T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PET ATIKLARININ DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜ İÇİN DEĞERLENDİRİLMESİ

BEKİR ÇİÇEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
YRD DOÇ DR BURCU DİDEM ÇORBACIOĞLU

İSTANBUL, 2014

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PET ATIKLARININ DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜ İÇİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bekir ÇİÇEK tarafından hazırlanan tez çalışması 08.03.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2012-07-01-YL11 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin seçiminde ve hazırlanmasında değerli bilgi ve önerileriyle çalışmalarıma yön veren saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU'na teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarıma yön veren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Muhlis Nezihi Sarıdede ve Arş Gör. Dr. Burak BİROL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çapak PET hammaddelerini gönderen Apeks Ambalaj San. ve Tic. Ltd. Şti. işverenleri Yiğit Durgun ve Deniz Durgun'a teşekkür ederim.

Analizler esnasında her zaman yardımcı olan Sayın Bilge COŞKUNER ve Tuğçe ŞENBERBER'e teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca beni destekleyen sevgili aileme de sonsuz teşekkürler sunarım.

Aralık, 2014

Bekir ÇİÇEK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ iv
İÇİNDEKİLER v
SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
ÇİZELGE LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 1
1.3 Hipotez 2
BÖLÜM 2 3
DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜ 3
2.1 Demir Cevheri Tanımı ve Sınıflandırılması 3
2.1.1 Manyetit (Fe_3O_4) 4
2.1.2 Hematit (Fe_2O_3) 4
2.1.3 Limonit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) 4
2.1.4 Siderit ($FeCO_3$) 4
2.2 Türkiye'de Demir Cevheri Madenciliği 4
2.3 Türkiye'de Demir Çelik Sektörü 5
2.4 Dünyada Demir Çelik Sektörü 7
BÖLÜM 3 9
DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ 9
3.1 Metalurjik Kok 10
3.1.1 Kok Üretim Prosesi 10
3.1.1.1 Kömür Hazırlama Tesisi 11
3.1.1.2 Kok Fırınları 11
3.1.1.3 Kok Kırma Eleme Tesisi 11

3.1.1.4 Yan Ürün Tesisleri 12
3.2 Cevher Hazırlama 12
3.2.1 Cevher Hazırlama Tesisi 12
3.2.1.1 Kırma, Öğütme, Eleme İşlemleri 12
3.2.1.2 Konsantrasyon 12
3.2.1.3 Harmanlama 13
3.2.2 Aglomerasyon İşlemleri 13
3.2.2.1 Sinterleme 13
3.2.2.2 Peletleme 14
3.3 Yüksek Fırın 15
3.3.1 Boğaz Bölgesi (Üst Bölge) Reaksiyonları 16
3.3.2 Gövde ve Bel Bölgesi (Orta Bölge) Reaksiyonları 16
3.3.2.1 Direkt Redüksiyon 16
3.3.2.2 İndirekt Redüksiyon 17
3.3.3 Karın ve Hazne Bölgesi (Alt Bölge) Reaksiyonları 17
3.4 Çelikhane 18
3.5 Sürekli Dökümler 18
3.6 Haddehane 18

BÖLÜM 4 20

DEMİR ÜRETİMİNDE ALTERNATİF YÖNTEMLER 20

4.1 Midrex 21
4.2 Fastmet /Fastmelt Prosesi 23
4.3 ITmk3 Prosesi 24

BÖLÜM 5 27

REDÜKSİYON TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ 27

5.1 Metal Oksit Redüksiyonunun Termodinamiği 27
5.1.1 Demir Oksitlerin Redüksiyon Termodinamiği 29
5.2 Redüksiyonun Kinetik Yönü 30

BÖLÜM 6 33

PET (Polietilen Tereftalat) 33

6.1 Polietilen Tereftalat Üretimi 33
6.1.1 Dimetil Tereftalattan PET Üretimi (Kesikli Metod) 33
6.1.2 Teraftalik Asitten PET Üretimi 34
6.2 PET'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 35
6.3 PET'in Geri Dönüşüm Prosesleri 35
6.3.1 PET'in Mekanik Geri Dönüşümü 36
6.3.2 PET'in Kimyasal Geri Dönüşümü 37

BÖLÜM 7 38

YAPILAN ÇALIŞMALAR 38

BÖLÜM 8 43

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 43

8.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler 43
8.2 Ekipmanlar 43
8.2.1 Etüv 43
8.2.2 Bilyalı Öğütücü 44
8.2.3 Karıştırıcı 44
8.2.4 Peletleme Diski 45
8.2.5 Yatay Tüp Fırın 45
8.3 Enstrümantal Analiz Cihazları 46
8.3.1 DTA/TG Cihazı 46
8.3.2 XRD Cihazı 46
8.4 Deneylerin Yapılışı 47
8.4.1 PET Atığının Toz Hale Getirilmesi 47
8.4.2 Karışımların Hazırlanması 48
8.4.3 Peletleme İşlemi 48
8.4.4 Redüksiyon İşlemi 49
BÖLÜM 9 52
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 52
9.1 PET Atıklarının Toz Hale Getirilmesi İçin Uygun Şartların Belirlenmesi ve Elek Analizi 52
9.2 TG/ DTA Analizlerinin İncelenmesi 53
9.3 Redüksiyon Verilerinin İncelenmesi 56
9.3.1 Metalik Demir Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi 56
9.3.2 Metalik Demir Oluşumuna Sürenin Etkisi 57
9.3.3 Demir Tanesi Oluşumuna Karışımların Etkisi 60
9.3.4 XRD Sonuçlarının İncelenmesi 61
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 73

SİMGE LİSTESİ

^oC	Derece Celsius
g	Gram
W/mK	Isı İletim Katsayısı
j	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
lt	Litre
Ωm	Maddenin Direnci
Mpa	Megapascal
Me	Metal
Meo	Metal Oksit
m	Metre
m^3	Metreküp
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
Pa	Pascal
Kp	Reaksiyon Denge Sabiti
R	Redüksiyon Oranı
cm	Santimetre
cm3	Santimetreküp
T	Sıcaklık
%	Yüzde İşareti

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ağ.	Ağırlıkça
atm	Atmosfer
BOF	Bazik Okisjen Fırını
dk	Dakika
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri Analiz Cihazı
DSC	Differential Dcanning Calorimetry, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DRI	Direkt İndirgeme Prosesi
EAO	Elektrikli Ark Ocaklı Fırın
MÖ	Milattan Önce
PET	Polietilen Tereftalat (PETE, PETP)
OHF	Siemens Martin Fırını
XRD	X-ray Diffraction, X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Türkiye'de demir cevheri yatakları [6] 5
Şekil 2.2 Türkiye'de demir çelik sektörünün yıllara göre slab, kütük ve ham çelik üretim miktarları (milyon ton) [9],[10] 6
Şekil 2.3 Türkiyede bulunan demir çelik tesisleri haritası [11] 7
Şekil 2.4 Dünya'da yıllara göre ham çelik üretim miktarları (milyon ton) [10] 7
Şekil 2.5 2013 Yılında dünya ham çelik üretiminde bölgelerin payı (milyon ton)[10] 8
Şekil 3.1 Demir çelik tesisi akım şeması [14] 9
Şekil 3.2 Kok üretim prosesi [18] 10
Şekil 3.3 Peletleme diski [20] 14
Şekil 3.4 Yüksek fırın bölümleri [15] 15
Şekil 4.1 Midrex akım şeması k11, k9 22
Şekil 4.2 Fastmet akım şeması K11 23
Şekil 4.3 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar k68??bak 24
Şekil 4.4 ITmk3 prosesinin akım şeması k11 25
Şekil 5.1 Çeşitli oksitlerin redüksiyonu için gaz denge oranının (PCO_2/PCO) sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak gösterimi K1 28
Şekil 5.2 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması (Bogdandy ve Engel, 19 7) K9 30
Şekil 6.1 PET'in molekül yapısı k100 33
Şekil 6.2 Dimetil tereftalattan PET üretimi 34
Şekil 6.3 Teraftalik asitten PET üretim prosesi 35
Şekil 6.4 PET'in mekanik geri dönüşümü akım şeması 37
Şekil 7.1 Potadaki yüklemelerin taslağı 38
Şekil 7.2 Numunelerin kesit görünümleri. (a) 1373 K'de 5 saat bekletilmiş WP2; (b) 1373 K'de 6 saat bekletilmiş WP1; (c) 1423 K'de 7 saat bekletilmiş WP2 39
Şekil 7. 3 Redüksiyon derecesi ve redüksiyon zamanı arasındaki ilişki 40
Şekil 7.4 Atık plastiklerin DTA/TG eğrileri (WP1) 41
Şekil 7.5 1373 K'de redüksiyon zamanı ve porozite arasındaki ilişki (WP1) 41
Şekil 8.1 Etüv 44
Şekil 8.2 Bilyalı Öğütücü 44
Şekil 8.3 Karıştırma cihazı 45
Şekil 8.4 Peletleme diski 45
Şekil 8.5 Redüksiyon için kullanılan yatay tüp fırın 46

Şekil 8.6 DTA/TG cihazı 46
Şekil 8.7 XRD cihazı..... 47
Şekil 8.8 Toz halde PET..... 48
Şekil 8.9 B karışımı ile oluşturulan Peletler 49
Şekil 8. 10 1300 C'de A, B ve C karışımlarının Redüksiyon işlemi sonucu görüntüleri ... 50
Şekil 8. 15 1400 C'de A, B ve C karışımlarının Redüksiyon işlemi sonucu görüntüleri ... 51
Şekil 9. 1PET numunesinin TG/DTA Analizi 53
Şekil 9.2 Kok numunesinin TG/DTA Analizi..... 54
Şekil 9.3 Karışımların TG/ DTA Analizleri (a) A karışımı TG/DTA Analizi, (b) B karışımı TG/DTA Analizi (c) C karışımı TG/ DTA Analizi..... 55
Şekil 9.4 Metalik Demir oluşumuna Sıcaklığın Etkisi..... 57
Şekil 9.5 Metalik demir oluşumuna sürenin etkisi..... 59
Şekil 9. 6 A, B ve C karışımlarının zamana bağlı olarak % redüksiyon değişim grafikleri 61
Şekil 9. 7 1300 ^{o}C sıcaklıkta A karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika 62
Şekil 9.8 1300 C sıcaklıkta B karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika 63
Şekil 9.9 1300 ^{o}C sıcaklıkta c karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika 64
Şekil 9.10 1400 ^{o}C sıcaklıkta A karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika 65
Şekil 9. 11 1400 ^{o}C sıcaklıkta B karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika 66
Şekil 9. 12 1300 C sıcaklıkta ^{o}C karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika 67

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Demirin fiziksel ve kimyasal özellikleri [3] 3
Çizelge 2.2 2013 Yılı dünya ham çelik üretim sıralaması [10] 8
Çizelge 4.1 Demir üretimde alternatif yöntemler (Kaynak) 21
Çizelge 6.1 PET'in Fiziksel ve kimyasal özellikleri k100 35
Çizelge 7.1 Atık Plastiklerin Kimyasal Bileşimleri (kaynak) 38
Çizelge 7.2 Farklı redüksiyon koşullarındaki kütle değişimi (kaynak) 39
Çizelge 8.1 Deneylerde kullanılan manyetit konsantresinin kimyasal analizi (% ağ.) 43
Çizelge 8.2 Deneylerde kullanılan kok kömürü analizi (% ağ.) 43
Çizelge 9.1 PET'in Kırılgan özellik kazandığı optimum şartların belirlenmesi 52
Çizelge 9.2 Elek Analizi 52
Çizelge A.1 1300 ^{o}C Sıcaklıkta yapılan Redüksiyon işlemi verileri 71
Çizelge A.2 1400 ^{o}C Sıcaklıkta yapılan Redüksiyon işlemi verileri 72

ÖZET

PET ATIKLARININ DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜ İÇİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bekir ÇİÇEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU

Demir-çelik sektöründe klasik peletler yüksek sıcaklıklarda pişirilerek, yüksek fırına beslenmekte ve pik demir üretimi gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda ise alternatif demir çelik üretim yöntemlerin gelişmesi ile birlikte klasik peletlerin yerine soğukta sertleşebilen peletler ve redükleyici madde ilaveli kompozit peletler geliştirilmiştir. Bu yeni yöntemler sayesinde, düşük kalitedeki hammaddelerin kullanılması sağlanacak, işletim maliyetleri düşecek, daha hızlı üretim gerçekleşecektir.

Çevreye zararı olan ve tüketimi giderek artan PET atıklarının, pelet bünyesine kokun yerine redükleyici olarak kullanılmasıyla, hem PET'in geri dönüşümü sağlanarak çevrede yaratacağı zararların önüne geçilmesine hem de demir-çelik üretiminde kok tüketiminin azaltılmasına dolayısıyla maliyetlerin düşürülmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışmada, atık PET erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta kırılgan özellik kazandırılarak toz hale getirilmiştir. Demir esaslı manyetit cevheri konsantresi, redükleyici madde olarak kok kömürü ve atık PET tozları kullanılarak üç farklı karışım hazırlanmıştır. Bu karışımlardan pelet üretilmiş ve bu kompozit peletler, farklı sıcaklık ve sürelerde ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerle metalik demir elde edilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçlarına göre redükleyici olarak atık PET'in kullanıldığı 1400 ^{o}C sıcaklık ve 60 dakika bekleme süresi sonunda metalik demir elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Redüksiyon, atık PET, pelet

ABSTRACT

THE USE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) WASTE FOR IRON AND STEEL INDUSTRY

Bekir ÇİÇEK

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU

In iron-steel industry common pellets, which are treated at high temperatures, are fed to the blast furnace and used for pig iron production. Recently due to the development of alternative iron and steel production techniques, cold bonded pellets and composite pellets which include reductant material were developed. The use of low-quality raw materials will be provided, operating costs will decrease, production will be done more quickly with these new technologies.

The usage of PET wastes which their amount is increasing and harmful to the environment in pellet structure as reductant instead of coke provides not only recycling of PET which can reduce harmful effects to the environment but also decreasing consumption of coke in iron-steel industry, so it is intended to reduce costs. Also cleaning of released gases are being worked by making physical and chemical analyzes of combustion gases.

In this study, waste PET pulverized with imparting brittle character at a temperature below melting temperature. Iron-based magnetite ore concentrates prepared in three different mix using coke and waste PET powder as a reductant. Composite pellets were produced from these mixtures and at different temperatures and times were subjected to the melting process. Obtaining metallic iron were aimed with performed experiments. According to experimental results, metallic iron was obtained at using waste PET as a reductant, 1400 ^{o}C temperature and after 60 minutes of waiting time.

Key words: Reduction, PET waste, pellet

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Demir-çelik sektöründe üretim maliyetinin düşürülmesi ve elde edilen ürün kalitesinin arttırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Çalışmaların büyük bir çoğunluğu Yüksek Fırın proseslerini iyileştirme ve kullanılan hammaddelerin geliştirilmesi yönündedir.

Son yıllarda klasik pişirilerek sertleştirilen peletlerin yerine, soğukta sertleşebilen peletler ve redükleyici madde ilaveli kompozit peletler geliştirilmiştir. Bu yeni yöntemler sayesinde, düşük kalitedeki hammaddelerin kullanılması sağlanacak, işletim maliyetleri düşecek, daha hızlı üretim gerçekleşecektir.

Yüksek fırında atık plastiklerin kullanılmasına dair çalışmalar bulunmasına rağmen, kompozit peletlerde redükleyici olarak PET'in kullanımına dair çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, Demir-çelik sektöründe temel olarak amaçlanan, demir tanesi üretiminde kullanılan redükleyicilere alternatif olarak PET kullanılarak, PET'in geri dönüşümü konusunda alternatif alanların oluşturulmasıdır. PET atıklarının demir-çelik sektöründe redükleyici olarak kullanımının uygunluğu, farklı sıcaklık ve sürelerde PET'in redükleyici olarak davranışı ile ürüne etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu tez kapsamında PET'in değerlendirilmesi ve yeniden kazanılması konusunda yeni bir geri dönüşüm alanı ortaya çıkmış olacaktır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında manyetit cevherinin redüklenerek indirgenmesi ile metalik demir eldesi amacıyla üç farklı karışım ile farklı sıcaklık ve sürelerde toplam 42

Atık PET numunelerine 250 ^{o}C sıcaklık ve 15 dakika Etüvde bekletilmesi sonucu kırılgan özellik kazandırılmış ve öğütülerek toz hale getirilmiştir.

Metalik demir üretiminde manyetit cevheri ve redükleyici olarak kullanılan kok kömürü ile atık PET tozlarındından 3 farklı karışım hazırlanmış ve karışımlar pelet hale getirilmiştir. Elde edilen kompozit peletler 1300 ve 1400 ^{o}C sıcaklıkta zamana bağlı olarak redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Redüksiyon işlemi neticesinde redükleyici olarak atık PET tozunun kullanıldığı karışım 1400 ^{o}C sıcaklıkta ve 60 dakika redüksiyon işlemi sonunda metalik demir elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda % 97 oranında redüksiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Redüksiyon işlemi sonrası elde edilen numunelere XRD analizi yapılmıştır.

BÖLÜM 2

DEMİR ÇELİK SEKTÖRÜ

2.1 Demir Cevheri Tanımı ve Sınıflandırılması

Gri renkli, yumuşak bir metal olan demir, doğada en fazla bulunan elementlerden biri olup yeryüzünde yaklaşık olarak % 5 oranında bulunmaktadır [1]. Çizelge 2.1'de Demirin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Demirin tarihi MÖ 4000 yıllarına kadar uzanmaktadır. Mısır piramitlerinde büyük taşların birleştirilmesinde demir çubukların kullanıldığı bilinmektedir. MÖ 2700 yıllarında Çin'de demir cevherinden demir elde edildiği bilinmektedir. MÖ 1300'lü yıllarda Hititlerin de demir elde ettikleri bilinmektedir [2].

Çizelge 2.1 Demirin fiziksel ve kimyasal özellikleri [3]

Kimyasal gösterimi	Fe
Atom Numarası	26
Atom Ağırlığı	55,85
Ergime Noktası	1535 °C
Kaynama Noktası	2735 °C
Elektrik İletkenliği	12,25 1/Ωm
Isı iletkenliği	11.9 W/mK
Yoğunluğu	7.85 gr/ cm^3
Ergime ısısı	13,81 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	340 kJ/mol

Demir doğada pirit(FeS_2), pirolit(FeS), kalkopirit($CuFeS_2$), apatit($Ca_3Fe(PO_4)_3$), siderit($FeCO_3$), melanterit($FeSO_4$), limonite($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), wüstit(FeO), götit($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), hematit(Fe_2O_3), manyetit(Fe_3O_4), vb. formlarında bulunur. Demir çelik sektöründe demir üretiminde hematit, manyetit, siderit ve limonit kullanılmaktadır [1].

2.1.1 Manyetit (Fe_3O_4)

Siyah renkli, parlak, gevrek yapılı, güçlü manyetik özelliğe sahip, elektriği çok iyi ileten bir mineraldir. Kübik sistemde kristallenir. Sertliği Mohs skalasında 5,5 ve yoğunluğu 4,9 - 5,2 g/cm^3 arasında değişmektedir. Saf haldeyken % 72,4 demir içerir [3].

2.1.2 Hematit (Fe_2O_3)

Kırmızı renkli, mat, en çok rastlanan demir mineralidir. Yumuşak ya da gözenekli biçimlerde gevrek ya da sert yapıda olabilir. Hematit safken % 69,94 oranında demir içerir. Sertliği Mohs skalasında 5-6 arasında, yoğunluğu 4,6 - 5,3 g/cm^3 arasındadır [4].

2.1.3 Limonit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)

Koyu kahverengi ile siyah renkli, camsı parlaklıkta, amorf bir mineraldir. Sertliği Mohs skalasında 5 - 5,5, özgül ağırlığı 3,6 - 4 g/cm^3'tür. Demir içeriği en çok % 62,3'tür. Çoğu kez hematit kil mineralleri ve manganez oksitlerle karışık haldedir [3].

2.1.4 Siderit ($FeCO_3$)

Sarımsı beyaz ve yeşil renginde, mat, gevrek ve çok az bulunan bir mineraldir. Işığı iyi ya da orta derecede geçirir. Sertliği Mohs skalasında 4 - 4,5, yoğunluğu 3,7 - 3,9 g/cm^3 arasındadır. Saf siderit % 48,2 demir içerir [3].

2.2 Türkiye'de Demir Cevheri Madenciliği

Türkiye'de bugüne kadar yaklaşık olarak 900 adet demir oluşumu saptanmış olup bunlardan ekonomik olabileceği düşünülen 500 kadarının etüdü yapılmıştır. Ülkemizde bulunan demir cevheri yatakları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Türkiye'de demir çelik tesislerinde kullanılabilecek özellikteki demir cevheri rezervleri coğrafi dağılım yönünden Sivas - Erzincan, Kayseri - Adana, Malatya, Kırşehir - Ankara ve Balıkesir bölgelerindedir. Günümüzde, ortalama demir tenörü % 55 civarında olan bu yataklardan yılda yaklaşık olarak 5 milyon ton üretim gerçekleştirilmektedir. İşletilebilir demir cevheri rezervi yaklaşık olarak 137 milyon ton civarındadır [5].



Şekil 2.1 Türkiye'de demir cevheri yatakları [6]

Ülkemizde silis, kükürt, bakır, karbonat, alumina, titan, fosfor, arsenik içeren ve demir üretiminde maliyeti, kaliteyi ve verimi olumsuz yönde etkileyen sorunlu demir cevheri yatakları mevcuttur. Bu yatakların Demir tenörleri % 20 - 54 arasındadır. Bu yatakların rezerv potansiyeli belirlenmiş, ancak entegre tesislerin istemedikleri safsızlıkları içermesinden dolayı günümüzde bu yatakların çoğu kullanılmamaktadır.

Ülkemizde potansiyel demir cevheri yatakları da mevcut olup yeteri kadar arama faaliyetleri yapılmadığından 27 adet sahada toplam yaklaşık 320 milyon ton potansiyel rezerv belirlenmiştir. Bu yatakların demir tenörleri %14 - 52 arasında olup bu yatakların nerdeyse tamamı entegre işletmelerin kabul edemeyeceği sınırlar içerisinde safsızlıklar içerdiğinden teknolojik sorunları çözülmeden işletilmeleri mümkün değildir [5].

