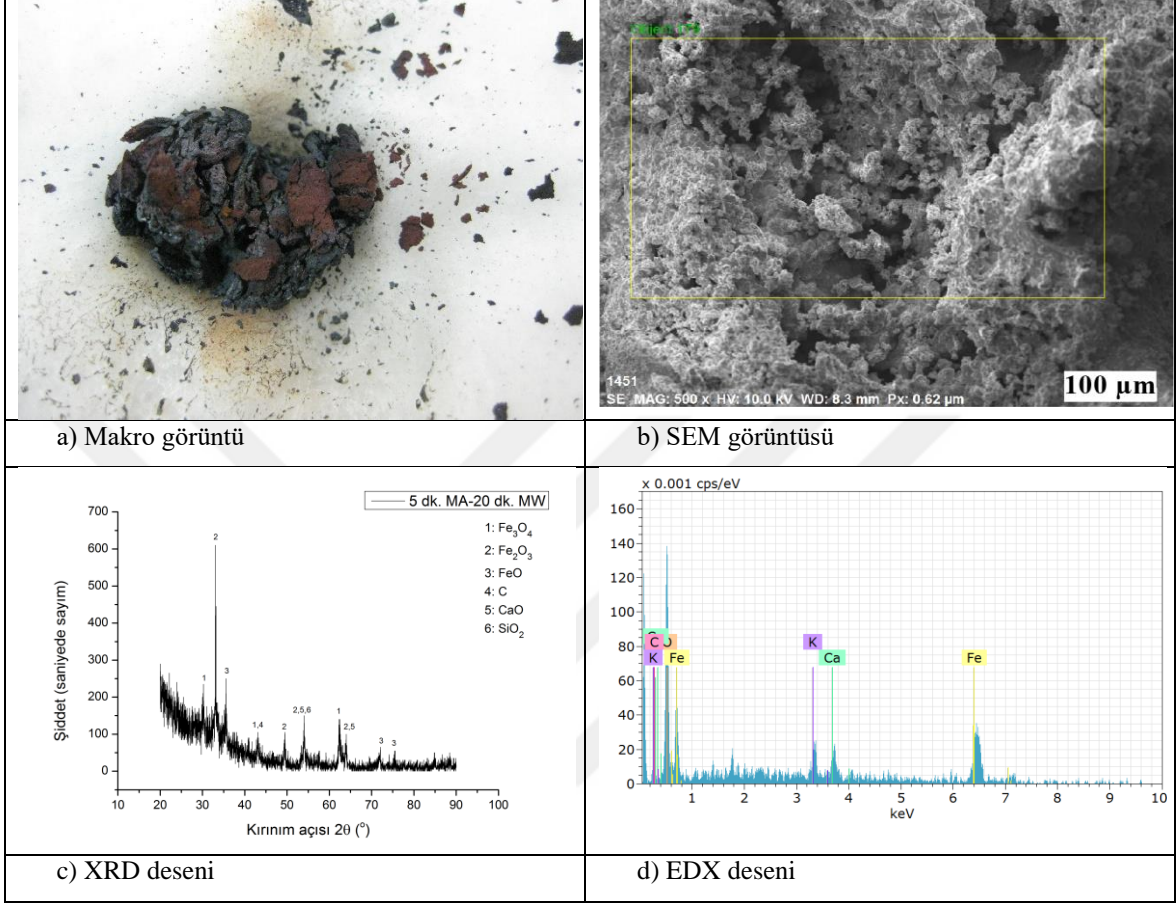
Şekil 8. 150. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 81. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	59,83	81,59
O	35,41	13,83
K	3,74	3,57
Ca	1,02	1,00

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

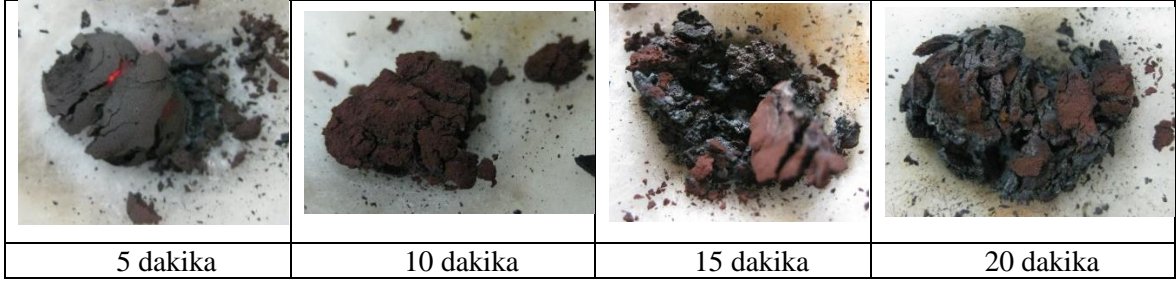
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



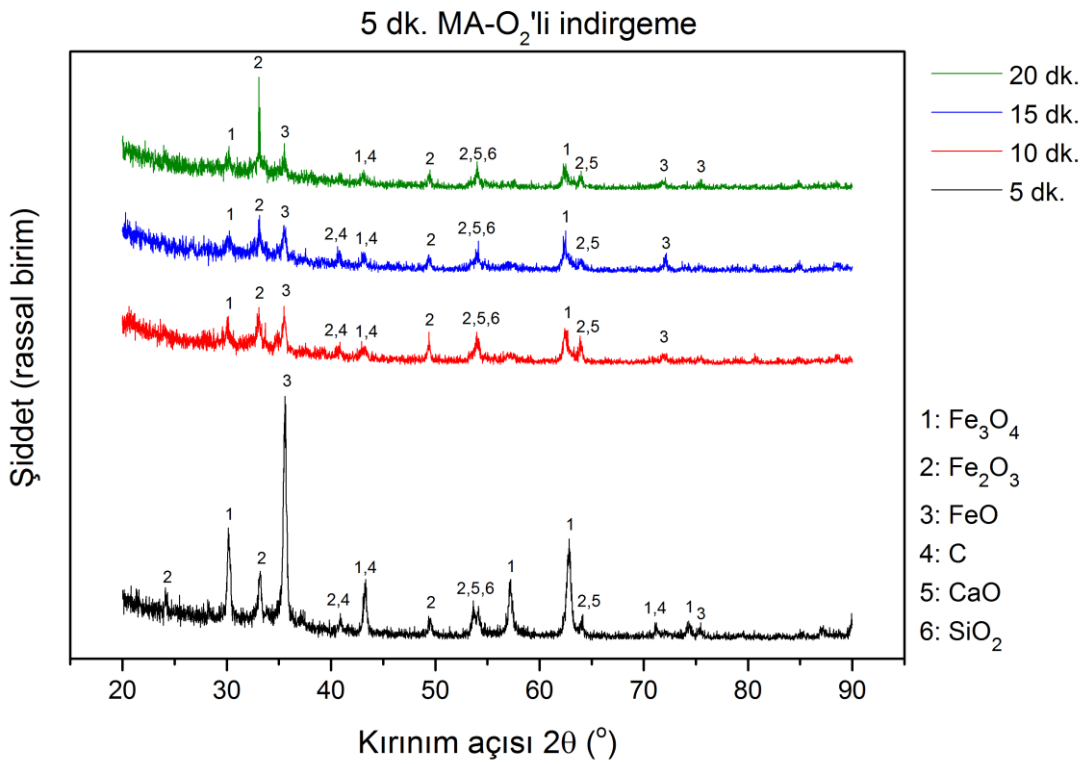
Şekil 8. 151. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 82. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	45,88	71,16
C	1,37	0,46
O	45,25	20,11
K	2,63	2,85
Ca	4,87	5,42



Şekil 8. 152. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda makro görüntüleri



Şekil 8. 153. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

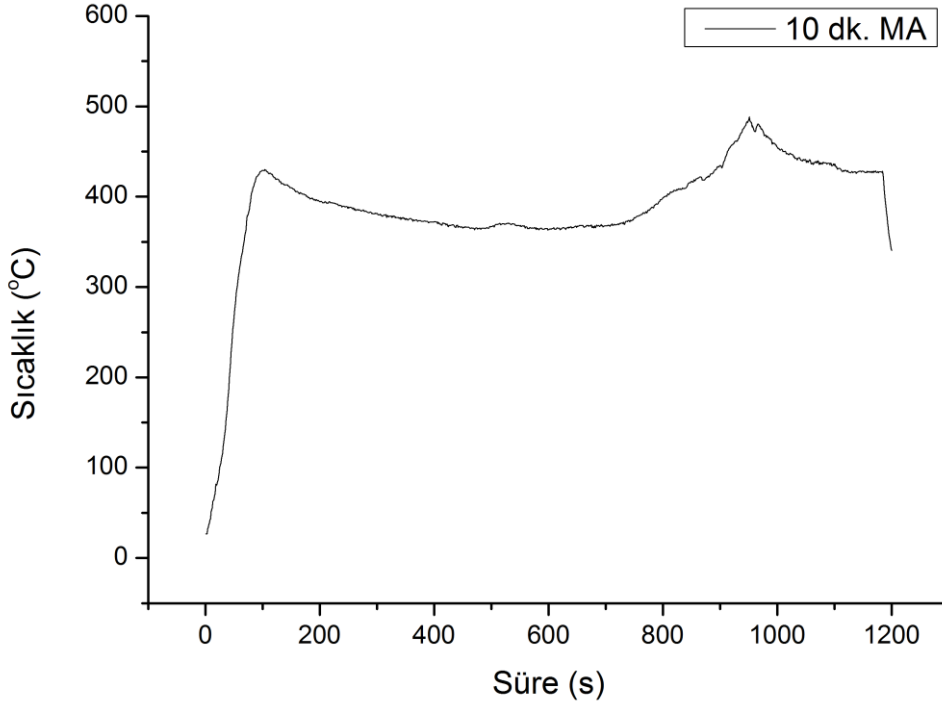
Demir minerallerinin metalik demire dönüştürülmek suretiyle indirgenmesi teknolojik olarak gaz-katı reaksiyonlarına dayanmaktadır. Günümüzde cevherden demir üretmek için daha çok yüksek fırınlar kullanılır. Demir oksitlerin indirgenmesi (8.5) ve (8.6) denklemlerinde görüldüğü gibi dört adımdan ve topokimyasal olarak meydana gelmektedir.



Manyetit doğrudan veya vüstitte indirgenmek suretiyle demire indirgenmesi sıcaklık parametresine bağlıdır. Çünkü vüstit, içinde katının hava ile teması ve sıcaklığa bağlı olarak %23,2-25,6 arasında oksijen barındıran, stokiyometrik olarak hesaba katılmayan bileşiktir. Kübik kafes sisteminde kristalleşen vüstitin, oksijen alt kafesi tamamen dolu olmasına rağmen, demir alt kafesinde bazı kafes noktaları boştur. $Fe_{(1-y)}O$ formülündeki y, elverişli demir kafesi noktalarının sayısına göre, boş demir iyonu kafes noktalarının oranını temsil eder.

Şekil 8.152’de verilen makro görüntülerden, 5 dakika mikrodalga redüksiyondan sonra elde edilen numunenin yüzeyinden DRI üretildiği, 10 dakika fırın atmosferinde kalması sonucu kompozit peletin yüzeyinde hematit tabakalarının olduğu görülmektedir. Manyetit oksidasyonu, parçacık yüzeyindeki yoğun hematit tabakalarının oluşmasıyla meydana gelir. Bu yoğun hematit tabakaları, kafes dönüşümleri sırasında oluşan kayma transformasyonları veya ürün tabakası boyunca demir veya oksijenin katı hal difüzyonundan oluşur. Ayrıca, manyetit yüzeyindeki oksijen adsorpsiyonu, demir ve oksijen iyonlarının konsantrasyon derecesini ve dolayısıyla bunların difüzyon derinliğini belirler (Hayashi vd., 2010). Kompozit peletin yüzeyinde oluşan oksit tabakası beslenen oksijenden kaynaklıdır. 15 dakika işlem gören numunede oksit tabakasının yine manyetit ve vüstitte dönüştüğü hem makro görüntülerden hem de Şekil 8.153’te verilen XRD analizlerinden anlaşılmaktadır. 5 dakika mekanik aktivasyon işleminden sonra üretilen kompozit peletin üzerinde gerçekleştirilen redüksiyon çalışmalarında, kompozit peleti oluşturan taneler mikron altı olmasına rağmen G4 numunesinde elde edilen sonuçlar elde edilememiştir.

-10 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları



Şekil 8.154. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

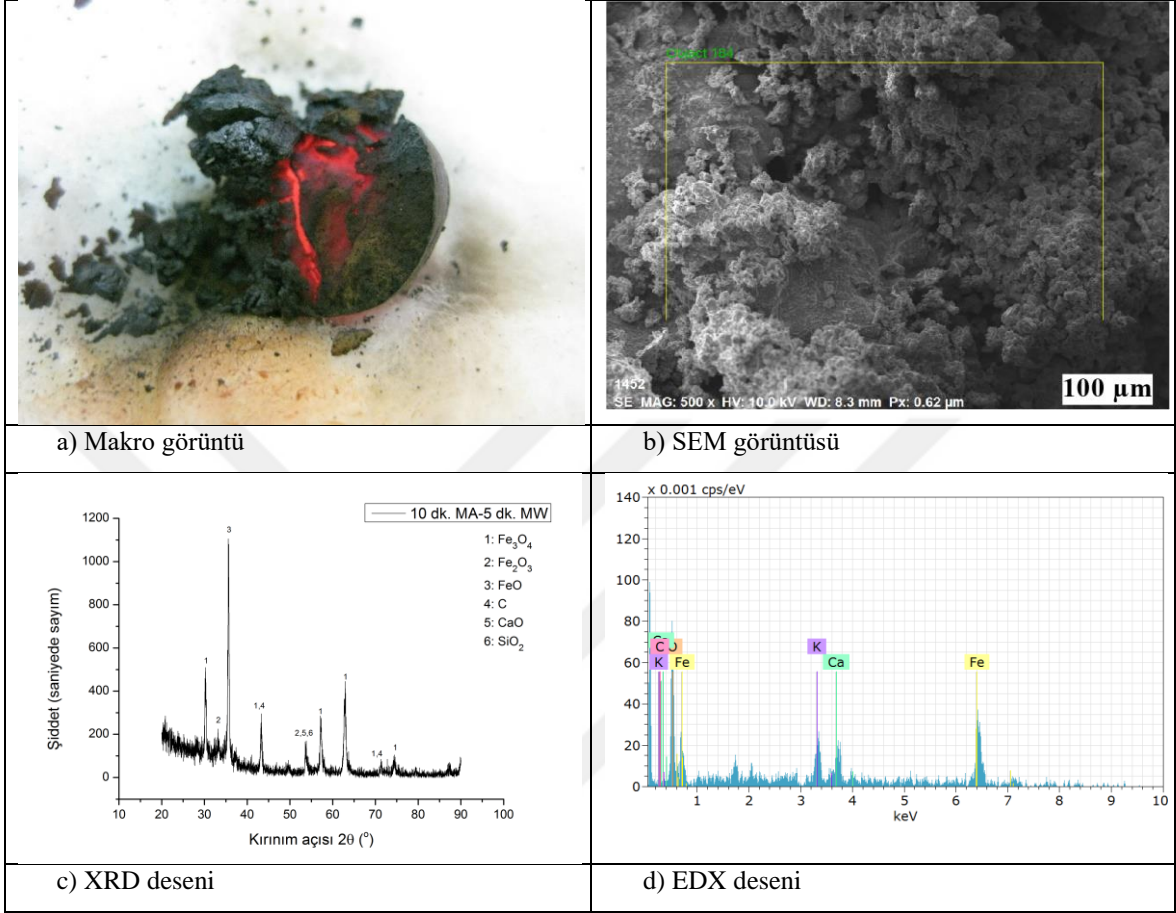
Tablo 8.83. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Mekanik aktivasyon süresi (dk.)	10			
Mikrodalga işlem süresi (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	381,6	363,7	434,4	340,4
Redüksiyon oranı (%)	46,72	59,60	63,68	75,45
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	951. saniyede 488,3 °C			

Bu karışımların sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.154'te, redüksiyon oranları ve 5, 10, 15 ve 20 dk. sonucunda ölçülen sıcaklık değerleri Tablo 8.83'te görülmektedir. 10 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulan numunelerin makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.155 (a)-(d) ve Şekil 8.158 (a)-(d) arasında verilmiştir. Şekil 8.159'da bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.160'da ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir. EDX sonuçları Tablo 8.84-8.87 arasında bulunmaktadır.

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



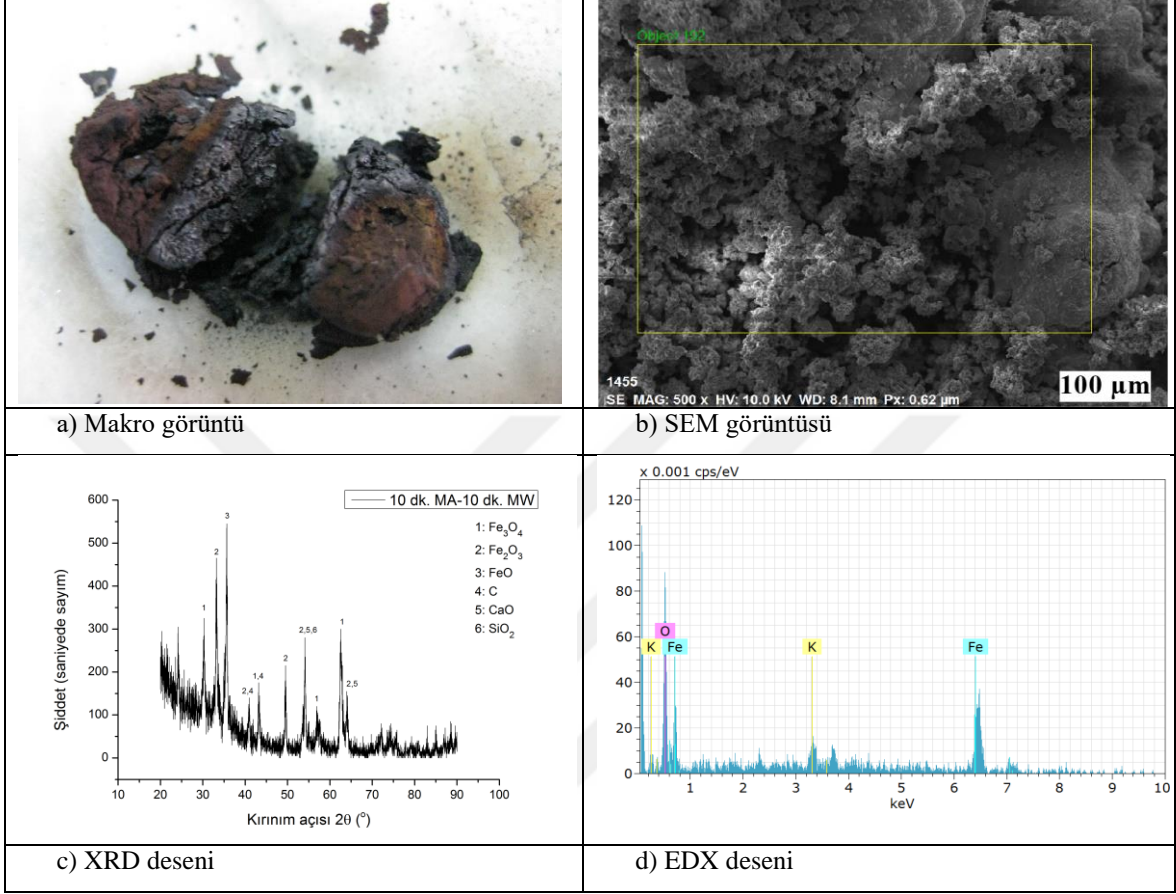
Şekil 8. 155. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 84. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	53,03	74,39
O	35,48	14,26
C	0,12	0,04
Ca	5,93	5,97
K	5,43	5,34

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



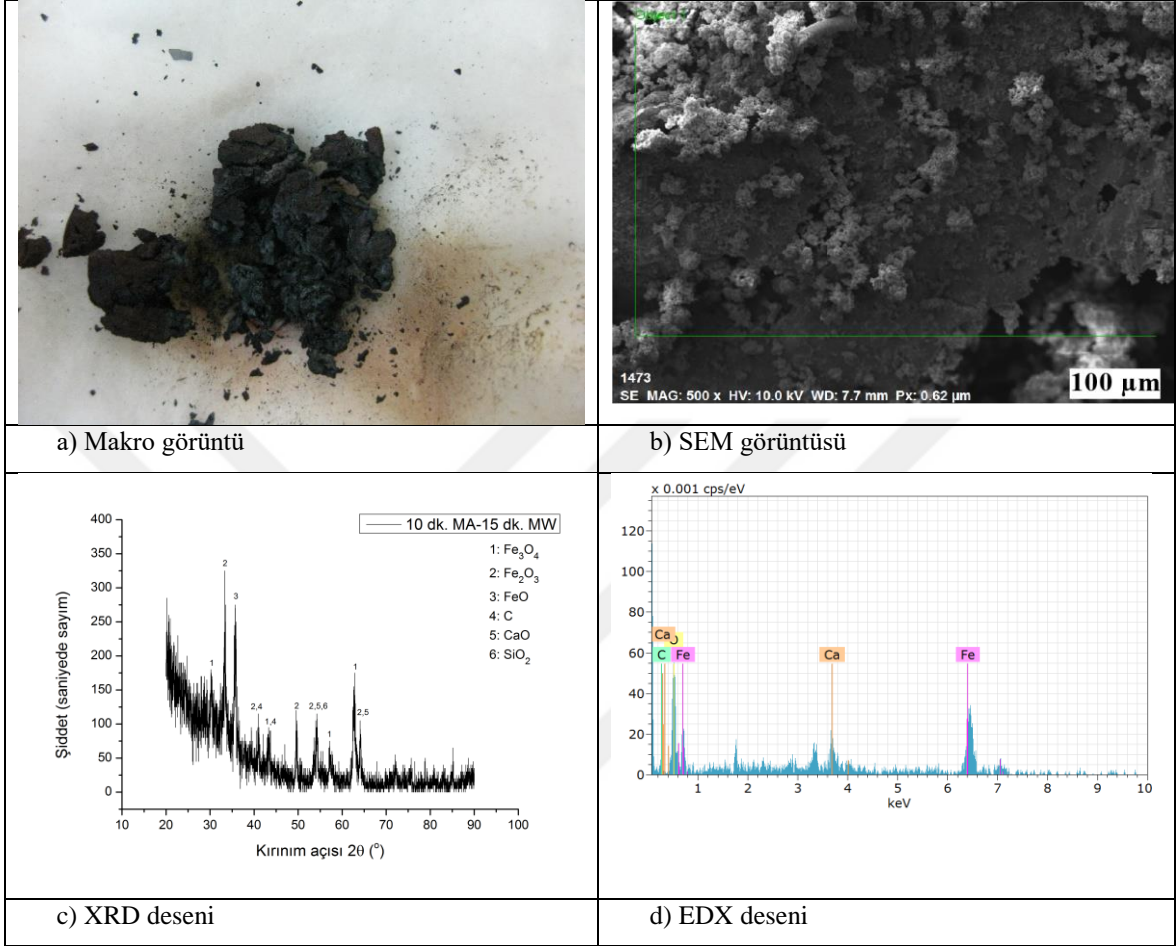
Şekil 8. 156. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 85. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	65,43	85,16
O	30,95	11,54
K	3,62	3,30

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



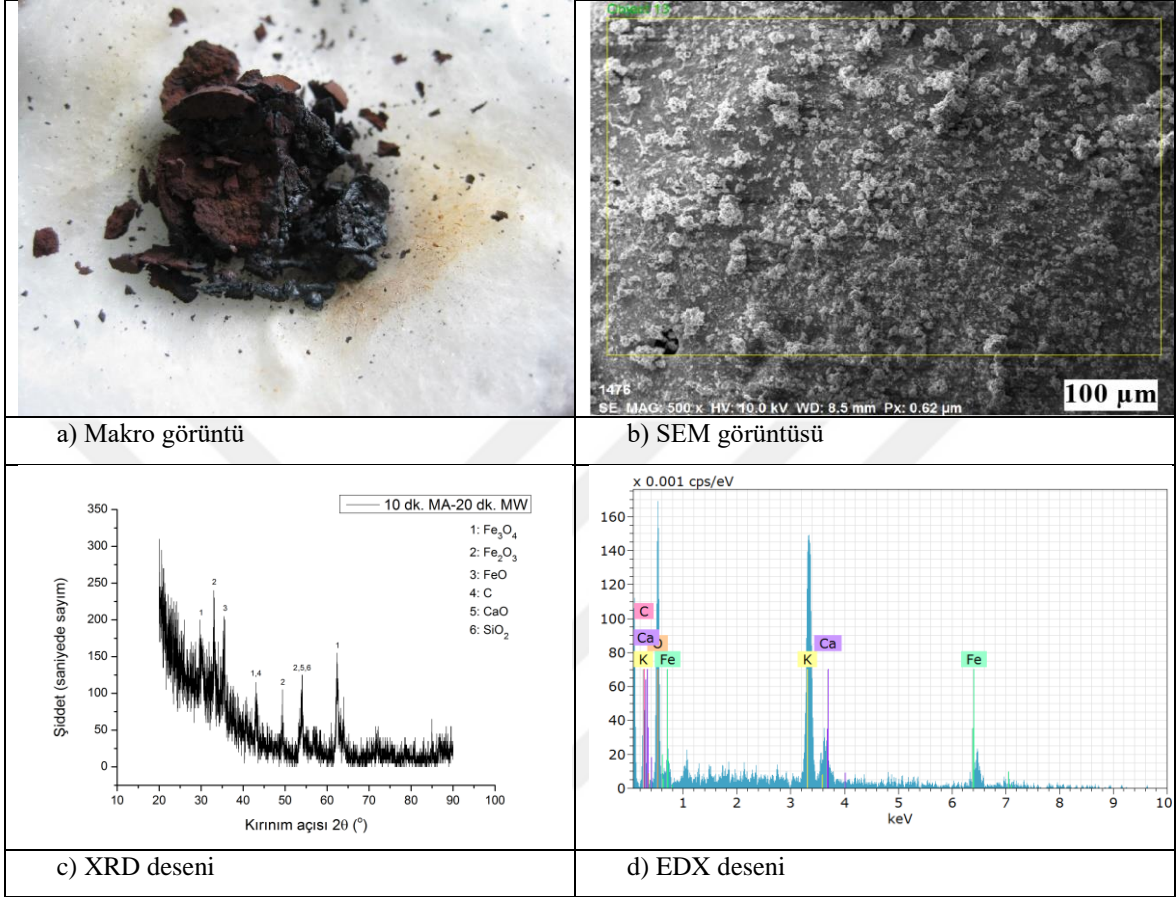
Şekil 8. 157. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 86. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	67,66	85,70
C	2,09	2,20
O	27,65	10,03
Ca	2,60	2,06

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

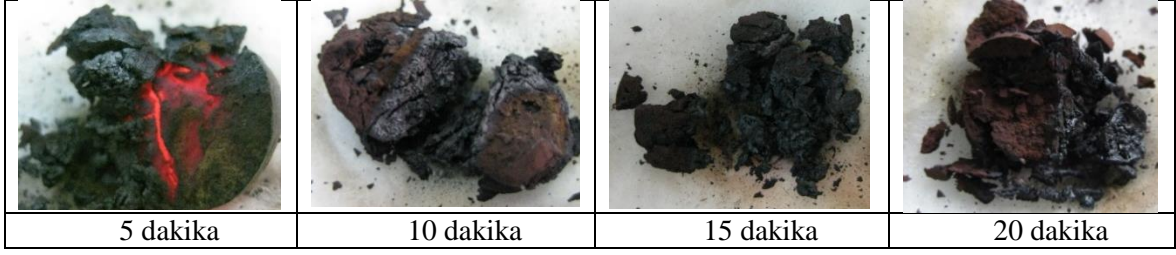
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



Şekil 8. 158. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 87. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	12,55	26,27
C	10,79	4,86
O	50,37	30,21
Ca	3,75	5,63
K	22,54	33,04

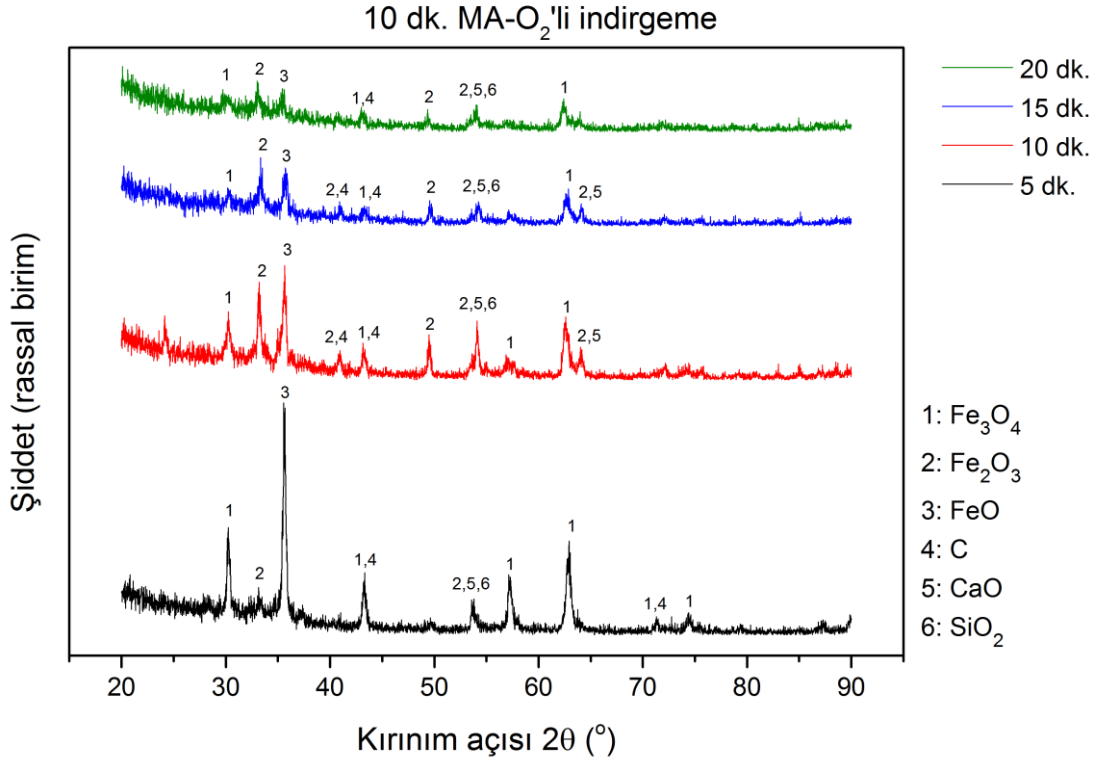


Şekil 8. 159. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda makro görüntüleri

Literatürde, metal partiküllerinin yeterince küçük bir boyutta bulunması durumunda mikrodalgalarla etkileşebileceği ve ısıtılabilmesi belirtilmektedir. Metallere uygulanan mikrodalganın penetrasyon derinliği, metal tozlarının boyutları ile orantılıdır. Mikrodalga etkileşiminde gerekli partikül boyutu metalin penetrasyon derinliğinden daha az veya eşit olmalıdır (Sheinberg vd., 1990).

Başka bir çalışmada ise toz Fe_3O_4 numuneleri, briketlendikten sonra parçacık boyutunun ve göreceli yoğunluğunun, ısıtma eğrileri ile toz Fe_3O_4 'ün mikrodalga emiciliği üzerindeki etkisini aydınlatmak için mikrodalga ısıtmasına tabi tutulmuştur. Farklı partikül boyutlarına (1 μm -5 mm) ve bağıl yoğunluklara (%12-100) sahip olan toz ve bulk (yığın) halinde Fe_3O_4 numuneleri, 2,45 GHz'lik bir tek modlu mikrodalga boşluğunda H (manyetik) ve E (elektrik) alan maksimum konumlarında ısıtılmıştır. Bağıl yoğunluğun artmasıyla Fe_3O_4 tozunun mikrodalga emiciliğinin azaldığı bulunmuştur (Hayashi vd., 2010).

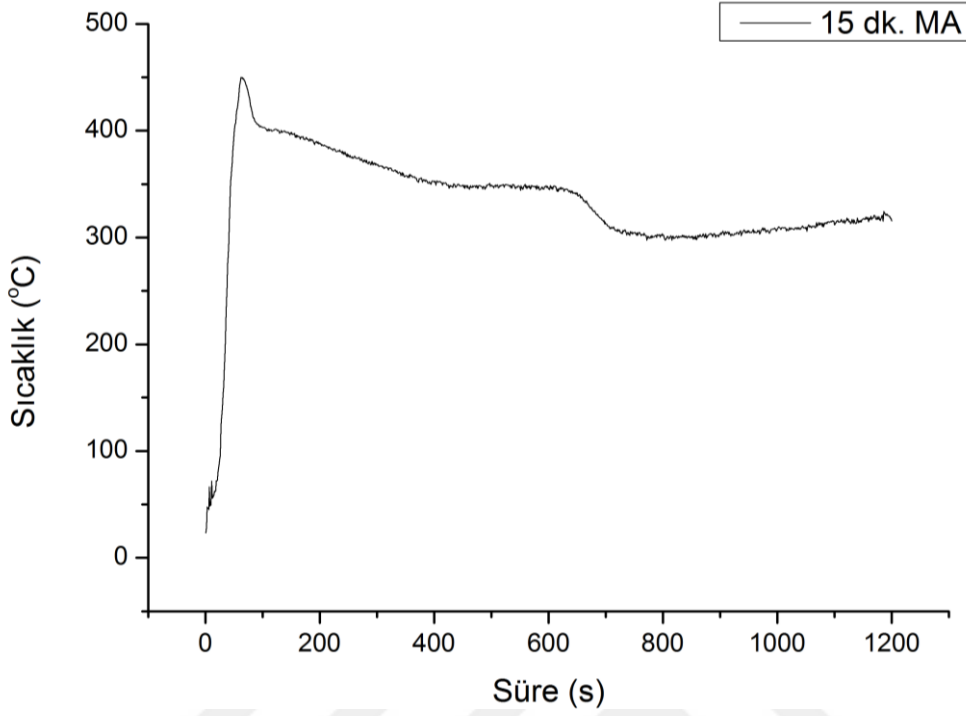
Mekanik aktivasyon sırasında tane boyutları mikron altı seviyelere inmektedir. Bununla beraber birim hacim içindeki tanecik sayısı ve dolayısıyla peletin yoğunluğu artmaktadır. 5 ve 10 dakika mekanik aktivasyon sonucu elde edilen numunelerde sadece DRI elde edilmesi tane boyutunun küçülmesi ile penetrasyon derinliğinin düşmesi ve etkileşimin azalmasından kaynaklandığını akla getirmektedir.



Şekil 8. 160. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

Bu durum Şekil 8.159'daki makro görüntüler ve Şekil 8.160'daki XRD desenlerinden çok net görülmektedir. XRD desenlerinde ilk 5 dakikada meydana gelen katı-gaz reaksiyonları sonucu vüstit fazına kadar ilerleyen redüksiyon, 20 dakika mikrodalga işleminden sonra bile büyük bir değişikliğe uğramamakta, neredeyse bütün fazlar aynı kalmaktadır. Kompozit pelet içinde ergime gerçekleşmemiş, katı hal redüksiyonu ile işlem tamamlanmıştır. Şekil 8.155 (b) ve şekil 8.158 (b)'deki SEM görüntüleri bu durumu desteklemektedir. Açık renkli kısımlar redüksiyonun tamamlandığı bölgeleri, koyu renkli kısımlar ise redüksiyonun gerçekleşmediği bölgeleri göstermektedir.

-15 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları



Şekil 8. 161. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

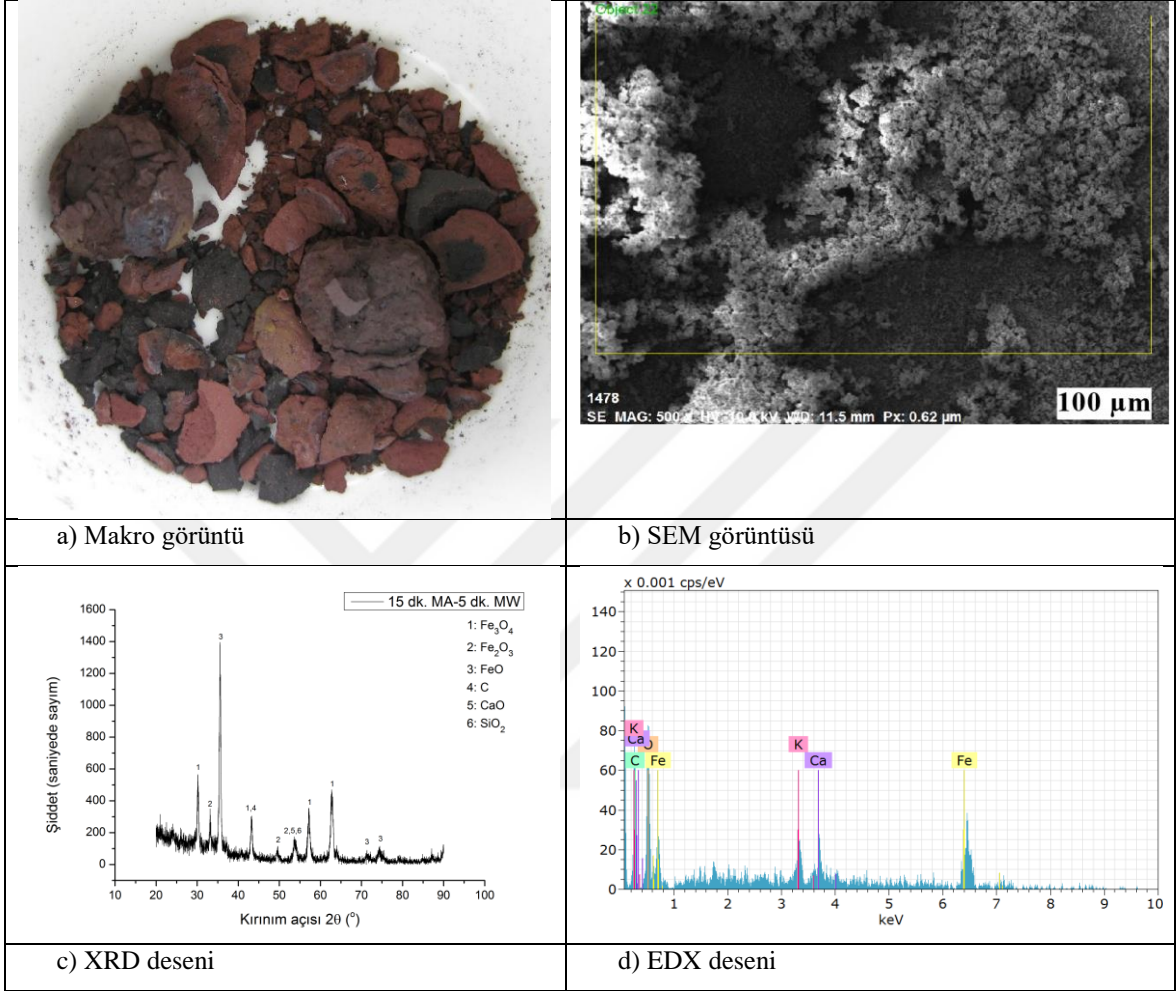
Tablo 8. 88. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Mekanik aktivasyon süresi (dk.)	15			
Mikrodalga işlem süresi (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	367,6	345,5	303,1	315,4
Redüksiyon oranı (%)	54,51	66,23	74,72	77,10
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	63. saniyede 450 °C			

15 dakika mekanik aktivasyon işleminin ardından üretilen kompozit peletlerin mikrodalga etkileşimi sonucunda Şekil 8.161'de verilen eğri elde edilmiştir. 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemlerinin ardından elde edilen redüksiyon oranları ve sıcaklık değerleri Tablo 8.88'de verilmiştir. 15 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan numunelerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.162 (a)-(d) ve Şekil 8.165 (a)-(d) arasında verilmiştir. Şekil 8.166'da bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.167'de ise XRD desenleri toplu olarak verilmiştir. EDX analiz sonuçları ise Tablo 8.89 ve Tablo 8.92 arasında verilmiştir.

