ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MENTEŞ YÖRESİ HEMATİT CEVHERİNİN AKIŞKAN YATAK REAKTÖRDE DİREKT İNDİRGENME KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2022

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI tarafından hazırlanan **"Menteş Yöresi Hematit Cevherinin Akışkan Yatak Reaktörde Direkt İndirgenme Kinetiğinin Belirlenmesi"** adlı tez çalışması 23/02/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ

Jüri Üyeleri **:**

Başkan **:** Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı
Yalova Üniversitesi

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Menteş Yöresi Hematit Cevherinin Akışkan Yatak Reaktörde Direkt İndirgenme Kinetiğinin Belirlenmesi**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (23/02/2022).

Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF080120B19 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MENTEŞ YÖRESİ HEMATİT CEVHERİNİN AKIŞKAN YATAK REAKTÖRDE DİREKT İNDİRGENME KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ

Sunulan çalışma kapsamında Kayseri ili Menteş yöresinden temin edilen demir cevheri kalsine edilmiş, ardından laboratuvar ölçekli akışkan yatak reaktörde 800 ºC, 850 ºC ve 900 ºC proses sıcaklıklarında, farklı bileşimlerde CO ve/veya H_2 içeren ve minimum akışkanlaşma debisinin 6 katındaki akış hızına sahip olan gaz karışımları ile indirgenmiştir. Deneyler sırasında cevherin anlık dönüşümü, reaktörü terkeden bacagazının bileşimini eş zamanlı olarak kaydeden gaz analizörü verilerinden hesaplanmıştır. Öte yandan, cevherin deney sonunda eriştiği nihai indirgenme ve metalleşme dereceleri kimyasal analiz yoluyla belirlenerek, gaz analizi ile hesaplanan nihai değerlerle karşılaştırılmış ve her iki yöntemle ulaşılan sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışma kapsamında %25 CO, %25 H_2, %50 N_2 içeren indirgen gaz karışımı ile 800 º C ve 850 ºC sıcaklıklarda indirgenen numunelerde tam indirgenme ve metalleşmeye ulaşılmıştır. Diğer deneylerde metalleşme derecesi, indirgen gaz akımı içindeki H_2 miktarıyla orantılı olarak %62-100 arasında değişmiş, çalışılan tüm gaz bileşimleri için en düşük dönüşüm değerleri 900 ºC'de kaydedilmiştir. Bu durumun ortaya çıkmasında yüksek sıcaklıktan ileri gelen sinterleşme etkili olmuştur. Çalışmanın son kısmında Menteş demir cevherinin akışkan yatak şartlarında gaz reaktantlarla indirgenme kinetiğinin "İki Boyutlu Difüzyon, D2(α)" ($g(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=ki.t$) modeline uyduğu belirlenmiş, hesaplanan 19,73 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisi değeri de bu bulguyu desteklemiştir.

2022, 52 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Direkt indirgeme, Hematit, Sünger demir, Akışkan yatak, Gaz-katı reaksiyon kinetiği.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DETERMINATION OF DIRECT REDUCTION KINETICS OF MENTEŞ HEMATITE ORE IN FLUIDIZED BED REACTOR

Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Nesibe DİLMAÇ

Within the scope of this study, the iron ore obtained from the Menteş region of Kayseri province was calcined. Afterwards the calcined ore was reduced at 800 ºC, 850 ºC and 900 ºC process temperatures in a laboratory scale fluidized bed reactor with gas mixtures containing various amounts of CO and/or H_2 at flow rate of 6 times the minimum fluidization velocity. The instantaneous conversion of the ore during the experiments was calculated from the gas analyzer data, which simultaneously recorded the composition of the flue gas leaving the reactor. On the other hand, the final reduction and metallization degrees of the ore at the end of the experiment were determined by chemical analysis and compared with the final values calculated by gas analysis, and the results obtained by both methods were found to be compatible. Within the scope of the study, full reduction and metallization was achieved in the samples reduced at 800 ºC and 850 ºC with the reducing gas mixture containing 25% CO, 25% H_2, 50% N_2. In other experiments, the degree of metallization varied between 62-100% in proportion to the amount of H_2 in the reducing gas stream, and the lowest conversion values were recorded at 900 ºC for all gas compositions studied. The sintering caused by high temperature was effective in the emergence of this situation. In the last part of the study, it was determined that the reduction kinetics of Menteş iron ore with gas reactants under fluidized bed conditions fit the "Two Dimensional Diffusion, D2(α)" ($g(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=ki.t$) model. The calculated activation energy value of 19.73 kJ/mol also supported this finding.

2022, 52 pages

Keywords: Direct reduction, Hematite, Sponge iron, Fluidized bed, Gas-solid reaction kinetics

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamalarında büyük emeği olan, desteğini daima yanımda hissettiğim değerli tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ'a ve teknik konulardaki yardımlarından dolayı Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tezin geliştirilmesi yönündeki fikir ve önerileri için değerli jüri üyelerim Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT ve Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ'a içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak, hayatımın her anında yanımda olan sevgili aileme sabır, fedakarlık ve destekleri için teşekkür ederim.

Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI

Çankırı, Şubat 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **v**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **viii**
1. GİRİŞ **9**
1.1 Çelik **9**
1.2 Çelik Üretimi **10**
1.3 Direkt İndirgenmiş Demir (Direct Reduced Iron, DRI) **12**
1.4 DRI Üretim Prosesleri **12**
1.5 Direkt İndirgenme Reaksiyon Kinetiği **14**
1.6 Amaç **17**
2 LİTERATÜR ÖZETİ **18**
3 MATERYAL VE METOT **22**
3.1 Demir Cevheri **22**
3.2 Deney Düzeneği ve Metod **25**
3.3 Gaz Analiz Verileri Yardımıyla İndirgenme Derecesinin Hesaplanması **27**
3.4 İndirgenmiş Cevherlerin Kimyasal Analizinden Nihai İndirgenme ve Metalleşme Derecelerinin Hesaplanması **31**
3.5 İndirgenmiş Cevherlerin Karakterizasyonu **34**
4 BULGULAR VE TARTIŞMA **35**
4.1 İndirgenme ve Metalleşme Derecelerinin Belirlenmesi **35**
4.2 İndirgeme Kinetiğinin Belirlenmesi **42**
5 SONUÇ VE ÖNERİLER **47**
KAYNAKLAR **49**
ÖZGEÇMİŞ **52**

SİMGELER DİZİNİ

α	İndirgenme Derecesi veya Dönüşüm (-)
ρ_g	Akışkanlaştırma Gazının Yoğunluğu (kg/m^3)
ρ_s	Akışkanlaştırılan Katının Yoğunluğu (kg/m^3)
μ_g	Akışkanlaştırma Gazının Mutlak Viskozitesi (kg/m.s)
$\dot{Q}_{mf}$	Minimum Akışkanlaşma Debisi (m^3/s)
A	Arrhenius Frekans Faktörü (l^{n-1}. mol^{1-n}. s^{-1})
A_r	Akışkan Reaktörün Taban Alanı (m^2)
C	İndirgen Gazın Konsantrasyonu (mol/l)
d_p	Ortalama Partikül Çapı (m)
E_a	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
f(α)	Diferansiyel Model Fonksiyonu (-)
g	Yerçekimi ivmesi (9,81 m/s^2)
g(α)	İntegral Model Fonksiyonu (-)
k(T)	Sıcaklığa Bağlı Reaksiyon Hız Sabiti (l^{n-1}. mol^{1-n}. s^{-1})
m_0	Cevherin Tam Okside Haldeki Kütlesi (kg)
m_t	Cevherin Herhangi Bir Andaki Kütlesi (kg)
m_r	Cevherin Tam İndirgenmiş Haldeki Kütlesi (kg)
n	Reaksiyon Hızının Gaz Reaktanta Göre Mertebesi (-)
R	Evrensel Gaz Sabiti (8,314 J/mol.K)
T	Mutlak Sıcaklık (K)

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı Ölçüm Yöntemi
BF	Blast Furnace (Yüksek Fırın)
BJH	Barrett-Joyner-Halenda Por Hacmi Ölçüm Yöntemi
BOF	Basic Oxygen Furnace (Bazik Oksijen Fırını)
CFD	Computational Fluid Dynamics (Hesaplamalı Akışkan Dinamiği)
DRI	Direct Reduced Iron (Direkt İndirgenmiş Demir)
EAF	Electric Arc Furnace (Elektrik Ark Fırını)
IIMA	International Iron Metallics Association (Uluslararası Demir Metal Birliği)
IISI	International Iron and Steel Institute (Uluslararası Demir Çelik Enstitüsü)
MFC	Mass Flow Controller (Kütlesel Akış Ölçer)
PLC	Programmable Logic Controller (Programlanabilir Mantıksal Kontrolör)
RTD	Residence Time Distribution (Kalma Zamanı Dağılımı)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	X-Ray Diffractometry (X Işınları Kırınım Difraktometrisi)
XRF	X-Ray Fluorescence Spectroscopy (X Işınları Floresans Spektroskopisi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Yıllara göre dünya ham çelik üretimi (IISI 2002) 9
Şekil 1.2 Geleneksel BF-BOF yöntemiyle çelik üretim şeması (ARCELORMITTAL 2019) 10
Şekil 1.3 EAF yöntemiyle çelik üretim şeması (ARCELORMITTAL 2019) 11
Şekil 1.4 Kömürlü ve doğalgazlı DRI üretim prosesleri (IIMA 2022) 13
Şekil 1.5 Dünya DRI üretiminin yıllara ve proseslere dağılımı (WIKIPEDIA 2022) ... 13
Şekil 3.1 Ham ve kalsine demir cevherlerinin termal bozunma eğrileri 23
Şekil 3.2 Ham ve kalsine Menteş demir cevherlerine ait XRD difraktogramları 24
Şekil 3.3 Ham ve kalsine Menteş demir cevherlerine ait SEM görüntüleri 24
Şekil 3.4 Deney düzeneği 25
Şekil 3.5 "T1C1" künyeli deneye ait hesaplama ekranından bir kesit 28
Şekil 3.6 "T1C1" künyeli deney için bacagazında CO ve H_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi 28
Şekil 3.7 "T1C1" künyeli deney sırasında CO ve H_2'in anlık molar harcanma debilerinin zamanla değişimi 29
Şekil 3.8 "T1C1" künyeli deney sırasında harcanan CO ve H_2 mol sayılarının zamanla değişimi 30
Şekil 3.9 "T1C1" künyeli deney sırasında cevherin indirgenme derecesinin zamanla değişimi 31
Şekil 3.10 Metalik demir tayin düzeneği 33
Şekil 4.1 Deneylere ait "Zaman-İndirgenme Derecesi" grafikleri 35
Şekil 4.2 "T1C1", "T1C3" ve "T1C4" künyeli numunelerin SEM görüntüleri 37
Şekil 4.3 "T2C1" ve "T2C4" künyeli numunelerin SEM görüntüleri 38
Şekil 4.4 "T3C2", "T3C3" ve "T3C4" künyeli numunelerin SEM görüntüleri 39
Şekil 4.5 Bazı indirgenmiş numunelere ait XRD grafikleri 40
Şekil 4.6 800 ºC'de gerçekleştirilen deneyler için izotermal kinetik modelleme ve regrasyon analizi (R^2_{ort} =0,979) 43
Şekil 4.7 850 ºC'de gerçekleştirilen deneyler için izotermal kinetik modelleme ve regrasyon analizi (R^2_{ort} =0,989) 43
Şekil 4.8 900 ºC'de gerçekleştirilen deneyler için izotermal kinetik modelleme ve regrasyon analizi (R^2_{ort} =0,977) 44
Şekil 4.9 Reaksiyon hızının gaz reaktant konsantrasyonuna göre mertebesinin (n) bulunması 45
Şekil 4.10 İndirgenme prosesine ait "E_a" ve "A" değerlerinin belirlenmesi 46

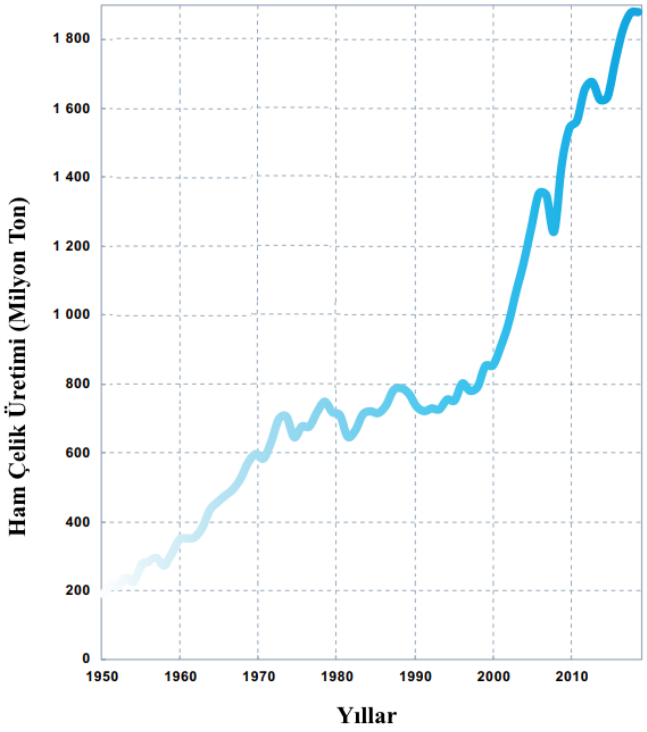
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Gaz-katı reaksiyonları için en sık kullanılan f(α) ve g(α) fonksiyonları 16
Çizelge 3.1 Menteş demir cevherinin kimyasal bileşimi ve bazı fiziksel özellikleri.....22
Çizelge 3.2 Deney şartları……..26
Çizelge 4.1 İndirgenmiş numunelerin Fe^{0}, Fe^{+2}, Fe^{+3} ve Fe^{toplam} içerikleri, metalleşme yüzdeleri, kimyasal analiz yoluyla belirlenen nihai indirgenme dereceleri ve gaz analizi yoluyla belirlenen nihai indirgenme dereceleri ile karşılaştırılması.....36
Çizelge 4.2 İndirgenmiş numunelerin BET yüzey alanı değerleri.....41

1. GİRİŞ

1.1 Çelik

Çelik, gerek üretim ve tüketim miktarları, gerek ulaşımdan yapı, imalat ve savunma sanayisine kadar uzanan oldukça geniş kullanım alanı dolayısıyla modern dünyanın en önemli metalik malzemesidir (Kim *et al.* 2021). Ülkelerin istikrarlı büyümesi ve ekonomik kalkınması, diğer pek çok endüstri dalını destekleyen ve onlara malzeme sağlayan demir-çelik endüstrisinin varlığına bağlıdır. Bu nedenledir ki 1950 yılında 190 milyon ton olan dünya ham çelik üretimi geçen 70 yıllık süre zarfında 9 kat artarak 2020 yılı sonu itibariyle 1,9 milyar tona ulaşmıştır (Şekil 1.1).



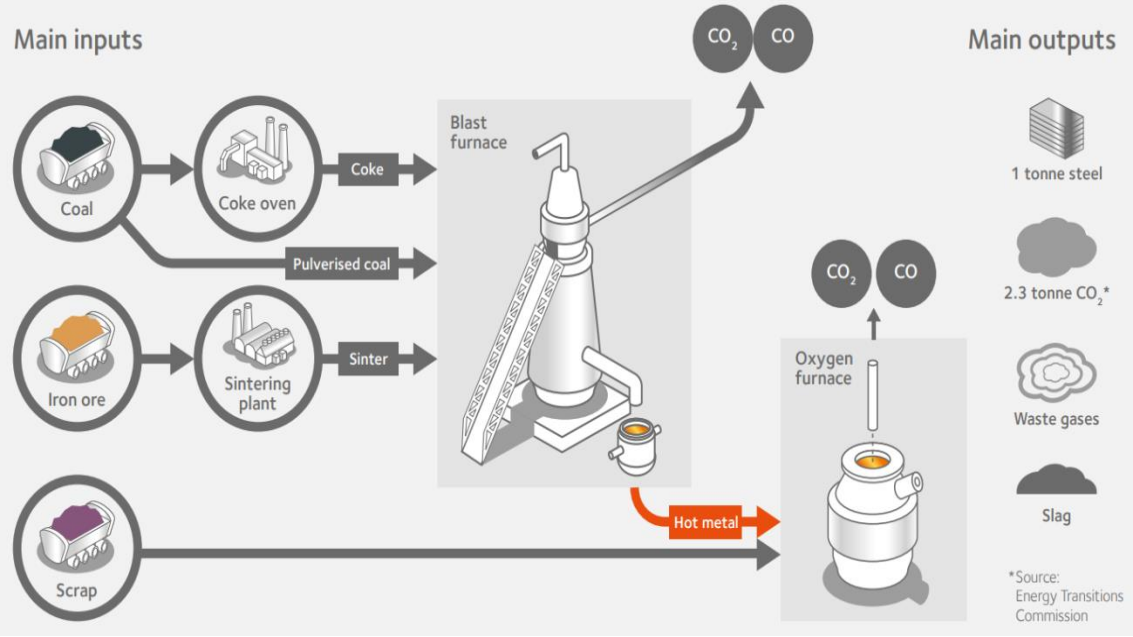
Şekil 1.1 Yıllara göre dünya ham çelik üretimi (IISI 2002)

Çin, söz konusu üretimin 1 milyar tonluk kısmını tek başına gerçekleştirerek dünyanın en çok çelik üreten ülkesi olmuştur. Çin'i sırasıyla Hindistan (100 milyon ton), Japonya (83 milyon ton), Amerika Birleşik Devletleri (73 milyon ton), Rusya (72 milyon ton),

ve Güney Kore (67 milyon ton) takip etmiştir. Ülkemiz ise 35,8 milyon tonluk üretimle dünyanın en çok çelik üreten 7. ülkesi olmuş, aynı yıl kişi başına düşen çelik tüketimimiz ise 350 kg olarak gerçekleşmiştir (Anonymous 2002).

