



Improvement of ladle slag formed in ladle metallurgy with colemanite

Murat Bilen

Eti Mine Works General Management, 06010, Ankara, Turkey

Highlights:

- Treatment of ladle slag formed in ladle metallurgy using colemanite,
- Increasing the density of ladle slag during cooling,
- Contamination of ladle slag into a portable by-product and its contribution to reducing environmental problems.

Keywords:

- Ladle Metallurgy,
- Ladle Slag,
- Colemanite,
- Steel production

Article Info:

Research Article
Received: 24.05.2018
Accepted: 05.11.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.426819

Acknowledgement:

This study was conducted in 2017 by using Eti Maden's 400.02 [TGD.2013 / 18] project data, which was initiated to increase boron sales and it was carried out within the scope of the articles to be prepared within the framework of Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 2015-2019 Strategic Plan. I would like to express my gratitude to Eti Maden, Diler Holding, Ali Dinçer, Erol Tahtakıran and those who contributed to this project.

Correspondence:

Author: Murat Bilen
e-mail:
bilenmuratx@hotmail.com
Phone : +90 543 712 56 03

Graphical/Tabular Abstract

In this article, we explain an industrial study of the improvement of the slag occurring in ladle metallurgy (II. Metallurgy) in iron and steel production with the use of colemanite and share the results. A study was carried out in the industrial sector in the Gebze Dilovasi facilities of Diler Iron and Steel Plant with a production capacity of 1.300.000 tons/year of low and medium carbon steel. Ladle slag, which had reached approximately 30 million tons of waste annually and which had transportation and storage problems in the world, was turned into a transportable by-product whose environmental problems were terminated by the following method: increasing their density during cooling phase by adding colemanite in different ratios to the ladle slag, which originally occurred in [*gamma*-dicalcium silicate γ -Ca₂(SiO₄)] form during cooling phase, and transforming it into [*beta*-dicalcium silicate β -Ca₂(SiO₄)] form during cooling. The chemical analyses, density measurements, physical analysis about slag surface appearance, chemical composition in compact points and product phase transformation analyses of the obtained slags were conducted by means of XRD and SEM/EDS devices. In this study, in which a compact structure occurred and the ratio of B₂O₃/Slag (kg/kg) was 1%, the bulk density of the obtained slag was increased from 1.36 to 2.64 tons/m³, and a maximum 9 ppm B was industrially determined within the steel body.

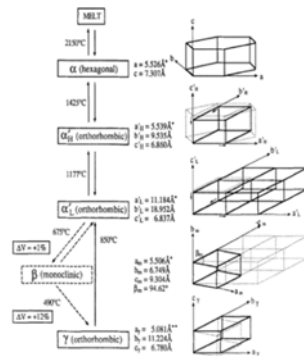


Figure A. Transformation of C2S with temperature in ladle slag)



Figure B. a) Boron-free dust slag, b) 1% B₂O₃/slag boron-added compact slag

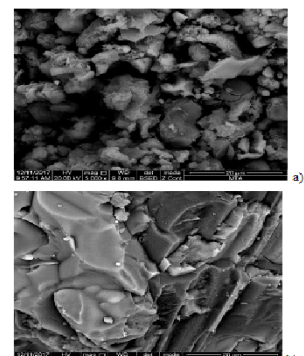


Figure C. a) Boron-free slag SEM examination 5000X, b) Boron-added Slag SEM examination 5000X,

Purpose: This study has been carried out to increase the density of ladle slag which occurs in ladle metallurgy and to improve slag by converting it into a transportable by-product together with reducing its environmental problems.

Theory and Methods:

A transportable and denser slag was tried to be obtained by adding colemanite in different ratios to the ladle slag, which was originally occurred in the form of [*gamma*-dicalcium silicate γ -Ca₂(SiO₄)] during cooling phase, and it is converted to [*beta*-dicalcium silicate β -Ca₂(SiO₄)] form during the cooling.

Results:

The feed rate of 1%, 1.6% and 2% B₂O₃ per slag was found to be suitable for conversion to compact structure. However, in terms of the amount of boron passing to steel, it is determined that 1% B₂O₃ use is the most appropriate ratio in terms of both cost and control of boron amount passing to steel.

Conclusion:

The use of colemanite at the rate of 1% B₂O₃ per slag does not increase the cost of ladle metallurgy steel production, but it is very important in terms of solution to environmental problems and treatment of slag waste.



Pota metalürjisinde oluşan pota cürufunun kolemanit ile ıslahı

Murat Bilen*

Etimaden Genel Müdürlüğü, 06010, Ankara, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Pota metalürjisinde oluşan pota cürufunun kolemanit kullanılarak ıslahı
- Pota cürufunun soğuma esnasında yoğunluğunun artırılması
- Pota cürufunun taşınabilir yan ürün haline dönüştürülmesi ve çevresel sorunların azaltılmasına katkısı

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 24.05.2018

Kabul: 05.11.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.426819

Anahtar Kelimeler:

