

**SOĞUKTA SERTLEŞEN KOMPOZİT PELET ÜRETİMİNDE BAĞLAYICI
OLARAK MELAS KULLANIMININ REDÜKLENEBİLİRLİĞE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Engin ÇEVİK

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Mayıs 2011

Engin ÇEVİK tarafından hazırlanan “SOĞUKTA SERTLEŞEN KOMPOZİT PELET ÜRETİMİNDE BAĞLAYICI OLARAK MELAS KULLANIMININ REDÜKLENEBİLİRLİĞE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç. Dr. Yavuz SUN

.....

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 24/ 06/ 2011

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Mustafa ACARER (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)

.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yavuz SUN (KBÜ)

.....

...../...../2011

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Nizamettin KAHRAMAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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

Engin ÇEVİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOĞUKTA SERTLEŞEN KOMPOZİT PELET ÜRETİMİNDE BAĞLAYICI OLARAK MELAS KULLANIMININ REDÜKLENEBİLİRLİĞE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Engin ÇEVİK

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Yavuz SUN

Haziran 2011, 70 sayfa

Soğuk bağlı kompozit peletlerin özelliği hammaddelerin soğukta sertleşen bir bağlayıcı ile peletlenmesidir. Hâlihazırdaki peletlerde bağlayıcı olarak kullanılan bentonite alternatif olabilecek, pişirme kademesine gerek kalmadan pelete yeterli mukavemeti kazandırabilecek bağlayıcılar, pelet maliyetinin düşürülmesi ve işlem süresini kısaltmak, safsızlıkların olumsuz etkilerini minimize etmek ve düşük tenörlü demir cevherlerinin değerlendirilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır.

Bu çalışmada, Kardemir tesislerinden temin edilen hematit cevher konsantresinin peletlenmesinde bentonit yerine geçebilecek organik bir bağlayıcı olan melasın etkisi incelenmiştir. Cevher ve kok tane boyutu 100 µm' den küçük olacak şekilde öğütülmüş, üç farklı Fe/C oranında (%2,5, %3, %3,5) olacak şekilde karışım hazırlanmış, baziklik oranı 0,70 olacak şekilde kalsit ilavesinden sonra belirlenen oranlarda hazırlanan harman 10 dk süreyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Hazırlanan peletler 150 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulmuş peletler basma dayanımı, porozite testlerine tabi tutulmuşlardır. Herbir Fe/C oranı için optimum koşullar belirlendikten sonra üç farklı zamanda (15,30 ve 60 dk) ve üç farklı sıcaklıkta (1100,1200 ve 1300 °C) redüklenme işlemine tutulan kompozit peletlerin oksijen kaybı esasına dayanarak redüklenebilirlik dereceleri hesaplanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kompozit pelet, porozite, redüklenebilirlik.

Bilim Kodu : 915.1.081

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF MOLLASSES EFFECT ON REDUCTION BEHAVIOR OF COLD-BONDED COMPOSITE PELLETS

Engin ÇEVİK

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Materials Engineering Education

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Yavuz SUN

June 2011, 70 pages

Feature of iron-ore composite pellets is, raw materials pelletizing with a cold-hardening binder. Bentonite is the most widely used binder in iron ore pelletizing. However, there are some drawbacks with the use of bentonite . Using organic binder can reduce the pelletizing cost and shorten the processing time, minimize the negative effects of impurities and provides advantages such as low-grade iron ore evaluation.

The present thesis attempts to highlight molasses as a suitable binder for producing cold-bonded composite pellets. Iron ore was obtained from Karabük Iron and Steel Industry. Overall size ranges of all raw materials were $-100\ \mu\text{m}$. Pellets were prepared using coke having three different Fe/C (%2,5, %3, %3,5) ratios. Mixing of raw materials was done in glass jar for 10 minutes. The composite pellets were dried in open atmosphere for 24 h followed by drying at a temperature of $150\ ^\circ\text{C}$ for 3 h.

The pellets compressive strength were tested on a Shimadzu AG-IS 50 kN testing machine and porosity were measured by a simple technique based on Archimedes principle. Optimal conditions were determined with porosity and strength test. Reduction behaviour was investigated for 3 different temperature (1100, 1200, 1300 °C) and time (15, 30, 60 dk).

Key Words : Composite pellets, porosity, reduction.

Science Code : 915.1.081

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütölmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Yavuz SUN' a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Zorlandığım her anda desteğini hissettiren çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Hayrettin AHLATÇI ve Yrd. Doç. Dr Mustafa BOYRAZLI' ya teőekkürü bir borç bilirim. Deneylerimin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, Yrd.Doç. Dr Sadettin őAHİN'e, Arő.Gör. Süleyman YAőIN' a teşekkür ederim.

Oğluma, eőime ve aileme manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
DEMİR CEVHERLERİ	2
2.1. DEMİR CEVHERLERİ VE DOĞADA BULUNUŞU	3
2.2. BAŞLICA DEMİR CEVHERLERİ	4
2.2.1. Oksitler	4
2.2.1.1. Manyetit (FeO. Fe ₂ O ₃).....	4
2.2.1.2. Hematit (Fe ₂ O ₃)	4
2.2.1.3. Götüt (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O).....	5
2.2.1.4. Limonit (H ₂ Fe ₂ O ₄ .(H ₂ O) _n)	5
2.2.2. Sülfürler	6
2.2.3. Sülfatlar	6
2.2.4. Karbonatlar	6
2.2.4.1. Siderit (FeCO ₃)	6
2.3. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR CEVHERİ REZERVLERİ VE ÜRETİMİ.....	7
2.3.1. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri ve Üretimi.....	7

	<u>Sayfa</u>
2.3.1.1. Sivas-Malatya-Erzincan Bölgesi	8
2.3.1.2. Kayseri-Adana Bölgesi.....	8
2.3.1.3. Ankara-Kesikköprü Bölgesi	9
2.3.1.4. Batı Anadolu Bölgesi.....	9
2.3.1.5. Diğer Bölgeler	9
2.3.2. Dünya Demir Cevheri Rezervleri ve Üretimi.....	11
2.4. TÜRKİYE’DE DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ	13
2.5. DÜNYA’DA DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ.....	16
BÖLÜM 3	19
DEMİR CEVHERLERİ AGLOMERASYON YÖNTEMLERİ	19
3.1. SİNERLEME.....	19
3.2. NODÜLLEME.....	20
3.3. BİRİKETLEME	20
3.4. PELETLEME.....	21
3.4.1. Peletleme Yöntemleri.....	22
BÖLÜM 4.	24
SOĞUK BAĞLI KOMPOZİT PELETLER	24
4.1. SOĞUK BAĞLI KOMPOZİT PELET ÜRETİMİ.....	25
4.2. SOĞUK BAĞLI KOMPOZİT PELETLERİN REDÜKLENEBİLİRLİĞİ ..	28
BÖLÜM 5	38
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
5.1. DENEYLERDE KULLANILAN ARAÇ VE GEREÇLER	38
5.1.1. Kırıcı.....	38
5.1.2. Değirmen	39
5.1.3. Elek	39
5.1.4. Manyetik Karıştırıcı.....	40
5.1.5. Etüv	40
5.1.6. Peletleme Cihazı	41
5.1.7. Fırın	41

	<u>Sayfa</u>
5.1.8. Hassas Terazi	42
5.2. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN CİHAZLAR.....	42
5.2.1. Tane Boyut Analiz Cihazı	42
5.2.2. Işın Mikroskobu.....	43
5.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu	43
5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	44
5.3.1. Demir Cevheri ve Hazırlanması.....	44
5.3.2. Kok Tozu ve Hazırlanması	44
5.3.3. Kalsit Tozu ve Hazırlanması	44
5.3.4. Bağlayıcı Melasın Hazırlanması.....	44
5.3.5. Granulize Şamot Refrakter Tuğlanın Hazırlanması	45
5.1.6. XRF Analizi.....	45
5.3.7. XRD Analizleri.....	45
5.3.8. Cevherlerin Peletlenmesi	45
5.3.9. Basma, Porozite ve Redüklenebilirlik Testleri.....	46
5.3.9.1. Porozite.....	47
5.3.9.2. Basma Testi	47
5.3.9.3. Redüklenme Derecesinin Hesaplanması	48
BÖLÜM 6	49
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
6.1. XRD ve XRF İNCELEMELERİ.....	49
6.1.1. Demir Cevheri.....	49
6.1.2. Kalsit.....	50
6.2. KÖMÜR ANALİZİ.....	51
6.3. PELETLEME DAVRANIŞI	51
6.2. BASMA DAYANIMI	52
6.3. POROZİTE.....	53
6.4. REDÜKLENEBİLİRLİK	54
6.3. MİKROYAPI İNCELEMELERİ	58

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 7	65
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Demir üretiminde kullanılan demir mineralleri	7
Şekil 2.2. Türkiye demir cevheri rezervleri.....	10
Şekil 2.3. Yıllara göre Türkiye demir üretimi	10
Şekil 2.4. Yıllara göre Türkiye’de toplam çelik üretimi	13
Şekil 2.5. Yıllara göre Türkiye’de yüksek fırın üretimi	14
Şekil 2.6. Türkiye’de yöntemlere göre ham çelik üretimi.....	15
Şekil 2.7. Yıllara göre Dünya’ da toplam çelik üretimi	16
Şekil 2.8. Yıllara göre Dünya’da yüksek fırın üretimi	17
Şekil 3.1. Sinterlenmiş demir cevheri	20
Şekil 3.2. Pelet üretim akış şeması.....	21
Şekil 3.3. Peletlenmiş demir cevheri.....	22
Şekil 3.4. Peletleme yöntemleri.....	23
Şekil 4.1. Kurutma süresinin basma dayanımına etkisi	26
Şekil 4.2. Bağlayıcı miktarının basma dayanımına etkisi	27
Şekil 4.3. Kür süresine bağlı olarak peletlerin basma dayanım yüzdeleri	28
Şekil 4.4. Doğrudan redüklenmiş demir eldesinde pelette görülen safhalar	28
Şekil 4.5. Redüklenmiş kompozit peletlerin yan kesit mikroyapı fotoğrafları	29
Şekil 4.6. Sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi	30
Şekil 4.7. 1450 °C’de üretilen demir taneleri ve yüksek fırın pik demiri ile kıyaslanması	30
Şekil 4.8. Bağlayıcı ve süreye göre redüklenme derecesi	31
Şekil 4.9. Peletlerin farklı sıcaklıklarda fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü.....	32
Şekil 4.10. Peletlerin farklı sürelerde fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü.....	32
Şekil 4.11. Üretilen demir tanesinin görünümü	33
Şekil 4.12. Üretilen demir tanesinin mikroyapısı.....	33

Şekil 4.13. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak redüklenme derecesi	34
Şekil 4.14. Sivas divriği B kafa demir cevheri için sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında (=0,40) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi	35
Şekil 4.15. Sivas divriği B kafa demir cevheri için sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında (=0,45) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi	35
Şekil 4.16 Sivas divriği B kafa demir cevheri için sabit C_{fix}/Fe_{top} oranında (=0,50) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi	36
Şekil 4.17. 1375 °C’de % 20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi	37
Şekil 4.18. 1400 °C’de % 20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi	37
Şekil 5.1. Deneyleerde kullanılan çeneli kırıcı.	38
Şekil 5.2. Deneyleerde kullanılan bilyalı değirmen.	39
Şekil 5.3. Deneyleerde kullanılan elekler	39
Şekil 5.4. Deneyleerde kullanılan manyetik karıştırıcı	40
Şekil 5.5. Kurutma işleminde kullanılan etüv	40
Şekil 5.6. Deneyleerde kullanılan peletleme cihazı	41
Şekil 5.7. Kurutma işleminde kullanılan yüksek sıcaklık fırını	41
Şekil 5.8. Deneyleerde kullanılan hassas terazi	42
Şekil 5.9. Tane boyut analiz cihazı.....	42
Şekil 5.10. Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Leica DM ILM model optik ışık mikroskobu.....	43
Şekil 5.11. Zeiss EVO LS 10 model taramalı elektron cihazı.....	43
Şekil 5.12. Deneyleerde kullanılan basma cihazı.....	48
Şekil 6.1. Otlukilise demir cevherine ait XRD paterni.....	49
Şekil 6.2. Kalsit cevherine ait XRD paterni	50
Şekil 6.3. Kalsit cevherine ait tane boyut analizi	51
Şekil 6.4. Elde edilen kompozit peletler	52
Şekil 6.5. Kömür ve melas ilavesinin görünür basma dayanımına olan etkisi.....	53
Şekil 6.6. Kömür ve melas ilavesinin görünür poroziteye olan etkisi.....	54
Şekil 6.7. Fe/C=2,5 oranında sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi	55
Şekil 6.8. Fe/C=3 oranında sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi	55
Şekil 6.9. Fe/C=3,5 oranında sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi	56
Şekil 6.10. 1100 °C sıcaklıkta Fe/C oranlarına bağlı redüklenme derecesi	57
Şekil 6.11. 1200 °C sıcaklıkta Fe/C oranlarına bağlı redüklenme derecesi	57

Sayfa

Şekil 6.12. 1300 °C sıcaklıkta Fe/C oranlarına bağlı redüklenme derecesi	58
Şekil 6.13. Fe/C=3,5 Olan 60 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait yan kesit ve mikroyapı fotoğrafları	59
Şekil 6.14. 1100 °C 30 dk redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntüleri.....	59
Şekil 6.15. Fe/C=3,5 olan 1100 °C’de redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntüleri	60
Şekil 6.16. Fe/C=3,5 olan 1200 °C’de redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntüleri.....	61
Şekil 6.17. Belirlenen bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizi sonuçları	62
Şekil 6.18. Fe/C=2,5 olan 60 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri sonuçları.....	63
Şekil 6.19. Fe/C=3,5 olan 1300 °C sıcaklıkta redüklenmiş peletlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri sonuçları.....	63
Şekil 6.20. 1200 °C’de 60 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri sonuçları	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Demir cevheri içindeki önemli mineraller	2
Çizelge 2.2. Dünya demir cevheri rezervleri	11
Çizelge 2.3. Yıllara ve ülkelere göre demir üretimi(Bin metrik ton).....	12
Çizelge 2.4. Çelik hurda ithalatçıları.....	15
Çizelge 2.5. Ham çelik üretiminde dünya sıralaması.....	17
Çizelge 5.1. Kullanılan refrakter tuğlanın kimyasal ve mekaniksel analizi.....	45
Çizelge 5.2. Kompozit peletlerin kompozisyonları.....	46
Çizelge 5.3. Redüklenmiş kompozit peletlerin kompozisyonları	47
Çizelge 6.1. Deneyleerde kullanılan otlukilise demir cevherinin kimyasal bileşimi...	49
Çizelge 6.2. Kalsit cevheri kimyasal analizi	50
Çizelge 6.3. Kok analizi	51
Çizelge 6.4. Kok külü kimyasal bileşimi	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C	: Karbon
Fe	: Demir
O	: Oksijen
°C	: Santigrat
H ₂ O	: Su
cm	: Santimetre
kg	: kilogram
L	: Litre
dak.	: dakika
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
Al ₂ O ₃	: Alumina
CaO	: Kalsiyum Oksit
SiO ₂	: Kuvars

KISALTMALAR

ABD	: America Birleşik Devletleri
DRI	: Direct Reduction Iron

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yerkabuğunda en çok bulunan metal olan demir; sanayileşmenin önünü açan ve gelişimine en üst seviyede katkıda bulunan ana unsurların başında gelmektedir. Demir doğada Manyetit (Fe_3O_4), Hematit (Fe_2O_3), Limonit ($2Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$), Siderit ($FeCO_3$), Götit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) mineralleri olarak bulunmaktadır.

Cumhuriyet dönemiyle birlikte tarım ülkesi konumundaki ülke, sanayileşmenin gerekliliğinin farkına varmış ve birçok sanayi kolundaki yatırımlarına 1937 yılında Karabük Demir-Çelik Fabrikası'nı kurarak demir-çelik sektörünü de eklemiştir. 1965 yılında yassı ürünlere olan talebin karşılanması amacıyla Ereğli Demir-Çelik fabrikaları kurulmuş bundan 10 yıl sonra yine bir devlet yatırımı olan İskenderun Demir-Çelik fabrikası kurulmuştur. 1980'lerden sonra ise Türkiye'nin demir çelik üretim politikası ucuz enerji temini ve düşük kurulum maliyeti gibi gerekçelere uygun olarak entegre tesislerden ark ocaklı tesislere kaymıştır.

Bugün itibarıyla sektörde üretim 22 ark ocaklı ve 3 entegre tesisle sağlanmaktadır [1]. Ark ocaklı tesislerin kurulması demir çelik üretiminde özellikle kapasite artırımına büyük ölçüde destek olmuş fakat bazı sıkıntıları da beraberinde getirmiştir. Enerjisini büyük oranda doğalgaza ve doğalgazda da tamamen dışa bağımlı ülke konumundaki Türkiye dünyada hurda ithalatında birinci sırada olmasına rağmen fiyat belirlemede de herhangi bir refleks gösteremediği için ark ocaklı tesisler ana giderlerini oluşturan bu kalemlerde yaşanan sıkıntılarla boğuşmak zorunda kalmaktadır.

Bu çalışmada hurdaya alternatif olabilecek kompozit peletlerden üretilen demir tanelerinin redüklenebilirliğine bağlayıcı olarak kullanılan melasın etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2

DEMİR CEVHERLERİ

Demir üretiminde en önemli olan demir mineralleri, hematit, manyetit ve limonittir. Sideritin kullanım alanı sınırlı olmakla beraber, pirit ve şamosit ise demir üretiminde pek fazla kullanılmamaktadır [2]. 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 meta somatik oluşumlarla ilişkilidir.

Çizelge 2.1. Demir cevheri içindeki önemli mineraller [2].

Mineral	Kimyasal Formül	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik
Demir	Fe	7,88	4-5
Manyetit	Fe ₃ O ₄	5,2	5,5
Hematit	Fe ₂ O ₃	5,2-5,3	6,5
Limonit	FeOOH	4-4,3	5-5,5
Siderit	FeCO ₃	3,7-3,9	4-4,5
Pirit	FeS ₂	5,0-5,2	6-6,5
Pirohitit	FeS	4,6	4
Kalkopirit	CuFeS ₂	4,1-4,3	3,5-4
Apatit	Ca ₅ F(PO ₄) ₃	3,2	5
Vivionit	Fe(PO ₄) ₂ •8H ₂ O	2,6-2,77	3
Quartz	SiO ₂	22,65	7
Ortoklaz	KAlSi ₃ O ₈	2,55	6
Plajiyoklaz	NaAlSi ₃ O ₈ / CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2,6-2,8	2-2,5
Kaolinit	Al ₄ (OH) ₈ Si ₁₀ O ₄₀	2,6	1
Muskovit	KAl ₂ (OH,F) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	2,6-2,8	2-2,5
Pirolusit	MnO ₂	5	1-6
Kalsit	CaCO ₃	2,6-2,8	3
İlmenit	FeTiO ₃	4,5-5	5-6

Kimyasal bileşimi % 72 Fe ve % 28 O₂ olan manyetit ise, benzeri olan götit, kromit gibi minerallerden kuvvetli manyetik özelliğiyle ayrılır. 580 °C nin üzerinde manyetik özelliği kaybolur. Bazı demir mineralleri önemli özellikleriyle beraber Çizelge 2.1’de belirtilmiştir [3].

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 arttırılmasına duyulan ihtiyacın bir sonucu olarak bazı temel değişiklikler olmuştur. En önemli çelik üretici ülkeler, demir cevheri ihtiyaçlarını birkaç ülkeden temin etmektedirler.

Türkiye’de üretilen demir cevherleri, Karabük, İskenderun ve Ereğli’de kurulmuş üç entegre demir çelik tesislerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde çeşitli bölgelerde demir cevheri yatakları olmasına rağmen, bu yatakların birçoğu işletmeye elverişli boyutlarda değildir. Entegre demir-çelik fabrikalarında kullanılabilecek özellikteki demir cevheri rezervleri Sivas, Erzincan, Kayseri, Ankara, Adana, Malatya, Kırşehir ve Balıkesir bölgelerinde yer almaktadır.

2.1. DEMİR CEVHERLERİ VE DOĞADA BULUNUŞU

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

- Atom Numarası: 26
- Atom Ağırlığı: 55,85
- İyon Yarıçapı Fe⁺²: 0,86 °A
- Fe⁺³: 0,73 °A
- Elektronegativite Fe⁺²: 6,18
- Fe⁺³: 1,9
- Ergime Noktası: 1535 °C

- Kaynama Noktası: 2735 °C
- Elektrik İletkenliği: 12,25 1/Ωm

Demir doğada +2 (ferro), +3 (ferrik) ve 0 değerlikli olmak üzere üç şekilde bulunur. Demir çabuk oksitlendiğinden doğada nabit olarak ender bulunurlar [4].

2.2. BAŞLICA DEMİR CEVHERLERİ

Demir cevherleri oksitler, sülfürler, sülfatlar ve karbonatlar olmak üzere 4 grupta toplanırlar [4,5].

2.2.1. Oksitler

2.2.1.1. Manyetit (FeO. Fe₂O₃)

Demir siyahı renginde, yağlı metal parlaklığında, porselen üzerinde siyah çizgi bırakan, gevrek yapılı, güçlü manyetik özelliğe sahip, elektriği çok iyi ileten bir mineraldir. Kübik sistemde kristallenir. Sertliği Mohs skalasında 5,5 ve yoğunluğu 4,9-5,2 g/cm³ arasındadır. Saf haldeyken % 72,4 Fe ve % 27,6 O₂ içerir. Yoğun HCl'de yavaş, üfleçte zor ergir ve oksitleyici alevde manyetik özelliğini kaybederek spekularite dönüşür [4,5].

2.2.1.2. Hematit (Fe₂O₃)

Hematit iki cins olarak tanınır. Bunlardan biri oljist (spekularit), diğeri kırmızı hematit'dir. Genellikle hematit denilince kırmızı hematit kastedilmektedir [4,5].

Kırmızı Hematit

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

Spekularit (olijist)

Demir siyahı renginde, kuvvetli metal parlaklığında, porselen üzerinde kırmızı ve kahverengi-kırmızı renk bırakan gevrek yapılı bir mineraldir. Sertliği Mohs skalasında 6,5 ve yoğunluğu $5,2-5,3 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir. HCl'de yavaş ergir, üfleçte erimez, bariz rombohedral kristalleri olduğu gibi. pullu cinsi demir mikası adını almaktadır. Manyetit, İlmenit ve Kromit ile karıştırılabilir [4,5].