2.3 Türkiye'de Demir Çelik Sektörü

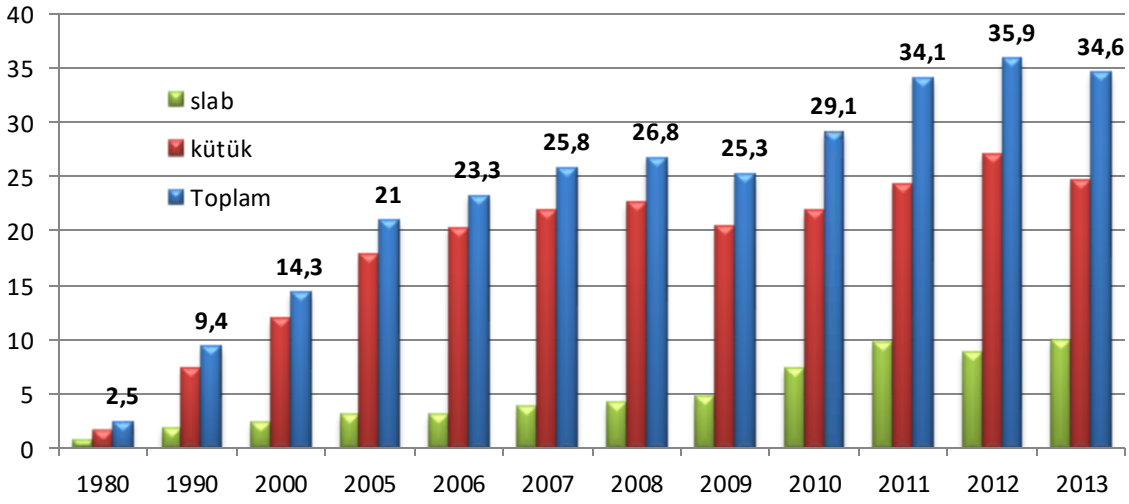
Ülkemizde demir çelik üretimi, Cumhuriyetin kuruluşundan sonra başlamış olup 1932'de Kırıkkale Askeri Fabrikalar Genel Müdürlüğüne bağlı olarak ilk çelik fabrikası kurulmuştur [7], [8].

Türkiye'nin uzun ürün üreten ilk entegre demir çelik işletmesi olan Karabük Demir Çelik Fabrikası (KARDEMİR) 1937 yılında; yassı ürün talebini karşılamak için kurulan, ikinci entegre tesisi olan Ereğli Demir Çelik Fabrikası (ERDEMİR) 1965 yılında; yine uzun ürün ve yarı ürün talebini karşılayabilmek amacıyla, Türkiye'nin üçüncü entegre işletmesi İskenderun Demir Çelik Fabrikası (İSDEMİR) ise 1975 yılında üretime başlamıştır [9].

1960'lı yıllardan itibaren, özel sektöre ait elektrik ark ocaklı (EAO) işletmeler de faaliyete başlamıştır. 1970'li yıllarda İSDEMİR'in ve özel sektöre ait 5 EAO'lu kuruluşun faaliyete başlaması ile 1980 yılında demir çelik sektörü, yıllık 4,2 milyon ton sıvı çelik üretim kapasitesine ulaşmıştır.

Özel sektörün demir çelik üretimine yönelmesi, 1980'li yıllarda devletin sağlamış olduğu teşvikler sonrasında üretimler artmaya başlamıştır. Böylece 2000 yılında, Türkiye'nin ergitme kapasitesi, 1980 yılına göre yaklaşık beş kat artış göstermiş olup 20 milyon ton seviyesine ulaşmıştır.

Son 10 yılda ülkemizin ham çelik üretim kapasitesi giderek artış göstermiş, 2013'de 34,6 milyon ton kapasitesine ulaşmıştır [9]. Şekil 2.2'de Türkiye'de yıllara göre ham çelik üretim miktarları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Türkiye'de demir çelik sektörünün yıllara göre slab, kütük ve ham çelik üretim miktarları (milyon ton) [9],[10]

2013 yılı itibariyle, ülkemizde 3 tanesi Bazik Oksijen Fırınlı, 24 tanesi Elektrik Ark Ocaklı ve 3 tanesi İndüksiyon Ocaklı olmak üzere, toplam 30 işletme bulunmaktadır. Şekil 2.3'de Türkiye'de bulunan Demir Çelik tesisleri haritası gösterilmiştir.

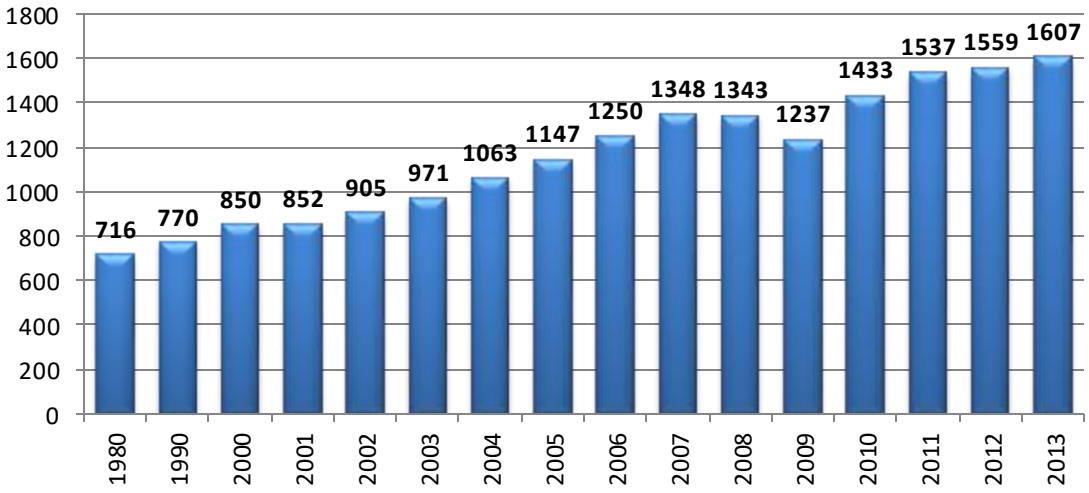
2013 yılında Türkiyenin 34,6 milyon tonluk toplam ham çelik üretiminin 24,7 milyon tonu hammadde olarak hurda kullanılan elektrikli ark ocaklı tesislerde, 9,9 milyon tonu ise hammadde olarak demir cevheri kullanan entegre tesisler tarafından gerçekleştirilmiştir. 2013 yılında sektörün ham çelik üretim kapasitesi 49 milyon tona ulaşmış olup kapasite kullanım oranı yaklaşık olarak % 70 seviyelerindedir [9].



Şekil 2.3 Türkiyede bulunan demir çelik tesisleri haritası [11]

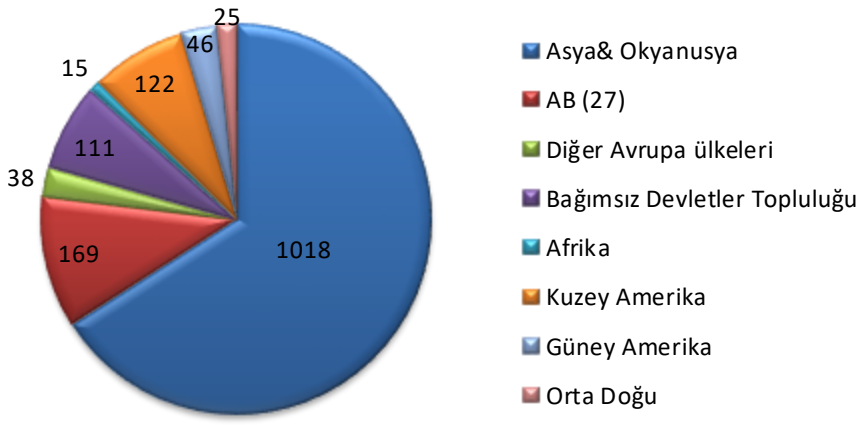
2.4 Dünyada Demir Çelik Sektörü

Demir çelik sektöründeki gelişmeler ile kalkınma süreci arasındaki ilişki incelendiğinde ekonominin demir çelikle ilgili alt sektörlerinin gelişiminde demir çelik ürünleri önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Bu sektörün önemi en başta tüm endüstriyel dallara girdi vermesinden kaynaklanmakta olup başta inşaat malzemeleri olmak üzere otomotiv, gemi, uçak, demiryolu ve vagon gibi tüm taşıt araçları ve akla gelebilecek tüm makine, cihaz ve eşya üretimine katkısı vardır [12].



Şekil 2.4 Dünya'da yıllara göre ham çelik üretim miktarları (milyon ton) [10]

Dünya'da yıllara göre ham çelik üretim miktarları Şekil 2.4'te gösterilmiştir. 2000 - 2008 yılları arasında istikrarlı bir şekilde artış gösteren, 2008 ve 2009 yıllarında ekonomik kriz sonucu düşen talep nedeniyle azalan dünya çelik üretimi, 2010 yılında tekrar yükseliş eğilimine girmiş olup 2013 yılında 1,6 milyar ton seviyesine ulaşmıştır [9]. k75 Şekil 2.5'de 2013 yılında dünya ham çelik üretiminde bölgelerin payı gösterilmiştir.



Şekil 2.5 2013 Yılında dünya ham çelik üretiminde bölgelerin payı (milyon ton) [10]

Çizelge 2.2'de 2013 yılı Dünya ham çelik üretim sıralaması gösterilmiştir. 2013 yılında Türk demir çelik sektörü 34,7 milyon ton ham çelik üretimi ile dünya çelik üretiminde % 2,2 payla 8. sırada yer almıştır. [10]

Çizelge 2.2 2013 Yılı dünya ham çelik üretim sıralaması [10]

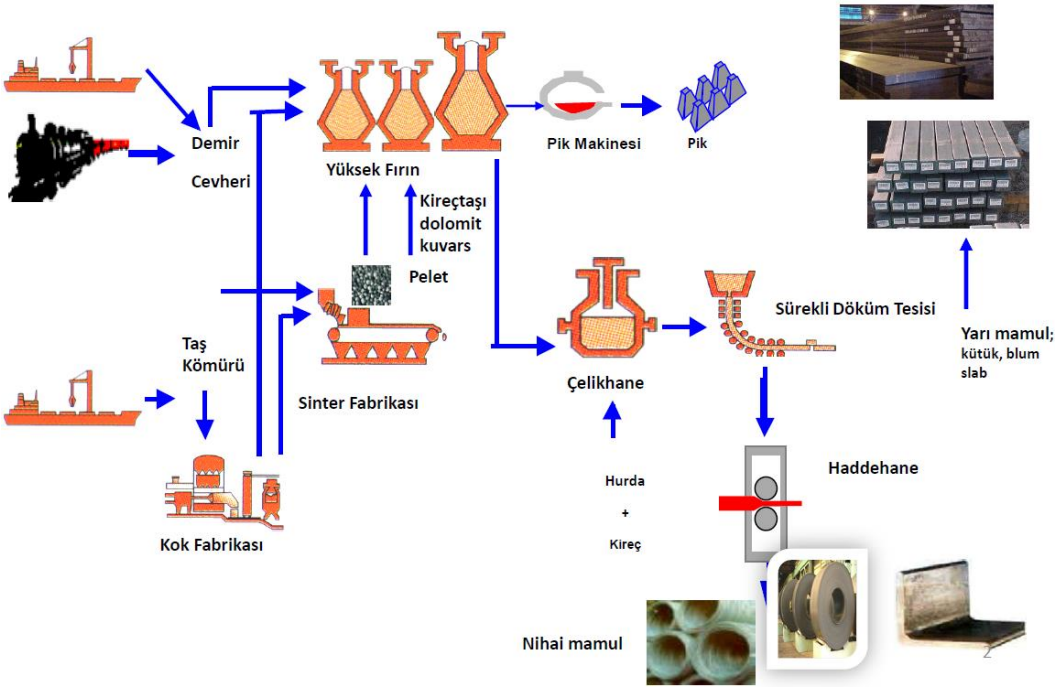
Sıralama	Ülke	Miktar (milyon ton)
1	Çin	731,0
2	Japonya	110,5
3	ABD	86,9
4	Hindistan	81,2
5	Rusya	69,5
6	Güney Kore	66,0
7	Almanya	42,6
8	Türkiye	34,7
9	Brezilya	34,2
10	Ukrayna	32,8

2013 yılındaki Dünyada 1,5 milyar tonluk üretimin, %69,7'i BOF'larda, %29,2'ü EAO'larda, %1,0'i OHF'lerde ve %0,1'i diğer yöntemlerle gerçekleştirilmiştir [10].

BÖLÜM 3

DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi entegre demir çelik tesislerinde temel hammadde olarak demir cevheri ile kömür kullanılmaktadır. Bu tesislerde ilk olarak cevherler aglomerasyon işlemleriyle uygun hale getirilmektedir. Kömür ise karbon içeriğinin zenginleştirilmesi için kok tesisinde koklaştırılmaktadır. Demir oksit cevherleri, pelet, sinter, kok ve kireçtaşı ile birlikte yüksek fırına ilave edilerek redüksiyon işlemi sonucu sıvı pik elde edilmektedir. Elde edilen sıvı pik çelikhane bölümünde konvertere aktarılarak istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılması sonucu sıvı çelik üretimi gerçekleştirilir. Üretilen sıvı çelik sürekli döküm prosesine aktarılarak nihai veya yarı mamul elde edilir ve haddehane bölümünde istenilen şekil verilir [13].



Şekil 3.1 Demir çelik tesisi akım şeması [14]

3.1 Metalurjik Kok

Metalurjik kok demir vb. metallerin üretiminde yüksek fırınlarda tüketilen yakıt kömürüdür. Kok kömürü taş kömürünün destilasyonu ile elde edilmektedir [15].

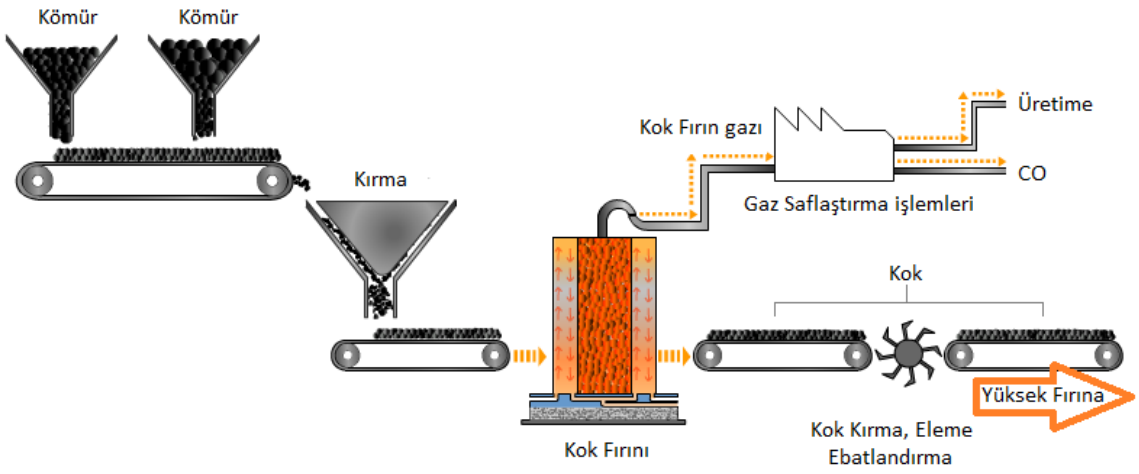
Taş kömürünün yüksek sıcaklıkta kapalı ve havasız bir ortamda ısıtılması sonucu kömür molekülü parçalanır ve uçucu maddeler uzaklaşır. Böylece oluşan sert, gözenekli, sünger yapılı karbon yüzdesi fazla yapıya kok, bu işleme koklaşma (karbonizasyon) denir [16].

Koklaşma işleminde yüksek ve orta bitümlü kömürler (taş kömürü) kullanılmaktadır. Linyitler kısmen kullanılırken, antrasit ve alt bitümlü kömürler kullanılmazlar [16].

1 Ton taş kömürü koklaştırıldığı zaman, ortalama 635 kg kok kömürü, 31 m^3 kok gazı, 11 kg $(NH_4)_2SO_4$, 38 kg katran ve 11 lt yağ elde edilmektedir [16].

3.1.1 Kok Üretim Prosesi

Yüksek fırınların kok ihtiyacını karşılamak amacıyla kurulmuş olan kok fabrikaları; döküm kok, metalürjik kok, ceviz kok, kok tozu ve yan ürün olarak da kok gazı, katran, benzol, naftalin ve amonyum sülfatın üretildiği tesislerdir. Kok fabrikaları kömür hazırlama, fırınlar, kok kırma eleme ve yan ürün tesislerinden oluşmaktadır [17]. Şekil 3.2'de kok üretim tesisi akım şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Kok üretim prosesi [18]

Son yıllardaki ilerlemeler sayesinde 1 ton ham demir üretimi için kok tüketimi 650 Kg'a kadar düşmüştür [16].

3.1.1.1 Kömür Hazırlama Tesisi

Taş kömürünün vagonlardan boşaltma, stoklama, harmanlama, kırma ve şarj silolarına taşıma işlemlerinin yapıldığı tesislerdir [17].

Kömür yatağından çıkarılan taş kömürleri yıkanıp yabancı maddeleri uzaklaştırıldıktan sonra kurutulur ve en fazla 10 mm olacak şekilde öğütülürler. Daha sonra kömür hafifçe nemlendirilip kamaraların üstündeki depolara doldurulur [2].

3.1.1.2 Kok Fırınları

Kok kamaralarında gerekli olan ısı fırının dışarıdan ısıtılmasıyla sağlanır. Sıcaklık 1000 - 1100 °C'ye kadar çıkartılır ve bu sıcaklıkta 18 - 22 saat havasız ortamda bekletilen kömür, gaz ve buharlaşan maddelerini vererek akkor halinde bir kütle oluşturur [2].

Havasız ortamda ısınan kömür 200 °C ye kadar nemini kaybederek kururken uçucu gazlar bünyesinden uzaklaşmaya başlar ve termal genişlemeye uğrar. 200 - 400 °C arasında ısınan kömürde bir yumuşama ve ergime gözlenir ve kömürün hacmi küçülür. Fırın merkezine doğru ısı artmaya devam ettiğinden merkeze doğru ergime meydana gelirken sıcaklığın yükseldiği dışta plastik bir bölge oluşur. 450 - 550 °C arasında ham kok gazının çıkışına plastik bölgenin direnç göstermesinden dolayı kömürde şişme meydana gelmekte ve plastik bölgenin sertleşmesi ve gözenekli yapının oluşması ile yarı koklaşma meydana gelmektedir. Sıcaklık artmaya devam ettikçe hidrojen ve CO gazları çıkışları olur ve yarı kok bozulması başlar. 800 °C üzerinde grafitleşme ve 900 °C üzerinde çatlak yapılı kok oluşumu başlar. Yaklaşık 1000 °C civarında hidrojen tamamen ayrılır ve son büzülme meydana gelir ve koklaşma işlemi tamamlanır [19].

3.1.1.3 Kok Kırma Eleme Tesisi

Koklaşma işlemi bittikten sonra kamaralarının yan kapıları açılarak koklar çıkartılır. Çıkarılan kokun sıcaklığı yüksektir. Havanını oksijeni ile birleşerek yanabilir ve bunu önlemek için kok üzerine bol miktarda su püskürtülerek söndürülür [2].

Kamaralarda üretilen kok kırma eleme tesisinde döküm kok, metalurjik kok, ceviz kok ve kok tozu olarak ebatlandırılır. Matelurjik kok yüksek fırınlarda, döküm kok döküm

firmalarında, ceviz kok şeker ve kireç fabrikalarında kullanılınırken, kok tozu sinter, pelet ve çelikhanede kullanılmaktadır [19].

3.1.1.4 Yan Ürün Tesisleri

Yan ürün tesisleri koklaşma sırasında meydana gelen ham kok gazının temizlenerek şebekeye verilecek kaliteye getirildiği ve pazarlanabilir amonyum sülfat, katran, pres naftalin ve benzol ürünlerin elde edildiği tesislerdir [17].

3.2 Cevher Hazırlama

Cevher hazırlama işlemlerinin amacı hammadde şartlarının iyileştirilmesi ve sonuç olarakta yüksek fırın verimini arttırarak daha ucuza sıvı demir üretmektir [2].

3.2.1 Cevher Hazırlama Tesisi

Cevher Hazırlama Tesisleri, yüksek fırınlar için gerekli olan parça cevherlerin uygun ebatlarda hazırlanmasını sağlar [17].

Cevher hazırlama işlemleri kırma, öğütme, eleme, yıkama, harmanlama, konsantrasyon, topaklama gibi işlemlerdir [2].

3.2.1.1 Kırma, Öğütme, Eleme İşlemleri

Yüksek fırınlarda iri taneli cevherler, redükleyici gaz ile olan temas yüzeyinin küçülmesine sebep olur. Dolayısıyla gazların cevher ile reaksiyona girmesinin uzar ve proses hızı ile verimi düşer. Bu nedenle iri taneli cevherler eleme işlemi ile sinter veya pelet harmanlarında kullanılacak malzeme haline getirilmektedir [19].

3.2.1.2 Konsantrasyon

Konsantrasyon, ürün ve fırın verimini arttırmak amacıyla cevher içindeki gang ve zararlı maddelerin uzaklaştırılarak cevherin zenginleştirilmesi işlemidir. Cevher konsantrasyonu için, yaygın olarak yıkama, ağır parçaların ayrılması, flotasyon, magnetik ayırma yöntemleri kullanılır [2].

3.2.1.3 Harmanlama

Cevher Hazırlama tesisinde uygun boyutlarda hazırlanan cevherler konveyörler ve stokerler ile sahaya alınırlar. Sahaya alınan cevherlerin istenen miktarlarda harman oluşturmaları sağlanır [19]. Malzemelerinin düzgün kimyasal kompozisyonlarda harmanlanması yüksek fırının düzenli ve verimli çalışmasını sağlar [2].

3.2.2 Aglomerasyon İşlemleri

Kimyasal bileşim açısından kullanılabilir demir cevheri tozları veya zenginleştirilmiş konsantrelerin yüksek fırında kullanılabilir hale getirilmesi amacıyla iri taneli ufalanmaya karşı dayanıklı ve gaz ortamındaki redüksiyonun uygun biçimlere getirilmesi işlemlerine aglomerasyon adı verilir. Aglomerasyon yöntemleriyle boyut büyütme işlemi ile beraber demir cevherlerinde aranan diğer özellikler de (sertlik, mukavemet, porozite, redüklenebilirlik vs. gibi) sağlanmış olur [4], [15].

Demir cevherlerine uygulanan aglomerasyon işlemleri; briketleme, nodülleme, vakum ekstürüzyonla şekillendirme, sinterleme ve peletlemedir. Günümüzde, demir cevheri konsantrelerine uygulanan sinterleme ve peletleme en çok kullanılan iki yöntemdir [4].

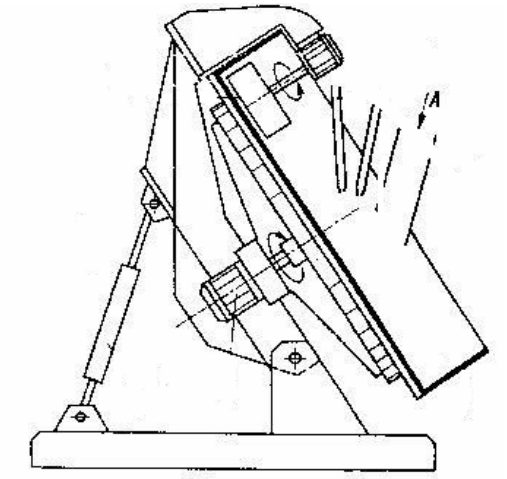
3.2.2.1 Sinterleme

Sinter; toz cevherleri değerlendirmek, demir cevherlerinde mevcut olan kükürdü oksitlemek suretiyle gidererek zararsız miktarlara indirmek, cevher içerisindeki zararlı gazları yakarak yapıdan uzaklaştırmak, cevherde poroz bir yapı oluşturmak, fırının verimli çalışmasını sağlamak ve demirli atıkları değerlendirmek amacı ile Yüksek Fırınlarda doğrudan kullanılamayacak özellikteki kükürtlü ve toz cevherlerin ergime derecesinin altında bir sıcaklıkta ısıtılarak kullanıma uygun ebat ve dayanıklılıkta külçeleştirildiği tesistir [4], [17]. Sinterleme işlemi ile elde edilen büyük sert gözenekli parçalar; Kısmi ergime metoduyla ufak parçaların temas yüzeylerinin birbirine yapışmaları ve yeniden kristalleşme ile difüzyon bağlarının oluşması ve parçaların erimeden birbirine yapışmalarını sağlayan hematit ve manyetit kristalinin büyümesi şeklinde elde edilir [2].

