

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Barış SAĞLAR**

**ÇELİK ÜRETİM CÜRUFLARINDA MANGAN OKSİT ( $MnO$ )  
VE DEMİR (II) OKSİT ( $FeO$ ) TAYİNLERİNİN FARKLI  
ANALİZ METOTLARI İLE KARŞILAŞTIRILMASI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA,2022**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇELİK ÜRETİM CÜRUFLARINDA MANGAN OKSİT (MnO) VE DEMİR  
(II) OKSİT (FeO) TAYİNLERİNİN FARKLI ANALİZ METOTLARI İLE  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Barış SAĞLAR**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez 27/09/2022 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof.Dr. Ramazan BİLGİN  
DANIŞMAN

.....  
Prof.Dr. Deniz YILDIRIM  
ÜYE

.....  
Doç. Dr. Mustafa Serkan YALÇIN  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Sadık DİNÇER**  
**Enstitü Müdürü**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ÖZ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇELİK ÜRETİM CÜRUFLLARINDA MANGAN OKSİT (MnO) VE DEMİR (II)  
OKSİT (FeO) TAYİNLERİNİN FARKLI ANALİZ METOTLARI İLE  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Barış SAĞLAR**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Ramazan BİLGİN  
Yıl: 2022, Sayfa: 61  
Jüri : Prof. Dr. Ramazan BİLGİN  
: Prof. Dr. Deniz YILDIRIM  
: Doç. Dr. Mustafa Serkan YALÇIN

Çelik üretim proseslerinde birincil ve ikincil üretim yapan tesislerde yan ürünlerin doğru bir şekilde karakterizasyonu önemlidir. Çıktı yan ürünlerin (çelik üretim prosesi cürufllarının) kimyasal ve mineralojik tayini tez çalışması kapsamında değerlendirilmiştir. Konverter (BOF) cürufllarının içeriği bazik oksit yapıda bulunan kalsiyum oksit, magnezyum oksit, mangan oksit gibi fazlardan ve asidik oksit yapıdaki silisyum dioksit ve demir (II) oksitlerden oluşmaktadır. Konverter cürufllarındaki Fe yapısının genel olarak  $Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$  formunda olduğu tespit edilmiştir. Pota fırını (LF) cürufllarının genel yapısının ise kalsiyum alüminat formunda olduğu, minör faz olan demir (II) oksit ve mangan oksit gibi fazların yapı içerisinde %5'den küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen tüm karakterizasyon işlemleri ayrıntılı bir şekilde karşılaştırılarak raporlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Cüruf, Demir (II) Oksit, Mangan oksit

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# COMPARISON OF MANGANESE OXIDE (MnO) AND IRON (II) OXIDE (FeO) DETERMINATION IN STEEL PRODUCTION SLAG WITH DIFFERENT ANALYSIS METHODS

Barış SAĞLAR

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Ramazan BİLGİN  
Year: 2022, Pages: 61  
Jury : Prof. Dr. Ramazan BİLGİN  
: Prof. Dr. Deniz YILDIRIM  
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Serkan YALÇIN

Characterization of by-products is crucial for primary and secondary steel producers. The chemical and mineralogical determination of the slags have been evaluated within the scope of characterization methods in this study. The content of converter (BOF) slags consists of phases such as CaO, MgO, MnO in basic oxide structure and SiO<sub>2</sub> and Fe-oxides in acidic oxide structure. It has been determined that the Fe structure in converter slag is generally in the form of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. It has been observed that the general structure of ladle furnace (LF) slags is in the form of calcium aluminate, and the minor phases such as FeO and MnO are less than 5% in the structure. All characterization processes performed in this study were compared and reported in detail.

**Keywords:** Slag, Iron (II) Oxide, Manganese oxide

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Çelik üretim proseslerinde birincil ve ikincil üretim yapan tesislerde yan ürünlerin doğru bir şekilde karakterizasyon'u önemlidir. Çıktı yan ürünlerin (çelik üretim prosesi cüruflarının) kimyasal ve mineralojik tayini tez çalışması kapsamında değerlendirilmiştir. Konverter (BOF) cüruflarının içeriği bazik oksit yapıda bulunan CaO, MgO, MnO gibi fazlardan ve asidik oksit yapıdaki SiO<sub>2</sub> ve Fe-oksitlerden oluşmaktadır. Konverter cüruflarındaki Fe yapısının genel olarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formunda olduğu tespit edilmiştir.

