

Attepe Demir Cevheri Fiziksel Özelliklerinin Direkt İndirgenme Sürecinde Değişimi

Structural Changes Occuring During the Direct Reduction of Attepe Iron Ore

Nesibe ORT *, Sedat YÖRÜK, M. Şahin GÜLABOĞLU

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum

Geliş Tarihi/Received : 02.06.2011, Kabul Tarihi/Accepted : 29.06.2011

ÖZET

Dünya toplam pik demir üretiminde en büyük paya (% 95) sahip olan yöntem, yüksek fırınla üretim prosesi olmasına rağmen, tüm dünyada koklaşabilir kömür rezervlerinin azalması, çevresel ve ekonomik kaygılar, 1950'li yıllardan itibaren sektörü alternatif metalik demir üretim yöntemleri arayışına itmiştir. Günümüzde, adı geçen bu alternatif yöntemlerden ticari anlamda kendini ispatlayabilmiş direkt indirgenme prosesleri yardımıyla üretilen metalik demir miktarı 60 milyon tona ulaşmıştır. Bu miktar beklentileri tam anlamıyla karşılamasa da yıllar içerisinde direkt indirgenmiş demirin, çelik üretimi amacıyla elektrik fırınlarında pik demirle beraber ergitilen hurda demire iyi bir alternatif olduğu belirlenmiştir. Ülkemizin çelik üretimi için yıllık yaklaşık 15 milyon ton hurda demir ithal ettiği göz önünde bulundurulduğunda, yerli cevherlerimizin direkt indirgenmeye uygunluğunun araştırılmasının önemi daha iyi anlaşılacaktır. Direkt indirgenme proseslerinin içerdiği reaksiyonlar, tipik gaz-katı reaksiyonları sınıfına dahil olduğundan, kullanılan cevher ve indirgenlerin nitelikleri proses kinetiği üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu çalışma, Attepe yöresine ait demir cevherinin porozite ve BET yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerinde, indirgenme öncesi sıcaklıkla ve direkt indirgenme sırasında meydana gelen değişimleri konu almaktadır.

Anahtar Kelimeler : *Direkt İndirgenme, Gaz-Katı Reaksiyonları, Porozite, BET yüzey alanı.*

ABSTRACT

At present, most of the World's iron (over 95 %) is produced in blast furnaces where it is essential to use high grade coking coal which is in great demand, scarce and very expensive. In addition, the building of blast furnaces requires huge capital investments and because of their large sizes they are not flexible for limited operations. These led, since 1950s to the development of direct reduction processes which have reached a worldwide production of 60 million tons per annum. The iron produced by direct reduction can be used directly as raw material in electric arc furnaces as a replacement of scrap, thus increasing the steel quality. The fact that Turkey imports around 15 million tons of scrap per year for steel production, indicates alone the importance of investigation of suitability of domestic iron ores to the direct reduction. Since the direct reduction processes involve typical gas-solid reactions, the structure of iron ore and structural changes taking place during reaction within the solid phase, have great impact on process kinetics. This study therefore, deals with the changes observed before (i.e. during preheating) and during reduction in the surface area and porosity of Attepe iron ore.

Keywords : *Direct Reduction, Gas-Solid Reactions, Porosity, BET Surface Area.*

* Yazışılan yazar/Corresponding author. E-posta adresi/E-mail address : nesibe.ort@atauni.edu.tr (N. Ort)

1. GİRİŞ

Demir cevherinden katı halde, saf demir elementinin erime noktası olan 1535 °C'nin altında, oksijen uzaklaştırılması suretiyle, yüksek oranda metalik demir içeren katı bir ürünün elde edilmesini sağlayan yöntemler "Direkt İndirgeme Prosesleri" (Direct Reduction: DR Prosesleri) olarak adlandırılır. Elde edilen direkt indirgenmiş demir, yapıdan oksijen uzaklaşması dolayısıyla oluşan ve süngerimsi bir görünüm arzeden yüksek orandaki gözenekliliğinden dolayı "Sünger Demir" olarak da adlandırılmaktadır. Sünger demir başlıca elektik ark fırınlarında çelik üretimi amacıyla kullanılır. Oksitlenmesi engellenmek koşuluyla yakın nakliyesi ve ticareti yapılabilir. Sıcak olarak preslenmek sureti ile briketlendiğinde denizaşırı nakliyeğe uygun hale gelebilir (Yörük ve Ort, 2007).

Direkt indirgeme proseslerinin başlıca avantajları yüksek fırına göre düşük yatırım giderleri, hem parça , hem de toz cevher ve kömürün bir ön işleme ihtiyaç duyulmaksızın kullanılmasına imkan veren esneklikleri, SO_x , NO_x , CO_2 , toz partikülleri ve koklaştırma gazı emisyonlarının düşük olması nedeniyle minimum çevresel yük oluşturmaları şeklinde sıralanabilir (Mackenzie, 1969; Brown and Reddy, 1979; Goette, 1980; Steffen und Lungen, 1994; Schubert et al., 1996). Ayrıca proses ürünü olan sünger demir, indirgeme gazının temiz bileşiminden dolayı, çelik üretiminde kullanılan hurda demire ve yüksek fırından elde edilen pik demire göre Cu, Mo, Sn, Ni, Cr gibi eser elementleri ve özellikle metalik olmayan safsızlıkları çok daha az seviyede içermektedir. Yapıda bulunan karbon ise kontrol edilebilir miktarlarda ve başlıca (Fe_3C) formundadır. Bu durum, sünger demirle üretilen çeliğin kimyasal bileşiminin, hurda demirle üretilene göre daha temiz olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, son yıllarda elektrik ark ocaklarında kaliteli çelik üretimine önemli katkıda bulunan bu girdiye olan talep sürekli artmaktadır. DR prosesleri ayrıca, varolan işletmelerin kapasitesini arttırmak, açık fırın işletmelerinde ufak cevherlerin değerlendirilmesini sağlamak veya yüksek fırına beslenecek cevheri zenginleştirmek gibi amaçlar için de kullanılabilir hale gelmiştir (Morales and Prenzel, 2002; Gojic and Kozuh, 2006).

