



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**DEMİR-ÇELİK TESİSİ TUFALININ KOK  
KÖMÜRÜ İLE İNDİRGENEBİLİRLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**Kamil MAMMADOV**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Aralık-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Kamil Mammadov tarafından hazırlanan “Demir-Çelik Tesisi Tufalinin Kok Kömürü İle İndirgenebilirliğinin Araştırılması” adlı tez çalışması 26/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY

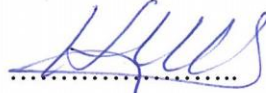
#### Danışman

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza



Kamil MAMMADOV

26.12.2019

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## DEMİR-ÇELİK TESİSİ TUFALİNİN KOK KÖMÜRÜ İLE İNDİRGENEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

**Kamil MAMMADOV**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Salih AYDOĞAN**

**2019 49 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Salih AYDOĞAN  
Dr. Öğr.Üyesi Ali ARAS  
Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY**

Bu çalışmada Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'ne ait tufal numunesinin kok kömürü etkisinde indirgenebilirliği araştırılmıştır. Deneyler; sıcaklığı 1600 °C'a ayarlanabilen metalurjik bir fırında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda sıcaklığın, bağlayıcı (Na-bentonit) oranının ve pelet çapının indirgeme verimine olan etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak indirgeme veriminin arttığı pelet çapı arttıkça indirgeme veriminin düştüğü ve bağlayıcı oranının indirgeme verimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Kinetik değerlendirme kullanılarak tufalin kok kömürü etkisinde indirgenebilirliğinin “küçülen çekirdek modeli” ile uyumlu olduğu ve “ $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_d t$ ” ile ifade edildiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 900-1050 °C sıcaklık aralığında 444,77 kJ/mol, 1050-1150 °C sıcaklık aralığında ise 24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pelet çapının indirgeme verimine etkisi  $(d)^{-1,963}$  olarak hesaplanmıştır. Difüzyon modeli kullanılarak bulunan yarı ampirik model aşağıdaki gibidir.

900-1050 °C aralığı için;

$$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n.(e^{-444770/(R.T)}).(d)^{-1,963}.(Na-bentonit\ oranı)^1).t$$

1050-1150 °C aralığı için;

$$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n.(e^{-24000/(R.T)}).(d)^{-1,963}.(Na-bentonit\ oranı)^1).t$$

**Anahtar Kelimeler:** İndirgeme, Kok kömürü, Pelet, Sünger demir, Tufal, Wüstit

## ABSTRACT

## MS THESIS

# DETERMINATION OF REDUCIBILITY OF IRON AND STEEL PLANT SCALE WITH COKE

**Kamil MAMMADOV**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Mining Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Salih AYDOĞAN**

**2019 49 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Salih AYDOĞAN  
Assist. Prof. Dr. Ali ARAS  
Assoc. Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY**

In this study, the reducibility of the steel plant scale sample of Kroman Çelik Sanayii A.Ş. under the influence of coke was investigated. Experiments were conducted using a metallurgical furnace which temperature can be adjusted to 1600° C. In this study, effects of temperature, binder ratio (Na-bentonite) and pellet diameter on reduction efficiency were investigated.

According to the results, it was found that reduction efficiency increased with increasing temperature, decreased with pellet diameter increased and binder ratio has not significant effect on the reduction efficiency.

Using kinetic evaluation, it was determined that the reducibility of steel plant scale under the influence of coke was compatible with the “shrinking core model”. The determined model can be expressed as “ $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_d t$ ”

The activation energy calculated in the temperature range of 900-1050 °C and 1050-1150 °C was found to be 444.77 kJ/mol and 24 kJ/mol, respectively. The effect of pellet diameter on reduction efficiency was determined as  $(d)^{-1.963}$ . The semi-empirical model found using the diffusion model is presented follows.

For the temperature range covering 900-1050 °C;  
 $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n \cdot (e^{-444770/(R \cdot T)} \cdot (d)^{-1.963} \cdot (Na\text{-bentonite content})^1) \cdot t$

For the temperature range covering 1050-1150 °C;  
 $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n \cdot (e^{-24000/(R \cdot T)} \cdot (d)^{-1.963} \cdot (Na\text{-bentonite content})^1) \cdot t$

**Keywords:** Reduction, Coke, Pellet, Sponge iron, Steel plant scale, Wustite

## ÖNSÖZ

Benim için 2017 yılında başlayan bu yolculukta, düşüncelerimi ve maksatlarımı bugün istediğim şekilde sunmamda yardımcı olan herkese; başta bana yol gösteren, kendisine ne zaman danışsam kıymetli zamanımı ayırıp sabır ve hoşgörü ile yardımlarını esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Dr. Salih Aydoğan olmak üzere teşekkür etmek isterim. Ders ve tez döneminde iki yıl boyunca büyük bir ilgiyle engin bilgilerini benimle paylaşan diğer iki hocam Prof. Dr. Alper Özkan ve Dr. Öğr. Üyesi Ali Aras hocalarıma da sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ailemden uzak olduğum için burada benim için aile gibi olan bölüm başkanı Prof. Dr. İhsan Özkan başta olmakla bölüm çalışanları, zamanımın çoğunu laboratuarda paylaştığım Tekniker İbrahim Küçük, her zaman desteğini hissettiğim Arş. Gör. Mehmet Uzbaş olmak üzere hepsine içten minnettarlığımı bildiririm.

Onlardan uzakta olmama rağmen her zaman olduğu gibi bana destek olan ve güvenen aileme ömrüm boyunca minnettar kalacağım.

Geçtiğim bu yolun; burada yaşadığım olayların gelecek hedeflerimde bana oldukça çok şeyler kattığını da dikkate alarak, verdiği bu şans için Türkiye Cumhuriyeti'ne, Selçuk Üniversitesi'ne ve Konya Teknik Üniversitesi'ne de şükranlarımı sunmak isterim.

Kamil MAMMADOV  
KONYA- 2019

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. DÜNYADA VE TÜRKİYE’DE DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİ.....</b>	<b>4</b>
2.1. Demir Cevherlerinin Üretim Teknolojileri.....	5
2.1.1. Midrex yöntemi.....	5
2.1.2. Hyl yöntemi.....	6
2.1.3. Hyl III yöntemi.....	7
2.1.4. İndirgeyici olarak katıların kullanıldığı yöntemler.....	7
2.1.5. SL/RN yöntemi.....	8
2.1.6. Fastmet yöntemi.....	9
2.1.7. ITmK3 yöntemi.....	10
<b>3. MATERYAL VE METOD.....</b>	<b>12</b>
3.1. Materyal.....	12
3.2. Metod.....	16
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>18</b>
4.1. Bulgular.....	18
4.1.1. Sıcaklığın indirgeme verimine etkisi çalışmaları.....	18
4.1.2. Bağlayıcı (Na-bentonit) oranının indirgeme verimine etkisi çalışmaları.....	19
4.1.3. Pelet çapının indirgeme verimine etkisi çalışmaları.....	21
4.2. Tartışma.....	22
4.2.1. Kinetik analiz.....	24
4.2.2. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	27
4.2.3. Pelet çapının etkisinin incelenmesi.....	33
4.2.4. Bağlayıcı miktarının etkisinin incelenmesi.....	35
4.3. İndirgeme Hızının Belirlenmesi.....	35
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>37</b>
5.1. Sonuçlar.....	37
5.2. Öneriler.....	38
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>39</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>41</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

kg: Kilogram  
mm: Milimetre  
 $\mu\text{m}$ : Mikrometre  
t: Ton  
mL: Mililitre  
kcal: Kilokalori  
kJ: KiloJoule  
mol: Maddenin molekül miktarı  
C: Karbon  
CO: Karbon monoksit  
CO<sub>2</sub>: Karbon dioksit  
Fe: Demir  
FeO: Wustit  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Hematit  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Manyetit  
T: Sıcaklık  
H<sub>2</sub>: Hidrojen  
Ea: Aktivasyon enerjisi  
K: Kelvin  
R: İdeal gaz sabiti  
°C: Derece Selsüs

### Kısaltmalar

BOF: Bazik Oksijen Fırını  
EAF: Elektrik Ark Fırını  
DRİ: Doğrudan İndirgenmiş Demir  
TGA: Termogravimetrik Analiz Cihazı  
DTA: Diferensial Termal Analiz



## 1. GİRİŞ

Demir cevherlerinden demir-çelik üretimi çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Uzun yıllardan beri en çok kullanılan demir üretimi yöntemi ise yüksek fırın teknolojisidir. Bu yöntemde cevher, flux ve indirgeyici materyal beraber kullanılmaktadır. İndirgeyici olarak kaliteli kömürlerden üretilen kok kömürü kullanılmaktadır. Kok kömürü ülkemizde üretilen taş kömüründen elde edilirken, ihtiyacın büyük bir kısmı yurt dışından tedarik edilmektedir (Gündoğdu, 2013).

Bu yöntemde ortaya çıkan curuf, baca tozları ve CO<sub>2</sub> gibi sera gazları çevreyi olumsuz etkileyebilmektedir. Buradan elde edilen yüksek karbonlu demire pik demir adı verilmektedir. Elde edilen bu demir piyasaya satılırken sanayinin birçok yerinde kullanılmaktadır. Çelik üretimi ise yüksek fırın sürecinde bazik oksidasyon fırınlarında (BOF) ergimiş haldeki pik demir bünyesinde bulunan karbonun bir kısmını saf oksijenle giderilmesi ile çelik üretim süreci başlamaktadır. Ancak son yıllarda ülkemizde yüksek fırın teknolojisi ile üretilen pik demir miktarı azalmış, ihtiyacın geri kalanı yurtdışından ithal edilmeye başlanmıştır. Çelik üretim firmaları daha çevreci ve ekonomik olduklarını düşündükleri hurdaların elektrik ark fırınlarında (EAF) ergitildiği yönteme doğru üretimlerini kaydırmışlardır. Bu yöntemde kullanılan hurda materyalin büyük bir çoğunluğu yurt dışından ithal edilmektedir. Bu yöntemde ayrıca ön ısıtma amacıyla doğal gaz, ergitme safhasında ise yoğun bir şekilde elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Yüksek fırın teknolojisine göre kullanılan enerji miktarı azalmakla birlikte elde edilen çeliğin vasıfları konusunda sıkıntılar yaşanmaktadır. Bunun en önemli sebebi, uygun vasıfta ve özellikte hurdaların temin edilmemesi gösterilebilir.

Yüksek fırın teknolojisinde oldukça yüksek miktarda baca tozu meydana gelmekte, baca tozunda ağırlıkça yaklaşık %45 FeO, %30-35 C ve sistemden buharlaşarak baca içerisinde yoğunlaşan çinko ve kurşun bulunabilmektedir. Baca tozları sinter üretiminde kullanılarak tekrar sisteme beslenebilirken elde edilen cüruf ise önemli bir çevresel problem olarak sistemde yerini almaktadır. Elektrik ark fırınlarında ise cüruf miktarı yüksek fırın teknolojisine göre kıyaslanamayacak kadar azdır. Yüksek fırın teknolojisi; her zaman uygun vasıfta hurda temin edilmemesi, kapasitesinin yüksek olması ve demir üretiminde kullanılabilen bütün Fe cevherlerinin bu sistemde kullanılabilir olması nedeni ile popülerliğini korumaktadır. Buna rağmen bu sistemin en önemli problemi alkali sorunudur. Cevher içerisinde bulunabilen Na ve K gibi alkaliler yüksek sıcaklıkta fırın tuğlalarını (refrakter) bozarak (asit-baz reaksiyonu) fırının ömrünü azaltmaktadır.

Bu nedenle yerli Fe cevherlerinde/konsantrelerinde normalden fazla bulunan alkaliler nedeni ile yurt dışından ithal edilen cevherlerde sistemde yerli cevherlerle paçal yapılarak kullanılmaktadır. Yani yüksek fırın teknolojisi ile demir üretimi hem uygun vasıftaki cevher açısından hem de kok kömürü açısından ithalata bağlıdır (Gündüz, 2013).

Çelik üretimi birçok şekilde gerçekleştirilebilmektedir. En yaygın üretim şekli; yüksek fırından elde edilen yüksek karbonlu ergimiş haldeki sıvı demirden gerçekleştirilmektedir. Yüksek karbonlu bu demir bazik oksijen fırını (BOF) içerisine alınarak ergimiş demir içerisine fırının altından saf oksijen verilir. Saf oksijen yüksek karbonlu ergimiş demir içerisinden geçerek karbonun bir kısmını karbon dioksit ve karbon monoksit'e çevirir. Karbon oranı istenen çelik üretimine uygun hale gelene kadar bu işlem devam eder. Bir diğer yöntem ise hurda demirden çelik üretimi yöntemidir. Bu işlem elektrikli ark fırınlarında (EAF) gerçekleştirilir. EAF'na sadece hurda demir eklenmez, karbon oranı ayarlayabilmek için bazen pik demir de eklenmektedir. Hurdanın çeşitli kaynaklardan elde edilmiş olması, üretilmesi istenen çeliğin kalitesini etkilediğinden sünger demir veya demir tanesi de bu fırına ilave edilebilmektedir. EAF'dan veya bazik oksijen fırınlarından alınan ergimiş haldeki demir çeşitli şekillerde çekilerek istenilen profillerde çelikler üretilebilmektedir. Bu esnada hava ile temas eden sıcak çelik yüzeyinde demir oksit tabakaları meydana gelmektedir. Haddehanelerde çeliğin şekillerinin korunması, özellikle slab ve kütük yüzeyinin soğutulması esnasında, ki burada sıcaklık 1100-1300 °C, sıcaklık ve oksitleyici ortam nedeni ile kütük, slab, ingot ve çeşitli profildeki demirli malzeme yüzeyinde oluşan demir oksit tabakasına "hadde tufalı" denilmektedir. Metal yüzeyinden bu oksitli tabakanın temizlenmesi ise yüksek basınçlı ve debili su ile gerçekleştirilmektedir. Oksidasyon süreci demir oksitlerinin indirgenme sürecinin tersi yönünde işlemektedir (Liu ve ark., 2004).



