

DEMİR OKSİTLERİN İNDİRGENMESİ

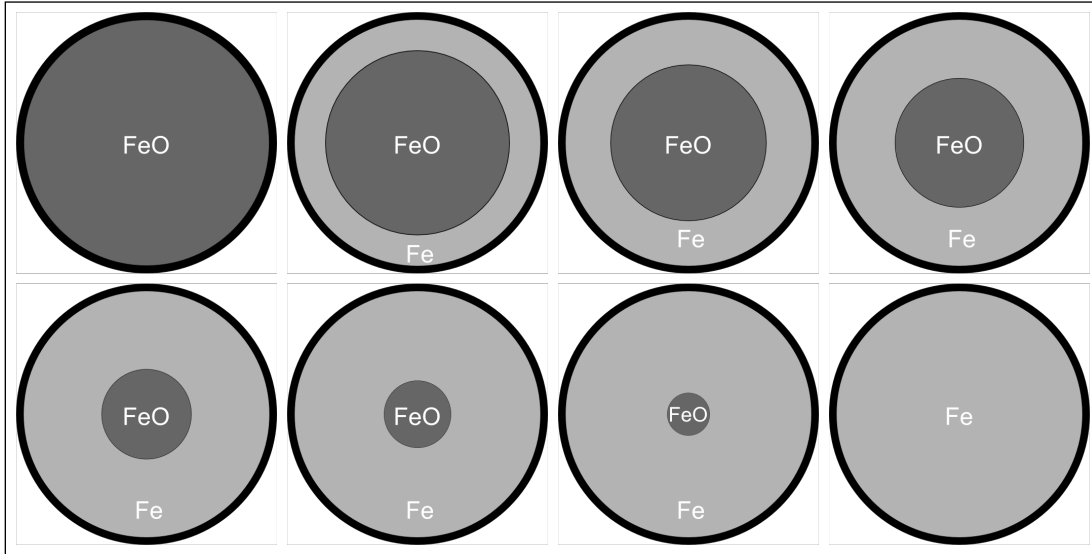
Doğrudan indirgeme prosesleri, demir oksitlerin katı halde, hidrokarbon gazları veya karbon içeren malzemeler kullanılarak indirgenmesini içermektedir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan doğrudan indirgenmiş demir, curuf içeren, yüksek metalizasyona sahip bir katıdır [Error! Bookmark not defined.].

Demir Oksitlerin İndirgenme Reaksiyonlarına Ait Adımlar

Demir oksitlerin indirgenmesi sırasında gerçekleşen başlıca adımlar şu şekilde sıralanabilir;

1. Ortamda yer alan gaz kütlesinden reaktan gazın kütle transferiyle oksit yüzeyine taşınması,
2. Reaktan gazın oksit için yer alan kanal yapısında ilerleyerek reaksiyon bölgesine difüzyonu,
3. Demir oksidin iç yüzeyinde kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi,
4. Reaksiyon ürünü olarak oluşan gazın kanal yoluyla dıştaki oksit yüzeyine taşınması,
5. Reaksiyon ürünü gazın oksit yüzeyinden kütle transferiyle ortamdaki gaz kütlesine taşınması [Error! Bookmark not defined.].

2+ değerliğe sahip olan vüstitin (FeO) indirgenme davranışı incelendiğinde, metalik demirin ortaya çıkmasını sağlayan reaksiyonun, birbirini izleyen dört adımda gerçekleştiği görülmüştür. İlk adımda vüstit yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon, yüzeyde yer alan oksijen atomlarını uzaklaştırarak metal iyonları açısından aşırı doymuş bir katı çözelti oluşmasını sağlar. Sonraki adımda vüstit yapısında, yüksek olasılıkla yüzeyde, metal bir çekirdek oluşur. İzleyen adımda aşırı doymuş vüstit içindeki metal iyonları ve elektronlar, yeni oluşmakta olan çekirdeğe taşınırlar. Son adımda metal iyonları ve elektronlar vüstitten metalik faza geçiş yaparlar [1]. Demir oksitlerin aşamalı indirgenmesinin şematik olarak gösterimine yer veren bir grafik Şekil 1'de yer almaktadır.



Şekil 1: Demir oksitlerin aşamalı olarak indirgenmesinin şematik gösterimi.

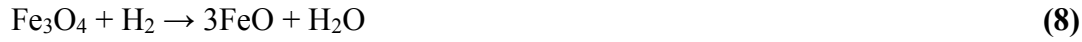
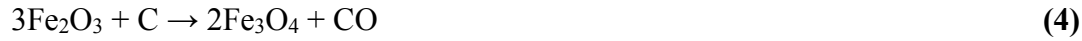
Demir oksit tozlarının, karbon içeren tozlarla indirgenmesi incelendiğinde, iki farklı reaksiyonun mekanizma üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Direkt indirgenme olarak tanımlanan reaksiyon, demir veya karbonun, bu iki katı reaktan arasındaki temas yüzeyine difüzyonuna dayanmaktadır. İndirekt indirgenme olarak bilinen reaksiyon ise gaz fazında CO ve CO₂ dönüşümü sayesinde

gerçekleşmektedir [i]. İki katı faz arasında gerçekleşen reaksiyon ancak temas noktalarında mümkündür. Reaksiyon sonucunda katı fazlardan birinin gazlaşması sonucunda katı faz reaksiyonu sonlanır [ii].

Demir oksit ve indirgeyicilerin peletlenerek bir araya getirilmesiyle elde edilen yapılar demir oksit - karbon kompozitleri olarak adlandırılmaktadır. Bu kompozitlerde gerçekleşen indirgenme reaksiyonlarının adım adım gerçekleştiği bilinmektedir. İndirgeme reaksiyonu hematitin (Fe_2O_3) sırayla manyetite (Fe_3O_4), vüstitte (FeO) ve metalik demire (Fe) indirgenmesiyle gerçekleşmektedir [iii].

Demir Oksitlerin İndirgenme Sürecinde Gerçekleşen Reaksiyonlar

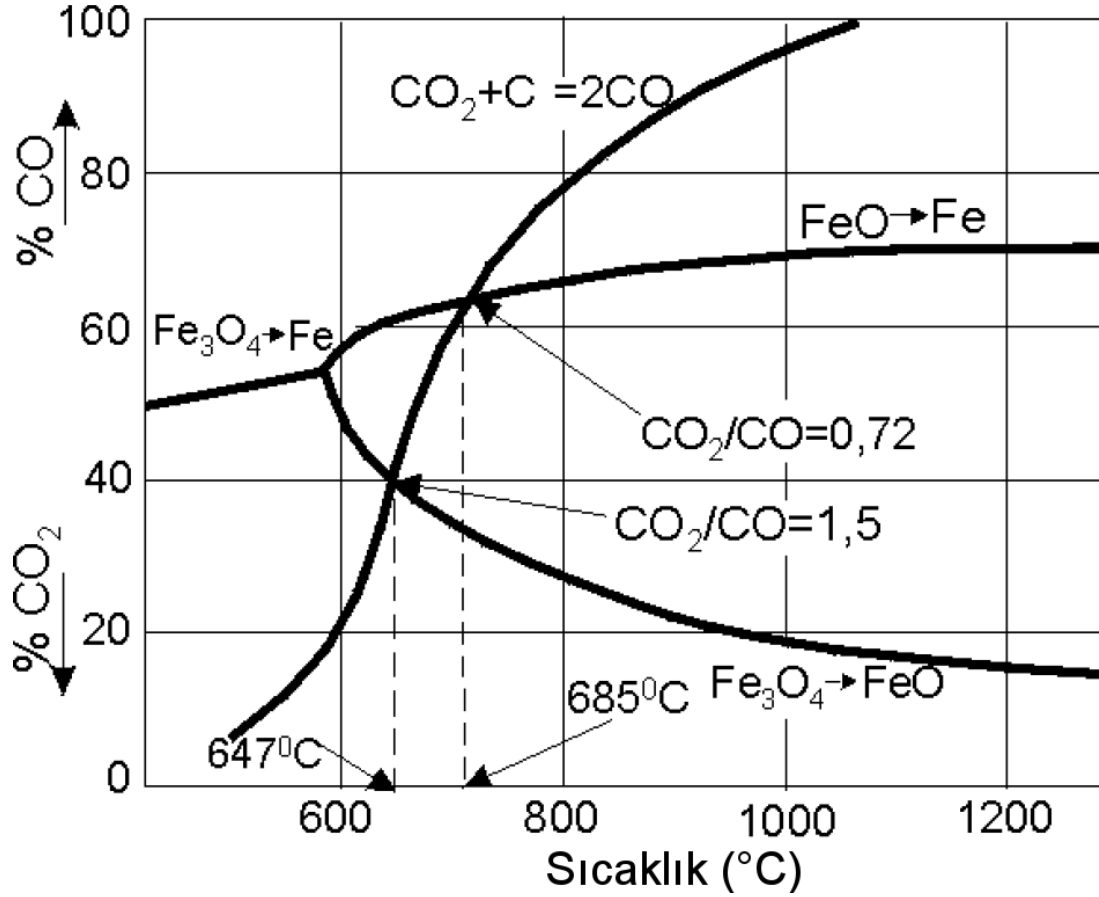
Sözü edilen ara ürünleri oluşturan ve demir oksitlerin indirgenmesini sağlayan reaksiyonlar aşağıda yer alan denklemlere uyacak biçimde ilerlemektedir [iv, v]:



(10) karbonun yanma denklemi, (11) denklemi ise Boudouard denklemi olarak bilinmektedir. Karbon içeren malzemelerden karbon monoksit (CO) üretimi bu reaksiyonlar uyarınca gerçekleşmektedir. Boudouard reaksiyonu, endotermik ve yüksek aktivasyon enerjisine sahip bir reaksiyondur. Bu nedenle, söz konusu reaksiyon ancak yüksek sıcaklıklarda kayda değer bir hızla ilerleyebilir.

Demir oksitlerin indirgenme reaksiyonlarının serbest enerji değişimi açısından dengede olmalarını sağlayan sıcaklık ve CO/CO_2 ve H_2/H_2O oranlarını ortaya koyan eğrilerin yer aldığı grafik Baur-Glaessner Diyagramı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2'de Baur-Glaessner Diyagramı, Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş haline, Şekil 3'te ise karbon monoksitin ve hidrojenin indirgeyici görevini gördüğü reaksiyonlara yer veren Baur-Glaessner diyagramına yer verilmektedir.

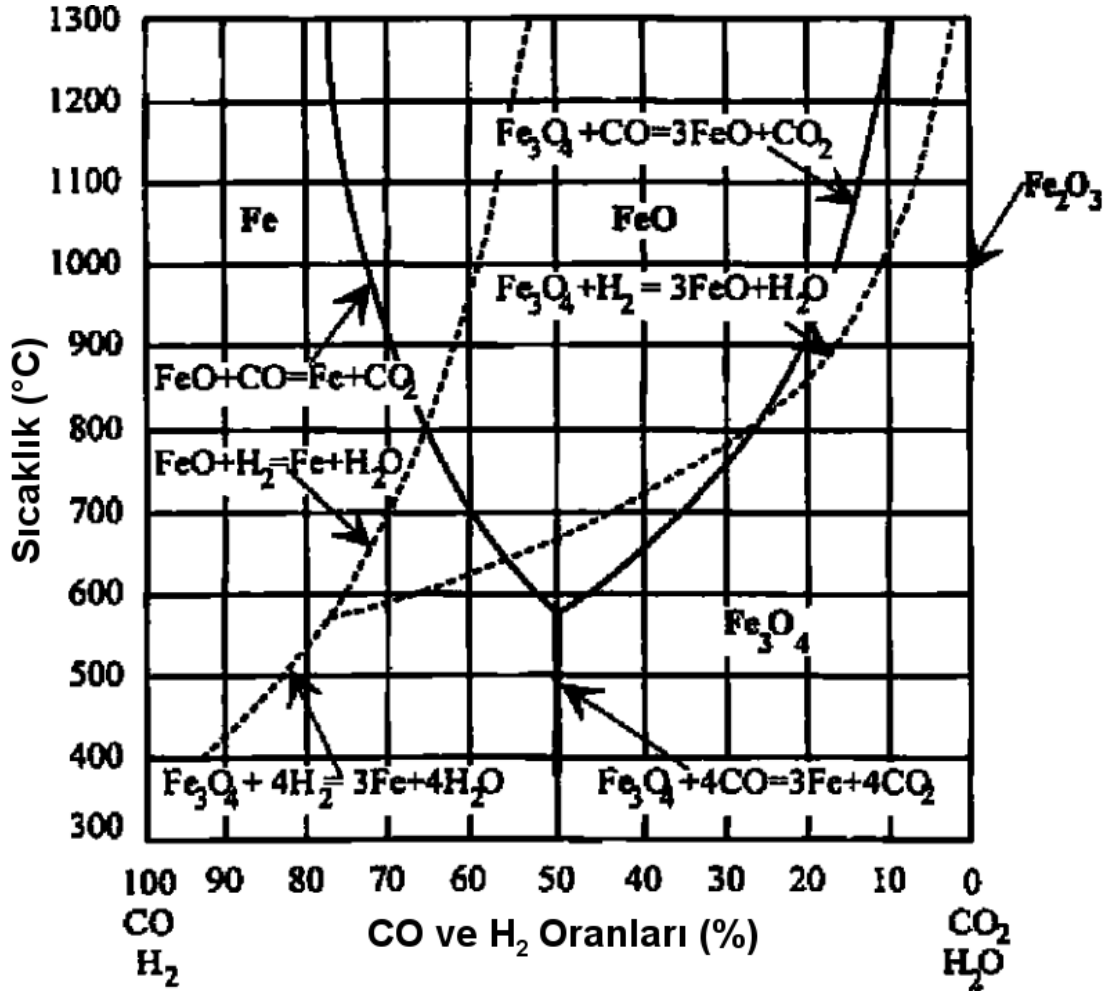
Demir oksitlerin CO ve H_2 (hidrojen) gibi gazlarla indirgenmesi, oksit yüzeyinde heterojen olarak gerçekleşmektedir. Poroz yapıdaki demir oksitlerde, reaksiyonun gerçekleşebileceği yüzey alanı yapıda yer alan kanallarda mevcuttur. Bu durumda, indirgeyici gazlar reaksiyona girmeden önce bu kanallarda yol almalıdırlar. İndirgenme veriminin yüzey alanı, poroziteyle birlikte kanal boyutu ve dağılımı gibi yapısal özelliklerden etkilenmesi de bu durumun bir sonucudur [**Error! Bookmark not defined.**].



Şekil 2: Boudouard reaksiyonuna ait eğriyle birlikte çizilmiş Baur-Glaessner Diyagramı [vi].

Hematitin hidrojenle indirgenme mekanizması incelendiğinde, reaksiyonun topokimyasal olarak ilerlediği, kısmen indirgenmiş yapının, çekirdekte yer alan hematitin etrafını saran reaksiyon ürünü katmanlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. 575 °C'nin üstünde vüstitin kararlı bir faz oluşturduğu, yapıda bulunan katmanların sırayla, dıştan içe doğru manyetit, vüstit ve demir olduğu belirlenmiştir [vii].

Hematitin hidrojenle indirgenmesi üç farklı rejime sınıflandırabilmektedir. İlk rejimde yapının içinde indirgenme gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, küçük tane boyutu olması ve indirgeme sıcaklığının düşük olması durumlarında öne çıkar. İndirgenme hızı tane boyutundan bağımsızdır ve indirgeme sonunda birörnek bileşim yapısı elde edilir. İkinci rejimde indirgenmiş demir tabakasına gaz difüzyonu etkindir. Bu adım tane boyutunun büyük olması ve indirgenme sıcaklığının yüksek olması durumunda hız sınırlayıcı durumdadır. Reaksiyon hızı difüzyon tarafından belirlenir. İçteki çekirdeğin çapının azalmasıyla, azalan difüzyon hızına bağlı olarak reaksiyon hızı da azalır. Topokimyasal modele uygun olarak reaksiyona girmiş ve girmemiş kısımları ayıran bir ara yüz mevcuttur. Üçüncü rejim karışık kontrollü bir adımdır ve diğer iki rejimin arasındaki geçiş sürecidir. Bu rejimde indirgenme hızı parçacık boyutuna ters orantılıdır [vii].



