



Fakir Demir Cevheri Çamur Atığının / Limonit Kumu ve Dökümhane Atığı Demir Balçığının Biyoçar ile Mikrodalgada Redüklenmesi

Yıldırım İsmail TOSUN ^{1*}

¹Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 73000, Şırnak

*Sorumlu Yazar (Corresponding author): yildirimismailtosun@gmail.com

Özet

Bu yöntem ile demir atık çamurlarından, dökümhanelerin yaş fakir demir atıklarından ve fakir demir cevherinden faydalanılması, demirin ve hatta atığın içerisindeki kalay, krom, kobalt ve nikel gibi diğer değerli metallerin geri dönüştürülmesi mümkün olmaktadır. Bu çalışmada fakir demir cevherlerinin mikrodalga destekli indirgeme, konsantrasyon ve ön indirgeme ardışık olarak uygulanmaktadır. Şırnak'ın düşük dereceli limonit ve hematit demir cevherleri ile Türkiye'nin Doğu Anadolu bölgesine ait fakir demir cevherleri için mikrodalga etkili bir indirgeme yöntemi araştırılmıştır. Bu çalışmada Şırnak'ın fakir demir cevherlerinde yoğunluğa ve indirgenmeye bağlı kabarcıklı yatakta mikrodalga indirgenmesi ardışık proseslerle incelenmiştir. Demir cevher atık şamları ve dökümhane çamurlarının, fakir limonit cevherlerinden demirin kazanımı, 9/1 besleme/çar ağırlık oranında kömür ve odun kömürüyle briketleme sonrasında bir karışım kompostunda değerlendirilebildiği belirlenmiştir.

Derleme Makalesi

Makale Tarihesi

Geliş Tarihi : 27.02.2024
Kabul Tarihi : 10.04.2024

Anahtar Kelimeler

Mikrodalga indirgeme
atık demir
limonit bulamaçları
mikrodalga
demir cevheri kompostları

Microwave Acted Reduction of Poor Iron Ore/Limonite Fine and Iron Waste Mix with Biochar

Abstract

On this method, it is possible to benefit from iron waste sludge, wet poor iron waste of foundries and poor iron ore, and to recycle iron and even other precious metals such as tin, chromium, cobalt and nickel in the waste. In this study, preparation and microwave-assisted reduction, concentration and pre-reduction of poor iron ores were applied sequentially. The microwave effective reduction method was detailed investigated for the low-grade limonite and hematite iron ores of Şırnak Province and the poor iron ores of the Eastern Anatolian region of Turkey. In this study, density- and reduction-dependent bubble bed microwave reduction in the poor iron ores of Şırnak was investigated with sequential processes. It has been determined that iron ore waste slimes and foundry sludges can be evaluated in a mixture compost after the recovery of iron from poor limonite ores and briquetting with coal and charcoal at a feed/char weight ratio of 9/1.

Review Article

Article History

Received : 27.02.2024
Accepted : 10.04.2024

Keywords

Microwave reduction
waste ferrite
limonite slurries
microwave
iron ore composts

1.Giriş

Türkiye'nin zengin demir cevheri rezervleri yaygın olarak Divriği, Bingöl, Kayseri bölgelerinde bulunmaktadır (Yıldız, 2010; Kermen, 2019; TÇÜD, 2020). Bu kaynakların yanı sıra Kesikköprü, Balıkesir ve Adapazarı'nda da farklı tipte düşük tenörlü demir cevheri kaynaklarının mevcut olduğu görülmektedir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Bitlis, Şırnak, Hakkari gibi yaygın yerlerde düşük kaliteli fakir demir cevheri yatakları demir üretiminde değerlendirilebilirliği üzerine belirli miktarda araştırılmıştır (Yıldız, 2010). Erdemir Fabrikası OYAK, Ereğli ve İskenderun'daki İsdemir Fabrikasında sırasıyla, 4 demir yüksek fırını ve 2 EAF'de pik demir üretimi ithal demir cevheri ve ithal hurda çelik kullanılarak yaklaşık olarak 28 milyon ton pik olarak yapılmaktadır (TÇÜD, 2020). Bu nedenle kalitesiz ve ucuz demir cevherlerinin değerlendirilmesi ülkede cevher hazırlama ve konsantratör birimlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bitlis, Doğu Anadolu ve Güneydoğu Anadolu'nun Şırnak, Hakkari illerinde % 25-42 gibi düşük tenörlü Fe içeren limonit cevheri yatakları bölgede kazılarak çimento hammaddesi olarak ticareti yapılmıştır. Ancak bu fakir demir cevheri kullanımı için yüksek fırınlarda değerlendirme öncesi uygun bir zenginleştirmenin belirli boyut sınıflandırmasından sonra gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Hazırlık, yoğunluğa dayalı ayırma, manyetik ayırma ve kömür gazı kullanılarak redükleme olarak gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir (Tosun, 2018). Bu çalışmada detaylı olarak

mikrodalga ile etkinleştirilmiş ön cevher indirgemesini takip ederek, kömür gazı ile akışkan yataklı ortamda indirgeme işlemi kullanılmaktadır. Bu önerilen yöntem fakir cevherlerin redüklenmesinde avantajlı bir işlem haline gelmektedir.

1.1.Demir cevheri peletleme ve sinterleme

Demir cevheri öncelikle konsantre edilir. Kilitli gang mineralinden hematit serbestleşmesi, 100 mikron boyutunun altındaki ince boyutlara kadar kırma ve öğütme yoluyla ufalamayı gerektirmiştir. İnce boyutdaki toz konsantre yüksek tenörlü ve kalitede peletlenerek satılmaktadır ve EAF'de kullanılmaktadır (JSI, 2018; WSI, 2019) veya hurda yerine sünger demire indirgenerek değerlendirilir (SIMA, 2017; SIMA, 2020). 1 mm'nin altındaki ince boyutlar yüksek fırında pik demir üretimi için uygun değildir. İnce demir cevherleri 12-16 mm'lik topaklara peletlenir veya 1-8 mm'lik demir konsantresi granüllere sinterlenmektedir. Peletleme, % 8-10 nemde, neredeyse % 1 bentonit bağlayıcı içeren ince zenginleştirilmiş demir cevherlerinin bilya topakları haline getirilmesi için tamburların kullanıldığı bir boyut büyültme yöntemidir. Böylelikle demir cevher tozları yüksek fırınlarda gaz geçisini mümkün kılan yatak oluşturabilmektedir. Ayrıca bu granüllerin, ASTM standardına göre yüksek mukavemet için 250 kg cm⁻² lik dayanıma ve kimyasal olarak en az toplam % 65 Fe içeriğinde fırında pişirilen 12-16 mm boyutunda sınıflandırılmış peletler olarak yüksek fırında değerlendirilmesi arzu edilmektedir. (Tablo 1), (TÇÜD, 2020).