2.2.1.3. Götüt ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sarımsı, kahverengiden koyu kahverengiye kadar değişen renklerde, mat ile elmas parlaklığında, bazı lifsel türlerde ipeğimsi, yarı saydam, çizgi rengi sarımsı kahverengidir. Sertliği Mohs skalasında 5-5,5, özgül ağırlığı 4.37 g/cm^3 ile saf olmadığında $3,3 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Bileşiminde % 62,9 Fe, % 27 O_2 ve % 10,1 H_2O vardır. Kristal yapısında % 5'e kadar manganez demirin yerine geçebilir. Masif türleri çoğu kez adsorbe yada kapiler su içerir ve zorlukla ergir. İndirgen alevde manyetik özellik kazanır. Limonitten dilinimi, ışınsal büyümesi ve diğer kristallenme biçimleriyle ayırt edilir. Götüt ile Lepidokrosit'in kimyasal ve fiziksel özellikleri benzerdir ve ikisi de aynı ortamlarda oluşur. Ancak Götüt (HFeO_2), Lepidokrositten (FeOOH) kimyasal bileşiminde hidroksil kökü içermesi yönüyle ayrılır. Götüt en yaygın demir mineralidir. Limonitle birlikte, metalik maden yataklarının üzerinde demir şapka oluşturur [4,5].

2.2.1.4. Limonit ($\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$)

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

Limonit önceden var olan demir minerallerinin alterasyonu veya çözünmesiyle oluşan bir süperjen kökene sahiptir. Suda doğrudan oksitlenmeyle, inorganik veya biyogenik çökellemeyle oluşabilir. Götite birlikte demir şapka oluşturur. Daha önceleri Limonit olarak adlandırılan mineraller şimdi Götite olarak tanımlanmaktadır. Limonit adı mineralin amorf doğasını işaretlemek üzere, gerçek kimliği belirsiz olan doğal sulu demir oksitleri tanımlamak için kullanılan bir saha terimidir. Limonit killeri ve toprakları kolaylıkla boyayan bir malzemedir ve ince kille karışığında 'OKR' olarak adlandırılır [4,5].

2.2.2. Sülfürler

- Pirotin (FeS)
- Pirit (FeS₂)

2.2.3. Sülfatlar

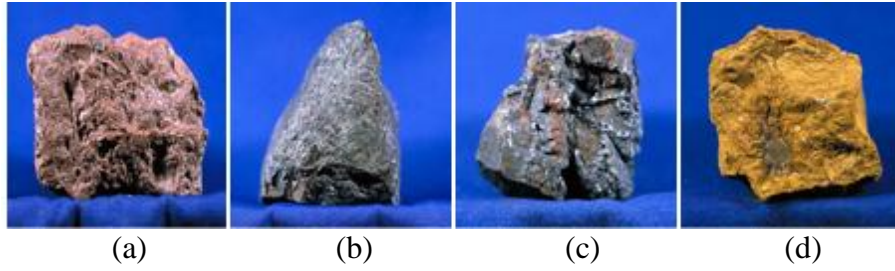
- Melanterit (FeSO₄)

2.2.4. Karbonatlar

2.2.4.1. Siderit (FeCO₃)

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

Bunların dışında Mispikel (FeAs), Lollenjit (FeAs_2), İlmenit (FeTiO_3), Viviyanit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Düfrenit ($\text{H}_6\text{Fe}_4\text{P}_2\text{O}_{14}$), Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Farmakosiderit ($\text{H}_{30}\text{Fe}_8\text{As}_6\text{O}_{42}$), Sideretin ($\text{H}_{24}\text{Fe}_4\text{As}_2\text{O}_{23}$), Arseniyosiderit ($\text{H}_{18}\text{Fe}_8\text{Ca}_6\text{As}_6\text{O}_{24}$), Şamozit (Bileşiminde % 60,5 FeO bulunan alüminli bir demir silikatı) gibi demir mineralleri vardır [4,5]. Şekil 2.1’de demir çelik sanayinde kullanılan başlıca demir cevherlerine ait fotoğraflar yer almaktadır.



Şekil 2.1. Demir üretiminde kullanılan demir mineralleri a) Hematit, b) Manyetit, c) Götit, d) Limonit [6].

2.3. DÜNYA VE TÜRKİYE DEMİR CEVHERİ REZERVLERİ VE ÜRETİMİ

Yapılan bilimsel çalışmalar sonrası belirlenen demir cevheri rezervleri demir çelik fabrikalarının kullanımları esas alınarak işletilebilir demir cevheri rezervi, sorunlu demir cevheri rezervi, potansiyel demir cevheri rezervi olarak 3 grupta toplanmıştır.

2.3.1. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri ve Üretimi

Türkiye’de bu güne değin 900 kadar bölgede demir cevheri saptanmış olup, ekonomik olabileceği düşünülen 500 civarında bölgede etüt yapılmıştır. Bu çalışmalarda, Türkiye demir cevheri bakımından, 10 bölgeye ayrılmıştır [3]. Şekil 2.2’de Türkiye’deki demir cevheri yatakları görülmektedir.

- Sivas-Malatya Bölgesi,
- Kayseri - Adana Bölgesi,
- İçel Bölgesi,
- Payas - Kilis Bölgesi,
- Giresun Bölgesi,

- Ankara - Kırşehir Bölgesi,
- Sakarya – Çamdağ Bölgesi,
- Çanakkale - Balıkesir Bölgesi,
- Kütahya Bölgesi,
- Aydın - İzmir Bölgesi,

Ancak bu bölgelerin demir tenörü ve rezervleri değişkenlik arz etmektedir. Bu nedenle daha sağlıklı bir bölgelendirme şu şekilde yapılabilir [3].

2.3.1.1. Sivas-Malatya-Erzincan Bölgesi

Bu bölge, halen işletilmekte olan madenlerin büyük kısmını ihtiva etmesi, rezervlerinin büyüklüğü ve ileride değerlendirilebilecek düşük tenörlü rezervleri de içermesi nedeniyle, Türkiye'nin en büyük demir cevheri bölgesidir. Halen yüksek tenörlü, direk şarjlık cevher üretim merkezi durumunda olan bu bölgede; 1985 yılında Divriği Konsantrasyon ve pelet tesisleri üretime başlamıştır. Düşük tenörlü Hekimhan-Deveci sideritlerini işlemek için planlanan kalsinasyon tesisleri ile yine düşük tenörlü Hekimhan-Hasançelebi manyetit yataklarının işletilmesi için düşünülen Konsantrasyon ve pelet tesislerinin de bu bölgede yer alacak olması, bölgenin uzun yıllar Türkiye demir madencilik bölgesi olacağını göstermektedir. Bu bölgede son yıllarda yapılan çalışmalarla önemli rezerv artırıcı gelişmeler kaydedilmiş olup; Divriği A+B Kafa, Dumluca, Bizmişen, Kurudere, Çetinkaya, Otluklise, Deveci, Karakuz, Sivritepe, Hasançelebi bu bölgenin önemli cevher yataklarıdır [3].

2.3.1.2. Kayseri-Adana Bölgesi

Türkiye'nin ikinci derecede önemli demir cevheri bölgesi olup, daha ziyade yüksek tenörlü, direk şarjlık cevherler içermektedir. Attepe, Kızıl Menteş, Karaçatıpe, Mağrabeli (Koruyeri), Elmadağbeli, Ayıdeliği, Kararnadazı ve Tacirdemir yataklarının bulunduğu bu bölgede, son yıllarda (1989-1993) MTA tarafından yapılan etüd ve sondajla aramalar sonucunda Mansurlu-Attepe civarında önemli rezervler ortaya çıkarılmış olup, yeni rezervlerin bulunması beklenmektedir [3].

2.3.1.3. Ankara-Kesikköprü Bölgesi

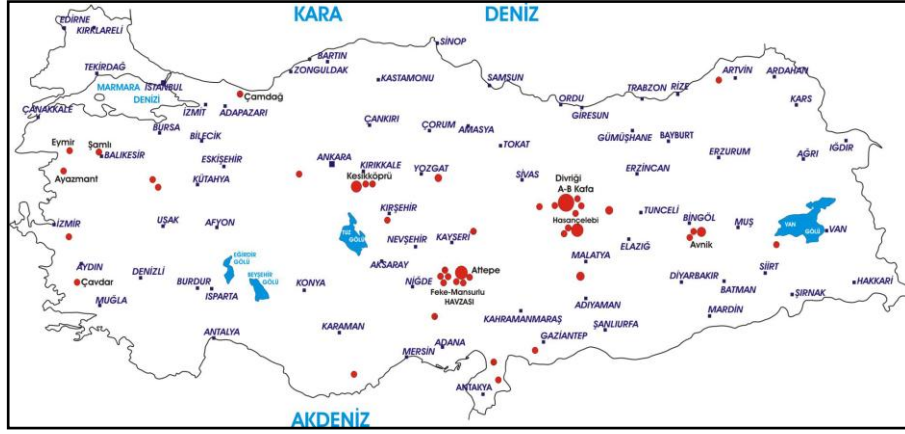
Ankara-Bala, Kırıkkale-Keskin arasında yer alan bölgede; Madentepe, Büyükocak, Camiisağır, ve Camiikebir yatakları bulunmakta olup, uzun yıllardır Karabük Demir Çelik Tesislerine sevkiyat yapılmaktadır [3].

2.3.1.4. Batı Anadolu Bölgesi

Batı Anadolu Bölgesi demir cevheri yatakları, genellikle yüksek tenörlü, ancak empüriteli cevher ihtiva etmektedir. Bu cevherler ancak diğer cevherler ile harmanlamak suretiyle empüriteleri tolere edilerek kullanılırlar. Bölgede mevcut Şamlı cevheri Cu, Eymir cevheri As ve Ayazmant cevheri Cu ve S yönünden empüritelidir. Ayazmant, Büyük ve Küçük Eymir, Çavdar, Hortuna sahaları bu bölgede bulunmaktadır [3].

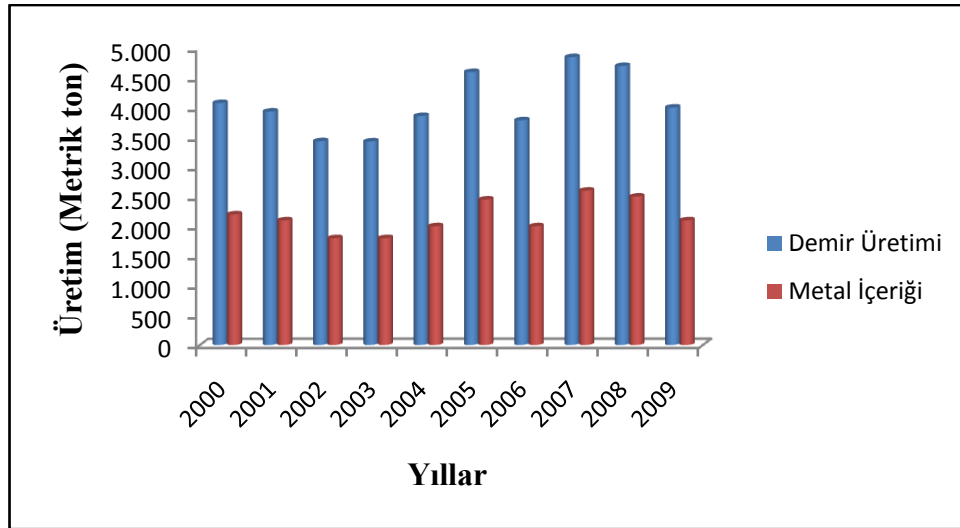
2.3.1.5. Diğer Bölgeler

Yukarıda söz edilen bölgeler dışında kalan cevher yatakları, belirli bir bölgede toplanamayacak şekilde dağınık olup en önemlisi, Bingöl - Genç - Avnik yatağıdır. Yatak önemli miktarda rezerv olmakla beraber fosfat (P) empüritesi içerdiğinden teknolojik proses gerekmektedir. Ayrıca; Sakarya – Çamdağ (karbonat ve silisli), Payas (yüksek alüminalı), İçel yöresindeki (düşük tenörlü) yataklar, Bitlis -Meşesırtı, Öküzyatağı (Fosfat empüriteli), Adıyaman - Çelikhan - Bulam (Fosfat empüriteli), Kahramanmaraş - Beritdağı (düşük tenörlü), Yozgat - Sarıkaya (düşük tenörlü) gibi sorunlu cevher yatakları da teknolojik proses gerektirmektedir [3].



Şekil 2.2. Türkiye demir cevheri rezervleri [7].

Ülkemizde 2000 ve 2009 yılları arasında gerçekleştirilen demir üretimi ve bu üretimler ait metal içeriği Şekil 2.3’de görülmektedir. Türkiye’de yüksek fırınlardan demir üretimi 2009 yılı itibarı ile 7 679 metrik tona ulaşırken şekilden de görüleceği üzere çelik üretiminin ana girdisinin oluşturan demir üretimi 2 100 metrik ton seviyelerinde kalmıştır. Hurdada neredeyse tamamen ithalata bağlılık devam ederken entegre tesislerde de üretiminin yaklaşık % 75’ini ithalatla karşılamaktadır [8, 9].



Şekil 2.3. Yıllara göre Türkiye demir üretimi [9].

2.3.2. Dünya Demir Cevheri Rezervleri ve Üretimi

Çizelge 2.2’de dünya demir cevheri rezervleri ülke bazında sergilenmektedir. Çizelgeden görüleceği gibi Ukrayna dünyanın en zengin demir yataklarına sahiptir fakat cevherlerinin tenörü ortalama olarak % 30 un altındadır. Rus demir cevherlerinin tenörü % 56 seviyelerinde iken bu oran Çin’de % 33’lerdedir. Avustralya, Hindistan ve Brezilya demir cevherlerinde ise demir tenörü % 61 ile % 63 arasındadır [10].

Çizelge 2.2. Dünya demir cevheri rezervleri [10].

ÜLKE	REZERV
Ukrayna	30 000
Rusya	25 000
Çin	21 000
Avustralya	18 000
Hindistan	13 400
A.B.D	6 900
Brezilya	7 600
Kanada	1 700
Kazakistan	8 300
Moritanya	700
Güney Afrika	1 000
İsveç	3 500
Diğer Ülkeler	12 900
Dünya Toplamı	150 000

Dünya demir üretimi, özellikle Çin Halk Cumhuriyeti ve Hindistan’ın öncülüğünde, 2000 yılından sonra hızlı bir yükseliş sürecine girmiştir. Çizelge 2.3’de yıllara ve ülkelere göre dünya demir üretimi görülmektedir.

Çizelge 2.3. Yıllara ve ülkelere göre demir üretimi (bin metrik ton) [9].

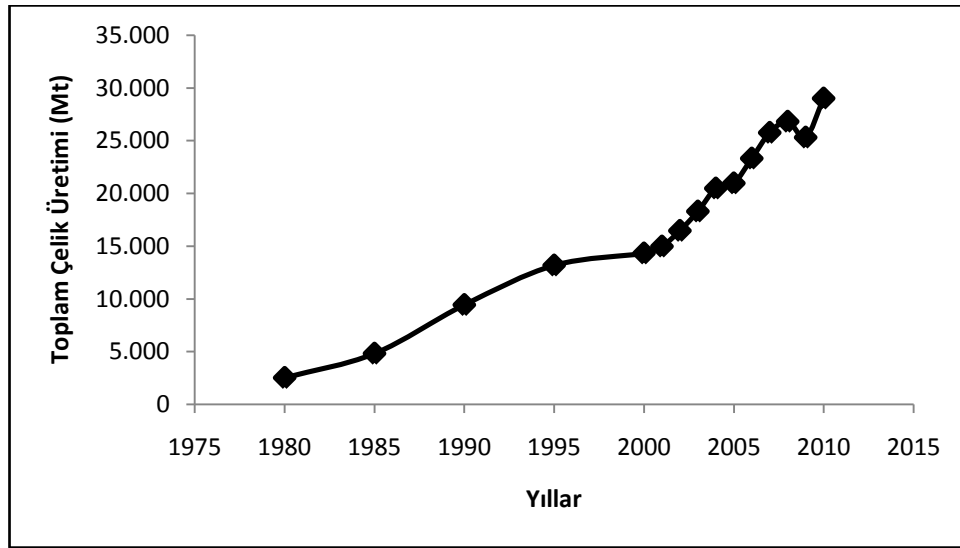
ÜLKELER	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Cezayir	1291	1202	1378	1410	1579	2340	1982	2077	2000
Avusturalya	181553	182704	187219	230955	262000	275000	299000	342000	394000
Avusturya	1800	1900	2119	1800	2048	2093	2153	2033	1500
Azerbaycan			3	4	7	11	18	28	--
Bosna Hersek	264	212	127	130	3177	3440	2944	2667	2600
Brezilya	201430	214560	234470	255000	281462	317800	354674	351246	300000
Kanada	27119	30902	33322	28256	30387	33543	32744	31273	31700
Şili	8834	7269	8011	8000	7862	8628	8818	9316	8242
Çin	220000	231000	261000	310000	420000	601000	707000	824000	880000
Kolombiya	637	688	625	670	608	644	624	475	500
Mısır	2600	2300	2900	2900	1590	1600	2185	1811	1800
Almanya	407	419	429	412	362	412	422	455	350
Yunanistan	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Guatemala	15	35	23	23	11	7	31		5
Hindistan	79200	86400	99100	120600	152000	181000	202000	220000	245000
Endonezya	469	379	245	90	32	88	61	65	63
İran	10300	11300	16000	16500	19000	26244	31538	32000	33000
Kazakistan	14140	15423	19300	20300	19471	22263	23834	22700	22290
Kenya	1	1	1	1	(11)	(11)	(11)	(11)	(11)
Kuzey Kore	4200	4100	4430	4580	5000	5040	5130	5136	5000
Kore Cumhuriyeti	195	365	365	360	213	227	291	366	360
Makedonya	15	15	15	15	10	10	--	--	--
Malezya	376	404	597	600	950	667	802	982	950
Moritanya	10302	9553	10100	10600	11133	10658	11817	11200	10400
Meksika	8783	9900	11200	11500	11687	10983	10916	11688	11600
Morokko	8	9	4	4	10	10	10	10	10
Yeni Zellenda	1636	1740	1947	2000	2270	2146	1723	2020	2000
Nijerya	25	25	--	--	60	88	58	62	50
Norveç	500	515	500	600	620	620	620	668	711
Peru	4564	4594	5239	6439	6810	7138	7614	7823	6698
Portekiz	15	15	15	12	14	14	14	14	14
Romanya	292	341	304	280	265	123	45	--	--
Rusya	82500	84236	91760	96980	96764	102000	105000	99900	92000
Slovakya	435	326	325	300	534	583	570	392	390
Güney Afrika	34757	36484	38086	39333	39542	41326	42083	48983	55313
İsveç	19486	20300	21500	22300	23300	23300	24700	23800	17700
Tayland		570	10	136	231	264	1555	1710	1700
Tunus	204	198	164	244	206	214	180	108	110
Türkiye	3932	3433	3429	3857	4598	3785	4849	4700	4000
Ukrayna	54650	58900	62498	65550	68570	74000	77900	72700	66476
A.B.D.	46192	51570	48554	54724	54329	52749	52489	53560	26696
Venezuela	16902	16684	17954	21600	21200	22100	20700	20650	14900
Viyetnam	300	300	300	300	1009	1020	1060	1000	1000
Zimbambe	361	272	367	307	377	104	100	50	--
TOPLAM	1042190	1 093043	1187434	1341172	1552799	1836782	2041753	2211167	2242628

Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi 2000 yılında 1 078 130 bin metrik ton olan dünya ham demir üretimi, 2009 yılında % 110 luk bir artışla 2 242 628 bin metrik ton olarak gerçekleşmiştir [9].

Aynı dönemde Çin Halk Cumhuriyeti'nin üretimi ise, % 229 oranında artışla, 223 000 bin metrik ton seviyesinden, 880 000 bin metrik ton seviyesine ulaşmıştır. Başka bir ifade ile 9 yıl içerisinde, dünya demir üretimindeki yaklaşık 1 150 000 bin metrik ton civarındaki artışın % 50 civarındaki bir bölümü, Çin'deki artıştan kaynaklanmıştır. Diğer bölgelerdeki ölçülü artışlara karşılık, Çin'in üretimini son derece yüksek oranlarda arttırması, Çin'in dünya ham demir üretimi içerisindeki payını % 20 seviyesinden, % 40 seviyesine yükseltmesi sonucunu doğurmuştur.

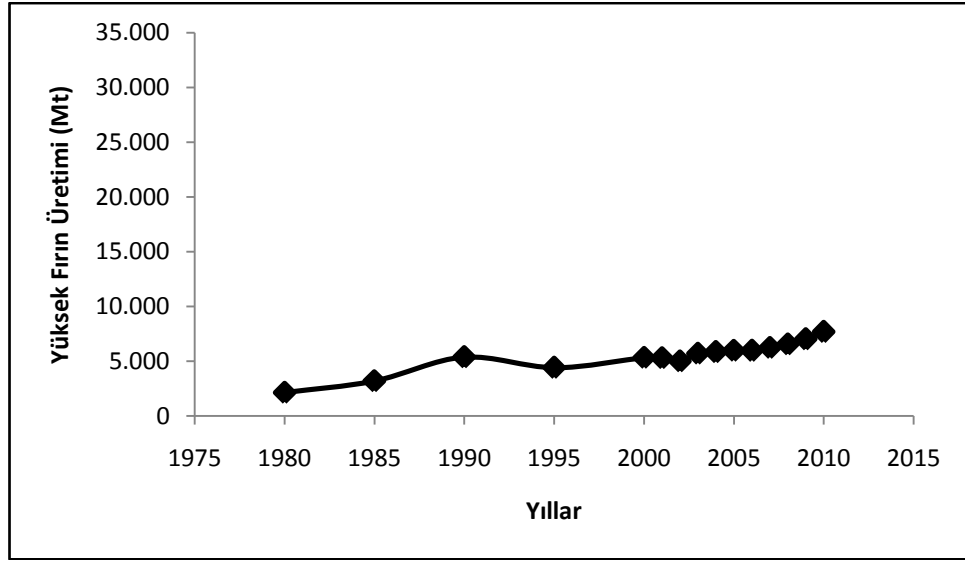
2.4. TÜRKİYE'DE DEMİR - ÇELİK ÜRETİMİ

Türk demir çelik sektörü 2011 yılında, üç adet entegre tesis ve 22 adet elektrik ark ocaklı tesiste gerçekleştirdiği, 29 milyon ton ham çelik üretimi ile, Dünya çelik üretiminde 10. Avrupa'da ise 3. sırada yer almıştır [8]. Şekil 2.4'de ülkemiz toplam çelik üretiminin yıllara göre değişimi verilmektedir.