Şekil 3: CO/CO₂ ve H₂/H₂O atmosferleri için Baur-Glaessner diyagramı [viii].

1000 °C sıcaklığın üstünde baskın reaksiyonlar, demir içeren fazların gazlarla indirgenme reaksiyonlarıdır. 1000 °C'nin üstünde CO₂ (karbon dioksit) ve H₂O (su buharı), CO ve H₂ üretilmesini sağlayan reaksiyonlara girerek ortamdaki gazın indirgeyici potansiyelinin artmasına yol açarlar. 1200 °C'nin üstünde metalik demir ortamda bulunan karbonu absorplar ve oluşan faz demirin ergime sıcaklığının altında sıvı hale geçebilir. Bu durumda 1200 °C sıcaklığı doğrudan indirgeme ve doğrudan izabe prosesleri arasındaki belirleyici parametreyi oluşturmaktadır. Pratikte ise doğrudan izabe prosesleri 1300 °C sıcaklığının üzerinde yürütülmeleriyle karbonun daha hızlı absorpsiyonu sağlanır [ix].

Doğrudan İndirgeme Teknolojileri

Doğrudan indirgeme prosesleri, indirgeme işleminden kullanılan indirgeyici türüne göre sınıflandırılabilir. Ek olarak, doğrudan indirgeme teknolojileri, ergime olmaksızın katı halde indirgemeyi sağlayan teknolojiler olmalarına rağmen, bu işlemi yapan tesislere ergitme kapasitesine sahip birimler eklenmesiyle, ergimiş metal üretimi gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda, gaz ve katı indirgeyici kullanan prosesler ile doğrudan indirgeme ve doğrudan indirgeme izabesi gerçekleştiren teknolojiler arasında bir ayrım yapılabilmektedir. Doğrudan indirgenme

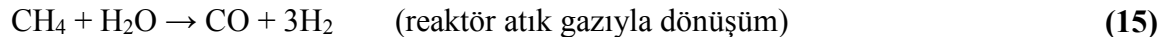
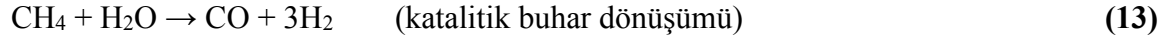
teknolojilerinden, farklı prosesleri özetleyecek şekilde seçilen bazılarına ait özellikler Çizelge 1'de verilmektedir.

1.1.1 Gaz tabanlı doğrudan indirgeme prosesleri

Gaz tabanlı doğrudan indirgeme prosesleri için tercih edilen tesisler, gazlarla, katı fazdaki şarjın ters akımda hareket etmesinden sağlanan yüksek reaksiyon verimine imkan veren şaft fırını ve akışkan yataklı fırını teknolojisine dayanan reaktörlere öncelik tanımışlardır. Bu proseslerde, indirgeyici gaz karışımı, doğal gazın kısmi oksitlenme reaksiyonuyla ya da doğal gazın su buharıyla veya atık gazlarla girdiği reaksiyonla üretilebilmektedir [x].

Tek adımlı proseslerde gazlaşma ve indirgeme işlemleri aynı reaktörde gerçekleşmektedir. (12)'de kısmi oksitlenme yoluyla gerçekleşen gazlaşma reaksiyonu yer almaktadır [x].

İki adımlı proseslerde ise indirgeyici gaz, harici bir reaktörde, katalitik buhar dönüşüm reaksiyonuyla veya kısmi oksitlenmeyle üretilebilmektedir. Katalitik buhar dönüşüm reaksiyonunda, doğal gaz, katalizör yardımıyla, su buharı veya indirgeme reaktörünün atık gazı varlığında dönüştürülebilmektedir. (13) katalitik buhar dönüşümüne, (14) ve (15) ise atık gazla gerçekleşen dönüşümlere örnek vermektedir [x].



MIDREX prosesi

MIDREX prosesi, indirgenmenin gerçekleştiği şaft reaktörü, doğal gazın CO ve H₂'ye dönüştürüldüğü gaz dönüştürücü ve soğutucu gaz sistemlerini içermektedir. Sistem atmosferik basınç altında çalışmaktadır. Sisteme beslenen doğal gaz 400 °C'ye ısıtıldıktan sonra gaz dönüştürücüye alınır. İndirgeme sonucunda ortaya çıkan atık gazın reaksiyonuyla dönüştürülen CO ve H₂ gazları, şaft reaktörünün tabanında yer alan indirgeme bölgesine gönderilir. Demir cevheri şaft reaktörünün üst kısmından beslendikten sonra, şaft reaktörü içinde yükselmekte olan indirgeyici gaza ters akımlı olarak reaktörün alt bölgesine düşerken indirgenir. Şaft reaktörünün altında yer alan soğutma bölgesinde soğutulan doğrudan indirgenmiş demir, alt kısımdan dışarı alınır [x]. Gaz dönüştürücü sistem MIDREX tescilli katalizörü kullanılmaktadır. Proseste kullanılan şaft fırını, sıcak doğrudan indirgenmiş demir deşarjı ve sıcak briketlenmiş demir üretimi için sıcak malzemeye dayanacak şekilde modifiye edilebilir. MIDREX tarafından geliştirilmiş olan HOTLINK prosesi, şaft fırınında üretilen doğrudan indirgenmiş demirin soğutulmadan EAF'ye taşınmasını sağlayan bir altyapı sunmaktadır. MIDREX prosesi, dünya çapında ticari uygulanabilirliği kanıtlanmış, hammadde esnekliğine ve gelişmiş gaz dönüştürme bileşenine sahip bir prosestir [xi]. Şekil 4 MIDREX prosesinin akış şemasına yer vermektedir.

HYL III prosesi

Hareketli yatağa sahip şaft fırınına dayalı bir proses olan HYL III prosesinin diğer bileşenleri gaz dönüştürücü ve indirgeme gazı ısıtıcısıdır. HYL III prosesi, MIDREX prosesinin aksine, yüksek basınç altında çalışmaktadır. Proseste, şaft fırınına üst kısmından şarj edilen demir cevheri indirgeyici gaza ters akımlı olarak fırının alt kısmına yol alırken indirgenir. Elde edilen doğrudan

indirgenmiş demir, reaktörün alt kısmında 50 °C sıcaklığına soğutulduktan sonra alt kısımdan dışarı alınır. Proseste kullanılan indirgeyici gazın üretiminde su buharı kullanılmaktadır [x].

Çizelge 1: Bazı doğrudan indirgeme teknolojilerinin özellikleri [**Error! Bookmark not defined.**, iv, ix].

İndirgeme Türü	Reaktör	Ticari Uygulama	Şarj	Nihai Ürün
Gaz Tabanlı	Şaft Fırını	MIDREX	Cevher, Pelet	DİD ¹ , SBD ² , SHÇ ^{3,*}
		HYL III	Cevher, Pelet	DİD
	Akışkan Yataklı Fırın	FINMET	Toz Cevher	Toz Briket
		Circored	Toz Cevher	Toz Briket
Katı Tabanlı	Döner Fırın	SL/RN	Cevher	DİD
		TDR	Cevher	DİD
	Döner Ocaklı Fırın	FASTMET	Topak	DİD, SBD, Pik Demir**
		ITmk3	Pelet	Demir Külçe