Pota metalürjisi,
pota cürufu,
kolemanit,
çelik üretimi

ÖZET

Dünyada yıllık yaklaşık 30 milyon ton atığa ulaşan, taşıma ve stoklama problemi bulunan, pota metalürjisinde (II. Metalürji) oluşan pota cürufu çevresel boyutta kirlilik oluşturmaktadır. Bu kirliliğin ortadan kaldırılması için çevre sorunlarına sebep olmayan bir ürün haline dönüştürülmesi problemin çözümünde önemli rol oynayacaktır. Bu çalışma; pota metalürjisinde oluşan pota cürufunun kolemanit kullanılarak soğuma esnasında yoğunluğunun artırılması, taşınabilir yan ürün haline dönüştürülmesi ile ıslah edilmesi ve çevresel sorunların azaltılmasına katkısı belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma için gerekli endüstriyel çalışmalar 1.300.000 ton/yıl düşük ve orta karbonlu çelik üretim kapasitesine sahip Diler Demir Çelik İşletmesinin Gebze Dilovası tesislerinde gerçekleştirilmiştir. Özgün olarak soğuma esnasında [gama-dikalsiyum silikat γ -Ca₂(SiO₄)] formunda oluşan pota cürufuna, farklı oranlarda kolemanit ilave edilerek soğuma esnasında [beta-dikalsiyum silikat β -Ca₂(SiO₄)] yapısına dönüşümü gerçekleştirilerek taşınabilir, yoğunluğu artırılmış cüruf elde edilmiştir. Elde edilen cürufun kimyasal analizleri ve yoğunluk ölçümleri, cüruf yüzeyinin görünüm ilgili fiziksel analizi, kompakt noktadaki kimyasal bileşimleri ve ürünün faz dönüşüm analizleri XRD, SEM/EDS cihazları ile yapılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre; kolemanit ilavesi ile pota cürufunda kompakt yapının oluşmuş, başlangıç B₂O₃/Cüruf (kg/kg) oranının % 1 olduğu üründen kolemanit ilavesi ile elde edilen yeni ürünün yığma yoğunluğunun 1,36 ton/m³ değerinden 2,64 ton/m³ değerine artış göstermiş ve çelik bünyesinde maksimum 9 ppm B endüstriyel tespit edilmiştir.

Improvement of ladle slag formed in ladle metallurgy with colemanite

H I G H L I G H T S

- Treatment of ladle slag formed in ladle metallurgy using colemanite
- Increasing the density of ladle slag during cooling
- Contamination of ladle slag into a portable by-product and its contribution to reducing environmental problems

Article Info

Research Article

Received: 24.05.2018

Accepted: 05.11.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.426819

Keywords:

Ladle metallurgy,
ladle slag,
colemanite,
steel production

ABSTRACT

The ladle slag formed in ladle metallurgy (II. Metallurgy) has transportation and storage problems and it leads to environmental pollution by creating 30 million tons of waste annually in the world. Transforming this slag into a product that does not cause environmental problems would play an important role in the solution of this problem. This study has been carried out to increase the density of ladle slag which occurs in ladle metallurgy and to improve slag by converting it into a transportable by-product together with determination of its contribution to reduce environmental problems. Industrial studies were carried out in the Gebze Dilovasi facilities of Diler Iron and Steel Plant which has a production capacity of 1.300.000 tons/year of low and medium carbon steel. A transportable and denser slag has been obtained by adding colemanite in different ratios to the ladle slag, which was originally occurred in the form of [gamma-dicalcium silicate γ -Ca₂(SiO₄)] during cooling phase, and it is converted to [beta-dicalcium silicate β -Ca₂(SiO₄)] form during the cooling. The chemical analyses, density measurements, physical analysis about slag surface appearance, chemical composition in compact points and product phase transformation analyses of the obtained slags were conducted by means of XRD and SEM/EDS devices. According to results of this study, a compact ladle slag structure was occurred by addition of colemanite and the starting ratio of B₂O₃/Slag (kg/kg) was 1%, the bulk density of the obtained slag was increased from 1.36 to 2.64 tons/m³, and a maximum 9 ppm B was industrially determined within the steel body.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: mbilen@etimaden.gov.tr / Tel: +90 543 712 56 03

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Demir çelik sektöründe kapasite ve üretim 2000’li yılların başından itibaren küresel ölçekte hızlı bir büyüme eğilimi sergilemiştir. Son yıllarda ham çelik üretiminde toplam kapasite Çin önderliğinde artmıştır. 2005-2015 döneminde küresel çelik üretim kapasitesinde kaydedilen 1 milyar ton/yıl artışın yaklaşık % 80’i Çin tarafından gerçekleştirilmiştir. 2015 yılında küresel çelik üretim kapasitesinin 2,3 milyar ton/yıl seviyesinde olduğu tahmin edilmektedir [1]. Buna karşılık 2015 yılında üretim 1.620.408 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir [2].

Son 15 yıllık süreçte Türkiye demir çelik sektöründe hızlı büyüyen ülkelerden biri olmuştur. 2000 yılında dünyanın en büyük 17. ham çelik üreticisi olan Türkiye 2016’da 8.’liğe Avrupa’da 2. sıraya yükselmiştir [3]. Buna karşılık 2015 yılında üretim 31.517 ton olarak gerçekleşmiştir [2]. Küresel çelik tüketiminin yarısından fazlası inşaat sektörü tarafından gerçekleştirilmiştir. İnşaat sektörünü sırası ile otomotiv, makine-ekipman ve petrol-doğalgaz sektörleri izlemektedir. İnşaat sektörünün yoğun olarak uzun inşaat demiri kullandığı buna karşılık otomotiv sektörünün soğuk/sıcak haddelenmiş yassı ürünler ile galvanizli ürünler kullandığı belirlenmiştir [4].

Sektörde kullanılan hammaddeler, üretim yöntemine göre farklılık göstermektedir. Bazık Oksijen Fırını (BOF) kullanılan tesislerde ham çelik imalatında demir cevheri, hurda metal ve metalürjik kok kömürü kullanılmaktadır. Buna karşın Elektrik Ark fırını (EAF) tabanlı tesislerde ise hurda metalden üretim gerçekleştirilmektedir [1]. Dünya çelik üretiminde 2015 yılı için EAF ile çelik üretimi 430.042 ton/yıl olarak gerçekleşmiş ve bu miktar dünya çelik üretiminin% 25,8’ni karşılamıştır. Buna karşılık 2015 yılı için Türkiye’de ise EAF çelik üretimi 23.752 ton/yıl olarak gerçekleşmiş, bu miktar Türkiye çelik üretiminin ise % 69,8’ine tekabül etmiştir [2]. Türkiye’de ham çelik üretimi dünyadaki tablonun aksine büyük oranda EAF tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Üretim sürecinde hurda metal kullanan bu işletmeler ara mal ihtiyacını dış pazarlardan karşılarlarken, Türkiye dünyanın en büyük hurda ithalatçısı olarak yerini almıştır [1].