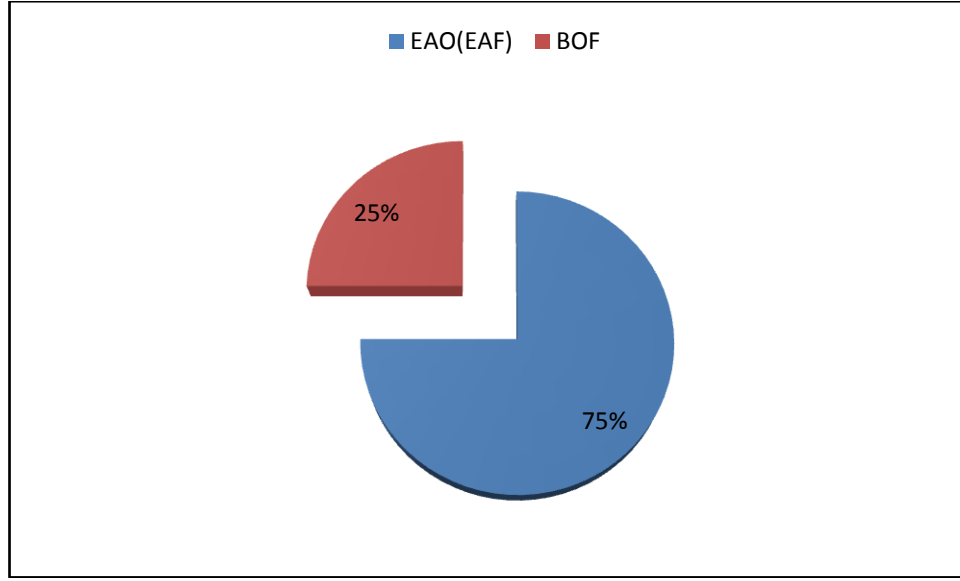
Şekil 2.4. Yıllara göre Türkiye'de toplam çelik üretimi [8].

Şekil 2.5’de Türkiye’de yüksek fırınlarca gerçekleştirilen demir üretimi miktarları yıllara göre sergilenmektedir.



Şekil 2.5. Yıllara göre Türkiye’de yüksek fırın üretimi [8].

Şekil 2.4 ve şekil 2.5’i beraber inceleyecek olursak 1980’li yıllarda neredeyse çelik üretiminin tamamı yüksek fırınlardan gelen demir cevheriyle sağlanırken 90’lı yıllara gelindiğinde zamanın demir çelik politikaları sebebiyle hurdadan çelik üretimi yaygınlaşmaya başlamış ve ark ocaklı tesislerin üretimdeki payı % 50 lere varmıştır. 2010 yılında ise bu fark iyiden iyiye açılıp ark ocaklı tesisler ile yapılan çelik üretimi % 75 seviyelerine ulaşmıştır. Şekil 2.6’da 2010 yılı itibarıyla Türkiye’deki ham çelik üretimi yöntemlerine göre gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Türkiye’de yöntemlere göre ham çelik üretimi [8].

Çizelge 2.4’den de görülebileceği gibi üretim yöntemlerindeki bu oluşum Türkiye’yi hurda ithalatında Dünya’da birinci sıraya çıkarmıştır.

Çizelge 2.4. Çelik hurda ithalatçıları [11].

	2006	2007	2008	2009	2010
Türkiye	15100	17141	17415	15665	19194
Güney Kore	5621	6887	7319	7800	8091
Çin	5386	3395	3590	13692	5848
Hindistan	3359	3014	4579	5336	3211
Tayvan	4459	5418	5539	3912	5364
AB	7294	5142	4809	3270	3629
A.B.D.	4814	3692	3571	2986	3773
Kanada	1476	1435	1674	1408	2227
Malezya	2941	3688	2293	1683	2292
Endonezya	1063	1260	1889	1484	1642
Tayland	1373	1805	3142	1323	1282

Türkiye hurda konusunda dışa bağımlı bir ülke konumunda olup başlıca Avrupa Birliği Ülkeleri, Rusya ve ABD’den büyük miktarlarda hurda ithalatı gerçekleştirmektedir [11].

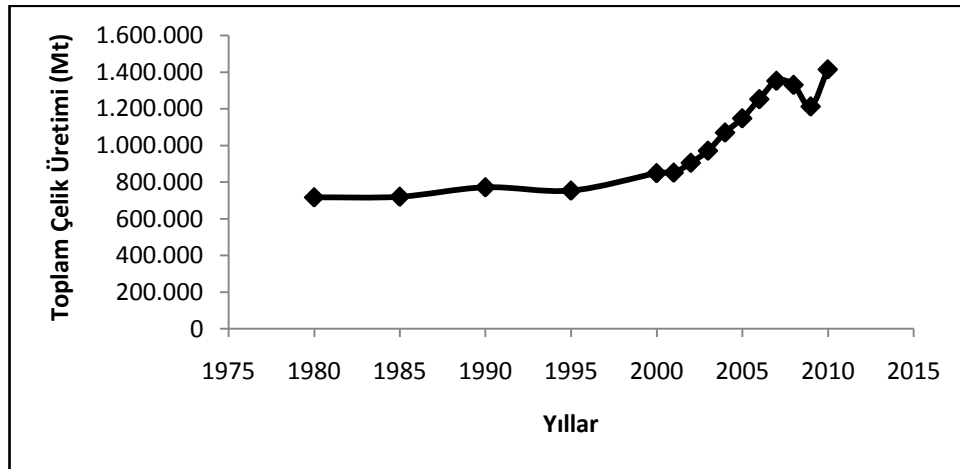
Türkiye açısından konunun önemi ise, günümüzde ve gelecekte çelik üretiminin büyük oranda hurdaya dayalı olarak gerçekleştirilecek olması ve günümüzde gerekli hurdanın büyük oranlarda ithalat yolu ile karşılanmasından açıkça görülmektedir.

Çelik üretiminin yarısından çoğunu hurda üzerinden gerçekleştiren ülkemiz açısından satın alınan hurdanın, nereden ve hangi fiyatla satın alınacağı yanı sıra son çelik kalitesini yakından etkilemesi nedeniyle, hurda kalitesinin de çok önemli ve üzerinde durulması gerekli bir konu olduğu açıkça ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak 1990'lı yıllardan sonra ark ocaklı tesislerle yakalanan çelik üretimindeki ivme maalesef Türkiye'nin çelik üretimini dışa bağımlılığa sürüklemiştir. Bu sorunun direkt redüklenmiş demir üretimiyle aşılabilmesi yönündeki çalışmalara hız kazandırılmalıdır.

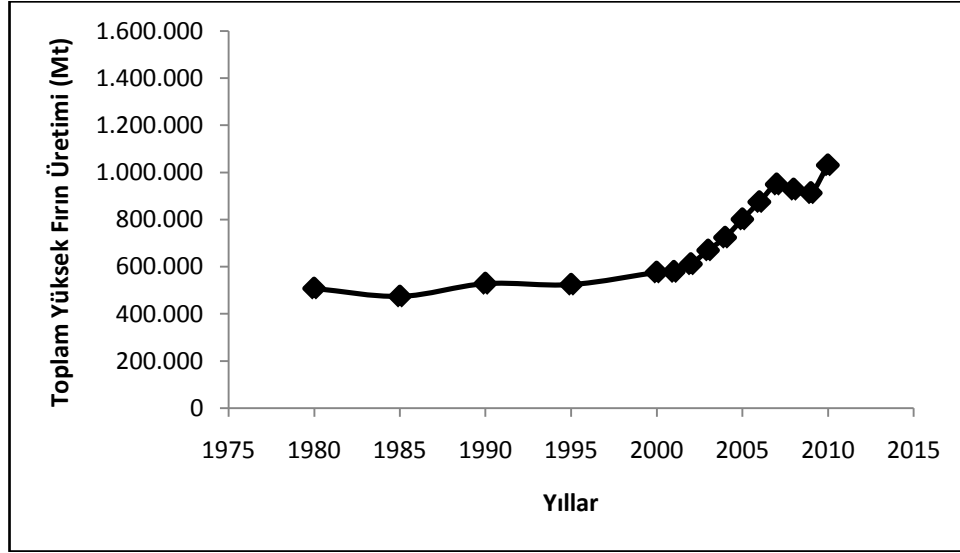
2.5. DÜNYA'DA DEMİR - ÇELİK ÜRETİMİ

Dünya çelik üretimi, Çin Halk Cumhuriyeti'nin öncülüğünde, 2000 yılından sonra hızlı bir yükseliş sürecine girmiştir. Şekil 2.7'de yıllara göre dünya çelik üretiminin artışı görülmektedir. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi 2000 yılında 847 000 Mt olan dünya ham çelik üretimi % 67 seviyelerindeki bir artışla 2010 yılında 1 413 000 Mt olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.7. Yıllara göre Dünya'da toplam çelik üretimi [8].

Dünya ham çelik üretimindeki artışla yüksek fırınlar kullanılarak gerçekleştirilen demir üretimi paralellik göstermiştir. Şekil 2.8'i incelediğimizde Türkiye'nin tam tersi bir tabloyla karşılaşmaktayız. Dünya ham çelik üretiminin % 73'ü entegre tesislerde % 27 si ise ark ocaklı tesislerde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.8. Yıllara göre Dünya'da yüksek fırın üretimi [8].

Çizelge 2.5'de 2007 – 2010 dünya çelik üretiminde ilk on sırada yer alan ülkelerin durumu gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Ham çelik üretiminde dünya sıralaması [8].

	ÜLKE	2007	2008	2009	2010
1	Çin	494.9	500.3	573.6	626.7
—	AB	209.7	198.0	139.1	172.9
2	Japonya	120.2	118.7	87.5	109.6
3	A.B.D.	98.1	91.4	58.2	80.6
4	Rusya	72.4	68.5	60.0	67.0
5	Hindistan	53.5	57.8	62.8	66.8
6	Güney Kore	51.5	53.6	48.6	58.5
7	Almanya	48.6	45.8	32.7	43.8
8	Ukrayna	42.8	37.3	29,9	33.6
9	Brezilya	33.8	33.7	26,5	32.8
10	Türkiye	25,8	26,8	25,3	29,0

Çizelge 2.5' den de görüldüğü gibi Çin Halk Cumhuriyeti dünya çelik üretiminde önemli bir konumda olup özellikle 2000 yılından sonra sektördeki tüm gelişmeler Çin Halk Cumhuriyeti'nin çelik ihtiyacına bağlı olarak değişmektedir. Uzun yıllardır talebin çok üzerinde bir kapasiteye sahip olan dünya çelik sektörü 10 yıldan bu yana Çin'in büyük etkisi ile inanılmaz bir değişim içine girmiştir.

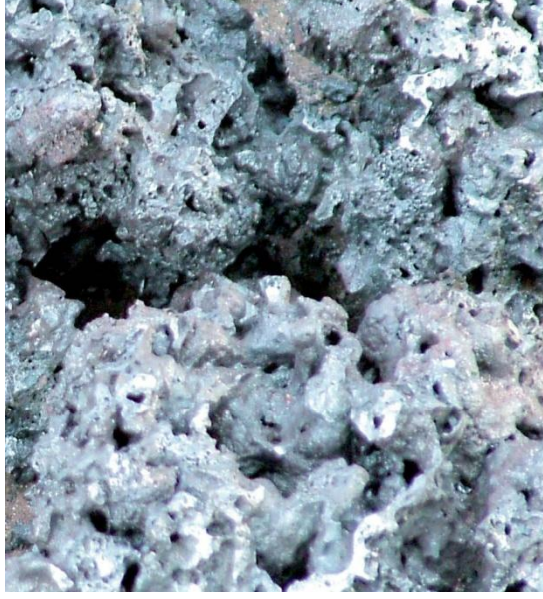
BÖLÜM 3

DEMİR CEVHERLERİ AGLOMERASYON YÖNTEMLERİ

Gerek yüksek fırın için gerek sünger demir üretim prosesleri 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 taşınması açısından üretim olarak uygun değildir. Bu nedenle toz haline getirilmiş cevher, toz olarak fırının dışına atılıp malzemenin azalmaması, redüklenme hızının yüksek olması, fırın şarjının geçirimsizliğini arttırmak gibi nedenlerle, daha büyük partiküller halinde topaklaştırılması gerekir. Demir cevherlerinin aglomerasyonu için geliştirilmiş olan dört temel metot vardır. Bular; sinterleme, nodülleme, birikeme ve peletlemedir. Bu prosesler aşağıda kısaca tanımlanmaktadır [12].

3.1. SİNERLEME

Sinterleme prosesi demir içerikli ince taneler ile katı yakıt ve havanın aşağı doğru akımı ile hareket halindeki ızgara üzerinde bulunan karışımın yanması kombinasyonundan oluşmaktadır. Yakıt yanarken, yatak içindeki sıcaklık yaklaşık 1300-1480 °C arttırılır, yüksek fırın şarjına uygun olan curufa benzer, poröz (gözenekli) taneler sinterlenir. Partiküller arasındaki bağlanma rekristalizasyon ve kısmi ergimelerle olur. Bu nedenle ilave bağlayıcıya gerek yoktur. Sinter özellikle sinterlemeden önce flaks ilavesi yapılır ve fırına şarjdan önce 25mm x 6mm boyutlarına getirilirse yüksek fırın performansını arttırır. Sinter ürünü işlendiği sırada aşınıp kırıldığı için, bu proses haddehane curufu, fırın tozları (baca tozları veya fırında oluşan tozlar) gibi demirli malzemelerin tekrar kazanılması (recycling) için yüksek fırın operasyonlarında çok sıklıkla kullanılır. Şekil 3.1'de sinterlenmiş demir cevheri görülmektedir [12].



Şekil 3.1. Sinterlenmiş demir cevheri [13].

3.2. NODÜLLEME

Nodüllemeye de sintere benzer şekilde bağlayıcı ilavesine gerek yoktur. Proses, demirli malzemelerin döner bir fırına şarj edilmesi ve ergimeye başladığı noktaya kadar ısıtılmasıyla çalışır. Şarj fırının içinde karıştırılırken kısmen ergimiş tanelerin sıvılaşmış kısmı ile birbirlerine bağlanan nodüller şeklinde biçimlenir. Bu proses besleme malının tane boyutu, nodüllerin yüksek gerilimi, ve neme karşı duyarsız olmak gibi birkaç avantaja sahip olmasının yanı sıra, yüksek yakıt tüketimi, operasyonun kontrolündeki zorluklar üniform olmayan nodül boyutları, ve yüksek fırında zayıf nodül redüklenebilirliği gibi dezavantajları da vardır. Bu nedenlerden dolayı bu metot rekabet etme gücüne sahip değildir [12].

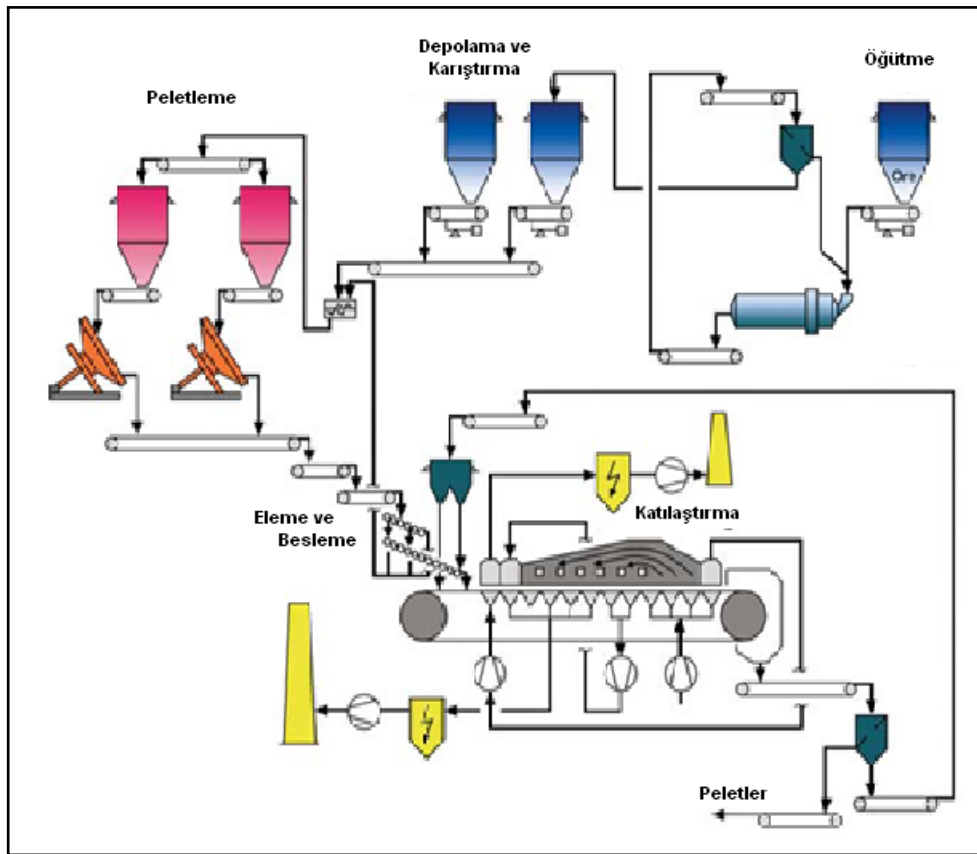
3.3. BRİKETLEME

Briketleme, sıkıp-çıkarma presleri, basma presi, silindirler kullanılarak, ince tanelerin düzenli şekilli parçalar haline sıkıştırılmasından oluşur. Birçok malzeme için rutin olarak kullanılmasına rağmen, ısıtılmamış demir cevherlerinin briketlemesi başarılı olmamaktadır. Çünkü mevcut bağlayıcılar yeterli gücü sağlamazlar. Briketleme bazı direk redüksiyon proseslerinde kullanılır. Çünkü üretilen metal, bağlayıcıya gereksinim olmaksızın mekanik deformasyonla birbirlerine bağlanmak

için yeterince yumuşaktır. Bu proses, briketlerin basınçla şekillenmesi esnasında tüketilen enerji, briketlerin yüzeylerinin aşınması gibi nedenlerle diğer aglomerasyon türlerinden daha pahalıdır [12].

3.4. PELETLEME

Peletleme diğer aglomerasyon tekniklerinden farklıdır. Toz halindeki pelet önce ham pelet (green pellet) veya küre biçiminde şekillendirilir. Daha sonra kurutulur ve ayrı bir basamakta genellikle ısı ile sertleştirilir [12]. Son yıllarda pişirme işlemine tabi tutulmadan soğukta sertleşen pelet teknolojisi adına ciddi çalışmalar yürütülmektedir. Şekil 3.2’de pelet üretim akış şeması ve Şekil 3.3’de ise nihai ürün olarak elde edilmiş demir peletleri görülmektedir.



Şekil 3.2. Pelet üretim akış şeması [14].

Peletlemede şunlara dikkat edilmelidir.

- Peletlenen cevher, yeterli partikül boyutu dağılımına sahip olmalıdır.
- Nem, peletlemede yeterli yapışmayı sağlaması için yeterli olmalıdır. Fazla nem cevheri çamur haline getirir ve Peletleme mümkün olmaz.
- Partikülleri bir arada tutmaları için bir bağlayıcı gereklidir.

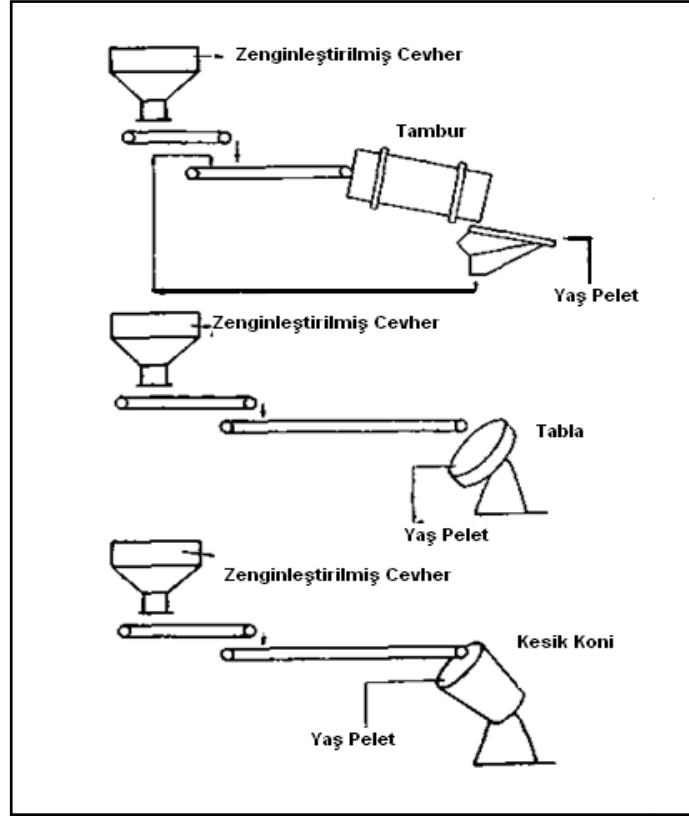


Şekil 3.3. Peletlenmiş demir cevheri [14].

Peletleme prosesi çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, yüksek fırın ile maden arasındaki mesafelerin fazla olduğu ve cevherin taşınması gerektiği yerlerde peletleme işlemi uygulanır. Peletleme yöntemi kullanılarak topaklaştırılan demir cevheri standart bir boyut, yüksek ve uniform porozite, yüksek dayanım ve düşük üretim maliyeti gibi üstün özelliklere sahip olmasıyla diğer aglomerasyon yöntemlerinden ayrılmaktadır. Bütün bu özellikler üretilen peletlere mükemmel fiziksel ve metalurjik özellikler kazandırmaktadır.

3.4.1. Peletleme Yöntemleri

Şekil 3.4' de peletleme yöntemleri görülmektedir. Peletleme işlemi yaygın olarak üç yöntemle (tambur, tabla ve kesik koni) kullanılarak gerçekleştirilir.



Şekil 3.4. Peletleme yöntemleri [15].

Peletlemede kullanılan aletlerin en eskisi tamburdur. Tamburda çeşitli büyüklükte, arzu edilen büyüklüğe sahip yaş peletlerin yanında sayılan bu peletlerin iki misli olan, nükle halindeki peletlerin teşekkül etmesi bu metodu diğerlerinden ayıran en büyük özelliğidir. Böylelikle küçük, irileşmekte olan peletlerin elenmesi ve tambura tekrar nükle pelet olarak verilmeleri gerekir. Topaklama konileri, çağımızda yerini topaklama disk ve tamburlarına bırakmış, döner bir mülle desteklenen, tepesi düz, kesik konilerden oluşmaktadır. Üretim kapasitesi düşük olduğundan günümüzde kullanılmamaktadır [15,16].

Peletleme tablasında ve peletleme metodlarının en yenisi olan kesik konide aynı büyüklüğe sahip yaş peletler teşekkül eder. Bu metodlarda eleme işleminin uygulanması gerekmez. Pelet büyüklüğü tabla veya kesik koni eğiminin, dönme hızının verilen su miktarının, cevherin ve suyun tablaya ve kesik koniye verildiği yerin değiştirilmesi ile kontrol altına alınır.

BÖLÜM 4

SOĞUK BAĞLI KOMPOZİT PELETLER

Kompozit pelet terimi genellikle ince demir oksit ve karbonlu madde (kömür, kok, odunkömürü) içeren peletler için kullanılır. Bunlar, taşınması için yeterli mukavemetin, oda sıcaklığı veya civarında sıcaklıklarda kazandırıldığı peletlerdir. Aynı zamanda bu peletler yüksek sıcaklıkta ve redüksiyon sırasında oluşacak gerilimlere karşı dayanabilecek mukavemete de sahip olmalıdır.