Demir oksitlenerek önce wüstite (FeO), sonra manyetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), daha sonra ise hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dönüşmektedir. Oluşan haddehane tufalının bünyesinde yaklaşık %95 oranında wüstit, geriye kalan %5'in içinde ise çeşitli oranlarda hematit ve manyetit bulunmaktadır. Yani elde edilen tufalın (wüstit, manyetit ve hematit karışımı) büyük bir

çoğunluğu wüstitten oluşmaktadır. Tufal haddehanelerde sudan arındırıldıktan sonra bir stoklama alanına atılarak orada bekletilmekte ve atık olarak nitelendirilmektedir.

Çelik fabrikalarındaki bu atığın önemi yüksek oranda (en az %60 Fe) demir içermesi nedeni ile gittikçe artmaktadır. Ülkemizdeki demir-çelik fabrikalarında meydana gelen tufalın miktarı net olarak bilinmemektedir. Ancak üretilen toplam çeliğin yaklaşık %3'ü oranında tufal oluştuğu sanılmaktadır. Tufal sıcak yüzeye püskürtülen suyun basıncı ve oluşan tufalın tabaka yapısı nedeni ile çok geniş bir tane boyutu aralığına sahiptir. Bu nedenle yüksek fırına beslenmesi mümkün değildir. Tane boyutunu büyüten peletleme veya sinterleme gibi yöntemlerle tekrar yüksek fırına beslenebilir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; çelik üretiminde ortaya çıkan haddehane tufalının bağlayıcı olarak Na-bentonit kullanılarak peletlenmesi, peletlerin kok kömürü etkisinde indirgenabilirliğinin araştırılması ve aynı zamanda indirgeme kinetiğinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

## 2. DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE DEMİR-ÇELİK ENDÜSTRİSİ

Yer kabuğunu oluşturan elementler içerisinde en sık rastlanan element olarak demir altıncı sırayı işgal etmektedir. Nadiren metalik olarak bulunsa da en sık rastlanan demir mineralleri manyetit, hematit, siderit, pirit, ilmenit, limonit ve götitir. Ekonomik değer taşıyan yani demir üretiminde en sık kullanılan demir mineralleri oksitli olup bunlar hematit, manyetit, siderit ve limonittir. Dünyada yaygın metalik demir üretimleri yüksek fırında kireçtaşı ve kok kömürü karışımı ile elde edilmektedir. Yüksek fırın aslında birincil demir metali üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Hurdadan üretim ise mevcut olan metalik demirin tekrar çelik üretiminde kullanılmasıdır. Demir-çelik üretiminin %60'ı dünya üzerinde demir-çelik entegre tesislerinde yapılmaktadır. Türkiye'de bu oran yaklaşık %29 olup geri kalan kısmı ise hurdaların EAF'da ergitilmesi ile sağlanmaktadır (Akman, 2007).

**Çizelge 2.1.** Dünyada ve Türkiye'de çelik üretiminin yöntemlere göre dağılımı (Akman, 2007).

Ülkeler	Entegre Tesisler %	EAF %	Diğer %
ABD	46,4	53,6	0
Brezilya	76,8	23,2	0
Çin	81,6	18,4	0
Hindistan	57,2	38,9	3,9
Türkiye	28,5	71,5	0
Rusya	61,6	16,3	22,1

Ekonomik büyümenin olduğu yıllarda dünyada ve ülkemizde demir-çelik üretimi artmakta, buna bağlı olarak demir cevherleri ve hurda demir fiyatları da artmaktadır. Örneğin; 2008 krizinden sonraki süreçte 2010 yılında demir-çelik üretimi 26 milyon tondan 32 milyon tona yükselmiştir. Çelik piyasası daha çok Çin'in ekonomik büyümesi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer Çin'de çelik üretimi artış trendi iyi ise çelik ürünleri ve hurda demir fiyatlarında da artış görülmektedir. Ülkemizde demir-çelik sektörünün en önemli sorunu EAF'da kullanılan hurdanın yaklaşık %70'nin ithal edilmesidir. Sektör son on yıl içerisinde her yıl ortalama 9 milyar dolarlık hurda ithal etmiştir. Hurda tedarikçisi olarak ABD, Rusya, Ukrayna ve Avrupa Birliği ülkeleri ilk sıralarda yer almıştır. Yüksek fırın içeren entegre tesislerde ise son on yıldaki her yıl için ortalama 1 milyar dolarlık koklaşabilir taş kömürü ve 1,2 milyar dolarlık demir cevheri ithal edilmiştir (Gündoğdu, 2013).

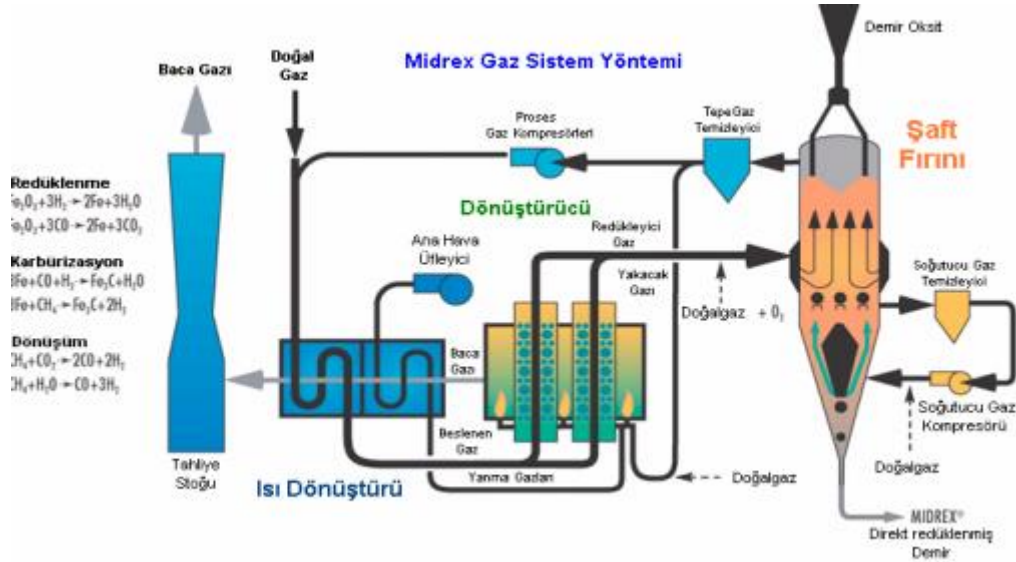
## 2.1. Demir Cevherlerinin Üretim Teknolojileri

Fe cevherlerinde bulunan oksijenin giderilerek Fe'nin indirgenmesi ile üretim yapan birçok teknoloji bulunmaktadır. Bu yöntemlerde genellikle ergime olmaksızın cevherlerden Fe üretimi yapılabilmektedir. Bunlardan öne çıkan yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

1. Midrex Yöntemi
2. HyL-III Yöntemi
3. SL/ RN Yöntemi
4. Fastmet Yöntemi
5. ITmK 3 Yöntemi

### 2.1.1. Midrex yöntemi

Gaz redükleyici kullanılan yöntemlerdir. Midrex yöntemi ticari açıdan en başarılı yöntem olmakla beraber düşük enerji tüketimi temelde teknik tasarımın iyi olması ile bilinmektedir. Bu yöntemde indirgenmiş demire “doğrudan indirgenmiş demir” (DRI) adı verilir. Malzeme fırına tepe bölgesinden beslenmektedir. Sistem sırasıyla ön ısıtma, redüksiyon, soğutma bölgelerine geçmesiyle işlem tamamlanmaktadır. Redüksiyon işlemlerinde kullanılan indirgeyici ortam %95 karbon monoksit ve hidrojen gazlarından oluşmaktadır. Fırının alt bölgesinde bulunan indirgeme bölgesine verilen bu gazlar 760 °C – 927 °C sıcaklığı arasında ısıtılmaktadır. Fırının tepe bölgesinden ise kısmen reaksiyona girmemiş redükleyici gaz (yaklaşık %70 H<sub>2</sub>+CO) çıkar. Bu gazlar doğal gaz ile zenginleştirilerek 400 °C sıcaklığında ısıtıldıktan sonra dönüştürücüye gönderilir. Gaz karışımı tekrar dönüştürücüde %95 H<sub>2</sub> + CO içeren gaza dönüştürerek fırın için redüksiyon gazını oluşturur. Elde edilen indirgenmiş demirin soğutulması işleminde soğutucu gazlar kullanılır. Bu gazlar ters akım ile DRI'ya verilmektedir. Soğutucu gazlar soğutma bölgesinden alınarak geri dönüşüme gönderilir. Midrex prosesinde redüklenme olayı ters akım prensibine göre tasarlanıp, düşey şaft fırını kullanılarak yapılabilmektedir. Midrex yönteminde kullanılmakta olan pelet ve parça cevherlerin gang oranının mümkün olduğu kadar az olması istenilmektedir.



Şekil 2.1. Midrex prosesi (Atsushi ve ark., 2010).

### 2.1.2. HyL yöntemi

Bu yöntemde indirgeyici ortam olarak diğer yöntemlerde olduğu gibi CO ve H<sub>2</sub> gazları kullanılır. Bu gazları oluşturmak için doğal gaz (CH<sub>4</sub>) ve su (H<sub>2</sub>O) karışımı kullanılır. Bu karışım nikel (Ni) katalizörlüğünde aşağıdaki reaksiyonu vererek CO ve H<sub>2</sub> gazlarına ayrıştırılır.



Bu proseste dört ayrı aşama vardır. Beslenen oksitli yapının (materyalin) ilk redüksiyonu birinci aşamada gerçekleşir, daha sonraki aşamalar ise karbürleme, metalizasyon ve soğutma aşamalarıdır. Redüksiyon aşamasında sıcaklık 980 °C civarında tutularak redüksiyon oranı ve verimi artırılır. Elde edilen indirgenmiş materyalin soğutulması 575 °C civarlarına kadar yapılmaktadır. Bu aşamada aynı zamanda sünger demir yüzeyinde sementit (Fe<sub>3</sub>C) kabuk oluşur. Elde edilen ürünün metalizasyon oranı %93 civarındayken karbon oranı ise %1,2-5,0 arasında olabilmektedir.

HyL yönteminin farklı uygulamaları da vardır. Bu uygulamalarda demir cevheri yığınları uygun geçirgenlikte olacak şekilde sabit tutulurken (statik yatak) indirgeyici sıcak gazlar (CO+H<sub>2</sub>) yığın içerisinde geçirilmektedir. Ancak bu yöntemle yeterli indirgeme verimine ulaşılamamaktadır ve metalizasyon oranı maksimum % 87'ye çıkmaktadır. Ayrıca bu yöntemin en büyük dezavantajı da kesintili olarak çalışmasıdır.

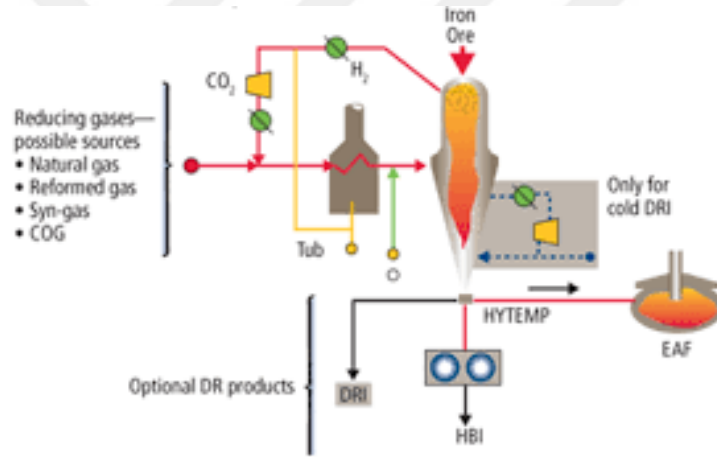
### 2.1.3. HyL-III yöntemi

Yüksek basınç altında çalışarak, sürekli olarak katı-gaz hareketi olan bir reaktörde sünger demir üretim yöntemidir. Bu yöntem iki ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar;

-Dönüştürücü: Doğalgazın redükleyici gaza dönüştürme işleminin gerçekleştirildiği yerdir.