Hurdadan çelik üretiminde hurdalar elektrikli ark fırınında ergitilmekte ve kirlilikleri cürufa alınmakta akabinde potaya alınan erimiş metal, alaşımlandırma ve ikinci bir saflaştırma işlemine tabi tutularak alaşımlama, indirgeme, deoksidasyon, desülfürizasyon gibi prosesler sonucunda cüruf oluşturulmaktadır [3, 5]. Çelikhane cürufu kireç oksitleri ve kolayca hidrate olan ve hacimdeki değişiklikleri sağlayan serbest magnezyum içermektedir [6, 7]. Diğer taraftan, metal işleme atıklarında (slag) bulunan CaO’in hidrasyonu sonucu ve çevresel çözeltilerde bulunan hidroksil iyonlarının serbest kalması sonucu oluşan Ca(OH)₂ çözeltildeki pH derecesini arttırmaktadır. pH derecesinin artışı çelikhane cürufunun işlem maliyetini arttırmaktadır ve

çelikhane cürufunda yükselen pH ekosistem üzerine negatif bir etkiye sahiptir. [8-10].

Demir çelik üretiminde oluşan cüruflar; 1- Yüksek Fırın Cürufu, 2- Çelikhane Cürufu, 3- Pota Ocağı Cürufu olarak üç ana grupta toplanmaktadırlar. Yüksek fırında demir cevherinin indirgenerek sıvı ham demirin elde edilmesi esnasında, cüruf yapıcı elementlerin oksitlenerek, sıcak metal alaşımı üzerinde toplanmasıyla, “yüksek fırın cürufu” oluşmaktadır. Su ile hızlı soğutulduğunda, granüle bir yapıya sahip olan yüksek fırın cürufları, bu özelliklerinden dolayı çimento sektöründe hammadde olarak kullanılmaya elverişlidirler [2]. Altyapıların yüksek maliyeti nedeniyle İnşaat sektöründe betonda çelik kullanımı yaygın değildir. Bu nedenle betonda çelik üretiminin yan ürünü olan yüksek fırın cürufu kullanılmaktadır [6].

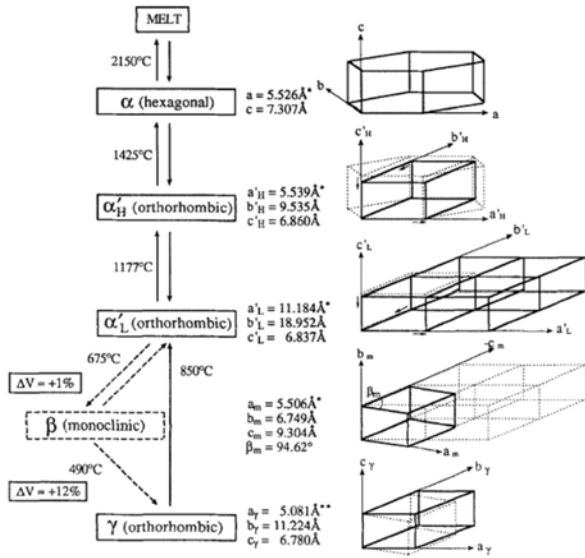
Çelikhane cürufu tamamen saf olmayan metaller eritildiğinde, daha hafif metallerin oksitlenmesinin bir sonucu olarak, oksit ve silikatların oluşturduğu metalik olmayan bir yan üründür [3]. Pota ocağında gerçekleşen karbon (C), kükürt (S), fosfor (P), oksijenin (O₂) kimyasal ayarlaması, hassas alaşımlama gibi işlemler sonucunda Pota Ocağı Cürufu oluşur. Çelik fabrikalarındaki yüksek fırın cüruflarının aksine Pota Ocağı Cürufunun çok az kullanım alanı bulunmaktadır [11]. Pota metalürjisinde yapılan saflaştırma işleminden sonra yüksek CaO’e sahip cüruf katılaştırırken genleşmeye uğramakta ve pudra formuna dönüşmektedir. Bu cürufun kullanım alanı yaygın olmamakla birlikte daha çok stok halinde tutulmaktadır. Pota ocağı cürufu, yüksek fırın cürufu atıklarından daha az kompleks ve daha küçük tane boyutuna sahiptirler [12].

Birincil veya ikincil metalürji üretim aşamalarına göre farklı bileşimlerde farklı cüruf elde edilmektedir [13, 14]. Ayrıca, bu çelik cürufların kimyasal bileşenleri, fırın tipine, çelik kalitelerine, ön işlem yöntemine, ham maddelere vb. göre değişmektedir [15, 16]. Yan ürünlerin yeniden geliştirilmesi, sanayilerin çevresel etkilerinin azaltılmasına ve rekabet gücünün artırılmasına katkıda bulunmaktadır. Çelik üretim döngüsü içerisinde cüruflar, çamurlar ve tozlar gibi çeşitli yan ürünler üretilmektedir. Bunlardan bazıları içsel yeniden kullanıma doğrudan uygundur, diğerleri dâhili olarak kullanılabilen veya harici kullanım için satılan formlara ayrılmaktadırlar [13]. Atıkların yeniden kullanımı, doğal kaynakların aşırı kullanımını yok edilmesini önlemek ve maliyetleri düşürmek için gittikçe yaygınlaşmaktadır [17].

Çelikhane cürufu miktarı 1 ton ham çelik başına, 150-200 kg arasındadır. 2014 yılında, Türkiye genelinde, 5,4 milyon ton civarında çelikhane cürufu açığa çıkmıştır. Hurdadan üretilen pota metalürjisinde 1 ton çelik başına 10-30 kg civarında cüruf ortaya çıkmaktadır. Ortalama olarak dünyada ise 30 milyon ton tozlaşan pota cürufu ortaya çıktığı tahmin edilmektedir. Oluşan cüruf ayrıca ıslanma ve sıkışma özelliğine sahip olmadığı için yüksek hacim kaplamakta, taşınması ve stoklanması çok zor olmakta, çevre açısından

kirlilik ve toz problemi oluşturmakta, böylece işletmelere ek maliyet getirmektedir [18].