Redükleyici olarak kömür ilave edilerek hazırlanan kompozit peletler kolayca yapılabilir. Soğuk bağlı peletleme metodu, diğer peletleme yöntemlerindeki gibi mukavemeti arttırmak için sıcaklık gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Soğuk bağlı peletleme yönteminde istenen mukavemet değerini elde etmek için atmosfer koşullarında 3-4 gün beklemek yada peletlere kurutma işlemi uygulamak yeterli olmaktadır.

Soğuk bağlı 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 [17].

Soğuk bağlı kompozit peletlerin avantajları:

Aşağıda listelenen avantajları sebebi ile kompozit peletlere ilgi 1980'lerden bu yana artarak devam etmektedir.

- Maliyeti ucuz kaynaklar (kömür tozu ve atık demir tozları gibi) kullanılabilmekte ve böylece kirliliği kontrol edilebilmektedir.

- İndirgeyici ve demir oksit parçacıkları arasındaki yakın temas sebebi ile hızlı redüklenme gerçekleşir.
- Soğuk bağlı peletler pişirme işlemine gerek duymadığından enerji tasarrufu sağlamaktadırlar.
- Daha az sermaye ile küçük ölçekte demir yapımı umut ediliyor.
- Uniform ve düzgün bir şekle sahip olmaları fırına şarjındaki kolaylıklarının yanında yüksek üretilebilirlik sağlamaktadır.
- Kimyasal bileşim olarak kompozit peletlerde ürün kalitesi değişmez [18].

4.1. SOĞUK BAĞLI KOMPOZİT PELET ÜRETİMİ

Soğuk bağlı kompozit peletlerin üretiminde önemli olan parametrelerin başında peletlerin fırına şarjı ve nakliyesi esnasında dayanım ve fırın içersinde tam redüklenebilmenin sağlanmasında maksimum rol oynayan porozitedir. Literatürde yapılan çalışmalarda bu iki parametrenin optimizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Agrawal vd. demir peletleri için fırındaki indirgenme koşulları sırasındaki mukavemeti için en uygun tane boyut dağılımı -325 mesh olarak tespit etmişlerdir [19].

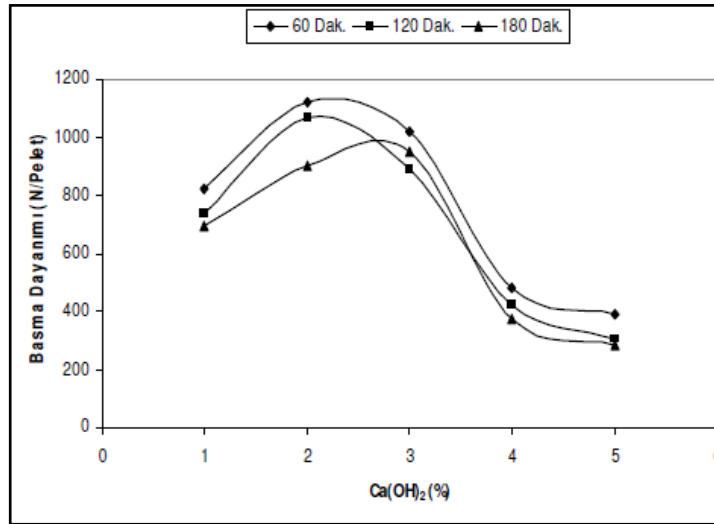
Takano vd. 2003 yılında yapmış oldukları çalışmada soğuk bağlı peletler için istenen mukavemeti yaklaşık 30 kg/pelet olarak belirlemişlerdir [20].

Arol vd. Divriği demir cevheri konsantresinin peletlenmesinde bentonitin yerine geçebilecek Peridur, karboksimetilselüloz (CMC) , sülfat likörü, melas ve nişasta gibi organik bağlayıcılar denemişler fakat sadece peridur ve CMC kullanarak yaptıkları çalışmalarda peletlenebilirliği sağlayabilmişlerdir. Peridur ile elde ettikleri peletlerde kurutma işlemi sonrası basma dayanımı 39 kg/pelet elde edilirken CMC ile yapılan denemelerde maximum 11 kg/pelet seviyelerinde kalmıştır [21].

Sah ve Dutta yaptıkları çalışmada bağlayıcı olarak sönmüş kireç ve dekstroz kullanarak farklı Fe/C oranlarında kompozit peletler üretmişlerdir. Ürettikleri kompozit peletlere uyguladıkları basma testi sonrasında Fe/C oranı arttıkça basma

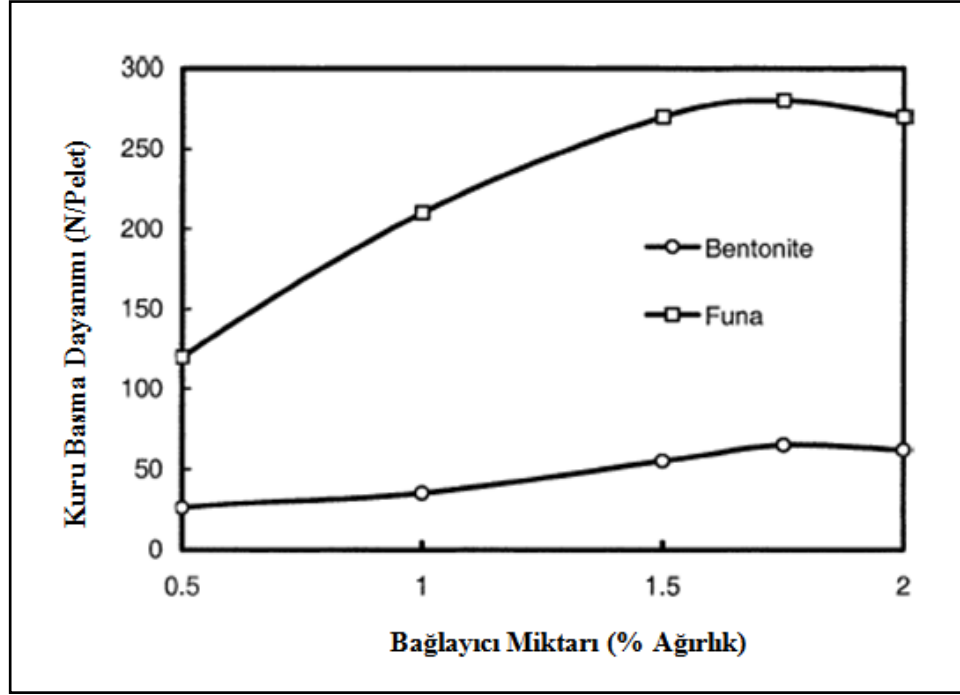
dayanımının arttığı bununla birlikte porozitenin düştüğünü tespit etmişlerdir. Elde edilen basma dayanımı 36 kg/pelet seviyelerindeki iken porozite % 13,5 olarak ölçülmüştür [18].

Benkli vd. 2009 yılında yaptıkları çalışmada Divriği A kafa manyetit konsantresi ile bağlayıcı olarak önce sadece jöle kullanılarak yürütülen çalışmalarda, 200 °C’de 90 dakika kurutulan peletlerin basma dayanımı 353 N/Pelet olarak ölçülmüştür. % 10 jöle, % 10 kok tozu ve % 2 sönmüş kireçle karıştırılarak üretilen kompozit peletlerin, 200 °C sıcaklıkta 60 dakika kurutulması sonucunda mukavemet değeri 1100 N/Pelet olarak elde edilmiştir. Üretilen kompozit peletlerin gözeneklilik oranı % 25-% 31 arasında değiştiği gözlenmiştir. Farklı kurutma sürelerinin basma dayanımı üzerindeki etkisi Şekil 4.1’de görülmektedir [22].



Şekil 4.1. %10 jöle, %10 kok tozu ve farklı oranlarda Ca(OH)₂'in manyetit konsantresi karıştırılarak üretilen kompozit peletlerin, 200 °C sıcaklıkta 60, 120 ve 180 dakika kurutulmaları sonucunda basma dayanımlarındaki değişim [22].

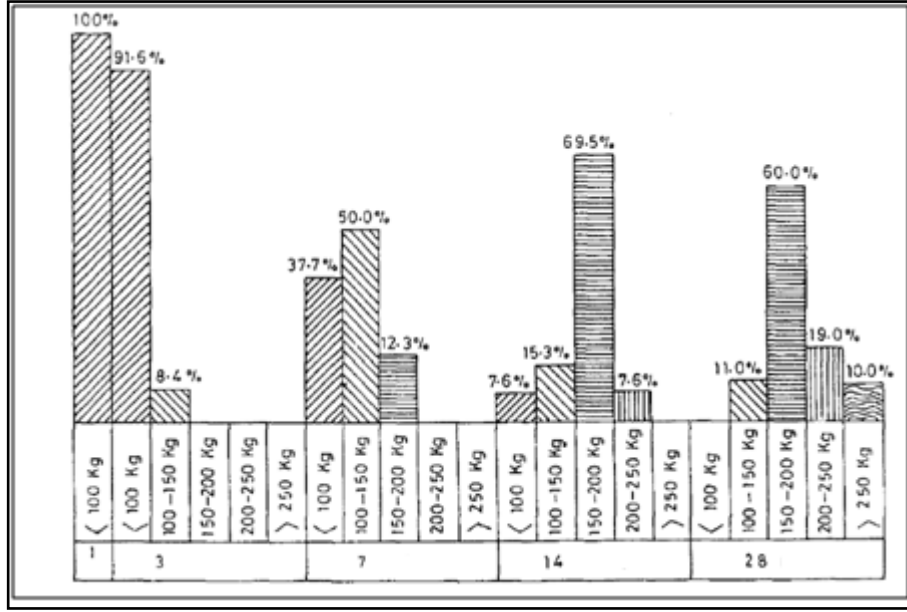
Guangzhou QIU vd. yapmış olduğu çalışmada bağlayıcı olarak organik bir bağlayıcı olan funa ve bentonit kullanılarak ürettikleri soğuk bağlı peletler arasında mukayese yapmışlardır. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere Funa kullanılarak üretilen peletlerde kuru mukavemet 290 kg/pelet seviyelerinde iken bentonit kullanılarak elde edilen peletlerde 60 kg/pelet civarındadır [23].



Şekil 4.2. Bağlayıcı miktarının basma dayanımına etkisi [23].

Birol vd. yaptıkları çalışmada bağlayıcı olarak novalak reçine, CaO ve CMC kullanarak soğuk bağlı pelet elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda en iyi sonucu %2 oranında CMC ilavesi sonucu 36 kg/pelet basma dayanımıyla yakalamışlardır [24].

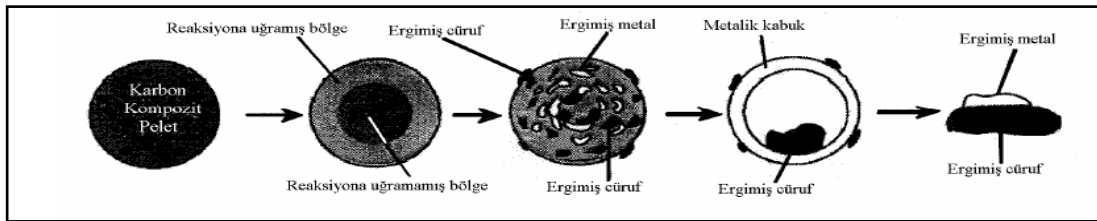
Dipak vd. bağlayıcı olarak farklı oranlarda çimento kullanarak elde ettikleri soğuk bağlı peletleri 1 ile 28 gün arasında değişen kür işlemine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri basma dayanımı 100-200 kg/pelet arasında değişmektedir. Aşağıdaki şekilde kür süresine bağlı olarak deneye tabi tutulan peletlerin basma dayanımlarındaki değişim yüzde olarak verilmektedir. Kür süresine bağlı olarak peletlerin basma dayanım yüzdeleri Şekil 4.3'de görülmektedir [25].



Şekil 4.3. Kür süresine bağlı olarak peletlerin basma dayanım yüzdeleri [25].

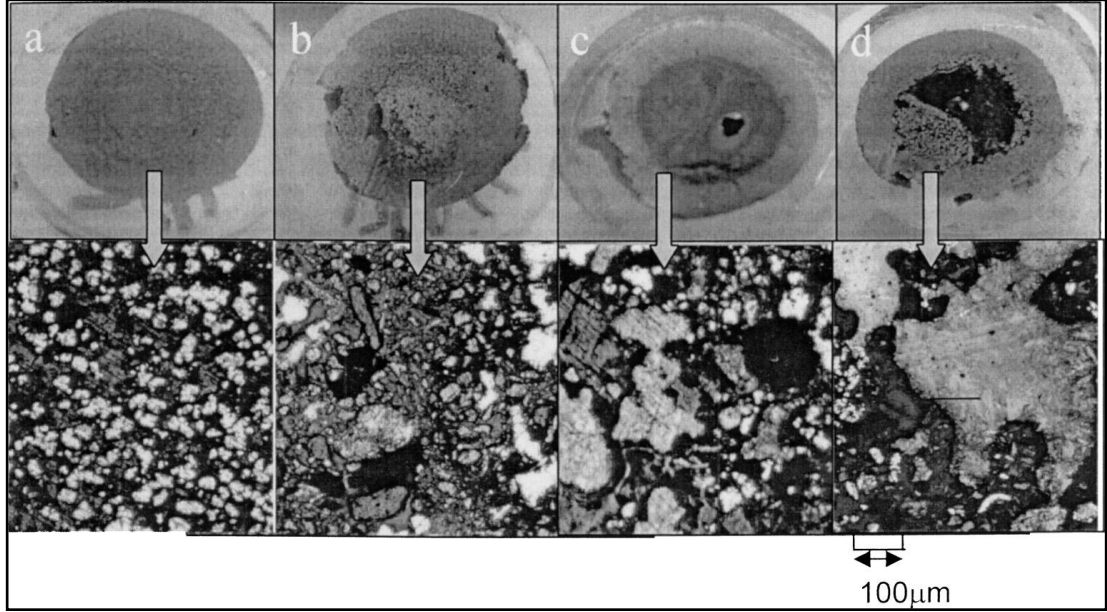
4.2. SOĞUK BAĞLI KOMPOZİT PELETLERİN REDÜKLENEBİLİRLİĞİ

Yüksek fırınların kurulum ve işletme maliyetlerinin üst seviyelerde olması ayrıca çevresel faktörlerde eklenince ark ocaklı tesisler oldukça cazip hale gelmektedir. Fakat bu tesislerde yüksek enerji ihtiyacı ve hurda teminindeki zorlukları bünyesinde barındırmaktadır. Bu sebeple hurdanın yerine geçebilecek doğrudan redüklenmiş demir üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Doğrudan redüklenmiş demir hem hurdaya nazaran daha düşük iz elementi içermekte hemde düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda redüktantı bünyesinde bulunduran kompozit peletler ön plana çıkmıştır. Kompozit peletlerden doğrudan redüklenmiş demir eldesi esnasında görülen safhalar Şekil 4.4'deki gibidir.



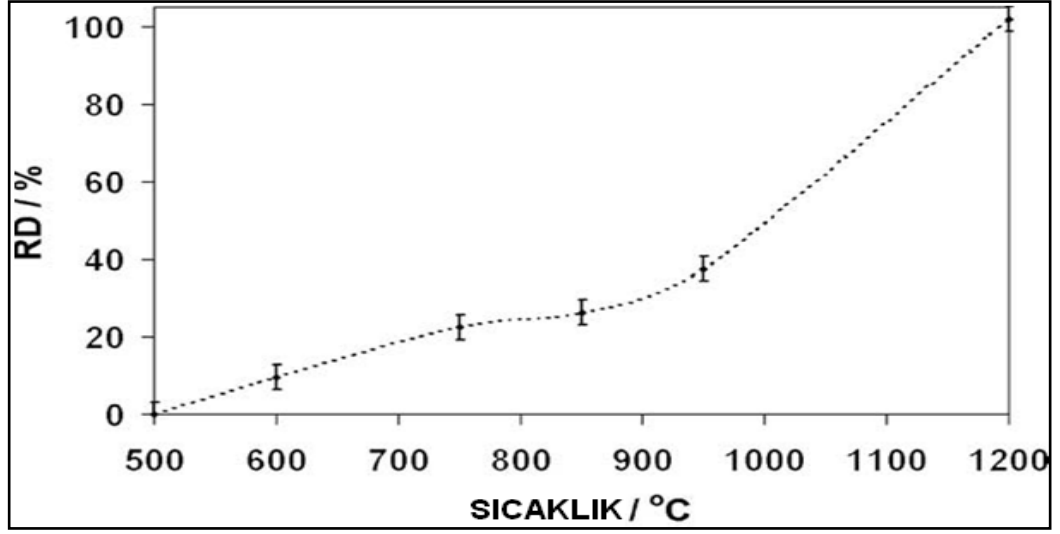
Şekil 4.4. Doğrudan redüklenmiş demir eldesinde pelette görülen safhalar [20].

İguchi ve Endo yaptıkları çalışmada farklı redüklenme sıcaklıklarında kompozit peletlerin kabuk ve çekirdek kısmında meydana gelen karbürizasyonun derecesini araştırmışlar ve sonucunda yükselen sıcaklıkla karbon oranının azaldığını tespit etmişlerdir. Şekil 4.5’de farklı sıcaklıklarda redüklenme işlemi sonrası oluşan makro ve mikroyapı fotoğraflarını içermektedir [26].



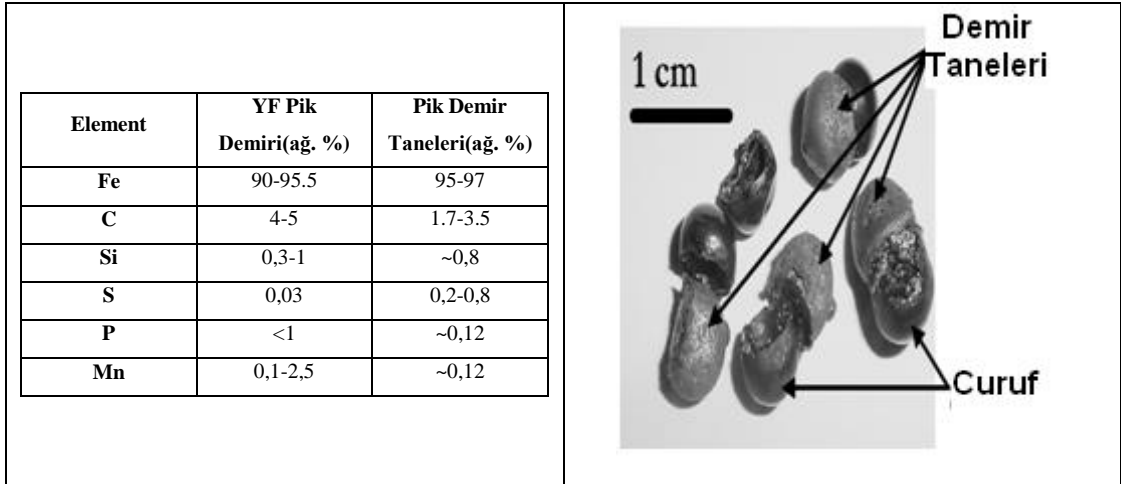
Şekil 4.5. Redüklenmiş kompozit peletlerin yan kesit mikroyapı fotoğrafları a)1 200, b) 1 250, c) 1300, d) 1350 °C [26].

Robinson 2005 yılında yapmış olduğu çalışmada bağlayıcı olarak portlant çimentosu kullanarak yüksek fırın baca tozu içeren soğuk bağlı peletlerin 20 ile 1200 °C arasındaki termal davranışlarını incelemiştir. Argon gaz atmosferi altında gerçekleştirdiği çalışmasında 1200 °C’de redüklenme derecesinin % 90 seviyelerinde olduğunu tespit etmiştir. Şekil 4.6 sıcaklığa bağlı redüklenme derecesini göstermektedir [27].



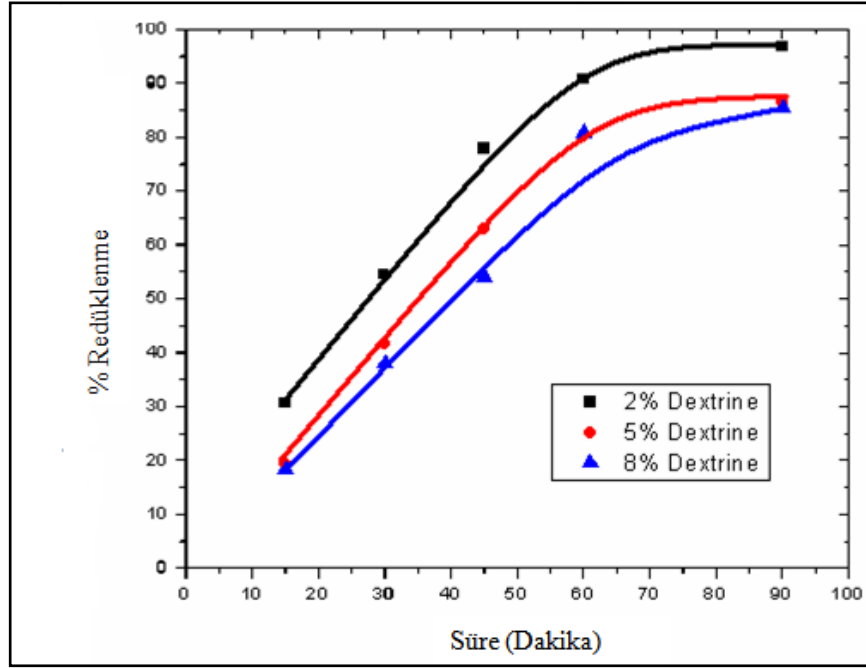
Şekil 4.6. Sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi [27].

Kawatra ve Anameric yapmış olduğu çalışmada manyetit cevherinin yüksek sıcaklıklarda (1450 °C-1475 °C) redüklenme davranışını incelemişler ve sonuçları yüksek fırın pi demiri ile kıyas yoluna gitmişlerdir. Yaptıkları çalışmaların sonucunda % 94 metalizasyon derecesine ulaşmışlardır. Şekil 4.7’de çalışma sonrası elde edilen verilerin yüksek fırın ürünü olan pik demir ile kıyası ve elde edilen demir taneleri görülmektedir [28].