-Reaktör: Redüksiyon işlemlerinin gerçekleştirildiği yerdir.

Doğalgaz veya hidrokarbonların ayrıştırılmasıyla redükleyici gazın elde edilmesi gerçekleştirilir. Bir taşıyım vasıtası ile reaktöre şarj edilen demir cevherleri atmosferik basınçta reaktöre dolduruluncaya kadar şarja devam edilmektedir. Yüksek basınçta redüklenmiş ve soğutulmuş demir cevherleri reaktörün alt kısmından dışarı alınır.



Şekil 2.2. HyL prosesi (Baig ve Murray, 2016).

### 2.1.4. İndirgeyici olarak katıların kullanıldığı yöntemler

Bu yöntemlerde adından anlaşıldığı gibi demir oksitlerinin indirgenmesinde kullanılan materyaller vardır. Bu katıların önemli miktarda karbondan (C) oluşması zorunluluğu vardır. Bu yöntemlerin gaz redükleyici yöntemlere göre kullanımı daha azdır. Son yıllarda yapılan araştırmalara göre dünyada üretilen sünger demirin sadece %15,1'i katı redükleyici kullanılan yöntemlerle üretilmiştir. Bu yöntemlerden dünyada kullanım alanı bulan SL/RN (Stelco-Lurgi/Republic Steel–National Lead) ve FASTMET yöntemidir.

### 2.1.5. SL/RN yöntemi

Bu yöntem iki farklı çelik üreticisi tarafından geliştirilmiştir. Reaktör olarak bu proste döner fırın kullanılmakta ve redükleyici olarak da kömür gibi katı yakıtlar kullanılmaktadır. Redükleme işlemi için demir cevheri, kömür ve dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) karışımı fırının baş kısmından beslenir. Besleme sırasında fırının içerisinde hareket eden (fırın içerisine üflenene) hava yardımı ile hem bu karışım kurur, hem de indirgeyici olarak kullanılan kömür içerisindeki maddeler yanarak ortam sıcaklığını artırır. Fırının içerisinde oluşan CO gazı redüksiyonu sağlar. Hem redüksiyon sonucu oluşan  $\text{CO}_2$ , hem de dolomitin kalsinasyonu sırasında oluşan  $\text{CO}_2$  kömürde bulunan C ile reaksiyona girerek tekrar CO gazına dönüştürülür. Bu reaksiyona Boudouard reaksiyonu adı verilir. Aynı reaksiyonun yüksek fırınlarda da meydana geldiği bilinmektedir.

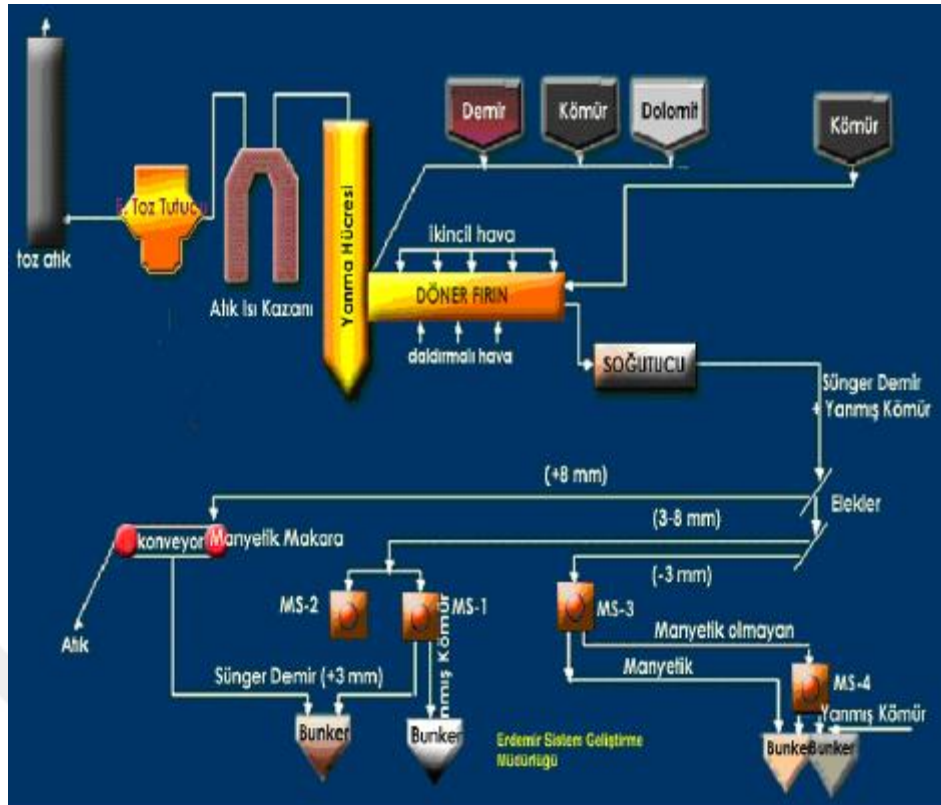


Reaksiyon sonucu açığa çıkan CO demir oksitler ile aşağıdaki reaksiyonu vererek indirgenir (Sun, 1997).



Reaksiyonun gerçekleşme sıcaklığı 950-1050 °C aralığında olup fırın çıkışında ürünler soğutucuya alınarak soğutulur. Sünger demirin diğer ürünlerden ayrılması düşük alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde elde edilen sünger demirin içerdiği metalik demir oranı %88'e kadar çıkarken metalizasyon oranı da % 95'e kadar çıkabilmektedir. Demirin kalitesini etkileyen kükürt ve fosfor gibi empürite oranları en fazla % 0,05 olmaktadır.

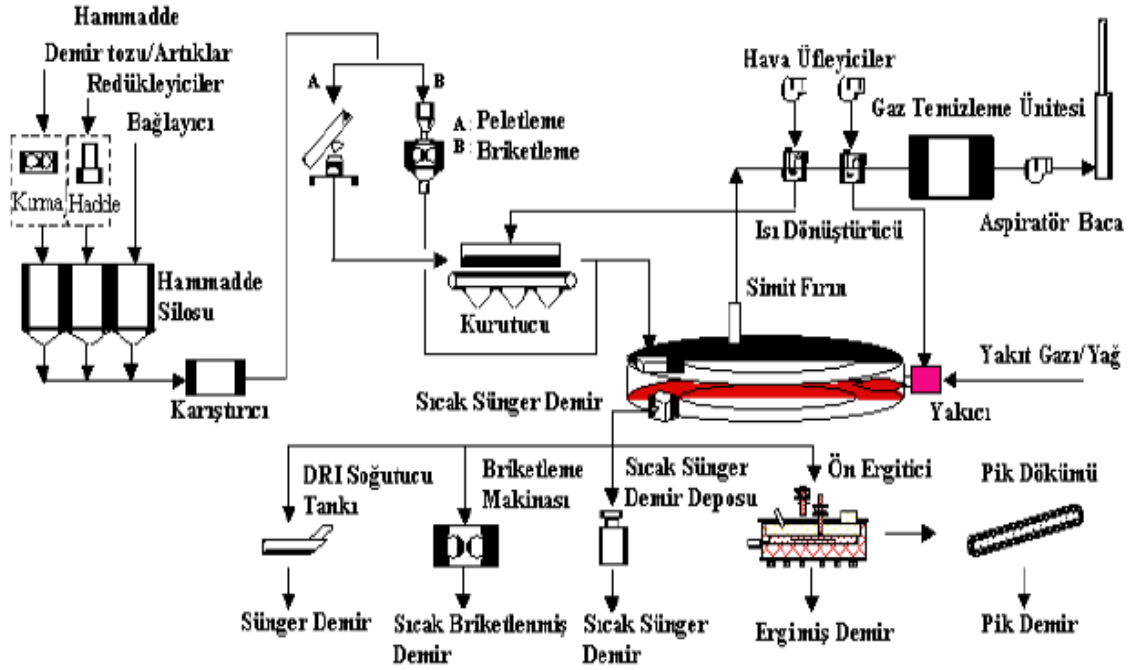




Şekil 2.3. SL/RN yöntemi (Geçim, 2006).

### 2.1.6. FASTMET yöntemi

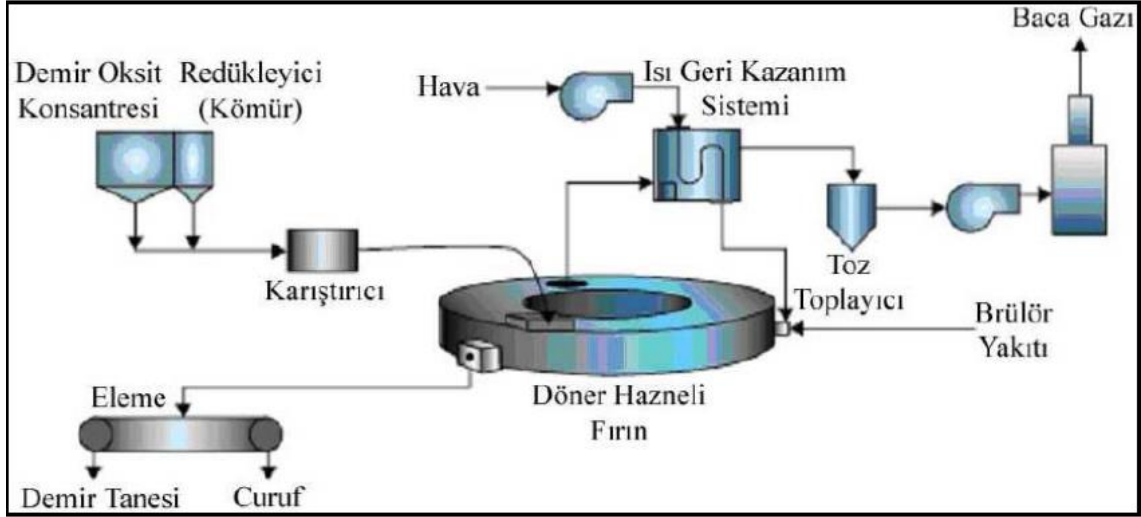
Bu yöntem Cobe Çelik Limited şirketi tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde SL/RN yönteminde olduğu gibi redükleyici olarak kömür kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli özelliği ince taneli demir cevheri, kömür ve bir bağlayıcının karıştırılarak peletlenmesi veya briketlenmesidir. Üretilen pelet veya briketler döner hazneli fırın içerisine beslenir. Fırının sıcaklığı 1350 °C sıcaklığına doğal gaz veya pulverize kömür kullanılarak çıkartılır. Pelet (kompozit pelet) içerisinde bulunan C, demir oksit içerisindeki oksijeni alarak metalik demir üretimi meydana gelir. Reaksiyon süresi 6-8 dakika arasındadır. Elde edilen sünger demirin demir oranı %76 civarında olup, metalizasyon oranı ise %92'lerdedir. Döner hazneli fırından alınan sünger demirler soğutucu tanklarda soğutulur veya sıcak olarak özel dizayn edilmiş elektrikli ark fırınlarına beslenebilir. Buradan ham demir veya çelik üretilebilir. Bu yöntemde kömür dışında odun kömürü ve kok kömürü de indirgeyici olarak kullanılabilir.



Şekil 2.4. Fastmet prosesi (Geçim, 2006).

### 2.1.7. ITmK3 yöntemi

Midrex tarafından geliştirilmiş olan ITmK3 yöntemi döner hazneli fırın üzerine bina edilmiştir. Metalik demir taneleri üretmek için fırında demir cevheri, kömür ve bağlayıcılardan oluşan kuru ham peletler redüklenir. Bu yöntemle elde edilen metalik demir taneleri kimyasal ve fiziksel açıdan yüksek fırından elde edilen pik demirle benzerlik göstermektedir. Bu proses yüksek sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında çalışabilmektedir.



Şekil 2.5. ITmK3 prosesi (Bırol, 2007).