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



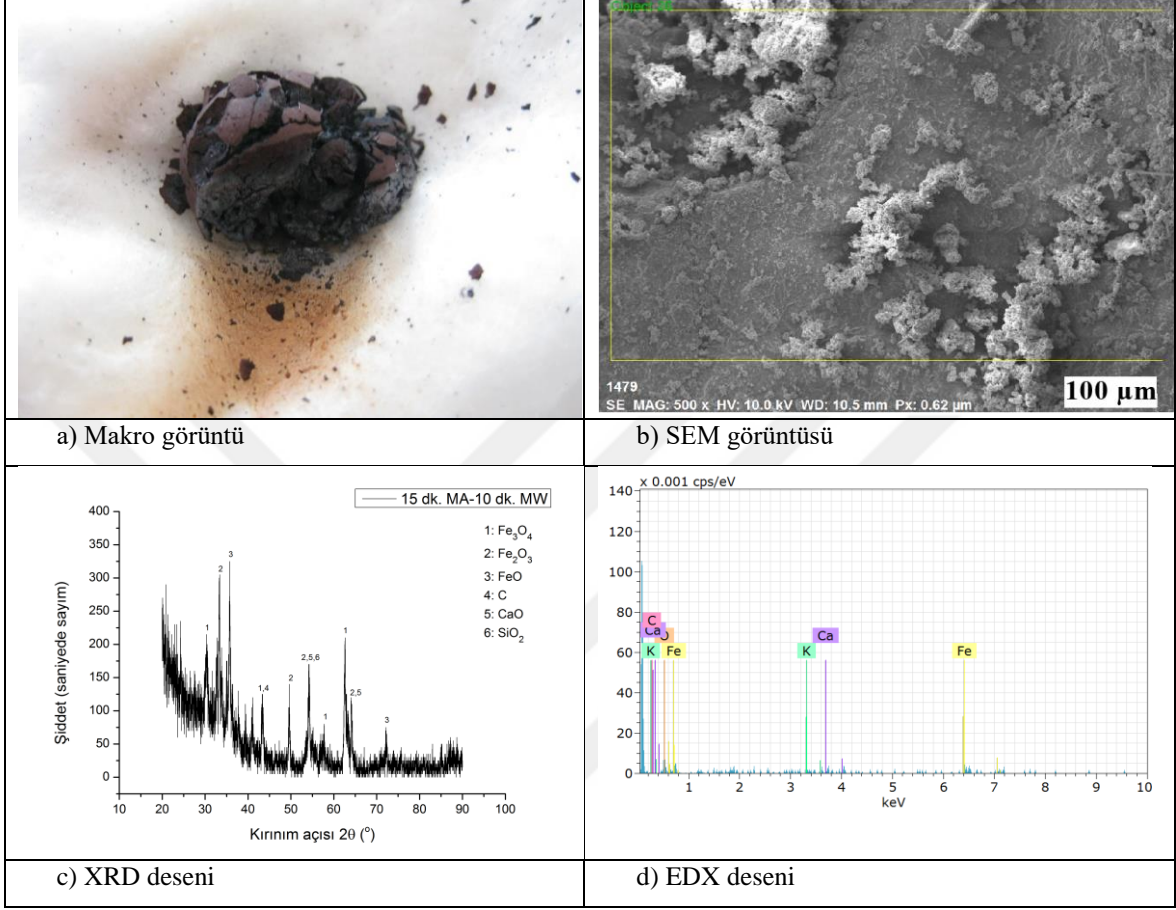
Şekil 8. 162. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 89. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	33,36	62,83
C	32,58	13,20
O	27,03	14,59
Ca	3,49	4,72
K	3,54	4,67

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



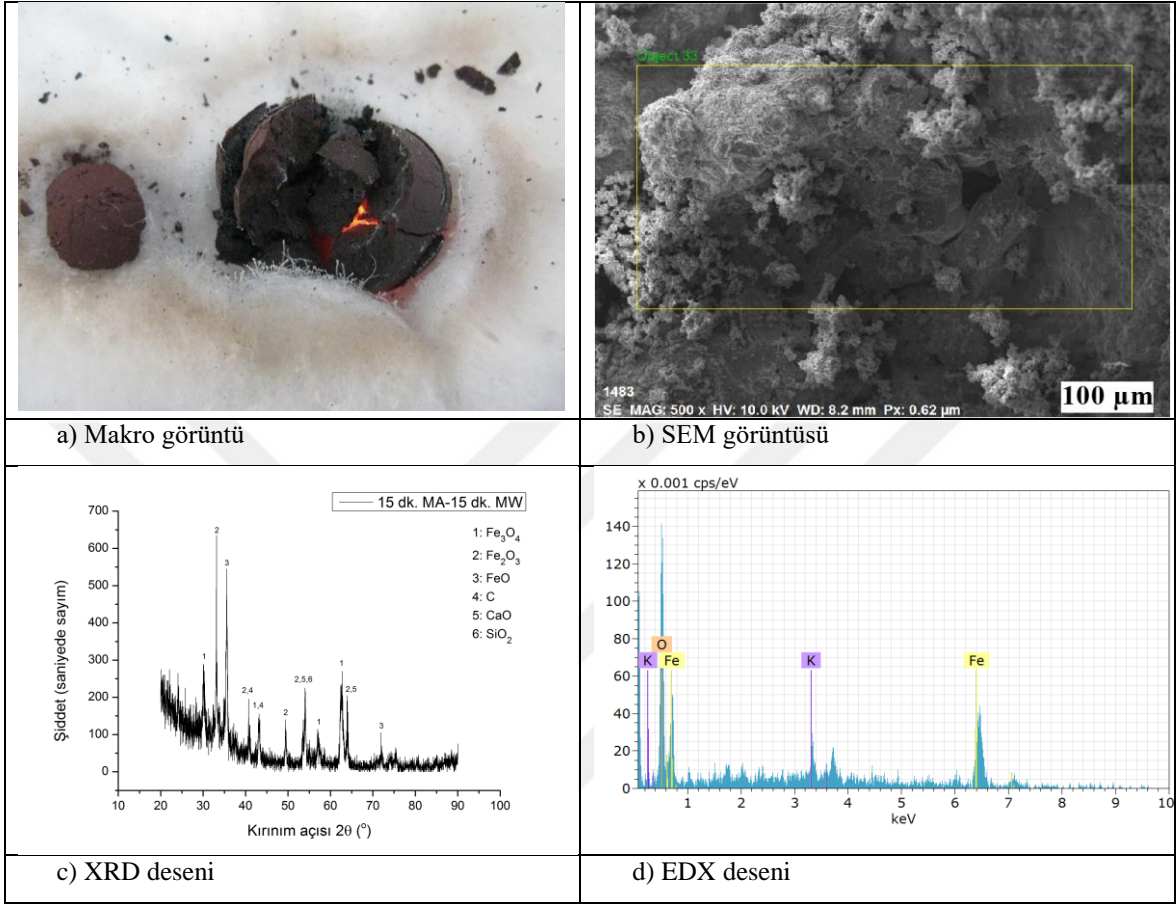
Şekil 8. 163. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 90. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	56,68	80,55
C	3,44	2,73
O	36,81	13,66
Ca	0,23	0,24
K	2,84	2,82

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



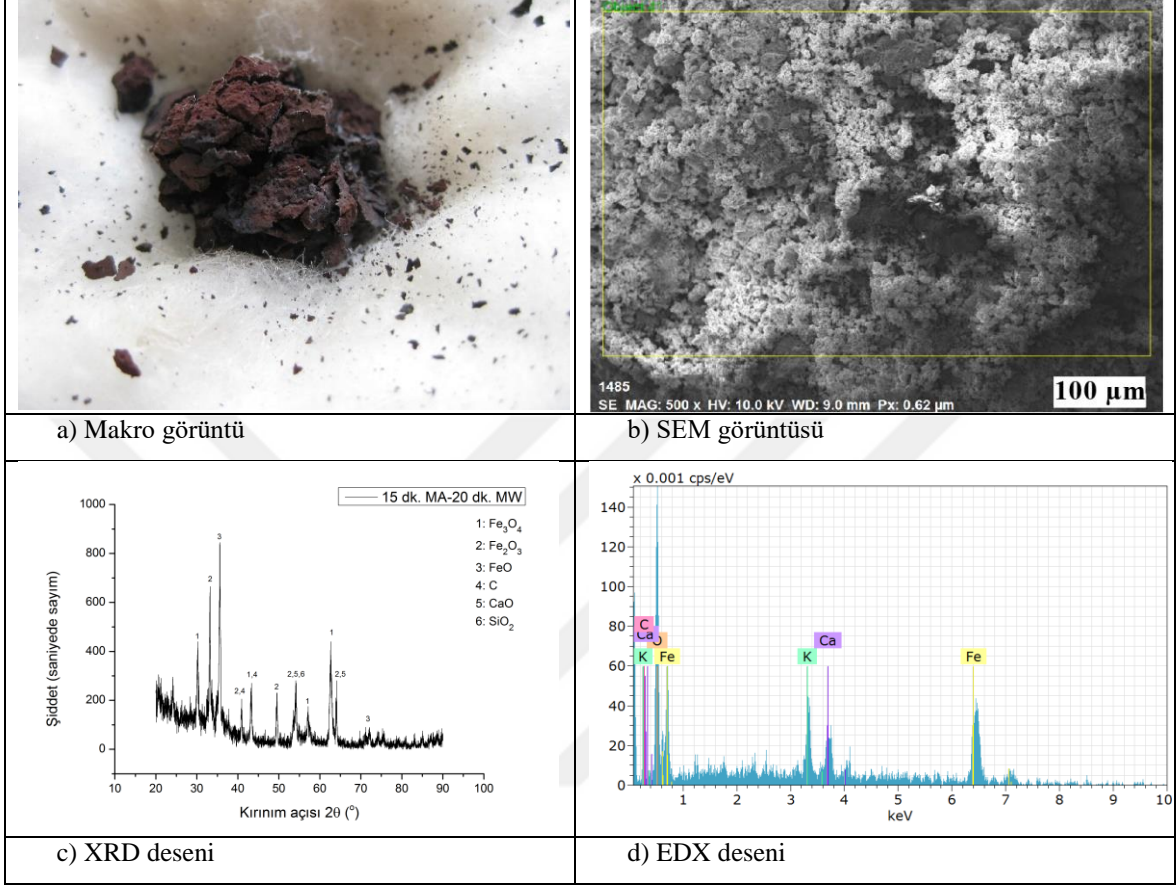
Şekil 8. 164. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 91. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	56,06	80,03
O	40,55	16,58
K	3,39	3,39

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

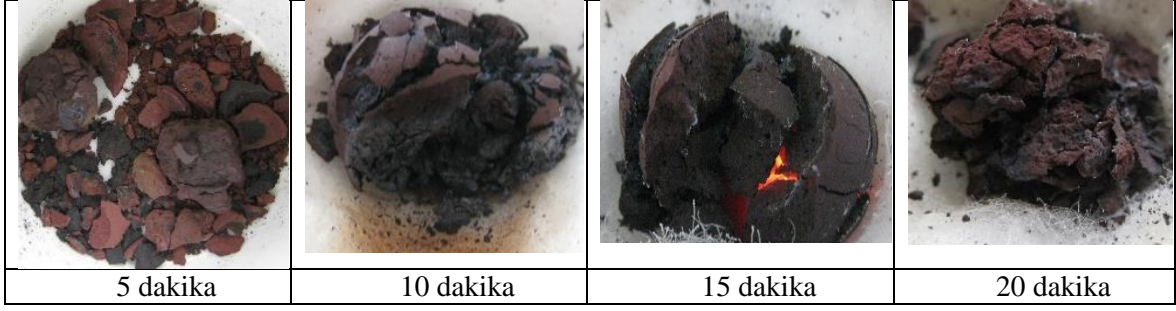
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



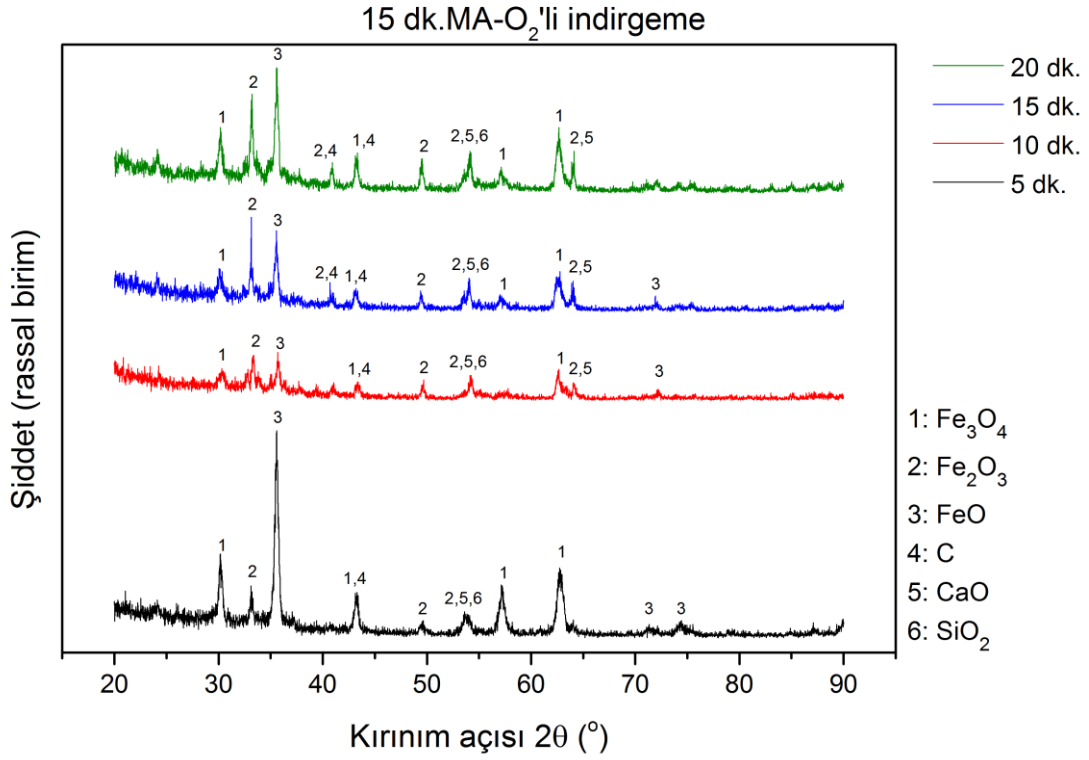
Şekil 8. 165. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 92. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	51,67	74,11
O	38,33	15,75
K	5,73	5,76
Ca	4,27	4,39

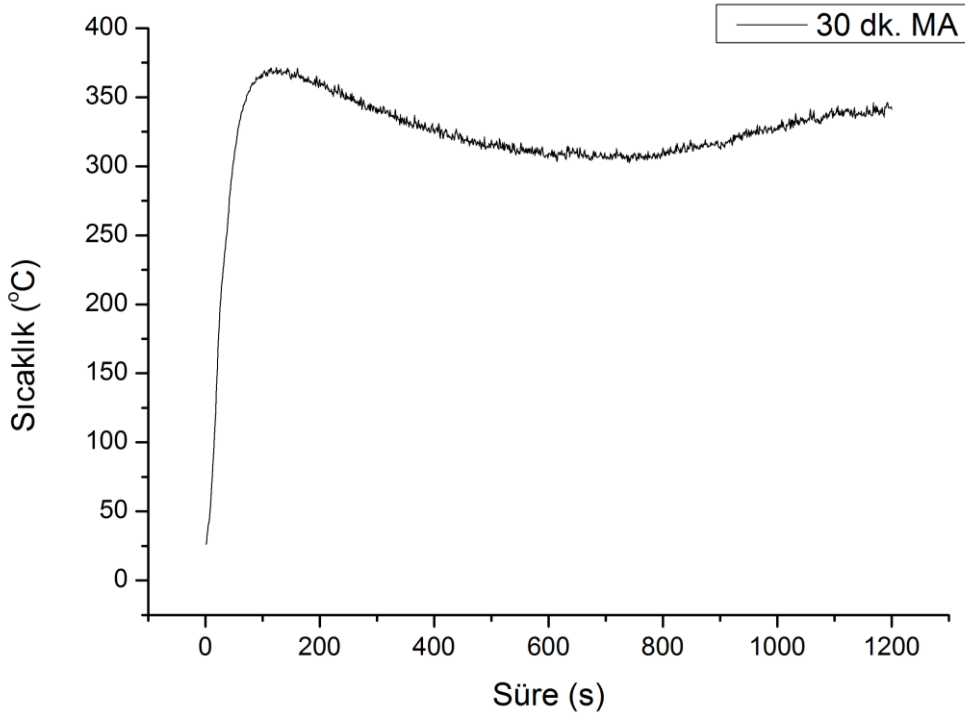


Şekil 8. 166. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda peletlerin makro görüntüleri



Şekil 8. 167. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

-30 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları



Şekil 8. 168. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

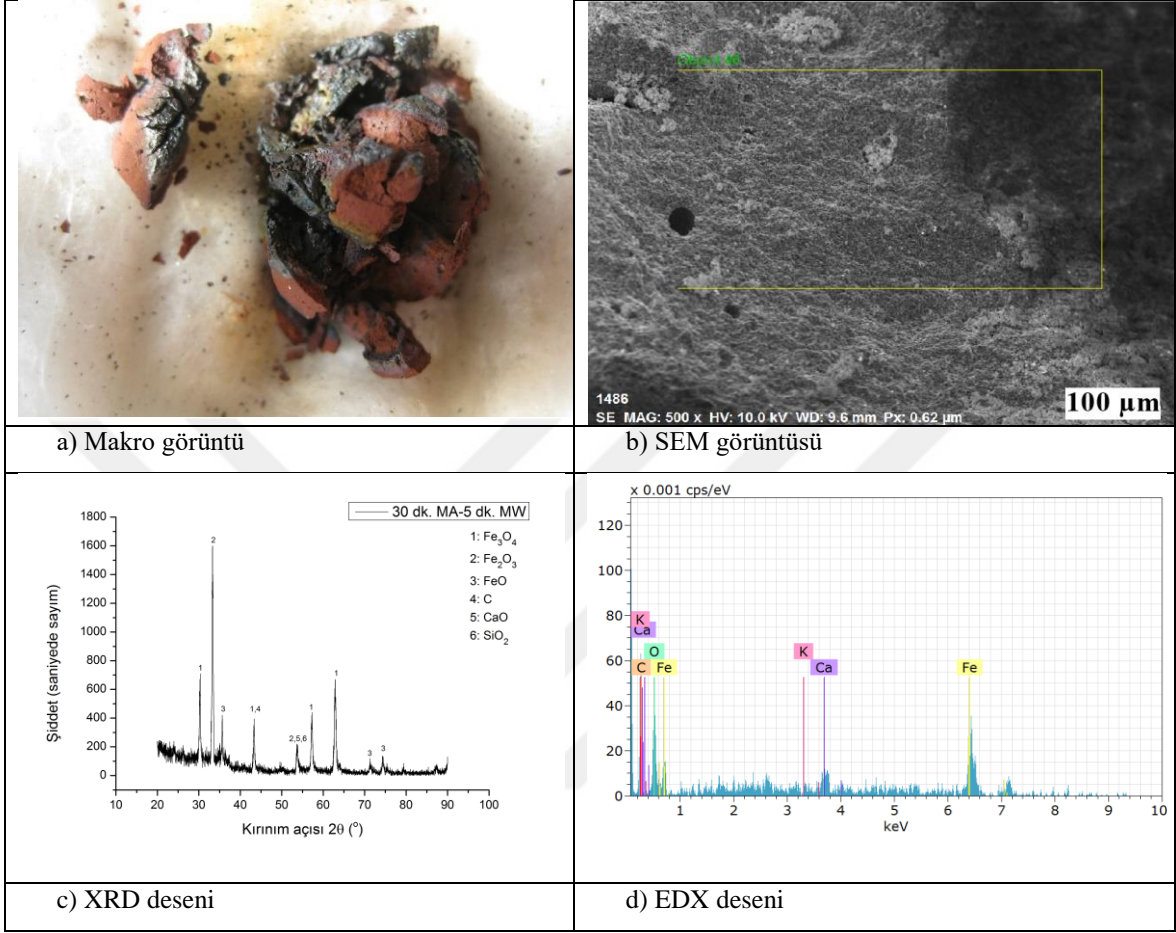
Tablo 8. 93. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Mekanik aktivasyon süresi (dk.)	30			
Mikrodalga işlem süresi (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	338,3	309,4	314,2	341,3
Redüksiyon oranı (%)	47,28	57,30	58,41	73,86
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	124. saniyede 371,6 °C			

30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi Şekil 8.168’de, redüksiyon oranları ile sıcaklık değerleri Tablo 8.93’te görülmektedir. 30 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.169 (a)-(d) ve Şekil 8.172 (a)-(d) arasında verilmiştir. EDX analiz sonuçları Tablo 8.94-Tablo 8.97 aralığındadır. Şekil 8.173’te bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.174’te ise XRD görüntüleri toplu olarak sunulmuştur.

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



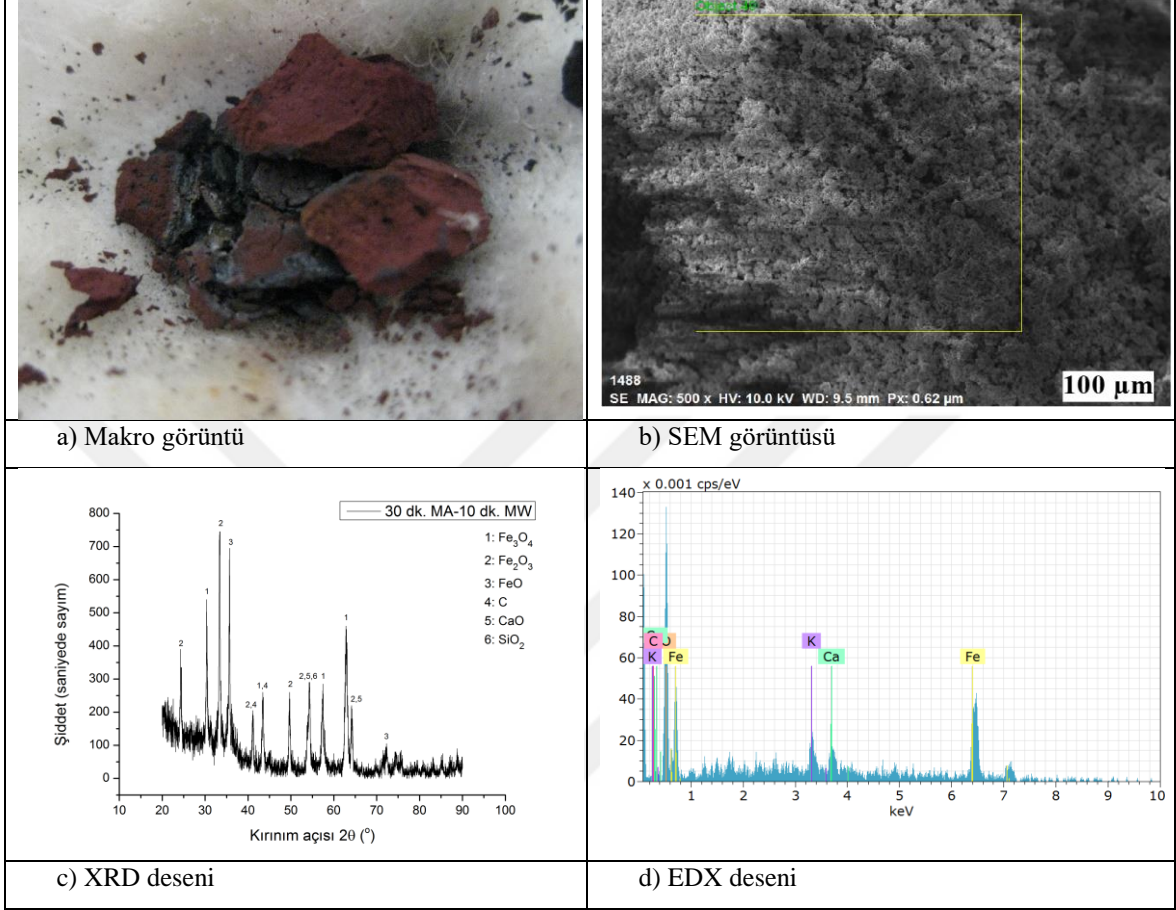
Şekil 8. 169. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 94. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	45,68	76,29
O	13,92	6,66
K	0,03	0,03
Ca	3,00	3,59
C	37,37	13,42

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



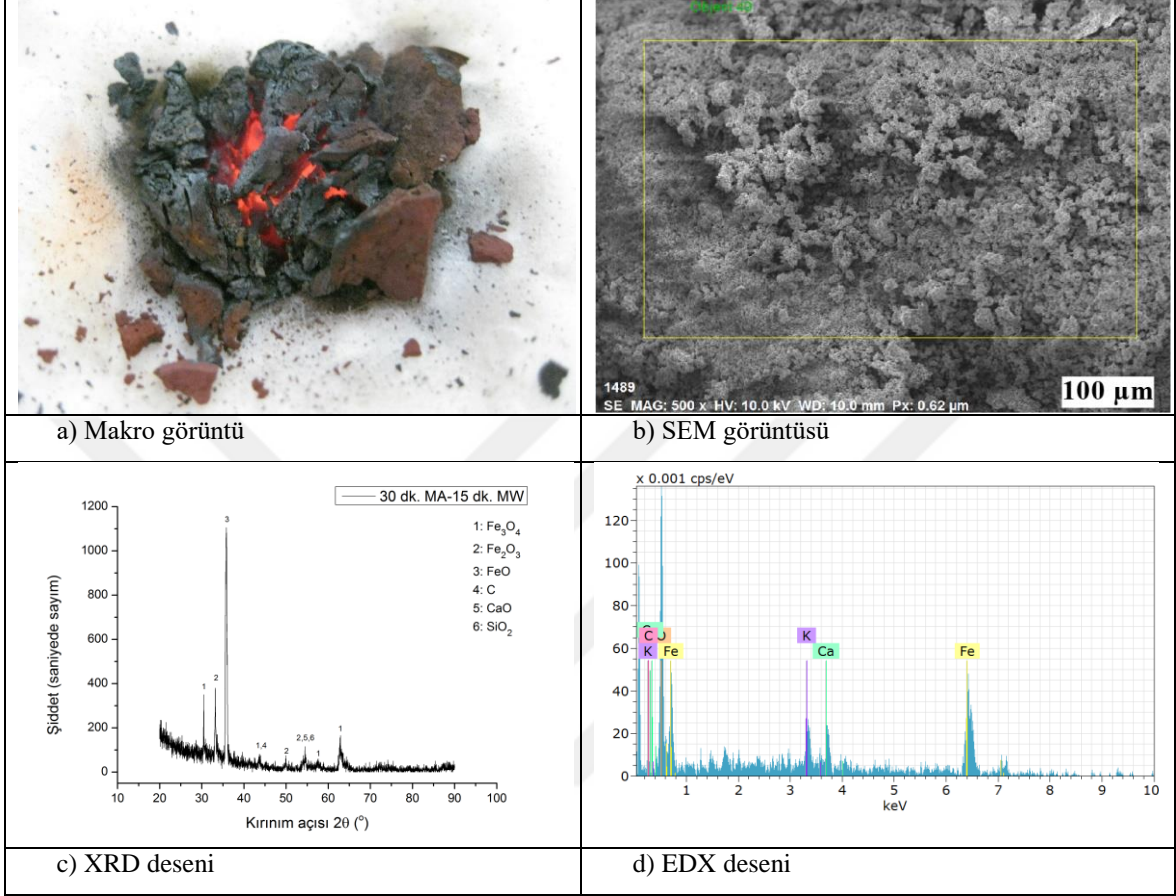
Şekil 8. 170. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 95. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	56,87	78,91
O	35,33	14,04
K	3,23	3,14
Ca	3,66	3,64
C	0,92	0,27

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



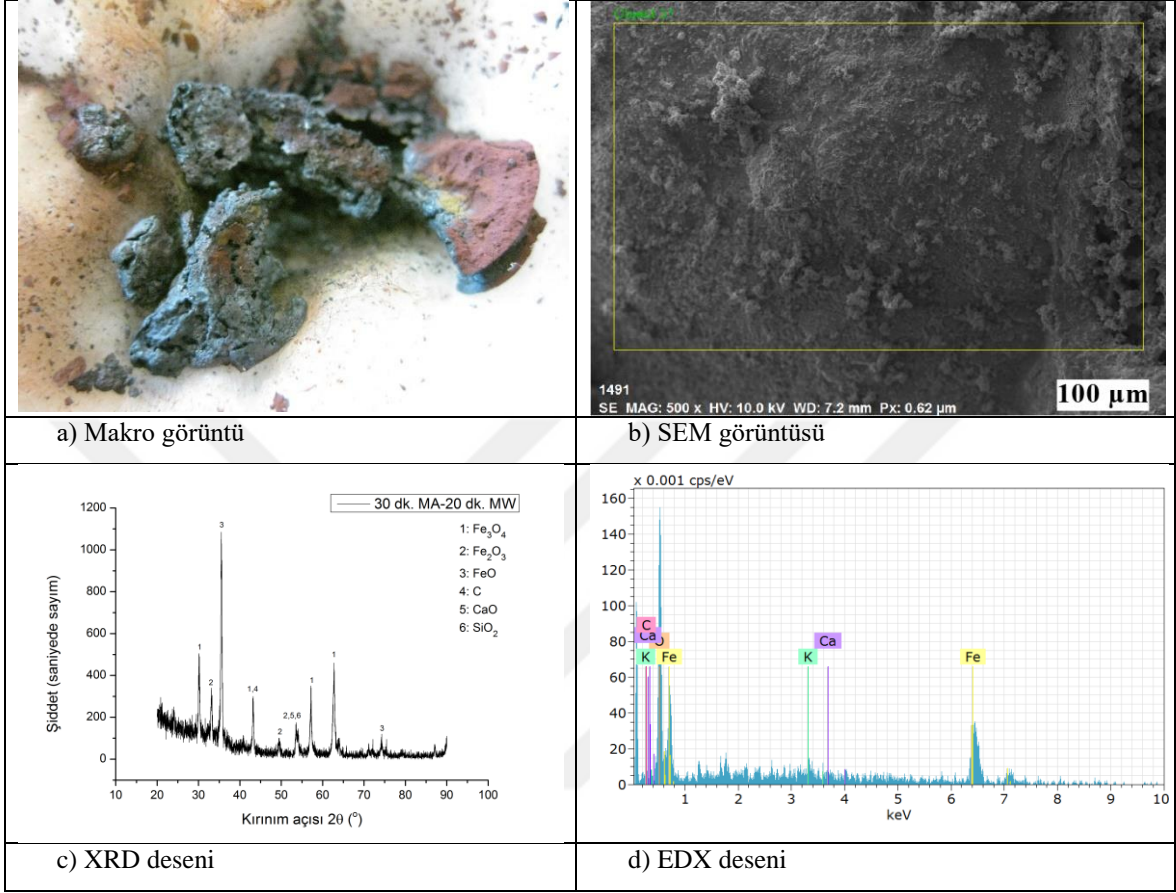
Şekil 8. 171. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 96. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	55,64	78,07
O	37,45	15,06
Ca	3,70	3,72
K	3,21	3,15
C	-	-

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

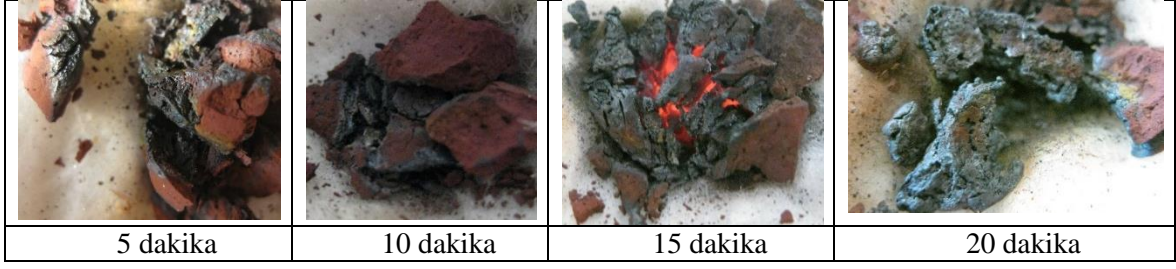
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



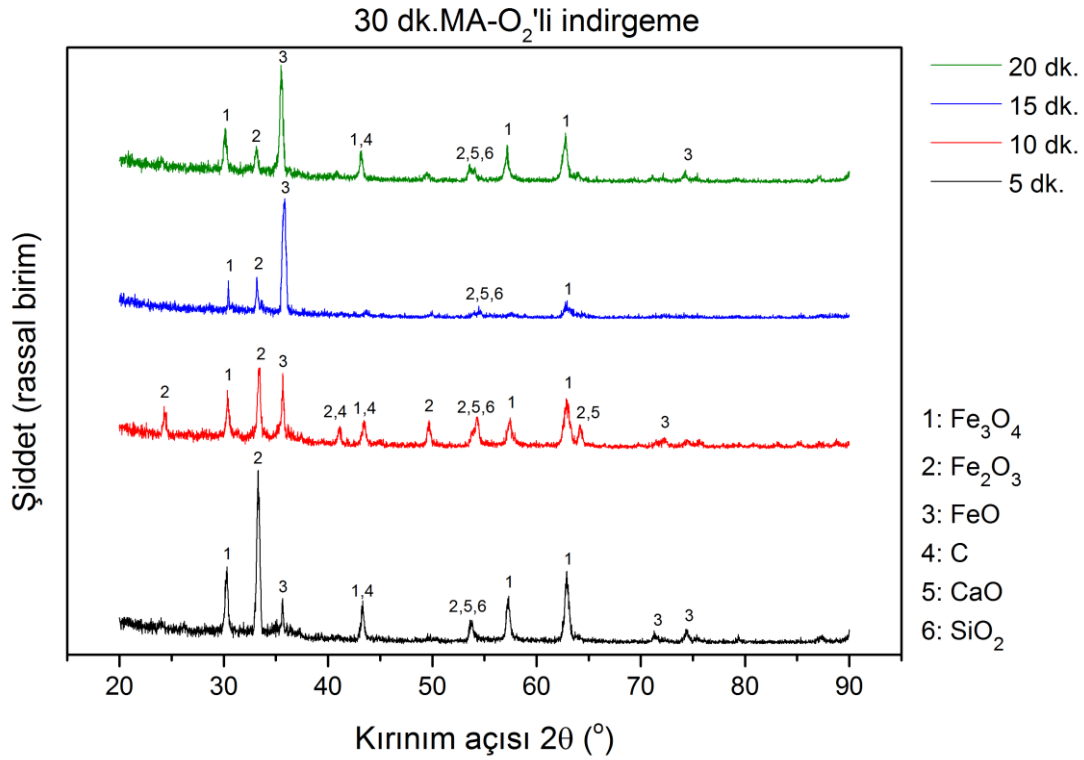
Şekil 8. 172. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 97. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	53,24	79,13
O	45,22	19,26
Ca	0,60	0,64
K	0,94	0,98
C	-	-

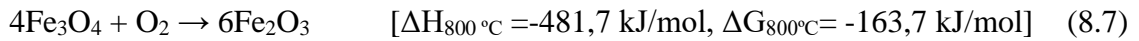


Şekil 8. 173. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda makro görüntüleri



Şekil 8. 174. 30 dk mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

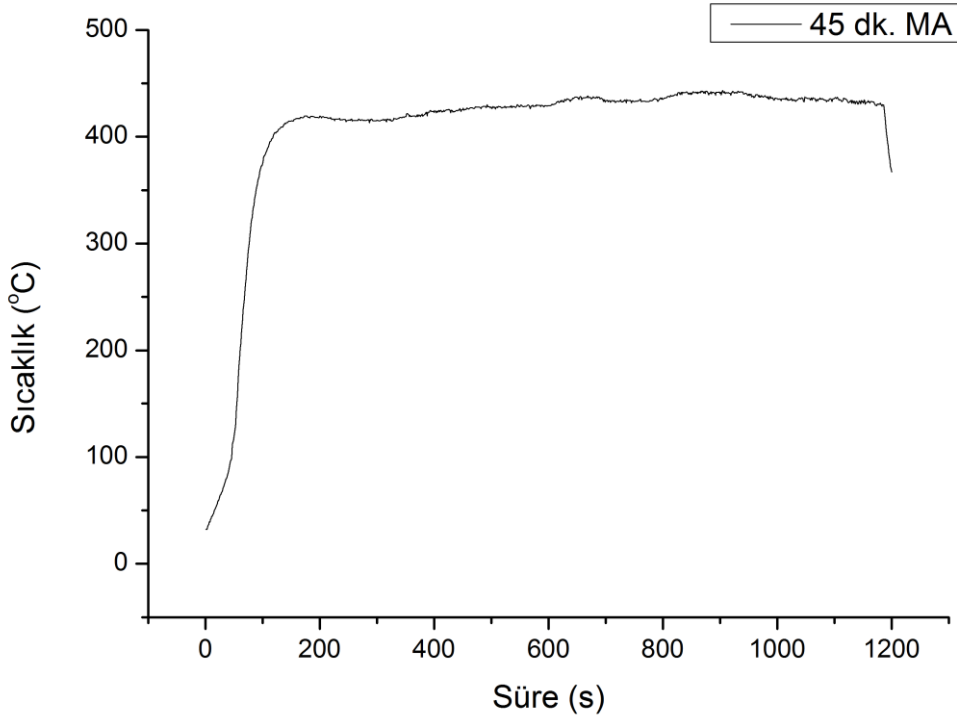
Şekil 8.173'te verilen makro görüntülerden de görüldüğü gibi, aktivasyon süresinin artırılması, tane boyutlarının küçülmesi ve tanelerin yüzey alanlarının artmasıyla sonuçlanmaktadır. 5. dakikada hematit piki artmakta, bu dakikadan sonra baskın olan hematit piki azalmaktadır. Manyetit'in hematite oksidasyonu aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir:



Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olup oda sıcaklığında gerçekleşebilir; bununla birlikte, oksidasyon işleminin reaksiyon hızı, düşük sıcaklıklarda oldukça yavaştır (Monazam, vd., 2014).

15 ve 20 dakika süren işlem sonunda kompozit pelet manyetit ve vüstit dönüşümünü gerçekleştirmektedir. Şekil 8.174'te verilen XRD görüntülerinde 5 ve 10 dakika işlem yapılan numunelerde elde edilen hematit piklerinin 15 ve 20 dakika işlem gören kompozit peletlerde vüstitte dönüştüğü görülmektedir. Literatürde metal toz boyutlarının mikrodalga etkileşimi üzerinde yapılan bir çalışmada 3 mikrondan daha küçük metal tozları için ısıtma işlemi esnasında parçacık boyutundan daha büyük kabuk derinliğinin oluşabileceği belirtilmiştir. Tane boyu dağılımı analizlerine göre, 30 dakika mekanik aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin tane boyutları 0,07-10 μm arasında değişmektedir. Literatüre göre, oksijen beslemesi yapılmaması durumunda bile yüzeyde bir kabuk oluşumu beklenmelidir. Manyetit parçacıklarının uç kısımlarında biriken şarj mikrodalga akımlarını etkileyerek saçılmalara neden olduğu söylenebilir. Burada yapılan oksijen beslemesi yukarıda verilen (8.7) reaksiyonuna göre hematit tabakasının beklenenden daha kalın olmasına neden olmuştur.

-45 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları



Şekil 8.175. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletlerin 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen sıcaklık zaman eğrisi

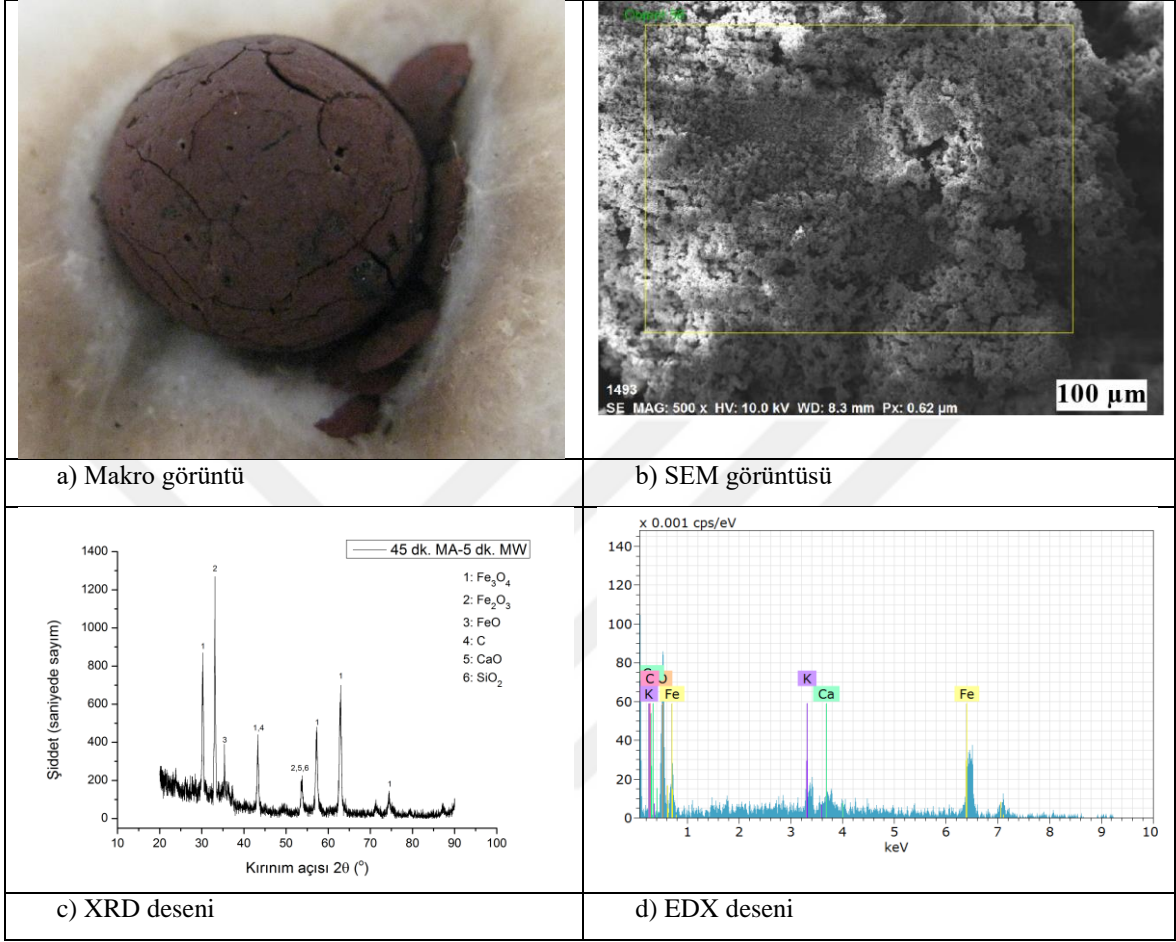
Tablo 8.98. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulan tozlardan üretilen kompozit peletin mikrodalga fırında 20 dakika işleme maruz bırakılması sonucu zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve hesaplanan redüksiyon oranları

Mekanik aktivasyon süresi (dk.)	45			
Mikrodalga işlem süresi (s)	300	600	900	1200
Sıcaklık (°C)	415,6	429,1	440,3	367,1
Redüksiyon oranı (%)	48,81	64,30	66,31	71,65
Ulaşılan en yüksek sıcaklık (°C)	904. saniyede 443,3 °C			

Sıcaklık ölçümleri sonucunda elde edilen eğri Şekil 8.175'te, redüksiyon oranları ve sıcaklık değerleri Tablo 8.98'de verilmiştir. 45 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.176 (a)-(d) ve Şekil 8.179 (a)-(d) arasında verilmiştir. Şekil 8.180'de bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.181'de ise XRD görüntüleri toplu olarak sunulmuştur. EDX sonuçları Tablo 8.99-8.102 arasında görülmektedir.

