

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEMİR CEVHERİ İÇERİSİNDEKİ SAFSIZLIKLARIN
OLUMSUZ ETKİLERİNİN GİDERİLME YOLLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Maden Yük. Müh. Mustafa BOYRAZLI

**FBE Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi :
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)
: Prof. Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)
: Prof. Dr. M.Kelami ŞEŞEN (İTÜ)
: Doç. Dr. Recep ARTIR (MÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	IV
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VIII
ÖNSÖZ	IX
ÖZET	X
ABSTRACT.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. DEMİR CEVHERLERİ.....	4
2.1 Demir Cevherinin Oluşum Şekilleri.....	4
2.2 Demir Cevherlerinin Sınıflandırılması ve Başlıca Demir Mineralleri.....	5
2.3 Dünya ve Türkiye Demir Cevheri Rezervleri.....	7
2.3.1 Dünya Demir Cevheri Rezervleri.....	7
2.3.2 Türkiye Demir Cevheri Rezervleri.....	7
3. PİK DEMİR ÜRETİMİ.....	10
3.1 Demir Cevheri Zenginleştirme Yöntemleri.....	10
3.2 Demir Cevherlerinin Aglomerasyonu.....	18
3.2.1 Briketleme.....	18
3.2.2 Nodülleme.....	19
3.2.3 Peletleme.....	19
3.2.3.1 Peletleme İşlemlerinde Kullanılan Bazı Bağlayıcı Türleri.....	21
3.2.4 Sinterleme.....	28
3.3 Yüksek Fırında Demir Cevher ve Konsantrelerinden PİK Üretimi.....	30
3.3.1 Yüksek Fırın.....	30
3.3.1.1 Yüksek Fırın Bölümleri.....	31
3.3.1.2 Fırın İçindeki Reaksiyon Sahaları.....	32
3.3.1.3 Yüksek Fırımlara Şarj Edilecek Maddelerde Aranan Özellikler ve Verime Olan Etkileri.....	33
3.3.1.3.1. Cevherin Fiziksel Özellikleri	34
4. SAFSIZLIKLAR VE YÜKSEK FIRINDA SAFSIZLIKLARIN OLUMSUZ ETKİLERİ.....	39
4.1. Demir Cevherlerindeki Empüriteleri Gidermek Amacıyla Yapılan Bazı Çalışmalar.....	50
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
5.1 Numunelerin Temini, Hazırlanması ve Analizi.....	53
5.2 Kullanılan Cihazlar.....	56

5.3	Deneylerin Yapılışı.....	59
6.	PELETLEME VE SİNTERLEME İŞLEMLERİ SIRASINDA ALKALİ VE DİĞER SAFSIZLIKLARIN GİDERİLME DENEYLERİ VE SONUÇLARI.....	63
6.1	Küresel Pelet Üzerinde Yapılan Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları.....	63
6.1.1.	CaCl ₂ Katkısız Yapılan Peletleme Deneyleri ve Sonuçları.....	63
6.1.2	CaCl ₂ Katkılı Yapılan Peletleme Deneyleri ve Sonuçları.....	72
6.2.	Sinter Harmanında Yapılan Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları.....	86
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	91
7.1	CaCl ₂ Katkısız Pelet Deney Sonuçları ve Tartışma.....	91
7.2	CaCl ₂ Katkılı Alkali Giderme Pelet Deney Sonuçları ve Tartışma.....	93
7.3	CaCl ₂ Sinter Harmanında Alkali Giderme Deney Sonuçları ve Tartışma.....	97
7.3.1	Orijinal Sinter Harmanında Alkali Gidermeye Yönelik Deney Sonuçları ve Tartışma.....	97
7.3.2	Sinter Harmanında Boyut Faktörünün Alkali Gidermeye Etkisinin İncelenmesine Yönelik Deney Sonuçları ve Tartışma.....	98
8.	GENEL SONUÇ.....	100
	KAYNAKLAR.....	102
	İNTERNET KAYNAKLARI.....	109
	ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGE LİSTESİ

C	Bir sabit
d	Aglomera içindeki tanelerin ortalama partikül boyutu
H	Partüküller arası köprülerin ortalama mukavemeti
K	Kozeny Karman sabiti
L	Aglomere derinliği
Δp	Aynı tane boyutuna sahip kürelerin poroz bir sisteminden geçen bir akışkanın akmasından sonuçlanan basınç düşmesi
v	Akışkanın akma hızı (kurutma hızı)
ε	Porozite
γ	Yüzey gerilimi
η	Sıvı fazın viskozitesi
σ_t	Bir aglomerenin sürdürülebilir gerilme mukavemeti

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Demir üretiminde kullanılan demir mineralleri .(a)Hematit (b)Manyetit (c) Götit (d) Limonit.....	6
Şekil 3.1	Demir Cevherlerine uygulanan önışlemlerin sistematik diyagramı.....	12
Şekil 3.2	Peletlerde partiküller arası bağların farklı türleri için bağ kuvvetinin büyüklüğü.....	22
Şekil 3.3	Smektit kristalinin yapısı.....	23
Şekil 3.4	Na-Bentonitinin Görünümü.....	24
Şekil 3.5	(a) Zeolit (b) Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü.	26
Şekil 3.6	Sinterleme işlemi sonucunda elde edilen sinter ürünü	30
Şekil 3.7	Bir yüksek fırında reaksiyon ve sıcaklık zonlarının şematik gösterilmesi.....	31
Şekil 3.8	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sisteminin Faz Diyagramı	36
Şekil 3.9	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sisteminin Faz Diyagramı üzerinde tipik bir yüksek fırın cüruf bileşimi.....	37
Şekil 4.1	Sıcaklığa bağlı olarak metal oksitlerin oluşum standart serbest enerjilerinin değişimini gösteren Ellingham diyagramı.....	40
Şekil 4.2	Yüksek fırında potasyum sirkülasyonu.....	44
Şekil 4.3	Yüksek Fırında kabuk oluşumunda potasyumun ileri sürülen etkisi...	47
Şekil 4.4	Bazı klorürlerin oluşum serbest enerjisi.....	49
Şekil 4.5	Çeşitli metal oksitlerin klorürleşme reaksiyonlarına ait standart serbest enerji – sıcaklık diyagramı.....	50
Şekil 5.1	Multipex Marka Küresel Pelet Makinesi ve Apex Vibratory Feeder marka vibratör cihazı.....	57
Şekil 5.2	Pişirme İşleminin yapıldığı protherm marka tüp fırın.....	57
Şekil 5.3	Peletlerin mukavemet testini ölçmek için kullanılan Mohr Bfederhoff AG marka üniversal tip hidrolik çekme makinesi.....	58
Şekil 5.4	Şekillendirilen küresel peletlerin kurutma işlemlerinin yapıldığı etöv	58
Şekil 6.1	%0,25-1 arasında değişen oranlarda Na bentonitinin kullanılması sonucu pelet mukavemetindeki değişim.....	64
Şekil 6.2	Bağlayıcı olarak kullanılan Ca- bentonit, Ca(OH) ₂ , Na- bentonit ve olivinin (a)sinterlenmiş pelet mukavemetine (b) pelet gözenekliliğine etkileri.....	65
Şekil 6.3	Bağlayıcı olarak kullanılan portland çimentosu, zeolit ve uçucu külün, sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine etkileri.....	67
Şekil 6.4	%0,25, %0,50 ve %0,75 oranında uçucu külün %0,75 Ca bentonitine, %1 Ca bentonitine ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkisi.....	68
Şekil 6.5	%2 Uçucu küle %0,25, 0,5 ve 0,75 oranında olivin ilavesinin pelet gözenekliliğinde ve sinterlenmiş pelet mukavemetine etkisi.	70
Şekil 6.6	%0,25, %0.50 ve %0,75 oranında kalsiyum bentonitinin (a)%0,75Ca(OH) ₂ 'e (b) %1 Ca(OH) ₂ 'e ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkisi	71
Şekil 6.7	%0,5 Uçucu kül %0,25 Ca(OH) ₂ 'e ilave edilen Ca- bentonit oranının pelet gözenekliliği ve sinterlenmiş pelet dayanımına etkisi..	72

Şekil 6.8	Bağlayıcı olarak sodyum bentoniti (%0,7) kullanılan peletlerde katı olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişim.	73
Şekil 6.9	Herhangi bir bağlayıcı kullanmadan sadece CaCl_2 'nin çözelti halinde püskürtülmesi durumunda sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişim. ..	73
Şekil 6.10	%0,7 Na bentonitin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişiklik.	74
Şekil 6.11	%0,7 Na bentonite katı ve çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranının sinterlenmiş pelet mukavemetine etkisi.....	76
Şekil 6.12	%0,7 olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişiklik.	76
Şekil 6.13	%0,7 olivinin ve %0,7 Na bentonitin ayrı ayrı bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğindeki değişiklik.	77
Şekil 6.14	% 0,34 CaCl_2 ile bağlayıcı olarak %0,7 sodyum bentonitine ilave edilen uçucu kül oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişim.	78
Şekil 6.15	% 0,34 CaCl_2 ile bağlayıcı olarak % 1 sodyum bentonitine ilave edilen uçucu kül oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişim.....	79
Şekil 6.16	Bağlayıcı olarak %0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in kullanıldığı ve %0,042-%1,36 arasında CaCl_2 ilave edilen numunelerde pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişiklik.	80
Şekil 6.17	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen numunelerde CaCl_2 oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğindeki değişim.....	81
Şekil 6.18	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerin CaCl_2 oranına bağlı olarak safsızlıkların giderilme verimleri.....	82
Şekil 6.19	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl_2 oranına bağlı olarak numunede kalan K_2O oranı.....	83
Şekil 6.20	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl_2 oranına bağlı olarak numunede kalan Na_2O oranı.....	83
Şekil 6.21	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl_2 oranına bağlı olarak numunede kalan Na_2O ve K_2O oranları	84
Şekil 6.22	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl_2 oranına bağlı olarak numunede kalan kükürt oranı.....	84
Şekil 6.23	Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl_2 miktarına bağlı olarak numunede kalan Zn oranı.....	85
Şekil 6.24	Sinter harmanına katı olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak Na_2O ve K_2O Giderim verimleri.	86
Şekil 6.25	Sinter harmanına çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak Na_2O ve K_2O giderim verimleri.	87

Şekil 6.26	Sinter harmanına katı ve çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak (a) K_2O giderim verimi. (b) Na_2O giderim verimi..	88
Şekil 6.27	Farklı tane boyutlarına ayrılmış sinter harmanına (a)katı, (b) çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak K_2O giderim verimi....	89
Şekil 6.28	Farklı tane boyutlarına ayrılmış sinter harmanına (a)katı, (b) çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak Na_2O giderim verimi...	90

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Demir cevheri içindeki önemli mineraller.....	5
Çizelge 2.2	Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri.....	7
Çizelge 2.3	Dünyadaki demir cevheri rezervleri.....	8
Çizelge 2.4	Türkiye Potansiyel demir cevheri rezervi.....	9
Çizelge 3.1	Yıllara göre Dünya demir cevheri üretimi.....	10
Çizelge 3.2	Yüksek Fırın Cürufunun Optimum Bileşimi.....	37
Çizelge 4.1	Demir cevherinde bulunabilecek empüritelerin üst sınırları.....	46
Çizelge 5.1	Sinter Harmanının Kimyasal Analizi.....	54
Çizelge 5.2.	Deneylerde Kullanılan Manyetit Konsantrasyonunun Kimyasal Analizi.....	54
Çizelge 5.3	Na-Bentonit bağlayıcısının kimyasal analizi.....	54
Çizelge 5.4	Bazı deneylerde bağlayıcı olarak kullanılan Bursa-Orhaneli Termik Santralinden sağlanan uçucu külün kimyasal analizi.....	55
Çizelge 5.5	Eczacıbaşı Esan Ltd'den temin edilen Ca bentonit analizi.....	55
Çizelge 5.6	Rota madencilik Ltd.'den temin edilen zeolit analizi.....	55
Çizelge 5.7	Olivin analizi.....	56
Çizelge 6.1	%0,5 Na-bentoniti, %0,3Ca(OH) ₂ ve %0,3 uçucu külün bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde CaCl ₂ oranına bağlı safsızlıkların değişimi.....	82

ÖNSÖZ

Tez konumun seçilmesinde, deneysel çalışmalarım için gerekli imkanın sağlanmasında ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasında büyük yardımını gördüğüm tez yöneticisi değerli hocam Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımın irdelenmesi tez izleme komite üyesi olarak hem bana yol göstericilik eden, hem de bölüm imkanlarından faydalanmamı sağlayan değerli hocam Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr.Ahmet EKERİM'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yine tez izleme komite üyesi olarak engin fikirleriyle beni yönlendiren değerli hocam, Prof.Dr. M.Kelami ŞEŞEN'e teşekkür ederim.

Bu çalışma, Ereğli Demir Çelik İşletmeleri tarafından desteklenmiştir. Verdiği maddi destekten dolayı ERDEMİR AŞ'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen başta oda arkadaşım Arş.Gör. Y.Emre BENKLİ olmak üzere, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde tüm görevli öğretim elemanı, memur, yardımcı personele teşekkür ederim.

Ayrıca başta annem ve 2007 yılında yitirdiğim ablam olmak üzere, çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği veren eşim, çocuklarım Kübra, Ahmet, İrem ve her zaman yanımda hissettiğim ailemin tüm bireylerine ömrümce müteşekkir kalacağım.

DEMİR CEVHERİ İÇERİSİNDEKİ SAFSIZLIKLARIN OLUMSUZ ETKİLERİNİN GİDERİLME YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, klorlayıcı buharlaştırma yöntemi uygulanarak hem sinterleme hem de küresel pelet üretim aşamasında demir cevheri konsantresi ve sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelerin giderilmesinin yanı sıra klorlayıcı buharlaştırmanın sinterlenmiş küresel pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana getireceği olumsuzlukların giderilmesine çalışılmıştır.

Bu amaçla Divriği A kafa manyetit konsantresi ve Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş. den temin edilen sinter harmanı kullanılmıştır. Manyetit konsantresi üzerinde yapılan küresel pelet üretimi deneyleri CaCl_2 katkılı ve CaCl_2 katkısız olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. CaCl_2 katkısız yapılan deneylerde sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği açısından en uygun sonuçların %0,5 uçucu kül %0,25 Ca(OH)_2 ve %0,25 Ca bentoniti ilavesi ile elde edilen 2648 N/Pelet mukavemet değeri ve %27,9 gözeneklilik değeri olduğu ortaya konulmuştur.

CaCl_2 katkılı deneylerde ise bağlayıcı olarak en uygun sonuçlar %0,5 Na-bentoniti, %0,3 Ca(OH)_2 ve %0,3 uçucu külün bir arada kullanıldığı ve küresel pelet üretim aşamasında %1,36 CaCl_2 'nin çözelti halinde püskürtüldüğü numunelerde elde edilmiştir. Bu numunelerin yapılan kimyasal analizlerinde, alkaliler %0,11'lik miktardan %71,82'lik giderim verimiyle %0,031'e başarılı bir şekilde düşürülürken, kükürt %0,40'dan %47 giderme verimiyle %0,212 miktarına, bakır, %0,021'den %66,67 giderim verimiyle %0,017'ye ve çinko ise %0,01'den %90'lık verimle %0,001'e başarılı bir şekilde düşürülmüştür. Bu numunelerde ölçülen pelet mukavemet değeri 2726 N/Pelet olurken, %31,0 pelet gözenekliliği elde edilmiştir.

Sinter harmanında yapılan çalışmalarda CaCl_2 katı ve çözelti olarak ilave edilmiş, en iyi sonuçların %3(stokiyometrik miktarın 6 katı) CaCl_2 'nin katı olarak ilave edildiği numunelerde K_2O giderme verimi % 41,54 olurken, Na_2O giderme verimi %21,09 olarak belirlenmiş, toplam alkali miktarı %0,251'den %0,165'e düşürülmüştür. %3 CaCl_2 'nin çözelti halinde ilave edildiği numunelerde ise K_2O giderme verimi % 49,09 olurken Na_2O giderim verimi % 28,7 olarak ölçülmüş toplam alkali %0,251'den %0,165'e düşürülmüştür. Boyut dağılımı deneylerinde ise en iyi sonuçlar -0,10mm boyutunda elde edilmiş olup %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilavesiyle, K_2O ve Na_2O sırasıyla %69,21 ve %59,13 giderim verimiyle uzaklaştırılmış, aynı miktar CaCl_2 'nin çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O gideriminde % 88,08'lik bir verim değerine, Na_2O 'da ise %73,26'lık bir verim değerine ulaşılabilmiştir. CaCl_2 'nin korozif etkisinden dolayı endüstriyel uygulamalarda çözelti halinde ilave edilmesi yerine katı olarak sinter harmanına ilave edilmesi daha avantajlı görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Demir cevheri, peletleme, sinterleme, empürite giderme

INVESTIGATION OF REMOVAL METHODS FOR THE IMPURITIES IN IRON ORES

ABSTRACT

In this study, impurity and alkaline elimination were carried out in sintering batch for sintering and in iron ore concentrates for pelletising by the chloride volatilization process. Besides it was also attempted to reduce the negative effects of chloride volatilization process on the porosity and on the compression strength of sintered pellets.

For this purpose magnetite concentrates of Divriği region's "A Hill" cite and sintering batch of Erdemir Ereğli Iron and Steel Inc. were used. Spherical pellet production experiments were divided and studied in two different parts, namely with CaCl_2 addition and without CaCl_2 addition. Experiments done without CaCl_2 addition for compressive strength and porosity, the best result among all experiments was obtained by 0.5 % fly ash 0.25 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and % 0.25 Ca bentonite addition which was resulted in 2648 N/Pellet compressive strength and 27.9 % porosity.

Best results for impurity elimination efficiency ratio among all investigation on sintering batch which was added as 3% CaCl_2 (six times of stoichiometric ratio) in the form of solid powder addition resulted in 41.54 % and 21.09 % for K_2O and Na_2O respectively whereas 49.09 % and 28.7 % efficiency ratios were found for K_2O and Na_2O respectively by using 3% CaCl_2 addition in the form of solution.

The best result among all experiments carried out by CaCl_2 added samples with 0.5 % Na-bentonite, 0.3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 0.3 % fly ash composition and in spherical pellet production with 1.36% CaCl_2 containing solution spraying. In the chemical analysis of samples produced by this method alkalines were reduced from 0.11 % to 0.031 % by 71.82 % removal efficiency ratio, sulphur was reduced from 0.4% down to 0.212 % by 47 % removal efficiency ratio, copper was reduced from 0.021 % to 0.017 % by 66.67 % removal efficiency ratio and zinc was also successfully reduced from 0.01 % to 0.001 % by 90 % removal efficiency ratio. Compressive strength and porosity were measured for the best composition as 2726 N/Pellet and 31.0 % respectively.

Best results for the basis of grain size distribution was obtained -0.1 mm with 3% CaCl_2 powder addition resulted in 69.21 % and 59.13 % impurity elimination efficiency ratio for K_2O and Na_2O respectively whereas 88.08 % and 73.26 % efficiency ratios were found for K_2O and Na_2O respectively by using 3% CaCl_2 addition in the form of solution.

Although the lower elimination efficiency value in the case of solid form additive, it is advised to apply solid form CaCl_2 additive instead of solution form not to have corrosion problem of sinter band in industrial applications.

Key words: Pelletizing, Sintering, Iron Ore, Impurity Removal

1.GİRİŞ

Bir madenin cevher olarak değerlendirilebilmesi için işletilmesi ve kullanılmasının ekonomik olması gerekmektedir. Demir çelik sektörünün ana hammaddesi demir cevheri olup çelik sanayiinde kullanılan demir cevherlerinin harman tenörünün yaklaşık en az % 57 Fe olması arzu edilmektedir.

Doğada Manyetit (Fe_3O_4), Hematit (Fe_2O_3), Siderit ($FeCO_3$), Limonit ($2Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$), Götit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) ve Pirit (FeS_2) mineralleri şeklinde bulunan demir cevherlerinden üretilebilen demir, ilk çağlarda, bakırın ergitilmesinden elde edilen bir yan ürün olarak, tesadüfen fırınlar aşırı ısıtıldığında üretilmişti. Bir demir oksit minerali olan limonit, eski ergitme işlemlerinde katkı malzemesi olarak kullanılırdı. Aşırı ısıtma sonucu demir damlacıklarına indirgenen limonitin, fırının alt kısımlarına doğru süzülüp fırın tabanında birikmesi sonucu oluşan süngerimsi demirin zamanla şekillendirilmesiyle yeni bir çağ başlamıştır[1].

Geçmişte, yüksek fırında aranan özelliklere sahip demir cevheri doğrudan maden ocaklarında yapılan üretimle karşılanmaktayken günümüz teknoloji dünyasında demire olan gereksinimin hızla artması ve yüksek fırına doğrudan yüklenebilir özellikteki cevherin giderek azalması, düşük tenörlü cevherlerin de değerlendirilmesi gereğini zorunlu kılmıştır.

Dünyadaki demir cevheri rezervleri 160×10^9 ton olarak bilinmektedir. Bu rezervlerin büyük bir bölümü Avustralya, Brezilya, Kanada, Hindistan, ABD, Güney Afrika, Liberya, İsveç, Peru, Çin ve Rusya'da bulunmaktadır.

Üretilen cevherler uygun kimyasal bileşime sahip olması durumunda sadece tane boyu özellikleri ayarlanarak ocaktan üretildiği şekilde yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabilirdiği gibi, demir içeriği düşük olan ve empürite içeren cevherler, cevher zenginleştirme işlemleri uygulayıp uygun kimyasal özelliklere getirilerek sinter yada pelet yapıldıktan sonra da kullanılmaktadır(Seyhan vd.,2005).

1985 yılında Türkiye'nin ilk demir cevheri zenginleştirme tesisi, 1986 yılında da pelet tesisi devreye alınmıştır. Bu tesislerde 1985 yılından bu yana yaklaşık %55-57 Fe tenörlü manyetit demir cevheri zenginleştirilerek, sinter tesisleri için % 63 Fe tenörlü sinterlik konsantre, yüksek fırınlar için ise % 67 Fe tenörlü pelet üretilmektedir.

Türkiye işletilebilir demir cevheri rezervi yaklaşık 137 milyon ton civarındadır. Tenörleri %19-54 Fe arasında değişen sorunlu demir cevheri görünür ve muhtemel rezerv potansiyeli ise yaklaşık 1 milyar tonu bulmaktadır. Ancak bu cevherler entegre tesislerin istemedikleri bazı safsızlıkları içerdiğinden bu yatakların büyük çoğunluğu bugün için atıl olarak

bekletilmektedir. Türkiye demir cevheri yıllık ortalama üretim miktarı yaklaşık 5.000.000 ton civarındadır. 1985 yılında yapılan yatırımlardan sonra bu sektörde önemli bir yatırım yapılmaması ve sektörün büyük oranda ithalata yönelmesi sonucu özellikle son yıllarda cevher üretiminde önemli bir azalma izlenmektedir.

Türkiye demir cevheri üretiminde önemli sorunlardan birisi, yüksek tenörlü, doğrudan beslemeye uygun ve işletilebilir demir cevheri rezervinin sınırlı olmasıdır. Bu durumda yüksek tenörlü demir cevheri yataklarında rezerv geliştirme çalışmalarının yanı sıra düşük tenörlü demir cevheri yataklarının zenginleştirilebileceği tesislerin de kurulması gerekmektedir.

Ülkemizdeki işletilebilir demir cevheri rezervi tüketim hızına paralel olarak önümüzdeki 20 yıl içerisinde tükeneceği bildirilmektedir. Potansiyel rezervler ile sorunlu cevher yataklarının işletilebilmesi zorunlu bir hal almaktadır. Demir cevherleri üzerinde rezerv, kalite, verimlilik ve maliyetler konusunda iyileştirme sağlanmadığı sürece yüksek fırınların hammaddesi olan demir cevherinde dışa bağımlılık artarak devam edecektir. Bu nedenle demir cevheri ile ilgili ülkemiz çıkarları doğrultusunda yerli kaynakların kullanılabilmesi için gerekli tedbirler alınmalıdır.

Yüksek fırına demir içeren hammaddeler (cevher, sinter ve pelet), cüruf yapıcı hammaddeler ve kok şarj edilmektedir. Şarjdaki demir mineralleri yüksek fırın koşullarında indirgenerek sıvı ham demiri, gang minerallerinin büyük bir kısmı ise cüruf yapıcılarla birleşerek cürufu oluşturmaktadır. Şarjdaki SiO_2 , Al_2O_3 , S, Cu, As, Ti, P, Na_2O , K_2O , Pb, Mn, Sn, Cr, Zn gibi safsızlıkların yüksek fırında çelik üretiminde çeşitli olumsuz etkileri olmakla birlikte zenginleştirme yöntemleri ile ekonomik olarak cevher bünyesinden tamamen uzaklaştırılmaları mümkün değildir. Bu safsızlıklardan bazılarının fırın içerisinde kabuk oluşumu ve astar ömrünün azalması gibi zararlı etkileri olmaktadır, bazılarının da sıvı ham demire yüksek miktarlarda geçmesiyle üretilecek çeliğin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkileri olmaktadır(Oktay ve Yusufoglu, 2005).

Alkaliler yüksek fırına başlıca, kompleks silikatlar, kok külü veya cevher içinde gang olarak girer ve refrakterler tarafından absorbe olanların dışında üst kısımdaki gazların içinde asılı taneler olarak ya da cürufa geçerek fırını terk ederler. Redükleme potansiyeli ve sıcaklığı en yüksek tüyer seviyesine yakın yerlerde olup, yüksek fırının üst bölgelerine doğru her ikisi de yavaş yavaş azalır. Alkaliler üretilen pik demir bünyesine geçmez ancak, fırın içinde sirküle ederek, fırın rejiminin bozulmasına neden olurlar.

Klorlayıcı buharlaştırma metodu gerek pirit (FeS_2) içindeki empüriteleri gidermek gerekse çimento üretiminde, betondaki erken bozunmalara ve genişlemeye neden olan alkalileri azaltmak için yıllardır kullanılmaktadır(Makinen vd.,1987;Ishimitsu vd., 1969).

Bu amaçla yapılan çalışmalarda klor bileşeni olarak CaCl_2 ve MgCl_2 kullanıldığı patent çalışmaları mevcuttur(Makinen vd.,1987; Ishimitsu vd. vd., 1969). Yapılan çalışmalarda kalsiyum klorürün düşük sıcaklıklarda ve belirli bir miktarın üzerinde kullanılması durumunda sinterlenmiş pelet mukavemetinde olumsuz sonuçlar doğurduğu belirtilmiştir (Eisele ve Kawatra, 2003; Aydın, 1987)

Bu çalışmada klorlayıcı buharlaştırma yönteminin hem sinterleme aşamasında hem de küresel pelet üretim aşamasında kullanılarak demir cevheri konsantresi ve sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelerin giderilmesi yollarının araştırılması planlanmış, bu amaçla demir cevheri konsantresinden üretilen küresel peletlere klorlayıcı buharlaştırma metodu uygulanması durumunda sinterlenmiş pelet dayanımında ve pelet gözenekliliğinde meydana getireceği olumsuzlukların giderilmesine de çalışılmıştır. Ayrıca sinter harmanında kalsiyum klorürün toz ve çözelti olarak ilavesi durumu hem tüm boyutlar karıştırılarak elde edilen harmanda hem de boyut tasnifi yapılmış numunelerde ayrı ayrı denenmiştir.

2. DEMİR CEVHERLERİ

2.1. Demir Cevherinin Oluşum Şekilleri

Pirometalurjide en fazla uygulama alanı bulan, hatta metalurji ilminin bile “demir ve demirden gayri metallerin metalurjisi” diye iki bölümde incelenmesine neden olan demir-çelik üretimi hemen hemen tüm ekstraktif metalurji işlemlerini bünyesinde toplayan bir uygulamadır. Yerkabuğunun yaklaşık %5 ini teşkil eden demir, oldukça geniş sahalara yayılmış ve bol miktarlarda bulunan bir metaldir. Demir sideritler olarak bilinen meteorların bir türünün ana bileşimi olarak doğada bulunur. Tellürik ve ferronikel olmak üzere doğada iki halde bulunan demir, metalik olarak serbest halde çok ender bulunur(Erdal,1976;Yurdagül vd., 2005).

Demir cevheri rezervlerinin %80'i sedimanter kökenli olup, %20'si ise (manyetit gibi) magmatik kökenlidir. Tipik olarak, bir yatak ekonomik işletilebilirliğe sahip olması için en az %25 demir içermelidir(Weiss,1985). Cevher yataklarının adlandırılmasında önemli kriter fiziksel görünümüdür. Buna göre, katmanlı, masif, artık, yan kayaç, şeklinde adlandırılabilirler.

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

Demir doğada çoğunlukla yüksek konsantrasyonlarda ve oksitli demir yataklarından temin edilir. Demir cevheri içindeki önemli mineraller Çizelge 2.1 de gösterilmektedir (Habashi, 1997).

Çizelge 2.1. Demir cevheri içindeki önemli mineraller (Habashi,1997).

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

2.2. Demir Cevherlerinin Sınıflandırılması ve Başlıca Demir Mineralleri

Demir, doğada elementer olarak sadece sideritlerin ve eser olarak diğer kondritlerin yapısında bulunur. Demirin elementer hali kimyasal olarak çok reaktiftir ve hızla nemli havada ve yüksek sıcaklıklarda korozyona uğrar. Demirin Fe⁺² ve Fe⁺³ olmak üzere iki farklı iyonu vardır. Fe⁺² derin ortam koşullarında, Fe⁺³ ise yüzey ortam koşullarında oluşan minerallerin yapısında bulunurlar (Yurdağül vd., 2005).

Demir üretiminde en önemli olan demir mineralleri, hematit, manyetit, ve limonittir. Sideritin kullanım alanı sınırlı olmakla beraber, pirit ve şamosit ise demir üretiminde pek fazla kullanılmamaktadır(Habashi,1997).

Hematitin çok az su içeren türleri hidrohematit olarak adlandırılmaktadır. İlmenit, götit, manyetit ve burnotit gibi minerallerden özellikle kiraz kırmızısı rengi, yüksek sertliği ve manyetik özelliği olmayışı ile ayrılır. Ekonomik öneme sahip hematit yataklarının çoğunluğu sedimanter yataklarda metasomatik oluşumlarla ilişkilidir (Kurt,1998).

Kimyasal bileşimi yaklaşık %72 Fe ve %28 O₂ olan manyetit ise, benzeri olan götit, kromit gibi minerallerden kuvvetli manyetik özelliğiyle ayrılır. 580 °C nin üzerinde manyetik özelliği

kaybolur. Bazı demir mineralleri, kimyasal formülleri ve yoğunluklarıyla beraber Çizelge 2.2 de belirtilmiştir([2];Habashi,1997;Kurt,1998).

Bileşiminde yaklaşık olarak % 63 Fe, % 27 O₂ ve % 10 H₂O olan Götüt kristal yapısında %5'e kadar manganez demirin yerine geçebilir. Masif türleri çoğu kez adsorbe yada kapiler su içerir ve zorlukla ergir. İndirgen alevde manyetik özellik kazanır. Limonitten dilinimi, ışınal büyümesi ve diğer kristallenme biçimleriyle ayırt edilir. Götüt yatakları Türkiye'de Malatya ve Kayseri bölgesinde bulunmaktadır. (Emsley, 1991;Kurt,1998;Yurdagül vd., 2005)



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.1. Demir üretiminde kullanılan demir mineralleri (a)Hematit (b)Manyetit (c) Götüt (d) Limonit[3]

Çizelge 2.2. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri (Yurdağül vd.,2005; Kurt,1998; Habashi,1997)

Mineral adı	Kimyasal formül	Yoğunluk	Sertlik	Renk	Çizgi rengi	Manyetik özellik	Sınıfı
Manyetit	Fe ₃ O ₄	4,9-5,2	5,6-6	Demir siyahı	Siyah, metalik parlaklıkta	Kuvvetli manyetik	Oksitli
Hematit	Fe ₂ O ₃	4,9-5,9	6,5	İri kristalleri demir siyahı, toz hali açık kırmızı	Kiraz kırmızısı	Yok	Oksitli
Limonit	Fe ₂ O ₃ •3H ₂ O	4,0-4,3	5-5,5	Kahverengi, sarı	Kahveden sarıya	Yok	Hidroksitli
Siderit	FeCO ₃	3,7-3,9	4-4,5	Sarımsı beyazdan siyaha		Yok	Karbonatlı
Götit	Fe ³⁺ O(OH)	3,8	5-5,5	kahverengi, sarımsı kahve, açık sarı	sarımsı kahve	Yok	Hidroksitli
Pirit	FeS ₂	4,9-5,2	6-6,5	Açık pirinç sarısı	Siyah	Para manyetik	Sülfürlü
İlmenit	FeTiO ₃	4,0-7,2	5-6	Demir siyahı çelik grisi	Siyah kahve	Isıtılınca manyetik özellik kazanır	

2.3. Dünya ve Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

2.3.1. Dünya Demir Cevheri Rezervleri

1950'lere kadar demir cevherleri genellikle cevher yataklarından sağlanır, cevher ve konsantre kısa mesafeler üzerinden taşınırdı. Ancak 1950'den bu yana çelik üretimindeki artış, büyük tonajlı gemilerin yapılması, artan enerji ve işçilik fiyatlarından dolayı verimliliğin arttırılmasına duyulan ihtiyacın bir sonucu olarak bazı temel değişiklikler olmuştur. En önemli çelik üretici ülkeler, demir cevheri ihtiyaçlarını birkaç ülkeden temin etmektedirler. Çizelge 2.3'de dünya demir cevheri rezervleri ve %Fe içerikleri verilmiştir((Maurer, vd., 2000; Habashi,1997).

2.3.2. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

Türkiye'de üretilen demir cevherleri, Karabük, İskenderun ve Ereğli'de kurulmuş üç entegre demir cevheri tesislerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde çeşitli bölgelerde demir cevheri yatakları olmasına rağmen, bu yatakların birçoğu işletmeye elverişli boyutlarda değildir. Entegre demir-çelik fabrikalarında kullanılacak özellikteki demir cevheri rezervleri Sivas,

Çizelge 2.3. Dünya demir cevheri rezervleri(10⁶ ton)([4]; Sengupta,2006)

Ülkeler	Tüvenan		Ülkeler	Tüvenan	
	Rezerv	Baz rezerv		Rezerv	Baz rezerv
Ukrayna	30.000	50.000	ABD	6.900	15.000
Rusya	25.000	56.000	İsveç	3.500	7.800
Çin	21.000	50.000	Kanada	1.700	3.900
Avustralya	18.000	40.000	Güney Afrika	1.000	2.300
Hindistan	13.400	16.200	Moritanya	700	1.500
Kazakistan	8.300	19.000	Diğer Ülkeler	12.900	38.000
Brezilya	7.600	19.000	DÜNYA TOPLAMI	150 000	320.000

Erzincan, Kayseri, Ankara, Adana, Malatya, Kırşehir ve Balıkesir bölgelerinde yer almaktadır. Divriği civarında serpantinleşmiş ultra bazik kayaçların oluşturduğu parçalanmış bir ofiyolit karmaşığı yer almaktadır. Kompleks monzonitten diyorite kadar değişen farklı bileşimdeki asidik Plüton ve mezozoik yaşlı kireçtaşları ile dokanak oluşturmaktadır (Kırkoğlu, 1992). Avnik (Bingöl) apatitli manyetit yataklarında demir cevherleri bandlı, masif ve saçılmış türden olup, gnays ve meta volkaniklerin dereceli geçiş dokanaklarında yerleşmiştir. Tüm cevherleşme türlerinde manyetit, apatit ve aktinolit ana minarolojik bileşimi oluşturmaktadır (Kurt,1998). Türkiye potansiyel demir cevheri rezervleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Türkiye Potansiyel demir cevheri rezervi [4]

YATAK ADI	İLİ VE İLÇESİ	GÖRÜNÜR	MUHTEMEL +MÜMKÜN	TOPLAM	%Fe	AÇIKLAMA
Sultandere	Afyon-Çay	-	465	465	50,40	Dekapaj sorunu
Pınarbaşı	Adıyaman- Çelikhan	-	31 000	31 000	28,56	(P ₂ O ₅) sorunu
Kuşçayırı	Çanakkale- Merkez	-	430	430	35,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂) sorunu
Örendüzü	İçel-Gülpınar	-	11 000	11 000	35,00	Dekapaj sorunu ve düşük tenör
Hortuna	İzmir-Torbalı	-	2 000	2 000	45,80	(As) sorunu
Nergele	K.Maraş- Elbistan	-	4 000	4 000	52,00	(As) sorunu
Cakcak dere	K.Maraş- Elbistan	-	1 200	1 200	40,00	SiO ₂ sorunu
Payas	Hatay- İskenderun	6 000	62 000	68 000	35,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂) sorunu
Katsal	Hatay- Kırıkhan	2 000	4 000	6 000	33,76	(Al ₂ O ₃ - SiO ₂ veTiO ₂)-düşük tenör sorunu
Cabbardağı	G.Antep- İslahiye	-	10 000	10 000	30,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂) -düşük tenör sorunu
Korudağ	G.Antep- İslahiye	-	80 000	80 000	30,00	(Al ₂ O ₃ ve SiO ₂)-düşük tenör sorunu
Küreci	Kütahya-Emet	20	620	640	42,00	SiO ₂ sorunu
Çatak	Kütahya-Emet	-	1 900	1 900	50,00	S sorunu
Karaağıl	Kütahya-Emet	-	2 000	2 000	48,80	PbS ve Zn sorunu
Güncek	Kütahya- Simav	-	140	140	40,00	Dekapaj sorunu
Kalkan	Kütahya- Simav	-	500	500	50,00	S ve SiO ₂ sorunu
Dişbudak	Sivas-Divriği	-	300	300	41,41	SiO ₂ ve dekapaj sorunu
Kızıldağ	Sivas-Divriği	-	240	240	28,50	S ve SiO ₂ -düşük tenör sorunu
Kurudere	Sivas-Divriği	20	100	120	50,00	S sorunu
Yellice	Sivas-Divriği	-	125 000	125 000	19,00	Düşük tenör
Uzunkuyu	Yozgat- Sarıkaya	-	6 600	6 600	14,20	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Atkayası	Yozgat- Sarıkaya	-	380	380	22,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Karabacak	Yozgat- Sarıkaya	-	4 500	4 500	30,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Yılanpınar	Yozgat-Sorgun	-	30 000	30 000	20,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Battallar	Yozgat-Sorgun	-	13 000	13 000	20,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
İnüstü	Yozgat-Sorgun	-	42 000	42 000	20,00	Dekapaj ve düşük tenör sorunu
Karaçam	Eskişehir- Sivrihisar	400	1 750	2 150	45,00	Ni-As sorunu
Toplam			435 125	443 565	23,98	

3. PİK DEMİR ÜRETİMİ

Dünya üzerinde mevcut demir cevheri yataklarının İsveç'teki ocaklar haricinde tümü açık ocak işletmesi olarak faaliyet göstermektedir. İsveç'te yıllık üretimi ortalama 20 milyon ton olan Kiruna madeninde yeraltı madenciliği uygulanmaktadır. Ekonomik açıdan çok uygun olan patlatma ve yükleme ile özellikle düz alanlarda çok geniş sahalara yayılmış olan Avustralya ve Brezilya'daki yataklarda düşük maliyette cevher üretimi gerçekleştirilmektedir. Üretilen cevherler uygun kimyasal bileşime sahip olması durumunda sadece tane boyu özellikleri ayarlanarak ocaktan üretildiği şekilde yüksek fırınlarda doğrudan kullanılabilirdiği gibi, demir içeriği düşük olan ve/veya empürite içeren cevherler, demir içeriğini % 63'e kadar arttırmak, empüriteleri azaltmak ve ürünlerin fiziksel koşullarını kontrol etmek için genelde cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulup daha sonra sinter ya da pelet yapıldıktan sonra kullanılmaktadır. Yıllara göre Dünya demir cevheri üretimi Çizelge 3.1'de verilmiştir. (Sengupta,2006; Seyhan vd.,2005; Maurer, vd., 2000)

Çizelge 3.1. Yıllara göre Dünya demir cevheri üretimi(10^6 ton) (Sengupta,2006).

Yıl	Üretim
1994	986,2
1995	1028,6
1996	1034,4
1997	1070,1
1998	1008,9
1999	1008,9
2000	1050,6
2001	1051,8
2002	1131,6
2003	1222,3
2004	1379,9

3.1. Demir Cevheri Zenginleştirme Yöntemleri

İzabeye elverişli olabilmesi için demir cevherlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması gerekir. Aranılan fiziksel özellikler daha çok cevher tanelerinin boyut ve mukavemetleri ile kimyasal özellikler ise Fe, P ve alkali içerikleriyle bağlantılıdır. Her ne kadar zengin yataklardan gelen demir cevherleri kırma ve eleme işlemlerinden sonra yüksek fırına direkt olarak verilebilse de, ülkemizdeki cevherlerin tenörlerinin düşük olması

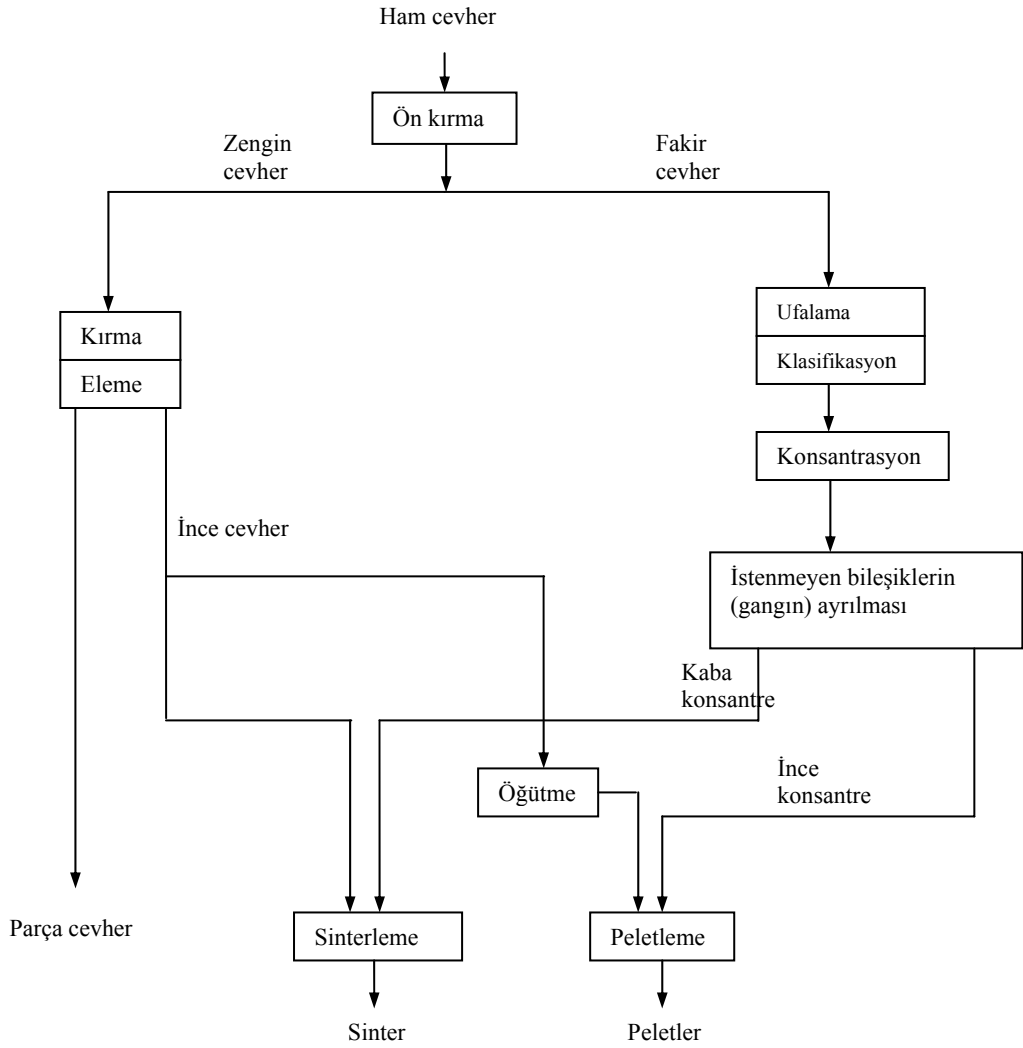
nedeniyle cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulması kaçınılmazdır. Düşük tenörlü cevherler, takip eden redüksiyon işlemleri için uygun bir kimyasal kompozisyon hasıl etmek ve ulaşım maliyetlerini düşürmek amacıyla cevher hazırlama işlemlerine tabi tutularak konsantre üretilir. Şekil 3.1’de sinterleme ve peletleme işlemlerine kadar olan cevher hazırlama kademelerinin genel bir akım şeması verilmektedir. ([2]; Habashi,1997)

Zenginleştirmede gang miktarı düşürülür. Ancak demir cevherlerinin neredeyse tamamında gang asidiktir, fazla miktarda silika içerir. Cevher içindeki zararlı bileşenler, sülfür, alkali, vanadyum, bakır, krom, arsenik, fosfat ve titanyum olup, bunlar hem metalurjik işlemleri zorlaştırmakta, hem de demir ve çeliğin kalitesini düşürmektedir.