Pota fırını (LF) cüruflarının genel yapısının kalsiyum alüminat formunda olduğu, minör faz olan FeO ve MnO gibi fazların yapı içerisinde %5'den küçük olduğu belirlenmiştir. Özellikle pota fırını cüruflarında minör faz dağılımının hangi proses verileri ile nasıl değiştiğinin belirlenmesi metalürjik açıdan önemlidir.

Tezde veri setini artırmak ve anlamlı sonuçların elde edilmesini sağlamak adına toplamda 400 adet numune incelenmiştir. Bu kapsamda FeO ve MnO toplam değerinin yüksek fırın cürufu analizlerinde yüksek olduğu, çelik üretim aşamalarından biri olan çelikhane cüruf prosesinde ise bu değerlerin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Nihai ürün eldesine yaklaşıldığı proseslerde MnO ve FeO kontrolünün zorlaştığı belirlenmiştir.

Çalışmalardaki amaç özellikle pota fırını cüruflarında minör faz dağılımının hangi proses verileri ile nasıl değiştiğinin belirlenmesiydi. Bu kapsamda minör faz oranının %5'den küçük olduğu dökümlerde etkili alttan karıştırma, çelik cüruf reaksiyonlarının ideal seviyelerde olması, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının 25-30 arasında olması ve çelik temizliğinin ASTM E (45) standartlarına göre temiz statüde olması beklenmektedir. Minör faz oranının %5 'den büyük olduğu dökümlerde pota fırını işlemlerinin teknik olarak istenilen düzeyde olmadığı ve geliştirmeye açık noktaların olabileceği tahmin edilmektedir. %FeO oranının cürufta yüksek olmasıyla çelik kaybı yaşanmakta ve cüruf yapısının fizikokimyasal olarak inklüzyon barındırma kapasitesini düşürdüğü bilinmektedir.

Çalışmalarda karakterizasyon yöntemi olarak XRF ve ICP-OES enstrümanları ile titrimetrik metot kullanılmıştır.

ICP-OES yönteminde çelik üretim prosesinden gelen cüruflar hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Cüruf hazırlama işleminde numune eritiş malzemeleri ile eritilerek eritme sonrası asitte çözülerek hazırlanmaktadır. ICP-OES cihazında analize uygun grafikler oluşturularak hazırlanan numunenin analizi yapılmaktadır.

Titrimetrik metotta çelik üretim prosesinden gelen cüruflar hazırlama işleminden sonra uygun numune çözme asitleri ile çözülerek hazırlanır. Numune çözüldükten sonra uygun kimyasallar eklenerek titre edilir ve elde edilen sarfiyat belirli bir kat sayı ile çarpılarak sonuç elde edilir.

XRF yönteminde çelik üretim prosesinden gelen cüruflar cüruf hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Cüruf hazırlama işleminde kimyasal homojenizasyon amaçlı numune boyutları belirli bir aralığa getirilerek hazırlanmaktadır. Pres yöntemi veya eritiş yöntemi ile cüruf numuneleri tablet şekilde cihaza verilmektedir. Ardından analiz amacı ile XRF cihazına alınan numune taramaya alınarak elementel pikler çıkartılır.