Yapısal olarak cüruf [*beta-dikalsiyum silikat β -Ca₂(SiO₄)*] soğuma ile beraber [*gamma-dikalsiyum silikat γ -Ca₂(SiO₄)*] yapısına dönüşürken hacimsel olarak yaklaşık % 12 genişlemektedir. Cürufun soğuma ile birlikte oluşan yapı değişikliği Şekil 1’de gösterilmiştir [19].



Şekil 1. Pota cürufu içerisinde bulunan kalsiyum silikat'ın (C₂S) sıcaklıkla dönüşümü.

(Transformation of C₂S with temperature in ladle slag) [19]

Bor elementinin birçok minerali vardır. Ancak bunlar içerisinde hepsinin rezerv durumları farklıdır. Önemli bor mineralleri, boraks, kernit, üleksit, probertit, kolemanit, pandemit, hidroborasitir. Türkiye de bor madeni yatakları özellikle Kırka, Emet, Bigadiç, Kestelek' te bulunmaktadır [20]. Kolemanit kompleks bir mineral olup, basit temel yapısı B₂O₃ zincirlerden oluşmuş su kristallerine bağlı kalsiyumlu bir borat bileşiğidir (CaO.2B₂O₃.5H₂O). Kolemanitin çelik üretim sanayisinde kalsiyum florür (CaF₂) ikamesi olarak çalışmalara rastlamak mümkündür [21, 22]. Yine benzer şekilde Curuf stabilizasyonu ile ilgili endüstriyel ölçekte kalsiyum florür (CaF₂) ikamesi olarak kolemanit yerine bir sodyum bileşiği olan Tinkal (Na₂B₄O₇.10.H₂O) çalışmalar mevcuttur [23].

Bu çalışmanın amacı; bor ürünlerinin (kolemanit) kullanımının yaygınlaştırılması ve hurdadan demir çelik üretimi esnasında oluşan pota cürufunun kolemanit ilavesi ile ıslahını yapmaktır. Diler Demir Çelik İşletmesinin Gebze Dilovası tesislerinde ve Etimaden çalışanlarınca ortaklaşa gerçekleştirilen endüstriyel çalışmada endüstriyel ölçekte soğuma esnasında [*gamma-dikalsiyum silikat γ -Ca₂(SiO₄)*] formunda oluşan pota cürufuna, farklı oranlarda kolemanit ilave edilerek [*beta-dikalsiyum silikat β -Ca₂(SiO₄)*] yapısına dönüşümü sağlanarak taşınabilir, yan ürün olarak değerlendirilebilen ve çevre problemi olmayan ürünler haline dönüştürülmesi hedeflenmiştir.

2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

Çalışmada Demir çelik sektöründe oluşan cüruf kullanılmıştır. Farklı Demirçelik üretim tesislerinde elde edilen cüruf farklı kimyasal yapıya sahiptir. Yüksek fırın Çelikhane ve Pota ocağı sektörlerinde oluşan cürufun bazı kimyasal içerikleri Tablo 1’de verilmiştir [24].

Tablo 1. Demir çelik sektöründe oluşan cüruf türlerinin kimyasal analizi. (Chemical analysis of the slag types occurring in the iron and steel sector) [24].

	Yüksek Fırın Cürufu	Çelikhane Cürufu	Pota Ocağı Cürufu
CaO (%)	30-40	25-35	50-55
SiO ₂ (%)	35-45	13-20	20-25
Al ₂ O ₃ (%)	10-20	10-14	5-9
MgO (%)	2-10	4-8	5-10
FeO (%)		25-35	0,7-2

Çalışma; Diler Demir Çelik İşletmesinin Gebze Dilovası tesislerinde yürütülmüştür. Tesiste 100 kVA'lık ark Fırını ve 20 kVA'lık pota fırınları mevcuttur. Deneysel Çalışmalar 120 tonluk pota fırınında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yaklaşık 6 ton kolemanit (CaO.2B₂O₃.5H₂O) ürünü kullanılmıştır. Elektrik ark fırınında eridikten sonra potalarda alınan eriyiğe kolemanit ilave edilmiştir. 120 tonluk potaya 30, 40, 50, 80 ve 100 kg'lık kolemanit ilave edilmiş ve her pota için 2-3'er deneme gerçekleştirilmiş, cürufun katılaşması ve çeliğe geçen bor miktarı takip edilmiştir. Çalışmada TS EN 10025:2006 ve DIN 17100 Standartları esasına göre çelik üretimi yapılan çelik kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda cüruf yapıcı olarak kullanılan kolemanit (CaO.2B₂O₃.5.H₂O) ürünü Etimaden İşletmeleri Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kolemanitin kimyasal bileşimi Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Test çalışmasında kullanılan kolemanit

(CaO.2B₂O₃.5H₂O) ürününün kimyasal özellikleri. (Chemical properties of the colemanite (CaO.2B₂O₃.5H₂O) used in the test study).

İçerik	Değer
B ₂ O ₃ (%)	40,00+/-0,50
CaO (%)	27,00+/-1,00
SiO ₂ (% Max.)	4,00-6,50
SO ₄ (% Max.)	0,60
Fe ₂ O ₃ (% Max.)	0,08
Al ₂ O ₃ (% Max.)	0,40
MgO (% Max.)	3,00
SrO (% Max.)	1,50
Na ₂ O (% Max.)	0,35
Kızdırma Kaybı (% Max.)	24,60
Nem (% Max.)	1,00
Dökme yoğunluğu (ton/m ³ Max.)	1,00