Cevher hazırlama metotları, kırma ve öğütme, yıkama, filtrasyon, sınıflandırma, boyutlandırma, gravite konsantrasyon, manyetik ayırma, flotasyon ve peletleme, sinterleme, briketleme ve nodüllemeden oluşan aglomerasyon işlemlerini içermektedir (Weiss, 1985).

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

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



Şekil 3.1. Demir cevherlerine uygulanan önışlemlerin sistematis diyagramı(Habashi,1997)

Demir mineralleri gang minerallerinden daha yüksek bir yoğunluğa sahip olduğundan, birçok durumda gravite ve santrifüj konsantrasyon işlemi yapılır. Kaba partiküller için ($\geq 3\text{mm}$) ağır ortam ayırması, orta ebattaki partiküller için ($15-0,5\text{mm.}$) silindirik veya siklon seperatörler, ince tanelerde ise ($\approx 2-0,075\text{mm.}$) gravite ayırması, Humpreys ve Reichhert spirallerinin kullanımı uygundur.

Demir cevherlerinden konsantre üretimine yönelik bir çalışmada, 100 mm. nin altına kırılan cevher üzerinde yapılan deneyler sonucunda arzu edilen nitelikte demir konsantreleri elde edilmiştir. Aynı çalışmada uygun akım şemasının belirlenmesi amacıyla farklı boyut fraksiyonlarına ayrılan cevher üzerinde tekrar bir çalışma yapılmış,boyutu 6mm.nin altına indirilen cevher, 6mm., 1mm. ve 0,1mm. açıklıklı eleklerde elenmiş, -30mm+6mm boyut aralığındaki cevher ağır ortamda, -6+1 mm. boyut aralığındaki cevher Jig ile, -1+0,1mm boyut aralığındaki cevher ise yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıda zenginleştirilmeye tabi

tutulmuşlardır. Bu çalışma sonucunda %70 metal kazanma verimiyle %41,50 Fe içeren cevherin tenörü yaklaşık %57,5 Fe'ye yükseltilmiş, zenginleştirme deneyleri sonucunda uygulanan ısı işlem (500 °C) ile de bu tenör %59,5 Fe'ye kadar çıkarılabilmektedir. Ortalama %1,72 olan alkali ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) içeriği, üretilen konsantrelerde %0,2-0,25 civarına düşürülmüştür (Dinçer vd.,1989).

Jig demir cevherlerinin cevher hazırlama işlemlerinde uzun zamandan beri başarı ile uygulanmaktadır. Yapılan bir deneysel çalışmada demir cevheri +4750 μm ile -75 μm 12 farklı boyut aralığında laboratuvar ölçekli Denver Jig makinesinde jig işlemine tabi tutulmuş ve AAS kullanılarak üst akım ve alt akımdaki demir yüzdelerinin değerlendirilmesi ile demir cevherinin zenginleştirme sonuçlarına bakılmıştır. 600 μm tane boyutunda, ortalama sulu bir pülp ile orta hız ve sarsıntıda işlem yapıldığında demir cevherinin %71 kazanma verimi ile zenginleştirilebileceği belirtilmiştir (Olubamb ve Potgieter, 2005).

Demirin cevher hazırlama işlemleri arasında kullanılabilen donanımlardan biride sarsıntılı masalardır. Ortalama %32 Fe, %20 Al_2O_3 , %21 SiO_2 ve %3,2 TiO_2 içeren bir cevher üzerinde yapılan başka bir çalışmada sarsıntılı masada zenginleştirme işlemleri uygulanmış, ancak bu uygulama başarılı olamamıştır. Fakat burada dikkate değer olan, sarsıntılı masa artıkları liç işlemine tabi tutulmuş, cevherdeki alüminanın %75-80'nine yakını çözeltilmiş, liç artığından da manyetik yolla %61 Fe içeren konsantreler elde edilmiştir (Erten, 1977).

Empüriteleri gidermek ve demir içeriğini arttırmak için yerli cevherlerin kullanıldığı laboratuvar ölçekli cevher hazırlama deneylerinde, kuru eleme, yaş eleme, yıkama ve mekanik dağıtma işlemleri sonucunda bile cevher içindeki safsızlıkların bir kısmının giderilebildiği, yaş elemeyi takip eden jigle zenginleştirme işlemleri sonucunda hem demir içeriğinde hem de safsızlıkların giderme veriminde bir artış olduğu belirtilmektedir (Önal vd.,1991)

Minerallerin farklı manyetik duyarlılıklarından faydalanılarak yapılan manyetik ayırma ile zenginleştirme, uzun zamandır demir cevherlerinin zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır. Katıların manyetik özellikleri, atomlarının manyetik momentlerinin dizilimlerinden kaynaklanmaktadır. Manyetik moment ise atomların dış yörüngelerindeki çiftleşmemiş elektronların dönüş hareketleriyle oluşmaktadır. Katı içindeki manyetik momentler değişik yönlerde ise toplam manyetik momentler vektörel olarak düşük bir değere sahip olacaktır. Bu tür katılar paramanyetik maddeler olarak adlandırılırlar. Yüksek manyetik alanda ya da ön işlem sonrasında bu maddeler manyetik özellik göstererek ayrılabilirler. İlmenit (FeTiO_3), rutil (TiO_2), volframit ((Fe,

Mn)WO₄), siderit (FeCO₃), pirotit (FeS), kromit (FeCr₂O₄), ve hematit (Fe₂O₃) paramanyetik minerallerden bazılarıdır. Katı içindeki manyetik momentler aynı yönde ise toplam manyetik moment yüksek olmakta, bunun sonucunda da madde yüksek manyetik duyarlılık gösterebilmektedir. Ferromanyetik adı verilen bu tür maddeler düşük manyetik alanda manyetik özellik kazanabilmektedir. Manyetit (Fe₃O₄) ve ısıtma işlem sonucu hematit (Fe₂O₃), ve siderit (FeCO₃) gibi demir mineralleri ferromanyetik özellikler gösterirler (Habashi,1997;Weiss, 1985).

Manyetik ayırma ya da kuru olarak uygulanabilmekle beraber, en fazla kullanılan yöntem yaş sistemlerdir. Aynı şekilde manyetik ayırma sistemleri ya daha düşük ya da daha yüksek şiddetli olarak sınıflandırılabilirler. Düşük şiddetli seperatörler 1000 ve 3000 gaussluk manyetik alan kullanılır. Düşük şiddetli teknikler daha çok yüksek manyetik özellikteki manyetit cevherine uygulanmakta olup, pahalı olmayan ve etkin bir ayırma yapılabilen sistemlerdir. Yüksek şiddetli seperatörler 20000 gauss kadar güçlü alanlarda kullanılır. Bu metot, hematit gibi zayıf manyetik özellikteki demir minerallerini manyetik olmayan ya da çok az manyetik özellik taşıyan gang minerallerinden ayırmak için kullanılır.

Düşük şiddetli yaş prosesler genellikle döner tamburlar ve taşıyıcı bant ile sürekli mıknatıslar kullanılarak 9,53 mm. ya da daha küçük çapta cevher partiküllerinin ayrılmasında kullanılır. Bu proseste cevher konveyör ile seperatöre beslenir. Burada manyetik partiküller manyetik alanın dışına çıkıncaya ve uygun bir konsantrasyon alınıncaya kadar tamburun kenarına doğru taşınır. Geriye manyetik olmayan ya da daha düşük manyetik özellik gösteren gang mineralleri kalır. Bunlarda artık havuzlarına gönderilir. Bazı işletmelerde maksimum verim alabilmek için birkaç tambur seri olarak kurulabilir.

Manyetik alan şiddeti değişim oranını arttırmanın en genel yolu manyetik alan içerisine demirden yapılmış ferromanyetik maddeler yerleştirmektir. Bu maddeler para manyetik minerallerin toplanacağı ortamı (matris) oluştururlar. Manyetik alan içerisine yerleştirilen ferromanyetik ortama çok değişik geometrik şekiller vermek mümkündür. En yaygın olarak kullanılan türleri bilyeler, çubuklar, oluklu plakalar ve elyaf şeklinde olanlarıdır.

Yüksek alan şiddetli yaş ayırıcıların iki tip temel tasarımı mevcuttur. Bunlar, dikey eksen etrafında dönen ve kesiksiz ayırma yapabilen dairesel kesitli karosel tipi manyetik ayırıcılar ve çelik elyaf ile doldurulmuş silindirik bir haznenin solenoid manyetik alan içerisine yerleştirilmesiyle oluşan hazne tipi ayırıcılardır(Kurşun vd.,2005;Önal ve Ateşok,1994)

Siderit (FeCO₃) ve ankritin (FeCaMg)CO₃) kavruşmasıyla elde edilen yapay manyetit cevheri üzerinde Corona alan ayırıcısı kullanılarak yapılan bir çalışmada demir içerikleri %46' lardan

% 54 lere çıkarılırken, silika içerikleri %15'lerden %7' lere kadar düşürülmüştür(Morar vd., 1999).

Düşük tenörlü, yüksek fosforlu ve yüksek alüminalı oolitik hematit cevheri üzerinde yapılan başka bir çalışmada ince öğütme sonrası H₂ veya CO gibi gazlar redüktant olarak kullanılarak, redüksiyon kavurması yapılmış, ve düşük şiddetli manyetik ayırıcıdan geçirilerek %45,23 Fe tenörlü hematit cevherinden %90 verimle %59,6 Fe tenörlü manyetit konsantresi üretilmiştir(Youssef ve Morsı, 1998).

Ferromanyetik malzemeler manyetik kuvvetlere çok hassastır ve manyetik alan kaldırıldığında bile biraz manyetiklik kalır. Bu malzemeler düşük alan şiddetli manyetik ayırıcılarla konsantre edilebilir. Manyetit cevheri en çok manyetik özellik gösteren cevherdir. Hematit ve siderit gibi cevherlerde kavrulma işlemine tabi tutularak manyetik özellik kazandırılıp kolayca konsantre edilebilmektedirler(Wills ve Munn,2006). Bingöl – Avnik ve Bitlis – Ünalı yörelerinde çeşitli yataklardan alınan apatitli manyetit cevherleri üzerinde yapılan bir çalışmada,%45-50 Fe ve %3-4 P₂O₅ içeren cevherler, düşük alan şiddetli yaş manyetik ayırıcılarla %68-69 Fe ve %0.4 P₂O₅ içeren demir konsantreleri elde edilmiştir. Aynı çalışmada artıklar üzerinde yapılan flotasyon çalışmalarıyla da %35-38 P₂O₅ içeren fosfat konsantreleri elde edilmiştir (Atak vd.,1985).

Flotasyon -149 mm tane boyutundaki ince taneli cevherler için kullanılan genel bir konsantrasyon metodudur. Demir cevherlerinde rastlanan başlıca gang mineralleri yüksek fırınlarda cüruf yapan asit karakterli silikatlar ve alüminatlarla, bazik karakterli kalker ve manyezitlerdir. Ayrıca manganez, fosfor, kükürt, arsenik, çinko, kurşun, nikel, vanadyum, bakır, krom ve titan gibi kimyasal elementlere de demir cevherlerinde sık sık rastlanır.

Köpüklü yüzdürmedeki tepkimeler, yüzey tepkimeleridir. Bu nedenle köpüklü yüzdürmenin başarısı, mineral yüzeylerinin davranışlarına bağlıdır. Hematit, genellikle rombohedral kristal yapıya sahip bir mineral olarak gözükürse de doğada, toprağımsı ve kristal olmayan şekilleri olduğu gibi, bir boyutu diğer iki boyutundan çok küçük olan, ince tabakalar halinde kristalleşmiş şekilleri de mevcuttur. Bu mineral speküler hematit olarak bilinmektedir. Manyetitin kristalleri oktahedral şeklinde olup, boyutları her istikamette eşittir. Tanelerin büyüklüğü değişebilmektedir. Manyetit ve kristalin (speküler) hematit makro kristal yapıya sahip olduklarından limonite nazaran oldukça yüksek yüzme özelliğine sahiptirler. Hematit de manyetitten birim yüzey alanına düşen büyük sayıda demir katyonlarına sahip oluşu ve dengede olmayan elektrik yüklerinin yüzey üzerine düzgün bir şekilde dağılmış olmaları nedeniyle daha kolay yüzmektedir (Kirk-Othmer, 1997;Özbayoğlu,1968)

Demir cevherlerinde farklı flotasyon metotları kullanılabilir. Bu metotlarda ya demir oksitler direkt anyonik flotasyona tabi tutulur, ya ters katyonik flotasyon işlemi uygulanarak kuvars yüzdürülür, ya da yine kuvars aktifleştirilip, ters anyonik flotasyon yapılarak kuvars yüzdürülür. Ters katyonik metot, şimdiye kadar kullanılan en yaygın metottur. Kuvars asetik asitle kısmen nötrale edilen eter aminlerle ($R-COCH_2)_3-NH_2$) yüzdürülür. Nötralizasyon derecesi önemli bir parametredir. Yüksek nötralizasyon dereceleri kolektör çözünürlüğünü artırırken flotasyon performansına zarar verir. Birçok etheramin türü %25-30 oranında nötrale edilerek kullanılmaktadır(Araujo vd,2005; Houot, 1983). Bazı demir cevherlerinin flotasyon performansı ethermonoaminlerle, etherdiaminlerin kombinasyonlarının kullanımı ile artırılmaktadır. Bazı fuel-oil türleri, birkaç konsantratörde aminlerin yerine kullanılmaktadır (Araujo vd,2005).

Anyonik direkt Flotasyon, düşük tenörlü demir cevherinde ve atık havuzlarında birikmiş malzemelerin konsantrasyonunda cazip bir yöntem gibi gözükmektedir. Kolektör olarak yağ asitleri kullanılabilir. Ancak gang minerallerini bastırmak üstesinden gelmesi gereken bir zorluktur. Demir cevherlerinin flotasyonunda ilk olarak, USBM prosesi önceliğinde kullanılan katyonik kolektörler ve yağ aminleri artık kullanılmamaktadır. Bunlar primer aminlerin polar ön tarafı NH_2 ve R kökü arasında polar gruba $(O-CH_2)_3$ eklenmesiyle oluşturulur. C – O kovalent bağının varlığından dolayı etherin organik fonksiyonu vardır. Bu sınıfa ait reagensler ether aminler olarak bilinir. Yüksek silika içerikli demir cevheri konsantralarında yağlı aminler ve kondansatlar çok etkili olmuştur. Yapılan araştırmalarda kullanılan özel cevherler için, ethermonoaminlerin etherdiaminlerden daha etkili kolektörler oldukları görülmüştür(Pereira, 2003; Natarajan and Deo, 2001; Papini vd., 2001; Kaya, 1991).

Paenibasillus, polimiksa ile hematit, korundum, kalsit, kuvars ve kaolinit gibi demir cevher mineralleri arasındaki etkileşim incelenmiş ve bu minerallerin tamamında önemli yüzey kimyasal değişimler ortaya çıkarılmıştır. Kuvars ve kaolinit bakteriyel etkileşimden sonra daha hidrofobik olurken diğer üç mineral ise daha hidrofil yapılabilmektedir. Alumina ve silikanın kaldırılması için demir cevherlerinin cevher hazırlamasında bioproseslerin verimliliği ispatlanmıştır. Flotasyon deneylerinde pH 7-9 arasında bir değerde tutulmuş, 5 dakika şartlandırma süresi ayarlanmış, bir Hallimond tüpü kullanılarak 40 ml/dak. azot akışında flotasyon gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda kuvars ve kaolinit üzerinde bakteriyel proteinlerin adsorbsiyonu artırılırken, kalsit hematit ve korundum üzerinde ise polisakkaritlerin adsorbsiyonunun artırıldığı belirtilmiştir. Demir oksitlerden alümina ve silikanın selektif ayrılmasının ya flotasyon işleminde ya da flükülasyon esnasında mümkün olabileceği belirtilmektedir(Bulatovic, 2007; Natarajan ve Deo, 2000).

Köpük flotasyonu prosesinde minerallerin konsantrasyonunda silika kolektörleri olarak birincil alifatik eter aminler kullanımı ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Daha spesifik olarak flotasyon reaktifleri kısmen nötralize edilmiş tuzlar ve primer metil bağlı alifatik eter aminleri karışımının kullanımının uygun olabileceği belirtilmiştir(Shaw ve McGlothlin,1982).

Aynı zamanda metilen karboksilik asit, etilen fosforik asit ve metilen fosforik asitten seçilen anyonik grup içeren bileşim azot ve birincil aminlerin kolektörlüğünde fosfat ve silika içeren demir cevherlerinin flotasyonunda başarı elde edilen çalışmalar yapılmıştır. Demir minerallerini bastırmak için önce nişasta ile muamele edilip daha sonra gangi ayırmak için alifatik aminlerin kullanıldığı bir patent çalışması yapılmıştır(Hellsten ve Ernstsson,1989).

Özel köpürtücüler (alkol, polipropilen glikol) genelde demir cevherlerinin ters flotasyonunda çok fazla kullanılmasına rağmen şimdi uygulama tesislerinde pek yaygın değildir. Flotasyon stabilize edilmiş bir pH aralığında yapılmaktadır. Aminlerin köpürtücü olarak moleküler türleri, kolektör olarak ta katyonik türlerinin kullanıldığı çalışılmalar yapılmıştır. Kullanılan bazı ticari köpürtücülerden yüzdürme yüzdeleri en iyi olanları sırasıyla, MIBC, YSEROL, CYTEC F507, FLOTONAL D14, FLOTONAL C7' dir(Araujo vd,2005; Parekth ve Miller, 1999; Hellsten ve Ernstsson M,1989; Shaw ve McGlothlin,1982).

Bazı çalışmalar sıcaklığın ince tanelerin flotasyonunda olumlu yanlarının olduğunu göstermiştir. Özellikle kuvarstan hematitin, kuvarstan ilmenitin ve kuvarstan manyetitin flotasyonunda 60-100 °C sıcaklıklarda çok iyi sonuçlar alınmış, yüksek tenörlü konsantreler elde edilmiştir. Isınmış cevher soğutma işleminden sonra, tekrar temizleme devrelerine gönderilerek çok daha yüksek tenörlü konsantrelere ulaşıldığı gözlenmiştir(Parekth ve Miller,1999; Ateşok ,1985). Bazı çalışmalarda, Cevher bilyeli değirmende 48 mesh'in altına geçecek şekilde öğütülüp direkt olarak manyetik ayırıcıdan geçirilir. Manyetik olmayan malzeme artığa gönderilir. Elde edilen ve genellikle %10-30 arası silika içeren manyetik konsantre flotasyona işlemine tabi tutulur (Forcica,1975).

Yuiti ve Hazime (2002) yaptıkları bir çalışmada kok sobasının katranı %30'un üzerinde soya fasulyesi yağı ile karıştırılıp şartlandırma reagensleri olarakta K_2CO_3 , Na_2S , NH_4OH soda külü kullanılması durumunda soya fasulyesi yağ asidinin düşük sıcaklıktaki pülpde flotasyon yeteneğini geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Kanada'da yüksek alkali ve silika içeren düşük tenörlü demir cevherleri kırma, öğütme, kaba manyetik ayırma, siklon klasifikasyonu, temizleyici manyetik ayırma işlemlerinden geçirildikten sonra, katyonik silika flotasyonu uygulanarak düşük alkali ve silika içeren yüksek tenörlü cevher üretilmiştir(Lipovetz,1973).

Ağırlıklı olarak hematit, götit, ve limonitten oluşan bir demir cevherinde alkali giderme ve demir içeriğinin artırılması amaçlı laboratuvar ölçekli Jig ile yapılan zenginleştirme işlemleri sonucunda, % 59,24 Fe ve % 0,47 K₂O içeren bir konsantre % 54,0 verim ile üretilmiştir. Aynı çalışmada yaş sınıflandırma sonrası Rems manyetik ayırıcısı ile yapılan manyetik ayırma deneyleri sonucunda, % 59,8 Fe içeren bir konsantre %79,2 verimle üretilmiş ve elde edilen konsantrenin K₂O içeriği ise % 0,41'e kadar düşürülmüştür(Perek vd.,2005).

Cevher hazırlama yöntemleriyle zenginleştirilen demir cevherleri konsantrelerine, yüksek fırında kullanılabilmesi amacıyla briketleme, nodülleme, sinterleme ve peletlemeden oluşan aglomerasyon işlemleri uygulanmaktadır(Erten,1977).

3.2. Demir Cevherlerinin Aglomerasyonu

Tipik olarak büyük miktarlarda gang mineralleri kısmen de silikatları ve demir oksitleri içeren demir cevherleri çelik endüstrisinde kullanılmadan önce cevherlerden konsantre edilmelidir. Bu demir oksitlerin konsantrasyon prosesinde cevher ince taneli boyutlara öğütüldüğü için demir yapımında kullanılması uygun değildir. Yüksek fırın için besleme, yüksek hızda üniform olarak gaz akışına izin veren geçirgen bir malzeme olmalıdır. Toz haline getirilmiş demir cevheri konsantreleri hem geçirgenlik açısından olumsuzluklar oluşturduğundan, hem de yüksek gaz akışı esnasında ince tanelerin toz olarak olası taşınması açısından üretim olarak uygun değildir. Bu nedenle toz haline getirilmiş cevher, toz olarak fırının dışına atılıp malzemenin azalmaması, redüklenme hızının yüksek olması, fırın şarjının geçirimsizliğinin artırılması gibi nedenlerle, daha büyük partiküller halinde topaklaştırılması gerekir. Sinterleme, nodülleme, biriketleme ve peletleme demir cevherlerinin aglomerasyonu için geliştirilmiş olan dört temel tekniktir(Qio vd. 2004a; Qiu vd.2004b ;Eisele ve Kawatra, 2003; Parlak,1994; Aketa vd., 1988).

3.2.1. Briketleme

Briketleme, partiküller arasındaki temas noktasında ergime oluşması için ya basınç sırasında ya da sonrasında, ısıtma ve bir kalıbın içinde konsantrenin basınçla sıkıştırılması prensibine dayanır. Briketlerin basınçla şekillenmesi esnasında tüketilen enerji, briketlerin yüzeylerinin aşınması gibi nedenlerle diğer aglomerasyon türlerinden daha pahalı olan briketleme işlemi bağlayıcıya gereksinim olmaksızın yeterince yumuşak olan tanelerin mekanik deformasyonla birbirlerine bağlanması şeklinde yapılmaktadır (Eisele ve Kawatra,2003).

3.2.2. Nodülleme

Nodülleme, demirli malzemelerin döner bir fırına şarj edilmesi ve ergimeye başladığı noktaya kadar ısıtılmasıyla yapılmaktadır. Nodüller, şarj fırınının içinde karıştırılırken kısmen ergiyen tanelerin sıvılaştırmış kısmı ile birbirlerine bağlanmaları sonucunda oluşmaktadır. Bu işlemin besleme malının tane boyutu, nodüllerin yüksek gerilimi, ve neme karşı duyarsız olma gibi birkaç avantaja sahip olmasının yanı sıra, yüksek yakıt tüketimi, operasyonun kontrolündeki zorluklar üniform olmayan nodül boyutları, ve yüksek fırında zayıf nodül redüklenebilirliği gibi dezavantajları vardır(Eisele ve Kawatra,2003; Meech ve Paterson 1984).

3.2.3. Peletleme

Demir cevherlerinin peletlenmesi anlamı bir taraftan ince taneciklerin su, gerektiği takdirde bağlayıcı madde ile topaklanarak küresel bir şekil almalarını diğer taraftan bu yaş peletlerin termik sertleştirme işlemini kapsar. Cevherin veya konsantrelerin peletlenebilmeleri için tane büyüklüklerinin, % 50 – 80 0,045 mm (325mesh)'in altında olması gerekir. İnce taneli cevherlerin topaklanarak küresel bir şekil almaları tambur, tabla veya kesik konilerde olur. Bu peletler daha sonra partiküller arasındaki temas noktasında ergime başlayıp tekrar kristalleşmeden dolayı bitişik tanelerin oluşacağı bir sıcaklıkta sertleştirilir (Yıldız, 1990).

Peletleme demir cevheri endüstrisinde hem yaygın olarak kullanılması, hem de uygun çalışma için bağlayıcı gerektirmesi bakımından diğerlerine göre farklıdır. Bağlayıcılar demir cevheri peletlemesinde iki önemli fonksiyonu yerine getirirler. Bunlardan birincisi, nemli cevhere plastik özellik kazandırarak, şekillendirilen peletler içinde kontrollü bir hızla büyüyen çekirdeklerin oluşumunu sağlamak, ikincisi ise kurutma esnasında, nem uzaklaştırılırken aglomeratlar içindeki partikülleri pelet ısıtılıp taneler bir arada sinterleninceye kadar bir arada tutmak. Bağlayıcının uygunluğu bu fonksiyonların her birini ne derecede iyi taşıdığına bağlıdır (Eisele ve Kawatra,2003; Meech ve Paterson 1984).

Peletlerin farklı özelliklerinin tahmini için birçok pelet kalite modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerde pelet özellikleri, peletlenen partiküllerin fiziksel karakteristiklerine, sıvı fazın yüzey gerilimi ve viskozitesine ve bağlayıcının bağ kuvvetine bağlı oldukları farz edilmiştir.

Yaş gerilim kuvveti, bir peletin yaş kırılma kuvvetidir. Neme doyurulmuş aglomeratların gerilim kuvveti için Rumpf aşağıdaki formülün uygulanabileceğini göstermiştir(Eisele ve Kawatra,2003).

$$\sigma_t = C \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\gamma}{d} \cos \theta \quad (3.1)$$

Burada;

- σ_t Bir aglomerenin sürdürülebilir gerilme mukavemeti
- C Sabit
- d Aglomere içindeki tanelerin ortalama partikül boyutu
- ε Porozite
- γ Yüzey gerilimini temsil etmektedir.

Peletlerin kurutma ve ısıtma esnasında bozulup bozulmayacağını önceden bilmek için yaş kürelerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Isıtma esnasında peletlerin zayıflığı termal kavlamadan dolayıdır. Termal kavlama, akışkan buharlaşmasının neden olduğu peletin en dış tabakasının pul pul dökülmesinden peletin iç kısmında basınç artışının olduğu yerdir. Termal kavlamanın aşağıdaki şekilde formulize edilebileceği belirtilmektedir (Eisele ve Kawatra,2003).

$$\Delta p = K \frac{\eta}{d^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} Lv \quad (3.2)$$

Burada;

- Δp Aynı tane boyutuna sahip kürelerin poroz bir sisteminden geçen bir akışkanın akmasından sonuçlanan basınç düşmesi
- K Kozeny Karman sabiti
- η Sıvı fazın viskozitesi
- d Tane yarıçapı
- ε Porozite
- L Aglomere derinliği
- v Akışkanın akma hızı (kurutma hızı) olarak alınmaktadır.

Pelet kurutulur kurutulmaz artık söz konusu mukavemet parametresi kuru mukavemettir. Kuru mukavemet pelet içindeki tane morfolojisi ve kullanılan bağlayıcı türünün bir fonksiyonu olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\sigma_t = C \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{H}{d^2} \quad (3.3)$$

Burada;

- ε Porozite

- σ_t Bir aglomerenin sürdürülebilir gerilme mukavemeti
 C Bir sabit
 H Partüküller arası köprülerin ortalama mukavemeti
 d Aglomera içindeki tanelerin ortalama partikül boyutu olarak alınır.

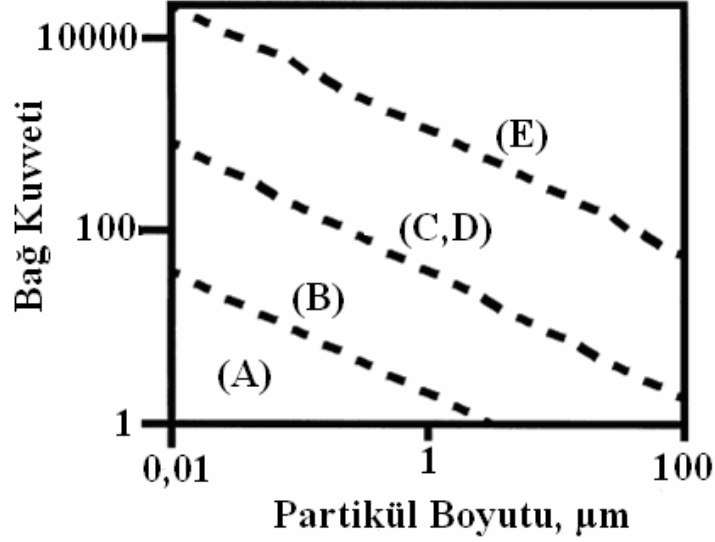
3.2.3.1. Peletleme İşlemlerinde Kullanılan Bazı Bağlayıcı Türleri

Peletleme, ince taneli demir oksit tanelerinin bir arada tutunmaları için bağlayıcı gerektiren bir işlem olup bağlayıcı ilave edilerek üretilen bu aglomeralar sinterlenerek yüksek gerilimli peletler elde edilmektedir. Bentonit kili en yaygın bağlayıcı türü olarak kullanılsa da, bununla rekabet edebilecek hem organik hem de inorganik birçok bağlayıcı türünde bulunmaktadır.

Demir cevheri peletleme işlemlerinde kullanılan malzemelerde dikkate alınan husus yüksek kalitede ve düşük maliyette pelet üretilmesi olup aynı zamanda minimum kirletici ve minimum proses güçlüğü ile çalışılabilen bağlayıcılardır. Bağlayıcıların bu özelliklerinden yola çıkılarak şu şekilde sınıflandırılabilirler,

- Bentonitler ve kolloidal mineraller
- Organik polimerler ve fiberler
- Çimentolar ve cürufu malzemeler
- Tuzlar ve çökeltileler
- İnorganik Polimerler

Pelet mukavemeti bağlayıcı tarafından yapılan bağlanma türüne bağlı olup, bağlayıcılar adezyon ve kohezyon kuvvetlerinin avantajlarını sağladıkları için gerekli malzemelerdir. Çok ince tanelerin Van der Waals bağları oluşturdukları varsayılmakla birlikte bu bağ türünün çok zayıf ve önemsiz olduğu düşünülmektedir. Kapılar kuvvetler daha güçlüdür ancak bitirilmiş peletlerde yeterli olmamakla birlikte pelet içinde sıvı faz varlığını gerektirir. Şekil 3.2'de. peletlerde partüküller arası bağların farklı türleri için bağ kuvvetinin büyüklüğü gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Peletlerde partiküller arası bağların farklı türleri için bağ kuvvetinin büyüklüğü A) Van der Waals, manyetik veya elektrostatik kuvvetler, (B) sıvı fazdan kapilar kuvvetler, (C) adezyonal ve kohazyonal kuvvetler, (D) mekanik bağlanma, (E) eriyen materyalin sinterlenmesi ve kristalizasyonu ile oluşan katı köprüler (Eisele ve Kawatra, 2003).

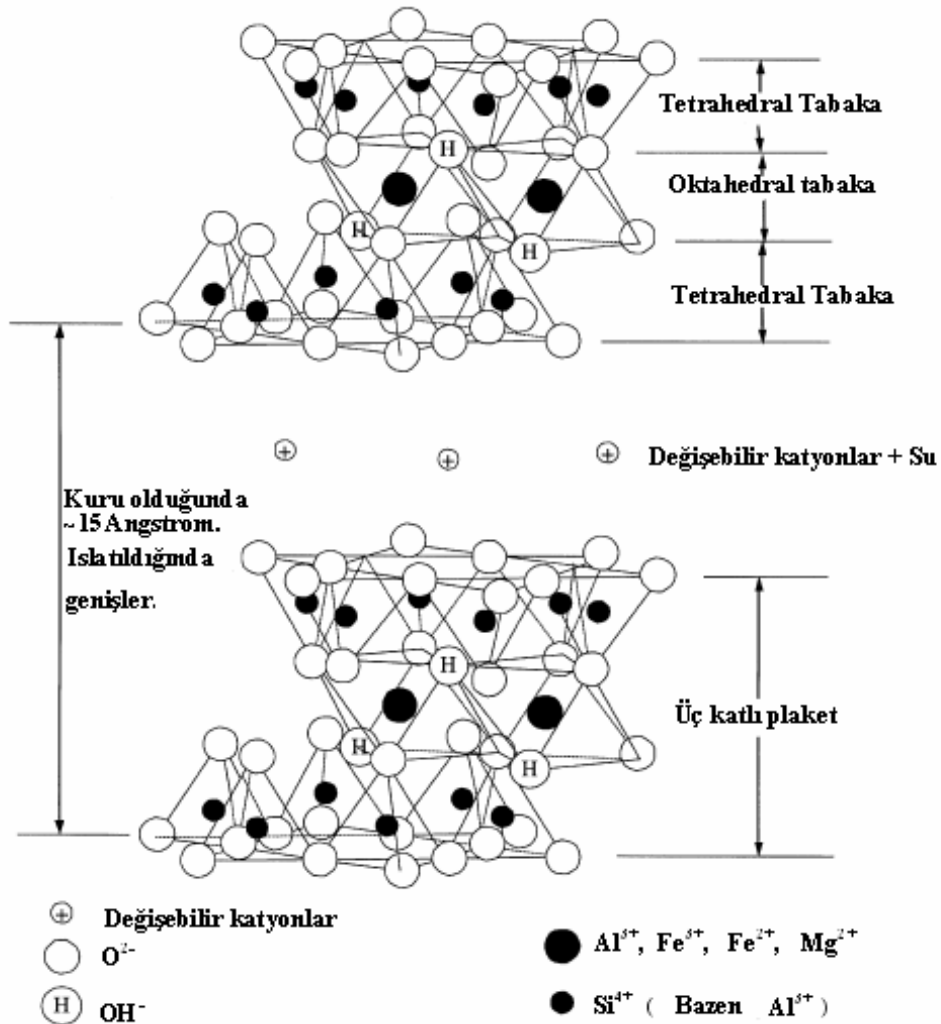
Yapılan çalışmalarda pişirilmemiş peletlerin mukavemetlerini etkileyen farklı ilaveler pişmiş peletlerin özelliklerini de değiştirdiği sonucuna varılmıştır (Eisele ve Kawatra, 2003). NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Ca(OH)₂, MgO, Al₂O₃, CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, glikoz, ferrosülfat ve bentonit gibi malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda bu malzemelerin bazılarının dayanımı belirli bir noktaya kadar yükselttiği, bazılarının da hiçbir etkilerinin olmadığı ve mukavemetin düşmesine neden oldukları belirtilmiştir (Eisele ve Kawatra, 2003).

Mikroyapısal incelemeler sonucunda bu etkilerin ergime oluşumuna ve kuvarın bozunmasına neden olan ilavelerin dereceleri ile ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak elektrolitler (NaCl, KCl, CaCl₂) ve alkali kalsiyum bileşikler (Ca(OH)₂, CaCO₃) pişirilmiş peletlerin mukavemetlerinde iyileşmelere neden olurken, aşırı dozda kullanılmaları durumunda dayanımda düşüşe neden olduğu bildirilmektedir.

Manyetit'le reaksiyona girerek Manyetit/Manyetoferrit katı çözeltileri oluşturması nedeniyle MgO sinterlenmiş pelet dayanımını düşürür. Cüruf miktarının artmasından dolayı bentonit pelet dayanımını arttırmaya meyilli iken glikoz gözenekliliği yükseltmenin yanında dayanımı düşürür. Ferrosülfat'ın pelet dayanımı üzerinde önemli bir etkisi yoktur (Eisele ve Kawatra, 2003).

Bentonitler

Killer en önemli endüstriyel minerallerden biri olup, pelet özelliklerini en çok etkileyen ayrıca bağlayıcı olarak en çok kullanılan kil tipi bentonit killerdir. Kil mineralleri kaolinit, smektit ve poligorsit ve sefiolittir. Smektitler genellikle bentonitler olarak bilinirler. Smektitin değişebilen dominant iyonu kalsiyum ise kalsiyum bentoniti, sodyum ise sodyum bentoniti olarak adlandırılır. Yüksek tabaka şarjı, ince partikül boyutu, zayıf tabakaların değişebilen yüksek katyon kapasitesi ve büyük yüzey alanı birçok endüstriyel uygulamalarda istenilen iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri sağlayıcı rol oynamasına neden olur (Murray 2000; Rausell-Colom ve Serratos,1987). Şekil 3.3 smektit kristalinin yapısı Şekil 3.4'de bentonitin görünümü verilmektedir.



Şekil 3.3. Smektit kristalinin yapısı(Eisele ve Kawatra,2003).



Şekil 3.4. Na-Bentonitinin Görünümü [5]

Her kil plaketi üç tabakadan oluşmuştur. İki tabaka tetrahedral silika tabakasına bir oktahedral alümina/magnezya tabakası katılmaktadır. Plaketler karşit iyonlarla (genellikle sodyum veya kalsiyum) gevşek bir biçimde bağlıdırlar. Suyun varlığında karşit iyonlar hidrate olur ve kilin genişlemesine neden olur[6].

Sodyum bentoniti suyla temas ettiğinde kuru hacminin 15-18 katı şişebilme özelliğine sahip olmakla birlikte tüm bentonitler alüminyum oksit, potasyum oksit, magnezyum oksit gibi bileşikler içermektedir. Kimyasal bileşimi $(Na)_{0,33}(Al_{1,67},MgO_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ olan sodyum montmorillanitin ince partikül boyutu yüksek tabaka şarjı ve büyük yüzey alanı suda dağıldığında yüksek viskozite ve yüksek tiksotropi ile sonuçlanır. (Eisele ve Kawatra,2003; Murray 2000; James ve James,1998; Rausell-Colom ve Serratosa,1987)

Mısır'da yapılan bir çalışmada yüksek baritli demir cevheri konsantresinin peletleme prosesini etkileyen esas parametreler araştırılmış, sodyum bentoniti hem normal hem de aktive edilerek incelenmiştir. Çalışma sonucunda pişmiş peletlerin ortalama mukavemeti %1,5 normal bentonitli deneylerde 25 dakika 1300 °C' de pişirilmesi sonucu 1960 N/Pelet değerini aştığı, aktive edilmiş bentonitte ise daha düşük değerler elde edildiği belirtilmiştir(Mohamed vd., 2003).

Tunçbilek linyitlerinin briketleme işlemlerinde bentonit, çimento, kireçtaşı, mısır nişastası, sodyum silikat, ağır işlenmemiş ham petrol, sülfürklorür, karboksi metil selüloz (CMC) ve melas gibi farklı bağlayıcı türleri denenmiş, melas, CMC yanma periyodu sonunda tortu

içeriğini düşürürken, ağır yağlar, sülfürlükör, ve mısır nişastası ile briketlenen örneklerin kalorifik değerlerinin arttığı gözlenmiştir(Altun vd.,2001).

Demir cevher konsantrelerinden üretilen peletlerde yaş geriliminde önemi büyüktür. Bu amaç için kullanılan en yaygın bağlayıcı %0,5-1 arasında ilave edilen bentonit kilidir. Yaş ve kuru gerilimi arttırmak amaçlı yapılan bir çalışmada bentonit fiberlerin kullanılması sonucu, topaklaşma işleminden önce silindir presden geçirilen bağlayıcı konsantre karışımından hazırlanan peletlerde kuru ve yaş dayanım önemli miktarlarda arttırılmıştır(Kawatra ve Ripke, 2002).

Olivin

Endüstriyel demir üretiminde olivin yüksek fırınlarda eritici ve cüruf düzenleyici sinterleşme derecesini düşüren bir hammadde olarak kullanılmaktadır(Erten,1976). Olivin 6,5-7,0 mohs sertliğine sahip bir malzemedir. Mekanik olarak kireçtaşı ve dolomitte karşılaştırıldığında daha sert bir malzeme olduğu bilinmektedir. Düşük silikalı demir cevherlerinin izabesinde dolomitin yerine çok rahat bir şekilde kullanılabilir. Olivindeki yüksek MgO değerlerinin, cüruf vizkositesinin yüksek fırındaki malzemelerin kompozisyonuna bağlı kalmaksızın hareket etmesini sağlar. Bu özelliklerinin yanı sıra yüksek fırında katı gaz reaksiyonları ve şarj geçirgenliliğinde büyük avantajları sahip bir malzeme olduğundan, pelet üretiminde bağlayıcı komponent olarak kullanılabilirliği önemli avantajlarından. Daha önce yapılmış çalışmalarda, peletlerde kaba taneli olivin minerallerinin bulunmasının indirgenmeyi pozitif yönde etkilediği ve kaba taneli olivinin düşük sıcaklık redüksiyonunda peletlerin mekanik özelliklerini büyük oranda geliştirdiği kanıtlanmıştır(Ellenbaum ve Ciesco 1990; Samskog vd.,2002;Forsmo and Hägglund, 2003).

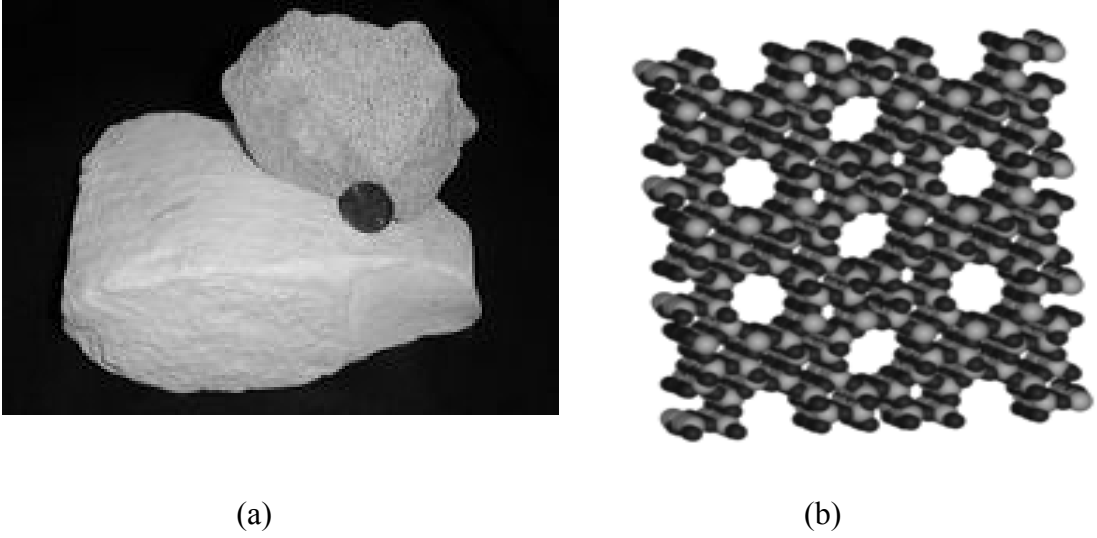
Portland Çimentosu

En belirgin çimentolu bağlayıcı normal portland çimentosudur. Suyla temas ettiğinde sertleşip, partikülleri bir arada tutan çimento fazı oluşturur. Normal portland çimentosunun tipik olarak %67 CaO, %22 SiO₂, %5 Al₂O₃, %3 Fe₂O₃, ve %3 diğer bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin çoğu alit (Ca₃SiO₅), belit (Ca₂SiO₄), alüminat (Ca₃Al₂O₆), ve ferrit (Ca₂AlFeO₅), ve önemsiz miktarda kalsiyum oksit ve alkali sülfatlarında içinde bulunduğu dört ana faz içindedir (Eisele ve Kawatra,2003). Kalsiyum alüminat çimentoları bağlayıcı olarak kullanıldıklarında kısa sürede peletlerin sertleşmesini sağlarlar.