3.2.2.2 Peletleme

Maden çıkarımı ve cevher zenginleştirme işlemleri sırasında büyük miktarda 0,05 mm altında toz oluşur. Bu tozlar yatağın geçirgenliğini düşüreceğinden dolayı sinterleme prosesine uygun değildir [2]. Demir yönünden zengin, ince taneli mineralli bu tozlar Peletleme işlemi ile yüksek fırında kullanılabilir hale getirilir [4]. Peletleme işlemi ile elde edilen peletler sert, kırılmaya karşı dayanıklı, zamansız ufalanmaya karşı direnç gösterecek yapıda ve genelde küreseldir [4], [20].

Peletleme işlemi; tambur, koni, disk gibi döner ekipmanlar kullanılarak yapılır. Şekil 3.4'de Peletleme diski gösterilmiştir. Peletleme karıştırma, topaklama, ısısal işlemler ve soğutma olmak üzere dört aşamada gerçekleşmektedir [20].



Şekil 3.3 Peletleme diski [20]

Karıştırma işlemi Peletlemenin ilk basamağı olup cevher tozları ile bağlayıcı ve katkı maddeleri gerekli oranlarda karıştırma cihazlarında homojen bir şekilde karıştırılır [20].

Karıştırma cihazlarında elde edilen karışım tambur, disk veya koni şeklindeki peletleme cihazlarında su kullanılarak önce çekirdek oluşturulur ve bu çekirdekler büyüyerek bilya şeklini alarak pelet haline gelir. Bu şekillendirme işlemine topaklama denir; çapı 8 - 20 mm arasında, yumuşak (yaş) yapıda topağa da ham pelet adı verilir [4], [20].

Topaklama işlemi pelet üretim prosesinin en önemli aşamasıdır ve bu aşamada pelete mukavemet, boyut, çarpma mukavemeti ve diğer özellikleri kazandırılır [21].

Topaklanmadan elde edilen ham peletler ısısal işlemlere tabi tutulur. Ham peletlerin şaft fırınlarda önce yüzey nemi, sonra kılcal suları uzaklaştırılır. 350 - 400 °C'de hidratlar

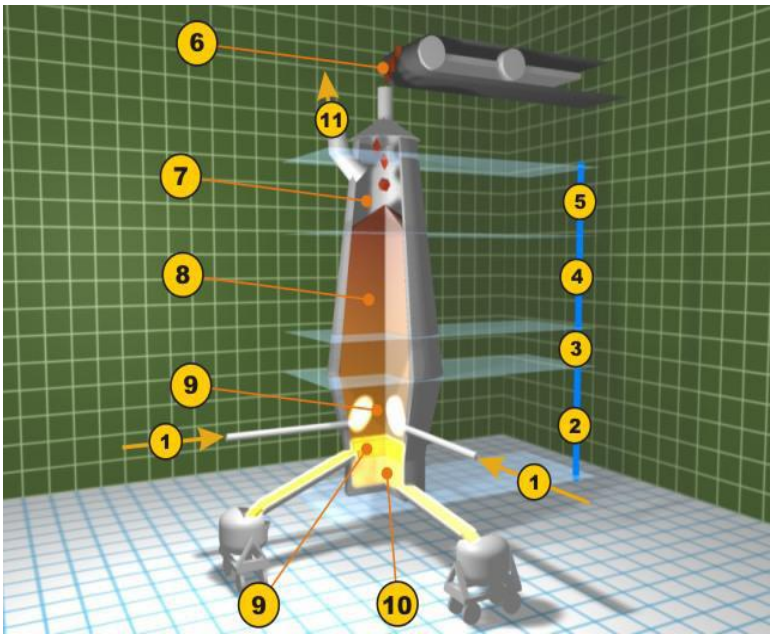
bozularak ham peletin yapısını terk eder; daha yüksek ısılarda karbonat, sülfat bileşikleri bozulur, sülfür ortamdan uzaklaşır ve oksitlenme başlar, 1200 - 1350 °C'de pelet sertleşerek manyetit cevheri gerekli direnci kazanır [4], [20].

Isısal işlemlerden sonra peletlerin taşınması için soğutulması gerekmektedir. Soğutma işlemleri kullanılan çeşitli ısısal sistemlere göre değişmekle birlikte genel olarak soğutucu vasıtasıyla atmosferden alınan hava sertleşmiş ürün peletlere verilerek ısı iletimi ile soğutulmaktadır [20].

3.3 Yüksek Fırın

Yüksek fırınlar, demir cevherlerinin (sinter, pelet, cevher) ve metalurjik kokun yakılması ile oluşan Karbon monoksit ile redüklenerek ve oluşan ısı ile ergitilerek, sıvı ham demir üretilen tesislerdir [17].

Şekil 3.5'de Yüksek fırın bölümleri gösterilmektedir. Buna göre, sıcak hava girişinin olduğu bölüm (1), ergitme (karın) bölgesi (2), FeO redüksiyon (bel) bölgesi (3), Fe_2O_3 redüksiyon (gövde) bölgesi (4), ön ısıtma (boğaz) bölgesi (5), cevher, kireçtaşı ve kokun beslendiği yer (6), reaksiyon sonrası gaz çıkışının gerçekleştiği yer (7), Cüruf ile sıvı demirin fırın haznesinden ayrıldığı bölge (8) oluşmaktadır. Yüksek fırın ürünleri ise cüruf (9) ve sıvı maden (10) olarak verilmiştir [15]



Şekil 3.4 Yüksek fırın bölümleri [15]

Yüksek fırın iki kesik koni şekinde olup 20 - 30 m yüksekliğindedir. Yüksek fırınların iç hacmi genellikle 250 - 850 m^3 arasındadır [4].

Yüksek Fırının üst kısmından fırına şarj edilen malzemeler aşağı doğru hareket ederler ve bu sırada fırının alt kısmından yukarıya 900 - 1000 °C deki sıcak hava üflenir. Bu esnada tüyerlerden üflenen sıcak havanın kok kömürünü yakmasıyla oluşan redükleyici (CO, H_2) gazların yukarı doğru çıkması ile 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 [21].

Şarj malzemelerinin fırının üst noktasından tüyer seviyesine inmesi 6 - 8 saat sürer. [21] Yüksek fırın prosesinde sıcaklık ile belirlenen bölgeler vardır.

3.3.1 Boğaz Bölgesi (Üst Bölge) Reaksiyonları

Fırın üst bölgesinde, tüyerlerden yükselen gazın sıcaklığı 150 - 250 °C ye düşer. Şarj malzemelerinin sıcaklığı ise 800 °C ye kadar yükselir. Bu bölgede meydana gelen önemli reaksiyonlar şunlardır;

- Şarj malzemelerinin nem ve hidratının buharlaşması, uçucu maddelerin uzaklaşması,
- Karbonatların (Kalsiyum hariç) parçalanmaları,
- Karbon birikmesi,
- Hematit ve magnetitin kısmi ya da bütünüyle oksitlerine indirgenmesi [21].

3.3.2 Gövde ve Bel Bölgesi (Orta Bölge) Reaksiyonları

Demir oksitlerin indirgenmesi bu bölgede olur.K25 Yüksek fırında redüksiyon iki çeşit gerçekleşir.k14 31

3.3.2.1 Direkt Redüksiyon

Gövde ile bel bölgesinde kızgın karbon ile demir oksidin doğrudan birleşmesidir [4], [22]. Bu birleşme aşağıda reaksiyonlarla ifade edilebilir:

$$3\,C + Fe_2O_3 \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO \qquad (3.1)$$

$$4\,C\ +\ Fe_3O_4 \rightarrow 3\,Fe\ +\ 4\,CO \quad (3.2)$$

$$C\ +\ FeO \rightarrow Fe\ +\ CO \quad (3.3)$$

3.3.2.2 İndirekt Redüksiyon

Gövde ile bel bölgesinde aşağıdan yükselen CO gazının etkisi ile gerçekleşen redüksiyondur [4], [22]. Bu bölge aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilebilir:

$$CO_2\ +\ C \rightarrow\ 2\,CO \quad (3.4)$$

$$CO\ +\ 3\,Fe_2O_3 \rightarrow\ 2\,Fe_3O_4\ +\ CO_2 \quad (3.5)$$

$$CO\ +\ Fe_3O_4 \rightarrow 3\,FeO + CO_2 \quad (3.6)$$

$$CO\ +\ FeO \rightarrow\ Fe\ +\ CO_2 \quad (3.7)$$

3.3.3 Karın ve Hazne Bölgesi (Alt Bölge) Reaksiyonları

Karın bölgesinde Katı parçacıklar erimeye başlar ve bu bölgenin alt kısımlarında katı parçacıkları ergimiş halde bulunur [23]. Bu bölgede erimiş malzemenin sıcaklığı 1700 °C'ye ulaşır ve gaz sıcaklığı 800 - 1000 °C arasındadır [21].

Hazne bölgesinde 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 [23]. Hazne Bölgesinin sıcaklığı 1500 - 1550 °C arasındadır [21].Bu bölgede meydana gelen reaksiyonlar:

$$CaCO_3\ \rightarrow\ CaO + CO_2 \quad (3.8)$$

$$FeO + C\ \rightarrow\ Fe + CO \quad (3.9)$$

$$SiO_2 + 2\,C\ \rightarrow\ Si + 2\,CO \quad (3.10)$$

$$Mn_2O + C\ \rightarrow 2\,Mn + CO \quad (3.11)$$

$$P_2O_5 + 5\,C\ \rightarrow\ 2\,P + 5\,CO \quad (3.12)$$

$$FeS + CaO + C \rightarrow CaS + Fe + CO \quad (3.13)$$

$$C + O_2\ (hava) \rightarrow\ CO_2 + N_2 \quad (3.14)$$

$$CO_2 + C\ \rightarrow\ 2\ CO\ (>1000\ °C) \quad (3.15)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2\ (>1000\ °C) \quad (3.16)$$

3.4 Çelikhane

Çelik, içerisinde % 1,7'ye kadar karbon, % 1'e kadar mangan, % 0,5'e kadar silisyum bulunan, kükürt ve fosfor oranı da % 0,05'ten az olan demir karbon alaşımıdır [24].

Çelik üretim yöntemlerinde, demir refakat elemanlarının oksijene olan ilgilerinden faydalanılır. Karbonun oksijene olan ilgisi, demire olan ilgisinden daha fazladır. Bu nedenle kolaylıkla oksijenle birleşerek demirden ayrılabilir. Demir refakat elemanlarının ham demirden uzaklaştırılması için ham demir içine hava üflenerek yakılmalır. Bu oksidasyon işlemine üfleme(tazeleme) denir [24].

Yüksek fırından elde edilen sıvı demir çelikhane bölümünde önce konverterlerden geçirilir ve tazeleme yöntemiyle sıvı çelik elde edilir. Tazeleme işlemi çeşitli şekillerde sisteme verilir. Dolayısıyla farklı çelik üretim yöntemleri ortaya çıkar.K46 Bu yöntemler;

- Bessemer – Thomas çelik üretim metodu,
- Simens-Martin çelik üretim metodu,
- Elektrik ark ocaklarında çelik üretimi,
- Bazik oksijen konvertörlerinde çelik üretimi [15].

3.5 Sürekli Dökümler

Üretim tesisinde Çelikhane ve Haddehane arasında yer alır. Sürekli Döküm prosesleri, Sıvı çeliği nihai mamul veya yarı mamul (blum, kütük, slab gibi) haline dönüştüren tesislerdir [17].

3.6 Haddehane

Haddehane nihai ürünün üretidiği prosestir. Haddeleme usulünün iki amacı vardır. İlk amaç haddelenen malzemeyi sıkıştırmak yani daha yoğun hale getirmek için boşlukları

gidermek ve malzemedeki cüruf birikintilerini dışarı atmaktır. İkinci amaç ise malzemeyi daha küçük bir kesit haline getirmektir.k46 Haddeleme sıcak veya soğuk olmak üzere iki şekilde yapılır [24].

Soğuk haddelemede sürekli dökümlerden gelen kütükler hadde tezgâhlarından geçirilerek istenilen kesitte ve boyutta ürünler elde edilmektedir [17].

BÖLÜM 4

DEMİR ÜRETİMİNDE ALTERNATİF YÖNTEMLER

Dünyada toplam pik demir üretiminde en büyük paya sahip olan yöntem, yüksek fırınla üretim prosesi olmasına rağmen, dünyada koklaşabilir kömür rezervlerinin azalması, çevresel ve ekonomik kaygılar, 1950'li yıllardan itibaren sektörü alternatif metalik demir üretim yöntemleri arayışına itmiştir. Günümüzde, adı geçen bu alternatif yöntemlerden ticari anlamda kendini ispatlayabilmiş direkt indirgenme prosesleri (DRI) yardımıyla üretilen metalik demir üretim miktarları giderek artmaktadır. K70

Demir cevherinden katı halde, saf demir elementinin erime noktası olan 1535 °C'nin altında, oksijen uzaklaştırılması ile yüksek oranda metalik demir içeren katı bir ürünün elde edilmesini sağlayan yöntemler direkt indirgeme prosesleri (DRI) olarak ifade edilmektedir. Elde edilen direkt indirgenmiş demir, yüksek orandaki gözenekliliğe sahip süngerimsi bir görünüme kavuşur ve bu yüksek orandaki gözenekliliğinden dolayı sünger demir olarak adlandırılmaktadır. K70

Direkt indirgeme proseslerinin başlıca avantajları; yüksek fırına göre düşük yatırım giderleri, hem parça hem de toz cevher ve kömürün ön işleme ihtiyaç duyulmaksızın kullanılmasına imkan veren esneklikleri, SO_x, NO_x, CO_2, toz partikülleri ve koklaştırma gazı emisyonlarının düşük olması nedeniyle minimum çevresel yük oluşturmaları şeklinde sıralanabilir Ayrıca proses ürünü olan sünger demir, indirgeme gazının temiz bileşiminden dolayı, çelik üretiminde kullanılan hurda demire ve yüksek fırından elde edilen pik demire göre Cu, Mo, Sn, Ni, Cr gibi eser elementleri ve özellikle metalik olmayan safsızlıkları çok daha az seviyededir. Direkt indirgeme prosesleri ayrıca, varolan işletmelerin kapasitesini arttırmak, açık fırın işletmelerinde ufak cevherlerin değerlendirilmesini sağlamak veya yüksek fırına beslenecek cevheri zenginleştirmek

gibi amaçlar için de kullanılır hale gelmiştir .K70 Çizelge 4.1'de Demir üretimde alternatif yöntemler gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 Demir üretimde alternatif yöntemler (Kaynak)

Yöntem	Redükleyici	Cevher Türü	Fırın Türü	Ürün Özellikleri
HYL-I	Gaz	Pelet ve Parça Cevher	Retort	Katı Formda Sünger Demir (DRI)
HYL-III, Midrex			Düşey Fırın	
Fior			Akışkan Yatak	
SL/RN, CODIC, DRC	Kömür		Döner Fırın	
Fastmet/Fastmelt		Parça Cevher ve Atık	Döner Hazneli Fırın	
Corex	Kömür	Pelet ve Parça Cevher	Düşey Fırın	Sıvı Formda Ergimiş Demir (SR)
Romelt	Kömür	Parça Cevher ve Atık	Dikdörtgen şeklinde reaktör	
Hısmelt	Gaz		Akışkan Yatak	
ITmk3	Kömür tozları	Pelet	Döner Hazneli Fırın	Demir Taneleri

Sıvı Formda Ergimiş Demir üretim yöntemleri (SR) Son yıllarda geliştirilen yöntemler olup direkt redüksiyon (DRI) ile demir ergitme proseslerinin kombinasyonundan oluşmaktadır. KGÖK

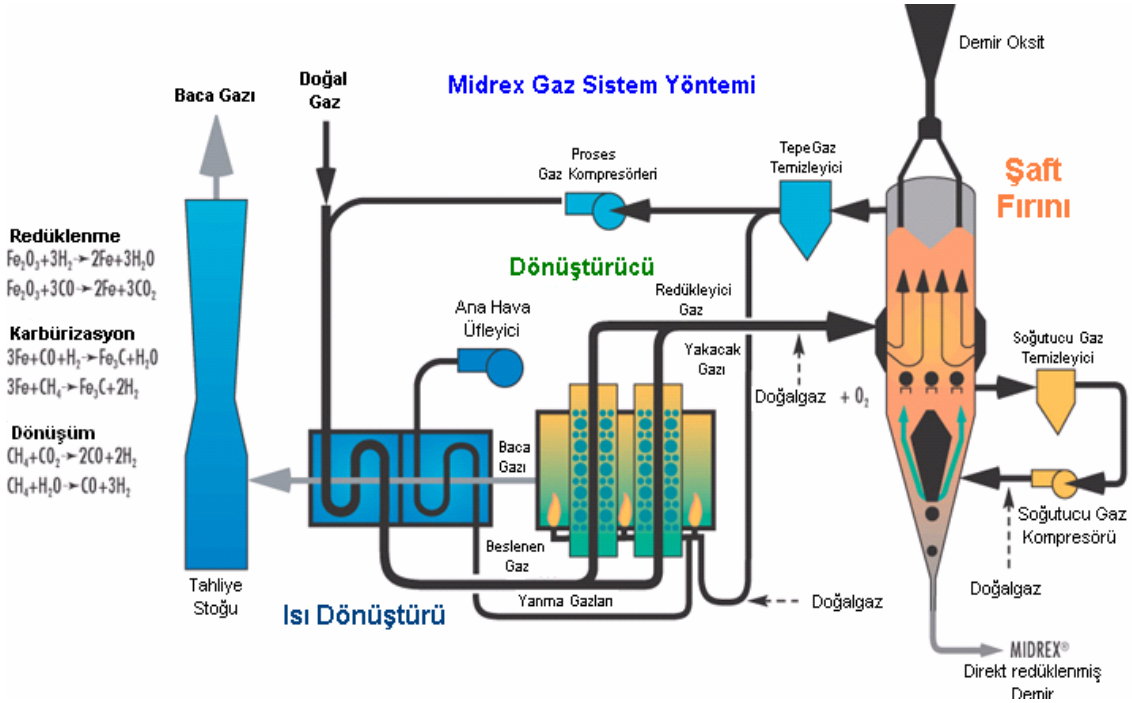
Günümüzde alternatif demir üretim yöntemlerinden en fazla Midrex, Fastmet/Fastmelt ve ITMK3 yöntemleri kullanılmaktadır.

4.1 Midrex

Dünyada DRI üretimde kullanılan en yaygın prosestir. İlk ticari Midrex tesisi, 1969 yılında Oregon Steel Mills (ABD) tarafından faaliyete başlamıştır. Yapılan teknoloji geliştirme çabaları neticesinde kapasite, verim, enerji tüketimi, hammadde, ürün formu ve indirgeyici esnekliği konularında iyileştirmeler yapılmış olup 1987 yılından beri her yıl DRI üretiminin % 60'lık kısmını gerçekleştirir hale gelmiştir. Proses 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 oluşmaktadır. kk

Şekil 4.1 Midrex akım şemasında gösterildiği gibi Şaft fırının tepe bölgesinden fırına şarj edilen malzeme sırasıyla ön ısıtma, redüksiyon ve soğutma bölgelerinden geçer. Redüksiyon gazı % 95 Hidrojen ile Karbon monoksit gazları içermektedir. Bu gaz 760 - 927 °C sıcaklıkları aralığında ısıtılır ve fırının alt bölgesinden fırına verilir. Fırının tepe bölgesinden alınan redükleyici gaz (yaklasık % 70 H_2 + CO) sıkıstırılıp doğal gaz ile zenginlestirilerek 400 °C sıcaklığına ısıtılır ve reformere gönderilir. Reformer, gaz karışımını tekrar % 95 Hidrojen ile Karbon monoksit içeren gaza dönüştürerek fırın için gerekli olan redüksiyon gazını oluşturur. Soğutma bölgesinde soğutucu gazlar ters akım prensibi ile DRI'ya verilir ve soğuma sağlanır. Soğuma bölgesinin tepesinden soğutucu gazlar alınarak geri dönüşüme gönderilir. K8



Şekil 4.1 Midrex akım şeması k11, k9

Sonuç olarak Midrex prosesinde redüksiyon işlemi ters akım prensibine göre tasarlanmış olan düşey şaft fırınları ile gerçekleştirilmektedir. Fırının üst tarafından şarj edilen malzeme aşağı inerken yukarı doğru çıkan redüksiyon gazı ile fırının üst bölgesinde ısıtılır ve aşagı iniş sırasında redüklenir. İndirgenmiş olan sıcak ürün fırının alt bölgesindeki soğutma sistemine alınır . K8

4.2 Fastmet /Fastmelt Prosesi

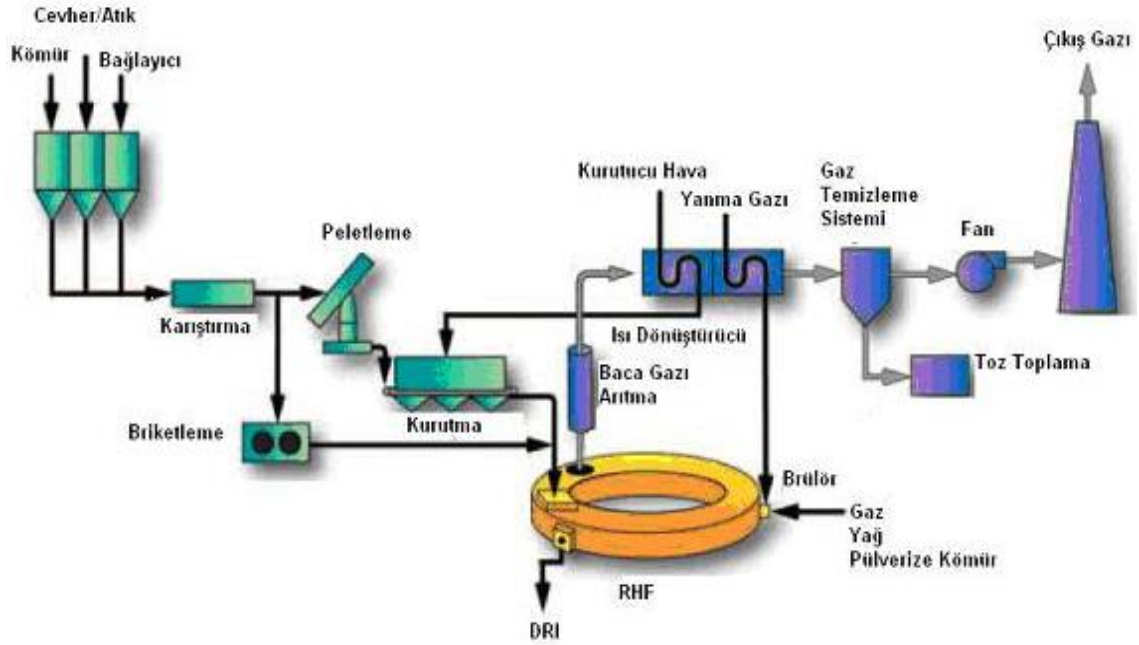
1980'lerde doğal kaynak olarak çok fazla miktarlarda bulunan ince cevher ve kömürü değerlendirmek amacıyla karbon kompozit demir cevheri kullanarak DRI üreten döner hazneli fırın prosesleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri Kobe Steel Ltd. ve Midrex tarafından ticari hale getirilen Fastmet prosesidir. k9

