

**ATIK PLASTİKLERİN DEMİR CEVHERİNİN İNDİRGENMESİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Serap ERTAN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır.**

**KARABÜK
Mart 2009**

Serap ERTAN tarafından hazırlanan “ATIK PLASTİKLERİN DEMİR CEVHERİNİN İNDİRGENMESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Unvanı, Adı ve Soyadı

Tez Danışmanı, Metal Eğitimi Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. Ercan CANDAN

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Metal Eğitimi Anabilim Dalında, Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 06/04/09

<u>Unvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>		<u>İmzası</u>
Başkan : Prof. Dr. Ercan CANDAN	(K.B.Ü.)
Üye : Doç. Dr. Şennur CANDAN	(K.B.Ü.)
Üye : Yrd. Doç. Dr. H.İbrahim DEMİRCİ	(K.B.Ü.)

Tarih.../.../2009

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

Doç. Dr. Süleyman GÜNDÜZ
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. ”

Serap ERTAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK PLASTİKLERİN DEMİR CEVHERİNİN İNDİRGENMESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Serap ERTAN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalı**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Ercan CANDAN

Mart 2009, 78 sayfa

Bu çalışmada, polietilen (PE), polipropilen (PP) ve akrilonitrilbütadienstiren (ABS) atık plastiklerinin geri dönüşümü kapsamında demir cevherinin indirgenmesi çalışılmıştır. Demir cevheri olarak % 51,68 metalik demir oranına sahip manyetit cevheri kullanılmıştır. Çalışmalarda 1/2-1,0-1,5-2,0 saat sinterleme süresi, 1200, 1250, 1300 °C sinterleme sıcaklığı, % 5, % 10, % 15, % 20, % 25 oranlarında cevhere atık plastik parametreleri incelenmiştir. Ayrıca, cevher tozu tane boyutuna bağlı indirgenme özellikleri de bu çalışmada incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar; atık plastiklerin demir cevheri indirgenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir. İndirgenme için optimum sinterleme sıcaklığı 1250 °C, sinterleme süresinin ise 1,5 saat olduğu gözlenmiştir. İndirgenme işleminde atık

plastigin çeşidine göre indirgenme miktarı değişmiştir. PE ve PP için optimum karışım miktarı % 10 iken ABS için bu oran % 25 olduğu sonucuna varılmıştır.

Mikroyapı alışmaları indirgenme sonrasında elde edilen yapının yüksek karbonlu çeliklere benzediğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: PE, PP, ABS, Demir Cevheri, İndirgenme

Bilim Kodu : 626.20.01

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

AN INVESTIGATION ON USAGE OF WASTE PLASTICS ON REDUCTION OF IRON ORE

Serap ERTAN

Karabuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metal Education

Thesis Advisor :

Prof. Dr. Ercan CANDAN

March 2009, 78 pages

In this study, reduction of iron ore by using waste plastics, such polyethylene (PE), polypropylene (PP) and acrylonitrilebutadienestyrene (ABS), has been investigated. Magnetite type iron ore with 51,68 % metallic content has been used. Sintering duration of 1/2-1,0-1,5-2,0 h., sintering temperature of 1200, 1250, 1300 °C and the waste plastics at the ratios of 5-10-15-20 and 25 % were used for the reduction processing. Additionally, the reduction as a function iron ore particle size has also been investigated.

Experimental studies showed that the waste plastics used in this study could be successfully used for the reduction of iron ore. It was observed that ideal sintering temperature was 1250 °C while the optimum sintering duration was 1,5 h. The ratio

of waste plastics in the mixture was varied according to its plastic type. The ideal mixture was 10 % for the PE and PE where as it was 25 % for the ABS.

Microstructural examinations showed that the microstructure was similar to that of high carbon steels.

Key Words : PE, PP, ABS, Iron Ore, Reduction

Science Code : 626.20.01

TEŞEKKÜR

Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Ana Bilim Dalı kapsamında gerçekleştirilmiş bu çalışmanın tamamlanmasındaki katkılarından dolayı, tezin kapsamının ve yönteminin belirlenmesinde ve tezin sonuçlandırılmasında her zaman desteğini hissettiğim, araştırmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, yardımlarını esirgemeyen, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ercan CANDAN'a;

Daha iyiye ulaşmak için yapıcı önerilerde bulunan, araştırmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, yakın ilgisini her zaman hissettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Şennur CANDAN'a;

Deneysel çalışmalarımın her aşamasında büyük bir özveriyle yardım ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Sayın Mustafa TÜRKMEN'e ve tezin dizgi aşamasında büyük bir sabır ve özveriyle bana yardımcı olan değerli arkadaşım Arzu ÜZÜM'e;

Tez çalışmalarım süresince destek ve hoşgörülerini benden esirgemeyen Kardemir A.Ş Kalite Yönetim Müdürü Sayın Semih ESEN'e;

Hayatımın her döneminde ve verdiğim her kararda olduğu gibi, bu çalışmamda da sürekli yanımda olduklarını hissettiren, karşılaştığım sorunları aşmamda sonsuz destekleri ve sabırları ile her zaman ayakta durmamı sağlayan, varlıklarıyla bana güç veren sevgili Anneme, sevgili Babama ve sevgili Kardeşime;

Sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
EKLER DİZİNİ	xvii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	xviii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. DEMİR ÇELİK FABRİKALARININ ANA ÜNİTELERİ	3
2.1. KOK FABRİKALARI	3
2.1.1. Kömür Hazırlama Tesisi	3
2.1.2. Kok Kırma Eleme Tesisi.....	3
2.1.3. Kok Bataryaları	3
2.1.4. Yan Ürün Tesisleri	4
2.2. CEVHER HAZIRLAMA TESİSİ	4
2.3. SİNTER TESİSLERİ.....	4
2.3.1. Sinter Bölgesi	6
2.3.2. Yanma Bölgesi	6
2.3.3. Kalsinasyon Bölgesi.....	6
2.3.4. Kuruma ve İlk Isınma Bölgesi	7
2.3.5. Çiğ Bölgesi	7
2.4. YÜKSEK FIRINLAR	8
2.4.1. Yüksek Fırın Çalışma Prensibi	8
2.4.2. Yüksek Fırın Reaksiyonları	9
2.4.2.1. Gaz Katı Reaksiyonları	10

	<u>Sayfa</u>
2.4.2.2. Demir Oksitlerin Reaksiyonları	11
2.4.2.3. Bosh (Fusion – Erime) Bölgesi Reaksiyonları	11
2.4.2.4. Hazne Bölgesi Reaksiyonları	12
2.4.3. Şarj Tesisleri	13
2.4.4. Çamur Hazırlama Tesisleri	13
2.4.5. Gaz Temizleme Tesisleri	13
2.5. ÇELİKHANE	13
2.5.1. Konverterler	14
2.5.2. Pota Fırını	14
2.5.3. Sürekli Dökümler	14
2.5.4. Siemens Martin Fırınları	15
2.5.5. Elektrik Ark Ocakları	15
2.6. HADDEHANE	15
BÖLÜM 3. SÜNGER DEMİR	17
3.1. SÜNGER DEMİR	17
3.2. SÜNGER DEMİR ÜRETİM YÖNTEMLERİ	19
3.2.1. Gaz Redükleyici Kullanılan Yöntemler	21
3.2.1.1. Midrex Prosesi	21
3.2.1.2. HYL Prosesi	23
3.2.1.3. Fior ve Finmet Prosesleri	25
3.2.2. Katı Redükleyici Kullanılan Yöntemler.....	27
3.2.2.1. SL/RN Prosesi (Rotary Kiln-Döner Fırın).....	28
3.2.2.2. FASTMET Prosesi (Rotary Heart Furnace-Döner Ocaklı Fırın).....	29
3.2.2.3. ITmk3 Prosesi	30
3.3. DRI'IN AVANTAJLARI	31
BÖLÜM 4. ATIK PLASTİKLER.....	33
4.1. POLİMERLER	33
4.1.1. Polimerlerin Özellikleri	33
4.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	34

	<u>Sayfa</u>
4.2. PLASTİKLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	37
4.2.1. Isısal Özellikler	38
4.2.2. Kimyasal Özellikler	38
4.2.3. Alevlenme Özellikleri	39
4.2.4. Havanın Etkisi	39
4.2.5. Elektriksel Özellikleri	39
4.3. PLASTİKLERİN YAPISI	40
4.4. YAYGIN OLARAK KULLANILAN PLASTİKLER	41
4.4.1. Polietilen (PE).....	42
4.4.1.1. Alçak (Düşük) Yoğunluklu Polietilen (AYPE)	43
4.4.1.2. Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE).....	43
4.4.1.3. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE).....	43
4.4.2. Polipropilen (PP).....	44
4.4.3. Polistiren (PS)	44
4.4.4. Poli Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS).....	45
4.4.5. Poli Etilen-Tereftalat (PET).....	46
BÖLÜM 5. ATIK PLASTİKLERİN DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ OLARAK SON YILLARDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	48
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
6.1. MALZEME VE YÖNTEM	56
6.1.1. Malzeme Seçimi	56
6.1.1.1. Demir Cevheri	56
6.1.1.2. Atık Plastik	56
6.1.2. Malzemelerin Hazırlanması	57
6.1.3. İndirgenme İşlemi	58
6.1.4. Mikroyapı İnceleme	59
BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	60
7.1. İNDİRGENME SICAKLIĞI	62

	<u>Sayfa</u>
7.2. İNDİRGENME SÜRESİ	64
7.3. İNDİRGEYİCİ ORANLARI	65
7.3.1. PP Numuneler	68
7.3.2. ABS Numuneler	69
7.3.3. PE Numuneler	69
7.4. TOZ BOYUTU	70
7.5. MİKROYAPI.....	72
7.6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
7.6.1. Sonuçlar	73
7.6.2. Öneriler	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Sinterleme Akım Şeması	7
Şekil 2.2. Yüksek Fırın Prosesi	9
Şekil 2.3. Yüksek Fırında Isısal Bölgeler.....	10
Şekil 3.1. DRI ve HBI	18
Şekil 3.2. 2006 Yılında Proseslere göre Dünya DRI Üretimi	19
Şekil 3.3. DRI İndirgenme ve Karburizasyon Reaksiyonları	20
Şekil 3.4. MIDREX Prosesi Akım Şeması	22
Şekil 3.5. HYL-ZR Prosesi Akım Şeması	24
Şekil 3.6. FIOR Prosesi Akım Şeması	26
Şekil 3.7. FINMET Prosesi Akım Şeması	27
Şekil 3.8. SL/RN Prosesi Akım Şeması	28
Şekil 3.9. FASTMET Prosesi Akım Şeması	30
Şekil 4.1. ABS Polimerin İçindeki Monomerler	46
Şekil 5.1. Yüksek Fırın Prosesi ve Tüyerler	49
Şekil 5.2. Kömür ve Plastiklerin Termal Dağılıma Eğrisi	51
Şekil 5.3. Atık plastik enjeksiyonu sırasında fotoğraflanan tüyerin içi	52
Şekil 5.4. Atık plastiklerin enjeksiyonu sırasında yüksek fırın üst kısmındaki gazda oluşan H ₂ toplanması	53
Şekil 5.5. ASTM Mukavemet Değerinin Değişimi	54
Şekil 5.6. Kok Reaktivite (CRI) Değerinin Değişimi	54
Şekil 5.7. Reaksiyon Sonrasında Kok Mukavemet (CSR) Değeri	55
Şekil 5.8. Reaksiyon Sonrasında Kok Porozite Değerinin Değişimi	55
Şekil 6.1.a. Enjeksiyon Makinası	57
Şekil 6.1.b. Numune Kalıbı	57
Şekil 6.2. Hidrolik Pres	58
Şekil 6.3. Sinter Fırını	59

Sayfa

Şekil 7.1. % 10 PE, % 10 PP ve % 10 ABS katkılı numunelerin indirgenme öncesi ve sonrası görünümü	62
Şekil 7.2. % 10 PP atık plastik içeren numunelerin sıcaklık ile ağırlık değişimi	63
Şekil 7.3. % 10 PP atık plastik içeren numunelerin süre ile ağırlık değişimi .	64
Şekil 7.4. Demir cevherine değişik oranlarda ilave edilen atık plastiklerin ağırlık değişimi	66
Şekil 7.5. Demir cevheri toz boyutu ile ağırlık farkı değişimi	72
Şekil 7.6. % 15 PE, % 15 PP ve % 15 ABS atık plastikleri ile indirgenmiş numunelerin yapısı	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Sünger Demir Üretim Yöntemleri	21
Çizelge 4.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	35
Çizelge 4.2. Termoplastik polimerik malzemelerin sınıflandırılması	36
Çizelge 4.3. Bazı termoplastiklerin camısı geçiş (Tg) ve erime sıcaklıkları (Tm).....	40
Çizelge 5.1. Atık Plastiklerin Elemental Analizleri	51
Çizelge 6.1. Madentepe demir cevheri kimyasal analizi	56
Çizelge 7.1. % 0,1-0,25 mm boyutundaki demir cevheri ve % 10 PP atık plastik içeren numunelerin 1,5 saat sürede değişik sıcaklıklarda sinterleme öncesi ve sonrası ağırlık değişimleri.....	63
Çizelge 7.2. % 0,1-0,25 mm boyutundaki demir cevheri ve % 10 PP atık plastik içeren numunelerin 1250 °C'de değişik sinterleme sürelerinde sin-terleme öncesi ve sonrası ağırlık değişimleri....	65
Çizelge 7.3. PP ilaveli demir cevheri hesaplamaları	67
Çizelge 7.4. ABS ilaveli demir cevheri hesaplamaları	67
Çizelge 7.5. PE ilaveli demir cevheri hesaplamaları	68
Çizelge 7.6. % 5 – 20 PP içeren demir cevherlerinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği	68
Çizelge 7.7. % 5 – 30 ABS içeren demir cevherlerinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği	69
Çizelge 7.8. % 5 – 20 PE içeren demir cevherlerinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği	70
Çizelge 7.9. Optimum şartlardaki atık plastik katkı % 0,10-0,25 mm boyutlarındaki demir cevherinin ilk ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği	71

Sayfa

Çizelge 7.10. Optimum şartlardaki atık plastik katkılı % 0,25-0,50 mm boyutların-daki demir cevherinin ilk ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği	71
Çizelge 7.11. Optimum şartlardaki atık plastik katkılı % 0,5-1,0 mm boyutların daki demir cevherinin ilk ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği	71

EKLER DİZİNİ

(Aşağıdaki ekler arka kapak ceptedir)

- Ek I. Kardemir Proses Akım Şeması
- Ek II. % PP ilaveli hesaplamalar
- Ek III. % ABS ilaveli hesaplamalar
- Ek IV. % PE ilaveli hesaplamalar

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

ΔH	: Entalpi
μm	: Mikronmetre
Al_2O_3	: Alüminyum Oksit
Bar	: Basınç birimi
C	: Karbon
C_2H_4	: Etilen
$CaCO_3$: Kalsiyum Karbonat
cal	: Kalori
$cal/cm.sn^0C$: Isıl İletkenlik
CaO	: Kalsiyum Oksit
CaS	: Kalsiyum Sülfür
$CaSiO_3$: Kalsiyum Meta Silikat
CH_4	: Metan
CO	: Karbon Mono Oksit
CO_2	: Karbon Di Oksit
Cu	: Bakır
Dk	: Dakika
Fe	: Demir
Fe_2O_3	: Demir (3) Oksit (Hematit)
Fe_3C	: Demir Karbür
Fe_3O_4	: Demir (2-3) Oksit (Manyetit)
FeMn	: Ferro Mangan
FeO	: Demir (2) Oksit (Vüstit)
FeSi	: Ferro Silisyum
FeSiMn	: Ferro Siliko Mangan
$FeSiO_3$: Ferro Silit

g/cm^3	: Yoğunluk birimi
g	: Gaz
g	: Gram
H ₂	: Hidrojen
H ₂ O	: Su
H ₂ S	: Hidrojen Sülfid
K	: Kelvin
K ₂ O	: Potasyum Oksit
kcal	: Kilokalori
kcal/Nm ³	: Isıl değer birimi
kg/cm ²	: Basınç birimi
m	: Metre
MgO	: Magnezyum Oksit
mm	: Milimetre
Mn	: Manganez
MnO	: Mangan (2) Oksit
N	: Azot
N	: Newton
Na ₂ O	: Sodyum Oksit
O ₂	: Oksijen
°C	: Celcius
P	: Fosfor
P ₂ O ₅	: Fosfor Penta Oksit
S	: Kükürt
s	: Sıvı
SiO ₂	: Silisyum Oksit
SO ₂	: Kükürt di Oksit
t	: Ton
Td	: Yıpranma Sıcaklığı
Tg	: Camsı geçiş
Tm	: Ergime Sıcaklığı
Wi	: İlk Ağırlık
Wr	: Relatif Ağırlık

Ws : İndirgeme sonrası ağırlık
Zn : Çinko

KISALTMALAR

ABS	: Akrilo Nitril Bütadien Stiren
ASTM	: Amerikan Malzeme ve Test Standartları (American Society for Testing and Material)
AYPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
BOF	: Bazik Oksijen Fırını (Basic Oxygen Furnace)
CRI	: Kok Reaktivite Değeri
CSR	: Kok Mukavemet Değeri
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
DRI	: Doğrudan İndirgenmiş Demir (Direct Reduction Iron)
EAF	: Elektrik Ark Fırını
EAO	: Elektrik Ark Ocağı
HBI	: Sıcak Briketlenmiş Demir (Hot Briguette Iron)
HDRI	: Sıcak Doğrudan İndirgenmiş Demir (Hot Direct Reduction Iron)
LAYPE	: Lineer alçak yoğunluklu polietilen
LCA	: Ömür Çevrimi Değerlendirmesi (Life Cycle Assesment)
PA	: Poliamid
PC	: Poli karbonat
PE	: Poli etilen
PET	: Poli etilen tereftalat
PP	: Poli propilen
PPO	: Poli fenil oksit
PS	: Poli stiren
PTFE	: Poli tetrafloretilen
PVC	: Poli vinil klorür
SL/RN	: Stelco – Lurgi / Republic Steel – National Lead
VAI	: Voest – Alpine – Industrieanlagenbacu
YYPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
UV	: Ultraviyole

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde demir ve çelik, sanayinin temel hammaddesini oluşturmakta ve ülkelerin ekonomik kalkınmasında önemli bir rol oynamaktadır. Ülkelerin ekonomik gelişmişlik göstergeleri kişi başına düşen gayri safi milli hasıla yanı sıra kişi başına düşen demir-çelik tüketimi ile de ölçülebilmektedir (Tukker et al.1999; Okuwaki, 2004).

Demir çelik sektörünün ana hammaddesi demir cevheridir. Bir madenin cevher olarak değerlendirilebilmesi için işletilmesi ve kullanılmasının ekonomik olması gerekmektedir. Çelik sanayisinde kullanılan demir cevherlerinin harman tenörünün en az % 57 Fe olması arzu edilmektedir (Tukker et al.1999; DPT (2001); Okuwaki, 2004).

Plastikler, ekonomiklikleri, uygulama kolaylıkları ve özelliklerinin her geçen gün geliştirilmeleri nedeniyle kullanım alanlarını ve miktarlarını giderek arttırmaktadır. Plastiklere olan talebin artması atık plastik miktarında da artışa yol açmaktadır. Kullanım ömrünü dolduran plastikler, açık depolama alanlarında biriktirilmekte ve uzun süre (35- 40 yıl) çeşitli kirlilikler oluşturmaktadır (DPT (1998); Erünsal, 2002; Sarıdede, 2004). Plastiklerin LCA (Life Cycle Assesment) değerlerinin yani doğada parçalanmaları için geçen ömürlerinin yüksek olması ve yeniden kullanım oranlarının düşüklüğü atık plastik miktarını hızla arttırmaktadır. 2005 yılında sadece PVC'nin dünyada 250 milyon ton atık oluşturmuştur (Erünsal, 2002; Sarıdede, 2004). Dolayısıyla, atık plastikler, dünya kamuoyunun üzerinde durduğu en önemli konulardan birisidir. Konunun önemi, plastiklerin geri dönüşümü ve enerji üretmek amacıyla değerlendirilmesi konularındaki araştırma ve geliştirme çalışmalarına hız kazandırmıştır. Gelişmiş ülkelerde atık plastiklerin geri kazanımı için atık yakma tesisleri kurulmuştur. Bu sayede hem atıklar ortadan kaldırılmakta hem de elektrik enerjisi üretilmektedir (DPT (1998); Erünsal, 2002; Mark, 2002; Sarıdede, 2004). Bu bağlamda, Japonya ve Almanya'da atık plastiklerin yüksek fırına enjeksiyonu sistemi

geliştirilmiştir. Bu sistemde atık plastikler toz ve pelet haline getirilerek tüyerler vasıtasıyla yüksek fırınlara gönderilmektedir (Burgert, 1996; Maldonado-Ru'ız et al.2005). Daha önce geliştirilmiş olan toz kömür, gaz ve fuel oil gibi redükleyici elemanların yüksek fırına enjeksiyonu yoluyla kok tüketimi azaltılma çalışmaları başarıyla yapılmaktadır. Bunun yanı sıra yukarıdaki redükleyici elemanların yerine plastik atıkların kullanılması çalışmaları son 10-12 yıllık süreç içerisinde hızla gelişmektedir (Furukawa, 1998; Ogaki et al. 2001; Sarıdede, 2004).

Yüksek Fırın olmayan yerlerde ve özellikle cevher yataklarının bulunduğu bölgelerde düşük sıcaklıkta indirgenme ve elde edilen Pik'in elektrik ark ocaklarında kullanımı en cazip konudur. Özellikle ülkemizin dünyanın en büyük hurda ithalatçısı olduğu göz önüne alınırsa atık plastiklerden demir cevherinin indirgenmesi üzerinde çalışılması gereken bir yaklaşımdır.

Atık plastiklerin demir-çelik endüstrisinde kullanımı ya yüksek fırına enjeksiyonu veya kok kömürü üretiminde katkı elamanı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında üçüncü bir yaklaşım olan ve yüksek fırını ve kömür kullanımını gerektirmeyen atık plastik kullanılarak demir cevherlerinin doğrudan indirgenmesi konusu çalışmalarına rastlanılmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışma, ülkemizde atık plastiklerin demir cevherinin doğrudan indirgenmesinde kullanılabilirliğinin araştırılmasını kapsamaktadır.

BÖLÜM 2

DEMİR ÇELİK FABRİKALARI'NIN ANA ÜNİTELERİ

Tipik bir Demir Çelik Fabrikasına ait Proses Akım Şeması Ek I'de verilmiştir KARDEMİR (2008).

2.1. KOK FABRİKALARI

Kok Fabrikaları, Yüksek Fırınların kok ihtiyacını karşılamak amacıyla kurulmuştur. Döküm kok, metalurjik kok, ceviz kok üretiminin yanı sıra kok tozu, kok gazı, katran, naftalin, ham benzol ve amonyum sülfat gibi yan ürünlerin elde edildiği tesislerdir. Kömür Hazırlama, Kok Kırma Eleme, Fırınlar ve Yan Ürün Tesisleri'nden oluşmaktadır (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.1.1. Kömür Hazırlama Tesisi

Kokun hammaddesi olan taşkömürünü vagonlardan boşaltma, stoklama, harmanlama, kırma ve şarj silolarına taşıma işlemlerinin yapıldığı tesislerdir (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.1.2. Kok Kırma Eleme Tesisi

Yüksek Fırınlara boyut bakımından daha homojen bir metalurjik kok temini ve piyasaya sunulabilecek döküm kok, metalurjik kok, ceviz kok ve kok tozunu hazırlamak amacıyla kurulmuştur (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.1.3. Kok Bataryaları

Taş kömürünün koklaştırıldığı fırınlardır (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.1.4. Yan Ürün Tesisleri

Yan Ürün Tesisleri, koklaşma sırasında meydana gelen Ham Kok Gazının temizlenerek sisteme verilecek kaliteye getirildiği ve ham benzol, yol katranı, kreozot, katran boyası, pres naftalin, amonyum sülfat gibi pazarlanabilir yan ürünlerin elde edildiği tesislerdir (<http://www.kardemir.com>, 2008; <http://www.erdemir.com.tr>, 2008; <http://www.isdemir.com.tr>, 2008).

2.2. CEVHER HAZIRLAMA TESİSİ

Cevher Hazırlama ve Harmanlama Tesisinin amacı; Yüksek Fırınlara ihtiyacı olan parça cevher (10-50 mm) ve Flaks malzemelerin uygun ebatlarda hazırlanması, Sinter Tesisi için gerekli olan demir cevherleri (0-10 mm), kireçtaşı tozu (0-3 mm) ve kok tozunun (0-3 mm) istenilen fiziksel özelliklerde hazırlanmasını sağlar (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.3. SİNTER TESİSLERİ

Sinter, sinterleme işlemi ürünü olan aglomera edilmiş toz demir cevheri içeren toz maddeler ve taş kömür karışımıdır. Toz demir cevherlerinin, belirli bir kuvvetle diğer demir içeren toz maddelerle birlikte karıştırılarak ve kok tozu gibi katı bir yakıt eklenmesi ile geçirgen bir yatak üzerinde sürekli hava emişiyle yüksek sıcaklıklara getirilerek topaklaştırılması işlemidir.