Cüruf bileşimi oksitli kompleks bileşenlerden oluştuğu için XRF ve ICP-OES metodunda elde edilen elementel değerler belirli bir katsayı ile çarpılmaktadır. Yüzde oran hesabında, Mn elementi için ICP-OES 'den elde edilen analiz sonuçları, XRF sonuçları ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Ayrıca, titrimetrik metot ile belirlenen FeO, XRF analizinden elde edilen Fe çıktısı ile ilişkilendirilerek korelasyon kat sayısı belirlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için, iki yıl boyunca bana değerli bilgilerini, teorik ve pratik, yapıcı ve yönlendirici fikirlerini benimle paylaşan saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ramazan BİLGİN'e, teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tezi jüri üyelerinden Sayın Prof. Dr. Deniz YILDIRIM ve Sayın Doç. Dr. Mustafa Serkan YALÇIN'a, fikirleriyle katkıda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince desteklerini esirgemeyen ve fabrika olanaklarından sonuna kadar yararlanmamı sağlayan değerli İsdemir Genel Kimya Laboratuvarı Başmühendisi Sn. Hatice BİLDİREN'e, mevcut yöneticim Sn. Aydan GÜLSÜREN'e, proje geliştirme ve numune tedarik süreçlerinde yardımda bulunan Araştırma ve Geliştirme Mühendisi Sn. Kağan KELER'e, Laboratuvar sorumlusu Sn. Özlem ÇELİK'e, Spektral Laboratuvarı mühendisi Sn. Onur OREL'e , bu süreçte her türlü yardımlarını esirgemeyen Sn. Ali TOPRAK'a günlerce süren analizler için yardımlarını hiç eksik etmeyen çalışma arkadaşlarım Sn. Onurcan GÖÇMEZ, Sn. Rıza SARRAÇ ve Sn. Meriç GÜVEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında büyük bir özveride bulunan ve manevi desteklerini benden hiç eksik etmeyen eşime ve anneme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