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



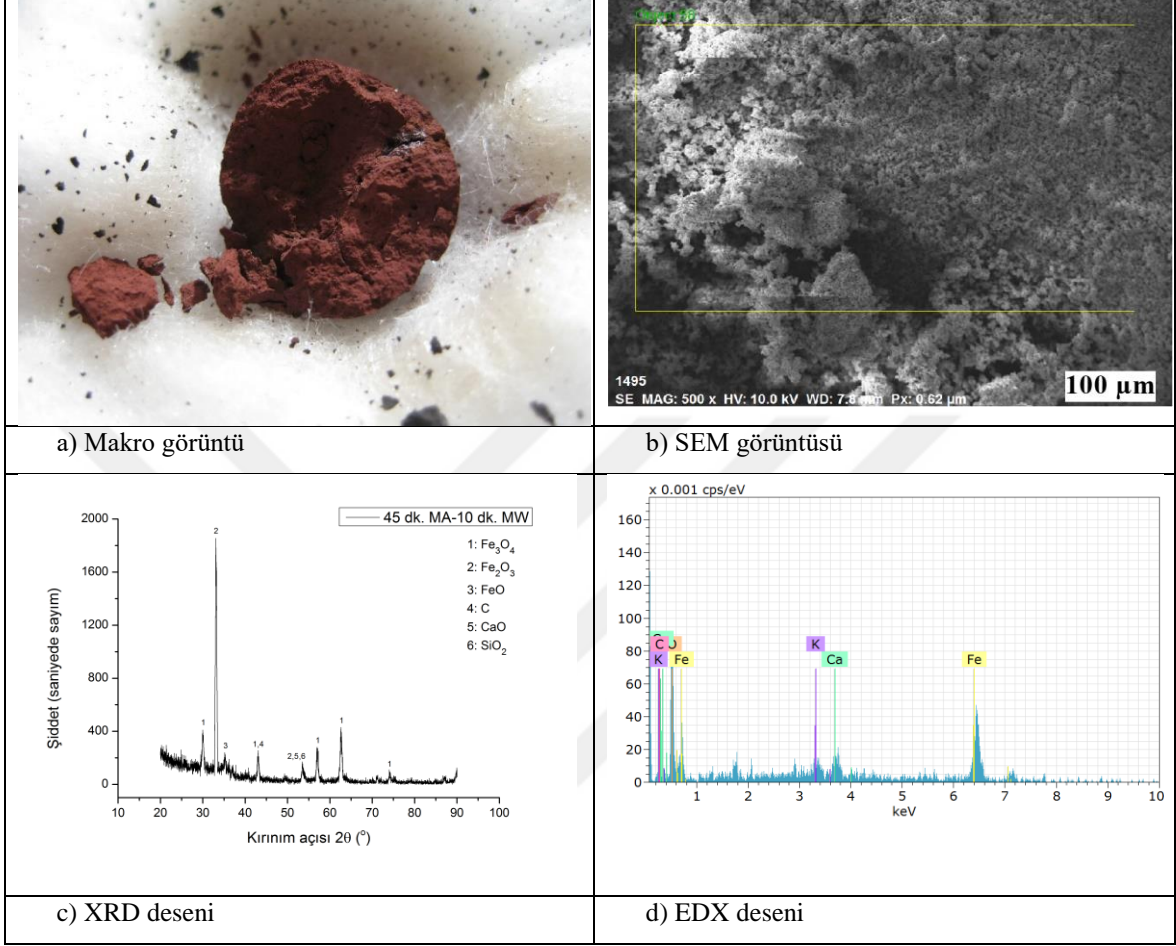
Şekil 8. 176. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 99. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	67,30	86,81
O	30,68	11,34
Ca	1,45	1,34
K	0,57	0,51
C	-	-

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



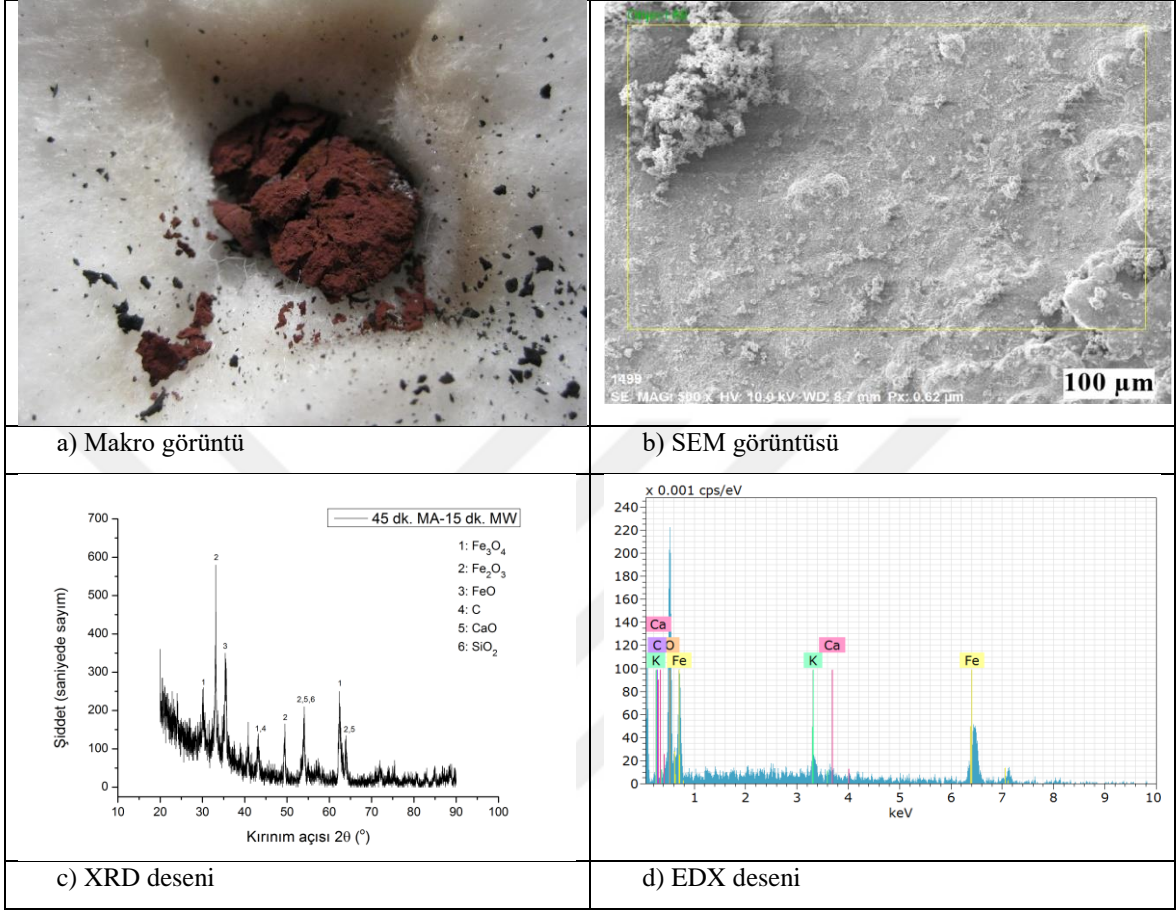
Şekil 8. 177. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 100. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	60,83	82,01
O	32,81	12,67
Ca	3,77	3,64
K	1,40	1,32
C	1,20	0,35

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



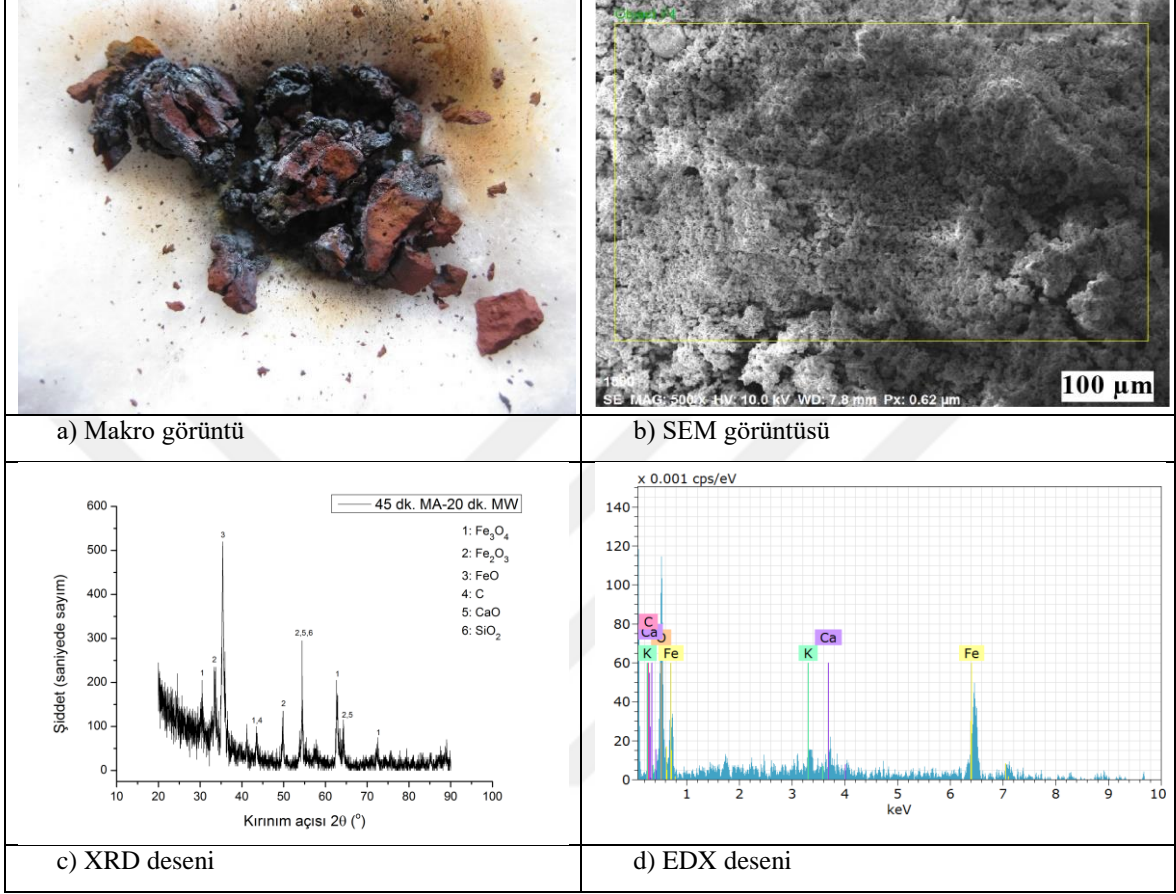
Şekil 8. 178. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 101. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	43,87	70,59
O	49,20	22,68
Ca	1,69	1,95
K	3,80	4,29
C	1,43	0,49

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

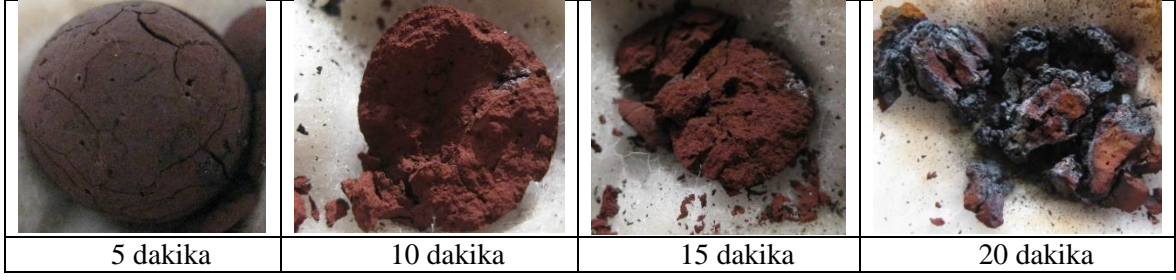
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



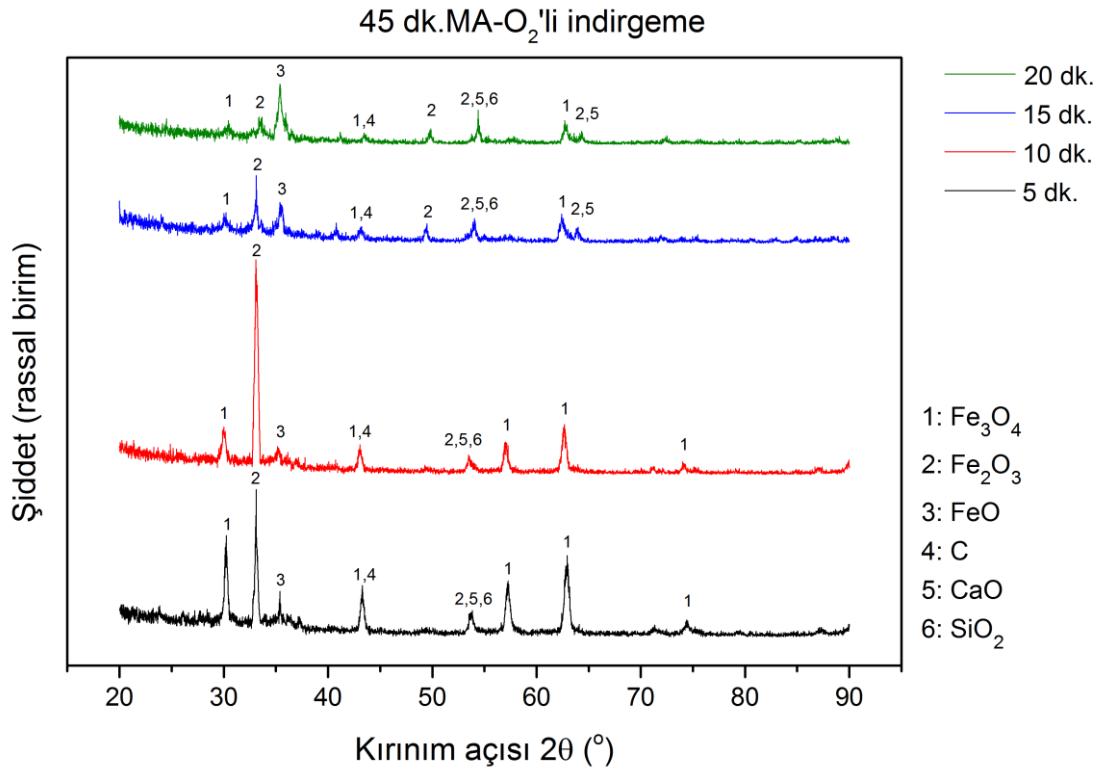
Şekil 8. 179. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 102. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	60,29	82,22
O	35,76	13,97
Ca	1,93	1,92
K	2,01	0,89
C	-	-



Şekil 8. 180. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri



Şekil 8. 181. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle oksijen beslemeli redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

Şekil 8.180’de, 45 dakika mekanik aktivasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen tozlardan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dakika mikrodalga fırında işleme tabi tutulması sonucu elde edilen makro görüntüler görülmektedir.

45 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan numunelerden elde edilen görüntüler, 30 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerle kıyaslandığında fazla bir farkın olmadığı, yine yüzeyde bir hematitleşme meydana geldiği, bu hematit tanelerinin

redüksiyonun ilerleyen safhalarında manyetit ve vüstite dönüştüğü görülmektedir. İşlem sırasında beslenen oksijenin manyetitle reaksiyona girip mikrodalga fırın içerisinde gerçekleştirilen işlemin 10. dakikasında kompozit peletin neredeyse tamamını hematite dönüştürmektedir. XRD görüntüleri ve SEM görüntüleri de bu durumu desteklemektedir. Daha önce de belirtildiği gibi tane boyutu malzemelerin ısıtılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Ancak mekanik aktivasyon işlemi uygulanan numunelerden elde edilen verilere göre, -45 µm tane boyutlu Fe₃O₄'ün ince tane boyutlu Fe₃O₄'e göre daha hızlı ısındığı ve metalizasyon veriminin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Serbestleşme tane boyutu ve cevherin homojenliği göz önünde bulundurulmak kaydıyla, serbest haldeki daha iri taneler düzensiz şekilli parçacıklar oluştururlar. Bu düzensiz partiküller arasında oluşan boşluklar mikrodalga akışının veya yönünün değişmesine neden olabilir ve mikrodalgaların daha derine nüfuz etmesine olanak verir.

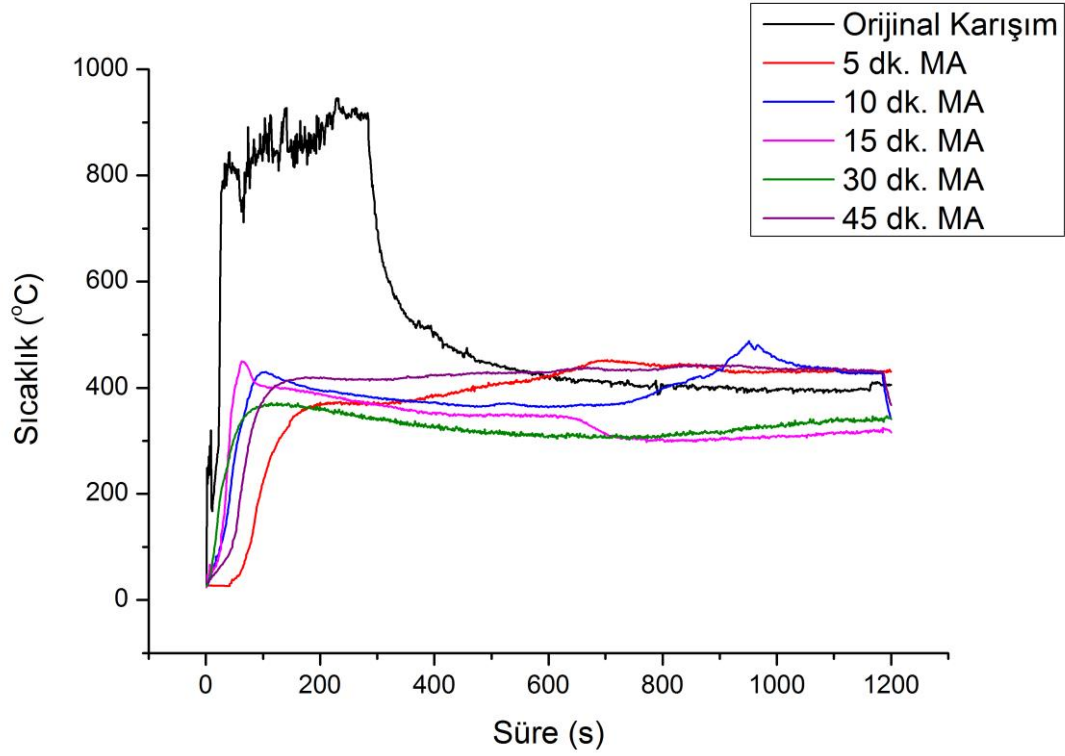
Mikrodalga fırında redüksiyon çekirdekten yüzeye doğru gerçekleşir. Yüzeyden oksijen beslenerek gerçekleştirilen redüksiyonda fırın koşullarına bağlı olarak çekirdek vüstit formunda olmasına rağmen yüzey hematit kristalleri ile kaplanmıştır. Redüksiyon derecelerinin bu denli düşük çıkmasının nedeni bu şekilde yorumlanmaktadır.

Yukarı Çakmak köyünden temin edilen cevherin heterojen bir yapıya sahip olduğu ve hatta hematitli manyetit cevheri olarak adlandırılabilceği daha önce belirtilmişti. Bu cevher manyetit ve hematit minerallerinin yanı sıra gang minerallerini de içermektedir. Mikrodalgada gerçekleştirilen işlemler sırasında -212 +150 ve -45 µm tane boyutlu tozlarda en yüksek sıcaklık değerlerinin elde edilmesinin nedeni de cevherin heterojen yapısıdır.

Tablo 8. 103. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona uğratılmış karışımlardan elde edilen en yüksek sıcaklık değerleri

	Pelet Yüzeyinden Ölçülen En Yüksek Sıcaklık Değeri (°C)
Orijinal Karışım	945,9
5 dk. MA	452,9
10 dk. MA	488,3
15 dk. MA	450
30 dk. MA	371,6
45 dk. MA	443,3

Tablo 8.103'te orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutulan karışımlarda ulaşılan maksimum sıcaklık değerleri belirtilmiştir. Şekil 8.182'de ise orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona uğratılmış karışımların sıcaklık süre eğrileri bir arada görülmektedir.



Şekil 8. 182. Orijinal karışım ile farklı sürelerde mekanik aktivasyona uğratılmış karışımların sıcaklık süre eğrileri

8.8.2. Sadece Vakumlama Redüksiyon İşlemleri

Farklı sürelerde uygulanan mekanik aktivasyon işlemi sonunda 2 l/sa. hızla oksijen beslemesi yapılarak gerçekleştirilen mikrodalga işlem sonunda kompozit peletlerin yüzeyinde bir kabuk oluştuğu, bu kabuk tabakasının zaman zaman çekirdeğe kadar ulaştığı görülmüştür. Aynı çalışmaların oksijensiz ortamda sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilmesi durumunda kabuk tabakasının oluşup oluşmayacağını anlayabilmek için aşağıdaki deneyler yapılmıştır.

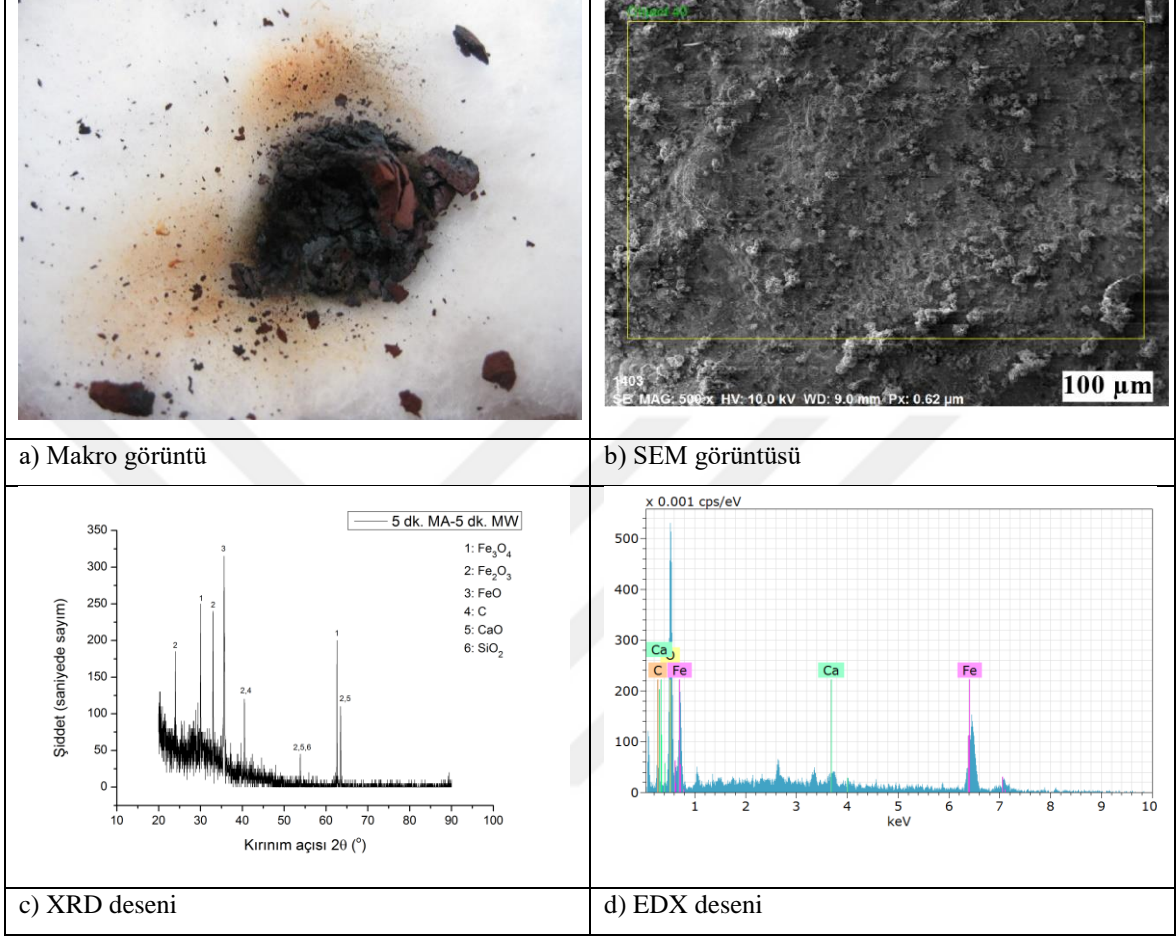
-5 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları

5 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında oksijen beslemeden farklı sürelerde yapılan redüksiyon işlemlerinden sonra numunelerin makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve sırasıyla Şekil 8.183 (a)-(d) ve Şekil 8.186 (a)-(d) arasında verilmiştir. Şekil 8.187'de bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.188'de ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir. EDX analiz sonuçları tablo halinde Tablo 8.104-8.107 arasında görülmektedir.

5 dakika mekanik aktivasyon işleminin ardından peletlenen karışımın sadece vakumlama ile gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde 5 dk.'da %52,80, 10 dk.'da %57,69, 15 dk.'da %62,69 ve 20 dk.'da %73,90 redüksiyon değerlerine ulaşılmıştır.

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



Şekil 8. 183. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

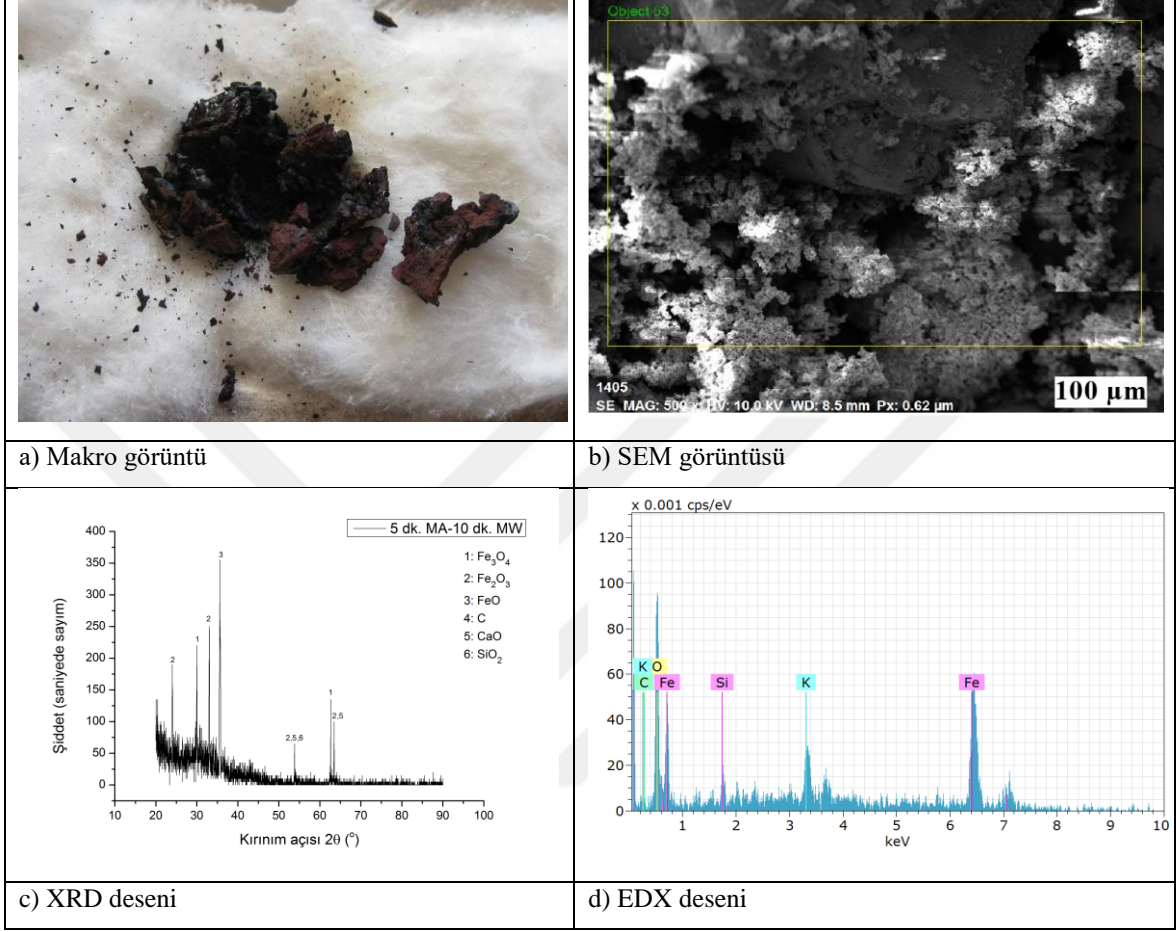
Tablo 8. 104. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	57,74	82,42
C	7,58	2,33
O	32,94	13,47
Ca	1,74	1,78

İlk 5 dakikada pelet vüstita kadar hızlı bir şekilde indirgenmiş daha sonra bu indirgenme yavaşlamıştır. 10, 15 ve 20 dk. süren işlemlerde vüstit pikleri giderek artmaktadır.

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



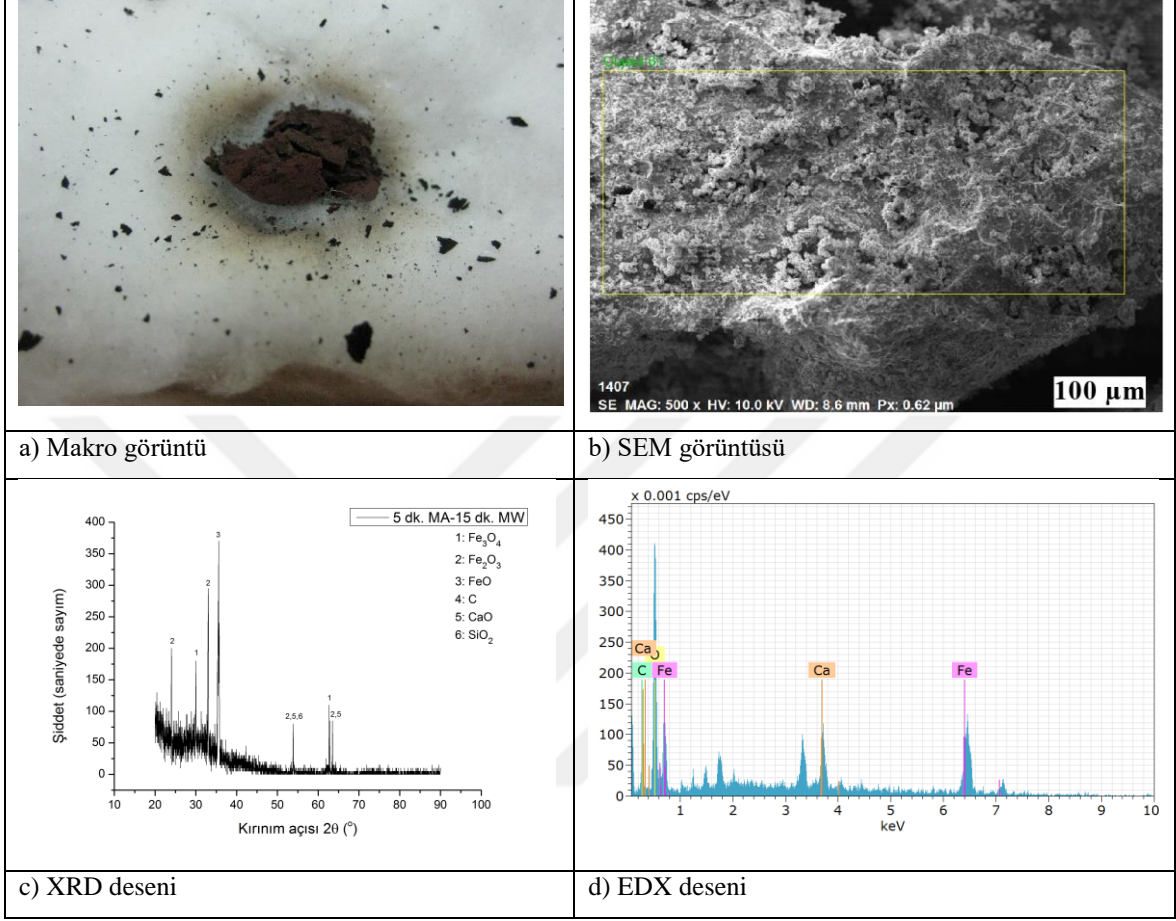
Şekil 8. 184. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 105. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	70,81	88,01
C	4,21	1,13
O	20,51	7,30
K	3,11	2,71
Si	1,36	0,85

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



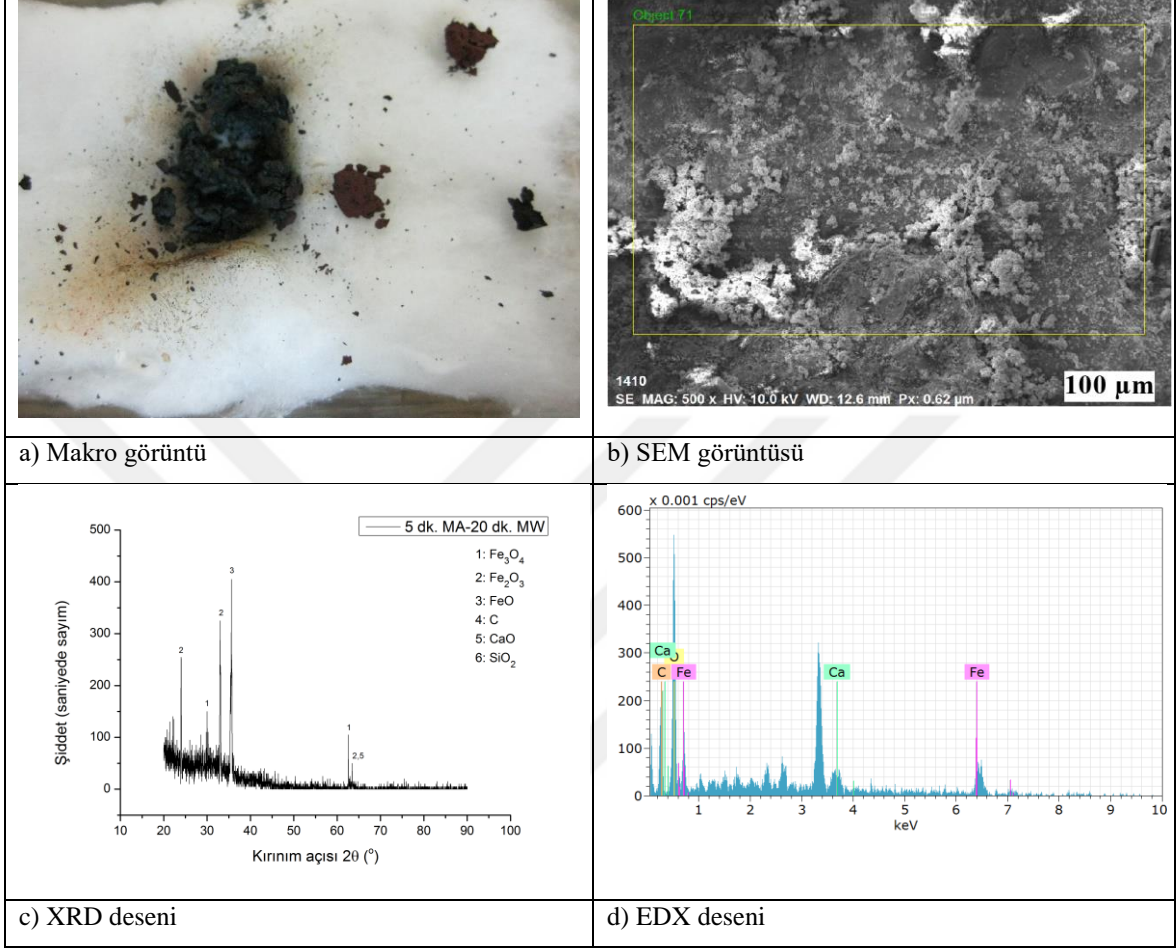
Şekil 8. 185. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 106. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	55,14	78,52
C	4,15	1,27
O	34,84	14,21
Ca	5,87	6,00

Mekanik aktivasyon süresi: 5 dk.

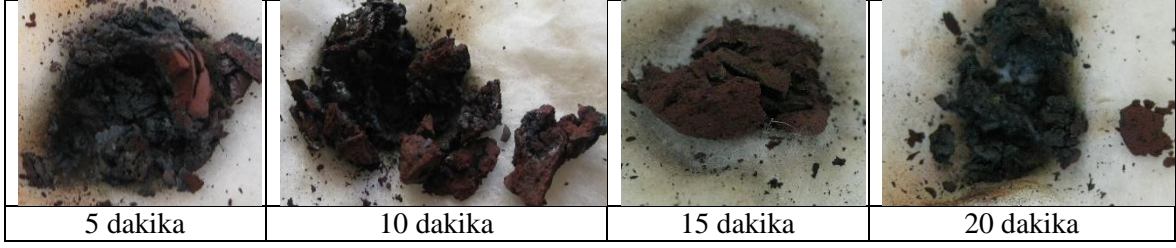
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



Şekil 8. 186. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 107. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	25,05	56,03
C	30,93	14,88
O	43,12	27,64
Ca	0,90	1,44

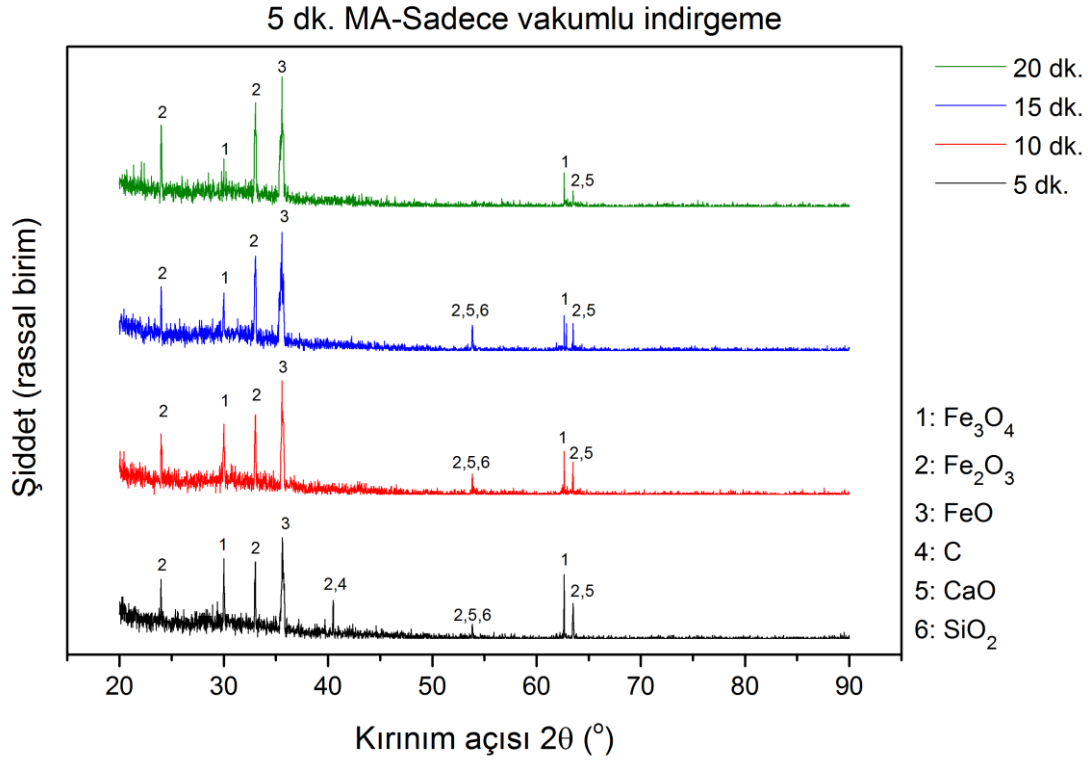


Şekil 8. 187. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri

Şekil 8.187’de, 5 dakika mekanik aktivasyon uygulanan numunelerden üretilen kompozit peletlerin, mikrodalga fırında oksijen beslemesi yapılmadan, sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen işlem sonucu değişimleri görülmektedir. Şekil 8.187’de verilen görüntüler, Şekil 8.152’de aynı şartlarda oksijen beslemesi yapılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen verilerle kıyaslandığında, 5, 10 ve 20. dakikada elde edilen redüklenmiş ürünlerde kabuk kalınlığının nispeten daha düşük olduğu, Şekil 8.188’de verilen XRD piklerinde ise, vüstit pikinin 20 dakikalık deneyde daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Vakumlama yapılarak ortamın oksijen kısmi basıncı düşürülür. Ortamda oluşan gazların belirli bir hızda ortamdaki alınması durumunda redüksiyon hızı artmış olur. Ancak tane boyutunun küçülmesiyle redüksiyon derecesinde artış olması gerekirken, mikrodalga fırında beklenen bu artış gerçekleşmemiştir.

-45 μm tane boyutundaki karışımın tane boyu dağılımı analizinde, karışımın %10’unun 2,67 μm , %50’sinin 16,78 μm ve %90’nının ise 44,89 μm boyutunda olduğu, spesifik yüzey alanının ise 0,29 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. Speks türü değirmene -45 μm tane boyutunda beslenen manyetit konsantrisi ile karbonize çay tesis atıkları karışımının 5 dk. süreyle mekanik aktivasyona tabi tutulmalarının ardından gerçekleştirilen tane boyu dağılımı analizinde, karışımın %10’unun 0,89 μm , %50’sinin 4,20 μm ve %90’nının 12,56 μm olduğu tespit edilmiş, spesifik yüzey alanı 1,09 m^2/g olarak ölçülmüştür. Karışımın 5 dk.’lık bir mekanik aktivasyon işlemi ile tane boyutunda hızlı bir düşüş olduğu görülmektedir. Buna paralel olarak spesifik yüzey alanında da ciddi bir artış meydana gelmektedir. Bu durum, iyice karışmış olan demir oksit ve karbon parçacıklarının, dışarıdan verilecek düşük bir enerji ile çok hızlı reaksiyon vermesi gerektiğinin göstergesi olarak kabul edilebilir. Ancak mikrodalga fırın içerisinde işlem gören kompozit peletlerin tane boyutundaki küçülmeye beraber, bulk yoğunluğunun artması kompozit peletin mikrodalga ile etkileşimine engel

olmaktadır. Daha iri partiküller, daha fazla gözenek içerdiklerinden dolayı mikrodalgalar bu gözeneklerden daha rahat geçerek oksitli yapının redüklenmesini sağlayacaktır.