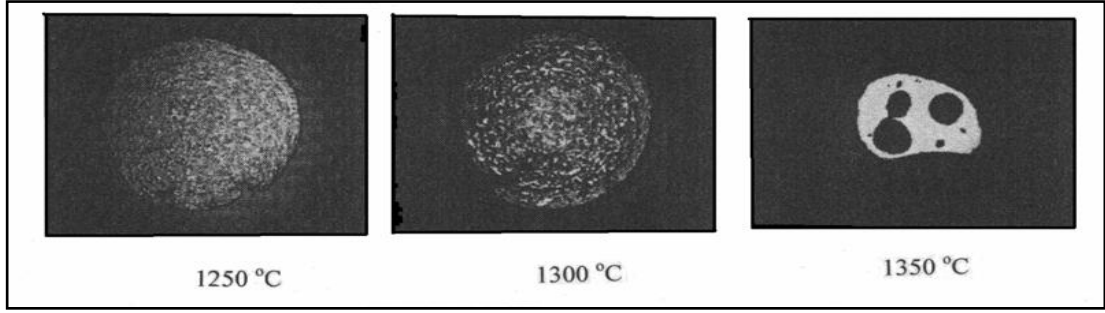
Şekil 4.7. 1450 °C’de üretilen demir taneleri ve yüksek fırın pik demiri ile kıyaslanması [28].

Singh ve Krishnan ise bağlayıcı olarak dekstrin ilave ederek hazırladığı kompozit peletlerin redüklenme derecelerini oksijen kaybını esas alarak hesaplamışlardır. Maksimum % 8 oranında bağlayıcı ilavesiyle yaptıkları denemelerde bağlayıcı oranı arttıkça redüklenme derecesinin düştüğü sonucuna varmışlardır. Şekil 4.8’de bağlayıcı süresine bağlı olarak redüklenme derecesi görülmektedir [29].



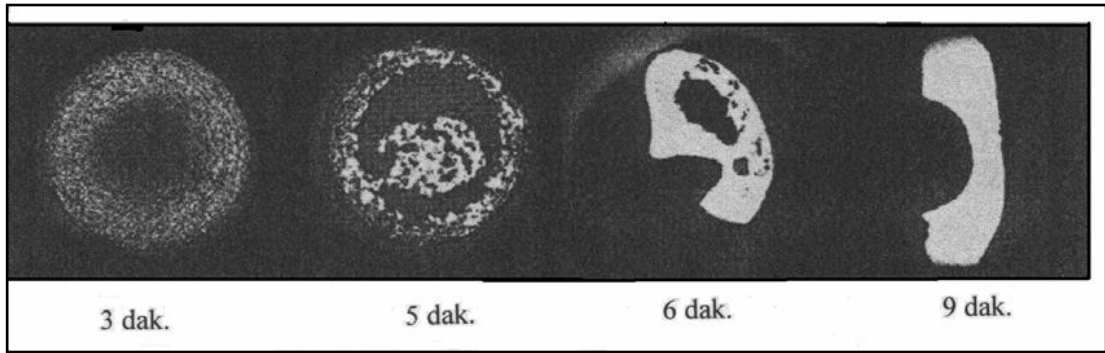
Şekil 4.8. Bağlayıcı ve süreye göre redüklenme derecesi [29].

Kobayashi vd.’lerinin 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada cevher/kömür/bağlayıcı oranı 80,3/18,5/1,2 olacak şekilde hazırladıkları peletlerden demir tanesi üretiminde farklı sıcaklık ve sürelerin pik demir üretimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre 1350 °C’de ve 6 dk gibi kısa bir sürede demir ve curuf ayrımını sağlamışlardır. Şekil 4.9’da Peletlerin farklı sıcaklıklarda redüklenmesi sonucu elde edilen ürünlerin kesit görüntüleri yer almaktadır [30].



Şekil 4.9. Peletlerin farklı sıcaklıklarda fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü [30].

İkinci testte ise fırına verilen örnek peletlerin fırında kalma sürelerinin Peletlerin indirgenme davranışına etkileri incelenmiştir. Zaman testinde indirgenme davranışı bir önceki testten daha belirgindir. Bu testlerdeki süreler 3, 5, 6, 9 dakika olup Şekil 4.10'da peletlerin kesit görüntüleri görülmektedir [30].



Şekil 4.10. Peletlerin farklı sürelerde fırınlanması sonucunda elde edilen ürünlerin kesit görüntüsü [30].

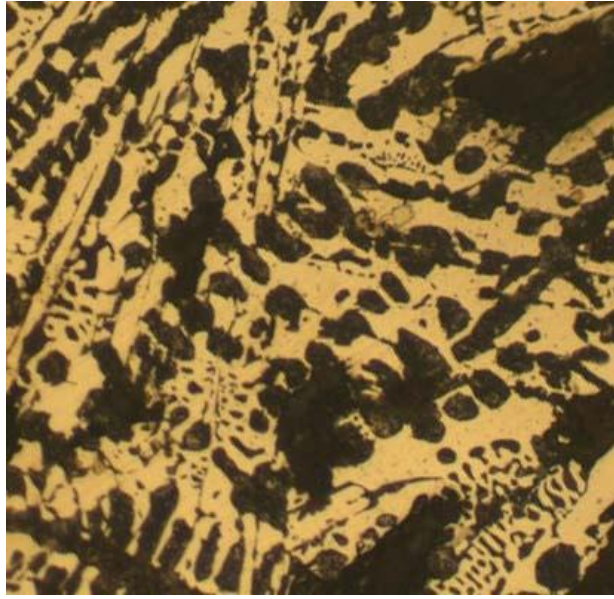
Baziklik oranı kompozit peletlerde redüklenemeyi etkileyen parametrelerden birisi olarak ön plana çıkmaktadır. Birol'un 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada Roodsari F.M. ve Conochie, D.S.'nin baziklik oranı arttıkça curuf metal ayrımı kolaylaşır yönündeki tezinin optimizasyona ihtiyacı olduğunu belirtmiş ve en iyi sonuç 0,70 baziklik oranına sahip peletlerde elde edilmiştir [31].

Birol yaptığı çalışmada redüklenme için 1350 °C'nin yetersiz olduğu istenilen metal curuf ayrımının ancak 1400 °C'de elde edilebildiğini, redüklenme ve ön ısıtma için

15 dk'nın yeterliği olduğunu rapor etmişlerdir. Şekil 4.11'de üretilen demir tanesi ve Şekil 4.12'de ise demir tanesinin mikroyapısı görülmektedir [31].

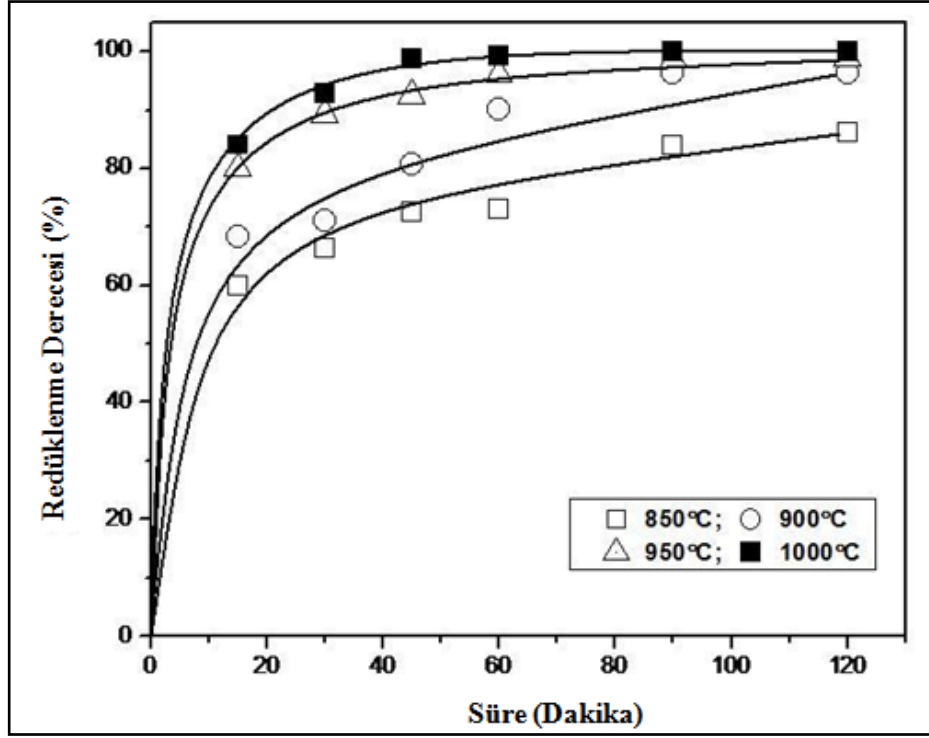


4.11. Üretilen demir tanesinin görünümü [31].



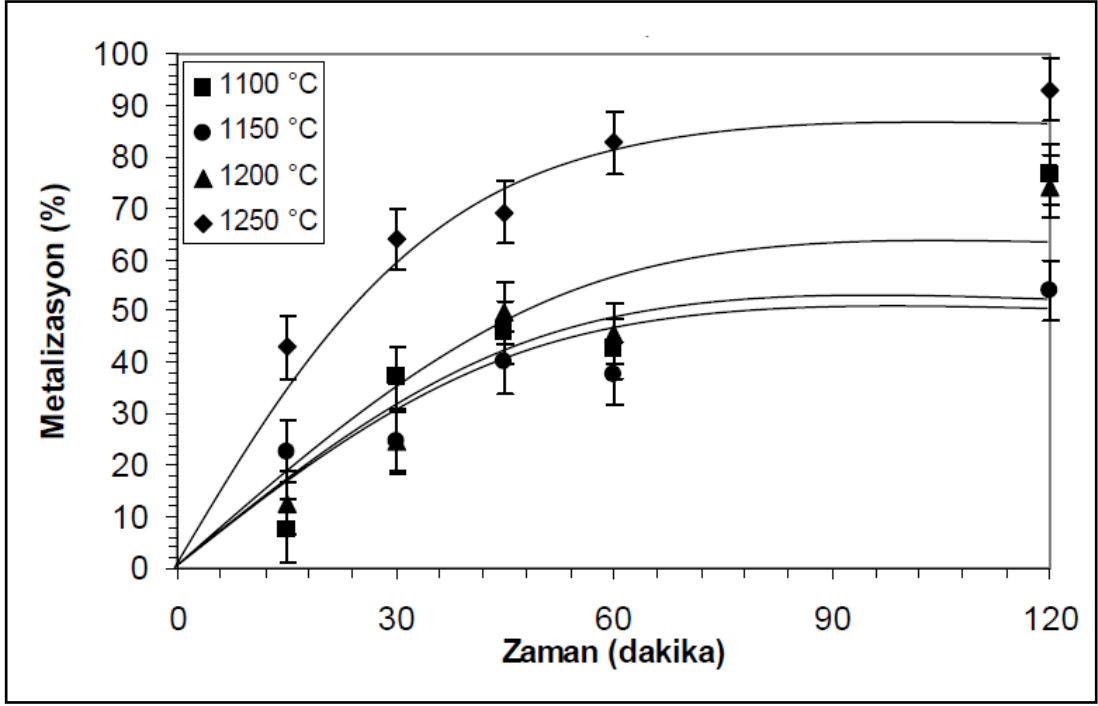
4.12. Üretilen demir tanesinin mikroyapısı (X500) [31].

Nath yapmış olduğu tez çalışmasında redüklenme derecesinin sıcaklık ve süreyle birebir bağlantılı olduğunu 850-1000 C sıcaklıklarında ve 15-120 dk arasında redüklenmenin % 70-% 80'lerin üzerine çıktığını rapor etmiştir. Süre ve sıcaklığa bağlı olarak redüklenme derecesi Şekil 4.13'de görülmektedir [32].

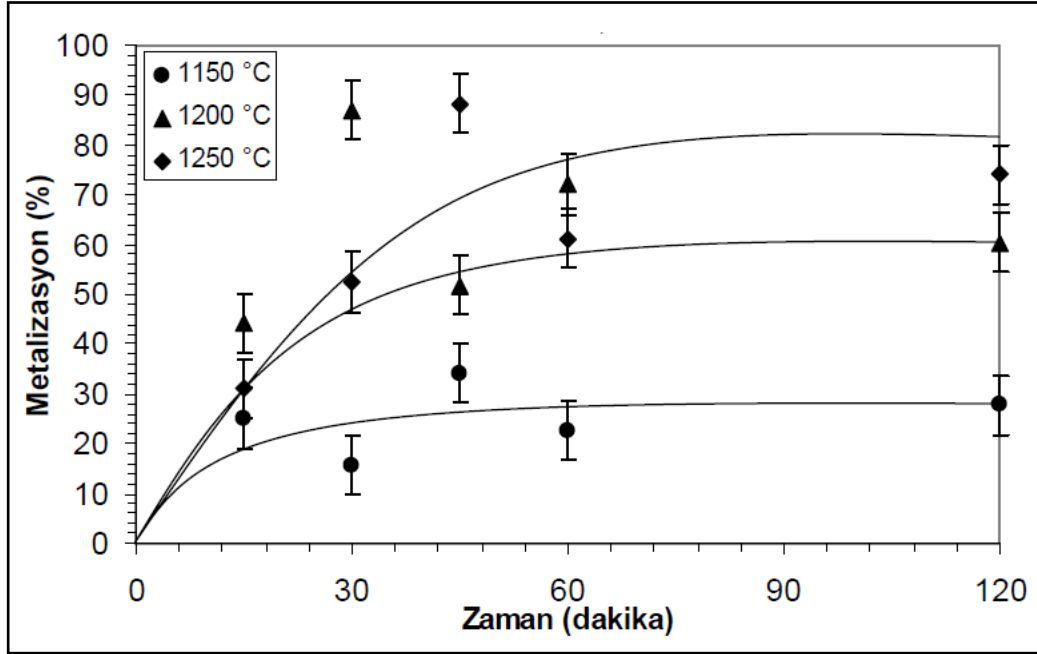


Şekil 4.13. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak redüklenme derecesi [32].

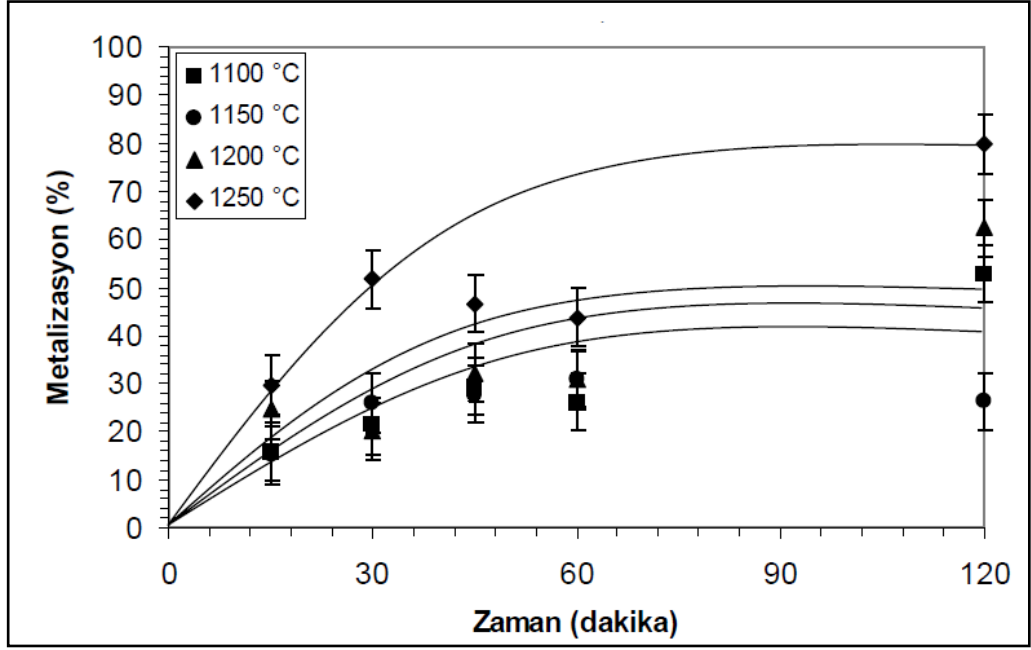
Ersundu 2007 yılında yapmış olduğu tez çalışmasında Sivas Divriği B kafa demir cevheri ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda, C/Fe oranının 0,40 olduğu durumda 1100 ve 1150 °C'deki metalizasyon değerleri birbirine çok yakın olup artan sıcaklıkla birlikte 1200 ve 1250 °C sıcaklıklarında metalizasyonun arttığını, C_{fix}/Fe_{top} oranının 0,45 olduğu durumda sıcaklığın 1150 °C'den 1250 °C'ye artırılmasının metalizasyon verimini arttırdığını belirtmişlerdir. C/Fe oranı 0,50 olduğunda ise 1100, 1150 ve 1200 °C'deki metalizasyon değerleri birbirine oldukça yakın olup sıcaklığın 1250 °C'ye artırılmasıyla metalizasyonun da arttığını rapor etmiştir. Şekil 4.14 ,4.15 ve 4.16'da farklı C/Fe oranlarında sıcaklığın ve sürenin redüklenebilirliğe etkisi görülmektedir [33].



Şekil 4.14. Sivas divriği B kafa demir cevheri için sabit C/Fe oranında (=0,40) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi [33].



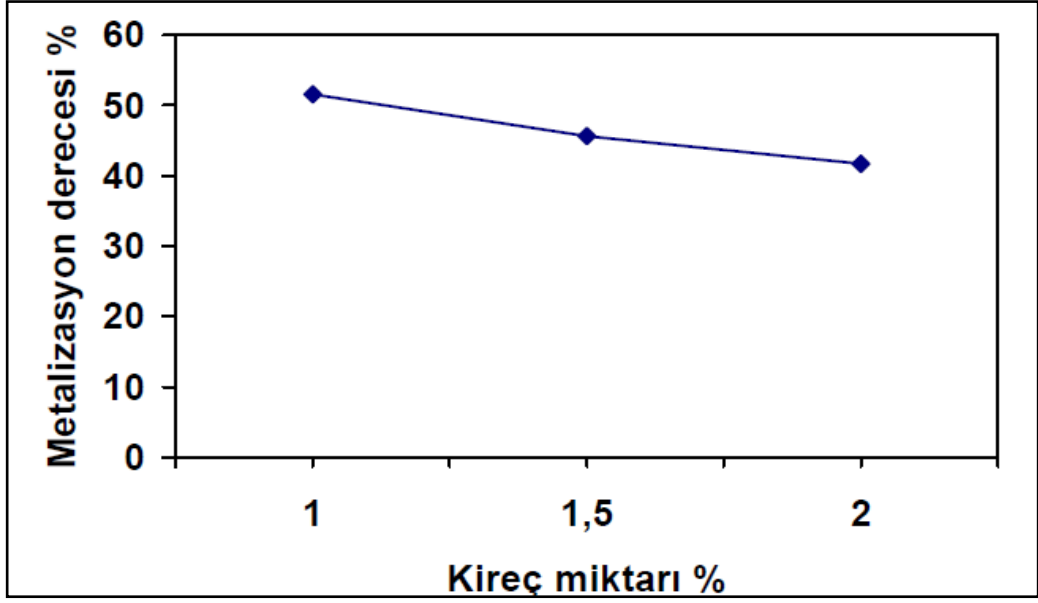
Şekil 4.15. Sivas divriği B kafa demir cevheri için sabit C/Fe oranında (=0,45) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi [33].



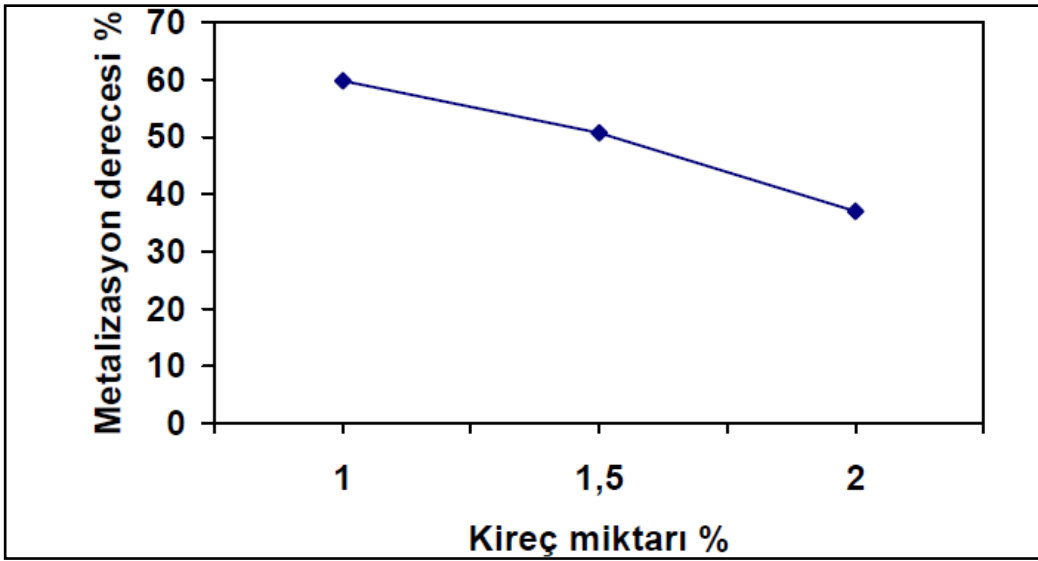
Şekil 4.16. Sivas divriği B kafa demir cevheri için sabit C/Fe oranında (=0,50) artan sıcaklıkla birlikte metalizasyonun değişimi [33].

Önkibar yapmış olduğu tez çalışmasında farklı oranlarda kömür, kireç ilavesi yaparak hazırladığı kompozit peletleri redüklenme deneylerine tabi tutmuş ve en iyi sonuç olarak 1375 ve 1400 °C’de ısıl işlem görmüş % 20 kömür ihtiva eden bileşimde elde etmişler ve aynı sıcaklıklarda % 20 kömür için en iyi kireç bileşimi % 1 olarak tespit etmiştir [34].

Hazırlanan peletlerde mekanik mukavemet, redüklenme derecesi, kireç bileşimi ve sıcaklık değerleri göz önüne alındığında 1375 °C’de ısıl işleme tabi tutulan % 20 kömür ve % 1 kireç ihtiva eden pelet bileşiminin optimum değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir [34]. Şekil 4.17 ve 4.18’de farklı sıcaklıklarda kireç miktarının metalizasyon derecesine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.17. 1375 °C’de % 20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi [34].



Şekil 4.18. 1400 °C’de % 20 kömür içeren bileşimdeki metalizasyon derecesi [34].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasının konusunu, Otlukilise demir cevherinin, redükleyici olarak kok kömürü kullanarak elde edilen kompozit peletlerden pik demir üretimi için en uygun koşulların saptanması oluşturmaktadır. Bu kapsamda, yapılan deneylerde farklı Fe/C oranında ve farklı oranlarda melas kullanılarak kompozit peletler üretilmiş, redüklenme davranışlarının tespiti için sıcaklık ve süre olmak üzere iki farklı parametre denenmiştir.

5.1. DENEYLERDE KULLANILAN ARAÇ VE GEREÇLER

Peletlerin hazırlanması ve redüksiyon deneylerinin yapılması esnasında kullanılan araç ve gereçler ve bu cihazlara ait temel özellikler aşağıda sırasıyla anlatılmıştır.