Bağlayıcı olarak %4–6 portland çimentosunun kullanıldığı soğukta sertleşen pelet üretimi ile ilgili bazı çalışmalarda 980–1960 N/Pelet pelet mukavemeti elde edildiği bildirilmektedir.

Başka bir çalışmada, portland çimentosu ve yüksek fırın cürufu bağlayıcı olarak kullanılarak soğuk bağlı peletler üretilmiştir. Bu bağlayıcılar demir cevheri konsantresi ile beraber CaO, MgO veya Al₂O₃ den en az biriyle karıştırılıp, şok ergitme, basınçlı ergitme gibi yöntemler kullanılarak yüksek pelet mukavemetleri elde edilmiştir(Dutta vd., 1997; Shigematsu vd, 1989).

Zeolit



Şekil 3.5 (a) Zeolit (b) Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü [7].

Zeolitler, volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral AlO₄ ve SiO₄'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan alüminosilikat yapıdadır. Yapıları bal peteği, kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden mikro gözenekli malzemelerdir. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı çok çeşitli endüstriyel alanlarda ve demir cevheri konsantrelerinin peletlenmesi işlemlerinde kullanılmalarını cazip hale sokmaktadır.

Ca(OH)₂

Hidrate kireçtaşı suyla karıştırıldığında bir çimento içinde katılaştır, kuruma ve yeniden kristallenmeye izin verir. Silikasız bir son ürün oluşmasına katkıda bulunması, yüksek fırında pelet redüklendiğinde silika flaksının rolünü üstlenmesi ve pelet performansını geliştirmesi,

kolayca elde edilebilir olması gibi birçok özelliğe sahip olması nedeniyle pelet üretiminde bağlayıcı olarak kullanımı için çok caziptir (Eisele ve Kawatra,2003).

Uçucu Kül

Kömürle çalışan termik santrallerin bir artığı olarak ortaya çıkan uçucu külün halen demir cevherlerinin aglomerasyonunda kullanım alanı bulunmamaktadır. Demir çelik üretimi için yüksek fırına beslenen demir cevherlerinin peletlemede bir bağlayıcı olarak kullanılabilir olması umut verici bir gelişme olarak görülebilir. Bir çalışmada demir cevherlerinin peletlenmesinde bağlayıcı olarak yüksek karbonlu uçucu külün kullanımı araştırılmış ve aktifleştirici olarak kalsiyum hidroksit ile birlikte uçucu kül içeren bağlayıcıların kullanıldığı bir seri deney yapılmıştır. Kalsiyum asetat, kalsiyum nitrat ve kalsiyum klorürün çok düşük dozajlarda kullanılmasının peletlerdeki bağlanma reaksiyonlarını hızlandırdığı ve pelet mukavemetinde artışlar sağladığı tespit edilmiştir(Jayson, ve Kawatra,2002; Kawatra vd., 1999).

Uçucu kül bir pozolan olarak tanımlanabilir. Pozolanik malzeme, suyun varlığında kireç veya diğer alkalilerle reaksiyona girerek çimentoya benzer bir yapı oluşturan malzemelerdir(Eisele ve Kawatra, 2003). Aslında bu reaksiyonlar konsantre oluşturmak için sertleştiğinde portland çimentosu oluşturan reaksiyonlarla aynıdır. Çimento oluşumunda konsantrenin özelliklerini geliştirmek için çimentoya sık sık uçucu kül karışımı ilave edilir. Literatür çalışmaları göstermektedir ki, portland çimentosu reaksiyonlarında kalsiyum aktivatörü uçucu kül aktivasyonunu hızlandıran kimyasalları belirleyici rol oynamaktadır.

Literatürde uçucu küllerin tek başına bağlayıcılık vasfı taşımadığı ancak kalsiyum klorür, kalsiyum asetat veya kalsiyum nitrat gibi bir aktivatör varlığında ve uçucu külün karbon içeriğinin de %1,84 - %6,87 arasında olması durumunda çok iyi bağlayıcı özellik göstereceği konusunda doyurucu bilgiler verilmektedir(Eisele ve Kawatra,2003)

Kalsiyum klorür en yaygın kullanılan hızlandırıcı olmakla birlikte kalsiyum asetat ve kalsiyum nitrat gibi bileşikler pozolanik reaksiyonu hızlandırdığından pozolanik malzemelerin bağlayıcı olarak kullanıldığı peletlerde yüksek mukavemet değerlerinin elde edilebileceği bildirilmektedir (Ripke ve Kawatra,2002; Kawatra vd., 1999).

Ancak kalsiyum asetat ve kalsiyum nitratında portland çimentosunda hızlandırıcı olarak kullanılabilmesine ilişkin düşünceler vardır(Jayson, ve Kawatra,2002; Kawatra vd., 1999).

Kalsiyum klorür gibi hızlandırıcılar yüz yıldan daha fazla süredir çimento ve konsantre reaksiyonlarında çalışılmaktadır. Çimentonun normal sertleşmesi zamklama amili dikalsiyum

silikat hidratin çökmesi ile sonuçlanan devamlı kalsiyum silikat çözünmesinin sonucudur. Hidrasyon reaksiyonları artan sıcaklıkla hızlandırıldığında, kalsiyum klorür ekzotermik olarak çözünür. Çünkü sudan daha düşük pH'daki kalsiyum klorür çözeltisi içinde daha yüksek çözünürlüğe sahip olan kireçtaşı bulunmaktadır. Daha düşük pH aynı zamanda kalsiyum silikatların çözünmesinin hızlanması ile sonuçlanır. Daha sonra hidrat çok hızlı bir şekilde çözülmüş kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorürden elde edilen artan kalsiyum iyonu konsantrasyonundan çökeltir. Sonuçta kalsiyum klorür daha uzun süren reaksiyon boyunca suda kaybedilmeden aynı kalır. Kalsiyum klorür ilavesi trikalsiyum silikatler, dikalsiyum silikatler ve trikalsiyum aluminatların oluşumunu hızlandırır. Ayrıca kalsiyum-silikat-hidrat (C-S-H) fazının CaO/SiO₂ oranını artırır. Kireç hidrasyon reaksiyonu ekzotermiktir ve konsantrasyonla orantılı olan reaksiyon sıcaklığını artırır, sertleşme reaksiyonlarının hızı da bununla alakalıdır(Ball, 1974;Eisele ve Kawatra,2003).

Organik Bağlayıcılar

Killer ve silikat temelli diğer bağlayıcıların dezavantajı peletlere silika ilavesine neden olmalarıdır. Demir cevherlerinin zenginleştirme işlemlerindeki amaç ise silikat minerallerini cevherden gidermektir. Oysa organik bağlayıcıların bu tür bir etkisinin olmamasının yanı sıra karbon esaslı olmaları nedeniyle birçok avantajlara da sahiptir. Selülozlar, ağaç ürünleri, doğal reçineler, alkalileştirilmiş nişastalar, jelleştirilmiş ve jelleştirilmemiş nişastalar gibi bağlayıcılar literatürde bahsedilen bazı organik bağlayıcılardır(Eisele ve Kawatra,2003).

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar organik bağlayıcılarında peletleme işlemlerinde bağlayıcı olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. İnce taneli demir cevherlerinin peletlenmesinde anyonik suda çözünen sentetik polimerler bağlayıcı olarak kullanıldığı patent çalışmasında düşük sıcaklıklarda yüksek kalitede peletler üretildiği belirtilmiştir (Allen vd,1987).

3.2.4 Sinterleme

Çelik yapım endüstrisinde yüksek fırın üretken oluşu ve verimli çalışmasından dolayı esas fırın olma özelliğini korumaktadır. Demir çelik sanayinin gelişimine paralel olarak, demir aglomerasyon teknolojisi de hızla gelişmiş ve özellikle sinterleme ve peletleme bu sanayi kolunda önemli bir yer bulmuştur. 19. yüzyılda metal endüstrisinde kesikli bir işlem olarak ortaya çıkan sinterleme demir cevherlerinin yanı sıra bakır ve kurşun cevherleri içinde kullanılmıştır. Sinterleme toz cevherlerin aglomerasyon yolu ile yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Bu şekilde yapılan topaklama işlemi sonucunda büyük, sert ve gözenekli parçalar elde edilir. Sinterleme,

puvra kütlesi içindeki partiküllerin atomlarının, ısının etkisi sonucu oluşan kısmi ergime ile ufak parçaların temas yüzeylerinden birbirine yapışmaları, yeniden kristalleşme ile difüzyon bağlarının oluşması ve parçaların birbirlerine yapışmalarını sağlayan hematit ve manyetit kristallerinin büyümesi işlemi olarak da tanımlanabilir. Bu işlemler toz cevherlerle karıştırılmış olan kok tozunun yanması sırasında meydana gelmekte ve bu işlem sabit veya hareketli sinter makineleriyle yapılmaktadır[8].

Sinterleşme genellikle sinter harmanındaki pudraların erime noktalarının altında meydana gelir. Sıcaklığın artması ile pudra kütlesinin sertliği artarken elektriksel direnci ve gözenekliliği azalır. Tane yapısında bazı değişiklikler olur ve yeniden kristallenme ile tane büyümesi meydana gelir[8].

Parça demir cevheri, yüksek fırına belirli bir tane iriliğinde verilir. Bu nedenle iri parçalar kırılır ve bu kırma işlemi esnasında belirli oranlarda tozlanmalar olur. Bunun yanı sıra taşıma, doldurma, boşaltma esnasında da sinterlenmesi gerekli ince cevher tozu meydana gelir. Bu bakımdan hemen hemen her entegre demir çelik tesisinde birde sinterleme tesisi bulunmaktadır (Vining, 2005;Komarov ve Kasai, 2004).

Sinterleme işlemi için 0-8 mm. boyutlarındaki demir cevher tozlarına gerekli katkı maddeleri (CaO + MgO) ve kok tozu ilave edilmekte ve karışım tromel ve betonyer tipi bir karıştırıcıya verilmektedir. Karıştırıcıda katı bileşenlerin iyice karışmasının yanı sıra belirli oranlarda su ilave edilerek toz halindeki çok ince taneciklerin topaklanması da sağlanmaktadır.

Karıştırıcıda iyice karışıp topaklanan malzemeler, bantlar vasıtasıyla genellikle döner ızgaralı olan bont sinterleme fırınına gider. Izgara üzerine, hem ızgara açıklıklarının kapanması hem de ızgaraların yüksek sıcaklıktan korunmasını sağlamak için önce 10 – 20 mm. kalınlığında ince sinter verilir. Izgara üzerine yüklenen malzeme ateşleme başlığı altından geçerken karışım içindeki kok ateşlenir ve yanmaya başlar. Izgara ilerledikçe üstten verilen hava vasıtasıyla yanma alt kısma doğru ilerler. Yanma zonunda sıcaklık, 1350 – 1450 °C' ye kadar çıkmaktadır. Sinterleme esnasında yeniden kristalleşme ile difüzyon bağları oluşmakta hematit ve manyetit kristallerinin büyümesi sonucunda da küçük partiküllerin erimeden birbirine yapışmaları gerçekleşmektedir. Sinterleme işlemlerinde gaz ve katı arasında gerçekleşen ısı alışverişi ile yatak yüksekliğinin üzerinde gaz basıncı düşer. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında gaz halinde sistemden uzaklaşan kükürt, karbon gibi bazı maddelerin çıkması sonucu sinter gözenekliliği artmakta ve cevherin reaksiyon özelliği yükselmektedir. Şekil 3.6'da sinterleme işlemi sonucunda elde edilen ürün görülmektedir (Gupta ve Venkataramana,2000;Vanderheyden ve Mathy,2000).

Döner ızgaralı fırının sonuna doğru sinterleme işlemi tamamlanmaktadır. Sinter fırını terk ettikten sonra kırma ve eleme işlemine tabi tutulmaktadır. Çok ince kısımlar(6 mm. altı) sinterlemeye tekrar gönderilirken 6- 20 mm. boyut aralığındaki malzemenin bir kısmı ızgara altlığı olarak kullanılmaktadır ([7], Vining, 2005;Komarov ve Kasai, 2004)

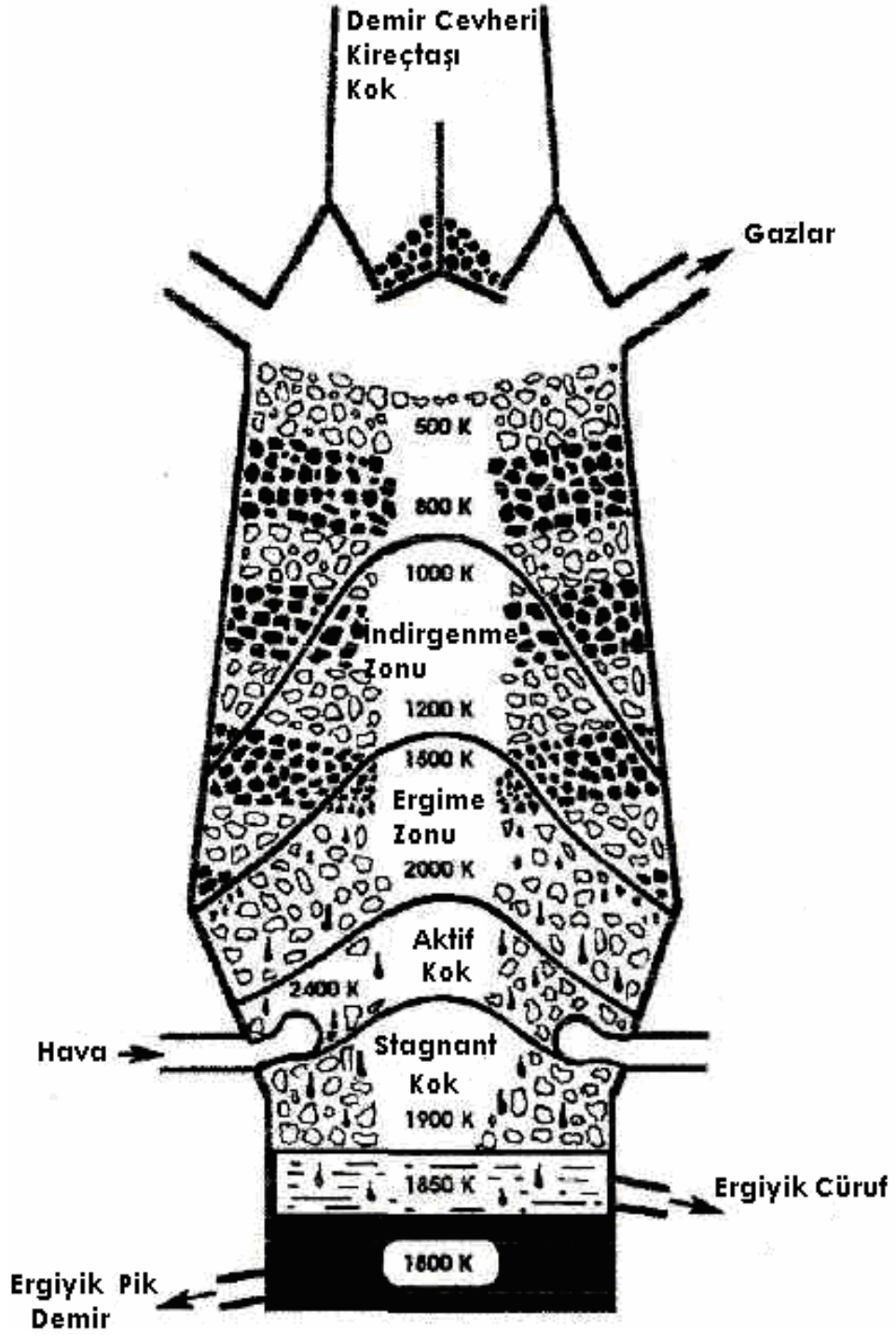


Şekil 3.6 Sinterleme işlemi sonucunda elde edilen sinter ürünü [9].

3.3. Yüksek Fırında Demir Cevher ve Konsantrelerinden Pik Üretimi

3.3.1. Yüksek Fırın

Günümüzde kitle çelik üretiminde büyük bir paya sahip olan geleneksel çelik üretiminin ilk aşaması sıvı ham demir üretimi olup yüksek fırın adı verilen düşey fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Yüksek fırına beslenen demir cevherinin çoğu hematit cevherinden sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra diğer demir içeren cevherler, yüksek fırın baca tozu ve açık ocak cürufunun sinterlenip yüksek fırına beslenmesi ile demirli hammaddeler sağlanmış olur. Yüksek fırının üst bölgelerinde ters akım prensibiyle katı-gaz, karın bölgesine doğru sıvı-gaz ve sıvı-katı, hazne bölgesindeyse sıvı-sıvı reaksiyonları gerçekleşmekte, bu reaksiyonlar sonucunda demir oksitler demire indirgenip, gang ise cüruflaştırıcı katkılarla cüruf halinde giderilmektedir. Elde edilen ürün hammaddenin bileşimine ve işletme koşullarına bağlı olarak Si, Mn, P ve S içeren karbonca doymuş sıvı ham demirdir. Yüksek fırında indirgenme ve reaksiyonlar için gerekli ısı kok kömüründen (karbondan) sağlanmaktadır. Karbonun yanması ve alev oluşumu ise fırına bakır tüyerlerden verilen hava ile gerçekleşmektedir([10]; Chiranjib, 2003; Habashi,1997;Aydın,1987;Oral,1970). Şekil 3.7' de yüksek fırının yüksekliği boyunca katı ve gaz fazındaki sıcaklık profilleri ve meydana gelen farklı bölgeler gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Bir yüksek fırında reaksiyon ve sıcaklık zonlarının şematik gösterilmesi (Treptow ve Jean,1998).

3.3.1.1 Yüksek Fırın Bölümleri

Üst kısım: Fırının üstünde yer alan bu kısımda silo, çan ve çan kapağı bulunur. Ayrıca, yüksek fırın gazları borularla buradan dışarı atılır. Bu kısımda bulunan çan kapakları sayesinde dışarı gaz kaçırılmadan yüksek fırına şarj verilir.

Gövde: Fırının uzun ve aşağıya doğru genişleyen kısmıdır. Bu kısımda kok cevher karışımı aşağı doğru hareket eder. Şarj yaklaşık 8 saatlik sürede fırın içerisine yayılır.

Karın: Fırının alt tarafında yeniden daralmaya başlayan kısımdır. Kısmi ergimenin sağlanması için bu kısımdaki fırın hacmi küçültülmüştür.

Hazne: Fırının alt tarafındaki silindirik kısım olup, içersine sıvı demir ve cüruf toplanır. Haznenin üst bölümüne bakırdan yapılmış 20-22 adet üfleme borusu yerleştirilmiştir. Su ile soğutulan bu borular tüyerler yardımıyla fırına hava üflemeye yararlar. Biraz daha aşağıda, yine su soğutmalı bakır borulardan yapılmış cüruf akıtma delikleri bulunur. Haznenin en alt kısmında ise ham demirin boşaltılması için kullanılan bir delik vardır. Bu delik her boşaltma işleminden sonra ateşe dayanıklı malzeme ile tıkanır.

Cevher, metal olmayan bileşikler ve diğer katkı maddelerinden oluşan karışım fırın şarjı olarak adlandırılır. Şarjın karışım oranı ergime sıcaklığı düşük olan bazik karakterli bir cüruf elde etmek için ayarlanır. Katkı maddesi olarak kireç taşı (CaCO_3) veya sönmemiş kireç (CaO) kullanılır.

600 ile 1000 °C arasındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılan hava 1,5 atmosferden daha yüksek bir basınçla fırına üflenir. Üflenen havanın miktarı kullanılan kok miktarına bağlıdır. Üflenen hava miktarı en fazla 3000-3500 m³/dk'dır(Habashi 1997; Yeniçeri,1993).

3.3.1.2 Fırın İçindeki Reaksiyon Sahaları

Ergime Sahası: Fırın alt hava püskürtme deliklerinden giren sıcak havanın yardımı ile yanan karbonun ısısı, aşağı ininceye kadar redüksiyon ile (Fe) demir ve demir karbürü (Fe_3C) haline geçen madeni ve cevherden ayrışarak katık malzeme ile birleşen kalsiyum silikatu ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) ergiterek sıvı hale getirir. Sıvılaştırmanın olduğu bu kısma, ergime sahası adı verilir. Fırındaki kok kömürü, hava püskürtme tüyerlerinden giren sıcak havanın oksijeni ile birleşerek bütün karbonu yakarak karbondioksit oluşturur. Biraz yükselen CO_2 gazı tekrar kızgın koka rastlayacağından onun karbonunu alıp karbonmonoksit (CO) haline geçer. Alttan yukarı yükselmeye çalışan bu karbonmonoksit (CO) gazı demir cevheri içindeki demir oksidin redüksiyonunu sağlar. Bu kısmın sıcaklığı ortalama 1700°C' dir.

Karbon Alma Sahası: Redüksiyon sahasında cevherin ayrışması ile oluşan demirin bir kısmı bu safhada aşağıdan yukarı yükselen CO gazı ile birleşerek demir karbür (Fe_3C) haline geçer ve (3.1) denkleminde de görüldüğü gibi CO_2 gazı ayrışır. 1200 °C sıcaklıkta olan bu sahaya demirin karbon ile birleşmesinden dolayı karbon alma sahası adı verilir.



Redüksiyon Sahası: Yukarıdan aşağı ısınarak redüksiyon sahasına giren cevher, kömür ve katık malzeme, aşağıdan yükselen CO veCO₂ gazlarının etkisi ile reaksiyona girer.

500 – 900°C sıcaklığa sahip bu bölgedeki reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Redüksiyon sahasında cevherden CO vasıtası ile ayrılan demir, katı haldedir ve karbon alma sahasından geçip ergime sahasına girdikten sonra oradaki yüksek sıcaklıktan dolayı sıvı hale gelir. (3.2),(3.4) ve (3.5) denklemlerinde ayrılan CO₂ gazları, üst tabakadaki kömür tozlarının arasından geçerken tekrar C olarak, karbon monoksit gazı haline geçer.



Ocağa verilen kireçtaşı da bu sahanın ısısı ile yanmış kireç (CaO) ve karbondioksit (CO₂) gazına ayrışır. Bununla birlikte cevherle beraber bulunan silis (SiO₂), bu sahada ayrılan demirle beraber serbest kalıp CaO ile birleşerek aşağı iner.

Sıcaklık derecesi 200-500 °C arasında olan ısınma sahasında, şarj malzemesi ile fırına giren nem, buharlaşmaktadır.

3.3.1.3 Yüksek Fırınlara Şarj Edilecek Maddelerde Aranılan Özellikler ve Verime Olan Etkileri

Yüksek fırın şarjının yüksek sıcaklık özellikleri, yüksek sıcaklık zonundaki şarj malzemesinin fiziksel ve kimyasal şartlarının yanı sıra, ergime ve cüruf oluşumu esnasında şarj içindeki farklı materyallerin arasındaki etkileşimle de ilgilidir. Endüstriyel skaladaki fırınlarda yapılan çalışmalar bu özelliklerden üçünün de şarj özelliklerini optimize etmek için göz önünde tutulmasının zorunlu olduğunu göstermiştir. Bu davranışları simule etmek için yapılan laboratuvar çalışmaları oldukça sınırlıdır ve laboratuvar skaladaki çalışma sonuçları laboratuvar ölçekli çalışmalarda ihtiyatlı olunması gerektiğini ortaya koymuştur(Hooey vd.,2001; Yeniçeri,1993).

3.3.1.3.1. Cevherin Fiziksel Özellikleri

Tane Büyüklüğü

Yüksek fırın izabeciliğinde yüksek fırına şarj edilecek malzemelerin boyutları kok kullanım oranının düşürülmesinde ve verimin artırılmasında önemli rol oynamaktadır. Şarj malzemesinin içerisindeki ince boyutlu taneciklerin artması yüksek fırın gaz geçirgenliğini düşürmekte, fırın baca gazlarına toz kayıplarını artırmakta ve üretimi olumsuz yönde etkilemektedir. Belirli limitler içerisinde kalmak kaydı ile parça demir cevherinin ortalama boyutu küçüldükçe, özgül yüzey alanı, dolayısı ile Katı/Gaz temas yüzeyi artmakta ve indirgenmesi kolaylaşmaktadır. Bu bakımdan her iki etkenin optimal parça demir cevherleri için 20-50 mm üst sınır, 5-10 mm de alt sınır olarak kabul edilmektedir (Habashi 1997; Yeniçeri,1993).

Mineralojik Özellikler

Demir cevherlerinin indirgenebilirlikleri içerdiği demir oksit minerallerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Genel olarak cevherler veya ön işlem görmüş demir cevherlerinin mineral cinslerine göre yüksek fırın şarjına uygunluğu açısından redüklenme kabiliyetleri en kolay olandan en güç olana doğru, limonit, hematit, götit, pelet, sinter ve manyetit şeklinde sıralanabilir(Şeşen 1986).

Cevherin Gözenekliliği

Demir oksitli hammaddelerin indirgenme özelliklerini etkileyen önemli fiziksel değişkenlerden biri gözenekliliktir. Gözenekli cevherler, gözeneksiz cevherlere göre daha hafif gelmekte bu nedenle gerek sinter üretiminde ve gerekse yüksek fırında hacim yönünden daha fazla yer işgal edeceği ve daha az tonajda üretim yapılacağı için üretim düşmesine neden olmaktadır, gözenekli cevherin yüksek fırın haznesinde gözeneksiz cevherlere kıyasla daha kısa zamanda indirgeneceği için zamandan kar sağlamaktadır (Şeşen, 1986).

Şarj Harmanındaki Parça Cevherin Mukavemeti ve Isıya Dayanıklılığı

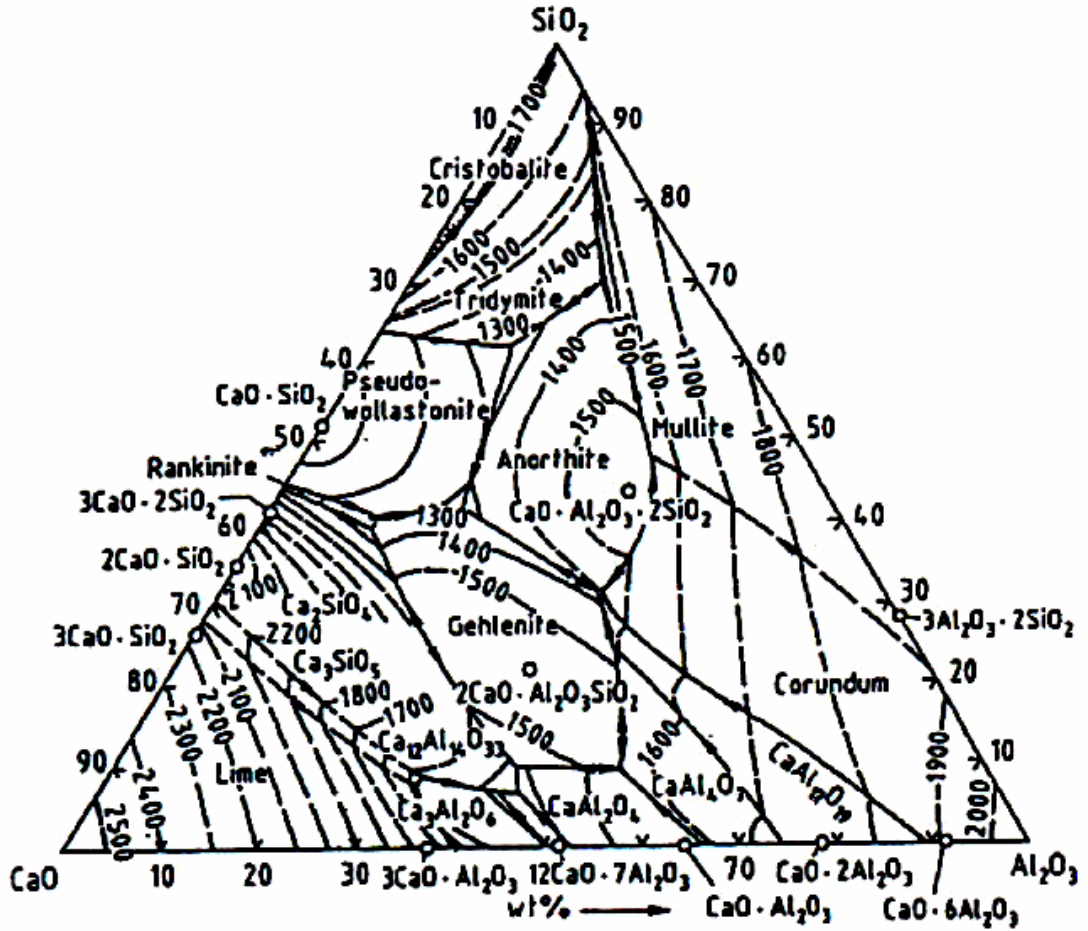
Yüksek fırın şarj malzemesinin aşınmaya dayanıklı, fazla tozlu olmayan ve yük taşıyabilen özellikte olması aksi durumda yüksek fırın içerisinde gaz geçirgenliğini, gaz kullanımını ve dolayısıyla demir kalitesini etkileyeceği belirtilmektedir. Peletler için yük altında kırılma mukavemetinin ortalama olarak 2450 N/Pelet'den yüksek olması istenilir(Yeniçeri,1993).

Yüksek Fırında Kullanılacak Kok

Yüksek fırınlar için geleneksel kok kamaralarında kullanılan optimum tane büyüklüğünün henüz kesin bir değere oturtulmamış olmasına karşın, 30-80 mm boyut aralığı genellikle kabul edilen bir büyüklüktür. Metalürjik kullanım için kokun sağlamlığı çok önemlidir. Kok dayanıklılığı yüksek fırın içindeki hareketinin oluşturacağı zor koşullara uygun olmalıdır. Aşırı kırılma, daha az geçirgen fırın ortamı ve dolayısıyla az gaz akışı ile sonuçlanacağı gibi, çok ince tozların atık gazlar ile taşınmasına yol açacaktır. Kararlı bir yüksek fırın işlemi için kokun, nem miktarındaki % 3'lük bir artış, pik demir tonu başına kok tüketimini 20–23 kg, artırmakta ve tüyerlerden üflenen havanın sıcaklığının da 100°C yükseltilmesini gerektirmektedir. Oksitleyici gazlar ile tepkimeye girme eğilimi bakımından metalürjik kok, özellikleri bakımından farklılık gösterirler. Yüksek fırınlarda genellikle düşük sıcaklıklarda kokun CO₂ ile tepkimesinin yavaş olduğu kabul edilir. Bu olay yüksek fırından C'un CO olarak aşırı kaybını engeller ve fırın boyunca olan hareketi sırasında kokun dayanıklılığını, CO ile tepkimesi sonucunda aşırı derecede düşmesini önler.(Kural,1991).

Yüksek Fırın Cürufu

Cürufun % 95'i SiO₂, CaO, MgO ve Al₂O₃ içerir. Düşük viskozite bu dörtlü sistemdeki bileşen çeşitliliğiyle sağlanabilir. MgO varlığı göz ardı edilerek Şekil 3.8'de görülen CaO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü sistemi verilmiştir. Bu sistemde düşük Al₂O₃ içeriğine denk gelen CaO- SiO₂ ikilisine paralel olan bir düşük ergime sıcaklığı alanı görülmektedir. Bu alan, yüksek SiO₂ içeriğinden 2CaO.SiO₂ doyma izotermine ve sabit CaO içeriğinden yüksek Al₂O₃ içeriğine kadar uzanmaktadır. Çeşitli çalışma şartlarında oluşan cüruf kompozisyonları Şekil 3.9'da verilmiştir (Habashi 1997).



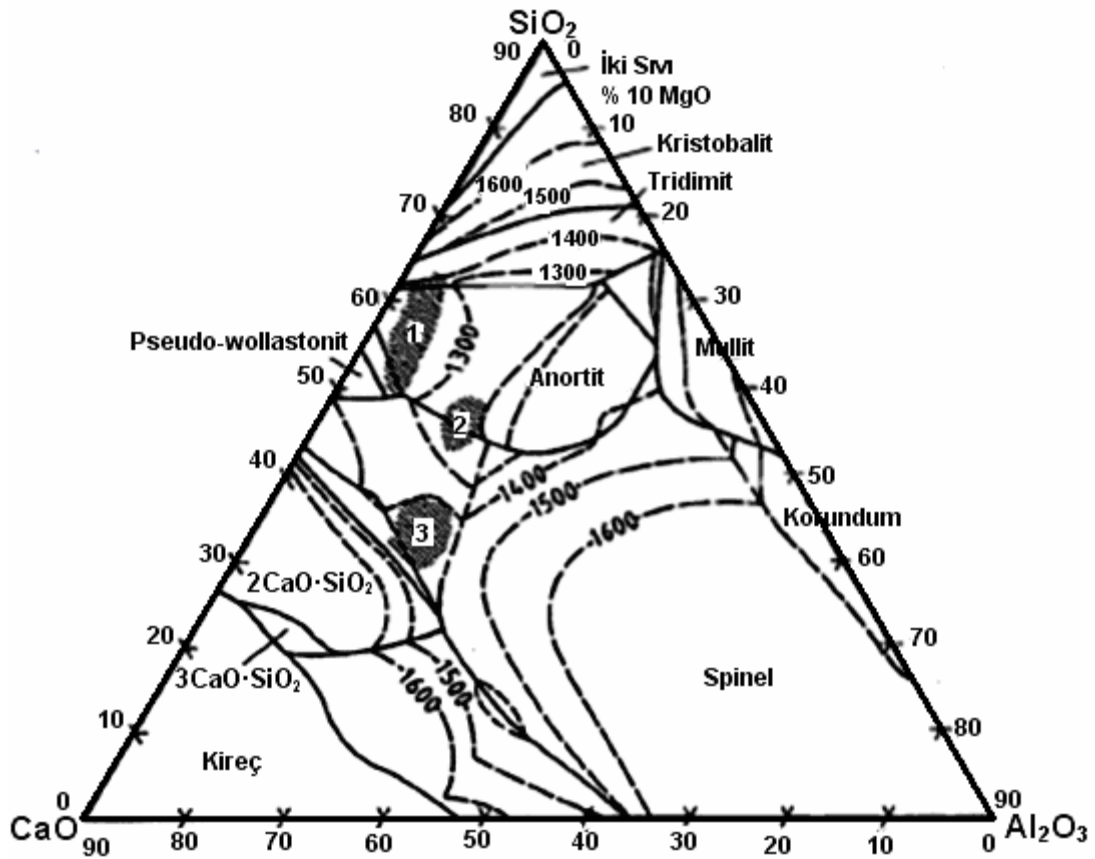
Şekil 3.8. CaO-Al₂O₃-SiO₂ Sisteminin faz diyagramı(Habashi 1997).

Sıcak metalin kükürtsüzleştirilmesi CaO ve MgO ile artırılmaktadır. Şekil 3.9'daki alan 1 ancak düşük kükürtlü şarjlarda kullanılır. Gang bileşenleri düşük bazikliğe sahip bir cüruf oluşturduklarından dolayı alan 1, flaks eklenmeden yapılan işlemleri göstermektedir. Alan 2, asidik gang bileşenleri ile düşük demir içeren şarjları gösterir. Fırın içerisinde yapılabilecek yeterli kükürtsüzleştirme işlemi ise ek olarak fazla zaman, yüksek cüruf hacmi ve dolayısıyla daha fazla kok harcaması gerektirmektedir. 3. alan ise dünya çapında büyük yüksek fırınlar için tercih edilen cüruf kompozisyonunu temsil eder. Bu durumda alümina içeriğine dayanılarak gereken MgO için dolomit şarjı yapılmaktadır.

Çizelge 3.2'de gösterilen daha yüksek bazlığa sahip cüruflar, optimum yumuşatma şartlarında tercih edilmektedir. Yüksek bazikliğe sahip cürufun yüksek ergime sıcaklığından ve daha fazla flaks eklenmesi sonucu daha fazla ek enerji gerekliliğinden baziklik oranı genellikle 1,2 civarında tutulur(Habashi 1997).

Çizelge 3.2 Yüksek fırın cürufunun optimum bileşimi(Habashi 1997).

Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
5	43	16	36
10	44	14	32
15	44	12,5	28,5
20	45	11	24
25	48	8	19
30	56	5	9
35	54	4	7

Şekil 3.9 CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin faz diyagramı üzerinde tipik bir yüksek fırın cüruf bileşimi(Habashi 1997).

Yüksek fırında giren en önemli empürite olan alkalilerin cürufu atılan yüzdesi % 40-70 arasında değişmektedir. Cüruf bazikliğinin düşürülmesi sonucunda cürufu atılan alkalilerin yüzdesinin arttığı belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada cüruf bazikliği düştükçe üretilen toplam sıvı maden miktarının da arttığı belirtilmektedir. Bu da üretim verimliliğinin artmasını ve pik maliyetinin düşmesini sağlamaktadır. Baziklik düştükçe cevher/yakıt oranı artmakta,

harcanan yakıt miktarının azaldığı ve böylelikle yakıta harcanan maliyetin düştüğü bildirilmektedir. Aynı çalışmada cüruftaki Mn yüzdesinin madendeki Mn yüzdesine oranının artmasıyla cürufle atılan alkali miktarının arttığı bildirilmektedir(Çizmecioğlu vd, 2005).

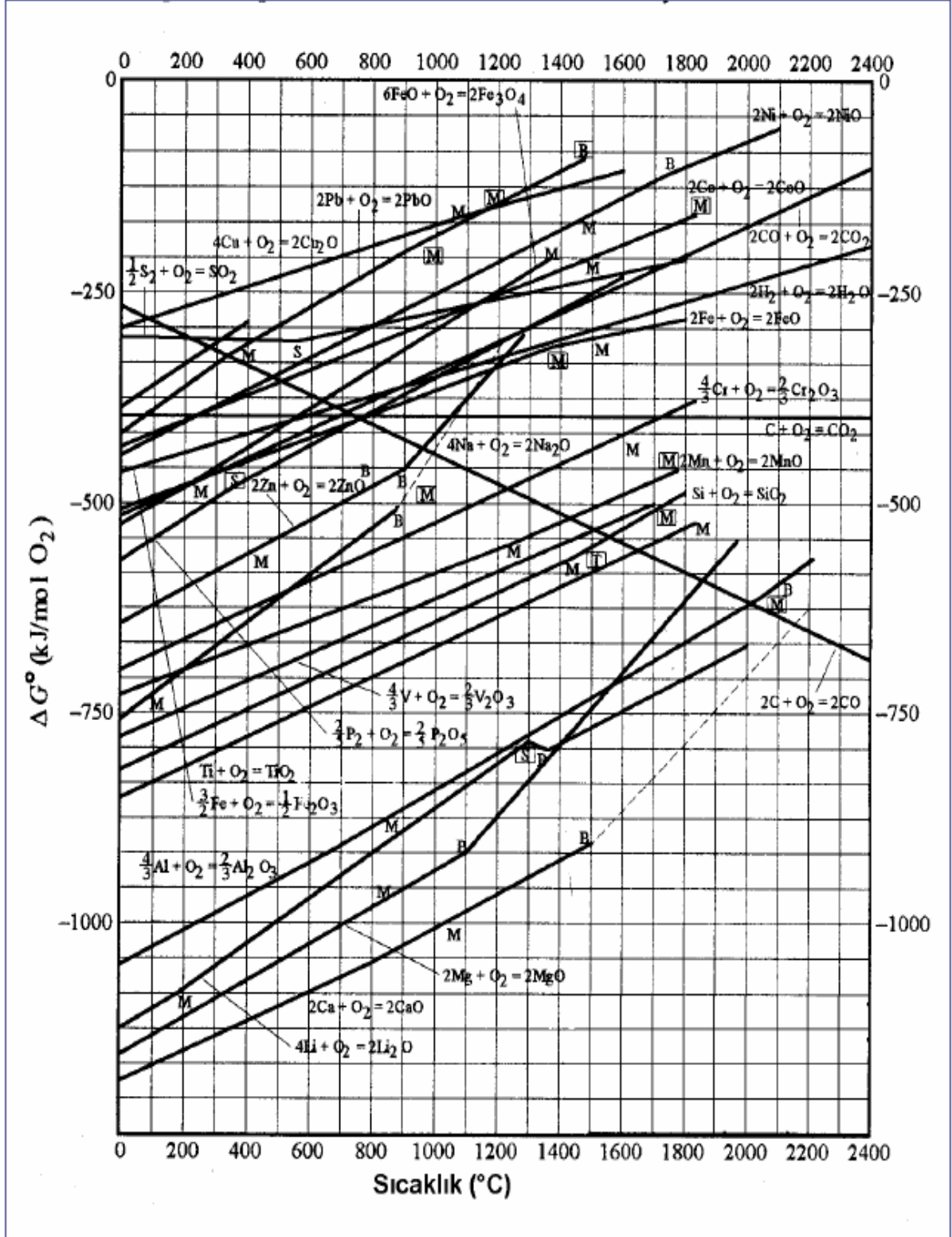
Alkalilerin fırın içerisinde yüksek miktarda bulunması, fazla refrakter tüketimi, yakıt tüketimi ve üretilen düşük pik miktarı ile üretim kayıplarına neden olmaktadır. Bazikliğin kabul edilebilir düşük değerlerde alınması sonucu, atılan alkali miktarı maksimum sınırlara yakın olmakta, S kabul edilebilir sınırdan olduğundan ilave S giderme işlemine gerek olmamakta ve üretim kapasitesi oldukça yüksek olmakta, oluşan cüruf hacmi kabul edilebilir maksimum sınırın oldukça altında kalmakta, bu da refrakter tahribatına bağlı olarak refrakter maliyetinden tasarruf sağlamaktadır. Alınan düşük baziklik değerinde silisyum kabul edilebilir maksimum değeri çok az miktarda aştığından tufal ile çok düşük maliyetli harici silis giderme işlemi yapılmasını gerektirmektedir(Çizmecioğlu vd, 2005).