Tablo 1. Yüksek fırında demir üretim için istenen peletin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Yapısı	Fiziksel Özellikleri		
Fe	65.5	+ 16mm	3.0%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	4.20	+ 8 mm - 16 mm	92.0%
P	0.05	- 5 mm %	4.0
S	0.01	Drum index, + 6.3 mm	94.0%
MgO + CaO	1.25	Wear index, - 5 mm	5.0%
Ti	2.0	Compress strength, kg/pellet	250
Mn	2.0	Bulk density, g cm ⁻³	2.1
Na ₂ O	0,15		
K ₂ O	0,15		
Basicity	0.30		

Peletlerin kimyasal içeriği sünger demir üretimi için önemlidir. Sünger demirde kullanılan peletlerin genel kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Sünger demir üretimi için peletlerden gerekli indirgeme ve fiziksel özellikler

Şişme İndeksi	max. 15%
İndirgenme	93%
İndirgenme sonrası, kg/pellet	50
Baziklik	0.30

1.2. Atık demir cevheri, şlam atığı ve döküm tesisi atık çelik şlamı

Türkiye'deki çimento fabrikaları ve yüksek fırın, EAF gibi yüksek kapasiteli demir ve çelik üretim tesisleri, hadde demir üretim işlemlerinde açığa çıkan demirli toz yaş çamursu atıkların değerlendirilemeyerek atılması günümüzde milyonlarca ton fırın atık sahalarının oluşmasına neden olmuştur. Bu Fe metalini içeren toz atıkların dökümde değerlendirilememesi veya demir üretim fırını maliyetlerinde geri dönüşüm sağlanamamaktadır. Bu toz boyutu

nedeniyle fırınlara beslenemeyen atık demir cevheri çamurları stok yığınlarımızın kirlenmesine neden olmaktadır. Ülkemizde on yıllar içerisinde toplam 100 milyon tona ulaşabileceği ön görülmektedir (WSI, 2019; TÇÜD 2020). Zayıf limonitik ve sideritik demir cevherleri ve titanlı cevher tozları, aşağıdaki Tablo 5'te verildiği gibi kimyasal bileşenleri içermekte olup, daha yüksek stok yığınlarına ulaşabilmektedir ve çimento fabrikalarında 1-4 mm'nin altında değerlendirilebilmektedir.

Tablo 3. Zayıf demir cevheri tozlarının ve yüksek fırın demir üretimi ve çelik üretimi çamuru ve toz atıklarının kimyasal özellikleri

Kimyasal yapı	Ereğli Çelik Metal Şlamı	Sideritic Hekimhan Cevh	Stream Kızılsu Kumu	Limonitic Uludere Cevh	Ore	İtabaritik Uludere Cevh
Fe	45	35.5	19.0%	45.5		23.0%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	4	24.20	32.0%	4.20		32.0%
P	2	0.15	2.0	0.05		0.5
S	0,01	0.01	0.01%	0.01		0.01%
MgO + CaO		7.5	44.0%	11.25		5.0%
Ti	1	1.0	0,50	1.0		1,5
Mn	1	1.0	1.1	1.0		2.1
Na ₂ O		0,15	1,1	0,1		2,1
K ₂ O		0,15	1,2	0,1		1,2
Basicity		0.30	0,5	1.70		0,1

1.3. Demir cevheri konsantrasyonu ve sonrası indirgeme

Demir cevherinin sinterlenmesi veya peletlenmesi, ağırlanmış kaynaklardaki Ti ve Mn gibi istenmeyen içeriklerin azaltılmasına yönelik yüksek kalitelerin hazırlanması için gereklidir. Bazı zayıf demir cevherlerinin değerlendirmede öngörülen manyetik konsantrasyona ihtiyacı vardır. Ancak yoğunlaştırma üniteleri, demir cevherinin madencilik maliyetinin üzerinde hazırlama maliyeti adına maliyeti artırmaktadır. Geliştirilen flotasyon yöntemini kullanan hazırlama maliyeti, zayıf hematitli demir cevheri için yaygın olarak kullanılan anyonik flotasyonu veya ters anyonik flotasyonu yönlendirir (Feuersternau, 1967; Krishnan ve ark., 1984; DeVaney, 1985; Yang, 1988) Peletleme öncesinde hematit çamurlarından yüksek dereceli demir cevherlerine kadar ıslak manyetik ayırma yaygın olarak kullanılır. 12 mm'lik pelet, Hindistan'da yüksek fırına besleme için uygun, yüksek kaliteli bir malzemeydi (SIMA, 2017) Türkiye'de ithal edilen 19 milyon ton hurda, EAF'deki dökme çeliği azalttı ve yaklaşık 12 milyon ton demir cevheri, yerel düşük tenörlü limonitik demir cevherlerimizin konsantre edilip peletlenmesi yerine BF yapımında pik demire dönüştürülmüştür. Hindistan'daki doğrudan indirgenmiş cevher tesislerinin kapasiteleri 4 milyon ton değişiklik göstermiştir. Çelik üretimi için demir cevherlerinin doğrudan indirgeme yöntemi giderek daha önemli hale geliyor (SIMA, 2020). Redüklemenin avantajlı ve ucuz olması, başta doğalgaz, kömür gazı, kok gazı, kaya gazı, indirgeyici olarak kullanılan akaryakıt gibi sıvı yakıtların özellikle 600°C'nin üzerinde olmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklıklarda

doğrudan ark ocağına DRI sıcak şarjı düşük enerji gereksinimi gerektirmiştir. DRI cevherleri, EAF'lerde kolaylıkla ham çeliğe dönüştürülür ve hurda eritme sıcak işlemine getiren % 100 DRI beslemesi ile ekonomiktir (SIMA, 2017). Doğrudan indirgenmiş demir cevheri sonrası yaş manyetik konsantrasyon, çeşitli yerli demir kaynakları ile daha düşük maliyetle yüksek kaliteli demir cevheri için yaygın olarak tercih edilmiştir. Yaş manyetik ayırma ile yabancı maddeler bile alt akımdan konsantratör ünitesinde tutulmadan atılır. Yeterince redüklenmiş pelet üretiminde dikey şaftlı fırınlar kullanılmıştır (Melcher 1963; Fine ve ark., 1970; Rehder, 1983; Ramachandra Rao, 2006; Kumar ve Patel 2009; SIMA, 2017). Redüklenmiş fakir hematit kuşlarının değerlendirilmesi, Hindistan'da peletlemenin redüklenmesi olarak benimsenmiştir. Fakir demir cevherleri, kömür gazı veya çelik üreten baca gazı ile sinter olarak ızgara redüksiyonuna tabi tutulur. Nihai peletler yüksek kalite olduğundan, sünger demir üretimi amacıyla toplam % 85 Fe içeren nihai peletler önerilmiştir. Kömür, kok tozu ve kömür gazı (Kumar ve Patel, 2009), Şekil 1'de görüldüğü gibi 1000°C sıcaklıkta yaklaşık 600°C'de CO gazının % 30'un üzerinde reaksiyona sokulmasıyla yönetilen indirgemedir kullanılır. Akışkan yatak reaksiyonlarında sıcaklık profili değişmektedir. Bu nedenle kabarcıklı yatak reaksiyonu, demir cevheri reaksiyonlarının kömür ve kömür gazı ile uzun süre indirgenmesinde başarılıdır. Demir cevheri granüllerinin kömürün CO gazı ile fraksiyonel indirgenmesi Denklem 1 ile yönetilir (Small, 1981; Subhasissa, 2009) Frossling Denklemi kütle transfer katsayısını tanımlar ve indirgeme oranı Denklem 2-5'e göre belirlendi.



$$k_f = \frac{D}{d} (2 + 0,55 \text{Re}^{1/2} \text{S}^{1/3}) \quad (2)$$

$$D = 3,7104 \cdot 10^{-5} T^{1,75} \quad (3)$$

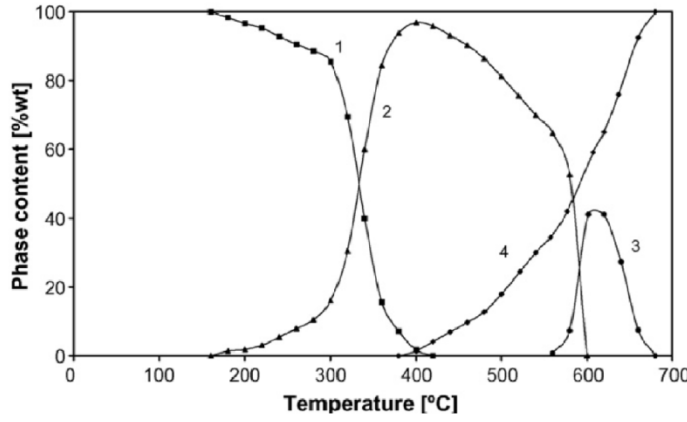
$$p_{\text{H}_2} = 2,2656 \cdot 10^{-5} T^{0,75} \quad (4)$$