### 3. MATERYAL VE METOD

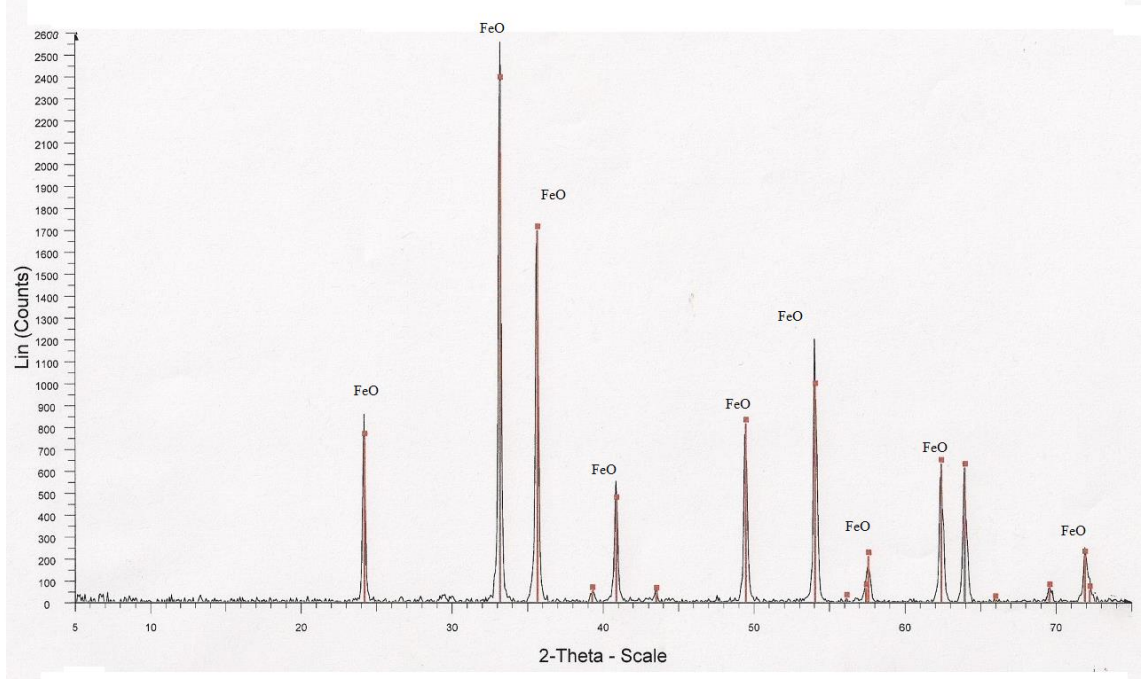
#### 3.1. Materyal

Tez çalışmasında Kocaeli ili Gebze ilçesi Osmangazi bölgesinde bulunan Kroman Çelik Sanayii A.Ş.'ye ait demir-çelik işletmesinden temin edilen tufal kullanılmıştır. Yaklaşık olarak 300 kg temsili tufal numunesi temin edilmiştir. Numune Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarına getirilmiştir. Getirilen numune, numune azaltma kurallarına uygun olarak (konileme-dörtleme yöntemi ile) miktarı on kat azaltılarak yaklaşık 30 kg numune deneylerde kullanılması için ayrılmıştır.

Elde edilen azaltılmış numunenin tamamı laboratuvarımızda bulunan çubuklu değirmende  $-45\mu\text{m}$  tane boyutuna öğütülmüştür (Şekil 3.2). Elde edilen öğütülmüş numunenin kimyasal analizi ETİ Alüminyum Tesislerinde bulunan XRF (Xray Floresans) cihazında analiz edilmiştir. Elde edilen analiz değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Tufal numunesinin mineralojik yapısını belirlemek amacı ile XRD analizleri yine aynı kurumun laboratuvarında bulunan XRD cihazında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Çalışmalarda kullanılan tufal numunesinin XRF analiz sonuçları.

Element/Bileşik	Miktar (%)
Fe	67,83
SiO <sub>2</sub>	0,90
CaO	0,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40
MnO	0,3
MgO	0,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19



Şekil 3.1. Çalışmalarda kullanılan tufal numunesinin XRD sonuçları.



Şekil 3.2. Çalışmalarda kullanılan öğütülmüş tufal numunesi.



**Şekil 3.3.** Çalışmalarda bağlayıcı olarak kullanılan Na-bentonit numunesi.

Çizelge 3.1'den görüleceği üzere tufal numunesinin demir oranı %67,83 olduğu anlaşılmaktadır. Yine XRD analizinden görüleceği üzere numune ağırlıklı olarak FeO'dan oluşmaktadır. İndirgeme çalışmalarında kullanılan kok kömürü (Şekil 3.4) yabancı menşeli olup %10,18 kül ve %2,23 uçucu madde içermektedir. Üst ısı değeri 6680 kcal/kg olup sabit karbon oranı %86,32'dir. Kok kömürünün kül analizi standartlara uygun olarak laboratuvarımızda bulunan kül fırınında, ısı değeri tayini ise yine laboratuvarımızda bulunan Leco marka AC350 model kalorimetre cihazında ölçülmüştür. Uçucu madde miktarı ve sabit karbon oranı ise Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak bölümünde bulunan Leco marka karbon-azot cihazında ölçülmüştür. Yine aynı şekilde kok kömürü bilyalı değirmende -45 µm tane boyutuna kadar deneylerde kullanılması üzere öğütülmüştür.



**Şekil 3.4.** Çalışmalarda kullanılan öğütülmüş kok kömürü numunesi.

Pelet yapımında bağlayıcı olarak Na-bentonit kullanılmıştır (Şekil 3.3). Deneylerde kullanılan Na-bentonit Geoplas firmasından temin edilmiştir.



**Şekil 3.5.** Fırından çıkarılan sıcak pelet numunesinin oksitlenmesini önlemek amacı ile kullanılan kalsit.

### 3.2. Metod

Tez çalışmasında demir-çelik atığı tufalin kok kömürü etkisinde indirgenebilirliği çalışılmıştır. Bu amaçla bilyalı değirmende öğütülen tufal ağırlıkça çeşitli oranlarda Na-bentonit ve yeterli miktarda su ile karıştırılarak çeşitli çaplarda peletler üretilmiştir. Pelet çapı, sıcaklığın indirgeme verimine etkisi deneyleri için yaklaşık 14 mm olarak ayarlandığı için pelet üretimi el ile küresel şekilli yapılmıştır. Elde edilen peletler 48 saat süre ile havada kurutulmuş ve ardından 105°C'a ayarlanmış etüvde 8 saat tutularak görünür nemi giderilmiştir.

İndirgeme çalışmalarında 50 mL hacminde kapaklı porselen krozeler (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda indirgeme verimine sıcaklığın, kil oranının ve pelet çapının etkisi incelenmiştir. İndirgeme işleminde Protherm marka metalürjik fırın (Şekil 3.6) kullanılmıştır. İlgili fırın 1650°C sıcaklığına kadar çıkabilmektedir. 14 mm çaplı peletlerden her bir deney için ikişer adet pelet kullanılmıştır. Peletler virgülden sonra dört haneli hassas terazide tartılmış, stokiyometrik olarak ihtiyaç duyulan kok kömürü miktarının üç katı olacak şekilde kroze içerisine öğütülmüş kok kömürü eklenmiştir. Tartılmış olan peletler kroze içine konularak kapağı kapatılmıştır. Gaz sirkülasyonunu sağlamak amacı ile kapaklar kroze ağzının %15-20'si kadar açık tutulacak şekilde kapatılmıştır. Metalürjik fırın deneyin yapılacağı sıcaklığa getirilmiş, krozenin termal şoka uğramaması için içinde pelet ve kok kömürü bulunan krozeler bir kül fırınında (Şekil 3.7) 10 dakika süre ile 350°C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Bu fırından alınan krozeler metalürjik fırına konularak deneyler yapılmıştır. Önceden belirlenen süreler boyunca ilgili sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutulan peletlerin bulunduğu krozeler metalürjik fırından alınarak kalsit tozu (Şekil 3.5) içerisine dökülüp, üzeri yine bu tozla kapatılmıştır. Amaç numunelerin hızlı soğuması ve oksijen ile temasını kesmek olmuştur. Soğuyan indirgenmiş peletler yine hassas terazide tartılarak ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Ağırlık kayıplarından hareketle ne kadar oksijen giderildiği hesaplanmıştır. Peletlerde bağlayıcı olarak kullanılan kilin deneyin yapıldığı sıcaklıktaki ağırlık kaybı da bu hesaplamada dikkate alınmıştır. İndirgeme oranı hesaplamaları aşağıdaki şekilde belirlenmeye çalışılmıştır (Eşitlik 3.1). Çünkü kullanılan tufal numunesi XRD analizlerinden anlaşıldığı üzere en az %95 FeO'den meydana geldiği görülmektedir.



$$\text{İndirgeme oranı (\%)} = \left(1 - \frac{\text{indirgenmiş peletdeki oksijen miktarı}}{\text{orijinal peletdeki oksijen miktarı}}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

Teorik olarak tufalin %5'lik kısmını ihtiva eden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün indirgenmesi ihmal edilmiş ve yukarıdaki hesaplama işleminde numunenin demir içeriğinin tamamının  $\text{FeO}$ 'dan geldiği varsayımı ile hesaplamalara devam edilmiştir.



Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan metalurjik fırın.



Şekil 3.7. Deneylerde kullanılan kül fırını.



Şekil 3.8. Deneylerde kullanılan kroze.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

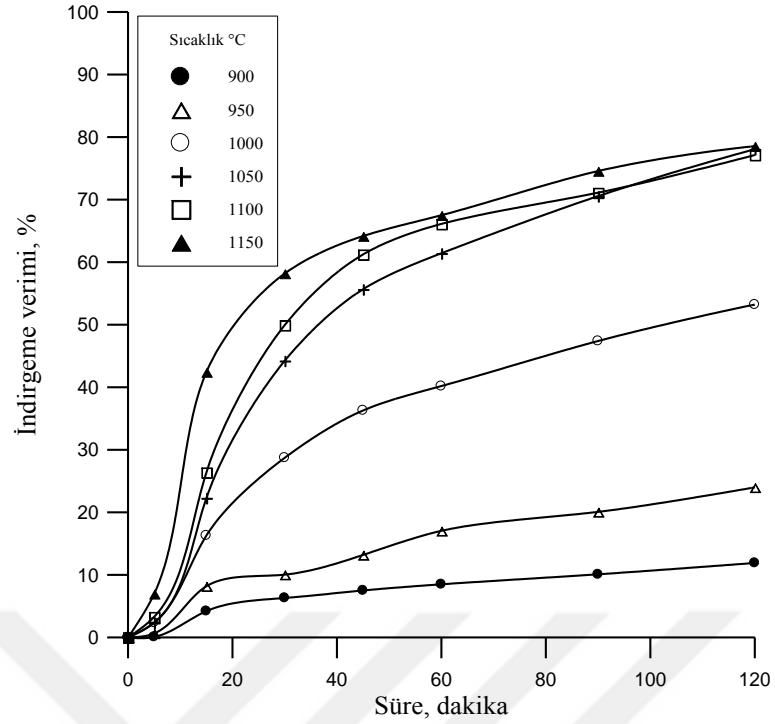
### 4.1. Bulgular

#### 4.1.1. Sıcaklığın indirgenme verimine etkisi çalışmaları

Sıcaklığın indirgenme verimine etkisini araştırmak amacı ile 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150 °C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı olarak kullanılan Na-bentonit oranı %1, pelet çapı yaklaşık 14 mm ve kok kömürü miktarı ise stokiometrinin üç katı olacak şekilde deney şartları sabit tutulmuştur. Krozelere kok kömürü ve 2 adet pelet eklenerek kül fırınında 350 °C sıcaklığında 10 dakika ısıtılmış ve deney sıcaklığına ayarlanmış olan metalürjik fırına konulmuştur. Deneyler; 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika sürelerle ayrı-ayrı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Sıcaklığın indirgeme verimine etkisi.

Süre (dakika)	İndirgeme verimi (%)					
	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C
5	0,06	0,62	2,35	2,35	3,27	6,96
15	4,19	8,18	16,28	22,27	26,38	42,43
30	6,29	10,03	28,71	44,23	49,93	58,18
45	7,50	13,17	36,28	55,66	61,22	64,16
60	8,47	17,03	40,18	61,41	66,09	67,50
90	10,07	20,06	47,37	70,55	71,10	74,56
120	11,89	23,98	53,21	75,18	77,14	78,55



Şekil 4.1. Sıcaklığın indirgeme verimi üzerine etkisi.

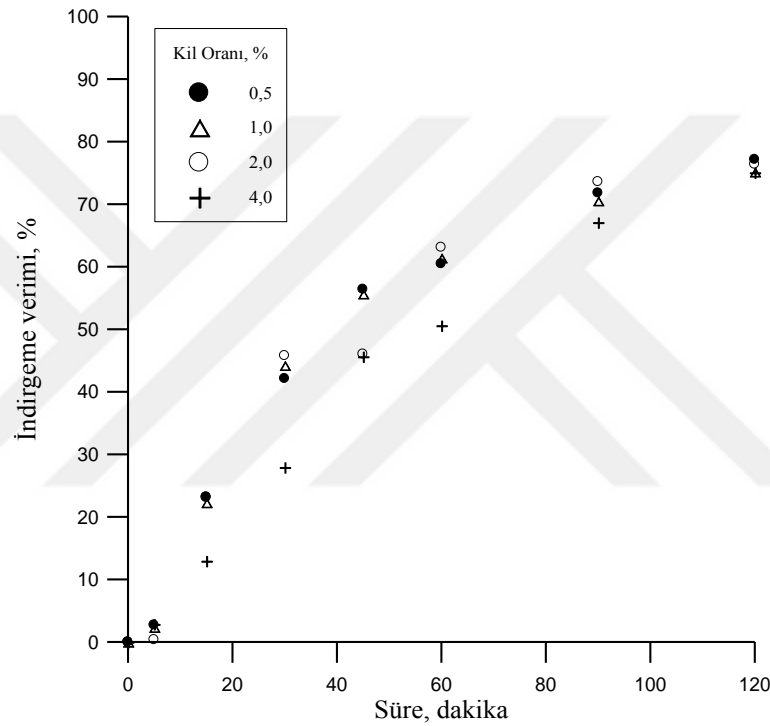
Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'den görüleceği üzere sıcaklık ve süre arttıkça indirgeme verimi de artmaktadır. 900 °C sıcaklıkta 120 dakika için indirgeme verimi %11,89 iken 1150 °C sıcaklığında ise bu değer %78,55'e ulaşmaktadır. 1000 °C sıcaklıklardaki indirgeme hızlarında 950 °C'a göre belirgin bir artış gözlenmekte, yine aynı şekilde 1000-1050 °C sıcaklıklarda aynı artış gözlenmektedir. 120 dakika süre için 1050, 1100 ve 1150 °C sıcaklıklarda sırası ile %75,18, %77,14 ve %78,55 indirgeme verimlerine ulaşılmaktadır. Bu değerler bir birine çok yakın olup bu değerlerin üzerine çıkılması için daha yüksek sıcaklık ve süreye ihtiyaç duyduğu düşünülebilir.