Şekil 8. 188. 5 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

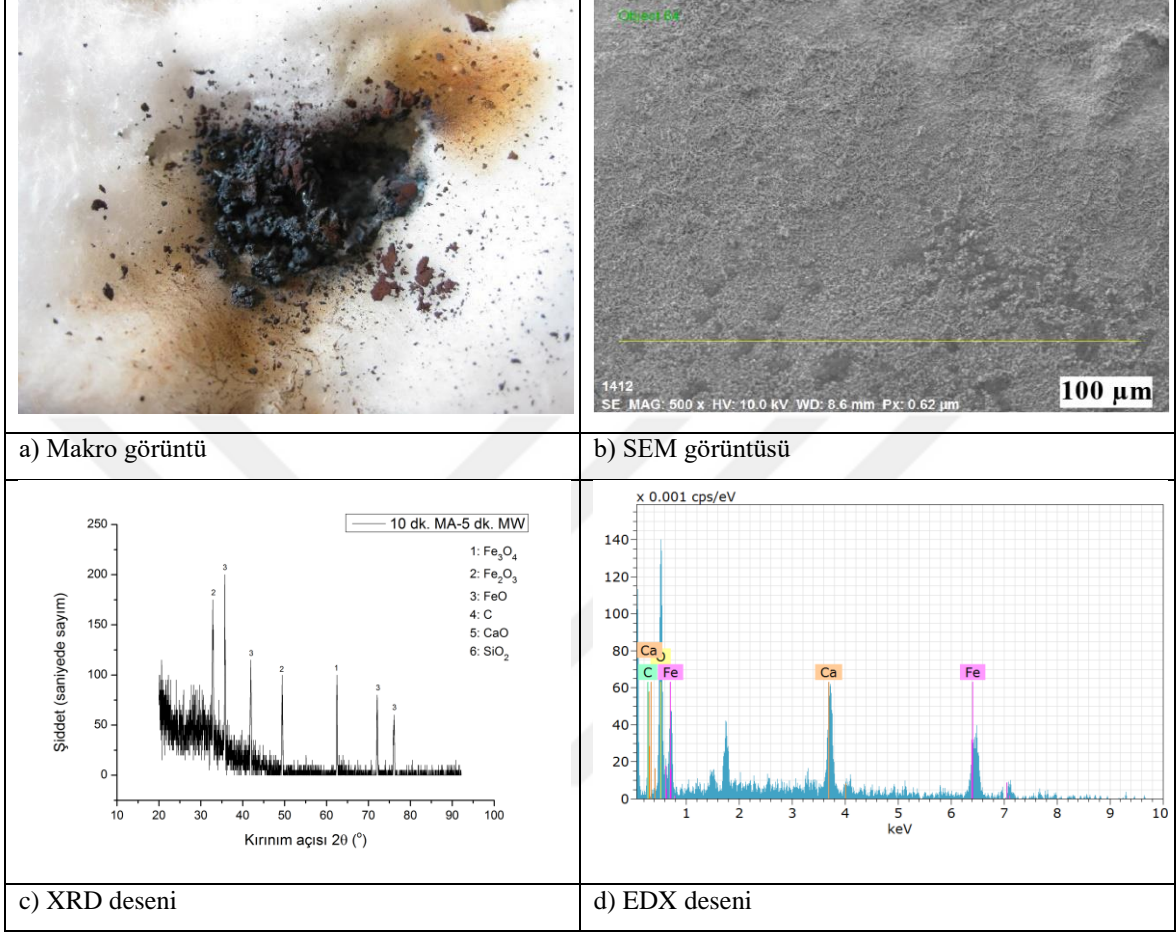
-10 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları

10 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.189 (a)-(d) ve Şekil 8.192 (a)-(d) arasında sunulmuştur. EDX analizleri sonucunda Tablo 8.108, 8.109, 8.110 ve 8.111 oluşturulmuştur. Şekil 8.193'te bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.194'te ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir.

Bu seri deneylerinde 5 dk.'lık redüksiyon işleminde %51,02, 10 dk.'lık redüksiyon işlemlerinde %54,12, 15 dk.'lık redüksiyon işlemlerinde %63,83 ve 20 dk.'lık redüksiyon işlemlerinde ise %71,42 redüksiyon oranlarına ulaşılabilmektedir.

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



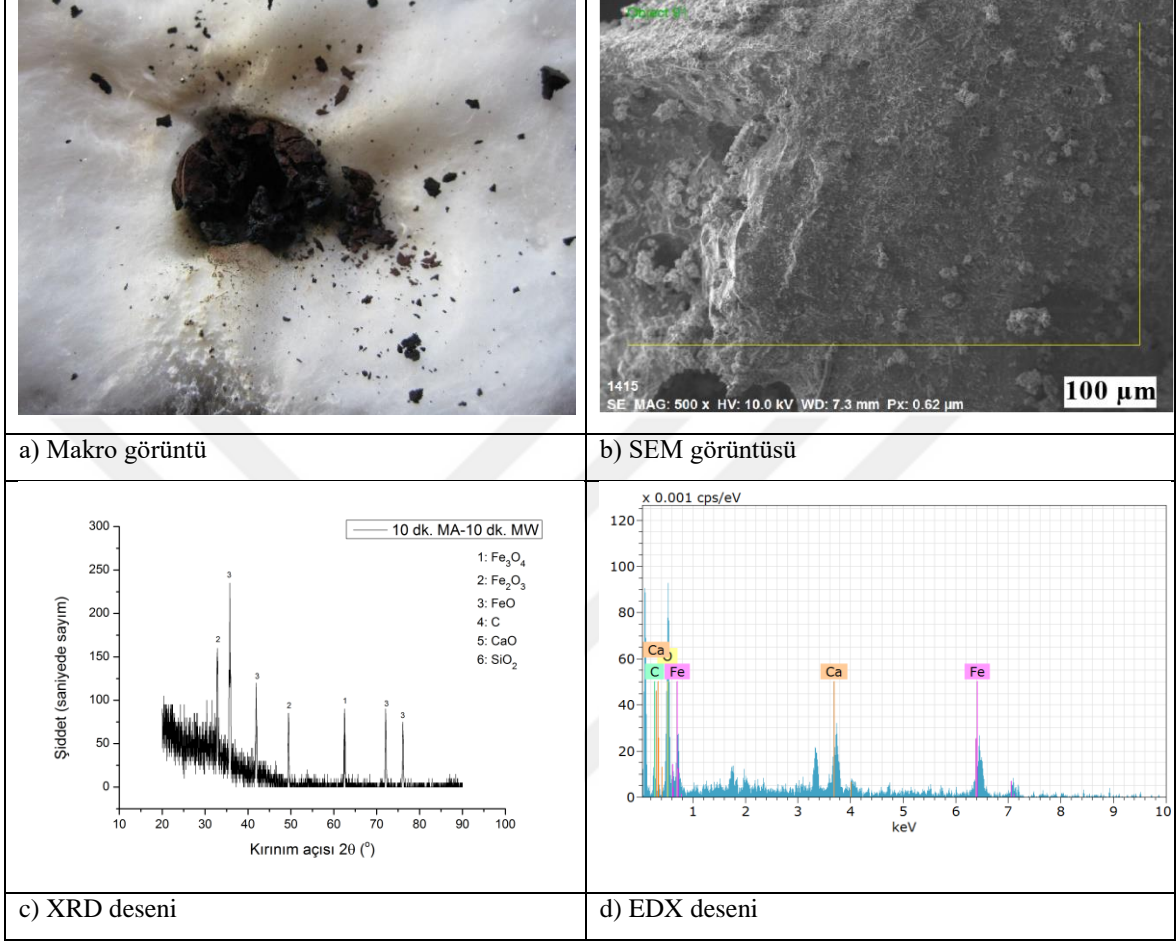
Şekil 8. 189. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 108. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	43,40	66,05
O	42,48	18,52
Ca	14,13	15,43
C	-	-

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



Şekil 8. 190. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

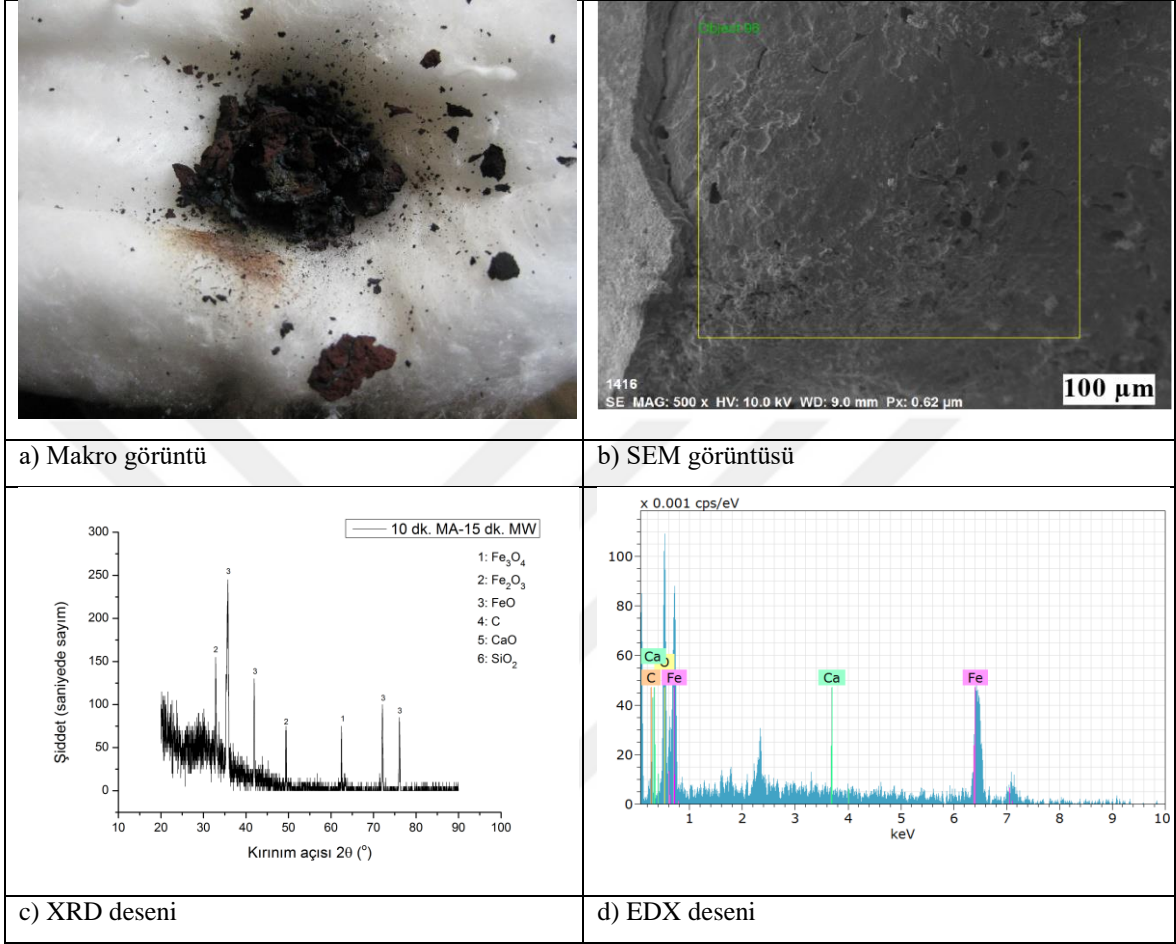
Tablo 8. 109. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	45,53	69,80
C	2,03	0,67
O	42,60	18,71
Ca	9,84	10,82

Yine bir önceki seriye benzer bir şekilde vüstit fazı giderek artış göstermektedir. Vüstit fazı Fe-O oksitlerin redüksiyonunda en yavaş ilerleyen fazdır.

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



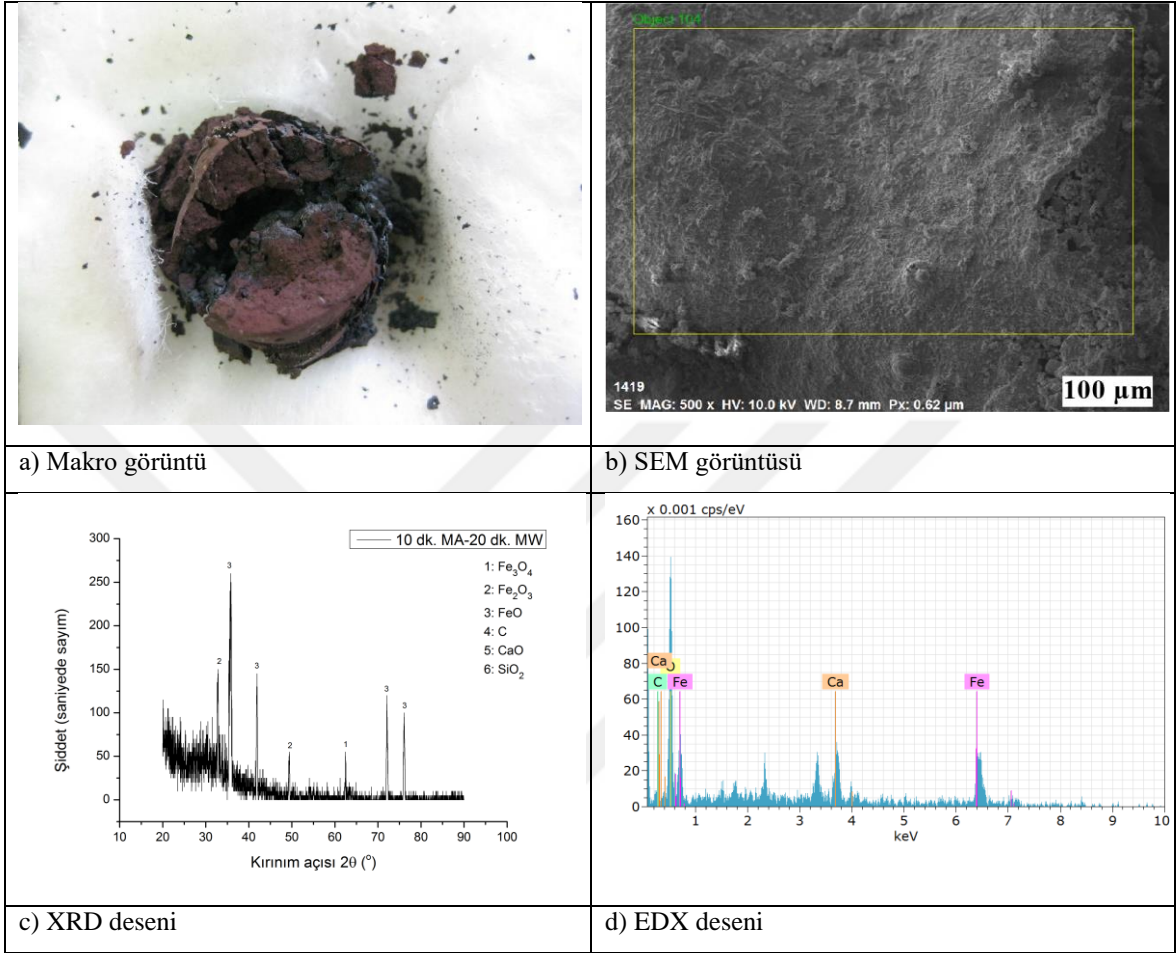
Şekil 8. 191. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 110. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	73,38	90,87
C	3,52	0,94
O	23,10	8,19

Mekanik aktivasyon süresi: 10 dk.

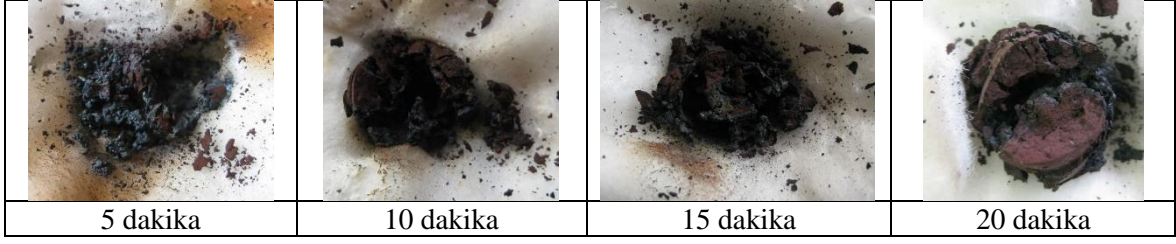
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



Şekil 8. 192. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

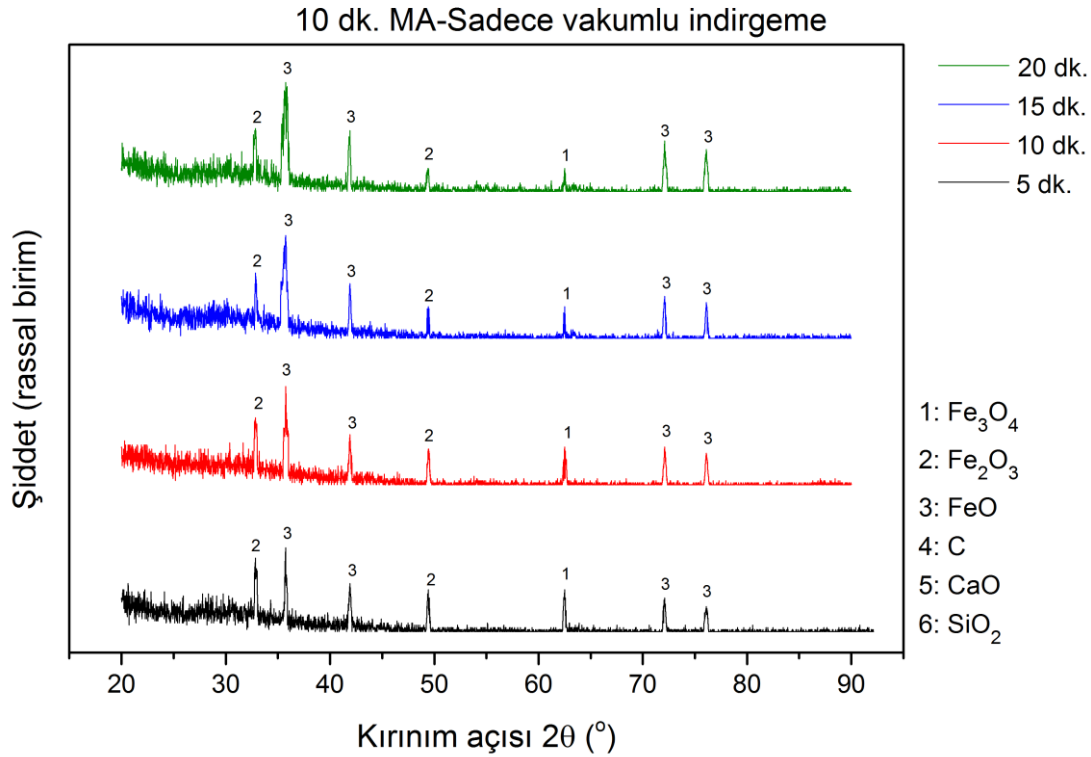
Tablo 8. 111. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	45,14	70,34
C	1,22	0,41
O	45,73	20,41
Ca	7,91	8,84



Şekil 8. 193. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri

10 dakika mekanik aktivasyon işleminden sonra kompozit pelet haline getirilip mikrodalga fırında farklı sürelerde işleme tabi tutulan numunelerin makro görüntüleri toplu olarak Şekil 8.193'te verilmektedir. Şekil 8.194'te ise bu numunelere ait XRD desenleri toplu olarak verilmiştir. Şekil 8.159'daki oksijen beslemeli deneylerle kıyaslandığında, bu numunelerde on beş dakika işlem gören kompozit pelette kabuk oluşumu gözlenmemiş, ancak 20 dakikalık deneyde çok ince de olsa bir kabuk oluşumu gözlenmiştir. Deneylerin ilk on beş dakikalık kısmında demir oksitlerin yetersiz oksijenden dolayı karbonla kısmen direkt redüksiyon vererek karbon monoksit oluşturduğu düşünülmektedir. İlerleyen sürelerde oluşan karbon monoksit, ortamdaki karbonla reaksiyona girerek karbondioksit oluşturmakta ve oluşan karbondioksitin oksitleyici bir gaz olmasından dolayı 20 dakikalık numunede kompozit peletin yüzeyinde bir oksit tabakasının oluşmasına neden olduğu söylenebilir. Şekil 8.194'te toplu olarak verilen XRD görüntülerinde, 20 dakikalık numune içerisinde görülen hematit pikleri ancak karbondioksitin oksitleyici özelliğine bağlanabilir.



Şekil 8. 194. 10 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

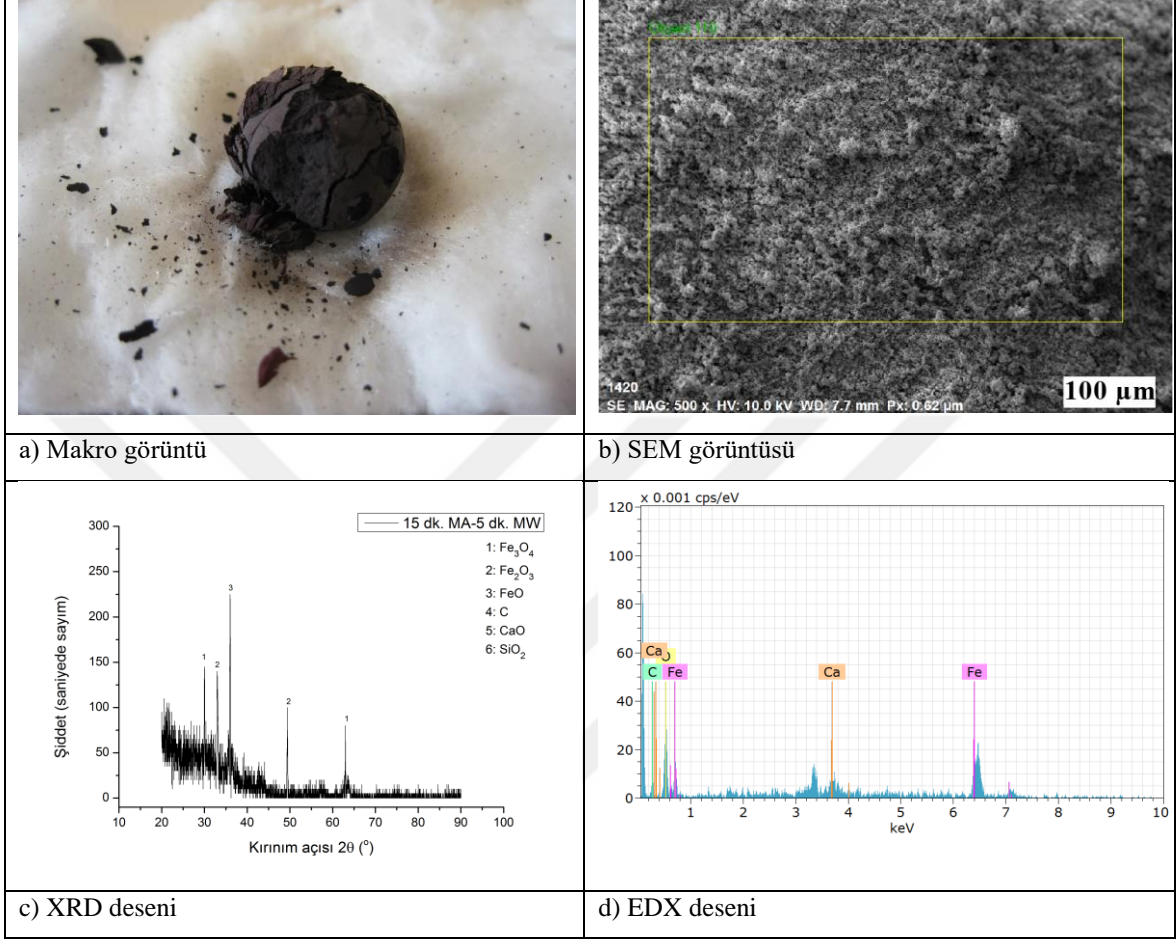
-15 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları

15 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri neticesinde makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.195 (a)-(d) ve Şekil 8.198 (a)-(d) arasında görülmektedir. Şekil 8.199’da bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.200’de ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir. EDX analiz sonuçları tablo olarak Tablo 8.112-8.115 arasında sunulmuştur.

Bu serinin redüksiyon işlemlerinde 5 dk.’da %61,50, 10 dk.’da %69,55, 15 dk.’da %70,61 ve 20 dk.’da %78,06 redüksiyon oranlarına ulaşılmıştır.

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



Şekil 8. 195. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

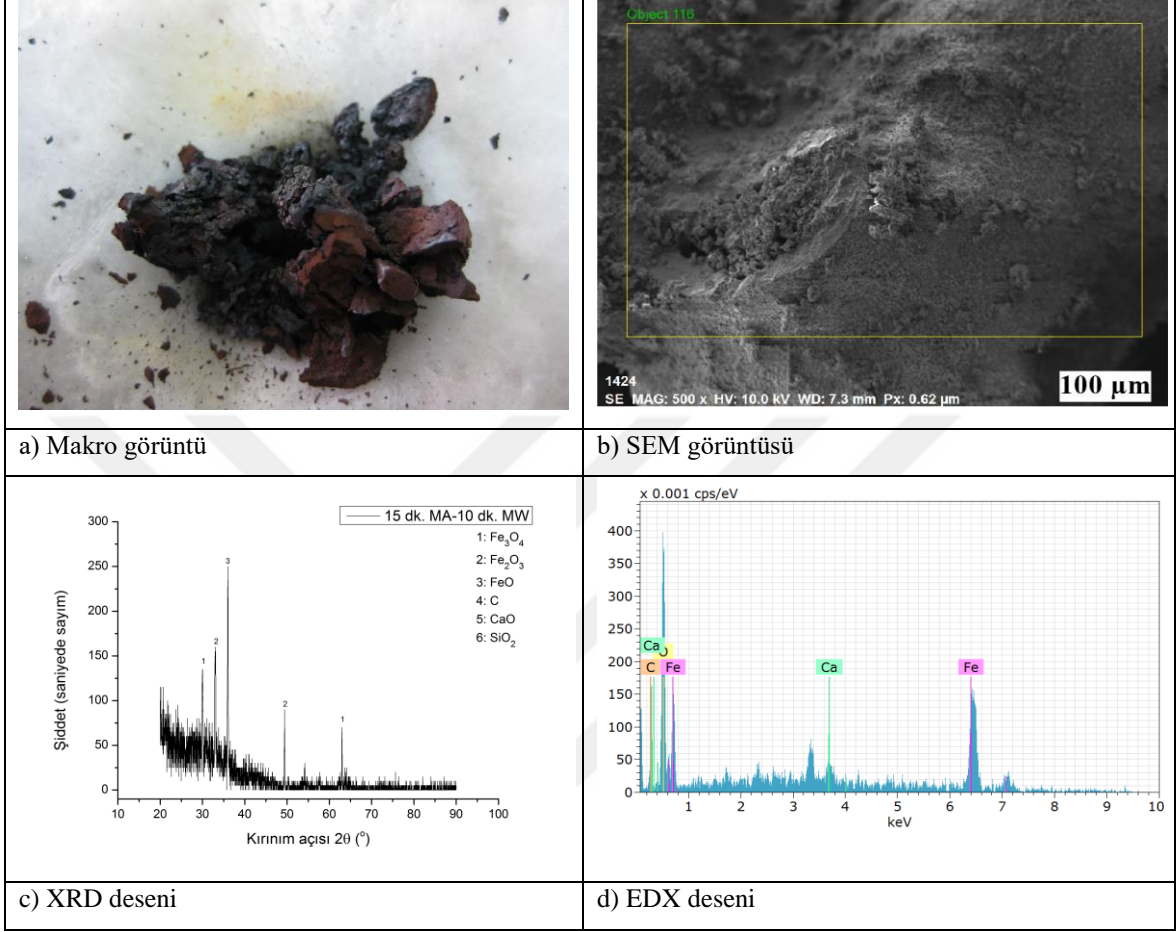
Tablo 8. 112. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	74,70	90,20
C	2,73	0,71
O	20,11	6,95
Ca	2,46	2,13

Bu seride de vüstit fazı baskın hale gelmektedir.

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



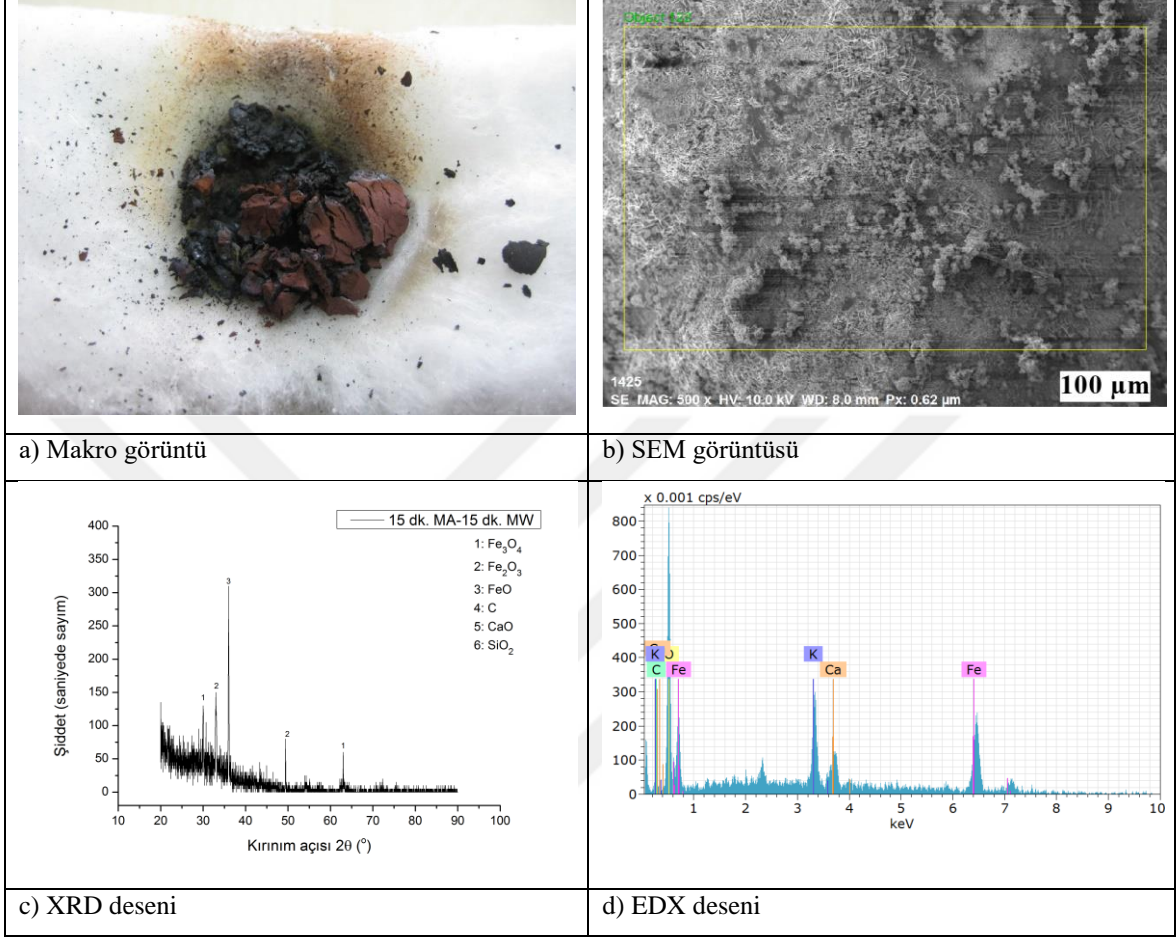
Şekil 8. 196. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 113. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	68,28	88,28
C	5,90	1,64
O	24,89	9,22
Ca	0,93	0,86

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



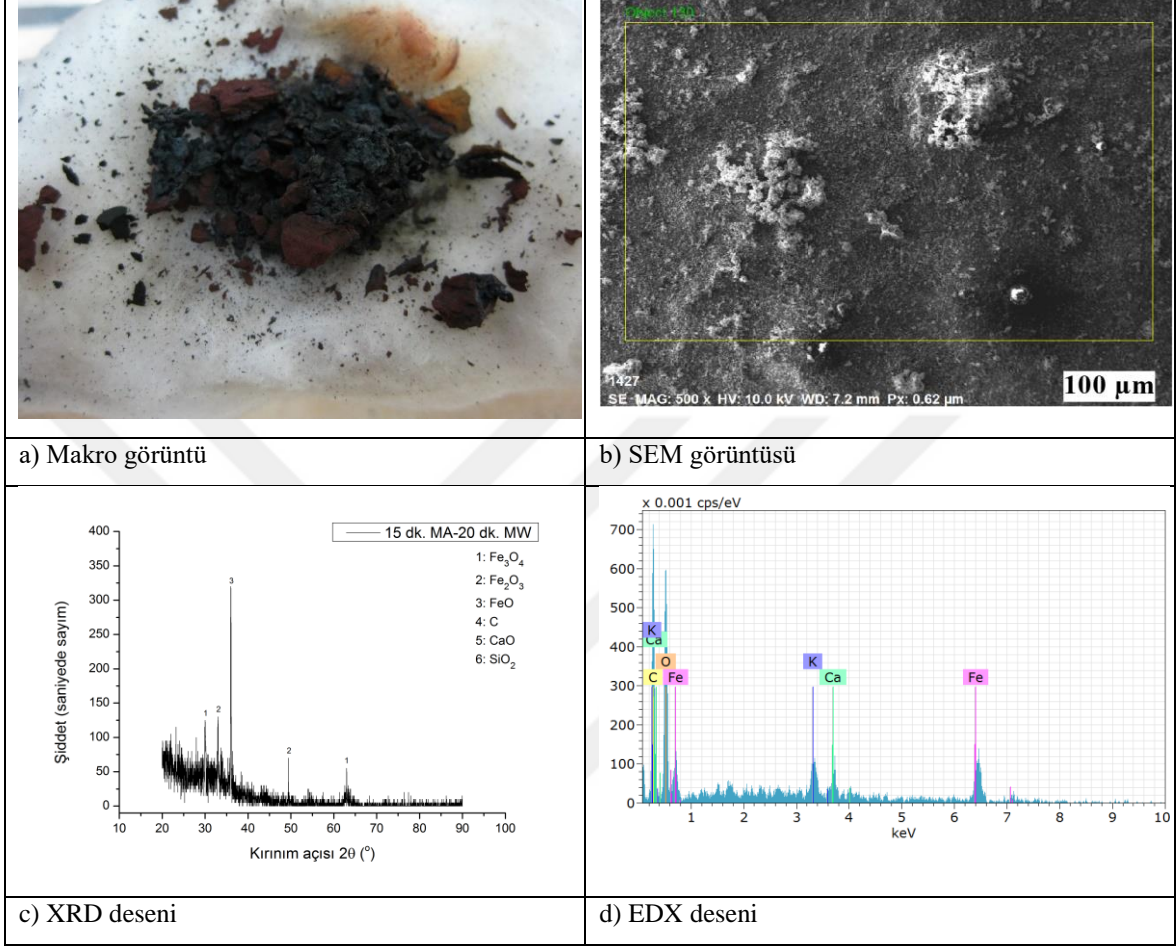
Şekil 8. 197. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 114. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	50,39	72,64
C	2,48	0,77
O	35,36	14,60
Ca	4,74	4,90
K	7,02	7,09

Mekanik aktivasyon süresi: 15 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



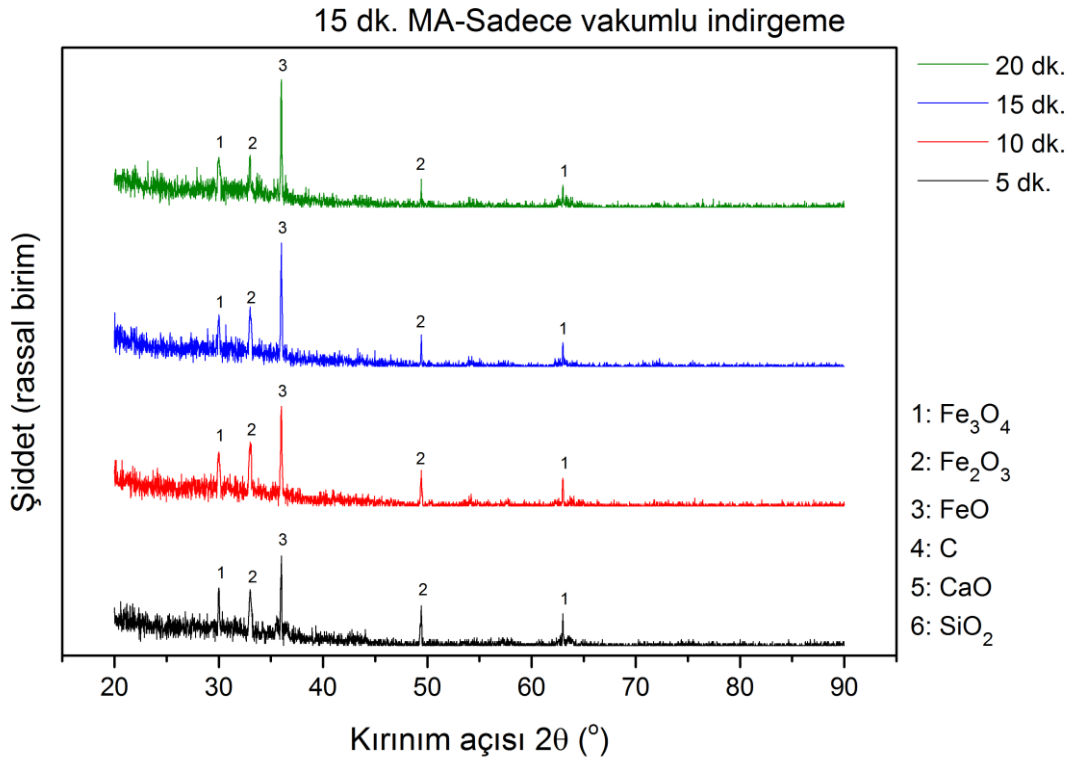
Şekil 8. 198. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 115. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	21,33	50,14
C	44,23	22,36
O	30,11	20,28
Ca	2,14	3,60
K	2,19	3,61



Şekil 8. 199. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri



Şekil 8. 200. 15 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

15 dakika mekanik aktivasyon işlemi uygulanan tozlardan üretilen kompozit peletlerin farklı sürelerde mikrodalga işleme tabi tutulmaları sonucu elde edilen makro görüntüleri toplu olarak Şekil 8.199'da verilmektedir. Şekil 8.200'de aynı numunelere ait XRD desenleri toplu olarak verilmiştir. Şekil 8.199 ve Şekil 8.200'de verilen makro görüntüler ve XRD desenleri, Şekil 8.166 ve Şekil 8.167'de aynı numunelerin oksijen atmosferinde gerçekleştirilen redüksiyon sonrası elde edilmiş makro görüntüleri ve XRD desenleri 10

dakika mekanik aktivasyona tabi tutulmuş numunelerde elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir.

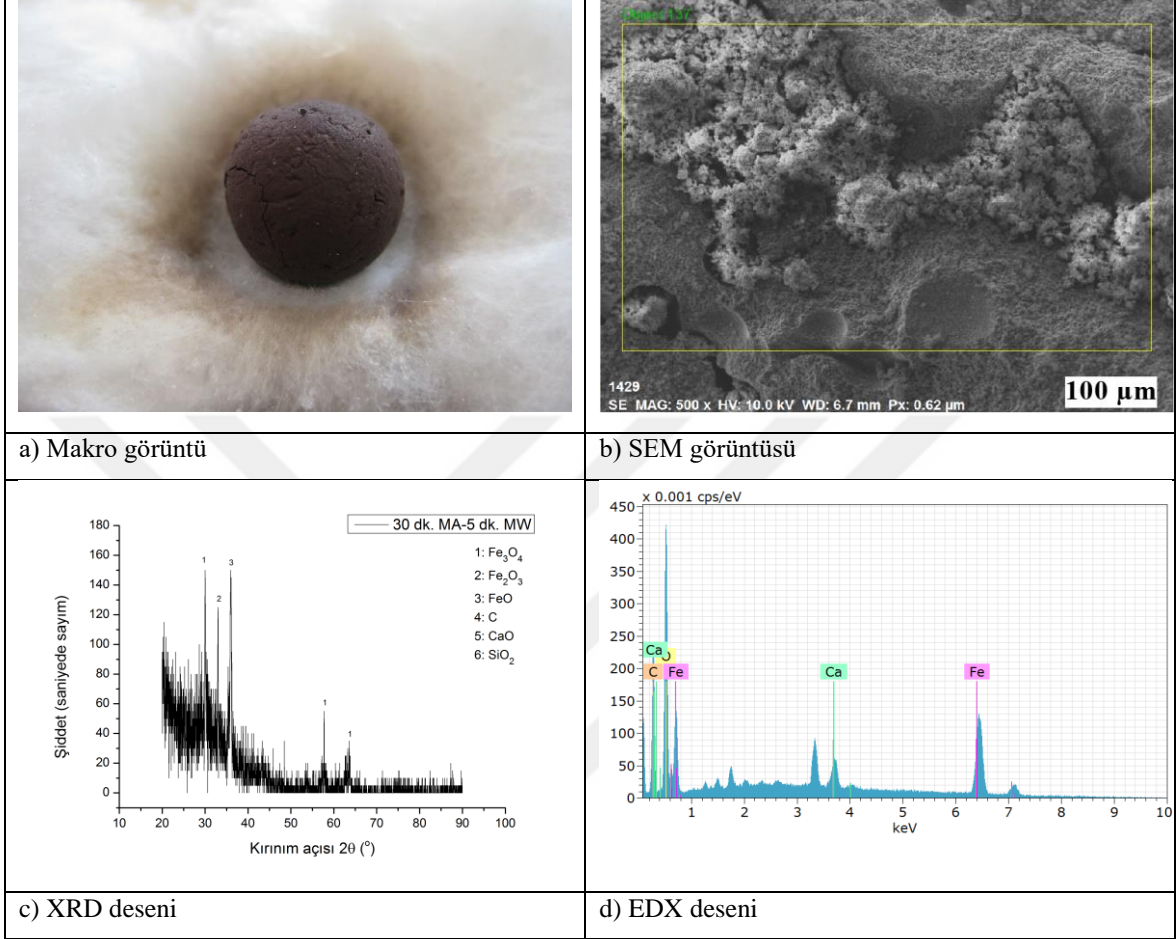
-30 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları

30 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.201 (a)-(d) ve Şekil 8.204 (a)-(d) arasında verilmiştir. EDX analiz sonuçları Tablo 8.116-8.119 arasında görülmektedir. Şekil 8.205'te bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.206'da ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir.

30 dk. mekanik aktivasyona tabit tutulmuş karışımdan üretilen peletlerde 5 dk. redüksiyon işleminde %62,38, 10 dk.'da %68,02, 15 dk.'da %73,55 ve 20 dk.'da %74,47 redüksiyon oranları elde edilmiştir.