4.SAFSIZLIKLAR VE YÜKSEK FIRINDA SAFSIZLIKLARIN OLUMSUZ ETKİLERİ

Safsızlıklar cevher içinde istenmeyen maddelerdir. Başlıca, SiO_2 , Al_2O_3 , S, As, Cu, Ti, P, Na_2O , K_2O , P ve Zn'dan oluşan bu safsızlıkları bazen cevher hazırlama yöntemleri ile ekonomik olarak gidermek mümkün olmayabilir. Bu safsızlıklar yüksek fırınlarda refrakter astarın ömrünü ve ürünün kalitesini etkiler. Yüksek fırına şarj edilen çeşitli oksitlerin indirgenme davranışları Richardson ve Jeffes tarafından geliştirilen Ellingham Diyagramı yardımıyla termodinamik olarak incelenebilir. Şekil 4.1'de Ellingham Diyagramı verilmiştir. Bu diyagramda çeşitli oksitlerin oluşum standart serbest enerji değişimleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Diyagramlardan da görüldüğü gibi çeşitli oksitlerin oluşum standart serbest enerji değişimleri sıcaklığa bağlı olup, Al_2O_3 , CaO ve MgO'nun denge oksijen basınçları çok küçük olduğundan kararlı oksitlerdir. Bu oksitlerin oluşum standart serbest enerji değişimleri, C-CO değişiminin çok altında olduğundan yüksek fırın şartlarında indirgenmeyen empüritelerdir. P, Sn, Ni, Cu ve Pb 'nin oksitlenme reaksiyonlarına ait standart serbest enerji değişimleri, daha az negatif olup, düşük sıcaklıklardan itibaren C-CO değişiminin üzerinde yer almaktadırlar. Bundan dolayı bu oksitler tamamen indirgenerek sıvı pik demire geçerler. Bu elementlerden en önemlisi fosfor olup, makul bir çelik üretimi için mutlaka giderilmelidir. Mn, Ti, Si ve S gibi empüriteler kısmen de olsa pik demire geçmektedirler. Yüksek fırın koşullarında tamamen indirgenen Sn, Cu, Ni, Pb gibi elementler daha sonraki çelik yapım proseslerinde de giderilememektedir(Habashi 1997; Aydın1987; Darken ve Gurry,1953)

Çelik üretiminin prosesi hamdemir üretim prosesinin tam tersi olan oksidasyon işlemidir. Çelik üretiminde sıvı hamdemir içindeki empüriteler oksidasyonla giderilir. Ellingham diyagramlarından da görüleceği gibi Sn, Cu, Ni ve Pb'nin oksitlenme serbest enerji değişimleri Fe-FeO reaksiyonuna ait standart serbest enerji değişiminin üzerinde yer aldığından çelik üretimi esnasında bu empüriteler oksitlenmez ve tamamen üretilen sıvı çeliğin bünyesine geçerek ürün kalitesini bozarlar. ZnO' da yüksek fırında tamamen oksitlenir, ancak ZnO'nun indirgenmesi sırasında açığa çıkan Zn gaz halinde olduğundan sıvı hamdemir bileşiminde çinkoya rastlanmaz. ZnO'nun indirgenmesi sırasında açığa çıkan çinko buharı, fırın gazlarıyla birlikte fırının üst bölgelerine taşınarak tekrar ZnO' a oksitlenir, oluşan ZnO'nun ise bir kısmı fırın refrakterlerinin üzerinde birikerek Scaffold oluşumuna, diğer kısmı ise refrakterlerdeki Al_2O_3 ile reaksiyona girerek, fırın astarının aşınmasına neden olurlar. Alkali bileşikler ise ergime bölgesindeki yüksek sıcaklıklarda kısmen indirgenerek

gaz fazına dönüşürler ve fırın içerisinde sirküle ederler(Habashi 1997; Aydın1987; Gaffney ve Holowaty,1973)



Şekil 4.1 Sıcaklığa bağlı olarak metal oksitlerin oluşum standart serbest enerjilerinin değişimini gösteren Ellingham Diyagramı[11]

Silisyum, silika (SiO₂) ve silikat olarak cevher, pelet, sinter, cüruf yapıcılar ve kokun bünyesinde değişen miktarlarda bulunur. Şarj içindeki SiO₂ fazlalığı metalurjik işlemler sırasında fazla miktarda cüruf oluşumuna neden olur. Silisi uzaklaştırmak için ilave edilen kireçtaşı sıvı demir verimliliğini düşürür ve yüksek fırında cüruf miktarını ve yakıt tüketimini artırır. Silikanın redüksiyonu güçlü endotermik reaksiyonlarla gerçekleşir. Bu nedenle redüksiyon derecesi artan hazne sıcaklığıyla artar. Tüyerlerin önünde sıcaklık;



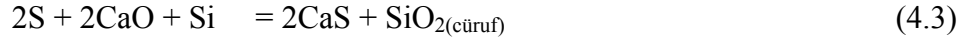
reaksiyonunun oluşması için yeterince yüksektir. Ayrıca, tüyer bölgesinde SiC oluşumu da söz konusudur. SiC'ün CO ile indirgenmesi sonucu da SiO gazı oluşur. Bu oluşan SiO gazı yardımıyla da silisyum (4.1) reaksiyonuna göre sıvı demire geçer(Oktay ve Yusufoglu, 2005).



Yüksek fırın koşullarında şarjdaki silisyumun yaklaşık % 40-60'ı sıvı ham demire geçer. %0,8-0,15 arasındaki Alüminanın yüksek fırın şartlarında bir sakıncası yoktur. Ancak alümina yüzdesinin artması durumunda gerekli sıvı demirin akışkanlığı sağlamak için yüksek fırın ısısının yükseltilmesi gerekir ki buda yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır.

Titanyum demir cevherlerinde İlmenit (FeTiO₃) ve Rutil (TiO₂) olarak bulunur. TiO₂, SiO₂'den daha karardır. Dolayısıyla hazne sıcaklıklarında daha az miktarlarda indirgenir. Cevherde ortalama %1'den az ise bu cevher yüksek fırında herhangi bir problem yaratmadan kullanılabilir. Sıvı ham demirin titanyum içeriği silisyum içeriğinin, sıcaklığın ve cüruf bazıklığının artmasıyla artar. Titanyumun büyük bir kısmı cürufta kalır, cüruf akışkanlığını azaltarak cüruf deliğinin kapanmasına sebep olabilir. Yüksek fırındaki redüksiyonunda kısmen daha düşük oksitlerine (Ti₂O₃) dönüştürülür veya karbür veya nitrür şeklinde reaksiyona girebilir. Haznede titanyum nitrür ve titanyum karbür oluşmasından dolayı daha ciddi problemler meydana gelir. Bu bileşikler yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptir ve cürufun akışkanlığını bozarlar. Elektrik fırınında daha düşük redüksiyon şartları oluşturularak, titanyum cürufta kolayca çözünen TiO₂ olarak kalır (Oktay ve Yusufoglu, 2005).

Yüksek fırın işletmeciliğinde pik demirin bünyesine giren çok düşük oranlardaki kükürt bile çeliğin kırılgenliğini artırır. Kükürt esasen %1 S içeren koktan ve cevherden gelebilir. Yüksek fırın koşullarında kükürt sıvı demir bünyesinde toplanır ve fırın bünyesinde (4.3.) reaksiyonu gereğince cürufa geçer(Rosenqvist,1983;Aydın,1987)



Bu reaksiyon çok hızlı ve dengeye yakındır. Bu nedenle desülfirizasyon derecesi ve demirin silika içeriği arasında bir ilişki söz konusudur. Yüksek silika içeriği, düşük kükürt içeriğini verir. Bu nedenle kükürt yüzdesini düşürmek amacıyla fırına $CaCO_3$ ve SiO_2 ilavesi yapılır. Buda yüksek fırın verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca kok külünde bulunan CaS ve FeS , tüyer bölgesinde sıcaklıklar oldukça yüksek olduğundan oluşan SiO gazı ile reaksiyona girerek SiS gazı oluşturur.



Oluşan bu SiS gazının sıvı demirle teması sonucu da (4.6) reaksiyonu uyarınca sıvı demire kükürt ve silisyum geçer(Oktay ve Yusufoglu, 2005).



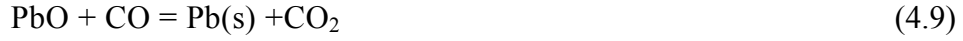
Fosfat esasen çeşitli miktarlarda fosfat içeren demir cevherlerinden gelmektedir. Yüksek fırın haznesinde oluşan güçlü reaksiyon şartlarında, fosfatın hemen hemen tamamı redüksiyona uğrar ve sıvı hamdemir bünyesine geçerek hamdemir kalitesini olumsuz yönde etkiler. Yüksek fırın koşullarında (4.7) reaksiyonuna göre indirgenerek sıvı ham demire geçer.



İndirgenen fosfatın sıvı demir damlacıkları tarafından cüruf tabakasını geçmeden önce absorbe olması ihtimali yüksektir. Fosfatın haznede cüruf ve metal arasındaki dağılımı (4.8) reaksiyonuna göre belirlenir.



Kurşun ve bakır pirit külleri içinde mevcuttur. Her ikisi de kolayca indirgenen metallerdir. Kurşun pratik olarak sıvı demir içinde çözünmez, sıvı kurşun yoğun ve çok akıcı olduğundan fırın tabanındaki boşlukların içine sızar ve refrakter tuğlalara olumsuz yönde etki eder. Kurşun oksit fırının üst bölgesinde (4.9) reaksiyonuna göre tamamen indirgenir Bakır ise sıvı demir içinde çözünür ve tamamen pik demir bünyesine geçer. Demirden daha soy bir metal olduğundan sonraki çelik yapım proseslerinde de kaldırılamaz. Bakır oranının %0,3-0,4'ün üzerine çıkması durumunda çeliğin haddelenmesi ve şekil verilmesi sırasında çeliğin yüzeyinde bakırca zengin, ergime derecesi düşük bir alaşım oluşur ve bu alaşım hadde sınırlarından geçerek yüzeyde küçük çatlaklar meydana getirir.



Arsenik genellikle kahverengi hematitlerde arsenopirit, lolinjit ve skorodit halinde bulunur. Fırın içinde fosfata benzer şekilde indirgenerek pik demir bünyesine geçer. Arsenik oranının fazlalığı çeliğin soğukta kırılabilirliğini artırırken, kaynak yapılabilirliğini de azaltır. Normal çelikte %0,15-0,10 arsenik kabul edilebilir sınırlardadır.

Birçok cevherlerde kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) olarak bulunan krom, haznedeki oldukça yüksek indirgeyici atmosfer altında krom oksit (CrO) olarak bulunur. CrO haznedeki MnO 'den daha fazla indirgenir. Şarjdaki kromun yaklaşık % 90'ı sıvı ham demire geçer (Oktay ve Yusufoglu, 2005).

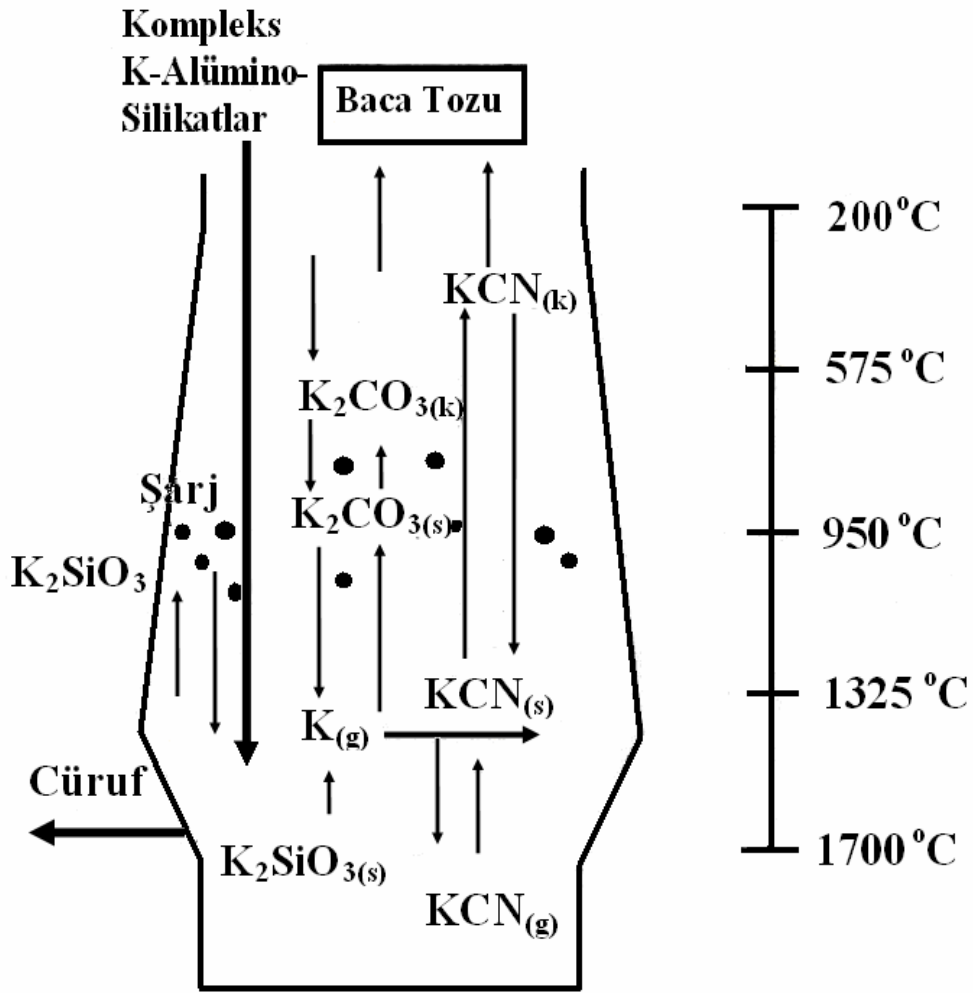
Alkaliler yüksek fırına başlıca, kompleks silikatlar, demir cevherindeki bir kısım gang mineralleriyle (feldspatlar ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), feldisporitler ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), tuzlar (Na_2O), karbonatlar (Na_2OCO_2), piroksenler ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), cüruflaştırıcılarla, ve kok külüyle girmekte ve refrakterlerle reaksiyona girenlerin dışındakiler, üst kısımdaki gazların içinde asılı taneler olarak ya da cürufa geçerek fırını terk ederler (Lu, 1973; Stephensen, 1973). Alkaliler (Na_2O , K_2O) fırın içerisinde indirgenmezler ve demir üzerinde hiçbir etkileri olmaz fakat yüksek fırın işletmeciliğini önemli ölçüde olumsuz etkiler ve işletme problemlerinin olmasına neden olurlar. Alkali girdisi fırının rejimine bağlı olarak 2-6 kg ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)/(ton sıvı demir) arasındadır. Yüksek fırına şarj edilen malzeme içinde alkali miktarının %0,5'i aşmaması istenir. Redükleme potansiyeli ve sıcaklığı en yüksek tüyer seviyesine yakın yerlerde olup, yüksek fırının üst bölgelerine doğru azalır üst bölgelerde ise çok kararlı bir yapıya sahiptirler. Saf potasyumun kaynama noktası 766°C , sodyumun ise 890°C 'dir. Redüksiyon sıcaklığı bu değerden daha yüksek olduğundan K buharlaşacaktır. Ancak karbon ve azotun yüksek aktiviteleri göz önüne alındığında yüksek fırının daha alt seviyelerinde KCN oluşumu gerçekleşir. KCN 622°C 'de ergir ve 1625°C 'de buharlaşır. Bu sıcaklık aralığındaki termodinamik denge fazı sıvıdır. Potasyum bileşikleri sodyum içeren benzer kimyasallardan daha az kararlı olmakla birlikte demir oksitlerin redüksiyonu üzerinde katalitik bir etkiye sahiptirler. Endüstride elde edilen çalışma sonuçlarına göre sodyuma nazaran daha fazla zorluk çıkartır. Şekil 4.2'de teorik olarak potasyum sirkülasyonu görülmektedir. (Hilding, 2001; Hess vd., 2000; Yeniçeri, 1993; Lu, 1973; Stephanson, 1973).

Fırının alt seviyelerinde gazlı elementler ve bileşikler halinde buharlaşan ve fırın gazlarıyla yukarı kısımlara taşınan alkali buharları, daha soğuk bölgelere geldiklerinde buharının bir kısmı ya refrakter astarıyla tepkimeye girer ya da fırının o bölgelerinde şarjdaki kararlı olan bileşiklerle tepkimeye girer. Şarjda alkali bileşikler oluşur ve aşağı doğru hareket ederler.

Sıcak bölgeye gelir gelmez tekrar redüklenirler. Şarjın aşağı doğru inmesi esnasında redüklenmeleri için yeterli süre olmadığından alkalinin büyük bir kısmı cürufa geçer. (Hilding, 2001; Abraham ve Staffanson,1975).

Sodyum ve potasyum karbonatların ergime sıcaklıkları 850-901°C'dir. Hem karbonatlar hem de reaksiyona katılmayan siyanürler redüklenen şarj malzemesini sıcaklığa bağlı olarak toz veya sıvı halde sararlar. Böylece kaplanmış şarj fırının aşağı kısımlarına iner ve burada yine metal buharına dönüşerek fırının üst bölgelerine ulaşır orada oksitlenerek karbonat haline gelirler. Böylece çevrim tamamlanmış olur.

Yüksek fırın operasyonlarında en fazla zorluk çıkaran alkaliler, K_2O ve Na_2O karbon tarafından aşağıdaki reaksiyon gereği redüklenir(Aydın,1987;Stephensen ,1973).



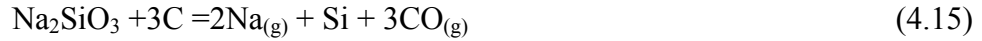
Şekil 4.2. Yüksek fırında potasyum sirkülasyonu(Hilding, 2001)



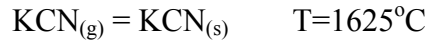
Alkali silikatların yüksek sıcaklık içeren bölgede karbon tarafından indirgenme reaksiyonları ise şu şekilde yazılabilir.



Sıcaklığın ve karbon miktarının artmasıyla alkali silikatların parçalanması sonucunda açığa çıkan SiO_2 de indirgenir.



Saf potasyum silikat 1 atm. CO basıncında 1550 °C'nin üzerinde, saf sodyum silikat ise 1700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda indirgenmekte ve CO basıncının düşmesi ile indirgenme sıcaklıkları da düşmektedir. Bundan dolayı bu reaksiyonların oluşumları fırının o bölgesindeki CO kısmi basıncına ve sıcaklığa bağlıdır. Yüksek fırında gaz akış hızının yüksek oluşundan indirgenme reaksiyonları tamamlanamaz ve alkali silikatların bir bölümü indirgenmeden cürufa geçerler. (4.12), (4.13) reaksiyonları gereği açığa çıkan alkali buharları yükselen gazla birlikte yukarı çıkarlar. Oksitleyici tüyer bölgesinin dışında, sıcaklık ve yüksek azot potansiyeli nedeniyle alkalilerin bir kısmı siyanür bileşiklerine dönüşür. Oluşan reaksiyonlar (4.16) ve (4.17)' de gösterildiği gibidir.



Janaf denge verilerine göre, potasyum siyanür tüyer bölgesinde çok az bulunur kısmi basıncı saf potasyumdan daha yüksektir. Potasyum siyanür 1625 °C'in altındaki sıcaklıkta sıvılaşır ve damlacıklar olarak gaz akışı içinde taşınır. 622°C'in altında katı partiküller halinde bulunur.

Potasyum siyanür 1625 °C'in altındaki sıcaklıklarda kararsız olduğundan dolayı yüksek fırın haznesini terk eden gazlar arasında, metalik Na ve K buharlarının yanı sıra bir miktarda alkali

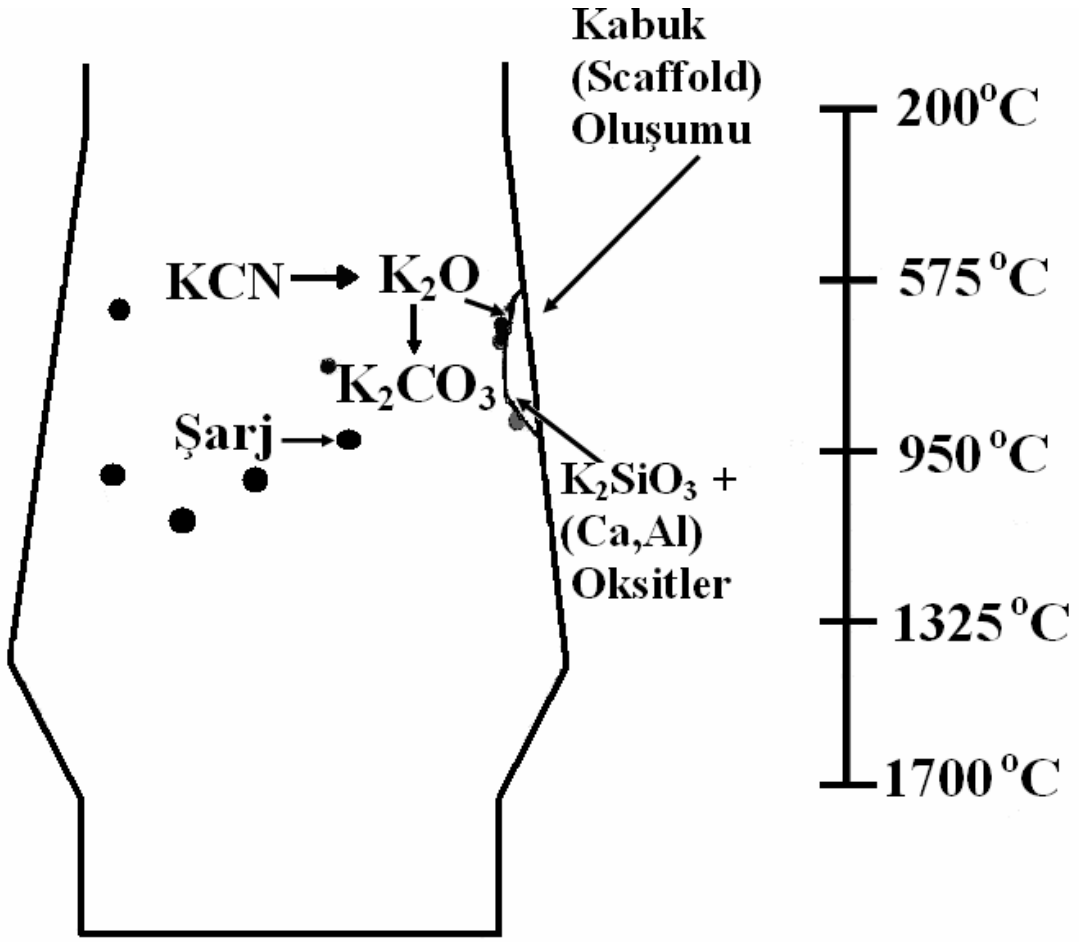
siyanür buharları olabilir. Yüksek fırının hazne, karın ve gövde bölgeleri arasında metalik buharlar, siyanürler ve karbonatlar şeklinde dolaşan alkaliler, zamanla fırın içerisinde birikerek çözümü güç problemler oluştururlar. Alkali bileşiklerin yüksek fırın duvarları üzerinde birikmeleri ve bu birikimlerin zamanla büyümesi neticesinde en önemli problemlerden biri olan kabuk (Scaffold) oluşur. Bu oluşum aşağıya inen şarjın hareketini engeller ve fırındaki sıcaklık dağılımını etkiler. Kokta yoğunlaşan alkaliler aynı zamanda kokun reaktivitesini arttırarak, yüksek fırındaki kok tüketiminin artmasına, fırının geçirgenliğinin düşmesine neden olurlar(El-Geassy vd.,1986;Aydın,1987;Davies vd.,1978; Stephensen ,1973).

Şarjdaki alkalilerin neden olduğu bir başka problemde sıvı ham demirin kükürt içeriğinin artmasına neden olmalarıdır. Yüksek fırında alkalilerin cüruf fazına alınabilmesi için asit karakterli cüruflla çalışılması gerektiğinden, sıvı ham demirdeki kükürt miktarı artmakta ve bunun sonucu olarak çelik üretiminden önce sıvı ham demirdeki kükürdün giderilmesi amacıyla harici bir kükürt giderme kademesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Diğer bir problem ise alkali siyanürlerin çevre sağlığı açısından zararlı etkileridir(Hilding, 2001;Aydın,1987). Çizelge 4.1'de Demir cevherlerinde bulunabilecek empüritelerin üst sınırları, Şekil 4.3'de ise yüksek fırında kabuk oluşumunda potasyumun ileri sürülen etkisi şematik olarak gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Demir cevherinde bulunabilecek empüritelerin üst sınırları(Aydın1987).

Element	%	Element	%
Cu	0,01	V	0,006
Pb	0,05	S	0,05
Zn	0,02	TiO ₂	0,1
As	0,01	Na ₂ O+K ₂ O	0,3
Cr	0,03	Sn	0,01
Ni	0,03		



Şekil 4.3 Yüksek Fırında kabuk oluşumunda potasyumun ileri sürülen etkisi(Hilding, 2001)

Termodinamik hesaplamalar genellikle sodyum bileşiklerinin kararlılığı potasyum bileşiklerine benzer olduğu ve sodyum bileşiklerinin etkisi daha az belirgin olduğundan, K₂SiO₃, K₂O, K₂CO₃ ve KCN gibi kararlı olan potasyum bileşikleri baz alınarak yapılır.

Demir cevher ve konsantrelerinden alkalilerin ve diğer empüritelerin giderilmesi amacıyla uygulanan yöntemlerin en önemlisi klorlayıcı buharlaştırmadır. Bu yöntem, metal oksit ve sülfürlerinden kolay oluşan ve düşük sıcaklıklarda yüksek buhar basıncına sahip metal klorürlerin oluşturulması prensibine dayanmaktadır (Bor, 1989; Aydın, 1987)

Klor metalurjisi, metal klorürlerin düşük ergime sıcaklıkları ve yüksek uçuculuk ve oksitlerden çok daha kolay oluşabilme gibi özellikleri nedeniyle son zamanlarda oldukça cazip bir yöntem olmuştur. Bir metal oksidin klorürleşme reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



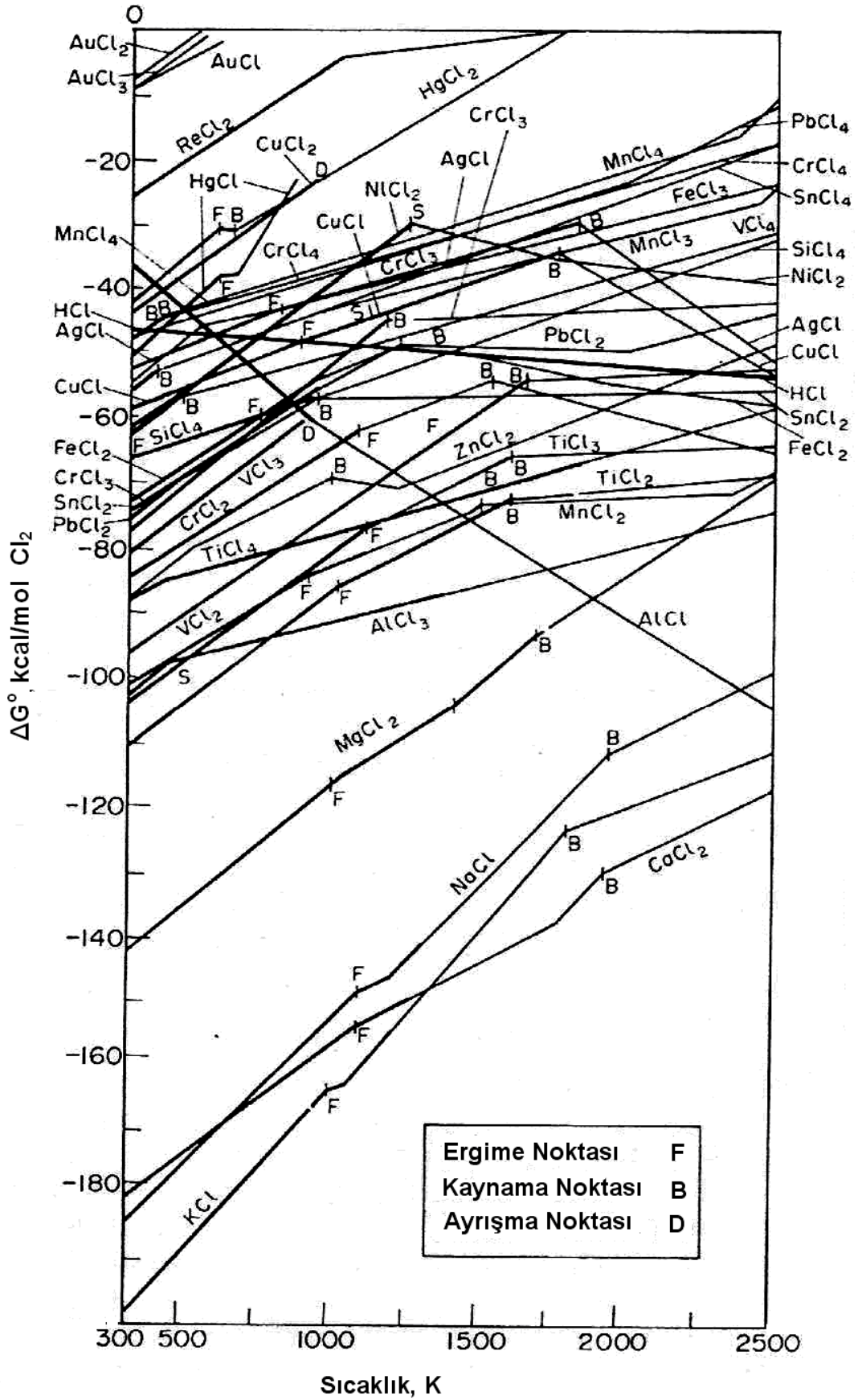
Bu reaksiyonda metal klorürün oluşması metalin klora ve oksijene olan afinitesine bağlıdır. Bu reaksiyon termodinamik olarak, reaksiyonun serbest enerji değişiminin negatif olduğu

yani metal klorürün metal oksitten daha kararlı olduğu durumlarda geçerlidir. Bu şart sağlanamadığı durumlarda ortama bir miktar karbon ilavesi yapılarak reaksiyonun klorürleşme yönünde gerçekleşmesi sağlanabilir.

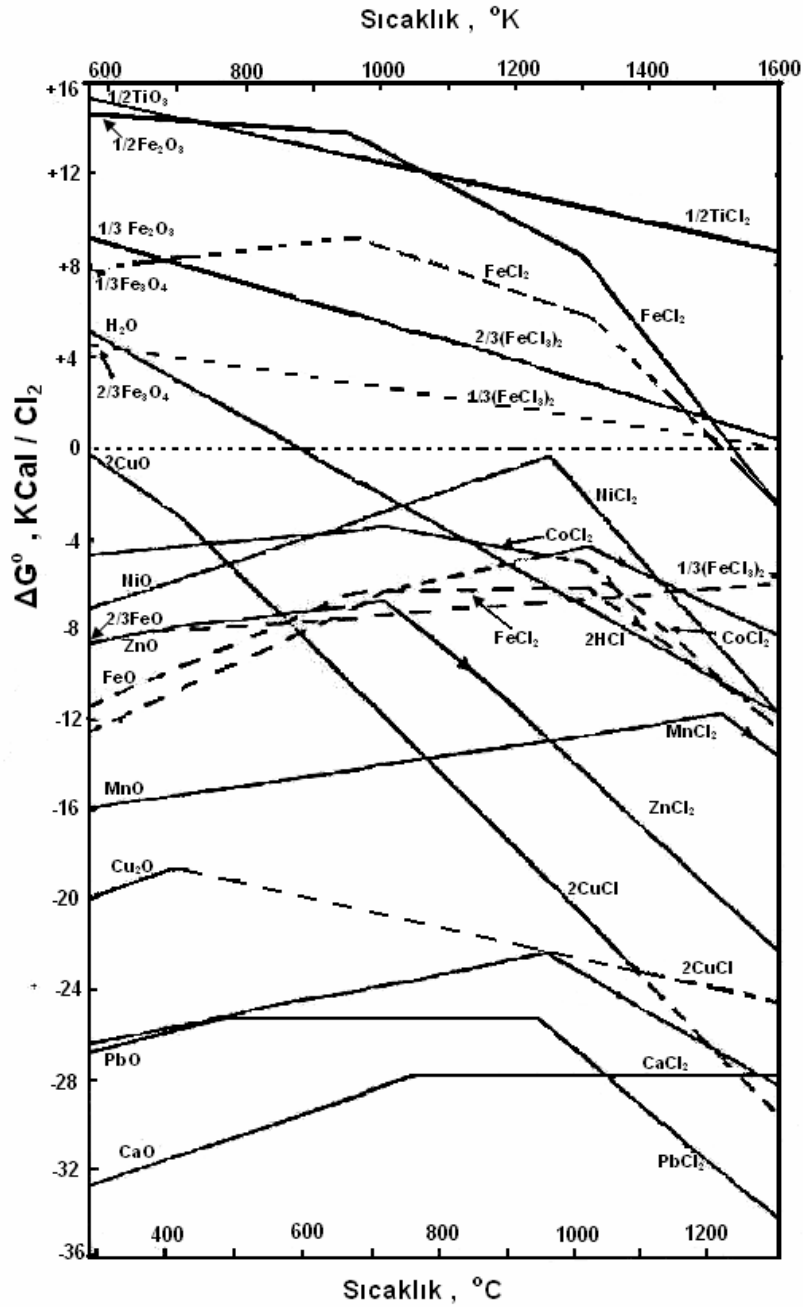


Şekil 4.4' de bazı klorürlerin oluşum serbest enerjisi, Şekil 4.5'de ise standart serbest enerji – sıcaklık diyagramında çeşitli metal oksitlerin klorürleşme reaksiyonlarına ait standart serbest enerji değişimleri gösterilmektedir. Diyagramdan da görüldüğü gibi demir cevherinde bulunan çoğu elementlerin klorür bileşiklerine dönüşebileceği görülmektedir. Pb, Zn, Cu, Cd metallerin klorürleri oksitlerine göre daha kararlı olduklarından kolaylıkla klorür bileşiklerine dönüşürler. Yine diyagramlardan da görüldüğü gibi alkali oksitlerinde klorür bileşiklerine dönüşmesi kolay olmaktadır. Demir oksitlerin klorürleşme reaksiyonlarına ait standart serbest enerji değişimleri pozitifdir. Bu nedenle klorür bileşiklerine dönüşmesi mümkün değildir.

Bu açıklamalara göre, demir cevherlerine veya demirli şarj malzemelerine klorlayıcı buharlaştırma yöntemi uygulandığında demir klorür bileşiğine dönüşmeden, demir oksit olarak kalmakta, bunların içerdiği empüriteler ise klorür bileşikleri şeklinde gazlaştırılarak yüksek oranda demir ve düşük oranda empürite içeren ürünler elde edilebilmektedir (Aydın,1987).



Şekil 4.4 Bazı klorürlerin oluşum serbest enerjisi(Hopkins,1978).



Şekil 4.5 Çeşitli metal oksitlerin klorürleşme reaksiyonlarına ait standart serbest enerji – sıcaklık diyagramı(Aydın,1987).

4.1. Demir Cevherlerindeki Empüriteleri Gidermek Amacıyla Yapılan Bazı Çalışmalar

Alkaliler yüksek fırına şarj malzemeleriyle girmekte cüruf ve baca tozlarıyla atılmaktadır. Atılamayan alkalilerin fırın içindeki sirkülasyonu sonucunda Scaffold oluşumu, kaymalı çalışma, astar ömrünün azalması gibi zararları görülmüştür. Bütün bu olumsuzluklar pik demir kalitesini, üretim miktarını ve kok tüketim oranını olumsuz yönde etkilemektedir(Erol ve Sevinç,1995).

Yüksek fırında cürüfla alkali atımı sırasında cüruf bazitesi ve cevher kok oranı düşürülmüş, cüruf hacmi arttırılmış, baca tozlarıyla atılan alkali miktarını arttırmak amacıyla da tepe sıcaklığı arttırılması yoluna gidilmiş, ve tepe sıcaklığı ortalama 280°C'ye kadar çıkarılmıştır. Bu çalışma sonucunda, yüksek fırında iyi bir ısı dengesi sağlanıldığında ve cüruf bazitesi düşürülüp miktarını arttırmakla ve düşük alev sıcaklığıyla alkalilerin büyük oranda giderilebildiği görülmüştür (Erol ve Sevinç,1995).

Yüksek fırında alkalilerin giderilmesi amacıyla yapılan başka bir çalışmada cüruf bazitesi 1,17 civarındayken cüruftaki alkali (%Na₂O +%K₂O) oranı 0,69 ve sıcak metaldeki kükürt içeriğinin %0,025 olduğu, cüruf bazitesinin 1.10'a düşürülmesi durumunda ise cüruftaki alkali oranının 0,79'a, metaldeki kükürt oranının ise 0,028'e çıktığı görülmüştür. Cüruf hacminin arttırılması ile de cürufa geçen alkali miktarının arttığı gözlenmiştir(George ve Peart, 1973)

Silindirik peletler üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada klorlayıcı buharlaştırma yöntemi uygulanarak alkaliler % 73 giderme verimiyle uzaklaştırılmışlardır. Demir cevherlerinde mevcut kükürtte %99'un üzerinde bir giderme verimi ile eser miktara indirilmiş, bunların yanı sıra demir cevherinde mevcut Cu ve Zn'nun da büyük ölçüde giderilebildiği görülmüştür(Aydın, 1987).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Demir cevherlerinde bulunan empürite ve alkalilerin, cevher yüksek fırına şarj edilmeden önce giderilmesi için yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. Yüksek fırına sevk edilmeden önce cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleriyle nispeten düşürülen alkalileri gidermek için gaz faza alınarak giderilebileceği bildirilmektedir. Klorlayıcı buharlaştırma gerek pirit (FeS_2) içindeki empüriteleri gidermek gerekse çimento üretiminde, betondaki erken bozunmalara ve genişlemeye neden olan alkalileri azaltmak için uzun zamandır kullanılmaktadır(Makinen vd.,1987;Ishimitsu vd., 1969).

Pirit küllerinde uygulanan yöntemde amaç ham cevher içindeki safsızlıkların klorlayıcı buharlaştırma yöntemi uygulayarak yapıdan uzaklaştırılmasıdır. Pirit ya da piritik cevherler ve konsantreler genellikle saf olmadıklarından demir üretiminde kullanılamazlar. 650 – 700°C de ve yüksek oksijen basıncı altında uygulanan sülfatlayıcı kavurma işleminden sonra oluşturulan hematit bünyesindeki Cu, Zn, Co, Ni gibi empüritelerin giderilmesi için klorlayıcı buharlaştırma metodu uygulanır(Makinen vd.,1987).

Daha önce yapılan çalışmalarda klorlayıcı buharlaştırma yöntemi ile safsızlıkların giderilebilmesi için yüksek sıcaklıkların gerektiği, kalsiyum klorürün belirli bir orandan fazla ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet dayanımını düşürdüğü bildirilmektedir(Eisele ve Kawatra, 2003;Aydın, 1987). Yüksek fırın öncesi demir cevherlerinin topaklaştırma işlemleri olarak adlandırılan sinterleme ve peletleme işlemleri de yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bundan dolayı deneyler iki grup halinde yapılmıştır. Birinci grup deneyler pelet üretim koşullarında, ikinci grup deneyler ise sinter harmanı üzerinde yapılmıştır.

Bu çalışmada klorlayıcı buharlaştırma yönteminin hem sinterleme aşamasında hem de küresel pelet üretim aşamasında kullanılarak demir cevheri konsantresi ve sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelerin giderilmesi yollarının araştırılması planlanmış, bu amaçla demir cevheri konsantresinden üretilen küresel peletlere klorlayıcı buharlaştırma metodu uygulanması durumunda sinterlenmiş (pişirilmiş) pelet dayanımında ve pelet gözenekliliğinde meydana getireceği olumsuzlukların giderilmesine de çalışılmıştır. Ayrıca sinter harmanında kalsiyum klorürün katı ve çözelti olarak ilavesi durumu hem tüm boyutlar karıştırılarak hazırlanan orijinal harmanda hem de boyut tasnifi yapılmış numunelerde ayrı ayrı denenmiştir.

Sinter harmanı üzerinde yapılan deneylerde kalsiyum klorür katı ve çözelti halinde ilave edilerek sinterleme işlemleri yapılmıştır.

5.1 Numunelerin Temini, Hazırlanması ve Analizi

Deneyleerde iki farklı tesisten getirilen örnekler kullanıldı. Bunlardan ilki Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş. den temin edilen sinter harmanı, ikincisi ise Erdemir Maden Ticaret A.Ş. Divriği tesislerinden temin edilen Divriği A kafa manyetit cevheri konsantresinden üretilen pelet kekidir.

Tesislerdeki sinter sahalarından örnekleme usullerine uygun olarak yaklaşık 10'ar kg ağırlığında alınan sinterlik malzeme iri parçalar halinde olduğu için önce bir çeneli kırıcı yardımıyla kırıldı. Daha sonra yine örnek alma usullerine uygun olarak içerisinden alınan yaklaşık 3 kg'lık sinter örnekleri, orijinal harman hazırlama ve partikül boyutunun etkisinin inceleneceği deneyleerde kullanılmak üzere $-0,50 + 0,35$; $-0,350 + 0,25$; $-0,25 + 0,10$ mm. ve $-0,10$ mm. eleklerden oluşan bir seri elekten elenerek farklı boyut fraksiyonlarında örnekler hazırlandı. Hazırlanmış bu sinter örnekleri iyice homojenize edilip $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulduktan sonra deneyleerde kullanılmak üzere, sıkı kapaklı kaplarda muhafaza edildi. Sinter harmanı olarak kullanılan numunenin kimyasal analizleri Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş.'de yapılmış ve kimyasal bileşimi Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Kullanılan numunelerden manyetit cevheri konsantresinin kimyasal analizi Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş.'de yapılmış ve bileşimi Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Alkali ve empürite giderici reaktif olarak kullanılan kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Merc kalitesinde %99,5 saflıkta olup deneysel çalışmalar da stokiometrik miktar hesaplanarak hem katı olarak ilave edilmiş, hem de çözelti halinde püskürtülerek kullanılmıştır.

Pelet üretimi aşamasında konsantre ve bağlayıcı olarak kullanılan bileşenlerden gelen empüriteler göz önüne alınarak stokiometrik hesaplamalar yapılmıştır. Kalsiyum klorürün katı olarak ilave edilerek yapılan deneyleerde CaCl_2 'nin nem alma özelliğinden dolayı küresel pelet üretim aşamasında düzensiz çekirdeklenme ve topaklaşma, orantısız büyüme yaş, kuru ve sinterlenmiş pelet mukavemet testlerinde stabil değerler elde edilememesi gibi nedenlerle kalsiyum klorürün pelet üretimi aşamasında çözelti olarak verilmesi gerektiği kanaati ortaya çıkmıştır.

Çizelge 5.3, Çizelge 5.4, Çizelge 5.5, Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7' de deneyleerde bağlayıcı olarak kullanılan sırası ile Na-Bentonit, uçucu kül, Ca-bentonit, zeolit ve olivinin temin edilen firmalar tarafından yapılmış olan kimyasal analizleri verilmektedir.

Çizelge 5.1. Sinter Harmanının Kimyasal Analizi

Bileşen/ Element	%	Bileşen/Element	%
Fe	53,4	Na ₂ O	0,092
SiO ₂	3,51	K ₂ O	0,159
Mn	0,61	As	0,028
Al ₂ O ₃	1,68	Cu	0,024
CaO	7,95	Zn	0,019
MgO	1,65	Pb	0,01
P	0,069	C	3,71
S	0,064	Ni	0,01
Cr	0,011		

Çizelge 5.2. Deneylerde Kullanılan Manyetit Konsantresinin Kimyasal Analizi.