Cürufun B₂O₃ analizinde vulümetrik metot [25], kimyasal analizlerinde X-ray fuorescence (Shimadzu 1700) cihazı [26], sülfat analizinde UV-vis Spectrophotometer (Shimadzu UV-160A) cihazı [27] ve diğer empirüteler için atomik

absorpsiyon (Varian SpectraAA-300) spektrometresi [28] kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Denemede kullanılan 120 tonluk potaya 30, 40, 50, 80 ve 100 kg kolemanit ilavesi yapılmış ve bunlar içerisinden alınan 30 ve 40 kg kolemanit ilavesi yapılan cüruf örnekleri üzerinde denemeler yapılmıştır. Deneme sonuçlarına göre kolemanit ilavesinin cüruf üzerinde tozlaşmalara sebep olduğu ve kolemanit katkısının kompakt cüruf yapı oluşturmadığı tespit edilmiştir. 50 kg ve üzeri kolemanit ilavelerinde ise kompakt yapıda ve istenilen kalitede cüruf elde edilmiştir. 1 ton çelik üretiminde ortalama 10-30 kg Pota cürufu oluşmaktadır. Bu çalışmada 120 tonluk pota içinde yaklaşık 118 ton çelik, 2000 kg cüruf oluşacağı kabul edilmiş optimum cüruf miktarının yaklaşık % 1 i kadar B₂O₃ beslemesinin kompakt yapıya dönüştürmeye uygun olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3). Cüruf başına % 1.6 ve % 2 B₂O₃ oranlarında da kompakt yapı görülmüş ancak; çeliğe geçen bor miktarı açısından % 1 oranında B₂O₃ kullanımının hem maliyet hem de çeliğe geçen Bor miktarını kontrol açısından en uygun oran olarak belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen

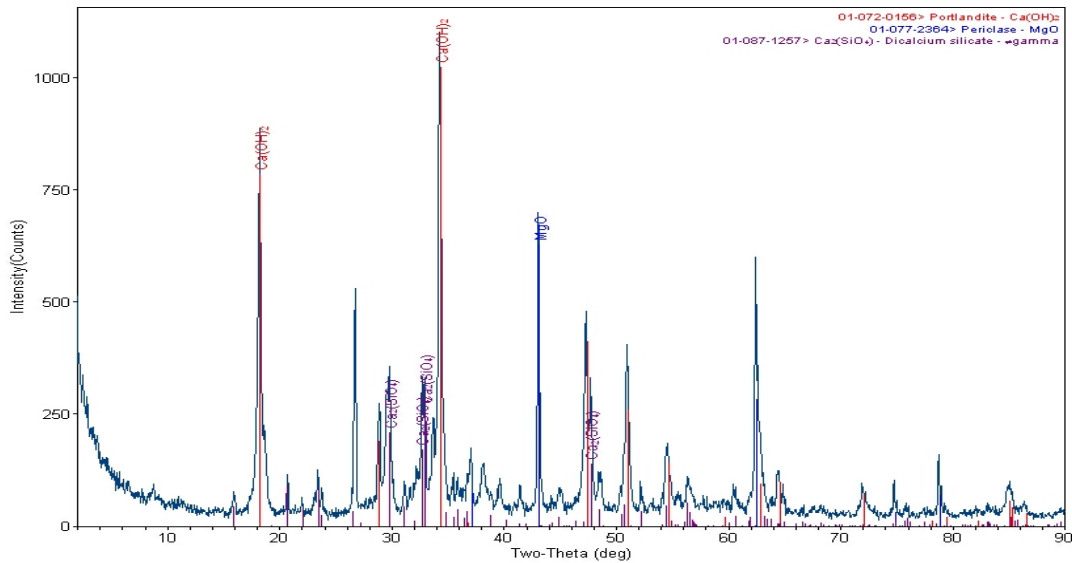
ürünlerin XRD incelemelerinde cürufun yapısının kompakt hale geldiği faz dönüşümü tespit edilmiştir. Bor katkısı içermeyen cürufun XRD incelemesinde [*gama-dikalsiyum silikat* γ -Ca₂(SiO₄)] oluşumu Şekil 2'de görülmektedir. Optimum sonucun alındığı 50 kg ve üzeri miktarda kolemanit ilavesi ile elde edilen cüruf içindeki [*beta-dikalsiyum silikat* β -Ca₂(SiO₄)] fazı Şekil 3'de görülmektedir. Bu süreçte cüruf başına % B₂O₃ yapısında *gama-dikalsiyum silikat* γ -Ca₂(SiO₄) oluşmayarak *beta-dikalsiyum silikat* β -Ca₂(SiO₄) formunda oluşum sağlanmıştır.

Elde edilen kompakt cürufun kimyasal analiz sonuçları ve Bor katkılı ve bor katkısız cürufun yoğunluk değerleri Tablo 5'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre bor katkısız toz cürufun yığılma yoğunluğu 1.36 ton/m³ olarak, bor katkısız kompakt cürufun yığılma yoğunluğu ise 2,64 ton/m³ olarak belirlenmiştir.

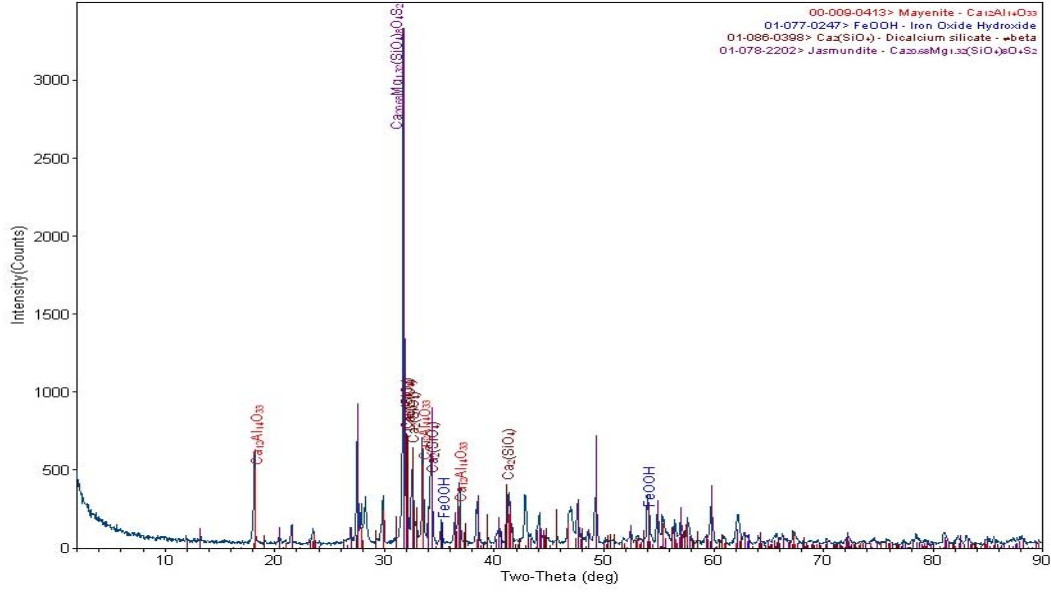
Bor katkılı cüruf ile bor katkısız cürufun kimyasal analizlerinin karşılaştırılması sonucunda bir farklılık gözlenmemiştir. Cürufun bor katkılı ve katkısız genel görünümü (Şekil 4), SEM (Şekil 5) ve EDS (Şekil 6), incelemeleri yapılmış ve inceleme sonucunda kompakt