Demir oksitlerin gaz redükleyicilerle indirgenme kinetiğinin anlaşılmasına yönelik çalışmaların geçmişi 1920'lere kadar uzanmaktadır. Hematitin H_2 ve CO karışımı ile indirgenmesinin incelendiği ilk çalışma (Meyer and Kaiser, 1928)' e aittir.

Edström (1953) ve Edström and Bitsianes (1955), yoğun yapılı yani düşük poroziteli, sıkı ve kompakt bir yapısı olan hematit ve magnetit minerallerinin hidrojenle indirgenme mekanizmalarını incelemiş,

özellikle wüstit oluşumu sırasında katı faz difüzyonu ve katı faz reaksiyonlarının önemi üzerinde durmuştur.

McKewan (1958), demir oksitlerin hidrojenle indirgenme kinetiğini incelediği çalışmasında, "İndirgenme Zamanı-İndirgenme Derecesi" arasında geliştirdiği matematiksel eşitlik uyarınca, ürün tabakası kalınlığının zamanla lineer olarak artmasını, prosesin arayüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olmasına bağlamıştır. Yazar modelini, oluşan ürünler arasında magnetit, wüstit veya metalik demir şeklinde herhangi bir ayırım gözetmeksizin; indirgenmenin "hematit→ürün" şeklinde tek basamakta gerçekleştiği kabulü ile geliştirmiştir. Bu konudaki eksiklik Omori et al. (1987) tarafından giderilmiş, Mc. Kewan'ın tek basamaklı "hematit→ürün" modeli "hematit→wüstit→ürün" şeklinde yeniden düzenlenmiştir.

Spitzer et al. (1966a), mevcut literatürde belirtilen modeller yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi, hız sabiti gibi değerler arasında uyum sağlanamamış olmasını, kullanılan demir cevherlerinin yapısal farklılığına bağlamış; yoğun ve poröz peletler için ayrı ayrı olmak üzere metalik demir, wüstit, magnetit ve hematit türlerinin tümünü içeren 4 bileşenli iki ayrı model önermiştir. Modellere göre hem poröz hem de yoğun yapılı demir cevheri peletlerinin H_2 ile indirgenme prosesinin hızını, "Küçülen Çekirdek Modeli" (Levenspiel, 1999) uyarınca konumu taneciğin merkezine doğru ilerleyen, üç keskin ara yüzeyde (sharp interfaces: ürün ve reaktan fazları birbirinden ayıran, kalınlığı ihmal edilebilen sınır) meydana gelen reaksiyonlar ile por ve gaz filmi difüzyonları birlikte belirlemektedir (Spitzer et al., 1966b).

Ancak kısmi indirgenmiş çeşitli demir cevherlerine ait mikrofilmlerin incelenmesi sonucu, bazı cevherlerde fazları birbirinden ayıran kalınlığı ihmal edilebilir seviyede, ince ve belirgin ara yüzeyler (sharp interfaces) gözlenirken, bazılarında ardışık fazlar arasında ayırdedilebilir bir arayüzey yerine belirli bir kalınlığa sahiptir tabakalar (diffuse interfaces) gözlenmiştir. Böylece fazlar arasında keskin ara yüzler oluşturarak indirgenme davranışının sadece yoğun yapılı cevherlere has bir davranış olduğu, poröz cevherlerin ise kalınlığı ihmal edilemeyen tabakalar oluşturarak indirgenmediği sonucuna ulaşılmıştır. Cevher porozitesi arttıkça ardışık fazları birbirinden ayıran keskin bir arayüzeyin varlığı ortadan kalkmaktadır. Daha sonraki modeller bu bulgu göz önünde bulundurularak geliştirilmiştir. Spitzer et al. (1966a; 1966b)'a ait modeller de bu bulgu ışığında, Murayama et al. (1977) tarafından yeniden düzenlenmiş ve demir oksitlerin $CO+CO_2$ karışımları ile indirgenmesine uygulanarak,

reaksiyonun difüz ara yüzeyler yerine keskin ara yüzeylerde meydana gelme şartı; $(D_e / k_p)^{1/2} \ll d_p$ olarak belirlenmiştir.

Ishida and Wen (1968), hızı kontrol eden basamak difüzyon olduğunda "Küçülen Çekirdek Modeli" ne, kimyasal kinetik olduğunda ise Mc Kewan'ın "Homojen Reaksiyon Modeli" ne indirgenen bir model geliştirmişlerdir. Modelin uygulanabilirliği; tek, izotermal, 1. derece, denge reaksiyonları ile sınırlı olup gaz fazın yalancı kararlı halde olduğu ve katı partikülün boyutunun, porozitesinin, gaza ait efektif difüzivitenin değişmediği kabullerine dayanmaktadır.

Türkdoğan and Vinters (1971a; 1971b; 1972), literatürde demir oksitlerin indirgenme hızını kontrol eden basamak hakkında görüş birliği sağlanamamış olmasını, deneylerde kullanılan demir cevheri tanecik boyutu, yapısı ve proses sıcaklığının geniş bir aralıkta değişmesine bağlamıştır. Buna göre sıcaklık, partikül boyutu ve reaksiyonun ilerleme derecesine bağlı olarak hızı kontrol etmesi muhtemel 3 farklı durum söz konusudur; uniform iç indirgenme (uniform internal reduction), demir tabakasından gaz difüzyonu kontrollü durum (diffusion) ve karışık kontrollü durum (mixed control). Tanecik boyutunun küçük, reaksiyon sıcaklığının düşük olduğu durumlarda, indirgen gaz, tanecik içinde her noktaya eşit miktarda erişebildiği için homojen bir dönüşüm söz konusudur ve indirgenmenin hızını kimyasal reaksiyonun hızı belirlemektedir (uniform iç indirgenme); tanecik boyutu büyük ve reaksiyon sıcaklığı yüksek olduğunda ise indirgenmenin hızı difüzyon hızı tarafından belirlenmektedir. Orta büyüklükteki tanecikler ve orta düzeydeki reaksiyon sıcaklığı değerlerinde ise indirgenme karışık kontrollü olabilmektedir. Araştırmacılar, aynı çalışma kapsamında, indirgenmiş örneklerin por yüzey alanı, por difüzivitesi ve por hacmi gibi yapısal özelliklerini incelemişler; indirgenme sıcaklığının artmasıyla beraber yapıda daha kaba porlar oluştuğunu, bunun sonucu olarak, por çapı ve por difüzivitesi artarken toplam por yüzey alanının azaldığını belirlemişlerdir.