#### 4.1.2. Bağlayıcı (Na-bentonit) oranının indirgeme verimine etkisi çalışmaları

Bağlayıcı oranının indirgeme verimine etkisini araştırmak amacı ile 1050°C sıcaklıkta Na-bentonit oranı %0,5, %1, %2 ve %4 olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan pelet çapı yaklaşık 14 mm ve kok kömürü miktarı ise stokiometrinin üç katı olacak şekilde deney şartları sabit tutulmuştur. Krozelere kok kömürü ve 2 adet pelet eklenerek kül fırınında 350 °C sıcaklığında 10 dakika ısıtılmış ve deney sıcaklığına ayarlanmış olan metalürjik fırına konmuştur. Deneyler; 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika sürelerle ayrı-ayrı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Bağlayıcı (Na-bentonit) oranının indirgeme verimine etkisi.

Süre (dakika)	İndirgeme verimi (%)			
	Na-Bentonit Oranı			
	%0,5	%1,0	%2,0	%4,0
5	2,71	2,35	0,34	2,85
15	23,18	22,27	23,07	12,94
30	42,09	44,23	45,77	27,92
45	56,38	55,66	46,01	45,62
60	60,44	61,41	63,09	50,60
90	71,79	70,55	73,58	67,07
120	77,16	75,18	76,37	75,06

**Şekil 4.2.** Bağlayıcı (Na-bentonit) oranının indirgeme verimine etkisi.

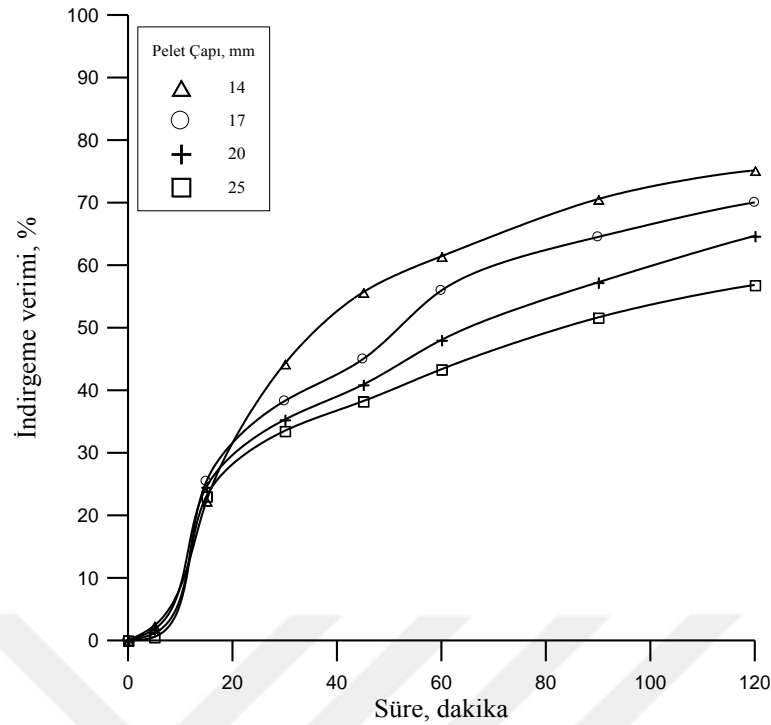
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'den görüleceği üzere bağlayıcı olarak kullanılan Na-bentonit oranı arttıkça indirgeme veriminde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Diğer bağlayıcı oranlarına göre sadece ilk 90 dakika için %4 Na-bentonit kullanılan indirgeme deneylerinde redüksiyon hızında bir yavaşlama gözlenmiştir. Ancak 120 dakika süre sonunda indirgeme verimleri aynı kalmıştır. Gerçekleştirilen deney şartları için %1-4 Na-bentonit oranlarında bağlayıcı oranının indirgeme verimine belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilir.

### 4.1.3. Pelet çapının indirgenme verimine etkisi alışmaları

Pelet çapının indirgenme verimine etkisini araştırmak amacı ile 1050°C sıcaklıkta Na-bentonit oranı %1 olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan pelet çapları yaklaşık 14, 17, 20 ve 25 mm olarak el ile ayarlanmıştır. Kok kömürü miktarı ise stokiyometrinin üç katı olacak şekilde deney şartları sabit tutulmuştur. Krozelere kok kömürü ve 2 adet pelet eklenerek kül fırınında 350 °C sıcaklığında 10 dakika ısıtılmış ve deney sıcaklığına ayarlanmış olan metalürjik fırına konmuştur. Deneyler; 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika sürelerle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar izelge 4.3 ve şekil 4.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Pelet çapının indirgeme verimine etkisi.

Süre (dakika)	İndirgeme verimi (%)			
	Pelet apı			
	14 mm	17 mm	20 mm	25 mm
5	2,35	1,11	1,76	0,53
15	22,27	25,43	24,52	23,05
30	44,23	38,28	35,29	33,50
45	55,66	44,97	40,89	38,24
60	61,41	55,93	48,02	43,35
90	70,55	64,50	57,24	51,63
120	75,18	70,03	64,66	56,83



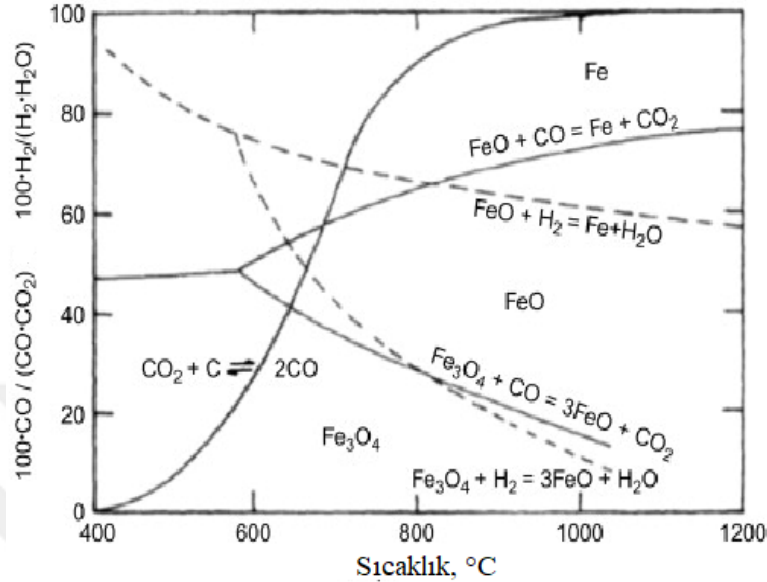
Şekil 4.3. Pelet çapının indirgeme verimine etkisi.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'den görüleceği üzere pelet çapı büyüdükçe indirgeme veriminde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Örneğin 90 dakika indirgeme işlemi sonucunda 14, 17, 20, 25 mm pelet çapları için sırası ile %70,55, %64,50, %57,24, %51,63 indirgeme verimlerine ulaşılmıştır.

## 4.2. Tartışma

Bu çalışmada Kroman Demir Çelik Fabrikasından temin edilen tufalin kok kömürü etkisinde indirgenebilirliği ortaya konulmaya çalışılmıştır. Dünyada yapılan çalışmalar daha çok hematit ve manyetit konsantrelerinin indirgenebilirliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ise bu minerallerden elde edilen kompozit peletlerin indirgenebilirliği üzerinedir. Elektrikli Ark Fırınlarında doğrudan indirgenmiş demir kullanımı hızla artmaktadır. Çünkü geleneksel olarak bu fırınlarda kullanılan hurda demirler EAF'da üretilmesi beklenen yüksek kaliteli çeliğin kalitesinde bazı sınırlamalara neden olmaktadır. Temel olarak demir oksit peletlerinin karbotermik olarak indirgenme mekanizması geniş bir şekilde araştırılmıştır. Rao (1971) hematit minerali üzerinde yaptığı çalışmalarda karbon monoksitin gaz fazında bulunabilirliği ve karbon tozlarından üretilebilirliği bu mineralin indirgenmesinde kullanılabilirliğinin temel şartı olduğunu göstermiştir. Srinivasan ve Lahiri (1977) azot gazı ortamında

grafit-hematit karışımı peletlerin 925-1050 °C sıcaklık aralığında indirgenabilirliğini çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda CO<sub>2</sub>/CO oranının indirgeme işlemi boyunca azaldığını ve bu değerlerin FeO/Fe diyagram çizgisinden uzaklaştığını göstermişlerdir.



**Şekil 4.4.** CO ve CO<sub>2</sub> kısmi basınç oranlarına karşı sıcaklığın demir oksitlerin indirgenme diyagramları (Habashi, 1999).

Bununla birlikte indirgeme işleminin aktivasyon enerjisi değeri indirgeme işlemi boyunca azaldığını ve bunun muhtemel bir reaksiyon mekanizmasındaki değişimden kaynaklandığını bildirmişlerdir. (Fruehan, 1977), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün FeO'ya redüksiyonunun CO<sub>2</sub> ve CO gazlarının ortamda bulunma oranları ile ilişkili olduğunu ve karbonun CO'ya verdiği reaksiyon sonucu oluşan CO'nun indirgeme hızını kontrol ettiğini doğrulamıştır. Bu reaksiyon "Boudouard Reaksiyonu" olarak bilinir.



Yine aynı şekilde Fruehan (1977), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün FeO'ya indirgenmesinin FeO'nun Fe'ye indirgenmesinden çok daha hızlı ve kolay olduğunu ortaya koymuştur. Bu durumu Şekil 4.4'de görüldüğü üzere CO<sub>2</sub>/CO denge oranının FeO-Fe indirgeme çizgisinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO'ya göre çok daha yüksek olmasından kaynaklandığını bildirmiştir. Szendrei ve Van Berge (1981) termogravimetrik analiz cihazında (TGA) hematit-grafit karışımı kullanarak indirgeme çalışmaları yapmışlardır. Elde edilen verileri diferansiyel termal analiz (DTA) sistemine uyarlamışlardır. Aynı zamanda

indirgeme reaksiyonları sırasında oluşan gazların anlık analizler de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Fruehan (1977)'nin sonuçları ile uyumlu olduğunu bildirmişlerdir. Coetsee ve ark. (2002) ısı transferinin indirgeme reaksiyonunu sınırlamadığını bildirmişlerdir.

#### 4.2.1. Kinetik analiz

Demir oksitlerin indirgenmesi kristal yapıda bulunan oksijenin C, CO veya H<sub>2</sub> gibi karbon ve hidrojen içeren her hangi bir madde ile uzaklaştırma işlemi olarak tarif edilebilir. CO ve H<sub>2</sub> gazlarının kristal yapıya girip yapıda bulunan oksijeni alıp tekrar kristal yapıdan çıkıp ortamdan uzaklaşması gerekir. İndirgeme işlemi, kinetik bakımdan ele alınırken, indirgeme işleminde kullanılan gazların ve katının özelliklerine bağlı olarak genellikle heterojen faz reaksiyonlarının değerlendirilmesinde kullanılan kinetik modellere başvurulur. Reaksiyon hızlarını kontrol eden mekanizma en yavaş meydana gelen reaksiyonla veya mekanizmayla belirtilir. Yani; CO veya H<sub>2</sub> gazlarının kristalde bulunan oksijeni alması ve aynı yolu izleyerek dışarı çıkması olayına bu gazların oksijenle verdiği reaksiyon hızları ve sistemden dışarı çıkma hızları arasındaki fark sistemin genel indirgeme hızını belirler. Eğer indirgeyici gazların difüzyon hızları bu gazların kristal yapıdaki oksijenle yaptığı reaksiyondan hızlı ise indirgeme işleminin hızını yavaş olan basamak yani kimyasal reaksiyon kontrol eder. Tersinde ise bu gazların difüzyon hızı indirgeme kinetiğini kontrol eder.