Eşitlik (1) Reaksiyon denge sabiti K

$K_{\text{reduction}} = p_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}^3 a_{\text{Fe}/\text{FeO}}/p_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}^3$; $K = e^{(18,76 - 20,52 \cdot 10^3/RT)}$ ve kinetik hız sabiti katsayısı (k_r) at i fraksiyonel difüzyon modeline göre hız sabiti k_r

$$k_r = e^{(5,67 - 9,92 \cdot 10^3/RT)} \quad (5)$$

olarak belirlenmektedir.



Şekil 1. Demir Cevheri İndirgemesinde Fe-FeO'nun %2H₂ gazına göre sıcaklığa göre dağılımı (1) Fe₂O₃; (2) Fe₃O₄; (3) FeO; (4)Fe

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Cevher hazırlama: gravite, yaş manyetik ayırma, pnömatik jet yüzdürme ve kolon yüzdürme

Şırnak Kızılsu nehri kumları, kırmızı çamur halinde gözlenen demirin yaklaşık % 17'sini, % 25'i ise hematiti içermekte olup, yüksek miktarda kireçtaşı kumu 5 km boyunca Dicle nehrine taşınmıştır. Nehir çamurunun 100 mikron boyutunun % 76'nın üzerinde ağırlık oranına ulaşması nedeniyle manyetik ayırma yerine yüzdürme yöntemiyle işlenmesi gerekmektedir. Şekil 2'te gösterildiği gibi önerilen yüzdürme ünitesi, daha ağır cevheri farklı yoğunluktaki hematit çamurunu ayırmak için tercih edilmiştir. Ayrıca su püskürtmeli yatakta gravite zenginleştirmede Floatex Yoğunluk

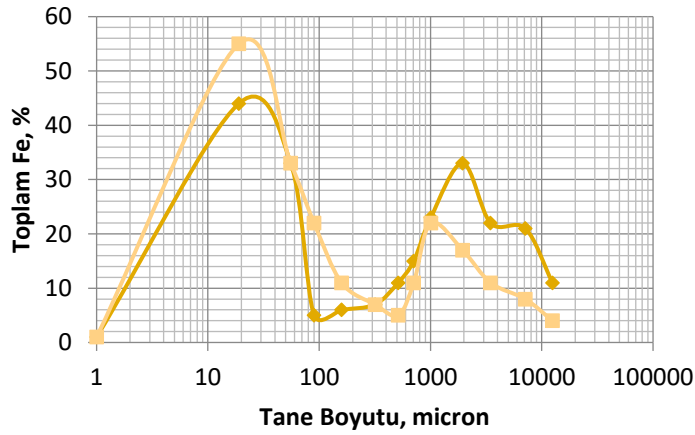
Ayırıcısı etkili olmuştur (Tosun, 2018). Bu çalışmada konsantrasyon, şlam boyutu 100 mikronun altında olan zayıf limonit ve hematit cevherlerinin konsantrasyonuna dayanmaktadır. Kolon flotasyonu ve manyetik ayırma, demir cevheri konsantrasyonuna büyük başarı göstermektedir (Feuerstenau ve ark., 1967; Feuerstenau ve ark., 1970; Raghavan, 1974; Yang, 1988). Kolon yüzdürme yöntemi ve reaktiflerle geleneksel yüzdürme yönteminde, oleik asit toplayıcı olarak ve köpürtme reaktifi kullanarak yüzdürme gerçekleştirilmiştir. Cevher konsantresi temizleyicilerde daha uzun zayıf ultra ince parçacıkları taşıyabilmesi için uzun yükseklikte stabil köpük zonu kullanılmıştır. Ultra ince hematit parçacıklarının uzun süre yüzdürülmesi için temizleyici ünitelere gerek

duyulmuştur. Bu nedenle yüksek ultra ince parçacık içeriği daha az demir köpüğüne neden olmuştur. Oleat toplayıcı ve pH'ın optimize edilmiş ekleme değerleri sırasıyla 1'den 4 kg t⁻¹'ye ve 7'den 9'a değişmiştir. Araştırma sonuçları % 62 ve % 55'lik

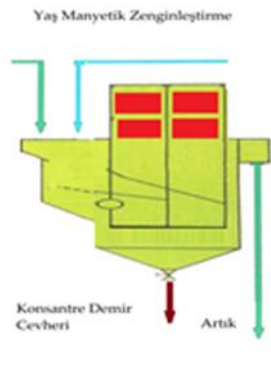
yüksek geri kazanımlarla düşük köpük kalitesi göstermiştir. Üç adımlı temizleyici, %70 ila % 85 Fe geri kazanımı açısından daha iyi sonuçlar vermiştir (Şekil 2), (Tosun, 2018).

Tablo 4. Şırnak ili kalkerli formasyonlarındaki çeşitli limonit cevherlerinin kimyasal analiz değerleri

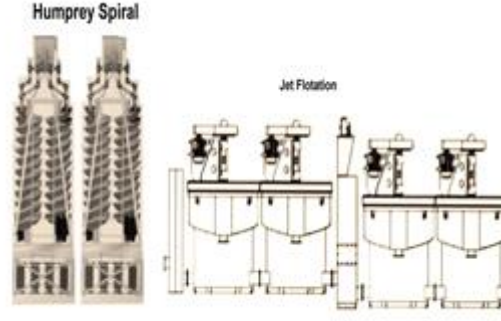
% Component	Şırnak Kızılsu Hematite Sand	Şırnak Limonite Sand	Şırnak Hematite	Ortaköy Hematit	Şırnak Şenoba Limonite
SiO ₂	3,53	9,42	2,4	7,4	24,1
Al ₂ O ₃	2,23	6,53	1,1	1,1	12,6
Fe ₂ O ₃	49	44,8	57,4	47,4	34,1
CaO	3,48	9,23	1,1	3,1	9,1
MgO	2,20	2,28	1,3	2,3	4,6
K ₂ O	0,41	0,53	0,1	0,2	3,3
Na ₂ O	0,35	0,24	0,1	0,1	1,1
Ignit Loss Loss	46,19	26,11	1,3	2,3	21,4
S ₀₃	0,32	0,21	0,2	0,1	0,2



Şekil 2. Şırnak'taki düşük tenörlü hematit ve Limonit cevherindeki Fe dağılımı



Şekil 3. Sütun flotasyonu ve demir cevheri çamurunun manyetik ayırma



Şekil 4. Demir Cevheri Kumunun Humprey Spiral ve Jet Flotasyonla Ayırımı



Şekil 5. Şırnak Hematit Cevher Parçası / Şırnak Hematit Demir Cevheri Balçık100x, 25mm



Şekil 6. Şırnak Limonit Demir Cevheri Kumu / Şırnak Limonit Demir Cevheri Kumu100x, 25mm

Şekil 2, Tablo 1'deki hematit cevheri Fe dağılımı ile ince şlamdaki Fe boyuta göre dağılımını açıklamaktadır. Toplam atık kum beslemesi yapıldığında Kızılsu deresi balçığının 1 mm boyutunun altında Fe tenörü % 21,3'tür. Şırnak Beytüşşebap limonit cevherleri parça ve kırılmış boyutta %41,3 Fe tenörlü olup, bölgede yaygın olarak % 2,5 Fe içeren kireçtaşları gang olarak bulunmaktadır. İtabaritik demir cevherleri, Hakkari'de % 15 toplam Fe içeren limonit tozları, yaklaşık % 22 toplam Zn içeren Sfalerit ZnS/PbS içeren fakir hematit cevherleri ve % 24-34 hematit içeren çinko içeren lateritik demir

cevherleri yörede çok değişik karakterli olarak ortaya çıkmaktadır.