1.2 Çelik Üretimi

Çelik üretimi 2 yolla yapılmaktadır. Geleneksel yöntemde ilk olarak demir cevheri ve kok kömüründen yüksek fırında (blast furnace, BF) pirometalurjik yolla sıvı pik demir üretilmekte, ardından bazik oksijen fırınlarına (basic oxygen furnace, BOF) aktarılan sıvı demire oksijen enjekte edilerek ham çelik elde edilmektedir (Şekil 1.2).

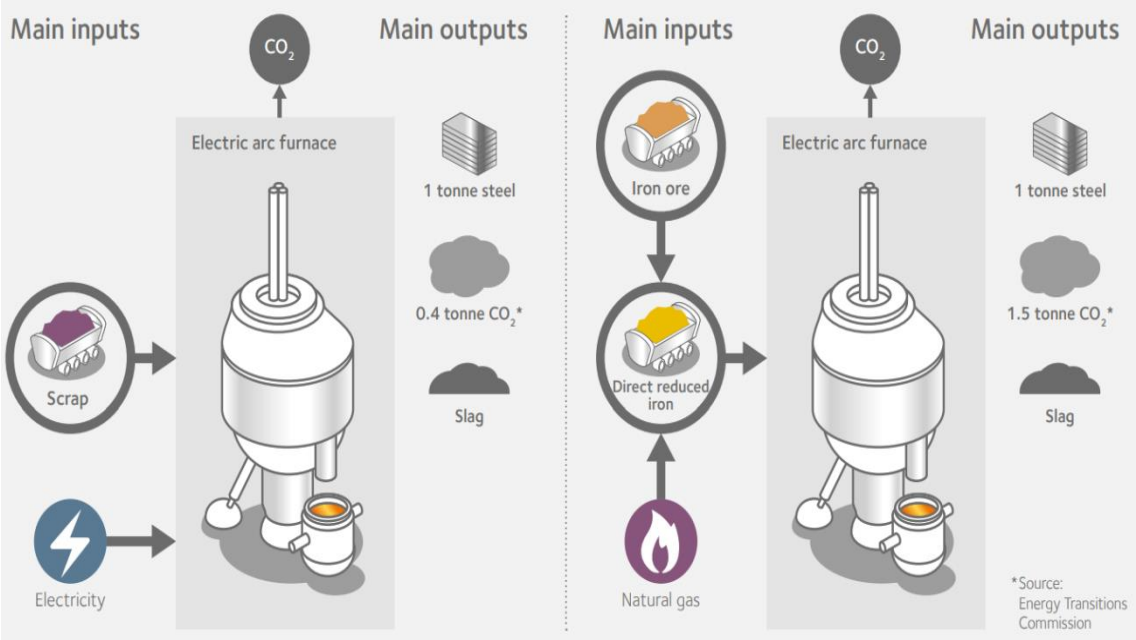


Şekil 1.2 Geleneksel BF-BOF yöntemiyle çelik üretim şeması (ARCELORMITTAL 2019)

Nispeten daha yeni olan diğer yöntemde ise, tek başına veya direkt indirgenmiş demirle (direct reduced iron, DRI) birlikte elektrik ark fırınlarına (electric arc furnace, EAF) yüklenen hurdanın ergitilmesi suretiyle üretim yapılmaktadır (Şekil 1.3).

Çelik %100 oranında geri dönüştürülebilen bir malzeme olmasına rağmen tüketimi her geçen gün artmakta, hurda ise talebi karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Ayrıca hurda

içerisinde bulunan bakır gibi bazı elementler kademeli olarak birikerek çeliğin saflığını azalttığından, EAF şarjını cevherden elde edilen demirle desteklemek gerekmektedir (Kim *et al.* 2021). Bu nedenlerden dolayı dünya genelinde çelik ihtiyacını karşılamak için geleneksel yöntem daha çok kullanılmaktadır. World Steel Association'ın verilerine göre 2020 yılında dünya ham çelik üretiminin %74'ü geleneksel BF-BOF yöntemiyle, %26'sı ise EAF yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Anonymous 2002).



Şekil 1.3 EAF yöntemiyle çelik üretim şeması (ARCELORMITTAL 2019)

Her ne kadar BF-BOF yöntemi üretim miktarı bazında bariz bir üstünlüğe sahip olsa da, üretilen ham çeliğin tonu başına atmosfere salınan 2,3 ton CO_2 nedeniyle çevreci itirazların odağı halindedir. Çünkü küresel CO_2 emisyonlarının %7'lik, endüstriyel kaynaklı emisyonların ise %30'luk kısmı BF-BOF yöntemi ile çelik üretiminden kaynaklanmaktadır (Bhaskar *et al.* 2020). Dahası, bu yöntemle üretim yapan entegre demir-çelik işletmelerinin ilk kurulum maliyetleri bir hayli yüksek olup, yüksek fırında kullanıma uygun yüksek tenörlü demir cevheri ve kömür rezervleri de hızla tükenmektedir. Bu durum, daha düşük tenörlü demir cevherlerinin daha az çevresel yükle çeliğe çevrilmesi için alternatifler yöntemlerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

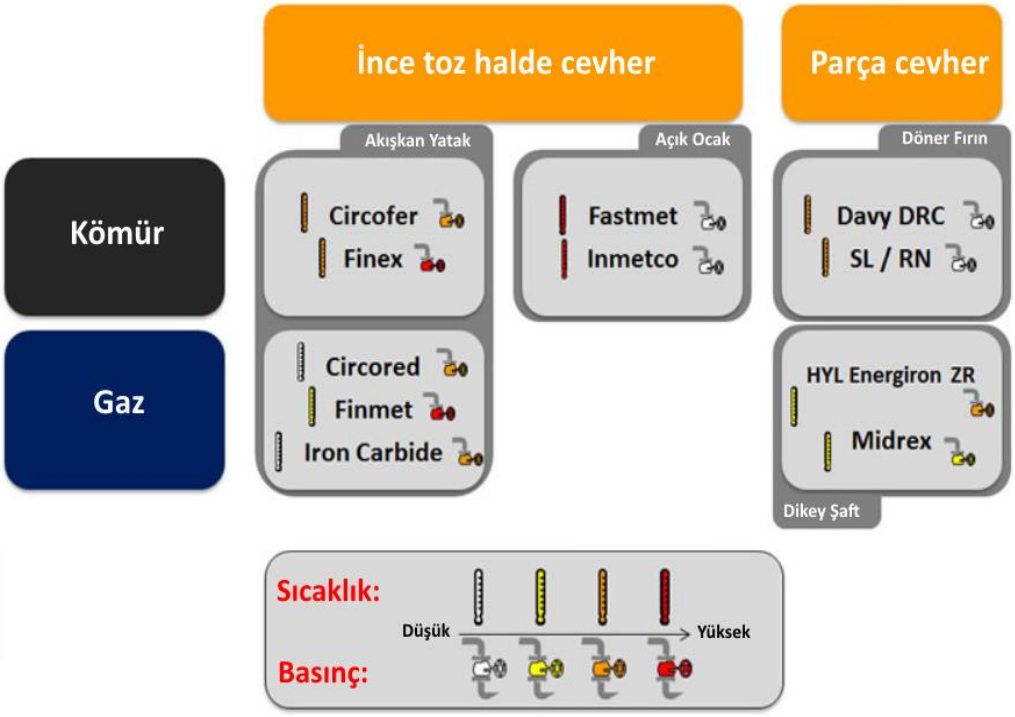
1.3 Direkt İndirgenmiş Demir (Direct Reduced Iron, DRI)

Direkt indirgenmiş demir (Direct reduced iron, DRI), demir cevherinden katı halde oksijen uzaklaştırılması suretiyle elde edilen, yüksek metalleşme oranına sahip gözenekli bir malzeme olup hurdayla birlikte EAF ünitelerinde çelik üretimi için kullanılır. Üretimi 1970li yıllardan itibaren yaygınlaşmış ve 2020 yılında tüm dünyada 106 milyon ton üretilmiştir. DRI üretim proseslerinin giderek daha çok tercih edilmesinde, yüksek fırın olmaksızın hurdaya eş değer nitelikte EAF şarjı sağlamaları, üretilen çeliğin tonu başına geleneksel yönteme göre daha az CO_2 (1,5 ton) emisyonu oluşturmaları ve metalürjik kok haricinde termal kömür veya doğalgaz kullanım esnekliği sunmaları etkili olmuştur. Ayrıca bu proseslerde kullanılan demir cevheri ve kömürün peletleme, koklaştırma gibi ön işlemlerden geçmesine gerek olmadığından, ilk yatırım maliyetleri de geleneksel demir-çelik tesislerine göre daha düşüktür (Béchara *et al.* 2018). DRI üretimi belirtilen bu avantajları dolayısıyla kömür ve/veya doğalgaz kaynakları bol olan ülkelerde bir hayli yaygınlaşmış, 2020 yılı dünya toplam DRI üretiminde Hindistan (33,6 milyon ton), İran (30,2 milyon ton), Rusya (8,5 milyon ton), ve Meksika (5,2 milyon ton) başı çekmiştir (Anonymous 2002).

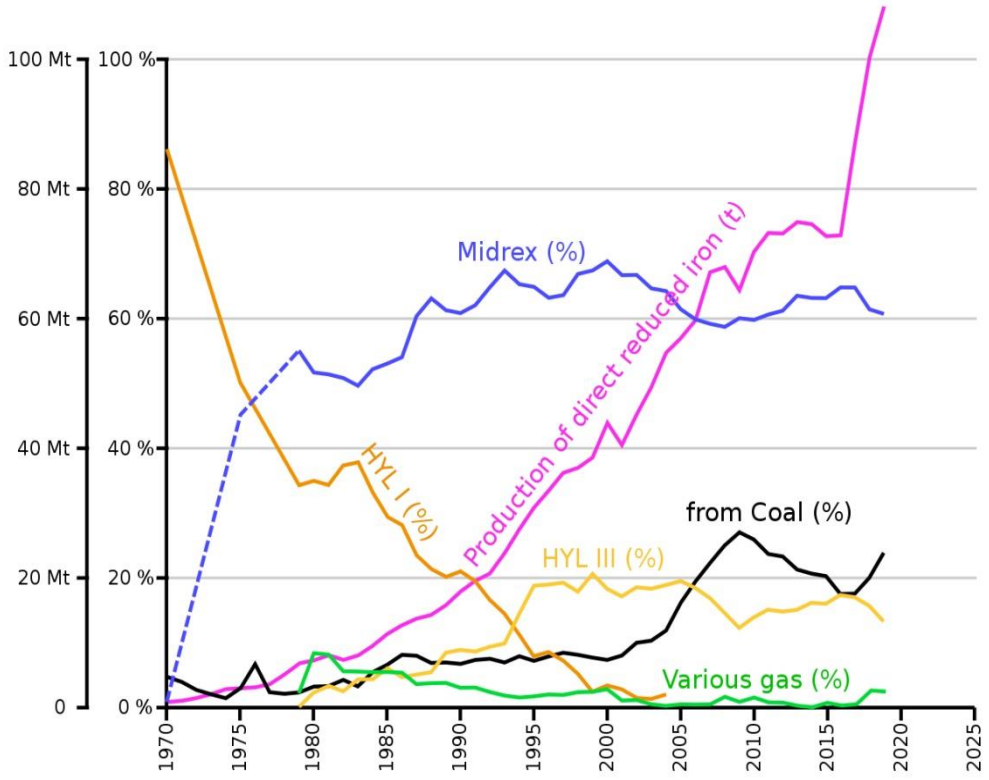
1.4 DRI Üretim Prosesleri

DRI üretim prosesleri doğalgazlı ve kömürlü olmak üzere 2 ana başlık altında incelenebilir (Şekil 1.4). Dünya DRI üretiminin yaklaşık %75' i doğalgazlı yöntemlerle (MIDREX, HYL-ENERGIRON), kalanı ise kömürlü yöntemlerle (SL/RN, Fastmet, Inmetco) gerçekleştirilmektedir. İnce tozdan kalibre büyüklüğündeki parçalara kadar değişebilen aralıktaki cevherlerin işlendiği proseslerde reaktör olarak açık ocak, döner fırın, dikey şaft veya akışkan yataklar kullanılmakta, operasyon sıcaklığı 800-1200 ºC arasında değişebilmektedir. Proseslerin çoğunluğu atmosferik ve orta basınçta çalışmaktadır.

Dünya DRI üretiminin yıllara ve proseslere dağılımı Şekil 1.5' de verilmiştir.



Şekil 1.4 Kömürlü ve doğalgazlı DRI üretim prosesleri (IIMA 2022)



Şekil 1.5 Dünya DRI üretiminin yıllara ve proseslere dağılımı (WIKIPEDIA 2022)

1.5 Direkt İndirgenme Reaksiyon Kinetiği

Başta hematit (Fe_2O_3) olmak üzere demir cevherlerinin 570 ºC'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında CO, H_2 gazlarıyla indirgenmesi, Denklem (1.1), Denklem (1.2) ve Denklem (1.3)'de görülen tepkimeleri içeren tipik bir gaz-katı reaksiyon sistemidir. İndirgenme ilerledikçe, demir oksit latis oksijenini kademeli olarak kaybederek önce magnetite (Fe_3O_4), ardından wüstite (FeO), ve nihayetinde metalik demire dönüşür.

$$3Fe_2O_3 + CO\ (H_2) \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2\ (H_2O) \tag{1.1}$$

$$2Fe_3O_4 + 2CO\ (2H_2) \rightarrow 6FeO + 2CO_2\ (2H_2O) \tag{1.2}$$

$$6FeO + 6CO\ (6H_2) \rightarrow 6Fe + 6CO_2\ (6H_2O) \tag{1.3}$$

İndirgenmenin herhangi bir "t" anında katı fazı oluşturan demir oksitin dönüşümü veya indirgenme derecesi (α), Denklem (1.4) yardımıyla hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_r} \tag{1.4}$$

Bu denklemde m_o; cevherin tam oksitlenmiş haldeki kütlesine, m_t; cevherin herhangi bir "t" anındaki kütlesine, m_r; cevherin tam indirgenerek metalik demire dönüşmesi durumundaki kütlesine karşılık gelmektedir.

Bilindiği gibi, herhangi bir gaz-katı reaksiyonunun hızı (dα/dt), Denklem (1.5) ile ifade edilir (Su *et al*. 2017, Farooqui *et al.* 2018, Fedunik-Hofman *et al.* 2019).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha).C^n \tag{1.5}$$

Bu eşitlikte k(T); sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabitini, f(α); reaksiyon mekanizmasını tanımlayan diferansiyel model fonksiyonunu, C; gaz reaktantın konsantrasyonunu ve n; reaksiyonun gaz reaktanta göre mertebesini göstermektedir. Denklem (1.5) yeniden düzenlenerek integre edilirse Denklem (1.6) elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{t} k(T) \,.\, C^n . dt \qquad (1.6)$$

Bu denklemde görülen g(α), reaksiyon mekanizmasını tanımlayan integral model fonksiyonudur. İzotermal şartlarda gerçekleştirilen deneyler için k(T) sabit bir değere sahip olduğundan, yukarıdaki eşitliğin analitik çözümü kolayca yapılabilir. Bu amaçla "$k(T).C^n$" ifadesi Denklem (1.7)'deki gibi yeniden tanımlanır ve Denklem (1.6)'da yerine yazılmak suretiyle integre edilirse, Denklem (1.8) elde edilir.

$$k_i = k(T).C^n \qquad (1.7)$$

$$g(\alpha) = k_i.t \qquad (1.8)$$

Denklem (1.8) reaksiyon mekanizmasını aydınlatmak için oldukça faydalı bir eşitliktir. Şöyle ki, reaksiyona ait "t-g(α)" verilerini, Çizelge 1.1'de görülen muhtelif g(α) fonksiyonları arasından, en yüksek lineer regrasyon katsayısı (R^2) ile temsil eden eşitlik, reaksiyonun integral model fonksiyonudur. Elde edilen doğrunun eğimi ise, deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklık ve gaz konsantrasyonu için reaksiyonun "k_i" değeridir.

Sıcaklık sabit kalmak şartıyla farklı gaz konsantrasyonları için yukarıdaki prosedür tekrar edilecek olursa, çalışılan farklı konsantrasyon adedince "C-k_i" çifti elde edilir. Bu veriler "lnC-lnk_i" çiftlerine dönüştürülerek, Denklem (1.7)'nin doğal logaritmasının alınmasıyla elde edilen Denklem (1.9)'a göre lineer regrasyona tabi tutulursa, çizilen doğrunun eğiminden reaksiyonun gaz reaktanta göre mertebesi (n), ve kaymasından da (ln(k(T))) çalışılan sıcaklıktaki reaksiyon hız sabiti hesaplanabilir.

$$\ln(k_i) = \ln(k(T)) + n.lnC \quad (1.9)$$

Buraya kadar olan prosedür farklı sıcaklıklar için tekrarlanırsa, çalışılan sıcaklık adedince "T-ln(k(T))" çifti elde edilir. Bu veriler "1/T-ln(k(T))" çiftlerine dönüştürülerek Arrhenius eşitliğini dikkate alan Denklem (1.10)'a göre lineer regrasyona tabi tutulursa, çizilen doğrunun eğiminden reaksiyonun aktivasyon enerjisi ($-E_a/RT$), kaymasından da frekans faktörü (lnA) hesaplanabilir.

$$\ln(k(T)) = \ln\left(A.e^{\frac{E_a}{R.T}}\right) = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (1.10)$$

Çizelge 1.1 Gaz-katı reaksiyonları için en sık kullanılan f(α) ve g(α) fonksiyonları

Reaksiyon Modeli	**Sembol**	**$f(\alpha)=(1/k_i).(d\alpha/dt)$**	**$g(\alpha)=k_i.t$**
Tek boyutlu difüzyon modeli	$D_1(\alpha)$	$1/(2\alpha)$	α^2
İki boyutlu difüzyon modeli	$D_2(\alpha)$	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Üç boyutlu difüzyon modeli (Jander eşitliği)	$D_3(\alpha)$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Üç boyutlu difüzyon modeli (Ginstein-Brounshtein eşitliği)	$D_4(\alpha)$	$(3/2)((1-\alpha)^{-1/3}-1)$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Kimyasal reaksiyon kontrollü model (sonsuz levha)	$F_0(\alpha)$	1	α
Rastgele çekirdekleşme modeli	$F_1(\alpha)$	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Kimyasal reaksiyon kontrollü model (büzülen silindir)	$R_2(\alpha)$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Kimyasal reaksiyon kontrollü model (büzülen küre)	$R_3(\alpha)$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
İki boyutlu çekirdek büyümesi modeli (Avrami-Erofe'ev (m=2) eşitliği)	$A_2(\alpha)$	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
Üç boyutlu çekirdek büyümesi modeli (Avrami-Erofe'ev (m=3) eşitliği)	$A_3(\alpha)$	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$

1.6 Amaç

Ülkemiz 2020 yılında imal ettiği 35,8 milyon ton ham çeliğin %70'ini EAF yöntemiyle, %30'unu ise geleneksel BF-BOF yöntemiyle üretmiş, bu kapsamda 22 milyon ton hurda ithal edilmiş ve 10 milyon ton da pik demir üretilmiştir. Bu rakamlar çelik üretiminde hurdaya, dolayısıyla dış kaynağa ne denli bağımlı olduğumuzu ortaya koymaktadır. Öte yandan, Çin'in üretimini yıldan yıla arttırması, uluslararası piyasalarda hurda teminini zorlaştırmakta ve buna bağlı olarak hurda fiyatları da sürekli olarak yükselmektedir. Değişen ve zorlaşan küresel şartlarda demir-çelik endüstrimizin ayakta kalabilmesi ve daha kararlı üretim yapabilmesi, EAF şarjının daha stabil materyallerle desteklenmesiyle mümkün olabilir. DRI, EAF çeliği imalatında hurda kullanımını azaltıp yerli kaynakların kullanımını arttırabilecek, böylece daha ekonomik ve sürdürülebilir çelik üretimine önemli ölçüde katkıda bulunabilecek, uygun bir alternatiftir. Ayrıca bileşimi hurdaya nispeten daha saf olduğu için daha yüksek kalitede çelik elde edilmesi gibi avantajlar da sağlayabilir. Tüm bu nedenlerden ötürü ülkemizde henüz ticari uygulaması bulunmayan DRI üretim teknolojisinin, araştırma seviyesinde de olsa uygulanması önem arzetmektedir. Özellikle Türk demir cevherlerinin direkt indirgenme kinetiğiyle ilgili elde edilecek veriler yardımıyla, cevherden DRI'e uzanan dönüşümün Computational Fluid Dynamics (CFD) modeli çıkarılabilir ve bu sayede teknolojinin laboratuvar uygulamasından endüstriyel ölçeğe doğru ticarileşme ve boyut büyütme aşamaları ciddi anlamda kolaylaştırılabilir.

Bu çalışma yukarıda belirtilen amaç doğrultusunda, yerli Menteş demir cevherinin akışkan yatak şartlarında CO ve H_2 gazlarıyla direkt indirgenme davranışını ve kinetiğini belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir.

2 LİTERATÜR ÖZETİ

Hematit başta olmak üzere oksitli demir cevherlerinin CO, H_2, CH_4 gibi gazlarla indirgenerek metalik demire dönüşüm süreci, üretim metalürjisinin en çok araştırılan konularından olup, bu konudaki çalışmaların başlangıç tarihi 1920li yıllara kadar uzanmaktadır. Özellikle indirgenme kinetiğinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda ortaya konan kinetik model ve aktivasyon enerjisi değerleri arasında büyük bir çeşitlilik görülmektedir. Deneylerde kullanılan indirgen gazlarının bileşimi, cevherlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile tanecik boyutları, çalışılan sıcaklık ve kullanılan reaktör tipleri gibi deneysel paramaterelerin oldukça geniş bir yelpazede değişmesi, bu durumun ortaya çıkmasında etkili olmuştur. Tüm bu sebeplerden ötürü sunulan çalışmayla ilgili literatür oldukça geniş olup, bu kısımda özellikle CO ve/veya H_2 gazı kullanılarak gerçekleştirilen, nispeten yakın tarihli çalışma bulgularına yer verilecektir.

El-Geassy ve Nasr (1988), analitik saflıktaki hematit tozunu 1,23 cm çapında ve 1,35 cm boyunda silindirik peletlere dönüştürmüş ve bir kısmını yüksek sıcaklıktaki kül fırınında bekletmek suretiyle sinterlemişlerdir. Sinterleme sıcaklık ve süresine bağlı olarak, % 8 ile % 54 arasında değişen poroziteye erişen peletler, 500-1000 ºC sıcaklık aralığında saf H_2 gazı ile indirgenmiştir. Yüksek poroziteli peletlerin tam dönüşüm ile metalik demire kadar indirgendiği çalışmada, düşük poroziteli peletlerin bazılarında metalik demirin gaz erişimini engelleyecek şekilde demir oksit taneciklerinin etrafını sarması nedeniyle en fazla %80 indirgenmeye erişilmiştir. Ayrrıca, gözenekli peletlerde indirgenmenin ilk aşamalarının yaklaşık 10 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisi ile gaz difüzyonu kontrolünde, %90 indirgenmeden sonraki kısmın ise yaklaşık 30 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisi ile kimyasal reaksiyon ve gaz difüzyonunun ortak kontrolü altında ilerlediği belirlenmiştir. Düşük poroziteli peletlerde ise aktivasyon enerjisinin değeri indirgenmenin başından sonuna doğru 50kJ/mol'den 180 kJ/mol'e yükselirken, hızı kontrol eden adım ise, kimyasal reaksiyon kontrolünden kimyasal reaksiyon ve katı faz difüzyonunun ortak kontrolüne doğru değişmiştir .

Bonalde ve diğerleri (2005), 850 ºC sıcaklıkta hematit peletlerini CO ve H_2 karışımları ile indirgedikleri çalışmalarında, indirgenmenin ilk safhalarının kimyasal reaksiyon ve

gaz difüzyonunun ortak kontrolünde ilerlediğini, ancak sonraki safhaların ise gaz difüzyonu kontrolünde gerçekleştiğini saptamışlardır.

Hararah ve diğerleri (2009), Ürdün'ün Warda yöresine demir cevherini yatay bir tüp fırın içerisinde saf H_2 akışı altında, 400-600 ºC aralığındaki çeşitli sıcaklıklarda izotermal olarak indirgemişler ve cevherin tanecik boyutu, indirgen gazın akış hızı ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin indirgenme kinetiği üzerie etkilerini araştırmışlardır. Yazarlar, indirgenme hızının artan gaz akış hızı ve sıcaklıkla orantılı şekilde arttığını, ancak partikül boyutuyla ters orantılı şekilde değiştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, indirgenme prosesinin yüksek indirgenme hızıyla karakterize edilen ilk bölgesinin 29 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve kimyasal reaksiyon ile difüzyon kontrolünün ortak etkisi altında gerçekleştiği de vurgulanmıştır.

Bohn ve diğerleri (2010), analitik saflıktaki hematit tozunu akışkan yatak reaktörde CO-CO_2 karışımları ile 500-900 ºC aralığında indirgedikleri çalışmalarında, indirgenmenin tüm basamaklarının CO'e göre birinci mertebe olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, hematitten magnetite dönüşümün 75 kJ/mol'lük, magnetitten wüstite dönüşümün ise 94 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve indirgenmenin büyük parçacıklar için difüzyon kontrollü olduğu da bulgular arasındadır.

Lin ve diğerleri (2013), Brezilya demir cevherini akışkan yatak reaktörde saf CO ile 400-800 ºC aralığında indirgedikleri çalışmalarında, ön indirgenme sırasında oluşan yoğun demir tabakalarının sonraki indirgenmeyi olumsuz etkilediğini saptamışlardır.

Monazam ve diğerleri (2014), Kanada'nın Wabush madeninden temin ettikleri ticari hematit peletlerini öğüterek 200 µm boyutuna getirdikten sonra bir termal gravimetrik analiz reaktöründe, farklı konsantrasyonlardaki CO-N_2 akımları ile 750-900 ºC aralığında indirgemişlerdir. İndirgenme prosesinin 19 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve kimyasal reaksiyon kontrolünde ilerlediği belirlenmiştir.

Chen ve diğerleri (2015), Brezilya demir cevherini, sıcaklık programlı (TPR, Temperature Programmed Reduction) bir mikro akışkan yatak reaktörde CO gazı ile 700-900 ºC aralığındaki farklı sıcaklıklarda indirgemişler ve prosesin baştan sona kadar kimyasal reaksiyon kontrolünde olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, hematitten magnetite dönüşüm basamağının yaklaşık 29kJ/mol'lük, magnetitten wüstite dönüşümün yaklaşık 40 kJ/mol'lük ve wüstitten demire dönüşümün ise yaklaşık 44 kJ/mol'lük aktivasyon enerjisine sahip olduğu da çalışmanın bulguları arasındadır.

Hou ve diğerleri (2015), analitik saflıktaki hematit tozunu 570 ºC'deki mikro sabit yatak reaktörde CO gazı ile indirgedikleri çalışmalarında, hematit-magnetit, magnetit-wüstit ve wüstit-demir dönüşümlerinin aktivasyon enerjilerini sırasıyla 75,4 kJ/mol, 74,4 kJ/mol ve 84 kJ/mol olarak belirlemişlerdir. Çalışma difüzyon kontrolünü elimine edecek seviyedeki gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Hua ve diğerleri (2015), saf Fe_2O_3 ve Al_2O_3-Fe_2O_3 harmanını bir termal analiz ünitesinde saf CO gazı ile 700-900 ºC aralığında izotermal olarak indirgemiş, indirgenmenin difüzyon ve kimyasal reaksiyonun ortak kontrolünde gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Saf Fe_2O_3'in CO ile indirgenme prosesinin aktivasyon enerjisi 33,3 kJ/mol, Al_2O_3-Fe_2O_3 harmanının CO ile indirgenme prosesinin aktivasyon enerjisi ise 41,1 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Lu ve diğerleri (2018), laboratuvar ortamında hazırlanmış Fe_2O_3 filmlerini bir termal gravimetrik analiz ünitesinde farklı konsantrasyonlarda H_2 ve CO karışımları ile indirgeyerek, elde ettikleri sonuçları Density Functional Theory (DFT) ile doğrulamışlardır. Çalışmada indirgeme gazının yüksek oranda CO içermesi halinde çubuksu demir kristallerinin (iron whiskers) oluştuğu belirlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak CO'in wüstit kristalindeki oksijeni H_2'e nispetle daha kuvvetli çekmesi gösterilmiştir.

Spreitzer ve Schenk (2019), 250-500 μm aralığındaki hematit cevherini akışkan yatak reaktörde %65 H_2 ve %35 N_2 karışımı ile indirgedikleri çalışmalarında, 600-800 ºC aralığında çalışılan tüm sıcaklıklarda metalik demire tam dönüşüm gerçekleştiğini, artan

sıcaklıkla birlikte tam dönüşüm için gereken sürenin kısaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca indirgenme prosesine ait aktivasyon enerjisinin hematit, magnetit, wüstit ve metalik demir dönüşümü boyunca sırasıyla 11, 55, 23 ve 42 kJ/mol arasında değiştiği, bu nedenle mekanizmanın tek bir modelle açıklanamayacağı sonucuna da varılmıştır. Çok basamaklı kinetik analiz sonucunda indirgenmenin ilk aşamalarının difüzyon ve kimyasal reaksiyon kontrolünün ortak etkisi altında olduğu, ilerleyen aşamalarda ise reaksiyon kontrolü ile çekirdekleşmenin hız üzerinde eşit miktarda kontrole sahip olduğu belirlenmiştir.

Hammam ve diğerleri (2021), Mısır'da bulunan bir sünger demir üretim tesisinin atığı durumundaki ticari hematit peleti tozlarını (100 μm, %96 Fe_2O_3) 1 cm çapında ve 1,2 cm boyunda peletlere dönüştürerek termogravimetrik analizör içerisinde, 800-1100 ºC aralığında, saf H_2 gazı ile indirgemişlerdir. İndirgeme hem izotermal, hem de non-izotermal şartlarda gerçekleştirilmiştir. İzotermal deneylerde indirgenmenin ilk safhalarının kimyasal reaksiyon ve gaz difüzyonunun ortak kontrolünde gerçekleştiği, ancak dönüşüm ilerledikçe kimyasal reaksiyon kontrolünün daha baskın hale geldiği belirlenmiştir. Non-izotermal deneylerde ise indirgenme reaksiyonunun Avrami-Erofeev modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin, prosesin başından sonuna doğru 92,57 kJ/mol değerinden 20,19 kJ/mol değerine doğru azaldığı belirlenmiştir. Peletlerin CO gazı kullanılarak non-izotermal yolla indirgenme prosesinin ise gaz difüzyon kontrolünde olduğu vurgulanmıştır.

3 MATERYAL VE METOT

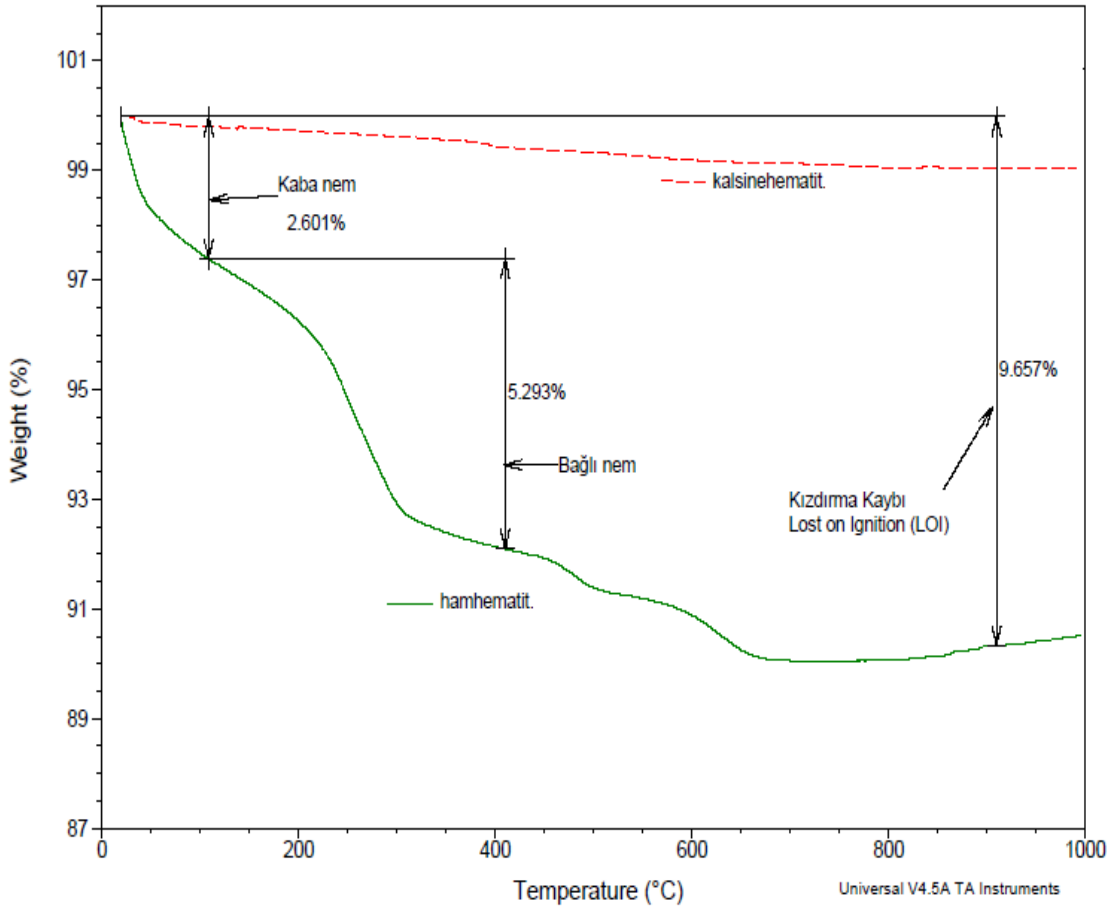
3.1 Demir Cevheri

Sunulan tez çalışmasında Özkoyuncu Madencilik A.Ş. aracılığıyla Menteş (Kayseri) yöresinden temin edilen demir cevheri kullanılmıştır. İri parçalar halindeki cevher çeneli kırıcıda kırılmış, daha sonra bilyeli değirmende öğütülerek standart elekler yardımıyla fraksiyonlarına ayrılmıştır. Direkt indirgenme deneylerinde ortalama 0,2 mm tanecik çapına (d_p) sahip olan fraksiyon kullanılmıştır. Cevher numuneleri, mekanik dayanımlarını arttırmak amacıyla deneyler öncesinde 950 ºC kül fırınında 18 saat bekletilmek suretiyle kalsine edilmiştir. Cevherin XRF kimyasal bileşimi ve yoğunluk, BET yüzey alanı, BJH por hacmi gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Menteş demir cevherinin kimyasal bileşimi ve bazı fiziksel özellikleri

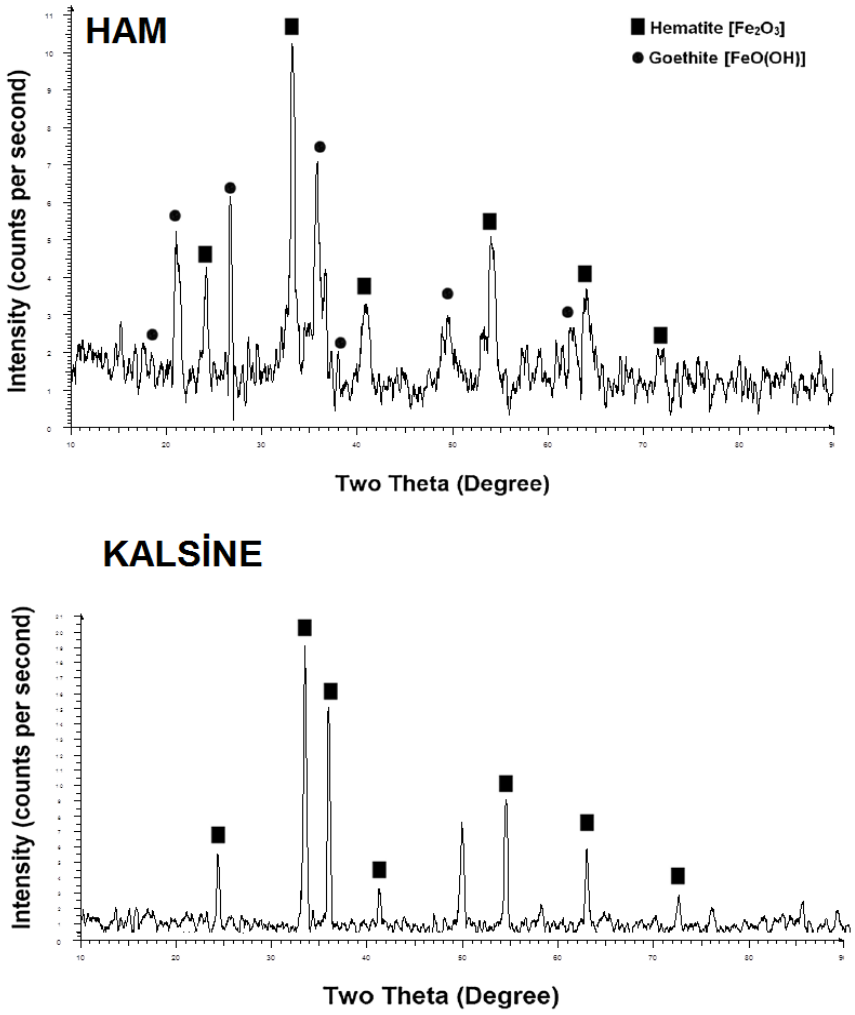
Tür	**Fe^{tot}**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**CaO**	**Al_2O_3**	**MgO**	**Mn**	**S**	**Na_2O**
(%)	57,02	81,46	5,31	1,74	0,34	0,67	0,98	0,01	0,06
Tür	**K_2O**	**P**	**Zn**	**Cu**	**As**	**Pb**	**TiO_2**	**Kızdırma Kaybı**	**Toplam**
(%)	0,07	0,02	0,01	0,03	0,003	0,002	0,01	9,59	100,00
Ham Yoğunluk			**Ham BET yüzey alanı**				**Ham BJH por hacmi**		
4850 kg/m^3			30,7 m^2/g				0,034 cm^3/g		
Kalsine Yoğunluk			**Kalsine BET yüzey alanı**				**Kalsine BJH por hacmi**		
5210 kg/m^3			6,8 m^2/g				0,046 cm^3/g		

Şekil 3.1, ham ve kalsine Menteş demir cevheri numunelerinin TA Instuments SDT Q600 termal analiz cihazında 100 ml/dak. N_2 akışı altında ve 20 ºC/dak. ısıtma hızında 1000 ºC hedef sıcaklığına ulaşması sırasında kaydedilen termal bozunma eğrilerini göstermektedir. Termogram incelendiğinde numunede yaklaşık %2,6 oranında kaba nem, %5,3 bağlı nem (kristal suyu şeklinde) ve toplamda %9,7 oranında kızdırma kaybı olduğu görülmektedir. Bu değer, Çizelge 3.1'de verilen kızdırma kaybı yüzdesi ile uyumludur.

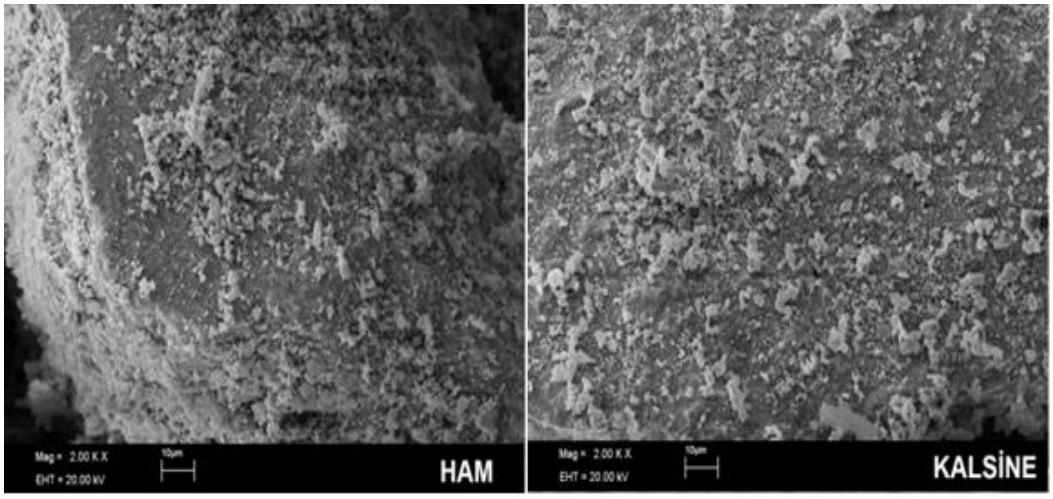


Şekil 3.1 Ham ve kalsine demir cevherlerinin termal bozunma eğrileri

Cevherin ham ve kalsine haldeki formlarına ait XRD difraktogramları ve SEM görüntüleri Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir. Dikkat edilecek olursa, ham cevherin XRD difraktogramında görülen götit (hidratlı demir oksit) pikleri, kalsine cevhere ait difraktogramda görülmemektedir. Bu durumun nedeni, ham cevherin bünyesinde bulunan bağlı suyun, 180-400 ºC aralığında cevherden uzaklaşmasıdır. Şekil 3.1'de görülen termal bozunma eğrisi de bu bilgiyi desteklemektedir. Deneylerde kullanılan demir cevherlerinin de kalsine edilmiş oldukları göz önünde bulundurulursa, reaktöre yüklenen malzemenin demir türü olarak sadece hematit (Fe_2O_3) içerirdiği ve söz konusu içeriğin kütlece %90,11 olduğu söylenebilir.



Şekil 3.2 Ham ve kalsine Menteş demir cevherlerine ait XRD difraktogramları



Şekil 3.3 Ham ve kalsine Menteş demir cevherlerine ait SEM görüntüleri

3.2 Deney Düzeneği ve Metod

Sunulan çalışma kapsamındaki direkt indirgenme deneyleri, Şekil 3.4'de görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



1.Oksijen tüpü
2.Azot tüpleri
3.Regülatör istasyonu
4.Gaz hattı (1/4" çelik boru)
5.Dikey split tüp fırın
6.Fırın kontrol ünitesi
7.Kütlesel akış kontrolörleri (MFC)
8.Bilgisayar
9.Havalandırma
10.Gaz analiz ve şartlandırma cihazı
11.Tüp dolabı
12.Hidrojen tüpü
13.Karbonmonoksit tüpü
14. Gaz soğutucu
15.Gaz analiz modülleri
16.Tüp dolabı havalandırması
17. Gaz kaçak dedektörü
18. Seramik toz filtresi
19. Otomasyon ve kayıt sistemi

Şekil 3.4 Deney düzeneği

Deneylerde akışkan yatak reaktör olarak orta kısmında poröz bir dağıtıcı olan, 120 cm boyunda ve 2,2 cm iç çapında, quartz bir boru kullanılmıştır. 5 g kalsine cevher ile yüklenen reaktör, dikey tüp fırına yerleştirilmiş, ardından gaz sızdırmayacak şekilde giriş ve çıkış bağlantıları yapılarak azot atmosferinde ısıtılmaya başlanmıştır.

Her bir deney için, ısıtma sırasında uygulanacak olan inert gaz debisi, deneyin gerçekleşeceği indirgenme sıcaklığı, reaktif gazın bileşimi ve debisi, indirgenme süresi, ve soğutma sırasında uygulanacak olan azot debisi gibi bilgileri içeren bir "deney senaryosu" bilgisayar yazılımına girilmiştir. Yazılım, Şekil 3.4'de görülen otomasyon ve kontrol ünitesi (Programmable Logic Controller, PLC) üzerinden kütlesel gaz akış ölçerleri (Mass Flow Controller, MFC) yönlendirerek, reaktöre olan gaz akışını deney senaryosuna uygun şekilde düzenlemiştir. Böylece, hedef sıcaklığa erişene kadar inert azot akışı altında ısıtılan kalsine cevher, sonrasında izotermal olarak bileşimi ve debisi Çizelge 3.2'de belirtilen reaktif gaz karışımları ile indirgenmiştir. Deney süresi tamamlanır tamamlanmaz, reaktif gaz akışı ve fırın ısıtması durdurularak soğutma adımına geçilmiştir. Bu esnada, hala sıcak olan indirgenmiş cevherin yapışmasını engellemek ve akışkanlaşmayı sürdürmek amacıyla reaktöre azot akışı devam ettirilmiştir. Reaksiyon bölgesinin sıcaklığı laboratuvar sıcaklığına düştüğünde azot akışı da kesilerek reaktör fırından çıkarılmış ve içeriğindeki katı malzeme hızlıca kapaklı bir cam kaba aktarılarak sonraki analizler (XRD, SEM, BET, kimyasal analiz) için muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.2 Deney şartları

Sıcaklık / **Hacimce Bileşim**	**800 ºC**	**850 ºC**	**900 ºC**
% 25 CO + % 25 H_2 + % 50 N_2	1178 (mL/dak.) T1C1	1092 (mL/dak.) T2C1	1016 (mL/dak.) T3C1
% 12,5 CO + % 12,5 H_2 + % 75 N_2	1094 (mL/dak.) T1C2	1016 (mL/dak.) T2C2	944 (mL/dak.) T3C2
% 25 CO + %75 N_2	1036 (mL/dak.) T1C3	960 (mL/dak.) T2C3	890 (mL/dak.) T3C3
% 25 H_2 + % 75 N_2	1186 (mL/dak.) T1C4	1100 (mL/dak.) T2C4	1024 (mL/dak.) T3C4

Çizelge 3.2'deki debiler, her bir bileşim ve sıcaklık için, Denklem (3.1) yardımıyla hesaplananan minimum akışkanlaşma debisinin ($\dot{Q}_{mf}$) 6 katıdır (Yang *et al.* 1985).

$$\dot{Q}_{mf} = \frac{d_p^2.(\rho_s - \rho_g).g}{1650.\mu_g} \times A_r \tag{3.1}$$

Bu denklemde d_p: cevherin ortalama tanecik boyutunu (m), ρ_s: cevherin yoğunluğunu (kg/m^3), ρ_g: indirgen gaz karışımının yoğunluğunu (kg/m^3), g: yerçekimi ivmesini (9,81 m/s^2), μ_g: indirgen gaz karışımının kinematik viskozitesini (kg/m.s), ve A_r: reaktörün dikey kesit alanını (m^2) göstermektedir.

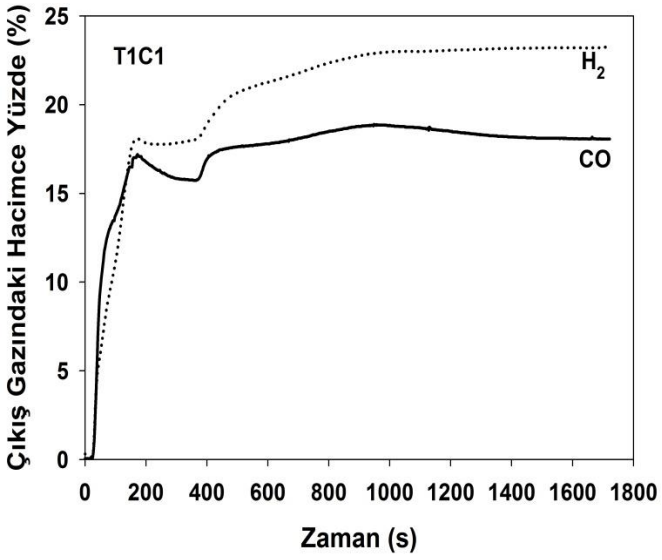
3.3 Gaz Analiz Verileri Yardımıyla İndirgenme Derecesinin Hesaplanması

Deneyler sırasında reaktörden çıkan gaz akımının (bacagazı) bileşimi, Şekil 3.4'de görülen gaz analiz cihazı tarafından 2 saniye aralıklarla ölçülmüş ve kaydedilmiştir. İndirgenme derecesi hesabı için, gaz analiz cihazından alınan "Zaman-Gaz bileşimi" verileri, bir Microsoft Excel dosyasının B, C ve D sütunlarına aktarılmıştır (Bknz Şekil 3.5). Burada, örnek olması açısından T1C1 künyeli deneye ait veriler kullanılmış olup, bu deney sırasında bacagazı içindeki CO ve H_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi, Şekil 3.6'da verilmiştir (Her iki gaz reaktöre eşit konsantrasyonla gönderilmiş olmasına rağmen, kalma zamanı dağılımı (Residence time distribution, RTD) değerlerindeki farklılıktan dolayı, Şekil 3.6'da CO'in nihai bacagazı konsantrasyonu, H_2'e göre daha düşük kalmıştır).

Tüm deneyler, reaktöre cevher yerine inert alümina tozu yüklenerek, aynı prosedürle tekrar edilmiş, böylece CO ve H_2 gazlarının hiç harcanmamaları halinde, çıkış gazında hangi konsantrasyonlarda bulunacakları belirlenmiştir. Bu konsantrasyon değerlerinden, C ve D sütunlarında verilen anlık konsantrasyonlar çıkarılarak elde edilen değerler, CO için E sütununa, H_2 için ise J sütununa "Anlık harcanan CO veya H_2 yüzdesi" olarak girilmiştir. Sütun verilerinin oluşturulmasında Microsoft Excel programının hesaplama özelliğinden faydalanılmıştır.

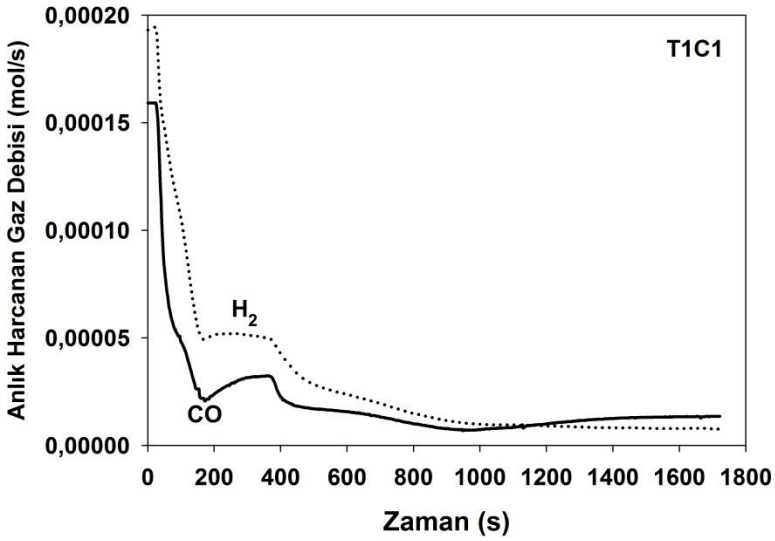
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Zaman (s)	Çıkan CO %' si	Çıkan H_2 %' si	Anlık Harcanan CO %' si	Harcanan CO debisi (Anlık molar) (mol/s)	Harcanan CO miktarı (Anlık) (mol)	"t" anına kadar harcanan toplam CO miktarı (mol)	CO' e göre ind. derecesi (%)	Anlık Harcanan H_2 %' si	Harcanan H_2 debisi (Anlık molar) (mol/s)	Harcanan H_2 miktarı (Anlık) (mol)	"t" anına kadar harcanan toplam H_2 miktarı (mol)	H_2 ' e göre ind. derecesi (%)	Toplam ind. derecesi
0	0,06	0,32	19,68	0,000159211	0,000318422	0,000318422	0,376831	23,87	0,00019311	0,000386459	0,000386	0,457348	0,83418
2	0,06	0,29	19,68	0,000159211	0,000318422	0,000636845	0,753662	23,9	0,00019335	0,000386864	0,000773	0,915175	1,668838
4	0,06	0,27	19,68	0,000159211	0,000318422	0,000955267	1,130494	23,92	0,00019351	0,000387349	0,001161	1,373577	2,50407
6	0,06	0,23	19,68	0,000159211	0,000318422	0,00127369	1,507325	23,96	0,00019384	0,000387835	0,001549	1,832553	3,339878
8	0,06	0,21	19,68	0,000159211	0,000318422	0,001592112	1,884156	23,98	0,000194	0,000388077	0,001937	2,291816	4,175972
10	0,06	0,2	19,68	0,000159211	0,000318422	0,001910534	2,260987	23,99	0,00019408	0,000388239	0,002325	2,75127	5,012258
12	0,06	0,19	19,68	0,000159211	0,000318422	0,002228957	2,637819	24	0,00019416	0,000388401	0,002713	3,210916	5,848735
14	0,06	0,18	19,68	0,000159211	0,000318422	0,002547379	3,01465	24,01	0,00019424	0,000388563	0,003102	3,670754	6,685404
16	0,06	0,17	19,68	0,000159211	0,000318422	0,002865802	3,391481	24,02	0,00019432	0,000388725	0,003491	4,130783	7,522264
18	0,06	0,16	19,68	0,000159211	0,000318422	0,003184224	3,768312	24,03	0,0001944	0,000388805	0,003879	4,590907	8,35922
20	0,06	0,16	19,68	0,000159211	0,000318422	0,003502646	4,145144	24,03	0,0001944	0,000388805	0,004268	5,051032	9,196176
22	0,06	0,16	19,68	0,000159211	0,000318422	0,003821069	4,521975	24,03	0,0001944	0,000388644	0,004657	5,510965	10,03294
24	0,06	0,18	19,68	0,000159211	0,000317209	0,004138278	4,89737	24,01	0,00019424	0,000387511	0,005044	5,969558	10,86693
26	0,21	0,3	19,53	0,000157998	0,000313568	0,004451846	5,268457	23,89	0,00019327	0,000383304	0,005428	6,423173	11,69163
28	0,51	0,7	19,23	0,000155571	0,000306854	0,0047587	5,631597	23,49	0,00019003	0,000374486	0,005802	6,866352	12,49795
30	1,04	1,39	18,7	0,000151283	0,000296579	0,005055279	5,982579	22,8	0,00018445	0,00036227	0,006164	7,295074	13,27765
32	1,78	2,21	17,96	0,000145296	0,000282907	0,005338187	6,31738	21,98	0,00017782	0,000348032	0,006512	7,706946	14,02433
34	2,73	3,15	17,01	0,000137611	0,000267051	0,005605237	6,633417	21,04	0,00017021	0,00033525	0,006848	8,103691	14,73711
36	3,74	3,79	16	0,00012944	0,000250224	0,005855461	6,92954	20,4	0,00016504	0,000326027	0,007174	8,489522	15,41906
38	4,81	4,29	14,93	0,000120784	0,000234529	0,00608999	7,207089	19,9	0,00016099	0,000318584	0,007492	8,866544	16,07363
40	5,68	4,71	14,06	0,000113745	0,000217945	0,006307935	7,465012	19,48	0,00015759	0,000312436	0,007805	9,236291	16,7013
↓				YER DARLIĞINDAN DOLAYI ARADAKİ DEĞERLER VERİLMEMİŞTİR.									↓
1666	18,12	23,21	1,62	1,31058E-05	2,64543E-05	0,034243433	40,52477	0,98	7,9282E-06	1,58564E-05	0,049938	59,09788	99,62265
1668	18,09	23,21	1,65	1,33485E-05	2,67779E-05	0,034270211	40,55646	0,98	7,9282E-06	1,58564E-05	0,049954	59,11665	99,67311
1670	18,08	23,21	1,66	1,34294E-05	2,67779E-05	0,034296989	40,58815	0,98	7,9282E-06	1,58564E-05	0,049969	59,13541	99,72356
1672	18,09	23,21	1,65	1,33485E-05	2,67779E-05	0,034323767	40,61984	0,98	7,9282E-06	1,58564E-05	0,049985	59,15418	99,77402
1674	18,08	23,21	1,66	1,34294E-05	2,68588E-05	0,034350625	40,65163	0,98	7,9282E-06	1,59373E-05	0,050001	59,17304	99,82466
1676	18,08	23,2	1,66	1,34294E-05	2,68588E-05	0,034377484	40,68341	0,99	8,0091E-06	1,60182E-05	0,050017	59,19199	99,87541
1678	18,08	23,2	1,66	1,34294E-05	2,69397E-05	0,034404424	40,71529	0,99	8,0091E-06	1,60182E-05	0,050033	59,21095	99,92624
1680	18,07	23,2	1,67	1,35103E-05	2,70206E-05	0,034431445	40,74727	0,99	8,0091E-06	1,59373E-05	0,050049	59,22981	99,97708
1682	18,07	23,21	1,67	1,35103E-05	2,70206E-05	0,034458465	40,77925	0,98	7,9282E-06	1,58564E-05	0,050065	59,24858	100,0278
1684	18,07	23,21	1,67	1,35103E-05	2,70206E-05	0,034485486	40,81123	0,98	7,9282E-06	1,58564E-05	0,050081	59,26734	100,0786

Şekil 3.5 "T1C1" künyeli deneye ait hesaplama ekranından bir kesit



Şekil 3.6 "T1C1" künyeli deney için bacagazında CO ve H_2 konsantrasyonunun zamanla değişimi

Reaktöre giren reaktif gaz akımının hacimsel debisi belli olduğundan, laboratuvar sıcaklık ve basıncı yardımıyla bacagazının molar akış debisi belirlenmiş, ardından bu değer, anlık harcanan CO ve H_2 yüzdesi ile çarpılarak, CO için F sütununa "Anlık molar CO harcanma debisi" olarak, H_2 için ise K sütununa "Anlık molar H_2 harcanma debisi" olarak girilmiştir. T1C1 künyeli deney sırasında CO ve H_2 gazlarının anlık molar harcanma debilerinin zamanla değişimini gösteren grafik Şekil 3.7'de verilmiştir.

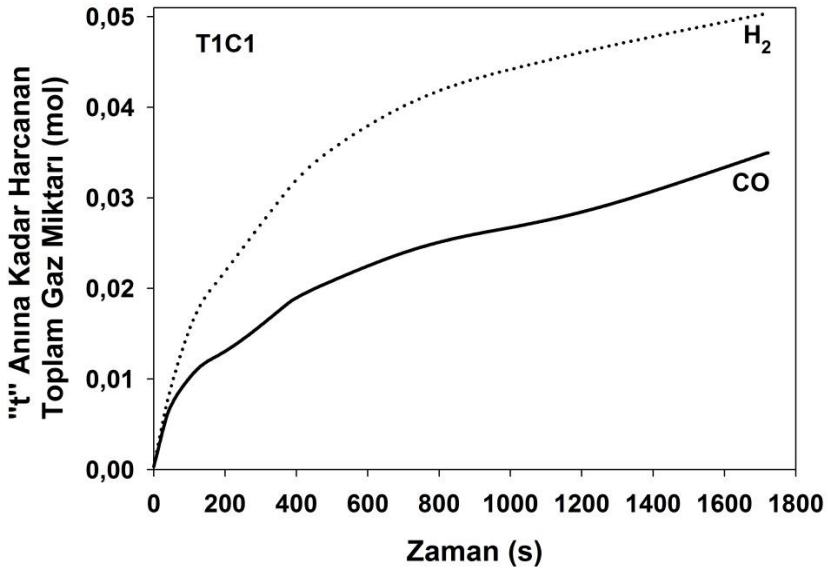


Şekil 3.7 "T1C1" künyeli deney sırasında CO ve H_2'in anlık molar harcanma debilerinin zamanla değişimi

İntegrasyonun tanımı gereği, "0-t" aralığında Şekil 3.7'de görülen eğrilerin altında kalan alan, bu süre zarfında direkt indirgeme yoluyla harcanan toplam CO veya H_2 mol sayısına eşit olmalıdır. Microsoft Excel programında doğrudan integrasyon hesaplamaya yarayan bir formül bulunmadığı için, programın sunduğu imkanlar dahilinde "orta nokta kuralı (midpoint rule)" uygulanarak eğrilerin altında kalan hesaplanmış ve elde edilen değerler CO için Şekil 3.5'de görülen H sütununa, H_2 için ise M sütununa girilmiştir. Böylece, Şekil 3.8'de görülen grafik elde edilmiştir.

Denklem (1.1), Denklem (1.2) ve Denklem (1.3)'e göre, harcanan CO ve H_2 mol sayısı ile hematitten uzaklaştırılan oksijenin (atomik olarak) mol sayısı arasında 1:1 stokiometrik oran mevcut olduğundan, Şekil 3.8'de görülen eğriler aynı zamanda gazlar tarafından cevherden uzaklaştırılan oksijenin mol sayısının zamanla değişimini de

göstermektedir. Buradan yola çıkarak, Şekil 3.8'deki ordinat değerleri, cevherde hematite bağlı olarak bulunan toplam oksijen miktarına (deney başlangıcında reaktöre yüklenen ve %90,11 oranında Fe_2O_3 içeren 5 g kalsine cevherde hematite bağlı olarak 0,0845 mol oksijen atomu bulunmaktadır) oranlanarak (Denklem 3.2), CO ve H_2 için ayrı ayrı olarak "t" anı itibariyle erişilen indirgenme derecesi hesaplanmış ve elde edilen değerler Şekil 3.5'de CO ve H_2 için sırasıyla I ve N sütunlarına girilmiştir.



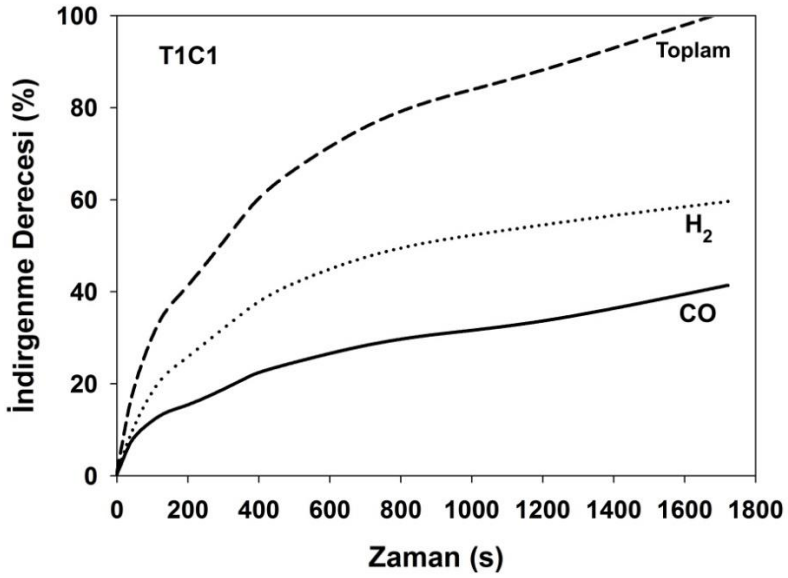
Şekil 3.8 "T1C1" künyeli deney sırasında harcanan CO ve H_2 mol sayılarının zamanla değişimi

$$\text{İndirgenme Derecesi } (\%) = \frac{(n_O)_{\text{"t" anına kadar cevherden uzaklaştırılan}}}{(n_O)_{5\ g\ \text{kalsine cevherde hematit içinde}}} \times 100 \quad (3.2)$$

İki gaz ile ayrı ayrı erişilen indirgenme dereceleri toplanarak, toplam indirgenme derecesi şeklinde O sütununa girilmiş, ayrıca B, I, N, ve O sütunlarındaki veriler kullanılarak indirgenme derecesinin zamanla değişimini gösteren Şekil 3.9'daki grafik elde edilmiştir.

Adımları yukarıda açıklanan ve literatürde de sıkça kullanılan bu prosedür (Dilmaç *et al.* 2012, Chen *et al.* 2017), diğer deneyler için de tekrarlanarak herbir deneye ait

"Zaman-İndirgenme Derecesi" tablosu ve grafiği elde edilmiş, reaksiyon kinetiğinin aydınlatılmasında bu verilerden faydalanılmıştır.



Şekil 3.9 "T1C1" künyeli deney sırasında cevherin indirgenme derecesinin zamanla değişimi

3.4 İndirgenmiş Cevherlerin Kimyasal Analizinden Nihai İndirgenme ve Metalleşme Derecelerinin Hesaplanması

İndirgenmiş cevherlerin ferröz (Fe^{+2}) ve toplam demir içerikleri volumetrik olarak kromatometri yöntemiyle belirlenmiştir (Ort 2011). Bu amaçla, 0,5 gram indirgenmiş numune bir erlene alınarak üzerine 50 mL, 1:1 oranında seyreltilmiş, sıcak HCl eklenmiştir. Erlenin ağzı, havayla teması önleyen, ancak buhar çıkışına müsaade eden, splitli bir tıpayla (bunzen tıpası) kapatıldıktan sonra, karıştırma eşliğinde kaynamaya kadar ısıtılmıştır. Çözünme tamamlanınca hızla soğutulan çözelti saf suyla 250 mL'ye tamamlanarak stok çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltiden alınan 25'er mL'lik 2 ayrı porsiyonun birinde ferröz (Fe^{+2}) demir tayini, diğerinde ise toplam demir tayini yapılmış, ferrik (Fe^{+3}) demir içeriği ise, bu ikisinin arasındaki farktan hesaplanmıştır.

Ferröz (Fe^{+2}) demir tayini için, stok çözeltiden alınan 25 mL'lik porsiyonlardan ilkine, 2 ml ortofosforik asitle beraber birkaç damla redox indikatörü (baryum difenilamin

sülfonat) damlatılmış ve çözelti rengi yeşilden mora dönene kadar, sürekli çalkalamak suretiyle 0,02 M $K_2Cr_2O_7$'a karşı titre edilmiştir. Bu işlem 3 kere tekrar edilmek suretiyle, harcanan ortalama titrant hacminden (1 mL 0,02 M $K_2Cr_2O_7$ = 6,702 mg Fe^{+2}), indirgenmiş numunenin ferröz demir içeriği hesaplanmıştır.

$K_2Cr_2O_7$, Denklem (3.3)'e göre yalnızca ferröz (Fe^{+2}) demirle reaksiyona girebildiğinden, indirgenmiş örneklerin toplam demir içeriğinin belirlenmesinde 3 adımdan oluşan, daha kapsamlı bir prosedür uygulanmıştır.

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeCl_2 + 14\,HCl \rightarrow 6\,FeCl_3 + 2CrCl_3 + 2\,KCl + 7H_2O \qquad (3.3)$$

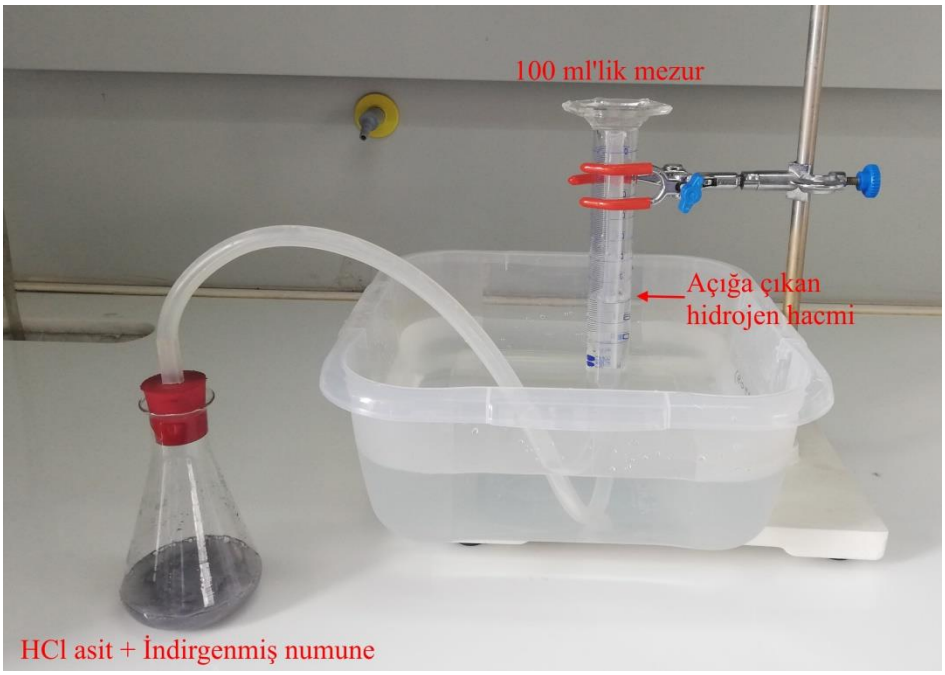
İlk adımda (önindirgeme adımı), stok çözeltiden alınan 25 mL'lik çözelti bir miktar ısıtılmış ve henüz sıcakken, Fe^{+3} iyonlarından ileri gelen sarı renk kaybolana kadar, damla damla doygun $SnCl_2$ çözeltisi ilavesiyle çalkalanmıştır. Böylece çözeltide bulunan tüm ferrik (Fe^{+3}) demir iyonları, ferröz (Fe^{+2}) demir iyonlarına dönüştürülmüştür. İkinci adımda (önindirgenin fazlasını giderme adımı) çözelti soğutulmuş ve $SnCl_2$'ün ortamda kalan aşırısının uzaklaştırılması için içerisine 10 mL kadar doygun $HgCl_2$ eklenerek tekrar çalkalanmıştır. Üçüncü adımda (titrasyon adımı), beyaz renkli Hg_2Cl_2 çökeleğiyle opaklaşmış olan çözeltiye, titrasyonun dönüm noktası keskinliğini arttırmak için 2 mL kadar ortofosforik asit ilave edilmiş ve redox indikatörü (baryum difenilamin sülfonat) eşliğinde, renk yeşilden mora dönene kadar, 0,02 M $K_2Cr_2O_7$'a karşı titre edilmiştir. Bu işlem 3 kere tekrar edilmiş ve harcanan ortalama titrant hacminden (1 mL 0,02 M $K_2Cr_2O_7$ = 6,702 mg Fe^{+2}) indirgenmiş numunenin toplam demir içeriği belirlenmiştir. Ferröz ve toplam demir içeriklerinin volumetrik olarak belirlenmesinin ardından, Denklem (3.4) yardımıyla indirgenmiş numunenin ferrik (Fe^{+3}) demir içeriği hesaplanmıştır.

$$\%(Fe^{+3})_{ind.} = \%(Fe^{toplam})_{ind.} - \%(Fe^{+2})_{ind.} \qquad (3.4)$$

Yukarıdaki prosedür tüm indirgenmiş numuneler için tekrar edilerek, numunelerin ferröz (Fe^{+2}), ferrik (Fe^{+3}) ve toplam demir içerikleri kaydedilmiştir.

İndirgenmiş numunelerin metalik demir içeriği, Denklem (3.5)' de verilen reaksiyona göre, numunenin HCl asitle teması sırasında açığa çıkan H_2 gazının hacmi üzerinden hesaplanmıştır (Utigard and Bergman 1993). Bunun için Şekil 3.10'da görülen düzenekten faydalanılmıştır.

$$Fe^0 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_{2\,(g)} \qquad (3.5)$$



Şekil 3.10 Metalik demir tayin düzeneği

İndirgenme derecesinin katı fazın kimyasal analizi yoluyla hesaplanmasında, Denklem (3.6)'da görüldüğü gibi, demire bağlı halde örnek bünyesinde kalmış olan oksijen miktarından faydalanılmıştır.

$$İndirgenme\ Derecesi\ (\%) = \left[1 - \frac{(m_O)_{Örnekte\ kalan}}{(m_O)_{\ kalsine\ cevherde\ \ hematit\ içinde}}\right] \times 100 \qquad (3.6)$$

Metalik demir, asitle çözünme sonucunda +2 değerlikli demir iyonları şeklinde çözeltiye karıştığından, volumetrik analiz ile belirlenen ferröz (Fe^{+2}) demir içeriği aslında, indirgenmiş numunede bulunan metalik demir ve wüstite (FeO) bağlı demir

içeriklerinin toplamıdır. Bu nedenle, indirgenmiş numunenin metalik, ferröz, ferrik ve toplam demir içeriği üzerinden indirgenme derecesi hesaplanırken, bilhassa wüstite bağlı halde numunede kalan oksijen miktarının belirlenmesinde, metalik demir içeriği de dikkate alınmıştır (Denklem (3.7)).

$$\text{İ}ndirgenme\ Derecesi.(\%) = \left[1 - \frac{\left(\frac{48}{112}\right)\%\left(Fe^{+3}\right)_{ind.} + \left(\frac{16}{56}\right)\left[\%\left(Fe^{+2}\right)_{ind.} - \%\left(Fe^{0}\right)_{ind.}\right]}{\left(\frac{48}{112}\right)\%\left(Fe^{toplam}\right)_{ind.}}\right] \times 100 \qquad (3.7)$$

Son olarak, indirgenmiş numunelerin metalleşme derecesi, Denklem (3.8)'de verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Metalleşme\ Derecesi\ (\%) = \frac{\%\left(Fe^{0}\right)_{ind.}}{\%\left(Fe^{toplam}\right)_{ind.}} \times 100 \qquad (3.8)$$

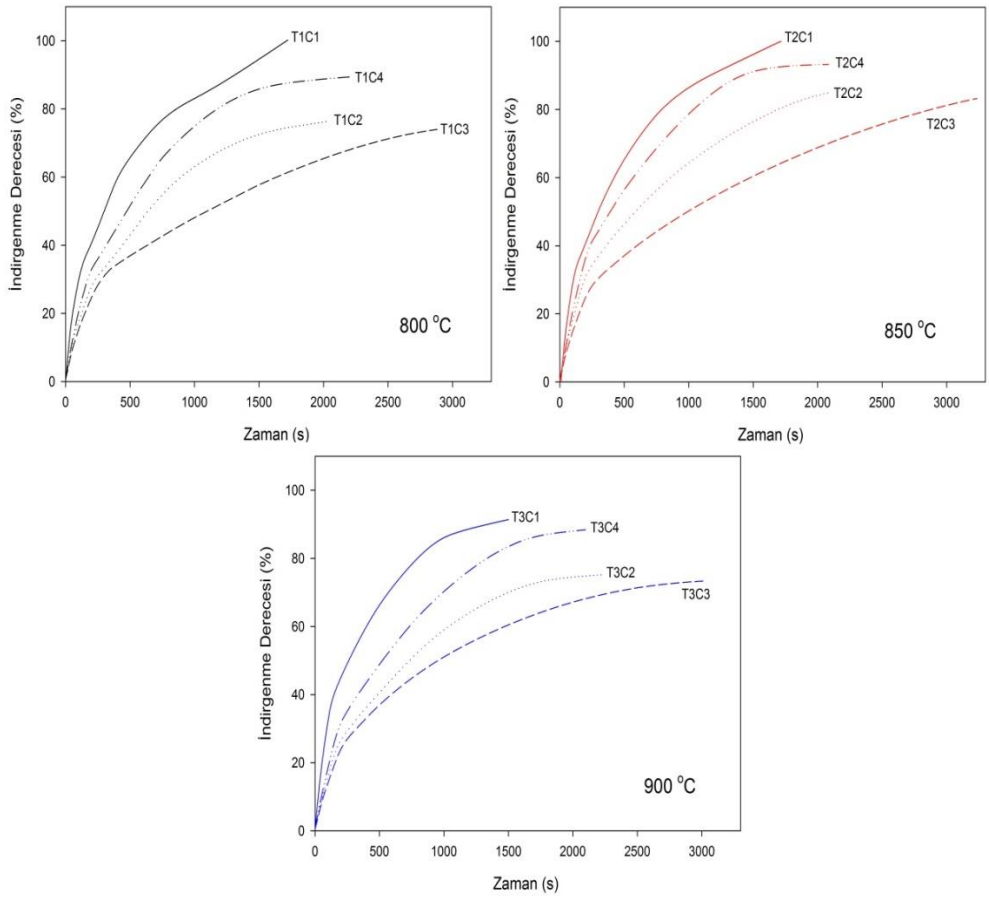
3.5 İndirgenmiş Cevherlerin Karakterizasyonu

İndirgenmiş cevherlerin XRD ve SEM analizleri hizmet alımı yoluyla Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarlarında, BET analizleri ise Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği BET laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 İndirgenme ve Metalleşme Derecelerinin Belirlenmesi

Sunulan çalışma kapsamındaki deneyler sırasında kalsine demir cevherinin indirgenme derecesi, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi değişmiştir. Grafikler, gaz analizörü tarafından kaydedilen bacagazı bileşimi raporlarının, Bölüm 3.3'de açıklanan yöntem yardımıyla "Zaman-İndirgenme Derecesi" verilerine dönüştürülmesi suretiyle elde edilmiştir.



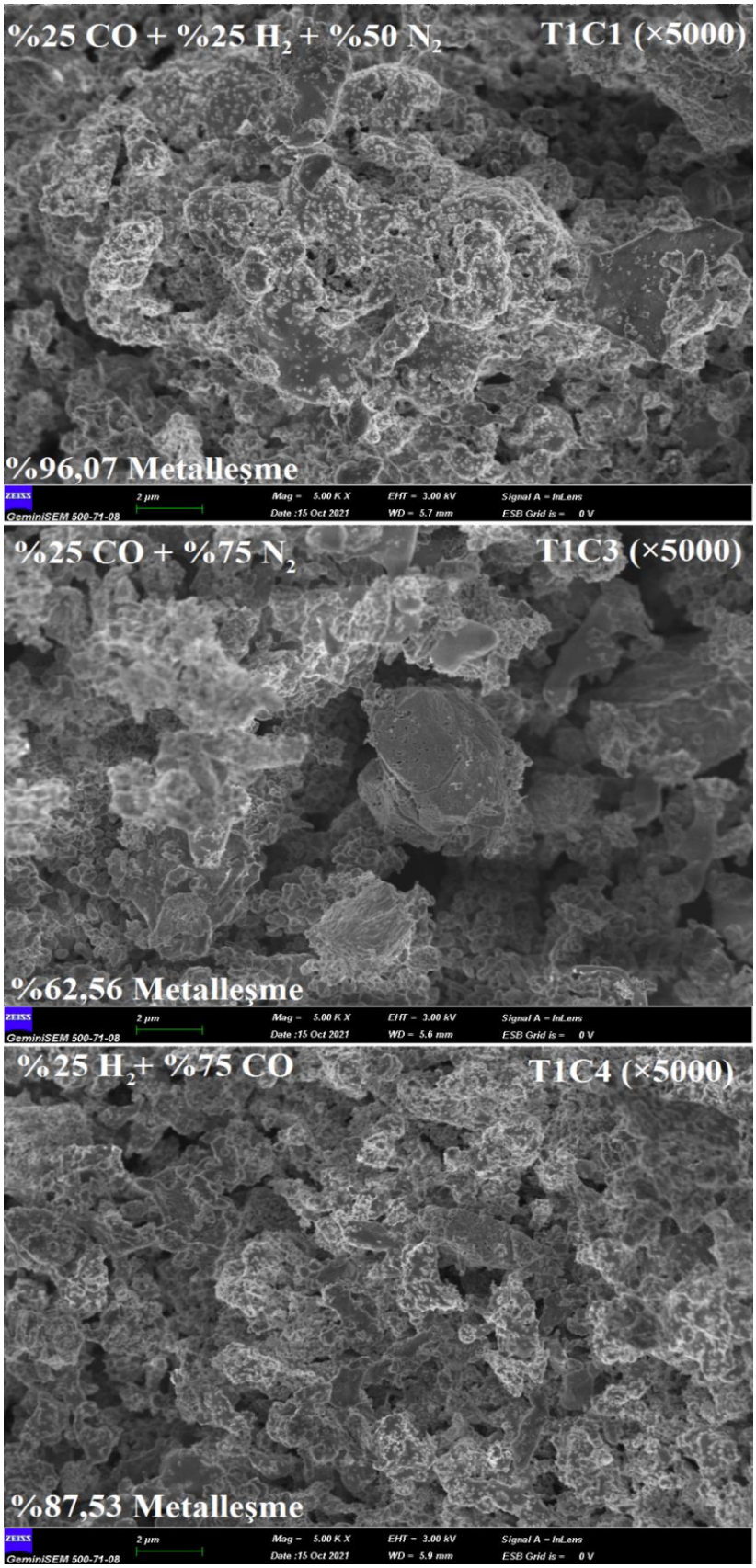
Şekil 4.1 Deneylere ait "Zaman-İndirgenme Derecesi" grafikleri

Öte yandan, indirgenmiş örneklerin kimyasal analizi Bölüm 3.4'de açıklanan yönteme göre yapılarak, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Gerek gaz analizi, gerek katı fazın kimyasal analizi yoluyla belirlenen nihai indirgenme derecesi değerlerinin uyum içinde olduğu görülmektedir.

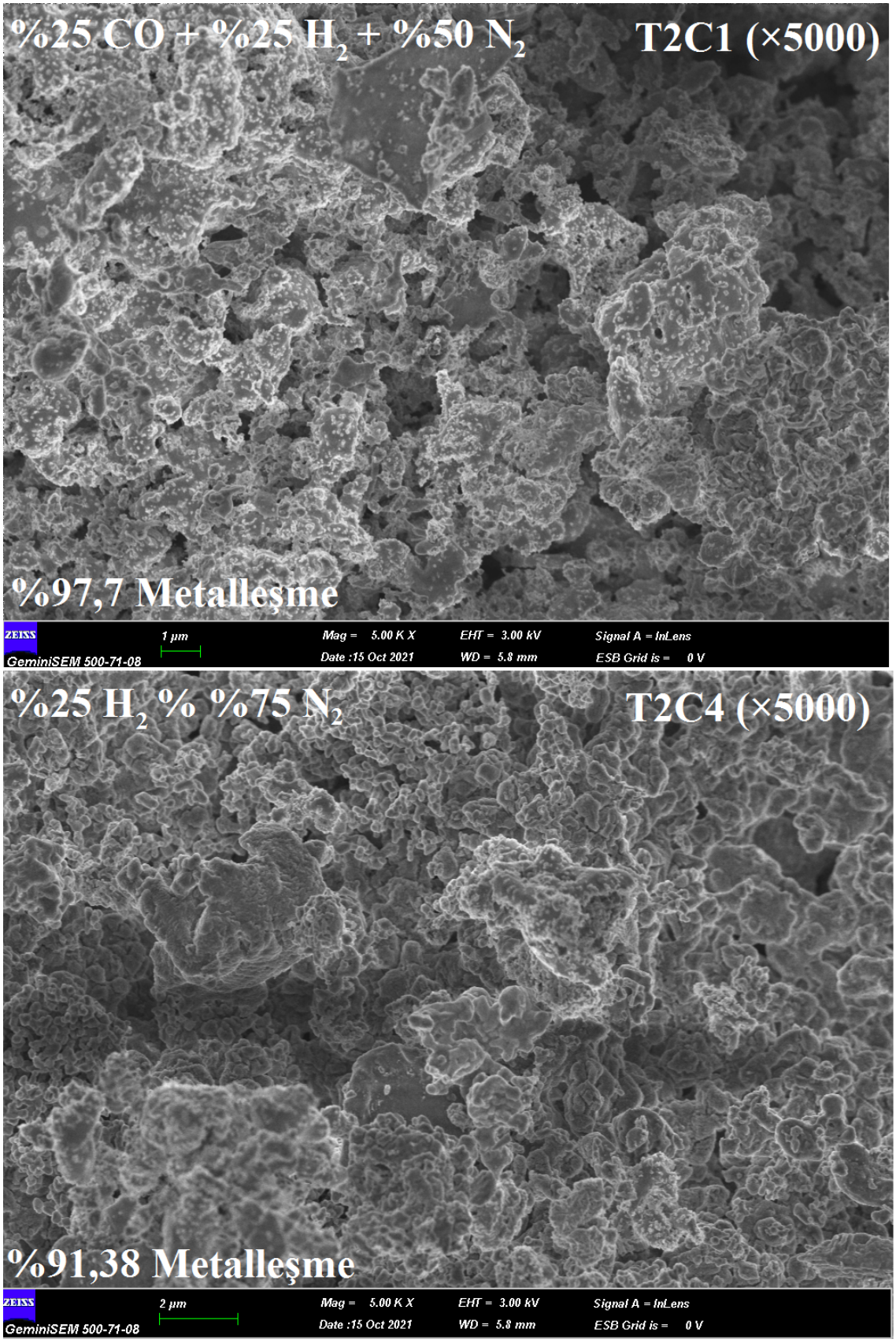
Çizelge 4.1 İndirgenmiş numunelerin Fe^0, Fe^{+2}, Fe^{+3} ve Fe^{toplam} içerikleri, metalleşme yüzdeleri, kimyasal analiz yoluyla belirlenen nihai indirgenme dereceleri ve gaz analizi yoluyla belirlenen nihai indirgenme dereceleri ile karşılaştırılması

T1 (800 ºC)							
Numune	**Fe^0**	**Fe^{+2}**	**Fe^{+3}**	**Fe^{toplam}**	**α×100 Kimyasal Analiz**	**α×100 Gaz analizi**	**% Metalleşme**
T1C1	86,45	89,98	0	89,98	97,38	100	96,07
T1C2	59,3	83,82	5,54	89,36	75,51	76	66,36
T1C3	56,6	82,82	7,65	90,47	72,22	74	62,56
T1C4	79,03	86,29	4	90,29	90,21	89	87,53
T2 (850 ºC)							
Numune	**Fe^0**	**Fe^{+2}**	**Fe^{+3}**	**Fe^{toplam}**	**α×100 Kimyasal Analiz**	**α×100 Gaz analizi**	**% Metalleşme**
T2C1	88,71	89,59	0,96	90,55	98,2	100	97,97
T2C2	71,62	88,28	2,01	90,29	85,47	85	79,32
T2C3	66,32	87,31	1,83	89,14	82,25	83	74,40
T2C4	81,77	88,15	1,33	89,48	93,76	93	91,38
T3 (900 ºC)							
Numune	**Fe^0**	**Fe^{+2}**	**Fe^{+3}**	**Fe^{toplam}**	**α×100 Kimyasal Analiz**	**α×100 Gaz analizi**	**% Metalleşme**
T3C1	79,33	90,91	0	90,91	91,51	91	87,26
T3C2	56,85	84,79	4,56	89,35	74,05	75	63,63
T3C3	55,95	84,48	5,67	90,15	72,61	73	62,06
T3C4	76,4	86,69	3,65	90,34	88,37	88	84,57

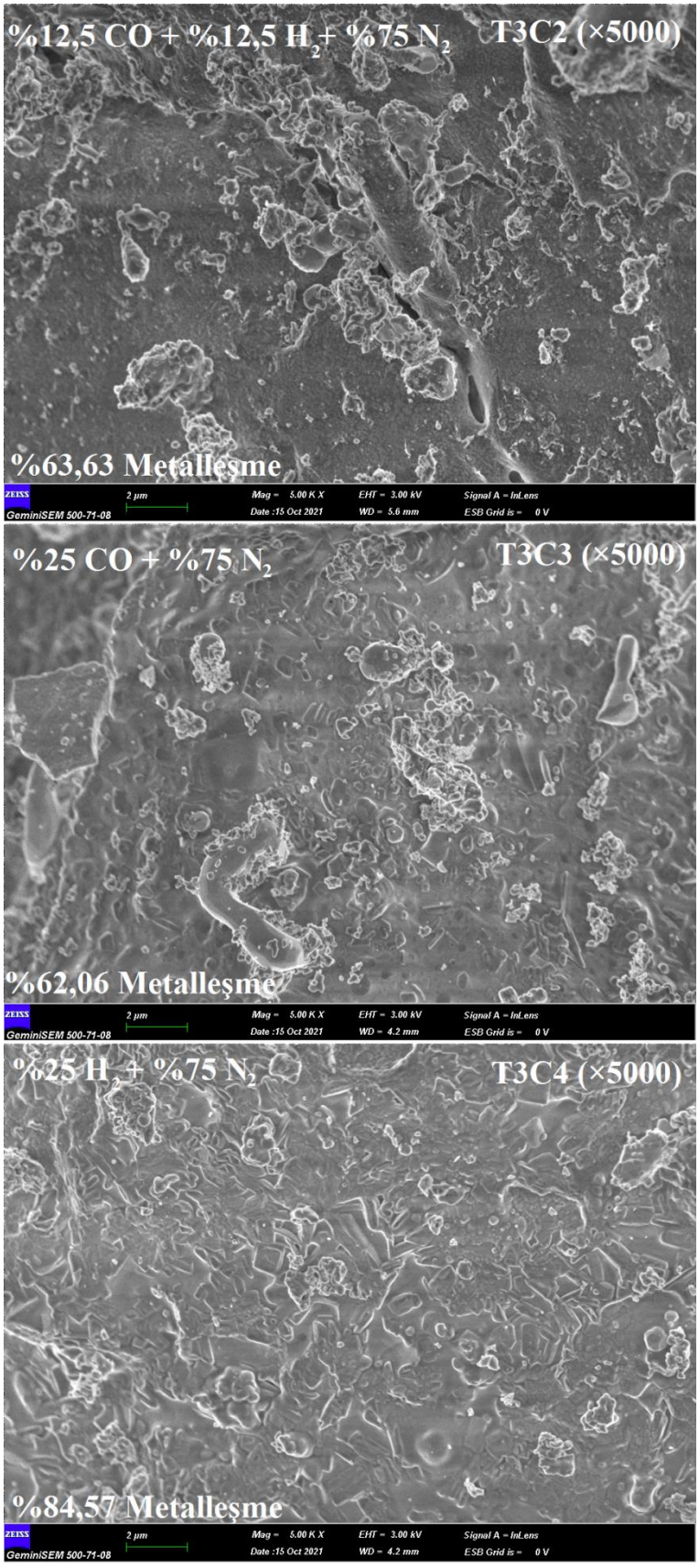
800, 850 ve 900 ºC reaksiyon sıcaklığında indirgenmiş numunelerden bazılarının SEM görüntüleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Yüksek metalleşme gösteren numunelerin SEM görüntülerinde demirden ileri geren parlak ve açık renkli bölgeler dikkat çekmektedir. Ayrıca, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'ü, işlem görmemiş kalsine cevherin SEM görüntüsüyle (Şekil 3.3) karşılaştırarak, 800 ve 850 ºC'de gerçekleştirilen deneylerin malzeme gözenekliliğinde dikkate değer oranda artışa neden olduğu söylenebilir. Ancak, 900 ºC'lik reaksiyon sıcaklığı, Şekil 4.4'de açıkça görüldüğü gibi, numune yapısının ciddi oranda sinterleşmesine ve gözenek kaybına neden olmuştur.



Şekil 4.2 "T1C1", "T1C3" ve "T1C4" künyeli numunelerin SEM görüntüleri (×5000)

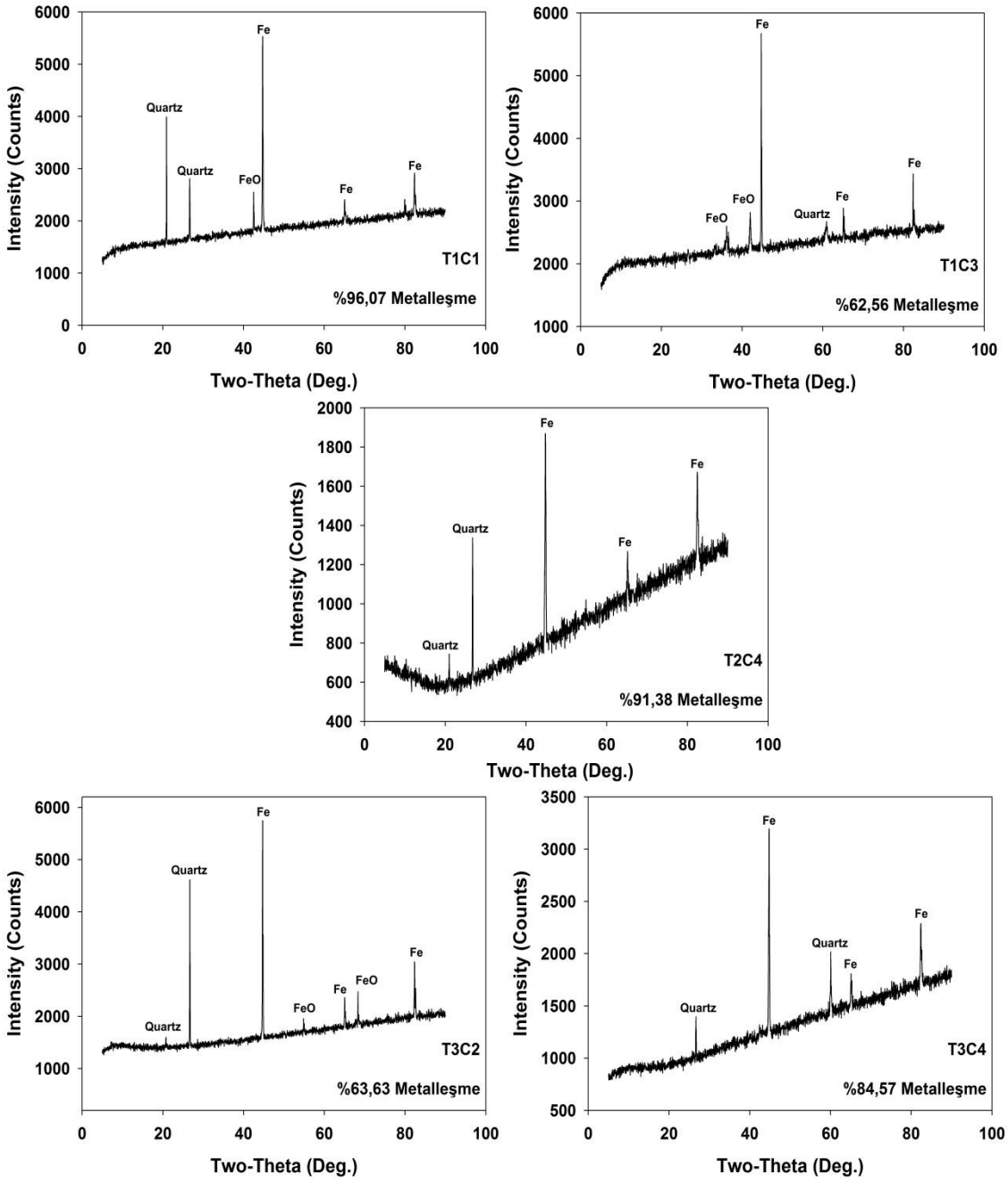


Şekil 4.3 "T2C1" ve "T2C4" künyeli numunelerin SEM görüntüleri (×5000)



Şekil 4.4 "T3C2", "T3C3" ve "T3C4" künyeli numunelerin SEM görüntüleri (×5000)

T1C1, T1C3, T2C4, T3C2 ve T3C4 künyeli numunelere ait XRD grafikleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Bazı grafiklerde (çoğunlukla düşük metalleşme gösteren numunelere ait olanlarda) FeO pikleri görülmekle birlikte, tüm difraktogramlarda en fazla metalik demir ve quartz (SiO_2) pikleri göze çarpmaktadır. Bu bulgu, Çizelge 4.1'de verilen sonuçları doğrulamaktadır.



Şekil 4.5 Bazı indirgenmiş numunelere ait XRD grafikleri

İndirgenmiş numunelerin BET yüzey alanı değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Tablodaki değerler, işlem görmemiş kalsine cevherin 6,8 m^2'lik BET yüzey alanı ile karşılaştırıldığında, tüm indirgenmiş numunelerin yüzey alanında bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Bu durum metalik demir oluşumuna bağlanabilirse de, 900 ºC reaksiyon sıcaklığında indirgenmiş numuneler için azalmanın önemli bir kısmından sinterleşme sorumludur. Bu bulgu SEM görüntülerinde gözlenen sinterleşme ve XRD grafiklerinde verilen metalleşme bulguları ile uyumludur.

Çizelge 4.2 İndirgenmiş numunelerin BET yüzey alanı değerleri

Deney Künyesi	**T1C1**	**T1C2**	**T1C3**	**T1C4**
BET Alanı (m^2/g)	2,44	2,73	4,32	3,3
Deney Künyesi	**T2C1**	**T2C2**	**T2C3**	**T2C4**
BET Alanı (m^2/g)	2,62	2,96	4,35	3,54
Deney Künyesi	**T3C1**	**T3C2**	**T3C3**	**T3C4**
BET Alanı (m^2/g)	1,25	2,22	2,25	2,04

Şekil 4.1, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 yardımıyla ulaşılan diğer bazı bulgular aşağıda sıralanmıştır.

Aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler içerisinde en yüksek indirgenme derecesi, indirgenme hızı ve metalleşme derecesi, "%25 CO + %25 H_2 + %50 N_2" bileşimine sahip indirgen gazın kullanıldığı deneylerde (T1C1, T2C1, T3C1) elde edilmiştir. Bu durumun ortaya çıkmasında, indirgen gaz akımının %50'sinin CO ve H_2'den meydana gelmesi etkili olmuştur.

Toplamda %25 CO ve/veya H_2 içeren gaz akımlarının kullanıldığı diğer deneyler için indirgenme derecesi, indirgenme hızı ve metalleşme derecesi, aynı sıcaklık serisi içinde TXC4 > TXC2 > TXC3 şeklinde azalmıştır. Bu sıralamanın ortaya çıkmasında, indirgen gaz akımı içindeki H_2 yüzdesi etkili olmuştur. Şöyle ki, aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen

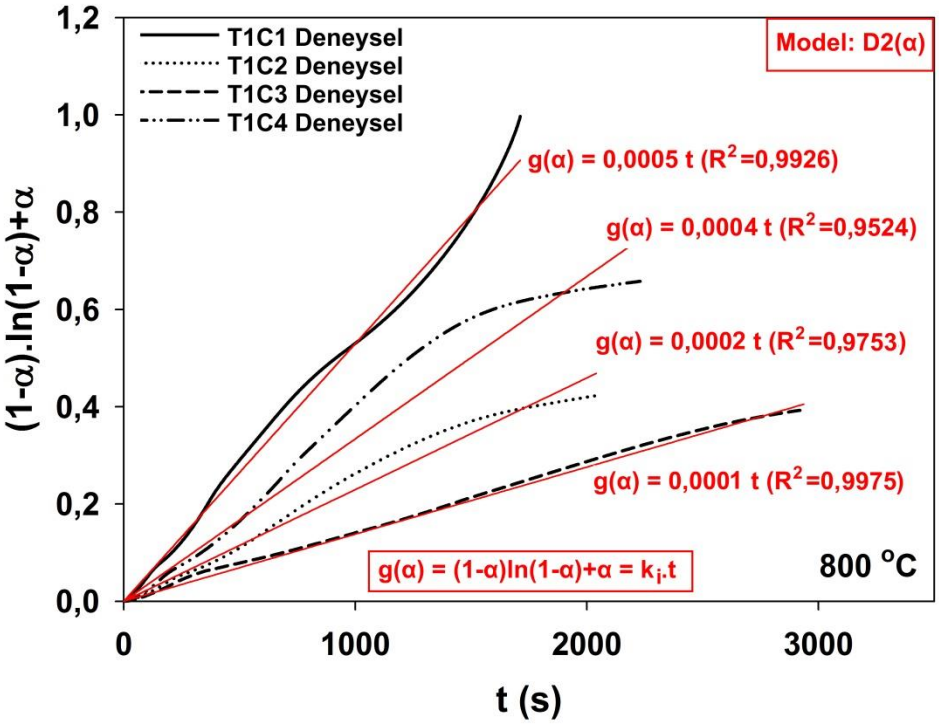
deneyler arasında, daha yüksek oranda H_2 içeren gazla gerçekleştirilenlerde (%25 H_2 kullanılan T1C4, T2C4, T3C4 künyeli deneyler), daha düşük oranda H_2 içeren gazla gerçekleştirilenlere (%12,5 H_2 kullanılan T1C2, T2C2, T3C2 ve %0 H_2 kullanılan T1C3, T2C3, T3C3 künyeli deneylere) kıyasla daha yüksek metalleşme derecesi, indirgenme hızı ve indirgenme derecesi elde edilmiştir. Bu durumun ortaya çıkmasında, H_2 moleküllerinin CO moleküllerine nazaran daha küçük çaplı oluşu ve cevherin porlarından indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği aktif sitelere doğru daha hızlı difüzlenebilmesi etkili olmuştur.

Reaksiyon sıcaklığının direkt indirgenme süreci üzerindeki etkisine değinilecek olursa, aynı bileşime sahip indirgen gaz kullanılan deneylerde en yüksek indirgenme derecesi, indirgenme hızı ve metalleşme derecesi 850 ºC'de elde edilmiş, 800 ºC ve 900 ºC, T2>T1>T3 sıralamasına göre bu sıcaklığı takip etmiştir. En düşük dönüşüm değerlerinin 900 ºC'de gerçekleştirilen deneylere ait olması, numunenin bu sıcaklıkta sinterleşmesine ve buna bağlı olarak gözenekliliğinin ve aktif site sayısının ciddi oranda azalmasına bağlanabilir (Bknz Şekil 4.4).

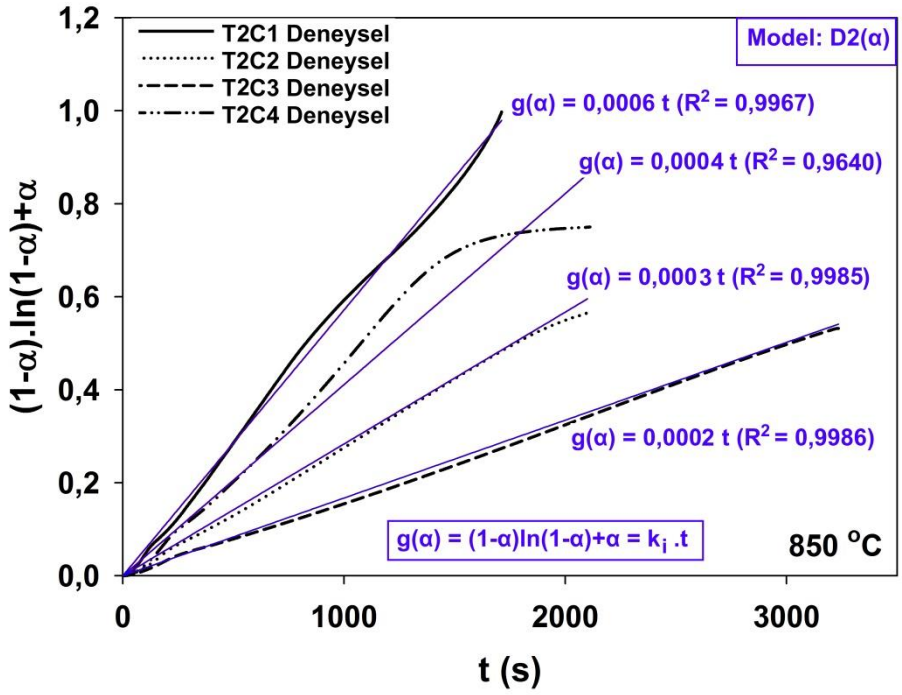
4.2 İndirgeme Kinetiğinin Belirlenmesi

Menteş demir cevherinin gaz reaktant ile direkt indirgenme kinetiğini belirlemek amacıyla Şekil 4.1'de görülen "Zaman-İndirgenme Derecesi" verileri, Çizelge 1.1'de yer alan herbir reaksiyon modeli için Microsoft Excel programı yardımıyla "t-g(α)" grafiklerine dönüştürülmüştür. Elde edilen grafikler arasından, Denklem (1.8) uyarınca en yüksek lineer regrasyon katsayısını (R^2) veren "İki Boyutlu Difüzyon, $D_2(\alpha)$" modelinin, çalışılan tüm sıcaklıklar için bu reaksiyon sisteminin kinetiğini temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Regrasyon analizi ve kinetik modelin belirlenmesine ait grafikler Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8' de verilmiş olup, ortalama lineer regrasyon katsayıları (R^2_{ort}) sırasıyla 0,979, 0,989 ve 0,977 şeklindedir. Şekillerde görülen ve deneysel verilere uydurulmak suretiyle elde edilen herbir (fitted) doğrunun eğimi, Denklem (4.1) uyarınca, reaksiyonun söz konusu deney şartlarındaki "k_i" değeridir.

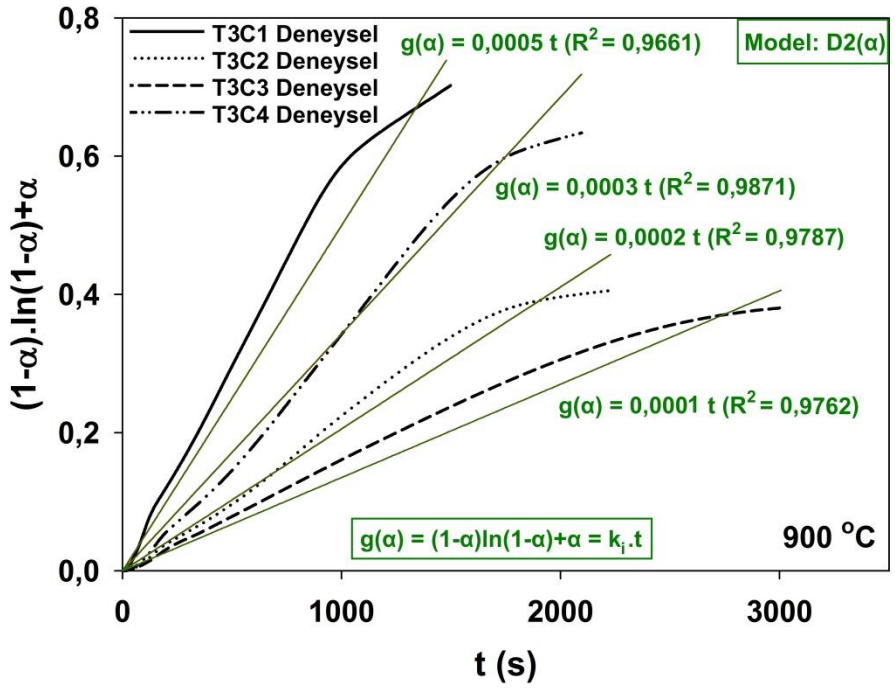
$$g(\alpha) = (1-\alpha).\ln(1-\alpha) + \alpha = k_i.t \qquad (4.1)$$



Şekil 4.6 800 ºC'de gerçekleştirilen deneyler için izotermal kinetik modelleme ve regrasyon analizi (R^2_{ort} =0,979)



Şekil 4.7 850 ºC'de gerçekleştirilen deneyler için izotermal kinetik modelleme ve regrasyon analizi (R^2_{ort} =0,989)



Şekil 4.8 900 ºC'de gerçekleştirilen deneyler için izotermal kinetik modelleme ve regrasyon analizi (R^2_{ort} =0,977)

Denklem (1.7), sunulan çalışmada iki çeşit indirgen gaz (CO ve H_2) kullanılmış olması ve reaksiyon hızının H_2 konsantrasyonundaki değişimlerden daha fazla etkilenmesi göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenmiş ve Denklem (4.2) elde edilmiştir.

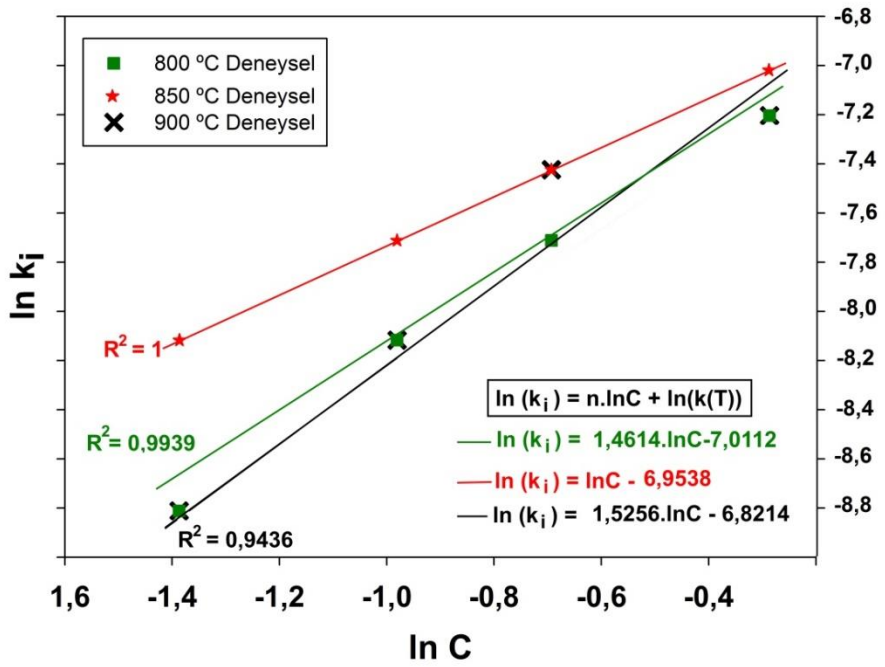
$$k_i = k(T).\left(C_{CO} + m.C_{H_2}\right)^n \qquad (4.2)$$

Kinetik modelin belirlenmesi amacıyla kullanılan grafikler arasında en yüksek "R^2_{ort}" değeri 850 ºC sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait olduğu için, Denklem (4.2)'de geçen "m" ve "n" değerlerinin tespitinde Şekil 4.7'deki doğruların eğim değerlerinden (k_i) faydalanılmıştır. İzotermal şartlarda Denklem (4.2)'de geçen k(T) sabit bir değere sahip olduğundan, T2C1 ve T2C2 künyeli deneylere ait "k_i" değerleri oranlanmak suretiyle "n=1" olarak hesaplanmıştır. Ardından, T2C1 ve T2C3 künyeli deneylere ait "k_i" değerleri oranlanarak "m=2" olarak belirlenmiştir.

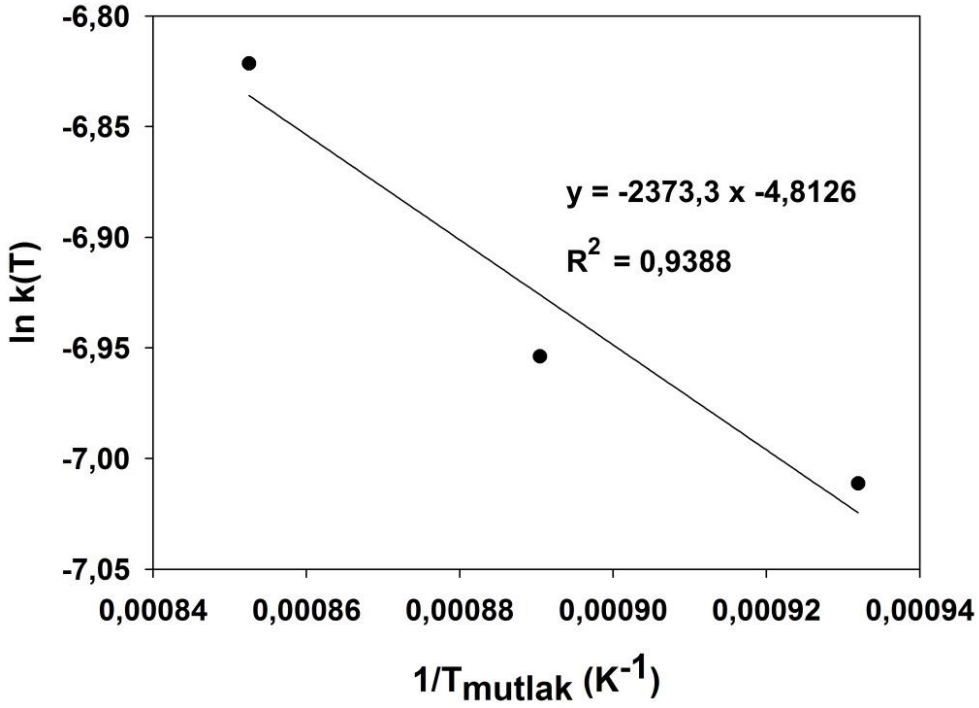
Bu noktadan itibaren, deneylerde kullanılan indirgen gaz akımlarının konsantrasyonları, içlerindeki gazların türünü ve miktarını göz önünde bulunduran "$C^n = C_{CO} + 2C_{H_2}$"

eşitliğine göre hesaplanmış ve ardından "lnC" formuna dönüştürülmüştür. Öte yandan, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görülen doğruların eğim değerleri üzerinden "lnk_i" değerlerine geçilmiş ve Denklem (1.9) uyarınca, herbir izotermal deney setini oluşturan "$lnC-lnk_i$" verileri için lineer regrasyon yapılmıştır. Böylece, Şekil 4.9'da görülen doğrular elde edilmiştir. Denklem (1.9)'a göre "$lnC-lnk_i$" değişimini gösteren doğruların eğimi, reaksiyon hızının, gaz reaktant konsantrasyonuna göre mertebesine (n) eşit olmalıdır. Dikkat edilecek olursa, Şekil 4.9'da 850 ºC için elde edilen doğrunun eğimi 1 olup, bu değer, yukarıda açıklanan yöntemle bulunan değerle aynıdır.

"g(α)" eşitliğinin ve "n" değerinin belirlenmesinin ardından, kinetik analizin son basamağı olan aktivasyon enerjisi ve hız sabitinin belirlenmesi adımına geçilmiştir. Bu amaçla, Şekil 4.9'da görülen doğruların kayma değerleri (lnk(T)), Denklem (1.10) uyarınca "$1/T_{mutlak}$" değerlerine karşı grafik edilmiş ve lineer regrasyon sonucu elde edilen Şekil 4.10' daki doğrunun eğiminden indirgenme prosesinin aktivasyon enerjisi (E_a) 19,73 kJ/mol, frekans faktörü (A) 8,127 $l^{n-1}.mol^{1-n}.s^{-1}$ ve indirgenme hızının gaz reaktanta göre mertebesi (n) ise 1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9 Reaksiyon hızının gaz reaktant konsantrasyonuna göre mertebesinin (n) bulunması



Şekil 4.10 İndirgenme prosesine ait "E_a" ve "A" değerlerinin belirlenmesi

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan çalışma kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Menteş demir cevheri ağırlıklı olarak götit mineralinden meydana gelmiş olup, kütlece yaklaşık %10 oranında bağlı su içermektedir. Bu nedenle cevherin direkt indirgenme prosesi öncesinde kalsine edilmesi, hem mekanik dayanımını arttırmak, hem de bağlı suyu uzaklaştırmak açısından oldukça faydalı olacaktır.

2. Direkt indirgenme deneyleri sırasında tüm gaz bileşimleri için en yüksek indirgenme ve metalleşme oranları 850 ºC reaksiyon sıcaklığında elde edilmiş, buna karşın 900 ºC'de cevher bünyesinde meydana gelen sinterleşme ve gözenek kaybı, indirgenme ve metalleşme derecelerinde düşüşe neden olmuştur. Bu nedenle, Menteş cevherinin kullanılmasını öngören olası büyük ölçekli ve akışkan yataklı direkt indirgenme prosesleri için 900 ºC değeri, üst sıcaklık limiti olarak göz önünde bulundurulabilir.

3. Direkt indirgenme deneyleri sırasında tüm reaksiyon sıcaklıkları için en yüksek indirgenme ve metalleşme oranları %25 CO, %25 H_2, %50 N_2 içeren indirgen gaz bileşimi ile elde edilmiştir. Bu bulgu, Menteş demir cevherinin direkt indirgenme yoluyla EAF şarjına dönüştürülebileceği ticari ölçekli ve akışkan yataklı bir proseste, indirgen olarak kömürün gazlaştırmasıyla elde edilen sentez gazının kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

4. Toplamda %25 indirgen (CO ve/veya H_2) içeren indirgen gaz karışımları ile gerçekleştirilen izotermal deneylerde indirgenme ve metalleşme dereceleri, indirgen akım içindeki H_2 miktarı ile orantılı olarak değişmiştir. Daha açık bir ifadeyle, gaz karışımı içindeki H_2 miktarı arttıkça, indirgenmiş örnekte erişilen nihai indirgenme ve metalleşme derecesi o denli yüksek olmuştur. CO molekülüne nazaran daha küçük çaplı ve hafif olan H_2 molekülünün, indirgenmenin gerçekleştiği gaz-katı reaksiyon arayüzeylerine daha kolay difüzlenebilmesi bu durumun ortaya çıkmasında etkili olmuştur.

5. Sunulan çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm deneyler için "Zaman-Dönüşüm" verilerini en iyi temsil eden integral model fonksiyonunun, "İki Boyutlu Difüzyon, D2(α)" modeli ($g(\alpha)=(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=ki.t$) olduğu sonucuna varılmıştır.

6. Menteş demir cevherinin laboratuvar ölçekli akışkan yatak reaktörde CO ve/veya H_2 gazları ile 800-900 ºC aralığında indirgenerek %62-%100 arasında değişen metalleşme oranları ile metalik demire dönüştüğü prosesin aktivasyon enerjisi (E_a) 19,73 kJ/mol, frekans faktörü (A) 8,127 l^{n-1}. mol^{1-n}. s^{-1}, gaz reaktanta göre mertebesi (n) ise 1 olarak belirlenmiştir. Bulunan aktivasyon enerjisi, difüzyon kontrollü prosesler için uygun aralıkta olup, reaksiyon hızının, 4. maddede belirtildiği üzere H_2 konsantrasyonundaki değişimlerden daha çok etkilenmesi de difüzyon kontrollü mekanizma bulgusunu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

ARCELORMITTAL, 2019. Climate Action Report 1. Web sitesi. https://storagearcelormittalprod.blob.core.windows.net/media/hs4nmyya/am_climateactionreport_1.pdf. Erişim Tarihi: 16.02.2022.

Béchara, R., Hamadeh, H., Mirgaux, O. and Patisson, F. 2018. Optimization of the iron ore direct reduction process through multiscale process modeling. Materials, 11 (7): 1094-1112.

Bhaskar, A., Assadi, M. and Somehsaraei, H. N. 2020. Decarbonization of the iron and steel industry with direct reduction of iron ore with green hydrogen. Energies, 13 (3): 758-781.

Bohn, C. D., Cleeton, J. P., Muller, C. R., Davidson, J. F., Hayhurst, A. N., Scott, S. A. and Dennis, J. S. 2010. The kinetics of the reduction of iron oxide by carbon monoxide mixed with carbon dioxide. AIChE J., 56 (4): 1016-1029.

Bonalde, A., Henriquez, A. and Manrique, M. 2005. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent. ISIJ Int., 45 (9):1255-1260.

Chen, H., Zheng, Z., Chen, Z., Yu, W. and Yue, J. 2017. Multistep reduction kinetics of fine iron ore with carbon monoxide in a micro fluidized bed reaction analyzer. Metall. Mater. Trans. B-Process. Metall. Mater. Process. Sci., 48 (2): 841-852.

Chen, H., Zheng, Z. and Shi, W. 2015. Investigation on the kinetics of iron ore fines reduction by CO in a micro-fluidized bed. Procedia Eng., 102: 172-1735.

Dilmaç N., Yörük, S. and Gülaboğlu, M. Ş. 2012. Determination of reduction degree of direct reduced iron via FT-IR spectroscopy. Vib. Spectrosc., 61: 25-29.

El-Geassy, A. A. and Nasr, M. 1988. Influence of the original structure on the kinetics of hydrogen reduction of hematite compacts. Trans. Iron Steel Inst. Japan, 28: 650-658.

Farooqui, A. E., Pica, A. M., Marocco, P., Ferrero, D., Lanzini, A., Fiorilli, S., Llorca, J. and Santarelli, M. 2018. Assessment of kinetic model for ceria oxidation for chemical-looping CO_2 dissociation. Chem. Eng. J., 346: 171-181.

Fedunik-Hofman, L., Bayon, A. and Donne, S. W. 2019. Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems. Energies, 12 (15): 2981-3016.

Hammam, A., Li, Y., Nie, H., Zan, L., Ding, W., Ge, Y., Li, M., Omran, M. and Yu, Y. 2021. Isothermal and non-isothermal reduction behaviors of iron ore compacts in pure hydrogen atmosphere and kinetic analysis. Mining Metall. Explor., 38: 81-93.

Hararah, M. A., Al-Harahsheh, M. and Tobgy, A. H. 2009. A preliminary study on the hydrogen reduction of Jordanian iron ore. Trans. Institutions Min. Metall. Sect. C-Miner. Process. Extr. Metall., 118 (2): 105-108.

Hou, B., Zhang, H., Li, H. and Zhu, Q. 2015. Determination of the intrinsic kinetics of iron oxide reduced by carbon monoxide in an isothermal differential micro-packed bed. Chinese J. Chem. Eng., 23 (6): 974-980.

Hua, X., Wang, W. and Wang, F. 2015. Performance and kinetics of iron-based oxygen carriers reduced by carbon monoxide for chemical looping combustion. Front. Environ. Sci. Eng., 9 (6): 1130-1138.

IIMA, 2022. Dri Production. Web sitesi. https://www.metallics.org/dri-production.html. Erişim Tarihi: 14.02.2022.

IISI, 2002. World Steel in Figures. Web sitesi. https://worldsteel.org/wp-content/uploads/World-Steel-in-Figures-2002.pdf. Erişim Tarihi: 16.02.2022.

Kim, S. H., Zhang, X., Ma, Y., Souza Filho, I. R., Schweinar, K., Angenendt, K., Vogel, D., Stephenson L. T., El-Zoka, A. A., Mianroodi, J. R., Rohwerder, M., Gault, B. and Raabe, D. 2021. Influence of microstructure and atomic-scale chemistry on the direct reduction of iron ore with hydrogen at 700°C. Acta Mater., 212:116933.

Lin, Y., Guo, Z. and Tang, H. 2013. Reduction behavior with CO under micro-fluidized bed conditions. J. Iron Steel Res. Int., 20:8–13.

Lu, F., Wen, L., Zhong, H., Xu, J., Zhang, S., Duan, H. and Yang, Z. 2018. Microscopic behavior and metallic iron morphology from reduction of iron oxide by CO/H_2 in a fluidized bed. J. Appl. Crystallogr., 51: 1641-1651.

Monazam, E. R., Breault, R. W. and Siriwardane, R. 2014. Reduction of hematite (Fe_2O_3) to wüstite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion. Chem. Eng. J., 242: 204-210.

Ort, N. 2011. Attepe demir cevherinin akışkan yatakta direkt indirgenmesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, 150 sayfa, Erzurum.

Spreitzer, D. and Schenk, J. 2019. Iron ore eeduction by hydrogen using a laboratory scale fluidized bed reactor: kinetic investigation—experimental setup and method for determination. Metall. Mater. Trans. B, 50: 2471-2484.

Su, M., Ma, J., Tian, X. and Zhao, H. 2017. Reduction kinetics of hematite as oxygen carrier in chemical looping combustion. Fuel Process. Technol., 155: 160-167.

Utigard, T. and Bergman, R. A. 1993. Gaseous reduction of laterite ores. Metall. Trans. B, 24: 271-274.

WIKIPEDIA, 2022. Direct Reduced Iron. Web sitesi. https://en.wikipedia.org/wiki/Direct_reduced_iron. Erişim Tarihi: 14.02.2022.

Yang W -C, Chitester DC, Kornosky RM, Keairns DL. A generalized methodology for estimating minimum fluidization velocity at elevated pressure and temperature. AIChE J 1985;31:1086–92. doi:10.1002/aic.690310706.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Elaf ABDULAMEER TAHER ALSALIHI

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2019-Halen
Lisans	Irak Tikrit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2012-2016

İş Deneyimi

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2018-2019	Gayrimenkul Ofisi	Tercüman
2017-2018	Catholic Relief Services Organization	Saha Denetmeni
2016-2017	Tearfund Organization	Saha Denetmeni