Fastmet prosesinde tozlu demir cevheri veya hadde artıkları, pulverize kömür veya diger karbon içeren redükleyicilerle karıştırılarak aglomerasyon işlemlerine (peletleme veya briketleme) tabi tutulur. Elde edilen pelet veya briketler 1350 °C'de bulunan döner hazneli fırına beslenir. Yüksek ısı altında pulverize kömür, demir cevheri içerisinde mevcut oksijeni yakarak yüksek demir içeriği sağlarK8

Sarj malzemesinin fırın içerisinde kalma süresi 6 - 10 dakika arasında olup bu süre zarfında % 85-95 demir oksit, metalik demire redüklenir. K8

Döner hazneli fırında elde edilen sıcak sünger demirin oksitlenmesini önlemek amacıyla ürün soğutucu tanklara alınıp soğutulabilir. K8

Fastmelt prosesi, Fastmet (Şekil 4.2) ile aynı özelliklere sahip olmasına rağmen tek farkı, döner hazneli fırından çıkan ürünün direkt olarak elektrik ark fırını gibi bir ergitici fırına beslenmesidir. k9

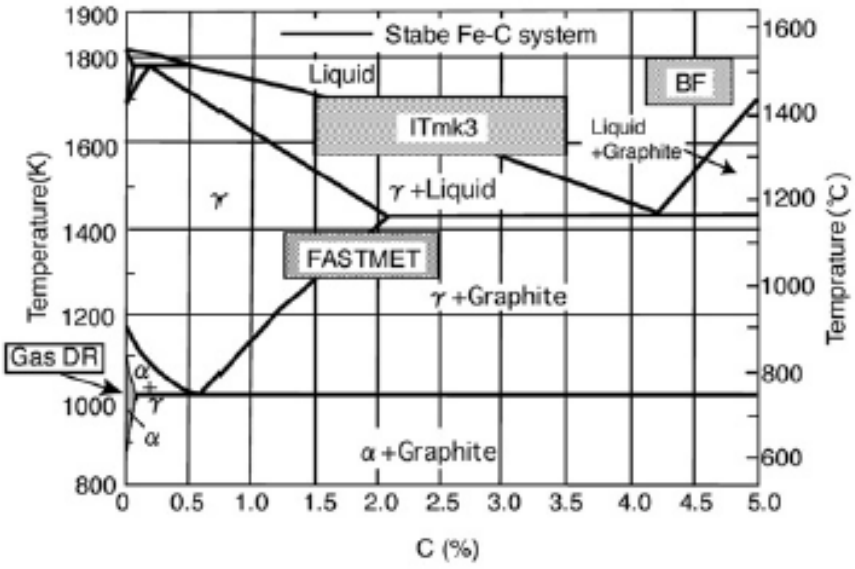


Şekil 4.2 Fastmet akım şeması K11

Yüksek fırın, kok fırını ve sinter fabrikalarında kurulum maliyetleri yüksek olup işletme esnasında bu fabrikaların bakım ve işletme maliyetleride fazladır. Fastmet prosesi tüm bu üretim birimlerini ortadan kaldırdığı için bakım, işletme ve kurulum maliyetini azaltır. Ayrıca döner fırınlardaki sıcak ürünler doğrudan elektrikle ısıtma birimine gönderilir ve dolayısıyla diğer proselerdeki birimler arası taşıma ortadan kalkar ve enerji kullanımını azalır. Proses kömür bazlı proseslere kıyasla daha az atık gaz miktarlarına sahiptir. Fastmet düşük içerikli demir cevherinden ve demir atıklarından yüksek kaliteli pik demir üretiminde kullanılabilmektedir. k57

4.3 ITmk3 Prosesi

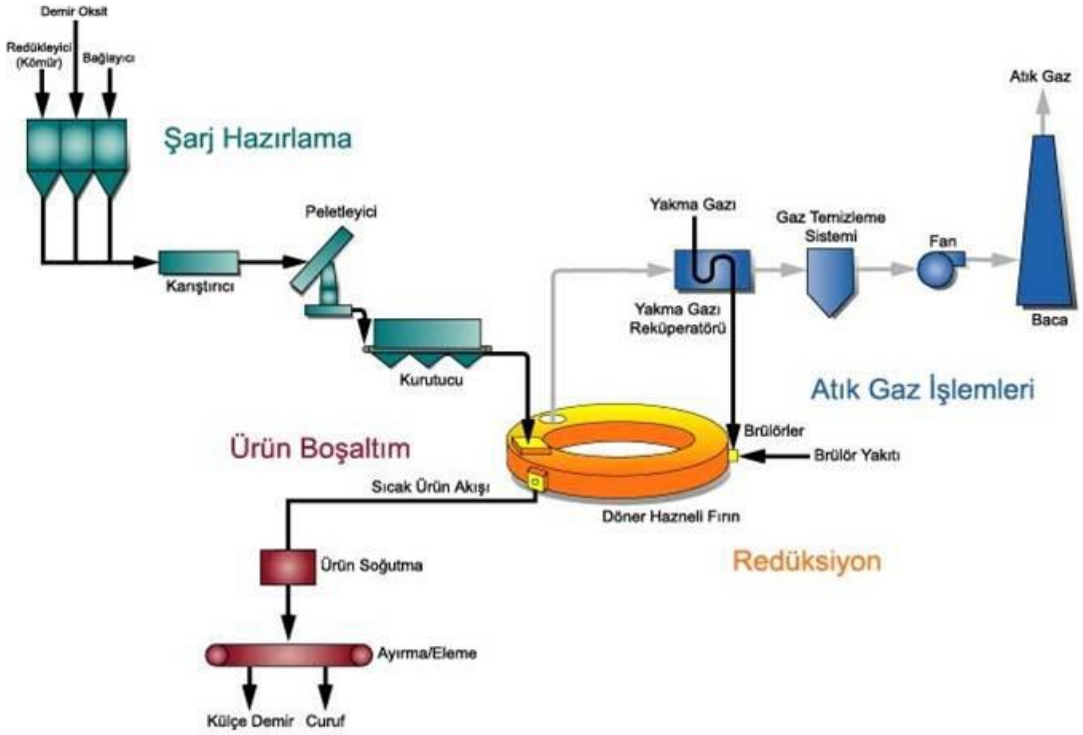
ITmk3 prosesi, Fastmet yöntemi gibi Midrex tarafından geliştirilen bir proses olup, Fastmet yöntemine benzer yeni bir teknolojidir. ITmk3 Fe-C diyagramında yeni bir yer kaplayan özel bir teknolojidir. K9, k13



Şekil 4.3 Çeşitli demir ve sünger demir üretim yöntemlerinin Fe-C denge sisteminde çalıştığı kısımlar k68??bak

Şekil 4.3'den de görüldüğü üzere, kompozit pelet kullanan ITmk3 prosesinin çalışma alanı diğer proseslerden farklı olarak katı-sıvı geçiş fazında bulunmakta ve ürün karbon içeriği % 1,5 ile 3,5 arasında geniş bir aralıkta incelenebilmektedir. K9

ITmk3 Prosesi hem düşük tenörlü cevherleri, hem konsantreleri, hem de demirli atıkların değerlendirerek sünger demirden daha kullanışlı bir ürün olan metalik demir taneleri üretilmesini sağlar. Şekil 4.4'de ITmk3 prosesinin akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 4.4 ITmk3 prosesinin akım şeması k11

Döner hazneli 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 aynıdır. 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 demire benzer özellikler göstermektedir.K13

Proses, kullanılacak demirli hammadde ve karbonlu redükleyici konusunda oldukça esnektir. Cevher tipinde sınırlama yoktur; ince ham cevherler (manyetit ve hematit) veya demirli atıklar (demirli baca tozları, skal ve çamurlar) peletlenerek kullanılabilirler.

ITmk3 prosesinde çok çeşitli özellikte kömürler kullanılabilmektedir. İstenen özellikler ise düşük kül ve kükürt içeriğidir. Proseste kömür, kok ve petrol kokuna ilaveten yüksek

fırın tozu ve katı, sıvı ya da gaz redükleyicilerin diğer formları (% 10 kül, en az % 50 sabit karbon içeren) rahatlıkla kullanılabilir. K11,k13

ITmk3 geleneksel demir üretim teknolojilerine nazaran şu avantajlara sahiptir:

- Redüksiyon ve cüruf ayırımı tek kademede gerçekleşir.
- Çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olmaz.
- Daha az redükleme süresine ihtiyaç duyulur.
- Proses yapısı karmaşık değildir.
- Düşük yatırım ve düşük üretim maliyeti gerektirir.
- Refraktere FeO saldırısı yoktur.
- Cüruf metalden temiz bir şekilde ayrılır, bu nedenle ürün gang içermez.
- İnce cevher ve düşük kaliteli cevherler kullanılabilir.
- Geniş bir aralıkta katı redükleyici kullanılabilir. K11,k9

BÖLÜM 5

REDÜKSİYON TERMODİNAMİĞİ VE KİNETİĞİ

Soy metaller dışındaki metallerin çoğu oksitli bileşiklerinden üretilirler ve daha sonra metalik hale redüklenirler. K1

Redüksiyon işleminde redükleyici malzeme olarak karbon, karbon monoksit, hidrojen ve bazı özel durumlarda oksijene karsı afinitesi yüksek olan bir metal kullanılabilir. K1. Bu redükleyici malzemeler ekonomik olarak önem arz eden malzemeler olup, kömür, yağ ve doğal gaz gibi hammaddelerden de üretilebilirler. K1, K5

5.1 Metal Oksit Redüksiyonunun Termodinamiği

Metal oksitlerin reaksiyonları genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir. K1

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2 \tag{5.1}$$

Standart Gibbs enerjisi değişimi ve denge sabiti termodinamik verilerden faydalanarak hesaplanabilir. K1,k3

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ ln\ Kp \tag{5.2}$$

Standart Gibbs enerjisi sıcaklığın bir fonksiyonudur ve genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir. K3

$$\Delta G = f(T) = A + BT \tag{5.3}$$

Buna göre;

- ΔG<0 olduğunda reaksiyon sağa kayar,

- ΔG>0 olduğunda reaksiyon sola kayar,
- ΔG=0 olduğunda ise reaksiyon dengededir.

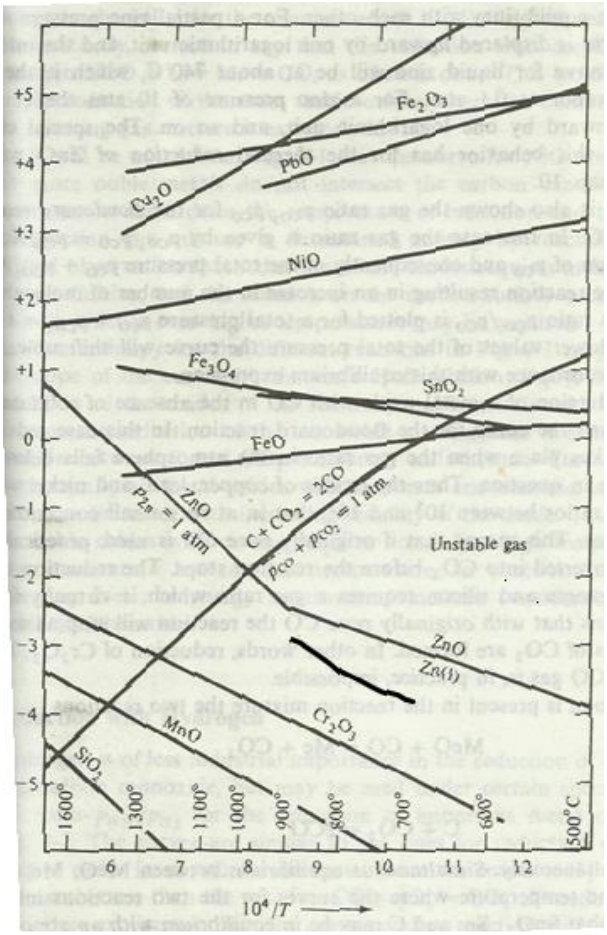
Reaksiyon dengede olduğunda;

$$\Delta G = 0 \tag{5.4}$$

Olduğuna göre;

$$\Delta G° = -RT \ln Kp = -RT \ln \frac{P_{CO_2}.\alpha_{Me}}{P_{CO}.\alpha_{MeO}} = 4{,}575T \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \tag{5.5}$$

Şekil 5.1'de endüstriyel açıdan önemli metaller için uygun gaz oranları PCO_2/PCO, sıcaklığa bağlı olarak gösterilmiştir. Fe_2O_3'in Fe_3O_4'e redüksiyon için gaz oranı yaklaşık olarak 10^4 ile 10^3 arasında değişir. K1



Şekil 5.1 Çeşitli oksitlerin redüksiyonu için gaz denge oranının (PCO_2/PCO) sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak gösterimi K1

5.1.1 Demir Oksitlerin Redüksiyon Termodinamiği

Yüksek fırınlarda demir üretimi, indirekt redüksiyon ile gerçekleşir ve demir üretiminde kömür, redüksiyon prosesinde indirgeyici gaz olan CO üretimi için kullanılmaktadır.

Demir oksitlerin hematitten itibaren CO - CO_2 karışımında redüklenmesi üç kademede gerçekleşir. Reaksiyonlar denge sabitleriyle şu şekilde verilebilir; K6,K8,

$$3\,Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2 \tag{5.4}$$

$$Kp = \frac{\alpha^2{}_{Fe_3O_4} \cdot P_{CO_2}}{\alpha^3{}_{Fe_2O_3} \cdot P_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \tag{5.5}$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\,FeO + CO_2 \tag{5.6}$$

$$Kp = \frac{\alpha^3{}_{FeO} \cdot P_{CO_2}}{\alpha_{Fe_3O_4} \cdot P_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \tag{5.7}$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \tag{5.8}$$

$$Kp = \frac{\alpha_{Fe} \cdot P_{CO_2}}{\alpha_{FeO} \cdot P_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \tag{5.9}$$

Redüksiyon işleminde gerekli olan redükleyici gaz aşağıdaki iki reaksiyona göre üretilir: K8, K6,K1

$$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO_2 \quad < 600\,℃ \tag{5.10}$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO \quad > 600\,℃ \tag{5.11}$$

600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CO_2 kararsızdır ve 600 °C'den sonra CO kararlı hale gelmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde CO_2 gazı, karbon ile endotermik reaksiyona girerek CO oluşturmaktadır. Oluşan bu reaksiyona Boudouard reaksiyonu denir. K2

Denklem (5.8)'e göre denge sabiti:

$$Kp = \frac{P^2{}_{CO}}{P_{CO_2} \cdot \alpha_C} = \frac{P^2{}_{CO}}{P_{CO_2}} \tag{5.12}$$

Şeklinde olacaktır. K8. Bu gaz oranı denklem (5.13)'de belirtildiği gibi toplam basıncın bir fonksiyonudur. Toplam basıncın artması veya azalması durumunda Şekil 5.1'deki PCO_2 + PCO eğrisi denge durumuna göre aşağı veya yukarı doğru kayabilir. K1

$$P_{CO_2} + P_{CO} = 1\ atm \tag{5.13}$$

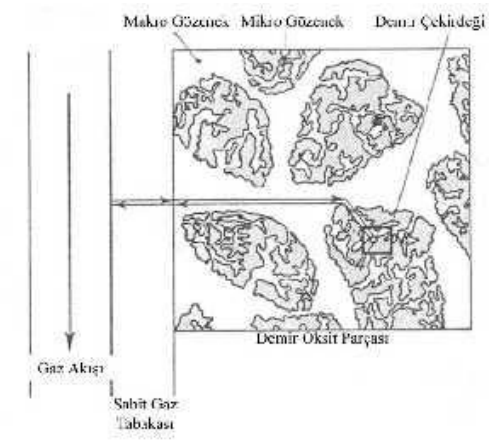
Denge durumunda karbon ile dengede olan CO ve CO_2'in kısmi basınçları verilen bir sıcaklık ve toplam basınçta hesaplanabilir.K8

5.2 Redüksiyonun Kinetik Yönü

Demir oksitlerin redüksiyon kinetiğini incelemek için en başta demir oksit kütlesinin mikro ve makro gözenekler içerdiğini ve redükleyici olarak da CO kullanıldığını varsaymak gerekir ve reaksiyon genel olarak şu şekilde gerçekleşmektedir; k9

$$Fe_nO_m + m\,CO \rightarrow n\,Fe + m\,CO_2 \tag{5.14}$$

Bu reaksiyon, bazı ikincil reaksiyonların birleşmesinden oluşmaktadır. Şekil 5.2'de gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması görülmektedir.



Şekil 5.2 Gözenekli demir oksit redüksiyonunun mekanizması K9

Redükleyici gaz, parça cevherdeki makro ve mikro gözenekler aracılığı ile cevher içerisine girer. Bu gözeneklerin içerisinde oksit yüzeyiyle gaz arasında bir reaksiyon zinciri gerçekleşmeye başlar. Sonra burada oluşan ürünler aynı yolu takip ederek dışarı çıkar. Bu reaksiyon zincirinin basamakları sırasıyla şunlardır; K9

i) Tepkimeye giren gazlan toplam gaz fazından ayrılarak parçacık yüzeyine transferi,

ii) Tepkimeye giren gazların ürün tabakası boyunca reaksiyon ara yüzeyine difüzyonu,

iii) Tepkimeye giren gazların ara yüzey boyunca emilmesi,

iv) Ara yüzeyde oluşan reaksiyon,

v) Gaz ürünlerinin ara yüzeyden atılması,

vi) Demir ve oksijen iyonlarının transferi, katı fazda dönüşüm ve reaksiyon ürünlerinin oluşması ve büyümesi,

vii) Gaz ürünlerinin ürün katmanı boyunca parçacık yüzeyine moleküler difüzyonu,

viii) Gaz ürünlerinin parçacık yüzeyinden gaz tabakası boyunca gaz fazı olarak transferi. (Erdemir T.A.Ş., 1991; Bogdandy ve Engel, 1977) K9

Demir oksitlerin redüksiyonu, şartlara göre değişebilen, arka arkaya oluşan birçok karmaşık veya kısmi olaylar içeren, birden fazla faz arasında gerçekleşen heterojen bir prosestir ve reaktanlar arasında bir ara yüzey varlığı ile karakterize edilirler. K11

Genellikle yukarıda belirtilen adımlardan birinin hız sabiti diğerlerine göre daha düşük olur ve bu adım hızı kontrol eden adımdır. Bu adımın hızı toplam reaksiyon hızını belirler. K11

Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda, yüksek hızda kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Yüksek sıcaklıklar geçiş sınırlamalarını ortadan kaldırır veya azaltırlar. Yüksek fırında meydana gelen en önemli heterojen reaksiyonlar demir cevheri parçalarının CO ile indirgenmesi ve karbonun oksijen ile reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyonlar birinci derece reaksiyonlardır. K9

Reaksiyon kontrol mekanizmasına göre hız eşitlikleri yazılırsa;K8

1. Sınırlı kalınlıkta gözenekli yapıya sahip bir üründe belirli sıcaklıkların altında genelde kimyasal reaksiyon hız belirleyici adımdır. Bu durumda redüksiyon oranı (R) ile zaman ilişkisi aşağıdaki bağıntı ile verilir.K2,k11,k8

$$1 - (1 - R)^{1/3} = kt \qquad (5.15)$$

Reaksiyonun kimyasal kontrollü olması durumunda $[1-(1-R)^{1/3}]$ - t değişimi lineer olup eğimden hız sabiti hesaplanabilir.

2. Yoğun bir reaksiyon ürünü tabakasının meydana gelmesi durumunda difüzyon yavaştır ve ara yüzey reaksiyonu dengeye ulaşmıştır. Bu durumda reaksiyon hızını kontrol eden adım difüzyondur. Bu durumda R - t ilişkisi aşağıdaki bağıntı ile verilir; K8

a. Jander eşitliği: K8.2.11

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = kt \tag{5.16}$$

b. Crank ve Ginstling – Brounshtein eşitliği: K8.2.11

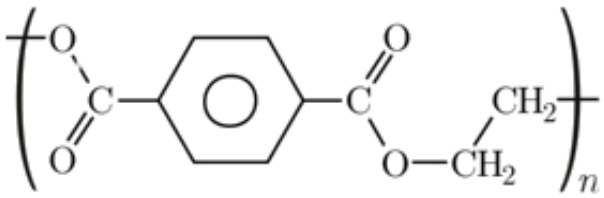
$$1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3} = kt \tag{5.17}$$

Yayınma kontrollü bir reaksiyonda (5.16; 5.17) eşitliklerin sol tarafındaki değerlerin zamana göre çizilen grafiği lineer çıkacaktır ve eğim hız sabitine eşittir.

BÖLÜM 6

PET (Polietilen Tereftalat)

PET, 1950'lerin başında ticari önem kazanmış ve o yıllardan günümüze kadar geniş alanda kullanılmış ve en önemli mühendislik polimerlerin arasına girmeyi başarmıştır. K101. PET'in kolay islenme özelligine sahip olması, kırılgan olmaması, dayanıklı olması, içindeki sıvıya koku katmaması, hafif olması, renklenebilirlik, parlaklık ve parçalanması zor olması pazar payının büyümesinin nedenleri olarak sayılabilir. Son yıllarda sıvı ve katı gıda kaplarında yaygın olarak kullanılan PET, dünyada her geçen gün kullanımı artmaktadır. K103. Şekil 6.1'de PET'in molekül yapısı gösterilmiştir. K100



Şekil 6.1 PET'in molekül yapısı k100

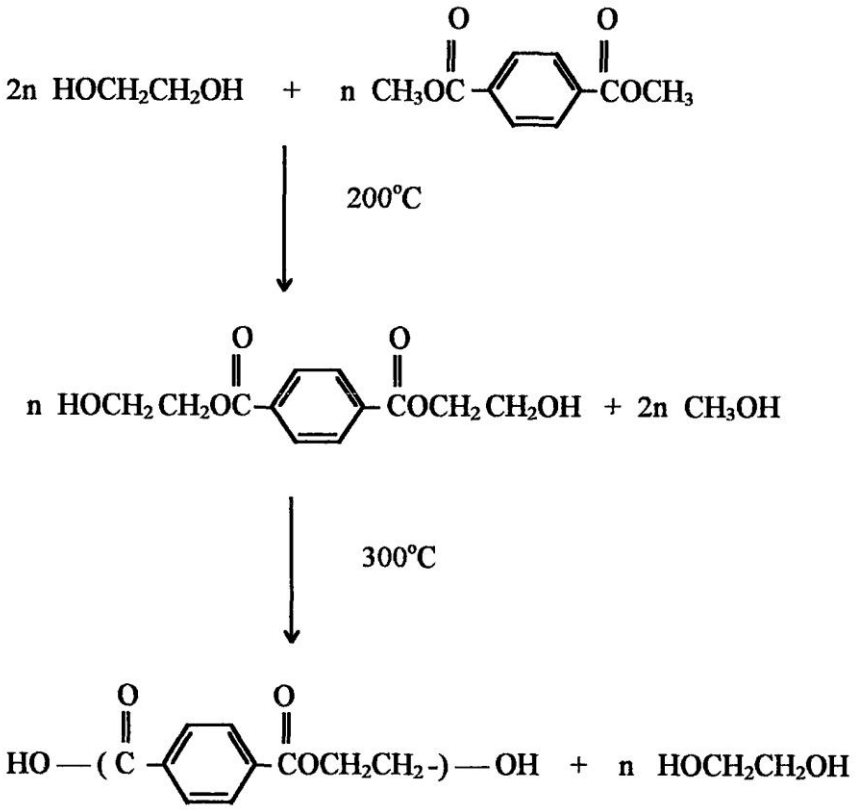
6.1 Polietilen Tereftalat Üretimi

Günümüzde PET iki ayrı yöntemle üretilmektedir.