Sinter harmanı toz demir cevherleri, konsantreler, su, kok tozu, kireçtaşı tozu, tufal gibi hammaddeler içerir. Malzemelerin hareketli ızgara üzerinde dağılmadan durabilmesi için su ve bağlayıcı ilavesi yapılır. Böylece, harmandaki kokun yanması sonucu tozların aglomerasyonu gerçekleşirken, kısmi oksidasyonla kükürtlü cevherin oksitli hale geçmesi sağlanmış olur (Ataker, 1995).

Sinter malzemesinden istenen özellikler, mukavemet, uygun boyut ve belirli bir porozitedir. Sinterdeki demir tenörü % 50'nin üzerindedir. Sisteme sürekli oksijen ilave edildiğinden dolayı manyetit türü cevherler hematit'e dönüşürler. Sistemdeki

kükürt ise SO₂ gazı olarak sistemden uzaklaşır. Aşağıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi sinter'e katılan CaCO₃, SiO₂'i bağlamakta ve kalsinasyon daha sonra gerçekleşmektedir (Ataker, 1995).



0-10 mm boyutlarındaki toz demir cevherleri, sinterlenecek diğer hammaddeler ve ilave olarak kullanılan 0-3 mm boyutlarındaki kok tozu ve kireçtaşı ayrı ayrı silolarda depolanır. Sinter şarj harmanı, üretilecek sinterin özelliklerine göre karıştırılarak hazırlanır ve sinter bandına şarj edilerek sinterlenirler.

Sinter makinası ısıya dayanıklı ızgaralardan yapılmış, sonsuz konveyör biçiminde hareketli bir tesistir. Izgaraların üzerine sinter şarj harmanı yüklenir ve ızgaraların altından hava emişi yapılır. Hareketli ızgara üzerine sinter şarj edilir. Uygun oranda karıştırılmış ve nemlendirilmiş sinterlenecek malzeme sinter harmanı silosundan, yatak malzemesi üzerinde 25-35 cm yüksekliğe sahip olacak şekilde sinter bandına şarj edilir. Hemen yükleyicinin önünde bulunan ilk ateşleyiciden şarjın yüzeyi ısıtılır, yanmalar başlatılır. Bu işlemle şarj içindeki S ve kok tozu yanmaya başlayarak hareket eden ızgara üzerinde hava ile yanmaya devam eder.

Sinterleşme işlemi 5 bölgede meydana gelir (Ataker, 1995). Bunlara aşağıda sırasıyla değinilmiştir.

2.3.1. Sinter Bölgesi

Sinterin üst kısmı soğuk havanın etkisiyle soğuduğundan bu bölgeye soğuk sinter denilir, yanma bölgesine ilerleyen kısım ise hala sıcaktır bu bölgeye de sıcak sinter adı verilir. Sinter bölgesinde kısmi ergimelerden meydana gelen akışkan curufun katılaşması ve bu katılaşmadan sonra manyetitin hematite oksidasyon yolu ile dönüşmesi ve demir oksit kristallerinin büyümesi meydana gelir (Ataker, 1995).

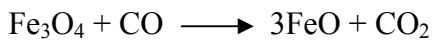


2.3.2. Yanma Bölgesi

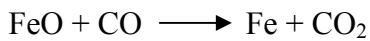
Şarj içindeki yabancı maddelerin yanmaya devam ettiği bölgedir. Sıcaklık bu bölgede 1250⁰C-1450⁰C arasındadır. Bu bölgede yüksek sıcaklık etkisi ile tanecikler ergir ve kısmen de olsa curuf oluşabilmektedir. Yanma bölgesinde hematit CO ile manyetite redüklenir (Ataker, 1995).



Kalsinasyon bölgesine yakın bölgelerde ise FeO'e kadar indirgenir.



(2.7)



(2.8)

2.3.3. Kalsinasyon Bölgesi

Gazların sıcaklığının kireç taşlarını kalsine edecek şekilde büyük olduğu bölgedir (Ataker, 1995).

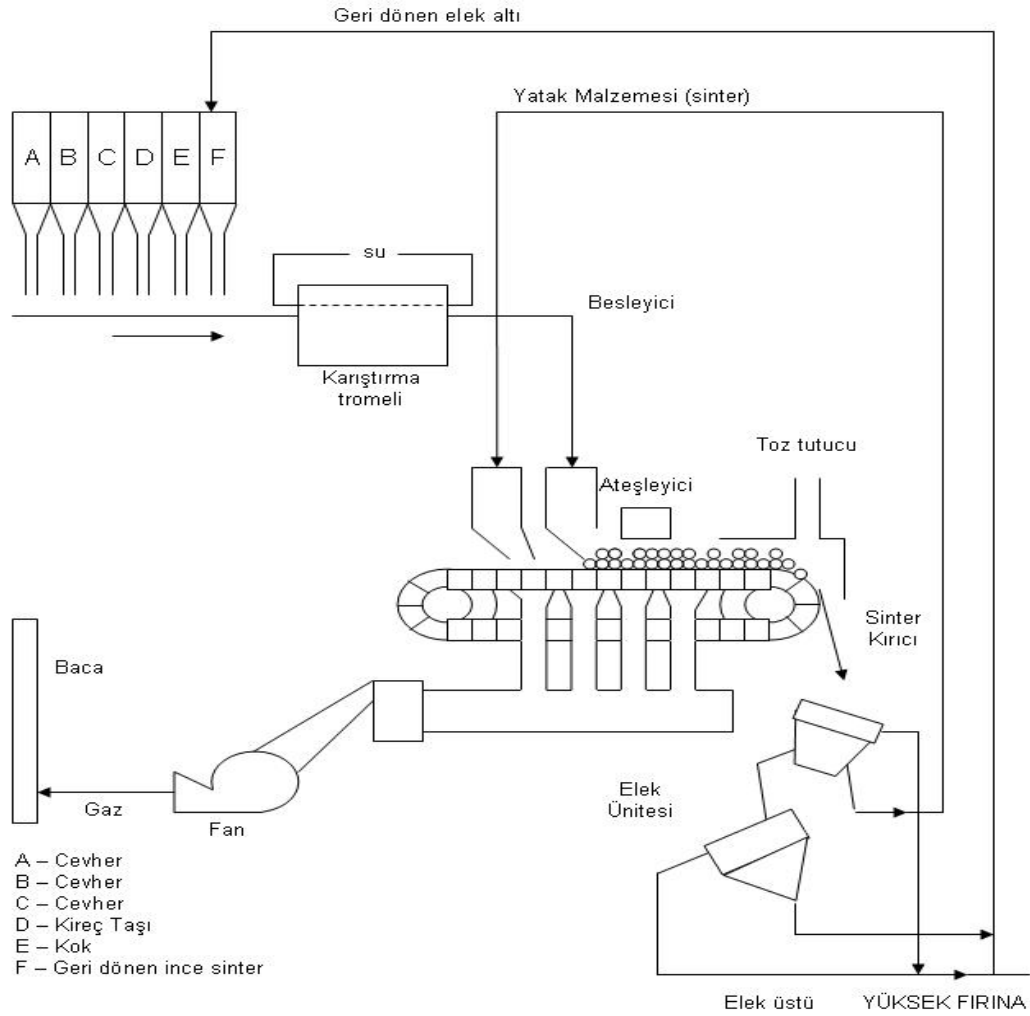
2.3.4. Kuruma ve İlk Isınma Bölgesi

Serbest rutubetin buharlaşabileceği kadar sıcak olduğu bir bölgedir (Ataker, 1995).

2.3.5. Çiğ Bölgesi

Bu bölgede sıcaklık oldukça düşüktür. Gazlar ısılarını yukarı bölgelere bırakarak bu bölgeye inmişlerdir (Ataker, 1995).

Sinterleme akım şeması Şekil 2.2’de verilmiştir (Ataker, 1995).



Şekil 2.1. Sinterleme akım şeması (Ataker, 1995).

2.4. YÜKSEK FIRINLAR

2.4.1. Yüksek Fırın Çalışma Prensipleri

Yüksek Fırınlara kurulma amacı, çelikhanenin ihtiyacı olan sıvı ham demirin üretilmesidir. Yüksek Fırın, fizikokimyasal bir reaktör aynı zamanda ters akışlı büyük bir ısı çeviricisidir (Erdemir,1991). Yüksek Fırında parça cevher, sinter, pelet gibi demirli malzemeler ile kireçtaşı, kuvarsit, dolomit gibi curuf yapıcı malzemeler metalurjik kokun yanması ile eritilerek sıvı ham demir elde edilir.

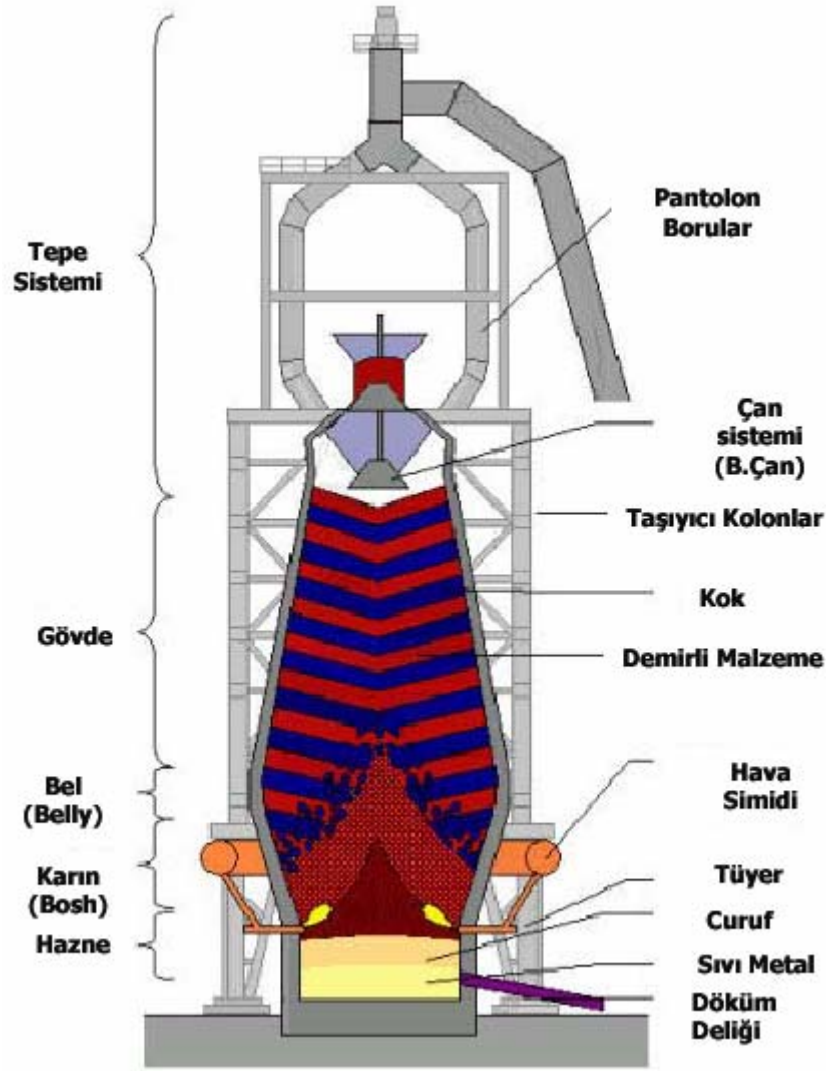
Yüksek Fırınlara Boğaz (Throat), Gövde (Stack), Bel (Belly), Karın (Bosh) ve Hazne (Heart) kısımlarından oluşur. Şekil 2.3'te tipik bir Yüksek Fırın prosesi verilmiştir (<http://www.kimyamuhendisi.com>, 2008).

Fırın zırhının iç kısmına yatay ve dikey soğutucular monte edilmiştir. Soğutucuların üzeri şamot tuğla tipi refrakter malzeme ile kaplıdır. Üst kısmındaki tuğlalar düşük alüminalı, alta doğru daha yüksek alüminalı tuğlalar ve tüyerlerin altından itibaren fırın haznesi karbon ve grafit tuğlalarla kaplıdır.

Yüksek Fırının tepesinden fırına şarj edilen malzemeler aşağı doğru hareket ederler. Bu esnada tüyerlerden üflenen 900–1000 °C deki sıcak havanın kok kömürünü yakmasıyla oluşan redükleyici (CO, H₂) gazların yukarı doğru çıkması neticesinde demirli malzemeler gazlarla temas ederek reaksiyona girerler. Bu reaksiyon sonucu redüklenen metal oksitler indirgenerek sıvı ham demir'e dönüşür, indirgenemeyen diğer oksitler ise curuf oluştururlar.

Sinter % 55–58, pelet % 65–67 ve parça cevher % 59–60 arası Fe içermektedir. Yakıt olarak metalurjik kok kullanılmaktadır. Yüksek Fırın prosesinde kokun ve demirli malzemelerin kalitesi çok önemlidir. Kok yüksek fırında; redükleyici gazların oluşmasını ve demirli malzemeler arasında katman oluşturarak gazların geçişini sağlamaktadır. Aynı zamanda egzotermik reaksiyon sağlayarak fırında ergitme ve curuf oluşumu için gerekli ısı enerjisini oluşturmaktadır. Sonuç olarak fırının alt kısmında bulunan haznenin tabanında sıvı ham demir, bunun üstünde de

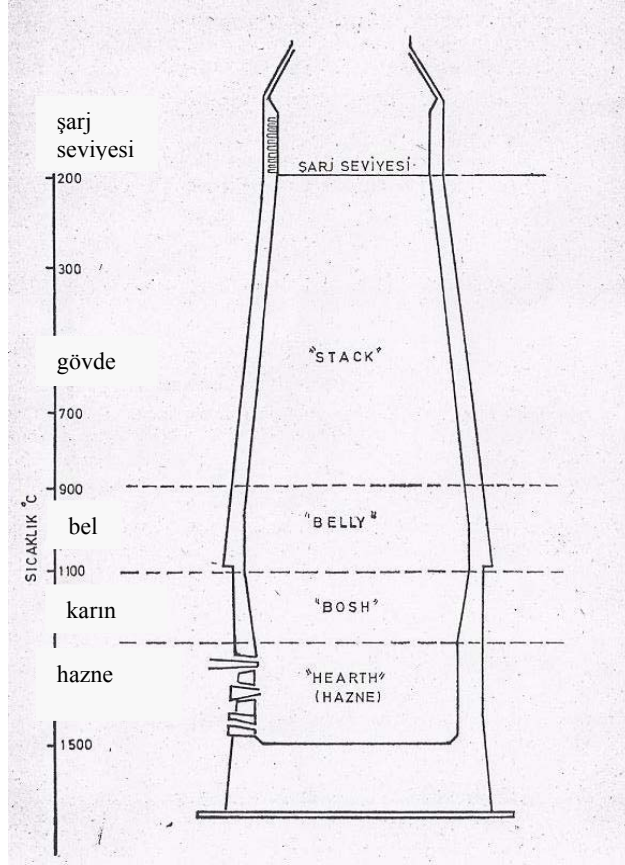
sıvı curuf birikir. Şekil 2.3'te Yüksek Fırın Prosesi verilmiştir (<http://www.kimyamuhendisi.com>, 2008).



Şekil 2.2. Yüksek Fırın prosesi (<http://www.kimyamuhendisi.com>, 2008).

2.4.2. Yüksek Fırın Reaksiyonları

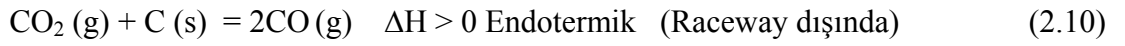
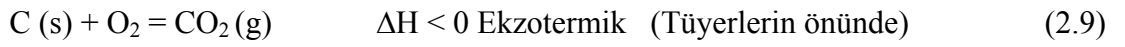
Yüksek Fırın prosesinde sıcaklık ile belirlenen bölgeler vardır. Her bir bölgede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar başlıca 4 grupta incelenebilirler. Şekil 2.4'te Yüksek Fırındaki ısısal bölgeler verilmiştir.



Şekil 2.3. Yüksek Fırında ısısal bölgeler (Özgen, 1986).

Prosesi oluşturan kimyasal reaksiyonlar 4 ana grupta toplanır.

2.4.2.1. Gaz Katı Reaksiyonları

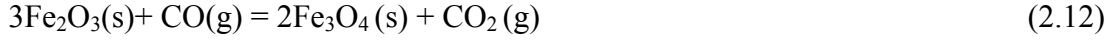


Bu reaksiyon "Solution Loss" olarak ta isimlendirilir (Özgen, 1986).

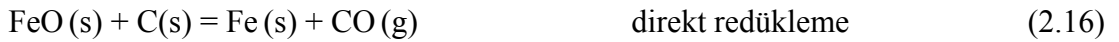


2.4.2.2. Demir Oksitlerin Reaksiyonları

Teorik olarak tepe gazının indirgenme potansiyeli vüstit (FeO) oluşum için yeterli olduğundan cevher şarj edilir edilmez hematit ve manyetit indirgenmeye başlar. Hematit ve sinter bu düşük sıcaklık bölgesinde parçalanır (Özgen, 1986).



(2.13) ve (2.14) denklemleri toplanırsa



2.4.2.3. Bosh (Fusion-Erime) Bölgesi Reaksiyonları

Katı parçacıklar bu bölgede erimeye başlarlar. Bu bölgenin alt kısımlarında katı parçacıkların büyük bir kısmı ergimiş halde bulunur. Demir kok ile temas halindedir. FeO'in yüksek ergime sıcaklığı nedeni ile bir kısım redüklenmemiş FeO'e yine bu bölgede rastlanır. FeO ile SiO₂ bileşik oluşturduğunda, ergime sıcaklığı düşer ve ilk sıvı fazı oluştururlar. Bu sıvı faza daha sonra Al₂O₃ girer (FeO-SiO₂-Al₂O₃). CaO bu üçlü sıvı faza düşük sıcaklık nedeni ile giremez. Bu bölgede ayrıca SiO₂ redüklenmesi olur (Özgen, 1986).



(2.18) reaksiyonundaki iki katı maddenin reaksiyona girmesi güç bir olaydır ve gerçek reaksiyon mekanizması şu şekilde çalışır.



2.4.2.4. Hazne Bölgesi Reaksiyonları

Haznede curuf ve metal bulunmaktadır. Kireçtaşının kalsinasyonu, Si, Mn, P, S, Pb, Zn, Cr, Alkaliler ve küçük miktarlardaki Al ve Ti indirgenmesi gibi kimyasal olaylar bu bölgede olmaktadır (Özgen, 1986).

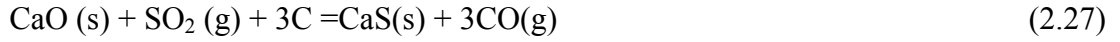
Kireçtaşı, şarj malzemesindeki asidik karakterdeki maddelerin curufa toplanması için kullanılır.



Manganez'in indirgenmesi ekzotermik, fosfor'un indirgenmesi ise endotermik bir reaksiyondur.



Kükürt giderme, yüksek fırında "Fusion" bölgede gerçekleşir (Özgen, 1986). Demir ile reaksiyona giren kükürt, çok yüksek sıcaklıklarda giderilmektedir. Kükürt giderme derecesi haznenin sıcaklığına, bazik oksit (CaO, MgO vb.) ve asidik oksit (SiO₂, Al₂O₃ vb.) oranına bağlıdır.



Curuf kanala akmaya başladığında



ve curuf granüle sitemi ile kükürt H₂S olarak sistemden uzaklaştırılır.



2.4.3. Şarj Tesisleri

Cevher Hazırlama ve Harmanlama Tesisinde hazırlanan hammadde ve yardımcı hammaddelerin stoklandığı sahadan, Yüksek Fırınların istediği zamanda, miktarda ve çeşitte, sisteme otomatik olarak şarj edildiği tesislerdir (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.4.4. Çamur Hazırlama Tesisleri

Yüksek Fırınların ihtiyacı olan çamur topu ve kanal çamuru Çamur Hazırlama Tesisinde hazırlanmaktadır (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.4.5. Gaz Temizleme Tesisleri

Yüksek Fırın gazının temizlendiği tesistir (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.5. ÇELİKHANE

Yüksek Fırınlarda üretilen sıvı metal Çelikhane Mikser Holü'ne sevk edilir. Burada bulunan vinçlerle mikser'e şarj edilir. Mikserler sürekli olarak kok gazı ile ısıtılarak sıvı madenin sıcaklığı muhafaza edilir.

Çelikhane'nin üretim programına göre ve de üretilecek çeliğin kalitesine, tonajına, son analizine ve çelik çıkış sıcaklığına göre sıvı maden tonaj ve oranı, hurda tonaj ve oranı belirlenir. Sıvı maden mikserlerden şarj potasına doldurulur, tartılır, sıvı madenin curufu çekildikten sonra şarj holünde bulunan vinçlerle, hurda şarjı sonrası konvertere şarj edilir (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.5.1. Konverterler

Konverterlerde ortalama döküm süresi 40 dk. dır. Hurda şarj oranı % 10-25, sıvı maden şarj oranı % 75-90, yaklaşık 18 dk. oksijen üflenir. Oksijen karbonla birleşerek CO oluşturularak uzaklaştırılır. Üflemenin başlamasından sonra sıvı maden analizine göre belirlenen kireç ve dolomit otomatik olarak tartılarak konvertere şarj edilir. Reaksiyonlar esnasında sıvı madenin içinde bulunan Karbon, Mangan, Silis, Fosfor gibi elementler oksitlenir ve redüklenen kükürtle beraber curufa taşınırlar (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.5.2. Pota Fırını

Üretilmek istenilen çeliğin kalitesine göre, alaşım besleme sisteminden uygun miktarlarda FeSi, FeSiMn, FeMn, Kireç ve Florit tartılarak dökümle beraber alaşımlama amacıyla çeliğe katılır (<http://www.kardemir.com>, 2008).

2.5.3. Sürekli Dökümler

Üretim akışında Çelikhane ve Haddehane arasında yer alan Sürekli Döküm Tesisleri, gerek üretim gerekse nihai mamul kalitesi açısından son derece kritik öneme sahiptir. Sıvı çeliği nihai mamul veya yarı mamul (blum, kütük, slab gibi) haline dönüştüren tesislerdir (<http://www.kardemir.com>, 2008; <http://www.erdemir.com.tr>, 2008; <http://www.isdemir.com.tr>, 2008).

2.5.4. Siemens Martin Fırınları

Siemens Martin Fırınları ilk kez 1863 yılında kurulmuştur. Siemens Martin (Open Heart Fırınları) konverterlerden daha yavaş proseslerdir ve dolayısıyla üretilen çeliğin kalitesi daha yüksektir. Bu fırınlarda her bir ısıtma için 200-400 ton pik demir ve hurda şarjı ile birlikte diğer ilaveler de yapılabilmektedir. Çelik üretim süresi 8-10 saat arasında değişmektedir. Siemens Martin fırınları uzun yıllar çelik üretiminde kullanılmışlardır. Çelik üretiminde oksijen kullanan Oksijen Konverterleri'nin keşfedilmesiyle çelik sektöründe bir devrim gerçekleşmiş ve Siemens Martin Fırınları yerini günümüzde Bazik Oksijen Fırınlara bırakmıştır (www.metalworld. com.tr, 2008).

2.5.5. Elektrik Ark Ocakları

Demir Çelik üretiminde bir diğer alternatifte Elektrik Ark Ocaklarıdır. Elektrik Ark Ocaklarında temel oksijen metodundan farklı olarak sıcak metal kullanmaz. Hurda çelik ile doldurulur. Hurda çelik Elektrik Ark Ocağına üstten vinçle boşaltılır, ardından ocağın kapağı örtülür. Bu kapak ark ocağına indirilen üç tane elektrod taşır. Elektrodlardan geçen elektrik bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı eritir. Eritme prosesinde, gerekli kimyasal kompozisyonu sağlamak için diğer metal alaşımlar eklenir ve çeliğin saf hale gelmesi için ayrıca oksijen üflenir (<http://www.arcfurnace.com>, 2008).

2.6. HADDEHANE

Tavlama sıcaklığına kadar ısıtılan yarı mamulün (kütük ve slab gibi) eksenleri etrafında dönen 2 silindir (merdane) arasından geçirilerek plastik şekil verme işlemi ile nihai mamul (kangal, bobin, nervürlü inşaat demiri gibi) elde etme işlemine haddeleme denir.

Haddelenecek yarı mamul (kütük) öncelikle tav fırınlarında çeliğin karbon miktarına bağlı olarak tavlama sıcaklığına (1050-1200⁰ C) kadar ısıtılır. İstenilen kalınlıkta ve çapta ürün elde etmek için merdane kalibreleri ve hava boşlukları ayarlanmaktadır.

Haddehanelerde çalışarak aşınan merdane ve ringler yeniden kullanılmak üzere tornalanarak kalibre açılmakta ve yatak bakımları yapılmaktadır (<http://www.isdemir.com.tr>, 2008).