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



Şekil 8. 201. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

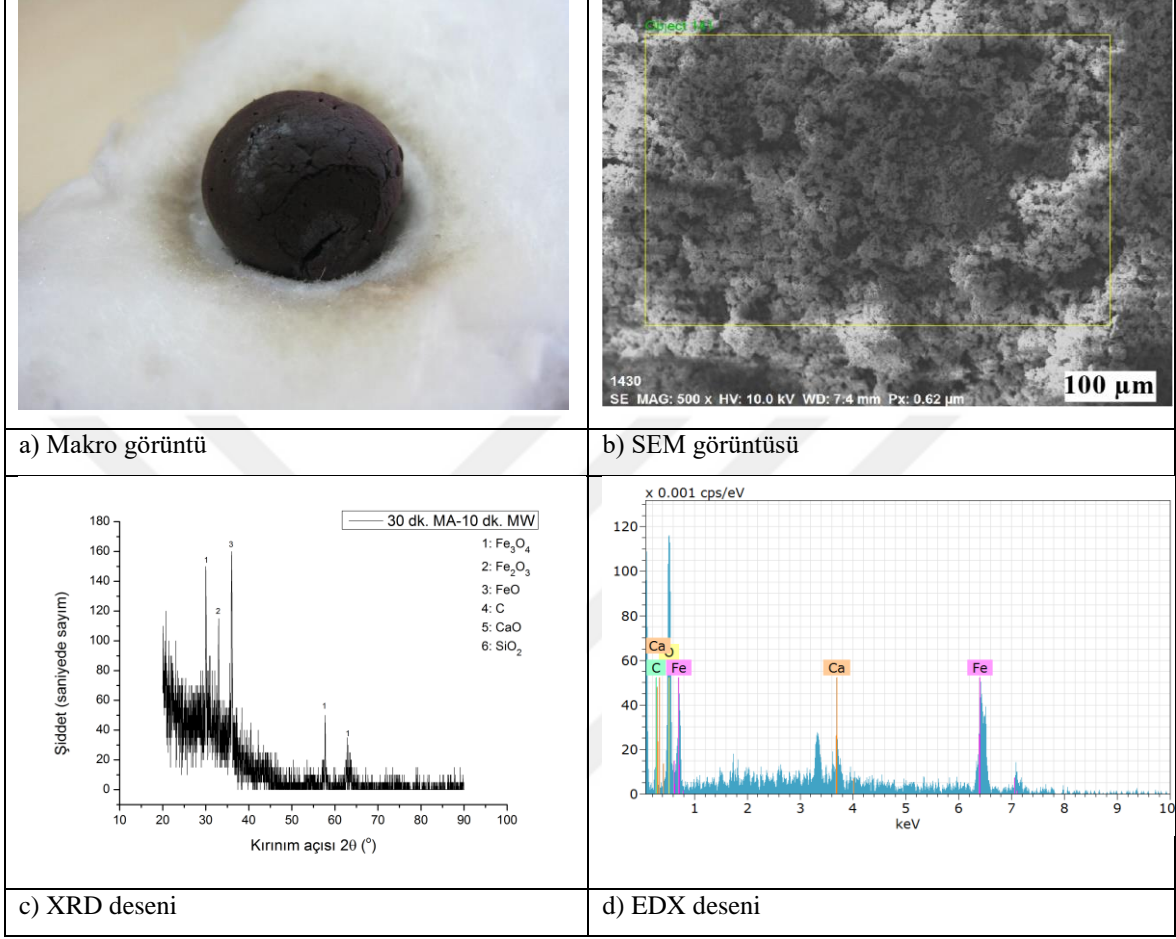
Tablo 8. 116. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	45,31	75,02
C	26,74	9,52
O	24,87	11,80
Ca	3,08	3,66

Vüstit piki giderek baskın hale gelmektedir.

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



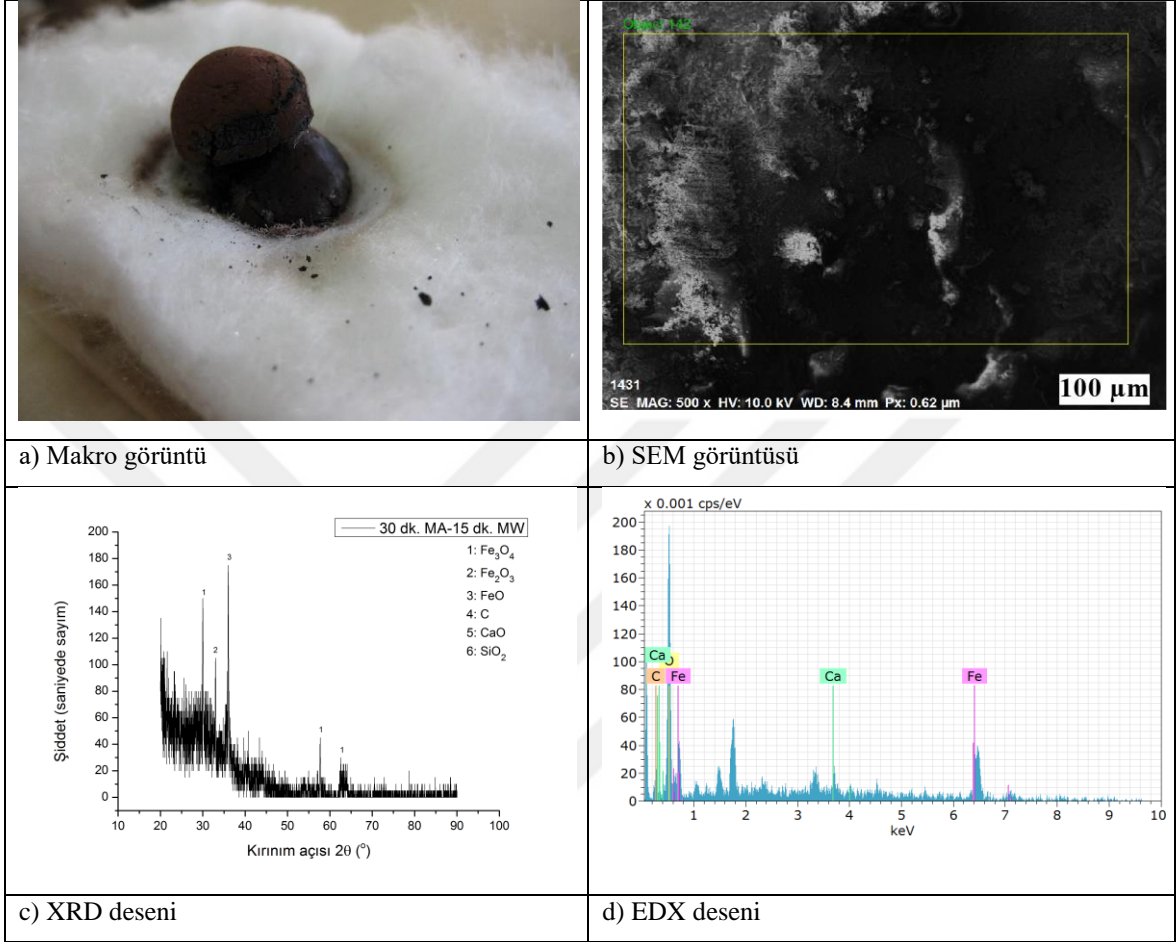
Şekil 8. 202. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 117. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	64,80	85,49
C	4,52	1,28
O	27,82	10,52
Ca	2,86	2,71

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



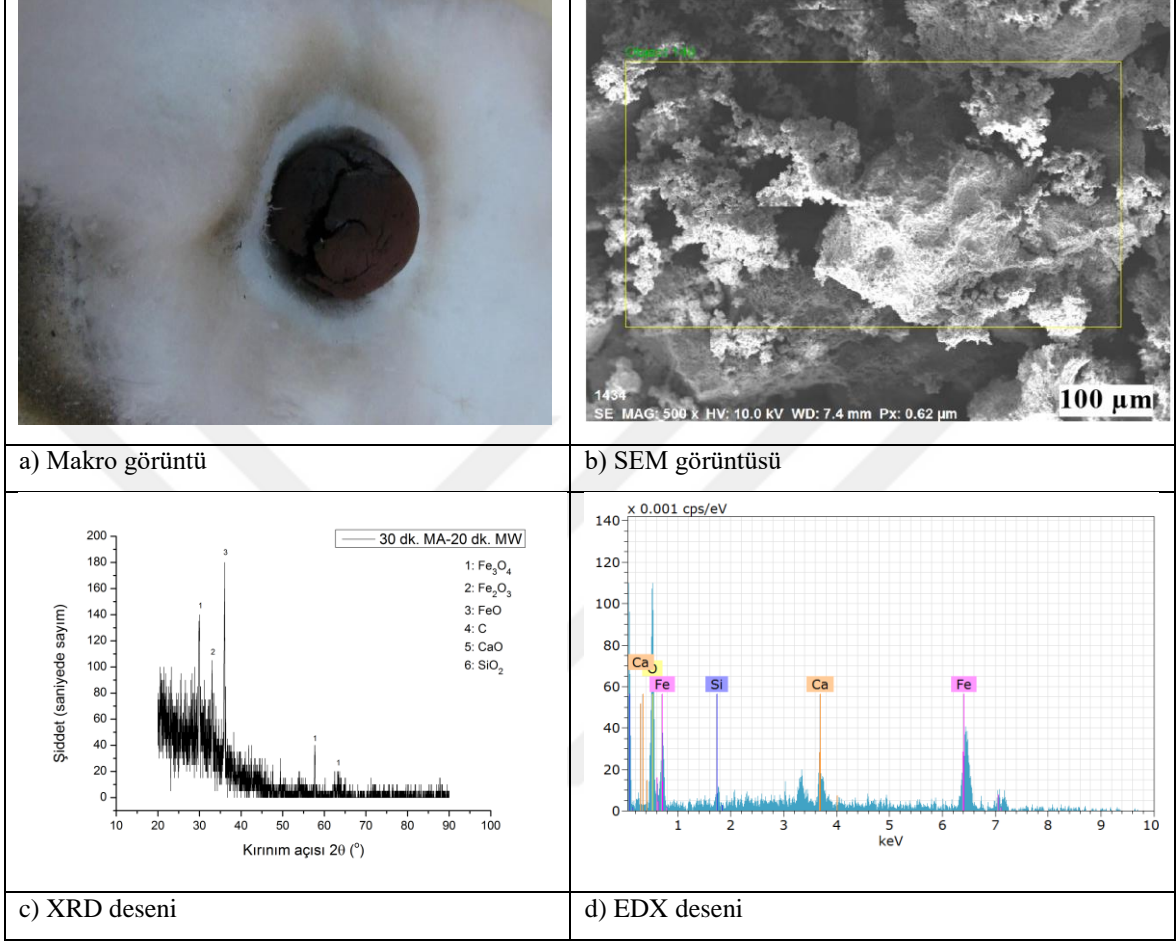
Şekil 8. 203. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 118. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	44,30	73,20
C	7,40	2,63
O	46,48	22,01
Ca	1,82	2,16

Mekanik aktivasyon süresi: 30 dk.

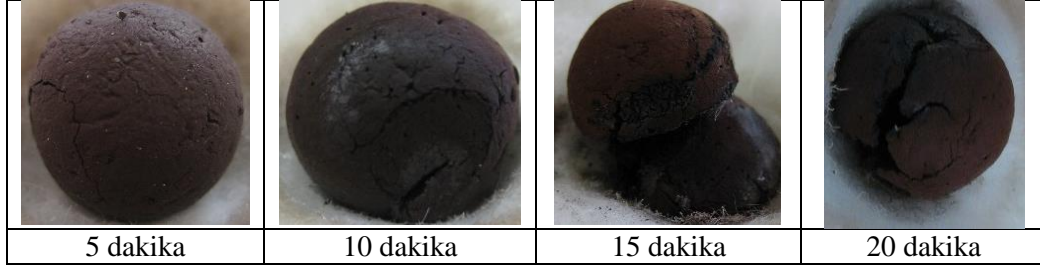
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



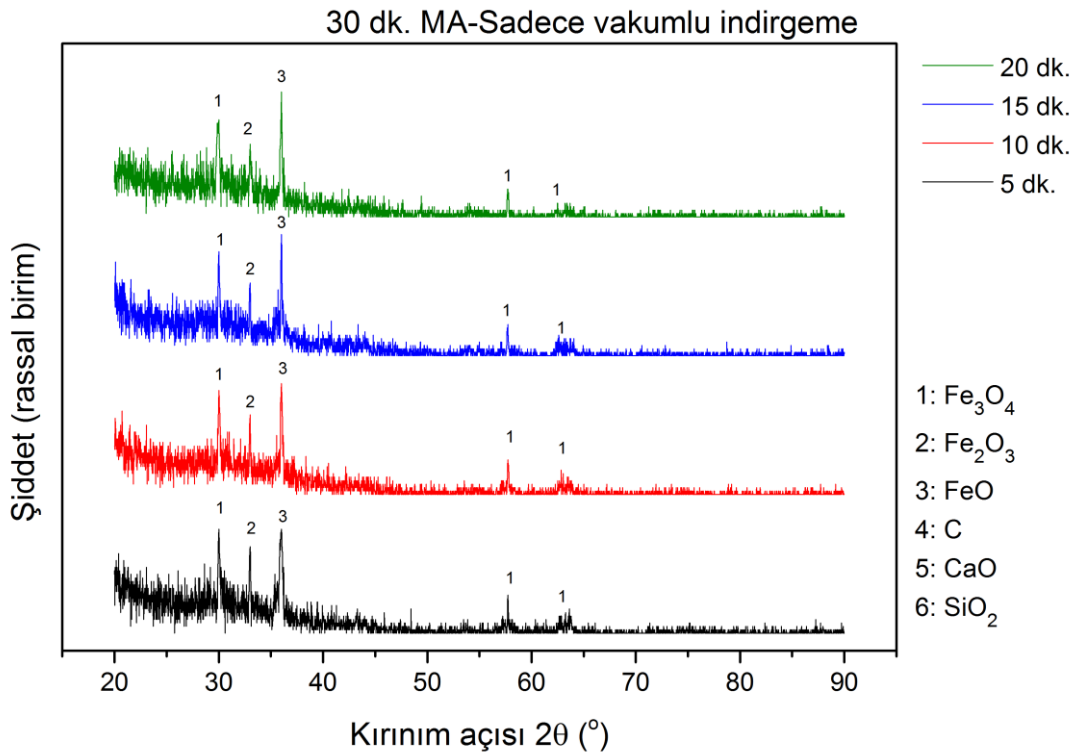
Şekil 8. 204. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 119. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	62,84	82,85
O	31,10	11,75
Ca	4,88	4,61
Si	1,19	0,79



Şekil 8. 205. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri



Şekil 8. 206. 30 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri

25 °C’de pelet içinde Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 fazları mevcuttur. İndirgeme esnasında ilk aşamada Fe_2O_3 fazından Fe_3O_4 fazı teşekkül eder. Literatürde hematit-manyetit faz dönüşümünün yaklaşık 520 °C civarında başladığı ve 620-670 °C sıcaklık aralığında tamamlandığı bildirilmektedir (Chang ve Zhao, 2013). Mekanik aktivasyon işlemi, reaksiyonların gerçekleşmesi için dışarıdan verilmesi gereken enerji miktarını düşürür ve reaksiyon hızını artırır. Ancak bu çalışmada mekanik aktivasyon işlem süresine bağlı olarak, reaksiyonların

gerçekleşme hızları düşmekte ve mikrodalga fırında gerçekleşen redüksiyon reaksiyonlarının eşik enerjisinde bir artış olduğu anlaşılmaktadır. Bulk yoğunluğun artmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılan bu durum 30 ve 45 dakikalık mekanik aktivasyon işleminden sonra elde edilen tozlarla hazırlanan kompozit peletlerde daha fazla görülmüştür.

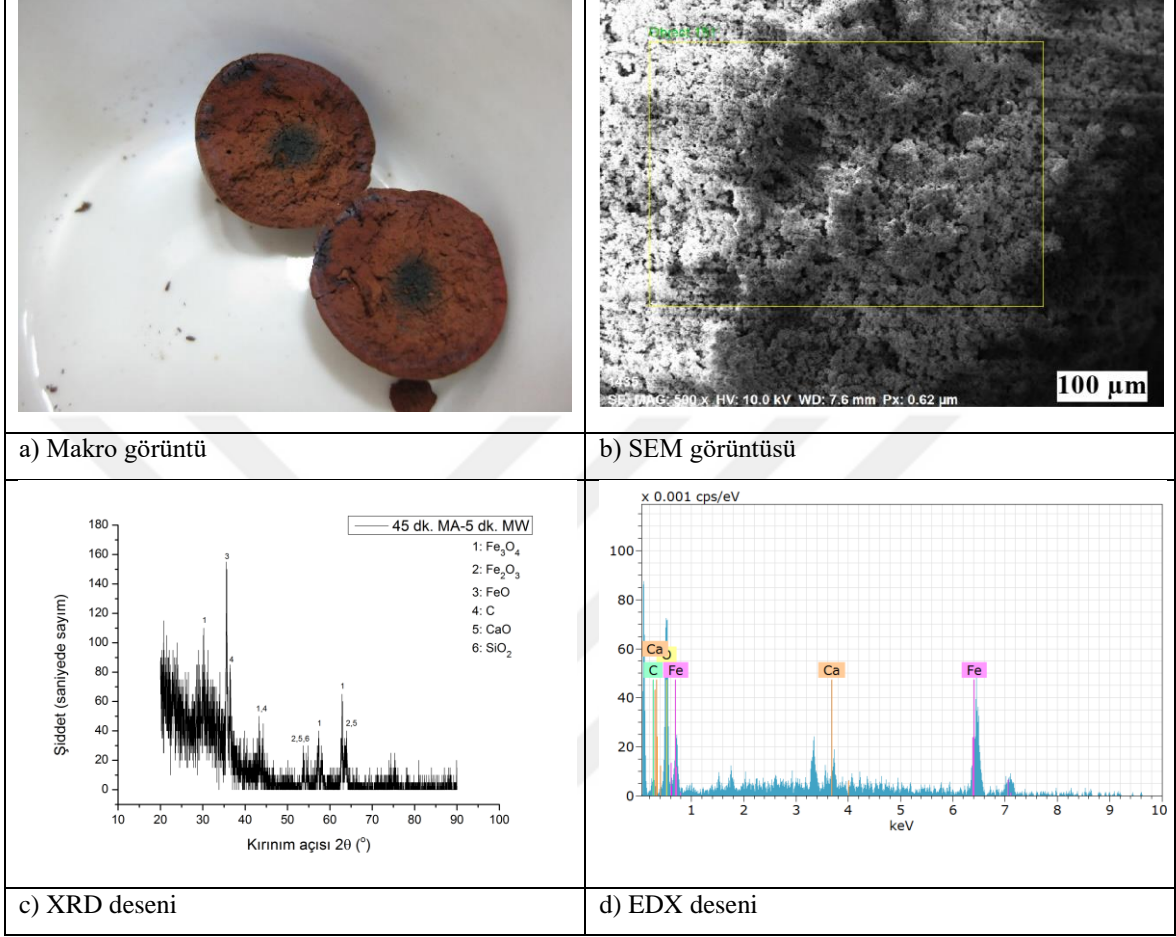
-45 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulan numunelerin redüksiyon sonuçları

45 dakika mekanik aktivasyon işlemi yapılan tozlardan elde edilen kompozit peletlerin mikrodalga fırında 5, 10, 15 ve 20 dakika redüksiyon işlemine tabi tutulduktan sonraki makro görüntüleri, SEM görüntüleri, XRD ve EDX analizleri sırasıyla Şekil 8.207 (a)-(d) ve Şekil 8.210 (a)-(d) arasındadır. Şekil 8.211’de bu numunelerin makro görüntüleri ve Şekil 8.212’de ise XRD görüntüleri toplu olarak verilmiştir. EDX sonuçları sırasıyla Tablo 8.120, Tablo 8.121, Tablo 8.122 ve Tablo 8.123’te görülmektedir.

Hesaplanan redüksiyon oranları 5 dk.’da %67,67, 10 dk.’da %69,05, 15 dk.’da %71,98 ve 20 dk.’da %72,10’dur.

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 5 dk.



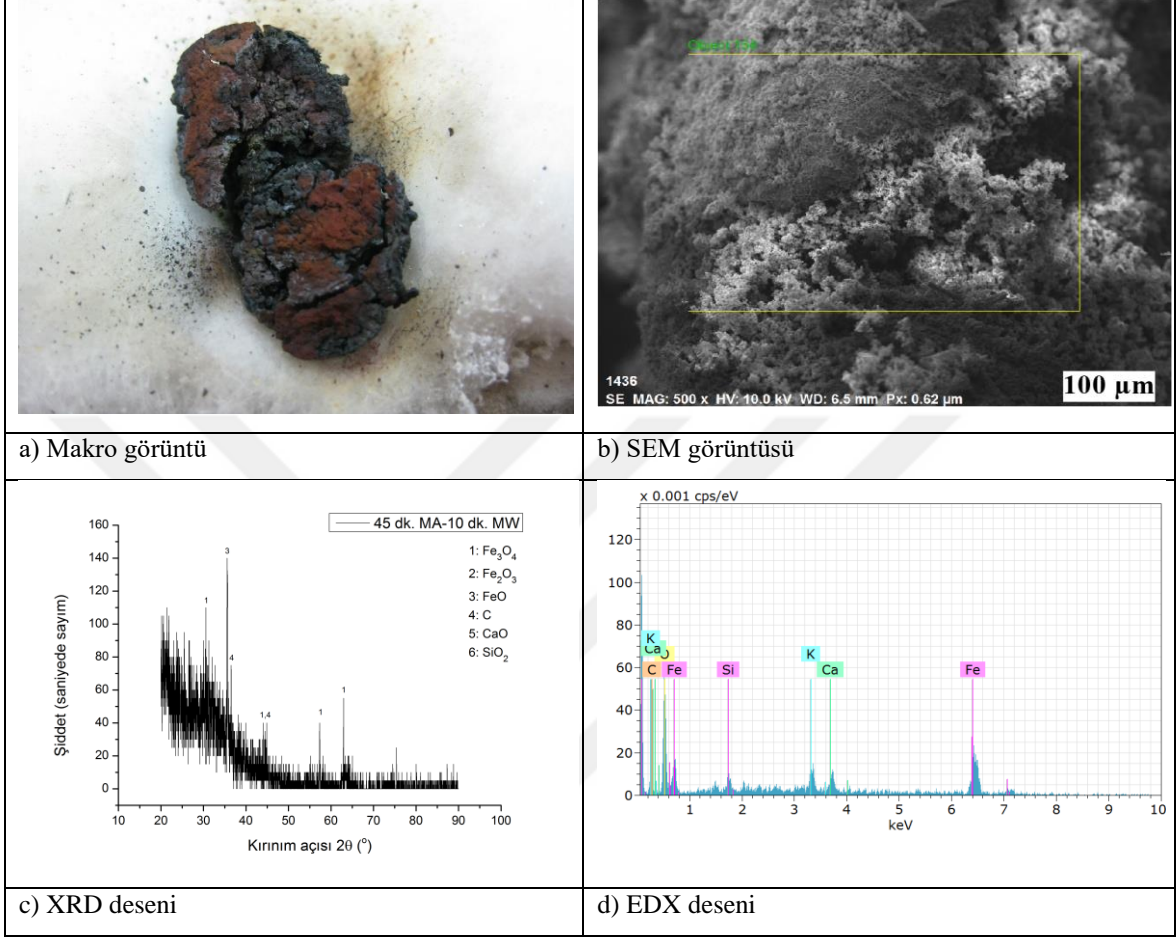
Şekil 8. 207. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 120. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 5 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	67,75	87,11
O	30,43	11,21
Ca	1,83	1,68
C	-	-

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 10 dk.



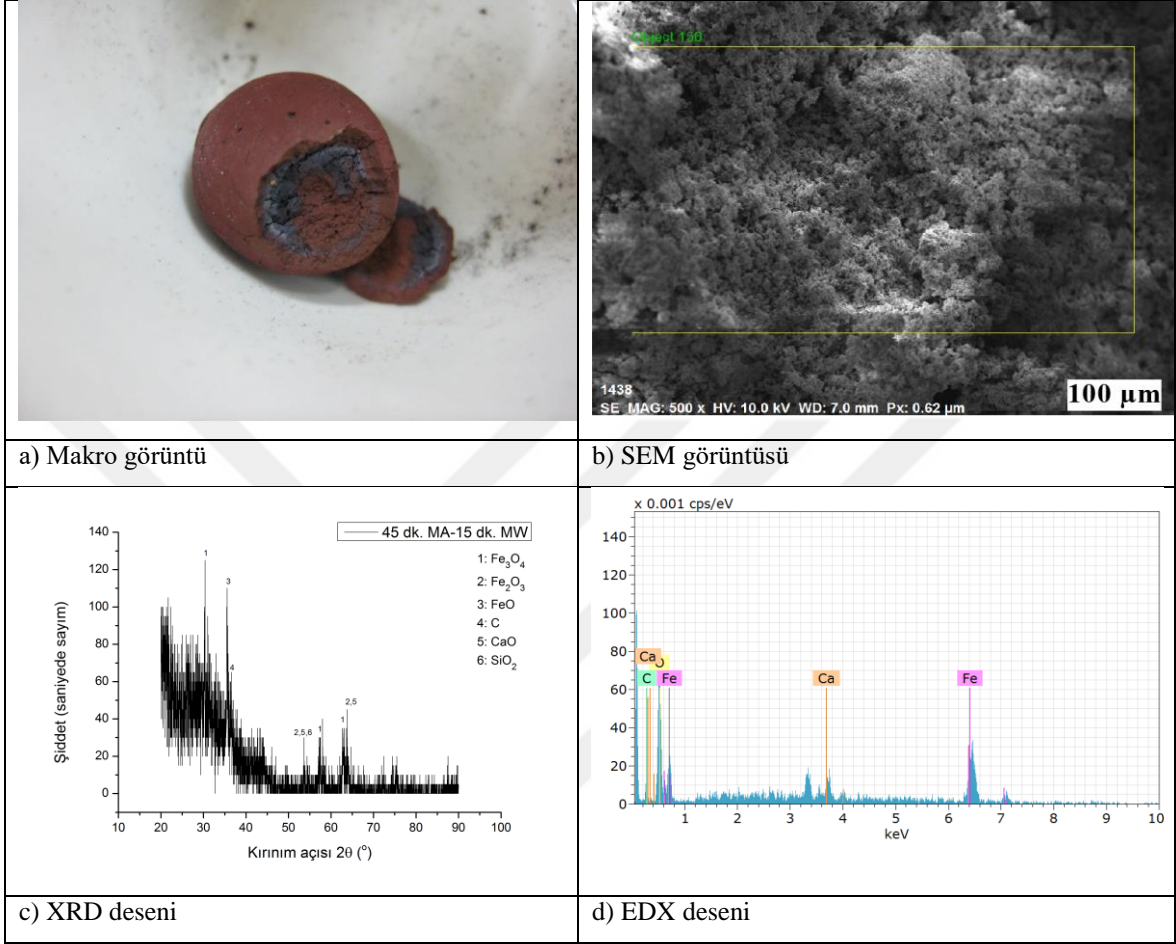
Şekil 8. 208. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 121. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 10 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	50,07	76,27
C	18,68	6,12
O	24,48	10,69
K	2,88	3,07
Ca	2,67	2,91
Si	1,22	0,94

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

Mikrodalga işlem süresi: 15 dk.



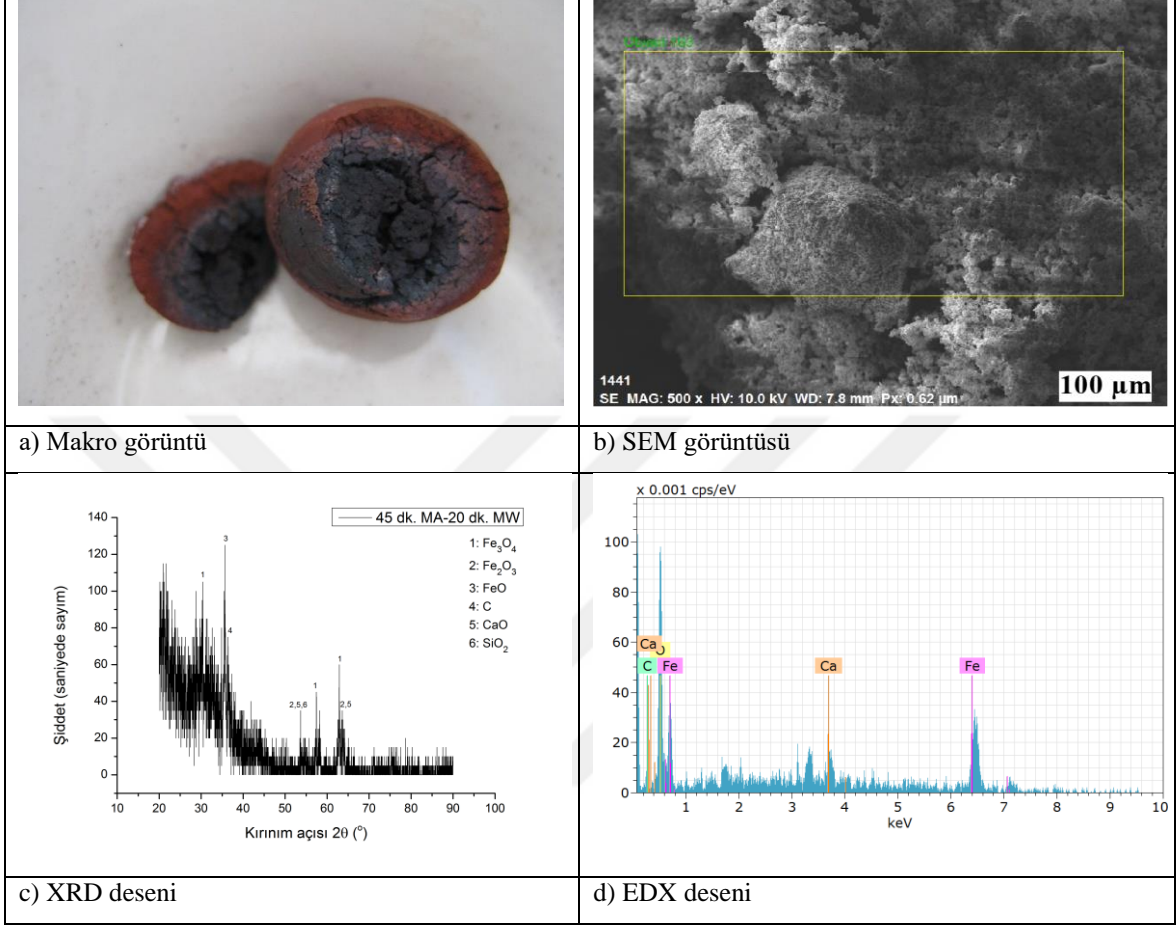
Şekil 8. 209. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 122. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 15 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	71,04	88,39
C	1,97	0,53
O	24,25	8,64
Ca	2,73	2,44

Mekanik aktivasyon süresi: 45 dk.

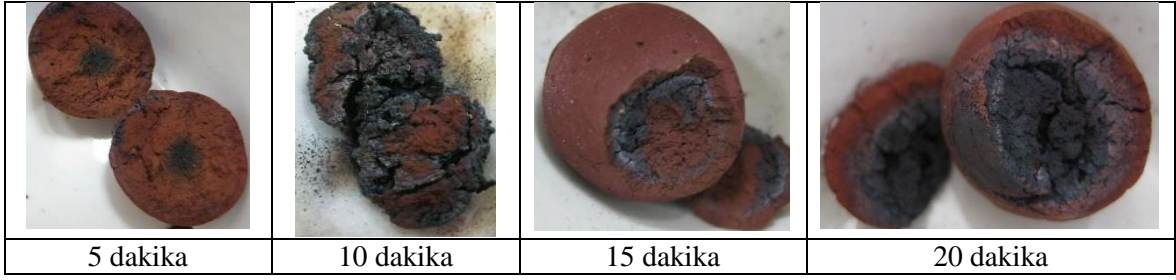
Mikrodalga işlem süresi: 20 dk.



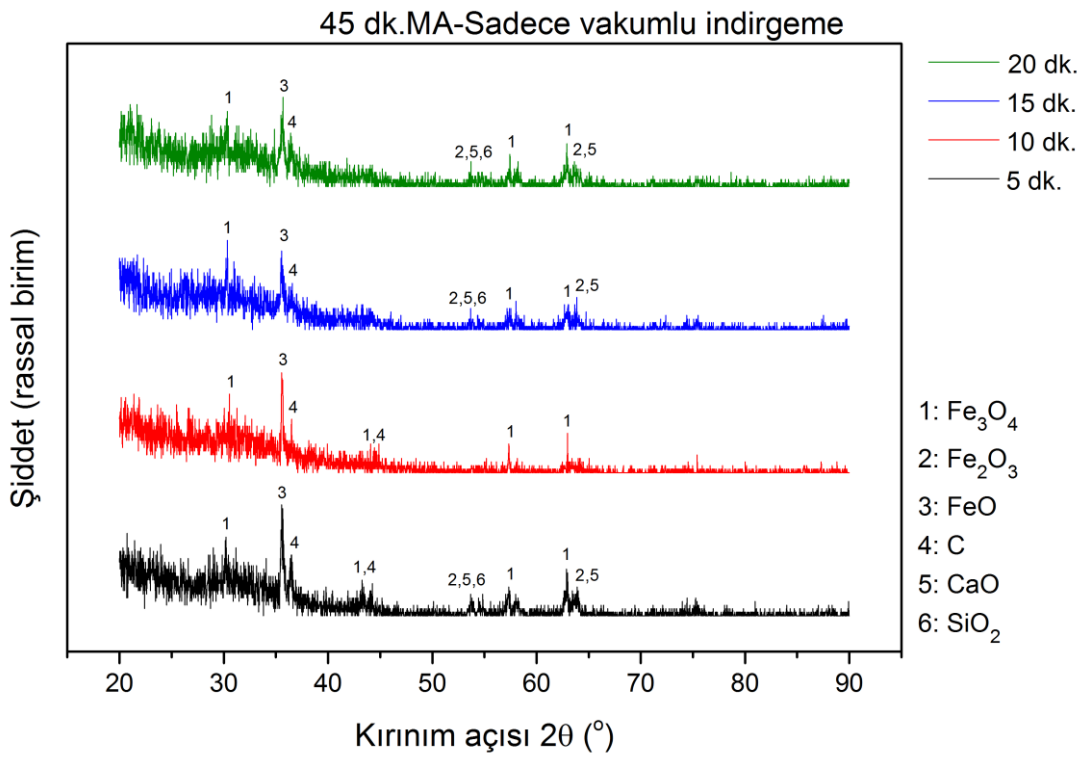
Şekil 8. 210. 45 dk mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen a) Makro görüntüsü, b) SEM görüntüsü, c) XRD deseni, d) EDX deseni

Tablo 8. 123. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletin 20 dk.'lık sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen EDX sonucu

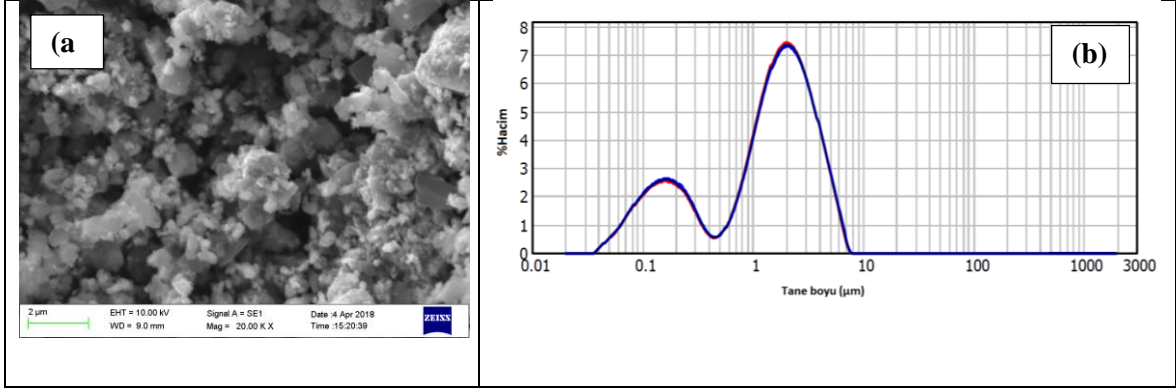
Element	Atom. C (at.%)	Norm. C (wt.%)
Fe	54,94	80,54
C	3,52	1,11
O	40,11	16,84
Ca	1,43	1,51



Şekil 8. 211. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen makro görüntüleri



Şekil 8. 212. 45 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş karışımdan üretilen kompozit peletlerin 5, 10, 15 ve 20 dk. süreyle sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen redüksiyon işlemleri sonucunda elde edilen XRD desenleri



Şekil 8. 213. 45 dk. mekanik aktivasyon işleminden sonra karışımın a) x20000 büyütülmüş SEM görüntüsü b) tane boyu dağılımı

Manyetit konsantresi ile karıştırılarak mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulan karbonize ürünün 45 dakikalık mekanik aktivasyon işleminden sonra kristal yapıya kısmen entegre olduğu anlaşılmaktadır. Bunun en büyük göstergesi taneciklerin sıkı bir formda olması ve iri taneciklere hiç rastlanılmamış olmasıdır (Şekil 8.213).

Stokiyometrik oranın 2 katı olacak şekilde karıştırılan $-45 \mu\text{m}$ boyutundaki manyetit konsantresi ve karbonize ürün karışımına, 5, 10, 15, 30 ve 45 dk. süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen EDX analizleri $2 \mu\text{m}$ 'lik bir noktaya odaklanılarak ve yaklaşık $(50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m})$ 'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yaklaşık $2,5 \mu\text{m}$ 'lik bir derinlikte yapılmıştır. Örneğin farklı noktalarında yapılan analizleri Fe, C ve O elementlerinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca malzemede Ca'da mevcuttur. Bu olgulardan yola çıkarak açıkça ifade edilebiliriz ki C elementi Fe_3O_4 matrisinde üniform bir şekilde dağılmıştır.

Noktasal kusurlardan olan ara yer kusurları, yarıçapları 1 \AA 'dan daha küçük olan atomların ana metalin atomları arasında bulunan ara yer konumlarına girmesiyle oluşur. Ara yer atomları kendilerini çevreleyen atomları iterek kafes düzlemini çarpıtabilirler.

Mekanik aktivasyon ile tanelere uygulanan baskı kuvveti neticesinde taneler ufalanıp yeni, temiz, reaksiyona girme isteği yüksek olan aktif yüzeyler oluşurken, karışıma verilen enerji sonucunda noktasal kusurlardan olan tanelerde ara yer atomu olarak adlandırılacak C'nun demir atomlarının kafes aralıklarına yerleşimi de söz konusu olacaktır. Ayrıca çizgisel kusur olarak adlandırılan dislokasyonlar meydana gelecek ve ara yer atomları ile karşılaşılacak noktalarda dislokasyonlar mukavemet artışına yol açacaktır. Oluşan bu mukavemet artışı özdirenci artırırken mikrodalga ile etkileşim, stokiyometri ve baziklik oranı belirleme

çalışmalarının yapıldığı -45 µm toz boyutundaki etkileşimden farklı olacaktır. Literatürde dislokasyonların artmasıyla partiküllerin öz dirençlerinin arttığı, bu öz direnç artışından dolayı da mikrodalga ile etkileşimin azalacağını belirten çalışmalar mevcuttur (Gupta ve Leong, 2007).

Demir cevheri kaynağı (manyetit), flaks ve indirgeyicinin bir arada peletlenmesi sonucu oluşturulan kompozit peletler içinde yakın temasta bulunan manyetit taneciklerinin karbonla temas eden bölgelerinde doğrudan indirgeme reaksiyonlarının arttığı düşünülmektedir. Ayrıca, kompozit peletin işlem görmesi sırasında, iç gaz üretimi ve düşük difüzyon mesafesinden kaynaklı indirekt indirgenme reaksiyonları artmakta, gazın dönüşüm reaksiyonlarını, cüruf oluşumunu ve karbürizasyon reaksiyonlarını azaltmaktadır.

8.9. En Uygun Sonuçların Elde Edildiği G4 Numaralı Numunenin Karakterizasyonu

Bu bölümde en uygun sonuçların elde edildiği Şekil 8.214'de görülen G4 kodlu numunenin mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla G4 numunesinin mikro yapısını karşılaştırmak amacı ile numunenin optik mikroskop görüntüleri, XRD ve SEM görüntüleri alınmış ve yorumlanmıştır. Ayrıca numunenin EDX analizleri, mikro ve makro sertlik ölçümleri ile metal spektrometresi ile kimyasal bileşim tayini yapılmıştır.



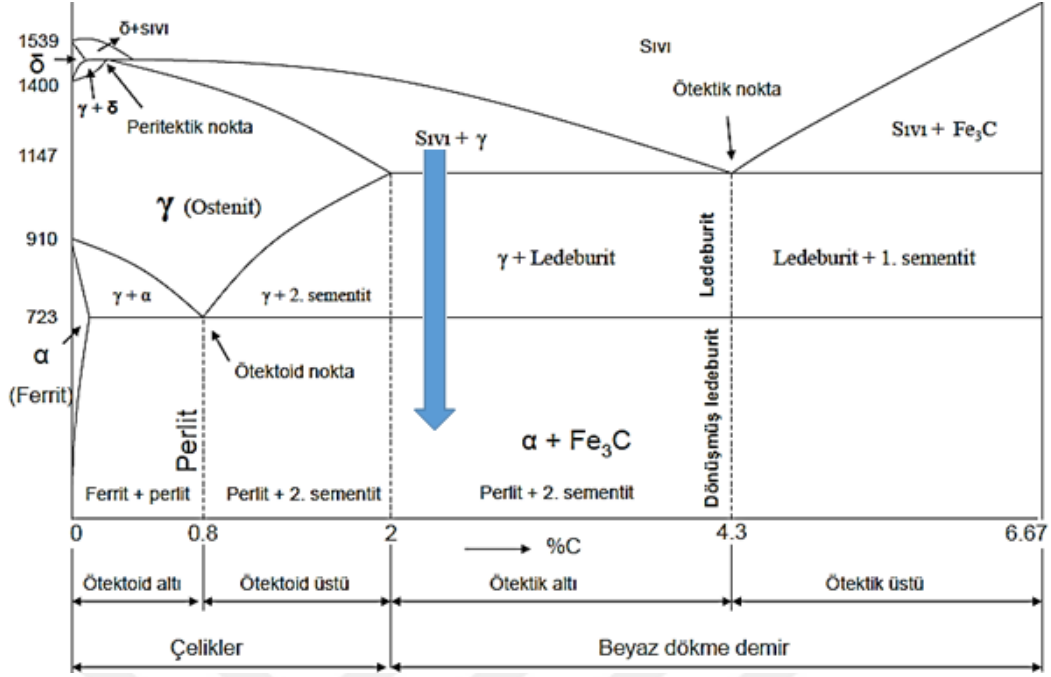
Şekil 8. 214. G4 kodlu numune

Mikrodalga fırında, manyetit konsantresi, karbonize çay atığı, flaks ve bağlayıcı kullanılarak hazırlanan kompozit peletler üzerinde gerçekleştirilen deneyler esnasında cüruf oluşum reaksiyonları ve saf demir elde edilmesine yönelik demir oksit reaksiyonları gerçekleşmiştir. Manyetitin saf demire dönüşümünden sonra mikrodalga fırında bekleme süresine bağlı olarak 3 farklı ürün elde edilmiştir.

Mikrodalga fırında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ürünlerden biri direkt redüklenmiş demir (DRI) olarak adlandırılan ve yaklaşık %86-92 arasında demir içeren üründür. Direk redüklenmiş demir ürünleri süngerimsi yapıda ve düşük görünür yoğunluğa sahip olan tam bir katı hal reaksiyonu ürünüdür. DRI'da cüruf metal kısımdan ergime olmadığı için ayrılamamıştır.