6.1.1 Dimetil Tereftalattan PET Üretimi (Kesikli Metod)

Üç aşamada üretilir. Birinci aşamada dimetil tereftalat azot atmosferinde yaklaşık 160 °C'de eritilir. dimetil tereftalat; ikinci aşamada, ısıtmalı ve karıştırmalı bir reaktörde, bazik katalizör varlığında, mol başına 0,5-1 mol arasında etilen glikol fazlası ile azot atmosferinde karıştırılarak, yaklaşık 150-200 °C'de reaksiyona sokulmaktadır.

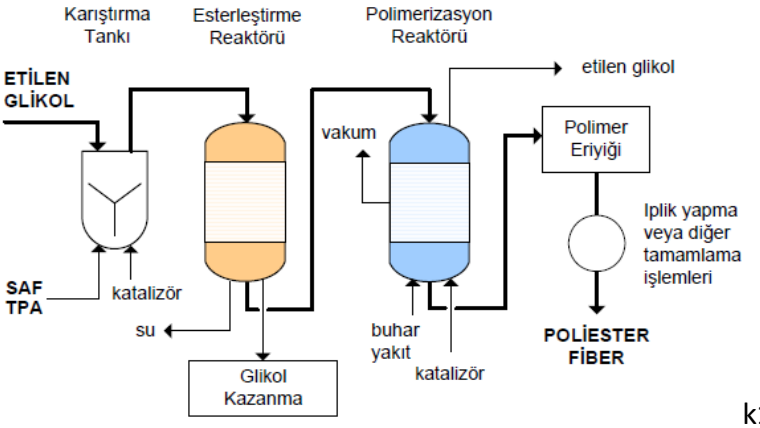
Reaksiyon sonunda açığa çıkan metanol destilasyonla uzaklaştırılarak bis-(2-hidroksi tereftalat) ara ürünü elde edilmektedir. son aşamada ise bu ara ürün polikondenzasyon reaktörüne gönderilir. Reaktör atmosfer basıncında ve 250 °C üzerinde çalışmakta ve etilen glikolün fazlası destilasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Takiben basıncın düşürülmesi ile sıcaklık yükseltilmekte ve 270-20 °C'de vakım altında polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleşerek PET üretilmektedir. k103, k105, k106



Şekil 6.2 Dimetil tereftalattan PET üretimi

6.1.2 Teraftalik Asitten PET Üretimi

Tereftalik asit ve etilen glikol 220-260 °C sıcaklıkları arasında reaksiyona sokulmaktadır. Yan ürün olarak oluşan su sürekli uzaklaştırılarak denge ester lehine kaydırılmaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, basınç azaltılıp sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikolun fazlası destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. k103, k105 Şekil 6.3'de Teraftalik Asitten PET üretim prosesi gösterilmiştir.



Şekil 6.3 Teraftalik asitten PET üretim prosesi

6.2 PET'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Termoplastik bir malzeme olan Polietilen tereftalat (PET, PETE, PETP) ısıl işlenmesine bağlı olarak amorf (seffaf) ve yarı kristal (opak ve beyaz) şeklinde bulunur. En önemli kullanım avantajı, tamamen geri dönüsebilir olmasıdır. k101 Geri dönüşüm kodu 1 olan PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 PET'in Fiziksel ve kimyasal özellikleri k100

Özellik	Test Metodu	Değer
Moleküler Ağırlık	-	192 g/mol
Mark-Houwink Parametreleri	-	k=0,73
Ortalama Mol. Ağırlık (MW)	-	30,000-80,000 g/mol
Yoğunluk	-	1,41 g/cm^3
Camsı Geçiş Sıcaklığı	DSC	69-115 °C
Erime Sıcaklığı	DSC	265 °C
Kırılma Kuvveti	Tensile	50 Mpa
Çekme Dayanımı	-	1700 Mpa
Deformasyona uğrayabildiği en düşük gerilme değeri	Tensile	4%
Darbe Dayanımı	ASTM D256-86	90 J/m
Su Absorbsiyonu (24 saat sonra)	-	0,50%

6.3 PET'in Geri Dönüşüm Prosesleri

PET atıkları, çevreye atık olarak atıldıklarında çok büyük çevre sorunlarına neden olmaktadırlar. En basit şekliyle suyun ve toprağın kirlenmesine neden olmakla birlikte

uzun vade de başka ne gibi zararlar verecekleri tam olarak bilinmemektedir. Bunun yanında her yıl doğaya karışan PET atıkların miktarı ve maddi değeri düşünüldüğünde, PET atıklarının geri dönüşümü önem arz etmektedir. Atık PET miktarının azaltılması için bilinen en ekonomik yöntem geri dönüşüm prosesleridir. k107

İlk PET geri dönüşüm projesi 1976 yılında ST. Jude Polymers isimli bir şirket tarafından başlatılmış olup ilk geri dönüşüm işlemi 1977 yılında yapılmıştır. k100 Ülkemizde PET'in geri kazanımı 2000li yıllarda başlamıştır. Atık PET'lerin geri kazanımı; kimyasal ve mekanik geri dönüşüm olarak iki kısıma ayrılır.

6.3.1 PET'in Mekanik Geri Dönüşümü

PET'in mekanik geri dönüşümü; ayıklama, parçalama, yıkama, yoğunluk farkından ayırma, kurutma vb gibi mekanik işlemler uygulanmasıyla Atık PETlerin keri kazanımı sağlanır. Şekil6.4'de PET'in mekanik geri dönüşümü akım şeması bulunmaktadır.



Şekil 6.4 PET'in mekanik geri dönüşümü akım şeması

6.3.2 PET'in Kimyasal Geri Dönüşümü

PET'in kimyasal geri dönüşümü PET'in depolimerizasyonu şeklinde gerçekleşir. Su (hydrolysis), metanol (methanolysis) ve Etilen Glikol (glycolysis) PET 'in depolimerizasyonu için kullanılan kimyasallardır. Bu yöntemde genelde PET, ısıl parçalamaya tabii tutulur ve PET'in monomeri olan terafitalat asit ve etilen glikol elde edilir. Bu kimyasal maddeler çeşitli endüstri alanlarında değerlendirilebilir.

Kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile elde edilen terafitalat asit ve etilen glikol, tekrar PET üretiminde tercih edilmemeyip daha ekonomik olan elyaf, levha vb. üretiminde kullanılmaktadır. Atık PET'lerin mekanik geri dönüşüm prosesi, basit ve ucuz bir proses olduğundan kimyasal geri dönüşüm prosesine tercih edilmektedir. k106, k107

BÖLÜM 7

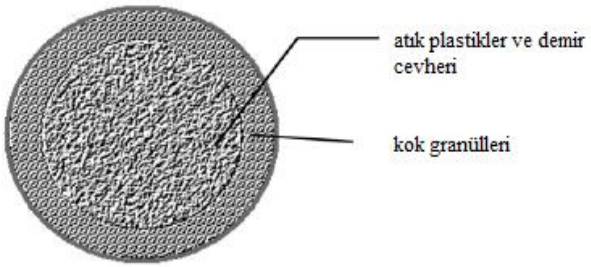
YAPILAN ÇALIŞMALAR

Zhang vd. (2009) demir cevheri, kok tozu ve atık plastikleri kullanarak bir dizi çalışma yapmışlardır. Deneylerde kullanılan atık plastikler atık PC (WP1) ve atık PET (WP2) olarak iki kaynaktan elde edilmiştir. K300

Çizelge 7.1 Atık plastiklerin kimyasal bileşimleri (kaynak)

Numune	C	H	O	Yoğunluk (g/cm^3)
WP1	74,38	5,79	19,83	1,20-1,22
WP2	62,5	4,17	33,33	1,30-1,60

Yapılan çalışmada belirli miktarda atık plastik granülü içeren hammadde karışımı ve demir cevheri paslanmaz çelik pota içine iç kısım olarak, kok tozu ise dış kısım olarak dökülmüştür. Ardından çelik pota belirli bir redüksiyon sıcaklığındaki fırına yerleştirilmiştir. Ayarlanan sıcaklıkta en uzun redüksiyon süresi 6 saattir. Atık plastik içermeyen demir cevheri redüksiyon analizleri referans alınarak, redüksiyon analizleri farklı sıcaklıklarda, farklı redüksiyon zamanlarında ve farklı tipte ve farklı oranlarda atık plastik malzeme kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 7.1 Potadaki yüklemelerin taslağı

Yapılan deneyler redüksiyonu etkileyen ana koşulların ortam koşulları ve ortam sıcaklığı olduğunu, diğerlerinin ise belirlenen sıcaklıkta bekleme süresi, atık plastik miktarları ve atık plastik çeşidi olduğunu göstermektedir. Aynı redüksiyon sıcaklığında, demir cevherinin redüklenmesi üzerinde zaman ve kullanılan plastik miktarı etkilidir. 1373 K'de elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 7.2'de gösterilmektedir.

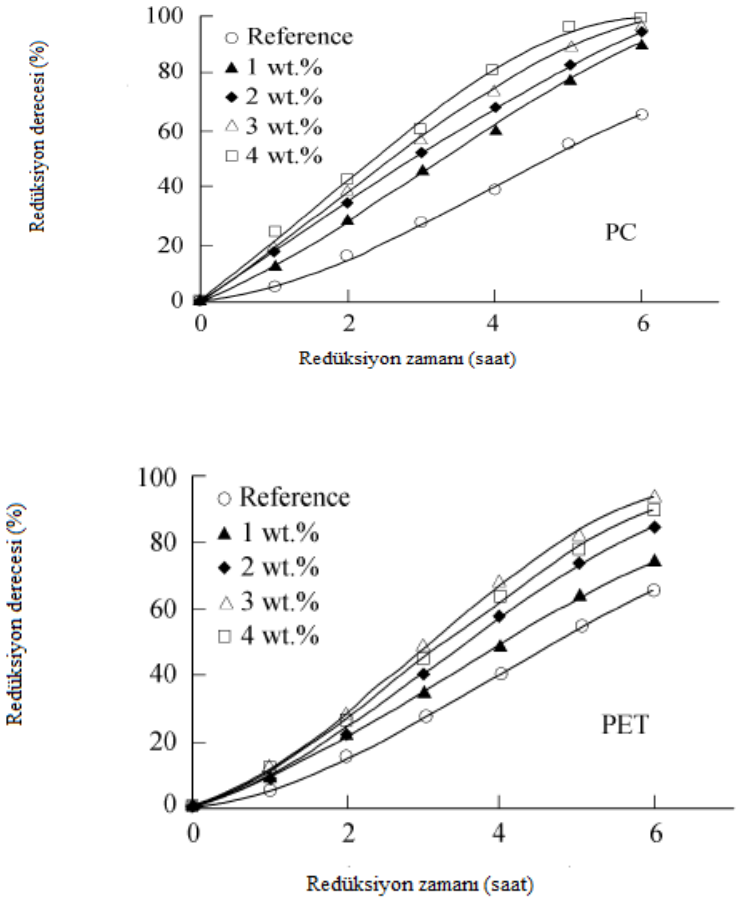
Çizelge 7.2 Farklı redüksiyon koşullarındaki kütle değişimi (kaynak)

Plastik çeşidi	**Karışım oranı (% Ağ.)**	**1 saat**	**2 saat**	**3 saat**	**4 saat**	**5 saat**	**6 saat**
Atık PC	Referans	1,22 g	3,40 g	5,97 g	8,27 g	10,60 g	11,59 g
Atık PC	1	2,54 g	6,35 g	9,40 g	11,59 g	14,10 g	15,80 g
Atık PC	2	4,13 g	7,58 g	10,10 g	12,40 g	14,59 g	16,29 g
Atık PC	3	4,24 g	8,21 g	10,91 g	13,39 g	15,69 g	16,70 g
Atık PC	4	5,30 g	8,76 g	11,40 g	14,41 g	16,60 g	16,89 g
Atık PET	1	2,25 g	4,92 g	7,56 g	9,60 g	12,11 g	13,31 g
Atık PET	2	2,38 g	5,20 g	8,44 g	10,94 g	13,31 g	14,80 g
Atık PET	3	2,64 g	6,07 g	9,71 g	12,49 g	14,59 g	16,21 g
Atık PET	4	2,59 g	5,68 g	9,24 g	11,83 g	13,81 g	15,64 g

Termodinamikten de bilindiği gibi yüksek sıcaklıklar karbonun gazlaşmasını kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle yüksek redüksiyon sıcaklığı gaz katı redüksiyon sistemlerinde gaz fazın yüksek redüksiyon potansiyeline sahip olmasını sağlar. Ancak sıcaklık çok çok yüksek olursa malzeme ergiyebilir ya da sinterlenebilir. Bu durumda tüketilen enerji artar. Bu nedenle redüksiyon işlemlerinde optimum sıcaklık vardır. Redüksiyon sistemindeki malzemelerin yapısına göre bu sıcaklık aralığı 1273-1473 K arasındadır.



Şekil 7.2 Numunelerin kesit görünümleri. (a) 1373 K'de 5 saat bekletilmiş WP2; (b) 1373 K'de 6 saat bekletilmiş WP1; (c) 1423 K'de 7 saat bekletilmiş WP2



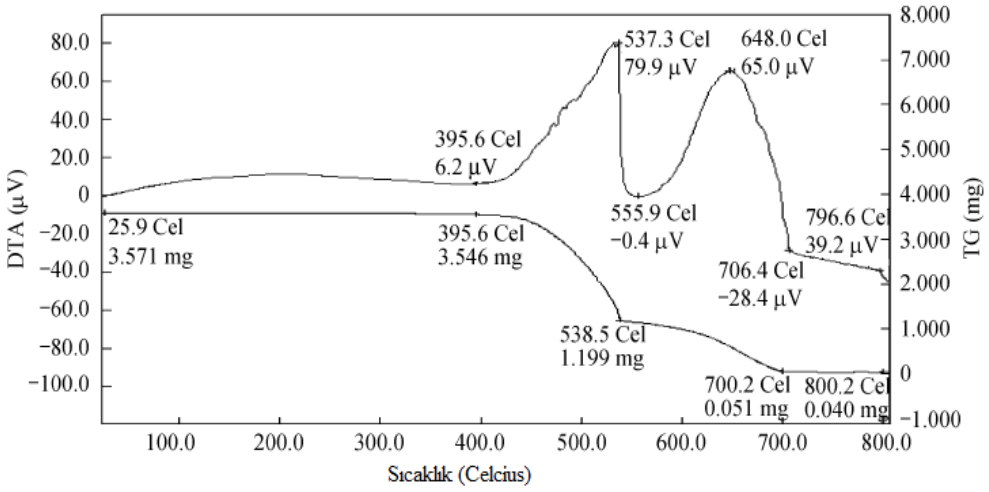
Şekil 7. 3 Redüksiyon derecesi ve redüksiyon zamanı arasındaki ilişki

Şekil 7.2'de numunelerin dış kısımlarının parlak metalik görünümde ve kompakt demir yapısında olduğu, iç kısımlarının ise koyu renkte, poroz yapıda olduğu ve redüksiyonun iç kısımda tamamlanamadığı görülmektedir .

İlk başta, atık plastik karışımı demir cevherinin redüksiyon yolunu değiştirir. Redükleyici atmosferde demir cevheri içindeki atık plastik karışımı gazlaşır ve artık karbon kolonda kalır. Ayrıca karbonun aktivitesi üzerine yapılan deneyler atık plastiklerin gazlaşmasından sonra kalan artık karbonun koktan daha yüksek reaksiyon aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir .

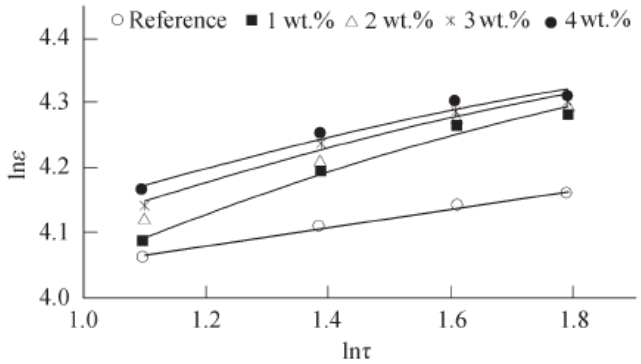
Atık plastik karışımı gaz-katı faz reaksiyonlarındaki kinetik koşulları iyileştirmektedir. Kinetik teoriye göre, yüksek sıcaklıkta, bir gaz-katı faz sistemi kimyasal reaksiyonlarla sınırlandırılamaz, fakat gaz redükleyicinin katı kolon içerisine difüzyonu sırasındaki kütle transferinden etkilenir. Şekil 7.4'deki DTA/TG eğrilerinden de görüldüğü gibi yapılan çalışmada kullanılan atık plastikler sistem sıcaklığı 1073 K'den düşük olduğu

zaman gazlaşabilmektedir. Atık plastik tanelerinin gazlaşması sonucu, o bölgelerde küçük boşluklar oluşur. Bunun sonucunda porozitenin artmasıyla gaz-katı reaksiyon sistemindeki kütle transferi artar. Sonuç olarak enerji kazancı sağlanır ve etkinlik artar.



Şekil 7.4 Atık plastiklerin DTA/TG eğrileri (WP1)

Şekil 7.5'te numunelerin porozitesinin 1373 K'deki redüksiyon zamanıyla değişimi görülmektedir. Atık plastiklerin belirli yüzdelerdeki karışımından oluşan demir cevherinin referans numuneye göre daha yüksek poroziteye sahip olduğu görülmektedir. k300



Şekil 7.5 1373 K'de redüksiyon zamanı ve porozite arasındaki ilişki (WP1)

Birol ve Sarıdede (2011) ise yaptıkları çalışmada PET şişe artıklarını 250 C'de 30 dk. boyunca bekleterek gevrekleşmelerini sağlamış ve -100 µm. boyuta öğüterek kompozit pelete katmışlardır. Kok ve PET karışımından oluşan çeşitli kompozisyonlarda harman hazırlamış ve 1400 C'de 30 dakika boyunca redüklemişlerdir. Deneyin sonucunda ise en

uygun demir tanesini redükleyici olarak yalnız PET katkılı ve flaks ekledikleri numunede elde etmişlerdir. [18] k301

Candan vd. (2007), Atık plastiklerin demir cevherinin indirgenmesinde kulanılabilirliliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada hematit (Fe2O3) cevherine % 10 oranında Polietilen (PE) ve Polipropilen (PP) atıklar katılarak 1250 C sıcaklıkta redüksiyon yapılmıştır. Fe2O3 cevheri ortalama 180 µm boyutunda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Sonuçlarda Fe2O3 cevherinde % 93 oranında metalik Fe'e indirgendiği tespit edilmiştir. k13

Yazıcı vd. (2007), 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, polisitiren ve polipropilen esaslı plastik atıklar granüle hale getirilerek 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. 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 tespit edilmiştir. k13

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde pelet üretimi için hammadde olarak analizi Çizelge 8.1'de verilen manyetit cevheri konsantresi, redükleyici olarak analizi Çizelge 8.2'de verilen Kok Kömürü ve Apeks Ambalaj San ve Tic Ltd Şti'nden gelen Çapak PET kullanılmıştır.

Çizelge 8.1 Deneylerde kullanılan manyetit konsantresinin kimyasal analizi (% ağ.)

Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	S	Mn	Cu	K_2O	Na_2O	Pb
68,50	2,20	0,75	0,60	0,58	0,40	0,10	0,02	0,07	0,04	0,01

Çizelge 8.2 Deneylerde kullanılan kok kömürü analizi (% ağ.)

Serbest Karbon	Uçucu Madde	Kül	Nem
88,17	0,44	11,39	4,52

8.2 Ekipmanlar

8.2.1 Etüv

Çapak haldeki Polietilen tereftalatın erime sıcaklığının altında kırılgan özellik kazandırılması ve peletlerin kurutma işlemleri Şekil 8.1'de verilen 250 C'ye kadar sıcaklık ayarı yapılabilen Ecocell marka etüvde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.1 Etüv

8.2.2 Bilyalı Öğütücü

Deneylerde öğütme işlemi Şekil 8.2'de verilen bilyalı öğütücüde yapılmıştır.



Şekil 8.2 Bilyalı Öğütücü

8.2.3 Karıştırıcı

Deneylerde Pelet harmanlarının hazırlanmasında şekil 8.3' de verilen karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 8.3 Karıştırma cihazı

8.2.4 Peletleme Diski

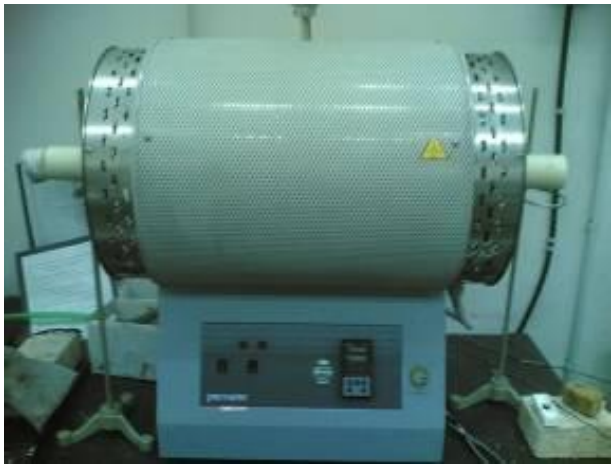
Peletleme İşlemi için Şekil 8.4'deki laboratuvar tipi 40 cm çaplı, 45^{o} eğimli MULTİPEX marka peletleme diski kullanılmıştır.



Şekil 8.4 Peletleme diski

8.2.5 Yatay Tüp Fırın

Pelet redüksiyonu için Şekil 8.5'de görülen 1500 C'ye kadar ısıtılabilen PROTHERM marka yatay tüp fırın kullanılmıştır.



Şekil 8.5 Redüksiyon için kullanılan yatay tüp fırın

8.3 Enstrümantal Analiz Cihazları

8.3.1 DTA/TG Cihazı

Malzemelerin termal analizlerinde Şekil 8.6'da gösterilen Perkin Elmer Pyris Diamond marka DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. Analizler 30–900°C sıcaklık aralığında oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.6 DTA/TG cihazı

8.3.2 XRD Cihazı

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuKα tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla

incelenmiştir. (Şekil 8.7). Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01 2θ° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.7 XRD cihazı

8.4 Deneylerin Yapılışı

Deneysel Çalışmalar; PET atığının toz hale getirilmesi, peletleme ve redüksiyon olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

8.4.1 PET Atığının Toz Hale Getirilmesi

PET atığının toz hale getirilmesi için optimum şartların belirlenmesinde, PET atıklarının Apeks Ambalaj San ve Tic Ltd Şti tarafından mekanik yöntemle geri kazanıldığı, çapak PET kullanılmıştır. Çapak PET numuneleri, Polietilen tereftalatın erime sıcaklığının altında süreye bağlı olarak kırılgan özellik kazanıp kazanmadığı araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir.