BÖLÜM 3

SÜNGER DEMİR

3.1. SÜNGER DEMİR

Türkiye deki Elektrik Ark Ocaklı (EAO) Demir-Çelik Tesisleri'nin miktar ve maliyet olarak en önemli hammadde girdisi hurdadır.

2006- 2010 yılları arasındaki dönemde;

- Türkiye'nin toplam ham çelik üretiminin % 37 oranında artışla, 31,5 milyon tona yükseleceği,
- 2010 yılına kadar, Elektrik Ark Ocaklı (EAO) çelik tesislerinin üretiminde % 27, entegre tesislerin üretiminde % 62 oranında artış yaşanacağı,
- Mevcut durum itibarı ile, % 28 seviyesinde bulunan entegre tesislerin toplam ham çelik üretimi içerisindeki payının, 2010 yılında % 33 seviyesine yükseleceği,
- Türkiye'nin hurda tüketiminin, 2010 yılında % 29 artışla, 25 milyon ton'a ulaşacağı,
- Toplam hurda tüketiminin 18,5 milyon tonluk bölümünü ithalat yoluyla, 7 milyon tonluk bölümünün iç piyasadan karşılanacağı,
- İç piyasadan temin edilen hurda miktarının, toplam hurda tüketimi içindeki payının, 2006 yılındaki % 25 seviyesinden, 2010 yılında % 27 seviyesine yükseleceği tahmin edilmektedir (<http://www.dcu.org.tr>, 2008).

Bu nedenle hurda kullanımına alternatif olarak sünger demir gibi malzemelerin yerli kaynaklardan yararlanılarak üretilmesi Türk Demir Çelik ve Madencilik sektörünün geleceği açısından büyük önem taşımaktadır.

Demirin ergime sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta indirgenmesi prosesi Doğrudan İndirgenme Prosesi ve elde edilen ürün ise doğrudan indirgenmiş demir (DRI- Direct Reduction Iron – Sünger Demir) olarak adlandırılır. Sünger Demir DRI

ve briketlenmiş biçimi olan HBI, dünyada büyük oranda EAF yöntemi ile çelik üretiminde hurda yerine kullanılmaktadır (Dinç, 2005).

Şekil 3.1’de bu proses sonucu üretilen sünger demir DRI ve briketlenmiş biçimi olan HBI verilmiştir.



Şekil 3.1. DRI ve HBI (Dinç, 2005).

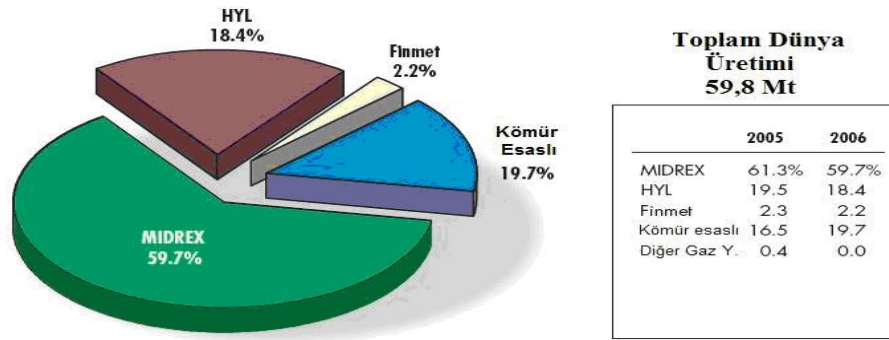
Sünger demirin en önemli avantajlarından biri, özellikle çelik üretimini sınırlayan hurdada bulunan kalıntı elementleri içermemesidir. Bu sebeple sünger demirden üretilen çelik daha temiz bir çeliktir. DRI’nın temel kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- EAF yöntemi ile yüksek kalitede ürünler üretmek için düşük kalıntı elementi içeren bir şarj malzemesi,
- Hurda sıkıntısı olduğu zaman EAF’nda metalik şarj kaynağı olarak doğrudan kullanılabilme imkanı,
- BOF’ına soğutucu olarak ilave edilebilme imkanı,
- Kok fabrikası arıza/bakımı ya da yüksek fırınların re-line sırasında diğer yüksek fırınlarda üretimi artırmak amacıyla kısa süreli yüksek fırına şarj etme imkanı,
- Uzun dönemde yüksek fırın üretimini dolayısı ile verimliliğini artırmak ve kok tüketimini azaltmak amacıyla şarj yapılabilmesi.

Günümüze kadar sünger demir üretiminin gelişimini kısıtlayan en önemli neden dünyada ucuz hurda bulma imkanının olmasıdır. Özellikle, hurda fiyatlarının düşük olduğu dönemlerde sünger demir üretimi ekonomik olmaktan çıkmakta, hurda fiyatlarının yüksek olduğu dönemlerde ise sünger demir ekonomik olmaktadır.

Düşük fiyata hurda bulma imkanı ve enerji maliyetlerinin yüksekliği gelişmiş ülkelerde sünger demir üretimini sınırlayan diğer etkenler arasında sayılabilir. Sünger demir üretimi ancak ucuz doğal gaz, koklaşamayan kömür ve/veya ucuz hidroelektrik kaynaklı enerji ve uygun demir cevherleri ile ekonomik duruma gelmektedir (Dinç, 2005).

Şekil 3.2 de görüldüğü gibi 2006 yılı dünya sünger demir üretiminin toplam % 80,3 lük oranla gaz redükleyici kullanan prosesler (% 59,7 sini Midrex , % 18,4 ünü Hyl ve % 2,2 lik oranla Finmet prosesleri) oluştururken, katı redükleyici prosesler ise % 19,7'lik orana sahiptir.



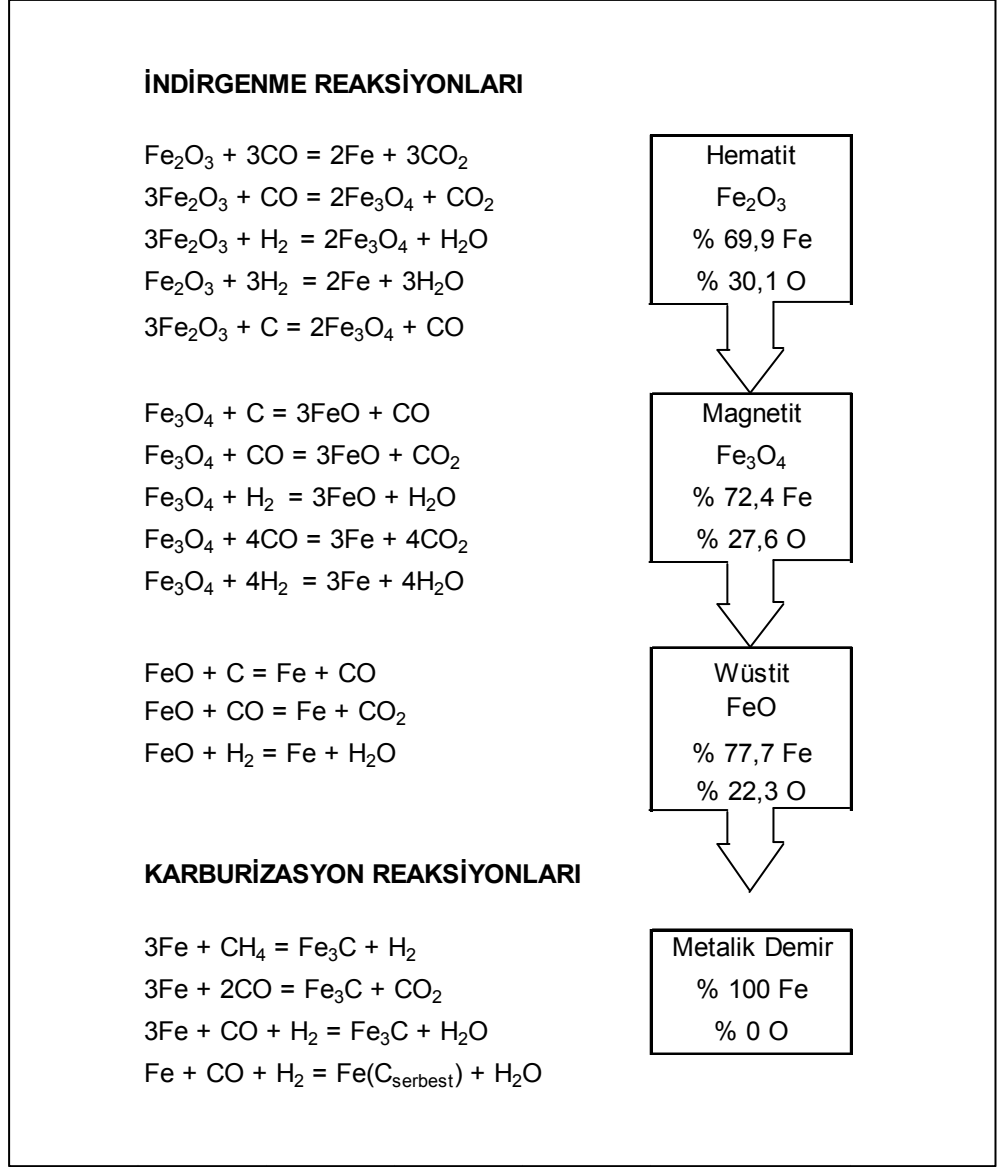
Şekil 3.2. 2006 yılında proseslere göre Dünya DRI üretimi Midrex (2007) .

3.2. SÜNGER DEMİR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Sünger demir üretimi yöntemleri kullanılan redükleyici türüne göre iki ana gruba ayrılır;

- Gaz redükleyici kullanılan yöntemler
- Katı redükleyici kullanılan yöntemler

Gerek gaz gerekse katı redükleyici kullanan prosesler de, oluşan temel reaksiyonlar aynıdır (Aydın vd, 2007). DRI indirgenme ve Karburizasyon Reaksiyonları Şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.3. DRI indirgenme ve karburizasyon reaksiyonları (Yörük ve Ort 2007).

Dünyada mevcut sünger demir üretim yöntemleri ve bu yöntemlerde kullanılan fırın, redükleyici ve cevher türü Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sünger demir üretim yöntemleri (Aydın, 1990).

Redükleyici	Yöntem	Fırın Türü	Cevher Türü
Gaz	HYL-III, Midrex	Düşey Fırın	Pelet ve Parça Cevher
	Fior	Akışkan Yatak	
Kömür	SL/RN, CODIR, DRC	Döner Fırın	Parça Cevher ve Atık
	Fastmet/Fastmelt	Döner Hazneli Fırın	

3.2.1. Gaz Redükleyici Kullanılan Yöntemler

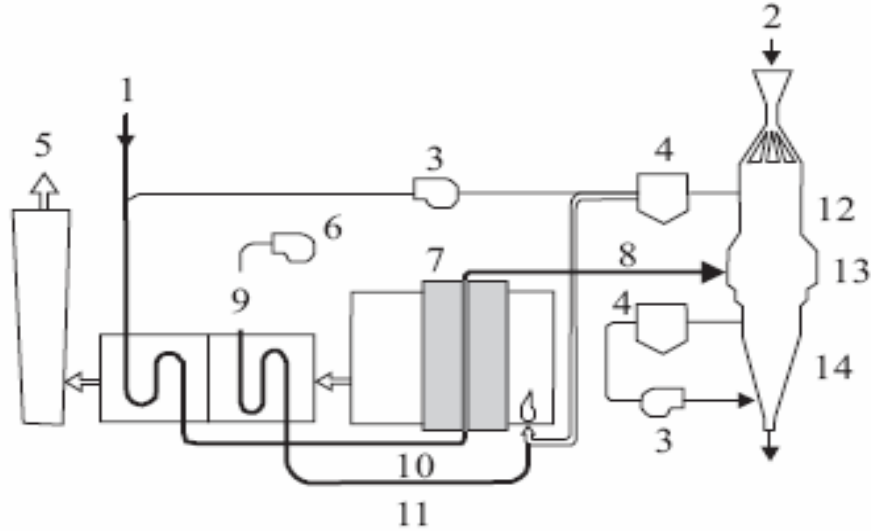
Gaz redükleyicilerin kullanıldığı yöntemler ile dünya sünger demir üretiminin % 80,3'ü gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin katı redükleyici yöntemlerden daha yüksek oranda kullanılmasının başlıca sebebi; proseslerin verimli gerçekleşmesi ve oluşan ürünün yüksek kalitede (karbon oranı % 1–3 ve düşük kükürt % 0,005) olmasıdır. Gaz redükleyici kullanılan yöntemler arasında en yaygın olanları Midrex ve HyL-III yöntemleridir. Bu yöntemlerde, redüklenme ters akım prensibine göre tasarlanmış düşey şaft fırını kullanılarak yapılmaktadır. Fırının üstünden şarj edilen demir oksitli hammadde aşağı inerken yukarı doğru çıkan H₂ ve CO içeren gazlarla aşağı iniş sırasında ısıtılır ve redüklenir. İndirgenmiş sıcak ürün fırının alt bölgesindeki soğutma sistemine alınır (Aydın vd, 2007).

3.2.1.1. Midrex Prosesi

Dünya DRI üretiminde kullanılan en başarılı ve yaygın procestir. İlk ticari Midrex tesisi, her birinin kapasitesi yıllık 150 000 ton olan 3,7 m çapında iki şaft fırını ile Oregon Steel Mills (ABD) 1969 yılında faaliyete başlamıştır. Kapasite, verim, enerji tüketimi, hammadde, ürün formu ve indirgeyici esnekliği konularında halen sürdürülen teknoloji geliştirme çalışmaları ve 40'ın üzerinde patenle desteklenen proses, 1987 yılından beri her yıl DRI üretiminin % 60'lık kısmını gerçekleştirir hale gelmiştir. Bugün, yaklaşık 21 ülkedeki 63 kadar (yapımı devam edenlerle birlikte) tesiste DRI/HBI/HDRI üretimi yapılmaktadır. Tüm tesislerdeki üniteler standart 6,65 m çaplı şaft fırını, reformer ve yardımcı ekipmanları içeren modüllerden meydana

gelmiş olup yıllık minimum 1,5 milyon ton kapasite ile çalışabilmektedir. Proses; gazın ön ısıtılması, doğalgaz reformingi ve demir cevherinin direkt indirgenmesi olmak üzere üç ana işlemden oluşur (Yörük ve Ort 2007).

Fırın şarjını, parça veya pelet haldeki demir cevheri veya bu ikisinin karışımı oluşturur. Parça cevher oranının genelde minimum % 50 olması arzu edilir. Bazen verimi artırmak için şarjın en fazla % 10'u kadar toz cevher de katılabilir. Fırın şarjı hareketli yatak reaktörde ağırlığının etkisi ile aşağı doğru hareket ederken 1,5 atm basınçta karşı akımla geçen, H₂ ve CO yönünden zengin reformer gazı ile temas ederek indirgenme sağlanır. Elde edilen indirgenmiş demir soğutulduktan sonra şaft fırınının alt kısmındaki gazlarla karbonize edilerek soğuk DRI ürünleri üretimi gerçekleştirilir. Reformer verimini artırmak ve enerji ekonomisi sağlamak amacıyla fırını terk eden gaza geri döngü yaptırılarak taze doğalgazla karıştırılır (Yörük ve Ort 2007). MIDREX Prosesi akım şeması Şekil 3.4 te verilmiştir.



Şekil 3.4. MIDREX prosesi akım şeması (Gojic and Kozuh 2006).

- | | | |
|------------------|-------------------|------------------------|
| 1- Doğalgaz | 6- Hava körüğü | 11- Yakma havası |
| 2- Demir cevheri | 7- Gaz reformer | 12- İndirgenme bölgesi |
| 3- Kompresör | 8- İndirgeme gazı | 13- Şaft fırını |
| 4- Yıkayıcı | 9- Isı değişirici | 14- Soğutma bölgesi |
| 5- Çıkış gazı | 10- Reformer gazı | |

3.2.1.2. HYL Prosesi

HYL Prosesi ilk kez 1957 yılında Hylsa Mexico'da, refrakter kaplı bir sabit yatak ünitesinde (retort) parça yada pelet haldeki cevherin, katalitik metan krakingi ile elde edilen CO ve H₂ karışımı ile indirgenmesi suretiyle endüstriyel ölçekte işletmeye girmiştir (HYL I). Daha sonraları teknolojik olarak geliştirilen proses HYL II olarak uygulanmaya devam etmiş ve değişik ülkelerde kurulan 22 üniteye yıllık 9 milyon ton DRI üretime ulaşmıştır. Ancak prosesin kesikli yapısı, DRI piyasasında rekabet gücünü azalttığı için 1967 yılında sürekli üretime imkan sağlayan hareketli yatak düzenlemesi geliştirmek amacıyla bir araştırma programı başlatılmış ve 1979 yılında Hoyalata y Lomina Company-Mexico bünyesinde HYL III prosesi geliştirilmiştir. Günümüzde HYL I ve HYL II büyük oranda bırakılmış olup, üretime sadece önceden kurulmuş eski işletmeler ile devam edilmektedir (Yörük ve Ort 2007).

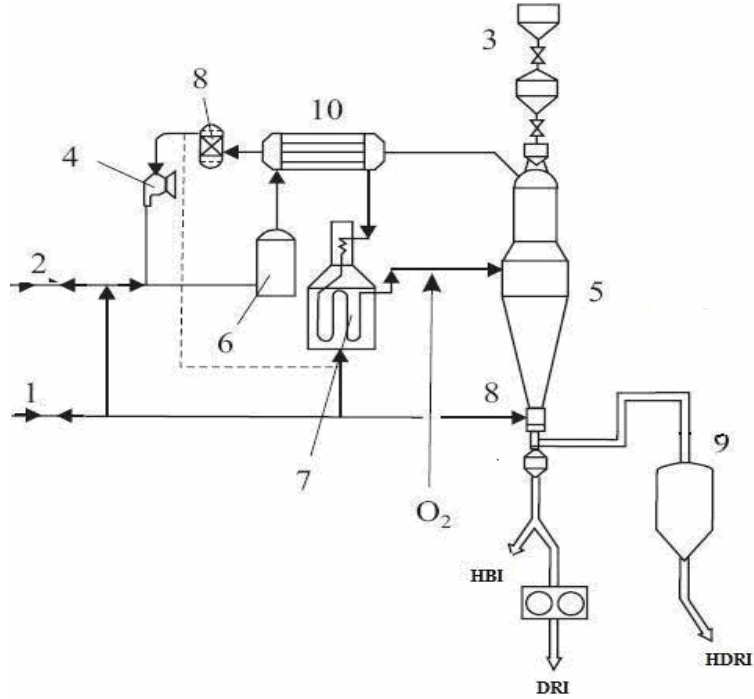
HYL III prosesinde, dikey bir şaft fırını içerisinde yer alan katı-gaz hareketli yatak reaktör ünitesinde yaklaşık % 80 pelet, % 20 parça demir cevheri içeren şarj, 5-8 bar basınçta indirgeyici gazlar olan (CO ve H₂) ile indirgenerek DRI/HBI haline dönüştürülür. Ürün talebe bağlı olarak maksimum % 5 oranında demir karbür (Fe₃C) formunda karbon içerecek şekilde de elde edilebilmektedir (Yörük ve Ort 2007).

Proses indirgeyici gazın üretildiği bölge ve indirgenme bölgesi olmak üzere başlıca iki bölgeden oluşur. İndirgeyici gaz karışımı, bir reformer ünitesinde su buharı-doğalgaz reformingi veya katalitik kraking ile üretilebilir. İndirgeme gazı; kömür ve hidrokarbon gazlaştırma gazları, kok fırını gazları ya da diğer proseslerin atık gazları da olabilmektedir (Yörük ve Ort 2007).

İndirgemenin meydana geldiği kısım; reaktör, reaktöre girecek gazı 925 °C'a ısıtacak bir gaz ısıtıcısı, baca gazları için yıkayıcı, geri döngü gazı için kompresör ve DRI üretimi için soğutma hattı içermektedir (Yörük ve Ort 2007).

1986 yılında indirgenme gaz karışımından CO₂ uzaklaştırılmasını sağlayan bir sistem ilave edilerek, reaktör verimliliği % 50 oranında arttırılmış ve gaz tüketiminin de aynı oranda azalması sağlanmıştır. 1995 yılında ise indirgenme gazı ısıtıcısı ile

reaktör girişi arasına oksijen enjeksiyonu yapılarak ısı yanma sağlanmış, böylelikle reaktör ve reforming verimliliği ile giriş gazı sıcaklığı artırılırken, tüketilen gaz miktarı da azaltılmıştır. 1998 yılı itibarı ile yapılan tüm iyileştirmeler procese son şeklini vermiş ve proses HYL Self Reforming veya HYL-ZR prosesi olarak adlandırılmıştır (Yörük ve Ort 2007). Şekil 3.5 de HYL-ZR Prosesi akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.5. HYL-ZR prosesi akım şeması (Gojic and Kozuh 2006).

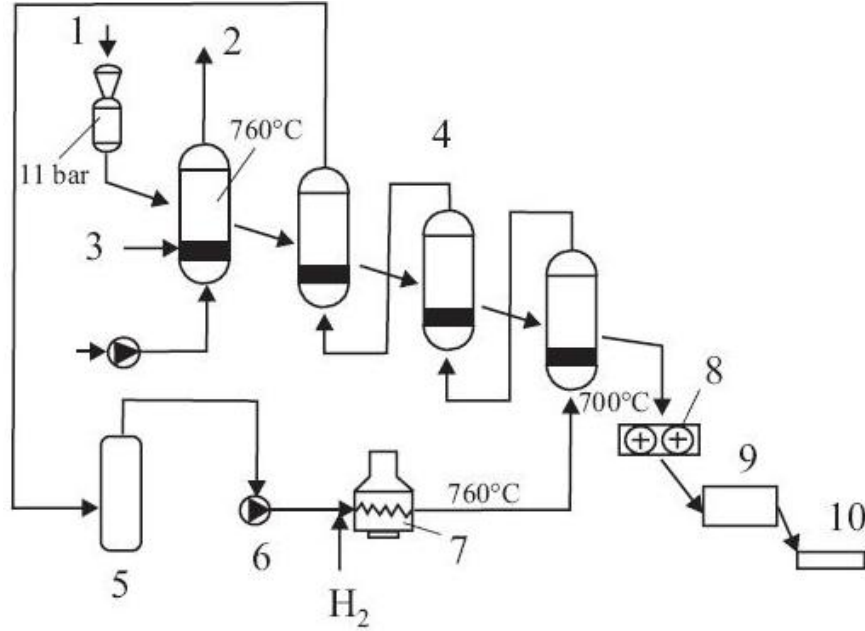
- | | | |
|------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1- Doğalgaz | 5- Reaktör | 9- Pnomatik konveyör |
| 2- Reformer gazı | 6- CO ₂ yıkayıcı | 10- Rekuperatör |
| 3- Demir cevheri | 7- Isıtıcı | |
| 4- Kompresör | 8- İndirgeme gazı yıkayıcı | |

HYL-ZR prosesinde besleme olarak parça veya pelet şeklindeki demir cevheri kullanılabilir. Proseste indirgeyici ortam oksijen enjeksiyonu ile oluşan kısmi yanma ve reaktörde üretilmiş metalik demirin katalitik etkisi ile doğalgazın reformingi sonucu oluşur. Bu şekilde reaktörün alt kısmı aynı zamanda yerinde (in-situ) reformer görevi görür ve ayrı bir reformer ihtiyacı ortadan kalkmıştır. (Bu nedenle

self reforming prosesi olarak adlandırılmıştır.) İndirgeme gazının bileşimi ayarlanabilmektedir. İşlem genellikle % 70-82 arasında H₂ içeren zengin bir karışım ile gerçekleştirilir. Reaktörün alt kısmına erişen demir karbürizasyona uğrayarak bünyesine karbon alır. Yapıda Fe₃C formunda bulunan karbon, metan ve CO'dan sağlanır. Son üründe bulunması istenen karbon miktarının reaktöre beslenen metan miktarının artırılması ile yükseltilmesi veya üründe istenilen karbon oranı ve metalleşme derecesine göre optimum olarak düzenlenmesi mümkündür (Yörük ve Ort 2007).

3.2.1.3. Fior ve Finmet Prosesleri

FIOR prosesi; 1976 yılında yıllık 400 000 ton HBI kapasitesi ile üretime başlamıştır. Endüstriyel ölçekte gaz esaslı direkt indirgenme prosesleri arasında, ince demir cevheri (0-100 mm ebadında) kullanabilen tek procestir. Ortalama % 90-% 92 arasında H₂ içeren indirgenme gazı doğalgaz krakingi ile elde edilmiştir. Toz haldeki demir cevherinin indirgenmesi ise sıcaklıkları 700-800 °C arasında değişen bir seri akışkan yatakta gerçekleşir. Ön ısıtmadan son indirgenme aşamasına kadar geçen zaman yaklaşık 90 dakikadır. Oluşan çok ince taneli DRI ürünleri sıcak olarak briketlenir. Ürünün metalleşme derecesi % 93'e kadar ulaşabilmekte ve karbon içeriği % 0,6-% 3 arasında olacak şekilde ayarlanabilmektedir (Yörük ve Ort 2007). FIOR prosesi şekil 3.6 da verilmiştir (Gojic and Kozuh 2006).