Element/ Bileşim	%	Element/ Bileşim	%
Fe	68,50	Na ₂ O	0,04
SiO ₂	2,20	K ₂ O	0,07
CaO	0,60	Pb	0,01
MgO	0,58	Cu	0,02
Al ₂ O ₃	0,75	Zn	0,01
Mn	0,10	Ni	0,20
TiO ₂	-	Co	-
P	-	S	0,4

Çizelge 5.3. Na-Bentonit bağlayıcısının kimyasal analizi

Element/ Bileşik	%	Element /Bileşik	%
Fe ₂ O ₃	2,44	CaO	1,41
SiO ₂	57,08	MgO	2,14
K ₂ O	0,88	Al ₂ O ₃	18,88
% Nem	8,20	Na ₂ O	2,97

Çizelge 5.4 Bazı deneylerde bağlayıcı olarak kullanılan Bursa-Orhaneli Termik Santralinden sağlanan uçucu külün kimyasal analizi.

Element/Bileşik	%	Element/Bileşik	%
Fe ₂ O ₃	8,852	Na ₂ O	0,015
Al ₂ O ₃	18,221	K ₂ O	0,793
CaO	9,035	Zn	0,007
SiO ₂	51,45	Cu	0,007
MgO	4,056	Pb	0,009
TiO ₂	0,767	S	0,53
Zr	0,007	V	0,013
Sr	0,064	P	0,088
Ni	0,066	Co	0,004
Ba	0,088	As	0,013
B	0,035	C	0,23
Mn	0,083	Cr	0,033

Çizelge 5.5 Eczacıbaşı Esan Ltd'den temin edilen Ca bentonit analizi

Bileşen	%	Bileşen	%
SiO ₂	71,0	K ₂ O	0,7
CaO	0,8	MgO	3,0
Fe ₂ O ₃	0,8	Na ₂ O	0,3
Al ₂ O ₃	13,3	TiO ₂	0,10

Çizelge 5.6 Rota Madencilik Ltd.'den temin edilen zeolit analizi

Bileşen	%	Bileşen	%
SiO ₂	71,0	K ₂ O	2,4
CaO	3,4	MgO	1,4
Fe ₂ O ₃	1,7	Na ₂ O	0,4
Al ₂ O ₃	11,8	TiO ₂	0,10

Çizelge 5.7. Olivin analizi

Bileşen	%
SiO ₂	42,00
MgO	47,30
Fe ₂ O ₃	6,61
Al ₂ O ₃	0,13
Cr ₂ O ₃	0,23
Na ₂ O	0,035
NiO	0,15

5.2 Kullanılan Cihazlar

Şekil 5.1 de küresel peletlerin üretildiği laboratuvar ölçekli yatayla 45°'lik açı yapan eksenini etrafında 35 devir/dakika hızla dönen Multipex Marka Küresel Pelet tamburu görülmektedir.

Numuneler Şekil 5.2'de gösterilmiş olan 1500 °C'ye kadar çıkabilen Protherm marka tüp fırında hava akımında işleme tabi tutulmuşlardır. Sinterlenmiş (pişirilmiş) peletlerin mukavemet testleri Şekil 5.3'de gösterilen Mohr Bfederhoff AG marka üniversal tip Hidrolik çekme makinesinde yapıldı. Numunelerin kurutma işlemleri 250°C'a kadar çıkabilen Şekil 5.4'de gösterilen Ecocell marka etüvde yapılmıştır.



Şekil 5.1 Multipex Marka Küresel Pelet Makinesi ve Apex Vibratory Feeder marka vibratör cihazı



Şekil 5.2 Pişirme işleminin yapıldığı Protherm marka tüp Fırın



Şekil 5.3 Peletlerin mukavemet testini ölçmek için kullanılan Mohr Bfederhoff AG marka üniversal tip hidrolik çekme makinesi



Şekil 5.4 Şekillendirilen küresel peletlerin kurutma işlemlerinin yapıldığı etüv

5.3 Deneylerin Yapılışı

Küresel pelet üretimi deneyleri iki grupta yapılmıştır. Birinci grup deneylerde kalsiyum klorür katkısı yapılmadan çeşitli bağlayıcıların pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, önce %0,25, %0,5, %0,75 ve %1 kalsiyum bentonit, Ca(OH)_2 , sodyum bentonit, olivin, portland çimentosu, zeolit ve uçucu külün bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde bu bağlayıcıların tek tek kullanıldıklarında sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkileri incelenmiş, daha sonra ise %0,25, %0,50 ve %0,75 oranında uçucu külün %0,75 Ca bentonitine, yine aynı oranlardaki uçucu külün %1Ca bentonitine ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkisi, %2 uçucu küle %0,25, %0,5 ve %0,75 oranında olivin ilavesinin pelet gözenekliliğine ve sinterlenmiş pelet mukavemetine etkisi, %0,25, %0,50 ve %0,75 oranında kalsiyum bentonitin %0,75Ca(OH)₂'e ve aynı oranlardaki kalsiyum bentonitin %1 Ca(OH)₂'e ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine etkisi, %0,5 uçucu kül ve %0,25 Ca(OH)₂ sabit olarak alınıp bunlara farklı oranlarda ilave edilen Ca-bentonitin pelet gözenekliliği ve sinterlenmiş pelet mukavemetine etkisi incelenmiştir.

İkinci grup deneylerde ise konsantre ve bağlayıcılardan gelen empüriteler göz önüne alınıp, stokiometrik olarak gerekli kalsiyum klorür ilave edilerek küresel peletler üretilmiş, pelet mukavemeti ve pelet gözeneklilik değerleri açısından en uygun sonuçların alındığı bağlayıcının tespit edilmesine çalışılmıştır. Kalsiyum klorür katkılı deneylerde de, önce sadece CaCl_2 'nin tek başına bağlayıcı olarak kullanılması durumunda sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişime bakılmış, sonra stokiometrik olarak gerekli oranın 1/8 katından başlayarak ilave edilen CaCl_2 ile bağlayıcı olarak %0,7 sodyum bentoniti diğer bir deneyde CaCl_2 ile bağlayıcı olarak olivin ayrı ayrı kullanılarak sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğindeki değişim incelenmiştir. Deneylerin devamında %0,34 CaCl_2 ve %0,7 sodyum bentoniti, %0,34 CaCl_2 ve %1 sodyum bentoniti sabit alınarak pelet gözenekliliğini arttırmak ve bir aktivatör varlığında elde edileceği literatürde belirtilen yüksek mukavemet değerlerine ulaşmak için farklı oranlarda uçucu küle beraber kullanılmışlardır. Bağlayıcı olarak %0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 Ca(OH)_2 kullanılan peletteki CaCl_2 miktarına bağlı olarak pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde elde edilen olumlu sonuçlar bu bağlayıcılara %0,3 uçucu külün ilave edilmesi ve stokiometrik olarak gerekli CaCl_2 miktarının yarısından başlayarak 4 katına kadar çıkılması ile en uygun sonuçların alındığı oran belirlenmiştir.

Bağlayıcılar konsantreye ilave edilmeden önce, Waring marka karıştırıcı içine konan konsantre yaklaşık 5 dakika kadar karıştırılıp, topaklaşmaların oluşması önlenmiştir. Konsantreye

bağlayıcı ilavesi yapmadan önce arzu edilen miktarlarda uçucu kül, kalsiyum hidroksit, sodyum bentonit, kalsiyum bentonit, zeolit, olivin ve portland çimentosu gibi bağlayıcılar tartılıp ayrıldı, bu bağlayıcılar her defasında ayrı ayrı ya da ikişerli gruplar şeklinde yavaş yavaş manyetit konsantresi içine Apex marka bir vibratör yardımıyla ilave edildi. Daha sonra bağlayıcı bileşenler manyetit konsantresi ile aynı karıştırıcı içerisinde 10 dakika karıştırıldı. Peletler Şekil 5.1 de gösterilen, laboratuvar ölçekli yatayla 45°'lik açı yapan, eksenini etrafında 35 devir/dakika hızla dönen Multipex Marka Küresel Pelet tamburunda şekillendirildi. Pelet üretimi için önce 200 gr. malzeme peletleme tamburuna ilave edilerek dönen tambur içinde pelet çekirdekleri oluşturuldu. Bu çekirdekler çok az miktarda su püskürtülerek nemlendirildi, konsantre ve bağlayıcıdan oluşan karışım peletleme makinesine bağlı Apex Vibratory Feeder Laborette marka vibratör içine konularak tamburun dönmesi esnasında karışımın pelet çekirdekleri üzerine 40 gr/dak hızla beslenmesi yapılarak daha büyük peletler oluşturma işlemine başlandı. Peletler tamburdan periyodik olarak alındı ve pelet yarıçapını kontrol etmek için elendi. Bu prosedür bitmiş peletler 800-1000 gr. oluncaya kadar devam ettirildi. Daha sonra peletler 12,7-11,2 mm boyutlu eleklerle elenerek mukavemet testi için hazırlandı. Peletleme işlemi için gerekli süre 25 dakika olarak belirlendi. Şekillendirilen peletler hemen Ecocell marka etüvde 105 °C sıcaklıkta 6 saat kurutma işlemine tabi tutuldu. Kurutulmuş peletler bir kroze içerisine konularak 1500 °C'ye kadar çıkabilen Protherm marka tüp fırına kademeli olarak (25-600 °C'ye 10 dakikada, 600-1280 °C'ye 10 dakika ve 1280°C'de 40 dakika) itilerek hava akımında pişirildi. Pişirilen peletlerin termal şoka uğramamaları için yine kademeli olarak 10 dakika içerisinde fırından alındı. Sinterlenmiş (pişirilmiş) peletlerin mukavemet testleri Şekil 5.3'de gösterilen Mohr Bfederhoff AG marka universal tip Hidrolik çekme makinesinde yapıldı.

Pelet test standartlarında üretilen ham peletlerin tüm testlerinin en az 20 pelet üzerinde yapılması verilerin doğruluğu açısından çok önemli olduğu vurgulanmaktadır (Eisele ve Kawatra,2003).

Üretilen yaş peletlerin dayanımları 45 cm. den çelik bir yüzey üzerine düşürülerek kırıldığı ana kadar tekrarlanmıştır. Bu deney her defasında 20 pelet numunesi üzerinde yapılmış, kalsiyum klorür katkısı olmayan deneylerde portland çimentosu, sodyum bentonit ve kalsiyum bentonitin bağlayıcı olarak kullanıldığı peletlerin dayanımları 9-10 düşme/45cm çıkarken, diğer bağlayıcılarda bu değer ortalama olarak 4-5 düşme/45cm olarak ölçülmüştür. Kalsiyum klorür katkılı numunelerde ise sodyum bentonit, Ca(OH)₂ ve uçucu külün birlikte bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde 9-10 düşme/45cm olarak ölçülmüştür. Şekil 5.4'de gösterilen Ecocell marka etüvde 105 °C'de sıcaklıkta 6 saat kurutma işlemine tabi tutulan

peletlerin kuru mukavemetleri, kalsiyum klorür katkısı olmayan Ca(OH)₂'li numunelerin 28-30 N/Pelet olarak okunurken, diğerleri 24-26 N/Pelet olarak ölçülmüştür. Kalsiyum klorür katkılı numunelerde ise en iyi sonuçlar yaklaşık 30 N/pelet değeri ile yine sodyum bentonit, Ca(OH)₂ ve uçucu külün birlikte bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde elde edilmiştir.

Peletlerin gözeneklilikleri Ocak 1985 tarihli TS 4380 standardına göre suda kaynatma metodu uygulanarak yapıldı. 1280 °C'de pişirilmiş peletlerden 5 adet alınıp kuru olarak tartımları yapıldıktan sonra içinde 100ml. saf su bulunan behere konularak, Yellow Line marka bir hot plate üzerinde kaynayınca kadar ısıtıldı. Kaynama başladıktan 20 dakika sonra hot plate üzerinden alınan su dolu beherler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra içinden alınan peletlerin yüzeyindeki ıslaklık giderildikten sonra tartıldı, yaş ağırlıkları kayıt edildi. Suyun içinde askıda tartılarak ağırlıkları belirlendi ve aşağıdaki formüle göre pelet gözenekliliği hesaplandı.

$$\%Gözeneklilik = \frac{W - D}{W - S} \times 100$$

Burada,

W = Peletlerin Yaş Ağırlıkları

D = Peletlerin Kuru Ağırlıkları

S = Peletlerin Askıdaki Ağırlıkları

Yapılan çalışmalarda sadece alkali giderimi göz önüne alınmamış, alkali gideriminin yanı sıra pelet özelliklerinin iyileştirilmesine de çalışılmıştır. Bu nedenle sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde en uygun olan bağlayıcının seçilmesi işlemi ve daha sonrada bu bağlayıcıyla CaCl₂ ilişkisi incelenmiştir. Kalsiyum klorür katkısız pelet üretimi deneylerinde kullanılan bağlayıcıların sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğine etkileri incelenmiş, kalsiyum klorür katkılı pelet üretim deneylerinde ise mukavemet ve gözeneklilikte standart değerleri sağlayan pelet numunesinin Fe, K₂O, Na₂O, S, Cu ve Zn analizleri yapılmıştır.

Sinter harmanı üzerinde yapılan deneyler katı ve çözelti CaCl₂ ilaveli olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. Her iki deneyde de sinterlik numuneden 10 gr alınarak yüksek sıcaklıklara dayanabilen alümina zirkon kroze içerisine konularak Şekil 5.2'de gösteren 1500 °C'ye kadar çıkabilen Protherm marka tüp fırına kademeli olarak verilmiştir. Sinterleme işlemi pelet numunelerinin pişirilme işlemine benzer şekilde (25-600°C'ye 10 dakikada, 600-

1350°C' ye 10 dakika ve 1350 °C'de 30 dakika) tüp fırına itilerek 1350°C'de hava akımında yapılmıştır.

Boyut dağılımının alkali giderim verimine olan etkisinin incelenmesi amacıyla öncelikle orijinal olarak adlandırılmış olan endüstriyel boyutlardaki sinter harmanı üzerinde çalışılmış, sonra da daha önce boyut tasnifi yapılmış olan -0,50 + 0,35; -0,350 + 0,25 ; -0,25+0,10 ve-0,10 mm tane aralığındaki numuneler üzerinde çalışılmıştır. Yapılan deneylerde, sinter harmanına CaCl₂ katkısı hem katı olarak ilave edilmiş hem de çözelti olarak püskürtülmüştür.

İşlemler sonunda elde edilen numunelerde alkali giderimi için verim hesapları aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$$\%V = \frac{\text{Başlangıçtaki Miktar} - \text{Örnekte Kalan Miktar}}{\text{Başlangıçtaki Miktar}} \times 100$$

6. PELETLEME VE SİNERLEME İŞLEMLERİ SIRASINDA ALKALİ VE DİĞER SAFSIZLIKLARIN GİDERİLME DENEYLERİ VE SONUÇLARI

6.1 Küresel Pelet Üzerinde Yapılan Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Mevcut çalışmanın amacı, klorlayıcı buharlaştırma yönteminin hem sinterleme aşamasında hem de küresel pelet üretim aşamasında uygulanarak demir cevheri konsantresi ve sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelere giderilmesi yollarının araştırılmasıdır. Bu amaçla demir cevheri konsantresinden üretilen küresel peletlere klorlayıcı buharlaştırma metodu uygulanması durumunda sinterlenmiş pelet dayanımında ve pelet gözenekliliğinde meydana gelecek olumsuzlukların giderilmesine de çalışılmıştır.

Kalsiyum klorürün alkali empüriteler sodyum ve potasyum ile reaksiyona giren bir katkı malzemesi olduğu bilinmektedir. Yapılan bu çalışmada önce kalsiyum klorür katkısı olmadan sinterlenmiş pelet dayanımı ve pelet gözenekliliğine çeşitli bağlayıcıların etkisinin incelenmesi, daha sonra da empürite ve alkali giderimi amacıyla kullanılacak kalsiyum klorürün birlikte kullanılabileceği bağlayıcının ya da bağlayıcı kombinasyonlarının seçilmesi planlanmıştır.

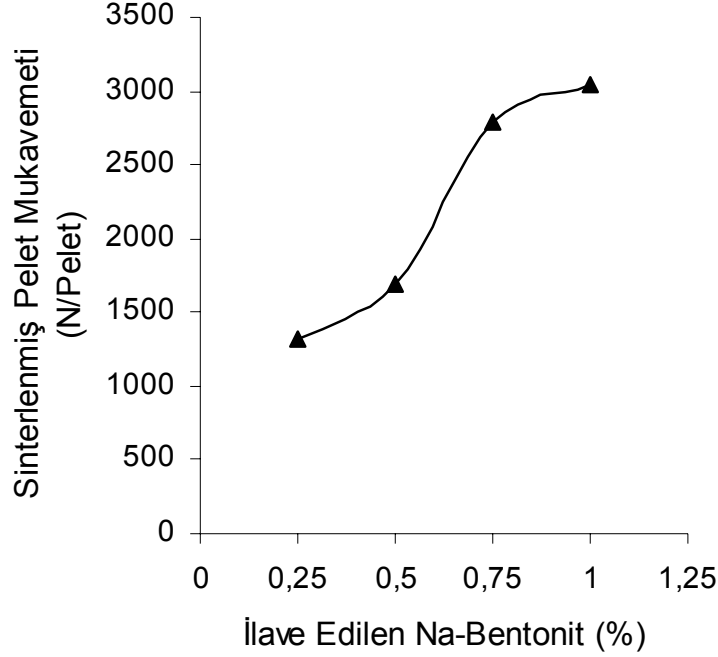
6.1.1 CaCl₂ Katkısız Yapılan Peletleme Deneyleri ve Sonuçları

Killerin kristal yapıları onların bir yönde yarılmalarına izin verir. Killerin birçok türü bu nedenle ya yapraklı bir görünümde ya da plaka şeklindedir. Bu mineraller SiO₄ tetrahedral yapılarından oluşur. Bu yapılarla yerleşmiş çeşitli zıt iyonlar yapılar üzerindeki aşırı yükü nötralize ederler ve tabakalar içerisinde birbirleriyle bağ yaparlar. Killerin içerisindeki bu tabakalar çok zayıf olarak bağlıdır ve ıslatıldıklarında kolayca birbirinden ayrılırlar. Özellikle değişebilir katyonu sodyum olan sodyum bentonitin çok iyi bağlayıcılık görevi yapmasının nedeni de budur. Killer suyun içerisinde kolaylıkla ya yoğun olarak plastik kitle ya da çok ince bölünmüş plakeler olarak dağılırlar. Kil çamuru kurutulduğunda plakeler mekanik veya elektrostatik olarak, bir bağlayıcı rolünü üstlenerek yüzeye bağlanabilirler.

Endüstriyel uygulamalarda en fazla kullanılan sodyum bentonitin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde(Şekil-6.1), sodyum bentonit oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemetinde artışın olması beklenmelidir. Sodyum bentonit smektit minerallerinden montmorillonitten oluşan bir kildir. Smektit kristallerindeki bu kristal tabakalar elektrostatik dengesizlik oluşturduklarından izomorf bir kimyasal yapıya sahiptirler. Bunun nedeni kristalin yüzeyindeki negatif potansiyeldir. Bu adsorpsiyon ve plakalar arasındaki zayıf bağlar suyun tabakalar arasına girmesine izin vermekte ve smektit mineralinin kristal kafesinde

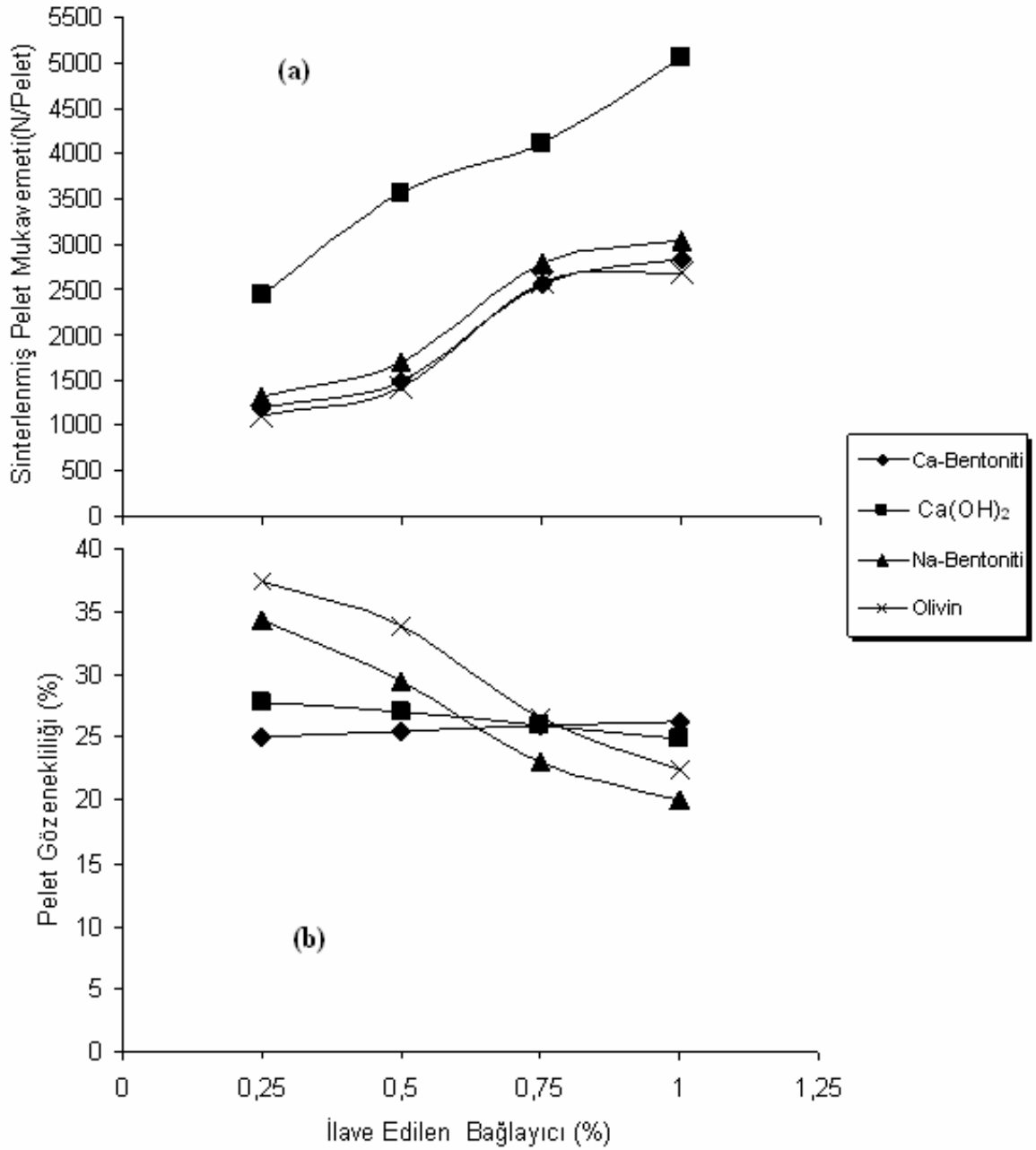
genişlemeye neden olmaktadır. Değişebilen katyonu en fazla sodyum olan sodyum bentonit suyun adsorbsiyonunu kolaylaştırmakta bu adsorbsiyon güçlü bir kabarma (şişme) basıncı oluşturmakta ve manyetit taneciklerinin birbirlerine bağlanıp topaklaşmalarını sağlamaktadır.

Dolayısıyla mukavemet değerlerinde 1324 N/Pelet'den 3040 N/Pelet'e artış, bentonit oranının %0,25'den %1'e doğru arttırılmasıyla açıklanabilir.



Şekil 6.1 %0,25-1 arasında değişen oranlarda Na bentonitinin kullanılması sonucu pelet mukavemetindeki değişim

Kalsiyum bentonit, Kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), olivin, portland çimentosu, zeolit ve Bursa Orhaneli Termik Santralinden temin edilmiş olan uçucu kül gibi bağlayıcılar ile Divriği manyetit konsantresinden hazırlanmış numunelerin sinterlenmesi sonucu pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkilerinin incelenmesi amacıyla sodyum bentonit ile yapılan çalışmalara benzer şekilde, %0,25-1 arasında değişen oranlarda bağlayıcı ilavesi yapılmış ve 1280 °C'de 1 saat boyunca hava akımında pişirildikten sonra pelet mukavemetleri (Şekil 6.2.(a)) ve pelet gözeneklilikleri (Şekil 6.2 (b)) incelenmiştir.



Şekil 6.2 Bağlayıcı olarak kullanılan Ca- bentonit, Ca(OH)₂, Na- bentonit ve olivinin (a)sinterlenmiş pelet mukavemetine (b) pelet gözenekliliğine etkileri

Kalsiyum bentonit, sodyum bentonit, kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ve olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde, en iyi mukavemet değeri kalsiyum hidroksitli numunelerde elde edilirken, en iyi pelet gözenekliliğine ise olivinle yapılan çalışmalarda ulaşılmıştır.

1200°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda silikatların, kalsiyum oksit, FeO ve diğer gang minerallerinin varlığında cevher taneciklerinin arasında ergimiş halde bulunan cüruf köprüleri oluşur ve bunlar soğuma sonrası cevher tanelerini tutarlar. CaO ve Fe₂O₃ arasında oluşan

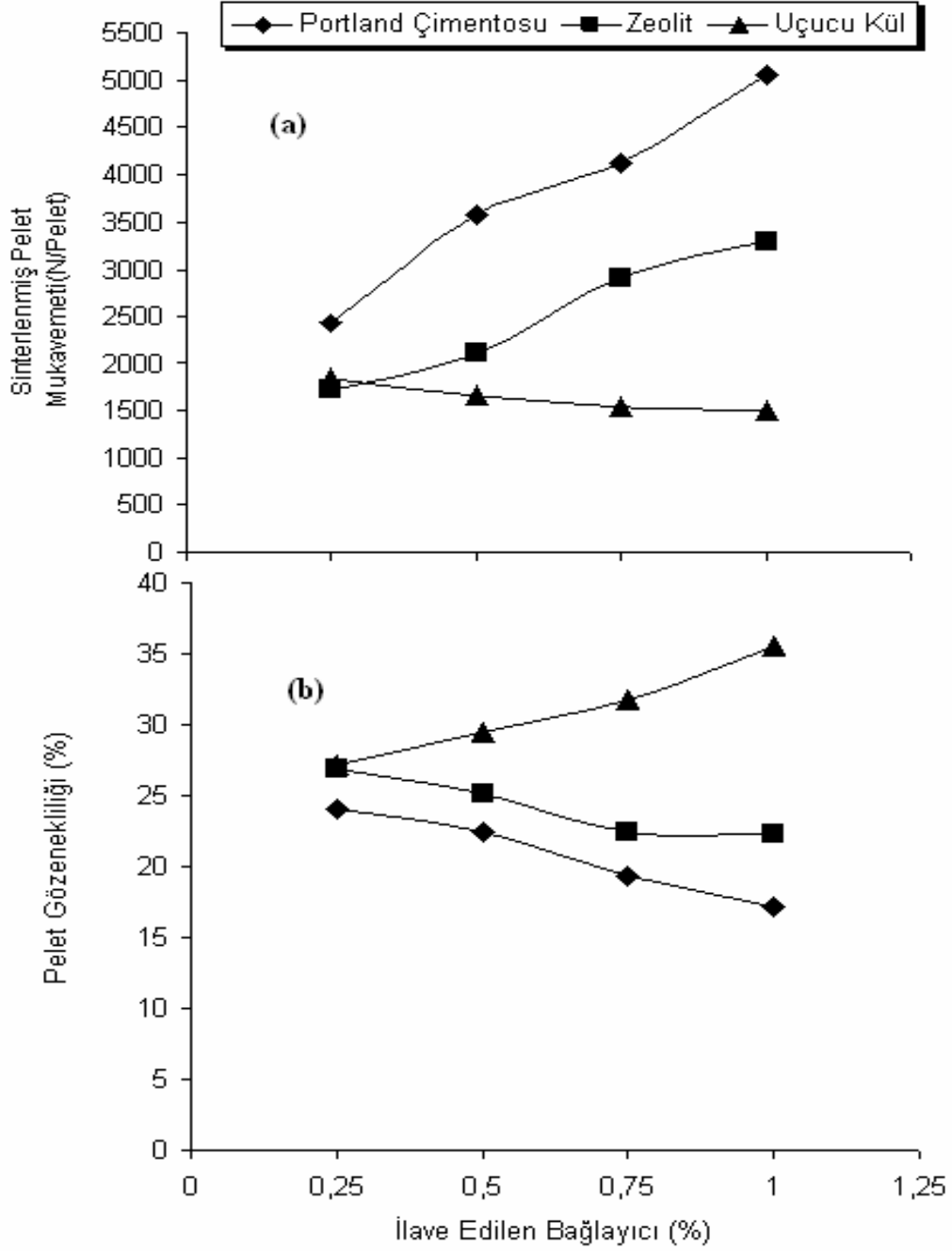
silikat bağı köprüleri yeniden kristalleşme köprülerine göre daha zayıftır. Pişirme sırasında yeterli hava yoksa manyetit kristallerinin rekristalizasyonu oluşacaktır.

Kalsiyum hidroksitin cüruf ergiyik miktarını arttırması dolayısıyla sinterlenmiş pelet mukavemetinde yüksek değerler elde edilirken, pelet gözenekliliğinde ortalama %26,5'lik bir değer elde edilmiştir.

Olivinle yapılan çalışmalarda pelet gözenekliliğinde tatmin edici değerlere ulaşılmıştır. Düşük reaktifliğe sahip olivin peletleme çalışmasında yaş peletlerin oksidasyonu sırasında yüksek sıcaklıklara çıkılmasına neden olur. Yapılan çalışmalarda %1 olivin ilavesinin sinterlenmiş pelet dayanımında 2697 N/Pelet bir değer elde edilmesine, ancak daha düşük oranlarda olivin ilavesinin diğer bağlayıcılara kıyasla daha düşük mukavemet değerleri elde edilmesine neden olduğu görülmüştür. Olivinin içinde bulunan MgO, manyetitle manyetit/manyezoferrit katı çözeltisi oluşturmak üzere reaksiyona girer ve CaO ve SiO₂'e nazaran daha az cüruf oluşturur. %0,25 ile %1 arasında olivin ilave edilerek üretilen peletlerde sinterlenmiş pelet mukavemetinde sırasıyla 1108 N/Pelet, 1422 N/Pelet, 2579 N/Pelet ve 2697 N/Pelet mukavemet değerleri elde edilirken, pelet gözenekliliğinde ise %37,4, %33,9, %26,5 ve %22,5 değerleri elde edilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda pelet gözenekliliğinde %22–35 arasında, sinterlenmiş pelet mukavemetinin ise minimum 2450 N/Pelet değerinde olması istenmektedir. %0,75 olivin ilavesinin bu şartları sağladığı görülmektedir.

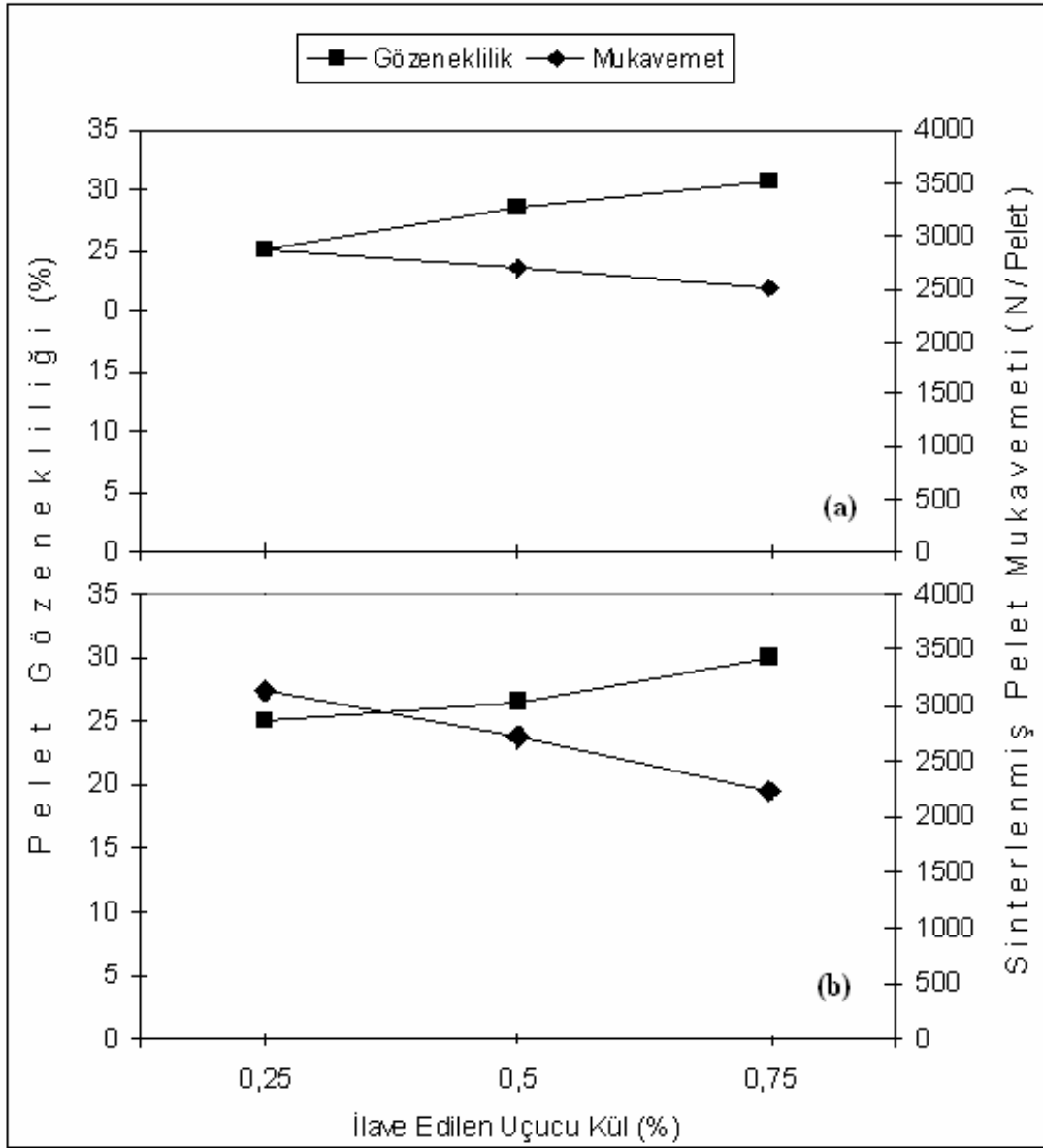
Kalsiyum bentonitinin %1'lik dozajda bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde sinterlenmiş pelet mukavemetinde 2844 N/Pelet, pelet gözenekliliğinde ise %26,2 gibi bir değer elde edilmiştir. Sinterlenmiş pelet mukavemetinde 3010 N/Pelet, pelet gözenekliliğinde ise %19,9 değere ulaşılan sodyum bentonitli deneylerle kalsiyum bentonitli çalışmalar karşılaştırıldığında mukavemet bakımından sodyum bentonitinin daha etkin olduğu görülmektedir.

Sinterlenmiş pelette mukavemetin yanı sıra gözenekliliğinde kabul edilebilir değerlerde olması istenir. Pelet mukavemetindeki iyileşme, silikat bağlarından kaynaklanmakta ve gözeneklilik değerlerinin kabul edilebilir sınırların altında kalmasına neden olmaktadır. Peletlerden beklenen temel özelliklerden birisi olan redüklenebilirlik ve katı-gaz reaksiyonlarının en iyi verimle yüksek fırında gerçekleşmesi için peletin mukavemetinin de göz önünde bulundurularak porozitesinin optimize edilerek % 22 ile % 35 arasında olması gerekmektedir. Her iki parametrenin de standartları yakalayabilmesi amacıyla portland çimentosu, zeolit ve uçucu kül gibi bağlayıcılar ile konsantrenin peletlenmesi deneylerine devam edilmiştir.



Şekil 6.3 Bağlayıcı olarak kullanılan portland çimentosu, zeolit ve uçucu külün
(a) sinterlenmiş pelet mukavemetine (b) pelet gözenekliliğine etkileri

Sinterlenmiş pelet dayanımları göz önüne alındığında en iyi sonuçların portland çimentosunda elde edildiği, uçucu külün tek başına kullanılması durumunda ise kabul edilebilir mukavemet standartlarının çok altında değerlerin elde edildiği Şekil 6.3 (a)'da görülmektedir. Gözeneklilik değerlerinde ise uçucu külün artan oranıyla %35,6 değerine ulaşılmıştır. Ancak peletlerin yaş mukavemetlerinde, portland çimentosu, sodyum bentonit ve kalsiyum bentonit ile hazırlanmış pelet numunelerinin ortalama 9-10 düşme/45cm'den sonra kırıldığı gözlenirken diğer bağlayıcılarda bu değer 4-5 düşme/45cm olarak ölçülmüştür.

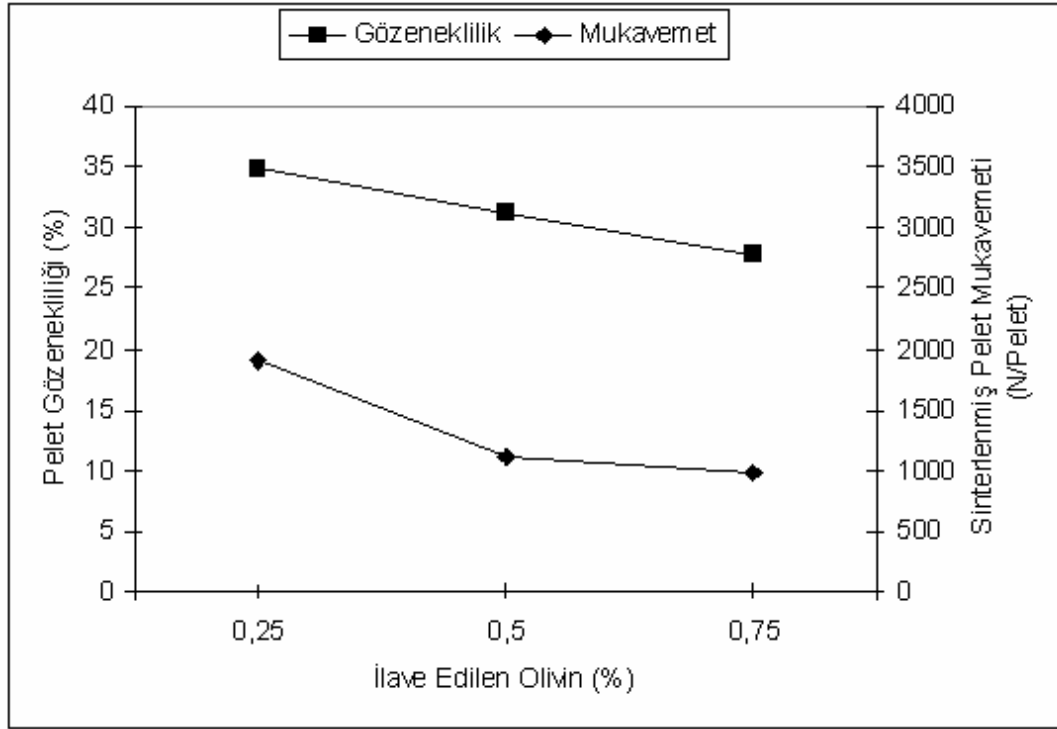


Şekil 6.4 %0,25, %0,50 ve %0,75 oranında uçucu külün (a) %0,75 Ca bentonitine, (b) %1 Ca bentonitine ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkisi

Pelet gözenekliliğinde olumlu sonuçların elde edilmesi, uçucu külün mukavemeti artırıcı rol oynayabilecek başka bir bağlayıcı ile kombinasyonunun denenmesi gerektiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Yapılan çalışmalarda ilk olarak Ca-bentoniti - uçucu kül kombinasyonu denenmiş, önce Ca-bentoniti %0,75 olarak, bir sonraki çalışmada ise %1 olarak alınmış ve bu oranlara %0,25-0,50 ve 0,75 oranında uçucu kül ilavesi yapılmıştır(Şekil 6.4(a) ve (b)). Uçucu kül bünyesinde bulunan karbon her ne kadar sinterleşme reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda başlamasına ve cüruf bağlarının oluşmasına katkıda bulunuyorsa, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça uçucu bileşenlerin pelet bünyesinden ayrılmasıyla gözenekliliğin artmasına yol açarken mukavemetin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir.

%0,75 Ca- bentonitine, %0,25, %0,50 ve %0,75 oranlarında ilave edilen uçucu kül oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet dayanımında sırasıyla, 2873 N/Pelet, 2687 N/Pelet ve 2520 N/Pelet değerler elde edilirken, pelet gözenekliliğinde %25,1, %28,7 ve %30,7 gibi hiçte küçümsenmeyecek değerler elde edilmiştir. Ancak %1 Ca- bentonitine ilave edilen uçucu külün oranındaki artışa bağlı olarak sinterlenmiş pelet dayanımında sırasıyla, 3128 N/Pelet, 2716 N/Pelet ve 2236 N/Pelet elde edilmesi, pelet gözenekliliğinde %25,0, %26,5 ve %30,0 değerlere ulaşılması, artan uçucu kül oranının sinterlenmiş pelet dayanımına olumsuz yönde bir etkisinin olduğunu göstermektedir. %0,50 uçucu külün, %0,75 Ca-bentonitine ilave edilmesi durumunda, pelet gözenekliliğinde ve sinterlenmiş pelet dayanımında makul değerler elde edilmesini sağlamaktadır. Pelet mukavemetindeki artışla ters orantılı olarak pelet gözenekliliğindeki düşüş dikkate değerdir. Sıcaklık arttıkça manyetit kristallerinin köşe ve sınırlarında hematit kristalleri oluşmakta oksitlenmeden ötürü kristal yüzeyindeki atomların hareket kabiliyeti artmakta buna bağlı olarak da cevher taneciklerinin birbirine bağlanma eğilimleri artmaktadır. Oluşan bağlar cüruf bağları olup CaO ve Fe₂O₃ arasında olmaktadır. Kalsiyum bentonitin artan oranıyla bağ kuvvetlerinin artması sinterleşmenin ileri safhalarında diffüzyonal bağların oluşumuna bağlı olarak sıkı bir yapı oluşturmakta ve gözeneklilikte azalmaya neden olmaktadır.