2.2. Düşük dereceli limonit cevherlerinin asfaltit kömürü/odun kömürü ile kabarcıklı yatakta redüklenmesi

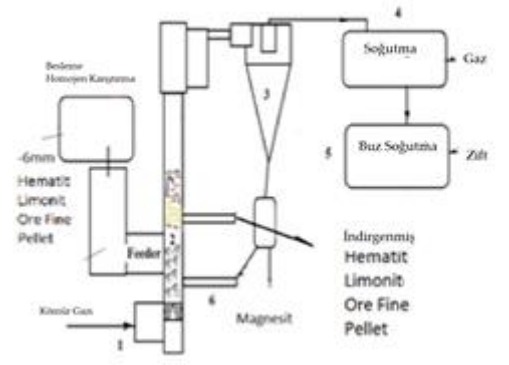
Tüm konsantre demir cevher tozları % 20 ağırlık oranında dökümhane atığı demir şlamı ile karıştırılarak 100gr lık ağırlık olarak redüksiyon işlemine tabi tutulmuştur. (Şekil 9). Ayrıca % 10 ağırlık oranında biyoçar ilave edilmiştir. Mikrodalga ışınımlı işlem testlerinde laboratuvar tipi mikrodalgada TGA'nın kömür ve biyokütle kömürü ile 1000°C'ye

kadar kömürle indirgenmesi (Şekil 10), orijinal fakir cevher peletleri için 40 dakika ile 80 dakika arasında değişen farklı sürelerde uygulanmaktadır (Hutcheon ve ark., 1992; Hutcheon ve ark., 1995; Jacob 1995; Haque, 1999). Fakir limonitik cevher ve demir dökümhanesinde indirgenme toz karışımı yüksek uçucu gaz içeriğinin sıcaklığı düşürmesine neden olmaktadır

(Ramachandra Rao, 2006). Karışımdaki limonitik demir çamuru, indirgenmiş demir cevherini yönlendirmek üzere limonit ve demir atık çamurunun %10 ağırlık oranındaki karışımlarda mikrodalgadan etkilenen indirgenmesi için uygundur (Kelly ve Rowson, 1995; Kingsman ve ark., 1999; Lu ve ark., 2007).



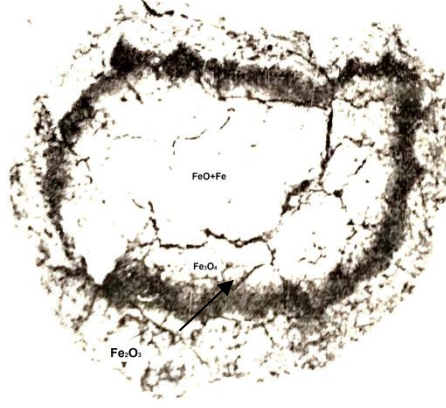
Şekil 9. Azaltılmış hematit cevheri ve dağılımı



Şekil 10. TGA'da kabarcıklı tüp deneyi, hematit kumunun azaltılmış ağırlığını ölçen denge

Ters akışlı redüklemeye çevrim işlemi, fraksiyonel indirgeme veya alkali kirlenme ile gerçekleştirilir. Demir cevherinin fizikokimyasal indirgeme temelleri hala tam olarak anlaşılmamıştır ve ortaya çıkan farklı

temel teorilerde fraksiyonun indirgenmesi Şekil 11'de görülmektedir (Chen ve ark., 1984; Amankwah ve Pickles, 2005; Amankwah ve ark., 2005).



Şekil 11. Azaltılmış hematit kum cevheri ve çekirdek fraksiyonel indirgenmemiş manyetit tabakası

İndirgeyici mikrodalga işleminde, genellikle sıcaklık arttıkça demir metal katmanlarının daha kuvvetli titreştiği, böylece moleküller arası indirgeyici karbon ve hidrojen bağının kırıldığı ve suyun desorpsiyonuna izin verildiği sonucu ortaya çıkar (Small, 1981; Rehder, 1983). Demir cevheri redüksiyonunda, sıcak redüklenmiş cevherin sinterlenmesinin termal sinter fazları olabilmektedir. Yüksek ısı iletim mikrodalgada ters silikathli rekristalizasyona neden olabilmektedir (Chen ve ark., 1984; Haque, 1999; Hutcheon ve ark., 1992; Karmazsin, 1987; Datta ve Nelson, 2000). Redüksiyon gaz ısıtmada ilgili enerji maliyeti, redüksiyon granül karbonun yanma gazına ve cevherlerin oksit fazı ile temasına ve süreye bağlı olmaktadır. Bu nedenle redükleyici karbon katı maddesi ile karşılaştırıldığında, aktif karbon redüksiyonu hakkında çok daha az şey bilinmektedir.

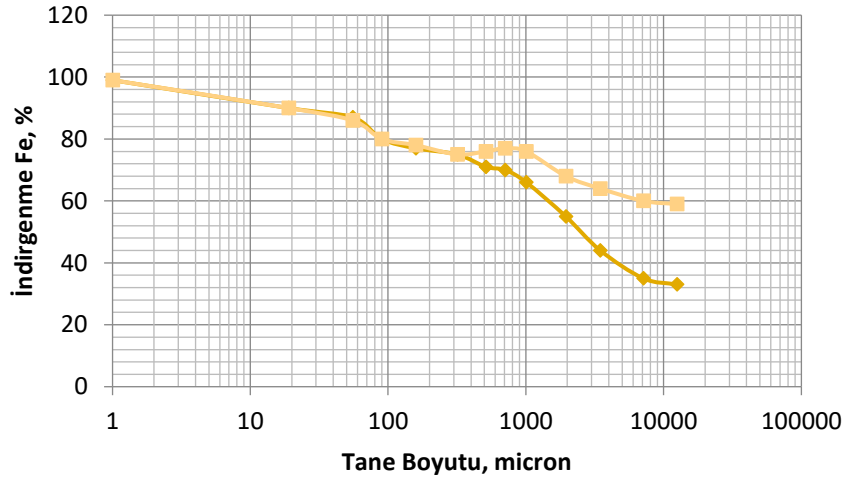
2.3. Biyoçar ile mikrodalgada redükleme

Kömür ve atık demir çamuru, demir cevheri işlemede mikrodalga redükleme reaksiyonunda

çok etkili olmuştur ve termal ısı iletimi, gaz ısıtmasına bağlı olarak gelişmiştir. Mikrodalga ısıtmada süreye ve demir oksit faz miktarına bağlı olarak redüklemede düşük enerji maliyeti sağlanmıştır (Vorgenthuber ve ark., 2019, Roetzel ve ark., 2020) Geleneksel gaz redükleyici fazın katı karbon olarak biyoçar ve kömür koku gibi maddelerle karşılaştırıldığında, redükleme miktarında yaklaşık % 40-50 oranında belirli bir azalma olduğu belirlenmiştir.