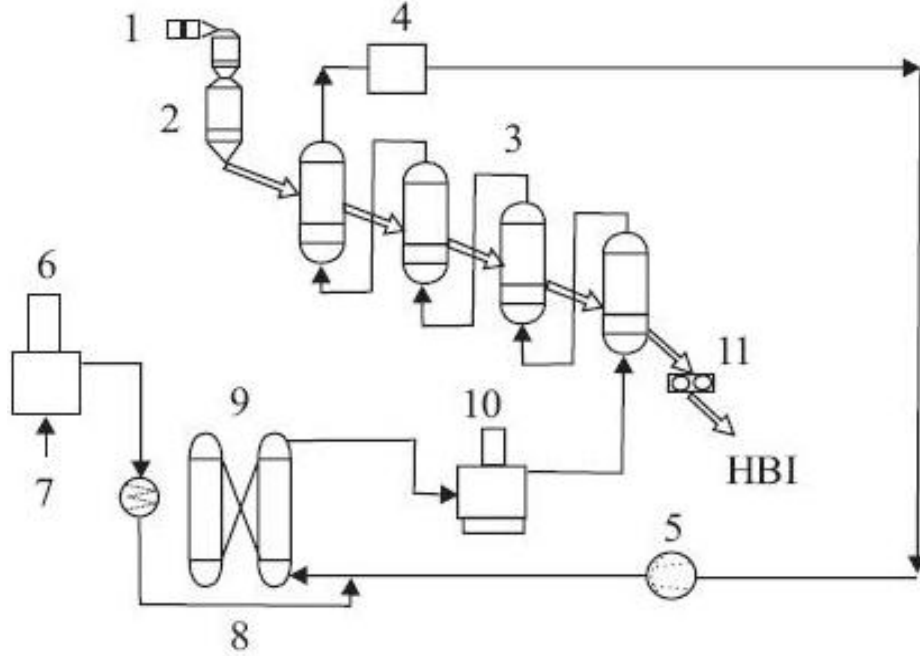


Şekil 3.6. FIOR prosesi akım şeması (Gojic and Kozuh 2006).

- | | | |
|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1- İnce demir cevheri | 5- Yıkayıcı | 9- Ayırma tamburu |
| 2- Havalandırma | 6- Kompresör | 10- Soğutucu |
| 3- Doğalgaz | 7- İndirgeme gazı ısıtıcı | |
| 4- İndirgeme reaktörler | 8- Briketleme makinesi | |

FIOR prosesi 1990'lı yıllarda Voest-Alpine Industrieanlagenbau (VAI) ve Fior de Venezuela kuruluşlarının ortak çalışmaları sonucu geliştirilmiş ve iyileştirilmiş bu yeni akışkan yatak prosesi FINMET olarak üretime başlamıştır. Proses için gereken indirgenme gazı bir reformer ünitesinde doğalgaz ve su buharı karışımının katalitik dönüşümü ile üretilmektedir. Kademeli halde 4 akışkan yatak içeren reaktör düzeninde optimum indirgenme sıcaklığı 830 °C olacak şekilde düzenlenmiştir. Reaktörler katı ve gaz transfer hatları ile bağlantılıdır ve kullanılan cevher 12 mm altındaki fraksiyonlardan oluşur. Siloya yüklenen kurutulmuş demir cevheri şarjı, ilk reaktörde karşıt akımda geçen ve bir sonraki reaktörden gelen gaz ile ön ısıtılır. Reaktörlerde basınç 10- 12 bar arasında değişir ve her bir reaktörde ilerledikçe dönüşümü artan ve ısınan cevher en son olarak % 91-92 metalleşme derecesi ile son

reaktörden alınarak, sıcak olarak briketlenir (Yörük ve Ort 2007). FINMET prosesi Şekil 3.7 de verilmiştir (Gojic and Kozuh 2006).



Şekil 3.7. FINMET prosesi akım şeması (Gojic and Kozuh 2006).

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1- İnce demir cevheri | 5- Döngü gazı kompresörü | 9- CO ₂ yıkayıcı |
| 2- Yükleme silosu | 6- Reformer | 10- İndirgeme gazı ısıtıcı |
| 3- İndirgeme reaktörleri | 7- Doğalgaz | 11-Briketleme makinası |
| 4- Döngü gazı yıkayıcısı | 8- Reformer gazı | |

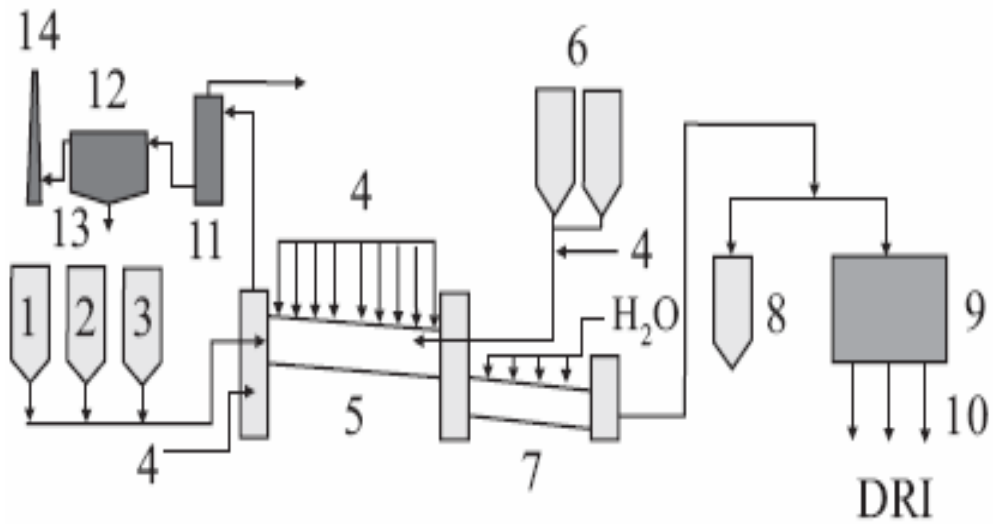
3.2.2. Katı Redükleyici Kullanılan Yöntemler

Katı redükleyici ile döner fırında sünger demir üretilen yöntemlerden en önemlisi SL/RN (Stelco – Lurgi/ Republic Steel – National Lead) prosesidir. Bu yöntemde, demir cevheri, kömür ve dolomit yükleme ucundan fırına şarj edilir ve ilk aşamada bir ön ısıtma işlemine tabi tutularak şarj kurutulur. Şarjın kurutulup redüksiyon sıcaklığına ulaşması sağlandığında demir oksitler, oluşan CO gazı ile redüklenir. Son 10 yıl içinde gelişme kaydeden bir diğer yöntem de döner hazneli fırın teknolojisi kullanan Fastmet yöntemidir. Kurulum ve işletme maliyetleri döner fırınlı sistemlere göre daha düşük olan döner hazneli fırınlar son yıllarda giderek yaygınlaşmaktadır. Bunlardan Fastmet yöntemi ile sünger demir üretimi gerçekleştirilirken, ITmk3

yöntemi ile metalik demir taneleri adı verilen ve fiziksel ve kimyasal özellikleri itibari ile pik demire benzeyen bir ürün açığa çıkmaktadır (Aydın vd, 2007).

3.2.2.1. SL/RN Prosesi (Rotary Kiln-Döner Fırın)

Kömür kaynaklı direkt indirgenme proseslerinden ticari ölçekte üretim kapasitesine ulaşan en önemli proses SL/ RN prosesidir. Proses bir döner ocak içerisinde sıcak indirgenme gazı ve demir cevherin karışık akımla reaksiyonu esasına dayanır (Steffen and Lungen, 1994). Besleme ayrı olarak pelet veya parça şeklindeki demir oksit ve kömür içerebileceği gibi yeşil pelet olarak tek bir karışım şeklinde de olabilir. İndirgen gaz (CO) ortama sınırlı hava verilmesi ile sağlanmakta ve indirgen gaz oluşumu ve indirgenme reaksiyonları fırında aynı anda gerçekleşmektedir. Kömürün kısmi oksidasyonu aynı zamanda gerekli fırın sıcaklığını da sağlamaktadır. Fırın sıcaklığı kullanılan indirgene bağlı olarak 900 °C-1100 °C arasında değişir. Soğutma bir döner soğutucuda gerçekleştirilir (Yörük ve Ort 2007). SL/RN prosesi Şekil 3.8 de verilmiştir (Gojic and Kozuh 2006).



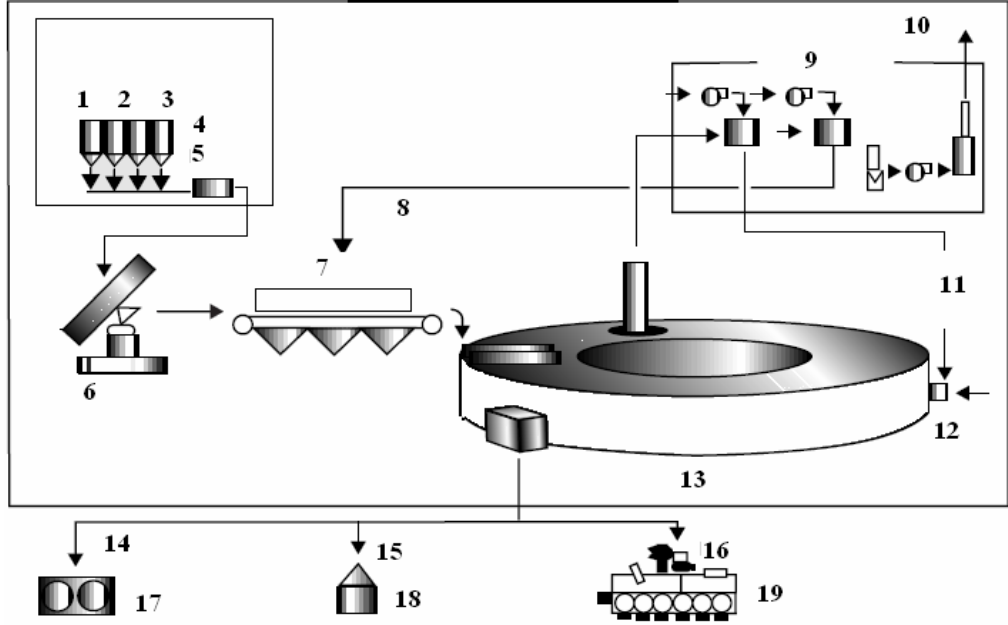
Şekil 3.8. SL/RN prosesi akım şeması (Gojic and Kozuh 2006).

1- Cevher	6- Kömür	11- Su-gaz soğutucu
2- Kömür	7- Döner soğutucu	12- Atık gaz filtresi
3- Cüruf yapıcı	8- Taşma bölmesi	13- Atık toz
4- Hava	9- Ürün ayırma	14- Baca
5- Döner fırın	10- DRI	

3.2.2.2.FASTMET Prosesi (Rotary Heart Furnace-Döner Ocaklı Fırın)

Fastmet prosesi, Midrex bünyesinde, öncelikle çelikhane atıklarını karbon kaynaklı direkt indirgenme yoluyla değerlendirmek amacıyla hayata geçirilmiş bir DRI prosesidir. Reaktör olarak döner ocaklı fırın kullanılan prosese göre üretim yapan endüstriyel ölçekte üç tesis mevcuttur. Besleme çelikhane atıkları, toz demir cevheri, indirgeyici olarak kullanılan kömür veya kok ve bağlayıcı içeren pelet (yaş pelet) veya briketlerden oluşur. Peletleme işleminin tercih edilmesi durumunda peletlerin reaktöre beslenmeden önce 160-180 °C'da tepsili bir sistemde kurutulması gerekir. Briketlemede ise fırın şarjı herhangi bir kurutma işlemine tabi tutulmadan direkt olarak preslenerek fırına beslenir (Yörük ve Ort 2007).

Döner ocaklı fırın üzerine yerleştirilen ateşleyiciler, şarjın aglomere olmasını sağlayacak sıcaklığa gelmesi için gereken ısıyı sağlayarak prosesi başlatır. Ateşleyicilerde yakıt olarak doğalgaz, pulverize kömür, fuel oil veya atık yağ kullanılabilir. Prosesi yürütecek enerjinin büyük kısmı ısınan indirgeyiciden salınan uçucu maddelerin ve karbonun demir oksitleri indirgenmesi sonucu oluşan CO'in yanmasından sağlanır. Aglomere olan karışım beslemenin reaktifliğine göre 6-12 dakika arasında ocakta (hearth) tutulur. Oluşan 1000 °C sıcaklıkta DRI, su soğutmalı bir boşaltma vidası ile dışarı alınır. Ürün formu için; bazik oksijen fırını (BOF-basic oxygen furnace) yada ark ocağına (EAF-elektric arc furnace) özel yatılımlı araçlarla nakledilmesi uygunsa HDRI olarak direkt alınabilir veya sıcak olarak briketlenerek HBI formunda stoklanabilir. Bir diğer yöntemde soğutularak, prosese yüklendiği şekilde pelet yada briketlenmiş soğuk DRI şeklinde silolanmasıdır (Yörük ve Ort 2007). Fastmet prosesi Şekil 3.9 da verilmiştir (<http://www.kobelco.co.jp/p108/fastmet/img/flow.gif>, 2007).



Şekil 3.9. FASTMET prosesi akım şeması (<http://www.kobelco.co.jp/p108/fastmet/img/flow.gif>, 2007).

- | | | |
|----------------------|-------------------------------|------------------------|
| 1- Kömür | 8- Ön ısıtılmış hava | 15- Sıcak DRI taşıyıcı |
| 2- Cevher | 9- Atık hava sistemi | 16- Ergitme |
| 3- Cüruf yapıcı | 10- Atık gaz | 17- HBI |
| 4- Bağlayıcı ünitesi | 11- Ön ısıtılmış yakma havası | 18- DRI |
| 5- Karıştırıcı | 12- Yakıcılar için yakıt | 19- Sıcak metal |
| 6- Peletleyici | 13- Döner ocaklı fırın | |
| 7- Kurutucu | 14- Briketleme makinesi | |

3.2.2.3. ITmk3 Prosesi

ITmk3 yöntemi, Fastmet yöntemi gibi Midrex tarafından geliştirilen bir proses olup, Fastmet yönteminde kullanılan döner hazneli fırına benzer bir fırın kullanılmıştır. Fırında demir cevheri, kömür ve bağlayıcılardan oluşan kuru ham peletler sıcak metalik demir taneleri (iron nugget) üretmek için redüklenirler. Karıştırma, peletleme ve besleme adımları Fastmet prosesiyle aynı olup döner hazneli fırının son bölgesinde sıcaklık 1350 °C seviyelerine ulaşarak redüklenen cevherin ergimesi ve gangdan kolayca ayrılması sağlanır. Elde edilen metalik demir taneleri fiziksel ve kimyasal açıdan yüksek fırından elde edilen pik demirle benzerlik göstermektedir (Aydın vd, 2007). ITmk3 Prosesi hem düşük tenörlü cevherleri, hem konsantreleri, hem de

demirli atıkların değerlendirilmesini sağlar. Böylece sünger demirden daha kullanışlı bir ürün olan metalik demir taneleri haline dönüştürebilmektedir (Aydın vd, 2007).

Kullanılacak demirli hammadde ve redükleyici konusunda proses oldukça esnekler. Cevher tipinde herhangi bir sınırlama yoktur; cevherler (manyetit ve hematit) veya demirli atıklar (baca tozları, skal ve çamurlar) peletlenerek kullanılabilirler. Peletlerin şaft fırınlarındaki kadar mukavemetli olması gerekmez. Bunun yanında çok çeşitli özellikte kömürler kullanılabilirler. İstenen özellikler ise düşük kül ve kükürt içeriğidir. Proseste kömür, kok ve petrol kokuna ilaveten sıvı ve gaz redükleyiciler de (% 10 kül, en az % 50 sabit karbon içeren) kullanılabilir (Aydın vd, 2007).

3.3. DRI'IN AVANTAJLARI

- DRI; Yüksek Fırın, BOF, Dökümhane ve EAF'de kullanılabilirler.
- DRI EAF'ye sıcak olarak şarj edilebilirler.
- Çelikte istenmeyen elementlerin (S ve P) DRI de az olması nedeniyle EAF'de rafine işlemi kısa olmaktadır.
- DRI, hurdada olduğu miktarda yabancı malzemeler bulundurmadığından daha yüksek kalitede çelikler üretilebilirler.
- DRI, hurdaya göre hacimsel ağırlığının % 10-100 arasında fazla olmasından dolayı fırına daha yüksek tonajlarda şarj edilebilir.
- DRI hurdada olduğu gibi sepetler ile değil genelde konveyör bant ile fırına şarj edildiğinden, fırında ısı kaybı olmamakta ve dökümden döküme sürenin azalması nedeniyle üretim artmaktadır.
- DRI, hurdaya göre daha fazla soğutma gücüne sahiptir.
- DRI tanecik yapısının düzgün olması, düzgün bir güç gereksinimi sağlar. Gücün düzgün olması elektrik kesintilerini önler ve yaklaşık % 5 tasarruf sağlar.
- DRI, değişen market koşullarına ve demir hürdasına (hurda fiyatlarına) bağımlılığı azaltır.

DRI'nın avantajları yanında veriminin hurdaya göre düşük olması (hurdadaki metalik oranı % 92-98, DRI'de ise % 83-89 arasındadır), hurdaya nazaran daha fazla gang

mineralleri (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO vb.) içermesi, bu sebeple daha çok curuf oluşması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca; sünger demir kullanılması halinde EAF'den çıkan gaz ve toz miktarında artış olmasının yanında, Sünger demirin maniplasyon sırasında ufalanabilme, stokta bekleme süresince tutuşma ve yanma olayları gerçekleşebilmektedir (Din, 2005).

Sünger Demirin avantajları yanında yukarıda belirtilen dezavantajlarının da olması sebebi ile bu metodlara alternatif olarak yeni metodlar denenebilir.

BÖLÜM 4

ATIK PLASTİKLER

4.1. POLİMERLER

Türk Dil Kurumu sözlüğünde polimer şu şekilde tanımlanmaktadır (<http://tdkterim.gov.tr>, 2008).

“Polimerizasyon sonucu oluşmuş molekül ağırlığı yüksek veya doğal sentetik madde, daha basit moleküllerin birbirine bağlanmasıyla oluşturulmuş yüksek molekül ağırlığına sahip kompleks bileşik”.

Polimer adı “poli+meras (çok parçalı)” olarak Grekçe’den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler; birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makro moleküllerdir. Polimerin plastik olarak adlandırılmasının sebebi ise bu malzemelerin kalıplanabilmesidir (<http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.1.1. Polimerlerin Özellikleri

Naylon veya polietilen gibi polimerler, mühendisler tarafından kullanılan daha geleneksel malzemelerle karşılaştırıldıklarında, bazı önemli farklılıkları dikkat çeker.

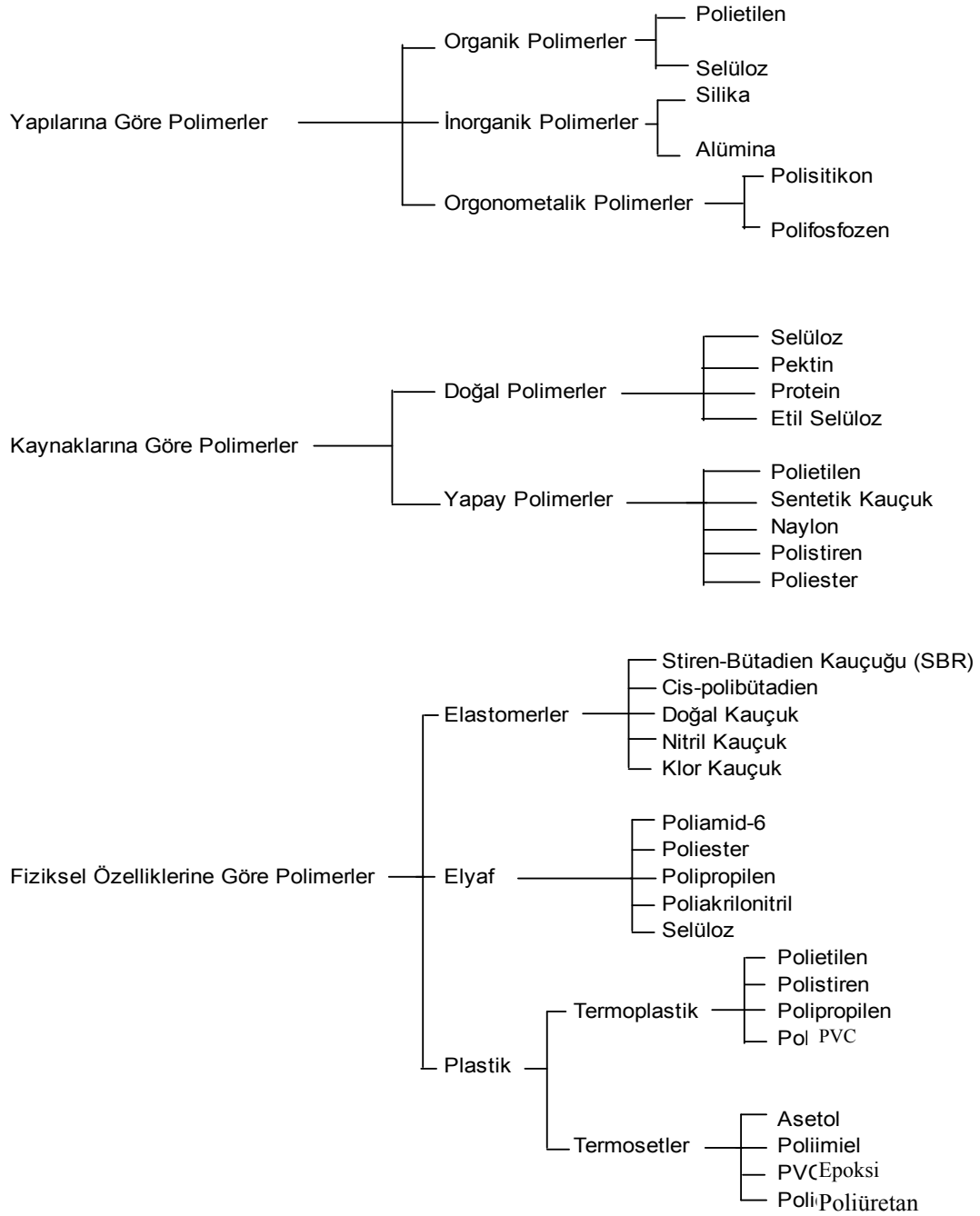
- Dayanıklılıkları (strength) ve bükülmezlikleri (stiffness) daha düşüktür.
- Uygulanan mekanik testler, germe-uzama, bu malzemelerin sürünür (creep) , yani özelliklerinin zamana bağımlı olduğunu ve eriyik halde iken Newtonyen olmayan (non-Newtonian) akışkanlar olduğunu göstermiştir. Bu durum en dikkat çekici mekanik özelliğidir.
- Kullanımlarında genellikle sıcaklık sınırlaması (sıcak veya soğuk) vardır. (<http://www.kimyamuhendisi.com>, 2008).
- Yoğunluklarının düşük olması sebebi ile hafif malzemeler üretilebilir.

- Kimyasal etki ve korozyona karşı dirençlidir.
- Genel olarak ısı ve elektriğe karşı karşı yalıtandırılar.
- İster plastik ister elastomer olsun polimerler kolaylıkla kalıplanabilir. Bu sebeple karmaşık şekilli malzemeler bile, fabrikasyon olarak üretilebilirler.
- Polimerlerin dayanıklılık ve modulus değerleri her ne kadar düşükse de bu değerler birim ağırlık ve hacim başına genelde uygun olmaktadır. Polimerler, bu yüzden uzay ve havacılık sanayilerinde bile kullanım imkanı bulabilmektedir.
- Plastiklerde doğal olarak var olan esneklik (flexibility), birçok uygulamada yararlıdır. Bu durum kauçuklar için daha doğrudur.
- Kauçukların (lastiklerin) kendilerine has özelliği elastiklik ve sönümlenme (damping) kabiliyeti sayesinde yaylanma ve enerji absorblama gerektiren uygulamalarda da kullanılabilir (http://www.kimyaevi.org, 2008).

4.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kimyasal yapılarına, kaynaklarına ve fiziksel özelliklerine göre sınıflara ayrılırlar. Bu çizelge 4.1’de verilmiştir (Aydın, 2004).

Çizelge 4.1. Polimerlerin sınıflandırılması (Aydın, 2004).