G4 kodlu numune ve DRI ürünleri dışında bütün numunelerde, literatürde geçişli direk redüklenmiş demir olarak adlandırılan (TDRI) ürün elde edilmiştir. Bu ürünün metalik demir içeriği %93-95 arasında olup, kısmi cüruf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI'ya göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. Demir karbon denge diyagramında (Şekil 8.215), düşük karbon konsantrasyonlarında ilk olarak soğuyan katı δ -demir fazı, γ -Fe (östenit) ve sonuçta α -ferrit fazına dönüşür. Karbon içeriğinin artması ile soğuma esnasında östenit (γ -Fe) fazı, α -ferrit/ α -ferrit+demir karbür fazına dönüşecektir. Bu katı fazdaki ürünler direk redüklenmiş demir olarak adlandırılır (Kawatra vd., 2005; Benkli, 2008). Karbon içeriğinin artması durumunda östenit çizgisinin üstünde γ -Fe sıvı fazı şekillenir ve östenit (γ -Fe), soğuma esnasında α -ferrit ve sementite dönüşür ve dentritik östenit (γ -Fe) ve sementit içeren ötektik ürünü kapsayacak şekilde sıvı katılaştır. Sıvı-katı bölgesindeki bu ürüne literatürde geçişli direk redüklenmiş demir (TDRI) adı verilmiştir (Kawatra vd., 2005).

DeneySEL çalışmalarında son olarak elde edilen ürün, demir tanesi olarak adlandırılan ürün olup, tam bir ergime sonrası cüruf ve demir tanesi birbirlerinden tamamen ayrılmışlardır. Şekil 8.215'te verilen demir-karbon denge diyagramında işaretli bölgeye denk gelen ürünün hem DRI, hem de TDRI olarak adlandırılan ürünlere göre karbon içeriği daha fazla olmaktadır. Baziklik oranı ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) 1,2, stokiyometrik oranı 2 olarak hazırlanan kompozit peletin mikrodalga fırın içerisinde oksijen gazı atmosferinde 20 dakika işleme tabi tutulması sonucu elde edilen G4 kodlu numune demir-karbon denge diyagramında beyaz dökme demir olarak adlandırılan bölgeye denk gelmektedir. Beyaz dökme demir diyagramda %100 sıvı formundan katılaşmaya başlar (Kawatra vd., 2005).



Şekil 8. 215. G4 kodlu numunenin Fe-C denge diyagramında ait olduğu bölgenin gösterimi

Manyetit demire indirgendığında, karbon yavaş yavaş metalde çözünüp demirin ergime sıcaklığını düşürerek ergimenin gerçekleşmesine neden olur. Bu ergiğin soğutulma şekli ve hızı, çeşitli dökme demir yapılarından birini oluşturur. (8.8) denklemini yüksek fırınlardan elde edilen pik demir bünyesinde karbon çözünürlüğünü vermektedir. Demir içinde bulunan çeşitli elementler karbon çözünürlüğünü etkilerler. Bünyede farklı bileşenlerde var ise (8.9) numaralı denklem kullanılmalıdır. Tablo 8.124'te bazı elementlerin karbonun sıvı demir içindeki çözünürlüğü üzerine etkisi görülmektedir.

$$\%C = 1,34 + 2,54 \times 10^{-3} T(^{\circ}C) \quad (8.8)$$

$$\%C = 1,34 + 2,54 \times 10^{-3} T(^{\circ}C) + \sum (\Delta\%C / \Delta\%X) \times \%X \quad (8.9)$$

Tablo 8. 124. Karbonun sıvı demir içindeki çözünürlüğüne bazı elementlerin etkisi

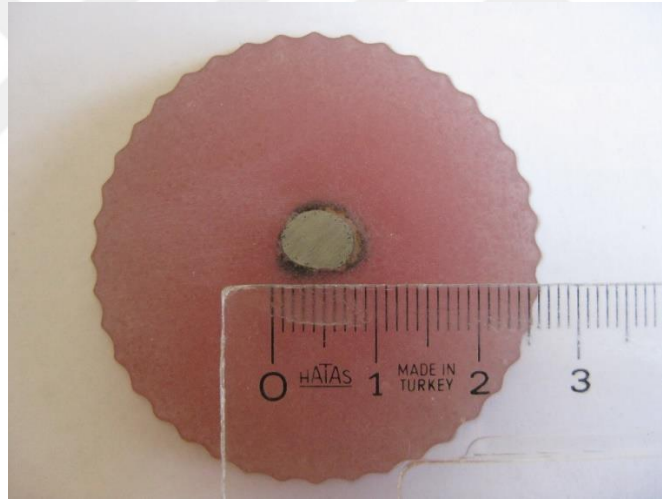
Element (X)	$\Delta\%C / \Delta\%X$
Al	-0,25
Cr	+0,09
Mn	+0,04
P	-0,35
Si	-0,30
S	-0,04
Ti	+0,17
V	+0,13

Sıcaklığın artması saf demir içerisindeki karbon çözünürlüğünün artmasına neden olur. Bu nedenle elde edilen beyaz dökme demir TDRI ve DRI'ya nazaran daha yüksek karbon içerir.

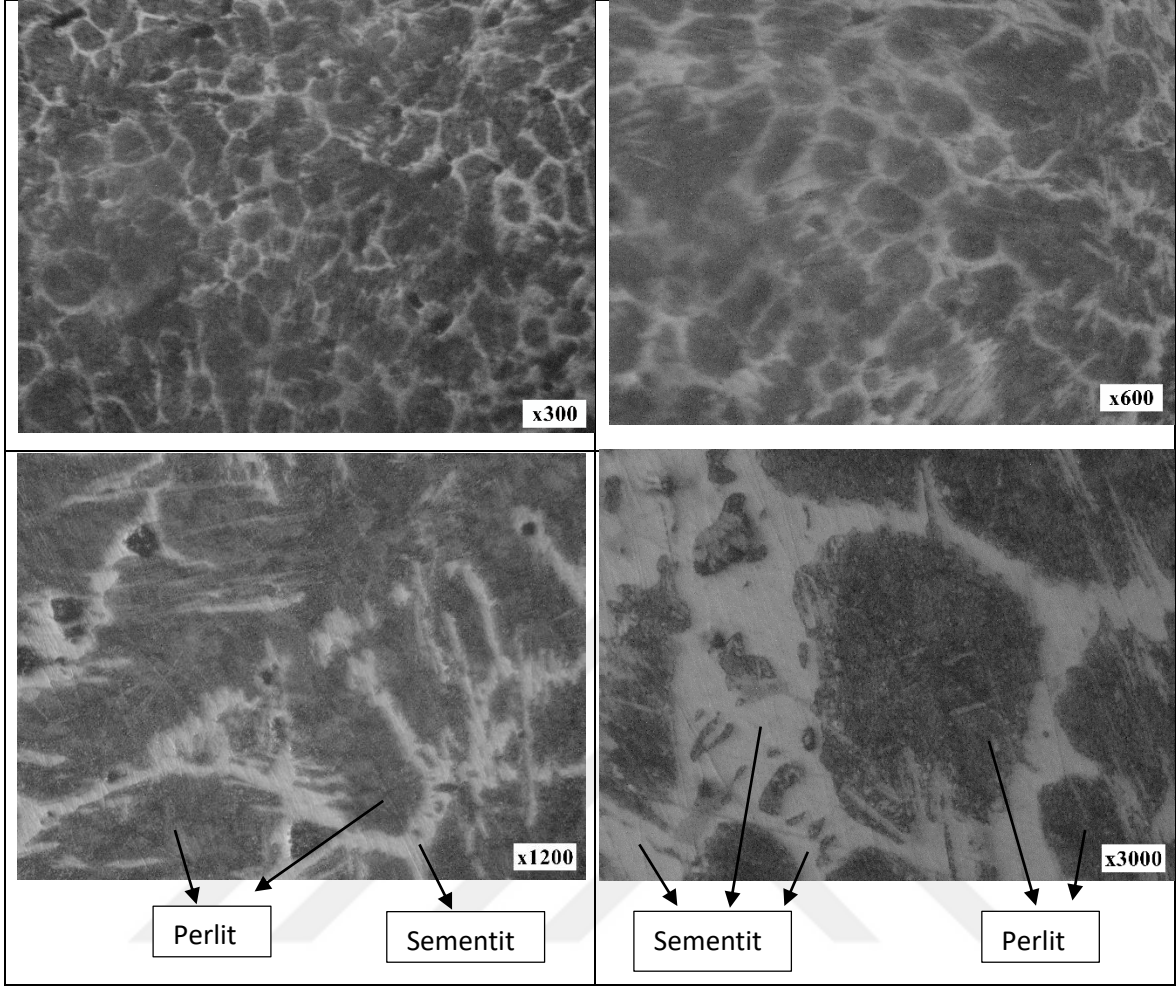
Kararlı demir-karbon denge diyagramına göre yeterli karbon yayınımlı sağlanabilirse 1400 °C'den daha düşük fırın sıcaklıklarında demir tanesinin üretimi mümkün olabilmektedir (Şekil 8.215). Bu durumda fırın sıcaklığı 1147-1400 °C aralıklarında ise manyetitin demire redüksiyonundan sonra östenit fazı şekillenir ve katı haldeki karbon yayınımlı, östenit fazındaki karbon içeriği ergime bölgesinde yeterince yüksek olana kadar devam eder (Kawatra vd., 2005).

- Metalografik inceleme

G4 numunesi metalografik incelemeler için polyester reçine ile soğuk bakalite alınmıştır (Şekil 8.216). Zımparalama işlemlerinin ardından parlatılıp %4 nital ile dağlanmış ve optik mikroskopta çeşitli büyütme oranlarında görüntüleri kaydedilmiştir (Şekil 8.217).



Şekil 8. 216. G4 kodlu numunenin soğuk bakalitlenmiş hali



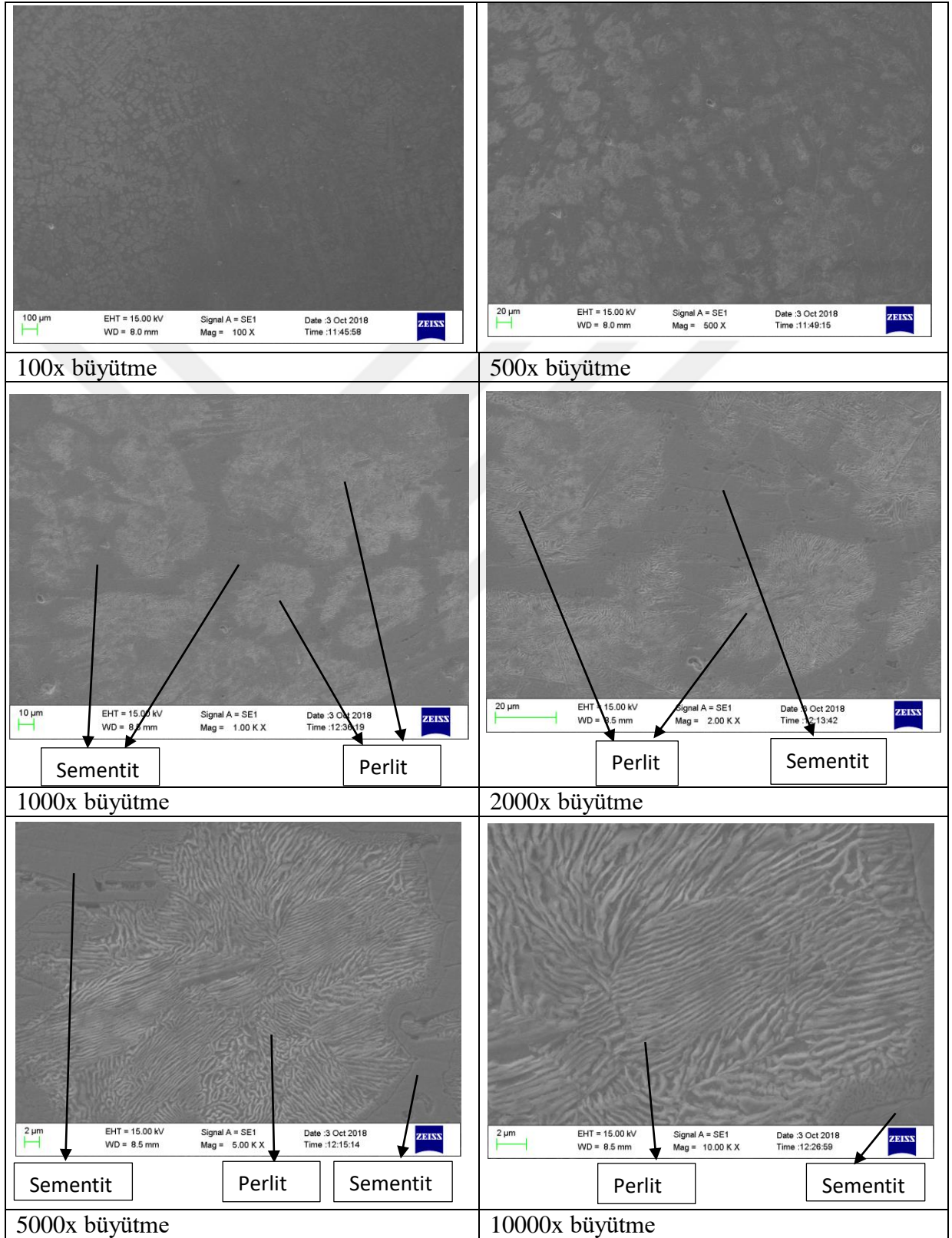
Şekil 8. 217. G4 kodlu numunenin %4 nital ile dağlandıktan sonraki optik mikroskopta elde edilen mikro yapısı

Demir tanesi metalografik işlemlerin ardından %4 nital ile dağlandıktan sonra 300x, 600x, 1200x ve 3000x büyütme oranlarında optik mikroskopta görüntülenmiştir. Yapıda koyu renkte görülen bölgeler perlit ve perlit bölgelerinin etrafını saran ağsı beyaz renkli alanlar ise sementittir. Demir taneleri ilk dönüşüm sırasında, γ -Fe/sıvı faz sahasından geçerken östenit dendritlerine dönüşmüştür. Daha sonra bu birincil ötektik östenit perlite dönüşür (lamelli demir karbür (Fe_3C) ve α -ferrit tabakaları). 1147 °C'ye erişildiğinde, geriye kalan sıvı, östenit (soğuduğunda perlite dönüşür) ve demir karbür (Fe_3C) içeren bir ötektik morfolojiye katılır.

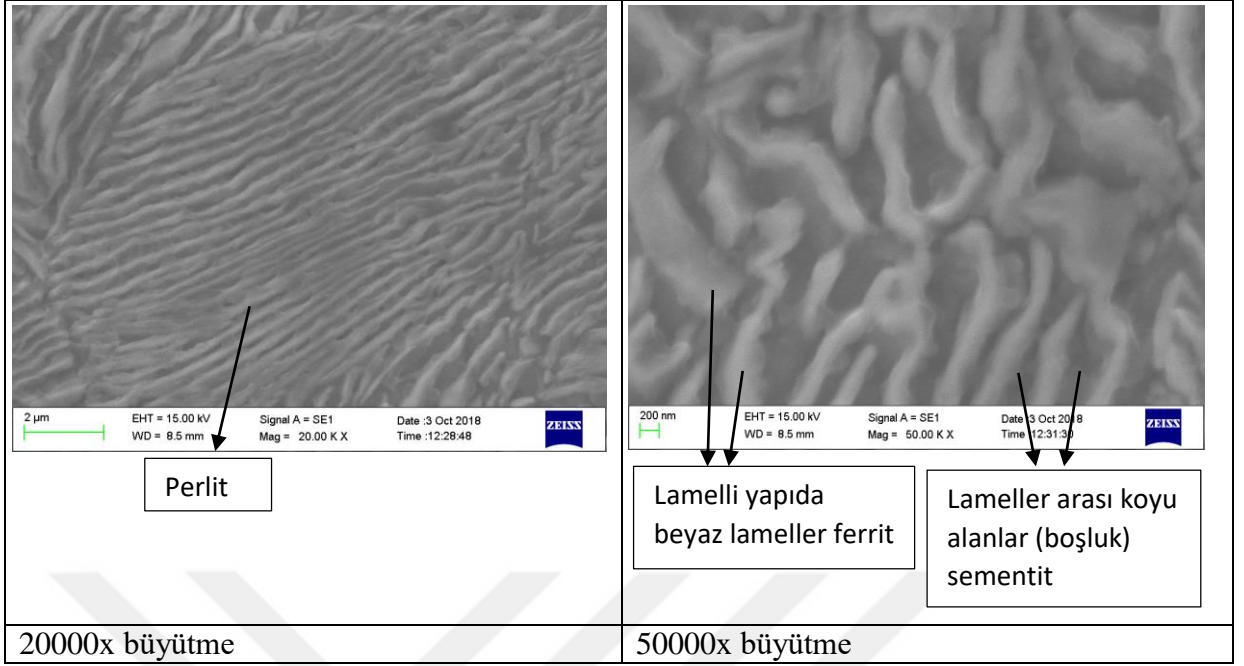
- SEM/EDX Analizleri

Elde edilen G4 kodlu numunenin yüksek çözünürlüklü ve ayrıntılı görüntülerini görebilmek için farklı büyütmelerde SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 8.218'de verilmiştir.

Şekil 8.219’da ise SEM görüntüleri üzerinde işaretli bölgelerden alınmış olan EDX analizleri verilmektedir.

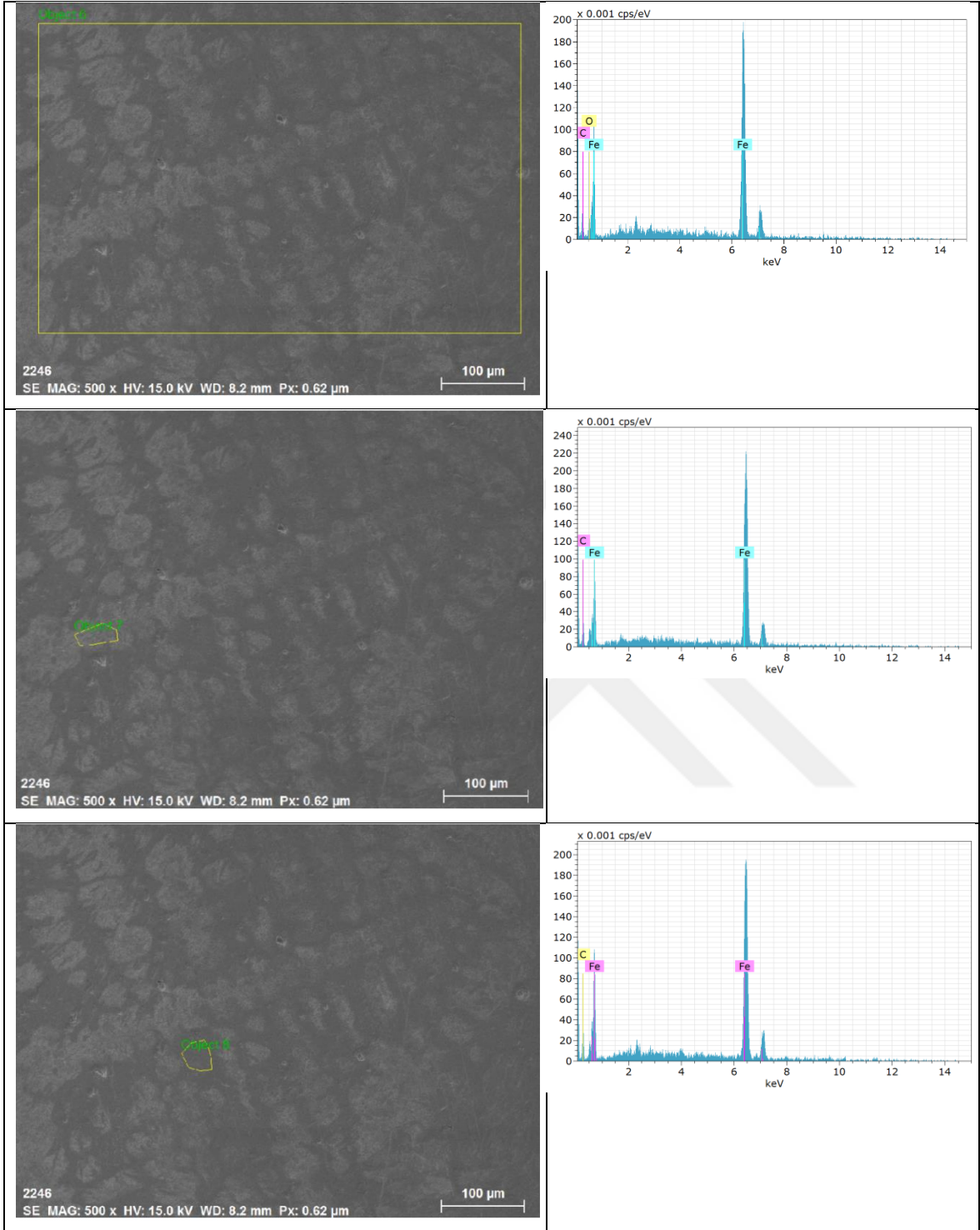


Şekil 8. 218. G4 kodlu numunenin SEM mikro yapı görüntüleri (devamı)

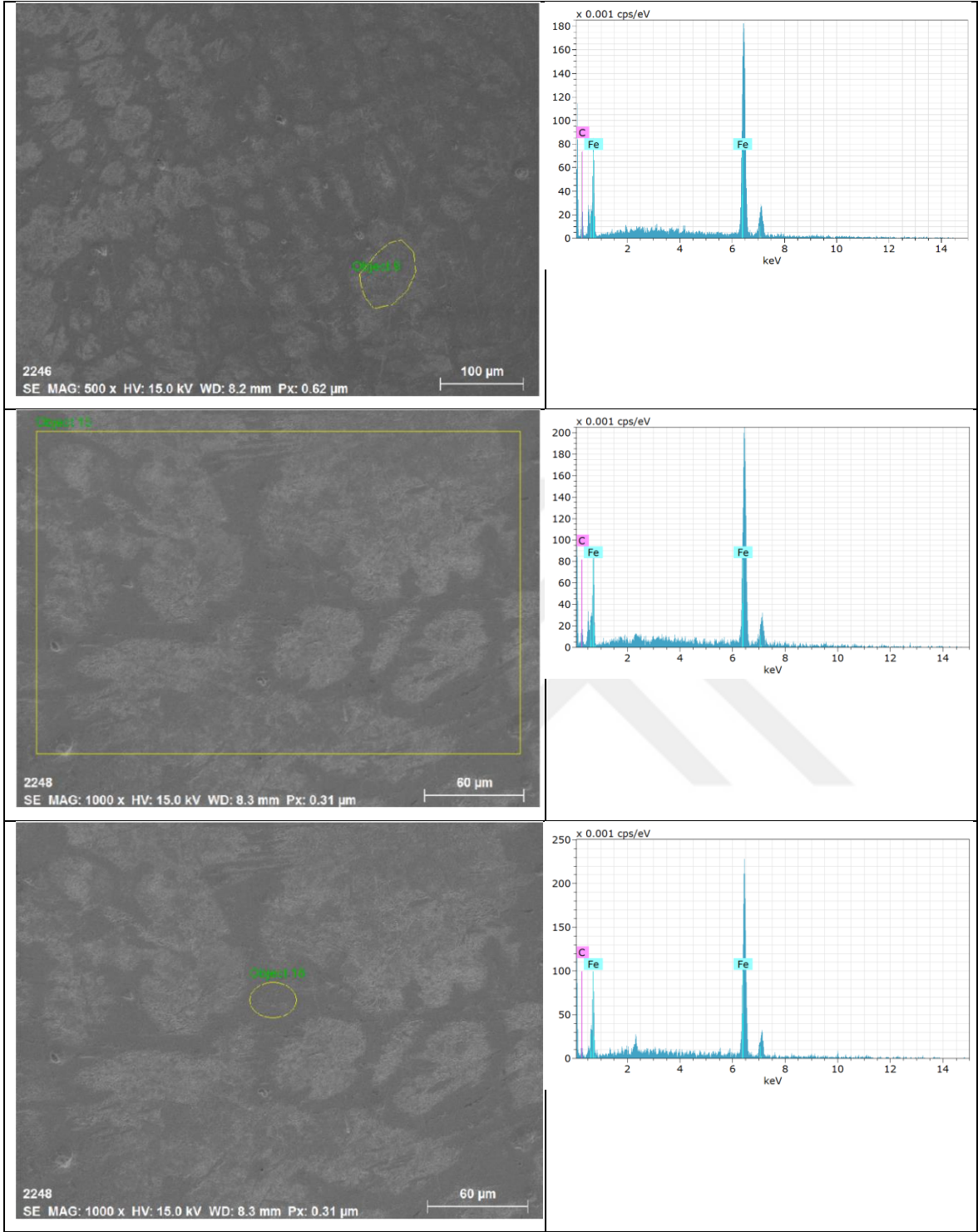


Şekil 8. 218. G4 kodlu numunenin SEM mikro yapı görüntüleri

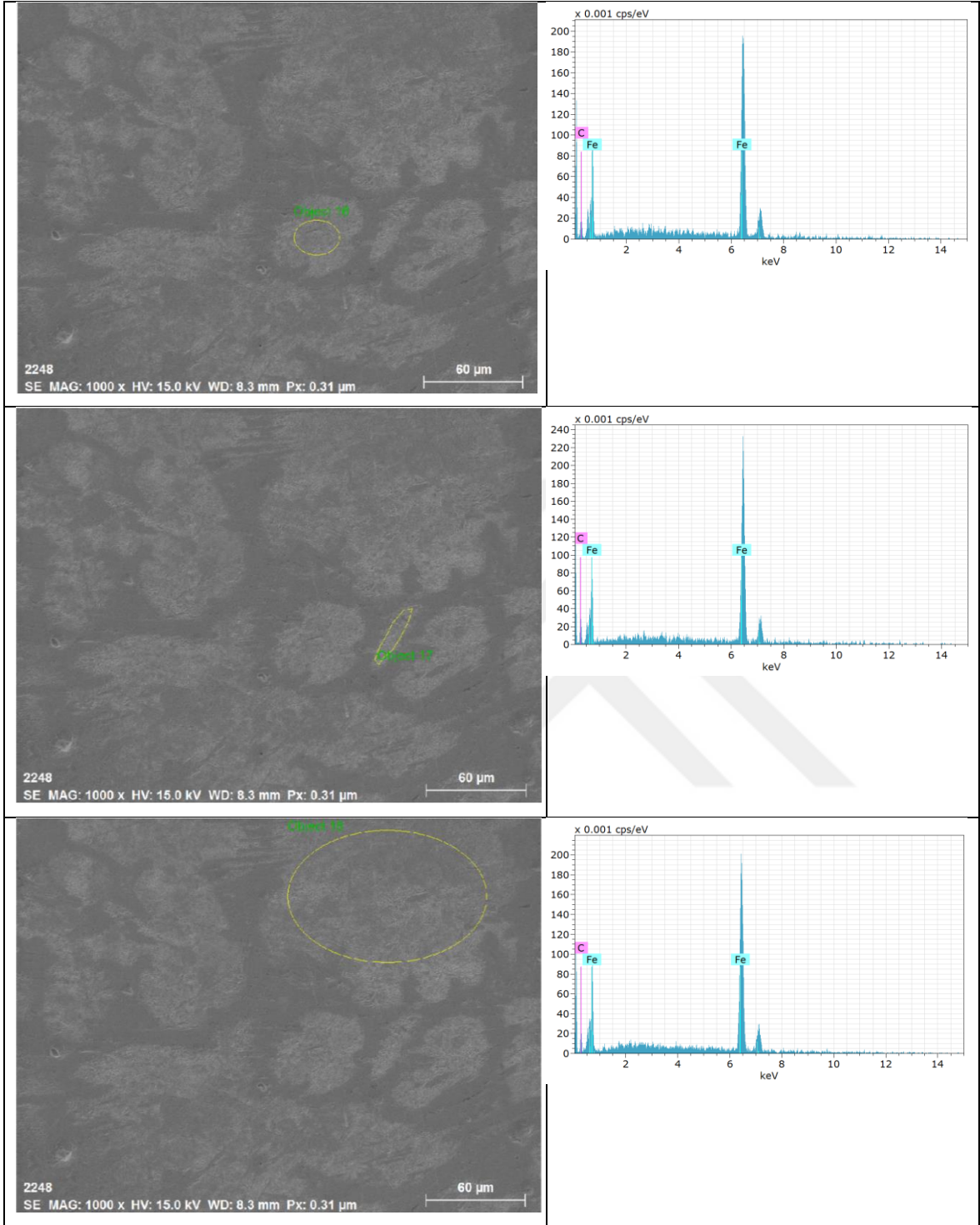
Demir tanesinin metalografik incelemesinin ardından SEM analizinde 100x, 500x, 1000x, 2000x, 5000x, 10000x, 20000x ve 50000x büyütmede görüntüler alınmıştır. Görüntülerde östenitin katı hal dönüşümüyle oluşturduğu ferrit ve sementit tabaklarından oluşan lamelli yapı (perlit) açıkça görülmektedir. 5000x büyütmede farklı yönelmiş perlit yapılarının bir araya gelerek oluşturduğu bir parmak izi görüntüsüne sahip oluşum ve bu oluşumun etrafını saran Fe-Fe₃C denge diyagramındaki en sert faz olan sementit görülmektedir. Daha büyük büyütme oranlarında perlitli oluşturan lameller ve lameller arası boşluklar ayırt edilebilmektedir.



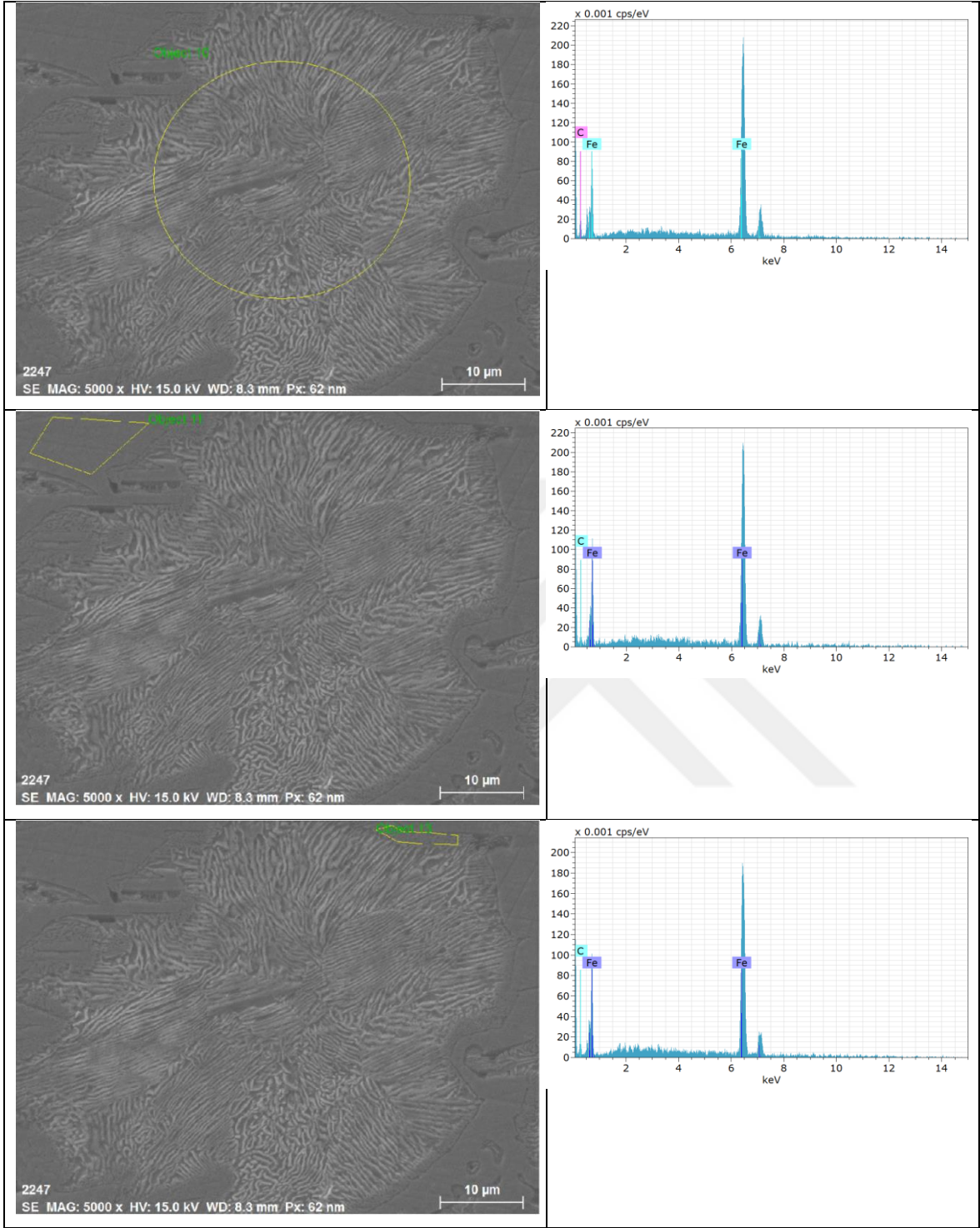
Şekil 8. 219. G4 kodlu numunenin seçili alanlardan alınan EDX analizleri (devamı)



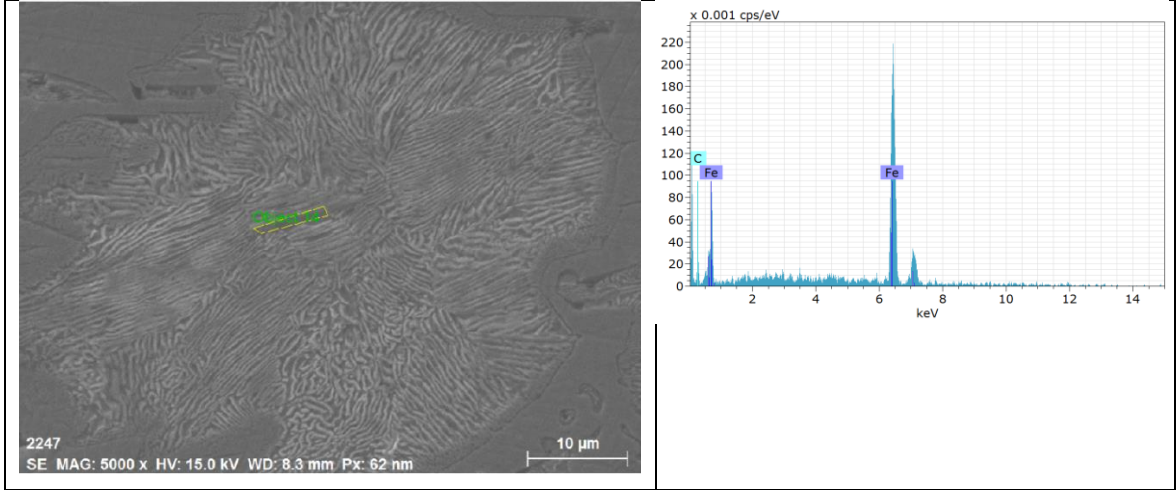
Şekil 8. 219. G4 kodlu numunenin seçili alanlardan alınan EDX analizleri (devamı)



Şekil 8. 219. G4 kodlu numunenin seçili alanlardan alınan EDX analizleri (devamı)



Şekil 8. 219. G4 kodlu numunenin seçili alanlardan alınan EDX analizleri (devamı)



Şekil 8. 219. G4 kodlu numunenin seçili alanlardan alınan EDX analizleri

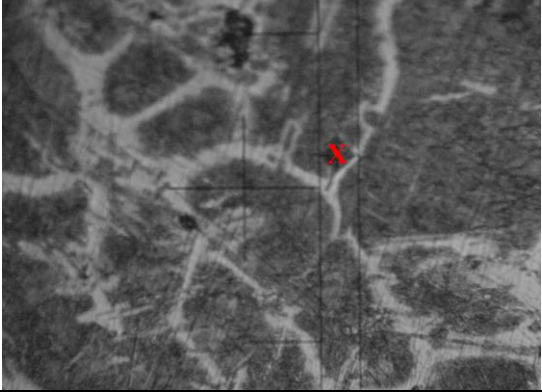

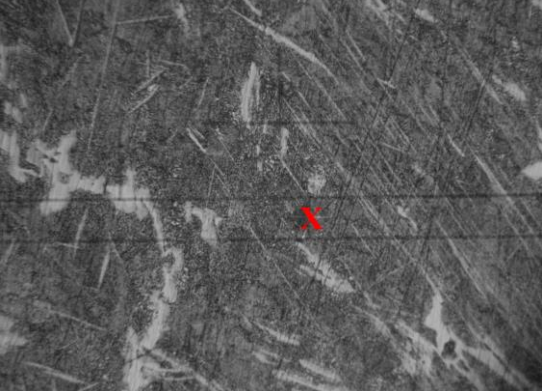




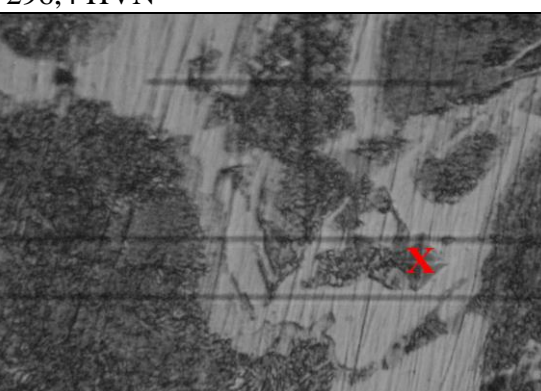
- Sertlik Ölçümleri

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen 3 farklı ürünün sertlik değerlerine bakılmış, DRI ürünlerinin sertliği ortalama 18-54 HVN, TDRI olarak adlandırılan ürünlerin sertliği ise 100-138 HVN olarak ölçülmüştür. Demir tanesi olarak adlandırılan G4 kodlu numunenin makro sertlik değerleri aşağıda Tablo 8.125'te verilmiştir. Aynı numunenin mikro sertlik ölçümleri numunenin farklı bölgelerinde gerçekleştirilmiş olup, mikro sertliğin 288-1228 HVN arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 8.220).

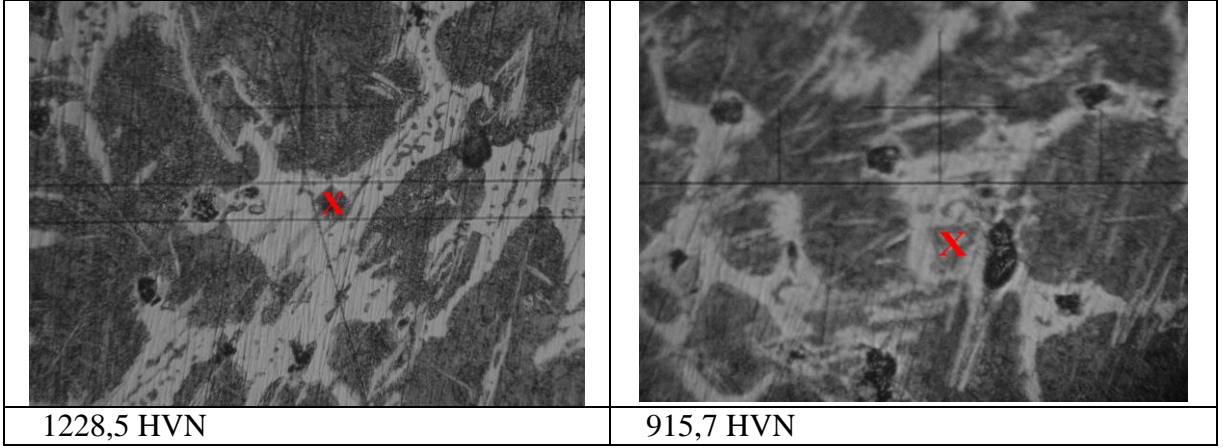
Tablo 8. 125. G4 kodlu numunenin makro sertlik ölçüm değerleri

HRC
31,9
30,8
31,6
31,2
31,8
Ortalama: 31,6 Standart Sapma:2,8

Rockwell sertlik değerleri olarak elde edilen bu sonuçlar yaklaşık 320 HVN değerine denk gelmektedir.

	
528,2 HVN	395,5 HVN
	
340,6 HVN	318,5 HVN
	
288,2 HVN	296,4 HVN
	
605,5 HVN	904,4 HVN

Şekil 8.220. G4 kodlu numunenin “X” işareti ile gösterilen çeşitli fazlarından alınmış mikro sertlik değerleri (devamı)



Şekil 8. 220. G4 kodlu numunenin “X” işareti ile gösterilen çeşitli fazlarından alınmış mikro sertlik değerleri

Metalik parça içindeki ergimiş karbon miktarı (karbür miktarı) arttıkça sertlik değeri de artar. Sıradan bir beyaz dökme demir alaşımı yaklaşık 350-550 HB aralığında sertlik değerleri verirken, 220-300 HVN mikro sertlikteki perlitik yapı içerisinde 900-1200 HVN mikro sertlikli birincil demir karbürler içerirler (Grote ve Antonsson, 2008).