Tablo 3. Beslenen kolemanit miktarına göre Çelik ve Cüruftaki değişim miktarı.
(The amount of change in the steel and slag depending on the fed colemanite amount).

Beslenen	B ₂ O ₃ Miktarı, kg	Kolemanit/Çelik Oranı, g/ton	%B ₂ O ₃ /Cüruf Oranı, kg/kg	Çeliğe Geçen B, ppm	Curufa Geçen B ₂ O ₃ , %	Kompakt Yapı
30	12	254,2	0,6	1-3	0,5-0,6	Yok
40	16	339,0	0,8	4-5	0,6-1,0	Yok
50	20	423,7	1,0	8-9	1,0-1,2	Var
80	32	678,0	1,6	35-45	1,3-1,8	Var
100	40	847,5	2,0	50-66	1,5-2,0	Var



Şekil 2. Bor Katkısız Toz Cüruf XRD. (Boron-free dust slag XRD)



Şekil 3. %1 B₂O₃ Katkılı Kompakt Cüruf XRD. (Boron-added compact slag XRD)

Tablo 4. Elde edilen kompakt cürufun kimyasal analizi ve Bor katkılı ve bor katkısız cürufun yoğunluk değerleri
(Chemical analysis of the attained compact slag and Boron-added and boron-free slag intensity values).

	CaO%	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	Yığılma Yoğunluğu, ton/m ³
Bor Katkısız Toz Cüruf	50-60	20-25	5-10	5-15	0,5-2	1,36
Bor Katkılı Kompakt Cüruf	51	20,5	11,8	13,3	0,7	2,64



a)

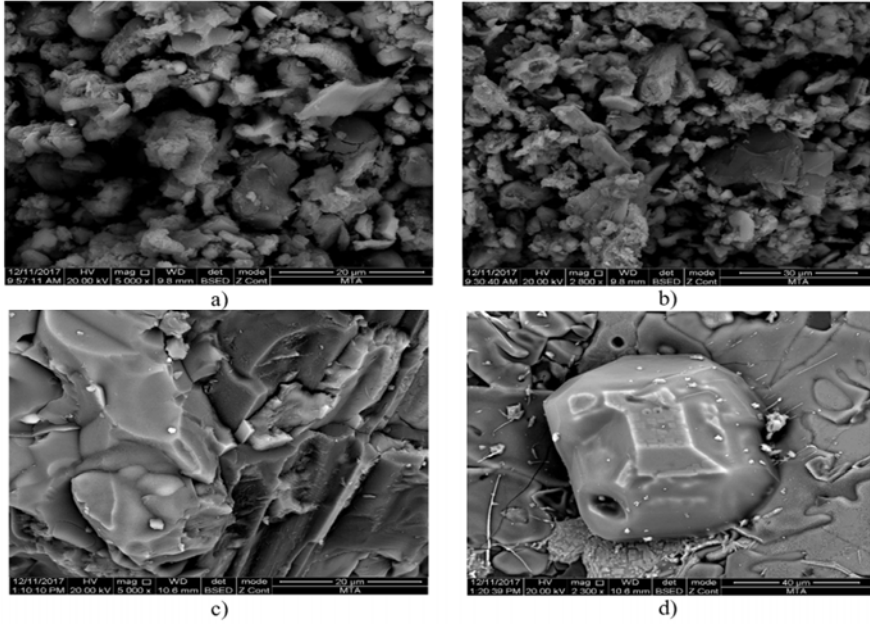


b)