1930’lu yıllardan beri yaygın olarak kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür (PVC) yada bilinen adıyla “Tüketim Plastikleri” gibi malzemelerin yanı sıra “Mühendislik Plastikleri” olarak tanımlanan asetaller (polioksümetilen), ABS (akrilonitril-bütadien-stiren), polikarbonatlar, polifenilen eterler ve oksitler, poli-amidler, termoplastik poliyesterler gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca polipro-

pilen gibi plastikler elektronik, ısı, medikal ve kimyasal ortamlardaki ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. “Yüksek Performans Mühendislik Polimerleri” olarak polifenilen sülfidler, polieterketonlar, polisülfonlar, sıvı kristal polimerleri ve poliimidler bulunmaktadır. Bu malzemelerin genel olarak sınıflandırılması Çizelge 4.2’de verilmiştir (<http://www.kimyaevi.org>, 2008)

Çizelge 4.2. Termoplastik polimerik malzemelerin sınıflandırılması (<http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Kategori	Süreç	Maksimum Kullanım Sıcaklığı	Fiyat	Üretim Hacmi	Örnekler
Yaygın Kullanılan Polimerler Yüksek miktarda üretilen, düşük maliyet ve kolay süreçler	Çok yüksek sıcaklık gerektirmez, esnek üretim şartları	70 ⁰ C -110 ⁰ C - 120 ⁰ C	Düşük	> 1 milyon ton (bölge başına)	PVC, düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen
Mühendislik Polimerleri Üstün ısı dayanım, mukavemet, dayanıklılık, üstün korozyon dayanımı, elektriksel özellikler	Yüksek sıcaklık ekipmanı gerekli, sınırlı proses teknolojisi	130 ⁰ C -140 ⁰ C - 200 ⁰ C	Orta ölçekte	40-100 bin ton (bölge başına)	Poliamidler, Poliasetaller, modifiye polifenilen oksit, polikarbonat, polietileneter, polibütülen tereftalat, ABS
Yüksek Performans Polimerleri Süper ısı dayanım , çok üstün mukavemet, optik özellikler	Çok yüksek sıcaklık ekipmanı gerekli , hassas proses teçhizatı, polimerizasyon süreci kompleks	> 200 ⁰ C	Yüksek Çok yüksek	0,1-10 bin ton (bölge başına)	Polietilen sülfid,polisulfon, polieter-imid, poliamid-imid, polietereterketon, sıvı kristal polimerleri

4.2. PLASTİKLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Plastikler, normal sıcaklıkta genellikle katı halde bulunan, basınç ve ısı kullanılarak mekanik yöntemlerle şekillendirilebilen veya kalıplanabilen organik polimerik maddelerdir. Plastikler kendi içinde 2 gruba ayrılırlar.

- Termoplastikler
- Termosetler

Termoplastikler; ısı ve basınç uygulandığında plastik özelliklerini kaybetmeyip koruyan plastikler olup, ısı ve basınç uygulayarak, defalarca şekillendirilebilirler. Termoplastiklerin kullanılma süreleri, malzemenin yoğunluğuna bağlıdır ve kendi ağırlıkları altında 54 °C ile 120°C arasında, bazen de yapılarına bağlı olarak 260 °C ile 270°C'ye varan sıcaklıklarda bozunurlar. Bu nedenle termoplastiği işleme sırasında sıcaklık iyi kontrol edilmelidir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Termoplastikler, petrokimya sektörünün nihai ürün gruplarından birisidir. Ülkemizde üretimi yapılmayan Polikarbonat (PC), Akriilonitril Bütadien Stiren (ABS), Polifenil Oksit (PPO) gibi mühendislik plastikleri mekanik ve ısı özellikleri sebebiyle metallerin yerine kullanılabilenlerdir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Termosetler ise; bir kere ısı ve basınç altında şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemeyen plastiklerdir. Termosetlerin çok fazla türü vardır. Kendilerine özgü özelliklerinden dolayı termoset plastikler tek başlarına kullanılmayıp, termoplastikler gibi diğer katkı maddeleri ile karıştırılarak kullanılırlar. Termosetler yapılarına göre 60 °C ile 150 °C arasında, bazı termosetler ise 230 °C sıcaklığa kadar kararlıdırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunurlar (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.2.1. Isısal Özellikler

Plastiklerin en önemli özelliklerinden biri ısısal özellikleridir. Politetrafloretan (PTFE) ve polifenilen sülfid gibi bazı plastikler 100-180⁰ C aralığında uzun süreli kullanım için tavsiye edilebilir. Bazı plastikler 250⁰ C 'ye kadar servis ömrüne sahip iseler de çoğu plastikler geniş bir sıcaklık aralığında yumuşama gösterirler. Yüksek sıcaklıkta plastiklerin kullanabilmelerini tayin eden yöntem yumuşama ve sapma sıcaklığıdır. Ancak bu sıcaklıkların malzemenin maksimum kullanma sıcaklıkları olmadığını hatırlatmakta fayda vardır. Bununla beraber düşük zorlamalarda veya uzun aralıklı yüklemelerde, plastikler bu veya daha yüksek sıcaklıklara da dayanabilirler. Yumuşama sıcaklığı esasen yalnız malzemenin ön seçiminde bir bilgi vermektedir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Plastiklerin diğer bir önemli özelliği de ısısal iletkenliğidir. Genellikle plastiklerin ısı iletkenliği kötüdür. Metallerin ısı iletkenlikleri 200-10,000x10⁴ cal/cm.sn ⁰C arasındadır. Plastiklerin ısı iletkenlikleri 2,0-8,0 cal/cm.sn ⁰C x10⁴ arasındadır. Plastiklerin ısısal iletkenliklerinin düşük olmasından dolayı, sürtünme veya tekrarlanan gerilmelerin sebep olduğu sıcaklık büyümesi, malzeme içerisinde ısı birikmesine neden olur. Bu olay ısısal yorulmaya yol açar (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.2.2. Kimyasal Özellikler

Plastikler metallere göre, kimyasal maddelere karşı daha dayanıklıdırlar. Termoplastikler zayıf asit, baz ve tuz çözeltilerinde etkilenmemelerine karşın, organik çözücülerde çözünürler ve şişerler. Termoplastikler kuvvetli asit ve bazlardan kimyasal olarak etkilenirler. Termosetlerde, termoplastiklere göre kimyasal maddelerin teması sırasında bozunmanın ilk başladığı bölgeler, plastikte kullanım sırasında eğilme, büzülme ve benzeri gerilmeler sonucu oluşan çatlaklardır (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.2.3. Alevlenme Özellikleri

Plastikler alevle karşı çok hassastırlar. Genellikle termoplastiklerin yanma hızı, aditif (yanmadan koruyan madde) kullanılarak yavaşlatılabilir. Bununla birlikte bir çok plastik, alev uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya devam etmez. Bir plastik malzemenin alevlenme kabiliyeti ölçülebilir, fakat genellikle bu özellik yanmanın özel şartları ile ilgili bir çok faktöre bağlıdır (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.2.4 Havanın Etkisi

Polimerler zamanla yıpranırlar. Bu yıpranmanın nedenleri arasında en önemli olanlar termik, mekanik, fotokimyasal, radyasyon, biyolojik ve kimyasal faktörlerdir. Çoğu defa şartlar, farklı farklı şekilde oluşan yıpranmaların aynı anda meydana gelmesini sağlar. Örneğin açıkta bulunan bir polimer, UV radyasyonu, oksijen ve atmosfer yayımlarının etkisine maruz kalmaktadır.

Hava etkisiyle plastiklerin yıpranması; radyasyon, uçan parçacıkların meydana getirdiği aşınma, yağmur veya dolu erozyonu ve hava kirliliğinin kimyasal etkisinin bir sonucudur. Bu faktörlere karşı termoplastiklerin dayanıklılığı çok iyiden (akrilik ve PVC) zayıfa kadar (polistiren ve selüloz asetat) değişir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.2.5. Elektriksel Özellikleri

Plastiklerin tümü normal gerilim ve frekansta iyi yalıtıcıdır. Yalıtkanlıkları, gerilim ve frekans düştükçe artmasına karşın sıcaklık arttıkça azalır. Polimerin yapısındaki zincirlerin sert ve bükülmez olması, zincirlerin birbirini kuvvetli etkilemesi ve yönlenme olayları, elektronların serbest hareketliliğini engellemekte ve plastiklerin düşük elektrik iletkenliğine neden olmaktadır (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.3. PLASTİKLERİN YAPISI

Plastikler, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı ve zincir yapılı sentetik makro moleküllerdir. Plastiklerde de bir çok polimerlerde olduğu gibi ana iskeleti -C-C- bağı oluşturur. Bu bağı yanında ana iskelette -C(O)O-, -C(O)N= , -C-O-C- bağlarına da rastlanır. Polimerler monomerlerine bağlı olarak lineer (düz) zincir şeklinde veya üç boyutlu çapraz bağı (uzay bağı,şebeke) yapıda da olabilirler. Plastiklerde bu yapısal ayrılık, plastiğin termoplastik veya termoset olmasına neden olur. Termoplastikler lineer moleküler yapıya, termosetler de üç boyutlu moleküler yapıya sahip polimerlerdir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Termoplastiklerde zincirler arasındaki etkileşim zayıf elektrostatik çekme (Van der Waals kuvvetleri) kuvvetidir. Zincirlerin birbirine göre hareketlerini kısıtlayan ve ısıya karşı duyarlı olan bu kuvvet, plastiğin sıcaklığı yükseldikçe zayıflar. Bu sebeple termoplastikler ısıtıldıklarında moleküllerinin birbirlerine göre hareketliliği artar ve belli bir sıcaklığın üzerinde termoplastik akışkan hale gelir. Böylece termoplastiklere istenen şekil kolayca verilebilir ve şekil verme defalarca tekrarlanabilir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Plastikler yapısal olarak amorf ve kristalin olmak üzere iki şekilde bulunabilirler. Ancak plastiklerin pek çoğu bu iki yapıyı da bir arada bulundurlar, bir başka deyimle amorf polimerik yapının içinde kristalin bölgeler çoğu zaman görülür. Bu nedenle plastiklerin çoğunluğunun yapısı “kısmi kristalin” dir. Kristalin derecesi lineer molekül zincirlerine sahip plastiklerde daha yüksektir. Dallanmış zincir yapısına sahip plastiklerde ise zincirler birbirine çok yaklaşamadıklarından, iyi paketlenemezler ve polimer kolayca kristalin halini alamaz ve genellikle bu tür plastikler amorf yapılıdır.

Kristalin yapıya sahip plastikler amorf yapılı olanlara göre daha rijit olup, yüksek ergime sıcaklığına, büyük çekme direncine, sürtünme dayanıklılığına, ısı dayanıklılığına ve yüksek yoğunluğa sahiptirler. Yüksek ergime sıcaklığı ve viskozitesinden dolayı kristalin yapıdaki bir plastiğin teknolojisi zor olmasına karşın, kalıplanarak

şekil verilmesi kolaydır. Amorf yapıdaki bir plastikte ise, yukarıdaki özellikler daha az veya düşüktür. Daha yumuşak ve tok olan amorf plastiklerin teknolojisi kolay, fakat kalıpla şekillendirilmeleri zordur (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Kristalin ve amorf yapı arasındaki kısmi kristalin yapıya sahip plastikler, camsı geçiş (T_g) ve ergime sıcaklığına (T_m) sahiptirler. Camsı geçiş sıcaklığı polimerdeki amorf bölgelerin camsı, sert halden lastiğimsi hale geçme sıcaklığı; ergime sıcaklığı ise polimerdeki kristalin yapının tamamen ortadan kalkarak polimerin sıvı hale geçme sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı, polimer zincirleri arası kuvvetlerin, polimer molekül ağırlığının zincir içerisinde ünitelerin rijitliğinin ve çapraz bağların sayısının artması ile artar. Plastiklerin camsı geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklığı yanında bir de yıpranma sıcaklığı (T_d) vardır. T_g, T_m ve T_d sıcaklıkları, plastiklerin kullanma alanlarını, limitlerini ve işleme teknolojilerini belirlemektedir (<http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Bazı termoplastiklerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bazı termoplastiklerin camsı geçiş (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) (Aydın, 2004).

Termoplastik Adı	Yinelenen Birim	T _g (°C)	T _m (°C)
Polietilen	[CH ₂ CH ₂] _n	-127	137
Polizopren (doğal kauçuk)	[CHC(CH ₃)=CHCH ₂] _n	-73	28
Polipropilen	[CH ₂ CH(CH ₃)] _n	-13	176
Poli(vinilden klorür)	[CH ₂ CCl ₂] _n	-18	200
Poli(vinilklorür)	[CH ₂ CHCl] _n	81	273
Polistiren	[CH ₂ CH(CH)] _n	100	240

4.4. YAYGIN OLARAK KULLANILAN PLASTİKLER

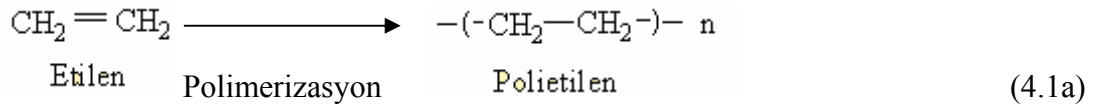
- Tekrar eritilip, şekillendirilip kullanılabilen termoplastikler: Polietilen (PE), Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), Lineer Alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE), Polipropilen (PP),

Polivinilklorür (PVC), Polistiren (PS), Poliamid (PA, naylon), Polietilenteraftalat (PET)

- Tekrar şekillendirilemeyen termoset reçineler: Fenolik, Epoksi, Alkid, Polyester, Amin, Alil reçineleri, Poliüretan köpükler (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyamuhendisi.com>, 2008).

4.4.1. Polietilen (PE)

Yüksek basınç altında ve benzaldehitin mevcut olduğu bir ortamda etilen polimerleşerek polietilene dönüşür (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).



Etilen'in polimerizasyonu (<http://www.kimyaevi.org>, 2008).

Polietilen; çok yüksek darbe dayanımı, aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek kimyasal dayanımı, su emmeme, geniş çalışma sıcaklığı, kendinden yağlama özelliği, mekanik işleme kolaylığı, kolay temizlenebilme ve bakteri üretmeme özelliği sayesinde pek çok sektörde kullanılmaktadır. Makine sanayinde, kızak ayakları, sürtünme plakaları, dişli çark yapımında, kömür ve maden sanayinde; bunker, tank ve siloların kaplanmasında, kağıt sanayinde vakum kasası örtüsü, hidro folyo kasası olarak, gıda sanayinde et, balık kesme masası olarak ve ambalaj sanayinde kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı 250.000-8.000.000 g/mol arasında değişmektedir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.4.1.1. Alçak (Düşük) Yoğunluklu Polietilen (AYPE)

Alçak yoğunluklu polietilen, polietilenin yüksek basınç prosesi (1600 atm ve 200⁰C’de tüp reaktörlerde) ile üretilmesiyle elde edilir. YYPE’ye göre molekül yapısında çok dallanma olan AYPE bu yüzden daha düşük kristalliğe sahiptir. Bu nedenle sertliği ve dayanıklılığı daha düşük, kimyasal dayanımı sınırlıdır. Buna karşılık darbe dayanımı daha yüksektir. -40- 70 ⁰C arasında kullanılabilen AYPE’nin yoğunluğu 0,910-0,925 g/cm³ arasındadır.

AYPE filmler parlak ve ucuz olup işlenmesi kolaydır. Filmlerin uygulama alanları; yiyecek paketlenme, inşaat örtüsü, çöp ve gübre torbaları ve kimyasal madde üreticileri tarafından kullanılan dayanıklı torbalardan oluşmaktadır (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.4.1.2. Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen (LAYPE)

LAYPE malzeme etilen-alfa olefin kopolimerlerine verilen genel isimdir. Bu malzeme AYPE’ye göre çok daha düşük basınçlarda elde edilebildiği için üretim maliyeti oldukça düşüktür. Yoğunluğu 0,925-0,945 g/cm³ arasında değişen LAYPE , özellikle sağlamlığı sayesinde film üretiminde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Isı direnci 15 ⁰ C’de daha yüksektir.

Son zamanlarda alçak basınçlı otoklav ve tubular reaktörler kullanılarak LAYPE üretimi yapılmaktadır. Gerilme dayanımı ve uzama AYPE’ye göre daha yüksektir. Ev eşyaları yapımında, alışveriş torbalarında, çöp torbalarında, laminasyon uygulamalarında kullanılmaktadır (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.4.1.3. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE)

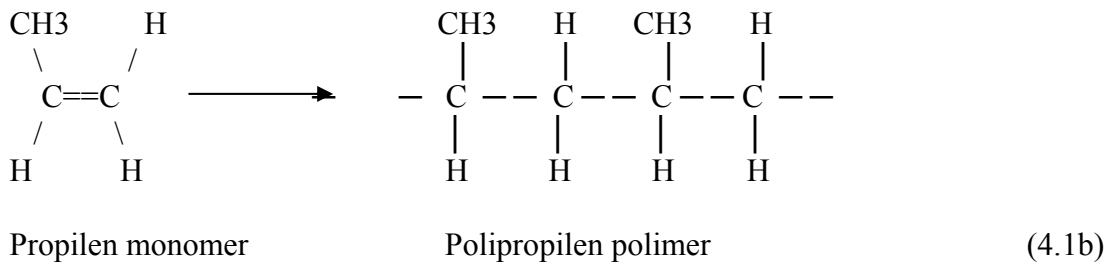
Hegzan ortamında tranzisyon metal katalizörü kullanılarak yapılan üretimde reaktör basıncını 30 kg/cm² ’ye sistemin geri kalanında ise 2 kg/cm² altına düşürmek müm-

kündür. Gaz fazında yapılan bir diğer üretim tekniğinde ise reaktör basıncı 20 kg/cm²'ye düşürülmüş ancak sıcaklık 105⁰ C'ye çıkarılarak sonuç alınmıştır.

YYPE -80⁰ C'de bile yüksek darbe dayanımına sahip, sterilize edilebilen ve yük olmadığında 80⁰ C'ye kadar rahatlıkla kullanılabilen bir malzemedir. Enjeksiyona çok uygundur. YYPE'den üretilen en yaygın ürünler; deterjan şişeleri ve motor yağı kaplarıdır (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.4.2. Polipropilen (PP)

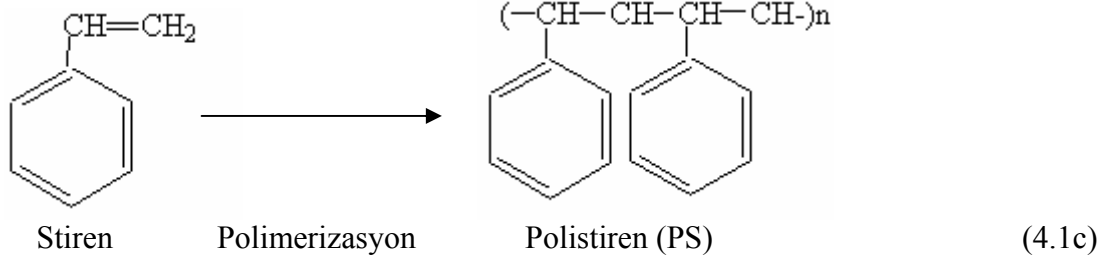
Polipropilen az doymuş veya doymamış lineer bir hidrokarbon polimerdir. İzoaktik ve ataktik olmak üzere 2 grupta incelenir. İzoaktik propilen kristal yapıya sahip polimer, ataktik polipropilen ise amorf olup yapısı gelişigüze'dir. Polipropilenin özellikleri molekül ağırlığına bağlı olarak da değişmektedir. Molekül ağırlığı yüksek olan yumuşak, düşük molekül ağırlığı olan PP ise sert ve kırılmandır. Yüksek molekül ağırlığı olan polimerin ergime direnci yüksektir. Düşük molekül ağırlığına sahip olan polimerin ise daha akıcı ve yapısal özellikleri daha iyidir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).



Propilen'in polimerizasyonu (<http://tr.wikipedia.org>, 2008).

4.4.3. Polistiren (PS)

Stirenin polimerizasyonu, kütle, çözelti, emülsiyon veya süspansiyon yöntemi ile sağlanabilmektedir (<http://www.kimyaevi.org>, 2008).



Stiren'in polimerizasyonu (<http://www.kimyaevi.org>, 2008).

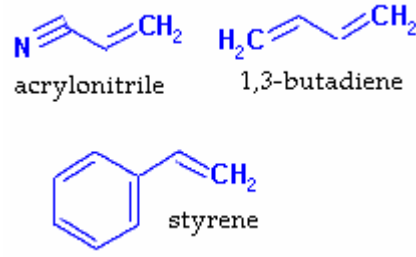
PS klasik enjeksiyon malzemesidir; ancak levha, profil, yassı yada tüp film üretimi ekstrüzyonla yapılmaktadır. Dielektrik dayanımı çok yüksek olan PS'den ambalajdan mutfak eşyasına, oyuncaktan alçak gerilim elektronik sektörüne kadar birçok alanda yararlanılmaktadır.

Farklı tipte polistiren ambalajlar ve polistiren yiyecek servis kapları birlikte veya ayrı olarak yeniden kullanılırlar. Tipik bir ayırma işleme prosesi, yarı otomatik ayırma, toz haline getirme işlemlerinden oluşur (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

4.4.4. Poli Akrilonitril –Bütadien-Stiren (ABS)

Bir termoplastik olan Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) bir dien kauçuğu üzerine akrilonitril ve stirenin aşılması ile elde edilmektedir DPT (2001). Bu polimerlerin oranlarında oynamalar yapılarak ABS'nin özelliklerini belli ölçüde değiştirilebilir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

İçerdiği madde oranları % 15-% 35 arası akrilonitril, % 5 -% 30 arası bütadien ve % 40-% 60 arası stiren olarak değişebilir. Sonuçta; Poli (stiren ve akrilonitrilin) kısa zincirleri ile polibütadienin uzun zincirlerinin çapraz bağlanmasıdır. Komşu zincirlerden nitril grupları, kutupsal olarak diğer zincirleri çekip bağlayarak, saf polistirenden daha dayanıklı olan ABS oluştururlar. Stiren plastiğe parlaklık ve iyi yüzey verir. Bütadien, kauçuk özelliklerini, düşük sıcaklıkta esnek olabilmeyi sağlar (<http://tr.wikipedia.org>, 2008). Şekil 4.1 de ABS polimerin içindeki monomerler görünmektedir.



Şekil 4.1. ABS polimerin içindeki monomerler (<http://tr.wikipedia.org>, 2008).

ABS'nin özgül ağırlığı: 1,02-1,06 gr/cm³ tür DPT (2001). En yaygın kullanılan mühendislik plastiklerinden biri olan ABS -45⁰C ile +90⁰ C arasında sürekli olarak kullanılmaktadır. ABS'nin en önemli özelliği 5⁰C ve altındaki çok yüksek darbe dayanımıdır. Diğer önemli özellikleri yüksek kimyasal dayanım, gıda ile temas edebilme, kolayca işlenebilme ve birleştirilebilme, yüksek di elektrik dayanım ve şekil verilebilmedir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

ABS boru ve boru bağlantılarında, otomobil endüstrisinde, iş makineleri ve aletlerinin yapımında, buzdolaplarında, telefonlarda, elektrik ve elektronik sanayinde çeşitli aletlerin yapımında kullanılmaktadır DPT (2001).

4.4.5. Polietilen Tereftalat (PET)

PET, tetraftalik asitten veya dimetil tetraftalat ve etilen glikolden üretilen bir kondenzasyon polimeridir. Polimerizasyon, bu sistemlerin ısıtılmasıyla gerçekleşir ve reaksiyon sonucunda sistemden su ve metil alkol çıkışı olur.

PET üretiminde kullanılan ana hammaddeler rafine yağlar ve doğal gaz sıvılarıdır. PET'in özgül ağırlığı 1,37 gr/cm³, erime noktası 522 K'dir. Kullanım sıcaklığı 253-373 ⁰C arasında değişmektedir.