Liçing işlemlerinde genel olarak tane boyutu liç işlemi sırasında zamana bağlı olarak sürekli küçülür. Ancak bazı durumlarda mineral yüzeyinde oluşan ürünlere bağlı olarak bir difüzyon tabakası oluşur. Çözücülerin, oluşan bu difüzyon tabakasından içeri girerek minerali çözmesi beklenir. Ürün tabakasından difüzyonunda difüzyon tabakası kalınlığının sabit kaldığı varsayımı ile hareket edilir. Bazı durumlarda ise sürekli kalınlaşan bir difüzyon tabakasından bahsedilir. Yukarıda verilen çözünme sisteminin genel adı “küçülen çekirdek modeli”dir. Bu modelde her ne olursa olsun reaksiyona giren katı maddenin yüzey alanında dolayısıyla çapında zamanla azalma meydana geldiğinden yüzey bölgesinde açıklanan genel hız ifadesi;

$$\frac{dn}{dt} = ACk_0k' \quad (4.2)$$

olarak verilir.



Burada;

A: Katının yüzey alanı,

C: Çözelti konsantrasyonu,

$k_0$ : Çeşitli faktörleri de içine alan spesifik hız ifadesidir,

$k'$ : Oran sabiti.

Katının geometrik şekli yani küresel, disk veya silindirik olması reaksiyon boyunca zamana göre indirgenme ve yükseltgenme kinetiğini belirleyen önemli faktörlerdendir. Yani katının disk şeklinde olması ile küre şeklinde olması arasında zamana göre çizilen indirgenme veya yükseltgenme grafiğinde farklılıklar meydana getirir. Yapılan çalışmalarda katı şeklinin küresel veya kübik şekilde olması benzer grafikler ortaya koyduğu bilinmektedir. Dolayısıyla tepsi, disk veya çubuk şeklinde olması dışında diğer bütün geometrik şekilleri “r” yarıçaplı küre gibi düşünüp kürenin yüzeydeki reaksiyon hız denklemi aşağıdaki formüldeki gibi ifade edilebilir (Wadsworth ve Sohn, 1979);

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C k_0 k' \quad (4.3)$$

Burada;

n: reaksiyona uğramamış bölge içerisinde kalan mol sayısıdır.

Yukarıdaki denklemlerden hareketle yapılan bir dizi matematiksel işlemler sonucu küresel taneler için kimyasal reaksiyonla kontrol edilen indirgenme veya yükseltgenme hızını gösteren bir denklem elde edilir (Wadsworth ve Sohn, 1979);

$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt \quad (4.4)$$

Burada;

k: hız sabiti,

t: reaksiyon süresi,

X: reaksiyona giren fraksiyon.

Bazı durumlarda yukarıda da belirtildiği gibi reaksiyon sırasında reaksiyon ürünleri mineral yüzeyinde bir tabaka meydana getirebilir. İndirgeyici veya yükseltgeyici reaktiflerin bu tabakadan difüzyonu reaksiyon hızını kontrol edebilir. Difüzyon

tabakasından difüzyonun kontrol ettiği reaksiyonlar için “r” yarıçaplı bir kürenin difüzyona bağlı zamana göre mol değişimi aşağıdaki denklem uyarınca meydana gelmesi beklenir;

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r^2}{\rho} D \frac{dc}{dr} \quad (4.5)$$

Burada;

n: Çekirdekte tepkimeye girmemiş mineralin mol miktarı,

$\rho$ : Stokiyometri faktörü,

D: Difüzyon katsayısı.

r ile  $r_0$  arasındaki bütün değerlerin sabit koşullar altında olduğu düşünülerek, integrali alındığında elde edilen denklem,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi D C r_0}{r(r_0 - r)} \quad (4.6)$$

Yukarıdaki denklemlerden hareketle yapılan bir dizi matematiksel işlemler sonucu küresel taneler için indirgenme veya yükseltgenme hızının difüzyonla kontrol edilmesi durumu için bir denklem elde edilir (Wadsworth ve Sohn, 1979);

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = k_d t \quad (4.7)$$

Burada;

$k_d$ : hız sabiti,

t: reaksiyon süresi,

X: reaksiyona giren fraksiyon.

$$k_d = \frac{2VDC}{\rho r_0^2} \quad (4.8)$$

Burada; D difüzyon katsayısı olup, difüzyon tabakası kalınlığının sabit olduğu varsayılmıştır. Ancak tane yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünlerinin sürekli kalınlaşan bir tabaka oluşturması durumunda eğer yükseltgenme veya indirgenme işlemleri yine difüzyonla kontrol ediliyorsa aşağıdaki modelin geçerli olduğu ifade edilmiştir (Levenspiel, 1999).

$$1/3 \ln(1 - X) - [1 - (1 - X)^{-1/3}] = k_d t \quad (4.9)$$

#### 4.2.2 Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

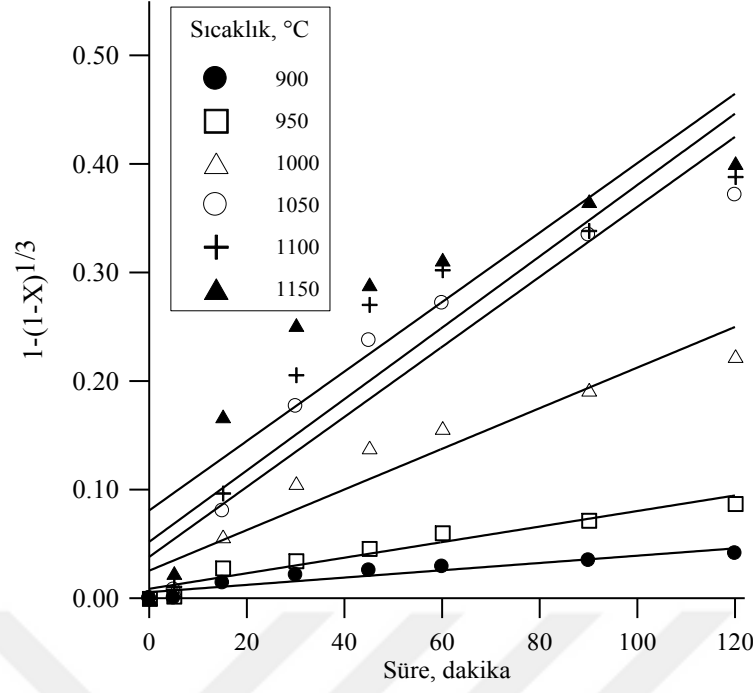
Sıcaklığın tufal indirgenmesine etkisi deneylerinden elde edilen sonuçlara bölüm 4.2.1’de verilen kinetik modeller uygulanmıştır. İndirgeme işlemi sonucunda elde edilen verilerin yukarıda verilen hangi kinetik modele uyduğunun belirlenmesi maksadı ile, indirgeme işleminin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için Eşitlik (4.4)’deki denklem kullanılır.

İndirgeme işleminin sabit kalınlıktaki ürün tabakasından difüzyonla kontrol edildiği durum için Eşitlik (4.7)’deki denklem kullanılmaktadır.

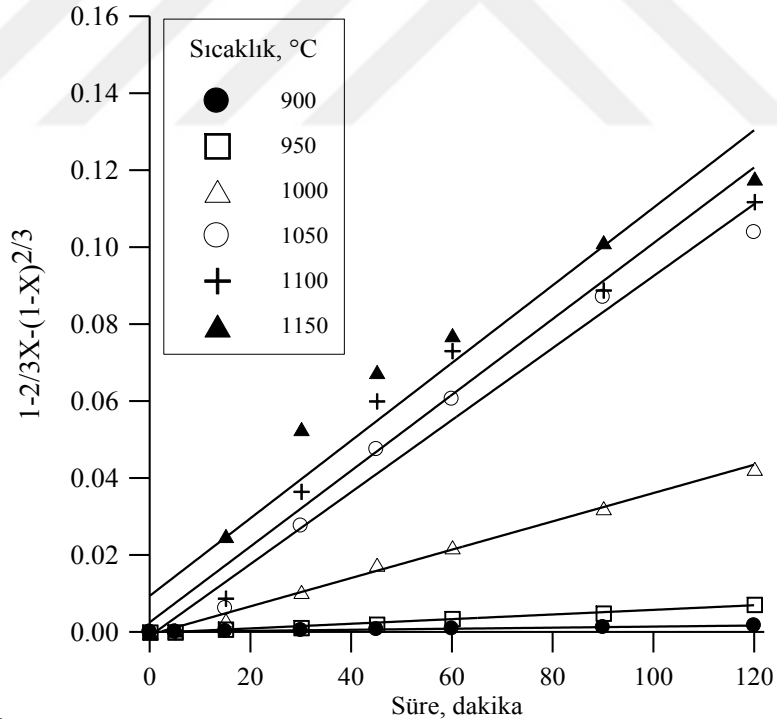
İndirgeme reaksiyonunun sürekli kalınlaşan bir difüzyon tabakasından difüzyonla kontrol edildiği durum için ise Eşitlik (4.9)’daki denklem geçerli olmaktadır.

Bu eşitliklerde verilen “X”, FeO’nun her hangi bir andaki dönüşüm oranı olup indirgeme veriminin yüze bölünmesi ile elde edilir. Yine aynı şekilde “t” dakika olarak indirgeme zamanını, hız sabiti “k” dakika<sup>-1</sup> olarak ifade edilir. Yukarıdaki eşitliklerin zamana göre bir grafiğe alınması sonucu bir doğru vermesi istenir. Doğrunun korelasyon katsayısı ne kadar 1’e yakınsa indirgenme kinetiğini kontrol eden modelin ilgili model olma ihtimalinin yüksek olduğu kabul edilir.

Wüstitin (FeO) kok kömürü etkisinde indirgenmesini kontrol eden uygun modeli belirlemek amacı ile her sıcaklık için kimyasal kontrollü, sabit kalınlıktaki difüzyon tabakasından difüzyon kontrollü ve sürekli kalınlaşan bir difüzyon tabakasından difüzyon kontrollü durumlar için elde edilen model grafikleri Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

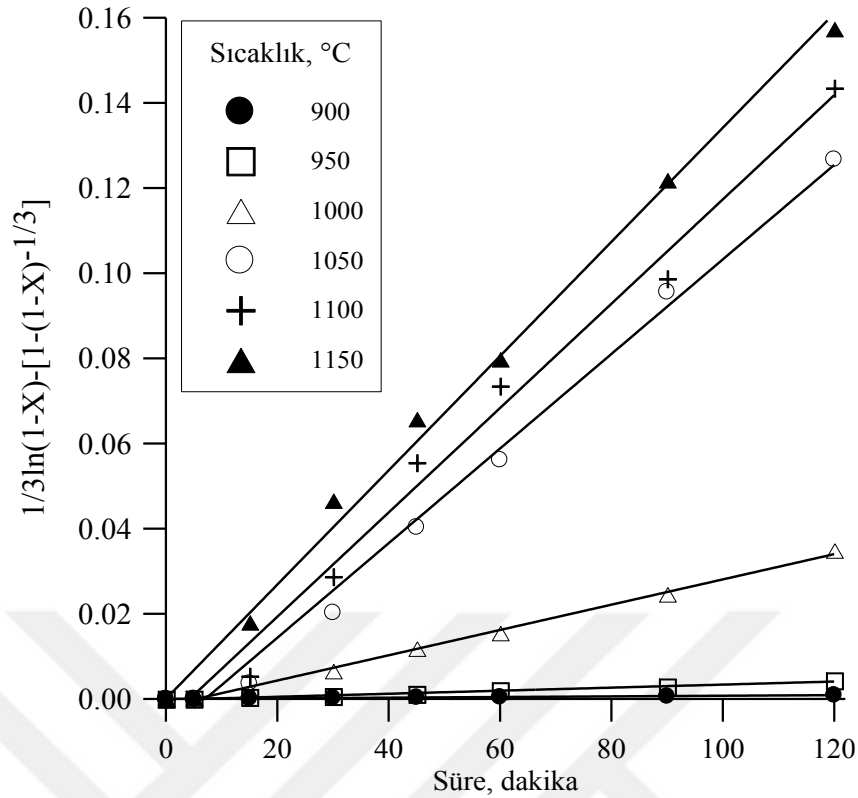


Şekil 4.5. Sıcaklığın FeO indirgenmesine etkisi: Kimyasal reaksiyon modeli.



1

Şekil 4.6. Sıcaklığın FeO indirgenmesine etkisi: Sabit kalınlıktaki difüzyon tabakasından difüzyon modeli.



Şekil 4.7. Sıcaklığın FeO indirgenmesine etkisi: Sürekli kalınlaşan difüzyon tabakasından difüzyon modeli.

Çeşitli sıcaklık değerleri için Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de elde edilen her bir kinetik model için görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sıcaklığın FeO indirgenmesine etkisi: Her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları.