5.1.1. Kırıcı

Demir cevheri ve kok kömürünün kırma işlemi Karabük Demir ve Çelik Fabrikası'nda bulunan çeneli kırıcı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Cihazın ağız açıklığı 0,5 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 5.1'de kullanılan kırıcı görülmektedir.



Şekil 5.1. Deneylerde kullanılan çeneli kırıcı.

5.1.2. Değirmen

Cevherlere ve kok kömürüne öğütme işlemi M.T.A. kurumunda bulunan bilyalı değirmen ile tane boyutu 100 μm 'nin altında olacak şekilde geręekleřtirilmiřtir. şekil 5.2'de kullanılan bilyalı değirmen görülmektedir.



şekil 5.2. Deneylerde kullanılan bilyalı değirmen.

5.1.3. Elek

Eleme işlemi manuel olarak 100 μm ve 75 μm elek açıklığına sahip elekler ile yapılmıştır. Deneylerde kullanılan elekler şekil 5.3'de görülmektedir.



şekil 5.3. Deneylerde kullanılan elekler.

5.1.4. Manyetik Karıştırıcı

Melas çözeltisinin hazırlanmasında ARE marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Yapısında ısıtma sistemi mevcut olan ve karıştırmanın şiddeti ayarlanabilen cihaz Şekil 5.4’de görülmektedir.



Şekil 5.4. Deneilerde kullanılan manyetik karıştırıcı.

5.1.5. Etüv

Kompozit peletlere kurutma işlemi Elektro-mag marka etüv ile yapılmış olup, istenilen sıcaklık (0-300 °C) ve süre ayarları yapılabilmektedir. Şekil 5.5’de etüv görülmektedir.



Şekil 5.5. Kurutma işleminde kullanılan etüv.

5.1.6. Peletleme Cihazı

Peletleme cihazı olarak kendi imkânlarımızla aşınma cihazı üzerine monte ettiğimiz peletleme diski kullanılmıştır. Bu cihazın pelet diskinin hız ayarları ve eğimi istenilen şartlarda yapılabilmektedir. Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. Deneylerde kullanılan peletleme cihazı.

5.1.7. Fırın

Redüklenme deneylerinde Protherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Fırının maximum çalışma sıcaklığı 1600 °C'dir. Fırın 20 °C/dk. çalışma hızında kullanılmıştır.



Şekil 5.7. Redüklenme deneylerinde kullanılan yüksek sıcaklık fırını.

5.1.7. Hassas Terazi

Peletleme deneyleri öncesi pelet harmanı hazırlanması ve redüklenme sonrası ağırlık kayıplarının belirlenmesinde Chyo marka hassas terazi kullanılmıştır.

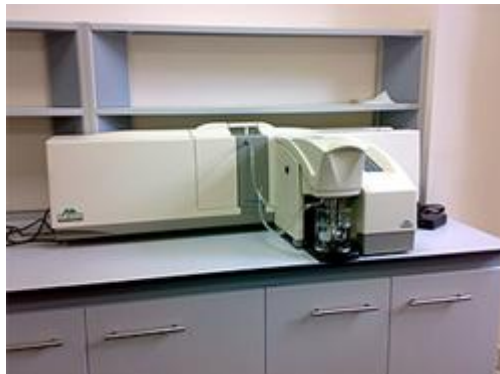


Şekil 5.8. Deneylerde kullanılan hassas terazi.

5.2.KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDA KULLANILAN CİHAZLAR

5.2.1. Tane Boyut Analiz Cihazı

Tane boyut analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi'nde bulunan 0.02 μm -2000 μm ölçüm aralığında çalışabilen MS 2000 Mastersizer cihazında yapılmıştır.



Şekil 5.9. Tane boyut analizörü.

5.2.2. Işın Mikroskobu

Mikroyapı çalışmaları, Leica DFC290 model kamera sistemli Leica DM ILM model optik ışık mikroskobunda yapılmıştır.



Şekil 5.10. Mikroyapı incelemelerinde kullanılan Leica DM ILM model optik ışık mikroskobu.

5.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları, EDS sistemi ile donatılmış Zeiss EVO LS 10 model Taramalı Elektron Cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.11. Zeiss EVO LS 10 model taramalı elektron cihazı.

5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

Redüksiyon deneylerinin gerçekleŐtirilmesinde demir cevheri, kok kömürü, kalsit ve melas kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan hammaddeler etüvde kurutulduktan sonra belirlenen oranlarda harmanlanmış ve peletlenmiştir. Elde edilen kompozit peletler ilk olarak porozite ve mukavemet testlerine sonrasında ise farklı sıcaklık ve sürelerde redüklenebilirlik testlerine tabi tutulmuşlardır.

5.3.1. Demir Cevheri ve Hazırlanması

KARDEMİR A.Ő.'den temin edilen otlukilise hematit cevheri ilk olarak Kardemir A.Ő. cevher hazırlama laboratuvarında bulunan diskli değirmen kullanılarak yapılmış fakat yeteri kadar düşük tane boyutuna inilmesi sağlanamadığından öğütme işlemi Ankara Merkez MTA laboratuvarlarında 100 m altında olacak Şekilde bilyalı değirmen ile gerçekleştirilmiştir. Cevher karışım hazırlanmadan önce etüvde kurutulmuştur.

5.3.2. Kok Tozu ve Hazırlanması

Kullanılan kok kömürün daha etkili bir indirgeyici görevi görebilmesi için kömür Ankara Merkez MTA laboratuvarlarında 100 m altında olacak Şekilde ğtlp elenmiŐ ve toz boyutu -100 m altına indirilmiŐtir. Deneylerde kullanılan karıŐımı hazırlamadan evvel kok tozu etüvde kurutulmuştur.

5.3.3. Kalsit Tozu ve Hazırlanması

Curuf yapıcı olarak kullanılan kalsit cevheri NiętaŐ Mikronize Kalsit Tic. San. Ltd. Őirketinden temin edilmiştir.

5.3.4. Bağlayıcı Melasın Hazırlanması

Elazığ Őeker fabrikasından temin ettiğimiz melas yapıŐkan, pekmez rengine bir sıvı bağlayıcıdır. Deneylerde zlti derişimi % 20, % 40, % 50 olacak Şekilde saf suyla

manyetik karıştırıcıda 5 dk. süreyle karıştırılarak melas çözeltisi hazırlanmıştır. Bağlayıcı çözelti, peletleme sırasında oluşmakta olan pelet üzerine belli aralıklarla ilave edilmiştir.

5.3.5. Granulize Şamot Refrakter Tuğlanın Hazırlanması

Karabük Demir Çelik fabrikasından alınan % 45 alüminalı şamot tuğla kırıldıktan sonra havanda öğütülerek hazırlanmıştır. Granülize toz, redüklenme esnasında örtü amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan refrakter tuğlaya ait kimyasal ve mekanik analizler Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Kullanılan refrakter tuğlanın kimyasal ve mekaniksel analizi.

Al ₂ O ₃	Fe(max.)	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Porozite	Basma Dayanımı (Kg/Cm ²)	Çalışma Sıcaklığı (°C)
%45	%2,5	%0,6	%0,6	%1	%20	400	1380

5.3.6. XRF Analizi

Deneylemler öncesinde demir cevherinin kimyasal bileşimi hakkında bilgi sahibi olmak üzere Karabük Demir Çelik Fabrikaları Laboratuvarlarında bulunan XRF cihazı ile kimyasal analiz gerçekleştirilmiştir.

5.3.7. XRD Analizleri

Toz halindeki başlangıç hammaddemiz olan demir ve kalsit cevheri, havanda öğütülerek tamamı -75 µm altına indirildikten sonra RİGAKU Dmax 2200 marka XRD cihazı kullanılarak faz tayini yapılmıştır.

5.3.8. Cevherlerin Peletlenmesi

Tamamının tane boyutu 100 µm altı olacak şekilde hazırlanan bileşimler 2 saat boyunca 150 °C’de kurutulduktan sonra üç farklı Fe/C oranında (2,5-3-3,5) ve baziklik oranı 0,70 olacak şekilde kalsit (CaCO₃) ilavesiyle hazırlanmış karışım 10 dk süreyle karıştırılarak tamamen harmanlanması sağlanmıştır. Daha sonra bu

karışım farklı derişimlerdeki (% 20, % 40, % 50) melas çözeltisiyle peletleme cihazında peletlenmiştir. Hazırlanan pelet bileşimleri aşağıdaki Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kompozit peletlerin kompozisyonları.

PELET NO.	Fe/C	HEMATİT		KOK		KALSİT		BAZİKLİK ORANI	BAĞLAYICI KONSANTRASYONU(%) *
		%	Ağırlık	%	Ağırlık	%	Ağırlık		
1	2,5	78,12	400	18,16	93	3,71	19	0,7	20
2	2,5	78,12	400	18,16	93	3,71	19	0,7	40
3	2,5	78,12	400	18,16	93	3,71	19	0,7	50
4	3	80,93	400	15,75	78	3,43	17	0,7	20
5	3	80,93	400	15,75	78	3,43	17	0,7	40
6	3	80,93	400	15,75	78	3,43	17	0,7	50
7	3,5	83,17	400	13,87	67	3,31	16	0,7	20
8	3,5	83,17	400	13,87	67	3,31	16	0,7	40
9	3,5	83,17	400	13,87	67	3,31	16	0,7	50

*Listedeki yüzdeler bağlayıcının derişimini belirtmek için verilmiştir.

5.3.9. Basma, Porozite ve Redüklenebilirlik Testleri

Peletlenmiş bileşimler bir gece normal atmosfer koşullarında bekletildikten sonra etüvde 150 °C’de 1 ve 3 saat kurutulmuştur. Elde edilen peletlere kuru mekanik mukavemet ve porozite testleri yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra her bir Fe/C oranında optimum basma mukavemeti ve poroziteyi sağlayan peletler seçilmiş sonrasında ise bileşime göre içerisindeki oksijen miktarı tespit edebilmek amacıyla tartılıp ilk ağırlıkları alınmıştır. Redüklenme davranışı belirlemek üzere hazırlanmış peletlerin bileşimi Çizelge 5.3’de verilmektedir. Peletlerin redüksiyon davranışını belirlemek için üç farklı sıcaklık (1100, 1200, 1300 °C) ve sürede (15, 30, 60 dk.) redüksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Redüksiyon işlemlerinde SiC potaya yerleştirilen iki adet pelet granulize hale getirilmiş şamot refrakter tuğla koruyucu atmosferinin altında redüklenmiştir. Redüklenme işleminden sonra elde edilen pik demir kürelerin ağırlıkları tartılarak oksijen kaybından faydalanılarak redüksiyon dereceleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3. Redüklenme davranışı incelenmiş kompozit peletlerin kompozisyonları.

PELET NO.	Fe/C	HEMATİT		KOK		KALSİT		BAZİKLİK ORANI	BAĞLAYICI KONSANTRASYONU(%) *
		%	Ağırlık	%	Ağırlık	%	Ağırlık		
A	2,5	78,12	400	18,16	93	3,71	19	0,7	50
B	3	80,93	400	15,75	78	3,43	17	0,7	50
C	3,5	83,17	400	13,87	67	3,31	16	0,7	40
*Listedeki yüzdeler bağlayıcının derişimini belirtmek için verilmiştir.									

5.3.9.1. Porozite

Katı-gaz reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve redüklenebilirlik gibi özellikler yüksek fırında kullanılacak peletlerde aranan en önemli özelliklerdendir. Bunların gerçekleşmesi için peletin mukavemetinin de göz önünde bulundurularak porozitesinin mümkün olduğunca üst seviye olması beklenmektedir. Peletlerin porozitesi Merck marka metil alkolde 2 saat süreyle bekletilen 3-4 numune üzerinde ölçülmüştür. Porozite ölçümünde, kurutulmuş pelet numunelerinin 3 adet alınarak her birinin kuru olarak ağırlıkları ölçülmüş, sonra 2 saat alkol çözeltisinde bekletildikten sonra askıda ağırlığı ölçülmüş son olarak da numunelerin yüzeyindeki ıslaklık giderildikten yaş ağırlığını hesaplamak amacıyla tartılmıştır. Porozite miktarları aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$\% \text{ Porozite} = \frac{W - D}{W - S} \times 100 \quad (5.1)$$

Burada;

W =Yaş Ağırlık

D = Kuru Ağırlık

S = Askıda Ağırlık

5.3.9.2. Basma Testi

Peletler 3 saatlik kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra 50 kN' luk Shimadzu marka çekme cihazının basma aparatı kullanılarak minimum 4 adet numuneye

5 mm/dk hızında basma testi uygulanmış ve ortalaması alınmıştır. Teste tabi tutulan numunelerin aynı boyutlarda (12mm-13mm) olmasına özen gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Deneylerde kullanılan basma cihazı.

5.3.9.3. Redüklenme Derecesinin Hesaplanması

Redüklenme işlemi öncesinde hazırlanan kompozit peletlerin başlangıç ağırlıkları tespit edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları ışığında başlangıçtaki oksijen içeriği hesaplanmış Redüklenme sonrasında ise peletler tekrar tartılmış ve kızdırma kaybı hesaba katılarak son oksijen içeriği hesaplanmıştır. Redüksiyon derecesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% R = \frac{\text{Başlangıç Oksijen İçeriği} - \text{Son Oksijen İçeriği}}{\text{Toplam Oksijen İçeriği}} \times 100 \quad (5.2)$$

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

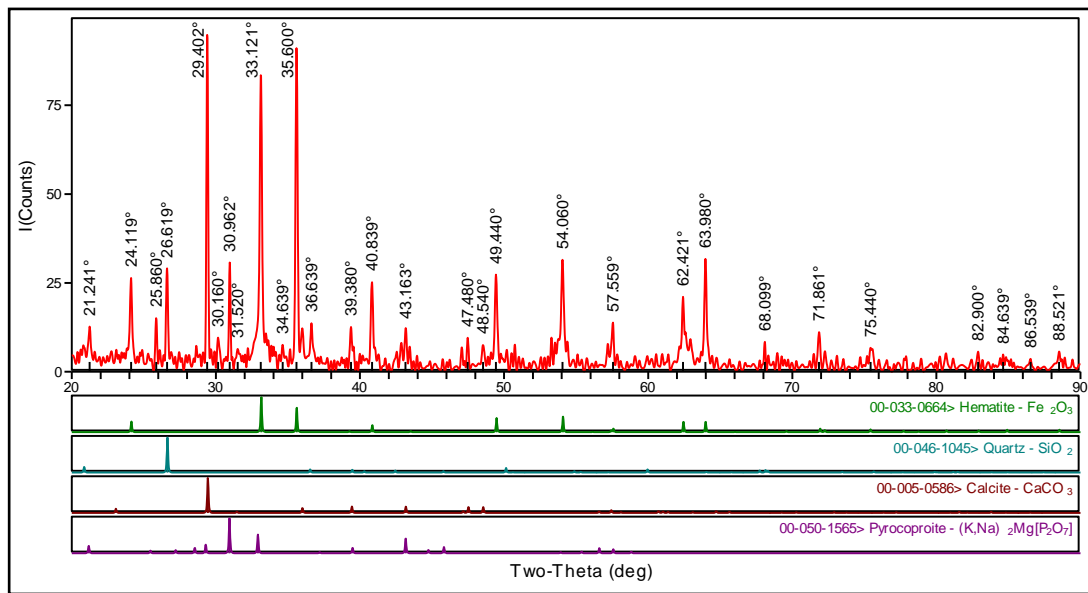
6.1. XRD ve XRF İNCELEMELERİ

6.1.1. Demir Cevheri

Hematite ait XRF ile yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 6.1’de, XRD paterni ise Şekil 6.1’de verilmektedir. XRD sonuçları otlukilise demir cevherinin düşük tenörlü ve hematit karakterli bir oluşum olduğunu göstermektedir. XRF analizleri sonrasında % 49,78 tenöre sahip kuvars ve kalsit safsızlığı içeren hematit cevheri olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.1. Deneyslerde kullanılan Otlukilise demir cevheri kimyasal bileşimi (%).

Fe(top)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Mn	S	K ₂ O	Na ₂ O	P	Zn	Cu	Pb	TiO ₂
49,78	8,05	5,51	1,99	0,38	0,15	0,49	0,27	0,16	0,038	0,02	0,1	0,01	0,11



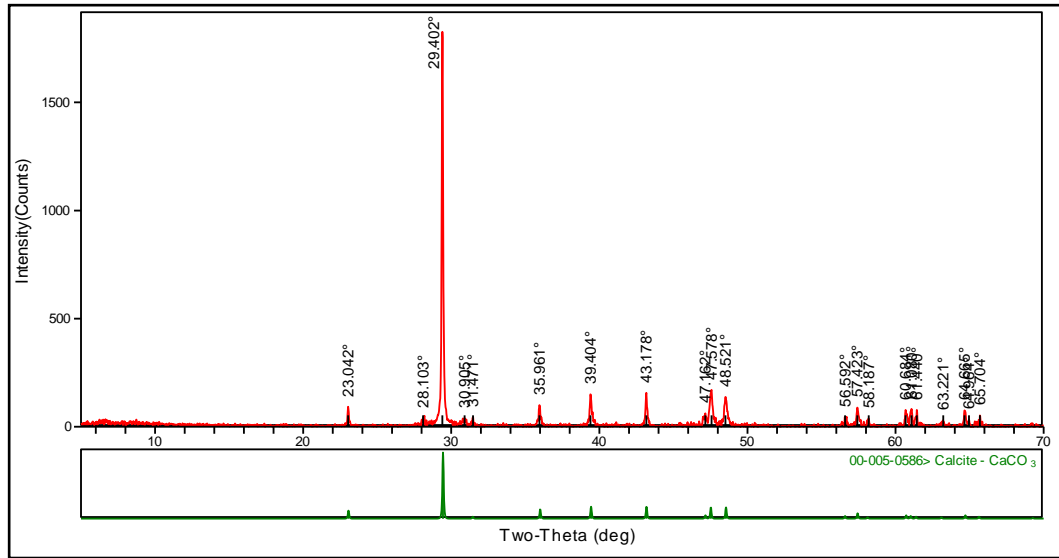
Şekil 6.1. Otlukilise demir cevherine ait XRD paterni.

6.1.1. Kalsit

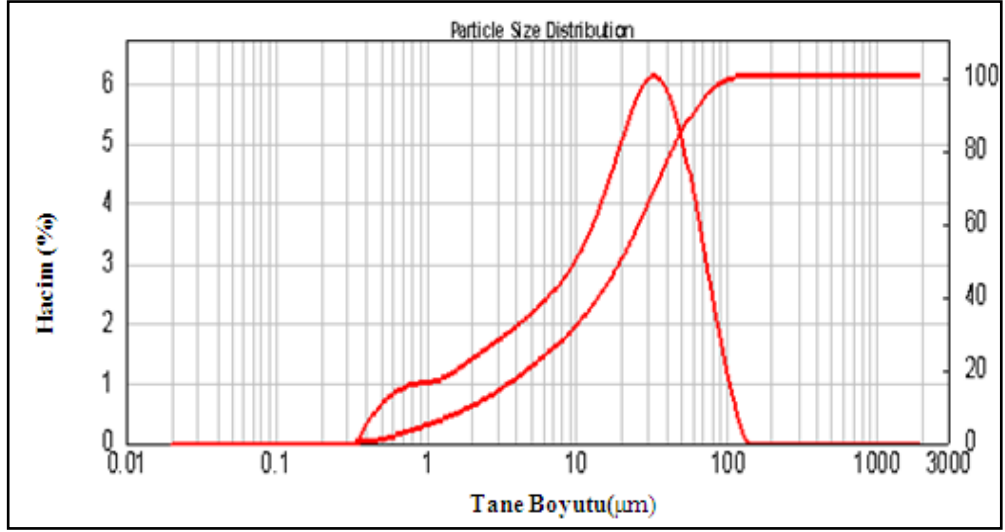
Kalsit cevherine ait tane boyut analizi Şekil 6.3’de, XRD paterni ise Şekil 6.2’de verilmektedir. Kalsite ait kimyasal analiz Çizelge 6.2’de verilmektedir. Şekil 6.2 ve çizelge 6.2’yi incelediğimizde kimyasal analiz sonuçları XRD sonuçlarıyla birebir örtüşmektedir.

Çizelge 6.2. Kalsit cevheri kimyasal analizi (%).

CaCO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	HCl’de çözünmeyen	CO ₂	Kızdırma Kaybı
99,07	0,43	0,03	0,02	0,03	0,02	42,4	43,23



Şekil 6.2. Kalsit cevherine ait XRD paterni.



D10	D50	D97	m ² /g
1,99	20,02	83,97	0,418

Şekil 6.3. Kalsit cevherine ait tane boyut analizi.

6.2. KÖMÜR ANALİZİ

İndirgeyici olarak kullanılan kok kömürü analizi Çizelge 6.3’de kok külünün kimyasal bileşimi ise Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Kok analizi (%)

Sabit Karbon	Kül	Uçucu Madde	Nem	Kükürt
86,04	13,34	0,62	7,14	0,49

Çizelge 6.4. Kok külü kimyasal bileşimi (%)

SiO₂	Al₂O₃	SO₃	P₂O₅	CaO	MgO	K₂O	S₂O₃	Ti₂O	Na₂O
49,09	28,02	2,40	0,95	4,27	2,08	1,65	9,55	1,27	0,39

6.3. PELETLEME DAVRANIŞI

Üzerinde çalışılacak olan peletler baziklik oranı 0,7 olacak şekilde 3 farklı Fe/C (2,5-3-3,5) oranı için, farklı bileşime sahip karışımlar hazırlanmış bunlar iyice karıştırılarak peletlemeye hazır hale getirilmişlerdir. Bağlayıcı olarak kullandığımız melasın her bir bileşim için farklı derişimdeki (% 20-% 40-% 50) çözeltileri

hazırlanmış ve peletleme esnasında ilave edilmiştir. % 80 ve % 60 derişime sahip melas çözeltileri hazırlanarak yapılmaya çalışılan peletlerde melasın yoğunluğu cevhere ilavesinde zorluklar yaşanmasına sebep olmuş ve oluşturulabilen küçük çaptaki peletlerde küresellik sağlanamamıştır.

Ortalama partikül çapı partikül yüzey alanı belirlediğinden reaksiyon hızını çok kuvvetli bir şekilde etkileyeceği düşünülerek peletler hazırlanırken kullanılan cevher ,kok kömürü ve kalsitin tane boyutunun -100 µm olacak şekilde ayarlanmıştır. Bileşimde yer alan kömür miktarının artması peletlerdeki küreselleşme davranışı üzerinde olumsuz etkileri tespit edilmiştir. Elde edilen peletlere ait makro fotoğraflar Şekil 6.4'da sunulmaktadır. Artan kömür ilavesinin peletlenebilirlik üzerindeki bu olumsuz etkisi sıvı bağlayıcı ilavesinin ıslatabilirliğini azaltması sebebiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.