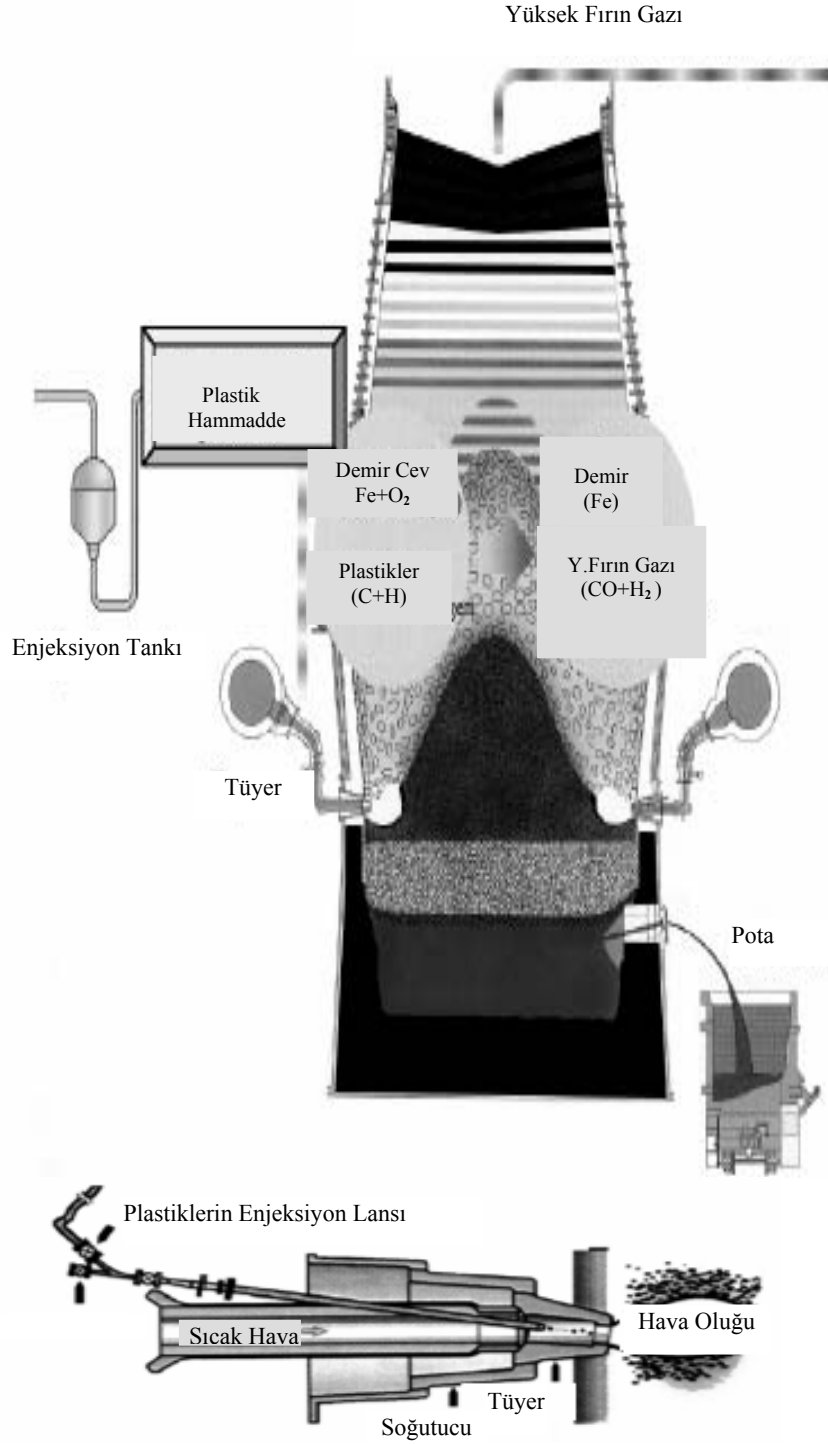
PET, çeşitli türleri mevcut olan filmler, X-ışını filmleri, fotoğraf filmleri, manyetik kayıt filmleri ve birçok ambalaj malzemesi üretiminde kullanılan bir plastik türüdür.

Tekstil endüstrisinde halıların arka yüzlerinin yapımında ve battaniye üretiminde de kullanım alanı bulmaktadır. Gıda endüstrisinde özellikle de içecek ve yağ şişelerinde ambalaj malzemesi olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Akkurt, 1991; Savaşçı vd, 1998; Yaşar, 2001; <http://www.kimyaevi.org>, 2008).

BÖLÜM 5

ATIK PLASTİKLERİN DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ SON YILLARDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ogaki et al. (2001), Atık plastiklerin yüksek fırında değerlendirilmesi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Plastiklerin yapısında C ve H bulunmaktadır. Yüksek fırında kok ve pulverize kömür yerine atık plastikleri redükleyici olarak kullanmışlardır. Plastikler fırın içinde ($CO+H_2$) şeklinde parçalanarak yukarı doğru yükselerek demir cevheriyle reaksiyona girmektedirler. Yaklaşık olarak ısıl değeri 800 kcal/Nm^3 olan gaz, Çelikhanede fırınlarda ve jeneratörlerde gaz yakıt olarak yeniden kullanılabilir. Atık plastikler fırına tüyerler yardımıyla enjekte edilirler. Şekil 5.1 de Yüksek Fırın Prosesi ve tüyerler verilmiştir. Sıcak hava fırın altındaki tüyerlerden yüksek hızda üflenerek koku sıvılaştırır ve “raceway” olarak adlandırılan bir hava oluğu oluşturur. Tüyerler yardımıyla enjekte edilen plastik parçalar, bu hava oluğu içindeki dönüş sırasında tamamen gazlaşırlar.

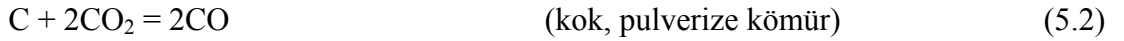


Şekil 5.1. Yüksek Fırın prosesi ve tüyerler.

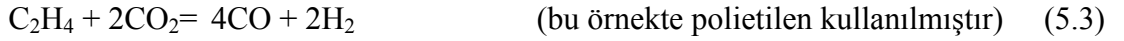
Pulverize kömür veya kok hava oluğunun ilk kademesinde 2000⁰C'nin üstünde bir sıcaklıkta oksijen tüketip aynı anda CO₂ üreterek hızlı bir şekilde yanarlar.



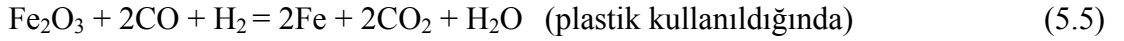
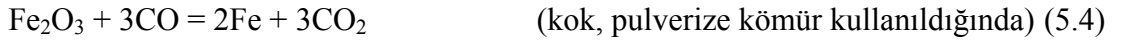
Oluğun son kademesine gelinceye kadar ortamdaki tüm oksijen biteceğinden kokla CO₂'in reaksiyonu sonucunda CO üretilir.



Kok yerine plastik kullanıldığında



Reaksiyon sonucu oluşan CO ve H₂ fırın içinde demir cevherini redükler ve ergitir. Oluşan pik demir fırın alt kısmından alınır.



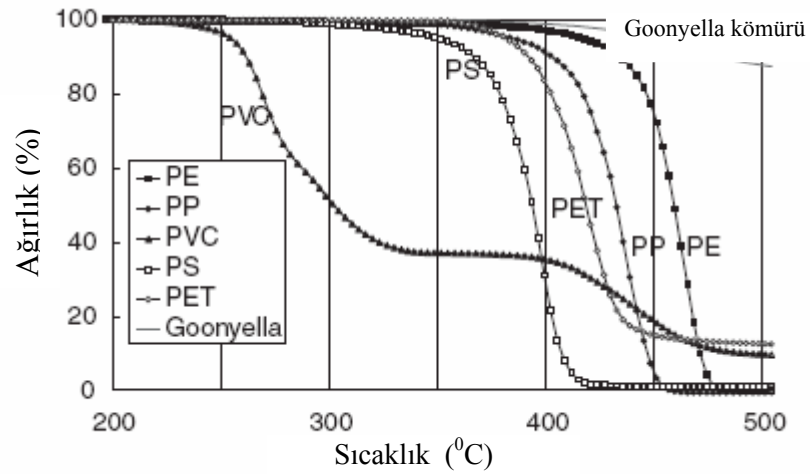
Plastik kullanıldığında hidrojen redüksiyon reaksiyonuna katkıda bulunur ve reaksiyon sonucunda ortaya çıkan CO₂ miktarı kok ve pulverize kömür kullanıldığında çıkan miktardan yaklaşık % 30 daha azdır.

Kato et al. (2003), Kok fırınları kullanılarak yapılan atık plastik geri dönüşüm süreci 2000 yılında Nippon Steel Nagoya ve Kimitsu çalışmaları ile başlamıştır.

Japon Demir ve Çelik Federasyonu, enerji tasarrufu eylem planlarının bir parçası olarak, 1990'ı baz alarak 2010 yılında % 10'luk bir enerji kısıtlaması önermiştir.

Ayrıca, metalurjik hammadde olarak atık plastiklerin kullanımıyla birlikte ek bir % 1.5'lik enerji tasarrufu öngörmüşlerdir. Atık plastiklerin çelik endüstrisi tarafından kullanımına yönelik yapılan araştırma temel olarak kok fırınlarındaki süreç

yöneliktir. Atık plastiklerin geri dönüşüm sürecinde, kok fırınları kullanılarak pek çok plastiğin karakteristik özellikleri incelenmiştir. Çeşitli plastiklerin ve kömürün ağırlık kaybı nitrojen atmosferde termobalans yardımıyla hesaplanmıştır. Her plastiğin ağırlık kaybının kömürden daha düşük ısıda başladığı sonucuna varılmıştır. Şekil 5.2 de çeşitli plastiklerle Goonyella kömürünün termal dağılma eğrisi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi plastikler 200-450 °C civarında yayılarak gaza dönüşür ve karbonlaşan atık 500 °C ya da daha yüksek ısıda sabit kalır. Kok fırınları kullanılarak yapılan karbonlaştırma sonrasındaki birçok atık plastiğin dönüşüm oranını hesaplamak için, laboratuvar testleri ve gerçek kok fırını testleri yürütülmüştür. Sonuç olarak; endüstriyel olmayan atık plastiklerin karbonizasyonundan çıkan ürünler % 20 kok, % 40 gaz, % 40 katran ve hafif yağ olarak bulunmuştur. Ayrıca ham kömüre ilave edilen % 1 oranındaki atık plastiğin kok dayanıklılığını bozmadığı gözlemlenmiştir. Genel olarak atık plastiklerin elemental analizi Çizelge 5.1 de verilmiştir.



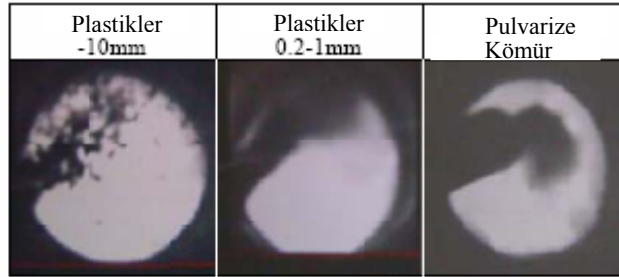
Şekil 5.2. Kömür ve plastiklerin termal dağılma eğrisi.

Çizelge 5.1. Atık plastiklerin elemental analizi.

Elemental Analiz (Ağırlıkça %, kuru bazda)				Kül (% Ağırlık)
C	H	N	S	
72,6	9,2	0,3	0,04	5,0

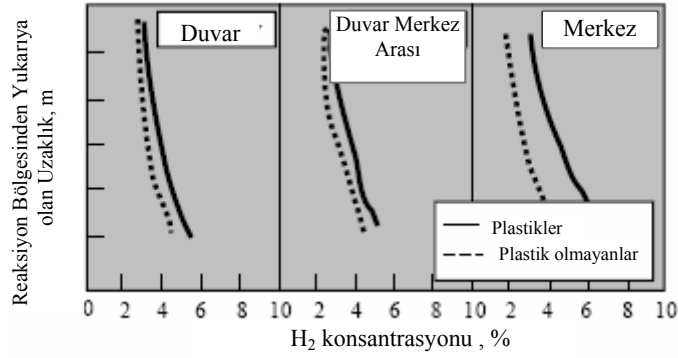
Maki and Ariyama (2003), Japonya'nın ilk atık plastik enjeksiyonu uygulaması 1996 yılında Keihin'in 1 no'lu fırınında başladı. O zamandan beri aynı uygulama Fukuyama'nın 3 no'lu fırınında kullanılmaktadır. Şu an toplamı 80 000 ton olan atık plastik her yıl bu şekilde işlenmektedir.

Keihin'in 1 no'lu yüksek fırınındaki atık plastik besleme sistemlerine başlamadan önce yüksek fırın üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 5.3 de atık plastik enjeksiyonu sırasında tüyerin içinde hızlı bir fotoğraf makinesi (13 500 fr/sn) kullanarak yapılan çekim sonuçlarını görülmektedir. Fırına farklı boyutlardaki iki çeşit atık plastik enjekte edilmiştir. Karşılaştırma için tozlaşmış kömür enjeksiyonu sırasındaki durum da gösterilmiştir. Tozlaşmış kömür enjekte edilir edilmez yanmadan kaynaklanan duman gözlemlenmiştir. Fakat büyük boyuttaki plastikler için bu durum söz konusu olmamıştır.



Şekil 5.3. Atık plastik enjeksiyonu sırasında fotoğraflanan tüyerin içi.

Şekil 5.4 de görüldüğü gibi, fırının üst kısmındaki gazda biriken H_2 oluşumu, geleneksel uygulamalarla karşılaştırıldığı zaman, plastik enjeksiyonu sırasında daha yüksektir. Bununla birlikte, plastik enjeksiyonu yapıldığında, bu iki ölçüm arasındaki farkın daha da büyüdüğü görülmüştür.



Şekil 5.4. Atık plastiklerin enjeksiyonu sırasında yüksek fırın üst kısmındaki gazda oluşan H₂ toplanması.

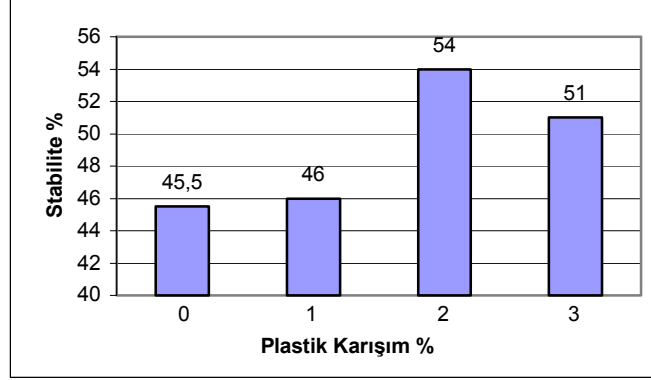
Fırın üstü gazıyla birlikte atılan tozun içinde bulunan katran miktarının, yüksek fırınlardaki herhangi bir problem oluşturmayan geleneksel uygulamalarla aynı düzeyde olduğu doğrulanmıştır.

Candan vd. (2007), Atık plastiklerin demir cevherinin indirgenmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada hematit (Fe₂O₃) cevherine % 10 oranında Polietilen (PE) ve Polipropilen (PP) atıklar katılarak indirgenme 1250 °C de yapılmıştır. Fe₂O₃ cevheri ortalama 180 µm boyutunda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Sonuçlarda Fe₂O₃ cevherinde % 93 oranında metalik Fe'e indirgendiği tespit edilmiştir.

Yazıcı vd. (2007), Erdemir Kok Laboratuvarında yapılan çalışmada atık plastiklerin belirli oranlarda Zonguldak kömürüne karıştırılması sonucu kokun kalite özelliklerindeki değişim ve atık plastiklerin koklaşma anında kok fırınlarına etkileri incelenmiştir. Atık plastik olarak polietilen (PE), polistiren (PS) ve polipropilen (PP) esaslı plastik atıklar granüle hale getirilerek inert miktarı düşük, koklaşma özellikleri kuvvetli Zonguldak kömürlerine % 1, % 2 ve % 3 oranlarında ilave edilmiştir.

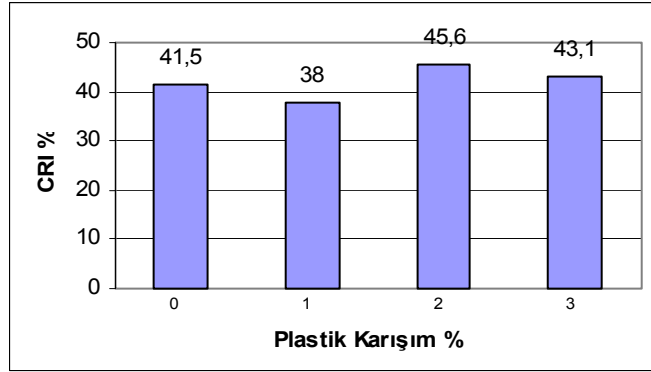
Zonguldak kömürüne plastik atık ilave edilmeden önce ve atık ilavesinden sonra elde edilen koklar stabilite, reaktivite ve porozite açısından ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 5.5 de ASTM Mukavemet değerinin değişimi verilmiştir. Zonguldak kömürünün tek başına koklaştırılması ile elde edilen kokların stabilite değeri ile % 1'den % 3'e kadar atık plastik ilavesi sonucu elde edilen kokların stabilite değeri incelendiğinde;

en yüksek stabilite değerinin % 2 plastik ilavesi ile sağlandığı, % 1 oranında atık plastik ilavesinin stabilite değerini değiştirmediği görülmüştür.



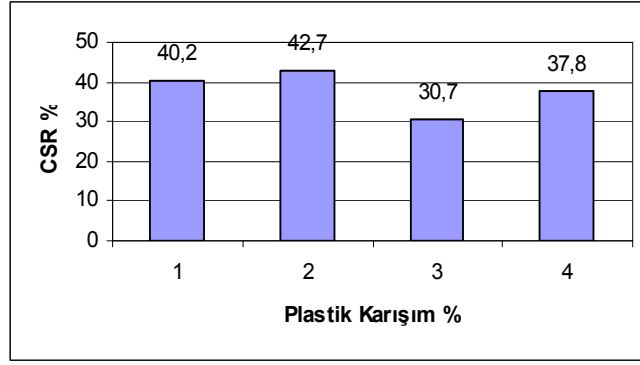
şekil 5.5. ASTM mukavemet değerinin değişimi.

şekil 5.6 da Zonguldak kömürüne % 2 atık plastik eklendiğinde Kok reaktivite değerinin % 45,6 ya yükseldiği görülmüştür.



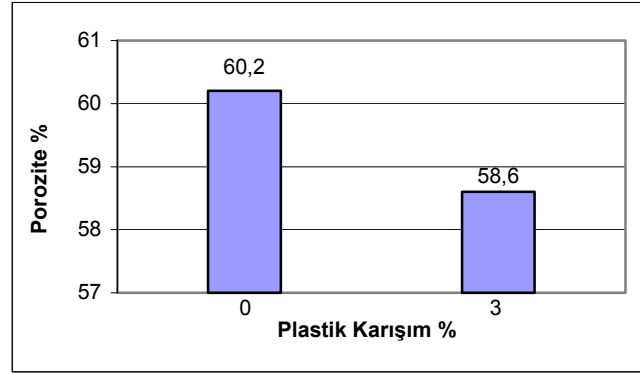
şekil 5.6. Kok reaktivite (CRI) değerinin değişimi.

şekil 5.7 de Zonguldak kömürüne % 2 atık plastik eklendiğinde Kok mukavemet değerinin düştüğü ancak diğer oranlarda bariz değişiklik olmadiği gözlenmiştir.



Şekil 5.7. Reaksiyon sonrasında kok mukavemet (CSR) Değeri.

Şekil 5.8 de Zonguldak kömürüne % 1 den % 3'e kadar atık plastik ilave edilmesiyle koklaştırma yapıldığında porozite değerinin çok fazla değişmediği gözlenmiştir.



Şekil 5.8. Reaksiyon sonrasında kok porozite değerinin değişimi.

Granüle hale getirilmiş plastik atıkların Zonguldak kömürüne belirli oranlarda karıştırılarak 250 kg'lık Carbolite Koklaştırma Test Fırınında koklaştırılması sonunda; % 1 oranında plastik kullanılan karışımdan elde edilen kokun özelliklerinde bir değişim olmadığı görülmüştür. Plastik atık miktarının artması ile kokun stabilite ve reaktivite özelliklerinde değişimler gözlenmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. MALZEME VE YÖNTEM

6.1.1. Malzeme Seçimi

6.1.1.1. Demir Cevheri

Deneyleerde, Kardemir Demir ve Çelik Fabrikasından temin edilen 0-15 mm ebadındaki Madentepe (manyetit) demir cevheri kullanılmıştır. Kullanılan cevherin kimyasal analizi Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Madentepe demir cevheri kimyasal analizi.

% Fe	% SiO ₂	% CaO	% Al ₂ O ₃	% MgO	% Mn	% S	% K ₂ O	% Na ₂ O	% P	% Zn	% Cu
51,68	11,11	4,76	0,91	3,18	0,21	0,10	0,01	0,07	0,01	0,03	0,01

Demir cevheri, kırıcılarda kırılarak 3 ayrı elek fraksiyonunda elenmiştir. Elek aralıkları aşağıdaki gibidir.

% 0,1-0,25 mm

% 0,25-0,50 mm

% 0,50-1,0 mm

6.1.1.2. Atık Plastik

Atık plastik olarak;

Polipropilen - PP (CH₂ = CH-CH₃)'den yapılmış plastik bardaklar,

Polietilen - PE ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$)'den yapılmış poşet torbalar ve Akrilonitril bütadien stiren (ABS)'den yapılmış bilgisayar klavyeleri kullanılmıştır.

6.1.2. Malzemelerin Hazırlanması

Atık malzemeler yaklaşık 0,5-1 mm ufak parçalar halinde kesilmiştir. Kesilmiş parçalar ağırlıkça aşağıdaki oranlarda karıştırılmıştır.

% 5 atık plastik + % 95 demir cevheri

% 10 atık plastik + % 90 demir cevheri

% 15 atık plastik + % 85 demir cevheri

% 20 atık plastik + % 80 demir cevheri numunelerin her biri için 10 gr ağırlık seçilmiştir.

Numunelerin ağırlık ölçümleri AND-200 marka hassas terazide indirgenme öncesi ve indirgenme sonrası yapılmıştır. Hazırlanan numuneler 160°C sıcaklıktaki Enjeksiyon makinasında sıkıştırılmış 2 defa granülleme yapılmıştır. Granülleme işleminde kullanılan makina ve numune kalıbı Şekil 6.1.a ve Şekil 6.1.b'de verilmiştir.



Şekil 6.1.a. Enjeksiyon makinası.



Şekil 6.1.b. Numune kalıbı.

Daha sonra numuneler Hidroliksan marka hidrolik preste 30 bar basınçta 16 mm çapında preslenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Hidrolik pres.

6.1.3. İndirgeme İşlemi

İndirgeme işlemi ALCATEL marka (1700°C) boru tipi atmosfer kontrollü sinter fırınında (Şekil 6.3) argon atmosferinde yapılmıştır. Seramik krozeve 2 ayrı numune yerleştirilerek indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin birbirine değmesini engellemek için numunelerin arasına seramik parça yerleştirilmiştir. İndirgeme sıcaklığı olarak 1200°C , 1250°C ve 1300°C indirgenme süresi olarak 1/2, 1, 1,5 ve 2 saat seçilmiştir.



Şekil 6.3. Sinter fırını.

6.1.4. Mikroyapı İnceleme

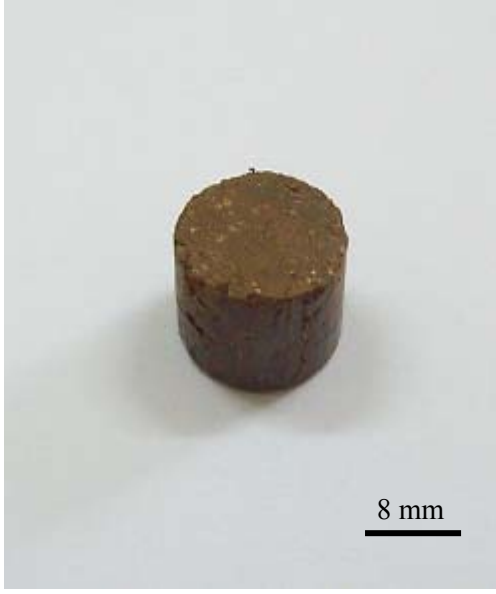
Numuneler standart metalografik işlemler kullanılarak incelemeye hazır hale getirilmiştir. % 2 nital çözeltisi ile dağlama işlemi yapıp, Nikon-Epiphot 200 marka optik mikroskopta mikroyapı görüntüleri alınmıştır.

BÖLÜM 7

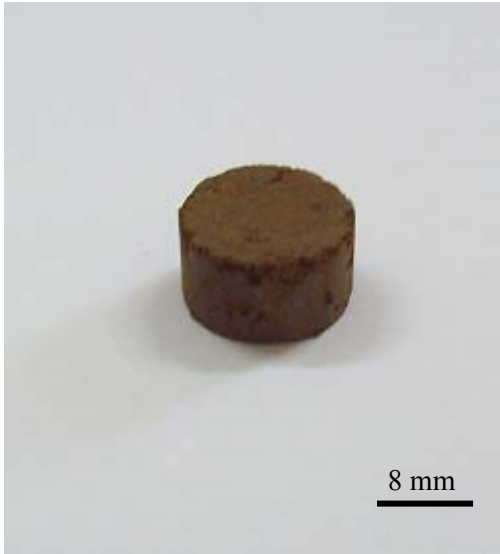
DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Şekil 7.1 sıcak karıştırma sonrası preslenmiş PE, PP ve ABS katkılı numunelerin, indirgenme öncesi ham görünümleri ve indirgenme sonrası görünümlerini göstermektedir. Deneylerde, demir cevheri tozlarının doğrudan atık plastikler ile preslenmeleri sonucunda numunelerin ham dayanımlarının çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum, plastik atıkların cevher tozlarına fiziksel baskı sonucu yapışmaması sonucu meydana gelmiştir. Diğer taraftan, cevher tozu/atık plastik karışımı doğrudan karıştırma ve ardından presleme ile homojen karışım elde edilememektedir. Bunun nedeni yoğunluk farklarından ve elektrostatik çekimler nedeni ile karışım içinde segregasyon olması sonucu meydana gelmektedir. Hem ham dayanımın artırılması hem de homojen karışımın eldesi için, sinterleme öncesi cevher tozları ve atık plastik katkılarının sıcak karıştırma (~160⁰ C) yapılması daha olumlu sonuçlar vermiştir. Ham dayanımın artması sıcak karıştırma sonucu plastiklerin kısmen eriyerek tozlara yapışması ile açıklanmaktadır. Diğer taraftan sıcak sıkıştırma sonrası granülleme işlemi numunelerin çok daha homojen hale gelmesini sağlamıştır. İndirgeme sonrasında ise numunelerde kayda değer biçimde hacimsel küçülmeler görülmektedir.