2.3.1. Retortda fakir hematit/limonit kumunun mikrodalgayla indirgenmesi

30 gr'lık numuneler bilyalı değirmende -0,3 mm besleme boyutundan -0,1 mm'ye kadar öğütüldü. -0,1 mm tane boyutu fraksiyonlarında kömür ve atık demir çamuru içeren preslenmiş peletler, TGA doğrudan indirgenmesine tabi tutuldu. Çalışılan numune bileşimleri ve ağırlık azalması olarak test sonuçları Tablo 5 ve Şekil 12'de gösterilmektedir.



Şekil 12. Şırnak'taki düşük tenörlü hematit/limonit cevherinde parçacık büyüklüğünün demir cevheri azalmasına etkisi %

Tablo 5. Hematit ve Limonitin Tane Büyüklüğü ve imbic kömürü içeriğine göre iki saatlik indirgenebilirlik dağılımı

Elek Boyutu	Çar Ağırlık, %	Limonit Kumu İndirgenme, %	Hematit Kumu İndirgenme, %	Şırnak Limonit İndirgenme, %	Şırnak Hematit İndirgenme, %	Ortaköy Hematit İndirgenme, %
+ 10	44	43,4	40,3	20,3	43,3	33,3
+ 5	38	74,6	70,0	50,0	74,0	56,0
+ 3	33	71,3	68	58	78	58
+ 1	25	77,5	75	65	85	65
+0,6	23	73,2	75	65	85	65
+0,1	23	74	73	63	76	63
-0,1	23	76	77	67	87	57

İndirgeme deneyleri için 1 litrelik Kuvars kabarcıklı tüp hücresi, % 20 ağırlık oranında demir çamuru ve limonit kumu karışımının indirgenmesini sağlamak için kullanılmıştır. Doğrudan dirençli ısıtmada 6 dakikada indirgeyici kabarcıklanma ve 5 dakikada soğuk başlatma gerçekleştirilmiş ve test kolonunun % 20 haciminde katı yataklarda 2 dakika daha sürdürülmüştür. Kabarcıklar halinde indirgenmiş limonit kumu, bir yanma gazı alt yatağından kabarcıklanma ile çalkalanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Fakir limonit cevher redüksiyon testlerinde kum karışımları toz boyutta 100 gr ve 20 gr demir atık şlamı ve odun kömürü kullanılmıştır. Bu redükleme

sonuçlarına göre; Kümülatif ağırlık değişimleri TG kayıtları alınarak ve hesaplanarak elde edilen indirgenme sonuçları Tablo 5 ve Şekil 13'te verilmiştir. Limonit ve demir çamuru karışımı ince tenör ve bu TG indirgeme oranı değerlerinde verilen indirgeme verimleri, eğri eğimi ile Şekil 13'de tanımlanmıştır. Demir çamuru ve Limonit konsantresi karışımı % 58,2'lik kömür ağırlık oranında azaltılabilir. % 59,7 demir dereceli limonit, % 68,2 toplam demir azaltımı ağırlık oranında azaltılabilir. Bu, odun kömürünün etkili olduğunun belirlendiğini belirtir. Kumun ağırlıkça % 26,3 oranında azaldığı gözlenirken, Tablo 5'te verildiği gibi % 28,4 oranında verilen limonit verimi ile %

57,5 oranında Fe geri kazanımı sağlanabilmiştir.

Kabarcıklı gaz akış ortamında mikrodalgadaki cevher dolgulu yatakta indirgeme daha kısa gaz katı reaksiyon süresi ve daha yüksek indirgeme verimliliği sağlamaktadır. Düşük tenörlü cevherlerdeki refraktif kristalli demir cevheri demir oksitleri indirgemek için kabarcıklı yatakta gaz ısı transfer mikrodalga radyasyonu ile etkin ısı iletimi granül yatakta 1 m s^{-1} 'nin altındadır. Kolonda ise gaz akış hızı $2,5 \text{ m sn}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Zayıf limonit ve siderit cevherleri daha uzun süreli redüklenme ve ayrışmalara maruz kalmıştır. Fakir cevherdeki demir oksitler sırayla kömürün karbon dioksit gazıyla oksidasyonuna ve kömürün ve biyokütle kömürünün karbon monoksit gazı ile redüklenerek, etkin indirgemeye izin vermiştir. Kabarcıklı akışkan yataklı fırında biyoçarın daha yüksek miktardaki yüzey alanı, indirgeme için çok daha fazla kömür gazı desorpsiyonunu sağlar. Bu çalışmada kabarcıklı yataklı kolon redüklenme banyosu önerilmiştir. Kolon banyosunda $700 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta indirgeyici kömür gazını verimli bir şekilde redüklenme gerçekleştirilmiştir. Granül kolon banyonun gözenekliliği toplam banyo hacminin % 60'ına ulaşmaktadır. Mikrodalga ile ön işleme tabi tutulmuş zayıf demir cevherlerinin kullanılması ve karışıma bir miktar slime demir ilavesi ile banyonun sıcaklığı $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiştir.

3.1 Asfaltit / ahşap kömür ince azaltma

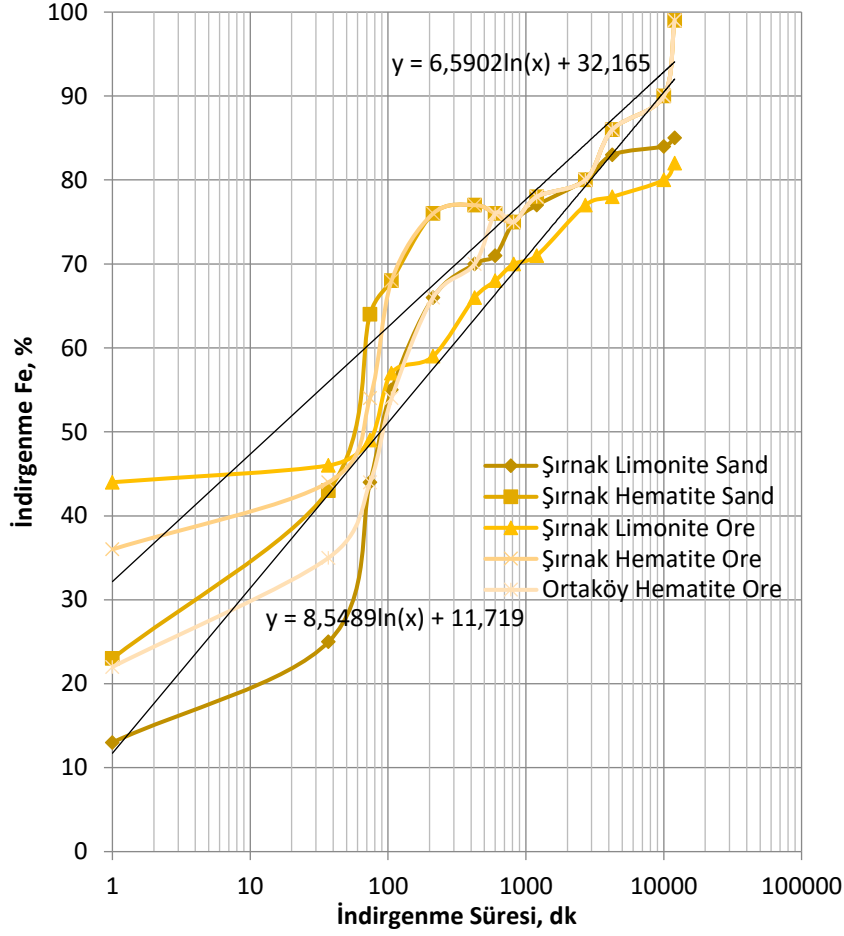
Biyoçar ve kömür koku veya Şırnak asfaltit kömürü, % 10'a varan ağırlıklardan azaltılarak kullanılabilir. Bu kömür