Sıcaklık °C	$1-(1-X)^{1/3}$		$1-2/3X-(1-X)^{2/3}$		$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Hız Sabiti ( $k_d \times 10^{-5}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )	Hız Sabiti ( $k_d \times 10^{-5}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )	Hız Sabiti ( $k_d \times 10^{-5}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )
900	33,597	0,885	1,380	0,996	0,7490	0,996
950	71,635	0,938	6,018	0,989	3,5835	0,984
1000	187,050	0,917	36,789	0,995	29,686	0,995
1050	322,423	0,911	93,528	0,982	111,065	0,991
1100	328,630	0,870	98,491	0,956	122,508	0,990
1150	319,823	0,817	100,848	0,939	134,132	0,994

Çizelge 4.4’den görüleceği üzere 900-1000 °C sıcaklıkları arasında her iki difüzyon model için korelasyon katsayıları bir birine yakın, diğer sıcaklıklar için sürekli kalınlaşan difüzyon tabakasından difüzyon modelinden elde edilen korelasyon katsayılarının ise 1’e daha yakın olduğu görülmektedir. Kimyasal modelin verilere uygulanmasından elde edilen korelasyon katsayılarının ise incelenen diğer modellere

göre 1'den uzak olduğu gör÷lmektedir. Bu nedenle indirgeme işleminin s÷rekli kalınlaşan bir dif÷zyon tabakasından CO'nun dif÷zyonu ile gerçekleştiği kabul edilmiştir.

Gör÷nür hız sabitlerinden hareketle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Hız sabiti değerleri ile aktivasyon enerjisi arasında sıcaklığa bağlı bir ilişki olduğu Arrhenius eşitliğinde ifade edilir.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.10)$$

Burada;

k: hız sabiti ( $dk^{-1}$ ),

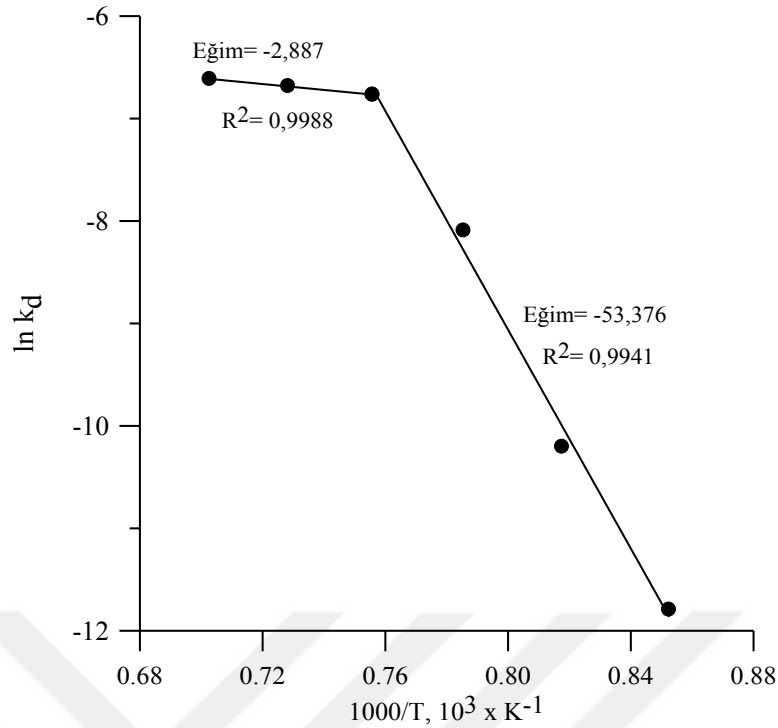
A: Arrhenius sabiti,

E<sub>a</sub>: aktivasyon enerjisi (J/mol),

R: ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K),

T: Kelvin cinsinden sıcaklık (K).

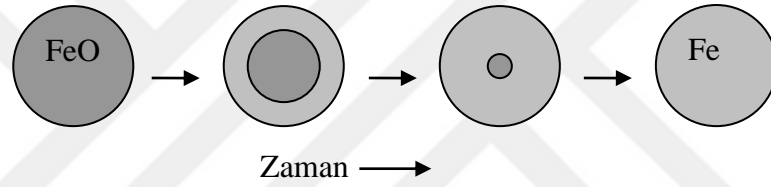
Eşitlik 4.10'un her iki tarafının doğal logaritması alınarak  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k_d$  grafiğe geerilmesi ile bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşit olmaktadır. Elde edilen grafiğin eğiminden hareketle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 4.8'de s÷rekli kalınlaşan dif÷zyon tabakasından dif÷zyonla wüstitin indirgenmesine ait gör÷nür hız sabitlerinden hareketle sıcaklığa bağlı Arrhenius grafiği verilmiştir.



Şekil 4.8 Sıcaklığın FeO indirgenmesine etkisi: Arrhenius grafiği.

Şekil 4.8’de elde edilen doğruların eğimlerinden hareketle aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 900-1050 °C aralığında 444,77 kJ/mol, 1050-1150 °C sıcaklık aralığında ise 24 kJ/mol aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 900-1050 °C aralığında indirgeme reaksiyonu için gerekli olan enerji 1050-1150 °C sıcaklık aralığı için daha yüksek olduğu görülmektedir. Shimokawabe ve ark. (1979) yaptıkları çalışmada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’e indirgenmesini incelemişler ve aktivasyon enerjisini 33-74 kJ aralığında sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir. Yine aynı şekilde Tiernan ve ark. (2001) aktivasyon enerjisi değerini yaklaşık 106 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Trushenski ve ark. (1974) yine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’e indirgenmesi kinetiğini incelemişler ve aktivasyon enerjilerini sıcaklığa bağlı olarak 69-100 kJ aralığında hesaplamışlardır. Moon ve ark. (1998) peletlerle yapılan çalışmalarda CO’in indirgenmiş tabakadan difüzyonu ile reaksiyon hızının kontrol edildiğini bildirmişlerdir. Yapılan çalışmaların hepsinde hematitin FeO’ya indirgenmesinin, FeO’nun Fe’ye indirgenmesine göre çok daha hızlı ve düşük aktivasyon enerjisinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Aynı zamanda FeO’nun Fe’ye redüksiyonunun zor ve yüksek aktivasyon enerjisinin gerektiğini ifade edilmiştir Shimokawabe ve ark. (1979); Sastri ve ark. (1982); Tiernan ve ark. (2001); Trushenski ve ark. (1974); El-Geassy ve ark. (1996); Wang ve ark. (2017). Biglari ve Zare Ghadi (2018) yaptığı çalışmalarda FeO’nun Fe’ye indirgenmesi

demir-wüstit ara fazında bütün yönlerde ve zamanda wüstitin tamamen sünger demire dönüşene kadar kimyasal reaksiyon meydana geldiğini bildirmişlerdir. İndirgeyici gazların küresel wüstit peleti içerisindeki boşluklardan içeri difüze etmesi ile reaksiyonun sürekliliği sağlanmaktadır. Pelet tanesinin dış yüzeyinde oluşan sünger demir içerisinden gazların giriş ve çıkışı redüksiyon hızını kontrol etmektedir. Merkezde sürekli küçülen bir FeO çekirdeğinin olduğunu reaksiyon sürecince çekirdeğin sürekli küçüldüğünü bildirmişlerdir. Bununla birlikte indirgeme işleminin aktivasyon enerjisi değeri indirgeme işlemi boyunca azaldığını ve bunun muhtemel bir reaksiyon mekanizmasındaki değişimden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Fruehan (1977)  $Fe_2O_3$ 'ün FeO'ya redüksiyonunun  $CO_2$  ve CO gazlarının ortamda bulunma oranları ile ilişkili olduğunu ve karbonun CO'ya verdiği reaksiyon sonucu oluşan CO'nun indirgeme hızını kontrol ettiğini doğrulamıştır.



Şekil 4.9. Sıcaklığın indirgeme verimine etkisi: 1150 °C sonuçları.

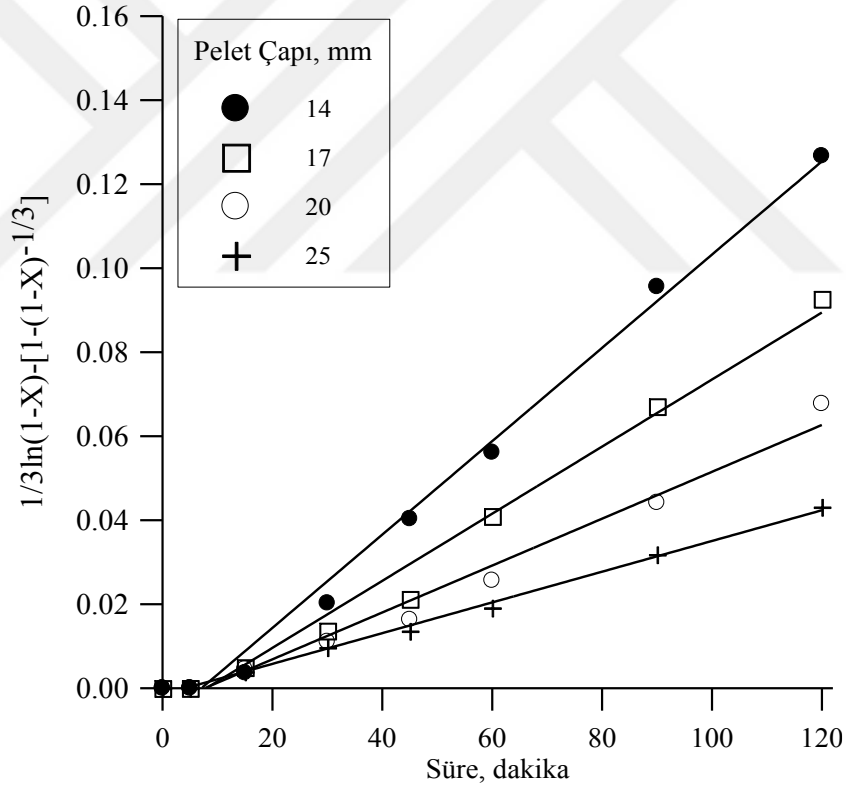
Bu çalışmada iki farklı aktivasyon enerjisi elde edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere FeO'nun Fe'ye indirgenme hızı sıcaklık artışına güçlü bir şekilde bağlıdır. Çünkü indirgeme için gerekli olan CO gazı konsantrasyonunun artması indirgeme hızını da etkileyecektir. Dolayısıyla 1050 °C sıcaklığından daha büyük sıcaklıklarda reaksiyon daha düşük aktivasyon enerjisinde hızla ilerleyebilmektedir. Bölüm 4.2'de verilen



Eşitlik (4.1) reaksiyonu 1050 °C ve üzerinde çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Dolayısıyla 1050 °C üzerinde farklı bir aktivasyon enerjisi değerinin hesaplanması normal bir durum olarak gözükmemektedir.

#### 4.2.3. Pelet çapı etkisinin incelenmesi

14, 17, 20 ve 25 mm pelet çaplarında yapılan deneyler sonucu elde edilen indirgeme verimleri değerlerine Bölün 4.2.2’de verilen sürekli kalınlaşan difüzyon tabakasından difüzyon modeli uygulanmıştır. Elde edilen grafik Şekil 4.10’da verilmiştir. Şekil 4.10’un incelenmesinden de görüleceği üzere pelet çapı arttıkça görünür hız sabitinin eğimlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.10’dan elde edilen her bir tane boyutuna ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

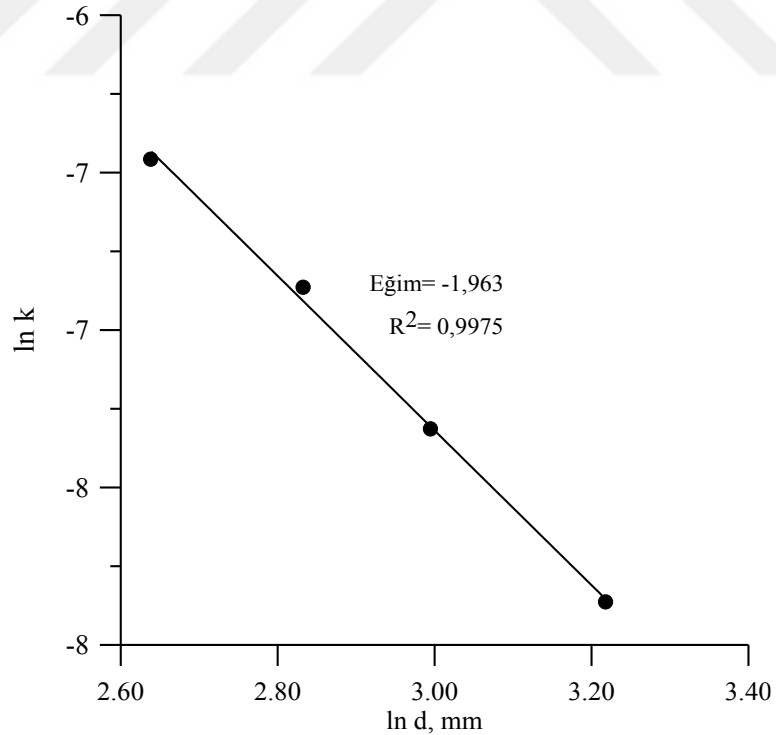


Şekil 4.10. Pelet çapının etkisi:  $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$  kinetik model grafiği

**Çizelge 4.5.** Pelet çapının etkisi:  $1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$  kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

Pelet çapı (mm)	$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	
	Hız Sabiti ( $k_d \times 10^{-4}$ )	Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )
14	11,1065	0,991
17	7,984	0,982
20	5,5782	0,979
25	3,6563	0,996

Pelet çapının artması pelet yüzey alanının ve pelet ağırlığının artması ile sonuçlanır. İndirgeyici gazların artan yüzey alanı ile daha fazla etkili olduğu söylenebilir. Ancak pelet çapının artması indirgeyici gazların pelet içerisinde kat edeceği yolun ve aynı zamanda indirgeme sonucu oluşan CO<sub>2</sub> gazının aynı yolu izleyerek dışarı çıkması zorlaşır. Toplamda indirgenecek madde miktarının artması hesaplanan genel indirgeme veriminde düşüş gibi görünebilir. Çizelge 4.5’de verilen görünür hız sabitlerinden hareketle kok kömürü etkisinde wüstitin pelet çapına bağımlılığı belirlenebilir.  $\ln[\text{pelet çapı}]-\ln k_d$  grafiği Şekil 4.11’de verilmiştir.