|                                                                |      |
|----------------------------------------------------------------|------|
| ÖZ .....                                                       | I    |
| ABSTRACT.....                                                  | II   |
| GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....                                       | III  |
| TEŞEKKÜR.....                                                  | V    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                          | VIII |
| TABLolar DİZİNİ .....                                          | X    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR .....                                  | XII  |
| 1. GİRİŞ .....                                                 | 1    |
| 1.1. Amaç .....                                                | 1    |
| 1.2. Genel Olarak Çelik Üretim Prosesi.....                    | 2    |
| 1.3. İsdemir Hakkında Genel Bilgiler .....                     | 4    |
| 1.3.1. İsdemir Üretim Prosesi .....                            | 5    |
| 1.3.1.1. Sinter ve Hammadde Maniplasyon Tesisleri .....        | 5    |
| 1.3.1.2. Kok fabrikası .....                                   | 5    |
| 1.3.1.3. Yüksek fırınlar .....                                 | 6    |
| 1.3.1.4. Çelikhane .....                                       | 6    |
| 1.3.1.5. BOF (Bazık Oksijen Fırını) .....                      | 7    |
| 1.3.1.6. Sürekli Dökümler.....                                 | 10   |
| 1.3.1.7. Kangal Haddehanesi .....                              | 10   |
| 1.3.1.8. Sıcak haddehane .....                                 | 11   |
| 1.4. Demir-Çelik Üretim Proseslerinde Oluşan Yan Ürünler ..... | 11   |
| 1.4.1. Cüruf .....                                             | 13   |
| 1.4.1.1. Çelikhane cürufu.....                                 | 14   |
| 1.4.1.2. Yüksek fırın cürufu.....                              | 15   |
| 1.4.1.3. Cüruf Potalarının Boşaltılması .....                  | 16   |
| 1.5. Demir (II) Oksit .....                                    | 16   |
| 1.5.1. Demir (II) Oksit ve Çelikte Kullanımı .....             | 17   |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.6. Mangan Oksit.....                                                                | 18 |
| 1.6.1. Mangan Oksit ve Çelikte Kullanımı .....                                        | 18 |
| 1.7.Demir(II) Oksit ve Manganoksit’in Cüruf İçerisindeki Etkisi.....                  | 19 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                                            | 21 |
| 3. MATERYAL VE METOT .....                                                            | 23 |
| 3.1. Materyal .....                                                                   | 23 |
| 3.1.1 Kullanılan Kimyasallar .....                                                    | 23 |
| 3.1.2. Kullanılan Materyaller .....                                                   | 27 |
| 3.1.2.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical<br>Emission Spectrometer)..... | 27 |
| 3.1.2.2. XRF (X-ray fluorescence) .....                                               | 29 |
| 3.2. METOT.....                                                                       | 32 |
| 3.2.1. Cüruf Numunelerinin Eritiş Metodu ile XRF Cihazında MnO<br>Tayini .....        | 33 |
| 3.2.2. Cüruf Numunelerinin Pres Yöntemi ile XRF Cihazında MnO ve<br>FeO Tayini .....  | 34 |
| 3.2.3. Cüruf Numunelerinin Eritiş Metodu ile ICP-OES Cihazında<br>MnO Analizi .....   | 35 |
| 3.2.4. Cüruf numunelerinin Yaş Metot ile çözülmesi ve FeO Analizi.....                | 37 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                         | 41 |
| 4.1. Bulgular .....                                                                   | 41 |
| 4.1.1 Mangan Oksit Bulgularının Kıyaslanması .....                                    | 41 |
| 4.1.2. Demir (II) Oksit Bulgularının Kıyaslanması.....                                | 50 |
| 4.2. Tartışma .....                                                                   | 54 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                          | 57 |
| 5.1. Sonuçlar .....                                                                   | 57 |
| 5.2. Öneriler .....                                                                   | 58 |
| KAYNAKLAR .....                                                                       | 59 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                        | 61 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|             |                                                                                               |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Bazık Oksijen Fırın (BOF) yöntemiyle üretilen demir-çelik tesisine ait proses şeması .....    | 3  |
| Şekil 1.2.  | Bazık oksijen fırını (BOF) görünümü .....                                                     | 4  |
| Şekil 1.3.  | Bazık oksijen fırınları (BOF) ile sıvı ham demirden çelik üretimi.....                        | 8  |
| Şekil 1.4.  | Bazık Oksijen Fırın prosesinin aşamaları.....                                                 | 9  |
| Şekil 1.5.  | Sürekli döküm tesisi .....                                                                    | 10 |
| Şekil 1.6.  | Yüksek Fırınlar ve Yardımcı Birimler .....                                                    | 12 |
| Şekil 1.7.  | Cüruf Dağı Görüntüsü .....                                                                    | 14 |
| Şekil 3.1.  | Sıvı çelikhane cürufu.....                                                                    | 23 |
| Şekil 3.2.  | Cürufların torpidoya alınması.....                                                            | 24 |
| Şekil 3.3.  | Cürufun eldesi ve sonraki prosesler .....                                                     | 25 |
| Şekil 3.4.  | Cürufların toplanması.....                                                                    | 26 |
| Şekil 3.5.  | ICP-OES AGILENT 720 CİHAZI .....                                                              | 28 |
| Şekil 3.6.  | ICP-OES AGILENT 5800 CİHAZI .....                                                             | 29 |
| Şekil 3.7.  | XRF ARL9800XP CİHAZI.....                                                                     | 31 |
| Şekil 3.8.  | XRF ZETIUM CİHAZI.....                                                                        | 31 |
| Şekil 3.9.  | Öğütülmemiş halde gelen cüruf numunesi .....                                                  | 32 |
| Şekil 3.10. | Eritiş Cihazı .....                                                                           | 33 |
| Şekil 3.11. | Eritiş Cihazı iç haznesi .....                                                                | 34 |
| Şekil 3.12. | Öğütme Cihazı ve preslemiş cüruf numunesi.....                                                | 34 |
| Şekil 3.13. | Eritiş yapılan cürufların asitte çözünmesi .....                                              | 36 |
| Şekil 3.14. | Hazırlanan cürufların ICP-OES’de okunması .....                                               | 36 |
| Şekil 3.15. | FeO tayini için numunelerin HCl ile çözünmesi .....                                           | 38 |
| Şekil 3.16. | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> titrantı ile numunelerin titrasyon işlemi ..... | 39 |
| Şekil 3.17. | Titrasyon işlemi tamamlanan numuneler .....                                                   | 39 |