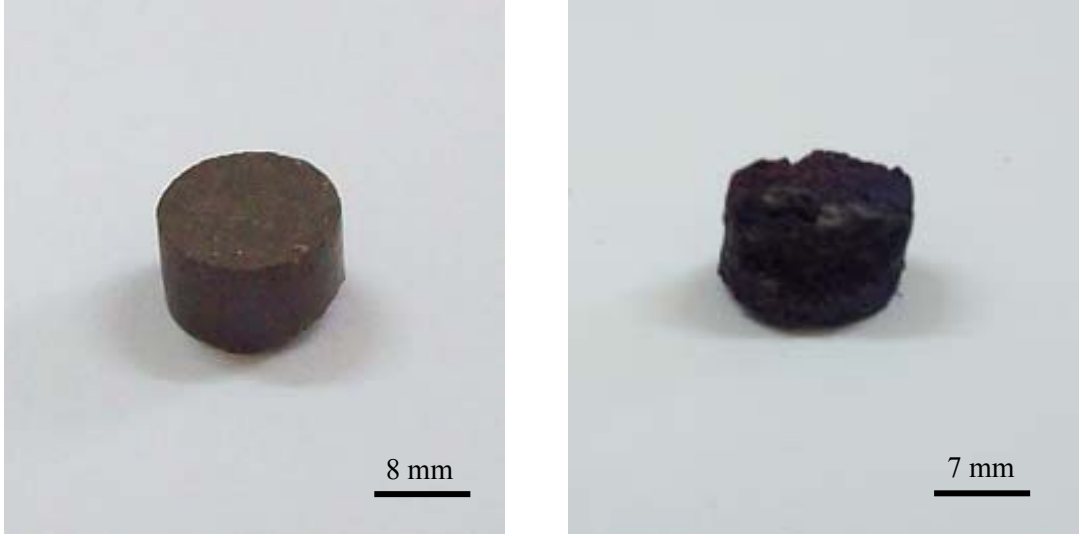
Şekil 7.1'de % 10 PE, PP ve ABS katkılı numunelerin indirgenme öncesi ve sonrası görünümleri verilmiştir.



a. % 10 PE içeren indirgenme öncesi ve indirgenme sonrası görünümleri.



b. % 10 PP içeren indirgenme öncesi ve indirgenme sonrası görünümleri.

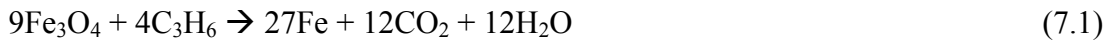


c. % 10 ABS içeren indirgenme öncesi ve indirgenme sonrası görünümleri.

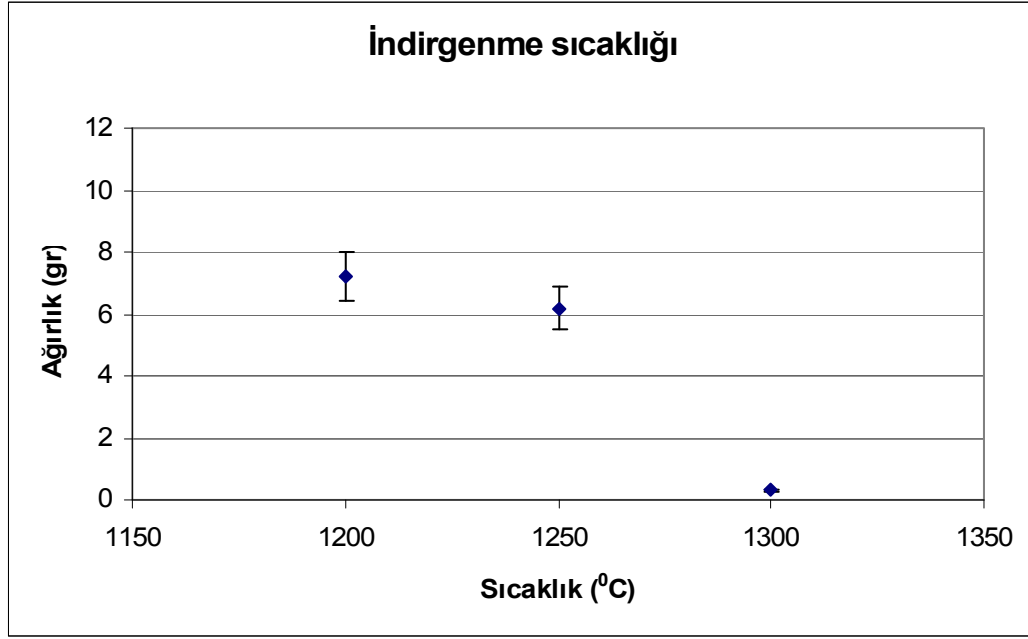
Şekil 7.1. % 10 PE, % 10 PP ve % 10 ABS katkılı numunelerin indirgenme öncesi ve indirgenme sonrası görünümleri.

7.1. İNDİRGENME SICAKLIĞI

Çizelge 7.1, % 0,1-0,25 mm boyutundaki demir cevheri ve % 10 PP atık plastik içeren numunelerin 1,5 saat sürede değişik sıcaklıklarda sinterleme öncesi ve sonrası ağırlık değişimlerini göstermektedir. Çizelge 7.1, artan sinterleme sıcaklığı ile numune son ağırlıklarında azalmaların meydana geldiğini göstermektedir. 1200⁰ C sinterleme sıcaklığı ile 1250⁰ C deki sinterleme sıcaklığı karşılaştırıldığında numune ağırlığında azalma meydana gelirken, 1300⁰ C sıcaklığa çıkıldığında numunelerin seramik kroze ile reaksiyona girdiği gözlenmiştir. Ağırlıktaki azalma aşağıdaki reaksiyon sonucu PP'nin çözünmesi ve demir cevherinin O₂'ini kaybetmesi ile meydana gelmektedir.



Şekil 7.2'de % 10 PP atık plastik içeren numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı ağırlıklarının değişimi verilmiştir.



Şekil 7.2. % 10 PP atık plastik içeren numunelerin sıcaklık ile ağırlık değişimi.

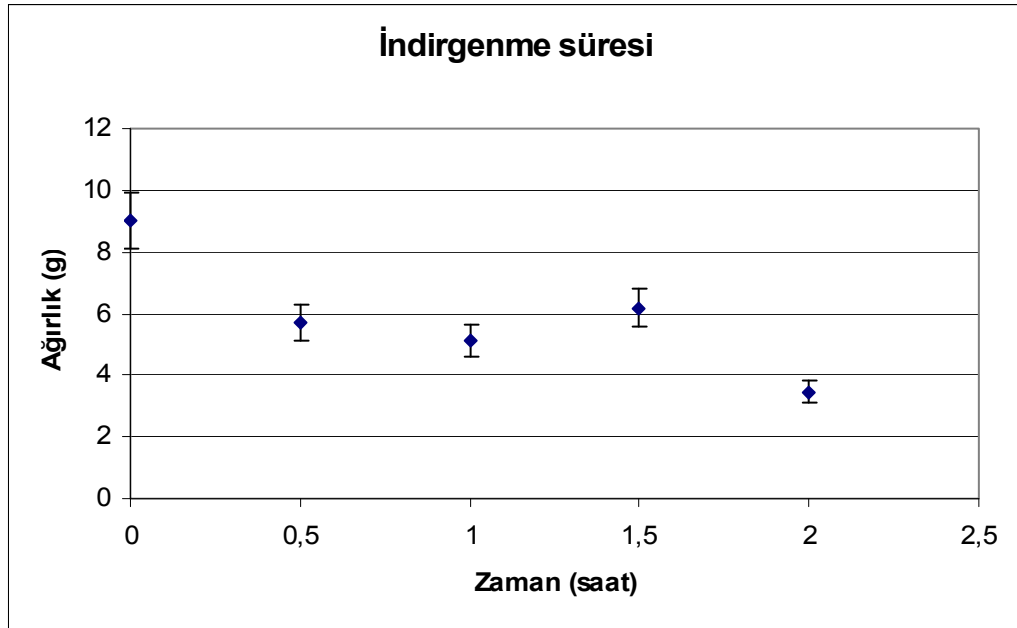
Sinterleme sıcaklığının 1300°C 'de olduğu durumda numunelerin neden seramik kroze ile reaksiyona girdiği tam olarak anlaşılammakla birlikte demir cevherinin indirgenmesi ve Fe-C denge diyagramındaki ötektik nokta olan 1150°C 'ye yaklaşılması sonucu ergime olabileceği kanısı ağır basmaktadır. Çalışmanın amacı PP-Demir cevheri-Seramik kroze reaksiyonlarını kapsamamaktadır ve bu konu ileri bir araştırmayı gerektirmektedir.

Çizelge 7.1. % 0,1-0,25 mm boyutundaki demir cevheri ve % 10 PP atık plastik içeren numunelerin 1,5 saat sürede değişik sıcaklıklarda sinterleme öncesi ve sonrası ağırlık değişimleri.

	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)
1200°C 1,5 saat	10	7,22
1250°C 1,5 saat	9,26	6,18
1300°C 1,5 saat	10	Seramik ile reaksiyona girdi.

7.2. İNDİRGENME SÜRESİ

Ham numunelerin, 1250°C 'de zamana bağılı sinterlenmesi ile ilk ve son ağırlıklarındaki değişimler, Çizelge 7.2'de gösterilmektedir. Şekil 7.3'ten görüldüğü üzere sinterleme sonrası numunelerin artan sinterleme zamanı ile numune ağırlığında azalma meydana gelmiştir. Ancak 1250°C ve 2 saat sinterleme süresinde numunelerde Bölüm 7.1 de bahsedilen kroze ile reaksiyonun kısmi olarak meydana geldiği gözlenmiştir. Sinterleme süresi ile ağırlıktaki azalmanın, PP'de bulunan C elementinin demir cevherindeki O_2 ile reaksiyon hızına dayandırılmıştır. Her ne kadar 0,5 ve 1 saat sinterleme zamanında ağırlık 1,5 saate nazaran biraz fazla azalmış görünse de manyetiklik testlerinde zayıf mıknatıslanma göstermiştir. Dolayısıyla en iyi mıknatıslık özelliği gösteren ve oransal ağırlık kaybı gösteren numunenin 1,5 saat sürede sinterlenen numune olduğu görülmüştür.



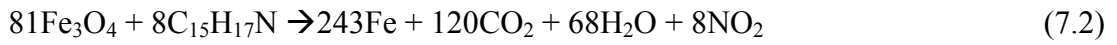
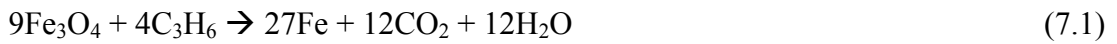
Şekil 7.3. % 10 PP atık plastik içeren numunelerin süre ile ağırlık değişimi.

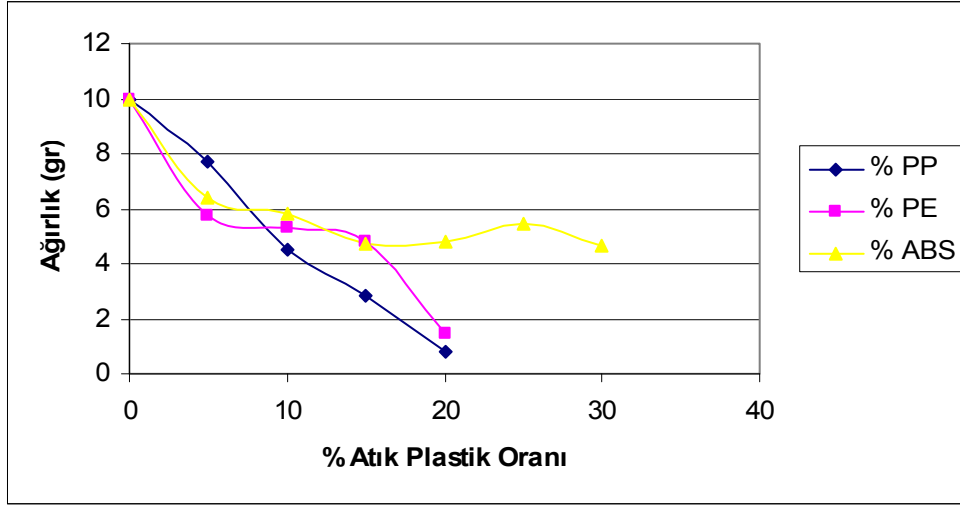
Çizelge 7.2. % 0,1-0,25 mm boyutundaki demir cevheri ve % 10 PP atık plastik içeren numunelerin 1250 ° C’de değişik sinterleme sürelerinde sinterleme öncesi ve sonrası ağırlık değişimleri.

	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)
1250 ° C, 30 dk	8,85	5,71
1250 ° C, 1 saat	9,26	5,11
1250 ° C, 1,5 saat	9,26	6,18
1250 ° C, 2 saat	8,45	3,46 (krozeye yapıştı)

7.3. İNDİRGEYİCİ ORANLARI

İndirgeyici olarak % 0,1-0,25 mm boyutundaki demir cevherine % 5- % 30 oranları arasında değişen PP, PE ve ABS atık plastikleri kullanılmıştır. Şekil 7.4 demir cevherine ilave edilen PP, PE ve ABS atık plastiklerin yaklaşık %10 oranına kadar benzer ağırlık kaybı olduğunu gösterirken, ağırlık kayıplarındaki azalmanın sırası ile PP, PE ve ABS’ de daha fazla olduğunu göstermiştir. Atık plastik çeşidine göre ağırlık kaybındaki azalmanın plastiklerde bulunan aşağıdaki reaksiyonlar sonucu plastikteki H in ve cevherdeki indirgenme olayı ile O₂ in harcanması olarak açıklanabilir.

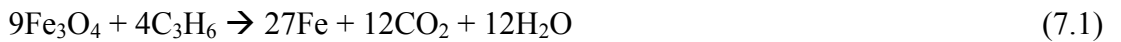




Şekil 7.4. Demir cevherine değişik oranlarda ilave edilen atık plastiklerin ağırlık değişimi.

Yaklaşık % 20 oranında PP, PE ve ABS karşılaştırıldığında ABS nin ağırlık kaybı diğerlerine oranla çok daha az görülmektedir. Bunun nedeni ABS yapısında bulunan birim miktardaki H oranının daha az olmasına dayandırılmıştır. PE, PP ve ABS de 1 gr' da bulunan H miktarı sırası ile 0,14, 0,14 ve 0,08 olarak hesaplanmıştır. % 10 civarında ağırlık kayıplarındaki benzerlikler ise gerçekte demir cevherinin tam indirgenmediğini ağırlık benzeşiminin ABS' ye üretim sırasında ilave edilen yanma geciktirici gibi katkı elemanlarından kaynaklandığı varsayılmaktadır. Bu say, indirgenme işlemi için yüksek miktarlarda ABS gerektirmesi ile de açıklanmaktadır. Gerçekten de, % 20 PE veya PP ilave ile numune ergir iken, % 30 ABS katkısı ile indirgenen numunelerdeki benzerlikler % 10 PE veya PP ile indirgenen numunelere benzemektedir.

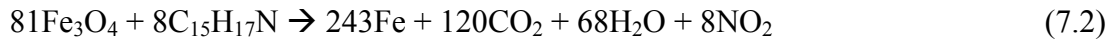
Aşağıdaki reaksiyonlara bağlı ağırlık kaybı hesaplamaları Çizelge 7.3, 7.4 ve 7.5'te verilmiş olup, Şekil 7.4 ile uyumluluk göstermektedir.



Çizelge 7.3. PP ilaveli demir cevheri hesaplamaları.

Atık plastik oranı	Teorik Fe (gr)	Teorik indirgenmemiş Fe (gr)	C (gr)	Teorik olarak indirgenmesi gereken (gr)	Tartılan (gr)
% 5 PP	3,21	3,29	artmadı	6,50	7,74
% 10 PP	4,65		0,24	4,89	4,54
% 15 PP	4,39		0,70	5,09	2,82
% 20 PP	4,13		1,17	5,30	0,77

% PP ilaveli hesaplamalar için bakınız Ek II.



Çizelge 7.4. ABS ilaveli demir cevheri hesaplamaları.

Atık plastik oranı	Teorik Fe (gr)	Teorik indirgenmemiş Fe (gr)	C (gr)	Teorik olarak indirgenmesi gereken (gr)	Tartılan (gr)
% 5 ABS	2,88	3,93	artmadı	6,81	6,39
% 10 ABS	4,65		0,16	4,81	5,85
% 15 ABS	4,39		0,63	5,02	4,75
% 20 ABS	4,13		1,09	5,22	4,82
% 25 ABS	3,88		1,56	5,44	5,43
% 30 ABS	3,62		2,02	5,64	4,62

% ABS ilaveli hesaplamalar için bakınız Ek III.



Çizelge 7.5. PE ilaveli demir cevheri hesaplamaları.

Atık plastik oranı	Teorik Fe (gr)	Teorik indirgenmemiş Fe (gr)	C (gr)	Teorik olarak indirgenmesi gereken (gr)	Tartılan (gr)
% 5 PE	3,21	3,29	artmadı	6,50	5,77
% 10 PE	4,65		0,24	4,89	5,32
% 15 PE	4,39		0,70	5,09	4,82
% 20 PE	4,13		1,17	5,30	1,48

% PE ilaveli hesaplamalar için bakınız Ek IV.

7.3.1. PP numuneler :

Çizelge 7.6'da değişik oranlarda PP katkılı demir cevheri numunelerinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetiklik özellikleri verilmiştir. % 5 PP katkılı demir cevheri numunelerinde manyetiklik özelliği yok iken, % 10 PP katkılı demir cevheri numunesinde en iyi manyetikleşme görülmüştür. % 20 PP katkılı demir cevheri numunesi ise dağılmış ve magnetiklik yönünden test edilememiştir.

Çizelge 7.6. % 5 – 20 PP içeren demir cevherinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği.

Atık plastik oranı	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Magnetik Özellik
% 5 PP	10	7,74	Yok
% 10 PP	10	4,54	İyi
% 15 PP	10	2,82	orta
% 20 PP	10	0,77	dağıldı

7.3.2. ABS numuneler :

Çizelge 7.7’de değişik oranlarda ABS katkılı demir cevheri numunelerinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetiklik özellikleri verilmiştir. % 5 ve % 10 ABS katkılı demir cevheri numunelerinde manyetiklik özelliği yok iken, % 25 ABS katkılı demir cevheri numunesinde en iyi manyetikleşme görülmüştür. Demir cevheri numunesine katılan ABS oranı arttıkça manyetikleşmenin daha iyileştiği görülmektedir. Ancak, % 25 ABS katkılı demir cevheri numunesinden sonra % 30 ABS katkılı demir cevheri numunesindeki manyetikleşmenin % 20 ABS katkılı demir cevheri numunesindeki manyetikleşme ile benzer olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.7. % 5 – 30 ABS içeren demir cevherinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği.

Atık plastik oranı	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Magnetik Özellik
% 5 ABS	10	6,39	az
% 10 ABS	10	5,85	az
% 15 ABS	10	4,75	orta
% 20 ABS	10	4,82	iyi
% 25 ABS	10	5,43	En iyi
% 30 ABS	10	4,62	iyi

7.3.3. PE numuneler :

Çizelge 7.8’de değişik oranlarda PE katkılı demir cevheri numunelerinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetiklik özellikleri verilmiştir. % 5 PE katkılı demir cevheri numunelerinde manyetiklik özelliği iyi iken, % 10 ve % 15 PE katkılı demir cevheri numunelerinde biraz daha düşük bir manyetikleşme görülmüştür. % 20 PE katkılı demir cevheri numunesi ise dağılmış ve magnetiklik yönünden test edilememiştir.

Çizelge 7.8. % 5- 20 PE içeren demir cevherinin ilk ağırlık ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği.

Atık plastik oranı	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Magnetik Özellik
% 5 PE	10	5,77	iyi
% 10 PE	10	5,32	orta
% 15 PE	10	4,82	orta
% 20 PE	10	1,48	dağıldı.

7.4. TOZ BOYUTU

Toz boyutu olarak; 0,1-0,25 mm, 0,25-0,50 mm, 0,50-1,0 mm aralığındaki 3 farklı toz boyutuna bağlı ağırlık kaybı değişimleri Şekil 7.5'te verilmiştir. Şekil 7.5'ten görüldüğü gibi toz boyutunun artması ile ağırlık kaybı da artmaktadır. Gerçekte bu durum teori ile çelişme gibi görünmektedir çünkü daha küçük boyutlu tozlarda yüzey alanının artması ile reaksiyon miktarının da artması beklenir. Artan toz boyutu ile numune ağırlıklarındaki azalma numune içerisinde yüzey alanının artmasından meydana gelen boşluk ile açıklanabilir. Artan boşluk oranı ile numune içerisindeki hava ve buna bağlı O₂ miktarı da artacaktır. Bu noktadan, indirgenme sırasında plastik yapısında bulunan C ve H öncelikle boşluklardaki hava ile reaksiyona girecek ve harcanacaktır. Çizelge 7.9, 7.10 ve 7.11'de indirgenme sonrası numunelerin ağırlık kayıplarının yansıra genel durumu hakkında da bilgi verilmektedir. İndirgenmenin bir göstergesi olarak manyetikleşme metalleşme oranı hakkında kaba bir fikir verebilir. Artan toz boyutu ile manyetikleşmede ki artış da yukarıdaki savı desteklemektedir.

Çizelge 7.9. Optimum şartlardaki atık plastik katkı % 0,10-0,25 mm boyutlarındaki demir cevherinin ilk ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği.

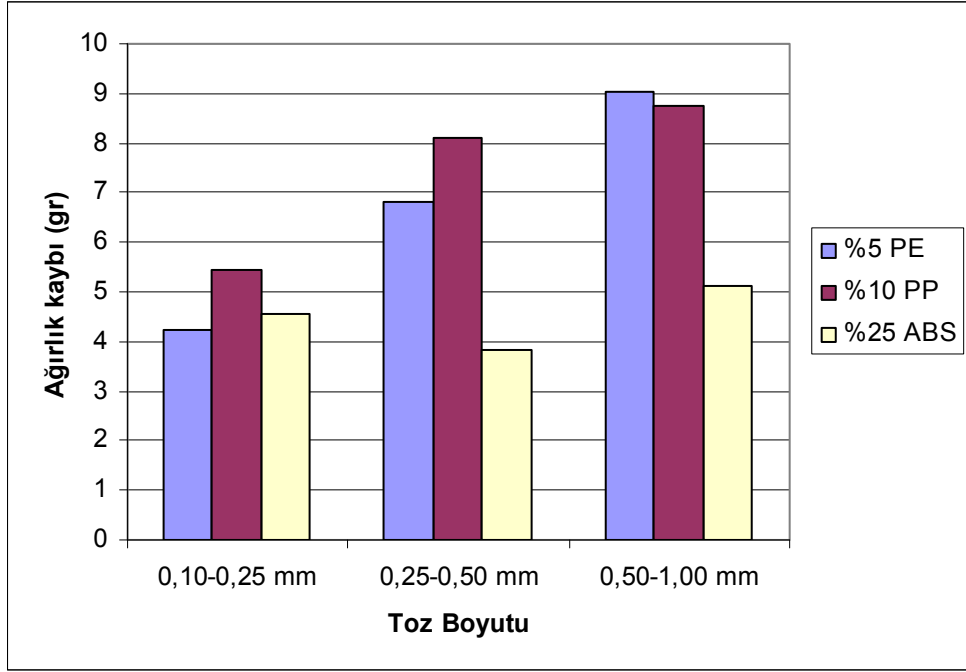
Atık plastik oranı	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Ağırlık Kaybı (gr)	Magnetik Özellik
% 5 PE	10	5,77	4,23	iyi
% 10 PP	10	4,54	5,46	iyi
% 25 ABS	10	5,43	4,57	iyi

Çizelge 7.10. Optimum şartlardaki atık plastik katkı % 0,25- 0,50 mm boyutlarındaki demir cevherinin ilk ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği.

Atık plastik oranı	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Ağırlık Kaybı (gr)	Magnetik Özellik
% 5 PE	10	3,17	6,83	iyi-dağıldı
% 10 PP	10	1,91	8,09	iyi-dağıldı
% 25 ABS	10	6,16	3,84	en iyi-dağıldı

Çizelge 7.11. Optimum şartlardaki atık plastik katkı % 0,5- 1,0 mm boyutlarındaki demir cevherinin ilk ve son ağırlık değişimleri ile magnetik özelliği.