1 Doğrudan İndirgenmiş Demir

2 Sıcak Briketlenmiş Demir

3 Sıvı Ham Çelik

* HOTLINK Entegresiyle

** FASTMELT Entegresiyle

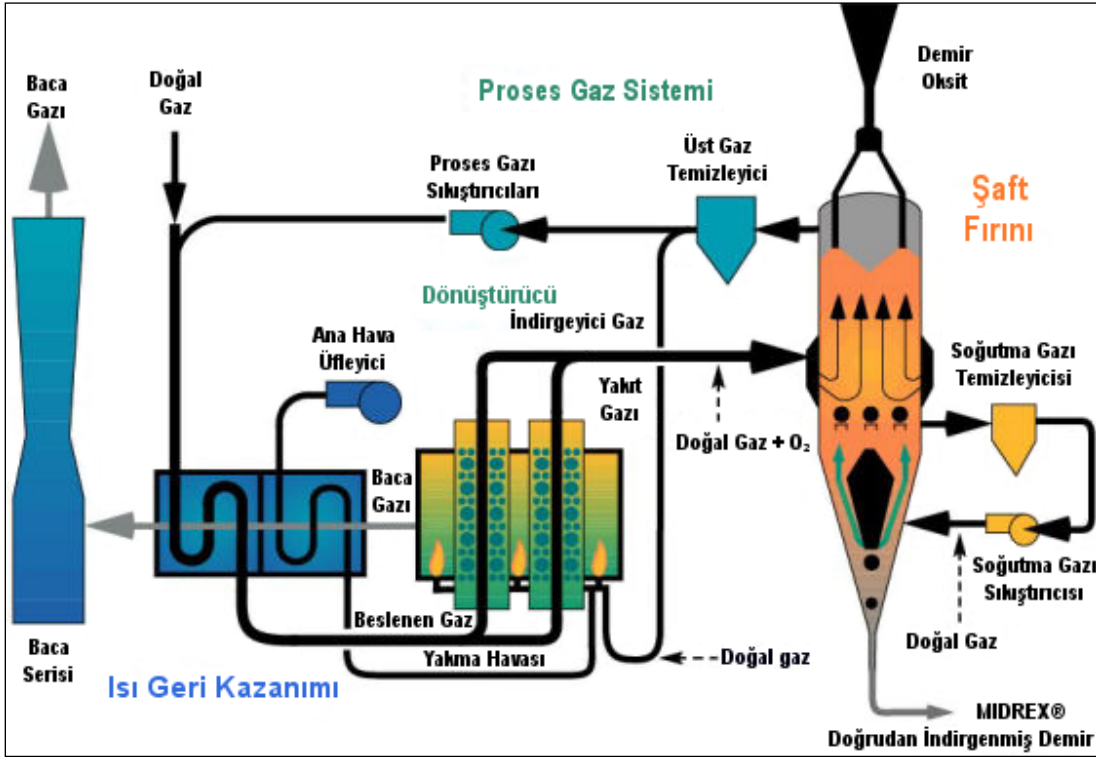
HYL 4M prosesi

HYL 4M prosesi, HYL III prosesine benzer bir sistemle çalışmaktadır. Hareketli yatağa sahip şaft fırını kullanan bu proseste, HYL III'ün aksine gaz dönüştürücü bileşeni bulunmamaktadır. Reaktörün silindirik olan üst kısmında redüksiyon ve dönüşüm reaksiyonları gerçekleşmektedir. Konik biçimi sahip alt kısım ise katı malzemelerin reaktörden deşarjını sağlamaktadır. 900 °C sıcaklığa ısıtılan indirgeyici gaz, reaktörün alt kısmından beslenir, hareketli yataktaki katılara ters yönde yukarı çıkarken indirgeme reaksiyonları ilerlemeye başlar. HYL 4M prosesi, performansı

kanıtlanmış olan HYL II ve HYL III reaktör teknolojisini kullanmaktadır. Hammadde esnekliğine ve yüksek enerji verimliliğine sahiptir [xi].

Purofer prosesi

Purofer prosesi, indirgeme işleminin şaft reaktöründe gerçekleştiği bir prosestir. Günümüzde biri İran diğeri Brezilya'da olmak üzere iki adet ticari faaliyette olan tesis mevcuttur. Proseste reaktörün üstünden beslenen şarj, indirgeyici gazın ters yönünde hareket etmektedir. İndirgeyici gazın oluşturulmasında, İran'daki tesiste doğal gazın, atık gaz ile girdiği katalitik gaz dönüşüm reaksiyonu, Brezilya'daki tesiste ise fuel oil'in oksijen ve buhar ile kısmi oksitlenme reaksiyonu kullanılmaktadır. İran'daki tesiste üretilen doğrudan indirgenmiş demir alt kısımdan deşarj edildikten sonra $5,4 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuna briketlenmektedir. Brezilya'daki tesiste ise ürün doğrudan elektrik ark fırınına beslenmektedir [x].



Şekil 4: MIDREX Prosesinin Akış Şeması.

ARMCO prosesi

ARMCO prosesi, indirgeyici reaktör olarak dikey şaft fırını kullanılmaktadır. Proseste kullanılan indirgeyici gaz, doğal gaz ve su buharının $915 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $955 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında girdiği reaksiyonlar sonucu elde edilmektedir. İndirgenecek demir cevheri şaft fırınının üstünden beslendikten sonra, yerçekimi etkisiyle reaktöre göre aşağı yönde ilerlemeye başlar. Reaktörün alt kısmında yer alan deşarj kanalı, besleme hızına uygun olan bir hızda ilerleyen taşıyıcı banda, reaktör bünyesinde üretilen doğrudan indirgenmiş demiri iletmektedir. ARMCO prosesi, bileşiminde % 66'dan fazla Fe, % 2'den az SiO_2 ve % 1'den az Al_2O_3 bulunan, 6 mm ve 18 mm boyutları arasındaki demir cevheri peletlerini kullanabilmektedir [x].

Arex prosesi

Dikey şaft fırınında indirgenmenin sağlandığı bu proseste, fırına beslenen şarj, aynı zamanda katalizör olarak görev yapmaktadır. Bu sayede indirgeme ve doğal gaz dönüşüm reaksiyonları aynı yerde gerçekleşebilmektedir. Proseste kullanılan indirgeyici gaz, doğal gaz ile işlem görmüş gaz karışımının, sıcak indirgenmiş demirin yarattığı katalitik etkiyle kısmen oksitlenmesi sonucu elde edilmektedir. Şaft fırının alt kısmında gerçekleşen bu reaksiyon sonucu ortaya çıkan indirgeyici gaz yükselirken, demir oksit şarja ön ısıtma uygulanmasını ve şarjın indirgenmesini sağlar [x].

FIOR prosesi

Akışkan yatak ortamında indirgeme reaksiyonunun yürütülmesine dayalı bir proses olan FIOR prosesi üç ana bileşenden oluşmaktadır. Kule biçimli bir yapıda yerleştirilmiş dört adet akışkan yataklı reaktörün yanı sıra, gaz dönüştürücü ve briketleyici bileşenler mevcuttur. Gaz dönüştürücüde doğal gazın, su buharıyla reaksiyonu sonucunda % 90 H₂, % 10 CO içeren indirgeyici gaz haline getirilmesi sağlanır. Sıkıştırılan indirgeyici gaz en alttaki reaktörden beslenir. FIOR prosesinde, cevher doğal gaz yanmasıyla elde edilen 800 °C sıcaklığına ön ısıtılmış reaktöre beslenir. Akışkan hale getirilen cevher, ilk aşamada en üstte yer alan akışkan yatağa iletilir. Daha sonra akışkan halde diğer reaktörlere doğru inişe geçer. Bu aşama ters yönde akış halinde olan indirgeyici gaz tarafından indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilir. Her aşamada redüksiyon derecesi artarak, son reaktörde % 91 ile % 93 arasında metalizasyona sahip demir tozları elde edilir. Tozlar dışarı alındıktan sonra 650 °C sıcaklıkta sıkıştırılarak briket haline getirilirler [x].

FINMET prosesi

FINMET prosesinde işlenen demir şarjı 12 mm'nin altındaki tozlardan oluşmaktadır. Birden fazla reaktör kullanan bu proseste işlenen tozlar ilk reaktörde 550 °C sıcaklığına ısıtılırlar. Tozların diğer reaktörlerden geçme aşamasında indirgeme gerçekleşir. Kullanılan indirgeyici gaz doğal gaz ile su buharı reaksiyonundan elde edilen CO₂ ve H₂ karışımıdır [xi]. Son reaktörü terk eden cevher tozları % 93 oranında metalizasyona sahiptirler. Bu aşamada tozlar sıkıştırılarak 5 g/cm³ yoğunluğa ve 0,5 kg ağırlığa sahip briketler haline getirilirler [xii]. Şekil 5 daldırılmış elektrotlu elektrik fırını (DEAF) entegre edilmiş FINMET altyapısına ait akış şemasına yer vermektedir.