**Şekil 4.11.** Pelet çapının etkisi:  $\ln d - \ln k_d$  ilişkisi.

Şekil 4.11’den elde edilen doğrunun eğimi -1,963 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçtan hareketle çalışılan şartlarda kok kömürü etkisinde FeO’nun Fe’ye

indirgenmesine bağımlılığı [pelet çapı]<sup>-1,963</sup> olarak verilebilir. Yani yukarıda da belirtildiği üzere pelet çapı arttıkça göreceli olarak oksijen giderimi de azalmaktadır. Literatürde yapılan çalışmaların çoğu toz halindeki mineral veya mineral grupları iledir. Peletler ile yapılan çalışmalarda pelet çapının etkisi ile ilgili bir veriye rastlanmamıştır. Kaldı ki ilgili çalışmaların çoğu da kompozit peletlerle ilgilidir.

#### 4.2.4. Bağlayıcı miktarının etkisinin incelenmesi

Bu tez kapsamında bağlayıcı (Na-bentonit) oranının indirgeme verimine etkisi de çalışılmış; ancak çalışılan şartlarda indirgeme verimine bağlayıcı miktarının bir etkisinin olmadığı gözlemlendiğinden burada kinetik çalışmalar içine alınmamıştır.

#### 4.3. İndirgeme Hızının Belirlenmesi

Yukarıdaki bölümlerde sıcaklık, pelet çapı ve bağlayıcı miktarı gibi parametreler için indirgeme mekanizmasının belirlenmesine yaklaşım getirilmeye çalışılmıştır. İndirgeme işlemi mekanizmasında difüzyon modelleri üzerinde durulmuş ve indirgeme hızını kontrol eden prosesin oluşan sünger demir tabakasından CO gazının difüzyonu ile kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi çalışmalarında 900-1050 °C aralığında 444,77 kJ/mol, 1050-1150 °C sıcaklık aralığında ise 24 kJ/mol aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu durumu dikkate alarak Eşitlik (4.9) kullanılarak yarı ampirik bir hız eşitliği oluşturulmaya çalışılmıştır.

900-1050 °C aralığı için;

$$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n \cdot (e^{-444770/(R \cdot T)}) \cdot (d)^{-1,963} \cdot (Na-bentonit \text{ oranı})^1 \cdot t \quad (4.11)$$

1050-1150 °C aralığı için;

$$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n \cdot (e^{-24000/(R \cdot T)}) \cdot (d)^{-1,963} \cdot (Na-bentonit \text{ oranı})^1 \cdot t \quad (4.12)$$

Burada;

$k_n$ : deneysel olarak hesaplanan değerlerle ampirik olarak hesaplanan değerleri bir birine bağlayan katsayı ( $dk^{-1}$ )

$d$ : pelet çapı (mm)

$R$ : ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

$T$ : sıcaklık (K)

Eşitlik 4.11 ve 4.12'nin her iki tarafı için “X” değerleri “Maple” gibi uygun bir bilgisayar programında hesaplanabilir ve elde edilen deneysel “X” değerleri ile ampirik “X” değerleri bir birlerine karşı çizilebilir. Elde edilen doğrunun eğiminin 1'e yakın olması beklenir. Burada Maple programı üzerinde çalışma gerçekleştirilmemiştir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Kroman Demir Çelik Fabrikası'ndan alınan tufal (wüstit) numunesinden elde edilen peletlerin kok kömürü etkisinde indirgenebilirliğinin araştırılması çalışmalarında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) İndirgeme verimleri sıcaklık artışına bağlı olarak artmıştır. 900-1050 °C aralığında elde edilen indirgeme hızları ile 1050-1150 °C sıcaklığı aralığında elde edilen indirgeme hızları arasında bir fark olduğu belirlenmiştir. Yapılan kinetik araştırmalar sonucunda indirgeme hızını kontrol eden mekanizmanın sürekli kalınlaşan poroz yapıdaki sünger demir tabakasından CO gazının difüzyonu kontrol ettiği belirlenmiştir. 900-1150 °C sıcaklık aralığında yapılan çalışmalar sonucunda iki farklı aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. 900-1050 °C aralığında 444,77 kJ/mol, 1050-1150 °C sıcaklık aralığında ise 24 kJ/mol değerlerine ulaşılmıştır. Yüksek sıcaklıkta CO/CO<sub>2</sub> oranının yükseliyor olması ve oluşan CO<sub>2</sub>'nin karbonla verdiği reaksiyon sonucu reaksiyon ürünü olarak CO gazı üretmesi yüksek sıcaklıklarda sistemin daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyması ile sonuçlanmıştır. Çalışılan şartlar için elde edilen 24 kJ/mol aktivasyon enerjisi literatürle uyumludur.

ii) Çalışmalarda bağlayıcı olarak Na-bentonit kullanılmıştır. %0,5, %1, %2 ve %4 çalışma oranlarında Na-bentonit kullanılarak yapılan peletler üzerinde 1050 °C sıcaklığında indirgeme deneyleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda; çalışılan şartlar için bağlayıcı oranının (Na-bentonit) indirgeme verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

iii) Pelet çapının indirgeme verimine etkisi çalışmaları 1050 °C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler 14 mm, 17 mm, 20 mm ve 25 mm pelet çaplarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pelet çapları arttıkça genel indirgeme veriminin azaldığı görülmüştür. Bu durum; pelet çapı artışına bağlı olarak indirgenecek malzeme miktarının artması ve aynı zamanda indirgeme işleminde rol oynayan CO gazının difüzyonu için kat edeceği mesafenin artmasına bağlanmıştır. Çalışılan pelet

çapları aralığında FeO'nun kok kömürü etkisinde indirgeme hızına bağımlılığı [pelet çapı]<sup>-1,963</sup> olarak hesaplanmıştır.

iv) FeO'nun kok kömürü ile indirgenmesinin sürekli kalınlaşan bir sünger demir tabakasından CO'nun difüzyonu ile kontrol edildiği şartlar için aşağıdaki yarı ampirik eşitlik oluşturulmuştur;

900-1050 °C aralığı için;

$$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n.(e^{-444770/(R.T)}).(d)^{-1,963}.(Na-bentonit\ oranı)^1).t$$

1050-1150°C aralığı için

$$1/3\ln(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]=k_n.(e^{-24000/(R.T)}).(d)^{-1,963}.(Na-bentonit\ oranı)^1).t$$

Burada;

$k_n$ : deneysel olarak hesaplanan değerlerle ampirik olarak hesaplanan değerleri bir birine bağlayan katsayı ( $dk^{-1}$ ),  $d$ : pelet çapı (mm),  $R$ : ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K),  $T$ : sıcaklık (K).

## 5.2. Öneriler

i) Deneyler 1150 °C sıcaklığın üzerinde de gerçekleştirilip, bu çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak daha yüksek indirgeme verimine ulaşıp ulaşılamadığı test edilebilir.

ii) Melas gibi karbon içeren farklı bağlayıcılar kullanılarak indirgeme verimlerinin değişimi gözlemlenebilir.

iii) Kok kömürü tozu-bağlayıcı-tufal'den oluşan bir kompozit pelet üretilerek daha yüksek indirgeme verimine ve aynı zamanda daha az kok kömürü gereksiniminin meydana gelip gelmediği kontrol edilebilir.

iv) Tufal ve kok kömürünün beraber öğütüldüğü bir sistemle mekanik aktivasyon ile indirgeme sıcaklığı ve süresinin kısalmadığı test edilebilir.

## KAYNAKLAR

- Akman, E., 2007, Dünya’da ve Türkiye’de Demir Çelik Sektörü ve Türk Demir Çelik Sektörünün Rekabet Gücü, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*.
- Atsushi, M., Uemura, H. ve Sakaguchi, T., 2010, Midrex Processes, *Kobelco Technology Review*, 29, 50-57.
- Baig, S. ve Murray, B., 2016, Cost effectiveness analysis of HYL and Midrex DRI technologies for the iron and steel-making industry, *Duke University*.
- Biglari, M. ve Zare Ghadi, A., 2018, Transient Entropy Generation Analysis During Wustite Pellet Reduction to Sponge Iron, *International Journal of Engineering*, 31 (8), 1274-1282.
- Biröl, B., 2007, Divriği pelet konsantresinden kompozit pelet ve demir tanesi üretimi.
- Coetsee, T., Pistorius, P. ve De Villiers, E., 2002, Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets, *Minerals Engineering*, 15 (11), 919-929.
- El-Geassy, A., Nasr, M. ve Hessien, M., 1996, Effect of reducing gas on the volume change during reduction of iron oxide compacts, *ISIJ international*, 36 (6), 640-649.
- Fruehan, R., 1977, The rate of reduction of iron oxides by carbon, *Metallurgical transactions B*, 8 (1), 279-286.
- Geçim, M. K., 2006, Demir Oksit Peletlerden Linyit Kömürü Kullanılarak Sünger Demir Üretim Koşullarının İncelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Gündoğdu, N., 2013, Demir-çelik tesislerinde açığa çıkan tufalden demirin geri kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye*.
- Gündüz, İ. G., 2013, Hadde tufallerinden demir tanesi üretiminin incelenmesi.
- Habashi, F., 1999, Kinetics of metallurgical processes, *Métallurgie Extractive Québec*, p.
- Levenspiel, O., 1999, Chemical reaction engineering, *Industrial & engineering chemistry research*, 38 (11), 4140-4143.
- Liu, G.-s., Strezov, V., Lucas, J. A. ve Wibberley, L. J., 2004, Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal, *Thermochimica Acta*, 410 (1-2), 133-140.
- Moon, I. J., Rhee, C. H. ve Min, D. J., 1998, Reduction of hematite compacts by H<sub>2</sub>-CO gas mixtures, *Steel research*, 69 (8), 302-306.
- Rao, Y., 1971, The kinetics of reduction of hematite by carbon, *Metallurgical Transactions*, 2 (5), 1439-1447.
- Sastri, M., Viswanath, R. ve Viswanathan, B., 1982, Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 7 (12), 951-955.
- Shimokawabe, M., Furuichi, R. ve Ishii, T., 1979, Influence of the preparation history of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its reactivity for hydrogen reduction, *Thermochimica Acta*, 28 (2), 287-305.
- Srinivasan, N. ve Lahiri, A., 1977, Studies on the reduction of hematite by carbon, *Metallurgical transactions B*, 8 (1), 175-178.
- Sun, S. S., 1997, A study of kinetics and mechanisms of iron ore reduction in ore/coal composites.
- Szendrei, T. ve Van Berge, P., 1981, Thermogravimetry and evolved gas analysis of the reduction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with graphite, *Thermochimica Acta*, 44 (1), 11-19.
- Tiernan, M. J., Barnes, P. A. ve Parkes, G. M., 2001, Reduction of iron oxide catalysts: the investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating

- thermoanalytical techniques, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (1), 220-228.
- Trushenski, S. P., Li, K. ve Philbrook, W., 1974, Non-topochemical reduction of iron oxides, *Metallurgical Transactions*, 5 (5), 1149-1158.
- Wadsworth, M. E. ve Sohn, H. Y., 1979, Rate processes of extractive metallurgy, Plenum Press, p.
- Wang, Z., Zhang, J., Jiao, K., Liu, Z. ve Barati, M., 2017, Effect of pre-oxidation on the kinetics of reduction of ironsand, *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 874-883.





## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Kamil Mammadov  
**Uyruğu** : Azerbaycan  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Azerbaycan/ Qazax, 15.07.1996  
**Telefon** : +905050826833  
**Faks** :  
**E-Posta** : kamilramizoğlu96@mail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Samet Vurgun Lisesi	-	Qazax	2013
Üniversite	: Azerbaycan Teknik Üniversitesi		Bakü	2017
Yüksek Lisans	:			
Doktora	:			

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

#### YAYINLAR

Aydoğan, S. ve Mammadov, K., 2019, Demir-Çelik Tesisi Tufalinin Kok Kömürü İle İndirgenabilirliğinin Araştırılması, *III. International Conference on Awareness*, 05-07 December, Çanakkale/Turkey.