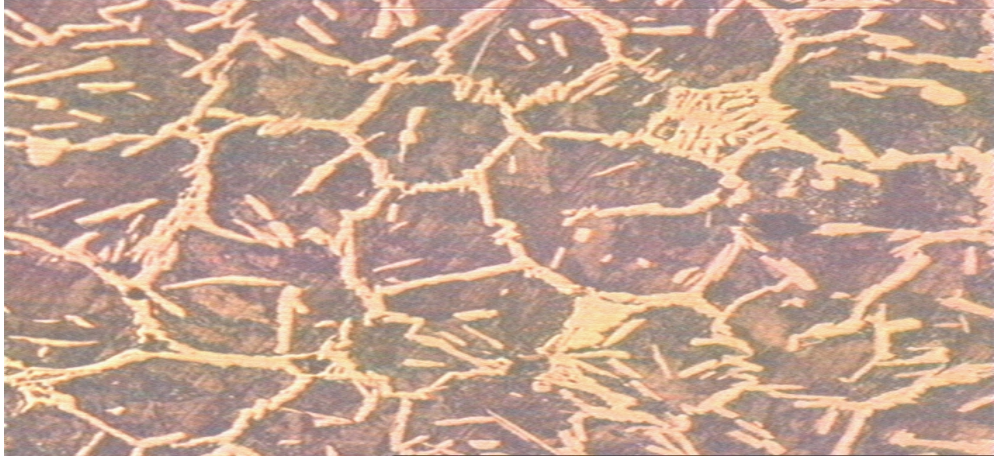
Atık plastik oranı	İlk Ağırlık (gr)	Son Ağırlık (gr)	Ağırlık Kaybı (gr)	Magnetik Özellik
% 5 PE	10	0,97	9,03	iyi-dağıldı
% 10 PP	10	1,25	8,75	iyi-dağıldı
% 25 ABS	10	4,86	5,14	en iyi-dağıldı



Şekil 7.5. Demir Cevheri toz boyutu ile ağırlık farkı değişimi

7.5. MİKROYAPI

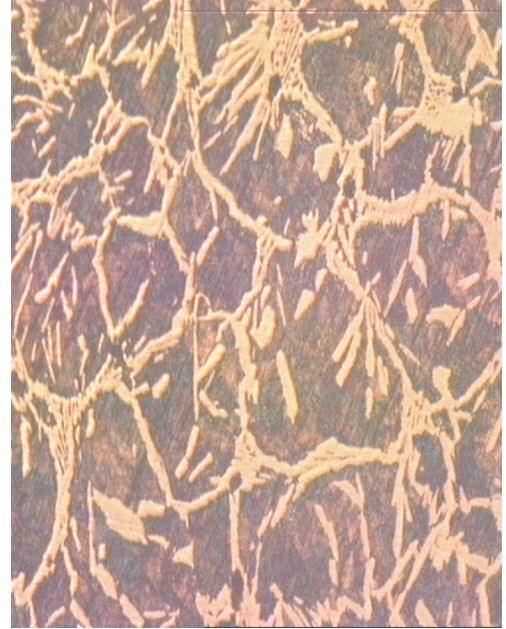
Şekil 7.6 sırası ile % 15 PE, PP ve ABS atık plastikleri ile indirgenmiş numunelerin yapısını göstermektedir. Mikro yapılar birbirine çok benzemektedir ve ağırlıklı olarak ferrit + perlit'den meydana gelmektedir. Burada dikkati çeken nokta yüksek fırından indirgenen pik demire nazaran yapıda ferrit fazının (parlak faz) belirgin olarak görülmesidir. Bu sonuç, indirgenme sonucunda yapıda fazla C kalmadığını işaret etmektedir. Diğer bir deyişle yapı ötektik Fe-C yapısından çok yüksek C'lu çeliklere benzemektedir. Bu sonuçlar daha önce yukarıda verilen teorik hesaplamalar ile de örtüşmektedir.



a. % 15 PE ile indirgenmiş numunenin yapısı.



b. % 15 PP ile indirgenmiş numunenin yapısı



c. % 15 ABS ile indirgenmiş numunenin yapısı

Şekil 7.6. % 15 PE, % 15 PP ve % 15 ABS atık plastikleri ile indirgenmiş numunelerin yapısı.

7.6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.6.1. Sonuçlar

- Demir cevheri atık PE, PP veya ABS ile başarılı bir şekilde indirgenebilmektedir.
- İndirgenme için sıcak karıştırma ve granülleme işlemi gerekmektedir.
- Artan sinterleme süresi ile indirgenme artmakla birlikte optimum indirgenme süresi 1,5 saat ve 1250⁰ C olarak tespit edilmiştir.
- İndirgenme işlemi için PE ve PP için yaklaşık % 10 atık plastik gerekirken bu oran ABS için % 25 olarak tespit edilmiştir.
- Fazla ABS oranı gereksinimi yapı içerisinde bulunan H miktarının azlığı ve yanma geciktirici elementlerin bulunmasına dayandırılmıştır.
- İndirgenme sonrası oluşan metaliklik miktarı artan toz boyutu ile artmıştır.
- İndirgenen numunelerin mikro yapıları tipik pik demir yapısından daha çok yüksek alaşımlı çeliklerin yapısı ile örtüşmektedir.

7.6.2. Öneriler

- Optimum sinterleme süresinin belirlenebilmesi için sinterleme zamanı daha dar aralıklarda çalışılabilir.
- İndirgenme kinetiği teorik olarak detaylı çalışılabilir ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılabilir.
- Toz boyutuna bağlı optimum toz boyutu-indirgenme çalışmaları yapılabilir.
- İndirgenme sonrası ötektik noktaya yakın dökme demir eldesi için plastik oranı ve C oranları çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- Akkurt, S., “Plastik Malzeme Bilgisi”, *Bilgi Yayınevi*, İstanbul, (1991).
- Ataker, İ.E., “Yüksek Fırında Ham Demir Üretimi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya- Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü*, İstanbul, 15-21 (1995).
- Aydın, S., “Dünya Sünger Demir Üretiminin Bugünkü Durumu”, *Metalurji Dergisi*, 41-46 (1990).
- Aydın, S., Solak, N.,Yük. Müh. Ersundu, A.E. “Elektrik Ark Fırınlarda Kullanılan Hurdaya Alternatif Hammaddeler”, *IV. Demir-Çelik Kongresi*, Karabük, 69-73 (2007).
- Aydın, H., “PVC Üretimi ve Katkı Maddeleri”, Eskişehir (2004).
- Burgert, P., “A Substitutue for Oil:Plastics” , *New Steel*, Nov. (1996).
- İnternet: Demir Çelik Üreticileri Derneği, “Türkiye’nin Hurda Talebi ve Global Piyasalar Üzerindeki Etkisi”, http://www.dcud.org.tr/sector/Turkiye_hurda.doc , (2008).
- Dinç, Y., “Türkiye Demir ve Çelik Sektöründe Yeni Bir Teknoloji:Sünger Demir Kullanımı”, *III. Demir - Çelik Kongresi ve Sergisi*, Kdz.Ereğli, Zonguldak, 323-324 (2005).
- DPT VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı**, “Petrokimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, DPT:2563-ÖİK:579, Ankara, 375 (2001).
- DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı**, “ Demir Cevheri Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, (1998).
- DPT VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı**, “ Plastik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, DPT:2547-ÖİK:563, Ankara, (2001).
- Ereğli Demir Çelik Fab. T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü** Yayını, “ Yüksek Fırın Prosesi”, Ereğli, 231-243 (1991).
- Erünsal, E., “Atık Plastik Malzemelerin Yüksek Fırınlara Enjeksiyonu”, *Erdemir Test , Kalite ve Teknoloji Baş Md., Araştırma ve Geliştirme Md*, Mayıs (2002).
- Furukawa, T., “Plastics as Ironmarking Fuel at NKK”, *New Steel*, May (1998).
- Gojic, M. , Kozuh, S. , “Development of Direct Reduction Processes and Smelting Reduction Processesfort he Steel Production” *Kem Ind 55* (2006).

İnternet: Türk Dil Kurumu, “Büyük Türkçe Sözlük”,
<http://tdkterim.gov.tr/bts/?kategori=veritbn&kelimesec=260853>, (2008).

İnternet: Vikipedi Özgür Ansiklopedi,
http://tr.wikipedia.org/wiki/Akrilonitril_b%C3%BCtadien_stiren, (2008).

İnternet: Vikipedi Özgür Ansiklopedi,
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Polipropilen>, (2008).

İnternet: Tam Çelik EGS “Elektrik Ark Ocağı ile Demir Çelik Üretimi”,
<http://www.arcfurnace.com/Tr/content3.asp?m1=1&m2=2&m3=1>, (2008).

İnternet: Erdemir,
<http://www.erdemir.com.tr>, (2008).

İnternet: İsdemir,
<http://www.isdemir.com.tr>, (2008).

İnternet: Kardemir,
<http://www.kardemir.com>, (2008).

İnternet: Kimyaevi,
<http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=550000100>, (2008).

İnternet: Kimyaevi,
<http://www.kimyaevi.org/pdfler/850000040.pdf>, (2008).

İnternet: KimyaMuhendisi.com,
http://www.kimyamuhendisi.com/index.php?option=com_docman&task=doc_details&gid=518-8k, (2008).

İnternet: KimyaMuhendisi.com,
http://www.kimyamuhendisi.com/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=28&Itemid=28, (2008).

İnternet: Kobelco Cranes Europe Ltd.,
<http://www.kobelco.co.jp/p108/fastmet/img/flow.gif>, (2007).

İnternet: Metal World Technical Magazine “Malzeme, Metalurji, Otomasyon ve Üretim Teknolojisi”,
<http://www.metalworld.com.tr/tr/dosya.asp?ID=11&Grup=arsiv>, (2008).

Kardemir Proses Akım Şeması (2008).

Kato, K., Nomura, S., Uematsu, H., “ Development of Waste Plastics Recycling Process Using Coke Ovens”, *Nippon Steel Technical Report, No: 87* January : 67-69 (2003).

Maki, A., Ariyama, T., “Ironmaking Technologies Contributing to the Steel Industry in the 21 st Century”, *NKK Technical Review, No:88* : 10-17 (2003).

Maldonado-Ru'ız, S. I., Mart'mez, D.I., Velasco, A., Col'as, R., “Wear of white cast irons by impact of direct reduced iron pellets”, *Wear* 259, 361-366 (2005).

Mark, F. E., “Pre-treated Shredder Residue Feedstock Recycling in a Blast Furnace Process” , *Plastics in End-of-Life Vehicles*, 1-2 (2002).

Midrex Technologies Inc., 2006 World Direct Reduction Statics, (2007).

Okuwaki, A., “ Feedstock recycling of plastics in Japan” , *Polymer Degradation and Stability* 85 : 982-988 (2004).

Özgen, N., “Yüksek Fırında Kok Kalitesi”, *Ereğli Demir Çelik Fab. T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü Yayınları*, Ankara, 2-7 (1986).

Sarıdede, M. N., “Yüksek Fırında Atık Plastik Kullanımı”, *Metallurji Dergisi*, 58-63 (2004).

Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı G. “Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitabevi*, İstanbul (1998).

Steffen, R., Lungen, H.B., Stand der direktreduktion, *Stahl und Eisen* 112, No:6,(1994).

Tukker, A., Groot , de H., Simons L., Wieggersma, S., “Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC And Other Resins)” *TNO Report* STB-99-55 Final, TNO Institute of Strategy, Technology and Policy, Netherlands, December 1999.

Türkmen, M. , Türen, Y., Candan, Ş., Candan, E., “Demir Cevherinin Atık Plastikler Kullanılarak İndirgenmesi”, *IV. Demir-Çelik Kongresi*, Karabük, 267-269 (2007).

Yaşar, H., “Plastikler Dünyası”, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası*, Ankara Mayıs (2001).

Yazıcı, S. , Nehrozoğlu, A., Kavaklı, M. “Plastik Atıkların Zonguldak Kömürüne İlave Edilerek Pilot Test Fırınında Koklaştırılması ve Kok Kalitesinin İncelenmesi”, *IV. Demir - Çelik Kongresi*, Karabük, 251-252 (2007).

Yörük, S. , Ort, N., “Direkt İndirgeme Prosesleri (Sünger Demir Üretim Prosesleri)”, *IV. Demir-Çelik Kongresi*, Karabük, 155-164 (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Serap ERTAN* 1971'de Karabük'te doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 1989 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1994 yılında mezun oldu. 1996-2002 yılları arasında Kardemir A.Ş Kalite Yönetim Müdürlüğünde Laboratuvar Mühendisi olarak çalıştı. 2003 yılından beri aynı Müdürlükte Laboratuvarlar Başmühendisliği görevini sürdürmektedir. 2006 yılında ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans programını, halen Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı altında sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

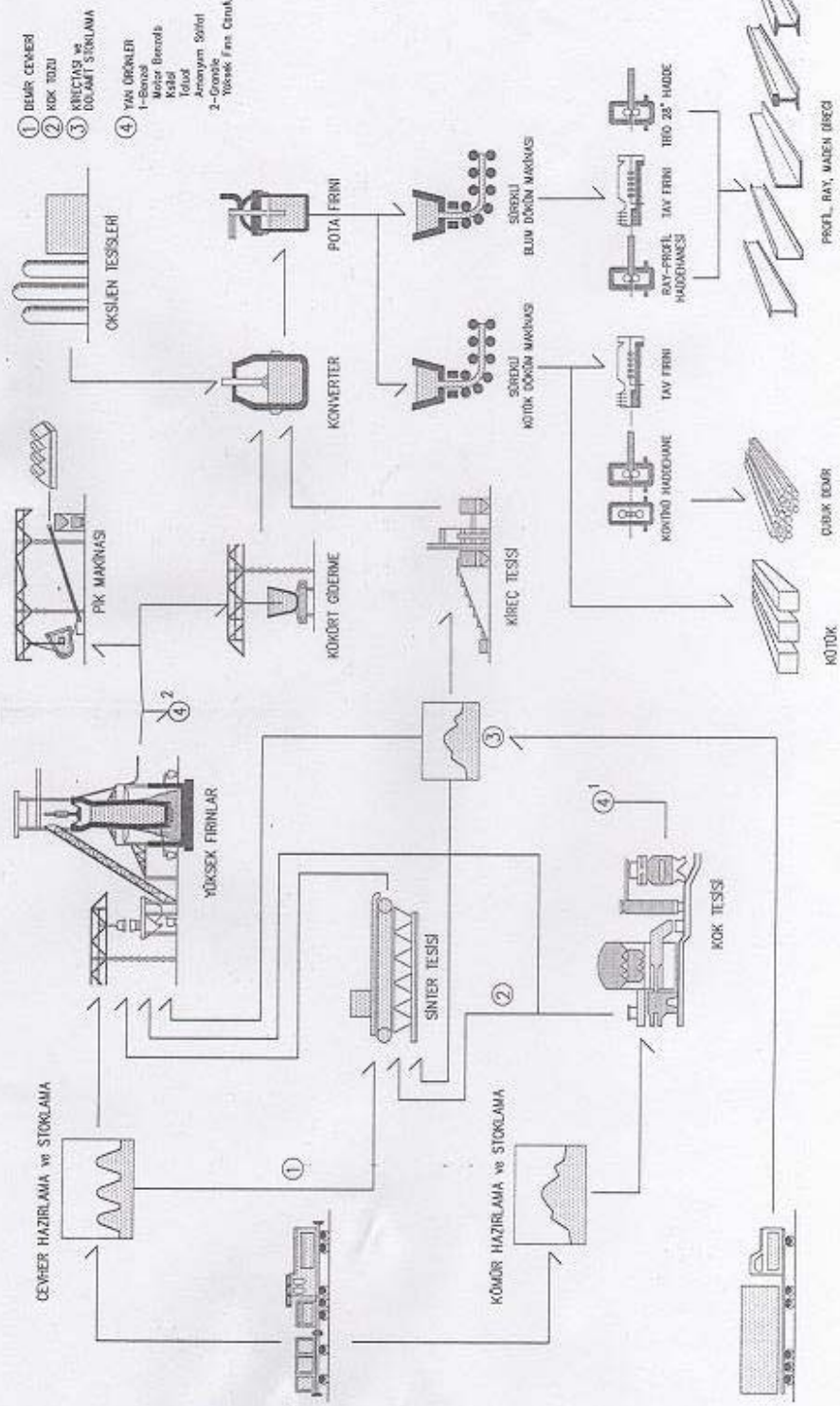
Adres: Yenişehir Çiğdem Sokak No : 3/4
KARABÜK

Tel: (370) 418 2243

E-posta: sertan@kardemir.com

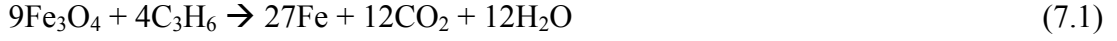
* Tezi hazırlayan öğrenci

KARDEMİR PROSES AKIM ŞEMASI



EK II

a. % 5 PP katkılı demir cevheri :



Fe : 56 g/mol , O : 16 g/mol

Fe_3O_4 : 232 g/mol

C_3H_6 : 42 g/mol

10 g numune (9,5 g Fe_3O_4 , 0,5 g C_3H_6)

2088 g Fe_3O_4 de 168 g C_3H_6 var ise 0,5 g C_3H_6 6,21 g Fe_3O_4 te vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $6,21 \times 51,68/100 = 3,21\text{g Fe}$

$9,5 - 6,21 = 3,29\text{ g indirgenmemiş } \text{Fe}_3\text{O}_4$

$3,21 + 3,29 = 6,50\text{ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)}$

b. % 10 PP katkılı demir cevheri :

10 g numune (9 g Fe_3O_4 , 1 g C_3H_6)

2088 g Fe_3O_4 de 168 g C_3H_6 var ise 9 g Fe_3O_4 için 0,72 g C_3H_6 gereklidir.

$1 - 0,72 = 0,28\text{ g fazla PP}$

42 g C_3H_6 da 36 g C var ise 0,28 g C_3H_6 da 0,24 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $9 \times 51,68/100 = 4,65\text{ g Fe}$

$4,65 + 0,24 = 4,89\text{ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)}$

c. % 15 PP katkılı demir cevheri :

10 g numune (8,5 g Fe_3O_4 , 1,5 g C_3H_6)

2088 g Fe_3O_4 de 168 g C_3H_6 var ise 8,5 g Fe_3O_4 için 0,68 g C_3H_6 gereklidir.

$1,5 - 0,68 = 0,82\text{ g fazla PP}$

42 g C_3H_6 da 36 g C var ise 0,82 g C_3H_6 da 0,70 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $8,5 \times 51,68/100 = 4,39\text{ g Fe}$

$4,39 + 0,70 = 5,09\text{ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)}$

d. % 20 PP katkılı demir cevheri :

10 g numune (8 g Fe_3O_4 , 2 g C_3H_6)

2088 g Fe_3O_4 de 168 g C_3H_6 var ise 8 g Fe_3O_4 için 0,64 g C_3H_6 gereklidir.

2 - 0,64 = 1,36 g fazla PP

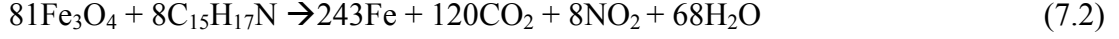
42 g C_3H_6 da 36 g C var ise 1,36 g C_3H_6 da 1,17 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $8 \times 51,68/100 = 4,13$ g Fe

$4,13+1,17 = 5,30$ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

EK III

a. % 5 ABS katkılı demir cevheri :



Fe : 56 g/mol , O : 16 g/mol

Fe_3O_4 : 232 g/mol

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$: 211 g/mol

10 gr numune (9,5 g Fe_3O_4 , 0,5 g $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$)

18792 g Fe_3O_4 de 1688 g $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ var ise 0,5 g ABS için 5,57 g Fe_3O_4 gereklidir.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $5,57 \times 51,68/100 = 2,88$ g Fe

$9,5 - 5,57 = 3,93$ g indirgenmemiş Fe_3O_4

$2,88 + 3,93 = 6,81$ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

b. % 10 ABS katkılı demir cevheri :

10 g numune (9 g Fe_3O_4 , 1 g $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$)

18792 g Fe_3O_4 de 1688 g $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ var ise 9 g Fe_3O_4 için 0,81 g $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ gereklidir.

$1 - 0,81 = 0,19$ g fazla ABS

211 g ABS de 180 g C var ise 0,19 g ABS de 0,16 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $9 \times 51,68/100 = 4,65$ g Fe

$4,65 + 0,16 = 4,81$ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

c. % 15 ABS katkılı demir cevheri :

10 g numune (8,5 g Fe_3O_4 , 1,5 g $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$)

18792 gr Fe_3O_4 de 1688 gr $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ var ise 8,5 gr Fe_3O_4 için 0,76 gr $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ gereklidir.

$1,5 - 0,76 = 0,74$ gr fazla ABS

211 gr ABS de 180 gr C var ise 0,74 gr ABS de 0,63 gr C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $8,5 \times 51,68/100 = 4,39$ gr Fe

$4,39 + 0,63 = 5,02$ gr toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

d. % 20 ABS katkılı demir cevheri :

10 g numune (8 g Fe₃O₄, 2 g C₁₅H₁₇N)

18792 g Fe₃O₄ de 1688 g C₁₅H₁₇N var ise 8 g Fe₃O₄ için 0,72 g C₁₅H₁₇N gereklidir.

2 - 0,72 = 1,28 g fazla ABS

211 g ABS de 180 g C var ise 1,28 g ABS de 1,09 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $8 \times 51,68/100 = 4,13$ g Fe

4,13+1,09 = 5,22 g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

e. % 25 ABS katkılı demir cevheri :

10 g numune (7,5 g Fe₃O₄, 2,5 g C₁₅H₁₇N)

18792 g Fe₃O₄ de 1688 g C₁₅H₁₇N var ise 7,5 g Fe₃O₄ için 0,67 g C₁₅H₁₇N gereklidir.

2,5 - 0,67 = 1,83 g fazla ABS

211 g ABS de 180 g C var ise 1,83 g ABS de 1,56 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $7,5 \times 51,68/100 = 3,88$ g Fe

3,88+1,56 = 5,44 g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

f. % 30 ABS katkılı demir cevheri :

10 g numune (7 g Fe₃O₄, 3 g C₁₅H₁₇N)

18792 g Fe₃O₄ de 1688 g C₁₅H₁₇N var ise 7 g Fe₃O₄ için 0,63 g C₁₅H₁₇N gereklidir.

3 - 0,63 = 2,37 g fazla ABS

211 g ABS de 180 g C var ise 2,37 g ABS de 2,02 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $7 \times 51,68/100 = 3,62$ g Fe

3,62+2,02 = 5,64 g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)

EK IV

a. % 5 PE katkılı demir cevheri :



(7.3)

Fe : 56 g/mol , O : 16 g/mol

Fe₃O₄ : 232 g/mol

C₂H₄ : 28 g/mol

10 g numune (9,5 g Fe₃O₄, 0,5 g C₂H₄)

696 g Fe₃O₄ de 56 g C₂H₄ var ise 0,5 g C₂H₄ 6,21 g Fe₃O₄ te vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $6,21 \times 51,68/100 = 3,21\text{g Fe}$

$9,5 - 6,21 = 3,29\text{ g indirgenmemiş Fe}_3\text{O}_4$

$3,21 + 3,29 = 6,50\text{ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)}$

b. % 10 PE katkılı demir cevheri :

10 g numune (9 g Fe₃O₄, 1 g C₂H₄)

696 g Fe₃O₄ de 56 g C₂H₄ var ise 9 g Fe₃O₄ için 0,72 g C₂H₄ gereklidir.

$1 - 0,72 = 0,28\text{ g fazla PE}$

28 g C₂H₄ da 24 g C var ise 0,28 g C₂H₄ da 0,24 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $9 \times 51,68/100 = 4,65\text{ g Fe}$

$4,65 + 0,24 = 4,89\text{ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)}$

c. % 15 PE katkılı demir cevheri :

10 g numune (8,5 g Fe₃O₄, 1,5 g C₂H₄)

696 g Fe₃O₄ de 56 g C₂H₄ var ise 8,5 g Fe₃O₄ için 0,68 g C₂H₄ gereklidir.

$1,5 - 0,68 = 0,82\text{ g fazla PE}$

28 g C₂H₄ da 24 gr C var ise 0,82 g C₂H₄ da 0,70 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $8,5 \times 51,68/100 = 4,39\text{ g Fe}$

$4,39 + 0,70 = 5,09\text{ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)}$

d. % 20 PE katkılı demir cevheri :

10 g numune (8 g Fe₃O₄, 2 g C₂H₄)

696 g Fe₃O₄ de 56 g C₂H₄ var ise 8 g Fe₃O₄ için 0,64 g C₃H₆ gereklidir.

2 - 0,64 = 1,36 g fazla PP

28 g C₂H₄ da 24 g C var ise 1,36 g C₂H₄ da 1,17 g C vardır.

Manyetit cevheri % 51,68 Fe içermektedir. $8 \times 51,68/100 = 4,13$ g Fe

$4,13+1,17 = 5,30$ g toplam (teorik olarak indirgenmesi gereken)