Circored prosesi

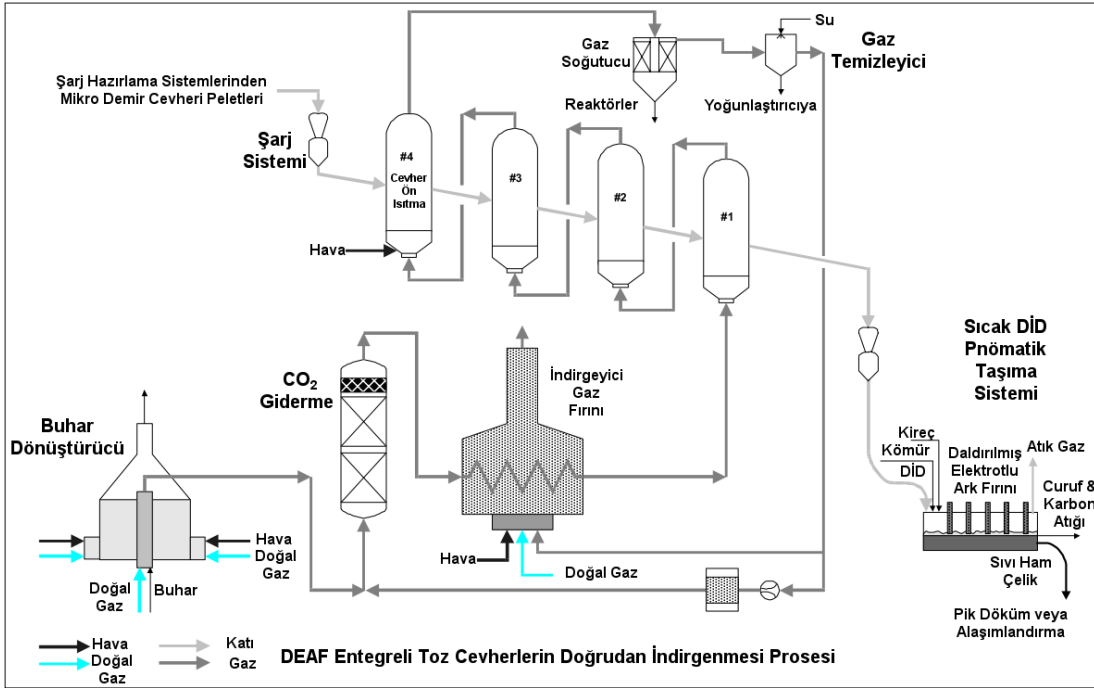
Circored prosesi, düşük indirgeme sıcaklıklarında çalışan ve indirgeyici gazın oluşumu için doğal gaz kullanan, iki aşamalı, akışkan yatağa dayalı bir prosestir. Üretim işlemi kapsamında, demir cevheri tozları kurutulup, 800 °C sıcaklığına ısıtıldıktan sonra akışkan yatağa beslenir. Proses, 4 barlık basınçta ve 630 °C sıcaklıkta yürütülmektedir. Bu düşük sıcaklık sayesinde toz tabanlı proseslerde yaşanabilecek yapışma sorunu engellenebilmektedir. Şarjın akışkan yatakta kalma süresi 15 ile 20 dakika arasındadır. Ürünler reaktörü 630 °C sıcaklıkta terk ederler ve 680 °C sıcaklığına ısıtıldıktan sonra briketlenirler. Circored prosesi düşük fiyatlı cevher tozlarının işlenmesine olanak tanıyan, düşük yatırım ve işletme maliyetlerine sahip bir prosestir [xi].

Katı indirgeyici tabanlı doğrudan indirgeme teknolojileri

Katı indirgeyici tabanlı doğrudan indirgeme teknolojileri, katı indirgeyicilerde bulunan karbonun ve gazlaşma sonucunda ortaya çıkan CO gazının indirgeyici etkisinden faydalanmaktadırlar. İndirgeme işleminin gerçekleştiği reaktörde sağlanan indirgeyici nitelikteki atmosfer ve demirli hammaddeyle fiziksel temas halindeki indirgeyicinin gerçekleştirdiği içsel gazlaşma, yüksek verimli indirgemenin gerçekleşmesine olanak tanımaktadır [**Error! Bookmark not defined.**].

SL/RN prosesi

SL/RN prosesi, doğrudan indirgenmenin içi refrakter döşeli, şarj bölümünün, deşarj bölümünden yüksek olacak şekilde eğime sahip olduğu bir döner fırında uygulanmaktadır. Gazlaşma ve indirgeme işlemleri bu reaktör içinde gerçekleşmektedir. Proses iki aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada şarj, reaktör uzunluğunun % 40'ı ile % 50'si arasında ön ısıtmaya tabi tutulur. İkinci aşama, şarjın, 1050 °C ve 1100 °C sıcaklıkları arasında bulunan indirgeme bölgesine ulaşmasıyla başlar. İndirgemeyi sağlayan Boudouard reaksiyonuna göre gazlaşan karbonun varlığıdır [xiii]. İşlem süresi yaklaşık 10 saattir. Nihai ürün % 93 oranında metalizasyona sahip olabilmektedir. SL/RN prosesi çok çeşitli demirli hammaddelerin ve indirgeyicilerin kullanılabilirdiği, yüksek ekonomikliğe sahip bir üretim yöntemidir [xi]. SL/RN prosesine ait akış şeması Şekil 6'te verilmektedir.



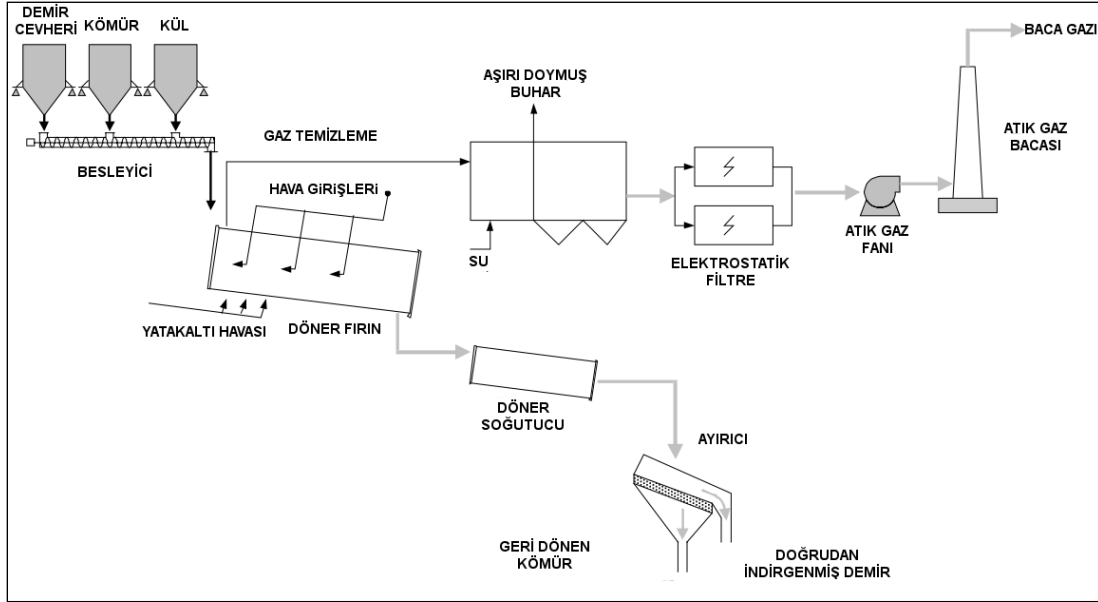
Şekil 5: Daldırılmış elektrotlu ark fırınıyla entegre edilmiş FINMET tesisine ait akış şeması [xi].