Çapak PET numunelerinde Etüvde 200, 220, 230, 240 ve 250 ^{o}C'de 5 ile 90 dakika arasında belirli periyotlarla bekletilerek kırılgan özellik kazanıp kazanmadığı tespit edilmiştir.

250 °C sıcaklığa ulaşmış etüvde 15 dakika süre sonunda kırılgan özellik kazanan PET Retsch marka bilyalı öğütücüde 30 frekans hızında 10 dakika öğütülerek toz hale getirilmiştir. Toz haldeki PET eleme işlemine tabi tutulmuştur. Eleme işleminde 2,36

mm, 1,4 mm 1 mm, 710 µm, 250 µm ve 125 µm'lik elekler kullanılmıştır. Şekil 8.8'de Toz halde PET nununesi gösterilmektedir.



Şekil 8.8 Toz halde PET

8.4.2 Karışımların Hazırlanması

Bu çalışmada üç farklı karışım hazırlanmıştır. Denklem 8.1'de gösterildiği gibi manyetitten Metalik demir üretiminde A karışımında karbon kaynağı olarak kok, B karışımında karbon kaynağı olarak PET, C karışımında ise karbon kaynağı olarak % 50 PET- % 50 Kok kullanılarak karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlardaki gramajlar denklemde mol dengesi kurularak belirlenmiştir.

$$Fe_3O_4 + 4C \rightarrow 3\,Fe + 4CO \quad (8.1)$$

Kok ve PET tozları 250 µm elekten geçirilip elek altında kalan kısımları kullanılmıştır.

Hazırlanan karışımlar karıştırıcıda 3 saat karıştırılarak homojen olması sağlanmıştır.

8.4.3 Peletleme İşlemi

Peletleme işlemi Multipex marka döner disk tamburda 50 gram/dakika besleme hızı ve 25 devir/dakika disk hızında gerçekleştirilmiştir. Karışımlar diske beslenerek ağırlıkça % 10 su ilave edilmiştir. Tamburda 10-12 cm çapına ulaşan peletler, diskten alınmıştır ve elde edilen peletler Ecocell marka etüvde 105 °C'de iki saat süre ile kurutulmuştur. Şekil 8.9'da B karışımı ile oluşturulan Pelet numuneleri gösterilmektedir.

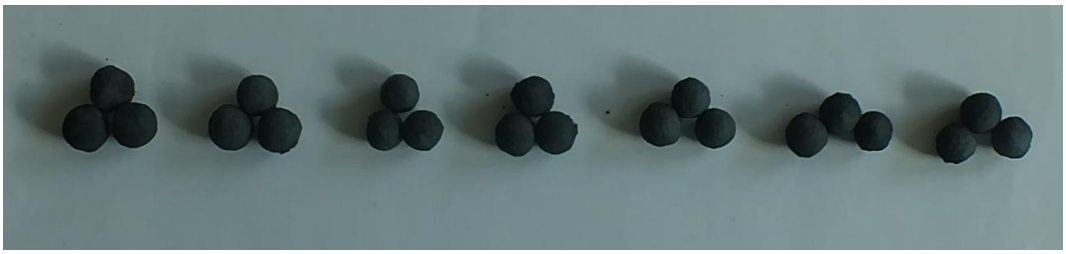


Şekil 8.9 B karışımı ile oluşturulan Peletler

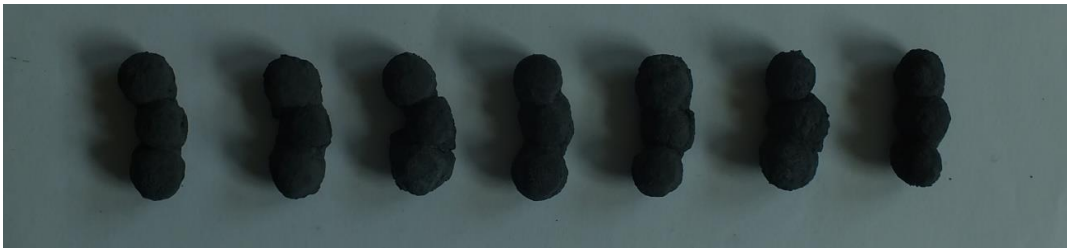
8.4.4 Redüksiyon İşlemi

Peletlerin redüksiyon davranışını belirlemek amacıyla Protherm marka yatay tüp fırın kullanılmıştır. Her bir karışımdan ayrı ayrı 12 mm çapında 3 adet pelet grafit krozeye yerleştirilip üstü cam yünü ile kapatılarak 1300 °C'de dengeye ulaşmış fırında redüklenmiştir. Deneylerde 5 dakikalık ön ısıtma 5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 60 dakikalık sürelerde redüksiyon ve 5 dakika fırında soğutma işlemi gören numuneler, fırından alındıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Aynı numuneler 1400 °C fırın sıcaklığından tekrar edilerek sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Redüksiyon deneyinin ayrıntıları Ek A'da verilmiştir.

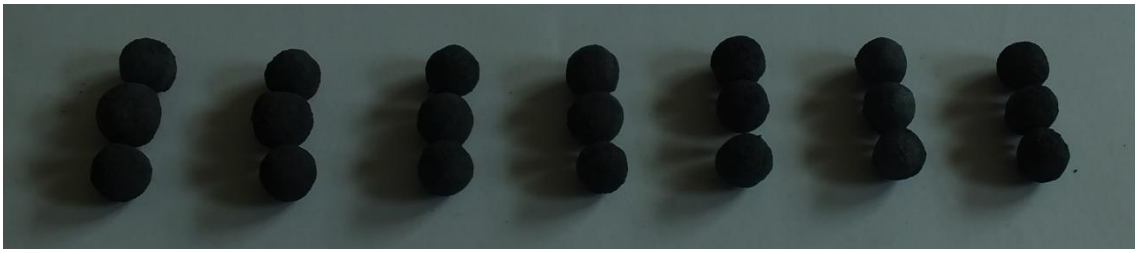
Redüksiyon işlemi sonucu elde edilen numunelerde metalik demir oluşup oluşmadığı gözlemlenerek tüm numunelere XRD analizi yapılmıştır.



(a) 1300 C'de A Karışımı ile oluşturulan peletlerin redüksiyon işlemi sonucu değişimi



(b) 1300 C'de B Karışımı ile oluşturulan peletlerin redüksiyon işlemi sonucu değişimi



(c) 1300 C'de C Karışımı ile oluşturulan Peletlerin Redüksiyon işlemi sonucu değişimi

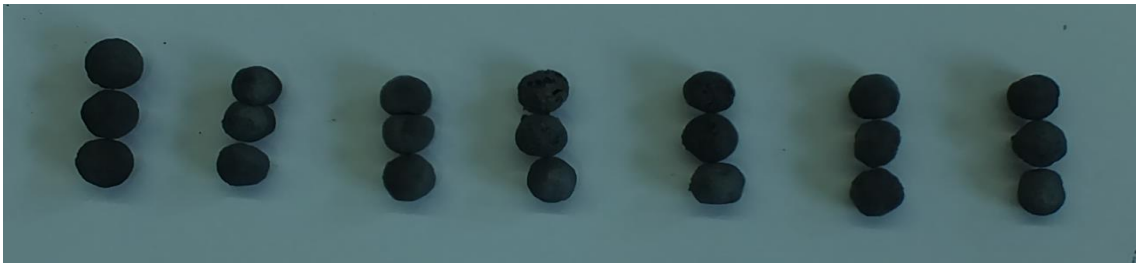
Şekil 8. 10 1300 C'de A, B ve C karışımlarının Redüksiyon işlemi sonucu görüntüleri



(a) 1400 C'de A Karışımı ile oluşturulan Peletlerin Redüksiyon işlemi sonucu değişimi



(b) 1400 C'de B Karışımı ile oluşturulan Peletlerin Redüksiyon işlemi sonucu değişimi



(c) 1400 C’de C Karışımı ile oluşturulan Peletlerin Redüksiyon işlemi sonucu değişimi

Şekil 8. 11 1400 C’de A, B ve C karışımlarının Redüksiyon işlemi sonucu görüntüleri

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

9.1 PET Atıklarının Toz Hale Getirilmesi İçin Uygun Şartların Belirlenmesi ve Elek Analizi

PET'in kırılgan özellik kazanması için Etüv'de erime sıcaklığının altında farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak değişimi gözlenmiş ve sonuçlar Çizelge 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9.1 PET'in Kırılgan özellik kazandığı optimum şartların belirlenmesi

SICAKLIK (°C)	200	210	220	230	240	250
SÜRE (DK)	90 DAKİKADA KIRILGAN ÖZELLİK KAZANMADI	90 DAKİKADA KIRILGAN ÖZELLİK KAZANMADI	75	40	20	15

Çizelge 9.1'den anlaşılacağı gibi atık PET 250 °C'de 15 dakika sürede kırılgan özellik kazandığı tespit edilmiştir. PET'in kırılgan özellik kazanmasında sıcaklık ve süre arasında ters orantı olduğu tespit edilmiştir.

250 °C'de 15 dakika süre bekletilerek kırılgan özellik kazandırılan Atık PET numuneleri bilyalı öğütücüde öğütülmüş ve elek analizine tabi tutulmuştur. 2,36 mm, 1,4 mm, 1 mm, 710 µm, 250 µ ve 125 µm elekler kullanılarak yapılan elek analizi sonuçları Çizelge 9.2'de verilmiştir.

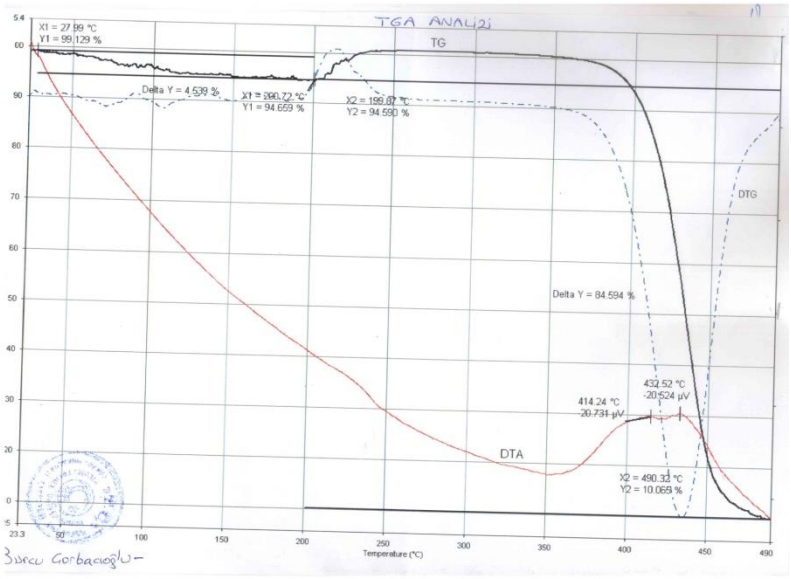
Çizelge 9.2 Elek Analizi

Elek çapı (mm)	2,36 +	2,36-1,4	1,4-1	1-0,71	0,71-0,25	0,25-0,125	0,125-	TOPLAM
Miktar (gr)	1,89	5,11	5,49	19,33	476,91	36,95	1,48	547,16

Çizelge 9.2'de anlaşılacağı üzere Etüvde 250 ^{o}C'de 15 dakika bekleme süresi sonunda elde edilen PET tozlarının ağırlıkça % 87 oranında 0,71-0,25 mm tanecik boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Redüksiyon deneylerinde 0,25 mm'nin altındaki parçacık boyutlarına sahip PET tozları kullanılmıştır.

9.2 TG/ DTA Analizlerinin İncelenmesi

Redükleyici olarak kullanılan PET ve kok numunelerine Perkin Elmer Pyris Diamond marka DTA/TG cihacında TG/DTA analizleri yapılmıştır.



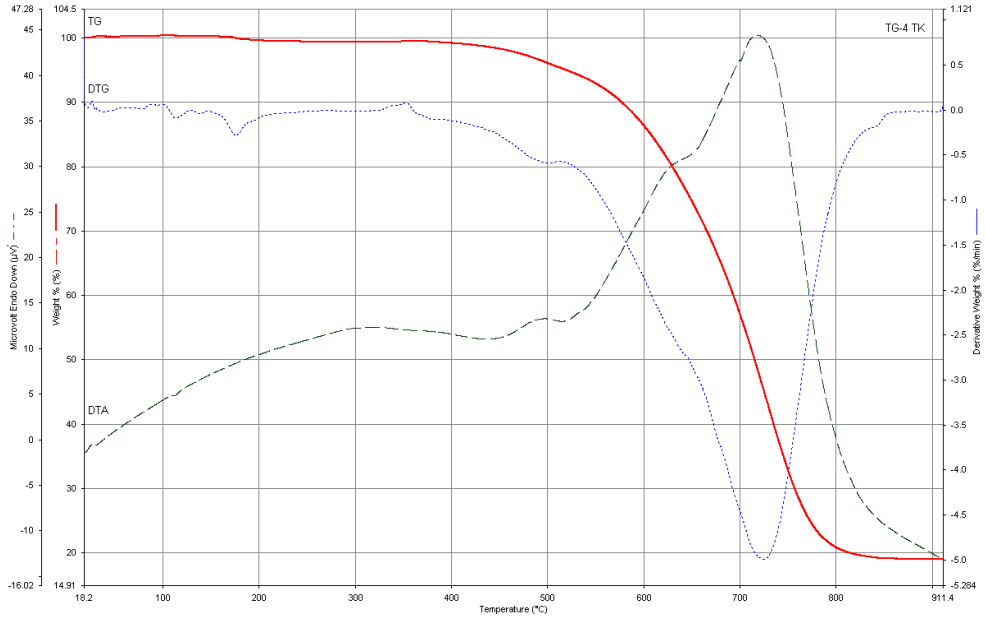
Şekil 9. 1PET numunesinin TG/DTA Analizi

Şekil 9.1'de atık PET numunesinin TG/DTA analizine ait grafik gösterilmektedir. TG eğrisi incelendiğinde 29,99 °C başlangıç sıcaklığı ile 200 °C sıcaklık arasında % 4,5 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı PET'in yüzeyinde ve bünyesinde bulunan nemin uzaklaşması olarak ifade edilebilir. 370-490 °C sıcaklıkları arasında % 84,5 kütle kaybına meydana gelmiş olup sıcaklık aralığında PET'in yanması gerçekleşmiştir. Meydana gelen reaksiyon (9.1)'de gösterilmiştir.

$$C_{10}H_8O_4 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 4H_2O \qquad (9.1)$$

DTG eğrisini incelediğimizde 70 °C sıcaklıkta endotermik bir pik görülmektedir. Bu Pik, PET'in Camsı geçiş sıcaklığını ifade etmektedir. 105 °C sıcaklığındaki endotermik pik PET bünyesinde bulunan nemim uzaklaştığını ifade etmektedir. 215 °C sıcaklıkta bulunan ekzotermik pik ise PET'in eridiğini ifade etmektedir. Buna göre numunenin erime

sıcaklığı TG/DTA cihazında oksijen atmosferinde 215 °C olarak belirlenmiştir. 432,5 °C sıcaklıkta bulunan endotermik pik ise PET'in oksijen ortamında yandığını ifade etmektedir.

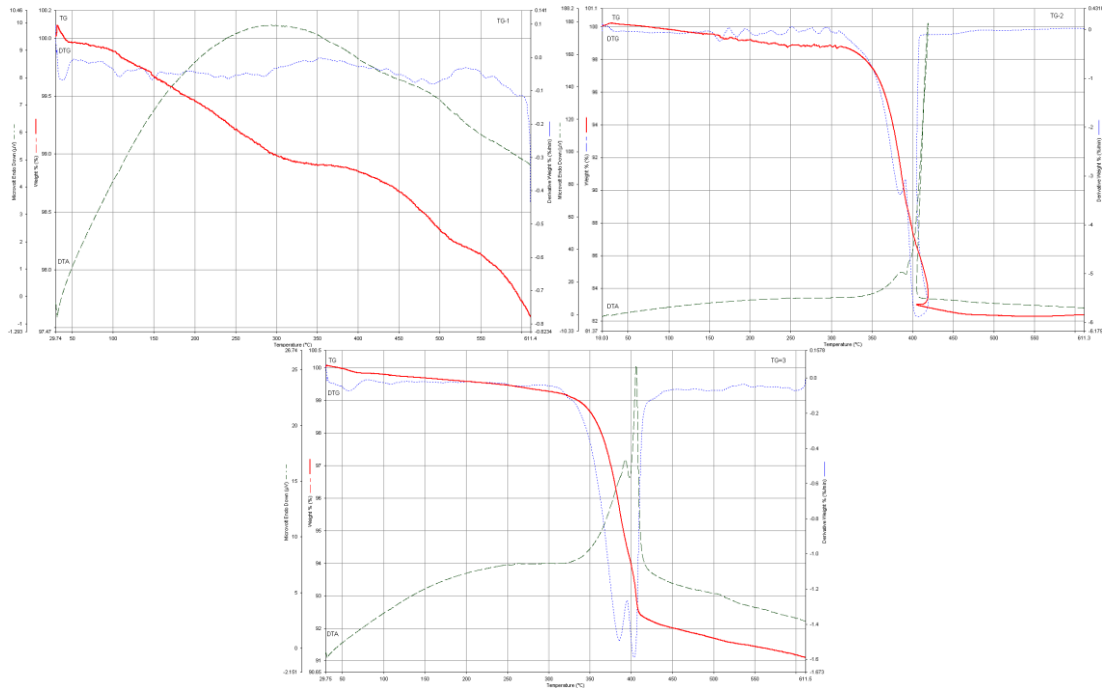


Şekil 9.2 Kok numunesinin TG/DTA Analizi

Şekil 9.2'de kok numunesine ait TG/DTA analizi grafiği gösterilmektedir. TG eğrisini incelediğimizde 400 °C sıcaklığa kadar yaklaşık % 1 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı kokun büyyesinde bulunan nem ve uçucu maddelerin uzaklaşması olarak ifade edilebilir. 400 ile 800 °C sıcaklıkları aralığında yaklaşık olarak % 80 kütle kaybı meydana gelmiş olup bu sıcaklık aralığında kok kömürünün yanması gerçekleşmiştir. Kokun yanma reaksiyonu (9.2)'de gösterilmiştir.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (9.1)$$

DTG eğrisini incelediğimizde 200 °C sıcaklığa kadar 3 adet endotermik pik görülmektedir. Bu Pik'ler kokun bünyesinde bulunan nem ve uçucu bileşiklerin uzaklaştığını ifade etmektedir. 300-400 °C sıcaklıkları aralığında görülen ekzotermik pik ise kok'un yumuşadığı ve hacminin küçüldüğünü, 450-550 °C sıcaklıkları aralığında bulunan endotermik pik ise kok kömüründe şişme meydana geldiğini, 700-750 °C sıcaklıkları aralığında bulunan endotermik pik ise kok kömürünün yandığını ifade etmektedir.



Şekil 9.3 Karışımların TG/ DTA Analizleri (a) A karışımı TG/DTA Analizi, (b) B karışımı TG/DTA Analizi (c) C karışımı TG/ DTA Analizi

Şekil 9.3'de hazırlanmış olan üç farklı karışıma ait TG/DTA analizi gösterilmiştir. TG/DTA analizleri 611 ^{o}C sıcaklığa kadar oksijen ortamında yapılmıştır.

TG eğrilerini incelediğimizde Demir cevheri olarak manyetit ve redükleyici olarak kokun kullanıldığı grafiği Şekil 9.3 (a)'da verilen A karışımda 611 °C sıcaklığa kadar % 3 kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı karışımda bulunan nem ve uçucu maddelerin uzaklaşması olarak ifade edilebilir.

Demir cevheri olarak manyetit ve redükleyici olarak PET'in kullanıldığı B karışımında Şekil 9.3 (b)'de verilen TG eğrisinde 350 °C sıcaklığa kadar % 1,5 kütle kaybı meydana gelmiştir. Meydana gelen bu kütle kaybı karışımın bünyesinde bulunan nem ve uçucu maddelerin uzaklaşması olarak ifade edilebilir. 350-420 °C sıcaklık aralığında ise % 16 oranında meydana gelen kütle kaybı PET'in yanması olarak ifade edilebilir.

Demir cevheri olarak manyetit ve Redükleyici olarak % 50 oranında kok ve % 50 oranında PET tozlarının kullanılması ile oluşturulan C karışımında Şekil 9.3 (c)'de verilen TG eğrisinde 350 °C sıcaklığa kadar yaklaşık %1 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir ve bu kütle kaybı karışımın bünyesinde bulunan nem ve uçucu maddelerin uzaklaşması olarak ifade edilebilir. 350-420 °C sıcaklıkları arasında meydana gelen kütle kaybı ise karışımın içinde bulunan PET'in yanması olarak ifade edilebilir.

9.3 Redüksiyon Verilerinin İncelenmesi

Karbon kaynağı olarak Kok kömürünün kullanıldığı Demir Çelik Sektöründe alternatif olarak Atık PET'in kullanılıp kullanılamayacağına yönelik yapılan çalışmalarda, stokiyometrik oranda üç farklı karışım hazırlanmış olup 1300 ve 1400 ^{o}C fırın sıcaklığında farklı sürelerde redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ek-A'da Redüksiyon verileri sonuçları verilmiştir.

9.3.1 Metalik Demir Oluşumuna Sıcaklığın Etkisi

Yapılan çalışmada üç farklı karışım süreye bağlı olarak 1300 ve 1400 ^{o}C sıcaklıklarında süreye bağlı olarak redüklenmiş ve metalik demir oluşumuna sıcaklığın etkisi Şekil 9.4'de grafiklerle gösterilmiştir.

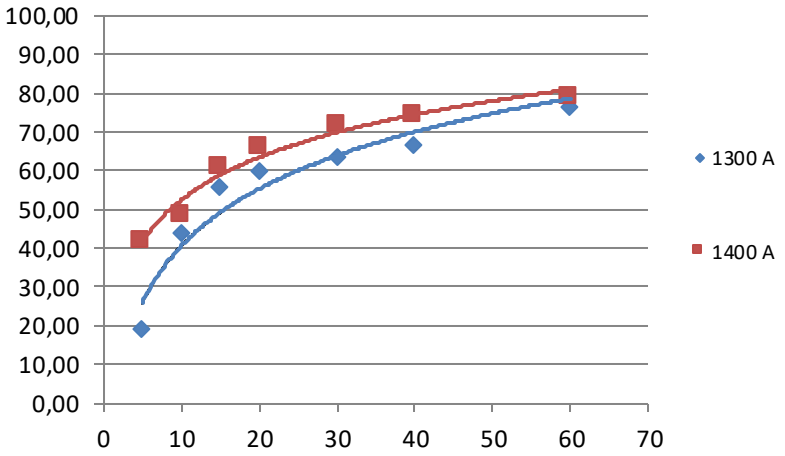
Redükleyici olarak kok kullanılan A karışımı ile elde edilen peletlerin 5 dakikalık redüksiyon işleminde 1300 °C sıcaklıkta % 19 oranında ve 1400 °C sıcaklıkta ile % 41 oranında redüksiyon gerçekleşmiştir. A karışımında sürenin artması ile % Redüksiyon değerlerinin birbirine yaklaştığı tespit edilmiştir.