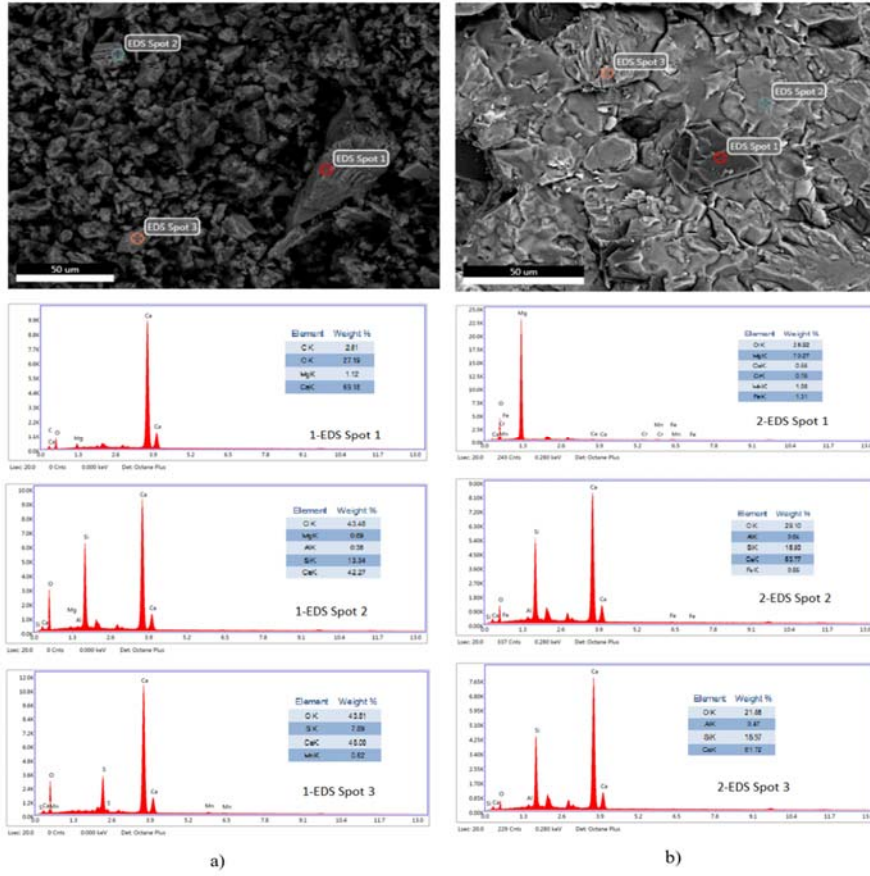
Şekil 4. a) Bor Katkısız Toz Cüruf b) %1 B₂O₃ Katkılı Kompakt Cüruf
(a) Boron-free dust slag (b) 1% B₂O₃/slag boron-added compact slag)

forma dönüşmüş yapılar tespit edilmiştir. Örneklerin XRD incelemesinde bor katkılı cüruf uygulamasında bor ilavesi [*gama-dikalsiyum silikat* γ -Ca₂(SiO₄)] oluşumunu engelleyerek [*beta-dikalsiyum silikat* β -Ca₂(SiO₄)] oluşumu sağlamıştır. SEM incelemesinde ise bor katkısız cürufun küçük parçacık yapısında (Şekil 5a, b), bor katkılı cürufun ise kompakt yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5c, d).

SEM-EDS incelemesinde bor katkısız cüruf yapısında (Şekil 6a), Ca, Si, Mg ve diğer elementlerin oluşumu ve Ca₂(SiO₄) yapısının oluşumu gözlenmiştir. Bor katkılı cüruf yapısında ise (Şekil 6b) benzer elementlerin oluşumu yanı sıra, kompakt yapı oluşumu da tespit edilmiştir. Bor katkılı cüruf içerisinde bulunan bor miktarının düşük olması sebebi ile SEM-EDS ve XRD incelemelerinde B miktarı tespit edilememiştir.



Şekil 5. a) Borsuz Cüruf SEM incelemesi 2800X b) Borsuz Cüruf SEM incelemesi 2800X c) Borlu Cüruf SEM incelemesi 5000X d) Borlu Cüruf SEM incelemesi 2300X
(a) Boron-free slag SEM examination 2800X (b) Boron-free slag SEM examination 5000X (c) Boron-added Slag SEM examination 5000X (d) Boron-added slag SEM examination 2300X).



Şekil 6. a) Borsuz Curuf SEM-EDS incelemesi b) Borsuz Curuf SEM-EDS incelemesi
(a) Boron-free slag SEM-EDS examination (b) Boron-free slag SEM-EDS examination).

4. SİMGELER (SYMBOLS)

BOF	: Bazik Oksijen Fırını
EAF	: Elektrik Ark Fırını
EDS	: Enerji Dispersiv Spektrum cihazı
ppm	: Part per million, milyonda kısım
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Shimadzu 1700	: X-ray fluorescence cihazı
Shimadzu UV-160A	: Ultra Viole visible Spectrophotometre cihazı.
Varian Spectr AA-300	: atomik absorpsiyon spektrometre cihazı
XRD	: X-ışını kırınım ölçüm cihazı

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Araştırma sonuçlarına göre; kolemanit katkılı cüruf ilavesi ile kompakt yapının oluştuğu % B₂O₃/Cüruf (kg/kg) oranının 1 olduğu ürünlerin yığılma yoğunluğunun 1.36 dan 2,64 ton/m³ değerine yükseldiği ve çelik bünyesinde maksimum 9 ppm B bulunduğu tespit edilmiştir. Yüksek Kolemanit ilavelerinde ise (1.6-2) % B₂O₃/Cüruf (kg/kg) maksimum 66 ppm B'un çeliğe geçtiği tespit edilmiştir. % B₂O₃/Cüruf (kg/kg) oranının 1 olduğu durumda çeliğe geçen 9 ppm B miktarının çeliğin mekanik özelliklerinde olumsuz bir etki yapmadığı gözlenmiştir. Cüruf içerisinde ise % 0,5-2 oranında B₂O₃ tespit edilmiştir.

Kolemanit katkılı cüruf işleme çalışmasında;

- İşletme ve üretim açısından incelemelerinde stoklama, taşıma problemleri en aza indirilmiştir,
- Çevre açısından problem olan pudra cüruf, çevresel mevzuata uygun, yeniden değerlendirilebilir bir ürün olarak kompakt yapıya kavuşturulmuştur,
- İşletmelerin toz tutma filtre sarfiyatları azalmış, cüruftaki ağır metaller yapı içerisine hapsedildiğinden insan sağlığı açısından tehdit olmaktan çıkmıştır,
- Üretim tesisindeki pota refrakterlerin de herhangi bir olumsuzluğa rastlanmamıştır.

Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında cürufun işletmeye olan maliyeti düşürülmüştür.