TDR Prosesi

TDR (Tisco Direct Reduction) prosesi, Hindistan merkezli çok uluslu bir şirket olan TATA Group bünyesinde faaliyet gösteren TATA Sponge Iron Ltd. tarafından geliştirilmiş bir teknolojidir. Döner fırında gerçekleştirilen bu proses hammadde olarak demir cevheri ve koklaşmayan kömür kullanılmaktadır. Fırın sıcaklığının 950 °C - 1050 °C sıcaklıkları arasında tutulması ve reaksiyon için gereken ısının sağlanması kömür tarafından gerçekleştirilmektedir. Demir cevherinin indirgenmesi ve döner fırının ardından soğutucuda 100 °C sıcaklığına soğutulması 10-12 saat içinde gerçekleşmektedir. Kömür yanması ve CO oluşumunun kontrolü fırına çıkış kısmından, çeperde yer alan ikinci hava üfleyicileri ve ön ısıtma bölgesine yerleştirilen hava enjeksiyon nozullarından uygulanan hava enjeksiyonu ile sağlanmaktadır [xiv]. TDR prosesine ait akış şeması Şekil 7'te yer almaktadır.

CODIR prosesi

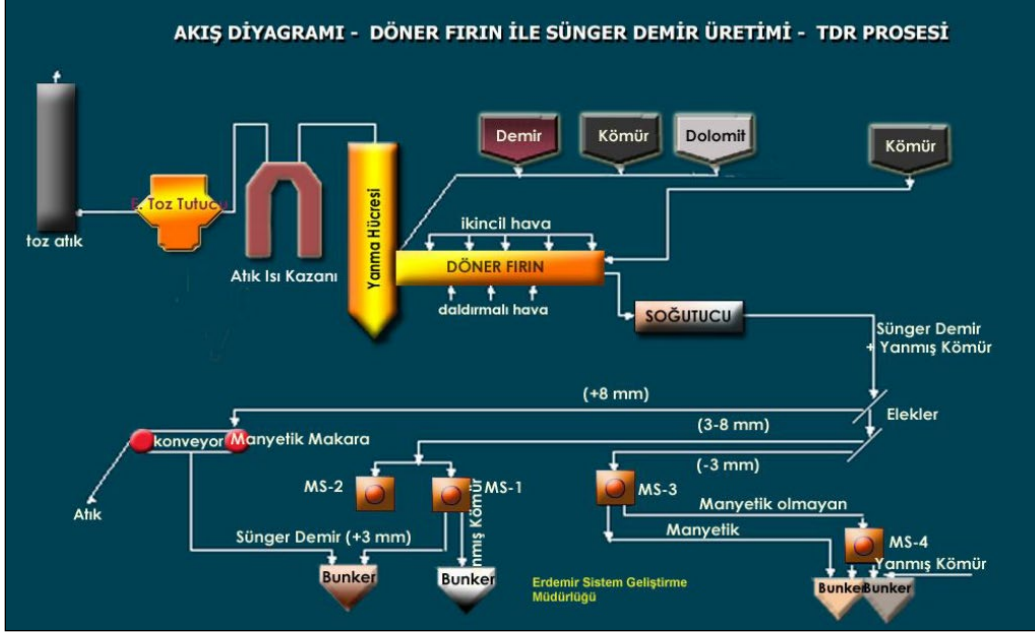
CODIR prosesinde, SL/RN prosesine benzer şekilde, indirgeme reaktörü olarak eğimli bir döner fırın kullanılmaktadır. Döner fırın uzunluğunun % 25 ile % 40 arasındaki bölümü ön ısıtmaya yöneliktir. Reaktöre sağlanan ısı deşarj bölgesinde kömür tozlarının yakılmasıyla karşılanmaktadır. Isının korunması için fırın boyunca yer alan kanallarda hava üflenmektedir. Bu sayede reaktör uzunluğu boyunca 95 °C - 1050 °C arasında yer alan bir sıcaklık profili elde edilmesi mümkün olabilmektedir. CODIR prosesinde, reaktör deşarj bölgesinden beslenen 5 mm - 35 mm arasında tane boyutuna sahip kömürün yakılması sayesinde, kömürde yer alan uçucu maddeler, ters akım prensibine göre uygulandıkları için, yüksek verimle kullanılabilirler [xiii].



Şekil 6: SL/RN prosesinin akış şeması [xi].

Redsmelt prosesi

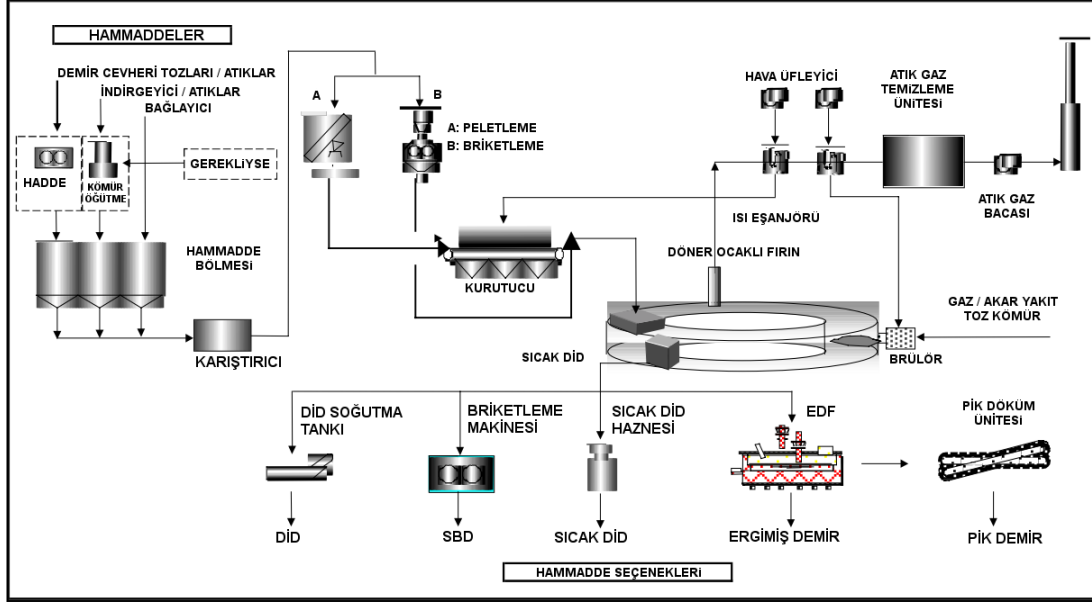
Redsmelt prosesinde, demir cevheri, indirgeyici ve bağlayıcıdan yapılmış olan yaş peletler döner ocaklı fırın ortamında indirgenmektedir. Peletler, döner ocaklı fırında içinde 30 kg/m²'lik bir katman halinde yerleştirilirler. 1370 °C sıcaklığındaki döner ocaklı fırında 12 dakika ile 18 dakika arasında işlem gören peletler sırayla kurutulma, kömür gazlaşması ve indirgeme aşamalarından geçmektedirler. Demir oksit ve karbonun yüksek sıcaklıktaki yakın teması sayesinde yüksek reaksiyon hızı elde edilebilmektedir. Metalik hale gelmiş demirin geri oksitlenmesini engellemek amacıyla peletlerin fırındaki bulunacakları son bölge, oksitlenme için gerekli stokiometriyi sağlayamayacak atmosferde tutulmaktadır. İşlem sonucu elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, daldırılmış elektrotlu ark fırınında ergitilerek sıcak metal haline getirilir. Redsmelt prosesi, demir cevheri tozlarını, çeşitli katı indirgeyiciler birlikte kullanabilen, düşük işlem süresine sahip bir proses olarak öne çıkmaktadır [xi].



Şekil 7: TDR prosesinin akış şeması [xiv].