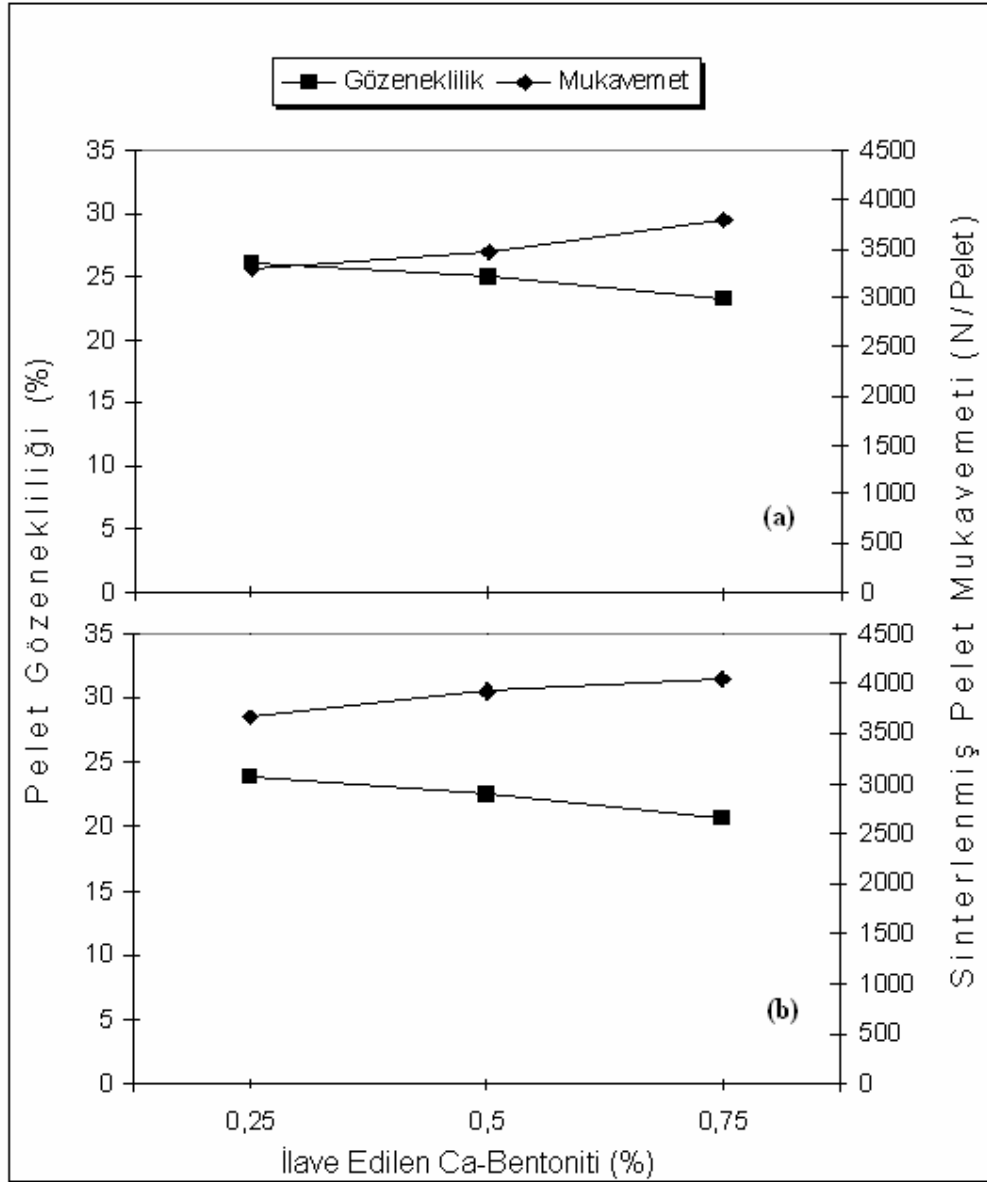
%2 uçucu külün %0,25-0,75 arasında değişen oranlarda olivin ile birlikte kullanıldıkları deneylerde (Şekil 6.5) sinterlenmiş pelet dayanımında 1912 N/Pelet, 1108 N/Pelet ve 981 N/Pelet değerleri elde edilirken, pelet gözenekliliğinde sırasıyla %34,8, %31,3 ve %27,8 gibi yüksek değerler elde edilmiştir. Bu ikilinin bir arada kullanılması durumunda olivin oranına bağlı olarak hem sinterlenmiş pelet dayanımında hem de pelet gözenekliliğinde bir düşüş olması dikkate değerdir.



Şekil 6.5 %2 Uçucu küle %0,25, 0,5 ve 0,75 oranında olivin ilavesinin pelet gözenekliliğinde ve sinterlenmiş pelet mukavemetine etkisi.

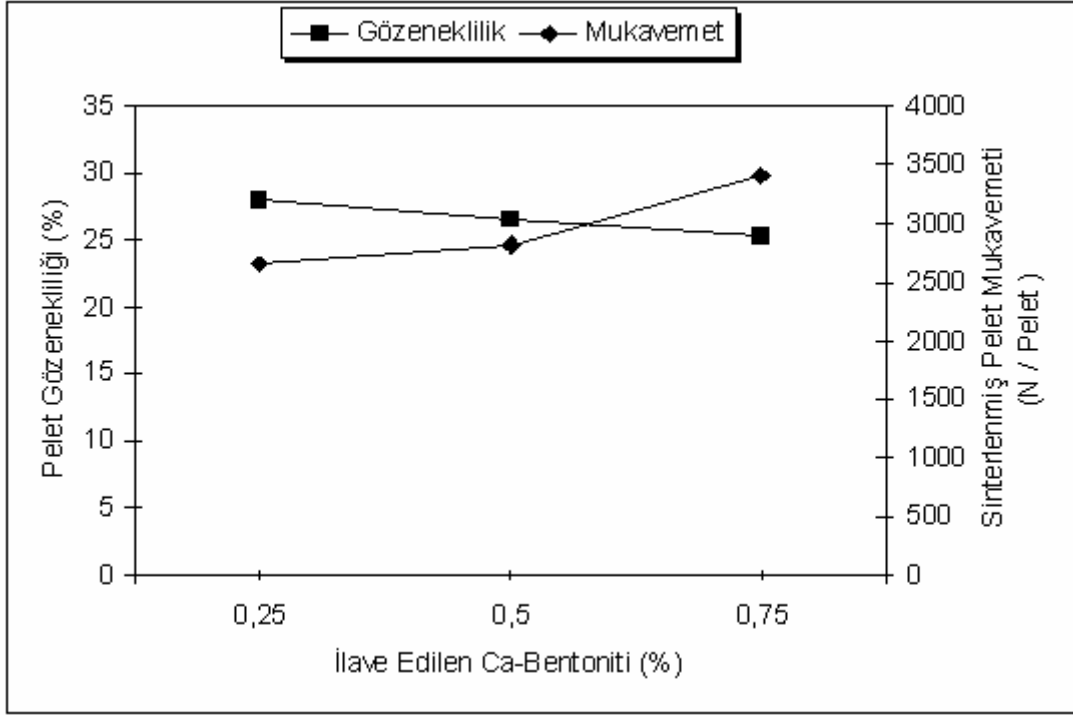
Olivinin değişebilir katyonu daha çok magnezyumdur ve çok az su absorbe edebilir. Bu nedenle olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde diğer bağlayıcılara nazaran, sinterlenmiş pelet dayanımında kabul edilebilir değerlere ulaşamamıştır. Uçucu külün ise ancak aktivatör varlığında iyi bir bağlayıcı olabileceği bilindiğine göre, olivin- uçucu kül kombinasyonunda elde edilen bu mukavemet değerleri şaşırtıcı değildir.

%0,25, %0,50 ve %0,75 oranında kalsiyum bentonitinin %0,75Ca(OH)₂'e (Şekil 6.6 (a)) ve %1 Ca(OH)₂'e (Şekil 6.6 (b)) ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkisi görülmektedir. %0,75 Ca(OH)₂'e %0,25, 0,5 ve 0,75 oranlarında Ca-bentoniti ilave edilerek üretilen peletlerde Ca bentonit oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemetinde sırasıyla 3295 N/Pelet, 3462 N/Pelet ve 3785 N/Pelet değerleri elde edilirken, pelet gözenekliliğindeki %26,1'den %23,2'ye kadar bir düşüş olduğu, %1Ca(OH)₂'e aynı dozajda Ca-bentonitin ilave edilmesi sonucu sinterlenmiş pelet mukavemetinde 3785 N/Pelet değerinden, 4040 N/Pelet değerine ulaşılmıştır. Ancak pelet gözenekliliğinde, difüzyonal bağların oluşumundan dolayı bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 6.6 %0,25, %0.50 ve %0,75 oranında kalsiyum bentonitinin (a)%0,75Ca(OH)₂'e (b) %1 Ca(OH)₂'e ilave edilmesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkisi

Şekil 6.7'de %0,5 Uçucu kül %0,25 Ca(OH)₂'e farklı oranlarda Ca- Bentonitinin ilave edilmesi durumunda pelet gözenekliliği ve sinterlenmiş pelet mukavemetinde meydana getirdiği değişikliği göstermektedir. Silika ve kalsiyum oksit içeren bir sistemde cüruf bağ kuvvetlerinin artması dolayısıyla sinterlenmiş pelet mukavemetinde artış olacaktır.

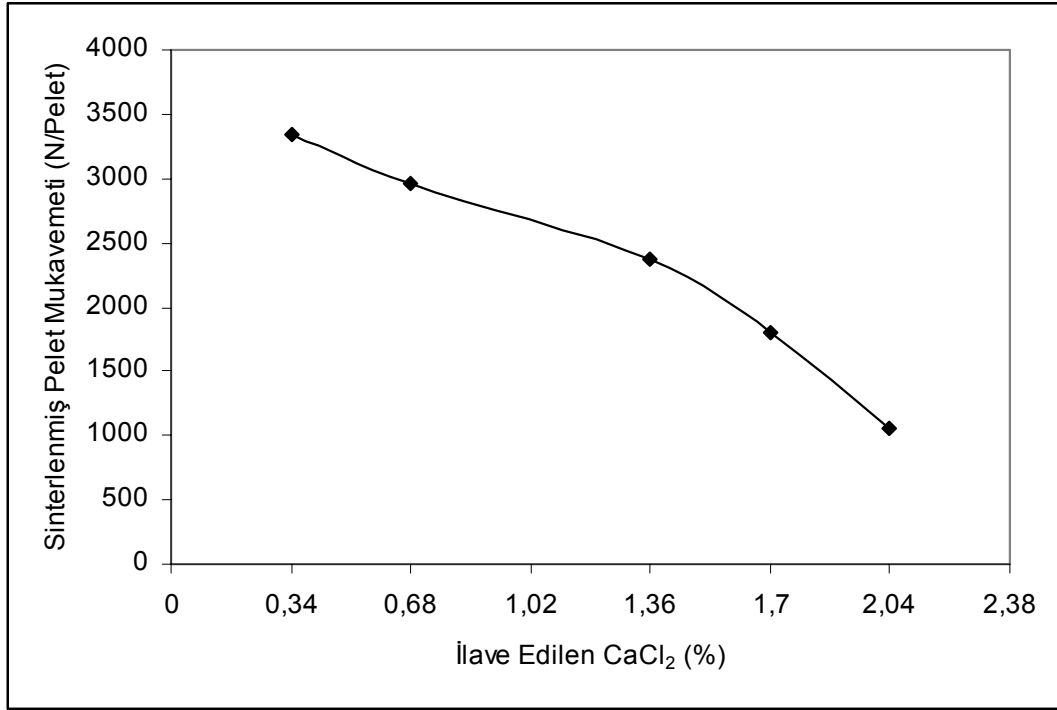


Şekil 6.7 %0,5 Uçucu kül %0,25 Ca(OH)₂'e ilave edilen Ca- bentonit oranının pelet gözenekliliği ve sinterlenmiş pelet mukavemetine etkisi.

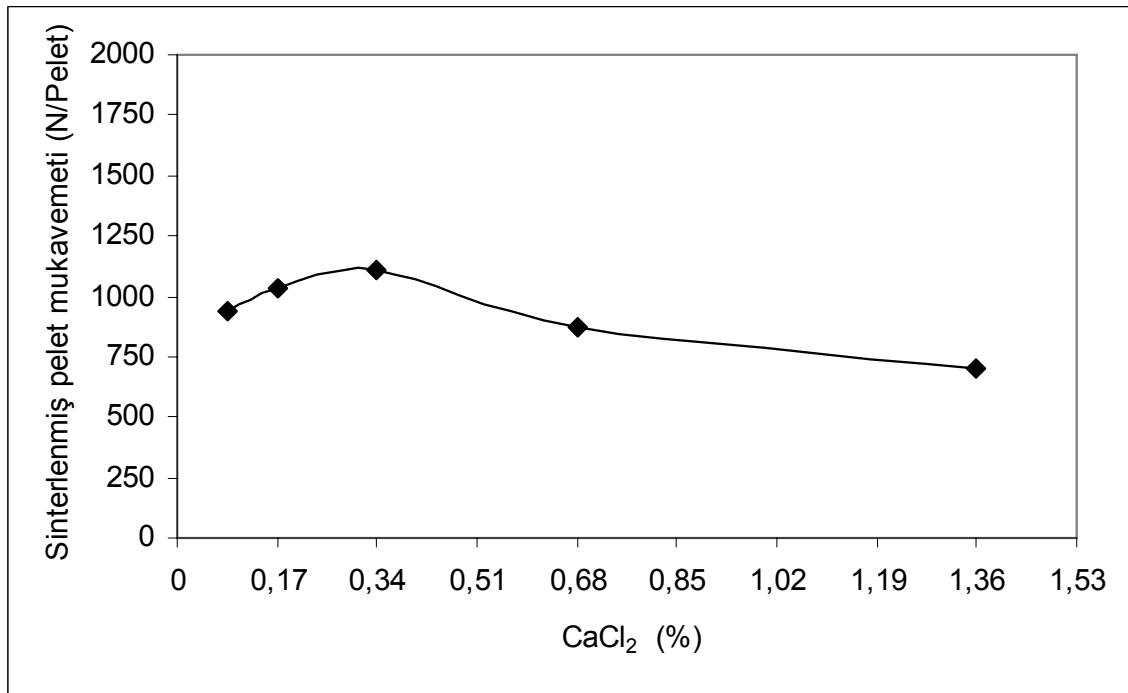
CaCl₂ katkısız yapılan deneylerde sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği açısından en iyi sonuçların %0,5 uçucu kül ve %0,25 Ca(OH)₂'e %0,25 Ca bentoniti ilavesi ile elde edilen 2648 N/Pelet mukavemet değeri ve %27,9 gözeneklilik değeri olduğu ortaya konulmuştur.

6.1.2 CaCl₂ Katkılı Yapılan Peletleme Deneyleri ve Sonuçları

Alkali ve empüritelere giderilmesi amacıyla stokiometrik olarak gerekli kalsiyum klorürün katı olarak ilave edildiği ön denemelerde küresel pelet mukavemetinde ilave edilen kalsiyum klorür oranına bağlı olarak önemli ölçüde düşüş olduğu görülmektedir (Şekil 6.8). Kalsiyum klorür ilavesi yapıldıktan sonra pişirilen numunelerde Cu, Pb, Zn gibi metaller ve alkaliler kalsiyum klorürle reaksiyona girmekte ve klorür gazları halinde ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bu durum pelet mukavemetindeki azalmanın nedenini açıklamaktadır. Küresel pelet numunelerinin hazırlanması aşamasında katı olarak ilave edilen kalsiyum klorürün çok hızlı nem alma özelliğinden dolayı küresel pelet üretim aşamasında düzensiz çekirdeklenme ve topaklaşma, orantısız büyüme 20 pelet numunesi üzerinde yapılan mukavemet testlerinde yaş, kuru ve sinterlenmiş pelet dayanımında stabil değerler elde edilememesi, 1280 °C'de yapılan pişirme işlemi esnasında peletlerde kırılma ve çatlamaların oluşması gibi nedenlerle kalsiyum klorürün çözelti olarak verilmesine karar verilmiştir.



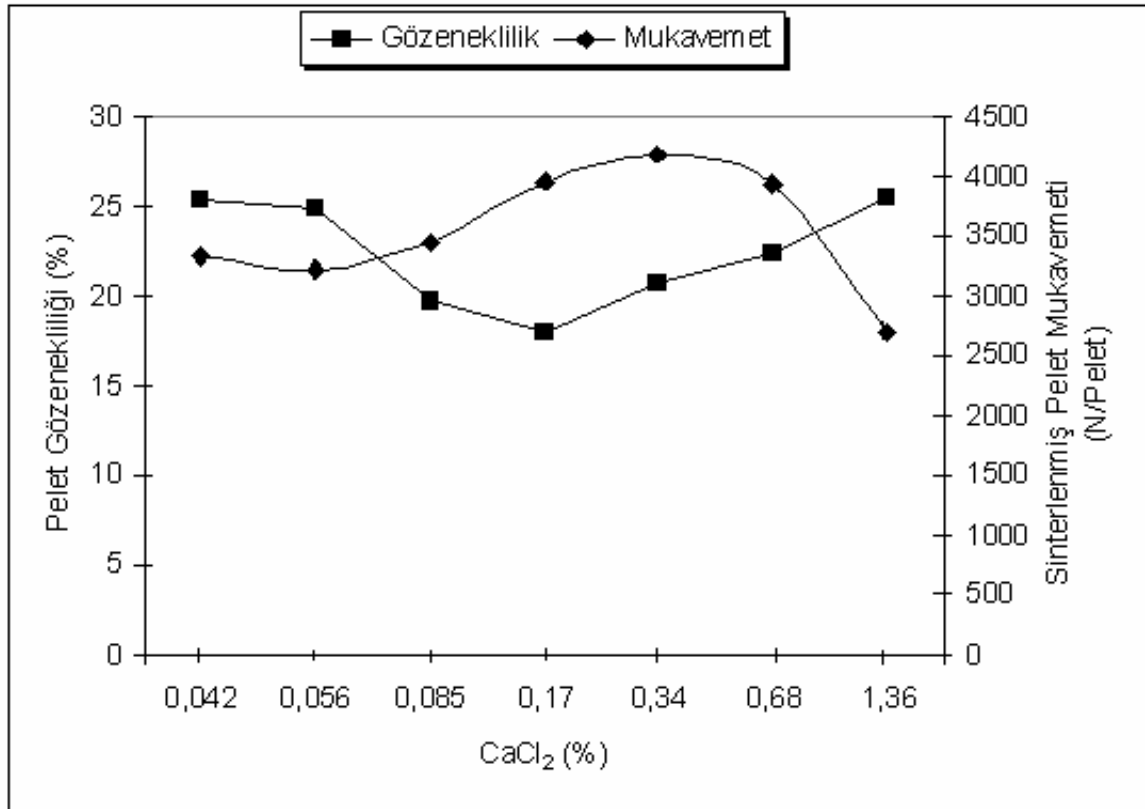
Şekil 6.8 Bağlayıcı olarak sodyum bentoniti (%0,7) kullanılan peletlerde katı olarak ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişim.



Şekil 6.9 Herhangi bir bağlayıcı kullanmadan sadece CaCl₂'nin çözelti halinde püskürtülmesi durumunda sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişim.

Herhangi bir bağlayıcı kullanmaksızın yapılan deneylerde sadece %0,085-%1,36 arasında CaCl_2 bağlayıcı olarak kullanılmış ve mukavemet değerlerine bakılmıştır (Şekil 6.9). Pelet mukavemetinde %0,34'lük CaCl_2 ilavesine kadar önce 941 N/Pelet mukavemet değerinden 1108 N/Pelet mukavemet değerine yükselmiş, %0,34'den sonra düşmeye başlamış, %1,36'luk ilavede 706 N/Pelet oluncaya kadar bu düşüş devam etmiştir.

Daha önce yapılmış çalışmalardan CaCl_2 'ün belirli miktarda ilavesinin aktivatör görevi yaptığı ve sinterlenmiş pelet mukavemetinde iyi sonuçlar verdiği ancak belirli bir dozajın üzerine çıktığında hem yaş pelet mukavemetinde hem de sinterlenmiş pelet mukavemet değerlerinde olumsuzluklara neden olduğu bilinmektedir. Buradan yola çıkarak, pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde olumsuzluklara yol açmayacak CaCl_2 miktarını belirlenmesi amacıyla stokiometrik olarak gerekli CaCl_2 'ün 1/8 katından başlayarak, daha önce yapılmış çalışmalarda en iyi verimin alındığı stokiometrik miktarın 4 katına kadar CaCl_2 çözelti halinde püskürtülmüş, bağlayıcı olarak da %0,7 Na bentoniti seçilmiştir (Şekil 6.10).

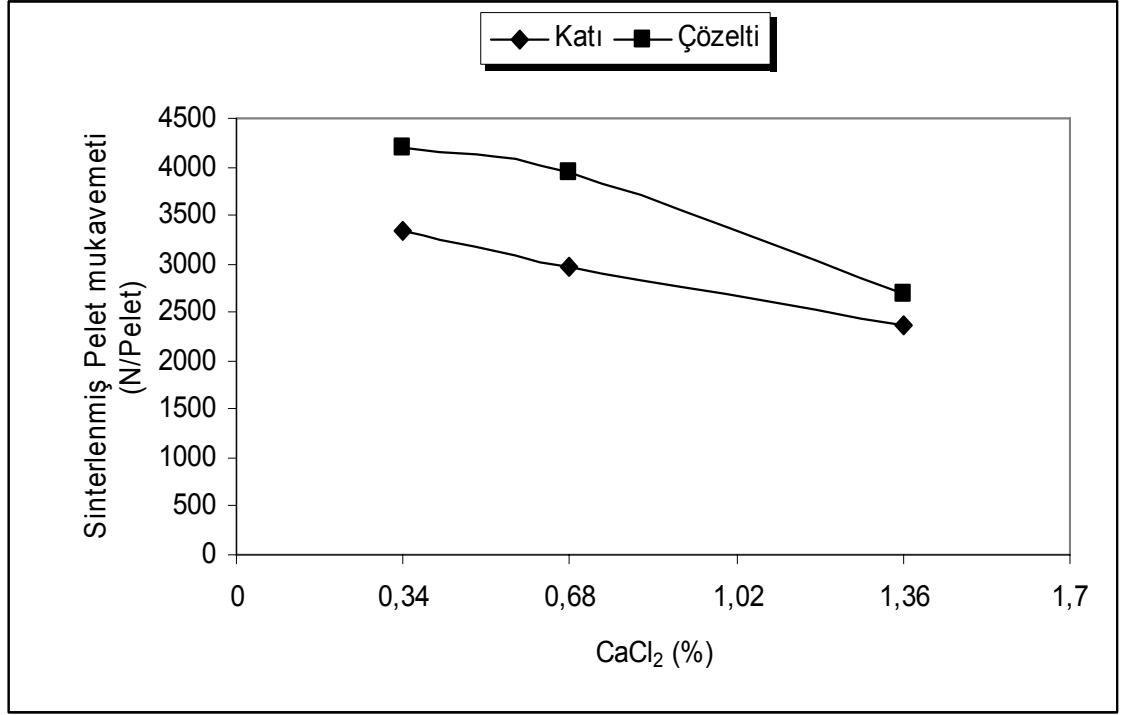


Şekil 6.10 %0,7 Na bentonitin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişiklik.

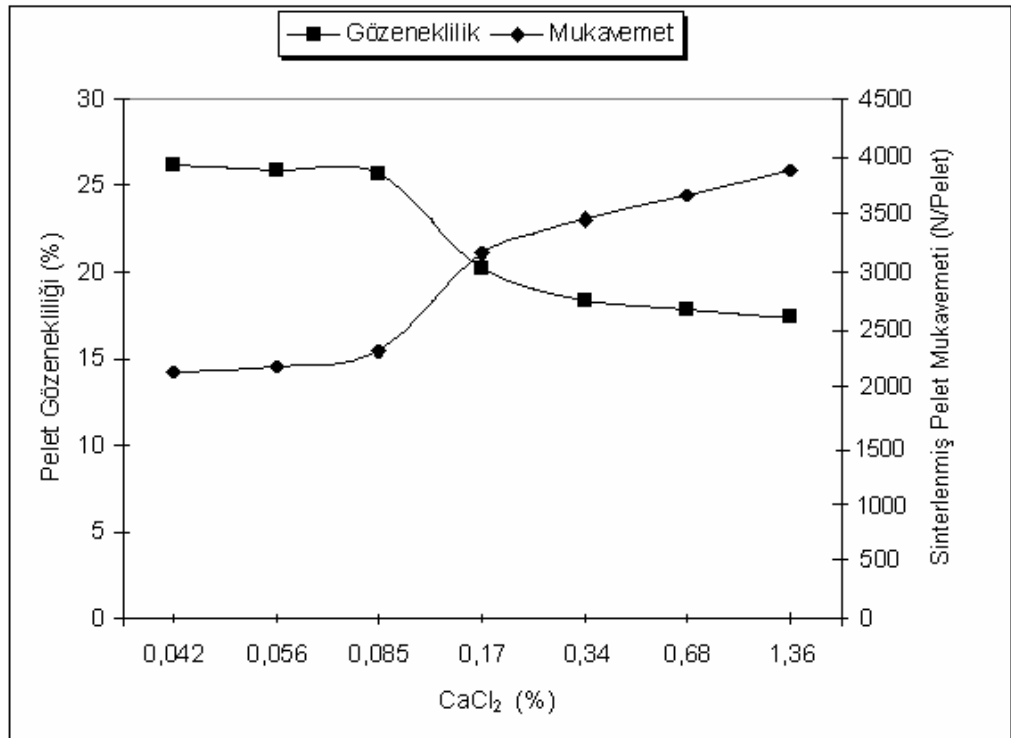
Şekil 6.10'da görüldüğü gibi %0,7 Na bentonit bağlayıcılı konsantreye küresel pelet üretimi sırasında stokiometrik miktarın 2 katına kadar çözelti halinde ilave edilen kalsiyum klorürün, sinterlenmiş pelet mukavemetinde olumlu sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Ancak gerekli miktarın 4 katı ilave edilmesi durumunda artan kalsiyum klorür miktarına bağlı olarak pelet mukavemetinde düşüş olduğu gözlenmiştir. % 0,042 CaCl₂ ilave edilen numunelerde, 3324 N/Pelet, %0,340 (stokiometrik miktara denk) CaCl₂ ilavesiyle 4187 N/Pelet mukavemet değeri, %20,7 pelet gözenekliliği değerleri elde edilmiştir. Ancak CaCl₂'nin %1,36 (stokiometrik miktarın 4 katı) ilave edilmesi sonucu, 2687 N/Pelet mukavemet, %25,5 gözeneklilik değeri elde edilmiştir.

CaCl₂'ün aktivatör görevi yapmakta ve pozolan gibi bağlayıcılarla kullanıldığında sinterlenmiş pelet dayanımını arttırmaktadır. Ancak belirli bir miktarın üzerindeki Ca(OH)₂, CaCl₂ gibi çözünebilir kalsiyum kaynaklı ilavelerin Na- bentonitinin bağlanma özelliğini düşürücü etkileri olmaktadır. Çünkü kalsiyum kaynaklı bir bağlayıcı ile beraber kullanılması durumunda Na bentonitinin değişebilir Na katyonları, Ca⁺² katyonları ile yer değiştirmekte ve kalsiyum bentonite dönüşmektedir.

Kalsiyum klorürün çözelti ya da katı olarak ilavesinin pelet mukavemetine etkisini görmek için Şekil 6.11'de, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'nun karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 6.9'de stokiometrik miktarın 4 katına kadar kalsiyum klorür katı olarak ilave edilmiş ve pelet mukavemetinde 1804 N/Peletlik değer elde edilirken, çözelti olarak ilave edilen kalsiyum klorürün aynı miktarına karşılık 2687 N/Peletlik bir mukavemet değeri elde edilmiştir. Çözelti olarak ilave edilen CaCl₂'nin konsantre ile daha etkin bir şekilde reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.11 %0,7 Na bentonite katı ve çözelti olarak ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişim

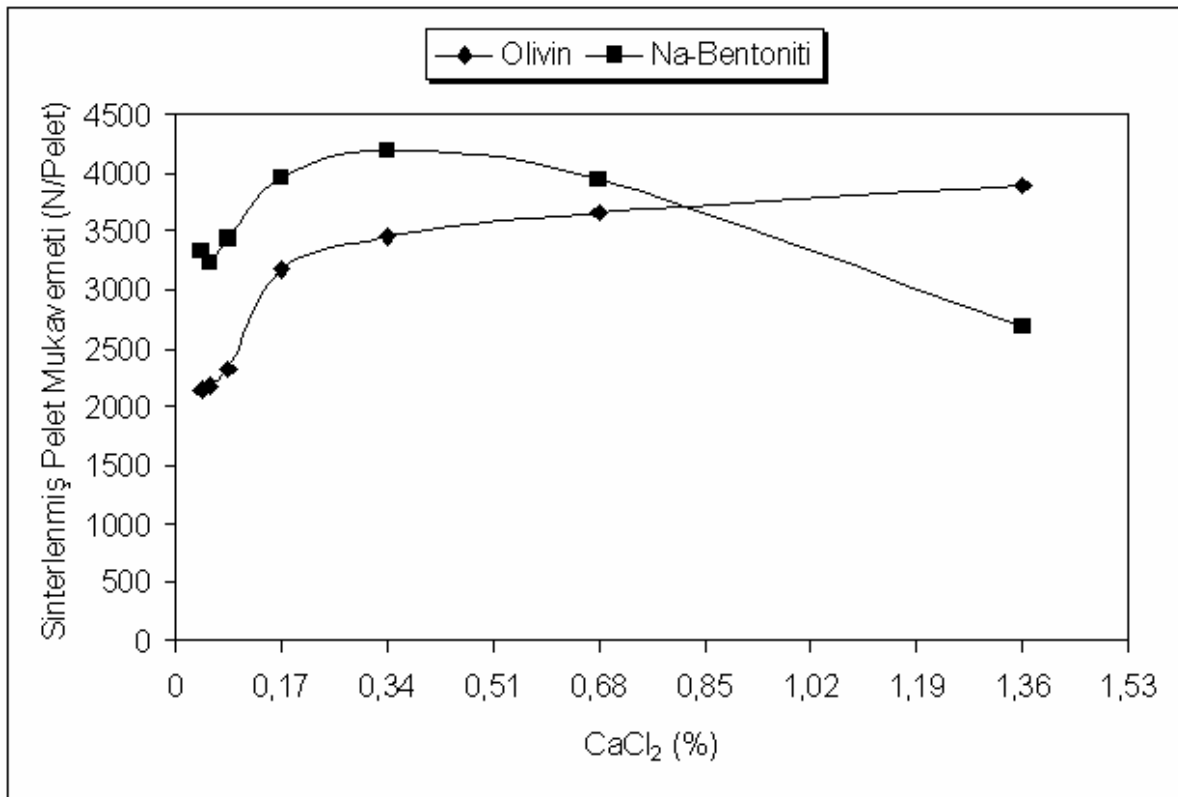


Şekil 6.12 %0,7 olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde çözelti halinde ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişiklik.

%0,7 olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde %1,36 CaCl₂ ilave edildiğinde sinterlenmiş pelet mukavemetinde 2138 N/Pelet değeri elde edilirken, %0,17 CaCl₂ ilavesi ile 3883 N/Pelet değerine yükselmiş ancak pelet gözenekliliğinde CaCl₂ oranındaki artışa bağlı olarak %26,2 değerinden %17,3' lere kadar bir düşüş meydana gelmektedir. Olivinin içinde bulunan MgO'nun, manyetitle manyetit/manezoferrit katı çözültisi oluşturmak üzere reaksiyona girip, CaO ve SiO₂'e nazaran daha az cüruf oluşturduğunu ve olivinin bağlayıcı olarak denendiği CaCl₂ katkısız deneylerde bu nedenden dolayı yeterli mukavemet elde edilemediğini belirtmiştik. Burada elde edilen yüksek mukavemet değerlerinin olivin bünyesindeki SiO₂ ve ilave edilen CaCl₂'nin yüksek sıcaklıklarda (6.1) reaksiyonuna göre parçalanarak CaO'ya dönüşmesi ve bu iki bileşenin Fe₂O₃ ile yaptıkları silikat bağlarının, manyetit/manezoferrit oluşumunu engellediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



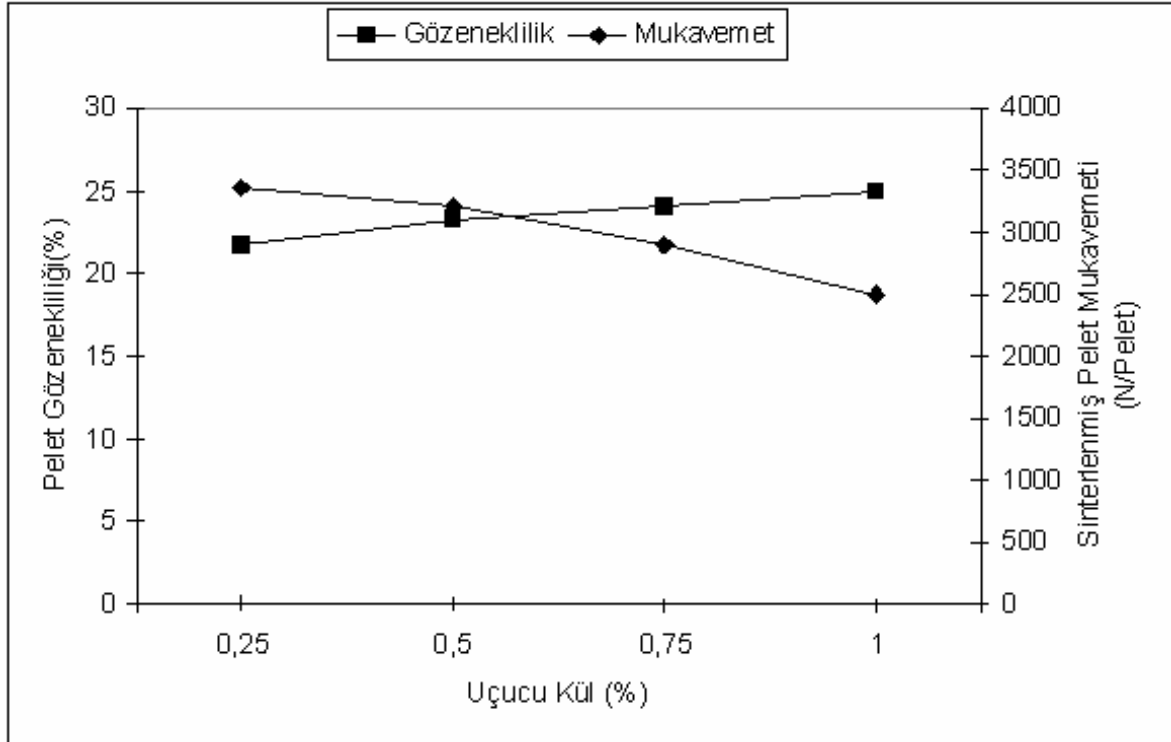
Olivinle elde edilen bu mukavemet değerleri, en fazla kullanılan bağlayıcı türü olan sodyum bentoniti ile yapılan deneylerde elde edilen mukavemet değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.13), CaCl₂ ile birlikte olivinin daha iyi bağlayıcılık görevi gördüğü anlaşılmaktadır.



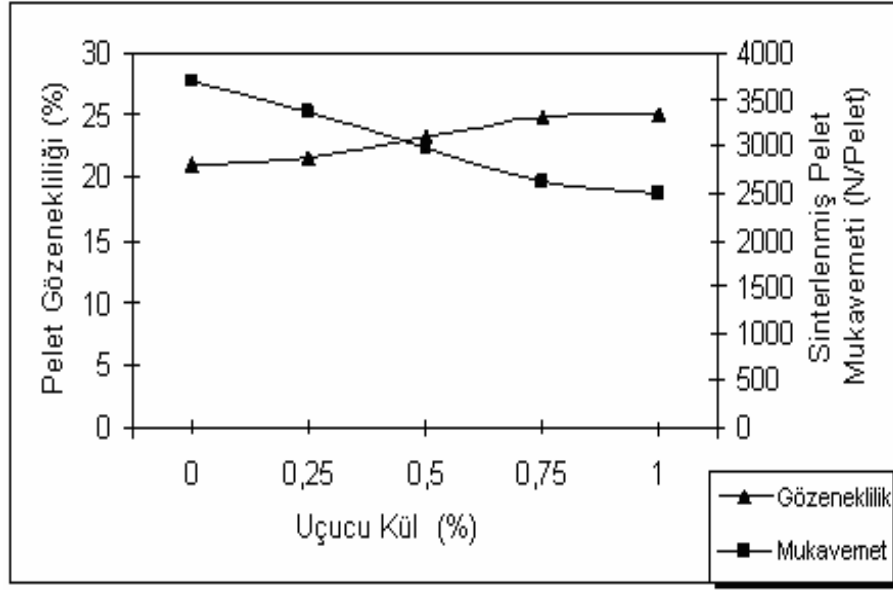
Şekil 6.13 %0,7 olivinin ve %0,7 Na bentonitinin ayrı ayrı bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğindeki değişiklik.

Bu çalışmalardan yola çıkarak, alkali giderici olarak en ideal CaCl_2 miktarının stokiometrik miktara denk ilave edilmesi gerektiği sonucuna varılabilir.

Bu nedenle CaCl_2 miktarının %0,34 (stokiometrik miktara denk) sabit alınarak yapılan başka bir deneyde ise bağlayıcı olarak %0,7 sodyum bentonit (Şekil 6.14) ve %1 sodyum bentonitine (Şekil 6.15) değişik oranlarda uçucu kül ilavesi yapılmış, uçucu külün aktivatör varlığında ulaşılacağı düşünülen yüksek mukavemet değerlerinin elde edilmesine çalışılmıştır.



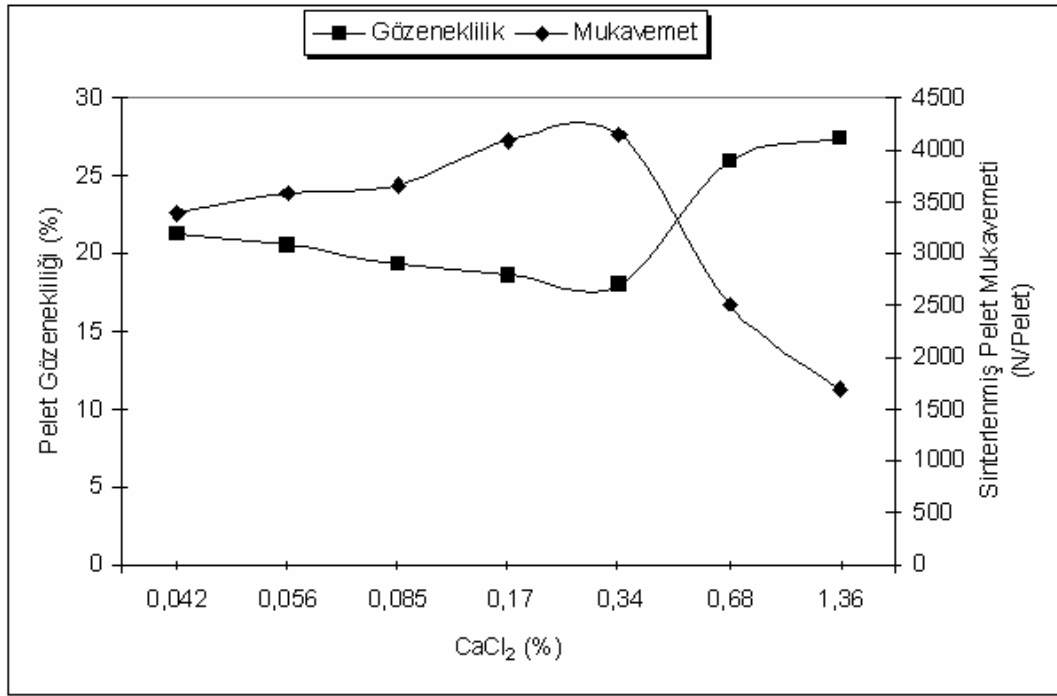
Şekil 6.14 % 0,34 CaCl_2 ile bağlayıcı olarak %0,7 sodyum bentonitine ilave edilen uçucu kül oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişim.



Şekil 6.15 % 0,34 CaCl_2 ile bağlayıcı olarak % 1 sodyum bentonitine ilave edilen uçucu kül oranına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişim.

%0,34 CaCl_2 ve %0,7 sodyum bentoniti sabit alınıp, %0,25, %0,50, %0,75 ve %1 uçucu kül ilave edildiği çalışmalarda sırasıyla 3364 N/Pelet, 3207 N/Pelet, 2903 N/Pelet ve 2501 N/Pelet, mukavemet değerleri elde edilmiş, %20,0, %25,4, %26,0 ve %26,7'lik gözeneklilik değerleri elde edilmiştir. %0,34 CaCl_2 ve %1 sodyum bentonitine %0,25, %0,50, %0,75 ve %1 uçucu kül ilave edildiği çalışmalarda ise sinterlenmiş pelet mukavemetinde en fazla 3687 N/Pelet mukavemet değeri uçucu külün %1 ilave edildiği deneyde kayıt edilirken, bu mukavemet değerine karşılık gelen pelet gözenekliliği %21,1 olarak ölçülmüştür. Peletlerin 45 cm. düşme testlerinde de uçucu küle yapılan küresel peletlerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Higroskopik (nem çekme) özellikteki kalsiyum klorür reaksiyonun daha uzun sürmesine izin verir. Çözelti olarak ilave edilen kalsiyum klorür Ca iyonu ilave eder ve kalsiyum silikatların bağlanma oluşumlarını artırır. Kalsiyum asetat, kalsiyum nitrat veya kalsiyum klorür gibi bileşikler pozolanik reaksiyonu hızlandırmakta ve bu nedenle de pozolanik malzemelerin bağlayıcı olarak kullanıldığı peletlerde yüksek mukavemet değerleri elde edilebilmektedir.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in tek başına bağlayıcı olarak kullanıldığında elde edilen yüksek mukavemet değerlerinden dolayı, sodyum bentoniti ile beraber kullanıldığında sinterlenmiş pelet mukavemetinde ne gibi sonuçlar doğuracağını görebilmek maksadıyla bağlayıcı olarak %0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmış ve %0,042-%1,36 arasında farklı oranlarda CaCl_2 ilave edilerek küresel peletler üretilmiştir. Üretilen küresel peletlerin sinterlenmiş pelet dayanımları ve pelet gözenekliliklerinde meydana gelen değişiklik Şekil 6.16'da verilmiştir.

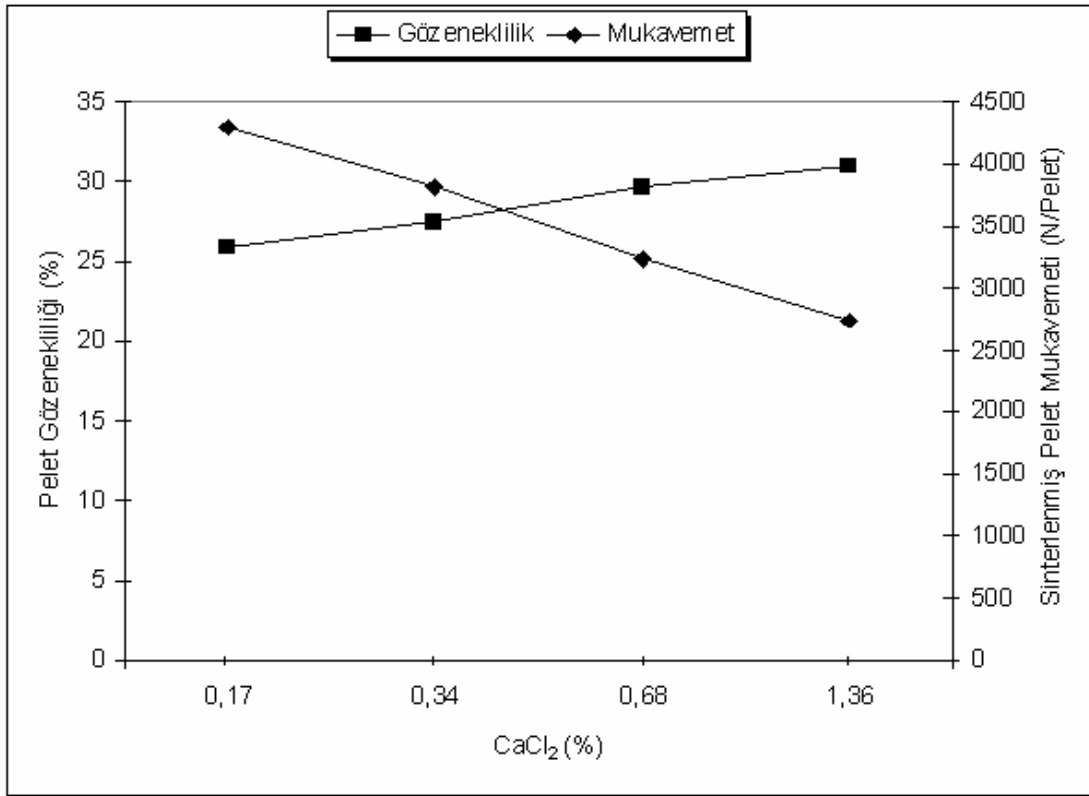


Şekil 6.16 Bağlayıcı olarak %0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 Ca(OH)₂'in kullanıldığı ve %0,042-%1,36 arasında CaCl₂ ilave edilen numunelerde pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelen değişiklik.