Redükleyici olarak atık PET'in kullanıldığı B karışımı ile elde edilen peletlerin demir oksiti indirgemesinde % redüksiyon oranının 15. dakikada 1300 °C sıcaklık için % 53 olduğu ve 1400 °C için % 86 olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın artması ile % Redüksiyonun arttığı tespit edilmiştir.

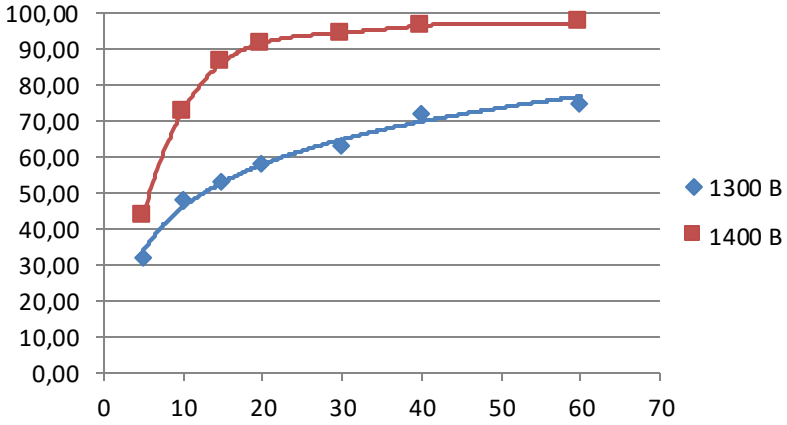
Redükleyici % 50 atık PET ve % 50 kok kömürününün kullanıldığı C karışımında 40 dakikada 1300 °C sıcaklıkta % 57 ve 1400 °C sıcaklıkta ise % 87 oranında redüksiyon gerçekleşmiştir.

Redükleyici olarak kok kullanıldığı demir çelik sektöründe, Demir Oksitlerin indirgenmesiyle elde edilen Metalik demir üretim prosesi incelendiğinde Yüksek fırında 1500-1700 °C sıcaklıklarında üretim gerçekleştirilmektedir.

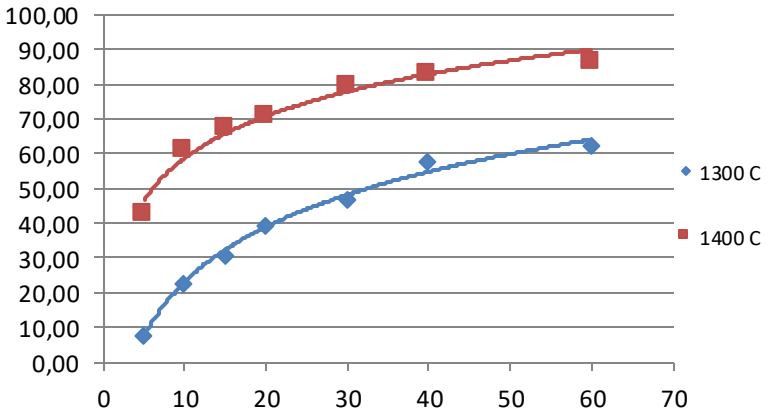
Sonuç olarak sıcaklık ile % redüksiyon oranının doğru orantılı olduğu, sıcaklığın artması ile % redüksiyonun arttığı tespit edilmiştir.



(a) A Karışımının zamana bağlı olarak % Redüksiyon değişimine sıcaklığın etkisi



(b) B Karışımının zamana bağlı olarak % Redüksiyon değişimine sıcaklığın etkisi



(c) C Karışımının zamana bağlı olarak % Redüksiyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 9.4 Metalik Demir oluşumuna Sıcaklığın Etkisi

9.3.2 Metalik Demir Oluşumuna Sürenin Etkisi

Metalik demir oluşumuna sürenin etkisi Şekil 9.5'de grafiklerde farklı sürelerde % Redüksiyona karşı çizilen grafiklerde gösterilmiştir.

Manyetit cevherinin indirgenmesi amacıyla kokun kullanıldığı A karışımında 1300 °C sıcaklıkta 5 dakikada % Redüksiyon gerçekleştiği ve 60 dakika sonunda % redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. 1400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde, sonuçları incelendiğimizde 5 dakikada % redüksiyon ve 60 dakika sonunda % redüksiyon gerçekleşmiştir.

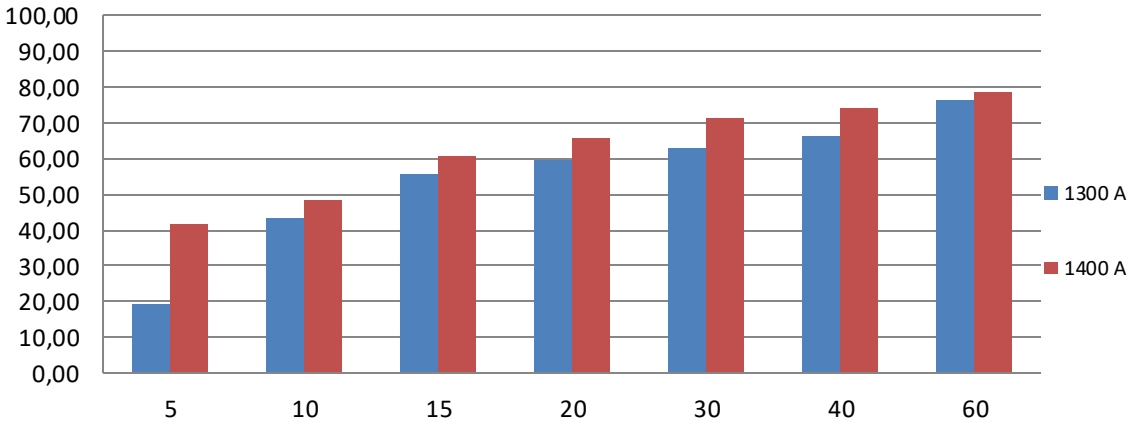
Manyetit cevherinin indirgenmesi amacıyla atık PET'in kullanıldığı B karışımı ile yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda 1300 °C sıcaklıkta peletlerin Fırında 5 dakika boyunca bekletilmesi ile % redüksiyon ve 60 dakika sonunda % redüksiyon gerçekleşmiştir. 1400 °C sıcaklıkta yapılan deneylerin sonuçlarını incelediğimizde fırında 5 dakika bekleme süresinde % 60 dakika bekleme süresinde % redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Karbon kaynağı olarak % 50 PET ve % 50 Kok kömürünün kullanıldığı C karışımında manyetit cevherinin indirgenmesi amacıyla yapılan redüksiyon deneyleri sonucunda 1300 °C sıcaklıkta peletlerin fırında 5 dakika boyunca bekletilmesi ile % redüksiyon ve 60 dakikalık süre sonunda % redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. 1400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde 5 dakikada % redüksiyon ve 60 dakika sonunda % redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

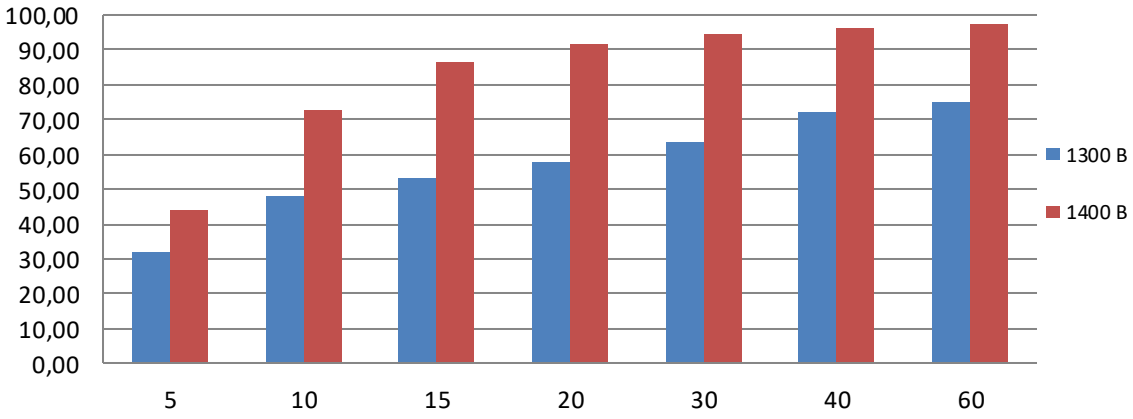
Demir çelik sektöründe demir cevheri konsantresi ile redükleyici madde olarak kok kömürü kullanılarak oluşturulan klasik peletler 16-18 saat proses süresinde ve 1500-1700 °C sıcaklıklarında çalışmakta olan yüksek fırına beslenmekte ve pik demir üretimi gerçekleştirilmektedir.

Manyetik cevheri ile redükleyici olarak atık PET kullanılarak oluşturulan peletlerin fırında 1400 °C sıcaklık ve 60 dakika süre ile fırında bekletme sonucunda metalik demir elde edilebileceği tespit edilmiştir. Laboratuvar ortamında redükleyici olarak atık PET ve kok kömürü kullanılarak yapılan deneylerde atık PET'in redükleyici olarak kullanılabileceği ve kok kömürüne göre redüksiyon yüzdesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

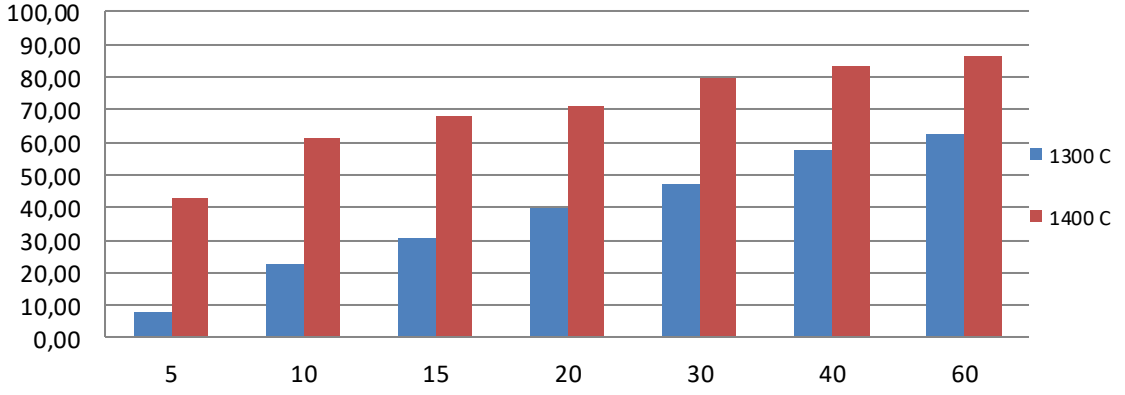
Her bir karışım ve her bir sıcaklıkta sürenin artması ile redüksiyon yüzdesinin arttığı tespit edilmiştir.



(a) A karışımının 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde % Redüksiyon değişimi



(b) B karışımının 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde % Redüksiyon değişimi



(c) C karışımının 1300 ve 1400 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde % Redüksiyon değişimi

Şekil 9.5 Metalik demir oluşumuna sürenin etkisi

9.3.3 Demir Tanesi Oluşumuna Karışımların Etkisi

Demir esaslı manyetit cevheri konsantresi ile redükletici olarak kok kömürünün kullanıldığı A karışımında 1300 °C sıcaklıktaki fırında 5 dakikada % 19 redüksiyon, 60 dakika sonunda % 76 redüksiyon gerçekleşmiştir. 1400 °C sıcaklıkta ise 5 dakikada % 41 redüksiyon, 60 dakika sonunda % 78 redüksiyon gerçekleşmiştir. her iki sıcaklıkta ve 60 dakika süre sonunda metalik demir elde edilmemiştir.

Manyetit cevheri ile redükleyici olarak atık PET kullanılan B karışımında, 1300 °C sıcaklıkta bulunana fırında 5 dakikada % 31 redüksiyon, 60 dakika sonunda ise % 74 redüksiyon gerçekleşmiştir. 1400 °C sıcaklıkta ise 5 dakikada % 44 redüksiyon, 60 dakika sonunda % 97 redüksiyon gerçekleşmiştir. 1300 °C sıcaklıkta metalik demir elde edilemiş olup 1400 °C sıcaklıkta ve 60 dakika sürede metalik demir elde edilmiştir.

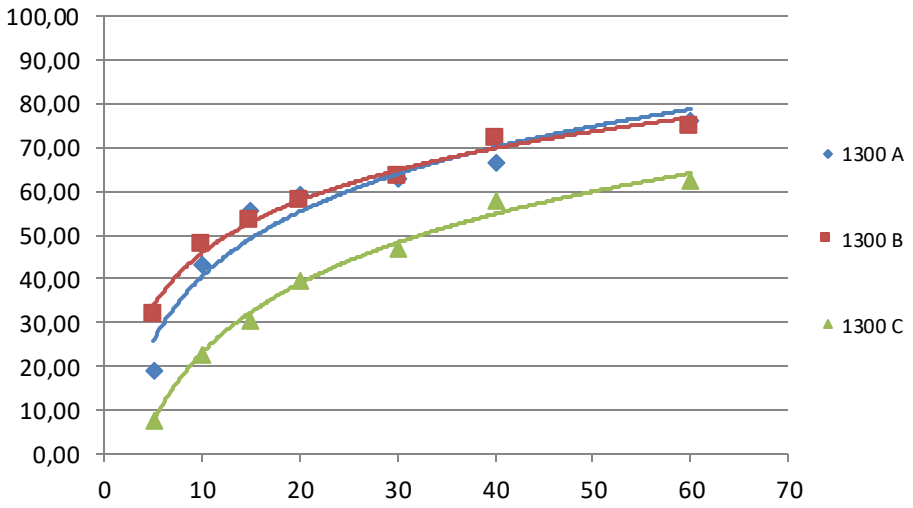
Manyetit cevheri ile redükleyici olarak % 50 atık PET ve % 50 kok kömürünün kullanıldığı C karışımı ile oluşturulan peletlerin fırında 1300 °C sıcaklıkta redüksiyon işlemine tabi tutulması sonucu 5 dakikada % 7 redüksiyon, 60 dakika sonunda ise % 62 redüksiyon gerçekleşmiştir. 1400 °C sıcaklıkta ise 5 dakika sonunda % 42 redüksiyon, 60 dakika sonunda ise % 86 redüksiyon gerçekleşmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda manyetit cevheri ve redükleyici olarak atık PET'in kullanıldığı C karışımı ile resüksiyon işlemi sonucu metalik demir elde edilebileceği tespit edilmiştir. Şekil 9.6'da Karışımların zamana bağlı yüzde redüksiyon değişimleri gösterilmiştir.

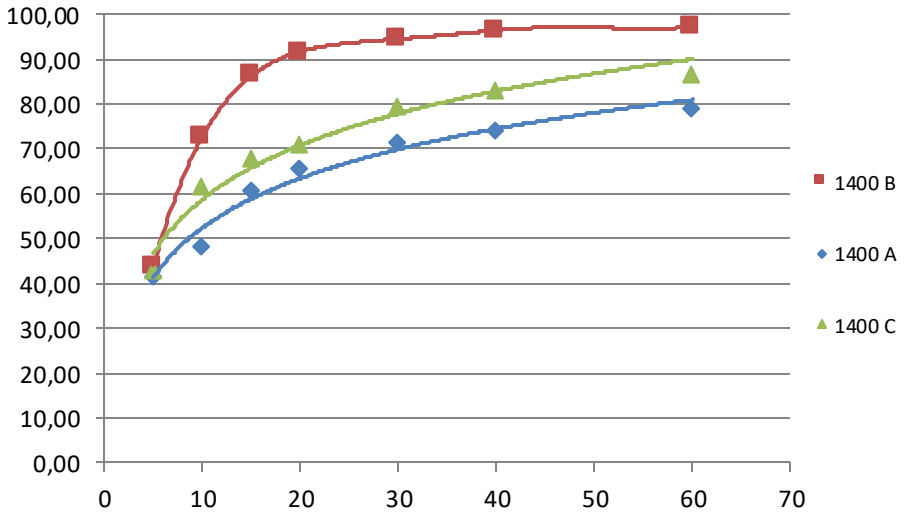
Demir Çelik sektöründe koklaştırma işlemi havasız ortamda 1000-1100 °C sıcaklıkta ve 16-18 saat proses süresince gerçekleştirilmektedir. atık PET ise mekanik işlemlerle temizlendikten sonra 250 °C sıcaklık ve 15-20 dakikalık sürede toz hale getirilip redükleyici olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Demir- çelik sektöründe koklaştırma işlemi ile PET'in toz hale getirilme işlemlerini kıyasladığımızda enerji, süre, maliyet ve verimlilik açısından atık PET'in geri kazanımının daha avantajlı olduğu anlaşılmaktadır.

Redükleyici olarak kok kömürünün kullanıldığı demir çelik sektöründe, pelet bünyesinde kokun yerine redükleyici olarak atık PET'in kullanılması ile çevreye zararı olan ve tüketimi giderek artan PET atıklarının geri dönüşümü sağlanarak hem çevrede

yaratacağı zararların önüne geçilmesi hem de demir-çelik sektöründe pik demir üretiminde kok tüketiminin azaltılmasını dolayısıyla maliyetlerin düşürülmesi sağlanacaktır.



(a) 1300 C sıcaklıkta A, B ve C karışımlarının zamana bağlı olarak % redüksiyon değişimi

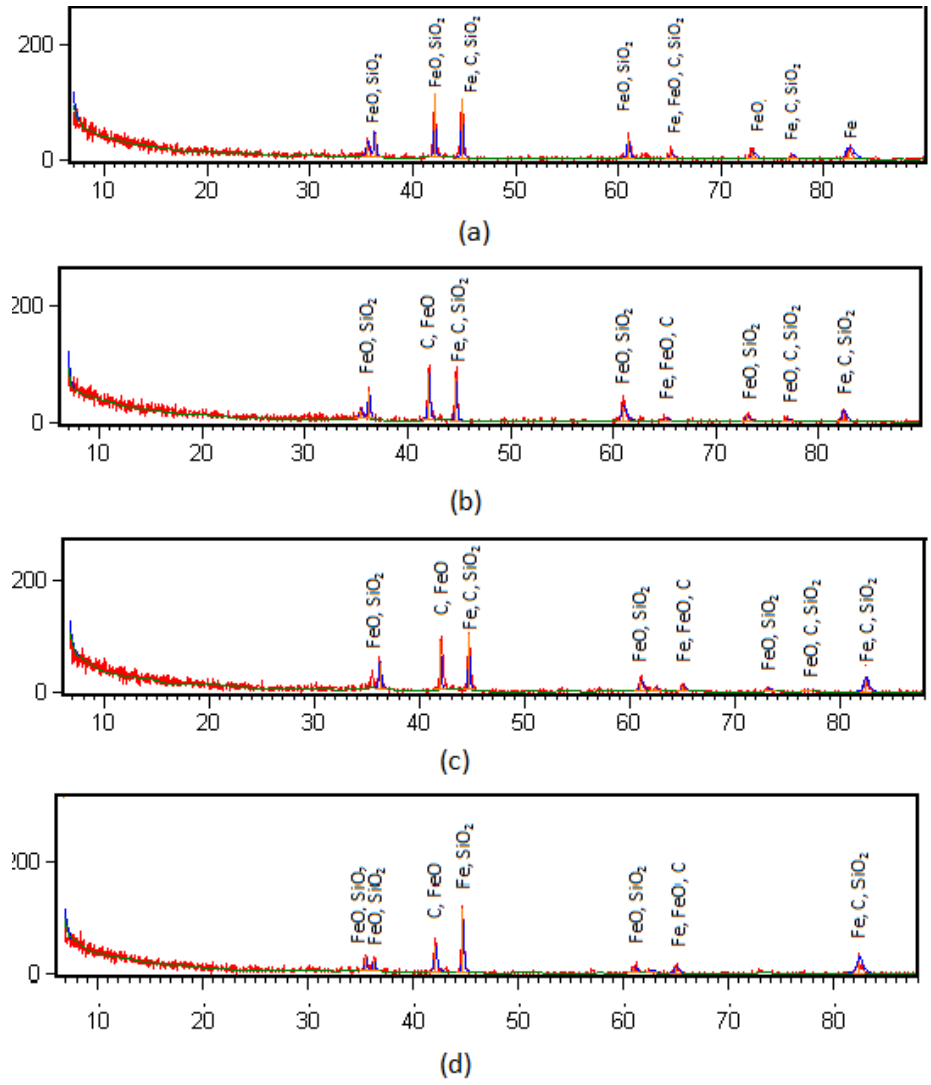


(a) 1400 C sıcaklıkta A, B ve C karışımlarının zamana bağlı olarak % redüksiyon değişimi

Şekil 9. 6 A, B ve C karışımlarının zamana bağlı olarak % redüksiyon değişim grafikleri

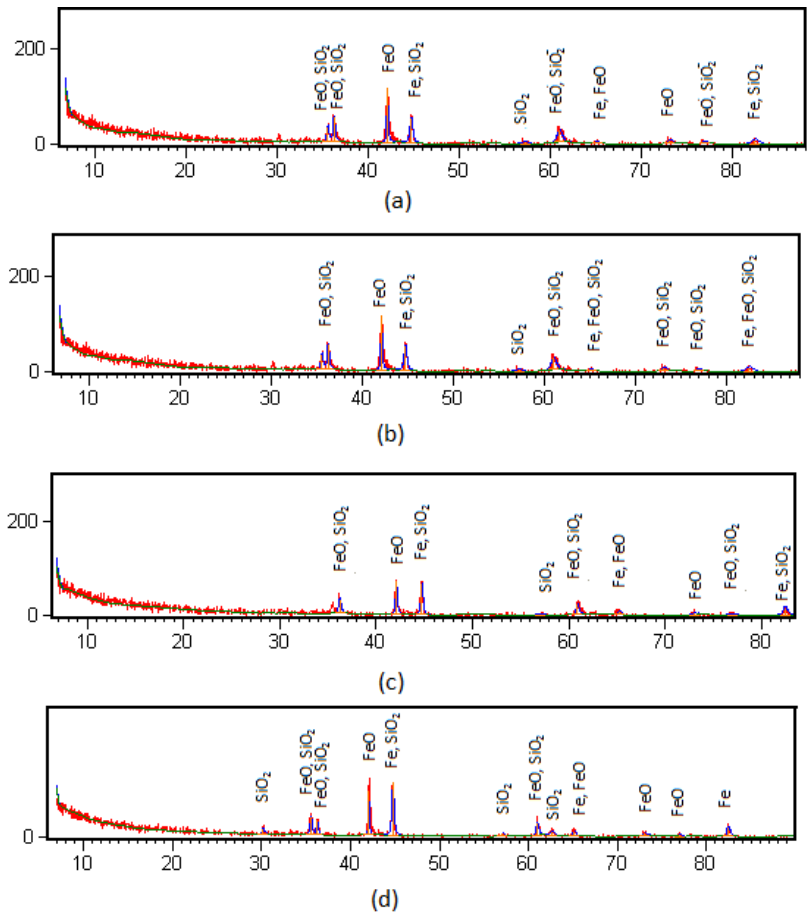
9.3.4 XRD Sonuçlarının İncelenmesi

A, B ve C karışımlarının 5, 15,30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlere XRD analizi yapılmıştır.