1.1.1.1 FASTMET prosesi

FASTMET prosesinde, demir cevheri tozların veya demir içeren atık maddelerin, toz halindeki kömürle peletlenmesiyle elde edilen yaş peletler döner ocaklı fırında indirgenmektedir. Proseste, yaş peletler kurutulduktan sonra döner ocaklı fırına beslenir. Döner ocaklı fırın içine farklı bölgelerde çeşitli sayıda brülörler bulunmaktadır. İlk bölgede üç, ikinci bölgede beş, üçüncü bölgede ise yine üç adet brülör bulunmaktadır. Üçüncü bölgeye ulaşan şarj, su soğutmalı plakayla 1000 °C - 1200 °C arasındaki sıcaklığa soğutulur [xi]. En fazla 1280 - 1350 °C sıcaklıklarına ulaşan şarjın fırında bulunma süresi 6 - 10 dakikadır. Bu süre zarfında demir oksidin % 85 - 95'i metalik demire dönüştürülür. Nihai ürünün istenilen metalizasyona sahip olması için karbon içeriği ayarlanabilir [xv]. Elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, azot ile yıkanan transfer haznelere alınır veya doğrudan elektrik ark fırınına beslenerek ergitilir. FASTMET sistemiyle birlikte kullanmak için tasarlanan FASTMELT, tek fazlı, su soğutmalı çatıya sahip bir elektrik ark fırınıdır. Tamamen sıcak doğrudan indirgenmiş demir şarjı kullanarak FASTIRON olarak tanımlanan karbon içeren ergimiş demir üretimini gerçekleştirmektedir [xi]. FASTMELT tesisinde kullanılan elektrik ark fırını, geleneksel daldırılmış elektrotlu ark fırınlarından farklılıkları nedeniyle, elektrik demir üretme fırını (Electric Ironmaking Furnace - EIF) olarak adlandırılmaktadır. FASTMET tarafından üretilen doğrudan indirgenmiş demirin özelliklerin yola çıkılarak tasarlanan bu fırın, FASTMET ürününün yüksek verimle ergitilmesi, gang giderilmesi, kalıntı demir oksitlerin metalik demire indirgenmesi, kükürt giderme ve kesintisiz çalışma olanaklarını sağlamayı amaçlamaktadır [xvix]. Şekil 8'te FASTMET prosesine ait akış şemasına yer verilmektedir.



Şekil 8: FASTMET Prosesinin Akış Şeması [xvi].

ITmk3 prosesi

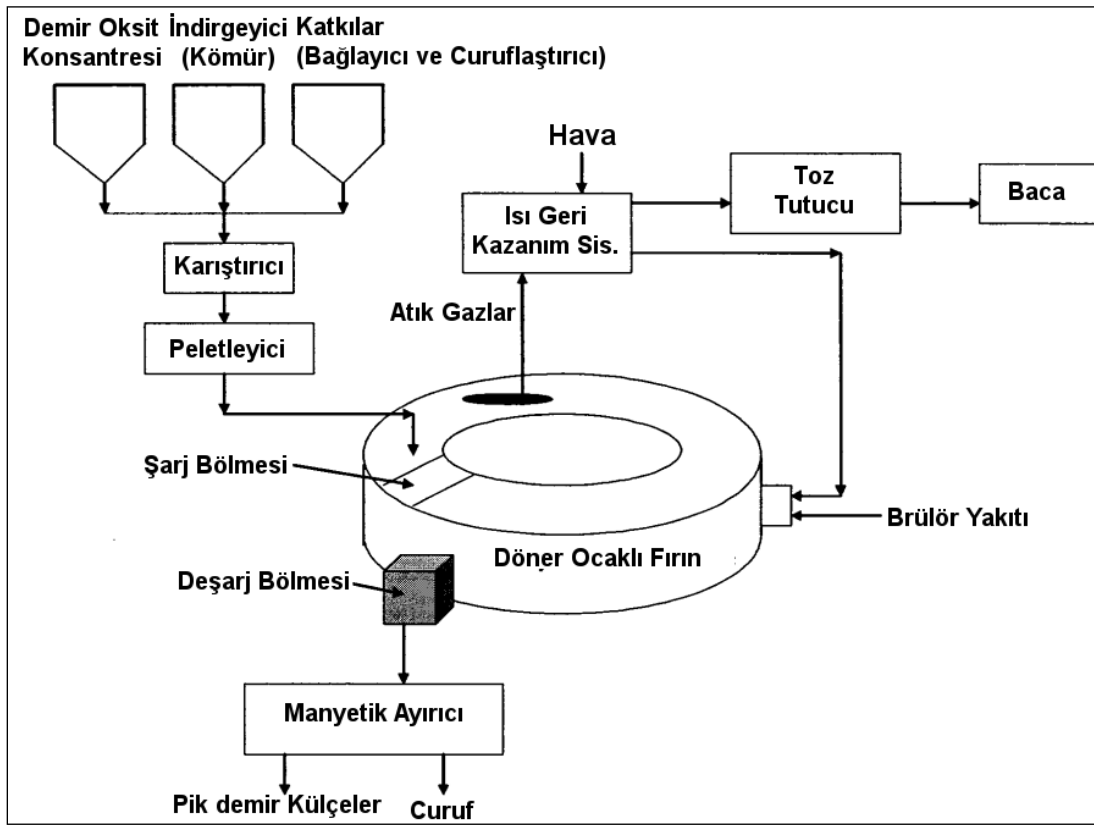
ITmk3 prosesi, FASTMET prosesine benzer şekilde, demir cevheri, indirgeyici ve bağlayıcıdan oluşmuş peletlerin döner ocaklı fırında indirgenmesini ve sonraki aşamada ergitilmesini içermektedir. Ham peletler kurutulduktan sonra, 17 - 19 mm arasında boyutlara sahip olanlar işlem görmek üzere ayrılırlar. Döner ocaklı fırına yerleştirilen peletler 1350 °C sıcaklığa ısıtılırlar. Bu aşamada kömür gazlaşması ve indirgeme reaksiyonları gerçekleşir. Yüksek sıcaklık ve demir oksit ile karbonun yakın teması sayesinde yüksek reaksiyon hızı elde edilmesi mümkündür. Elde edilen ürün, yüksek metalizasyona sahip, içi boş demir kabuk yapısına sahiptir. Yapının içinde ergimiş curuf bulunmaktadır. Bu ürün, sıcak haldeyken ergitme ünitesine gönderilir. Bu aşamada sağlanan ek ısıtma ile, demir kabuk dağılarak, ergimiş demir damlacıkları oluşur. Bu damlacıkların birleşmesiyle elde edilen külçe tamamıyla curuftan ayrılmış durumdadır [xi]. ITmk3 prosesi, EAF tesislerinde kullanılmak üzere, pik demir niteliğinde hammadde üretilmesi için uygundur. Proses ürünlerinin oksidasyona uğramamaları, taşınma sırasında özel muamele gerektirmemeleri ve EAF'ye sürekli biçimde beslenebilmeleri prosesin avantajları arasındadır [xvii]. Şekil 9, ITmk3 prosesine ait basitleştirilmiş bir akış şemasına yer vermektedir.

Inmetco prosesi

Inmetco prosesi, döner ocaklı fırın ortamında demir cevheri tozları, demir atığı taşıyan malzemeler ve toz kömürden imal edilmiş peletlerin indirgendiği bir prosestir. Sisteme beslenen şarj, 250 µm altında boyuta sahip demirli hammadde ile % 25 oranının altında uçucu madde içeren kömür, odun kömürü veya kok tozlarından üretilmiş peletler biçimindedir. Peletler üç katman oluşturacak şekilde döner ocaklı fırına yerleştirilirler. Döner ocağın içinde bulunan brülörler peletleri 10 -15 dakika boyunca 1250 °C - 1300 °C sıcaklıklarına ısıtmaktadırlar. Brülörler, fırın alanının üçte birinin ısıtma, üçte ikisinin indirgeme bölgesini olmasını sağlayacak biçimde yerleştirilmişlerdir. Elde edilen doğrudan indirgenmiş demir, transfer hazneleriyle tutulabilir veya doğrudan elektrik ark fırınına beslenebilir. Inmetco prosesinin sunduğu avantajlar, demir cevheri tozlarının hammadde olarak kullanımı, farklı türlerde indirgeyici kullanılabilirliği ve kısa işlem süresi olarak sıralanabilmektedir [xi].