%0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 Ca(OH)₂ kullanılarak üretilen küresel peletlerde %0,042-0,34 arasında ilave edilen CaCl₂ miktarına bağlı olarak sinterlenmiş pelet mukavemetinde sırasıyla, 3393 N/Pelet, 3589 N/Pelet 3658 N/Pelet 4080 N/Pelet ve 4148 N/Pelet değerlerine doğru bir artış olurken, %0,34 CaCl₂ ilavesinden sonra 1687 N/Pelet değerine düşüş olmuştur. Pelet gözenekliliğinde ise, sırasıyla %21,2, %20,5, %19,3, %18,6, %18,0 değerden, %0,68 ve %1,36 CaCl₂ ilavesinde %25,9 ve %27,3 değerleri kayıt edilmiştir.

Pelet mukavemetinde %0,042-0,34 arasındaki CaCl₂ ilavesinin sinterlenmiş pelet mukavemetine olumlu etkisine rağmen, pelet gözenekliliğinde aynı etkiyi göstermemektedir. Pelet gözenekliliğinde standart değerleri yakalayabilmek için başka bir alternatifte başvurulması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Kalsiyum klorür katkısız deneylerde kullanılan uçucu külün pelet gözenekliliğinde olumlu yönde meydana getirdiği değişiklik ve literatürde CaCl₂ - Ca(OH)₂ gibi aktivatörlerin varlığında sinterlenmiş pelet mukavemet değerlerinde elde edileceği belirtilen olumlu sonuçlarından yola çıkarak, bağlayıcı olarak %0,3Ca(OH)₂, %0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 uçucu küle %0,17- 1,36 arasında CaCl₂ ilave edilerek üretilen küresel peletlerin sinterlenmiş pelet mukavemetlerinde ve pelet gözenekliliklerindeki değişim incelenmiştir (Şekil 6.17).



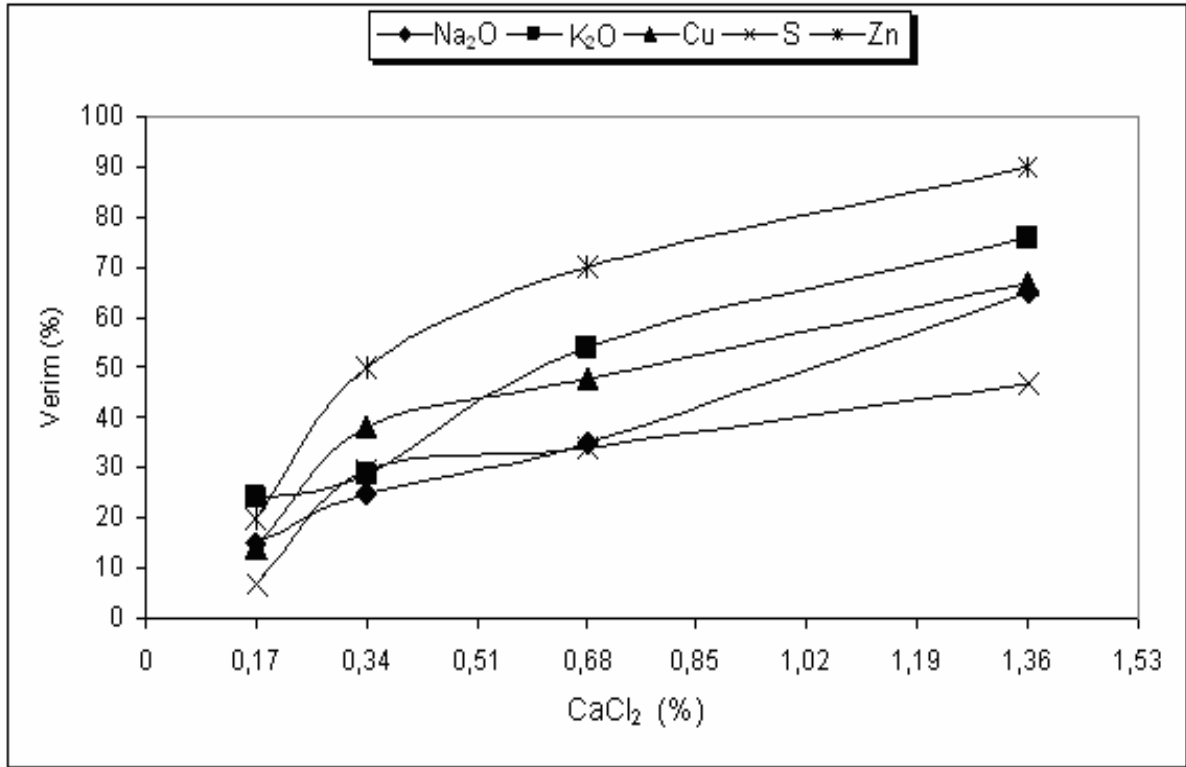
Şekil 6.17 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen numunelerde CaCl₂ oranına bağlı olarak pelet mukavemetinde ve pelet gözenekliliğindeki değişim.

%0,17-%1,36 arasında CaCl₂ ilavesi sonucu sinterlenmiş pelet mukavemetinde sırasıyla 4295, 3805, 3236 ve 2726 N/Pelet değerleri elde edilmiş, pelet gözenekliliğinde ise %25,9, %27,4, %29,6, %31,0 değerlerine ulaşılmıştır. Kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorür ile pozolanik baca külünün tepkimeye gireceği ve amorf bir kalsiyum silikat hidrat jel üretmek için kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorürün hızlandırıcı görevi göreceği bilinmektedir. Uçucu külün bağlayıcı görevini en iyi bir şekilde yerine getirebilmesi için karbon içeriğinin %1,84 - %6,87 arasında olması gerekmektedir. Deneylerde Bursa Orhaneli termik santralinden sağlanan uçucu külün yapılan analizinde %0,23 karbon olduğu belirlenmiştir. Uçucu külün tek başına kullanıldığı deneylerde arzu edilen mukavemet değerlerinin elde edilememesi bu sonuca bağlanabilir.

Yapılan çalışmalar sonucunda gerek sinterlenmiş pelet mukavemeti gerekse pelet gözenekliliği açısından CaCl₂ ile kullanılabilir en uygun bağlayıcı bileşiminin %0,5 Na-bentoniti, %0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu kül olduğudur. Bu numunelerin Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş.'de yapılan analizlerinde Çizelge 6.1'deki sonuçlar elde edilmiştir.

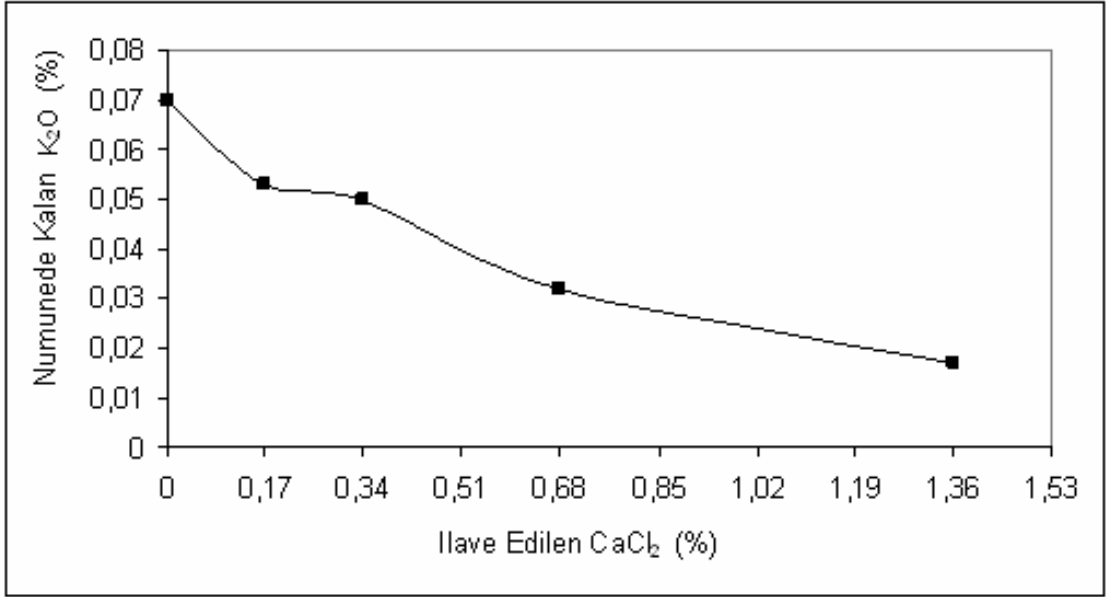
Çizelge 6.1 %0,5 Na-bentoniti, %0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde CaCl₂ miktarına bağlı safsızlıkların değişimi.

CaCl ₂ Miktarı	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Cu (%)	S (%)	Zn (%)	Fe (%)
Konsantre	0,04	0,07	0,021	0,40	0,01	68,50
0,17	0,034	0,053	0,018	0,373	0,008	66,55
0,34	0,030	0,05	0,013	0,281	0,005	66,80
0,68	0,026	0,032	0,011	0,263	0,003	68,13
1,36	0,014	0,017	0,007	0,212	0,001	69,24

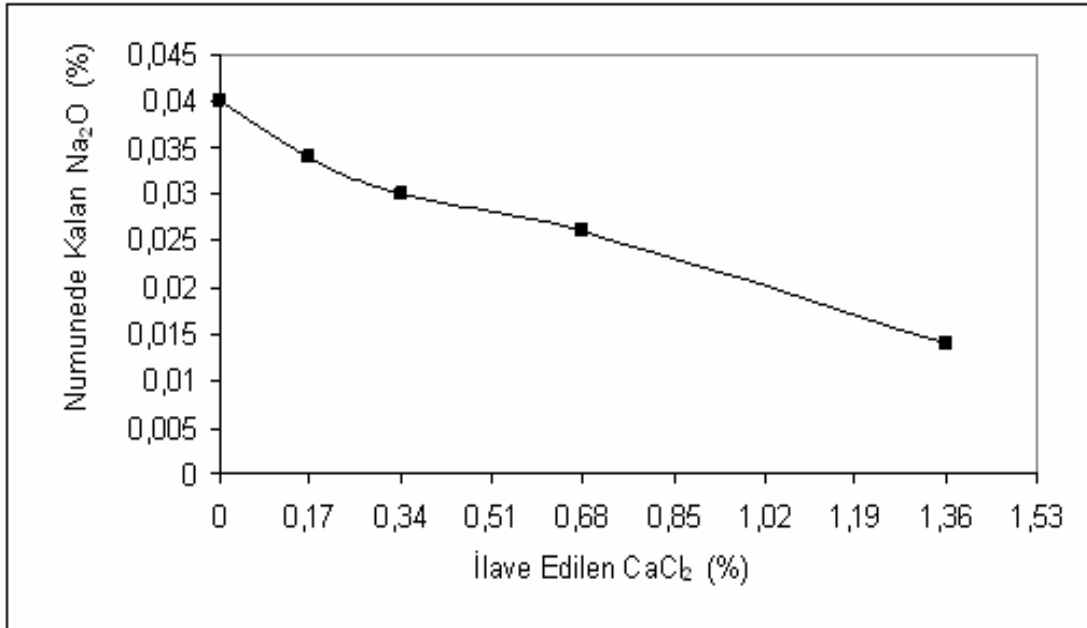


Şekil 6.18 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerin CaCl₂ oranına bağlı olarak safsızlıkların giderilme verimleri.

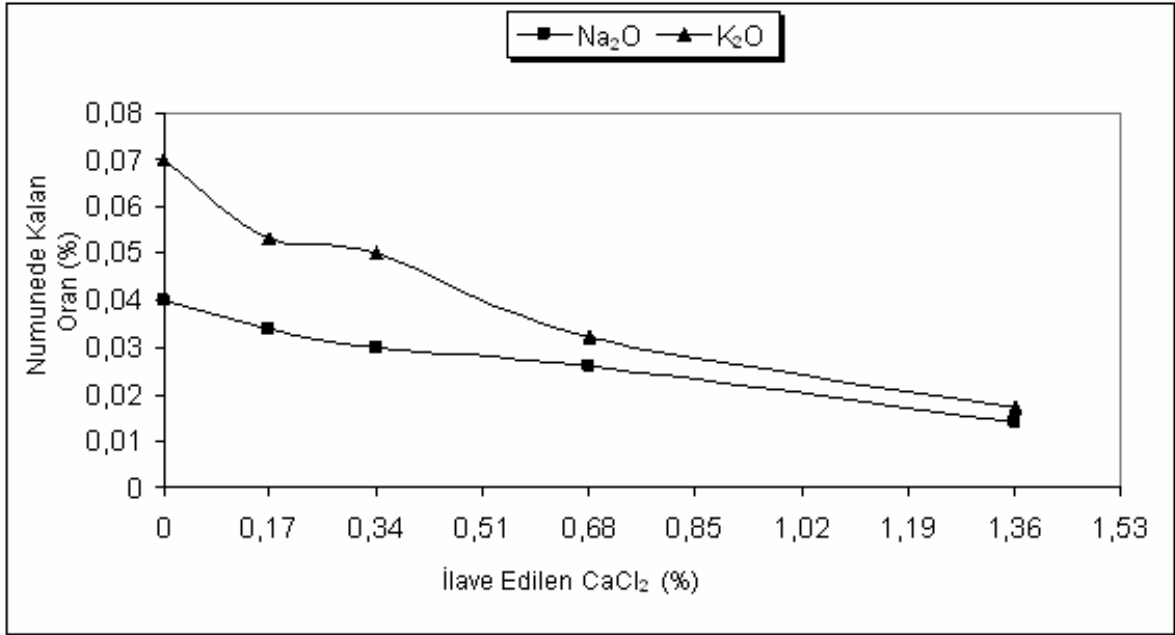
Demir cevherinde bulunabilecek alkali miktarının üst limiti %0,3 olduğu bilinmektedir. Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanıldığı numunelere %1,36 (stokiyometrik miktarın 4 katı) CaCl₂ ilavesi sonucunda Na₂O+ K₂O miktarında %0,03'lere kadar bir düşüş olmaktadır. Klorlayıcı buharlaştırma yöntemi uygulanarak demir içeriğinin de %68,50'dan %69,24'e çıktığı görülmektedir.



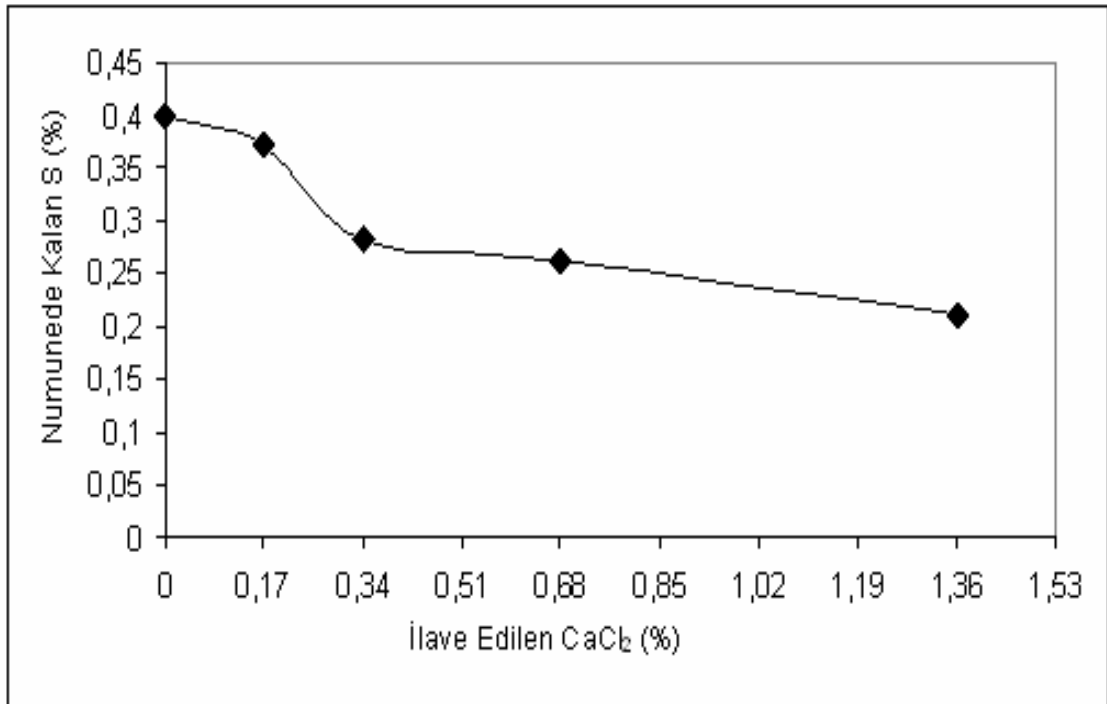
Şekil 6.19 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl₂ oranına bağlı olarak numunede kalan K₂O oranı.



Şekil 6.20 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl₂ oranına bağlı olarak numunede kalan Na₂O oranı

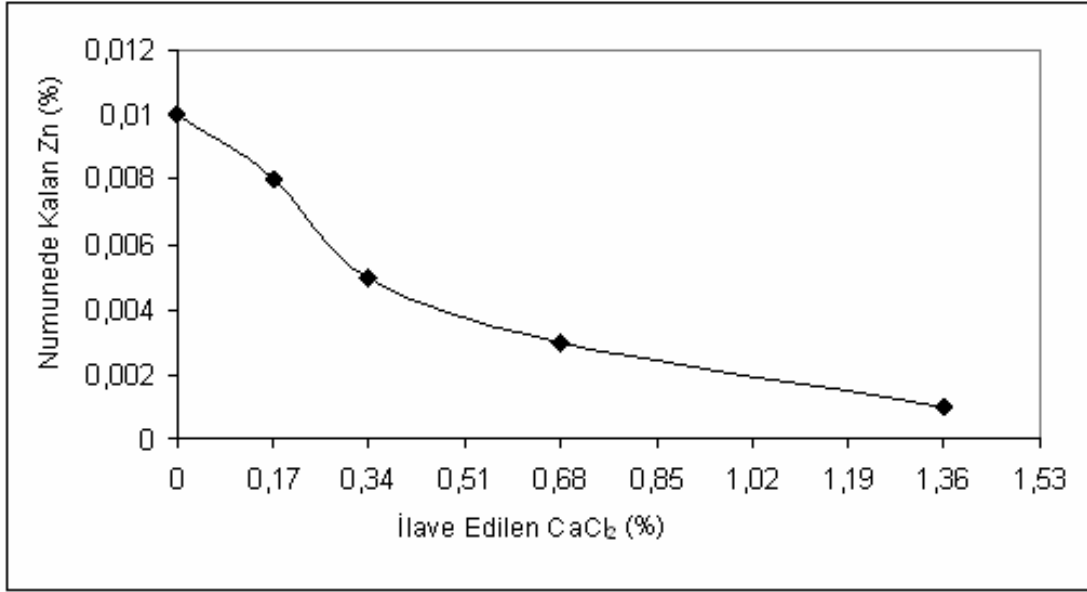


Şekil 6.21 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl₂ oranına bağlı olarak numunede kalan Na₂O ve K₂O oranları



Şekil 6.22 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl₂ oranına bağlı olarak numunede kalan kükürt oranı

Yine yüksek fırınlarda kullanılan demir cevherlerinde en fazla %0,01 bakır olması istenir. CaCl_2 ile işlem görmemiş numunede %0,021 Cu varken bu miktar %0,007 Cu oranına başarılı bir şekilde indirilmiştir. Aynı numunelerin yapılan analizlerinde S miktarının %0,40'dan %0,212'ye kadar düştüğü görülmüştür. Ancak yüksek fırınlar için bu değer kabul edilebilir değerler arasında değildir. CaCl_2 ile yapılan klorlayıcı buharlaştırmada çinko miktarı %0,01'den %0,001'lere kadar düşürülmüştür.



Şekil 6.23 Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanılarak üretilen peletlerde CaCl_2 oranına bağlı olarak numunede kalan Zn oranı

Bu sonuçlara göre bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün bir arada kullanıldığı küresel pelet üretim aşamasında %0,17-1,36 arasında farklı miktarlarda CaCl_2 ilave edilmesi sonucu Na_2O %65 giderme verimiyle %0,04'den %0,014'e, K_2O %75,71'lik giderim verimiyle %0,07'den %0,017'e, kükürt %0,40'dan %0,47 giderme verimiyle %0,212 miktarına, bakır, %0,021'den %66,67 giderim verimiyle %0,017'ye ve çinko ise %0,01'den %90'lık verimle %0,001'e düştüğü görülmüştür.

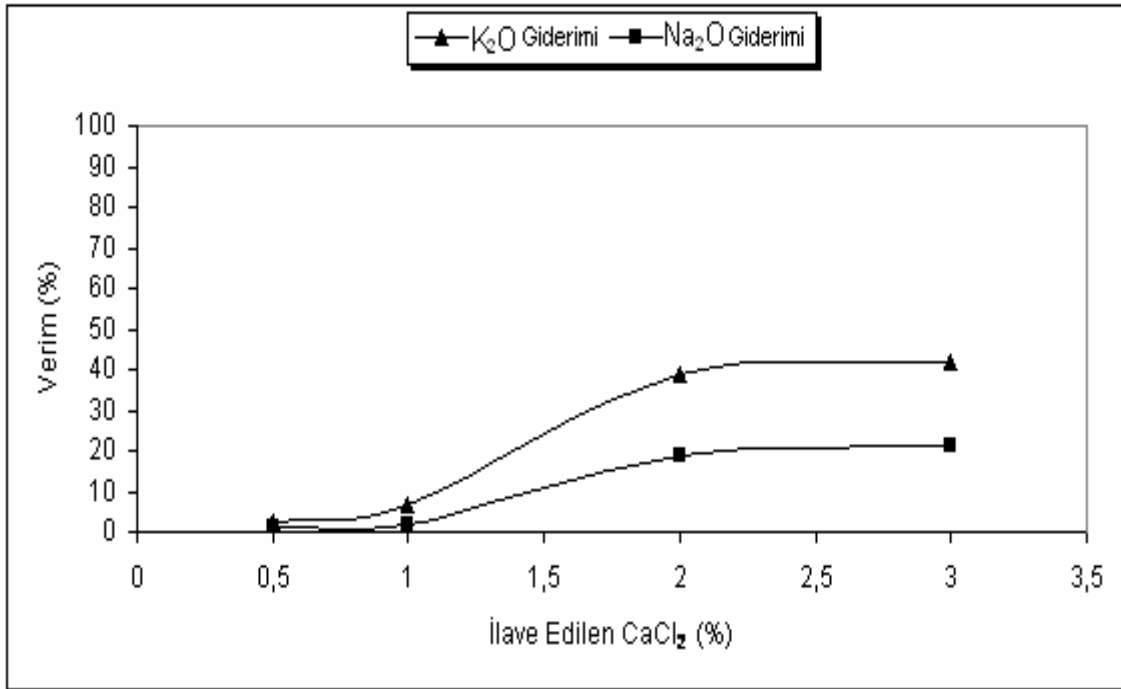
6.2. Sinter Harmanında Yapılan Deneysel Çalışmalar ve Sonuçları

Klorlayıcı buharlaştırma metodu, metal klorürlerin düşük ergime sıcaklıkları ve yüksek uçuculuk ve oksitlerden çok daha kolay oluşabilme gibi özellikleri nedeniyle cazip görülmektedir.

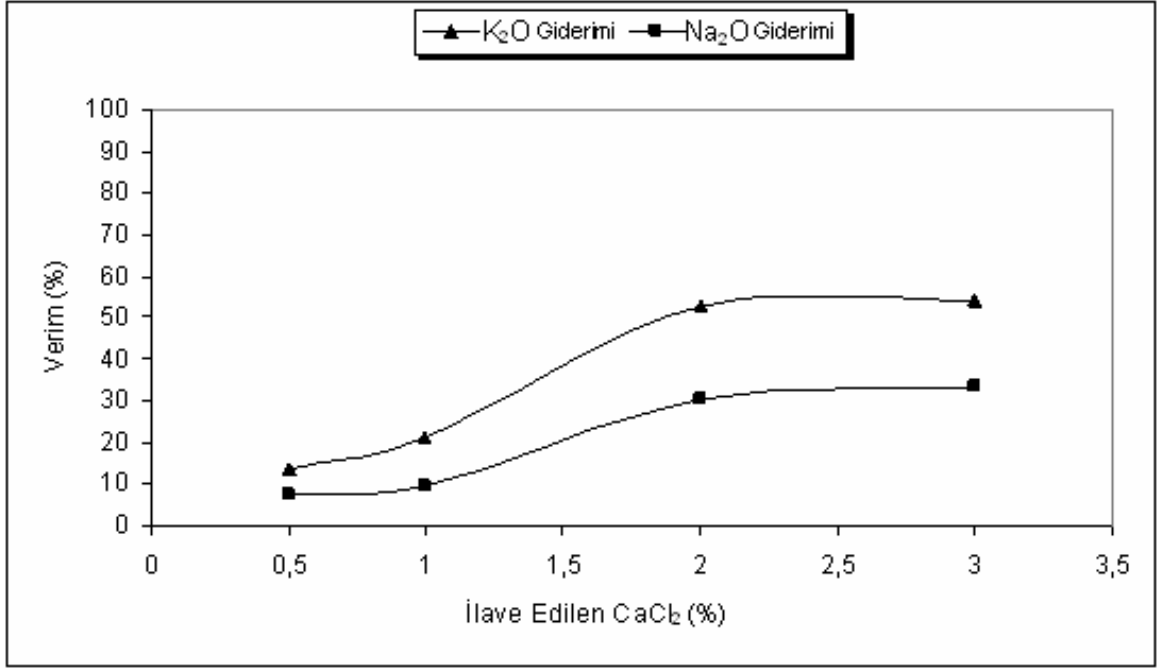
Sinter harmanı üzerinde yapılan alkalileri gidermeye yönelik deneysel çalışmalar katı ve çözelti CaCl_2 ilaveli olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. Her iki deneyde de sinterlik numuneden 10 gr alınarak yüksek sıcaklıklara dayanabilen alümina zirkon kroze içerisine konularak $1350\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırına kademeli olarak verilmiştir. Sinterleme işlemi pelet numunelerinin pişirilme işlemine benzer şekilde ($25\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye 10 dakikada, $600\text{-}1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye 10 dakika ve $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika) tüp fırına itilerek $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava akımında yapılmıştır.

Deneysel önce sinter harmanı (orijinal harman) üzerinde yapılmıştır.

Sinter harmanına %0,5,1,2 ve 3 (stokiyometrik miktarın 1,2,4 ve 6 katı) CaCl_2 katı olarak ilave edildiğinde (Şekil 6.24) K_2O 'da sırasıyla %2,66, %6,95 , % 39,03 ve % 41,54 giderim verimi değerleri elde edilirken Na_2O 'da bu değerler sırasıyla %1,09, % 1,52, % 18,91 ve % 21,09 okunmuştur. Bu durum termodinamik olarak incelendiğinde, daha az kararlı olan ve daha yüksek buhar basıncına sahip olan K_2O 'nun Na_2O 'dan daha fazla giderilmesini açıklamaktadır.

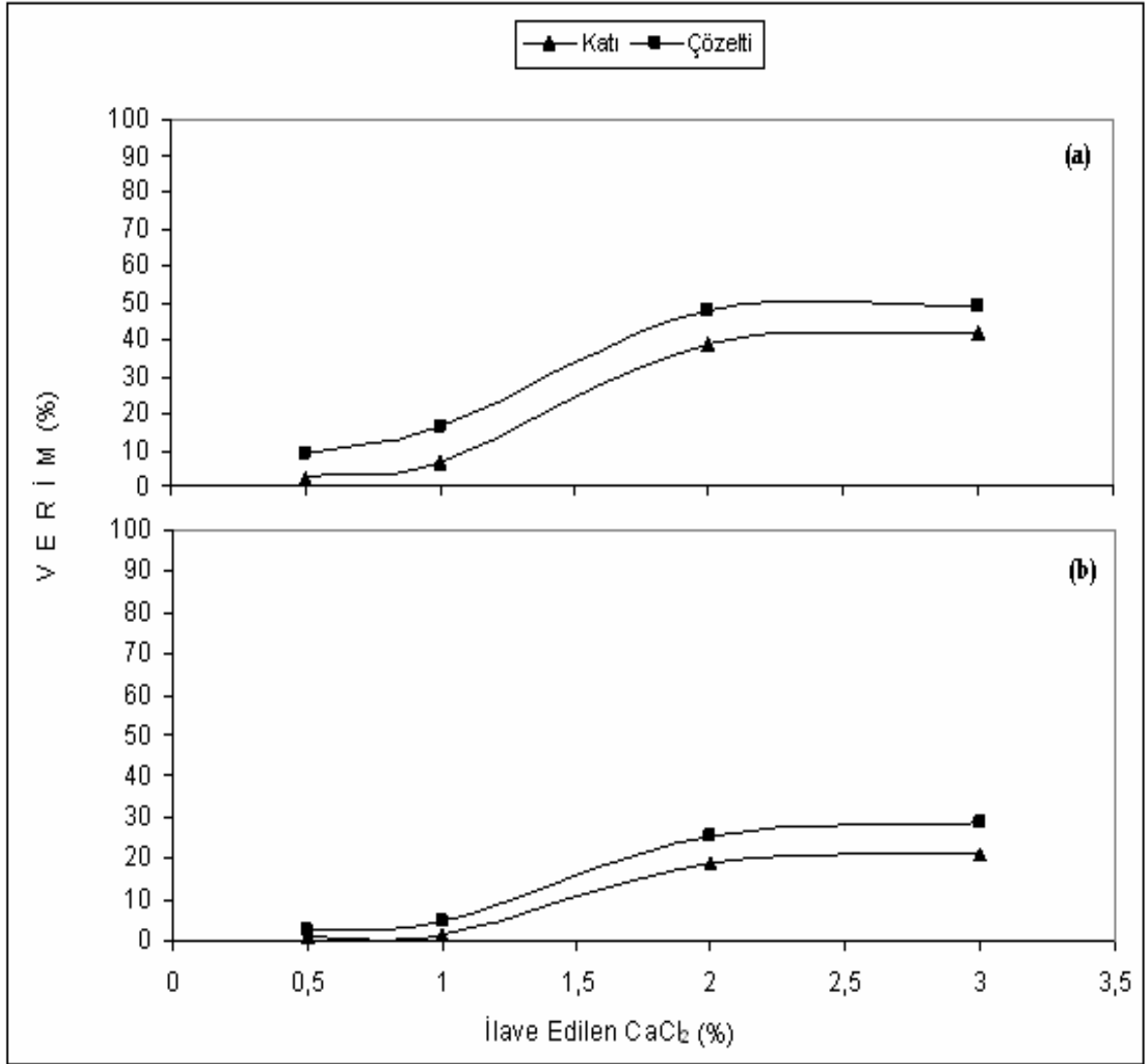


Şekil 6.24 Sinter harmanına katı olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak Na_2O ve K_2O giderim verimleri.



Şekil 6.25 Sinter harmanına çözelti olarak ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak Na₂O ve K₂O giderim verimleri.

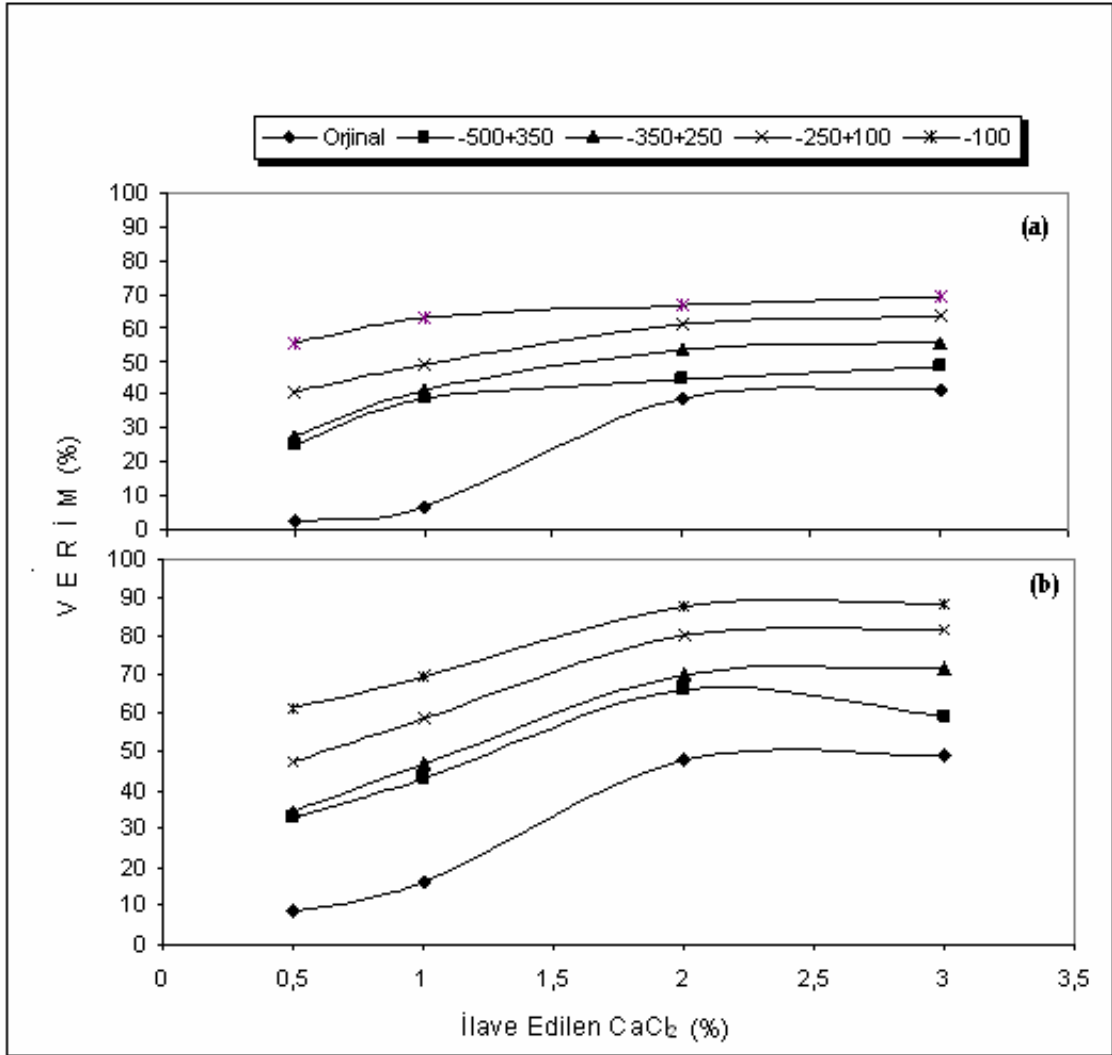
Aynı miktar CaCl₂ çözelti halinde ilavesinin alkali giderimindeki etkisini görmek için yapılan deneylerde K₂O'da sırasıyla %8,83, %16,38, %47,83 ve %49,09 giderim verim değerlerine ulaşılırken Na₂O'da bu değerler % 2,61, % 4,78, % 25,43 ve %28,7 elde edilmiştir(Şekil 6.25). Çözelti içindeki CaCl₂' den gelen Cl⁻ iyonlarının katı partiküllerle temasının daha kolay olduğu bundan dolayı da giderim veriminde katı ilaveye nazaran daha yüksek verimler elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.26 Sinter harmanına katı ve çözelti olarak ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak (a) K₂O giderim verimi. (b) Na₂O giderim verimi.

Katı ve çözelti olarak ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak K₂O ve Na₂O giderimindeki değişim Şekil 6.26(a) ve (b)'de görülmektedir. Çözelti halinde ilave edilen CaCl₂'nin katı olarak ilave edilen CaCl₂ den daha etkili olduğu her iki teknikte de CaCl₂'nin artan oranına karşılık hem K₂O hem de Na₂O gideriminde önemli oranlarda artışlar gözlenmiştir.

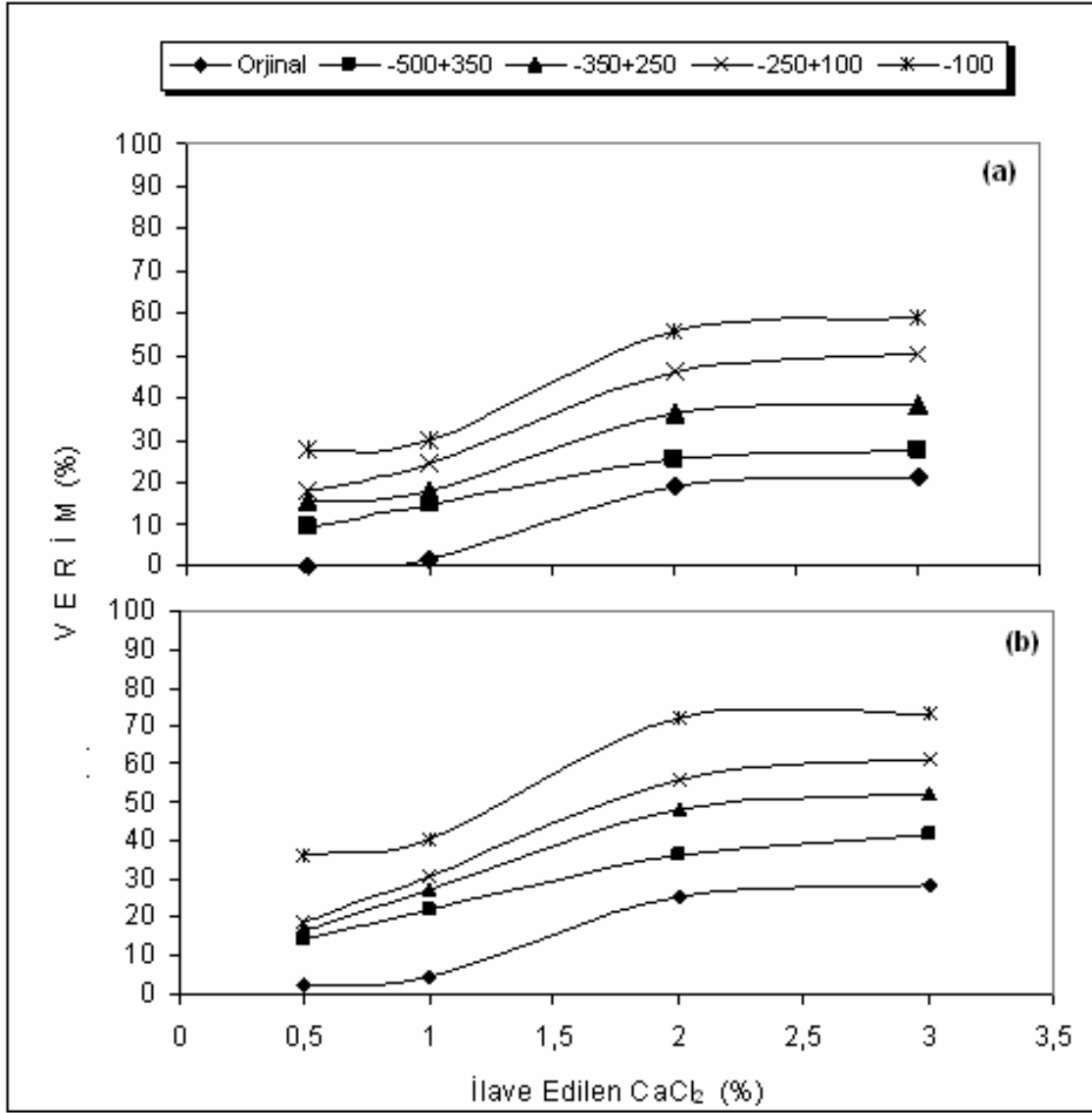
Boyut dağılımının alkali giderimine etkisini görmek için daha önce boyut tasnifi yapılmış olan -0,50 + 0,35; -0,350 + 0,25 ; -0,25+0,10 ve -0,10 mm tane aralığındaki numuneler üzerinde yapılan çalışmalarda (Şekil 27 (a),(b) ve Şekil 28 (a),(b)) hem K₂O gideriminde hem de Na₂O gideriminde tane boyunun küçülmesine paralel olarak giderim verimlerinde yüksek değerler elde edilmiştir.



Şekil 6.27 Farklı tane boyutlarına ayrılmış sinter harmanına (a)katı, (b) çözelti olarak ilave edilen CaCl₂ oranına bağlı olarak K₂O giderim verimi.

%3 CaCl₂ 'nin -0,50 + 0,35 tane boyutuna katı olarak ilave edilmesiyle K₂O'da %48,49, Na₂O'da %27,64'lük giderim verimi elde edilirken bu değerler çözelti olarak ilave edilen numunelerde K₂O'da %59,21, Na₂O'da %41,74 olarak ölçülmüştür.

-0,350 + 0,25 boyut aralığında aynı oran katı CaCl₂ ilavesinde K₂O'da %55,38, Na₂O'da %38,48 değerleri okunmuş, CaCl₂'nin çözelti olarak ilavesinde ise %%71,73 ve %52,61 değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.28 Farklı tane boyutlarına ayrılmış sinter harmanına (a) katı, (b) çözelti olarak ilave edilen CaCl_2 oranına bağlı olarak Na_2O giderim verimi.

-0,25+0,10 boyut aralığında %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilave edilmesi sonucu K_2O ve Na_2O 'da sırasıyla %63,55 ve %50,43, aynıoran CaCl_2 nin çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O ve Na_2O 'da yine sırasıyla %81,79 ve %61,30 giderim verim değerleri elde edilmiştir.

-0,10 mm boyut aralığındaki numunelerde ise %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilavesiyle K_2O ve Na_2O sırasıyla %69,21 ve %59,13 değerleri elde edilmiş, çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O gideriminde %88,08'lik bir verim değerine, Na_2O 'da ise %73,26'lık bir verim değerine ulaşılabilmektedir.

Sinter harmanıyla yapılan tüm deneylerde %2 CaCl_2 ilavesine kadar giderim verimlerinde hızlı bir yükseliş, %2'den sonra fazla bir değişiklik olmadığı göze çarpmıştır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, klorlayıcı buharlaştırma yöntemi kullanılarak hem sinterleme aşamasında hem de küresel pelet üretim aşamasında demir cevheri konsantresi ve sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelerin giderilmesinin yanı sıra küresel pelet üretim aşamasında sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde meydana gelebilecek olumsuzlukların giderilmesine de çalışılmıştır.

Bu çalışmada önce çeşitli bağlayıcılar kullanılarak sinterlenmiş pelet mukavemetinde en uygun bağlayıcı türü tespit edilmiş, sonra bu bağlayıcılarla üretilen küresel peletlerde CaCl_2 ilavesi sonucu meydana gelen gözeneklilik ve mukavemet değişimleri incelenmiştir. Hem sinterlenmiş pelet mukavemetinde hem de pelet gözenekliliğinde en uygun sonucu veren numunenin kimyasal analizi yapılmıştır.