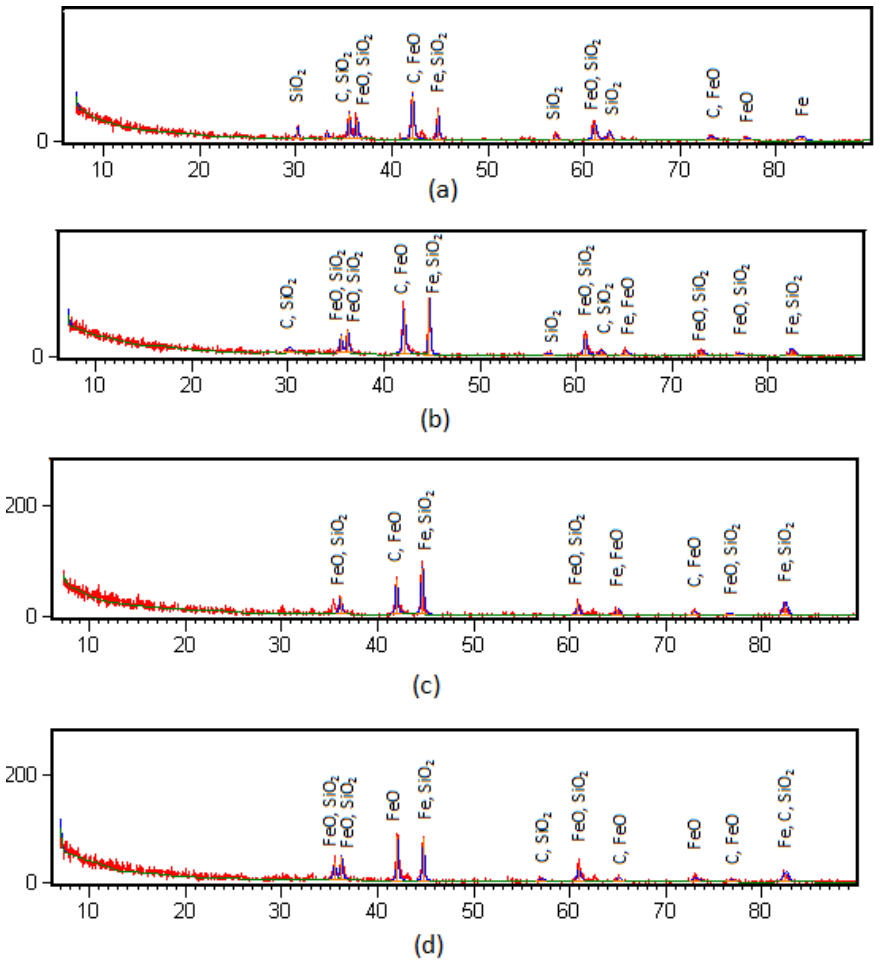
Şekil 9. 7 1300 ^{o}C sıcaklıkta A karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika

Şekil ...'de A karışımına ait 1300 ^{o}C sıcaklıkta ve 5, 15, 30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD grafikleri gösterilmiştir. numunelerin içerisinde Fe, FeO, SiO_2 ve C'a ait karakteristik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisindeki Manyetit FeO'ya dönüşürken, FeO'nun bir kısmının Fe'ye dönüştüğü ve bu şartların % 100 metalik demir elde etmek için yetersiz olduğu söylenebilir. Manyetit ve kok kömüründe bulunan SiO_2 ile C, elde edilen ürün içerisinde halen bulunduğu XRD grafiğinden görülmektedir.



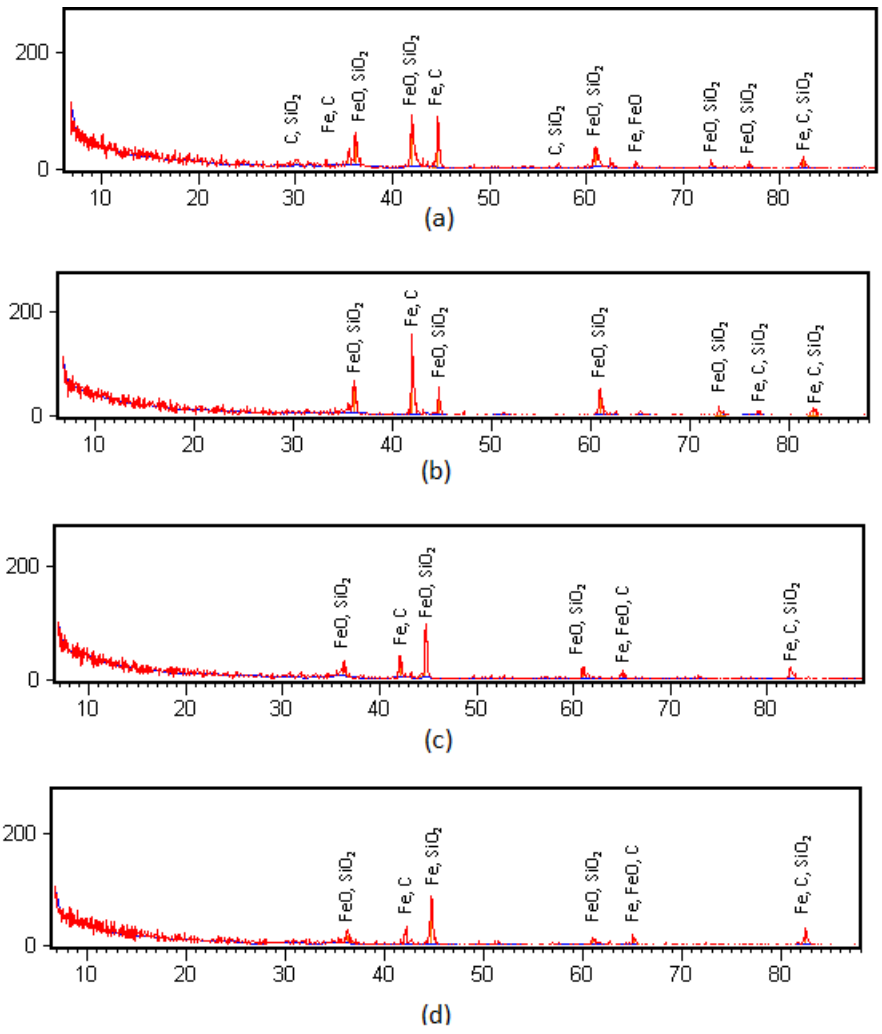
Şekil 9.8 1300 C sıcaklıkta B karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika

Şekil ...'de B karışımına ait 1300 ^{o}C sıcaklıkta ve 5, 15, 30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD grafikleri gösterilmiştir. numunelerin içerisinde Fe, FeO ve SiO_2'ye ait karakteristik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisindeki Manyetit FeO'ya dönüşürken, FeO'nun bir kısmının Fe'ye dönüştüğü ve bu şartların % 100 metalik demir elde etmek için yetersiz olduğu söylenebilir. Manyetit ve kok kömüründe bulunan SiO_2 elde edilen ürün içerisinde halen bulunduğu XRD grafiğinden görülmektedir.



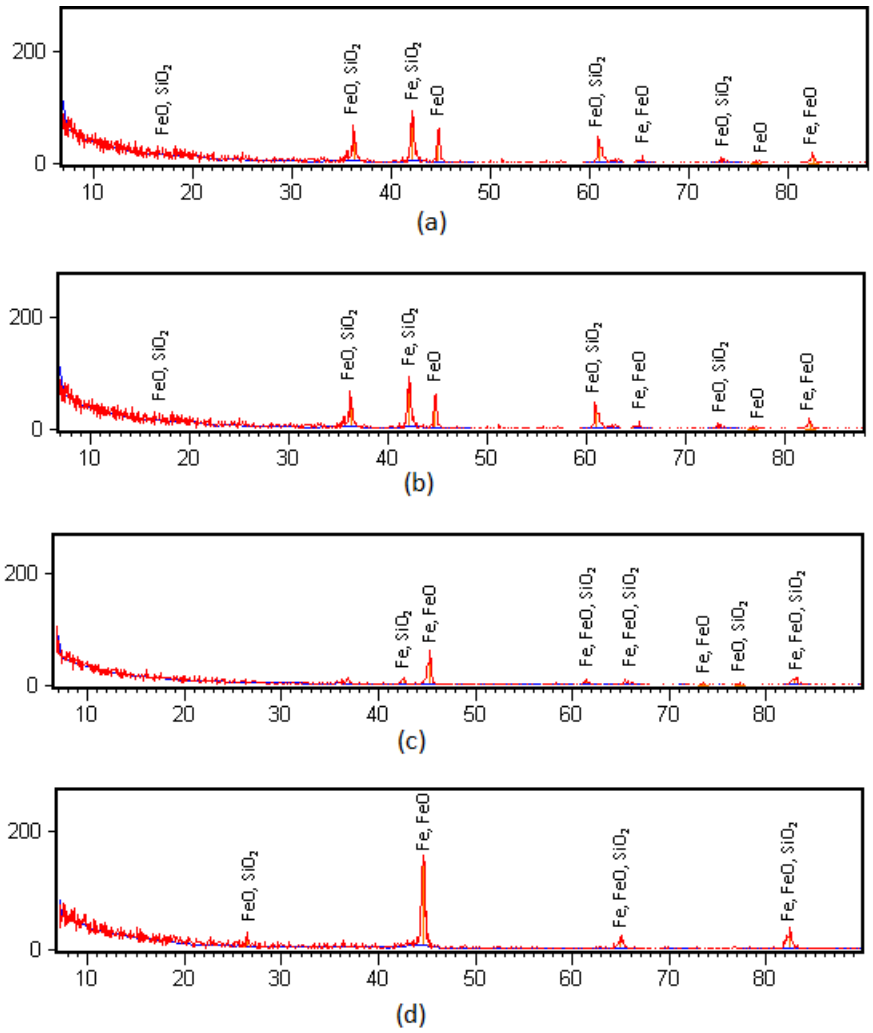
Şekil 9.9 1300 ^{o}C sıcaklıkta c karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika

Şekil ...'de C karışımına ait 1300 ^{o}C sıcaklıkta ve 5, 15, 30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD grafikleri gösterilmiştir. numunelerin içerisinde Fe, FeO, SiO_2 ve C'a ait karakteristik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisindeki Manyetit FeO'ya dönüşürken, FeO'nun bir kısmının Fe'ye dönüştüğü ve bu şartların % 100 metalik demir elde etmek için yetersiz olduğu söylenebilir. Manyetit ve kok kömüründe bulunan SiO_2 ile C, elde edilen ürün içerisinde halen bulunduğu XRD grafiğinden görülmektedir.



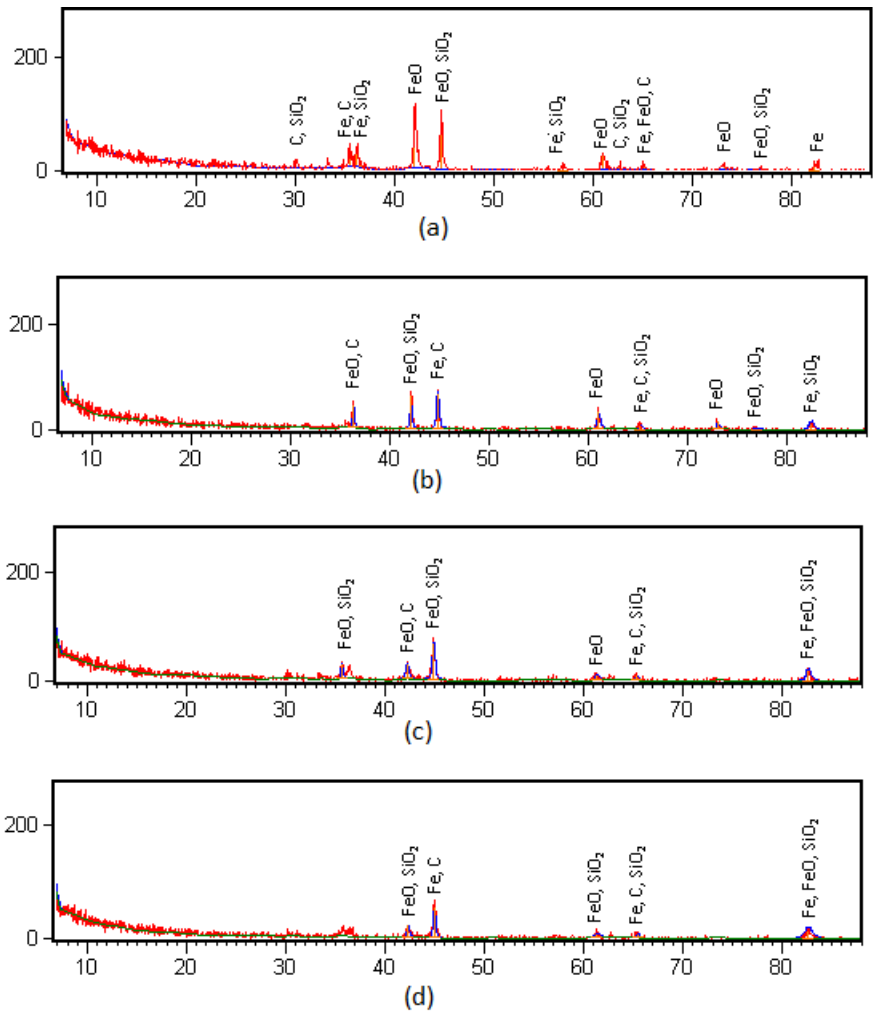
Şekil 9.10 1400 ^{o}C sıcaklıkta A karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika

Şekil ...'de A karışımına ait 1400 ^{o}C sıcaklıkta ve 5, 15, 30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD grafikleri gösterilmiştir. numunelerin içerisinde Fe, FeO ve SiO_2'ye ait karakteristik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisindeki Manyetit FeO'ya dönüşürken, FeO'nun bir kısmının Fe'ye dönüştüğü ve bu şartların % 100 metalik demir elde etmek için yetersiz olduğu söylenebilir. Manyetit ve kok kömüründe bulunan SiO_2 ile C, elde edilen ürün içerisinde halen bulunduğu XRD grafiğinden görülmektedir.



Şekil 9. 11 1400 ^{o}C sıcaklıkta B karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika

Şekil ...'de A karışımına ait 1300 ^{o}C sıcaklıkta ve 5, 15, 30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD grafikleri gösterilmiştir. numunelerin içerisinde Fe, FeO ve SiO_2'ye ait karakteristik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisindeki Manyetit FeO'ya dönüşürken, FeO'nun bir kısmının Fe'ye dönüştüğü söylenebilir. Manyetit ve kok kömüründe bulunan SiO_2, elde edilen ürün içerisinde halen bulunduğu XRD grafiğinden görülmektedir.



Şekil 9. 12 1300 C sıcaklıkta ^{o}C karışımının XRD Analizi (a) 5 dakika, (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 60 dakika

Şekil ...'de C karışımına ait 1400 ^{o}C sıcaklıkta ve 5, 15, 30 ve 60 dakikalık redüksiyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerin XRD grafikleri gösterilmiştir. numunelerin içerisinde Fe, FeO, SiO_2 ve C'a ait karakteristik piklerin olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisindeki Manyetit FeO'ya dönüşürken, FeO'nun bir kısmının Fe'ye dönüştüğü ve bu şartların % 100 metalik demir elde etmek için yetersiz olduğu söylenebilir. Manyetit ve kok kömüründe bulunan SiO_2 ile C, elde edilen ürün içerisinde halen bulunduğu XRD grafiğinden görülmektedir.

BÖLÜM 10

GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER

1- Yapılan Deneyler neticesinde 1300 ^{o}C sıcaklıkta metalik demir elde edilememiş olup 1400 ^{o}C sıcaklıkta PET + Manyetit karışımı ile yapılan redüksiyon işleminde metalik demir elde edilmiştir. PET + Manyetit karışımı ile oluşturulan peletlerin 1400 ^{o}C sıcaklıkta 60 dakika süre ile redüklenmesi sonucu % 97 oranında redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.

2- Atık PET, 250 ^{o}C sıcaklıkta 15 dakika sürede kırılgan özellik kazanıp toz hale gelmektedir. Sürenin etkisinin tanecik boyutuna etkisi ve tanecik boyutunun redüksiyona etkisi incelenebilir.

3- 1450-1500 ^{o}C sıcaklıklıklarında çalışma yapılarak sürenin etkisi incelebilir.

4- Bu çalışma ve deney şartları pilot ölçekte uygulanarak yapılabilirliği kanıtlanmalıdır.

KAYNAKLAR

[1] Habashi, F., (1997). Handbook of Extractive Metalurgy, First edition, VCH Verlaggsgesellschaft - A Wiley Company, Weinheim.

[2] Yeğen, H., (2012). Demir Çelik Metalurjisi Ders Notları, Bülent Ecevit Üniversitesi, Alaplı Meslek Yüksek Okulu, Zonguldak.

[3] Özkibar, G., (2006). Entegre Demir-Çelik Tesisi Tufalinden Doğrudan Redüklenme Yöntemi ile Ham Demir Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[4] Coşar, Ş., (2006). Demir Konsantrelerinin Peletlenmesinde Bor Minerallerinin ve Atıklarının Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu, Yayın No: 2624/635, Ankara.

[6] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Demir Yatakları Haritaları, www.mta.gov.tr/v2.0/images/turkiye_maden/maden_yataklari/b_h/demir.jpg, 05.01.2014.

[7] DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir-Çelik Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: 2497/520, Ankara.

[8] Şeşen, M.K. , (2012). Türkiye Çelik Üretimi Sanayinin Analizi - EAF ile Yassı ÇElik Üretmenin Anlamı, International Iron & Steel Symposium, 02-04 April 2012, Karabük, 406 -412.

[9] TOBB, (2013). TOBB Türkiye Demir ve Demirdışı Metaller Meclisi Sektör Raporu 2013, Yayın No: 2014/221, Ankara.

[10] Worldsteel Association (2014). Steel Statistical Yearbook 2013, worldsteel Committee on Economic Studies, Brussels.

[11] Türkiye Çelik Üreticileri Derneği, Demir Çelik Haritası, www.dcud.org.tr/tr/page.asp?id=12, 16.08.2014.

[12] T. C. Ekonomi Bakanlığı, (2012). Demir Çelik, Demir Çelik Eşya Raporu, Ankara.

[13] Dike, Ö. S., (2008). Pulvarize Kömür Enjeksiyonu Kullanımının Yüksek Fırın Çalışmasına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[14] Çimen, S., (2014). Demir Çelik Sektöründe Enerji Verimliliği Çalışmaları, https://celikarge.blob.core.windows.net/etkinlik/3_Serpil%20%C3%87imen-Kosano_13%20Kas%C4%B1m%202014.pdf, 15.12.2014.

[15] Crelling, J.C. ve Sua´rez-Ruiz, İ., (2008). Applied Coal Petrology, First edition, Elsevier Ltd., USA.

[16] Çakır, A. M., (2006). Kok Fırın Gazı Prosesleri ve Ek Tesisleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

[17] Kardemir, Tesislerimiz, www.kardemir.com, 05.12.2014.

[18] Tata Steel, Steel Making Process, http://www.tatasteelindia.com/products-and-processes/processes/steel-making-process.asp, 05.12.2014

[19] Bulut, B., (2010). Yüksek Fırınlarda Verim Artırmak Amacıyla Koklaşabilir Yerli ve İthal Kömürlerin Optimum Harmanlama Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[20] Yıldız,N., (1990). Demir Cevherinin Peletlenmesl, Madencilik, 19 (1) : 17-32.

[21] Doğar, M. T., (2008). İskenderun Demir Çelik Fabrikası A.Ş'de Kalite Kontrol Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[22] Aydın, Ö., (2005). Yüksek Fırın İşletmeciğinde Optimizasyon, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[23] Özgen, N., (1986). Yüksek Fırında Kok Kalitesi, Ereğli Demir Çelik Fab. T.A.Ş. Eğitim Müdürlüğü Yayınları, Ankara.

[24] MEB, (2011). Makine Teknolojisi, Üretim Yapma, Ankara.

EK - A

REDÜKSİYON VERİLERİ

Çizelge A.1 1300 ^{o}C Sıcaklıkta yapılan Redüksiyon işlemi verileri

KARIŞIM	ZAMAN (DK)	PELET İLK TARTIM (GR)	ELYAF İLK TARTIM (GR)	PELET SON TARTIM (GR)	ELYAF SON TARTIM (GR)	% REDÜKSİYON
A	5	8,18	2,00	6,51	2,02	19,09
	10	8,11	2,02	6,04	2,03	43,60
	15	8,19	2,03	5,90	2,03	55,60
	20	8,13	2,05	5,79	2,05	59,45
	30	8,15	2,07	5,74	2,07	63,14
	40	8,12	2,05	5,65	2,06	66,54
	60	8,34	2,03	5,64	2,03	76,28
B	5	7,32	2,07	5,08	2,10	31,91
	10	7,30	2,09	4,83	2,12	48,19
	15	7,28	2,07	4,77	2,07	53,49
	20	7,29	2,12	4,71	2,12	58,08
	30	7,27	2,05	4,60	2,07	63,42
	40	7,25	1,13	4,48	1,13	72,25
	60	7,26	1,13	4,45	1,13	74,76
C	5	7,95	1,09	6,22	1,09	7,97
	10	7,90	1,14	5,94	1,14	22,78
	15	8,01	1,10	5,85	1,14	30,83
	20	8,03	1,10	5,76	1,10	39,59
	30	7,91	1,11	5,53	1,13	47,20
	40	7,96	1,13	5,40	1,14	57,88
	60	7,96	1,11	5,30	1,14	62,76

Çizelge A.2 1400 ^{o}C Sıcaklıkta yapılan Redüksiyon işlemi verileri

KARIŞIM	ZAMAN (DK)	PELET İLK TARTIM (GR)	ELYAF İLK TARTIM (GR)	PELET SON TARTIM (GR)	ELYAF SON TARTIM (GR)	% REDÜKSİYON
A	5	7,56	1,02	5,67	1,02	41,72
	10	7,60	2,03	5,59	2,03	48,51
	15	7,77	1,46	5,51	1,46	60,87
	20	7,36	2,04	5,13	2,05	65,92
	30	7,79	1,98	5,31	2,02	71,35
	40	7,54	1,96	5,11	1,98	74,36
	60	7,59	2,02	5,07	2,04	78,93
B	5	7,27	1,96	4,90	1,96	44,03
	10	7,26	1,95	4,46	1,97	72,68
	15	7,31	1,97	4,31	1,97	86,51
	20	7,30	1,96	4,23	1,96	91,62
	30	7,34	2,01	4,19	2,03	94,58
	40	7,30	2,03	4,16	2,03	96,44
	60	7,31	1,96	4,10	2,01	97,52
C	5	7,98	2,01	5,67	2,01	42,88
	10	7,96	2,01	5,34	2,02	61,54
	15	7,95	2,02	5,24	2,02	67,85
	20	7,97	2,77	5,19	2,78	71,09
	30	7,94	2,78	5,04	2,78	79,68
	40	7,95	2,77	4,98	2,78	83,13
	60	7,90	2,78	4,90	2,78	86,73

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Bekir ÇİÇEK
Doğum Tarihi ve Yeri	:17.10.1984 Adıyaman
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:bekirciceek@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Kimya Mühendisliği	Fırat Üniversitesi	2007
Lise	Fen Bilimleri	Şehit Binbaşı Bedir Karabıyık Lisesi	2001

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2013-Halen	Apeks Ambalaj San. ve Tic. Ltd. Şti.	Fabrika Müdürü
2012-2013	Başarı OSGB	Bölge Müdürü
2007-2012	Demirel Tekstil	Finans - Üretim Planlama