Karbonun katı içerisindeki difüzyonu sıvı içerisindekine göre oldukça yavaş olduğundan, sertlik DRI’den TDRI ve demir tanesine doğru metalik kısımda karbonun hızlı bir şekilde difüzyonundan dolayı geniş bir aralıkta artış göstermektedir. Bu durumun, mikrodalga fırın içerisinde manyetik ve elektriksel alandan etkilenen karbon ve manyetitin fırında gerçekleştirilen işlem süresine bağlı olarak artan sıcaklıkla ötektik sementit fazının artma eğilimi göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

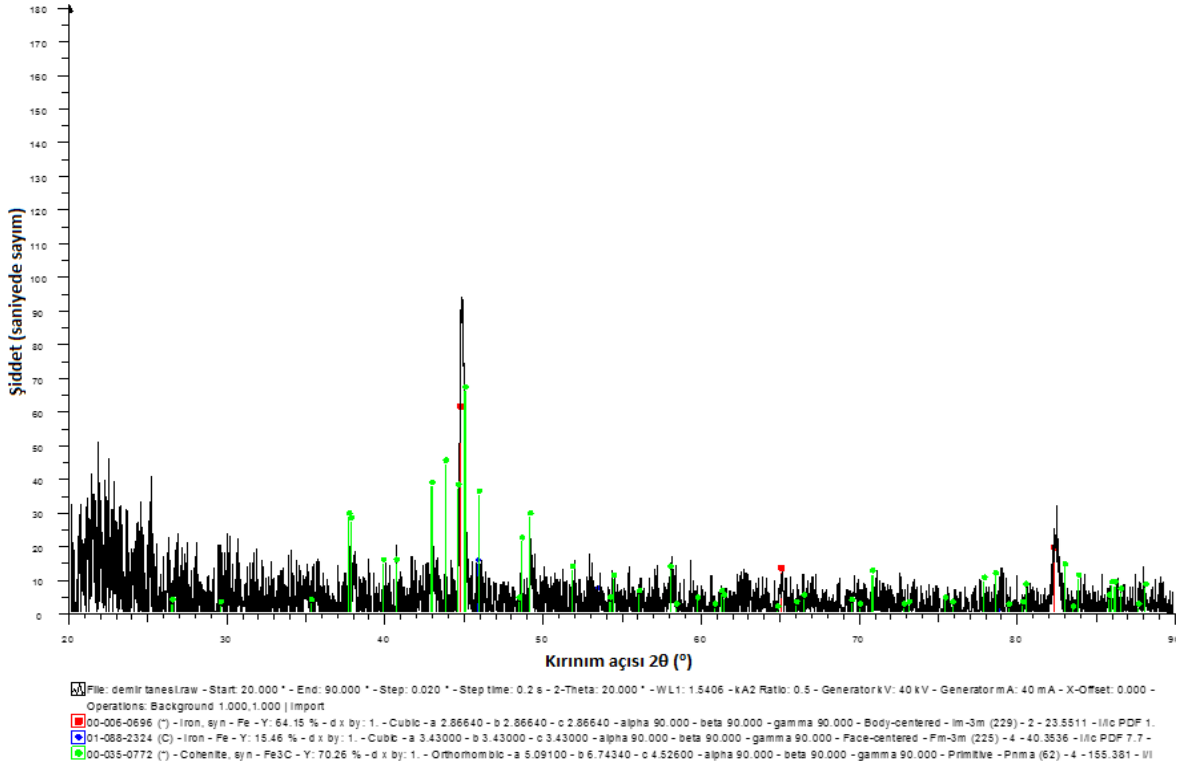
Literatürde istenilen mikro sertlikte demir tanesi üretiminin fırında gerçekleştirilen işlem süresine bağlı olduğu vurgulanmaktadır (Benkli, 2008). Bahsi geçen çalışmada 1330 °C’de 340 HV mikro sertlik değerine sahip demir tanesi üretmek için gereken fırında bekleme süresinin yaklaşık 1 saat olduğu, 1360 °C’de fırın sıcaklığında 340 HV mikro sertlikte demir tanesi üretmek için gerekli sürenin 32 dakika olduğu belirtilmektedir.

Mikro yapı incelemeleri sonucu üretilen ürünün beyaz dökme demir olduğu sonucuna varılmıştır. Beyaz dökme demirin sertliği, karbon içeriği arttıkça, yapıda artan sementit (Fe_3C) miktarına bağlı olarak ve artan soğutma hızıyla perlitin lamelleri arasındaki mesafenin (Fe_3C ve α -ferrit tabakaları arasındaki aralık) azalmasına bağlı olarak artar.

Yapının mikro sertliğine katkıda bulunan iki tip demir karbür vardır. İlk tip katı-hal reaksiyonları tarafından, ikinci tip ise sıvı-hal reaksiyonları ile meydana gelen karbürlerden oluşur. Katı haldeki demir karbürler, DRI'da ve TDRI'da mevcut katı hal reaksiyon bölgelerinde oluşmaktadır. Sementit TDRI'da ve demir tanelerinde mevcut sıvı hal tepkime bölgelerinde oluşur. Katı haldeki karbonun difüzyonu, sıvı halde olan difüzyondan çok daha yavaştır. Bu nedenle, DRI'dan TDRI'ya ve demir tanelerine olan sertlikteki büyük artış, metalize edilmiş kısımdaki karbonun daha fazla ve/veya hızlı difüzyonuna bağlıdır. Diğer bir deyişle, mikrodalga fırında artan bekleme süresi ötektik sementitin miktarında artmaya neden olmuştur.



- XRD sonuçları



Şekil 8. 221. G4 kodlu numunenin mikro yapısı içerisindeki demir ve sementit piklerini gösteren XRD sonuçları

Mikrodalga fırında izotermal olmayan indirgeme sıcaklıklarında biyokütle temelli redükleyici ile yapılan redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünün XRD modelleri Şekil 8.221’de verilmektedir. İşlem esnasında gerçekleşen karbürizasyon, metalin sıvılaşması ve bir araya toplanması, cürufun yapıdan ayrılması ve DRI’nın TDRI’ya ve ardından sonuç ürüne dönüşmesini sağlamıştır. Sıvı halde gerçekleşen karbon difüzyonu, yüksek fırın pik demirine benzeyen kaliteli bir ürün üretmek için kritik öneme sahiptir. Mikrodalga içerisinde bu karbon difüzyonunun gerçekleşmesi için yeterli işlem süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir.

G4 kodlu numunenin üretilmesi sırasında DRI-TDRI-sonuç ürün (demir tanesi) geçiş aşaması ve geçiş reaksiyonlarının kinetiği, homojen, daha kaliteli ve daha düşük karbon içerikli pik demir tanelerinin üretimi için önemlidir. Ancak redüksiyon sırasında meydana gelen indirgeyici gazın üretim reaksiyonu (Boudouard reaksiyonu), karbürleşme ve vüstit oluşumu, redüksiyon hızını yavaşlatmaktadır. Sıvı faza geçildiğinde cüruf oluşum reaksiyonları başlamış ve cürufun metalden tam olarak ayrıldığı görülmüştür.

- Kimyasal Bileşim Sonuçları

Üretilen demir tanesinin kimyasal analizi, numuneyi daha iyi tanımlamak, yüksek fırın pik demiri ve diğer dökme demir türleri ile karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır. Şekil 8.214'te görülen demir tanesinin Gaziantep Çelik Döküm Fabrikası'nda Foundry-Master metal spektrometresi ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Tablo 8.126'da verilmiştir. Alaşımsız dökme demirler ve yüksek fırın pik demiri için kimyasal bileşim aralıkları Tablo 2.6'da, literatürde farklı koşullarda elde edilmiş olan ürünlerin analizleri Tablo 8.127'de verilmektedir.

Tablo 8. 126. G4 kodlu numunenin Foundry-Master metal spektrometresi ile yapılan 4 analizin ortalaması

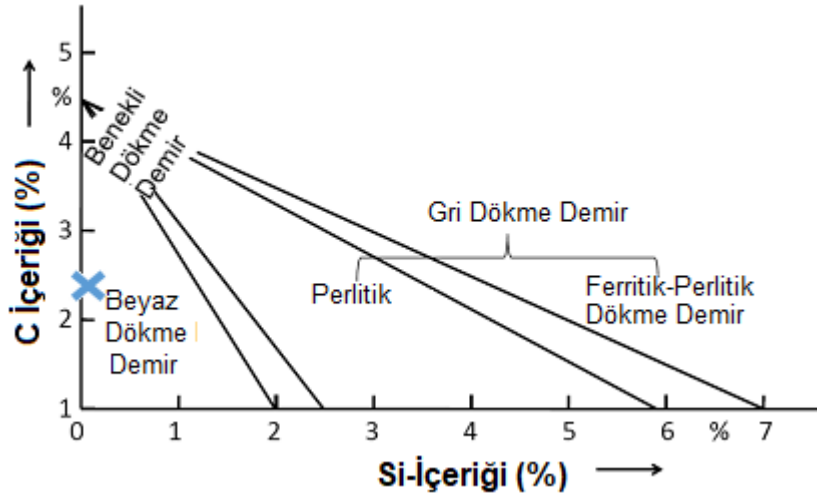
Element	% Miktar	Element	% Miktar	Element	% Miktar
Fe	96,6	Ni	0,0568	Pb	<0,05
C	2,4	Al	0,0036	Sn	0,0055
Si	0,42	Mg	0,0101	B	0,0202
Mn	0,0431	Co	0,0053	Zr	0,0032
P	0,0622	Cu	0,0253	As	<0,005
S	0,140	Nb	<0,002	V	0,0144
Cr	0,133	Mo	0,006	Ti	<0,001

Tablo 8. 127. Literatürde farklı koşullarda elde edilmiş olan ürünlerin analizleri

Element	Pik Demir (%) (Peacy ve Davenport, 1979)	Beyaz Dökme Demir (%) (Smith, 1993)	Demir Tanesi (%) (Kawatra vd., 2005)	Demir Tanesi (%) (Benkli, 2008)	Bu çalışmada elde edilen ürün (%)
Fe	90-95,5	93,3-97,3	95-97	94,9-95,4	96,6
C	4-5	1,8-3,6	1,7-3,5	3,6-3,8	2,4
S	0,03	0,06-0,2	0,2-0,8	0,6-0,5	0,140
P	<1	0,06-0,18	0,12	0,05	0,0622
Mn	0,1-2,5	0,25-0,80	0,12	-	0,0431

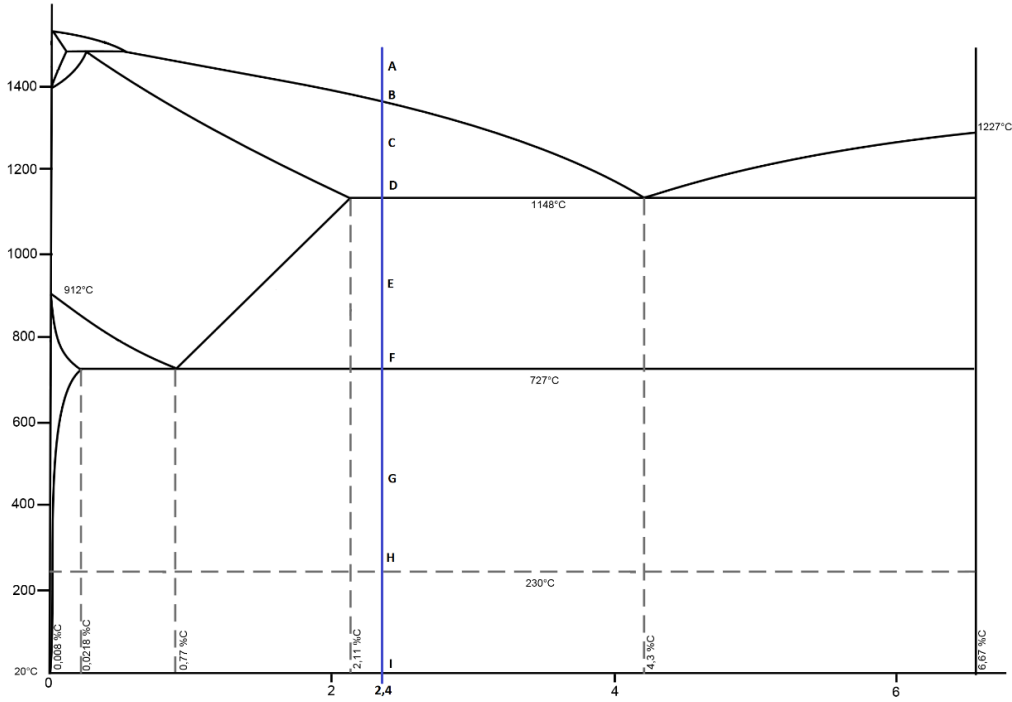
Tablo 8.127'de görüldüğü gibi demir taneleri, yüksek fırın pik demirine göre yüzde olarak daha fazla oranda demir içermektedirler. Tablo 8.126'da verilen analiz, Tablo 2.6 ile

kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen ürünün beyaz dökme demir olduğu anlaşılmaktadır. Karbonun tamamı sementit ile bileşik haldedir. Katılma sıcaklığından hızlı soğuma ile elde edilirler ve bütün beyaz dökme demirler ötektikaltı alaşımlardır. Tipik mikro yapısı sementit (Fe_3C) ve perlitten meydana gelir. %0,42 oranında silisyum içeren ürünün, mikrodalga fırın içerisinde işlem sonlandırıldığında hızlı soğumaya maruz kaldığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi, mikrodalga fırın içerisinde işlem başlatıldığında mikrodalgaya karşı en yüksek direnç gösteren bölge en çok ısınan bölge olacaktır. Bu bölgede katıdan sıvıya dönüşüm olduğunda mikrodalga etkinliğini yitirecek ve lokal olan ısınma bölgesi hızlı bir şekilde soğuyacaktır. Dökme demir de dahil olmak üzere herhangi bir metalin akışkanlığı, dökme sıcaklığı ve katılma sıcaklığı arasındaki farkın doğrudan bir fonksiyonudur. Şekil 8.222’de verilen silisyum ve karbona bağlı olarak çizilen Maurer diyagramında işaretli bölge bu çalışmadan elde edilen sonuçların denk geldiği bölgedir.



Şekil 8. 222. Maurer diyagramına göre dökme demirde faz oluşumları (Velichko, 2008).

DeneySEL çalışmalar sonucu elde edilen ve %2,4 C içeren ürünün, demir karbon denge diyagramında (Şekil 8.223) A noktasından I noktasına doğru bir yol izlediği düşünülürse, bu bölgede mikro yapılarda meydana gelen değişiklikler aşağıdaki şekilde yorumlanabilir.



Şekil 8. 223. G4 kodlu numunenin Fe-C diyagramında izlediği soğuma hattı

A noktasında yapı %2,4 C içeren sıvıdır. B noktasında yapıda ilk katılaşma meydana gelmekte ve östenit dentritleri oluşmaya başlamaktadır. C noktasında karbon içeriği %1,4 olan östenit fraksiyonu 0,48'dir, sıvı fazın karbon içeriği %3,34 olurken fraksiyonu 0,51'dir.

D noktasında ötektik reaksiyondan hemen önceki yapıda östenit (%2,08 C) fraksiyonu 0,86'ya yükselir, sıvı fraksiyonu ise 0,13'tür. Ötektik sıcaklıkta 1147 °C'de kalan sıvı (%4,3 C) E noktasında ötektik östenite (%2,08 C, östenit fraksiyonu 0,68) ve ötektik demir karbüre (sementit, Fe₃C, %6,67 C) dönüşür, demir karbür fraksiyonu ise 0,32'dir.

Soğuma arttıkça ötektik sıcaklığın altında, katı halde bulunan östenit içindeki karbonun çözünürlüğü azalacak demir karbür fraksiyonu artacaktır. F noktasında östenit fraksiyonu 0,38, demir karbür fraksiyonu 0,62'dir. H noktasına (ötektoid reaksiyondan hemen önce) ulaşıldığında, sementit ve östenit fraksiyonu sırasıyla 0,41 ve 0,59 olur. Son olarak, 723 °C'lik ötektoid sıcaklık elde edildiğinde, östenit I noktasında gösterildiği gibi, α-ferrit ve sementit lamellerinden oluşan perlitte dönüşür. Bu noktada demir karbürün toplam fraksiyonu 0,27 ve perlit fraksiyonu 0,73'tür.

9. FİZİBİLİTE

Bu bölümde deneysel çalışmalarda en uygun sonucun elde edildiği G4 numunesinden 1 ton üretim yapmak için gerekli şartlar incelenmiş ve maliyet hesabı yapılmıştır.

Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyünden temin edilen %49,87 Fe içeren cevher, %67,29 Fe'ye %78,11 verimle konsantre edilmiştir. Rize-Çaykur İşletmeleri'nden %49,15 C, %0,39 S içeren çay tesis atığına 800 °C'de 24 saat karbonizasyon işlemi uygulanarak %94,68 C, %0,03 S içeren 8823 kcal/kg'lık enerji verebilen karbonize redükleyici ürün üretilmiştir. En uygun baziklik oranı için ilave edilecek flaks CaCO₃'tür. Bağlayıcı olarak da yine atık bir malzeme olan melastan %30'luk çözelti hazırlanarak harmanın %10'u kadar kullanılmış ve %3 de jöle ilavesi yapılmıştır. Elde edilen kompozit ham peletler 200 °C'de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından 2 l/sa. hızla beslenen oksijen gazı atmosferinde gerçekleştirilen 20 dk.'lık redüksiyon işlemiyle demir tanesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler neticesinde 1 ton demir tanesi üretilmesi için bu proseste;

- 1378 kg cevher,
- 1821,08 kg çay tesis atığı,
- 19,54 kg CaCO₃,
- 45,73 kg jöle,
- 45,73 kg melas gerekmektedir.

Cevher, Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyünden karayolu ile nakliye edilerek birincil kırma işlemlerinin ardından boyutu -10 mm'ye düşürülecektir. İkincil kırma işlemleri ile -1 mm boyutuna getirilen cevher elenerek öğütme işlemi uygulanacak elek üstü kapalı devre olarak geri beslenecektir. Öğütme işleminin ardından tekrar eleme gerçekleştirilip -45 µm boyutuna indirilen cevher birincil düşük alan şiddetli yaş manyetik seperatöre gönderilecek, elek üstü tekrar öğütülecektir. 1000 gauss akı yoğunluklu birincil ayırmadan sonra 2000 gauss akı yoğunluklu ikincil manyetik ayırma yapılarak hematitli manyetit cevheri konsantre edilecektir. Konsantre, çökeltme havuzundan alındıktan sonra miksera beslenecek ve diğer katkı maddeleri ile harmanlanacaktır.

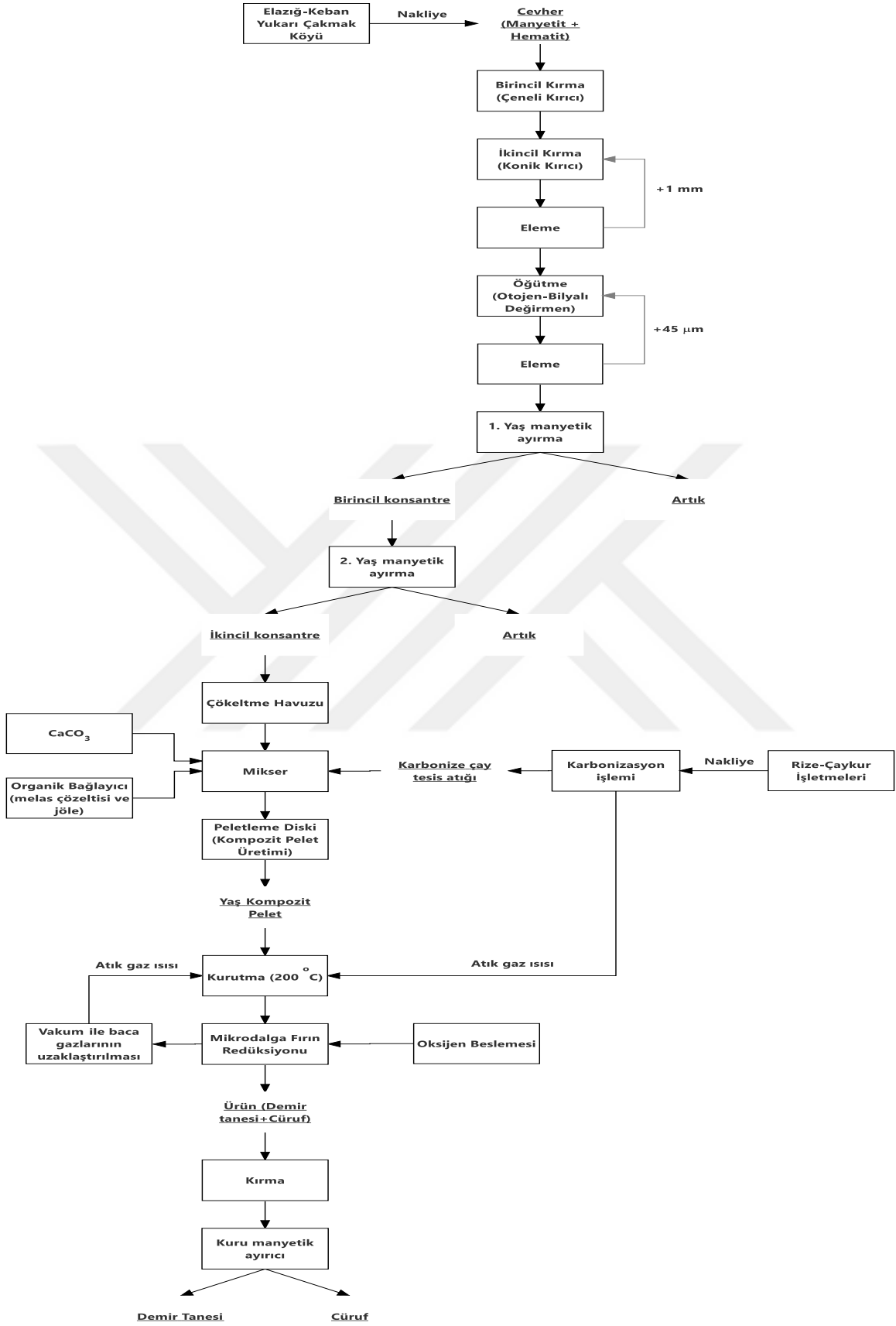
Çay tesis atıkları Rize'den Erzurum'a karayolu ile, Erzurum'dan Elazığ'a tren yolu ile nakliye edilebilir. 800 °C'de 24 saat karbonizasyon işlemi uygulanarak karbonize redükleyici üretimi gerçekleştirilirken fırından çıkan atık gazlar kompozit peletlerin

kurutulması işleminde kullanılabilir veya karbonizasyon işlemleri yapılarak Rize'den nakliye edilebilir. Karbonize redükleyici ürün, konsantre ile birlikte stokiyometrinin 2 katı olacak şekilde miksera beslenecektir. 1,2 baziklik oranını elde etmek için gereken miktarda CaCO_3 ilavesi de yapılarak harmanlanan karışıma peletleme işlemleri uygulanacaktır. Bu amaçla katı formda jöle ve çözelti halinde melas ilavesi yapılacaktır. Elde edilecek kompozit peletler, karbonizasyon ve mikrodalga redüksiyon işlemlerinden çıkan sıcak gazlar kullanılarak kurutulacak ve mikrodalga fırın ile redüksiyon işlemlerine geçilecektir.

Mikrodalga fırında gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde cihazın en önemli parçası magnetrondur. Magnetronun gücünün artması işlem süresini kısaltacaktır. Deneysel çalışmalar esnasında 800 W çıkış gücüne sahip magnetron ile 20 dk.'da elde edilen ürün sanayi uygulamalarında kullanılacak özel magnetronlar ile daha kısa sürede elde edilebilir.

Redüksiyon işlemleri için mikrodalgayla etkileşime geçmeyecek şekilde özel olarak seçilen zirkonya takviyeli mullit refrakterin 1000*600*50 ölçüsündeki plaka hali fiyatı 750 €'dur. Ortama oksijen gazı beslemesi yapıldığında en uygun sonuçlar alınmıştır. 50 l'lik %99,99 saflıktaki bir tüpün dolun fiyatı 60 ₺'dir.

Proses akım şeması Şekil 9.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 9. 1. Mikrodalga redüksiyonu ile demir tanesi üretimi akış şeması

Cevherin ton başına fiyatı tenörüne bağlı olarak değişmektedir. Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyünden temin edilen %49,87 Fe tenörlü cevherin ton fiyatı 65 \$'dır. Flaks olarak kullanılacak CaCO₃'ün fiyatı ise 2 ₺/kg olarak alınabilir, bağlayıcılardan jölenin kg fiyatı 15 ₺'dir. Şeker fabrikası atığı melasın Elazığ Türkşeker Fabrikaları satış fiyatı 675 ₺/ton'dur. Çay tesis atığı için herhangi bir ücret bulunmamaktadır. 3 zamanlı elektrik fiyatlarının vergi ve fonlar dahil 1 kWh için sanayi tipi ortalama ücret fiyatı 0,3943 ₺'dir. Redüksiyon işlemlerinde en önemli malzeme magnetrondur. Çalışma süresine bağlı olarak ömrü değişmekle birlikte 10 kW'lık bir magnetronun 7000-8000 sa. arasında kullanılabilceği yaklaşık maliyetinin 650 € olduğu söylenebilir.

Mikrodalga redüksiyonu için enerji dengesi (9.1)'de görüldüğü gibidir:

$$E_{MW} + E_{ekzotermik} = E_{buharlaştırma} + E_{manyetit} + E_{karbon} + E_{cüruf} + E_{atık gaz} \quad (9.1)$$

Sistem gereksinimleri ve yaklaşık maliyetleri Tablo 9.1'de verilmiştir.

Mikrodalga redüksiyonu ve EAF ile çelik üretim hesaplamalarında (9.2) dengesi kullanılmıştır.

$$E_{EAF} + E_{MW} + E_{ekzotermik} = E_{endotermik} + E_{buhar} + E_{cüruf} + E_{çelik} + E_{atık gaz} \quad (9.2)$$

Tablo 9. 1. Mikrodalga redüksiyon prosesi için cihaz bilgileri ve maliyetleri

Cihaz	Güç (kW)	Adet	\$
Besleme hunisi	10	1	7.000
Titreşimli besleyici	11	1	10.656
Çeneli kırıcı	110	1	52.459
Konik kırıcı	160	1	127.869
Titreşimli elek	30	1	19.672
Besleme hunisi	10	1	5.500
Titreşimli besleyici	0,6	1	4.098
Bilyeli değirmen	800	1	245.902
-45 µm'lik elek	0,74x2	2	13.115
Manyetik seperatör	7,5x2	2	62.295
Karbonizasyon fırını	9	1	52.041
Harmanlama makinesi (mikser)	8	1	24.590
Peletleme diski	75x2	1	62.590
Pelet kurutucu	16,5x2	2	196.721
Mikrodalga fırın	10	1	120.550
Helezon soğutucu	42129	1	13.934
İnce kırıcı	45	1	19.672
Titreşimli besleyici	0,6	1	2.951
Manyetik seperatör	4x2	2	36.066
Sabit mıknatıslı vakum filtre	30+2,2	1	45.902
Bant konveyör	4x45	4	11.803
Toz toplayıcı siklon	11x2	1	7.869
Yüksek sıcaklıktaki tozlar için toplayıcı	75	1	45.902
TOPLAM			1.197.026

Tablo 9.1, Şekil 9.1’de akış şeması verilen proses için gerekli cihazlar ile maliyet bilgilerini içermektedir. Şekil 9.1 ile Tablo 9.1’in birleştirilmesiyle elde edilen Şekil 9.2, akış şeması uyarınca gerekli olan cihazların belirlenmesiyle ve entegre bir tesis planı oluşturulmasıyla elde edilmiştir. Tablo 9.2’de geleneksel çelik üretim süreçleri ile önerilen prosesin spesifik enerji tüketimleri karşılaştırması yapılmış, Tablo 9.3’te ise alternatif demir üretim prosesleri ile içerik bakımından bir kıyas sunulmuştur.

Bu tez çalışmasında elde edilen beyaz dökme demir içeriğine bağlı olarak piyasada satış fiyatı 1800-2400 ₺/ton aralığında, üretim maliyeti de bu bağlamda 1200-1400 ₺/ton aralığında değişmektedir. Önerilen bu proseste nispeten düşük C, Si ve S içerikli bir ürün elde edilecektir. Üretim maliyeti maksimum 1000 ₺/ton olacak bu ürün istenmeyen

bileşenlerinin az olması nedeniyle piyasada aranan bir konumda olacak ve ortalama satış fiyatı 2000-2200 ₺/ton aralığında bulunacaktır.

Tablo 9. 2. Spesifik enerji tüketimi karşılaştırmaları

Geleneksel Entegre Tesisle Çelik Üretim Prosesi	Spesifik Enerji (MJ/ton)	Sünger Demir ile Çelik Üretim Prosesi	Spesifik Enerji (MJ/ton)	Önerilen Yöntemle Çelik Üretim Prosesi	Spesifik Enerji (MJ/ton)
Demir cevheri işlemleri	2500	Demir cevheri işlemleri	2500	Demir cevheri işlemleri	2500
Nakliye	1100	Nakliye	940	Nakliye	440
Peletleme	1900	Peletleme	1900	Peletleme	1900
Kireçtaşı Kalsinasyonu	1100	Direkt Redüksiyon (Midrex prosesi)	14900	Redükleyici Karbonizasyonu	500
Sinterleme	1700	EAF	2770	Kireçtaşı Kalsinasyonu	500
Kok üretimi	1670			MW/EAF	9040-9400
Yüksek Fırın	17000				
BOF	950				
Toplam	27920	Toplam	23010	Toplam	14880-15240

Nakliye enerji tüketiminin farkı, kok taşımacılığının ortadan kaldırılması ve daha az kireçtaşı kullanımı nedeniyle daha az yük taşımaktan kaynaklanmaktadır. Yüksek fırın tarafından üretilen sıvı demirdeki kükürt, sıvı demirin kok ile doğrudan temasından gelir. Yeni işlemde hiçbir kok bulunmaması kükürdün uzaklaştırılması için kireçtaşı ihtiyacını azaltır. Kireçtaşı kalsinasyonunun enerji farkı yeni işlemdeki kireçtaşı ağırlığının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 9.2, geleneksel çelik üretiminin bir ton çelik üretmek için yaklaşık 27920 MJ veya 23010 MJ gerektirdiğini gösterirken, yeni çelik üretimi yaklaşık 15000 MJ gerektirir. İki geleneksel çelik üretim prosesine kıyasla %46 veya %35 enerji tasarrufu anlamına gelir. Karşılaştırma, MW/EAF çelik üretiminin geleneksel çelik üretiminden daha verimli olduğunu göstermektedir.

Yüksek fırın ve BOF kombinasyonunun veya Midrex ve EAF kombinasyonunun daha verimli MW/EAF ile değiştirilmesi, yeni çelik üretim süreci için enerji tasarrufuna büyük oranda katkıda bulunacaktır. MW/EAF çelik üretiminin enerji tüketimi 9040-9400 MJ/ton olup minimum teorik enerji tüketimi 5210 MJ/ton'dur. Yüksek fırın/BOF'un minimum teorik enerji tüketimi yaklaşık 9900 MJ/ton'dur. Midrex ve EAF'nin minimum teorik enerji tüketimi yaklaşık 9200 MJ/ton'dur. Bu teorik veriler, MW/EAF işleminin doğal olarak daha enerji verimli olduğunu göstermektedir. Yüksek fırın/EAF çelik üretimine göre %46'lık bir enerji tasarrufu ve Midrex ve EAF'nin çelik üretimine göre %35'lik bir enerji tasarrufu sağlayabilir.

Dünya çapında esas olarak DRI küçük ama hızla büyüyen metalik demir kaynağıdır. DRI üretimi, bir ergitme işlemi olmaksızın gaz veya kömür bazlı bir indirgeyici kullanarak demir cevherinden sünger demir veya demir tozu üretmek için geliştirilen bir işlemdir. DRI tesislerinin kurulması bu yüzyılın başlarına kadar izlenebilir. Ancak, doğrudan doğruya redüksiyon araştırması 1950'lere kadar başlamamıştır ve Midrex, HyL, Fior, FINMET, Krupp-Renn, Demir Karbür, Circored, FASTMET, INMETCO, SL/RN ve Cicofer gibi pek çok proses geliştirilmiştir. Çok çaba sarf edilmesine rağmen, bu süreçlerin ticarileşmesi oldukça sınırlıdır. Midrex Şaft Fırını, DRI üretimi için dünyada en çok kullanılan ve yılda 35 milyon ton metalik demir üreten bir süreçtir. Doğrudan indirgenme proseslerinin karşılaştırılması Tablo 9.3'te görülmektedir. Hem enerji hem de ekonomi açısından mikrodalga redüksiyonu ile geleneksel ve alternatif demir çelik üretim yöntemlerinin kıyaslanamayacağı aşikardır.

Tablo 9. 3. Doğrudan indirgenme süreçlerinin karşılaştırılması

Proses	Cevher Kaynağı	İndirgeyici	Yıllık Ton Başına Fiyat	Ton Başına İşletme Maliyeti	Sonuç Ürün
Gaz Bazlı Prosesler					
Midrex	Pişirilmiş pelet veya yığın	Doğalgaz	200 \$	130 \$	DRI
HYL	Pişirilmiş pelet veya yığın	Doğalgaz	200 \$	130 \$	DRI
Akışkan Yatak	Elenmiş tozlar	Doğalgaz	200 \$	150 \$	DRI
Kömür Temelli Prosesler					
Yüksek Fırın	Pelet, yığın ya da sinter	Kok	1750 \$	120 \$	Sıvı demir
Corex	Pelet, yığın	Kömür	400 \$	140 \$	Sıvı demir
Döner Ocak	Ham pelet	Pülverize kömür	270 \$	90 \$	DRI
Döner Ocak Külçeleri	Ham pelet	Pülverize kömür	300 \$	100 \$	Demir külçeleri
Hismelt, Ausmelt	Toz konsantresi	Pülverize kömür	200 \$	100 \$	Sıvı demir
ACCAR, Izgara kabin	Ham pelet	Pülverize kömür, gaz	250 \$	100 \$	DRI
Karbonize Redükleyicili Proses					
Mikrodalga Enerjisi ile Sıcak Metal Üretimi	Ham pelet ya da demir cevheri konsantresi	Karbonize redükleyici	98 \$	78 \$	Demir tanesi

10. SONUÇLAR

Demir çelik üretimi; entegre demir çelik fabrikalarında hammadde olarak cevher, elektrikli ark ocaklı tesislerde ise hurda demir ve çelik kullanılarak yapılmaktadır. Türkiye’de 3 adet entegre, 27 adet elektrik ark ocaklı tesis faaliyet göstermektedir. Türkiye’de 2016 yılında kullanılan cevherin yaklaşık %43’ü yerli kaynaklardan, %57’si ise yurt dışından sağlanmıştır. EAF ve indüksiyon ocaklı tesislerde yapılan üretimde ise kullanılan toplam hurdanın neredeyse %72-75’lik kısmı yurt dışından temin edilmiştir. Günümüzde mevcut hammadde ve enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması ve üretimin daha ekonomik olması için alternatif yeni teknolojiler üzerinde Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir.

“Manyetit Cevheri Konsantresinin Karbonize Çay Tesis Atıkları ile Mikrodalga Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyon İşleminin Etkisinin Araştırılması” adlı bu doktora tez çalışmasında yerli demir cevherinden yüksek fırın ve döner hazneli fırın proseslerine alternatif bir yöntemle pik demir üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, redükleyici olarak karbonize edilen biyoatıklar kullanılmış ve redüksiyon işlemleri bir mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, mikrodalga redüksiyona etkisinin incelenmesi amacıyla -45 µm tane boyutundaki konsantreye mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. Elazığ-Keban-Yukarı Çakmak köyünde bulunan Hun Madencilik’ten temin edilen %49,87 Fe tenörlü hematit ve manyetit minerallerini içeren cevherden, kırma, öğütme ve manyetik zenginleştirme işleminden sonra -355 +212, -212 +150, -150 +106, -106 +75, -75 +45 ve -45 µm tane boyutlarına sahip konsantreler elde edilmiştir.

2. Redükleyici olarak kullanılan ve ilk başta %49,15 C ve %0,39 S içeren çay tesis atıkları, 400-900 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda ve 30-2160 dk. arasında değişen sürelerde karbonize edilmiş, karbon, kükürt ve kalorifik değer bakımından en uygun sonucun, 800 °C’de 1440 dakika işlem gören numunede elde edildiği görülmüştür. Bu şartlarda elde edilen ürünün karbon içeriği %94,68 olarak, kükürt içeriği, %0,03 olarak kalorifik gücü ise 8823 kcal/kg olarak ölçülmüştür.

3. Mikrodalga fırında redüksiyon işlemleri için, manyetit konsantresi, karbonize çay tesis atığı ve flaks karıştırılmış bu karışıma, bağlayıcı ilave edilerek kompozit peletler

üretilmiştir. Yapılan DTA/TG analizlerinde, bağlayıcı olarak kullanılan melas ve jölenin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 216 °C ve 185,8 °C olduğu görülmüş ve bu nedenle redüksiyon öncesi yapılan stokiyometrik hesaplamalara bu bileşenler dahil edilmemiştir. -45 µm tane boyutundaki konsantre ile üretilen kompozit peletlerin 200 °C’de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmaları sonucu ortalama 280 N/Pelet mukavemet değerine, %20-24 oranında poroziteye sahip oldukları görülmüştür. Farklı tane boyutlarına sahip konsantreler, yine aynı şartlarda peletlenmiş, artan tane boyutuna bağlı olarak porozite değerlerinin %28-32 aralığında değiştiği pelet mukavemet değerlerinin ise ortalama 230 N/pelet olduğu, mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış ve aktifleşmiş tozlardan üretilen kompozit peletlerin 50 °C’de 24 saat kurutulmaları sonucunda mukavemet değerlerinin ortalama 320 N/pelet, porozitelerinin ise mekanik aktivasyon süresinin artışıyla azaldığı ve %14-19 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

4. Mikrodalga redüksiyonu için yapılan ön denemelerde pelet boyutunun önemli olduğu görülmüş, pelet boyutu küçüldükçe mikrodalga ile etkileşimin düştüğü, redüksiyon süresinin uzadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ön deneylerde literatürde bahsedilen silisyum karbür potalar kullanılmış, ancak silisyum karbür potanın mikrodalga etkileşiminden dolayı, pota malzemesi aşırı ısınırken peletin yüzey sıcaklığının düşük seviyelerde kaldığı ve redüksiyon süresinin uzadığı görülmüştür. Mikrodalga ışımanın sadece pelet üzerinde etkili olması için, pota malzemesi, mikrodalga ile etkileşime geçmeyecek şekilde zirkonya takviyeli mullit olarak seçilmiştir.

5. Mikrodalga fırında yapılan ön denemelerde kompozit pelet bünyesindeki karbonun yanması sonucu ortaya çıkan CO-CO₂ gazlarının mikrodalga-numune etkileşimini engellediği ve redüksiyon işleminin durmasına neden olduğu görülmüştür. Bu nedenle fırın çalışma süresi boyunca ortam gazları vakumlanmış, mikrodalga-numune etkileşimin sürekli aynı seyirde olması sağlanmıştır. Ayrıca kompozit peletlerin bünyesinde bulunan karbonun yanması ve gerekli ısıyı verebilmesi için vakumlama ile birlikte ortama hem 2 l/sa. hızla oksijen gazı beslemesi yapılmış, hem de oksijen beslemeksizin, sadece vakumlama yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

6. %67,29 Fe içeren -45 µm tane boyutundaki konsantre ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu A1, C1, D1, E2, F1, G1, K1, K2, N1 numuneleri DRI olarak elde edilmiştir. E3, E4, F4, K3, K4, L4, M4, N2, N3 ve N4 numaralı numunelerde (özellikle 15 dakikalık deneylerde) kısmen literatüre uygun TDRI elde edildiği görülmüştür. Literatüre uygun demir tanesi, stokiyometrik oranın 2 katı redükleyici ilave edilen, baziklik oranı 1,2 olarak alınan

G4 kodlu numunede elde edilmiştir. G4 kodlu numune sadece vakumlama işlemi yapılarak da mikrodalga redüksiyonuna tabi tutulmuş ancak oksijen beslemesi ile birlikte vakumlamanın yapıldığı deneylerdeki sonuç elde edilememiş ürün TDRI olarak kalmıştır.

7. Tane boyutunun redüksiyon derecesine etkisinin incelendiği çalışmalarda, -355 +212, -212 +150, -150 +106, -106 +75 ve -75 +45 μm tane boyutlarına sahip konsantrelerden hazırlanan kompozit peletler üzerinde deneyler yapılmış ve en uygun sonuçların -212 +150 ve -45 μm tane boyutları ile hazırlanan kompozit peletlerde elde edildiği görülmüştür. -212 +150 μm tane boyutundaki konsantreden hazırlanan kompozit peletlerin farklı sürelerde mikrodalga fırında işleme tabi tutulmasından sonra elde edilen makro görüntülerin tamamında TDRI formunda ürün elde edildiği ancak metal-cüruf ayırımının tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Özellikle 15 ve 20 dakikalık redüksiyon işlemlerinden sonra elde edilen ürünün XRD desenlerinde metalik demir piklerinin yoğun olduğu gözlenmiştir. Manyetit minerali ve redükleyici amil olarak kullanılan katı karbonun mikrodalga fırın içerisinde hem elektriksel alandan hem de manyetik alandan etkilendikleri bilinmektedir. Ancak konsantredeki empüritelerin elektromanyetik dalgalardan çok az etkilenmesi nedeniyle, -212 +150 μm ve -45 μm tane boyutlarıyla üretilen kompozit peletler dışındaki tane boyutuyla hazırlanan peletlerin hemen hemen tamamında, peletin bir bölümünün kısmen ergidiğini, bir bölümünün ise manyetit, hematit, SiO_2 ve CaO gibi oksit fazlarından oluştuğu görülmüştür.

8. -355 +212 μm tane boyutundan başlamak üzere, demir oksitin tane boyutu azaldıkça, numune ilk olarak bir sıcaklık artışı göstermiş, -150 +106 μm , -106 +75 μm ve -75 +45 μm tane boyutlarında sıcaklık düşüşü gerçekleşmiş, ancak -45 μm tane boyutunda sıcaklık tekrar artmıştır. Burada, her numunenin aynı elektrik ve manyetik alan şiddetine maruz kaldığı düşünülürse, farklı tane boyutlarındaki tozlar arasında malzeme özelliklerinin sabit olduğu varsayılarak, mikrodalgaların -45 μm tane boyutlu Fe_3O_4 'le daha iyi eşleştiği anlamı çıkarılabilir. -45 μm tane boyutunda, parçacık boyutundaki azalmadan dolayı, işlem sırasında hem ısınma hızında hem de sıcaklıkta bir artış olmuştur. Parçacığın etkili yüzey alanının artmasından kaynaklı olduğu düşünülen bu durum mikrodalga emilimini artırmış ve -45 μm tane boyutundaki malzemedan demir tanesi elde edilmiştir. Curie sıcaklığına kadar olan hızlı sıcaklık artışı, manyetik özellik nedeniyle olmuştur. Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, kompozit pelet bünyesindeki karbonun varlığı sıcaklık artışının belirli bir dereceye kadar devam etmesine ve daha sonra sabit kalmasına neden olmuştur. -212 +150 μm ve -45 μm tane boyutlu malzeme dışındaki tozların sıcaklıkları, manyetit için

bahsedilen Curie sıcaklığı civarında kalmış, karbonun sıcaklık artışındaki etkisi düşük seviyelerde olmuştur.

9. En uygun sonuçların elde edildiği baziklik oranı ve stokiyoimetriden hazırlanan karışımlara 5, 10, 15, 30 ve 45 dk. süreyle mekanik aktivasyon işlemi uygulanmış ve ardından bu karışımlara SEM/EDX, PSD, DTA/TG ve XRD analizleri yapılmıştır. Çeşitli sürelerde mekanik aktivasyon işlemi uygulanan karışımlardan üretilen kompozit peletlere öncelikle oksijen beslemesi ile birlikte vakumlama yapılarak mikrodalga redüksiyonu uygulanmıştır.

10. Farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemi yapılan karışımlardan üretilen kompozit peletlerin mikrodalga redüksiyonlarına bakıldığında, düşük öğütme sürelerinden sonraki redüksiyon işlemlerinde DRI elde edildiği görülmüş, ancak yüksek süreli öğütme işlemlerinden sonra gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinde önce pelet neredeyse tamamen hematite dönüşmüş, ilerleyen redüksiyon süresine bağlı olarak vüstit fazına kadar redükte olduğu görülmüştür. Manyetitin oksidasyonu, parçacık yüzeyindeki yoğun hematit tabakalarının oluşmasıyla meydana gelir. Öğütme süresinin artırılması ve parçacık boyutlarının nano seviyeye düşmesiyle birlikte manyetitin, beslenen oksijenle çok hızlı tepkimeye girip, geleneksel redüksiyon yöntemine benzer şekilde çekirdeğe kadar hematite dönüştüğü, redüksiyonun ilerleyen sürelerinde ise vüstit fazına kadar redükte olduğu hem makro görüntülerde hem de XRD desenlerinde görülmüştür. Mekanik aktivasyon sırasında tane boyutlarının mikron altı seviyelere inmesiyle birim hacim içindeki tanecik sayısı ve dolayısıyla bağlı yoğunluk artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi sonucu elde edilen numunelerde sadece DRI elde edilmesi tane boyutunun küçülmesi ile penetrasyon derinliğinin düşmesi ve etkileşimin azalmasından kaynaklandığını akla getirmektedir.

11. 30 ve 45 dakikalık mekanik aktivasyon işlemlerinden sonra gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde, belirgin bir farkın olmadığı, redüksiyonun ilk 5 ve 10. dakikasında oksijen beslemesinden kaynaklandığı düşünülen, pelet yüzeyinde bir hematitleşmenin meydana geldiği, bu hematit tanelerinin, redüksiyonun ilerleyen safhalarında kısmen manyetit ve kısmen de vüstitte dönüştüğü görülmüştür. Demir oksitlerin redüksiyonunda tane boyutu önemli rol oynar. Mekanik aktivasyonla ilgili yapılan birçok çalışmada, tane boyutu küçülmesinin, redüksiyon kinetiğinde önemli bir artışa neden olacağı belirtilmektedir. Ancak bu tez çalışmalarında -45 µm tane boyutlu Fe₃O₄'ün mekanik aktivasyon işlemi sonucu elde edilen çok ince tane boyutlu Fe₃O₄'e göre daha hızlı ısındığı ve metalizasyon veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Mekanik aktivasyon işlemi ile tane boyutunun

0,07-10 µm'a kadar düşmesi, bulk yoğunluğun artmasına kompozit peletin mikrodalga etkileşiminin yavaşlamasına neden olmuş, beslenen oksijenden dolayı da yüzeyde hematit fazının yoğun olduğu bir kabuk oluşmuştur. Serbestleşme tane boyutu ve cevherin homojenliği göz önünde bulundurulmak kaydıyla, serbest haldeki daha iri taneler düzensiz şekilli parçacıklar oluştururlar. Bu düzensiz partiküller arasında oluşan boşluklar mikrodalga akışının veya yönünün değişmesine neden olabilir ve mikrodalgaların daha derine nüfuz etmesine olanak verir. Bu tez çalışmasında, kullanılan cevher için en uygun tane boyutunun -45 µm olduğu anlaşılmıştır.

12. Oksijen beslemesi yapılmadan, sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, nispeten daha ince kabuk derinlikleri oluşmuş, XRD desenlerinde ise, vüstit pikinin 20 dakikalık redüksiyon deneylerinde daha belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu duruma, vakumlama yapılarak ortamın oksijen kısmi basıncının düşürülmesi, sıcaklık artışıyla birlikte oluşan gazların vakumlanarak ortamdaki alınması neden olmuştur.

13. Mekanik aktivasyon işleminin etkisinin incelendiği deneylerde, hem oksijen beslemesi-vakumlama yapılarak, hem de sadece vakumlama yapılarak gerçekleştirilen deneylerde, öğütme süresi arttıkça redüksiyon derecesinin ve redüksiyon süresinin arttığı görülmüş, mekanik aktivasyonun mikrodalga redüksiyona katkı sağlamadığı anlaşılmıştır.

14. Mikrodalga fırında, manyetit konsantrisi, karbonize çay tesis atığı, flaks ve bağlayıcı kullanılarak hazırlanan kompozit peletler üzerinde gerçekleştirilen deneyler esnasında katı hal reaksiyonları, cüruf oluşum reaksiyonları ve saf demir elde edilmesine yönelik demir oksit reaksiyonları gerçekleşmiştir. Manyetitin saf demire dönüşümünden sonra mikrodalga fırında bekleme süresine bağlı olarak 3 farklı ürün elde edilmiştir. Bu ürünlerden biri, direkt redüklenmiş demir (DRI) olarak adlandırılan ve yaklaşık %86-92 arasında demir içeren üründür. Direk redüklenmiş demir ürünleri süngerimsi yapıda ve düşük görünür yoğunluğa sahip olan tam bir katı hal redüksiyon ürünü olup bu ürünlerde ergime gerçekleşmemiştir. G4 kodlu numune ve DRI ürünleri dışında bütün numunelerde, literatürde geçişli direk redüklenmiş demir olarak adlandırılan (TDRI) ürün elde edilmiştir. Bu ürünün metalik demir içeriği %93-95 arasında olup, kısmi cüruf ayırımı, daha düşük gözeneklilik ve daha yüksek metalizasyon derecesinden dolayı DRI'ya göre daha yüksek görünür yoğunluğa sahiptir. Deneysel çalışmalar sonucu üçüncü ve en uygun sonuçların elde edildiği G4 kodlu numune ise, baziklik oranı ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) 1,2, stokiyometrik oranı 2 olarak hazırlanan kompozit peletin mikrodalga fırın içerisinde oksijen gazı atmosferinde 20 dakika işleme tabi tutulması sonucu elde edilen demir tanesi olmuştur. Elde edilen bu ürünün, demir karbon

denge diyagramında beyaz dökme demir olarak adlandırılan bölgeye denk geldiği görülmüştür. Bu ürünün metal spektrometre cihazında yapılan analizinde %96,6 Fe, %2,4 C, %0,42 Si, %0,04 Mn, %0,14 S, %0,06 P içerdiği tespit edilmiştir.

15. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen 3 farklı ürünün makro sertlik değerlerine bakılmış, DRI ürünlerinin sertliği ortalama 18-54 HVN, TDRI olarak adlandırılan ürünlerin sertliği ise 100-138 HVN olarak ölçülmüştür. G4 kodlu numunenin sertlik ölçüm değerleri yaklaşık 320 HVN değerine denk geldiği görülmüştür. İşlem esnasında gerçekleşen karbürizasyon, metalin sıvılaşması ve bir araya toplanması, cürufun yapıdan ayrılması ve DRI'nın TDRI'ya ve ardından sonuç ürüne dönüşmesini sağlamıştır. Sıvı halde gerçekleşen karbon difüzyonu yüksek fırın pik demirine benzeyen kaliteli bir ürün üretmek için kritik öneme sahiptir. Mikrodalga içerisinde bu karbon difüzyonunun gerçekleşmesi için yeterli işlem süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir.

16. Son bölümde ise fizibilite çalışması yapılarak, bu tez çalışmasından elde edilen ürün, yüksek fırın prosesi, döner hazneli fırın prosesi ve diğer sünger demir üretim prosesleri ile elde edilen ürünlerle kıyaslanmış, bu çalışmadan elde edilen ürünün, diğer yöntemlere nazaran daha ekonomik olduğu görülmüştür.

Çalışmalar sonucu %96,6 Fe, %2,4 C içeren beyaz dökme demir vasfında bir ürün elde edilmiş olup bu yöntemin, hem ekonomik açıdan, hem de işlem süresi ve enerji verimliliği açısından yüksek fırın teknolojisine alternatif olabileceği ispatlanmıştır.

11. ÖNERİLER

1. Redükleyici amil olarak çay tesis atıkları karbonize ürünü kullanılan bu çalışmada, ülkemizin biyokütle potansiyeli göz önüne alınarak farklı atıkların da değerlendirilebilme olanakları incelenmelidir.

2. Ülkemizin linyit bakımından zengin olduğu bilinmektedir. Tek başına linyit kullanılarak redüksiyon çalışmaları yapılmalı ve ardından biyokütle atıklarının karbonize ürünleri ile çeşitli oranlarda karışımlar hazırlanarak etkisi incelenmelidir.

3. Bu çalışmada yaygın kullanıma sahip mutfak tipi bir mikrodalga fırın kullanılmıştır. 800 W maksimum gücüne sahip olan cihazda 20 dk.'da elde edilen ürünün sanayi tipi bir mikrodalga fırında daha yüksek güce sahip bir magnetronla daha kısa sürede elde edilebilir.

4. Pota malzemesinin ve şeklinin redüksiyon işlemlerinde çok önemli olduğu bu doktora çalışmasında görülmüştür. Endüstri uygulamalarında daha da önemli olacağı ve pilot tesis çalışmalarının yapılması gerektiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, B. B., Prasad, K. K., Sarkar, S. B., Ray, H. S.,** 2000, “Cold Bonded Ore–Coal Composite Pellets for Sponge Ironmaking, Part 1, Laboratory Scale Development” *Ironmaking and Steelmaking*, 27, No 6, December 2000, 421-425(5).
- Agrawal, B. B., Chauhan, G. I. S.,** 2006, “Development of Ore-Coal Composite Pellets for Sponge Ironmaking”, *EPD Congress*, 241.
- Anameric, B., Kawatra, S. K.,** 2004, “A Laboratory Study Relating to the Production and Properties of Pig Iron Nuggets”, *Annual SME Meeting, Metallurgical Process Fundamentals: Pyrometallurgical Processing Session*, 04-98.
- Anameric, B., Kawatra, S. K., Rundman, K. B.,** 2005, “Carburization Effects on the Pig Iron Nugget Production”, *Annual SME Meeting, Metallurgical Process Fundamentals: Pyrometallurgical Processing Session*.
- Anameric, B., Rundman, K. B., Kawatra, S. K.,** 2006, “Carburization effects on pig iron nugget making”, *MINERALS & METALLURGICAL PROCESSING*, 23, No 3 • August 2006
- Anameric, B., Kawatra, S. K.,** 2007, “The Microstructure of the Pig Iron Nuggets”, *ISIJ International*, 47 No 1, 53–61
- Anklekar, R. M., Bauer, K., Agrawal, D. K., Roy, R.,** 2005, “Improved mechanical properties and microstructural development of microwave sintered copper and nickel steel PM parts”, *Powder Metallurgy*, 2005, 48(1), 39–46.
- Annual Book of ASTM Standards**, Vol 05, 06, 2003, “Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures”, Designation: D 5142-02a, January 2003.
- Arancı, E.,** 2014, “Mekanik Aktivasyon İşlemine Tabi Tutulmuş Demirli Mangan Oksit Cevherinden Karbotermik Yöntemle Ferromangan Üretimine Karbonize Çay Atıklarının Etkisi”, *Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- ASM Handbook**, 2004, “Metallography and Microstructures”, Sayı 9, 814.
- Baláž, P.,** 2003, “Mechanical Activation in Hydrometallurgy”, *Int. J. Miner. Process*, 72, 341-354, (2003).
- Baláž, P.,** 2008, “Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering”, Berlin, Springer, (2008).
- Bay, B.,** 2006, “Çeşitli Biyokütle Kaynaklarının Termal Davranımının İncelenmesi” *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ*

- Beer, J., Worrell, E., Blok, K.,** 1998, “Future Technologies for Energy-Efficient Iron and Steel Making”, *Energy Environ.* 1998. 23:123–205
- Benkli, Y. E,** 2008, “Soğukta Sertleşen Kompozit Peletlerin Yarı Ergitme Şartlarında İndirgenmesinin Araştırılması”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Benkli, Y. E., Boyrazlı, M., Artır, R., Çizmecioglu, Z.,** 2009, “Soğukta Sertleşen Kompozit Pelet Üretiminde Bağlayıcı Olarak Jöle İlavesinin Araştırılması”, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS’09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye
- Bhattacharya, M., Basak, T.,** 2016, “A review on the susceptor assisted microwave processing of materials”, *Energy* 97 (2016), 306-338
- Biol, B.,** 2007, “Divriği Pelet Konsantresinden Kompozit Pelet ve Demir Tanesi Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Bogdandy, L. V., Engell, H. J.,** 1971, “The Reduction of Iron Ore: Scientific Basis and Technology”, Springer/Verlag, Berlin, 33.
- Bor, F. Y.,** 1989, “Ekstraktif Metalurji Prensipleri”, Kısım II, İTÜ Kütüphanesi, Sayı 1389, İstanbul, 284
- Boyrazlı, M.,** 2008, “Demir Cevherleri İçerisindeki Safsızlıkların Olumsuz Etkilerinin Giderilme Yollarının Araştırılması”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boyrazlı, M.,** 2014, “Demir ve Çelik Üretiminde Yeni Teknolojiler” Ders Notları F.Ü. Met. ve Malz. Müh. Böl.
- Castro, E. R., Mourao, M. B., Jermolovicius, L. A., Takano, C., Senise, J. T.,** 2012, “Carbothermal Reduction of Iron Ore Applying Microwave Energy”, *Steel Research International* 83 (2012) No. 2, 131-138
- Chandrasekaran, S., Basak, T., Ramanathan, S.,** 2011, “Experimental and theoretical investigation on microwave melting of metals”, *J Mater Process Technol.*, 2011, 211 (3):482–487.
- Chandrasekaran, S., Basak, T., Srinivasan, R.,** 2013, “Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures”, *Int Commun Heat Mass*, 2013, 48:22–27.
- Çağlar, A.,** 2004, “Çay Atığının Katalitik Pirolizi: Sıvı Ürün Verimi Üzerine Katalizörlerin Etkisi”, Ekim 2004 Cilt:12 No:2 Kastamonu Eğitim Dergisi, 385-392
- Chang, I., Zhao, Y.,** 2013, “Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications”, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: 60

- Chinje, U. F., Jeffes, J. H. E.,** 1989, “Effects of Chemical Composition of Iron Oxides on Their Rates of Reduction”, *Ironmaking and Steelmaking*, 16, 90-95. 1989.
- Chunpeng, L., Yousheng, X., Yixin, H.,** 1990, “Application of microwave radiation to extractive metallurgy”, *Chin. J. Met. Sci. Technol*, 6 (2), 121–124.
- Clark, D. E., Folz, D. C., West, J. K.,** 2000, “Processing materials with microwave energy”, *Mater Sci Eng A*. 2000;287(2): 153–158.
- Clark, N., Jones, N., Setchi, R., Porch, A.,** 2018, “Particle size characterisation of metals powders for Additive Manufacturing using a microwave sensor”, *Powder Technology* 327, 536–543
- Crane, C. A., Pantoya, M. L., Weeks, B. L., Saed, M.,** 2014, “The effects of particle size on microwave heating of metal and metal oxide powders”, *Powder Technol.*, 2014, 256:113–117.
- Çevik, B.,** 2017, “Demir Çelik Sektörü”, Türkiye İş Bankası, İktisadi Araştırmalar Bölümü, Şubat 2017
- Çizmecioğlu, Z., Sarıdede, M. N.,** 2005, “Türkiye İçin Uygun Sünger Demir Üretim Teknolojisinin Araştırılması”, Erdemir Maden tarafından YTÜ’ye hazırlatılan Proje, İstanbul.
- Davis, C. G., McFarlin, J. F., Pratt, H. R.,** 1982, “Direct Reduction Technology and Economics” *Ironmaking and Steelmaking*, 9 (3): 93-129.
- Demir, I.,** 2006, “An investigation on the production of construction brick with processed waste tea”, *Building and Environment*, 41 (9), 1274-1278.
- Demirbaş, A.,** 1999, “Briketleme İşlemi Yoluyla Çay Atıklarının Değerlendirilmesi”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 21 (3), 215-220.
- Dieter, B.,** 2003, “Physical waves in adsorption technology, Separation and Purification Technology”, *Cilt* 33, 163-177
- Edstrom, J. D., Bitsianes, G.,** 1955, “Solid State Diffusion in the Reduction of Magnetite”, *Trans. Met. AIME; Journal of Metals*, Haziran 1955, Sayı 7, Cilt 6, 760–765
- Ekmekçi, Z.,** 1990, “Yüksek Alan Şiddetli Sürekli Mıknatıslı Manyetik Ayırıcılar: Özellikleri ve Uygulamalar” *Madencilik Dergisi*, Cilt 29, Sayı 3, 39-46
- Eisele, T. C., Kawatra, S. K.,** 2003, “A Review of Binders in Iron ore Pelletization”, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 24: 1-90, 2003
- El-hussiny, N. A., Shalabi, M. E. H.,** 2011, “A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process”, *Powder Technol.* 205, 217–223.

- Erdemoğlu, M., Baláz, P.**, 2012, “An Overview of Surface Analysis Techniques for Characterization of Mechanically Activated Minerals”, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 33: 65–88, 2012
- Ersoy, S.**, 2007, “Endüstriyel Çay Yaprak Lifi Atık Materyallerinin Ses Absorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Makine Mühendisliği Mekatronik Bölümü.
- Ertuğrul, O., Park, H. S., Onel, K., Porada, M. W.**, 2014, “Effect of particle size and heating rate in microwave sintering of 316L stainless steel”, *Powder Technol.*, 2014, 253:703–709.
- Ersöz, T., Düğenci, M., Ünver, M., Eyiol, B.**, 2015, “Demir Çelik Sektörüne Genel Bir Bakış ve Beş Milyon Ton Üstü Demir Çelik İhracatı Yapan Ülkelerin Kümeleme Analizi ile İncelenmesi”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 4(2), 75-90
- Ersundu, A. E.**, 2007, “Yerli Demir Cevherlerinin Sünger Demir Üretimine Uygunluğunun Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eskibalcı, M. F.**, 2007, “Cevher Hazırlama ve Zenginleştirmede Mikrodalga Enerjisinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi
- Ford, J. D., Pei, D. C. T.**, 1967, “High Temperature Chemical Processing Via Microwave Absorption”, *J. Microwave Power* 2 (2), 61–64.
- Forsmo, S. P. E., Hägglund, A.**, 2003, “Influence of the olivine additive fineness on the oxidation of magnetite pellets”, *International Journal of Mineral Processing* 70 (2003), 109-122
- Firth, C. V.**, 1944, *Proc Blast Furnace*, 4, 46, 49-69.
- Gamit, D., Mishra, R. R., Sharma, A. K.**, 2017, “Joining of mild steel pipes using microwave hybrid heating at 2.45 GHz and joint characterization”, *J Manuf Process.*, 2017, 27:158–168.
- Ghosh, A., Mungolge, M., Gupta, N., Tiwari, S.**, 1999, “A Preliminary Study of Influence of Atmosphere on Reduction Behavior of Iron Ore-Coal Composite Pellets” *ISIJ International*, 39. No. 8, 829-831.
- Göktaş, M.**, 2013, “Mermer Sanayi Atıklarından Yapay Kalsiyum Silikat Üretiminde Aşırı Öğütmenin Etkilerinin Seramik Malzemeler Üzerinde Araştırılması”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya
- Graham, R. K.**, 1983, “Cold Bonding Mineral Pelletization”, US4402736 Patent
- Grote, K. H., Antonsson, E.**, 2008, “Handbook of Mechanical Engineering”, Springer
- Gupta, S. S., Venkataramana, R.**, 2000, “Mathematical Model of Air Flow during Iron Ore Sintering Process” 2000, Ironmaking Conference Proceedings

- Gupta, M., Leong, W. W.**, 2007, “Microwaves and Metals”, ISBN: 978-0-470-82272-2.
- Gülser, C., Pekşen, A.**, 2003, “Using tea waste as a new casing material in mushroom (*Agaricus bisporus* (L.) sing.) cultivation”, *Bioresource Technology*, 88, 153-156.
- Gündoğdu, A., Duran, C., Bulut, V. N., Serencam, H., Soylak, M., İmamoğlu, M., Şentürk, H. B.**, 2007, “Çay Fabrikası Çay Atıklarından Aktif Karbon Eldesi ve Sulardan Metal Uzaklaştırılmasında Kullanılması”, 21. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.
- Gürten, İ. I.**, 2008, “Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi
- Habashi, F.**, 1997, “Handbook of Extractive Metallurgy”, Cilt I, 35-60, Wiley-VCH, Weinheim.
- Hacifazlıoğlu, H.**, 2011, “Manyetik Ayırmadaki Son Gelişmeler ve Alternatif Manyetik Ayırıcı Tiplerinin Tanıtılması”, *İstanbul Yerbilimleri Dergisi*, 24, 75-93
- Haque, K. E.**, 1999, “Microwave energy for mineral treatment processes- a brief review”, *International Journal of Mineral Processing*, 57, 1-24.
- Hayashi, M., Yokoyama, Y., Nagata, K.**, 2010, “Effect of particle size and relative density on powdery Fe_3O_4 microwave heating”, *J Microw Power Electromagnetic Energy*, 2010, 44(4):198–206.
- Hayashi, M., Takeda, K., Kashimura, K., Watanabe, T., Nagata, K.**, 2013, “Carbothermic Reduction of Hematite Powders by Microwave Heating”, *ISIJ International*, 53, No. 7, 1125–1130
- Hooley, P. L., Sterneland, J., Hallin, M.**, 2001, “Evaluation of High Temperature Properties of Blast Furnace Burden” 1st International Meeting on Ironmaking, Belo Horizonte, Brazil. September 24-26,2001.
- Huang, Z., Wu, K., Hu, B., Peng, H., Jiang, T.**, 2012, “Non-Isothermal Kinetics of Reduction Reaction of Oxidized Pellet under Microwave Irradiation”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2012, 19(1): 01-04
- Huey, H. E., Morrow, M. S.**, 2004, “Microwave interactions in the melting of metals”, *Proceedings of the Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications*, R.L. Schulz and D.C. Folz (Eds), The Microwave Working Group Ltd., Arnold, Maryland, 2004, 286–293.
- Ishizaki, K., Stir, M., Gozzo, F., Civera, J. M. C., Vaucher, S., Nicula, R.**, 2012, “Magnetic microwave heating of magnetite-carbon black mixtures”, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 1007-1012

- Kahriman, A., Başçetin, A.,** 2000, “Avrupa Birliği Üyelik Sürecinde Doğal Kaynaklarımızın Önemi-Demir II” İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü-İstanbul (2000).
- Kanat, A.,** 2001, “İ.T.Ü. KOSGEB’de geliştirilmekte olan mikrodalga fırında elma meyvesinin kurutulmasına yönelik bir çalışma”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.
- Kaya, M.,** 1991, “Flotasyon El Kitabı I” Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Eskişehir, Nisan, 98-99
- Kawatra, S. K., Ripke, S. J.,** 2002, “Effects of Bentonite Fiber Formation in Iron Ore Pelletization”, International Journal of Mineral Processing, 65 (2002)- 141-149
- Kawatra, S. K., Anameric, B., Eisele, T. C.,** 2005, “Single-Step Ironmaking from Ore to Improve Energy Efficiency”, Final Technical Report, Ekim 2005
- Kelly, R. M., Rowson, N. A.,** 1995, “Microwave Reduction of Oxidised Ilmenite Concentrates”, Minerals Engineering, 8, No. 11, 1427-1438.
- Kırıkoğlu, M. S.,** 1992, “Maden Yatakları”, İTÜ Maden Fakültesi Maden Yatakları-Jeokimya Anabilim Dalı, İstanbul, 166
- Kobe Steel Ltd.,** 2005, “ITmk3 Process”, Iron Unit Division
- Komarov, S. V., Kasai, E.,** 2004, “Simulation of sintering of iron ore bed with variable porosity” Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University Phoenix User Conference Melbourne
- Kurşun, İ., Acarkan, N., Kökkılıç, O.,** 2005, “Manyetik Ayırma ile Demir Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Son Gelişmeler”, Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madencilik ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul, 331-334
- Küçükali, S.,** 2015, “Çay Fabrikası Atıklarının Pirolyzi ve Pirolyz Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi”, İnovatif Kimya Dergisi, Yıl:3, Sayı:23, Haziran 2015.
- Kütük, C.,** 2000, “Çay Atığı Kompostu ve Atık Mantar Kompostunun Yetiştirme Ortamı Bileşeni Olarak Süs Bitkisi Yetiştiriciliğinde Kullanılması”, MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5 (1-2), 75-86.
- Lin, I. J., Krush-Bram, M., Rosenhouse, G.,** 1997, “The beneficiation of minerals by magnetic jigging, Part 1, Theoretical aspects” International Journal of Mineral Processing 50 (1997) 143-159
- Luo, J., Hunyar, C., Feher, L., Link, G., Thumm, M., Pozzo, P.,** 2004, “Potential advantages for millimeter-wave heating of powdered metals”, Int J Infrared Millimeter Waves, 2004, 25:1271–1283.

- Malkoç, E., Nuhoglu, Y.,** 2004, “Çay fabrikası atıkları ile atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi”, 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 2-4 Haziran, 2004, 475-478.
- Man, Y., Feng, J.,** 2016, “Effect of iron ore-coal pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide”, *Powder Technology*, 301,1213-1217.
- McKewan, W. M.,** 1965, “Kinetics of Reduction of Iron Ores”, *Steelmaking, The Chipman Conference*, MIT Press, 141-165.
- Meech, A. J., Paterson, J. G.,** 1984, “Agglomeration of Iron Ores and Concentrates”, United States Patent, August, 14, 1984, Patent No: 4 465 510
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., Bermúdez, J. M.,** 2010, “Microwave heating processes involving carbon materials”, *Fuel Processing Technology*, 91, (2010), 1–8.
- Mishra, R. R., Sharma, A. K.,** 2015, “A new in-situ casting technique using microwave energy at 2.45 GHz”, *Proceedings of the India International Science Festival, IITDelhi, India, 2015*
- Mishra, R. R., Sharma, A. K.,** 2016a, “Microwave–material interaction phenomena: heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing”, *Compos Part A Appl S.* 2016, 81:78–97.
- Mishra, R. R., Sharma, A. K.,** 2016b, “On mechanism of in-situ microwave casting of aluminium alloy 7039 and cast microstructure”, *Mater Des.*, 2016;112:97–106.
- Mishra, R. R., Sharma, A. K.,** 2017, “Structure-property correlation in Al–Zn–Mg alloy cast developed through insitu microwave casting”, *Mater Sci Eng A.* 2017;688: 532–544.
- Mohamed, O. A., Shalabia, M. E. H., El-Hussinya, N. A., Khedr, M. H., Mostafa, F.,** 2003, “The role of normal and activated bentonite on the pelletization of barite iron ore concentrate and the quality of pellets” *Powder Technology* 130 (2003) 277– 282
- Monazam, E. R., Breault, R. W., Siriwardane, R.,** 2014, “Kinetics of Magnetite (Fe_3O_4) Oxidation to Hematite (Fe_2O_3) in Air for Chemical Looping Combustion”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53 (34), 13320–13328
- Mondal, A., Upadhyaya, A., Agrawal, D.,** 2010, “Microwave and conventional sintering of 90W–7Ni–3Cu alloys with premixed and prealloyed binder phase” *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 6870–6878
- Moore, J. J.,** 1981, “Chemical Metallurgy”, Butterworth&Co (Publishers) Ltd, British Library, ISBN: 0-408-00567-X.
- Mourao, M. B., Santos, D. M.,** 2004, “High Temperature Reduction of Iron Oxides by Solid Carbon or Carbon Dissolved In Liquid Iron–Carbon Alloy”, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 33: 229–235

- Nagata, K., Kojima, R., Murakami, T., Susa, M., Fukuyama, H.**, 2001, “Mechanisms of Pig-iron Making from Magnetite Ore Pellets Containing Coal at Low Temperature”, *ISIJ International*, 41 (2001), No. 11, 1316–1323.
- Negami, T.**, 2001, “ITmk3-Premium Ironmaking Process for the New Millennium” Direct From Midrex 1st. Quarter.
- Oliveira, F. A. C., Marcelo, T., Alves, C., Santos, M., Mascarenhas, J., Trindade, B.**, 2014, “Effect of particle size of starting oxide powders on the performance of doped-lanthanum oxyapatite produced by mechanical alloying followed by microwave sintering”, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 1455–1461
- Orhan, Y., Büyükgüngör, H.**, 1993, “The removal of heavy-metals by using agricultural wastes”, *Water Science and Technology*, 28, 247-255, 1993.
- Ostwald, W.**, 1887, “Lehrbuch der Allgemeinen Chemie”, Leipzig
- Ozmak, M.**, 2010, “Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi
- Öcal, Y.**, 2014, “Demir-Çelik Sektöründe Atık Yönetimi”, T.C. Kalkınma Bakanlığı, İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü, Yayın No:2911
- Önal, G., Ateşok, G.**, 1994, “Cevher Hazırlama El Kitabı”, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Mayıs,1994,9/207
- Özçimen, D.**, 2007, “Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, İTÜ
- Özdemir, Z. Z.**, 2011, “Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon İle Zeytin Atıksularında Kirlilik Parametrelerine Bakış”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi
- Öztürk, S.**, 2018, “Dökme Demirler”, KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- Padden, S. A., Reed, J. S.**, 1993, “Grindings Kinetics and Wear During Attrition Milling”, Reprinted from *Ceramic Bulletin*. 72, No:3, 1993 by The American Ceramic Society Bull., 77, 101-103.
- Peacey, J. G., Davenport, W. G.**, 1979, “The Blast Furnace Theory and Practice”, Pergamon Press, 1st edition
- Pistorius, P. C., de Villiers, E. E.**, 2000, “Reduction rates in self-reducing pellets”, In: Poole, W.J., (Ed.), *The Brimacombe Memorial Symposium, Poster Proceeding*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Quebec, 129–139
- Qiu G., Jiang T., Huang Z., Zhu D., Fan X.**, 2003, “Characterization of Preparing Cold Bonded Pellets for Direct Reduction Using an Organic Binder” *ISIJ International*, 43 No. 1, 20–25.

- Qiu, G., Jiang, T., Fan, X., Zhu, D., Huang, Z.**, 2004a, “Effects of binders on balling behaviors of iron ore concentrates” *Scandinavian Journal of Metallurgy* 2004, 33:39-46
- Qiu, G., Jiang, T., Fa, K., Zhu, D., Wang, D.**, 2004b “Interfacial characterizations of iron ore concentrates affected by binders” *Powder Technology* 139 (2004) 1-6
- Samskog, P. O., Broussad, A., Chaigneau, R., Mertins, E., Forssberg, E.**, 2002, “Improvement of Blast Furnace Pellet Quality Through an Integrated Analysis of the Product Chain and Process Modelling”, Final Report on ECSC Project Contract No 7215-PP/001, Report EUR 20291 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 74.
- Sarıdede, M. N.**, 1998, “Döner Fırında Sünger Demir Üretimi” Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sato, M., Fukusima, H., Ozeki, F., Hayasi, T., Saito, Y., Takayama, S.**, 2004, “Experimental Investigation of the Mechanism of Microwave Heating in Powder Metals” *Proc. 29th International Conference on Infrared and Millimeter Waves*, Eylül 2004, Karlsruhe, 831–832.
- Seaton, C. E., Foster, J. S., Velasco, J.**, 1983, “Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char”, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 23, 490–496.
- Seth, B. B. L., Ross, H. U.**, 1965, “The Mechanism of Iron Oxide Reduction”, *Trans. Met. Soc., AIME*, Sayı 233, Ocak 1965, 180-185.
- Sharma, A. K., Mishra, R. R.**, 2017, “Role of particle size in microwave processing of metallic material systems”, *Materials Science and Technology*, 2017
- Sharma, T.**, 1993, “Ironmaking Steelmaking” 20, 362-365.
- Sheinberg, H., Meek, T. T., Blake, R. D.**, 2010, “Microwaving of normally opaque and semiopaque substances”, *US Patent 4942278*, 17 Temmuz 1990.
- Singh, S., Gupta, D., Jain, V., Sharma, A. K.**, 2015, “Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review”, *Materials and Manufacturing Processes*, 30: 1–29, 2015
- Smith, W. F.**, 1993, “Structure and Properties of Engineering Alloys”, *McGraw-Hill Materials Science and Engineering Series*, 2nd Edition, 1-41, 82.
- Standish, N., Worner, H.**, 1991, “Microwave application in the reduction of metal oxides with carbon”, *Iron and Steel Maker* 18 (5), 59–61.
- Sun, S., Lu, W.-K.**, 1999, “A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in an Ore/Coal Composite”, 1999, 39, Sayı 2, 123-129.
- Surat, M. S.**, 2015, “Bazı Polimerler, Şeker Pancarı Küspesi ve Karışımlarının Termal Parçalanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi”, *Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*.

- Suryanarayana, C.**, 2001, “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science 46, 1–184
- Sümer, S. K., Kavdır, Y., Çiçek, G.**, 2016, “Türkiye’de Tarımsal ve Hayvansal Atıklardan Biyokömür Üretim Potansiyelinin Belirlenmesi”, KSÜ Doğa Bil. Derg., 19(4), 379-387, 2016
- Şener, M.**, 2012, “Mekanik Aktivasyonun Jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Isıl Davranışına Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya
- Şeşen, K. M.**, 1986, “Avnik Demir Cevherlerinden Hazırlanan Peletlerin İndirgenme Davranışlarına CaO , Na_2O ve K_2O ’in Etkisi” Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1986
- Takayama, S., Link, G., Miksch, S., Sato, M., Ichikawa, J., Thumm, M.**, 2006, “Millimetre wave effects on sintering behaviour of metal powder compacts”, Powder Metall. 2006, 49 (3), 274–280.
- Thostenson, E. T., Chou, T. W.**, 1999, “Microwave processing: Fundamentals and applications”, Composites, Cilt 30, 1055-1071
- Tiftik, B. E.**, 2006, “Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi
- Tlgerschiöld, M., Hmoni, P. A.**, 1950, “Aime preprint, Blast Furnace”, 18-53.
- Toraman, Ö., Depci T.**, 2007, “Kömürde Mikrodalga ile Ön İşlem Uygulamaları”, Madencilik, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayın Organı, 46.
- Treptow, R. S., Jean, L.**, 1998, “The Iron Blast Furnace a Study in Chemical Thermodynamics” Journal of Chemical Education , 75, No 1, Ocak 1998
- Tuncel, S., Arı, N., Yoleri, B., Şahiner, M.**, 2017, “Dünyada ve Türkiye’de Demir”, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Eylül 2017
- Vanderheyden, B., Mathy, C.**, 2000, “Mathematical Model of the Sintering Process Taking into Account Different Input Gas Conditions” La Revue de Métallurgie 2001., International Steelmaking Conference, Paris, Aralık, 13-14.
- Velichko, A.**, 2008, “Quantitative 3D Characterization of Graphite Morphologies in Cast Iron using FIB Microstructure Tomography”, Saarland University, Faculty of Natural Sciences and Engineering
- Veronesi, P., Leonelli, C., Bassoli, E., Gatto, A., Iuliano, L.**, 2003, “Microwave assisted sintering of SLS green metal parts”, Proc. Sintering 2003, September 15–17, 2003, Penn State University, Pennsylvania, USA.
- Vining, K.**, 2005, “Iron Ore Sintering Using Charcoal”, CSIRO Minerals-Iron Ore Processing, 8 Temmuz 2005

- Walkiewicz, J. W., Kazonich, G., McGill, S. L.,** 1988, “Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds”, *Miner. Metall. Proc.* 5, 1988, 39–42.
- Wang, Y., Forsberg, E.,** 2007, “Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution”, *China Particuology*, 5, 193-201, (2007).
- Weiss, N. L.,** 1985, “SME Mineral Processing Handbook”, Published by SME AIME New York 25-1, 25-17
- Wills, B. A., Munn, T. N.,** 2006, “Mineral Processing Technology”, An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Seventh Edition Elsevier Science & Technology Boks, Ekim 2006, 226
- Wright, J. K., Bowling, K. McG., Morrison, A. L.,** 1981, “Reduction of Hematite Pellets with Carbonized Coal in a Static Bed” *Transactions of ISIJ*, 21, 149-155.
- Wu, L. Z., Ding, J., Jiang, H. B., Chen, L. F., Ong, C. K.,** 2005, “Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 285 (2005) 233–239
- Xu, L., Srinivasakannan, C., Peng, J., Guo, S., Xia, H.,** 2017, “Study on characteristics of microwave melting of copper powder”, *J Alloys Comp.* 2017;701:236–243.
- Yalçın, H., Bozkaya, Ö.,** 2016, “Sivas-Divriği Demir Yatağı Kireçtaşı-Ofiyolit-Granitoyid Üçlü Dokanağında Flogopit Oluşumları”, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, Cilt 59, Sayı 1, Ocak 2016
- Yalınkılıç, M. K., Altun, L., Kalay, H. Z.,** 1996, “Çay Fabrikaları Çay Yaprağı Artıklarının Kompostlaştırılarak Orman Fidanlıklarında Organik Gübre Olarak Kullanılması”, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 18, 28-32.
- Yurdağül, A., Güngör, Y., Laçın, D.,** 2005, “Demir Jeokimyası ve Cevher Minerallerinin Özellikleri”, *Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciliği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 23-25 Haziran 2005, İstanbul.407-415
- Zafar, S., Sharma, A. K.,** 2016, “Abrasive and erosive wear behaviour of nanometric WC-12Co microwave clads”, *Wear.* 2016;346:29–45.
- Zhao, Z., Hu, W.,** 2016, “Synthesis and characterization of chromium carbide nanopowders processed by mechanical alloying assisted microwave heating route”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 58, August 2016, 206-210
- Zolriasatein, A., Shokuhfar, A., Safari, F., Abdi, N.,** 2018, “Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles”, *Micro & Nano Letters*, 2018, 13, No 4, 448-451

Zuo, G., 2002, “Study of the Primary Slag Formation of Pellet in the Course of Descent in the Blast Furnace” Some preliminary experimental results

İnternet Kaynakları

URL-1, <https://www.maxicep.com/forum/konu/ilk-uretilen-demir-demirin-icadi-demiri-kim-buldu.482532/>, 25 Haziran 2018

URL-2, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Doğal Kay. ve Eko. Bült. (2016) 21: 69-73, http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/kutuphane/ekonomi-bultenleri/2016_21/21-6.pdf, 25 Haziran 2018

URL-3, <http://www.matil.org/tr/haberler/celik-sektoru/2017-yili-turkiye-ham-celik-uretimi-degerlendirmesi-1155.html>, 25 Haziran 2018

URL-4, T.C. Kalkınma Bakanlığı Onuncu Kalkınma Planı (2014-2018), Demir-Çelik Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2014, ISBN: 978-605-4667-64-2, KB: 2869 - ÖİK: 719, <http://www.cka.org.tr/dosyalar/Ozel%20İhtisas%20Komisyonu%20Raporlar%C4%B1/Demir-%C3%87elik%20%C3%87al%C4%B1%C5%9Fma%20Grubu%20Raporu.pdf>, 25 Haziran 2018

URL-5, US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>, 25 Haziran 2018

URL-6, Demir Çalışma Grubu, (2001), “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Metal Madenler Alt Komisyonu, Demir Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2624 - ÖİK: 635, Ankara, <http://www.maden.org.tr/meslegimiz/oik635.pdf>, 25 Haziran 2018

URL-7, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Melas> , 20 Mart 2015

URL-8, <https://www.wisegeek.com/what-is-sponge-iron.html>, 20 Ekim 2018

URL-9, <https://www.tradeindia.com/fp2270883/Pellet-Sponge.html>, 20 Ekim 2018

URL-10, <https://financialtribune.com/articles/economy-business-and-markets/17472/plan-to-export-sponge-iron-to-turkey>, 20 Ekim 2018

URL-11, <http://metalgroupinternational.com/iron/> , 22.09.2018

URL-12, <https://dokumhane.net/2015/01/01/dokme-demir-turlerine-genel-bir-bakis/> , 20 Ekim 2018

URL-13, <http://ispatguru.com/white-cast-iron/> , 20 Ekim 2018

URL-14, <https://www.doitpoms.ac.uk/miclib> , 20 Ekim 2018

URL-15, <https://willmanind.com/what-is-grey-cast-iron/> , 20 Ekim 2018

URL-16, http://tr.wikipedia.org/wiki/Mikrodalga_f%C4%B1r%C4%B1n , 17 Haziran 2015

URL-17, <http://www.ilcx.com/icatlar/91-mikrodalga-firin.html> , 17 Haziran 2015

URL-18, <http://www.electrosense.com.tr/genel-bilgiler/elektromanyetik-radyasyon-nedir-> ,
17 Haziran 2015

URL-19, <http://www.muhandisalemi.com/curie-sicakligi-ne-anlama-gelir/> , 22.09.2018



ÖZGEÇMİŞ

Elif ARANCI ÖZTÜRK	
KİŞİSEL BİLGİLER	
ADRES :	<i>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23119 – ELAZIĞ</i>
E-POSTA :	<i>earanci@firat.edu.tr</i>
DOĞUM YERİ/TARİHİ:	<i>KARS/27.04.1987</i>
MEDENİ HALİ:	<i>Evli</i>
EĞİTİM BİLGİLERİ	
YÜKSEK LİSANS:	<i>2014, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ</i>
LİSANS:	<i>2013, Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, İktisat, ESKİŞEHİR</i>
ÖNLİSANS:	<i>2011, Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, Dış Ticaret Programı, ESKİŞEHİR</i>
LİSANS:	<i>2010, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ</i>
LİSE:	<i>2005, Seyhan Anadolu Lisesi, ADANA</i>
İŞ DENEYİMİ	
2012-	<i>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ Araştırma Görevlisi</i>
TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR	
<p>ARANCI ÖZTÜRK, E., BOYRAZLI, M., TURAN, M. D., ERDEMOĞLU, M., 2018, “The Effect of Grain Size on Microwave Interaction of Magnetite Ore Concentrates and Carbonized Tea Plant Wastes Mixture”, IMSTEC 2018, 17-19 Eylül 2018, 214-220, Nevşehir-TÜRKİYE, (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:4376536)</p> <p>ARANCI ÖZTÜRK, E., BOYRAZLI, M., TURAN, M. D., ERDEMOĞLU, M., 2018, “The Effect of Time of Grinding on Extended Grinding of Carbonized Tea Plant Waste and Magnetite Concentrate Mixture”, 4.EJONS, 11-13 Ağustos 2018, 296-306, Kiev-UKRAYNA, (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:4338466)</p> <p>ARANCI ÖZTÜRK, E., BOYRAZLI, M., 2017, “Effect of Processing Time on High Temperature Carbonization of Tea Plant Wastes”, ICACCHE 2017, 11-15 Ekim 2017, 79-84, Saraybosna-BOSNA-HERSEK, (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No:3606836)</p>	