Yukarıda belirtildiği gibi gaz-katı reaksiyonları sırasında net bir şekilde ayırt edilebilen keskin arayüzeyler oluşturma davranışının tüm katı türleri tarafından sergilenmemesi, araştırmacıları, katı yapısını daha yakından incelemeye itmiştir. Szekely and Evans (1970), tabaka şeklinde difüz arayüzeylerde indirgenme davranışı gösteren NiO peletleri için "Tanecik Modeli"ni ("Grain Model") önermişlerdir. Modele göre, difüz ara yüzeylere sahip poröz bir partikül, keskin ara yüzeylerde reaksiyon veren yoğun yapıya pek çok

alt birimden (grain) oluşmaktadır. Sonraki yıllarda tanecik modelinin NiO dışındaki metal oksitlerin indirgenmesini modellemek amacıyla kullanıldığı pek çok çalışma literatürde yerini almıştır (Evans et al., 1976; Tsay et al., 1976; Koo et al., 1979). Tanecik modelinin, demir oksitlerin gazlarla indirgenme kinetiğini aydınlatmak amacıyla kullanıldığı en son çalışma (Valipour and Saboohi, 2007)'ye aittir.

Trushenski et al. (1974), sınırlı bir pelet hacminde yani difüz arayüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar için Szekely ve Evans'ın tanecik modeline ve Ishida and Wen' in geliştirilmiş modeline alternatif olarak yeni bir model önermiştir. Bu modelin üstünlüğü; indirgenme nedeniyle demir oksit partiküllerinin boyutunda, boşluk fraksiyonlarında, efektif difüzivitelere ve reaksiyona açık yüzey alanlarında meydana gelen değişimleri dikkate almasıdır. Trushenski et al. (1974), modele temel oluşturulan deneysel çalışma sırasında, indirgenme derecesi ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça, sinterleşmeden dolayı katının por karakterinin değiştiğini ve reaksiyona açık yüzey alanının göz ardı edilemeyecek derecede azaldığını saptamıştır.

Demir oksitlerin H_2 , CO , CO_2 ve H_2O karışımları ile indirgenmesini konu alan Doherty et al. (1985)'a ait deneysel çalışmada elde edilen bulgular, demir oksitlerin indirgenme sıcaklığına kadar ön ısıtılması sırasında sinterleşme nedeniyle toplam por yüzey alanının azaldığını ortaya koymuştur. Aynı paraleldeki başka bir çalışmada Hutchings et al. (1987), direkt indirgenmiş demir cevherlerine ait toplam por yüzey alanı değerlerinin, artan indirgenme sıcaklığı ve indirgenme derecesiyle orantılı olarak azaldığını belirlemişlerdir.

Literatürdeki kronolojik gelişmeden de anlaşılacağı üzere demir oksitlerin gaz redükleyicilerle indirgenme kinetiği üzerinde, katının gözenek yapısının etkisi büyüktür. Ayrıca reaksiyon sıcaklığından ileri gelen sinterleşme etkilerine ek olarak, indirgenmenin hematit→magnetit→wüstit→metalik demir şeklindeki ilerleyişi, kristal yapısının rombohedralden kübik latise dönüşecek şekilde yeniden düzenlenmesini gerektirdiğinden, katı yapısında indirgenme nedeniyle meydana gelen değişimlerin ortaya konması, sağlıklı bir kinetik modelleme yapılabilmesi açısından önem arz etmektedir.

2. DENEYSEL

2. 1. Demir Cevheri

Attepe yöresinden temin edilen demir cevheri çeneli kırıcı yardımıyla küçük parçalara ayrıldıktan

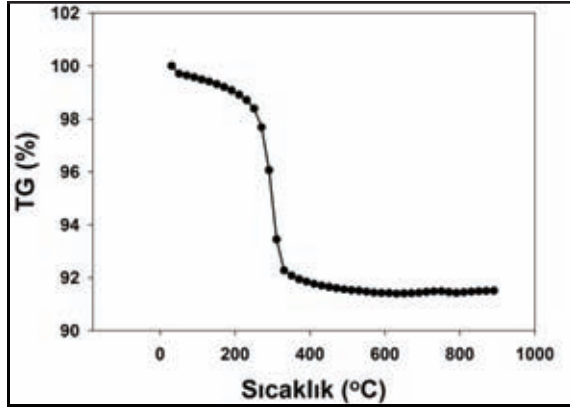
sonra bilyeli seramik değirmende öğütülmüş ve standart eleklerden elenerek tane boyutlarına ayrılmıştır. Tüm indirgenme deneylerinde (-45+60) mesh tane boyutuna sahip, kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiş olan örnekler kullanılmıştır. Cevherin oda sıcaklığında 60 mL/dakika debiye sahip azot akımı altında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında termal bozunmasını gösteren, NETZSCH STA 409 PC/PG termal analiz cihazı yardımıyla elde edilen TG eğrisi ise Şekil 1’de görülmektedir.

Tablo 1. Attepe cevherinin kimyasal bileşimi.

Bileşen	% (Kütlece)
Fe ^{toplam}	52,4
Fe ₂ O ₃	74,86
SiO ₂	5,96
CaO	0,80
MgO	0,43
Al ₂ O ₃	0,85
Kızdırma Kaybı	9,13
Kaba Nem	1,50
Diğer	6,47

Tablo 2. Attepe cevherinin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değeri
Gerçek Yoğunluk	3760 [kg/m ³]
Yığın Yoğunluğu	3350 [kg/m ³]
Porozite	12.06 [%]
BET Yüzey Alanı	19.21 [m ² /g]



Şekil 1. Attepe cevherinin termal bozunmasını gösteren TG eğrisi.