tozunun indirgenme kolonuna yerleştirilmesi kül miktarına bağlı olmuştur. Şırnak asfaltiti % 40 kül içerdiğinden ancak % 3,5 ağırlık oranında testlerde değerlendirilebilmiştir. Demir çamuru ve limonit karışımından, sadece demir kumu çamurlarından oluşan %46,3 küçültme oranı ile 2 mm pelet boyutunda redüklenme verimi belirlenmiştir. Bu demir çamur atığı granül yatak örtüsünün hacmini azaltmıştır. Fe içeriğinde de artışa neden olmuştur. Bununla birlikte, dere kumu çamuru, biyoçar veya odun kömürü tarafından verimli bir şekilde redüklenme gerçekleşmiştir. İndirgeme testinin toplam sonucu; Şekil 13'te görüldüğü gibi % 29,4 verimlilikle % 22 ağırlık azalması % 77,5 indirgenme elde edilmiştir.

-0,1 mm konsantre numuneler TGA'da biyo çar ile indirgenir ve ardından laboratuvarında manyetik ayırma, nehir kumu değerlendirmesinde 76 demir randımanıyla % 85'lik daha yüksek Fe tenörü elde edilmiştir (Şekil 5).

3.2. Azaltılmış demir cevheri manyetik ayırma ve sıcak presleme

Demir atığı çamuru, kuru, düşük yoğunluklu kalıcı miktatsız manyetik ayırma ve zaman sıralı indirgeme adımıyla yeniden ayarlanan kömürleşmiş şeyl ince kumu yüksekti. Limonit kumundaki yüksek kil içeriği, düşük verim sağladı ve kil içeriği, manyetik ayırmada Fe konsantrasyon derecesini etkili bir şekilde azalttı. 900°C 'de düşük sıcaklıklarda bu mikrodalga indirgeme işlemine yönelik numuneler, % 77'lik yüksek verimde % 85 Fe'de yüksek metal içeriğine sahip indirgenmiş hematit kumundan yüksek kaliteli konsantreler sağlanmıştır.



Şekil 13. Şırnak'taki düşük Tenörlü Hematit/limonit Cevheri için sürenin indirgenme % etkisi

Fakir limonit kum cevherleri, %80'lik demir içeriğinde dağılmadı. % 67 verim ve sonuçlar Şekil 14'te verildiği gibidir. İndirgeyici madde olarak demir ince kullanımı ve diğer demir atıklarının kullanımı, demir çelik dökümhanelerinde veya talaşlı imalatla çıkışa bağlı olarak talepte artış göstermektedir. Gözlemlere göre mikrodalgadan etkilenen kabarcıklı granül yataklarında fraksiyonel kabuk indirgenmesi kolaylıkla meydana gelir. Diğer demir atığı potansiyel kaynaklarının belirlenmesi gerekmektedir. İndirgeyici gözenekli yatak, ısıtma amacıyla kritik öneme sahiptir. Doluluk oranı zayıf demir cevheri içeren demir atığı karışımları araştırılmalı ve kabarcıklı kompost azaltımı için uygun özellikler araştırılmalıdır. Bu çalışma, mikrodalga destekli köpürtme banyosu ısıtma işleminde demir cevheri redüklenmesinin iyileştirilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada, yerel bölgeden alınan ısı emilmiş hematit

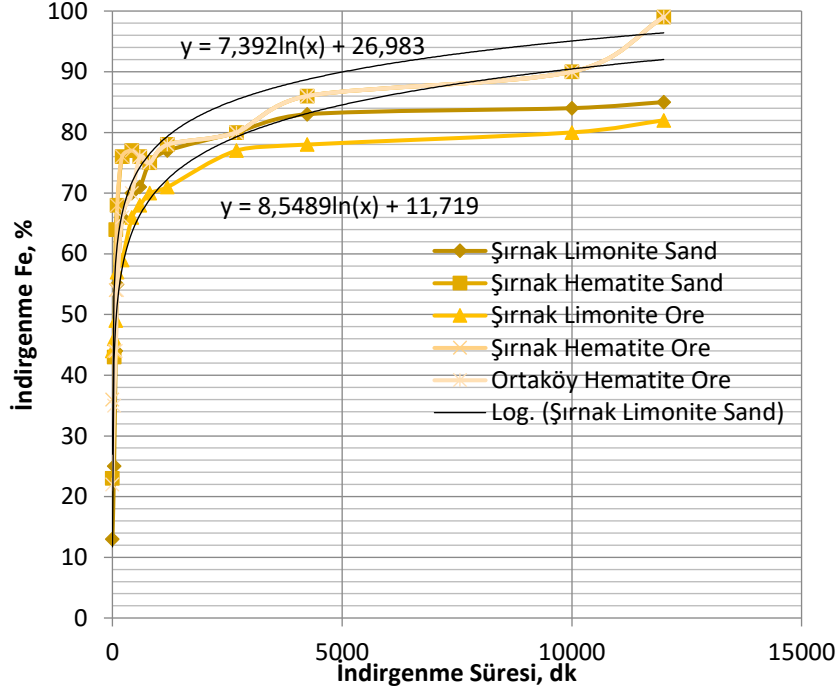
örneklerinin mikrodalga ile indirgenmesi için kullanılmıştır. İndirgeyici kömür gazı CO₂ atmosferinin prostele uygulanmasıyla standart yarı metalik demir ve wustit çıkışı, hematit yoluyla kısmi olarak yayılan endüstriyel mikrodalga radyasyonu için uygun hale getirilmiştir. Redüklenmiş randımanlı demir üretimi mümkün olmuştur. İndirgelerde kabarcıklı yatakta gözeneklerinin lokal dağılımı, indirgeme verimliliğini belirleyen faktörler olarak, indirgeme hızını ve randımanın fraksiyonel olarak etkilemiştir. İndirgenme daha çok zamana ve gözenek alanı aktivasyonuna, CO difüzyon özelliklerine ve granülün gözenekliliğine bağlı olmuştur.

3.3. Kabarcıkta redüklenme

Akışkanlaştırılmış indirgeyici gaz katı temasındaki yüksek performans, indirgeme kolonlarındaki katı kömür karışımlarını indirgemeye yönelik kinetiği arttırdı.

Kömür/hava karışımı, zaman zaman zayıf limonit cevherlerine maruz kalanın hacim oranının 1/3'ünün üzerindeydi. Gaz içeriği,

kömür içeriğine ve yüksek indirgeme performansına bağlı olarak yüksek stabiliteyi arttırdı.