Şekil 6.4. Elde edilen kompozit peletler.

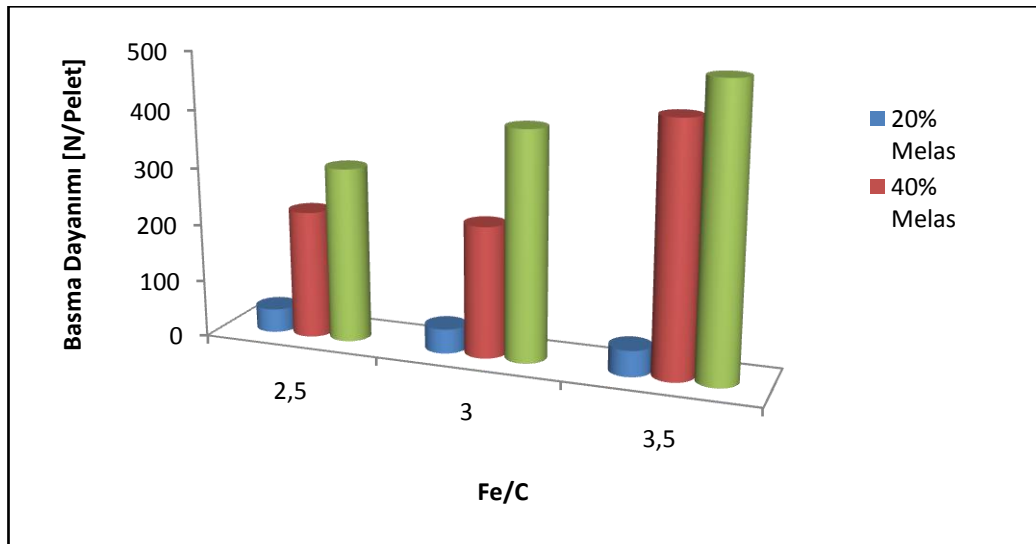
6.4. BASMA DAYANIMI

Kompozit peletlere yapılan basma testlerindeki nihai amaç peletlerin taşıma, silolarda depolama ve fırına şarjı esnasındaki dayanabilirliğini tespit etmektir. Yüksek fırınlarda kullanılan bentonit vb. bağlayıcılar kullanılarak elde edilmiş peletelerde istenilen minimum basma dayanımı 2500 N/pelet iken sünger demir üretim proseslerinde şarj yüksekliğinin daha düşük olması sebebiyle kompozit peletlerden istenilen dayanım 300 N/pelet civarındadır [20,35].

Kompozit peletlerden ticari olarak istenilen bu basma dayanımı organik bağlayıcılarla sağlandığı takdirde cevher içinde ekstradan safsızlığa neden olan bileşenlerin ilavesi yersizdir.

Şekil 6.5'de Fe/C oranları ve kullanılan melas çözeltisinin derişimine göre değişen basma dayanımları görölmektedir.

Peletlerde kömür ilavesinin artmasıyla basma dayanımında buna paralel olarak lineer bir düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak artan kömür miktarının ıslatılabilirliği olumsuz yönde etkilemesi gösterilebilir.

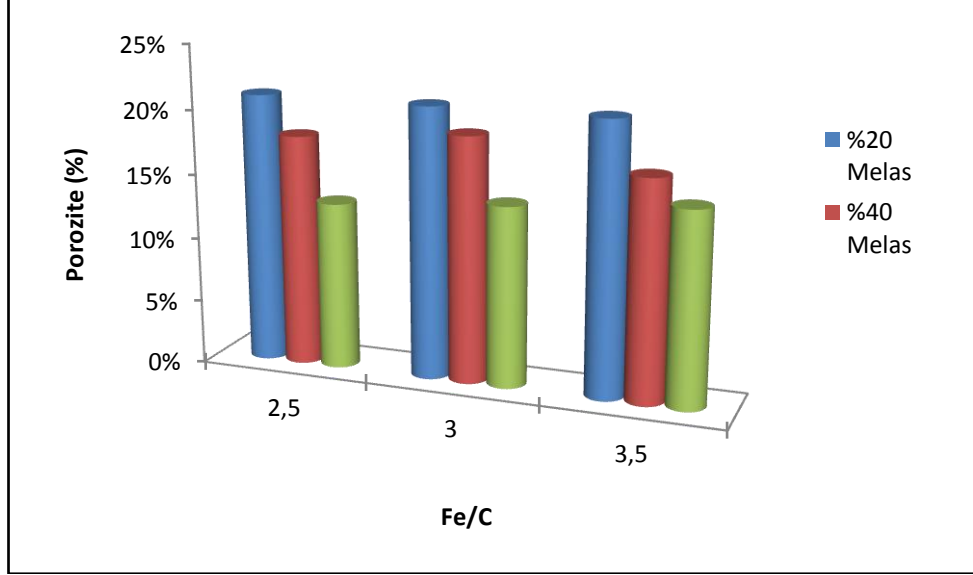


Şekil 6.5. Kömür ve melas ilavesinin görünür basma dayanımına olan etkisi.

6.5. POROZİTE

Porozite deneylerinde en uygun basma dayanımı sağlayan peletler kullanılmıştır. Şekil 6.6'dan da görüldüğü üzere artan melas oranları porozite miktarında önemli düşüşlere sebep olmuştur. Porozite deki bu düşüş tamamen içerdiği su miktarıyla doğru orantılıdır. Redüklenme deneyleri için hazırlanan melasla bağlanmış peletlerde porozite oranları klasik peletlere göre daha düşük seviyelerdedir fakat bu sorunun 800 °C civarlarında melasın yanmasıyla aşılacağı düşünölmektedir [36].

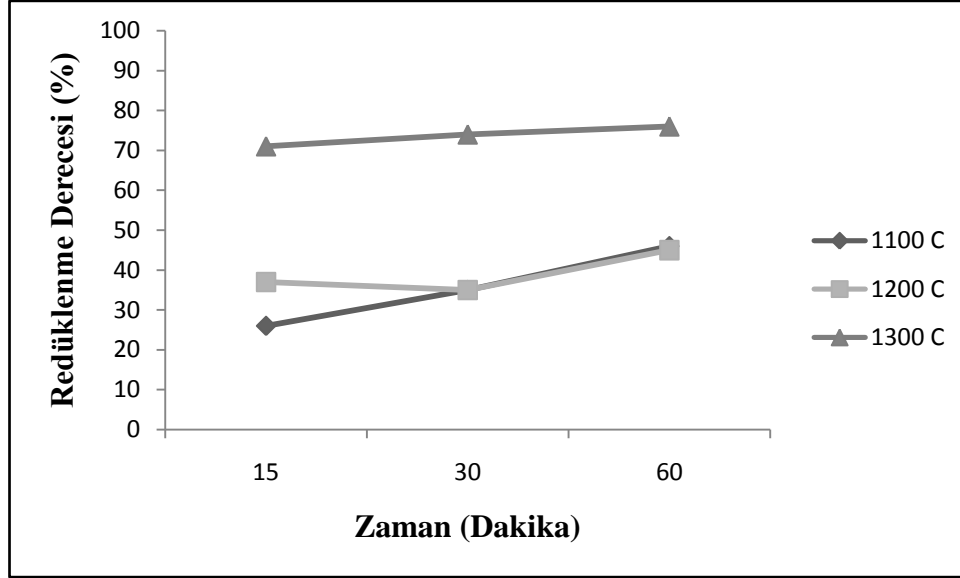
Artan kömür oranlarının ise pelet porozitesinde kayda değer değişikliklere sebep olmadığı görülmüştür.



Şekil 6.6. Kömür ve melas ilavesinin görünür poroziteye olan etkisi.

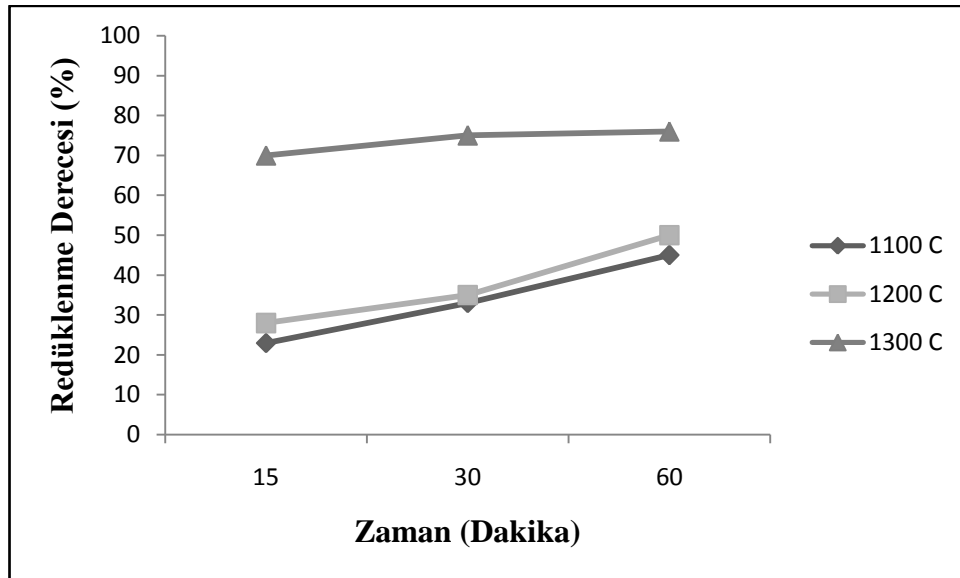
6.6. REDÜKLENEBİLİRLİK

Otlukilise düşük tenörlü hematit cevherini kullanarak yapılan deneysel çalışmalar 1100, 1200 ve 1300 °C olmak üzere, üç farklı sıcaklıkta, 15, 30 ve 60 dakika zaman aralıkları için gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve zamanın redüklenebilirliğe olan etkileri, Şekil 6.7, 6.8 ve 6.9'da, sırasıyla 2,5, 3 ve 3,5 Fe/C oranları için verilmiştir.



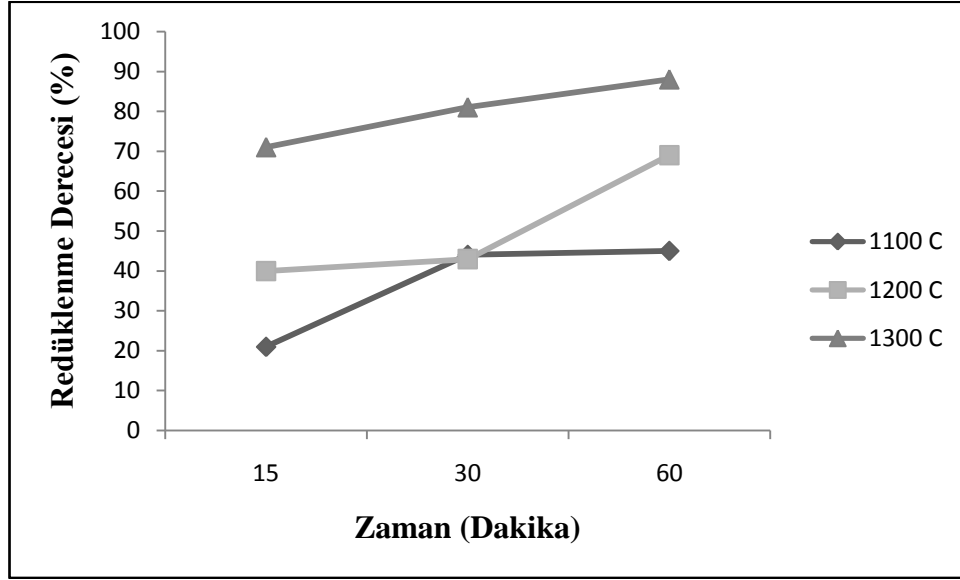
Şekil 6.7. Fe/C=2,5 oranında sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi.

Fe/C oranı 2,5 olduğunda 1100 ve 1200 °C'deki metalizasyon değerleri birbirine çok yakın olup artan sıcaklıkla birlikte 1300 °C sıcaklığında redüklenmenin de arttığı görülmektedir. Örneğin Fe/C oranının 2,5 olduğu şartlarda 60 dakika sonunda redüklenme derecesi 1100 ve 1200 °C için yaklaşık % 50 iken, sıcaklığın 1300 °C'ye artmasıyla redüklenme derecesi % 76 mertebelerine ulaşmıştır.



Şekil 6.8. Fe/C=3 oranında sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi.

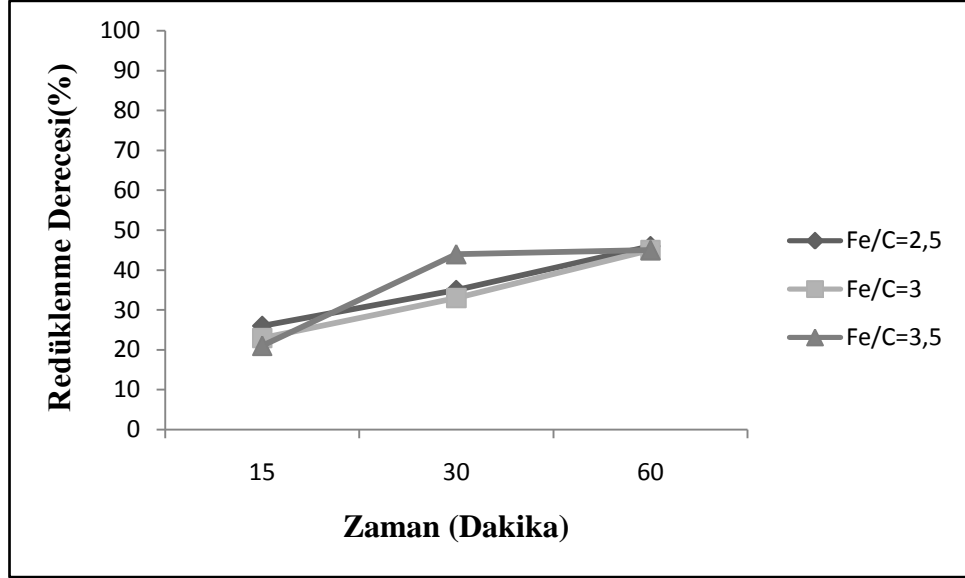
Fe/C oranının 3 olduğu durumda artan sıcaklıkla beraber redüklenmenin de arttığı görülmektedir. 60 dakika sonunda 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklardaki redüklenme değerleri sırasıyla; % 45, % 50 ve % 76 olarak gerçekleşmiştir.



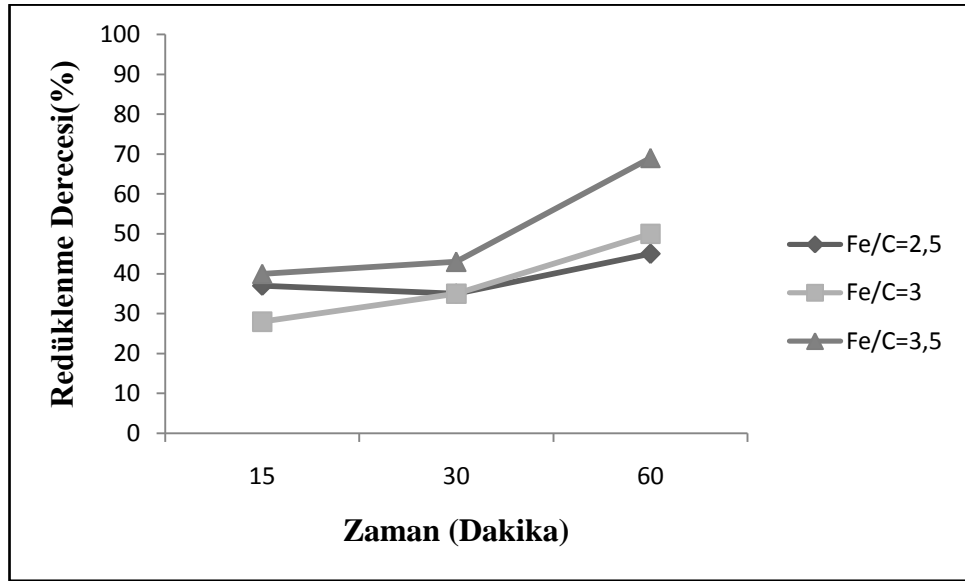
Şekil 6.9. Fe/C=3,5 oranında sıcaklığa bağlı redüklenme derecesi

Fe/C oranının 3,5 olduğu durumda 1100 °C' ilk 30 dakikada redüklenme derecesinde % 100 e varan bir artış görülmüş fakat daha sonra sabit kalmıştır. Diğer Fe/C oranlarında olduğu gibi sıcaklık arttığında redüklenme derecesi de artmış ve 1300 °C' de % 88 redüklenme gerçekleştirilmiştir.

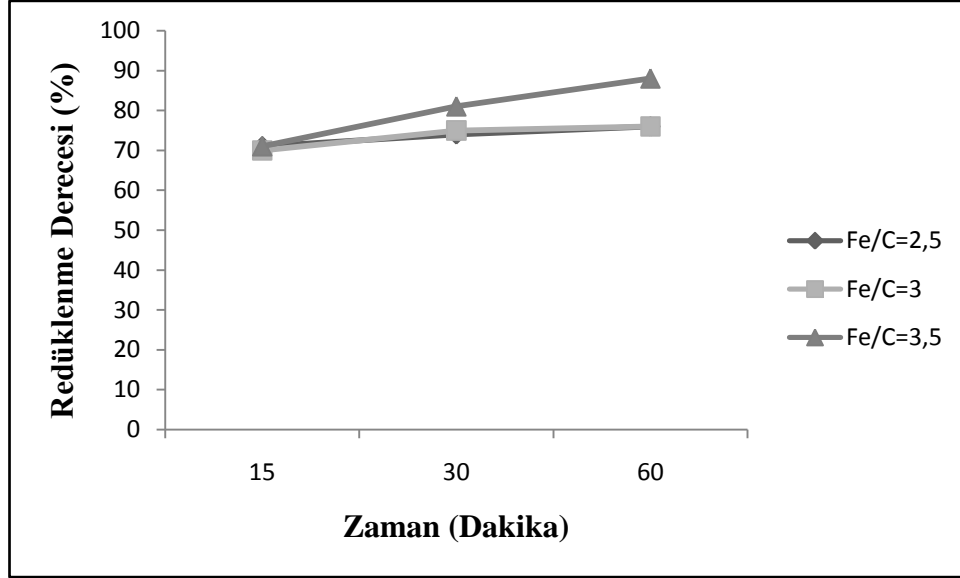
Otlukilise düşük tenörlü demir cevheri kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda, 2,5, 3 ve 3,5 Fe/C oranlarına göre hesaplanan miktarlarda kok kömürü kullanılmış ve kömür tüketim oranlarının değişiminin redüklenmeye olan etkileri incelenmiştir. Her üç tüketim oranı için çizilen, redüksiyon süresi grafikleri, Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12'da, üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmalar için verilmiştir.



Şekil 6.10. 1100 °C sıcaklıkta Fe/C oranlarına bağlı redüklenme derecesi.



Şekil 6.11. 1200 °C sıcaklıkta Fe/C oranlarına bağlı redüklenme derecesi.



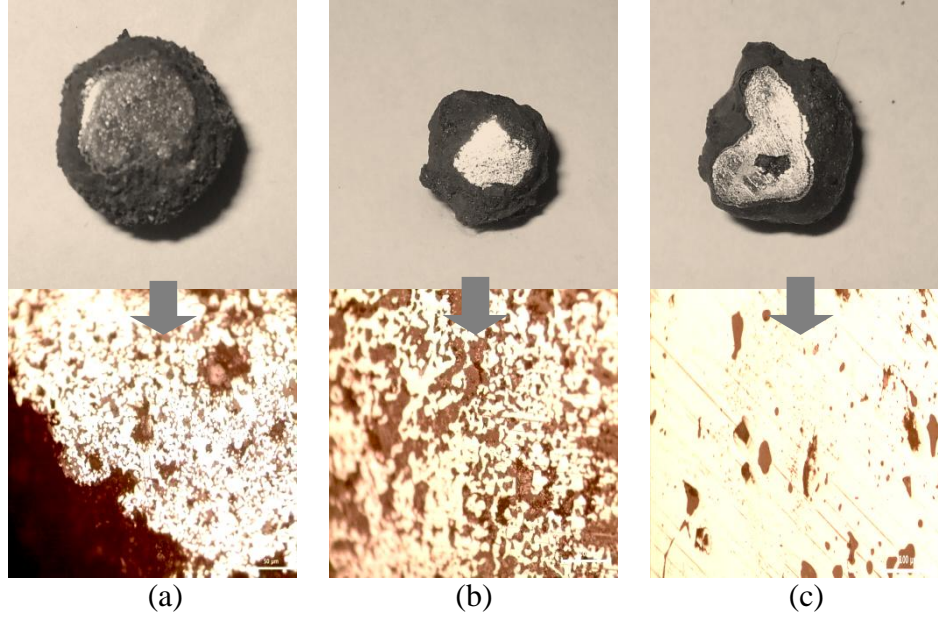
Şekil 6.12. 1300 °C sıcaklıkta Fe/C oranlarına bağlı redüklenme derecesi.

Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12’de görüldüğü gibi, Fe/C oranının düşmesiyle beraber redüklenmede önemli bir değişim olmamaktadır. Azalan Fe/C oranı redüklenmede büyük bir artışa sebep olmamış, redüklenme değerleri artan kok kömürü oranına rağmen birbirlerine oldukça yakın bir aralıkta seyretmiştir. Örneğin; 60 dakika sonunda 1100 °C deney sıcaklığında 2,5, 3 ve 3,5 Fe/C oranı için redüklenme değerleri % 45–46 aralığında değişmiştir.

Otlukilise düşük tenörlü demir cevheri kullanılarak yapılan deneylerde, artan Fe/C oranı ile elde edilen redüklenme değerlerinin hata sınırları içerisinde birbirlerine çok yakın değerlerde salınım gösterdiği görülmektedir. Karbon miktarının artırılmasının metalizasyona önemli bir etkisinin olmadığı görülmekte, metalizasyonda meydana gelen artışın temel nedeninin sıcaklıkta meydana gelen artıştan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

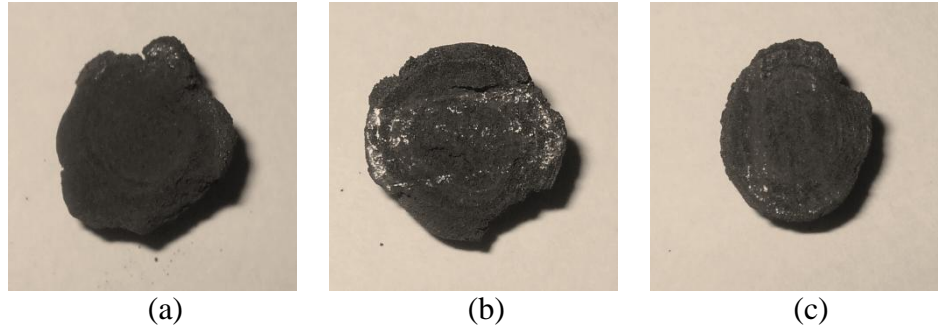
6.7. MİKROYAPI İNCELEMESİ

Mikroyapı incelemesi ilk etapta ışın mikroskobuyla sonrasında ise taramalı elektron mikroskobuyla gerçekleştirilmiştir.