2. 2. Deneyler

İndirgenme deneyleri, yaklaşık 10 g. demir cevheri ile yüklenerek elektrikli bir fırın içerisine yerleştirilmiş olan, 20 mm iç çapına sahip kuvars bir akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. N₂, CO ve CO₂ içeren indirgeyici gaz akımlarına ait bileşimler, Fe-O-C denge diagramı yardımıyla (Stephenson and Smailer, 1980) belirlenmiş ve

minimum akışkanlaşma hızının 4 katındaki gaz debileri ile çalışılmıştır. Benzer yatak şartlarının sağlanması amacıyla tüm deneylerde kullanılan indirgeme gazının % 50’sinin azot olması sağlanmış, kalan kısım CO ve CO₂ arasında paylaştırılmıştır. Reaktör merkezindeki sıcaklık bir termokupl vasıtasıyla izlenmiş, demir cevherinin sinterleşmesinin engellenmesi amacıyla reaksiyon sıcaklığına erişilene kadar akışkanlaşma azot akımı ile sağlanmıştır. İstenen reaksiyon sıcaklığı sağlandıktan sonra azot akımı indirgeyici gaz akımı ile değiştirilmiştir. Reaktörde istenen kalma zamanı sağlandıktan sonra indirgeyici gaz akımı tekrar inert azot akımı ile değiştirilmiş ve reaktör fırın içinden uzaklaştırılarak indirgenmiş demir cevherinin oda sıcaklığına kadar bu akım altında soğuması sağlanmıştır. Soğuyan örnekler, geri oksitlenmelerinin engellenmesi amacıyla kapalı cam şişelerde saklanmış ve kromatometri (Fischer and Peters, 1968; Dölen, 1988) yöntemiyle analiz edilerek indirgenme dereceleri belirlenmiştir. Deneyler, 600, 700 ve 800 °C şeklinde 3 farklı reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

2. 3. BET ve Porozite Analizleri

Ham ve indirgenmiş numunelerin toplam por yüzey alanı tayini için *Quantachrome Monosorb BET* cihazından; porozite analizleri için ise *Quantachrome PoreMaster 80* civa girişim porozimetresinden yararlanılmıştır.

Yüzey alanı analizleri, gazların düşük basınçlarda katı yüzeylerine tek tabakalı olarak adsorblanması esasına dayanmaktadır. Böylece tek bir gaz molekülünün kapladığı alan ve adsorbe olan toplam molekül sayısı yardımıyla katının yüzey alanı hesaplanabilir. Yapılan analizlerde, örnek üzerinden desorbe olan azot gazı hacmi ve BET eşitliği (Denklem 1) yardımıyla (Brunauer et al., 1938) ham ve indirgenmiş numunelerin yüzey alanları tespit edilmiştir.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Porozimetre analizlerinin esası ise, "Washburn Eşitliği" ne (Denklem 2) dayanmaktadır (Washburn, 1921).

$$\Delta P \cdot r = -2\gamma \cos\theta \quad (2)$$

Denklem 2’den anlaşılacağı üzere, civa üzerine uygulanan basınç arttıkça, daha küçük porlara da nüfuz edebildiğinden, örneğe girişim yapan toplam civa hacmi artmaktadır. Analizlerde, porozimetrede bulunan basınç emiciler yardımıyla, uygulanan basınca karşı girişim yapan toplam civa hacmi

sürekli kaydedilmiş ve elde edilen bilgiler örneğin por karakteristiklerini aydınlatmakta kullanılmıştır.

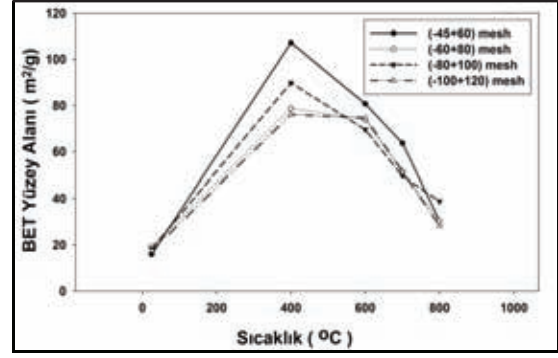
3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. BET Analizi Sonuçları

Ham numunenin yapısında sıcaklıkla meydana gelen değişimi daha net izleyebilmek amacıyla (-45+60), (-60+80), (-80+100) ve (-100+120) mesh tane boyutlarına sahip örnekler, inert azot akımı ile akışkanlaştırılan reaktörde 400, 600, 700 ve 800 °C'lere kadar ısıtılmıştır. Soğutulan örnekler ve herhangi bir ısıl işlem görmemiş oda sıcaklığındaki ham numuneler BET yüzey alanı tayin cihazı ile analiz edilmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 2'de görüldüğü gibi grafik edilmiştir.

Şekil 2'den görüleceği üzere cevher yüzey alanında 400 °C civarında önemli miktarda artış olmaktadır. Bu duruma, cevherde bulunan ve Tablo 1'de kızdırma kaybı olarak belirtilen, kütlece % 9 oranındaki bağlı suyun, 250-400 °C aralığında uzaklaşmasıyla yapıda çok sayıda küçük por oluşması yol açmaktadır. Ham demir cevherine ait Şekil 1'de görülen termal bozunma eğrisi de söz konusu durumu teyit etmektedir. Şöyle ki, termal bozunma eğrisine göre belirtilen sıcaklık aralığında numunede yaklaşık % 9 civarında ağırlık kaybı olmaktadır ki bu aralık hidratlı mineraller için bağlı suyun termal bozunma ile yapıdan uzaklaşma sıcaklığına karşılık gelmektedir. Aynı durum, demir cevherinin kömürle direkt indirgenmesinin termal analiz yoluyla incelendiği Liu et al., (2004)'e ait çalışmada da gözlenmiştir. Avustralya kökenli cevherin 10 °C/dak. ısıtma hızında Ar atmosferinde bozunmasına ait "Sıcaklık-Spesifik Isı" eğrisinde 340 °C'de gözlenen pikin, götitin (hidrate demir oksit, FeO(OH)) dehidratasyonundan ileri geldiği ortaya konmuştur. Dehidratasyon sonrası sıcaklığın artması ile beraber yapıda sinterleşme etkileri görülmekte, bağlı su uzaklaşması sonucu oluşan küçük porlar birleşerek hacimce daha büyük porlara dönüşmektedir. Büyük çaplı bir por topluluğunun sağlayacağı yüzey alanı, aynı toplam hacme sahip küçük çaplı bir por topluluğunun sağlayacağı yüzey alanından daha küçük olduğu için, sıcaklığın artması Şekil 2'de 400-800 °C aralığında görülen azalmaya neden olmuştur.

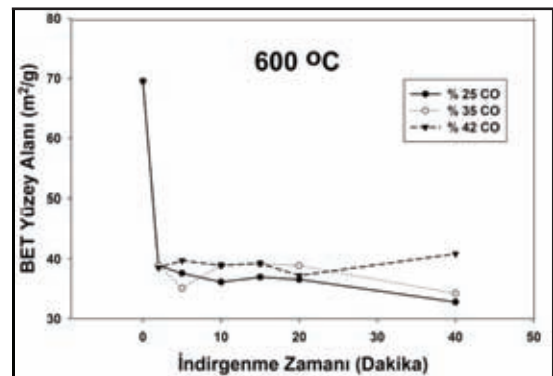
600, 700 ve 800 °C reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı CO bileşimlerinde indirgenmiş, (-45+60) mesh tane boyutundaki numunelere ait "İndirgenme Zamanı- BET Yüzey Alanı" grafikleri ise Şekil 3 ve Şekil 5'de verilmiştir. İndirgenmiş numunelere ait grafiklerde t=0 için gereken yüzey alanı değerleri olarak, Şekil 2'deki aynı sıcaklık ve tane boyutu için ham numuneye ait olan yüzey alanı değerleri kullanılmıştır.



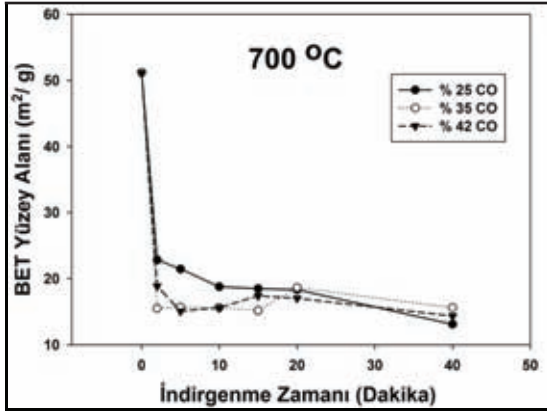
Şekil 2. Ham cevhere ait sıcaklık-yüzey alanı değişimi grafiği.

Görüldüğü üzere çalışılan tüm sıcaklıklarda reaksiyonun ilk 5 dakikalık kısmı içinde yüzey alanında önemli bir azalma olmakta, sonrasında ise yüzey alanı değeri hemen hemen sabit kalmaktadır. "Hematit→magnetit" dönüşümü egzotermik olduğu için ($\Delta H^{\circ}_{1023\text{ K}} = -44,3 \text{ kJ/mol}$, Bohn et al., 2010) açığa çıkan reaksiyon ısısı, lokal sıcaklık artışlarına sebep olarak sinterleşmeyi hızlandırmakta ve gözenek sayısında kayba neden olmaktadır. Bu ise Şekil 3 ve Şekil 5'de toplam BET yüzey alanında, 0-5 dakika zaman aralığında gözlenen azalma şeklinde ortaya çıkmaktadır.

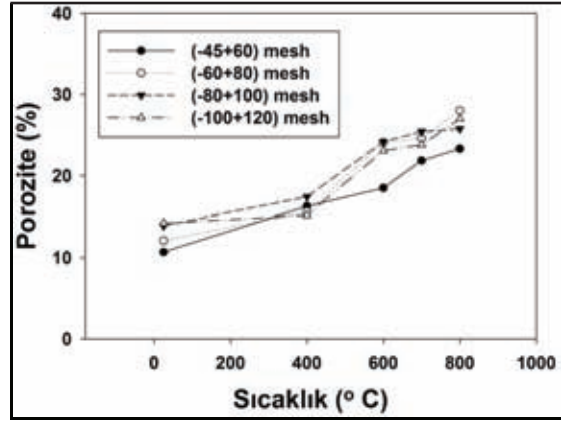
Reaksiyonun ilerlemesi ile, reaksiyona uğramış merkezlerin dış yüzeylerini kaplayan ürün tabakaları oluşmakta, indirgeme gazının reaksiyon vermemiş iç kısımlara erişimi zorlaştığından, reaksiyon hızı azalmaktadır. Bu nedenle reaksiyon hızındaki azalma nedeniyle, t=5 dak. sonrasında yüzey alanında kayda değer bir değişim gözlenmemektedir. Toplam BET yüzey alanlarında, reaksiyon başlangıç değerlerine göre meydana gelen toplam azalma oranları; 600 °C için % 43, 700 °C için % 70 ve 800 °C için ise % 83 civarında gerçekleşmiştir. Bu bulgu da sıcaklık-sinterleşme arasındaki doğru orantılı ilişkiyi desteklemektedir.



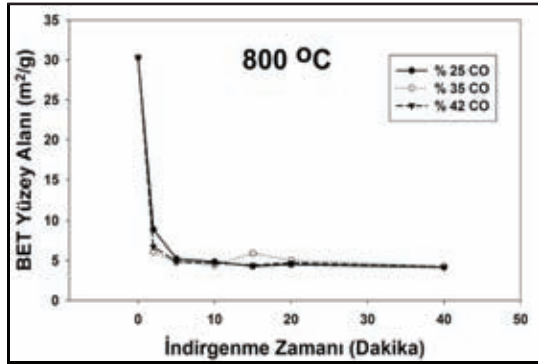
Şekil 3. İndirgenme sırasında yüzey alanı değişimi (600 °C).



Şekil 4 . İndirgenme sırasında yüzey alanı değişimi (700 °C).



Şekil 6. Ham cevher porozitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5. İndirgenme sırasında yüzey alanı değişimi (800 °C).

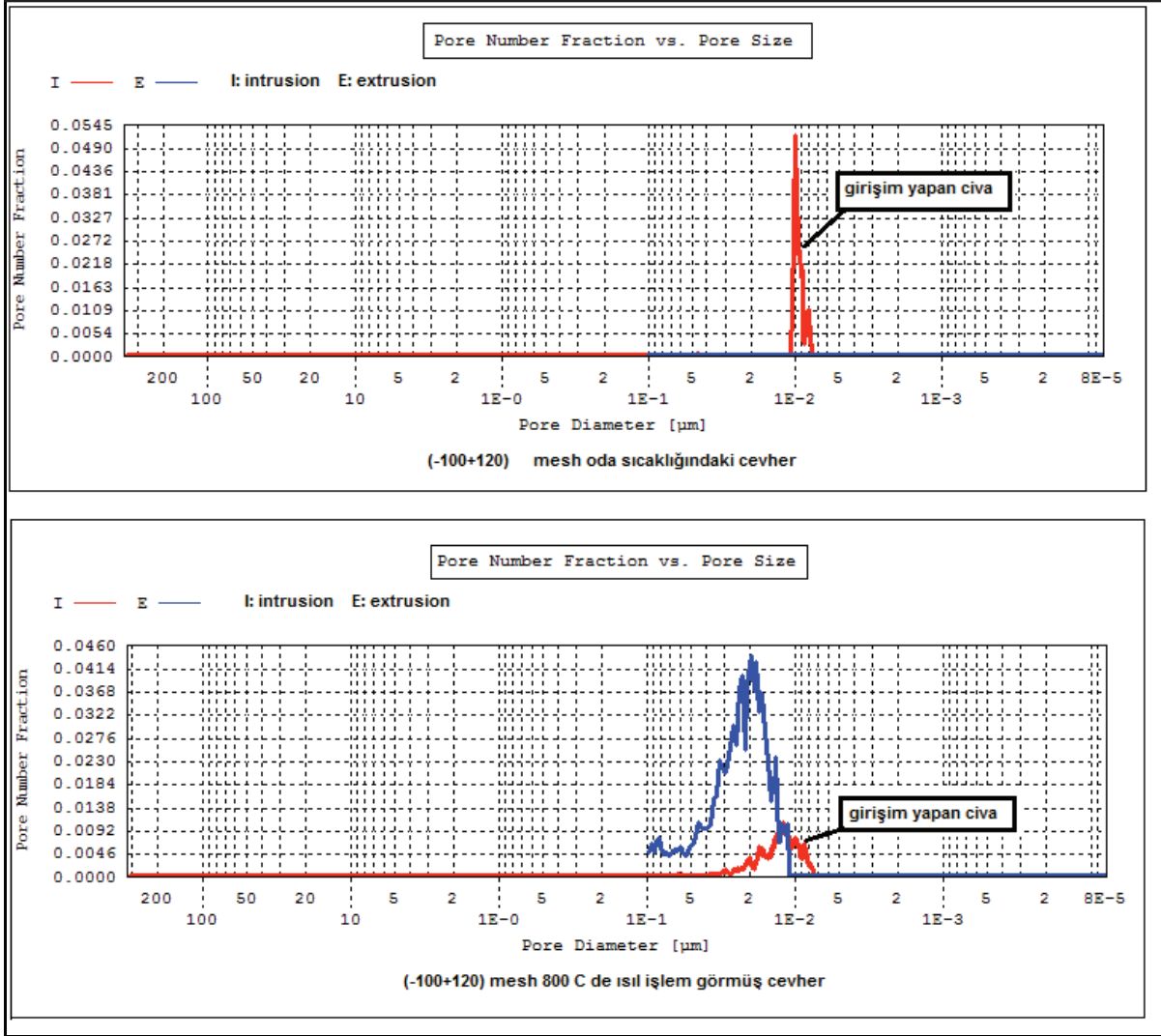
3. 2. Civa Porozimetresi Analiz Sonuçları

Oda sıcaklığında bulunan ve herhangi bir ısıl işlem görmemiş olan ham numunelere ait porozite değerleri ile azot akımı altında akışkanlaştırılarak ısıl işlem görmüş numunelere ait indirgenme öncesi porozite değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekilde porozitenin sıcaklıkla orantılı şekilde arttığı görülmektedir. Cevher yapısında sıcaklıkla ortaya çıkan bu davranışın nedenlerini aydınlatabilmek için, PoreMaster® programı yardımıyla ham ve ısıl işlem görmüş numunelere ait "Por Çapı-Por Sayısı Fraksiyonu" grafikleri elde edilmiştir. Örnek olması açısından sadece oda sıcaklığındaki (-100+120) mesh ham cevhere ve aynı tane boyutunda 800 °C'de ısıl işlem görmüş cevhere ait "Por Çapı-Por Sayısı Fraksiyonu" grafikleri Şekil 7'de verilmiştir.

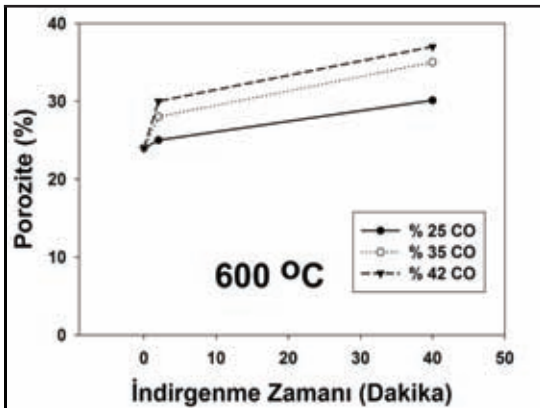
Şekil 7'de görüldüğü üzere, oda sıcaklığındaki ham cevhere ait porların çapı homojen bir şekilde 10-2 µm civarındadır. Örneğin 800 °C'de ısıl işlem görmesinden sonra por çapı dağılımının, daha büyük porları da içerecek şekilde genişlediği görülmektedir. Yani, sıcaklığın artması küçük porların birleşerek daha büyük porların oluşmasına neden olmaktadır.

Bu bilgiler ışığında, Şekil 6'da "Sıcaklık-Porozite" arasında görülen doğru orantılı ilişki şu şekilde açıklanabilir. 400 °C civarında yapıdan su uzaklaşması sonucu, çok sayıda küçük por oluşmaktadır. Civa atomları, BET analizlerinde kullanılan azot moleküllerine göre daha büyük olduğu için, civanın bu porlara girişi, azot gazına göre daha sınırlı olmuştur. Şekil 2 ve Şekil 6 arasında 400 °C civarında görülen farklılığın, yani, bu sıcaklıkta BET yüzey alanında meydana gelen artışa paralel bir artışın porozite için gözlenmemesinin nedeni bu şekilde açıklanabilir. Sıcaklığın artmasıyla beraber, sinterleşmeden dolayı küçük porlar birleşip daha büyük porlara dönüştüğünden, artan sıcaklıkla civa girişiminde ve dolayısıyla porozitede artış gerçekleşmiştir.

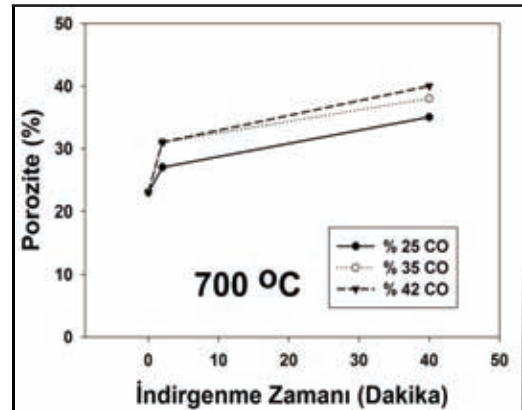
Benzer davranış, indirgenmiş numunelere ait "İndirgenme Zamanı-Porozite" eğrilerinin grafik edildiği Şekil 8 ve Şekil 10'da görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi egzotermik indirgenme reaksiyon ısı, proses şartlarının gerektirdiği yüksek reaksiyon sıcaklığına ilave olarak ekstra bir sinterleşmeye neden olmakta, bu durum reaksiyon şartlarında, artan indirgenme zamanı ile porozitede artışa neden olmaktadır.



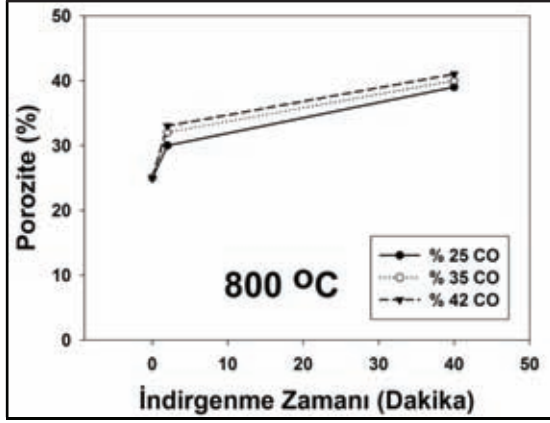
Şekil 7. (-100+120) mesh cevhere ait por çapı-por sayısı fraksiyonu grafiği



Şekil 8. İndirgenme sırasında porozite değişimi (600 °C).



Şekil 9. İndirgenme sırasında porozite değişimi (700 °C).



Şekil 10. İndirgenme sırasında porozite değişimi (800 °C).

4. SONUÇLAR

- Cevher yapısında, 250-400 °C aralığında uzaklaşan, kütlece % 9 oranında bağlı su bulunmaktadır.
- Bağlı suyun uzaklaşmasıyla beraber yapıda küçük porlar oluşmakta, sıcaklığın artmasıyla bu porlar birleşerek daha büyük porlara dönüşmektedir. Söz konusu durum ham cevhere ait sıcaklık-yüzey alanı ve sıcaklık-porozite grafiklerinde net olarak görülmektedir.
- İndirgenme reaksiyonu tarafından salınan ısı, cevher bünyesinde mevcut reaksiyon şartlarına göre ekstra sinterleşmeye ve yüzey alanında önemli bir azalmaya neden olmaktadır. İndirgenme hızının zamanla değişimini gösteren eğriler, "İndirgenme Zamanı-BET Yüzey Alanı" eğrileri ile benzerlik göstermektedir. Sinterleşme nedeniyle por karakteristiklerinde meydana gelen değişimin, indirgenme prosesini kontrol eden adımın değişmesine ve reaksiyon hızında azalmaya neden olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen bulgular, daha önceki çalışmalarını destekler niteliktedir.

5.KISALTMALAR

- c : BET sabiti,
- d_p : Partikül çapı (m),
- D_e : Gazın efektif difüzyon hızı (m^2/s),
- DP : Civanın r yarıçaplı pora girebilmesi için üzerine uygulanması gereken basınç (Pa),
- k_1 : 1. dereceden reaksiyonun hız sabiti (s^{-1}),
- r : Por yarıçapı (m),
- P : Adsorbatın adsorbsiyon sıcaklığındaki denge basıncı,

- Po : Adsorbatın adsorbsiyon sıcaklığındaki doyum basıncı,
- V : Adsorblanan gaz hacmi,
- V_m : Tek tabakalı olarak adsorblanan gaz hacmi,
- γ : Civanın yüzey gerilimi ($480 mNm^{-1}$),
- θ : Civanın örnekle temas açısı (140°).

6. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destekleme Fonu ve TÜBİTAK-Yurtiçi Doktora Burs programı tarafından desteklenmiştir. Ayrıca çalışmanın farklı safhalarında yardımlarını esirgemeyen Tekniker Cemil Cahit BİLGİN'e, Arş. Gör. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN'e, Arş. Gör. Dr. Jale NAKTİYOK'a, Arş. Gör. Ömer Faruk DİLMAÇ'a ve termal analiz konusunda yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN'e teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- (Third Edition). 569-576 s. John Wiley & Sons. New York.
- Bohn, C. D., Cleeton, J. P., Müller, C. R., Davidson, J. F., Hayhurst, A., N., Scott, S., A. and Dennis, J. S. 2010. The Kinetics of the Reduction of Iron Oxide by Carbon Monoxide Mixed with Carbon Dioxide. *AIChE Journal*. 56 (4), 1016-1029.
- Brown, J., W. and Reddy, R., L. 1979. Electric Arc Furnace Steelmaking with Sponge Iron. *Ironmaking and Steelmaking*. 6 (1), 24-31.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 309-319.
- Doherty, R. D., Hutchings, K. M., Smith, J. D. and Yörük, S. 1985. The Reduction of Hematite to Wustite in a Laboratory Fluidized Bed. *Metallurgical Transactions B*. 16B (SEPTEMBER) 425-432.
- Dölen, E. 1988. Analitik Kimya Volumetrik Yöntemler. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 296-240 s. İstanbul.
- Edström, J., O. 1953. The Mechanism of Reduction of Iron Oxides. *Journal of Iron Steel Inst.* 175, 289-304.
- Edström, J., O. and Bitsianes, G. 1955. Solid State diffusion in the Reduction of magnetite. *Journal of Metals*. June, 760-765.
- Evans, J., W., Song, S. and Leon-Sucre, C. E. 1976. The Kinetics of Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Measurements in a fluidized bed and gravimetric apparatus. *Metallurgical Transactions B*. 7B (MARCH), 55-65.
- Fischer, R., B. and Peters, D., G. 1968. Quantitative Chemical Analysis, 12-13 s. Saunders, Philadelphia.
- Goette, E., E. 1980. The Thriving Future for Direct Reduction Ironmaking. *Metals and Materials*. 33-39.
- Gojic, M. and Kozuh, S. 2006. Development of Direct Reduction Processes and Smelting Reduction Processes for the Steel Production. *Kem Ind.* (55), 1-10.
- Hutchings, K. M., Smith, J. D., Yörük, S. and Hawkins, R. J. 1987. Reduction of Hematite in a Bubbling Fluidized Bed Using H₂-CO Mixtures. *Ironmaking and Steelmaking*. 14 (3), 103-109.
- Ishida, M. and Wen, C., Y. 1968. Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-gas Reactions. *AIChE Journal*. 14 (2), 311-317.
- Koo, C., H. and Evans J., W. 1979. Structural and Characteristic of some Venezuelan Iron Ores. *Transactions ISIJ*. 19, 95-101.
- Levenspiel, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering* (Third Edition). 569-576 s. John Wiley & Sons. New York.
- Liu, G., Strezov, V., Lucas, J. A. and Wibberley, L. J. 2004. Thermal Investigations of Direct Iron Ore Reduction with Coal. *Thermochimica Acta*, (410), 133-140.
- Mackenzie, J. 1969. The Future Role of Directly Reduced Iron. *Journal of Iron and Steel Institute*. June, 765-772.
- McKewan, W., M. 1958. Kinetics of Iron Ore reduction. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. (212), 791-793.
- Meyer, H., M. and Kaiser, M., H. 1928. *Wilhelm Institut, Eisenforsch.* (10), 107.
- Morales, R., G. and Prenzel, M. 2002. "Flexible and Reliable Direct Reduction Plants-The Key for Economic DRI/HBI Production", 32. *ABM Ironmaking Congree Vitoria-Brazil*.
- Murayama, T., Ono, Y. and Kawai, Y. 1977. Stepwise Reduction of Hematite Pellets with CO-CO₂ Mixtures. *Tetsu-Hogane*. (63), 1099-1107.
- Omori, Y. (as Editor). 1987. *Blast Furnace Phenomena and Modelling*. 121-135 s. Elsevier, London.
- Schubert, K., H., Lungen, H., B. und Steffen, R. 1996. Stand Der Entwicklung Zur Direkt Reduktion und Schmelzreduktion Voneisenerz. *Stahl und Eisen*. 116 (8) 71-79.
- Spitzer, R., H., Manning, F., S. and Philbrook, W., O. 1966 a. Generalized Model for the Gaseous Topochemical Reduction of Porous Hematite Spheres. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 236, 1715-1724.
- Spitzer, R., H., Manning, F., S. and Philbrook, W., O. 1966 b. Mixed-control Reaction Kinetics in the Gaseous Reduction of Hematite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. (236), 726-741.
- Steffen, R. und Lungen, H., B. 1994. Stand Der Direkt Reduktion. *Stahl und Eisen*, 112 (6), 85-92.
- Stephenson, R., L. and Smailer, R. M. 1980. Direct Reduced Iron. 21 s. *The Iron and Steel Society of AIME, Warrandale*.
- Szekely, J. and Evans, J., W. 1970. A Structural Model for Gas-solid Reactions with a Moving Boundary. *Chem. Eng. Sci.* 25, 1091-1107.
- Trushenski, S., P., Li, K. and Philbrook, W., O. 1974. Non-topochemical Reduction of Iron Oxides. *Metallurgical Transactions*. 1149-1158.
- Tsay, Q., T., Ray, w., H. and Szekely, J. 1976. The Modelling of Hematite Reduction with Hydrogen plus Carbonmonoxide Mixtures. *AIChE Journal*. (22), 1064-1072.
- Türkdoğan, E., T. and Vinters, J., V. 1971 a. Gaseous

Reduction of Iron Oxides: Part 1. Reduction of Hematite in Hydrogen. Metallurgical Transactions. 2 (AUGUST), 3175-3188.

Türkdoğan, E., T. and Vinters, J., V. 1971 b. Gaseous Reduction of Iron Oxides: Part 2. Por Characteristics of Iron Reduced from Hematite in Hydrogen. Metallurgical Transactions. 2 (NOVEMBER), 3189-3196.

Türkdoğan, E., T. and Vinters, J., V. 1972. Gaseous Reduction of Iron Oxides: Part 3. Reduction-Oxidation of Porous and Dense Iron Oxides and Iron. Metallurgical Transactions. 3 (JUNE), 1561-1574.

Valipour, M., S. and Saboohi, Y. 2007. Modelling of Multiple Non-catalytic Gas-solid Reactions in a Moving Bed of Porous Pellets based on Finite Volume Method. Heat and Mass Transfer. (43), 881-894.

Washburn, E.W. 1921. The dynamics of capillary flow. Phys. (7), 115 – 116.

Yörük, S. ve Ort, N. 2007. "Direkt İndirgeme Prosesleri" 4. Demir-Çelik Kongresi, 1-3 Kasım 2007, Karabük. Yayın No: E/2007/443, 155.