Şekil 14. Mikrodalga da Kabarcık yatakta numunelerin TG redüklenme analizi

Kömür kömürü üzerindeki demir şamlarının % 40 gazla indirgenmesiyle kömür gazı akışı, sıcaklığın 750°C'ye düşürülmesiyle sağlandı. Mikrodalga radyasyonunun ardından, Şekil 14'te gösterildiği gibi hematit üzerinden demir cevheri redüksiyonları için indirgeme sıcaklığı 800°C'ye çıkarıldı. İndirgenmiş peletin mikrodalga ile 4,02 g cm⁻³ olması TGA'nın indirgenmesi, net bir azalma

ağırlığında azalma gösterdi. Hematit redüksiyonunun daha iyi görülebilmesi için kömür ile çıkıştaki kil içeriği ferrit peletiyle kirlenmiş ve fırın malzemesinde cüruf oluşumu sağlanmıştır. Son olarak manyetik ayırma, kirlenmeyi azalttı, böylece ağırlık azaltma, numunenin demir kalitesinin azaldığını göstermiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Deneylerde indirgenmiş cevherlerin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri

Karışım	Kimyasal Yapı	Toplam Fe %	Kaba Yoğ. g cm ⁻³ and	Dayanım kg cm ⁻²	İndirgenebilirlik,%	İndirgenme Hızı
Şırnak Limonite Kumu	CaO:2,1-2.8%; SiO ₂ :5.18%; P≤0.1%;S≤0.1%,	Fe ₂ O ₃ :4,5%;Fe:85.3;	2.8~3.2	230	78	0,7
Şırnak Hematite	CaO:1.16%; SiO ₂ :5.18%; P:0.05%; S:0.02%	Fe:74.3%;				0,8
Şırnak hematite Cev.	CaO:2,1-2.8%; SiO ₂ :5.18 P≤0.1%;S≤0.1%,	Fe ₂ O ₃ :4,5%;Fe:85.3;	2.8~3.2	230	78	0.6
Şırnak Limonite Cev	CaO:2,1-2.8%; SiO ₂ ≤10%; P≤0.1%;S≤0.1%,	Fe ₂ O ₃ :4,5%;Fe:85.3;	2.8~3.2	230	78	0,77
Ortaköy Hematite Cevh.	CaO:2,1-2.8%; SiO ₂ ≤10%; P≤0.1%;S≤0.1%,	Fe ₂ O ₃ :4,5%;Fe:85.3;	2.8~3.2	230	78	0,78
Döküm DemirŞlamı		90,9 Fe	7,5	357		

TGA Analizi, 5°C/dk ısıtma hızında, 800-1000°C sıcaklık aralığına kadar yaklaşık 30 gr limonit numunesi kullanılarak yapılmaktadır. Sıcaklık aralıkları. Ağırlık değişimi Tablo 7'de verildiği gibi TG analizine kaydedilmiştir. Fakir limonit aglomerat ağırlığı değişimi 900 °C'de % 65 Fe tenörü ile sırasıyla % 24 ve % 22 olmuştur. Bunun nedeni peletin daha yüksek iletken ısıtmayı adsorbe etmesidir. TGA eğrilerinde, dere kumu silisi ve limonitteki fakir demir içeriğinin mikrodalga etki sonrasında logaritmik gerileyen redüksiyon değerleri gözlenmiştir. Fakir hematit demir cevheri tenörlerinin ve verim içeriklerinin %70-80 oranında artmasına neden olmuştur. Hematit, biyo çar ve demir atığı karışım peletleri, 900°C'deki toplam kütle kaybının % 31,9 ağırlık redüklenmesi, % 77,75 Fe tenörlü olduğunu ortaya çıkarmıştır.

4.Sonuçlar

Yapılan üç aşamalı ön hazırlama, konsantrasyon ve mikrodalga etkili redükleme testi ölçümlerinde limonit/deir şlamı/biyoçar kömüründe 1730 g Fe kg⁻¹'in son sütun çıkışında 530 g Fe kg⁻¹'a düştüğü

bulunmuştur. Benzer şekilde, indirgenmiş limonit cevheri demir kalitesi, düşük kalıcı mıknatısla 10 dakika konsantre edildikten sonra nihai manyetik ayırma elde edildiğinde % 76 Fe'ye yükseldi ve Fe redüksiyon verimi, nihai performansın % 47'sine ulaşmıştır. Fakir demir şlam kaynağı değerlendirmesi için önerilen akış şeması Şekil 15'te gösterilmektedir. Demir balçıklı HBI, Şekil 14'te görüldüğü gibi elde edilebilmektedir. Atık demir çamurları ve indirgenmiş karışımli demir topakları konsantre edilebilmektedir ve bu önerilen yöntemle % 20 Fe içerebilen atık demir çamurundan demir manyetik ayırma ile % 90 ının üzerindeki randımanla alınarak briketlenir. Briketler, EAF tesislerinde ve dökümhanelerde çelik üretimi için avantajlı demir içeriği ve yüksek kaliteli briketleri sağlamaktadır. Çelik üretiminde diğer taraf, düşük safsızlıkta hurda beslemesi ve azaltılmış demir içeriğinin kireçle birlikte beslenebilmektedir. Genellikle EAF, çelik potalarda redüklenmiş yüksek kaliteli % 87 Fe içeren cevherlerle birlikte demir hurdalarına ve demir çamurlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Cüruf yapıcı içeren, doğrudan indirgenmiş

demir cevheri pik üretimini daha da avantajlı kılacaktır. Bu çalışmada kullanılan mikrodalga indirgeme yöntemi, yüksek kaliteli demir ve çelik üretimi için yeterli nitelikte besleme ürününün sağlandığını kanıtlamıştır. Şırnak limonitleri ve hematit kumlarının demir içeriği nedeniyle mikrodalga indirgeme, geleneksel indirgeme kadar etkili olabilmektedir. Bir saatlik sürede demir indirgeme oranının da yüksek fırında üretim için yeterince düşük olmadığı belirlenmiştir. Fakir limonit cevherlerinin zenginleştirilmesi ve redüksiyon ürününün sırasıyla, % 56 Fe tenörünün ve % 87 Fe üzerinde olmuştur. Mikrodalgada limonitin indirgenmesi % 87'ye ulaşmıştır ve konsantrasyon ve 3 saatlik redükleme sonrasında kumun % 68'i atılmıştır. Fakir limonit cevheri ve demir dökümhanesi çamuru olan ince içerikli demir atığı karışımı sünger demir üretimine uygun olduğu belirlenmiştir. Böylece sünger demir üretim maliyetlerinin azaltılması, hatta atık geri kazanımı, atık taşınması ve çevrenin korunması açısından daha yüksek faydalar sağlayacaktır. Uygun tenördeki atık demir kaynakları, demir geri dönüşümünde ve demir yapımı ve imalatına yönelik yüksek kapasiteli geri dönüşümde değerlendirilebilecektir. Fakir limonit hazırlama ve indirgeme tesisinin önerilen tasarımında, indirgenmiş demir ve sünger demir (HBI), tesiste kısmen yüksek dereceli metalik demir kalitesi sağlayabilir; indirgenmiş demir (-10 mm) 150.000 ton, endüstriyel % 85 metalik demir kalitesi ve demir çamuru ilavesi HBI. HBI, 20 000 ton atık balçık (-0,5 mm) kullanılarak üretilen demir cevheri indirgenebilir. Sünger demir cevheri yerine, Şekil 15'te gösterildiği gibi HBI azaltılmış demir üretim tesisi önerilmektedir. Mikrodalga etkili indirgeme ve kömür/limonit cevherleri ve hatta atık demir kompozitleri ile briketleme, EAF çelik üretimi için avantajlı olabilir.