Corex prosesi

Corex prosesi, gazlaştırma - izabe ünitesi ile dikey şaft fırınının birlikte kullanılması prensibine dayanmaktadır. Şaft fırınına beslenen parça cevher veya pelet biçimindeki şarj indirgenmesi, gazlaştırma - izabe ünitesinde yakılan kömürlerden sağlanan indirgeyici gazın katı şarjın ters yönünde hareket etmesiyle mümkün olmaktadır. Kömürlerin gazlaşması işlemi, gazlaştırma - izabe biriminin üst kısmında bulunan akışkan yatakta gerçekleşmektedir. Kısmen indirgenen şarj, devamlı bir şekilde gazlaştırma - izabe ünitesine beslenmekte ve indirgeme reaksiyonunun devam etmesi ve şarjın ergimesi sağlanmaktadır. Elde edilen curuf ve ergimiş demirden 150 -180 dakikada bir döküm alınmaktadır. Ürünün metalizasyon oranı % 95, karbon içeriği ise % 2 - % 5 civarındadır. Corex prosesi kok kullanımı olmaksızın izabe gerçekleştirme olanağı sunan bir teknoloji olma özelliği taşımaktadır. Proses sonucu ortaya çıkan atık gazlar depolanıp satılabilmekte veya yeniden değerlendirilebilmektedirler [iv].



Şekil 9: ITmk3 prosesine ait basitleştirilmiş akış şeması [Error! Bookmark not defined.].

Finex prosesi

Finex prosesi, pelet ve sinter imali sırasında ortaya çıkan tozlardan faydalanmak amacıyla geliştirilmiş bir prosestir. Corex prosesine benzer bir altyapıya sahip olan bu sistemde şaft fırının yerini dört adet akışkan yataklı reaktör almıştır. Finex prosesiyle işlenecek olan maksimum 8 mm boyutundaki demir oksit tozları, akışkan yataklı reaktörlerde kurutulup indirgendikten sonra, Corex prosesinde de yer alan gazlaştırma - izabe ünitesinde izabe işlemine tabi tutulmaktadır. Akışkan yatakları terk eden tozlar ortalama % 85 oranında indirgenme derecesine ulaşmışlardır. İndirgeme işlemini gerçekleştiren gaz, gazlaştırma - izabe ünitesinde kömürün yakılmasıyla üretilmektedir. İndirgenen demir oksit tozları ve kömür tozları, gazlaştırma - izabe ünitesine

beslenmeden önce birbirlerinden bağımsız briketler haline getirilirler. Bu işlem yatak geçirgenliği ve reaktör için uygun çalışma şartları sağlanması açısından gereklidir [**Error! Bookmark not defined.**].

Hismelt prosesi

Hismelt prosesi, ilk indirgeme reaksiyonunun gerçekleştiği ön indirgeme sistemi ve nihai indirgeme ve izabenin gerçekleştiği indirgeme izabe reaktöründen meydana gelen bir altyapıya gereksinim duymaktadır. Prosesin ilk aşamasında ön indirgeme sisteminde % 22 oranında indirgenen demir cevheri 850 °C sıcaklıkta indirgeme izabe reaktörüne beslenir [iv]. Proses, indirgeyici gaz üretimi için çeşit tiplerde koklaşmayan kömür kullanabilmektedir. Bununla birlikte kullanılan kömürdeki uçucu madde oranının % 38'den fazla olması durumunda ortaya çıkan uçucu bileşikler nedeniyle enerji kaybı sorunu ortaya çıkabilmektedir. Nihai indirgeme ve izabe için gereken enerji, şarjla birlikte izabe reaktörüne beslenen kömürün gazlaşma ve yanma reaksiyonlarından elde edilmektedir. Bu reaktöre daha fazla enerji sağlanması amacıyla 1200 °C sıcaklığında ön ısıtılmış hava da enjekte edilmektedir [**Error! Bookmark not defined.**].

Görüldüğü gibi çeşitli hammaddelerle çalışabilecek, farklı türde ürünler ortaya çıkartabilen, var olan tesislere yardımcı tesis olarak kurulabilecek veya tek başlarına alternatif üretim olanağı sağlayabilecek doğrudan indirgeme teknolojileri mevcuttur. Ekonomik ve lojistik koşulların etkin biçimde değerlendirilmesi sonucunda, ticari uygulanabilirliği olan teknolojilere dayalı olacak biçimde kurulan bir doğrudan indirgeme tesisinin, yüksek ekonomikliğe sahip olacak biçimde faaliyet göstermemesi için belirgin bir neden yoktur.

[ⁱ] **Fortini, O.**, 2003. Renewable Energy Steelmaking - On a New Process for Ironmaking, *PhD Thesis*, Carnegie Mellon University.

[ⁱⁱ] **Sun, S. S.**, 1997. A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites, *PhD Thesis*, McMaster University.

[ⁱⁱⁱ] **Halder, S. and Fruehan, R. J.**, 2008. Reduction of Iron-Oxide-Carbon Composites: Part I. Estimation of the Rate Constants, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **39B**, 784-795.

[^{iv}] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.**, 1996. Direct Smelting and Alternative Processes for the Production of Iron and Steel. *International Journal of Energy Research*, **20**, 1103-1128.

[^v] **Chellan, R., Pocock, J. and Arnold, D.**, 2005. Direct Reduction of Mixed Magnetite and Coal Pellets Using Induction Heating. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **26**, 63-76.

[^{vi}] **Babich, A., Senk, D. and Gudenau H. W.**, 2006. Coke Quality for a Modern Blast Furnace. *Proc. 4th Int. Congress on the Science and Technology of Ironmaking*, Osaka, Japan, November 26-30.

-
- [^{vii}] **Pichestapong, P.**, 1997. Non-coke Smelting Reduction of Iron Ores: Process Modeling. *PhD Thesis*. University of Washington.
- [^{viii}] **Gudenau, H.W., Senk, D., Wang, S., De Melo Martins, K and Stephany, C.**, 2005. Research in the Reduction of Iron Ore Agglomerates Including Coal and C-containing Dust, *ISIJ International*, **45** (4), 603-608.
- [^{ix}] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.**, 1996. Developments in Iron and Steel Making, *International Journal of Energy Research*, **20**, 69-91.
- [^x] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.** 1996. Gas-Based Direct Reduction Process for Iron and Steel Production. *International Journal of Energy Research*, **20**, 157-185.
- [^{xi}] **Lockwood Greene**, 2000. Ironmaking Process Alternatives Screening Study - Volume I: Summary Report.
- [^{xii}] **Lucena, R., Whipp, R. and Albarran, W.** 2006. The Orinoco Iron FINMET® Plant Operation, *STAHL 2006 Crossing Frontiers*, Düsseldorf, Germany, November 9-10.
- [^{xiii}] **Zervas, T., McMullan, J. T. and Williams, B. C.**, 1996. Solid-Based Processes for the Direct Reduction of Iron, *International Journal of Energy Research*, **20**, 255-278.
- [^{xiv}] **Ereğli Demir ve Çelik Fab. T.A.Ş. Teknik Hizmetler Genel Müdür Yardımcılığı**, 2004. Yerli Cevherlerin Kullanımının Geliştirilmesi Entegre Projesine Yönelik Hindistan'a Yapılan İnceleme Gezisi Raporu.
- [^{xv}] **Hoffman, G. E. A.**, 2000. A Closer Look at FASTMET® and FASTMELT®, *2000 Electric Furnace Conference Proceedings*.
- [^{xvi}] **McClelland, J. M., Jr.**, 2002. FASTMET®: Proven Process for Steel Mill Waste Recovery, *Ironmaking Conference Proceedings*.
- [^{xvii}] **McCelland, J.**, 2002. Not All RHF's Are Created Equal, *Direct From Midrex*.
- [1] **Anameric, B.**, 2007. Pig Iron Nugget Process. *PhD Thesis*, Michigan Technological University.
- [4] **Corbari, R.**, 2008. On a New Ironmaking Process to Produce Hydrogen and Reduce Energy Consumption, *PhD Thesis*, Carnegie Mellon University.
- [17] **Pichestapong, P.**, 1997. Non-coke Smelting Reduction of Iron Ores: Process Modeling. *PhD Thesis*. University of Washington.