Bu çalışma ve benzer çalışmalar sonucunda Türkiye'de Demir çelik sektöründe faaliyet gösteren yaklaşık 10 firma cüruf işleme için kolemanit kullanmaya başlamıştır. Türkiye'de üretim yapan Demir Çelik üreticileri Bor ürünü kullandığı takdirde yaklaşık 10-15.000 ton/yıl Bor ürünü pazarı oluşacağı, bunun dünyada yaygınlaşması halinde 200.000 ton/yıl Bor ürünü pazarı oluşacağı beklenmektedir. Böylece bor kaynaklarının kullanım alanına yeni bir sektör eklenmiş ve sektörün atık sorununa alternatif çözüm üretilmiş olacaktır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Eti Maden işlt. Gen. Müd. 2015-2019 Stratejik Plan çerçevesinde, 2017 yılında yapılması gereken makaleler kapsamında ve Bor satışlarını artırmak amacı ile başlatılan Etimaden 400.02[TGD.2013/18] No'lu proje verileri

kullanılarak hazırlanmıştır. Etimaden'e, Diler Holding'e, Ali Dinçer, Erol Tahtakıran'a, projenin hayata geçirilmesinde emeği geçenlere teşekkürleri bir borç biliriz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Çevik B., Demir ve Çelik Sektörü, İşbankası İktisadi Araştırmalar Bölümü, 2017.
2. WA., Worldsteel Association, Steel Statistical Yearbook, 2016.
3. TÇÜD., Türkiye Çelik Üreticileri Derneği, Demir ve Çelik Cüruf Raporu, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015.
4. DÇSR., Demir ve Çelik Sektör Raporu, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2012
5. Yılmaz O., Dinçer A., Tahtakıran E., Demir Çelik Üretiminde Bor Ürünü Kullanımı, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Metalurji Müh. Odası, Metalürji Dergisi, Sayı 170, 2014.
6. Abu-Eishah, S.I., El-Dieb, A.S., Bedir, M.S., Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in Arabian gulf region. Construction and Building Materials. 34, 249–256, 2012.
7. Pellegrino C., Gaddo V., Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate. Cement and Concrete Composites. 31, 663–667, 2009.
8. Asaoka S., Okamura H., Morisawa R., Murakami H., Fukushi K., Okajima T., Katayama M., Inada Y., Yogi C., Ohta T., Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag, Chemical Engineering Journal. 228, 843–849, 2013.
9. Mayes W.M., Younger P.L., Aumônier J., Buffering of alkaline steel slag leachate a cross a natural wetland. Environmental Science and Technology. 40, 1237–1243, 2006.
10. Mayes W.M., Younger P.L., Aumônier J., Hydrogeochemistry of alkaline steel slag leachates in the UK. Water, Air & Soil Pollution. 195, 35–50, 2008.
11. Rai A., Prabakar J., Raju C.B., Morchalle R.K., Construction and Building Materials, 16, 8, 489-494, Dec 2002.
12. Rađenović A., Malina J., Sofilić T., Characterization of ladle furnace slag from carbon steel production as a potential adsorbent. Advances in Materials Science and Engineering. 13, 1–6, 2013.
13. Matino, I., Colla V., Branca T.A., Romaniello L., Optimization of By-Products Reuse in the Steel Industry: Valorization of Secondary Resources with a Particular Attention on Their Pelletization, Waste And Biomass Valorization, 8, 8, 2569-258, 2017.
14. Yildirim I.Z., and Prezzi M., Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Advances in Civil Engineering, 1-13, 2011,
15. Wang G., Wang Y., Gao Z., Use of steel slag as a granular material: volume expansion prediction and usability criteria. Journal of Hazardous Materials. 184, 555–560, 2010.

16. Yi H., Xu G., Cheng H., Wang J., Wan Y., Chen H., 2012. An overview of utilization of steel slag. *Procedia Environmental Sciences*. 16, 791–801, 2012
17. Gomez-Nubla L., Aramendia J., de Vallejuelo SFO., Madariaga J.M., *Science of The Total Environment*, 598, 28-37, 2017.
18. DÇCR., Demir Çelik Cüruf Raporu. Türkiye Çelik Üreticileri Derneği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 16 Kasım 2015.
19. Chan C.J., Kriven M.W., Young J.F., *Structure and Performance of Cements*, Second Edition, *Journal of the American Ceramic Society*. 75, (6), 1621-1627, 2009.
20. Bilen M., Ateş Ç., Bayraktar B., Yanıt Yüzey Yöntemi İle Bir Bor Fabrikası Atık Suyu Kimyasal Arıtma Sürecinde Optimum Koşulların Belirlenmesi, *Journal Of The Faculty Of Engineering And Architecture Of Gazi University*, 33 (1), 267-278, 2018.
21. Timuçin M., Geveci A., Sevinç N., Topkaya Y., Eriç H., Kolemanitin Demir ve Çelik Üretiminde Kullanılması, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü, Proje Kodu 84-04-07-00-13, 1986.
22. BÜKR., Demir Çelik Sektöründe Bor Ürünü Kullanımı Raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kütüphanesi, Ankara, 2005.
23. Pontikes Y., Kriskova L., Wang X., Geysen D., Arnout S., Nagels E., Cizer Ö., Van Gevren T., Elsen J., Guo M., Jones P.T., Blanpain B., Additions of industrial residues for hot stage engineering of stainless steel slags, *Second International Slag Valorisation Symposium*, 2011.
24. Özügürlü B., Karayolu esnek üstyapı binder tabakasında elektrik ark ocağı cürufunun yapay agrega olarak kullanımının incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Ulaştırma Mühendisliği Programı, Yüksek Lisans Tezi. Mayıs 2015.
25. İpeksever S., Üleksitin yüksek basınçlı CO₂ ile reaksiyonundan Borik asit üretimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. Isparta, 2018.
26. Köklü M., Özyetiş Ö., Maraşlıoğlu D., Yavuklu E., Çelen B., Tufan T., Gündüz M., Kalsiyum Borat Analizlerinde Gelişmeler. Türkiye 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi –ISBN 975-395-606-1. IMCET 2003.
27. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Kimyası Laboratuvarı II. Nevşehir 2014.
28. Ocak G., Polisakkarit kaplı titanyum nanopartiküller kullanılarak bazı ağır metallerin giderilmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Yüksek Lisans Tezi. Mayıs 2014, Ankara