Kaynaklar

- Amankwah, R.K., Pickles, C.A., 2005. Microwave calcination and sintering of manganese carbonate ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(2): 239–248.
- Amankwah, R.K., Pickles, C.A., Yen, W.T., 2005. Gold recovery by microwave augmented sanding of waste activated carbon. *Minerals Engineering*, 18(2): 517–526.
- Anonymous, 2020. Can 10% Royalty Reduction In Iron Ore Give Fillip To Atmanirbhar Bharat? Outlook Magazine, (<https://www.outlookindia.com/website/story/india-news-can-10-royalty-reduction-in-iron-ore-give-fillip-to-atmanirbhar-bharat/360757>), (Erişim Tarihi: 10.11.2023).
- Anonymous, 2020. Indian iron ore pellet makers raise supply concerns, Argus Media, (<https://www.argusmedia.com/en/news/2133647-indian-iron-ore-pellet-makers-raise-supply-concerns>), (Erişim Tarihi: 10.11.2023).
- Chen, T.T., Dutrizac, J.E., Haque, K.E., Wyslouzil, W., Ksandyap, S., 1984. The relative transparency of minerals to microwave radiation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 3: 349–51.
- Datta, A.K., Nelson, S.O., 2000. Fundamental Physical Aspects of Microwave Absorption and Heating in Handbook of Microwave Technology for Food Applications. CHIPS Publications, USA
- DeVaney, F.D., 1985. Iron Ore. In: Weiss, N.L. (Ed.), SME Mineral Processing Handbook, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York.

- Fine, M.M., Melcher, N.B., Bernstein, N., Woolf, P.L., Reuss, J.L., 1970. Prereduced Iron Ore Pellets: Preparation, Properties, Utilization, United States Bureau of Mines Reports, USBM Bulletin 651.
- Fuerstenau, M.C., Harper, R.W., Miller, J.D., 1970. Hydroxamate vs. fatty acid flotation of iron oxide. *Trans. AIME* 247: 69-73.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Gutierrez, G., 1967. Selective flotation of iron ore. *Trans. AIME*, 200-203.
- Haque, K.E., 1999. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57(1): 1–24.
- Hutcheon, R.M., De Jong, M.S., Adams, F.P., 1992. A system for rapid measurement of RF and microwave properties up to 1400 °C. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 27(2): 87–92.
- Hutcheon, R.M., De Jong, M.S., Adams, F.P., Lucuta, P.G., McGregor, J.E., Bahen, L., 1992a. RF and microwave dielectric measurements to 1400 °C and dielectric loss mechanisms. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings (Microwave Processing of Materials III)*, pp. 541–551.
- Hutcheon, R.M., Hayward, P., Smith, B.H., Alexander, S.B., 1995. High-temperature dielectric constant measurement – another analytical tool for ceramic studies. *Microwaves: Theory and Application in Materials Processing III*, vol. 59. *Ceramic Transactions*, American Ceramic Society, pp. 235–241.
- Jacob, J., Chia, L.H.L., Boey, F.Y.C., 1995. Review—thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Materials Science*, 30: 5321–5327.
- Japan Steel Institute, 2018. *Steel Production Report*.
- Karmazsin, E., 1987. Use of low – and high-power microwave energy for thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 110: 289–295.
- Kelly, R.M., Rowson, N.A., 1995. Microwave reduction of oxidised ilmenite concentrates. *Minerals Engineering*, 8(11): 1427–1438.
- Kermen, H., 2019. Bölüm 1 : Demir-Çelik Sektörü. Türkiye Çelik Üreticileri Derneği, 2018, On birinci kalkınma planı (2019-2023) Ana metal sanayii çalışma grubu raporu, T.C. Kalkınma Bakanlığı, Ankara.
- Kılıç, Ö., 2009. Mikrodalga ile ısı işleminin kireçtaşı kalsinasyonuna etkisi. *Madencilik*, 48(3): 45-53.
- Kingman, S.W., Vorster, W., Rowson N.A., 1999. The influence of mineralogy on microwave assisted grinding. *Minerals Engineering*, 3(3): 313–327.
- Krishnan, S.V., Iwasaki, I., 1984. Pulp dispersion in selective desliming of iron ores. *International Journal of Mineral Processing*, 12: 1-13.
- Kumar, M., Patel, S.K., 2009. Characteristics of indian non-coking coals and iron ore reduction by their chars for directly reduced iron production, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 28(3): 258-273.
- Lu, T., Pickles, C.A., Kelebek, S., 2007. Microwave heating behaviour of a gibbsite type bauxite ore. In: Bekguleryuz, M.O., Paray, F., Wells, M. (Eds.), *Proceedings of Symposium on Light Metals in Transport Applications*. MetSoc (CIM), Toronto, Ont. Canada, pp. 421–449.

- Ma, J., Pickles, C.A., 2003. Microwave segregation process for nickeliferous silicate laterites. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 42(3): 313–326.
- Machida, S., Sato, H., Takeda, K., 2009. Development of the Process for Producing Pre-reduced Agglomerates, JFE GIHO No. 22, p. 25–31.
- Marland, S., Han, B., Merchant, A., Rowson, N., 2000. The effect of microwave radiation on coal grindability. *Fuel*, 79(11): 1283–1288.
- Melcher, N.B., 1963. Smelting prereduced iron ore pellets. *JOM*, 15: 298–301.
- Metaxas, A.C., Meredith, R.J., 1983. Industrial Microwave Heating. Chapter 10, Peter Peregrinus, London, UK.
- Raghavan, S., Fuerstenau, D.W., 1974. The adsorption of aqueous octylhydroxamate on ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50: 319-330.
- Ramachandra Rao, T.R., 2006. Direct Reduced Iron Industry in India — Problems and Prospects, Proceedings of the International Seminar on Mineral Processing Technology, Chennai, India. pp. 461 - 463.
- Rehder, J.E., 1983. Manufacturing cast iron with pre-reduced iron ore pellets, US Patent no 4401463.
- Roetzel, W., Luo, X., Chen, D., 2020. Chapter 8 - experimental methods for thermal performance of heat exchangers, in: W. Roetzel, X. Luo, D. Chen (Eds.), Design and Operation of Heat Exchangers and their Networks, Academic Press, pp. 391–429.
- Salsman, J.B., Williamson R.L., Tolley W.K., Rice, D.A., 1996. Short-pulse microwave treatment of disseminated sulphide ores. *Minerals Engineering*, 9(1): 43–54.
- SIMA, 2017, Sponge Iron Manufacturers Association, New Delhi - DRI Update, (<http://www.spongeironindia.com/images/publications/DRI%20UPDATE%20-%20December%202017.pdf>), (Erişim Tarihi: 23.11.2023).
- SIMA, 2020, Sponge Iron/DRI, (<http://www.spongeironindia.com/statistics.php>), (Erişim Tarihi: 23.11.2023).
- Small, M., 1981. Direct Reduction of Iron Ore, *JOM*, 33(4): 71-75.
- Subhasisa, N., 2009. Study of Reduction kinetics of Iron ore Pellets by Noncoking coal, Master Thesis, Department of metallurgical and materials engineering, national institute of technology, Rourkela, India.
- TÇÜD, 2020, Demir Çelik Üretim İstatistikleri.
- Tosun Y.I., 2018. Recovery of hematite from the asphaltite boiler's bottom ash by column flotation – plant modelling, *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*, (2): 102-115.
- Vogtenhuber, H., Pernsteiner, D., Hofmann, R., 2019. Experimental and numerical investigations on heat transfer of bare tubes in a bubbling fluidized bed with respect to better heat integration in temperature swing adsorption systems, *Energies* 12: 2646.
- Welty, J.R., Rorrer, G.L., Foster, D.G., 2015. Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, Sixth ed. Wiley.
- World Steel Association, 2019. World Steel Statistics.

Yang, D.C., 1988. Reagents in Iron Ore Processing. In: Somasundaran, P. and Moudgil, B.M., (Eds.), Reagents in Mineral Technology, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 579-644.

Yıldız, N., 2010. Cevher üretimi, zenginleştirilmesi, peletlenmesi, sinter üretimi, sünger demir üretimi, çelik üretimi, Ertem Basım Yayın Dağıtım San. Ankara.