7.1 CaCl_2 Katkısız Pelet Deney Sonuçları ve Tartışma

CaCl_2 katkısız yapılan deneylerde pişirilmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği açısından aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. Bağlayıcı olarak önce %0,25-1 arasında farklı miktarlarda kalsiyum bentonit, Ca(OH)_2 , sodyum bentonit, olivin, portland çimentosu, zeolit ve uçucu kül ayrı ayrı kullanılmış ve sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine etkileri incelenmiştir. Bu bağlayıcılarla yapılan deneylerde üretilen küresel peletlerde yaş pelet dayanımında sırasıyla portland çimentosu, sodyum bentonit ve kalsiyum bentonitin bağlayıcı olarak kullanıldığı küresel peletlerde 9-10 düşme/45cm ölçülürken, Ca(OH)_2 , olivin, zeolit ve uçucu külün bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde bu değer ortalama olarak 4-5 düşme/45cm olarak ölçülmüştür.
2. %1 oranında bağlayıcı ilavesi yapılması durumunda pelet gözenekliliğinde en iyi sonuç %35,6 ile uçucu külde elde edilirken, sinterlenmiş pelet mukavemetinde 5060 N/Pelet değeri portland çimentosu ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Ancak %1 portland çimentosunun bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde ölçülen pelet gözenekliliği %17,2 olarak ölçülmüştür.
3. Pelet gözenekliliğinde en iyi değer %0,25 olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde %37,4 olarak ölçülürken, olivinin %1'e kadar artan miktarıyla bu

değer %22,5 değerine kadar düşmüştür. Olivinin değişebilir katyonu daha çok magnezyumdur ve çok az su absorbe ettiğinden olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde diğer bağlayıcılara nazaran, sinterlenmiş pelet dayanımında kabul edilebilir değerlere ulaşamamıştır.

4. Uçucu külün bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde ise, gözeneklilik için %0,25 uçucu kül miktarına karşılık %27,2 değeri ölçülmüş, %1 uçucu kül kullanıldığında ise %35,6 olduğu görülmüştür. Uçucu külün pelet gözenekliliğinde oluşturduğu olumlu gelişmeler ışığında, bu bağlayıcının farklı bir bağlayıcıyla kombinasyonunun incelenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Uçucu külün bünyesindeki C ve uçucu bileşenlerin sistemi terk etmesi sonucu pelet gözenekliliğinde artış olduğu düşünülmektedir.
5. %0,25, %0,50 ve %0,75 oranında uçucu külün, %0,75 Ca bentonitine ilavesi sonucu en iyi mukavemet değeri %0,25 uçucu külün ilave edildiği numunede 2873 N/Pelet olurken, pelet gözenekliliği %25,1 olarak ölçülmüş, %0,75 uçucu külün ilave edildiği numunede 2520 N/Pelet mukavemet, %30,7 gözeneklilik değerine ulaşılmıştır. %0,25 uçucu külün %1 Ca bentoniti ile birlikte kullanılması durumunda 3128 N/Pelet mukavemete %25,0 gözeneklilik değerine ulaşılmıştır.
6. %2 uçucu külün %0,25-0,75 arasında farklı miktarlarda olivin ile birlikte kullanıldıkları deneylerde pelet gözenekliliğinde yüksek değerler elde edilmiş ancak pişirilmiş pelet dayanımında kayda değer bir gelişme görülmemiştir.
7. Uçucu külün bir aktivatör varlığında pişirilmiş pelet mukavemetinde olumlu sonuçlar doğuracağı literatür çalışmalarından bilinmektedir. Bu nedenle önce kalsiyum bentoniti ve kalsiyum hidroksitin beraber bağlayıcılıklarına bakılmış, önce %0,75 Ca(OH)₂ ile %0,25, %0,50 ve %0,75 oranında kalsiyum bentoniti sonrada %1 Ca(OH)₂ ile %0,25, %0,50 ve %0,75 oranında kalsiyum bentoniti birlikte kullanılmıştır. %0,75 Ca(OH)₂'e ilave edilen Ca bentoniti miktarına bağlı olarak 3295 N/Pelet değerinden 3785 N/Pelet pelet mukavemet değerleri elde edilirken, pelet gözenekliliğinde %26,1'den %23,2'ye bir düşüş kayıt edilmiştir. %1 Ca(OH)₂ 'e aynı dozajda Ca-bentonitin ilave edilmesi sonucu

pişirilmiş pelet mukavemetinde 3785 N/Pelet değerinden, 4040 N/Pelet değerine, pelet gözenekliliğinde ise difüzyonal bağların oluşumunda dolayı %21 seviyelerine bir düşüş gözlenmiştir.

8. Kalsiyum bentoniti ve kalsiyum hidroksitin birlikte kullanıldığı deneylerde yüksek mukavemet değerleri elde edilirken pelet gözenekliliğinde pişirilmiş pelet mukavemetinin artması, oluşan silikat bağlarının boşlukları doldurmasına ve pelet gözenekliliğinde düşük değerler elde edilmesine neden olmuştur.
9. CaCl_2 katkısız yapılan deneylerde pişirilmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği açısından en iyi sonuçların %0,5 uçucu kül %0,25 Ca(OH)_2 'e %0,25 Ca bentoniti ilavesi ile elde edilen 2648 N/Pelet mukavemet değeri ve %27,9 gözeneklilik değeri olduğu ortaya konulmuştur.

Uçucu külün tek başına kullanıldığı deneylerde elde edilen yüksek gözeneklilik değerleri, bu malzemenin bünyesinde uçucu bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda sistemi terk ederek, ayrıldığı yerlerde boşluklar oluşturması neticesinde gözeneklilik artmakta ve pelet mukavemeti düşmektedir. Ancak kalsiyum hidroksit ve kalsiyum bentoniti gibi bağlayıcılarla kullanılması durumunda, üç bağlayıcıda farklı oranlarda mevcut olan silikat ve kalsiyumun yüksek sıcaklıklarda silikat camı fazının oluşmasını sağlamakta ve oluşan silikat bağları pelet mukavemetinin artmasına neden olmaktadır.

7.2. CaCl_2 Katkılı Alkali Giderme Pelet Deney Sonuçları ve Tartışma

Kalsiyum klorür katkılı çalışmalarda ilk olarak pişirilmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği bakımından en uygun sonuçlara ulaşmak için kalsiyum klorür ile kullanılacak bağlayıcı / bağlayıcılar tespit edilmiş, sonrada bu numunedeki safsızlıkların giderilme verimlerine bakılmıştır.

CaCl_2 ilave edilerek üretilen küresel pelet deneylerinde ise şu sonuçlara varılmıştır:

1. İlk olarak %0,7 sodyum bentoniti bağlayıcı olarak kullanmış ve CaCl_2 katı ve çözelti halinde ilave edilmiştir. Katı olarak ilave edildiğinde CaCl_2 miktarına bağlı olarak her deney sonunda 20 pelet numunesi üzerinde yapılan testlerde

hem yaş mukavemet değerlerinde hem de pişirilmiş pelet mukavemet değerlerinde birbiri ile uyumsuz değerler okunmuştur. Kalsiyum klorürün higroskopik özelliğinden dolayı konsantreye harmanlanırken topaklaşmalar oluşmuş, üretilen peletlerin şekilsiz olmalarına neden olmuştur. Aynı şartlarda CaCl_2 , çözelti halinde püskürtülerek peletler üretilmiş ve hem yaş dayanımında hem de pişirme sonucu ölçülen mukavemet değerlerinde daha stabil değerler okunduğu görülmüştür. Bundan dolayı küresel pelet üretim aşamasında kalsiyum klorürün çözelti halinde püskürtülmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

2. Çözelti halinde ilave edilen kalsiyum klorürlü numunelerde yaş dayanımında en iyi sonuç sodyum bentonit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve uçucu külün birlikte bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde 9-10 düşme/45cm olarak ölçülmüştür.
3. %0,7 olivinin bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde %1,36 CaCl_2 ilave edildiğinde pişirilmiş pelet mukavemetinde 2138 N/Pelet değeri elde edilirken, %0,17 CaCl_2 ilavesi ile 3883 N/Pelet değerine yükselmiş ancak pelet gözenekliliğinde CaCl_2 miktarındaki artışa bağlı olarak %26,2 değerinden %17,3 değerine kadar bir düşüş meydana gelmiştir.

Olivinin tek başına bağlayıcı olarak denendiği CaCl_2 katkısız deneylerde oluşan manyetit /manyezoferrit çözeltisinden dolayı yeterli mukavemet elde edilemediği ancak CaCl_2 ile birlikte kullanıldığında elde edilen yüksek mukavemet değerlerinin olivin bünyesindeki SiO_2 ve ilave edilen CaCl_2 'nin yüksek sıcaklıklarda parçalanarak CaO 'ya dönüşmesi ve bu iki bileşenin Fe_2O_3 ile yaptıkları cüruf bağlarının, manyetit/manyezoferrit oluşumunu engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle aynı miktar sodyum bentoniti ile birlikte kullanılan olivinli deneylerde pişirilmiş pelet mukavemetinde sodyum bentonitine nazaran daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

4. %0,34 CaCl_2 ve %0,7 sodyum bentoniti ile %0,25, %0,50, %0,75 ve %1 uçucu külün birlikte kullanıldığı deneylerde, sırasıyla 3364 N/Pelet, 3207 N/Pelet, 2903 N/Pelet ve 2501 N/Pelet, mukavemet değerleri, %20,0, %25,4, %26,0 ve %26,7'lik gözeneklilik değerleri elde edilmiştir. %1 sodyum bentonitine

%0,25, %0,50, %0,75 ve %1 uçucu kül ve %0,34 CaCl₂ ilave edildiği çalışmalarda ise pişirilmiş pelet mukavemetinde en fazla 3687 N/Pelet değere pelet gözenekliliğinde ise %21,1'lik değere ulaşılmıştır.

Higroskopik özellikteki kalsiyum klorür reaksiyonun daha uzun sürmesine izin verir. Kalsiyum klorürün çözelti olarak ilave edilmesi durumunda sisteme Ca iyonları verir ve kalsiyum silikatların bağlanma oluşumlarını artırır. Oluşan bu bağlar neticesinde pelet mukavemetinde olumlu sonuçlar gözlenirken oluşan boşlukların cüruf bağlarıyla doldurulması sonucu pelet gözenekliliğinde arzu edilen sonuçlar gözlenememiştir.

5. %0,75 Ca(OH)₂ ile beraber %0,75 Na bentoniti bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde %0,17 ile %2,04 arasında CaCl₂ ilave edilerek üretilen küresel peletlerin pişirilmiş pelet mukavemetlerinde önce 4010 N/Pelet'den 4393 N/Pelet değerine artış sonra da artan CaCl₂ miktarına paralel olarak 1569 N/Pelet seviyelerine kadar düşüş gözlenmiştir. CaCl₂ miktarının %2,04 (stokiometrik miktarın 6 katı) ilavesinin safsızlıkların birçoğunun buharlaşarak sistemden uzaklaşmalarını sağlarken, meydana gelen boşlukları dolduran silikat bağlarının oluşması için yeterli sürenin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle kalsiyum klorürlü deneylerin hemen hepsinde kalsiyum klorür miktarına bağlı olarak mukavemet değerlerinde düşüş olmaktadır.
6. Stokiometrik miktara denk (%0,34) ilave edilen CaCl₂ miktarının bağlayıcı olarak %0,5 sodyum bentoniti ve %0,3 Ca(OH)₂ kullanılarak üretilen küresel peletlerin pişirilmiş pelet mukavemetlerinde 4148 N/Pelet, pelet gözenekliliğinde ise %18,0 değer elde edilmesini sağlamıştır.
7. Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu kül bir arada kullanıldığı küresel pelet üretim aşamasında %0,17-%1,36 arasında CaCl₂ ilavesi sonucu pişirilmiş pelet mukavemetinde sırasıyla 4295, 3805, 3236 ve 2726 N/Pelet değerleri elde edilmiş, pelet gözenekliliğinde ise %25,9, %27,4, %29,6, %31,0 değerlerine ulaşılmıştır.

8. Uçucu külün tek başına kullanıldığı deneylerde elde edilen düşük mukavemetin aksine, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum klorürle beraber kullanılması hem pelet mukavemetinde olumlu sonuçların alınmasını sağlamış, hem de yaş ve pişirilmiş pelet dayanımında diğer bağlayıcılarla elde edilemeyen sonuçların alınmasını sağlamıştır.
9. Bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün bir arada kullanıldığı küresel pelet üretim aşamasında %1,36 CaCl₂ ilave edilmesi sonucu alkaliler %0,11'lik miktardan %71,82'lik giderim verimiyle %0,031'e başarılı bir şekilde düşürülmüştür. Manyetit konsantrasyonlarının peletlenmesi aşamasında bağlayıcı olarak %0,5 Na-bentoniti,%0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün birlikte kullanıldığı takdirde %1,36 (stokiyometrik miktarın 4 katı) CaCl₂ ilavesi sonucunda Na₂O+ K₂O miktarında %0,03'lere kadar bir düşüş olmaktadır. Bu sonuçlar, orijinal pelet kekinden üretilen endüstriyel peletler üzerinde yapıldığından ülkemizde alkali içeriği fazla olan yerli hammadde kaynaklarımızın peletleme sırasında alkali giderme tekniğine ait şartları ortaya koyduğu için endüstriyel öneme sahiptir.
10. Yüksek fırınlarda kullanılan demir cevherlerinde en fazla %0,01 bakır olması istenir. CaCl₂ ile işlem görmemiş numunede başlangıçta %0,021 Cu varken bu miktar yapılan araştırma deneylerinde %1,36 CaCl₂ ilavesi sonucu %66,67 giderim verimiyle %0,007 Cu oranına başarılı bir şekilde indirilmiştir. Aynı numunede kükürt %0,40'dan %47 giderme verimiyle %0,212 miktarına düşürülmüştür.
11. %1,36 CaCl₂ ilavesiyle yapılan klorlayıcı buharlaştırmada çinko miktarı %0,01'den %0,001'lere kadar düşürülmüştür.
12. Bu sonuçlardan sonra klorlayıcı buharlaştırma yöntemi uygulanarak hem pişirilmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği bakımından hem de safsızlıkların giderilmesi bakımından en uygun bileşimin, bağlayıcı komponent olarak %0,5 Na bentoniti, %0,3Ca(OH)₂ ve %0,3 uçucu külün bir arada kullanılması ve %1,36 CaCl₂'nin çözelti halinde püskürtülmesi neticesinde

elde edileceği belirlenmiştir.

Termik santrallerin bir artığı olan uçucu külün böyle bir çalışmada bağlayıcı olarak kullanılabilir olması, hem atıkların çevre kirliliğinin ortadan kaldırılması, hem de ülke ekonomisine de katkıda bulunması açısından büyük önem taşımaktadır.

14. Klorlayıcı buharlaştırma işlemi için bu çalışmada CaCl_2 kullanılmıştır. Müteakip çalışmalarda farklı klorürleyiciler kullanılarak benzer çalışmalar yapılabilir. Yerli demir cevherlerimizin birçoğu genellikle içerdiği yüksek alkali ve safsızlıklar nedeniyle atıl durumda bekletilmektedir. Yapılan bu çalışma yerli cevherlerin değerlendirilmesi konusunda sonradan yapılacak çalışmalara ışık tutar niteliktedir.

7.3 CaCl_2 Sinter Harmanında Alkali Giderme Deney Sonuçları ve Tartışma

Yüksek fırına yüklenen şarj maddeleri içerisinde demirli bütün atıkların topaklaştırılmasından elde edilen sinterde alkalilerin yüksek oranda bulunmasından dolayı sinterleme sırasında gerçekleştirilebilecek alkali giderme yönteminin belirlenmesi büyük öneme sahiptir. Endüstriyel sinterleme işleminde ilave bir prosese gerek olmaksızın alkali gidermeye yönelik orijinal sinter harmanı herhangi bir değişikliğe uğratılmaksızın yapılan deneylerde, tüm safsızlıklar için hesaplanmış stokiometrik miktarın 1,2, 4 ve 6 katı CaCl_2 sinter harmanına katı ve çözelti olarak ilave edilmiştir. Optimum alkali giderme şartlarının belirlenmesine yönelik olarak sinter harmanında yapılan çalışmalar, aşağıdaki sonuçları vermektedir.

7.3.1 Orijinal Sinter Harmanında Alkali Gidermeye Yönelik Deney Sonuçları ve Tartışma

- 1 Kalsiyum klorürün katı olarak ilave edildiği orijinal sinter olarak adlandırılan numunelerde en iyi sonuçlar %2 CaCl_2 (stokiometrik miktarın 6 katı) ilavesi yapılan numunelerde K_2O giderme verimi % 41,54 olurken, Na_2O 'da % 21,09 giderme verimi elde edilmiştir.
2. Termodinamik olarak incelendiğinde, daha az kararlı olan ve daha yüksek buhar basıncına sahip olan K_2O 'nun Na_2O 'dan daha fazla giderilmesinin

nedeni olarak açıklanabilir.

3. Kalsiyum klorürün çözelti halinde ilave edildiği numunelerde %2 CaCl₂ ilavesi durumunda K₂O'da %49,09, Na₂O'da ise %28,7 giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum çözelti içindeki CaCl₂'nin ihtiva ettiği Cl⁻ iyonlarının katı partiküllerle temasının daha kolay olduğunu bundan dolayı da giderim veriminde katı ilaveye nazaran daha yüksek verimler elde edilmesine neden olduğu düşünülmektedir.
4. Alkali gidermeye yönelik sinterleme deneylerinde kalsiyum klorürün çözelti olarak ilavesinin alkali ve safsızlıkların giderilmesinde katı kalsiyum klorür ilavesine göre daha etkili olduğu görülmüştür.
5. Kalsiyum klorür korozif bir maddedir. Sinter harmanına ilave edilmesi durumunda sinter ızgaralarında korozif etkiye neden olabileceği düşünülerek sinter harmanında kalsiyum klorürün katı olarak harmanlandıktan sonra sinter ızgaralarına sevk edilmesi daha avantajlı görülmektedir.

7.3.2. Sinter Harmanında Boyut Faktörünün Alkali Gidermeye Etkisinin İncelenmesine Yönelik Deney Sonuçları ve Tartışma

1. -0,50 + 0,35; -0,350 + 0,25 ; -0,25+0,10 ve -0,10 mm tane aralığındaki numuneler üzerinde yapılan çalışmalarda hem K₂O gideriminde hem de Na₂O gideriminde tane boyunun küçülmesine paralel olarak giderim verimlerinde yüksek değerler elde edilmiştir. Minerallerin tane boyutu küçüldükçe yüzey alanları dolayısıyla da reaktif özellik kazanır ve etkileşimi artar. Boyut dağılımı deneylerinde beklenildiği gibi en iyi sonuçlar -0,10mm tane boyutunda elde edilmiş olup %3 CaCl₂'nin katı olarak ilavesiyle, K₂O ve Na₂O sırasıyla %69,21 ve %59,13 giderim verimiyle uzaklaştırılmış, aynı miktar CaCl₂'nin çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K₂O gideriminde %88,08'lik bir verim değerine, Na₂O'da ise %73,26'lık bir verim değerine ulaşılabilmektedir.

2. Sinter harmanıyla yapılan tüm deneylerde %2 CaCl_2 ilavesine kadar giderim verimlerinde hızlı bir yükseliş olduğu gözlenmiş, %2'den sonra fazla bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Bu verilerden yola çıkarak yüksek fırınlara yüklenen şarj maddeleri içerisindeki demirli bütün atıkların topaklaştırılmasından elde edilen sinter harmanına %2 CaCl_2 ilavesi sonucu sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelerin uzaklaştırılarak yüksek fırın refrakterlerine ve çalışma rejimine vermiş oldukları olumsuzluklar giderilebilir.

8.GENEL SONUÇ

Bu çalışmada, Divriği A kafa manyetit konsantresi ve Erdemir Ereğli Demir Çelik T.A.Ş.' den temin edilen Manyetit konsantresi kullanılarak, klorlayıcı buharlaştırma yöntemi ile hem sinterleme hem de küresel pelet üretim aşamasında demir cevheri konsantresi ve sinter harmanında bulunan alkali ve empüritelerin giderilmesi amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra belirli bir oranda ilave edildiğinde aktivatör görevi yapan kalsiyum klorürün, belirli bir dozajın üzerinde ilavesi durumunda sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliğinde oluşturabileceği olumsuzlukların giderilmesine de çalışılmıştır.

Pelet üretimi deneyleri CaCl_2 katkılı ve CaCl_2 katkısız olmak üzere iki bölümde incelenmiş, CaCl_2 katkısız deneylerde önce farklı oranlarda kalsiyum bentonit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sodyum bentoniti, olivin, portland çimentosu, zeolit ve uçucu külün ayrı ayrı tek başlarına bağlayıcı olarak kullanıldığı deneylerde sinterlenmiş pelet mukavemetine ve pelet gözenekliliğine olan etkileri incelenmiş, daha sonra ise uçucu kül - Ca bentoniti, uçucu kül – olivin, Ca bentoniti - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, uçucu kül- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Ca bentoniti kombinasyonları kullanılarak pelet gözenekliliği ve sinterlenmiş pelet mukavemetine etkileri incelenmiştir.

CaCl_2 katkısız yapılan deneylerde sinterlenmiş pelet mukavemeti ve pelet gözenekliliği açısından en uygun sonuçlar, %0,5 uçucu kül %0,25 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,25 Ca bentoniti ilavesi ile elde edilen 2648 N/Pelet mukavemet değeri ve %27,9 gözeneklilik değeri olduğu ortaya konulmuştur.

Kalsiyum klorür katkılı pelet üretimi deneylerinde ise, önce sadece CaCl_2 'nin tek başına bağlayıcı olarak kullanılması durumunda sinterlenmiş pelet mukavemetindeki değişime bakılmış, sonra stokiometrik miktara bağlı olarak ilave edilen CaCl_2 ile birlikte sodyum bentoniti, CaCl_2 -olivin, CaCl_2 - sodyum bentoniti - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ve son olarak CaCl_2 -sodyum bentoniti - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - uçucu kül, kombinasyonları denenmiş en uygun sonuçlar, 2726 N/Pelet mukavemet değeri, %31,0 pelet gözenekliliğinin elde edildiği %0,5 Na-bentoniti, %0,3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve %0,3 uçucu külün bağlayıcı olarak bir arada kullanıldığı ve küresel pelet üretim aşamasında %1,36 CaCl_2 'nin çözelti halinde püskürtüldüğü numunelerde elde edilmiştir. Bu numunelerin yapılan kimyasal analizlerinde, alkaliler %0,11'lik miktardan %71,82'lik giderim verimiyle %0,031'e başarılı bir şekilde düşürülürken, kükürt %0,40'dan %47 giderme verimiyle %0,212 miktarına, bakır, %0,021'den %66,67 giderim verimiyle %0,017'ye ve çinko ise %0,01'den %90'luk verimle %0,001'e başarılı bir şekilde düşürüldüğü görülmüştür.

Sinter harmanında yapılan çalışmalarda ise CaCl_2 katı ve çözelti olarak ilave edilmiş, %3(stokiometrik miktarın 6 katı) CaCl_2 'nin katı olarak ilave edildiği numunelerde K_2O giderme verimi % 41,54 olurken, Na_2O giderme verimi %21,09 olarak belirlenmiş, toplam alkali miktarı %0,251'den %0,165'e düşürülmüştür. %3 CaCl_2 'nin çözelti halinde ilave edildiği numunelerde ise K_2O giderme verimi % 49,09 olurken Na_2O giderim verimi % 28,7 olarak ölçülmüş toplam alkali %0,251'den %0,165'e düşürülmüştür. Boyut dağılımı deneylerinde ise en iyi sonuçlar -0,10mm boyutunda elde edilmiş olup %3 CaCl_2 'nin katı olarak ilavesiyle, K_2O ve Na_2O sırasıyla %69,21 ve %59,13 giderim verimiyle uzaklaştırılırken, aynı miktar CaCl_2 'nin çözelti olarak ilave edilmesi durumunda K_2O gideriminde % 88,08'lik bir verim değerine, Na_2O 'da ise %73,26'lık bir verim değerine ulaşılabilmektedir. CaCl_2 'nin korozif etkisinden dolayı endüstriyel uygulamalarda çözelti halinde ilave edilmesi yerine katı olarak sinter harmanına ilave edilmesi daha avantajlı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1) Abraham, K.P. ve Staffanson, L.I., (1975), “Alkali Problem in the Blast Furnace” Scandinavian Journal of Metallurgy 4, 1975, 193-204
- 2) Aketa K., Uehara T., Sugiyama T., vd., (1988), “General Review of Fluxed Pelet Development at Kobe Steel” Mineral Resources Research Center and Center Professional Department Duluth, U.S.A
- 3) Allen A.P., Forsmo S. ve Langley J.G., (1987), “Iron Ore Pelletization” United States Patent, August, 4, 1987, Patent No :4 684 549
- 4) Altun, N. E., Hıçyılmaz, C. ve K k, M. V., (2001) “Effect of The Different Binders on the Combustion Properties of Lignite Part I. Effect on Thermal Properties” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 65 (2001) 787-795
- 5) Araujo, A.C., Viana, P.R.M., Peres, A.E.C., (2005), “Reagents in Iron Ores Flotation” Minerals Engineering 18, (2005) 219–224
- 6) Atak S., Kaytaş Y., Yapa N., (1985), “Bingöl ve Bitlis Apatitli Manyetit Cevherinden Demir ve Fosfatın Kazanılması” Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9.kongresi, Ankara, Mayıs 1985, 197
- 7) Ateşok G., (1985), “Bir Ayırma Yöntemi Olarak Elektroflotasyon” Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9.kongresi, Ankara, Mayıs, 296-297
- 8) Aydın S., (1987), “Divriği A Kafası Manyetit Cevherlerindeki Alkalilerin Klorlayıcı Buharlaştırma Yöntemi ile Giderilmesi” Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul-1987
- 9) Ball, D. F., Fitton, J. T., Dawson, P. R., ve Goldring, D. C., (1974), “Effect of Additives on the Strength of Fired Iron Ore Pellets,” Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, 83(808), C47-C58
- 10) Bor F.Y., (1989) “Ekstraktif Metalurji Prensipleri”, Kısım II, İTÜ Kütüphanesi, Sayı 1389, İstanbul, 284
- 11) Bulatovic, S. M., (2007), Handbook of Flotation Reagents, Chemistry, Theory and Practice, Flotation of Sulfide Ores, Volume I, Elsevier Science & Technology Books, 9.3, 189 April 2007
- 12) Chiranjib, K.G. (2003), Chemical Metallurgy Principles and Practice, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30376-6
- 13)  izmecioglu, Z., Ekerim, A., Boyrazlı, M., (2005), “Yüksek Fırın İşletmeciliğinde Demir Cevheri İçindeki Alkali v.b. Safsızlıkların Olumsuz Etkilerinin İncelenmesi”, Ereğli Demir-elik T.A.ř. Tarafından Y.T.Ü.’e Yaptırılan Proje Raporu
- 14) Darken, L.S., ve Gurry, R. W., (1953), Physical Chemistry of Metals, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, New York, McGraw-Hill, 349

- 15) Davies, J., Moon, J.T. ve Traice, F.B., (1978), “Alkalis in the Blast Furnace” Ironmaking and Steelmaking, No:4, 151-161
- 16) Dinçer H., Ateşok G., Önal G., vd.,(1989), “Hekimhan-Karakuzu Demir Cevherinden Konsantre Üretimi” Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 11. Kongresi, Ankara,Nisan 1989, 379
- 17) Dutta K. D., Bordoloi D. ve Borthakur P.C., (1997), “ Investigation on Reduction of Cement Binder in Cold Bonded Pelletization of Iron Ores Fines”, International Journal of Mineral Processing, 49 (1997) 97-105
- 18) Eisele, T. C. ve Kawatra, S. K. (2003), “A Review of Binders in Iron Ore Pelletization”, Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 1-90, 2003
- 19) El-Geassy, A.A., Shehato, L.A., Nasr, M. ve Fakhory, J.J.,(1986), “Effect of Alkalis on the Performance of the Blast Furnace” Transactions, ISIJ, Volume, 26, 865-874
- 20) Ellenbaum, F.H., ve Ciesco R., (1990), “Agglomerates Containing Olivine for Use in Blast Furnace” United States Patent, Oct. 16,1990,Patent No:4963185.
- 21) Erdal, I., (1976),Kimya Mühendisliği için Ekstraktif Metalurji,ADMM Akademisi Kimya Bölümü,Ankara,125
- 22) Erol M.Ş. ve Sevinç N., (1995),“Yüksek Fırınlarda Alkali Kontrolü” 8. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi,İstanbul, 6-9 Haziran 1995
- 23) Erten M.H.,(1976), “Kolemanit Flotasyon Konsantrelerinin Briketleme Yoluyla Aglomerasyonu” Maden Tetkik ve Arama Dergisi Yıl:1976 , Sayı:87
- 24) Erten M.H., (1977) “ Payas Bölgesindeki Alüminalı Demir Cevherlerinin Teknolojik Araştırılması”, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu,MAG-210, Ankara
- 25) Forciea J.E.,(1975) “Benefication of Iron Ores” United States Patent, Jun.10,1980, Patent No:4 206 878
- 26) Forsmo, S,P.E. ve Hägglund, A.,(2003) “Influence of the Olivine Additive Fineness on the Oxidation of Magnetite Pellets”, International Journal of Mineral. Processing 70 (2003) 109– 122
- 27) Gaffney, L.J., Holowaty, M.O.,(1973), “Some Alkali Experiences at Inland”,1st Mc Master Symposium on Iron and Steel Making,1973, 6.1 - 6.7
- 28) George D.W.R. ve Peart J.A., (1973),“The Influence of Alkalis on Blast Furnace Performance” 1st Mc Master Symposium on Iron and Steel Making,1973, 4.1 - 4.25
- 29) Gupta, S. S. ve Venkataramana, R.,(2000), “Mathematical Model of Air Flow During Iron Ore Sintering Process” 2000 Ironmaking Conference Proceedings
- 30) Habashi F., (1997),Handbook of Extactive Metallurgy, Volume I, VCH Verlagsgesellschaft mbH-A,Wiley Company D- 69451 Weinheim, Federal Republic of Germany, 35-60

- 31) Hellsten M. ve Ernstsson M.,(1989), “Process and Composition for the Froth Flotation Beneficiation of Iron Minerals from Iron Ores” United States Patent, May.16,1989, Patent No:4 830 739
- 32) Hess,E.,Clairay, S., Libralesso, J.M., Lin, R., Lacroix, P., (2000), “Effet des Alcalins sur le Comportement de la Charge Minérale en Cours de Réduction Dans le Haut-fourneau”,La Revue de Métallurgie-CIT,Novembre 2000
- 33) Hilding, T.S.,(2001), “Investigation of Accretion Formation in Blast Furnace Shaft” Master’s Thesis,LTU-EX-01/337-SE
- 34) Hooey, P.L., Sterneland, J. ve Hallin M., (2001), “Evaluation of High Temperature Properties of Blast Furnace Burden” 1st International Meeting on Ironmaking, Belo Horizonte, Brazil. September 24-26,2001
- 35) Hopkins,D.W.,(1978), Fundamentals of Metallurgical,Processes, International Series on Materials Science and Technology, Volume 27, 144-145
- 36) Houot, R., (1983), “Beneficiation of Iron Ore by Flotation Review of Industrial and Potential Applications”, International Journal of Mineral Processing 10, 183–204.
- 37) Ishimitsu, A., Sugahara, K., Arakawa, S., ve Kitazawa, T.,(1969), “Process of Obtaining a Granular Charge for the Blast Furnace from a Pyrite Cinder and Iron Manufacture Dust or Powdered Iron Ore” United States Patent, Dec.9,1969, Patent No:3 482 964
- 38) James, M.C. ve James, M.L.,(1998), “Drill Hole Plugging Method Utilizing Sodium Bentonite Nodules”, United States Patent, September, 22,1998, Patent No: 5 810 085
- 39) Jayson, S. R. ve Kawatra, S. K., (2002), “A Novel Application of High-Carbon Fly- Ash as an Industrial Binder” for Presentation at the 2002 Conference on Unburned Carbon in Utility Fly ash, Pittsburgh, PA
- 40) Kawatra S. K, Eisele T. C, Ripke S. J., vd. (1999), “High-Carbon Fly-Ash as a Binder for Iron Ore Pellets”, U.S. Department of Energy Federal Energy Technology Center Contractor Reports Receipt Coordinator, M/S F07 3610 Collins Ferry Road P.O. Box 880 Morgantown, WV 26507-0880
- 41) Kawatra, S. K., ve Ripke, S. J., (2002), “Effects of Bentonite Fiber Formation in Iron Ore Pelletization”, International Journal of Mineral Processing, 65 (2002)- 141-149
- 42) Kaya M., (1991), Flotasyon El Kitabı I, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir,Nisan,98-99
- 43) Kırıkoğlu, M.S.,(1992), “Maden Yatakları” İTÜ Maden Fakültesi Maden Yatakları-Jeokimya Anabilim Dalı, İstanbul, 166
- 44) Kirk-Othmer, (1997),Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed., Vol. 23, 478-536

- 45) Komarov, S. V. ve Kasai, E.,(2004), “Simulation of Sintering of Iron Ore Bed with Variable Porosity”Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials Tohoku University Phoenix User Conference Melbourne,2004
- 46) Kural, O.,(1991),Kömür, İTÜ Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Şubat,1991, 567-571
- 47) Kurşun, İ., Acarkan ,N., ve Kökkılıç, O. (2005), “Manyetik Ayırma ile Demir Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Son Gelişmeler” Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madencilği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul. 331-334
- 48) Kurt, H., (1998), “Maden Mühendisleri İçin Mineraloji ve Petrografi” 1.Baskı,Uğur Matbaacılık, Konya, Aralık 1998, 83-92
- 49) Lin I.J., Krush-Bram M., Rosenhouse G.,(1997), “The Benefication of Minerals by Magnetic Jigging,Part 1. Theoretical Aspects” International Journal of Mineral Processing 50 (1997) 143-159
- 50) Lipovetz, G. J.,(1973), “Alkali Control in the Iron Ore Pelletizing Process”, 1st. Mc Master Symposium on Iron and Steel Making, 1973, 7.1 - 7.5
- 51) Lu, W.K., (1973),“Fundamentals of Alkali Containing Compounds” 1st. Mc Master Symposium on Iron and Steel Making, 1973, 2.1 - 2.17
- 52) Makinen, M.J., Peuralinna, M.J., Aeltonen, O.A.,(1987), “Process for Chlorinating Volatilization of Metals Which are Present in Oxidic Iron Ores or Concentrates” United States Patent, Feb,10, 1987, Patent No : 4 642 133,
- 53) Maurer, A., Fainstein M., ve Sheales ,T., (2000), “Outlook for Iron Ore” Australian Bureau of Agricultural and Resource Economics AIC Iron and Steel Forum Sydney, 27–28 March 2000
- 54) Meech, A.J. ve Paterson, J.G., (1984), “Agglomeration of Iron Ores and Concentrates”, United States Patent, August, 14, 1984, Patent No: 4 465 510
- 55) Mohamed O.A., Shalabia M.E.H., El-Hussinya N.A., Khedrb M.H., Mostafaa F. (2003) “The Role of Normal and Activated Bentonite on the Pelletization of Barite Iron Ore Concentrate and the Quality of Pellets” Powder Technology 130 (2003) 277– 282
- 56) Morar, R., Iuga,A., Muntean,O., ve Dascalescu,L., (1999), “Iron Ore Beneficiation Using Roll-Type High-Intensity Electric Field Separators” IEEE Transactions On Industry Applications, Vol. 35, No. 1, January/February 1999
- 57) Murray H. H. (2000), “Traditional and new Applications for Kaolin,Smectite, and Palygorskite: a General Overview”, Applied Clay Science 17/2000.207–221
- 58) Natarajan, K.A., Deo, N. (2001), “Role of Bacterial Interaction and Bioreagents in Iron Ore Flotation” International Journal of Mineral Processing. 62(2001),143–157

- 59) Oktay, E. ve Yusufoglu, İ.,(2005) “Şarjdaki Empürite Elementlerin Yüksek Fırındaki Davranışları” Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciligi ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul. 374-384
- 60) Olubamb, P. A. I ve Potgieter, J. H. (2005), “Effectiveness of Gravity Concentration for the Beneficiation of Itakpe (Nigeria) Iron Ore Achieved Through Jigging Operation” Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 4, No. 1, 21-30
- 61) Oral, K.,(1970), “Demir Cevherinin Metalurjisinin Doğuşu ve Tekamülü” TMMOB Maden Mühendisleri Odası Madencilik Dergisi, Cilt : IX Sayı:6, Kasım,1970
- 62) Önal G.,Atak S.,Kumbasar I., vd, (1991), “Erdemir Fabrikalarına Gelen Doğu Bölgesi Demir Cevherinin Yıkama Özelliklerinin Araştırılması Projesi” İTÜ Yer Bilimleri ve Yer altı Kaynakları Uygulama-Araştırma Merkezi,E.D.Ç.F. T.A.Ş, ,Mart 1991,İstanbul
- 63) Önal,G., ve Ateşok, G., (1994) “Cevher Hazırlama El Kitabı” Yurt Madenciligini Geliştirme Vakfı, Mayıs,1994, 9/207
- 64) Özbayoğlu G.,(1968), “Demir Cevherlerinin Flotasyon Metodu ile Zenginleştirilmesi” Madencilik Dergisi, Cilt :VII , Sayı : 2
- 65) Papini, R.M., Brandao, P.R.G., Peres, A.E.C., (2001), “Cationic Flotation of Iron Ores: Amine Characterisation and Performance”, Minerals & Metallurgical Processing 17 (2), 1–5
- 66) Parekth B.K., Miller J.D., (1999), “Advances In Flotation Technology” Society for Mining Metallurgy, and Exploration,Inc (SME) 8307 Shaffer Parkway Littleton, CO, USA 80127, 231-241
- 67) Pereira, S.R.N., (2003), “The Use of Nonpolar Oils in the Cationic Reverse Flotation of an Iron Ore” M.Sc. Thesis Project, CPGEM-UFGM, P; 253 (in Portuguese).
- 68) Parlak T., (1994), Madenci Rehberi, TKİ-MLİ Müessesesi, Bursa, 10
- 69) Perek K. T., Bulut G., Özer M. ve Acarkan N.,(2005), “Sivas-Çetinkaya Demir Cevherindeki Alkali İçeriğinin Giderilmesi” Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciligi ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul. 331-334
- 70) Qio, G., Jiang T., Fan, X., Zhu, D. ve Huang, Z., (2004 a), “Effects of Binders on Balling Behaviors of Iron Ore Concentrates” Scandinavian Journal of Metallurgy 2004, 33:39-46
- 69) Qiu, G., Jiang, T., Fa, K., Zhu, D., ve Wang, D., (2004 b) “Interfacial Characterizations of Iron Ore Concentrates Affected by Binders” Powder Technology 139 (2004) 1– 6
- 71) Rausell-Colom, J.A., Serratos, J.M., (1987), “Reactions of Clays with Organic Substances” In: Newman, A.C.D. _Ed., Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society, London, 371–422.
- 72) Rosenqvist, T.,(1983), Principles of Extractive Metallurgy, Second Edition, McGraq-Hill Book Company, 258-260

- 73) Samskog, P.-O., Broussad, A., Chaigneau, R., Mertins, E., Forssberg, E., (2002). "Improvement of Blast Furnace Pellet Quality Through an Integrated Analysis of the Product Chain and Process Modelling", Final Report on ECSC Project Contract No 7215-PP/001, Report EUR 20291 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 74.
- 74) Seyhan, Z., Öztürk, K., ve Karatepe, A. (2005), "Dünyada ve Türkiye'de Demir Madenciliği ve Erdemir Maden" Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciliği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul, 420-421
- 75) Sengupta, S.,(2006), "Indian Iron Ore Industry in Global Perspective" Steelworld Monthly Journal Devoted to Steel&Allied Industry, October,2006
- 76) Shaw D.L. ve McGlothlin Q.T.,(1982) " Branched Alkyl Ether Amines as Iron Ore Flotation Aids", United States Patent, Mar.16,1982, Patent No:4 319 987
- 77) Shigematsu T., Ichidate M.,Shiotani, C., Tozawa, Y.,(1989), "Process for Producing Cold-Bonded Iron Ore for Use in a Blast Furnace" United States Patent, Jul. 11,1989, Patent No: 4 846 884,
- 78) Stephanson, R.L., (1973), " Effect of Alkalis on Blast Furnace Operation" 1st Mc Master Symposium on Iron and Steel Making,1973, 3.1 - 3.14
- 79) Şeşen, K. M., (1986), "Avnik Demir Cevherlerinden Hazırlanan Peletlerin İndirgenme Davranışlarına CaO, Na₂O ve K₂O'in Etkisi" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1986
- 80) Treptow, R. S., ve Jean, L.,(1998), " The Iron Blast Furnace a Study in Chemical Thermodynamics" Journal of Chemical Education , Volume 75,No 1 January 1998
- 81) TS 4380, (1985), Granüle Seramik ve Granüle Refrakter Malzemelerin Görünür Yoğunluğunun Tayini,Suda Kaynatma Metodu, UDK 666.31-492.3:620.2:531.755.1
- 82) Vanderheyden, B., ve Mathy, C. (2000), "Mathematical Model of the Sintering Process Taking into Account Different Input Gas Conditions" La Revue de Métallurgie, International Steelmaking Conference ,Paris, December, 13-14, 2000, Session 6
- 83) Vining K.,(2005), "Iron Ore Sintering Using Charcoal" CSIRO Minerals-Iron Ore Processing 8th July, 2005
- 84) Weiss, N.L., (1985), SME Mineral Processing Handbook, Published by SME AIME New York 25-1, 25-17
- 85) Wills, B. A., ve Munn, T.N.,(2006),Mineral Processing Technology, An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Seventh Edition Elsevier Science & Technology Books, October 2006, 226
- 86) Yeniçeri, M.,(1993), Yüksek Fırın İşletmeciliğinde Demir Cevheri, Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri Eğitim Yayınları

- 87) Yıldız N.,(1990) “ Demir Cevherlerinin Peletlenmesi” Madencilik Dergisi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayın Organı, Ankara, Mart 1990
- 88) Youssef M.A., ve Morsı M.B.,(1998),“Reduction Roast and Magnetic Separation of Oxidized Iron Ores for the Production of Blast Furnace Feed”,Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 26, No.5,419–428
- 89) Yurdağül, A., Güngör Y., ve Laçın D., (2005), “Demir Jeokimyası ve Cevher Minerallerinin Özellikleri” Türkiye Demir Yatakları Jeolojisi, Madenciliği ve Mevcut Sorunları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Haziran 2005, İstanbul, 407-415
- 90) Yuiti, G. ve Hazime, O., (2002),“On the Flotation Concentration of the Low Grade Iron Ores (II)” The journal of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol.29, No.3(19430325),195-206

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/jeoloji/akademik/mp/tustaomer/son/bolum4.pdf>
- [2] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik635pdf>
- [3] <http://www.mii.org/Minerals/photoiron.html>
- [4] <http://www.maden.org.tr/yeni3/yayinlar/kitaplar/madenciliksektoru2002/demircevheri.htm>
- [5] <http://www.amrfeo.com/bentonite/>
- [6] <http://www.sturgismaterials.com/bentonite.htm> (2 of 4)3/12/2004
- [7] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Zeolit>
- [8] <http://web.inonu.edu.tr/~deren/sinterleme.html>
- [9] www.outokumputechnology.com
- [10] http://www.steel.org/learning/howmade/blast_furnace.htm
- [11] http://pruffle.mit.edu/3.00/Lecture_33_web/node4.html

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.10.1966	
Doğum yeri	Elazığ	
Lise	1980-1986	Elazığ Lisesi
Lisans	1988-1992	Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fak. Maden Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans		Metalurji Müh.Anabilim Dalı Üretim Programı
Doktora	2002-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Müh.Anabilim Dalı Üretim Programı
Çalıştığı kurumlar		
	1996-2000	Fırat Üniversitesi Maden M.Y.O (Memur)
	2000-2002	Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi
	2002-Devam ediyor	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi