ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRİK ARK FIRINI CÜRUFUNDA BULUNAN DEMİRİN ANALİZİ ve YÜKSELTGENMESİ

Emre Tayyar DORUK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2018

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Emre Tayyar DORUK tarafından hazırlanan **"Elektrik Ark Fırını Cürufunda Bulunan Demirin Analizi ve Yükseltgenmesi"** adlı tez çalışması 10/05/2018 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 Ömer Faruk DİLMAÇ

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ

Jüri Üyeleri;

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Üye : Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Barış ŞİMŞEK

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk DİLMAÇ

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Tamer KEÇELİ

Enstitü Müdür V.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğine göre hazırlamış olduğum " ELEKTRİK ARK FIRINI CÜRUFUNDA BULUNAN DEMİRİN ANALİZİ ve YÜKSELTGENMESİ " 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 Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (07./06./2018).

Emre Tayyar DORUK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTRİK ARK FIRINI CÜRUFUNDA BULUNAN DEMİRİN ANALİZİ ve YÜKSELTGENMESİ

Emre Tayyar DORUK

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk DİLMAÇ

Bu çalışmada Samsun Yeşilyurt demir-çelik fabrikasından temin edilen elektrik ark fırını cürufu bünyesindeki metalik demirin oksitlenebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle söz konusu malzemenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. "TS-1455 (ISO 2597) Demir cevherleri- Toplam demir muhtevası tayini" standart metodu uyarınca cürufta kütlece %18,1 oranında toplam demir ve %12,9 oranında ferroz demir (Fe^{+2}) bulunduğu tespit edilmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle yapılan analizler neticesinde cürufta ayrıca %3,2 oranında metalik demir (Fe°) ve %2 oranında da ferrik demir (Fe^{+3}) bulunduğu belirlenmiştir. BET analizi sonucu cürufun BET yüzey alanın R=0,992 korelasyon sabitiyle 15,735 m^2/g olarak elde edilmiştir. XRD analizi sonucu cürufun ağırlıklı olarak hematit ve manyetit içerdiği görülmüştür. Ön denemeler cürufun reaksiyon vermeye dirençli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle cüruf öncelikle Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde kullanılan oksijen taşıyıcılara benzer bir şekilde indirgenmiş, ardından yükseltgenmiştir. Denemeler sonucunda oksijen taşıyıcı metal oksitlere benzer şekilde, demir önce indirgenmiş ardından yükseltgenmiştir. Denemeler sonucunda elektrik ark fırın cürufunun KDY döngüleri sonucunda tamamen oksitlendiği görülmüştür.

2018, 53 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Elektrik Ark Fırın Cürufu**,** Kimyasal Döngülü Yanma, CO_2 tutulumu, Oksijen Taşıyıcı, Magnetit, Hematit

ABSTRACT

Master Thesis

ANALYSIS AND OXIDATION OF IRON IN ELECTRIC ARC FURNACE SLAG
Emre Tayyar DORUK

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ

In this study, oxidizability of iron, which is in EAF slag of Samsun Yeşilyurt Iron-Steel Factory, had been investigated. Fort his reason, firstly slag's characterisation had been analysed. In EAF slag, %18,1 wt percent total iron and %12,9 wt percent ferrous iron (Fe^{+2}) had been achieved by using "TS-1455 (ISO 2597) Iron ores- Determination of total iron content" standard method. AAS analysis result had been showed that slag has %3,2 wt percent metalli ciron (Fe^{0}) and %2 wt percent ferric iron (Fe^{+3}). After BET analysis, the results showed that EAF slag surface area value is 15,735 m^2/g with BET surface area correlation constant R = 0,992. XRD results showed that EAF slag structure has big amount of hematite, small amount of magnetite. After pretesting, EAF slag structure has resistance against reactions. Because of this reason firstly, slag had been reduced, after oxidized like oxygen carrier at Chemical Looping Combustion Process. After experiments, it has been shown that slag completely oxidized.

KEY WORDS: Electric Arc Furnace Slag, Chemical Looping Combustion, CO_2 Adsorbtion, Oxygen Carrier, Magnetite, Hematite

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk DİLMAÇ' a yüksek öğrenim hayatımın ilk adımında benimle birlikte çalışıp yol gösterdiği için teşekkür ediyorum. Eş danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nesibe DİLMAÇ tez çalışmam boyunca bilgi ve desteğini esirgemeden yanımda olmuştur. Kendisine kıymetli katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

Deneyler Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince benden manevi desteklerini esirgemeyen saygıdeğer çalışma arkadaşlarım Sayın Burhan KARADUT ve Sayın Oktay MAYALI' ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini hep hissettiğim, hayatımın her anında yanımda olan aileme ve özellikle benim bu yaşıma gelmemde çok büyük emekleri olan babaannem Sevim DORUK ve dedem Cafer Tayyar DORUK' a sabır ve sevgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatıma girmesiyle bana " Baba " sıfatını kazandırıp beni mutlu eden oğlum Ömer Asım DORUK' a ve bana hayat arkadaşı olmayı kabul edip bana olan inancıyla beni motive eden eşim Semahat DORUK' a teşekkür ederim.

Emre Tayyar DORUK
Çankırı, Mayıs 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT iii

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iv

SİMGELER DİZİNİ vii

ŞEKİLLER DİZİNİ viii

ÇİZELGELER DİZİNİ ix

1 GİRİŞ 10

1.1 Demir Çelik Sanayisi 10

1.2 Demir çelik üretimi 12

1.2.1 Bazik oksijen fırını (BOF) 13

1.2.2 Elektrik ark fırını 15

1.2.3 Çelik cürufları 18

1.3 Kimyasal Döngülü Yanma, KDY (Chemical Looping Combustion, CLC) 20

1.4 Amaç 21

2 KAYNAK ÖZETLERİ 23

3 MATERYAL VE YÖNTEM 27

3.1 Deney Düzeneği 27

3.2 Oksijen Taşıma Kapasitesi (R_{OC}) 30

3.3 Dönüşüm veya Oksitlenme Derecesi (X) 31

3.3.1 Yakıt reaktöründe indirgenme için X hesabı 31

3.3.2 Hava reaktöründe oksitlenme için X hesabı 34

3.4 Gaz Yakıt Dönüşüm Verimi, γ (Gas Yield, Conversion Efficiency) 36

3.4.1 CO dönüşüm etkinliği, γ_{CO} (Song *et al.* 2008, Mayer *et al.* 2014) 36

3.4.2 H_2 dönüşüm etkinliği, γ_{H2} (Song *et al*. 2008, Mayer *et al.* 2014) 36

3.5 Elektrik Ark Fırın Cürufunda Bulunan Demir Türlerinin Tespiti 36

3.5.1 Toplam demir (Fe^{toplam}) ve toplam ferroz demir (Fe^{+2}) tayini 36
3.5.2 Metalik demir (Fe^{0}) tayini 38
4 BULGULAR VE TARTIŞMA 39
4.1 Elektrik Ark Fırın Cürufunun Karakterizasyonu 39
4.1.1 Toplam demir (Fe^{toplam}) ve toplam ferroz demir (Fe^{+2}) tayini 39
4.1.2 Metalik demir (Fe^{0}) içeriği 39
4.1.3 BET analizi 39
4.1.4 FTIR analizi 39
4.1.5 XRD analizi 39
4.1.6 Testler Esnasında Elde Edilen Gaz Bileşimi Profilleri 41
4.1.7 İYD gaz bileşimi %25 H_2+%75N_2 olan test 41
4.1.8 İYD gaz bileşimi %50 CO + %50 N_2 olan testler 42
4.1.9 İYD gaz bileşimi %50 CO + %50 H_2 olan testler 43
4.2 Gaz Bileşimi Profillerinin Yapısal Değişimler Işığında Yorumlanması 44
4.3 İndirgenme Yarı Döngüleri Sırasında Gaz Yakıt Dönüşüm Etkinliği 45
4.4 Elektrik Ark Fırın Cürufunun Oksitlenmesi 46
SONUÇ 48
KAYNAKLAR 49
ÖZGEÇMİŞ 54

SİMGELER DİZİNİ

R_{OC}	Oksijen taşıma kapasitesi[-]
m_o	Oksijen taşıyıcının tamamen oksitlenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
m_r	Oksijen taşıyıcının tamamen indirgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
x_{MO}	Oksijen taşıyıcının aktif fazını oluşturan metal oksitin kütle kesri [-]
m_{MO}	Metal oksidin yükseltgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
m_M	Metal oksidin indirgenmiş olduğu durumdaki kütlesi [*kg*]
X	Dönüşüm veya oksitlenme derecesi [-]
m	Oksijen taşıyıcının herhangi bir "t" anındaki kütlesi [*kg*]
$\dot{n}$	Molar debi [$kmol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{in}$	Yakıt/Hava reaktörüne giren gaz yakıt/hava akımının molar akış hızı [k$mol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{out}$	Yakıt/Hava reaktöründen çıkan baca gazı/oksijeni azalmış hava akımının molar akış hızı [k$mol.s^{-1}$]
$\dot{n}_{yakıt}$	Yakıtın anlık molar akış hızı [k$mol.s^{-1}$]
t_0	İndirgenme/oksitlenme yarı döngüsünün başladığı an [*s*]
t_i	İndirgenme/oksitlenme yarı döngüsünün bittiği an [*s*]
$(M_A)_O$	Oksijen atomunun mol kütlesi (=16 kg.$kmol^{-1}$)
X_i	*"i"*. indirgenme/oksitlenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm [-]
X_{i-1}	*"i-1"*. oksitlenme/indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm [-]
y	Mol kesri [-]
ω	Kütlece dönüşüm [-]
$\gamma_{yakıt}$	Yakıt dönüşümü [-]
γ_{CO2}	CO_2 tutma etkinliği [-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Ham çelik üretiminin yıllara göre dağılımı (http://www.worldsteel.org,2018). 11
Şekil 1.2 Türkiye Çelik Haritası (Anonim, 2017)..... 12
Şekil 1.3 EAF ve BOF ile çelik üretimi (http://www.metaluzmani.com, 2018) 13
Şekil 1.4. BOF üretim Prosesi (http://www.kuark.org, 2018) 15
Şekil 1.5 Dünyada ve Türkiyede kullanılan çelik üretim yöntemlerinin oranları..... 16
Şekil 1.6 Elektrik Ark Ocağı (https://kaliteliceliklikciler.tr.gg, 2018) 17
Şekil 1.7. Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) prosesi akış şeması (Ryu et al. 2003) 20
Şekil 3.1 Elektrik ark fırın cürufu oksitlenme deney düzeneğinin şeması 28
Şekil 3.2 Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, indirgenme yarı döngüsü sırasında yakıt reaktörüne giren (gaz yakıt) ve reaktörden çıkan (yakıt reaktörü baca gazı) akımlar 32
Şekil 3.3 KDY döngüleri boyunca X' in değişimi..... 34
Şekil 3.4 Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, oksitlenme yarı döngüsü sırasında hava reaktörüne giren ve reaktörden çıkan akımlar..... 35
Şekil 4.1 Elektrik ark fırın cürufuna ait FTIR spektrumu..... 40
Şekil 4.2 Elektrik ark fırın cürufuna ait XRD difragtogramı..... 40
Şekil 4.3 İYD gaz bileşimi %25H_2+ %75 N_2 olan ve oksijen taşıyıcı olarak ham cüruf kullanılan Test-1' in 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği 41
Şekil 4.4 İYD gaz bileşimi %50 CO+ %50 N_2 olan ve oksijen taşıyıcı olarak ham cüruf kullanılan Test-2' nin 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği 42
Şekil 4.5 İYD gaz bileşimi %50 CO+ %50 N_2 olan ve oksijen taşıyıcı olarak EDTA ile yıkanmış cüruf kullanılan Test-3' ün 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği 42
Şekil 4.7 İYD gaz bileşimi %50 H_2+%50 CO olan ve oksijen taşıyıcı olarak EDTA ile yıkanmış cüruf kullanılan Test-5' in 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği..... 43
Şekil 4.8 KDY prosesi sonucu elektrik ark fırın cürufu numunelerinin gözenek büyüklüğünde meydana gelen artış (A: İşlem görmemiş cüruf, B:Test-1 sonucu elde edilen 50 döngüden geçmiş cüruf, C: Test-2 sonucu elde edilen 50 döngüden geçmiş cüruf, D: Test-4 sonucu elde edilen 50 döngüden geçmiş cüruf, büyütme oranı ×5000 olup, ölçekteki uzunluk 1 μm' ye karşılık gelmektedir) 45
Şekil 4.9 Elektrik ark fırın cürufunun Test-1, Test-2 ve Test-4 için 50 İYD boyunca yakıt dönüştürme etkinliği değerleri 46
Şekil 4.10 Test-2'nin 35. oksitlenme yarı döngüsü sırasında X değerinin zamanla değişiminin hesaplanmasını gösteren Excell dosyası kesiti..... 47
Görüldüğü üzere 35. İndirgenme yarı döngüsü sonunda 0,7631 değerine düşmüş olan cürufun oksitlenmişlik derecesi, 35. OYD sonu itibariyle yaklaşık 1 değerine kadar yükseltilmiştir..... 47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Ülkelerin Ham Çelik Üretimi (http://www.worldsteel.org,2018) (1000 ton) 10
Çizelge 1.2 BOF ve EAF için cürufların bileşimleri (Yi et al. 2012). 18
Çizelge 1.3 2014 yılı yüksek fırın cürufu atık ve geri kazanım miktarları (ton). 19
Çizelge3.1 Elektrik ark fırın curufunun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri 29

1 GİRİŞ

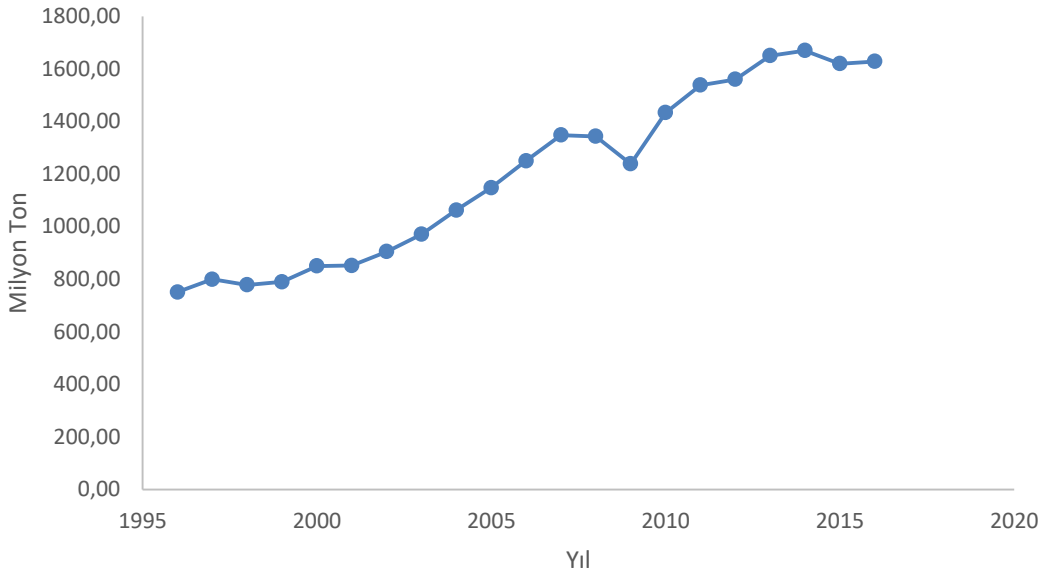
1.1 Demir Çelik Sanayisi

Demir çelik sanayisi inşaat, otomotiv, beyaz eşya ve makine sektöründe önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle bir ülkenin demir çelik sektöründeki gelişmeler, o ülkenin refahının bir göstergesidir (Ekonomik Araştırmalar Departmanı, 2017). Dünyada 2000'li yılların başından itibaren hızlı bir büyüme meydana gelmiştir. Dünya genelinde 65 ülke 2017yılında toplam 1,691 milyar ton ham çelik üretimi gerçekleştirilmiştir (http://www.worldsteel.org,2018). Çizelge1.1.'de en yüksek üretim yapan 10 ülkeye ait ham çelik üretim verileri 2016 ve 2017 yılları için listelenmiştir. Çin Dünyadaki çelik ihtiyacının yaklaşık % 50'sini karşılayarak 1. olmuştur. Türkiye ise bu listede8. sırada yer almıştır.

Çizelge 1.1 Ülkelerin Ham Çelik Üretimi (http://www.worldsteel.org,2018) (1000 ton)

Ülkeler	**2017**	**2016**
Çin	831.730	786.880
Japonya	104.661	104.775
Hindistan	101.370	95.475
Amerika	81.640	78.475
Rusya	71.340	70.453
Güney Kore	71.081	68.581
Almanya	43.560	42.080
Türkiye	**37.524**	**33.163**
Brezilya	34.365	31.275
İtalya	24.041	23.373

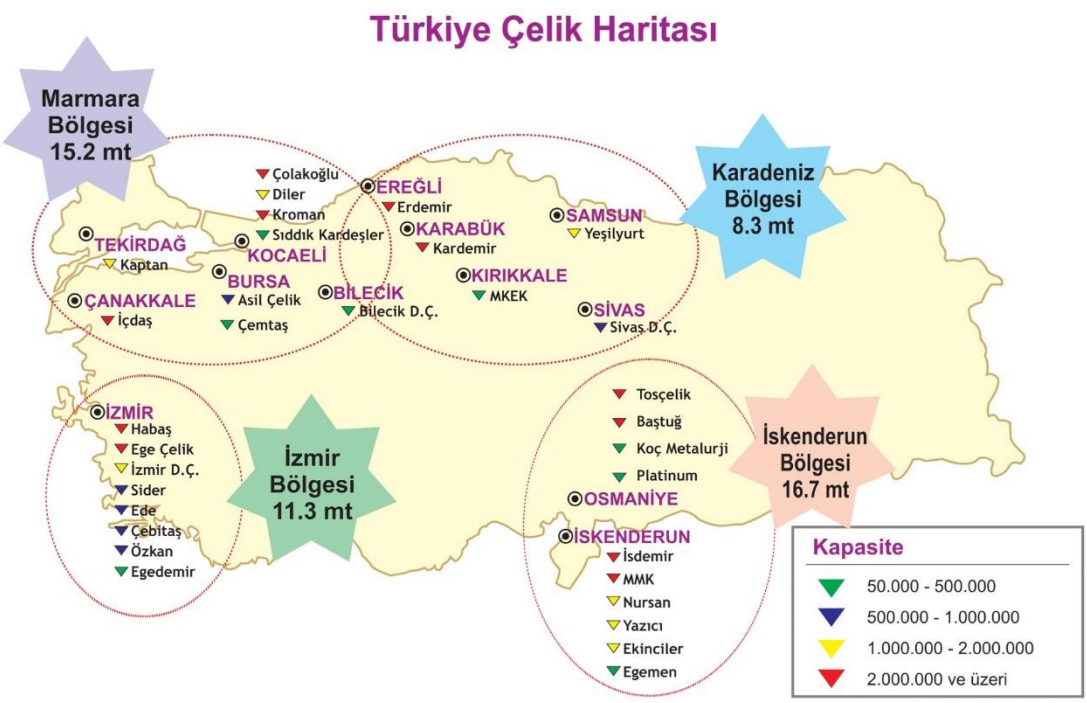
Küresel çelik üretimi yıllara göre sürekli bir artış göstermiştir. 1996-2017 yılları arasında ki bu artış Şekil 1.1' de gösterilmiştir. Küresel kriz sebebiyle 2008-2009 yıllarında küresel ham çelik üretimi gerilemiş, 2010-2014 yılları arasında artış göstermiştir (http://www.worldsteel.org,2018).



Şekil 1.1 Ham çelik üretiminin yıllara göre dağılımı (http://www.worldsteel.org,2018)

Dünya Çelik Derneği verilerine göre 2013 yılında Çin en büyük çelik ihracatçısı konumunu sürdürürken, 61,5 Mt (milyon ton) çelik ihraç eden Çini 42,5 milyon ton ile Japonya, 28,9 milyon ton ile Güney Kore ve 24,7 milyon ton ile Ukrayna takip etmektedir. Türkiye 17,3 milyon tonluk ihracatı ile 7. sırada yer almaktadır (http://www.worldsteel.org, 2018).

Ülkemizde demir-çelik tesisleri Akdeniz, Karadeniz, Ege ve Marmara bölgeleri olmak üzere 4 ana bölgede bulunmaktadır. 2017 yılı itibari ile Türkiye'de 37.5Mt ham çelik üretilmektedir. Şekil 1.2' de Türkiye'nin 2017 yılı çelik üretim haritası yer almaktadır. (Anonim 2018, http://www.matil.org, 2018). İskenderun 16,7 Mt kapasite ile ilk sırada yer alırken, onu Marmara 15,2 Mt, İzmir 11,3 Mt, Karadeniz 8,3 Mt ile takip etmektedir. Türkiye Çelik Haritasında görüldüğü gibi demir çelik tesislerin hammadde kaynaklarına ve limanlara yakınlığı önemlidir (Anonim 2018).



Şekil 1.2 Türkiye Çelik Haritası (Anonim, 2017)

Türkiye'de çeliğe en fazla talep inşaat sektöründen gelmektedir. Türkiye çelik üretiminin %67' sini inşaat sektörüne sağlamaktadır (Anonim, 2015).

1.2 Demir çelik üretimi

Demir doğada bileşikler halinde bulunur. Demir cevheri doğada manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), limonit ($FeO(OH).nH_2O$), götit ($Fe_2O_3.H_2O$), siderit ($FeCO_3$), pirit (FeS_2) şeklinde bulunur. Çelik sektöründe kullanılan demir bileşiğinin en az % 57 demir içermesi istenir. Demir çelik üretiminde demir cevherlerinde aranan en önemli özellikler, içerdiği demir miktarı ve tipi, eser elementlerin miktarı ve metalürjik özellikleridir. Örneğin manyetit %60-70 demir içermektedir ve içerdiği demir miktarı oldukça yüksektir (Yıldız K. 2013).

Çelik, demir-karbon alaşımı bir maddedir. İçerisinde en fazla %2 karbon bulunur. Karbon miktarının artırılması çeliğin kırılganlığını artırır. Demir çelik üretimi için

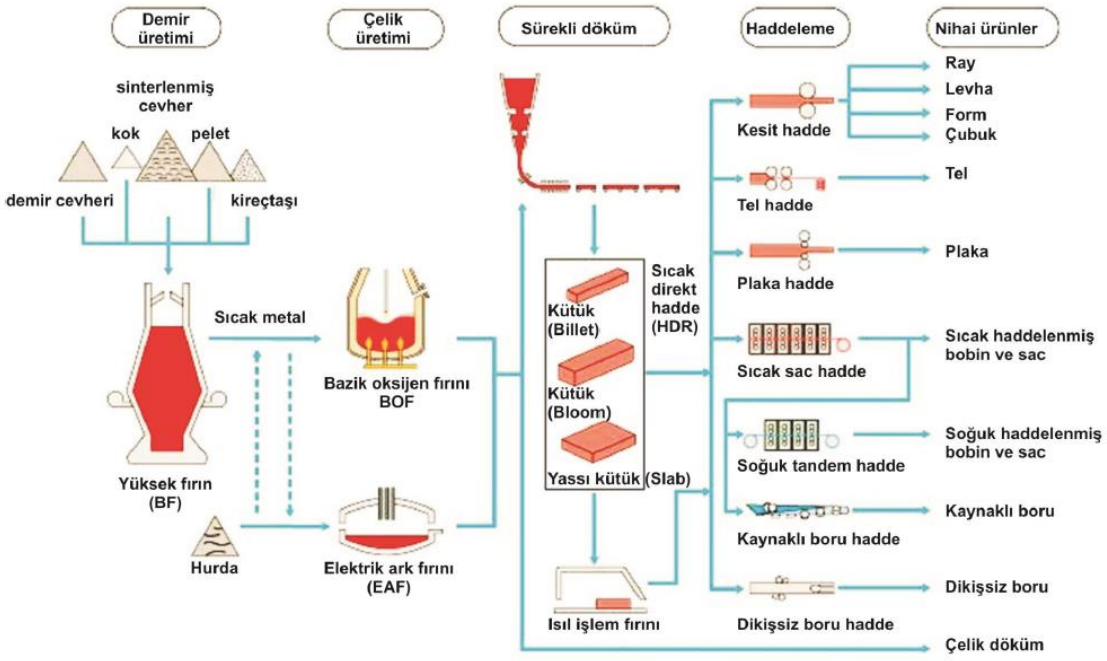
gerekli hammaddeler; demir esaslı malzemeler (demir cevheri, hurda), yakıtlar ve redükleyiciler, cüruf yapıcılar ve alaşımlardır (Yıldız K. 2013).

Günümüzde çelik üretimi başlıca 2 yöntemle gerçekleştirilir:

Bazik Oksijen Fırını (BOF)

Elektrik Ark Fırını (EAF)

Şekil 1.3' te EAF ve BOF' nın beraber kullanıldığı bir tesisisin çelik üretim süreci verilmiştir.



Şekil 1.3 EAF ve BOF ile çelik üretimi (http://www.metaluzmani.com, 2018)

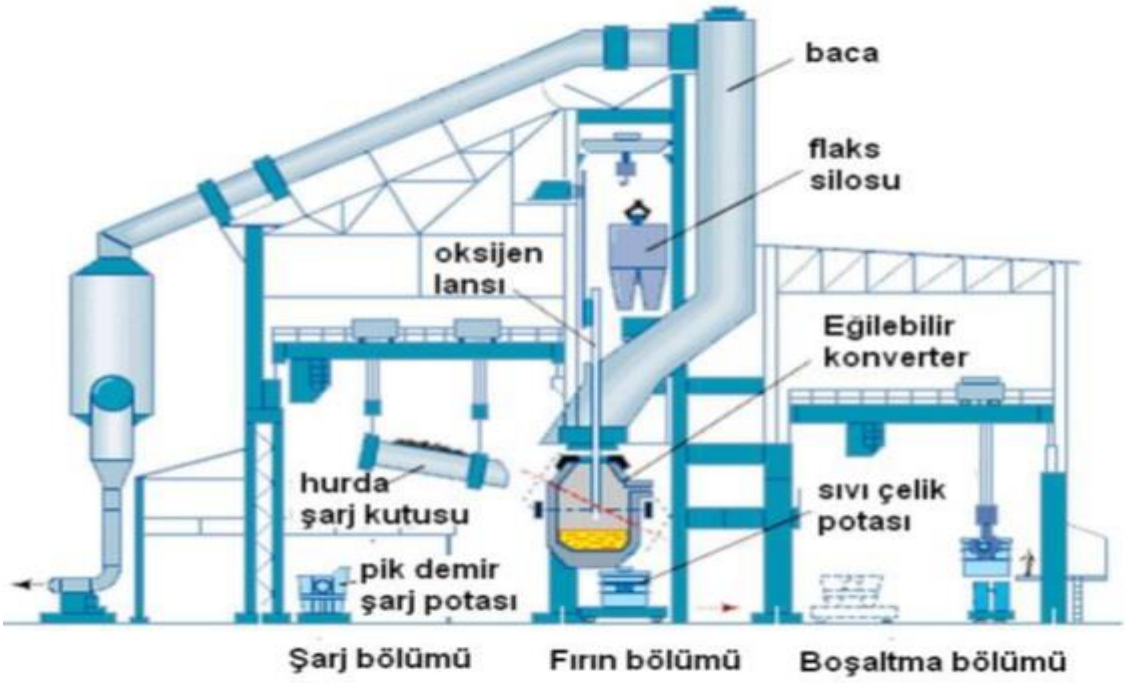
1.2.1 Bazik oksijen fırını (BOF)

Bazik oksijen fırını (BOF) ile çelik üretimi, yüksek fırından çıkan sıvı demire ve demir hurdasına yüksek saflıkta oksijen enjekte ederek sıvı çelik üretimini içeren yöntemdir. Günümüzde dünyada en yaygın kullanılan çelik üretim prosesidir. Bazik oksijen fırınlarında ilk süreç ham maddeleri alma ve bunları çelik haline dönüştürme sürecidir. İkinci olarak BOF proseslerinde sıvı çelik katı hale dönüştürülmeden önce rafine edilir.

Bütün işlemler aynı fabrikada gerçekleştirilir çünkü çelik üretimi bir fabrikadan diğerine taşıma sürecine uygun olmayan hızlı bir süreçtir. Yüksek sıcaklıklar ve bu süreçte mevcut olan büyük miktardaki malzeme nedeniyle, işlemler operatörler nezaretinde kontrol edilen otomatik ekipmanlarla tamamlanır (Kennison S. 2014). Bu işlemde, sıcak metal, oksijene yüksek bir afiniteye sahip olan karbon ve diğer elementleri uzaklaştırmak için oksijen üflenerek işlenir. Cüruf, silikatlar ve oksitler ile birleşen kireçtaşı ve/veya dolomit gibi akışkanların eklenmesiyle üretilir. Ekzotermik reaksiyonların sıcaklığını kontrol etmek için az miktarlarda hurda da eklenir. Reaksiyon prosesi tamamlandığında, erimiş ham çelik fırının tabanında toplanır ve sıvı cüruf bunun üstünde yüzer. Ham çelik ve cüruf, tipik olarak 1600 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ayrı ayrı çömlekler içine sıkıştırılır. Daha sonra sıvı cürufun, hacimsel kararlılığını arttırmak için SiO_2 ve oksijen enjeksiyonu ile muamele edilebilir. Ardından erimiş cüruf kontrollü koşullar altında hava ile soğutularak toprak yuvalarına dökülür. Belirli bir kullanım için gerekli teknik özelliklerin ayarlanması amacıyla, kristalli cürufa hava üflenmesi, kırma veya eleme gibi farklı işlemler uygulanır (Gautier et al. 2013).

Bazik oksijen fırını (BOF) ile çelik üretimi prosesinin bir yan ürünü olan BOF cürufu, kalsiyum silikat, kalsiyum ferrit ve magnezyum, demir oksit, serbest kireç gibi farklı mineral fazlarının bir karışımıdır. Çimento ve betonda katkı maddesi olarak tekrar kullanılan yüksek fırın (BF) cürufunun aksine yol yapımında malzeme olarak BOF cürufunun geri dönüşümü olanakları oldukça sınırlıdır. BOF cürufu, kireç ve demir oksit sağlayan bir hammadde olarak gübre ve tarımsal uygulamalar veya çimento üretiminde çok küçük miktarlarda kullanılır (Gautier et al. 2013).

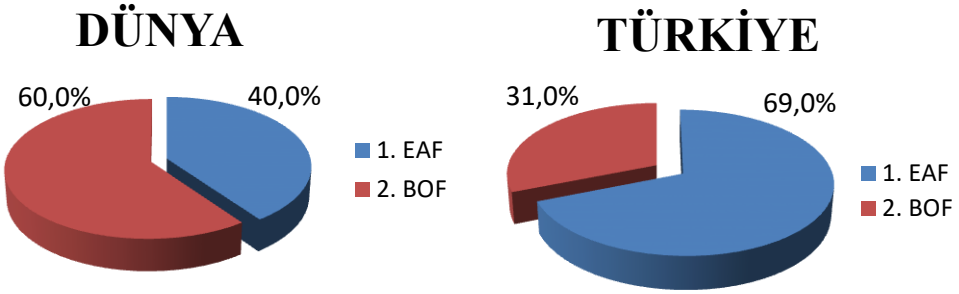
Şekil 1.4’ te BOF üretim prosesinin basit olarak gösterimi yer almaktadır. Daha spesifik olarak, bir BOF' da % 4-5 karbon içeriğine sahip demir, ürün özelliklerine bağlı olarak %1' in altında değişen karbon içeriği seviyelerine indirilir, istenmeyen yabancı maddeler uzaklaştırılır; İstenen konsantrasyonlarda ürün elde edilir (http://ietd.iipnetwork.org, 2018). Üretim sırasında oksijen eriyik sıcaklığında enjekte edilir, erimiş sıcak demir dekarbürize edilir ve hurdayı eritmek için gerekli olan reaksiyon ısısı üretilir.



Şekil 1.4. BOF üretim Prosesi (http://www.kuark.org, 2018)

1.2.2 Elektrik ark fırını

Çelik üretiminde kullanılan diğer bir yöntem olan elektrik ark ocağı yönteminin esasları 1889' da Paul He´roult tarafından ortaya konulmuştur (Madias J. 2013). Geçmiş yıllarda her ne kadar EAF ile çelik üretimi, BOF ile çelik üretiminden pahalı olsa da, zamanla elektrik ark fırını boyutlarının artmasına bağlı olarak üretim daha ekonomik hale gelmiş ve bu durumun sonucu olarak EAF yöntemi ile çelik üretimi oranı yükselmiştir (Yildirim et al. 2009). Şekil 1.5’ te dünya çapında ve Türkiye’ de üretilen çeliğin üretim yöntemlerinin oranı verilmiştir (Evangelista et al. 2018, www.matil.org, 2018).



Şekil 1.5 Dünyada ve Türkiyede kullanılan çelik üretim yöntemlerinin oranları

Elektrik ark ocağı en önemli hurda geri dönüşüm sürecidir. EAF' lerin metalik hammadde ihtiyaçlarının çoğu hurda ile karşılanmaktadır. EAF' lerde eski hurda (eski arabalar, aletler, makineler), endüstriyel hurda (talaşlı üretim), kalite reddi olan ürünler, cüruftan geri kazanılan çelik kullanılır (Madias J. 2013).

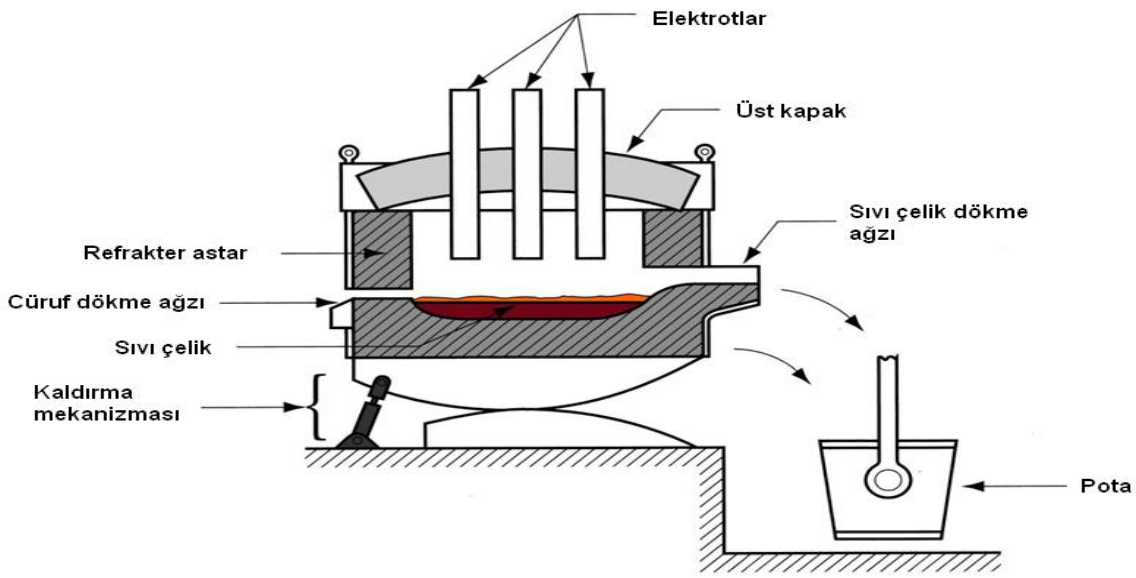
Elektrik ark fırını çalışma döngüsü fırına yükleme, eritme, rafinasyon, kirliliklerden arındırma, cürufu alma, fırına geri gönderme şeklinde gerçekleşir. İlk olarak üretilecek çeliğin kalitesine uygun hurda seçilir ve fırına uygun bir şekilde beslenir.

Eritme periyodu, EAF operasyonlarının kalbidir. EAF, yüksek verimli bir eritme cihazına dönüşür ve erime kapasitesini maksimize eder. Eritme, fırın iç kısmına enerji sağlanarak gerçekleştirilir. Bu enerji elektriksel veya kimyasal olabilir. Elektrik enerjisi grafit elektrotlar aracılığıyla sağlanır. Başlangıçta, elektrotlar hurdaya ulaşana kadar bir ara voltaj kademesi seçilir. Sondaj sırasında hurdanın yaklaşık %15' i erimektedir. Birkaç dakika sonra elektrotlar hurdaya yeterince nüfuz eder ve böylece yüksek bir ark (yüksek voltaj) kullanılır. Yüksek ark, gücün hurdaya aktarımını en üst düzeye çıkarır ve fırın ocağında sıvı bir metal havuzu oluşur. Erimenin başlangıcında ark düzensiz ve kararsızdır. Elektrotların hızlı hareketi ile birlikte akıntıda geniş dalgalanmalar gözlemlenir. Fırın atmosferi ısındıkça ark stabilize olur ve erimiş metal havuzu oluştuğunda, ark oldukça sabit hale gelir ve ortalama güç girişi artar. Kimyasal enerji, oksi-yakıt brülörleri gibi çeşitli kaynaklardan tedarik edilir. Oksijen yakıtlı brülörler, oksijeni veya bir oksijen ve hava karışımını kullanarak doğal gazı yakar. Isı, alev radyasyonu ve sıcak yanma ürünleri ile konveksiyon yoluyla hurdaya aktarılır. Isı, hurda içinde iletim yoluyla transfer edilir. Oksijen sıcak hurda ile reaksiyona girer ve

fırında erimiş bir çelik havuzu oluşturulduğunda, oksijen doğrudan banyoya geçirilebilir. Oksijen banyodaki alüminyum, silikon, manganez, fosfor, karbon ve demir gibi çeşitli bileşenlerle reaksiyona girer. Bütün bu reaksiyonlar ekzotermiktir (yani ısı üretirler) ve hurdanın erimesine yardımcı olmak için ek enerji sağlarlar. Oluşan metalik oksitler cürufa geçer. Oluşan cüruf sıvı metalin üzerinde yüzen bir tabaka şeklindedir. Cüruf, elektrik ark fırını eğilerek cüruf çıkışından alınır. Alt kısımda kalan eriyik haldeki demir, saflaştırma ve alaşım elementlerinin eklenmesi için ikincil metalurjik işlem olarak adlandırılan basamağa geçilir.

Rafinasyon işlemi ve alaşım malzemeleri eklenmesi için eriyik haldeki çelik pota ocağına alınır. Burada çeliğin homojen bir yapıya sahip olmasını sağlamak için pota ocağının altından gaz üflenerek karışma sağlanır. Burada, yapıdaki metallerle ve oksijenle reaksiyona girmeden karışımın sağlanması için soygaz olan Argon gazı kullanılır. Alaşımlama ve ısıtma esnasında çıkan gazlar pota ocağı üzerinde bulunan su soğutmalı borular ile vakum yapılarak ortamdan uzaklaştırılır.

Rafinasyon ve alaşımlama işlemi biten çelik soğutulup şekil verilmek üzere potadan alınır (http://www.steel.org, 2018, Özdemir vd. 2015). Şekil 1.6’ da hurda demirden çelik üretiminde kullanılan EAF gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Elektrik Ark Ocağı (https://kaliteliceliklciler.tr.gg, 2018)

1.2.3 Çelik cürufları

Daha öncede bahsedildiği gibi cüruf çelik üretiminin yan ürünüdür ve çeşitli çevresel uygulamalar için çok kıymetli potansiyele sahiptir. Cüruf değişik fırınlarda farklı ortam koşullarında çelik üretimi sırasında meydana geldiğinden ve içeriğinde kalsiyum oksit, alüminyum, silisyum ve benzer maddeler içerdiğinden geri kazanımı önemlidir. Cürufun fiziksel ve kimyasal özellikleri; hava soğutması, katkı maddelerinin eklenmesi ve buhar gönderimi gibi işlemleri içeren cüruf katılaştırılması işlemine bağlıdır. Çelik cürufu ulaştırma endüstrisi, inşaat ve çimento sanayi, gübre, seramik gibi birçok alanda kullanılabilir. Bu nedenle çelik cürufu doğal kaynaklara alternatif bir kaynaktır ve doğal kaynakların azalmasını engelleyeceğinden çelik cürufunun kullanımı oldukça önemlidir (Hosseini et al. 2016).

Günümüzde Dünya genelinde, depolama alanında biriken cüruflar, tarım arazilerinin işgaline ve çevreye ciddi kirlenmeye yol açmaktadır. Cüruf kullanımını artırmak, bu problemleri çözmek için önemli bir yoldur (Yi et al. 2012).

Çelik cürufunun yoğunluğu 3.3-3.6g /cm^3 arasındadır. Çelik cüruf cürufu gevşek bir malzeme gibi görünse de, Fe içeriği nedeniyle sert ve aşınmaya dayanıklıdır. EAF cürufu temel olarak Fe_2O_3, CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, MnO, FeO, P_2O_5 ve az miktarda da metal içeriklerden oluşur (Kolawole et al. 2011). Çelik cürufunun kimyasal bileşimi; fırın tipi, çelik kaliteleri ve ön arıtma yöntemine göre değişir. Çizelge 1.3' te BOF ve EAF için cürufların bileşimleri yer almaktadır. Çelik cürufunun kullanım alanını içeriği belirlemektedir. Örneğin sert, aşınmaya dayanıklı, yapıştırıcı, pürüzlü cüruf yol ve hidrolik inşaat için agregat olarak, poroz cüruf atık su arıtmada, FeO_x içerenler demir ıslahında, CaO, MgO içerenler CO_2 yakalama ve baca gazında kükürt gidermede kullanılır (Yi et al. 2012).

Çizelge 1.2 BOF ve EAF için cürufların bileşimleri (Yi et al. 2012).

%	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	MnO	P_2O_5
BOF	45-60	10-15	1-5	3-9	7-20	3-13	2-6	1-4
EAF	30-50	11-20	10-18	5-6	8-22	8-13	5-10	2-5

Türkiye' de çelik üretiminde birim ürün başına 150-200 kg/ton cüruf elde edilmektedir. 2014 yılında, Türkiye genelinde, 5.4 milyon ton civarında çelik cürufu açığa çıkmıştır. Yüksek fırın cürufu su ile hızlı soğutulduğundan, camsı yapıya sahip özellikleri sayesinde, çimento sektöründe, hammadde olarak kullanılmaya elverişlidir. 2014 yılında, Karabük, Zonguldak ve Hatay' da yer alan 3 tesisten çıkan 2,7 milyon ton yüksek fırın cürufunun neredeyse tamamı, klinker üretiminde kullanılmak üzere, çimento fabrikalarına gönderilmiştir. Çizelge 1.4 2014 yılı için bahsedilen 3 tesisin atık ve geri dönüşüm miktarlarını göstermektedir (Anonim 2015).

Çizelge 1.3 2014 yılı yüksek fırın cürufu atık ve geri kazanım miktarları (ton) (Anonim 2015).

	Cüruf Miktarı	Atık	Geri Kazanım
Karabük			
Granüle YF Cürufu	561.570	0	561.570
Havada Soğutulmuş YF Cürufu	405.480	0	405.480
Zonguldak			
Granüle YF Cürufu	822.627	0	822.627
Havada Soğutulmuş YF Cürufu	0	0	0
Hatay			
Granüle YF Cürufu	1.342.848	0	1.221.678
Havada Soğutulmuş YF Cürufu	54.154	53.721	433

Elektrik ark fırını cürufu aşınmaya karşı yüksek dayanıma ve parçalanmaya karşı mükemmel dayanıma sahiptir. Bu özellikler elektrik ark fırını cürufunu özellikle yapısal amaçlarda uygulanan beton yapımında uygun kılar (Faleschini et al. 2016).

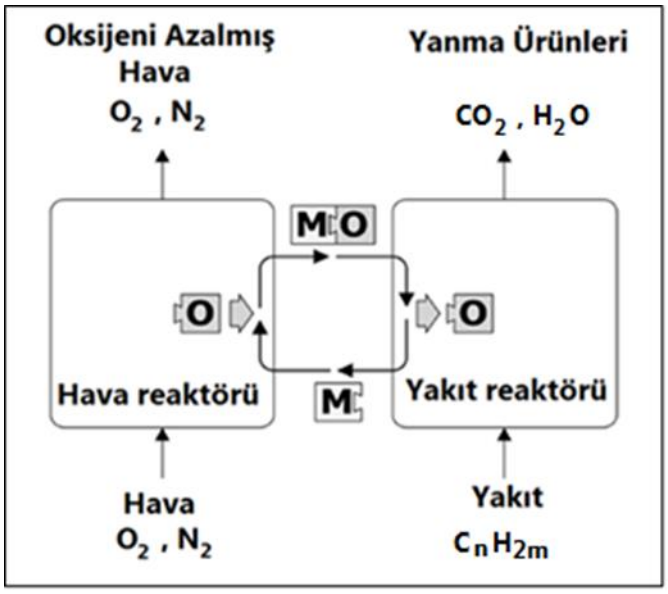
Elektrik ark fırını cürufu temel olarak Fe_2O_3, CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO, MnO, FeO ve az miktarda da metal içeriklerden oluşur (Kolawole et al. 2011).

EAF üretiminde her bir ton başına % 10-15 arasında, içerisinde doğaya ve bitkilere yararlı olan elementler bulunan, yan ürün (cüruf) elde edilir. EAF cürufu çeşitli alanlarda kullanılabilir, iyi özellikte yüksek miktarlarda çeşitli metaller içermektedir. EAF cürufu genellikle yol yapımı, baraj inşaatı, çimento üretimi, metalürjik akışkanlar ve zemin ıslahında kullanılmaktadır (Kolawole et al. 2011).

1.3 Kimyasal Döngülü Yanma, KDY (Chemical Looping Combustion, CLC)

Kimyasal döngülü yanma (KDY); diğer CCS yöntemlerine göre CO_2'yi diğer baca gazlarından daha düşük maliyetle ve %100'e yakın saflıkta ayırabilen temiz bir yanma teknolojisidir. KDY ile yanma sonucu oluşan CO_2, yakma havasından gelen N_2'dan kendiliğinden ayrıldığından ilave bir gaz ayırma işlemine gerek duyulmaz. Dolayısı ile bu işlem için ayrıca enerji sarf edilmez. Temiz yanma teknolojilerinde CO_2' in tutulması için enerji harcanır, KDY teknolojisinde ise enerji prosesin içinde kalır ve birim yakıt başına daha fazla temiz enerji elde edilir.

KDY prosesi; hava reaktörü ve yakıt reaktörü olmak üzere iki reaktörden oluşur ve bu iki reaktör arasında sürekli olarak sirküle olan katı oksijen taşıyıcı partiküllerden meydana gelmektedir. Hava ve gaz yakıt prosese Şekil 1.5' te görüldüğü üzere iki farklı akım olarak girmekte; bunun sonucunda, yüksek oranda N_2 içeren-oksijeni azalmış hava ve CO_2 içeren yanma gazları sistemi iki farklı akım olarak terk etmektedir (Ryu et al. 2003). Bu özelliği KDY prosesine mevcut ve geliştirilmekte olan tüm temiz yanma teknolojileri arasında ayrıcalıklı bir konum kazandırmaktadır.



Şekil 1.7 Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) prosesi akış şeması (Ryu et al. 2003)

Görüldüğü gibi KDY prosesi hem yanma, hem de CO_2'in baca gazlarından ayrıştırılması adımlarını tek bir proses içerisinde birleştirmekte, böylece mevcut diğer

CCS teknolojilerinin ortak dezavantajı olan "CO_2 tutulum enerjisinden" tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca KDY yakıt reaktöründeki proses sıcaklığı (maksimum 1200 ^oC) geleneksel yanma sistemlerinin proses sıcaklığına (1600 ^oC civarı) göre daha düşük olduğundan ve yanma yukarıda açıklandığı üzere bir yerine iki basamakta gerçekleştiğinden, bu yöntemin tersinirliği, enerji dönüşüm etkinliği ve ekserji verimi, mevcut diğer temiz yanma teknolojilerine göre daha yüksektir (Richter and Knoche 1983, Ishida *et al.* 1987, Ishida and Jin 1994 a, b, Anheden and Svedberg, 1998, Wolf *et al.* 2001, Ryu *et al.* 2003, Fan and Li 2010, Mayer *et al.* 2014). Ayrıca her ne kadar yöntemin çevresel açıdan beklenen en büyük faydası atmosfere salınan CO_2 emisyonlarındaki azalma yönünde olsa da; bu yöntemde yakıt ve hava karışmadığından (unmixed combustion), yanma alevsiz olarak gerçekleştiğinden (flameless combustion) ve hava reaktöründeki sıcaklık 1200 ^oC' yi aşmadığından, bir başka zararlı emisyon türü olan NO_x lerin oluşumu da engellenmektedir (Ryu *et al.* 2003, He *et al.* 2007, Hossain and Lasa 2008, Naji 2011). Tüm bu avantajları ve özellikle de atmosferden tecrit edilen CO_2' in tonu başına 6-13 €' lık tahmini maliyeti[1], KDY teknolojisini gelişmekte olan CCS yöntemleri arasında en çok umut vadeden ve en ucuz teknolojilerden biri haline getirmiştir (Adanez *et al.* 2012, Fernandez 2012).

1.4 Amaç

Nüfus artışı, sanayideki gelişmeler ve teknolojik ilerlemeler fosil kaynakların kullanımını artırmıştır. Fosil kaynakların sınırlı olması ve çevreye olan zararları nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına ve üretim sonucu ortaya çıkan atıkların tekrar kullanımına yönelme olmuştur. Üretimin artmasıyla atık miktarlarında da artış meydana gelmektedir ve atık maddelerin değerlendirilerek tekrar tekrar kullanılması gündeme gelmiştir.

Demir çelik alanında ortaya çıkan atıkların önemli bir kısmı cüruflardır. Gelecek yıllarda cüruf için gereken depolama alanı büyük bir sorun haline gelebilir. Öyle ki zamanla cürufun depolama alanı çelik üretim fabrikasının alanından daha büyük bir

[1] Söz konusu maliyet, yanma öncesi yöntem kullanıldığında 18-37 €, oxyfuel yanma kullanıldığında ise 13-30 € arasındadır.

alanı kaplayabilir (Teo et al. 2014). Avrupada her yıl yaklaşık 12 milyon ton çelik cürufu ortaya çıkmakta, bu cürufun %70'i kullanılmakta %30'u depolanmaktadır (Geiseler 1996). Aynı zamanda Çin'de yıllık 17 milyon ton çelik cürufu oluşmakta, bu cürufun % 80'i kullanılmakta % 20'si depolanmaktadır. Malezya'da 5 büyük çelik üretim fabrikası bulunmakta ve bu fabrikalar çıkan atıklarını depolamaktadır. İlerleyen zamanlarda bu depolama alanı sorunu yaşanmasına sebep olacaktır (Kolawole et al. 2011).

Çelik cüruflarının geri dönüşümü için en uygun alanların başında inşaat sektörü gelmektedir. Ancak elektrik ark fırın cürufunun metalik demir içeriği, çimento katkısı olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle söz konusu cürufun inşaat sektöründe kullanılmadan önce tamamen oksitlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, Samsun Yeşilyurt Demir-Çelik fabrikasından temin edilen elektrik ark fırın cürufunun içeriğinde bulunan demir bileşiklerinin oksitlenerek Fe_2O_3'e dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, cüruf içerisinde bulunan Fe, FeO ve Fe_3O_4 metal oksitleri indirgen atmosferde önce indirgeyerek ve sonrasında yükseltgeyerek Kimyasal Döngülü Yanma teknolojisinde oksijen taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilmesi incelenmiştir.

2 KAYNAK ÖZETLERİ

Hızlı kentleşme ve betonlaşma tükenmekte olan su ve diğer kaynaklara olan talebi artırmıştır. Geri dönüşümlü malzemelerin alternatiflerden biri olarak kullanılması artan talebi desteklemenin bir yoludur. Çelik üretim sürecinde, çelik kütlesi başına yaklaşık %20 oranında cüruf üretilmektedir. Özellikle çelik endüstrisinden gelen bir sanayi yan ürünü ve atık olan cüruf, genellikle yeniden kullanım ve geri dönüşüm amacıyla kullanılabilir. Bu nedenle, çelik cürufunun geri dönüşümü, kaynak kullanımının azaltılması ve çevre koruma açısından daha fazla dikkat çekmektedir (Saxena et al. 2018).

Cüruf çelik üretiminin yan ürünüdür ve çeşitli çevresel uygulamalar için çok kıymetli potansiyele sahiptir. Cüruf değişik fırınlarda farklı ortam koşullarında çelik üretimi sırasında meydana gelir ve içeriğinde kalsiyum oksit, alüminyum, silisyum ve benzer maddeler içerir. Cürufun fiziksel ve kimyasal özelliklerini, hava soğutması, katkı maddeleri eklenmesi ve buhar gönderimi gibi işlemleri içeren cüruf katılaştırılması işlemi etkiler. Cüruf ulaştırma endüstrisi, inşaat ve çimento sanayinde kullanılabilir. Bu nedenle cüruf doğal kaynaklara alternatif bir kaynaktır ve doğal kaynakların azalmasını engelleyecek olduğu için cüruf kullanımı oldukça önemlidir (Hosseini et al. 2016).

Mevcut çalışmada elektrik ark fırını cürufunun içeriği belirlenerek içerisinde yer alan demir önce indirgenip daha sonra kimyasal döngülü yanmada kullanımı için yükseltgenmiştir. Aşağıda EAF cürufu ile yapılan çalışmaların özetleri yer almaktadır.

Teo et al. (2015), EAF cüruf atığının seramik karo üretimine uyumluluğunu ve uygunluğunu araştırmıştır. Cürufun topak halleri, Malezya'nın en büyük çelik üretici firması Penang' dan sağlanarak toz haline dönüştürülmüştür. Cüruf tozunun yanma kaybı, liç davranışı ve flow button testi karakterize edilmiştir. XRF elementel analiz sonucunda kimyasal bileşim açısından cüruf içerisinde, temel olarak demir oksit (FeO, ve Fe_3O_4) kalsiyum oksit (CaO) ve silisyum dioksit (SiO_2) majör fazlar iken alüminyum oksit (Al_2O_3), mangan oksit (MnO) ve krom oksit (Cr_2O_3) minör fazlar olarak belirlenmiştir. Flow button test sonucunda Elektrik ark fırını cürufunun 1250 °C' de erimeye başladığı görülmüştür.

Radenovic et al. (2013), pota ocağından çıkan cürufun analitik metotlar kullanarak karakterizasyonunu yapmışlardır. Kimyasal analizi EDS (energy dispersive spectrometry), mineralojik kompozisyon XRD (X-ray diffraction), yüzey alanı özellikleri BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metotları, yüzey kimyası FTIR (infrared absorption spectroscopy) ve morfolojik özellikleri SEM (scanning electron microscopy) ile belirlenmiştir. BET sonucunda cürufun diğer demir ve çelik cüruflarına göre nispeten daha büyük bir yüzey alanına (S_{BET}=3,04 m^2/g) sahip olduğu bulunmuştur. XRD sonuçları cürufun majör olarak kalsiyum, silikon, magnezyum, alüminyum oksit bileşikleri ve çeşitli allotropik formlarını içerdiğini ve bileşiklerin ana kütlenin % 92' sini oluşturduğunu göstermiştir. SEM analizi sonucunda taneciklerin keskin kenarlara sahip olduğu, kısmen yoğun ve kısmen gözenekli oldukları görülmüştür. Bir taraftan yuvarlak gözenekler yer alırken diğer taraftan kılcal gözenekler yer almaktadır.

Sharif et al. (2016), yaptıkları çalışmada elektrik ark fırını cürufunun tarım gübresi olarak kullanımı için karakterizasyonunu yapmışlardır. Karakterizasyon belirlenmesinde kimyasal analiz, mineralojik ve mikro yapı analizi yapılmıştır. Ayrıca cürufun potasyum silikat gübre olarak kullanımı için kimyasal modifikasyon yapılmıştır. Cüruf içerisindeki majör mineraller, kalsiyum silikat, ferrit, alüminatlar, magnezyum, demir oksit ve serbest kireç olarak belirlenmiştir. Bu minerallerin katılaşma davranışı, Scheil-Gulliver modelini kullanılarak Factsage yazılımı ile simüle edilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimi X-Ray, cürufta yer alan minerolojik fazlar XRD ve yüzey özellikleri SEM kullanılarak belirlenmiştir. Cüruf başlıca Fe_2O_3, CaO, SiO_2, Al_20_3, MgO, MnO ve bazı küçük metal bileşenlerinden oluşmaktadır. SEM görüntüsü farklı yapı ve boyutlara sahip parçacık agregatlarından oluşan bu bileşenlerin heterojenliği ortaya koymaktadır. Kimyasal modifikasyon sonucunda maksimum potasyum silikat ağırlıkça %6 olarak belirlenmiştir.

Yıldırım vd. (2011), bazik oksijen fırını, elektrik ark fırını ve pota ocağında çelik rafine işlemi sonrası kalan çelik cürufunu incelemişlerdir. Hindistan'da ki iki çelik fabrikasından temin edilen bazik oksijen fırınlı ve elektrikli ark fırınlı potanın cüruf örneklerinin mineralojik ve morfolojik özellikleri X-Ray Difraksiyon (XRD) analizleri ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Bazik oksijen

fırını ve elektrik ark fırınının mineralojik sonuçları benzer çıkmıştır. Her iki fırından çıkan cüruf içinde kalsiyum oksit ve demir oksit majör bileşenlerdir. Bazik oksijen fırınından çıkan cürufun kimyasal bileşiminde CaO, FeO ve SiO_2 vardır. Bazik oksijen fırınından çıkan cürufta %7-18 SiO_2, % 0,5-4 Al_2O_3 ve %0,4-14 MgO vardır ve CaO %35'in üzerindedir. Bazik oksijen fırınının cüruflarına kıyasla, elektrik ark fırınının cüruflarının ana kimyasal bileşenleri çok çeşitlilik gösterir. Elektrik ark fırınından çıkan cürufta % 10-40 FeO, % 22-60 CaO, % 6-34 SiO_2, % 3-14 Al_2O_3 ve % 3-13 MgO vardır.

Yuan et al. (2013), 650-750 ºC aralığında oksijen ve buhar içerisinde demirin oksidasyonunu TGA, OM, SEM VE XRD kullanarak belirlemişlerdir. Oksijen içinde tipik üç demir oksitin parabolik kinetikleri ve çok katmanlı oksit ölçekleri gözlenmiştir. Buharda doğrusal parabolik kinetik ve daha az gözenekli çok katmanlı oksit ölçekleri bulunmuştur. Her bir sıcaklık için bir kritik zaman olduğu belirlenmiştir ve kritik zamandan önceki aşamada oksijen kütlesi kazançları buhar kütlesi kazançlarından daha fazladır.

Semykina et al.(2010), sıvı FeO-CaO-SiO_2 cüruflarındaki iki değerlikli demirin üç değerlikli şekilde oksidasyonunu çalışmışlardır. Bir oksidasyon atmosferinde 1623-1773K sıcaklık aralığında termogravimetrik yöntem (TGA) kullanılarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda oksidasyon ürünleri X-ray, SEM ve OM kullanılarak analiz edilmiştir. Deneyin ilk 10-15 dakikası boyunca Fe^{+2}, in %70 ile %90'ının oksitlendiği gözlemlenmiştir. Termogravimetrik analizin aşamaları arasında bir matematiksel ilişki kurularak cüruftaki FeO' in termodinamik aktivitesi ile oksidasyon derecesi arasında doğrusal bir korelasyon bulunmuştur.

Turkdoğan et al. (1964), yaptıkları çalışmada su-hidrojen gaz karışımında demirin wüstite dönüşümünün oksidasyon hızını incelemişlerdir. Deneylerde 850-1150 ºC' de su buharı-hidrojen gazı karışımı kullanılmıştır. Artan oksidasyon süresi ve oksit tabakasının artan kalınlığı ile birlikte wüstitteki difüzyonun oksidasyon oranını kontrol etmede giderek daha belirgin bir rol oynadığı belirlenmiştir. Oksijen aktivitesinin sıcaklığın ve gazın oksijen potansiyelinin bir fonksiyonu olduğu belirtilmiştir.

Bilen (2013), EAF cürufu içerisinde bulunan metal oksit içeriğini direk indirgeme yöntemi kullanarak geri dönüşümünün sağlanması ve sanayide hammadde olarak kullanılabilir hale getirilmesi için çalışmıştır. EAF cürufu hammadde hazırlama aşamasında öğütülmüş ve peletlenmiştir. İndirgeme maddesi olarak metalürjik kok kullanılmıştır. Deneyler 1100 ve 1150 ^{o}C' de sabit yatak tipi borusal fırında grafit teknelerde gerçekleştirilmiştir. İşlem süreleri ve stokiyometrik oranlar değiştirilerek yapılan denemelerde 1150^{o}C' de %200 stokiyometrik oranlı indirgeme prosesiyle 90 dakikalık reaksiyon sonucunda % 90 metalleşme derecesine ulaşılmıştır.

Faleschini et al. (2015), tarafından yapılan çalışmada değişik çimento içeriklerine sahip ve silika tozu eklenmiş 3 farklı EAF betonunun, C50/60 ve C60/75 dayanım sınıfı arasında bir dayanıma ulaşabilecek uygun bir karışımın elde edilmesi için standart beton numunesi ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Sonuçlar, beton üretiminde EAF cürufu kullanımının doğal kaba agrega kullanımına göre basınç dayanımını arttırdığını göstermiştir. Yapısal beton yapımında EAF cürufu kullanımı, beton karışımında ki çimento kullanımını da düşürmektedir.

Semykina (2011), yaptığı çalışmada sıvı FeO-CaO-SiO_2 cürufun iki değerlikli demirinin +3 değerlikli demire yükseltgenmesinin kinetiğini incelemek için deneyler yapmıştır. Deneyler 1350-1500 ^{o}C aralığında oksitleyici atmosferde TGA' da gerçekleştirilmiş. Oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan ürünler XRD, Optik Mikroskopi (OM) ve SEM ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar oksidasyon reaksiyonunun ilk 10-15 dakikasında cüruf içeriğindeki +2 değerlikli demirin %70-90 aralığında yükseltgendiğini göstermiştir. TGA sonuçları oksidasyon reaksiyonunun 3 basamaktan oluştuğunu göstermiştir. Bu basamaklar: Başlangıç periyodu, kimyasal reaksiyon kontrol basamağı ve son olarak difüzyon kontrol basamağıdır. İlk iki ardışık basamak için matematiksel ilişkiler kurulmuştur. Bu eşitlikler bir formdan diğer forma (iki değerlikten 3 değerliğe) oksidayon geçiş mekanizması olarak uygun bir şekilde bağlandıktan sonra, ilk iki bölüm için deneysel sonuçların çoğaltılabileceği belirlenmiştir.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

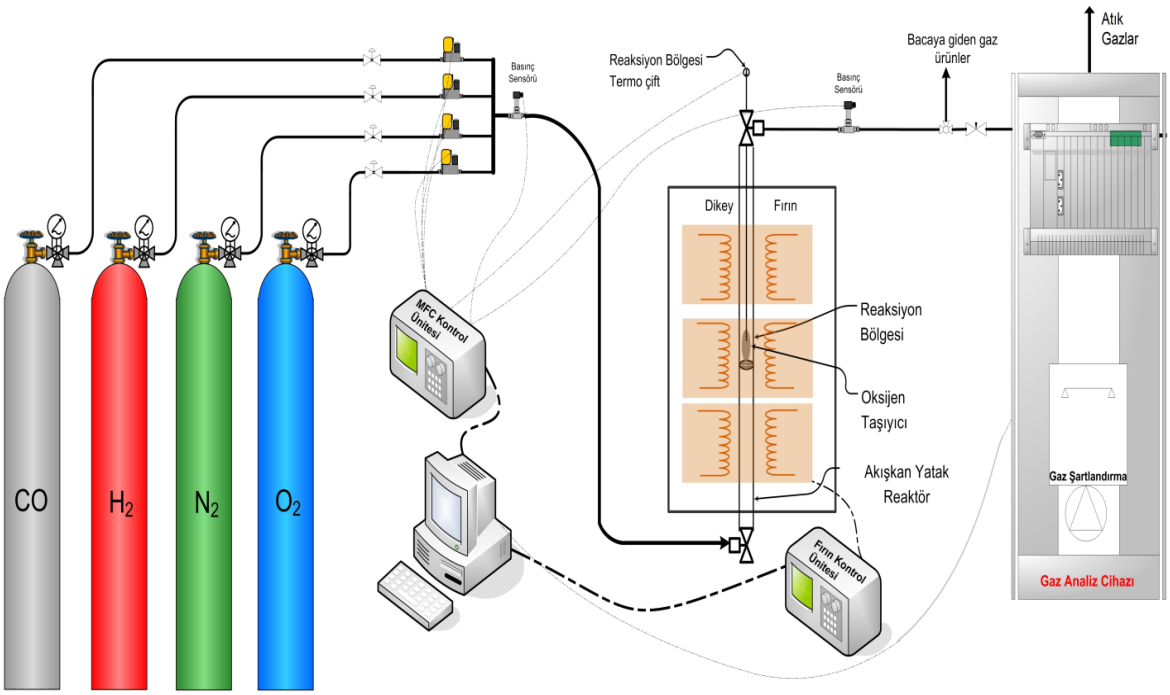
3.1 Deney Düzeneği

Elektrik ark fırın cürufu oksitlenme deneyleri, Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde; dikey bir tüp fırın içerisine yerleştirilmiş kesikli akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Akışkan yatak reaktör, 120 cm boyunda ve 2,2 cm iç çapında, quartztan yapılmış bir boru olup, tabanından 57,5 cm yukarı monte edilmiş, yatak yükünü taşımaya yarayan poröz bir dağıtıcı içermektedir. Reaksiyon sıcaklığına erişme ve bu sıcaklıkta kalma dikey tüp fırın tarafından sağlanmıştır. Reaktör giriş ve çıkışına monte edilen basınç sensörleri yardımıyla deneyler esnasında akışkan yatakta herhangi bir yapışma, aglomerasyon ve defluidizasyon problemi olup olmadığı sürekli olarak takip edilmiştir.

Yapılan ön denemelerde elektrik ark fırın cürufunun reaksiyona girmeye dirençli bir yapısı olduğu belirlenmiş, bu nedenle cürufun, "Kimyasal Döngülü Yanma (KDY) teknolojisinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılan metal oksitler gibi, öncelikle indirgenmesi, ardından oksitlenmesi uygun görülmüştür. Bu kapsamda yatağa yüklenmiş olan cüruf, reaktöre gönderilen gaz karışımlarının bir akış kontrol ünitesi (Otomasyon ve Kayıt Sistemi, OKS) yardımıyla yönlendirilmesi sayesinde, CO ve/veya H_2 akışı sırasında indirgenmiş, oksijen geçişi sırasında ise yükseltgenmiştir. Reaktör ardışık iki yükseltgen/indirgen akım arasında inert gaz akışı (azot) ile süpürülmüştür. Özetle OKS, operatör tarafından girilen deney senaryolarına uygun olarak kütlesel akış ölçerleri kontrol etmiş ve gaz geçişlerini düzenlemek suretiyle deney senaryolarını yönetmiştir.

Deneylerin tüm aşamalarında minimum akışkanlaşma hızının 4 katındaki gaz debileri ($4\times U_{mf}$) kullanılmış olup, U_{mf} değerinin hesaplanmasında Dilmaç et al. (2015) tarafından belirtilen yöntem takip edilmiştir. Deneylerde indirgen atmosfer olarak %50 CO+ %50 H_2, %50 CO+ %50 N_2ve %25 H_2+%75 N_2 şeklinde 3 farklı bileşimde çalışılmıştır. Tüm deneyler için oksitleyici atmosfer ve süpürücü atmosfer bileşimleri standart olup sırasıyla %21 O_2 + %79 N_2 ve %100 N_2 şeklinde reaktöre gönderilmiştir. İndirgenme yarı döngü süresi, yatağın yapışma durumuna göre 15-90 saniye arasında

uygulanmıştır. Oksitleme yarı döngüsü ve süpürme adımları ise tüm deneyler için standart olarak 180 s süreyle uygulanmıştır. 2 adet test için EDTA ile yıkanmış cüruf kullanılmış, diğer testlerde ise ham cüruf kullanılmıştır (EDTA ile yıkama işlemi, bünyedeki diğer oksitleri -CaO ve MgO gibi- elimine ederek sonuçlar üzerinde yalnızca demir ve oksitlerinin etkisini görebilmek amacıyladır). Tüm deneyler 800 ^{o}C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Elektrik ark fırın cürufu oksitlenme deney düzeneğinin şeması

Bu çalışmada kullanılan elektrik ark fırın cürufu, **Samsun-Yeşilyurt Demir-Çelik San. Tic. Ltd. Şti.**' den temin edilmiştir. Kalibre boyutundaki (d_p= 2-3 cm) curuf, çeneli kırıcıda kırılarak boyutu küçültülmüş, sonrasında bilyeli değirmende öğütülerek, standart elekler yardımıyla elenmiş ve fraksiyonlandırılmıştır. Testler için (-60+80) mesh fraksiyonuna tekabül eden, d_p = 0.2 mm tanecik boyutundaki fraksiyon kullanılmıştır. Cürufun kimyasal bileşimi ile BET yüzey alanı Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Deneyler için 8 g. ağırlığındaki cüruf reaktöre yüklenerek fırına yerleştirilmiş, reaktörün giriş ve çıkış bağlantıları yapıldıktan sonra deneye ait döngü senaryosunun girildiği

OKS programı çalıştırılmıştır. Böylece yatak yükünün inert gaz akışı altında reaksiyon sıcaklığına ısıtılması adımı başlatılmıştır. Reaksiyon bölgesi çalışma sıcaklığına eriştiğinde OKS programında indirgenme-oksitlenme döngü adımına geçilmiş, bu adıma ait prosedür programda belirlenen döngü adedince tekrarlanmış ve bu sayı tamamlandığında, taşıyıcıyı inert azot akışı altında ortam sıcaklığına soğutma adımına geçilmiştir. Ortam sıcaklığına erişildiğinde OKS programı çalışmasını tamamlayarak azot akışını kesmiş, reaktör sökülerek içerisindeki materyal sızdırmaz kapaklı cam şişelere tahliye edilerek deney tamamlanmıştır.

Reaktörden çıkan gaz akımları sürekli gaz analiz cihazına (**ABB EL 3020**) gönderilerek, hacimce CO, CO_2, O_2 ve H_2 içerikleri belirlenmiş ve elde edilen veriler iki saniye aralıklarla bilgisayara kaydedilmiştir. Analiz cihazı CO ve CO_2 içeriğini NDIR yöntemiyle, O_2 içeriğini paramagnetik yöntemle ve H_2 içeriğini de termal kondüktivite yöntemiyle belirlemiştir. Gaz akımları analizöre girmeden önce seramik bir filtreden geçirilerek içeriğindeki tozlardan; elektrikli bir soğutucudan geçirilerek içeriğindeki su buharından arındırılmıştır. Proses ile ilgili tüm hesaplamalarda baca gazı analiz verileri kullanılmıştır.

Çizelge3.1 Elektrik ark fırın cürufunun kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Bileşen	**Fe**	**Ca**	**Si**	**Al**	**Mn**	**Mg**	**Diğer***
Kütlece Yüzde (%)	18,1	27,1	10,9	4,5	5,0	3,4	31,0
Metalik Demir: % 3,64		Net Ferroz Demir: % 12,45				Ferrik Demir: % 2	
B.E.T. Yüzey Alanı (m^2/g): 15.74							

*Diğer: S, P ve O

Yukarıda da belirtildiği üzere, elektrik ark fırın cürufunun oksitlenmesi ancak KDY testlerinde olduğu gibi, indirgenmeyi müteakiben mümkün olduğundan, proses ile ilgili hesaplamalar için KDY çalışmalarında izlenen yol takip edilmiştir. Bu nedenle aşağıdaki kısımda KDY teknolojisine ait olan ve bu çalışma kapsamında da kullanılmış olan temel terim ve eşitlikler açıklanmıştır.

3.2 Oksijen Taşıma Kapasitesi (R_{OC})

KDY prosesinde oksijeni havadan yakıta aktarmak için kullanılan taşıyıcının **oksijen taşıma kapasitesi, R_{OC}** (oxygen transport capability/oxygen transport capacity) Eş.(3.1) yardımıyla hesaplanır.

$$R_{OC} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \tag{3.1}$$

R_{OC}; taşıyıcı kütlesinin, oksijen olarak aktarılabilecek maksimum fraksiyonu veya basitçe taşıyıcının kütlece oksijen oranı şeklinde de tanımlanabilir.

Oksijen taşıyıcının, çeşitli safsızlıklar içeren doğal bir mineral veya bir destek malzemesi üzerine hazırlanmış sentetik bir materyal olduğu durumlarda oksijen taşıma kapasitesi, esas oksijen aktarımını gerçekleştiren metal oksitin kütle fraksiyonu (x_{MO}) ve oksijen taşıma kapasitesi (R_{MO}) (Eş. (3.3)) dikkate alınarak Eş.(3.2)' ye göre hesaplanır.

$$R_{OC} = x_{MO}.R_{MO} \tag{3.2}$$

$$R_{MO} = \frac{m_{MO} - m_M}{m_{MO}} \tag{3.3}$$

Bu çalışmada kullanılan elektrik ark fırın cürufu, tıpkı KDY teknolojisinde kullanılan ve aktif fazı demir oksit olan oksijen taşıyıcı gibi görev yapmıştır. Dolayısıyla bileşiminin kütlece %18,1 kısmını oluşturan tüm demir türlerinin (ferroz, ferrik ve metalik demir), tam oksitlenme halinde kütlece %25,85 ferrik demire (Fe_2O_3) tekabül ettiği göz önünde bulundurularak, x_{MO} değeri 0,2585 alınmıştır.

Mattisson *et al.* (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, demir oksitlerin oksijen taşıyıcı olarak kullanıldığı KDY proseslerinde, yüksek gaz yakıt dönüşümü ve yüksek reaksiyon hızı elde edilebilmesi için, taşıyıcının mümkün olan en dar dönüşüm (ΔX) aralığında (Fe_2O_3/Fe_3O_4 çifti) oksitlenme/indirgenme döngülerine maruz kalması gerektiği belirtilmiştir.Bu nedenle bu çalışmada cürufun içeriğindeki ferrik demirin mümkün olduğunca magnetitten fazla indirgenmemesine dikkat edilmiştir.

3.3 Dönüşüm veya Oksitlenme Derecesi (*X*)

KDY prosesine ait indirgenme veya oksitlenme yarı döngülerinin herhangi bir "t" anında oksijen taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı (*X*), oksitlenme derecesi (degree of oxidation) cinsinden ifade edilir ve Eş.(3.4) yardımıyla hesaplanır.

$$X = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} = \frac{m - m_r}{m_O \,.\, R_{OC}} \tag{3.4}$$

Eş.(3.4) oksijen taşıyıcı kütlesinde;

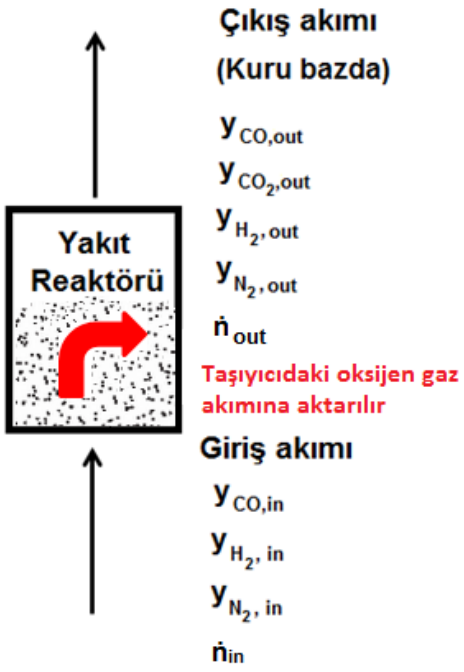
Yakıt reaktöründeki indirgenme sırasında meydana gelen azalmanın; taşıyıcıdan yakıta oksijen aktarılmasından;

Hava reaktöründeki oksitlenme sırasında meydana gelen artmanın ise, bir önceki indirgenme yarı döngüsünde kaybedilen oksijenin takviye edilmesi amacıyla, havadan taşıyıcıya oksijen aktarılmasından kaynaklandığı kabulüne dayanmaktadır.

X, taşıyıcı kütlesini izlemeye imkan veren termal gravimetrik analiz yöntemleri (*TGA*) ile doğrudan hesaplanabileceği gibi, taşıyıcı kütlesini direkt olarak ölçmenin mümkün olmadığı akışkan yataklı KDY prosesleri gibi uygulamalarda, gaz yakıtın bileşiminde meydana gelen değişimler üzerinden dolaylı olarak da hesaplanabilir. Bunun için yakıt reaktöründen çıkan baca gazının kütlesinde İYD esnasında oksijence zenginleşmekten ileri gelen artış; OYD esnasında ise oksijence fakirleşmeden ileri gelen azalma belirlenebilir.İndirgenme ve oksitlenme yarı döngüleri sonunda taşıyıcının ulaştığı dönüşüm derecelerinin hesaplanmasında kullanılan formüller aşağıda verilmiştir.

3.3.1 Yakıt reaktöründe indirgenme için X hesabı

Yakıtın CO, H_2 ve N_2 içeren bir gaz karışımı olduğu **Şekil 3.2**' deki gibi bir KDY prosesinde, indirgenme yarı döngüsü sonunda oksijen taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı (*X*), gaz yakıtın yanma reaksiyonları (Eş.(3.5) ve Eş.(3.6)) göz önünde bulundurularak, yakıt tüketimi ve bu yakıtı yükseltgemek için taşıyıcı tarafından sağlanan latis oksijeni miktarı üzerinden hesaplanır. Hesaplamada kullanılacak formüller Eş.(3.8) - Eş.(3.10)'da verilmiştir.



Şekil 3.2 Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, indirgenme yarı döngüsü sırasında yakıt reaktörüne giren (gaz yakıt) ve reaktörden çıkan (yakıt reaktörü baca gazı) akımlar

$$CO_{(g)} + (1/2)O_2 \rightarrow CO_{2(g)} \tag{3.5}$$

$$H_{2(g)} + (1/2)\,O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \tag{3.6}$$

$$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{taşıyıcı\rightarrow baca\ gazı} = \left[\left(\dot{n}_{CO}\right)_{tüketilen} \times \frac{1\ mol\ O}{1\ mol\ CO}\right] + \left[\left(\dot{n}_{H_2}\right)_{tüketilen} \times \frac{1\ mol\ O}{1\ mol\ H_2}\right] \tag{3.7}$$

$$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{taşıyıcı\rightarrow baca\ gazı} = (\dot{n}_{in} \cdot y_{CO_{in}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{CO_{out}}) + (\dot{n}_{in} \cdot y_{H_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{H_{2_{out}}}) \tag{3.8}$$

$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{taşıyıcı\rightarrow baca\ gazı}$*: Taşıyıcıdan yakıta anlık oksijen aktarım hızı olup,* $r_{O,ind.}$ *(kmol O atomu/s) ile gösterilir.*

Eş.(3.4), "i". indirgenme yarı döngüsü boyunca elde edilen baca gazı analiz sonuçları ile kullanılabilecek şekilde yeniden düzenlenirse, Eş.(3.9) elde edilir.

$$X_{i,ind.} = \frac{m\text{-}m_r}{m_o\text{-}m_r} = \frac{m\text{-}m_r}{m_O \cdot R_{OC}} = X_{i-1} - \frac{\left(M_A\right)_O \cdot \left(n_{Oksijen}\right)_{taşıyıcıdan\rightarrow yakıta}}{m_O \cdot R_{OC}} \tag{3.9}$$

Eş.(3.8), Eş.(3.9)'da yerine yazılırsa Eş. (3.10) elde edilir.

$$X_{i,ind} = X_{i-1} - \left(\frac{(M_A)_O}{m_o . R_{OC}}\right) . \int_{t_0}^{t_i} (\dot{n}_{in} . y_{CO_{in}} - \dot{n}_{out} . y_{CO_{out}} + \dot{n}_{in} . y_{H_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} . y_{H_{2_{out}}}) . dt \qquad (3.10)$$

İndirgenme yarı döngüsü, oksijen taşıyıcının yapısından oksijeni uzaklaştırarak oksitlenme derecesini (dönüşümünü) azaltıcı yönde etki ettiği için, herhangi bir *"i"* indirgenme yarı döngüsü sonunda taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı (X_i); bir önceki oksitlenme yarı döngüsünden gelen taşıyıcının dönüşüm miktarından (X_{i-1}), *"i"*.indirgenme yarı döngüsü boyunca uzaklaştırılan oksijenin kütle fraksiyonu çıkartılarak hesaplanır (Bknz. Şekil 3.3).

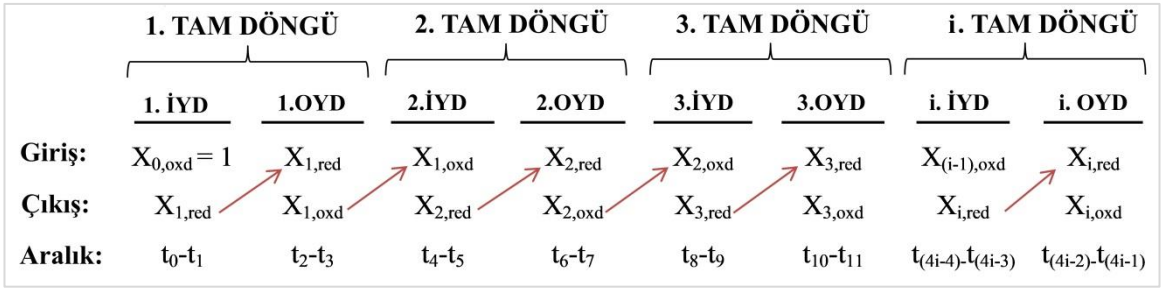
Bu çalışmada akışkan yatak reaktörü terk eden baca gazları analizöre girmeden önce bir soğutucudan geçirilerek bünyesindeki su buharı ayrıştırıldığı için, gaz analizörü tarafından ölçülen ve Eş.(3.10)'da görülen " $y_{CO,out}$ ve $y_{H2,out}$ " değerleri kuru bazdaki baca gazı içindir. Dolayısıyla ($\dot{n}_{out}$) terimi de kuru baca gazının anlık molar akış hızını temsil etmekte olup, değeri zamanın fonksiyonu olarak değiştiğinden, reaktöre giren gaz yakıtın anlık molar akış hızı ($\dot{n}_{in}$) cinsinden ifade edilmelidir.

Yakıtın CO ve H_2 içermesi halinde, herhangi bir " i " indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm derecesi (X_i), Eş.(3.11) yardımıyla hesaplanır.

$$X_{i,ind.} = X_{i-1} - \left(\frac{(M_A)_O . \dot{n}_{in}}{m_o . R_{OC}}\right) . \int_{t_0}^{t_i} \left(1 - \frac{y_{CO_{in}} . (y_{CO_{out}} + y_{H_{2_{out}}})}{\left(y_{CO_{out}} + y_{CO_{2_{out}}}\right)}\right) . dt \qquad (3.11)$$

Yakıtın CO, H_2 ve N_2 içermesi halinde, herhangi bir " i " indirgenme yarı döngüsü sonunda ulaşılan dönüşüm derecesi (X_i), Eş.(3.12) hesaplanabilir.

$$X_{i,ind.} = X_{i-1} - \left(\frac{(M_A)_O . \dot{n}_{in}}{m_o . R_{OC}}\right) . \int_{t_0}^{t_i} \left[(y_{CO_{in}} + y_{H_{2_{in}}}) - \frac{y_{N_{2_{in}}} . (y_{CO_{out}} + y_{H_{2_{out}}})}{\left(1 - y_{CO_{out}} - y_{CO_{2_{out}}} - y_{H_{2_{out}}}\right)}\right] . dt \qquad (3.12)$$



Şekil 3.3 KDY döngüleri boyunca X' in değişimi

3.3.2 Hava reaktöründe oksitlenme için X hesabı

İndirgenme yarı döngüsü sırasında latis oksijenini yakıta aktaran taşıyıcı, oksitlenme yarı döngüsü ile kaybettiği oksijeni geri kazanır (Şekil 3.4) ve bir sonraki döngüye hazır hale gelir. Taşıyıcıyı rejenere etmek için hava reaktörüne giren atmosferik hava (%21 O_2), oksijeni azalmış olarak reaktörü terk eder.

$$\left(\dot{n}_{Oksijen}\right)_{havadan\rightarrow taşıyıcıya} = (\dot{n}_{in} \cdot y_{O_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{O_{2_{out}}}) \tag{3.13}$$

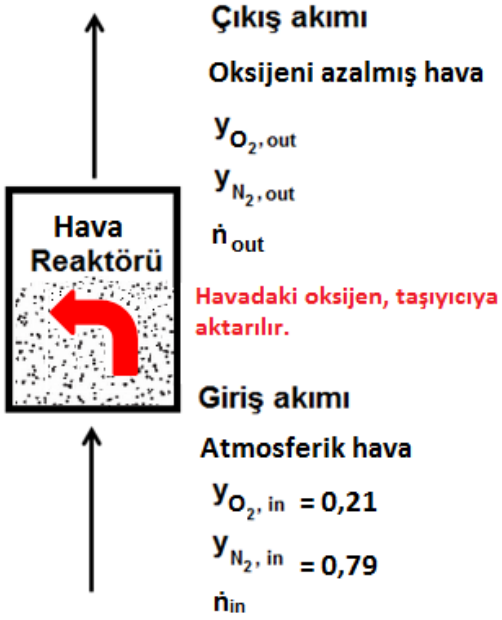
$\left(\dot{n}_{oksijen}\right)_{havadan\rightarrow taşıyıcıya}$ = Havadan taşıyıcıya anlık oksijen transfer hızı olup, $r_{O,oks.}$ (kmol O atomu/s) ile gösterilir.

Eş.(3.4) " i ". oksitlenme yarı döngüsü sırasında elde edilen baca gazı analiz sonuçları ile kullanılabilecek şekilde yeniden düzenlenirse, Eş.(3.14) elde edilir.

$$X_{i,oks.} = \frac{m-m_r}{m_o-m_r} = \frac{m-m_r}{m_O \cdot R_{OC}} = X_{i-1} + \frac{(M_A)_O \cdot \left(n_{Oksijen}\right)_{havadan\rightarrow taşıyıcıya}}{m_O \cdot R_{OC}} \tag{3.14}$$

Eş.(3.13), Eş.(3.14)'de yerine yazılırsa, Eş. (3.15) elde edilir.

$$X_{i,oks.} = X_{i-1} + \left(\frac{2.(M_A)_O}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \int_{t_0}^{t_i} (\dot{n}_{in} \cdot y_{O_{2_{in}}} - \dot{n}_{out} \cdot y_{O_{2_{out}}}) \cdot dt \tag{3.15}$$



Şekil 3.4 Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde, oksitlenme yarı döngüsü sırasında hava reaktörüne giren ve reaktörden çıkan akımlar

Oksitlenme yarı döngüsü, taşıyıcının oksijen içeriğini, dolayısıyla oksitlenme derecesini arttırıcı yönde etki ettiği için, herhangi bir " i " oksitlenme yarı döngüsü sonunda taşıyıcının ulaştığı dönüşüm miktarı ($X_{i,oks.}$); bir önceki indirgenme yarı döngüsünden gelen taşıyıcının dönüşüm miktarına (X_{i-1}), " i ". oksitlenme yarı döngüsü boyunca kazanılan oksijenin kütle fraksiyonu eklenerek hesaplanır (Bknz. Şekil 3.3).

$$X_{i,oks.} = X_{i-1} + \left(\frac{2(M_A)_O \cdot \dot{n}_{in}}{m_o \cdot R_{OC}}\right) \cdot \int_{t_0}^{t_i} \left[y_{O_{2_{in}}} - \frac{y_{N_{2_{in}}} \cdot y_{O_{2_{out}}}}{\left(1-y_{O_{2_{out}}}\right)} \right] \cdot dt \qquad (3.16)$$

3.4 Gaz Yakıt Dönüşüm Verimi, γ (Gas Yield, Conversion Efficiency)

Oksijen taşıyıcının etkinliğini ve reaktivitesini belirtmek için kullanılan parametrelerden biri de gaz yakıt dönüşüm verimi ($\gamma_{yakıt}$) olup, farklı gaz yakıt türleri için "i". indirgenme yarı döngüsünün herhangi bir anında elde edilen anlık yakıt dönüşümü $(\gamma_{yakıt,i})_{anlık}$ ve bu yarı döngü süresince elde edilen ortalama yakıt dönüşümü $(\gamma_{yakıt,i})_{ort.}$aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır.

3.4.1 CO dönüşüm etkinliği, γ_{CO} (Song *et al.* 2008, Mayer *et al.* 2014)

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{anlık} = \left[\frac{y_{CO_{2_{out}}}}{y_{CO_{out}} + y_{CO_{2_{out}}}}\right] \tag{3.17}$$

$$\left(\gamma_{CO,i}\right)_{ortalama} = \frac{\Sigma_{n=1}^{k}\left[\left(\gamma_{CO,i}\right)_{anlık}\right]_n}{k} \tag{3.18}$$

3.4.2 H_2 dönüşüm etkinliği, γ_{H2} (Song *et al*. 2008, Mayer *et al.* 2014)

$$\left(\gamma_{H_2,i}\right)_{anlık} = \left[1 - \frac{\dot{n}_{out} \cdot y_{H_{2_{out}}}}{\dot{n}_{in} \cdot y_{H_{2_{in}}}}\right] \tag{3.19}$$

$$\left(\gamma_{H_2,\,i}\right)_{ortalama} = \left[\frac{\Sigma_{n=1}^{k}\left[\left(\gamma_{H_2,i}\right)_{anlık}\right]_n}{k}\right] \tag{3.20}$$

3.5 Elektrik Ark Fırın Cürufunda Bulunan Demir Türlerinin Tespiti

3.5.1 Toplam demir (Fe^{toplam}) ve toplam ferroz demir (Fe^{+2}) tayini

Elektrik ark fırın cürufu numunesinin içerdiği toplam demir (Fe^{toplam}) ve toplam ferroz demir (Fe^{+2}) miktarları,"kromatometri" olarak da bilinen TS-1455 (ISO 2597) nolu standart metod yardımıyla belirlenmiştir (Ort, 2011). Yöntemin aşamaları aşağıda verilmiştir.

- **Çözme:** 0.5 gram civarındaki ince tanecikli cüruf numunesi 250 ml' lik erlen içerisine alınarak üzerine 1:1 oranında seyreltilmiş, sıcak HCl ilave edilmiştir. Oluşan çözeltinin havayla temasını engellemek amacıyla erlenin ağzı bir bunzen vanası (bunsen valve) ile kapatıldıktan sonra yaklaşık 10 dakika kadar,

kaynamaya yakın sıcaklıkta, ara sıra çalkalanarak ısıtılmıştır.Çözünme sonucu ortaya çıkan demir klorür bileşikleri uçucu olduğu için, işlem sırasında çözeltinin aşırı şekilde kaynatılmasından kaçınılmıştır. İşlem sonunda erlen musluk suyu altında hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutularak bunzen vanası uzaklaştırılmış, ardından içerik saf su ile 250 ml' e tamamlanmıştır.

Çözme adımı sayesinde cüruf içinde bulunan +2 değerlikli demir bileşikleri (wüstit ve magnetitin bir kısmı) ve metalik demir (Fe^0), ferroz demir klorür şeklinde ($FeCl_2 = Fe^{+2} + 2Cl^-$); +3 değerlikli demir bileşikleri (hematit ve magnetitin bir kısmı) ise ferrik demir klorür şeklinde ($FeCl_3 = Fe^{+3} + 3Cl^-$) çözeltiye geçmiştir. Bir başka deyişle, çözme işlemi sonucunda elde edilen çözeltide bulunan $FeCl_2$, metalik demir ve +2 değerlikli demir bileşiklerinin çözünmesinden; $FeCl_3$ ise +3 değerlikli demir bileşiklerinin çözünmesinden gelmiştir.

250 ml' lik ana çözeltide bulunan toplam ferroz demir, $K_2Cr_2O_7$ titrasyonu ile direkt olarak tayin edilmiş; toplam demir ise çözeltideki tüm ferrik demirin ferroz demire dönüştürülmesinden sonra dolaylı olarak tayin edilmiştir.

- **Önindirgeme:** 250 ml hacmindeki ana çözeltiden alınan 25 ml'lik bir porsiyon250 ml' lik birerlene aktarıldıktan sonra, bunzen vanası yardımıyla havayla teması engellenerek tekrar ısıtılmıştır. Isınan çözeltiye bunzen vanasının aralığından, erleni sürekli çalkalamak suretiyle0.5 M $SnCl_2$ çözeltisi, Fe^{+3}' ün varlığını gösteren sarı renk kaybolana kadar, damla damla ilave edilmiştir. Bu işlemin amacı; çözelti içinde bulunan tüm ferrik demir iyonlarını (Fe^{+3}), dikromat ile yapılacak titrasyon sırasında, yükseltgenin etki edebileceği form olan Fe^{+2} iyonlarına çevirmektir.

  $2Fe^{+3} + SnCl_4^{-2} + 2Cl^- \leftrightarrow 2Fe^{+2} + SnCl_6^{-2}$

- **Önindirgenin fazlalığının uzaklaştırılması:** $SnCl_2$' nin ortamda kalan fazlası, redox tepkimesinde yükseltgenle reaksiyona girerek interfere etkide bulunacağı için ortamdan uzaklaştırılmıştır. Önindirgenme sonrası sarı rengini kaybeden sıcak çözelti musluk suyu altında hızla 25 ^oC' nin altına soğutularak, bunzen vanası uzaklaştırılmış ve erlene 10 ml doygun $HgCl_2$ çözeltisi ilave edilmiş, Hg_2Cl_2' den ibaret beyaz bir katının çöktüğü gözlenmiştir.

  $SnCl_4^{-2} + 2HgCl_4^{-2} \leftrightarrow SnCl_6^{-2} + 4Cl^- + Hg_2Cl_{2(k)}$

Titrasyon: Ferroz-ferrik demir sisteminin yükseltgenme potansiyelini azaltmak ve dönüm noktasının keskinliğini arttırmak için erlene 2 ml kadar ortofosforik asit (H_3PO_4) ilave edilmiş, ardından redox indikatörü olarak kullanılan baryum difenilamin sülfonat eşliğinde 0.02 M $K_2Cr_2O_7$' a karşı, renk yeşilden viyoleye dönünceye kadar titre edilmiştir.

$6\ FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14\ HCl \leftrightarrow 6\ FeCl_3 + 2\ CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$

Harcanan hacim not edildikten sonra, **1 ml 0.02 M$K_2Cr_2O_7$=6.702 mg Fe** eşitliği ve seyreltme faktörü göz önünde bulundurularak çözündürülen cüruf içindeki toplam demir miktarı hesaplanmıştır.

- **Toplam ferroz demirin direkt titrasyonu:** Örneğin içerdiği toplam Fe^{+2} miktarı ise, yukarıda belirtilen önindirgeme ve önindirgenin fazlalığını uzaklaştırma basamakları olmaksızın, direkt olarak 250 ml' lik ana çözeltiden alınan 25 ml' lik bir porsiyonun $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonu yoluyla tespit edilmiştir. Burada belirlenen ferroz demir miktarının, cürüf içindeki hem metalik demirin, hem de +2 değerlikli demir bileşiklerinin çözünmesiyle oluşan toplam ferroz demir miktarını ($(Fe^{+2})_{toplam}$) karşıladığını bir kez daha vurgulamakta fayda vardır.

  Cüruf içindeki ferrik demir miktarı, toplam demir ve toplam ferroz demir miktarları arasındaki farka eşittir.

  $$\%\ (Fe^{+3}) = \%\ (Fe^{toplam}) - \%\ (Fe^{+2})_{toplam} \qquad (3.21)$$

3.5.2 Metalik demir (Fe^0) tayini

Elektrik ark fırın cürufu içerisindeki metalik demirin tayini için, demir-bakır sementasyon reaksiyonundan faydalanılmıştır (Morçalı, 2016). Bu amaçla 0.5 gram kadar ince taneli örnek 100 ml' lik bir cam behere alınarak üzerine 50 ml 0.5 M $CuSO_4$ ilave edilmiş ve beherin ağzı bir saat camı ile kapatılarak 45 dakika, kaynamaya yakın sıcaklıkta, ara sıra cam bagetle karıştırmak suretiyle ısıtılmıştır. Böylece cüruf içindeki tüm metalik demir, bakır iyonları ile yer değiştirerek $FeSO_4$ çeklinde çözeltiye geçmiştir. Cüruf içindeki diğer demir türleri ise (ferroz ve ferrik demir bileşikleri) uygulanan işlemden etkilenmemiştir.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Elektrik Ark Fırın Cürufunun Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan elektrik ark fırın cürufunun karakterizasyonu için aşağıdaki analizler yapılmıştır.

4.1.1 Toplam demir (Fe^{toplam}) ve toplam ferroz demir (Fe^{+2}) tayini

ISO 2597 nolu standart metod uyarınca cürufun içerdiği toplam demir ve ferroz demir miktarları tespit edilmiş olup 2 ölçümün ortalaması olarak cürufta kütlece%18,1 oranında toplam demir ve %12,9 oranında ferroz demir bulunduğu tespit edilmiştir.

4.1.2 Metalik demir (Fe^0) içeriği

Morçalı (2016) tarafından bildirilen yöntem kullanılarak curuf içerisindeki metalik demir miktarı kütlece %3,2 olarak belirlenmiştir. Ferrik demir miktarı ise, Eş. (4.1)' de görüldüğü üzere, toplam demir miktarından, ferroz ve metalik demir miktarlarının çıkartılması suretiyle kütlece %2 olarak hesaplanmıştır.

$$(\%)Fe^{+3} = (\%)Fe^{toplam} - [(\%)Fe^{+2} + (\%)\ Fe^{0}] \quad (4.1)$$

4.1.3 BET analizi

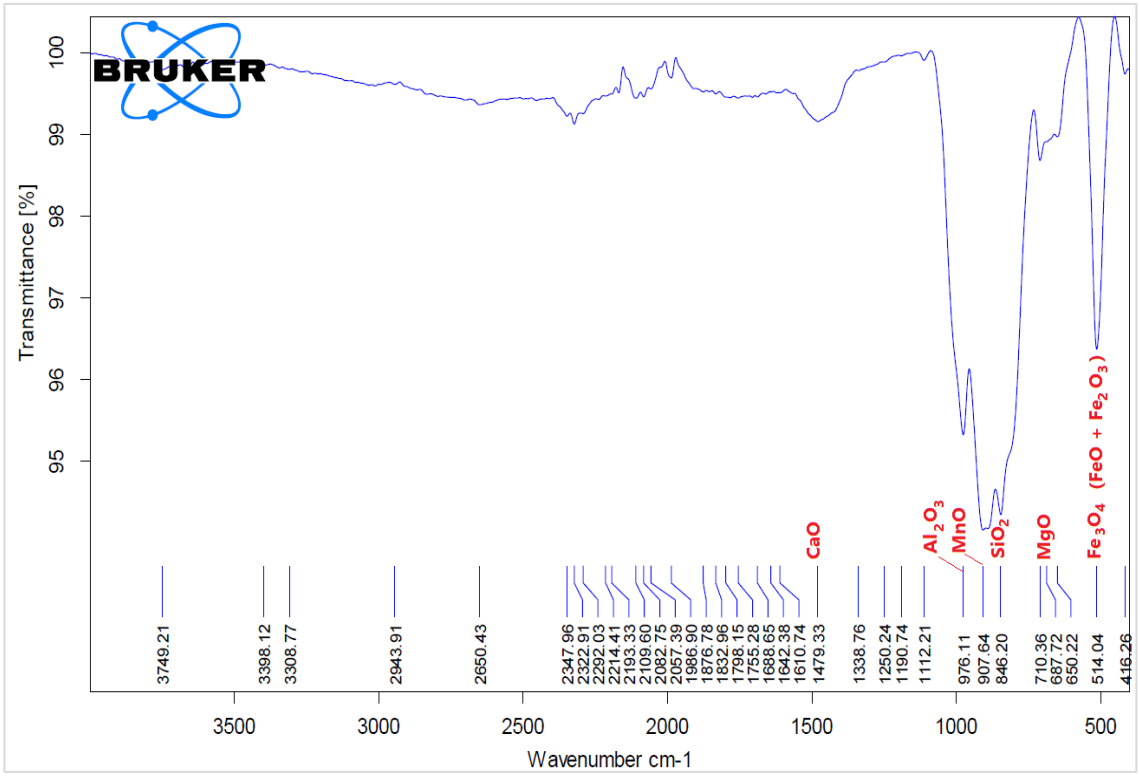
Quantachrome NovaTouch LX4 marka cihazda gerçekleştirilen çok noktalı BET analizi sonucu cürufun BET yüzey alanı R=0,992 korelasyon sabitiyle 15,735 m^2/g olarak belirlenmiştir.

4.1.4 FTIR analizi

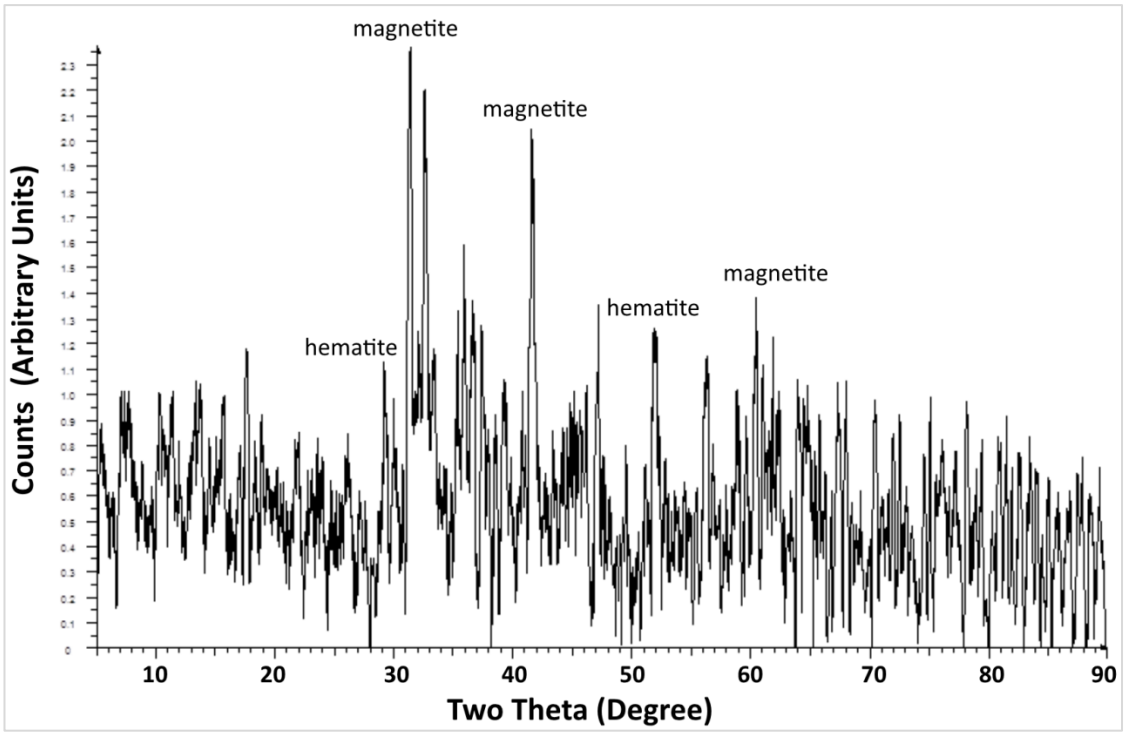
Bruker Tensor II marka FTIR spektroskopisi cihazı üzerine monte edilmiş ATR hücresi yardımıyla cürufun analizi yapılmış ve elde edilen spektrum Şekil 4.1' de verilmiştir.

4.1.5 XRD analizi

Curufa ait XRD difragtogramı Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.1 Elektrik ark fırın cürufuna ait FTIR spektrumu



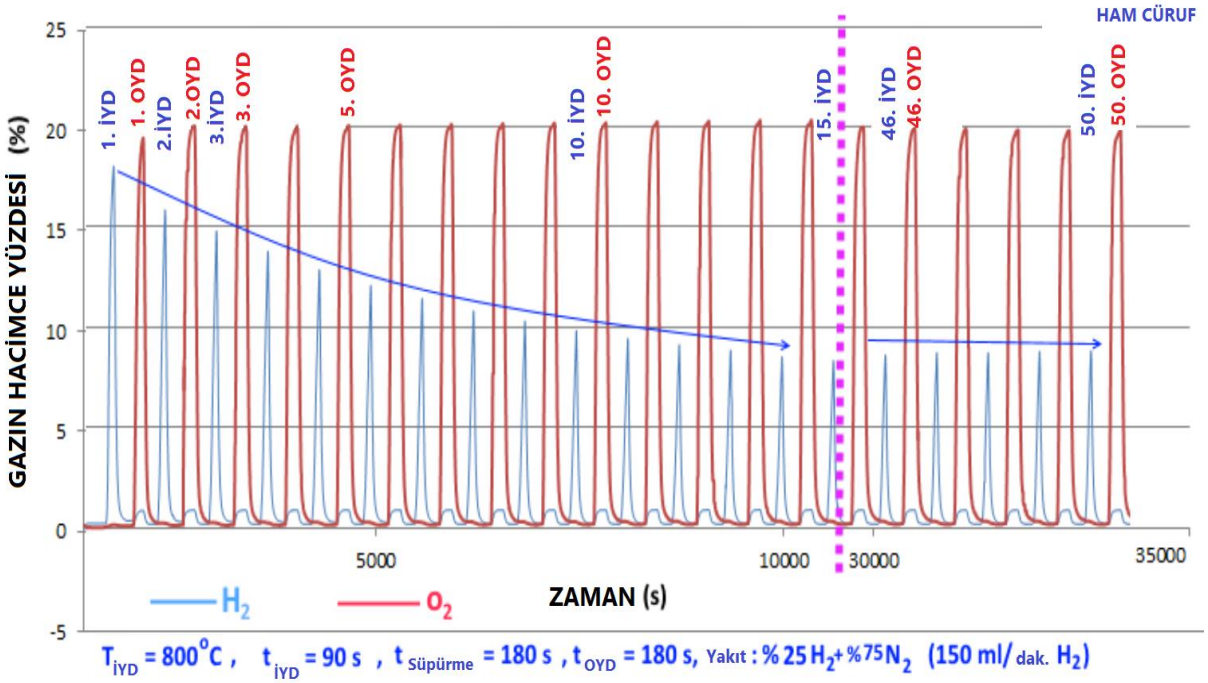
Şekil 4.2 Elektrik ark fırın cürufuna ait XRD difragtogramı

4.1.6 Testler Esnasında Elde Edilen Gaz Bileşimi Profilleri

Bu çalışma kapsamında yapılan deneylere ait **"Zaman-Hacimsel Yüzde"** grafikleri Şekil 4.3-Şekil 4.10'da verilmiş olup, döngülerin tümünü grafikte göstermek mümkün olmadığından, fark edilebilir bir değişim içermeyen profiller grafiklerden çıkartılmıştır. Her bir deneyde kullanılan indirgenme yarı döngüsü, süpürme ve oksitleme yarı döngüsü süreleri grafiklerde belirtilmiştir.

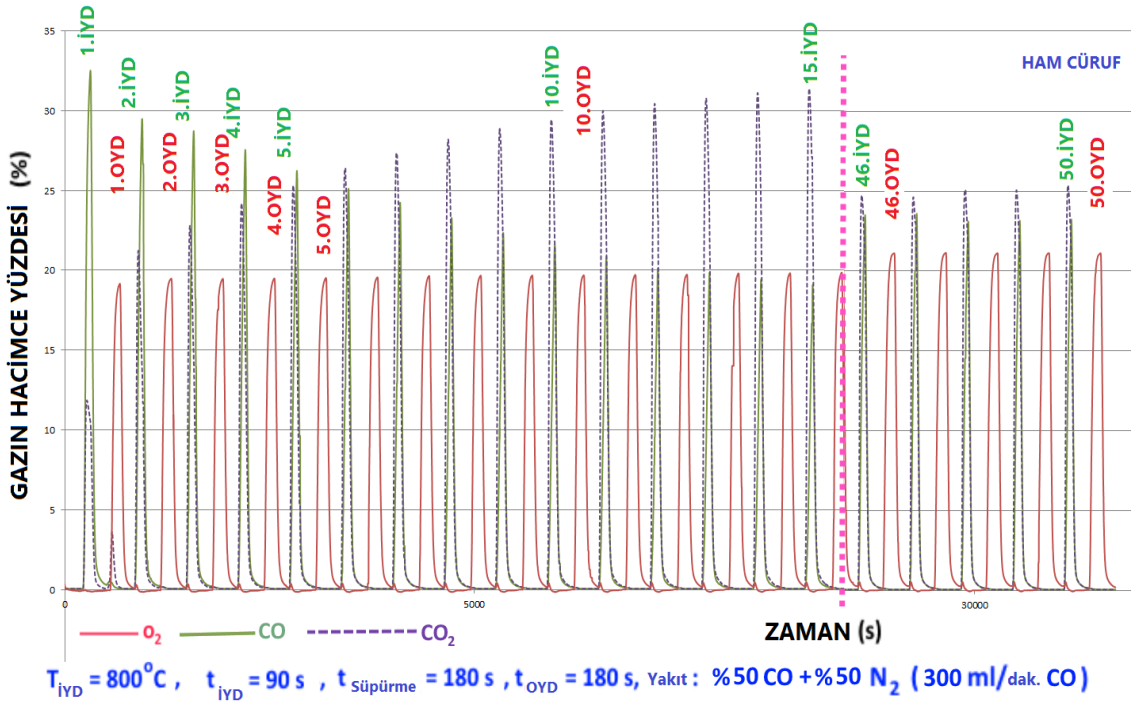
Cürufun İYD esnasında gaz yakıta aktarmak suretiyle kaybettiği oksijeni, OYD esnasında yeterince geri kazanıp kazanamadığı, bir başka deyişle Şekil 4.4-Şekil 4.9'da görülen her bir oksitlenme yarı döngüsünün bitiş anı itibariyle cüruf içindeki demirin tümünün Fe_2O_3'e tam olarak dönüşüp dönüşemediği **Bölüm 3**' te verilen formüller yardımıyla hesaplanmış; 180 s' lik OYD süresinin, taşıyıcı tam olarak rejenere etmeye yeterli geldiği belirlenmiştir. Belirli sayıda tam döngüden geçmiş numunelerin kimyasal analizleri de oksitlenme adımı sonrasında hematite tam dönüşümün gerçekleştiğini, yani oksitlenmenin % 100 olduğunu doğrulamıştır.

4.1.7 İYD gaz bileşimi %25 H_2+%75N_2 olan test

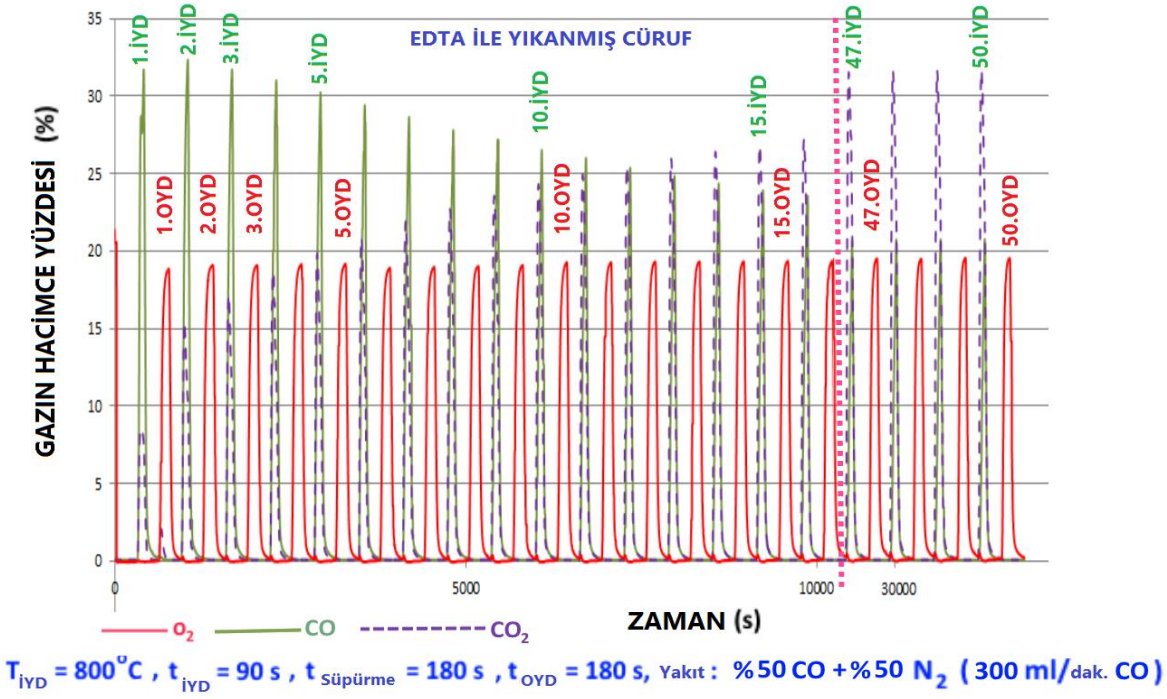


Şekil 4.3 İYD gaz bileşimi %25H_2+ %75 N_2 olan ve oksijen taşıyıcı olarak ham cüruf kullanılan Test-1' in 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

4.1.8 İYD gaz bileşimi %50 CO + %50 N_2 olan testler

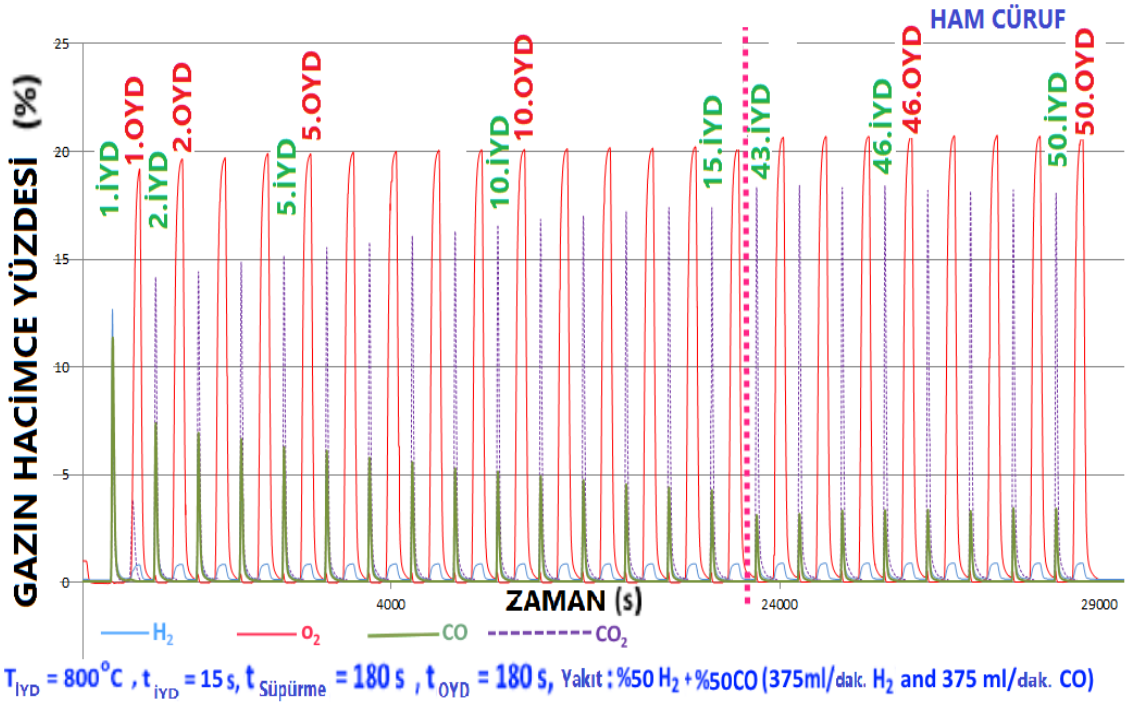


Şekil 4.4 İYD gaz bileşimi %50 CO+ %50 N_2 olan ve oksijen taşıyıcı olarak ham cüruf kullanılan Test-2' nin 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

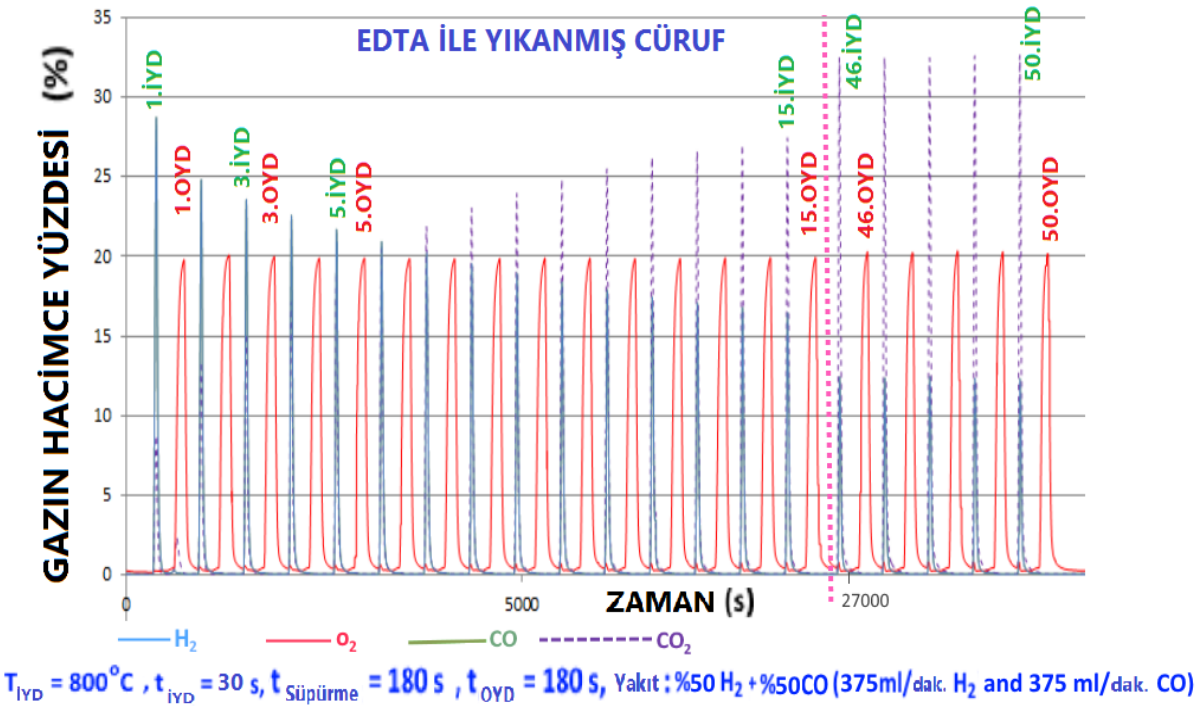


Şekil 4.5 İYD gaz bileşimi %50 CO+ %50 N_2 olan ve oksijen taşıyıcı olarak EDTA ile yıkanmış cüruf kullanılan Test-3' ün 50 döngü için "t- %$(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

4.1.9 İYD gaz bileşimi %50 CO + %50 H_2 olan testler



Şekil 4.6 İYD gaz bileşimi %50 H_2+ %50 CO olan ve oksijen taşıyıcı olarak ham cüruf kullanılan Test-4' ün 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği



Şekil 4.7 İYD gaz bileşimi %50 H_2+%50 CO olan ve oksijen taşıyıcı olarak EDTA ile yıkanmış cüruf kullanılan Test-5' in 50 döngü için "t- $\%(V_i)_{baca\ gazı}$" grafiği

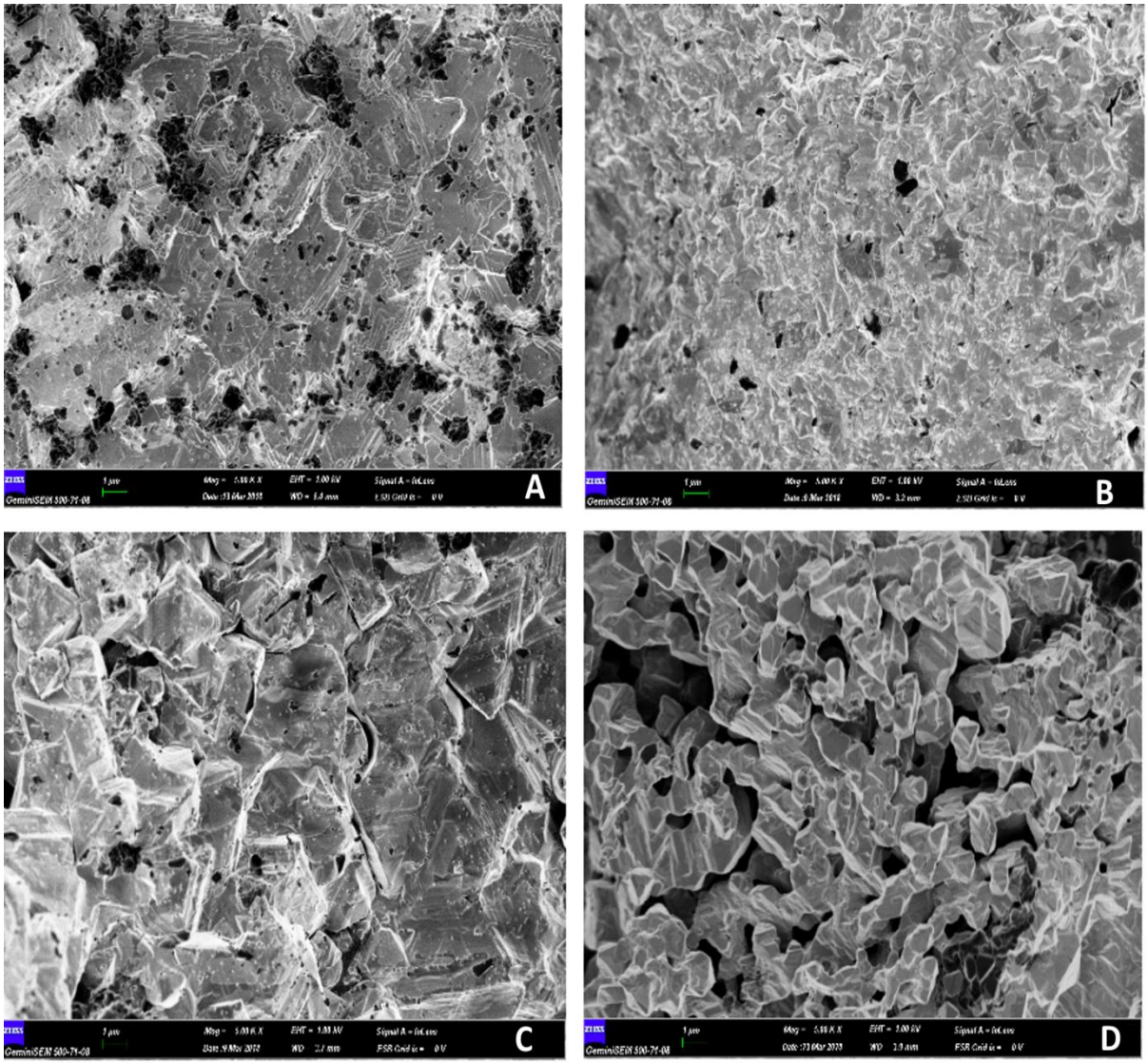
Grafiklerden görüldüğü üzere, ham ve EDTA ile yıkanmış elektrik ark fırın cürufu numuneleri, 800 ^{o}C sıcaklıktaki KDY deneylerinde 50’ şer döngü boyunca (yaklaşık 8’ er saat) test edilmiş ve özellikle 10. Döngüden sonra aktifliğini hemen hemen stabil bir şekilde koruduğu gözlenmiştir. Dikkat edilmesi gereken husus, 1-10. indirgenme yarı döngüleri (İYD) arasında cürufun aktifliğinin artması ve bu durumun, artan döngü sayısına karşı, dönüşmemiş indirgen gaz (CO ve/veya H_2) konsantrasyonlarındaki azalma ve yanma gazı konsantrasyonundaki (CO_2) artış şeklinde grafiklere yansımasıdır (Bir diğer yanma gazı olan H_2O, gaz analizörüne girmeden önce yoğunlaştırılarak ayrıştırıldığı için grafiklerde su buharı konsantrasyonu görülmemektedir). Oksitlenme yarı döngüleri esnasında reaktörü terk eden baca gazı bileşiminin zamanla değişimi ise (OYD profilleri) daha kararlıdır.

EDTA ile yıkanmış numunelerle gerçekleştirilen testlerde, ham numunelerle gerçekleştirilen testlere göre dikkate değer bir farklılık gözlenmemiştir.

4.2 Gaz Bileşimi Profillerinin Yapısal Değişimler Işığında Yorumlanması

Yukarıda bahsedilen ve artan döngü sayısıyla beraber oksijen taşıyıcının yakıt dönüştürme etkinliğinin artmasıyla karakterize edilen "**aktifleşme olayı**", daha önceki araştırmalarda da sıklıkla rastlanan bir durum olup (Abad *et al.* 2007a, Li *et al.* 2011, Fernandez 2012, Dilmaç *et al.* 2017) nedeni; ilerleyen döngüler boyunca taşıyıcı yapısının daha büyük gözenekler içeren bir hale gelmesine bağlanmıştır. Gözenek büyüklüğündeki artışın nedeni olarak literatürde, taşıyıcının maruz kaldığı ardışık indirgenme/oksitlenme reaksiyonları ve akışkan yatak şartlarından ileri gelen kırılma ve çatlamalar gösterilmektedir (Song *et al.* 2012). Bu çalışmada elde edilen bulgular da mevcut literatürle uyuşmakta olup, 50 döngü sonrasında numunelerin gözenek büyüklüğünde meydana gelen artış Şekil 4.8’de verilen SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.

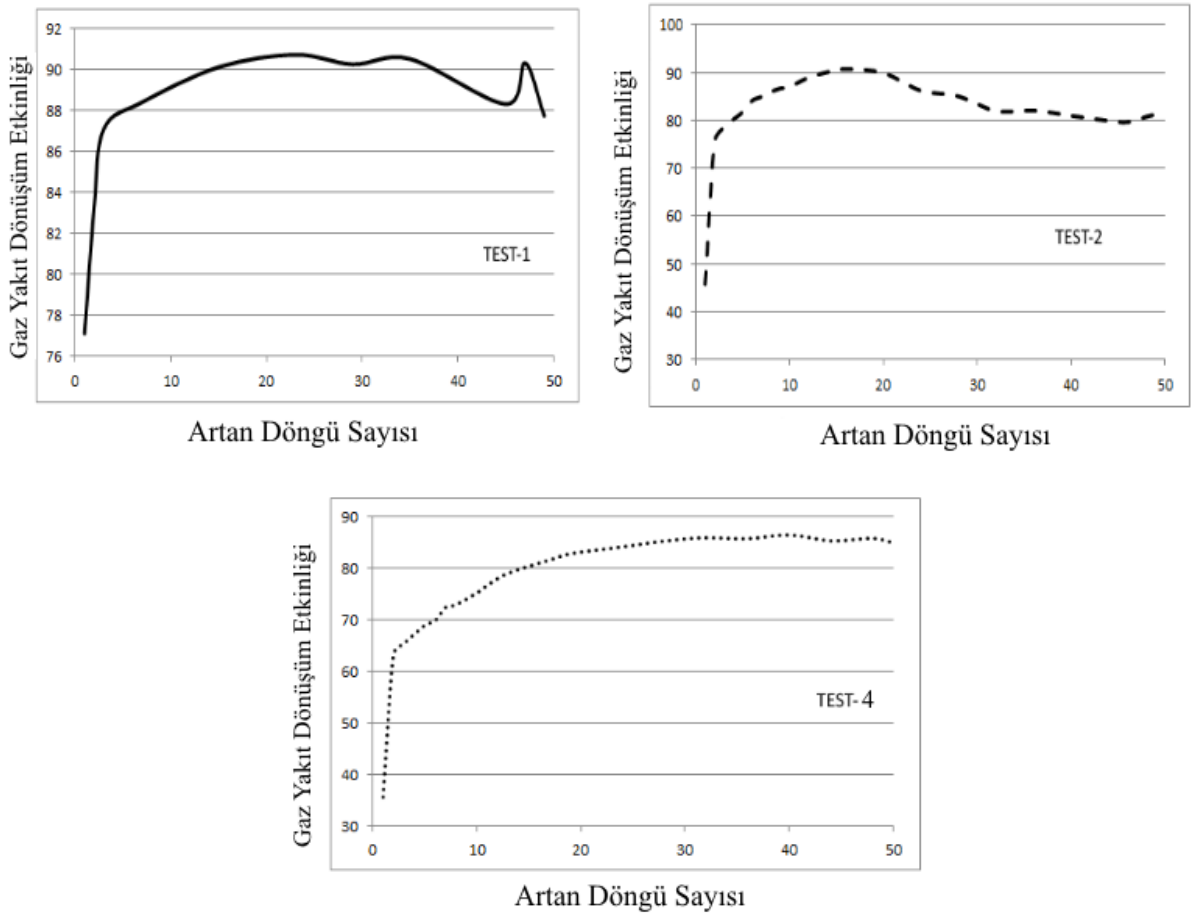
Şekil 4.8’ de görüldüğü üzere, gözeneklilik artışı en belirgin şekilde, yakıt olarak sentez gazı (%50 H_2+ %50 CO) kullanılan Test-4’ te 50 döngüden geçmiş cüruf numunesinde (Şekil 4.8-D) meydana gelmiştir.



Şekil 4.8 KDY prosesi sonucu elektrik ark fırın cürufu numunelerinin gözenek büyüklüğünde meydana gelen artış (A: İşlem görmemiş cüruf, B:Test-1 sonucu elde edilen 50 döngüden geçmiş cüruf, C: Test-2 sonucu elde edilen 50 döngüden geçmiş cüruf, D: Test-4 sonucu elde edilen 50 döngüden geçmiş cüruf, büyütme oranı ×5000 olup, ölçekteki uzunluk 1 μm' ye karşılık gelmektedir)

4.3 İndirgenme Yarı Döngüleri Sırasında Gaz Yakıt Dönüşüm Etkinliği

Elektrik ark fırın cürufunun İYD döngüleri esnasında yakıt dönüştürme etkinliği Eş.3.22-Eş.3-25 yardımıyla hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.9' da görüldüğü üzere cüruf numunesi 10-15. İYD den itibaren sabit %80 üzeri dönüşüm değeriyle yakıt gazları yanma gazlarına çevirme performansı göstermiştir.



Şekil 4.9 Elektrik ark fırın cürufunun Test-1, Test-2 ve Test-4 için 50 İYD boyunca yakıt dönüştürme etkinliği değerleri

4.4 Elektrik Ark Fırın Cürufunun Oksitlenmesi

Elektrik ark fırın cürufunun oksitlenme yarı döngüleri sonucu Fe_2O_3' e kadar tam olarak oksitlenip oksitlenmediğini belirlemek amacıyla, OYD süresince reaktörden elde edilen gaz analiz datalarına Eş. 3.16 uygulanmış ve Excell yardımıyla gerçekleştirilen hesaplamalar sonunda, cürufun X değeri (oksitlenmişlik derecesi) 1 olacak şekilde geri oksitlenmiş olduğu belirlenmiştir (Bknz. Şekil 4.10). Örnekler üzerinde yapılan kimyasal analizler de, 50 döngüyü tamamlamış cüruf numuneleri içindeki tüm demirin en yüksek oksidasyon basamağı olan ferrik demire kadar oksitlendiğini doğrulamıştır.

35. OYD	t	O2 measured	dO2/dt	O2 true	yO2	$\left[y_{O_{2in}} - \frac{y_{N_{2in}} \cdot y_{O_{2out}}}{(1-y_{O_{2out}})} \right]$	İNTEGRAL ALAN	ARTAN İNTEGRAL ALAN	X (DÖNÜŞÜM)
	0	0,19	0,035	0,8795	0,008795	0,2029903	0,39	0,00	0,7631
	2	0,26	0,145	3,1165	0,031165	0,184587675	0,36	0,39	0,774959886
	4	0,55	0,195	4,3915	0,043915	0,173713634	0,33	0,75	0,785923906
	6	0,94	0,26	6,062	0,06062	0,159019779	0,30	1,08	0,796105549
	8	1,46	0,345	8,2565	0,082565	0,138903574	0,25	1,38	0,805222003
	10	2,15	0,46	11,212	0,11212	0,110240123	0,21	1,63	0,8128458
	12	3,07	0,49	12,723	0,12723	0,094835982	0,18	1,83	0,819121129
	14	4,05	0,5	13,9	0,139	0,082462253	0,16	2,01	0,824546455
	16	5,05	0,485	14,6045	0,146045	0,074892705	0,12	2,17	0,829361517
	172	10,09	-0,55	-0,745	-0,00745	0,215841977	0,43	7,39	0,952373297
	174	8,99	-0,495	-0,7615	-0,00762	0,215970386	0,43	7,82	0,964257297
	176	8	-0,41	-0,077	-0,00077	0,210607832	0,42	8,25	0,976493149
	178	7,18	-0,39	-0,503	-0,00503	0,213953812	0,71	8,67	0,989242307
	180	6,4	-3,2	-56,64	-0,5664	0,495658836	-44,61	9,38	1,002455765

Şekil 4.10 Test-2'nin 35. oksitlenme yarı döngüsü sırasında X değerinin zamanla değişiminin hesaplanmasını gösteren Excell dosyası kesiti

Görüldüğü üzere 35. İndirgenme yarı döngüsü sonunda 0,7631 değerine düşmüş olan cürufun oksitlenmişlik derecesi, 35. OYD sonu itibariyle yaklaşık 1 değerine kadar yükseltilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, elektrik ark fırın cürufunun çimento katkısı veya diğer amaçlarla kullanılmadan önce bünyesindeki tüm demirin ferrik demire oksitlenebilirliği araştırılmıştır. Direkt oksitlemeye yönelik olarak sadece hava ile yapılan deneylerde, cürufun içerisindeki demir bileşiklerinin hava ile reaksiyon vermeye dirençli bir yapısı olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle cürufun Kimyasal Döngülü Yanma prosesinde oksijen taşıyıcı olarak kullanılan metal oksitlere benzer şekilde, öncelikle indirgenmesi ardından oksitlenmesi uygun görülmüştür. Yapılan testler neticesinde elektrik ark fırın cürufunun 50 döngü ortalaması olarak %70-80 arasında gaz yakıt dönüşümü gösteren bir oksijen taşıyıcı gibi işlev gördüğü, aktifliğinin ilk döngüden itibaren 10-15. döngüye kadar yavaş yavaş arttığı, bu aralıktan test sonuna kadar hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir. Söz konusu materyal, özellikle demir içeriğinin Xu et al. (2003) tarafından bildirilen, etkin ve ucuz bir zenginleştirme yöntemi sayesinde %90 ve üzerine çıkartılması halinde, KDY teknolojisi için ekonomik ve uygun bir oksijen taşıyıcı olma potansiyeline sahiptir. Bu sayede hem bir atığın geri dönüşümü sağlanmış olabilir hem de elektrik ark fırın cürufunun hafriyat alanlarında depolanması halinde, hava, toprak ve suya verilecek çevresel zarar da bertaraf edilebilir. Ayrıca KDY teknolojisinde kullanım ömrünü tamamlamış olan cüruf prosesten tam okside halde (bünyesindeki tüm demirin Fe_2O_3 haline dönüştüğü şekilde) çıkacağı için, çimento katkısı olarak da kullanılabilecek özellikte olacaktır.

KDY prosesinde, indirgeme reaksiyonunda gerekli CO, EAF çelik üretim sürecinde oluşan reaksiyonlar sonucu açığa çıkan baca gazı kullanılarak karşılanırsa hem enerji üretimi sağlanır hem de KDY' den çıkan cüruf içerisindeki demir bileşikleri hematite dönüştürülmüş olur. Böylece EAF cürufunda ki demirin yükseltgenmesi daha ekonomik hale getirilmiş olur.

KAYNAKLAR

Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Ryden, M. 2006. "Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier" Fuel, 85(9), 1174-1185.

Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Johansson, M. 2007a. "The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor", Fuel, 86 (7-8), 1021-1035.

Abad, A., Garcia-Labiano, F., de Diego, l. F., Gayan, P., Adanez, J. 2007b. "Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO+H2) for chemical-looping combustion", Energy & Fuels, 21(4),1843-1853.

Andrus, H., Chui, J., Thibeault, P., Edberg, C., Turek, D., Kenney, J., Abdulally, I.,Chapman, P., Kang, S., Lani, B. 2012. "ALSTOM'S limestone-based (LCLTM) chemical looping process." 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany.

Anheden, M., Svedberg G.1998. "Exergy analysis of chemical-looping combustion systems", Energy Conversion Management, 39 (16), 1967-1980.

A&T bank, Demir Çelik Sektörü, ekonomik araştırmalar departmanı, mart 2017.

Bilen I., 2013. ''Direct Reduced Iron Production from EAF Slags in Fixed Bed Furnace'', Master Thesis, Royal Institute of Technology, Materials Science Department, Stockholm, Istanbul Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul.

Bouzalakos, S., Mercedes, M. 2010. Developments and innovation in carbon dioxide (CO_2) Capture and Storage Technology, Carbon Dioxide (CO_2) Storage and Utilisation , Overview of CO_2 Capture and Storage Technology, Editör: *Maroto-Valer, M. M. Cambridge:* Woodhead Publishing Series in Energy.

Cao, Y., Pan, W. P. 2006. "Investigation of chemical looping combustion by solid fuels 1. process analysis", Energy and Fuels, 20, 1836-1844.

Cho, P., Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2004, "Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion", Fuel, 83(9), 1215-1225.

Cho, P., Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2005, "Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion", Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 668-676.

Cuadrat, A., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Adanez, J. 2011. "The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 Wth chemical-looping coal combustion unit", International Journal of Greenhouse Gas Control, 5(6), 1630-1642.

Dilmaç, N., Yörük, S., Gülaboğlu, M. Ş. 2015. "Investigation of direct reduction mechanism of Attepe iron ore by hydrogen in a fluidized bed", Metallurgical and Materials Transactions B, 46(5), 2278-2287.

Dilmaç N., Dilmaç Ö.F., and Yardımcı E., "Utilization of Menteş iron ore as oxygen carrier in Chemical Looping Combustion," Energy, vol. 138, pp. 785-798, Nov. 2017.

Evangelista B. A., Rosado L. P., Penteado C. S. G., 2018. '' Life cycle assessment of concrete paving blocks using electric arc furnace slag as natural coarse aggregate substitute'', Journal of Cleaner Production, 178, 176-185 .

Faleschini F., Brunelli K., Zanini M. A., Dabala M., Pellegrino C., 2016. ‘‘Electric Arc Furnace Slag as Coarse Recycled Aggregate for Concrete Production’’, The Minerals, Metals & Materials Society, 2, 44–50.

Fan, L. S., Li, F. 2010. "Chemical looping technology and its fossil energy conversion applications", Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 10200-10211.

Fang, H., Haibin L., Zengli Z. 2009. "Advancement in development of chemical-looping combustion: A review", International Journal of Chemical Engineering, 2009,1-16.

Fernandez, A. C., 2012, "Chemical Looping Combustion of Coal Using Ilmenite as Oxygen Carrier", PhD Thesis, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain.

Gautier M., Poirier J., Bodénan F., Franceschini G., Véron E., 2013. ‘‘Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations’’, International Journal of Mineral Processing 123, 94-101.

Geiseler J. 1996. “Use of Steelworks Slag in Europe”, Waste Management, vol. 16, pp. 59-63.

Ghoniem, A. F. 2011. "Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies", Progress Energy Combust Science, 37, 15-51.

He, F., Wang, H., Dai, Y. 2007. "Application of Fe2O3/Al2O3 composite particles as oxygen carrier of chemical looping combustion", Journal of Natural Gas Chemistry, 16, 155-161.

Hossain, M. M., Lasa, H. I. 2008. "Chemical looping combustion (CLC) for inherent CO2 seperations-A review", Chemical Engineering Science, 63, 4433-4451.

Hosseini S., Soltani S. M., Fennell P. S., Choong T. S. Y., Aroua M. K., 2016. ‘‘Production and applications of electric-arc-furnace slag as solid waste in environmental technologies: a review’’, Environmental Technology Reviews, 5, 1-11.

Hoteit, A., Chandel, M. K., Durecu, S., Delebarre, A. 2009. "Biogas combustion in a chemical looping fluidized bed reactor", International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(5), 561-567.

IEA (International Energy Agency). "World Energy Outlook". https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO_2007.pdf , Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

International Standard. 1994. ISO 2597-1, “ Iron Ore-Determination Of Total Iron Content, 1st Edition.

I.Z.Yildirim, M.Prezzi, “ Use of steel slag in subgrade applications”, Joint Transportation Research Program, Final Report,October 2009.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). "Climate Change 2001: The Scientific Basis". http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/, Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). "Carbon Dioxide Capture and Storage 2005". https://www.ipcc.ch/report/srccs/, Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). "Climate Change 2007: The Physical Science Basis". https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html, Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.

Ishida, M., Zheng D., Akehata T.1987. "Evaluation of a chemical looping combustion power generation system by graphic exergy analysis", Energy, 12, 147-154.

Ishida, M., Jin, H. G. 1994a. "A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion", Energy, 19, 415-422.

Ishida, M., Jin, H. G. 1994b. "A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction-kinetics". Journal of Chemical Engineering of Japan, 27(3), 296-301.

Jerndal, E., 2010, "Investigation of Nickel- and Iron-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion", PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweeden.

Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Thunman, H. 2006. "Combustion of syngas and natural gas in a 300 W chemical-looping combustor", Chemical Engineering Research & Design, 84(A9), 819-827.

Kennison S., 2014. ‘‘How Steel is Made Using the Basic Oxygen Steelmaking Process’’, Description Assignment, Eng 202c.

Kierzkowska, A. M., Bohn, C. D., Scott, S. A., Cleeton, J. P., Dennis, J. S., Müller, C. R. 2010. "Development of iron oxide carriers for chemical looping combustion using sol-Gel". Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(11), 5383-5391.

Kolawole B. L., Sharif N. B. M., Bin Abdul Hamid S. A. R., 2011. ‘‘Characterızatıon of Malaysıa Eaf Slag for Effectıve Utılızatıon as Agrıcultural Fertılızer’’, conferance paper.

Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E., Mattisson, T. 2008. "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion", Chemical Engineering Research & Design, 86(9A), 1017-1026.

Leion, H., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2009. "Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion", Energy & Fuels, 23, 2307-2315.

Lewis, W. K., Gilliland, E. R., 1954. "Production of Pure Carbondioxide", United States Patent and Trademark Office, Patent No: 2,665,972.

(2015) Turkey Steel Manifacturers Association website. [Online]. Available: http://celik.org.tr/wp-content/uploads/2016/12/4-TCUD-Curuf_Rapor.pdf (Content: Turkey’s Iron, Steel and Slag Report 2015. Last Access Date: 17 January 2018).

Li, F., Sun, Z., Luo, S., Fan, L. S. 2011. "Ionic diffusion in the oxidation of iron-effect of support and its implications to chemical looping applications", Energy & Environmental Science, 4(3), 876-880.

Lyngfelt, A., Johansson, M., Mattisson, T. 2008. "Chemical looping combustion-Status of development", 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds (CFB-9), Hamburg, Germany.

Madias J., 2013. ‘‘Electric Furnace Steelmaking’’, Electric Arc Furnace, Chapter 1.5.

Mattisson, T., Lyngfelt, A. 2001. "Application of chemical looping combustion with capture of CO2", 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweeden.

Mattisson, T., Lyngfelt A., Cho P. 2001. "The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical looping combustion of methane with inherent separation of CO2", Fuel, 80(13), 1953-1962.

Mattisson, T., Johansson, M., Lyngfelt, A. 2004. "Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles-Application to chemical-looping combustion", Energy & Fuels, 18(3), 628-637.

Mattisson, T., Garcia-Labiano, F., Kronberger, B., Lyngfelt, A., Adanez, J., Hofbauer, H. 2007. "Chemical-looping combustion using syngas as fuel", International Journal of Greenhouse Gas Control, 1(2), 158-169.

Mayer, F., Bidwe, A., Schopf, A., Taheri, K., Zieba, M., Scheffknecht, G. 2014. "Comparison of a new micaceous iron oxide and ilmenite as oxygen carrier for chemical looping combustion with respect to syngas conversion", Applied Energy, 113, 1863-1868.

Moldenhauer, P., Ryden, M., Lyngfelt, A., 2012. "Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor", Fuel, 93(1), 351-363.

Naji, A. 2011. "Kinetic Study of Chemical Looping Combustion Using Iron as an Oxygen Carrier", Master Thesis, Dalhousie University, Nova-Skotia, Canada.

Noorman, S., Sint Annaland, M., Kuipers, J. A. M. 2010. "Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion", Chemical Engineering Science, 65, 92-97.

M. H. Morçalı, "Development of a method for determination of metallic iron content within hot briquetted iron (HBI) for steelmaking," J. Min. Metall. Sec. B-Metall., vol. 52 (2), pp. 151-155, 2016.

Ort N., 2011. " Attepe Demir Cevherinin Akışkan Yatakta Direkt İndirgenmesi ", Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.

Orth, M., Ströhle, J., Epple, B. 2012. "Design and operation of a coal-fired 1 MWth chemical looping pilot plant." 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany.

Quddus, M.R. 2013. "A Novel Mixed Metallic Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion: Preperation, Characterization & Kinetic Modelling", PhD Thesis, University of Western Ontario, Ontario, Canada.

Richter, H. J., Knoche, K. F. 1983. Efficiency and Costing –Second law analysis of processes. Editör: Gaggioli, R. A. Washington D. C.: ACS Symposium Series.

Ryden, M., Cleverstam, E., Lyngfelt, A., Mattisson, T. 2009. "Waste products from the steel industry with NiO as additive as oxygen carrier for chemical-looping combustion", International Journal of Greenhouse Gas Control, 3(6), 693-703.

Ryu, H. J., Bae, D. H., Jin, G. T. 2003. "Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor", Korean Journal of Chemical Engineering, 20 (5), 960-966.

Saha, C., Roy, B., Bhattacharya, S. 2011. "Chemical looping combustion of Victorian brown coal using NiO oxygen carrier", International Journal of Hydrogen Energy, 36(4), 3253-3259.

Saxena S., Tembhurkar A.R., 2018. ''Impact of use of steel slag as coarse aggregate and wastewater on fresh and hardened properties of concrete'', Construction and Building Materials, 165, 126–137.

Schwebel, G. L., Leion, H., Krumm, W., 2012. "Comparison of natural ilmenites as oxygen carriers in chemical-looping combustion and influence of water gas

shift reaction on gas composition", Chemical Engineering Research & Design, 90(9), 1351-1360.
Sit, S. P., Reed, A., Hohenwarter, U., Horn, V., Marx, K., Pröll, T. 2012. “10 MWth CLC field pilot.” 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany.
Song, Q. L., Xiao, R., Deng, Z. Y., Shen, L. H., Xiao, J., Zhang, M. Y. 2008. "Effect of temperature on reduction of CaSO4 oxygen carrier in chemical-looping combustion of simulated coal gas in a fluidized bed reactor", Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(21), 8148-8159.
Song, T., Shen, L., Xıao, J., Gao, Z., Gu, H., Zhang, S. 2011. "Characterization of hematite oxygen carrier in chemical looping combustion at high reduction temperature", Journal of Fuel Chemistry and Technology, 39(8), 567-574.
Song, T., Wu, J., Zhang, H., Shen, L. 2012. "Characterization of an Australia hematite oxygen carrier in chemical looping combustion with coal", International Journal of Greenhouse Gas Control, 11, 326-336.
Stewart, R. "The Carbon Dioxide (CO2) Problem". Oceanography in the 21st Century-An Online Textbook. http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/co2problem.html, Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.
T.C. Bilim, Sanayi ve teknoloji Bakanlığı, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi, Demir Çelik Sektörü Raporu, 2017.
Türkiye Çelik Üreticileri Derneği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Demir Çelik Cüruf Raporu, 2015.
United Nations Framework on Climate Change. "Kyoto Protocol".http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php, Son Erişim Tarihi: 18 Kasım 2015.
Vural, A., 2010. "Clean Coal and Carbon Capture and Storage Roadmap of Turkey", Master Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
Wang, S., Wang, G., Jiang, F., Luo, M., Li, H. 2010. "Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe2O3/CuO with MgAl2O4 as oxygen carrier", Energy&Enviromental Science 3(9), 1353-1360.
Web sitesi.http://ietd.iipnetwork.org/content/basic-oxygen-furnace, Son Erişim Tarihi: 26 Nisan 2018
Web Sitesi. http://www.kuark.org, Son Erişim Tarihi: 26 Nisan 2018
Web Sitesi. http://www.steel.org/steel-technology/how/its-made/processes info/electric-arc-furnace-steelmaking, Son Erişim Tarihi: 20 Nisan 2018
Wolf, J., Anheden, M., Yan, J. 2001. “Performance analysis of combined cycles with chemical looping combustion for CO2 capture,” 18th Pittsburg Coal Conference, Newcastle, Australia..
Yıldız K. 2013 Demir Çelik Metalurjisi, Sakarya Üniversitesi.
Yi H., Xu G., Cheng H., Wang J., Wan Y., Chen H., 2012. ‘‘An overview of utilization of steel slag’’, Procedia Environmental Sciences, 16, 791 – 801.
Z. Xu, J. Hwang, R. Greenlund, X. Huang, J. Luo, and S. Anschuetz, "Quantitative determination of metallic iron content in steel-making slag," Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, vol. 2 (1), pp. 65-70, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı:	Emre Tayyar DORUK
Doğum Yeri:	Ankara
Doğum Tarihi:	07.12.1982
Medeni Hali:	Evli
Yabancı Dili:	İngilizce
Adres:	Aksu Mahallesi Hamidiye Sokak Osmanlı Apartmanı B Blok No:10 Merkez/Çankırı
Tel.:	05057212901
E-posta:	emretayyardoruk@yahoo.com
Eğitim Durumu:	Lise: Yıldırım Beyazıt Lisesi (Y.D.A.) (2000) Lisans: Hacettepe Üniversitesi (2008) Çankırı Karatekin Üniversitesi (2016) Yüksek Lisans: Çankırı Karatekin Üniversitesi (2018)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar:	Çankırı İl Afet ve Acil Durum Müdürlüğü (2012)