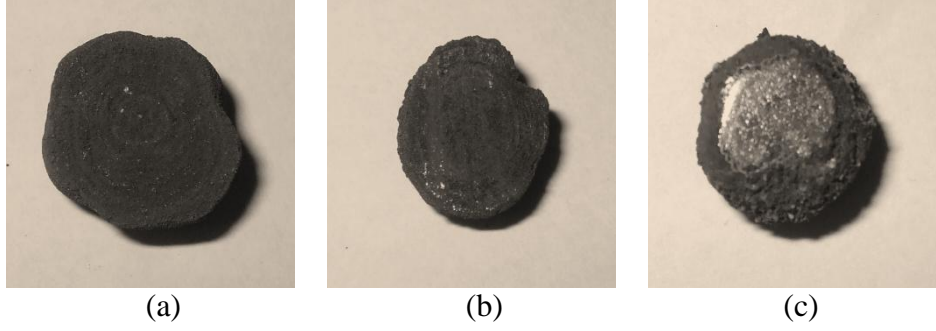
Şekil 6.13. Fe/C=3,5 olan 60 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait yan kesit ve mikroyapı fotoğrafları a)1100 °C, b)1200 °C, c)1300 °C.

Şekil 6.13’de görülen mikroyapı fotoğrafları da bulunan redüklenme derecesi değerlerini destekler niteliktedir. Fe/C=3,5 olan peletler için baktığımızda sıcaklık arttıkça yapıya demir hakim olmaya başlamıştır. Bu sonuçlardan da yararlanarak sıcaklığın redüklenmeyi etkileyen parametrelerin başında geldiğini söyleyebiliriz.



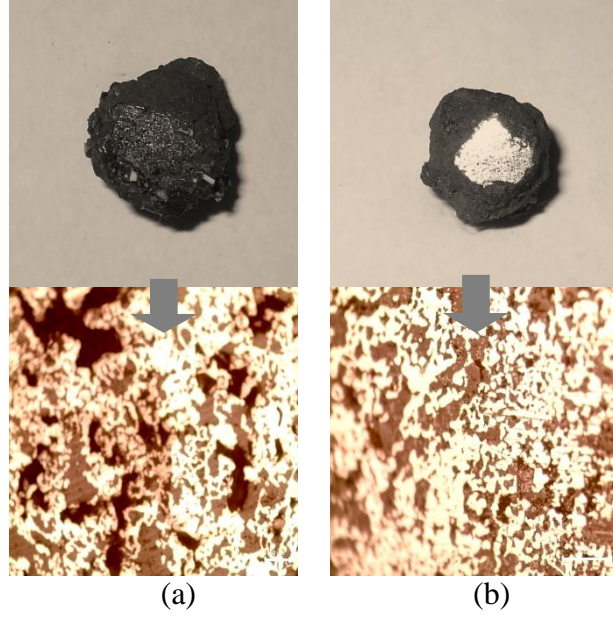
Şekil 6.14. 1100 °C 30 dk redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntüleri a) Fe/C=2,5 b) Fe/C=3 c) Fe/C=3,5

Şekil 6.14’da yer alan 1100 °C’de 30 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntülerinden de görülebileceği gibi kok oranının artması redüklenmede kayda değer bir etkiye sahip değildir. Gerek redüklenme derecesinden gerekse yan kesit görüntülerine bakarak kok oranının arttırmak özellikle bu çalışmanın sanayide uygulanabilirliğini düşündüğümüzde gereksiz maliyet artışı getirecektir.



Şekil 6.15. Fe/C=3,5 olan 1100 °C’de redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntüleri a) 15 dk, b) 30 dk, c) 60 dk.

Şekil 6.15’de Fe/C=3,5 olan, aynı sıcaklık fakat farklı sürelerde redüklenmiş kompozit demir peletlerine ait yan kesit görüntüleri yer almaktadır. 15. Dakikada pelette sadece kabuk kısmında reaksiyona girmiş bölge bulunmaktadır 30. Dakikaya baktığımızda ise yapıya demir tanelerinin oluşmaya başladığı 60. dakikaya geldiğimizde ise hemen hemen curuf metal ayrımının gerçekleşmeye başladığı safhalar görülmektedir. Kompozit peletlerin redüklenmesinde sıcaklık kadar olmamasına rağmen süre de oldukça dikkat edilmesi gereken parametreler arasındadır. Buradan çıkarabileceğimiz bir diğer sonuç ise sıcaklık redüklenme derecesinin arttırmasının yanında hızını arttırmaktadır. Şekil 6.16’de Fe/C=3,5 ve sıcaklık sabit (1200 °C) iken kompozit peletlerin 30 ve 60 dk redüklenmeleri sonrasında mikroyapıdaki değişimler görülmektedir.

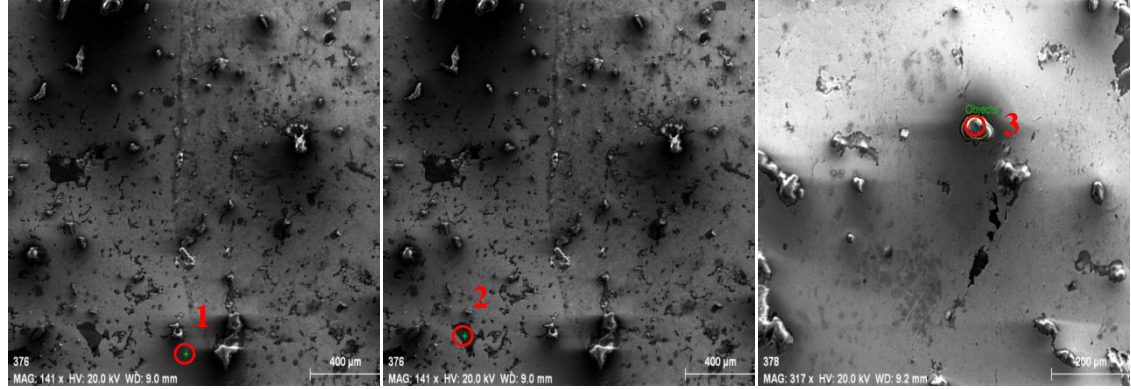


Şekil 6.16. Fe/C=3,5 olan 1200 °C’de redüklenmiş peletlere ait yan kesit görüntüleri a) 30 dk, b) 60 dk.

Mikroyapı fotoğraflarından artan süre ile reaksiyonun ilerlediği, porozitenin azaldığı ve metalik demir fazın curuftan ayrılarak yapıya hâkim olmaya başladığı görülmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu ile yaptığımız çalışmalar esnasında farklı bölgelerden alınan EDS analizleri ışığında diğer alanlara göre daha açık renkli olan bölgelerin demirce zengin, koyu bölgelerin ise karbonca zengin olduğunu söyleyebilmekteyiz. Görüntüler içerisinde yer alan seramik görünümlü yapıların ise curuf kalıntıları olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 6.17 bahsedilen bölgelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve belirtilen alanlardan alınan EDS sonuçlarını göstermektedir.



Fe	92,16	Fe	0,21	Fe	0,49
O	2,24	O	6,10	O	71,24
C	4,61	C	93,53	C	3,20
Ca	0,48	Ca	0,09	Ca	9,30
Si	0,52	Si	0,07	Si	10,66
				Al	5,11

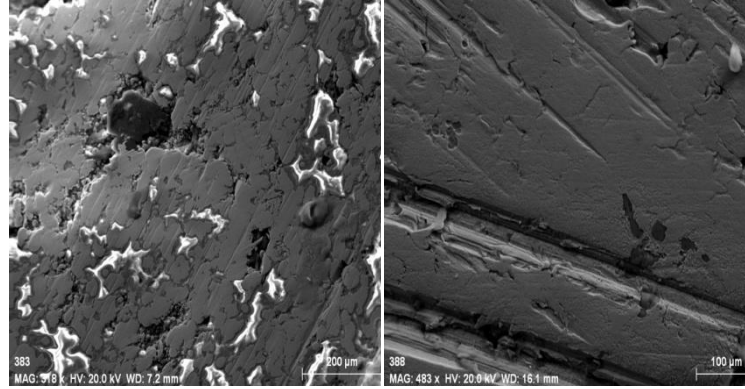
(a)

(b)

(c)

Şekil 6.17. Belirlenen bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizi sonuçları a) 1 nolu bölge, b) 2 nolu bölge, c) 3 nolu bölge.

Şekil 6.18 ve 6.19'den görülebileceği gibi artan sıcaklık ve süre ile redüksiyonun ilerlemesi sonucu açık renkli metalik bölgelerin büyüdüğü ve metalik kısmın taneler halinde curuftan ayrılarak yapıya hemen hemen hâkim olduğu görülmektedir.

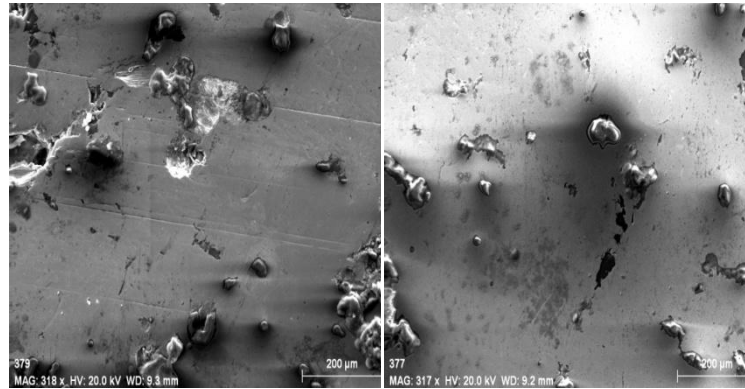


Fe	47,84	Fe	69,08
O	29,35	O	11,54
C	10,31	C	17,21
Ca	5,44	Ca	0,69
Al	2,10	Al	0,27
Si	4,95	Si	1,21

(a)

(b)

Şekil 6.18. Fe/C=2,5 olan 60 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri sonuçları a) 1100 °C, b) 1300 °C.



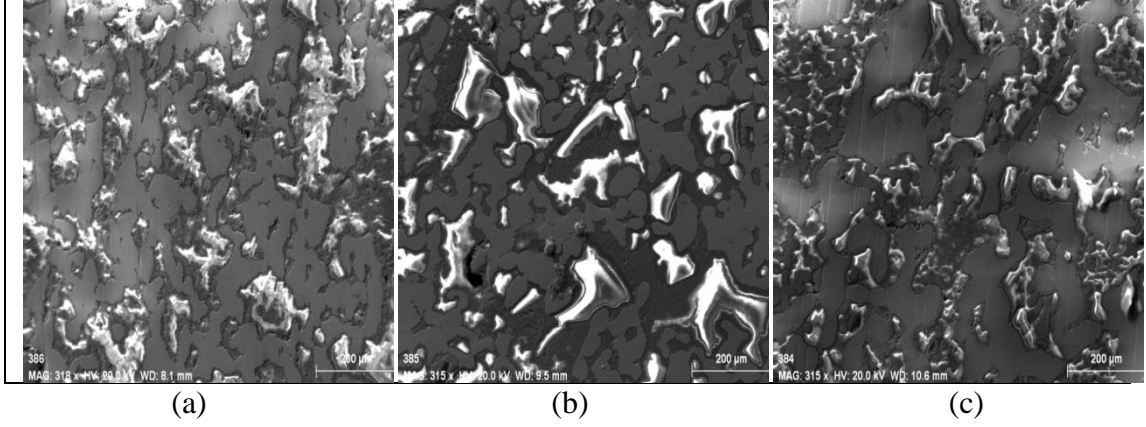
Fe	72,81	Fe	76,31
O	12,16	O	8,92
C	11,45	C	11,12
Ca	1,52	Ca	1,60
Al	0,57	Al	--
Si	1,49	Si	2,05

(a)

(b)

Şekil 6.19. Fe/C=3,5 olan 1300 °C sıcaklıkta redüklenmiş peletlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri sonuçları a) 15 dk, b) 30 dk.

Şekil 6.20'ye baktığımızda ise karbon oranının artmasının indirgenmeye pozitif yönde katkı yapmaktan ziyade karbonca zengin bölgelerin oluşumuna olanak sağladığı görülmektedir.



Şekil 6.20. 1200 °C'de 60 dk süreyle redüklenmiş peletlere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve EDS analizleri sonuçları a) Fe/C=2,5 b) Fe/C=3, c) Fe/C=3,5.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada düşük tenörlü Otlukilise hematit cevherinden demir tanesi üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı bileşimlerde pelet harmanları hazırlanmış ve melas çözeltisiyle pelet haline getirilmiştir. Peletler basma ve porozite testlerine tabi tutulmuş ve optimum değerleri saptanmıştır. Optimum koşulları sağlayan peletler 3 farklı sıcaklıkta ve 3 farklı sürede redüklenebilirlik testlerine tabi tutulmuşlardır. Düşük tenörlü yerli cevherlerimizden demir tanesi üretiminin gerçekleştirildiği bu çalışma sonuçlarını ve önerilerimizi aşağıdaki sıralamak mümkündür.

- Pelet harmanı içerisindeki kömür oranı arttıkça peletler küresellikten uzaklaşmaktadırlar, buda mukavemeti olumsuz yönde etkilemektedir.
- En yüksek basma dayanımı % 50 derişimi sahip melas çözeltisiyle hazırlanan numunelerden elde edilmiştir. Fakat % 3,5 Fe/C oranına sahip peletleri diğerleriyle kıyaslayacak olursak diğerlerinin % 50'lik melas çözeltisiyle ulaştığı sertlik değerlerine % 40'lık melas çözeltisiyle ulaşmıştır.
- Artan melas derişimi poroziteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Genel olarak denenen bütün karışımlarda melas oranındaki % 30'luk artış poroziteyi % 35 oranında düşürmüştür. Fakat porozitedeki bu düşüş bağlayıcının organik bir bağlayıcı olması sebebiyle redüklenebilirliğe fazla yansımamıştır. 800 °C'de tamamen yanan melasın hem bu esnada indirgenmeye yardımcı olduğu sonrasında ise poroziteyi arttırdığı ve indirgenmenin sürekliliğini sağladığı düşünülmektedir.

- Fe/C oranının redüklenebilirlik üzerindeki etkisi sıcaklıkla kıyaslandığında yok denecek kadar azdır. Genel olarak bakıldığında ise redüklenebilirliği etkileyen en etkili parametrenin sıcaklık sonrasında ise süre olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin Fe/C=3,5 oranı için 15 dk redüklenme süresine baktığımızda 1100 °C'de % 21 olan redüklenme derecesi 1300 °C'de %71 seviyelerine çıkmıştır. Aynı oran için sürenin etkisine bakacak olursak 1100 °C'de 15 dk lık redüklenme süresinde % 21 olan redüklenme derecesi % 100 lük bir atışla % 46 seviyelerine kadar yükselmiştir. 1300 °C ' de %3,5 Fe/C oranında % 88 civarında redüklenebilirlik değerlerine ulaşabilmektedir.
- Doğrudan demir üretim prosesleri açısından çalışmayı değerlendirecek olursak yüksek basma dayanımına ihtiyaç duyulmaması sebebiyle organik bir bağlayıcı olan melasın kullanılmasının inorganik bağlayıcılara kıyasla çok daha faydalı olacağı düşünülmektedir.
- Redüklenme deneylerinde fırın atmosferinin ve ısıtma rejiminin ayarlanabileceği tüp fırınlarda daha başarılı sonuçlar alınabileceğinin değerlendirilmesi önerilmektedir.
- Doğrudan demir üretim yöntemlerinden farklı olarak, bağlayıcı olarak bentonit kullanılarak üretilen yüksek fırınlarda kullanılacak demir peletlerine melas ilavesi ile kullanılan bentonit miktarının daha düşük seviyelere çekilebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Sezgin, T., “Demir çelik, demir-çelik eşya”, *T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi*, Ankara, 35 (2008).
2. Kırıkoğlu, M.S., “Maden yatakları”, *İTÜ Maden Fakültesi Maden Yatakları-Jeokimya Anabilim Dalı*, İstanbul, 126 (1992).
3. İnternet: “Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu demir çalışma grubu raporu”, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencilik/metalmad/oik635pdf> (2011).
4. Göbenez, T. “Yozgat ili sarıkaya yöresi demir cevherinin manyetik ayırma ile zenginleştirilmesi”, Bitirme Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 2-5 (1998).
5. Uzkut, İ. “Demir cevheri ve teşekkülü”, *Madencilik*, 9 (6): 4-7 (1970)
6. İnternet: MII “Mineral information institue”, <http://www.mii.org/Minerals/photoiron.html> (2011).
7. Aras, A. “Metallic mineral deposits in Turkey”, *MTA*, Brussels, 1-58 (2011).
8. İnternet: “Dünya ve Türkiye’deki demir-çelik üretimi”, <http://www.worldsteel.org> (2011).
9. İnternet: “Yıllara ve ülkelere göre demir üretimi”, <http://minerals.usgs.gov/minerals/> (2011).
10. Sengupta, S. “Indian iron ore industry in global perspective”, *Steelworld*, 10-17 (2006).
11. Rubach, C. “World steel recycling in figures 2006 – 2010 steel scrap – a raw material for steelmaking”, *Bureau of International Recycling*, Brussels, 1-20 (2011).
12. Eisele, T.C. , and Kawatra, S.K., “A review of binders in iron ore pelletization”, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 24 (1): 1-89(2003).
13. İnternet: “Sinterlenmiş demir cevheri”, <http://www.outotec.com/36252.epibrw> (2011).
14. İnternet: “Peletlenmiş demir cevheri”, <http://www.outotec.com/29696.epibrw> (2011).

15. İzgiz, S. ,“Demir Cevherlerinin Peletlenmesi” *Madencilik*, 6 (1): 48-56 (1970).
16. Yıldız, N. , “Demir Cevherlerinin Peletlenmesi” *Madencilik*, 29 (1): 17-32 (1990).
17. Ghosh, A. , Mungolge, M. , Gupta, N. and Tiwari, S. “A preliminary study of influence of atmosphere on reduction behavior of iron ore-coal composite pellets”, *ISIJ International*, 39 (8): 829-831 (1999).
18. Sah, R. and Dutta, K., “Effects of binder on the properties of iron ore-coal composite pellets”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 31 (2): 73-85 (2010).
19. Agrawal, B.B., Prasad, K.K., Sarkar, S.B. and Ray, H.S. “Cold bonded ore–coal composite pellets for sponge ironmaking Part 1 Laboratory scale development”, *Ironmaking Steelmaking*, 27 (6): 421-425 (2000).
20. Mourao, M. B. and Takano, C., “Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing”, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 24 (3): 183-202 (2003).
21. Arol, A.İ., Özbayoğlu G., Hiçyılmaz, C., Akdemir, Ü. ve Mamurekli, M., “Demir cevheri peletlenmesinde bentonite alternatif bir bağlayıcının belirlenmesi”, *Türkiye Madencilik Bilimsel Teknik 2.Kongresi* , Ankara, 393-406 (1971).
22. Benkli, Y.E., Boyrazlı, M., Artır, R. ve Çizmecioğlu, Z., Soğukta sertleşen kompozit pelet üretiminde bağlayıcı olarak jöle ilavesinin araştırılması”, *5. Uluslararası İleri teknolojiler Sempozyumu*, Karabük, 884-888 (2009).
23. Qiu, G., Jiang, Z., Huang, T., Zhui, D. and Fan, X., “Characterization of preparing cold bonded pellets for direct reduction using an organic binder”, *ISIJ International*, 43 (1): 20-25 (2003).
24. Birol, B., Benkli, Y.E., Boyrazlı, M. ve Sarıdede, M.N, “Soğukta sertleşen kompozit peletlerin mukavemetine bağlayıcı türünün etkisinin araştırılması”, *5. Uluslararası İleri teknolojiler Sempozyumu*, Karabük, 1210-1214 (2009).
25. Dutta, D.K., Bordoloi, D. and Borthakur, P., “Investigation on reduction of cement binder in cold bonded pelletization of iron ore fines”*International journal of Mineral Processing*, 49 (1-2): 97-105 (1997).
26. Iguchi, Y. and Endo, S., “Reactions, coalescence of reduced iron particles, and liberation of carbon particles in carbon composite iron ore pellets”, *ISIJ International*, 44 (12): 1999-2007 (2004).
27. Robinson, R., “High temperature properties of by-product cold bonded pellets containing blast furnace flue dust” *Thermochimica Acta*, 432 (1): 112-123 (2005).

28. Anameric, B. and Kawatra, S.K., “The microstructure of the pig iron nuggets”, *ISIJ International*, 47 (1): 53-61 (2007).
29. Singh, K. S. and Krishnan, T., “Reduction kinetics of iron ore pellets and the effect of binders” Master Thesis, *Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute of Technology*, Rourkela, 38 (2008).
30. Kaboyashi, I., Tanigaki, Y. and Uragami, A., “A new process to produce iron directly from fine ore and coal” *Ironmaking Conference Proceedings*, Osaka, 649-657 (2001).
31. Birol, B., “Divriği pelet konsantresinden kompozit pelet ve demir tanesi üretimi” Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 37 (2007).
32. Nath, S., “Study of reduction kinetics of iron ore pellets by non-coking coals” Master Thesis, *Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute of Technology*, Rourkela, 22 (2009).
33. Ersundu, A., “Yerli demir cevherlerinin sünger demir üretimine uygunluğunun araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 65 (2007).
34. Önkibar G., “Entegre demir çelik fabrikası tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile ham demir üretimi” Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 114 (2006).
35. Chizhikova, V. M., Vainshtein, R.M., Zorin, S. N., Zainetdinov, T.I., Zinyadin, G.A. and Shevchenko, A.A., “Production of iron ore pellets with an organic binders”, *Metallurgist*, 47 (3-4): 141-146 (2003).
36. İnternet:“Fuels”, <http://www.patentstorm.us/patents/4892560> (2011).

ÖZGEÇMİŞ

Engin ÇEVİK 1983 yılında Bartın'da doğdu; ilk ve orta öğrenimini Kdz.Ereğli ilçesinde tamamladı. Karadeniz Ereğli Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2007 yılında Eti Gümüş A.Ş.'de AR-GE mühendisi olarak çalışma hayatına başladı. Askerlik görevinin ardından Ereğli Gemi A.Ş.'de 1 sene kadar çalıştıktan sonra 2009 yılında Karabük Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı görevde çalışmaya devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Karabük Üniversitesi--Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Balıklarkayası Mevkii / KARABÜK

Tel : (535) 352 1261

E-posta : engincevik@karabuk.edu.tr