|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1.1. Çelik Üretim Proses aşamalarına göre cüruf kompozisyonu değişimi .....                                                               | 20 |
| Tablo 4.1. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                                     | 42 |
| Tablo 4.2. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                                     | 43 |
| Tablo 4.3. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                                     | 44 |
| Tablo 4.4. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                                     | 45 |
| Tablo 4.5. Yüksek fırınlara ait cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                          | 46 |
| Tablo 4.6. Yüksek fırınlara ait cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                          | 47 |
| Tablo 4.7. Yüksek fırınlara ait cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                          | 48 |
| Tablo 4.8. Yüksek fırınlara ait cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları .....                          | 49 |
| Tablo 4.9. Çelikhane cüruflarının titrimetrik metot bulgusuyla ve eritiş metoduyla çözünen cürufların XRF cihazına ait %FeO sonuçları .....     | 51 |
| Tablo 4.10. Çelikhane cüruflarının titrimetrik metot bulgusuyla ve eritiş metoduyla çözünen cürufların XRF cihazına ait %FeO sonuçları .....    | 52 |
| Tablo 4.11. Yüksek fırın cüruflarının titrimetrik metot bulgusuyla ve eritiş metoduyla çözünen cürufların XRF cihazına ait %FeO sonuçları ..... | 53 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR

|                         |                                                            |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | : Alüminyum oksit                                          |
| ASTM                    | : American Society for Testing and Materials               |
| BOF                     | : Bazik oksijen fırın                                      |
| C                       | : Karbon                                                   |
| CaO                     | : Kalsiyum oksit                                           |
| $\text{CO}_2$           | : Karbon dioksit                                           |
| Ç. C                    | : Çelikhane cürufu                                         |
| Fe                      | : Demir                                                    |
| FeO                     | : Demir (II) oksit                                         |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | : Demir (III) oksit                                        |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | : Demir (II, III) oksit                                    |
| ICP-OES                 | : Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spektrometer |
| LF                      | : Ladle Furnace                                            |
| MgO                     | : Magnezyum oksit                                          |
| Mn                      | : Mangan                                                   |
| MnO                     | : Mangan oksit                                             |
| Pt                      | : Platin                                                   |
| S                       | : Kükürt                                                   |
| SDM                     | : Sürekli döküm                                            |
| $\text{SiO}_2$          | : Silisyum dioksit                                         |
| $\text{TiO}_2$          | : Titanyum dioksit                                         |
| XRD                     | : X-ray Diffraction                                        |
| XRF                     | : X-ray Fluorescence                                       |
| YFC                     | : Yüksek fırın cürufu                                      |



## 1.GİRİŞ

Demir- çelik üretim tesislerinde sıvı ham demir ve çelik üretimi aşamasında, prosesin doğası gereği cüruf olarak adlandırılan özel bir malzeme oluşmaktadır. İdeal şartlarda sıvı çelik üretiminde, çeliğin kalite parametrelerine doğrudan etki gösteren cürufun kimyasal bileşimi ve kristalografik yapısının kontrolü önemlidir. Demir-çelik fabrikalarında, sıvı çelik üretim aşamasında döküm başına, yaklaşık 200 ton döküm içerisinde 55-65 ton cüruf ortaya çıkmaktadır. Bu cürufun, yaklaşık 50-60 ton'u yüksek fırın cürufu, 9-10 ton'u ise çelikhane cürufu oluşturmaktadır. Bu açığa çıkan cüruf atıklarının bir miktarı granül hale getirilerek yan ürün olarak satılabilmekte, kalan miktarları şirketlerin belirledikleri bölgelerinde stoklanmaya devam etmektedir. Yüksek fırın cürufu katı atıklar içerisinde miktar olarak en fazla çıkan ve satışı en kolay olan malzemedir. Çelikhane cürufu da yüksek fırın cürufundan sonra gelen ve bir miktarı Sinter (harman) fabrikasında kullanılarak geri kazanılmaktadır. Yan ürün değerlendirmesi ve ikamesi açısından cürufun kimyasal bileşiminin doğru bir şekilde analiz edilmesi sürdürülebilir üretim ve gelişim açısından önemli bir yer tutmaktadır.

### 1.1.Amaç

Çelik üretim proseslerinde ikincil metalürji (pota fırını) kısmında sürekli döküm öncesi cürufun nihai kompozisyonunda yer alan bileşimler;  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , S,  $\text{MnO}$  ve  $\text{FeO}$  oksitli bileşimleridir. Bu oksitlerin ergime derecesi sıvı çelikten yüksek ve yoğunluğu çelikten daha küçüktür.

Çelik temizliği, yüksek ve standartlara uygun çelik üretimi açısından, oksitli bileşenlerin oranının doğru belirlenmesi sürdürülebilir çelik üretiminde önemli bir yer tutmaktadır.

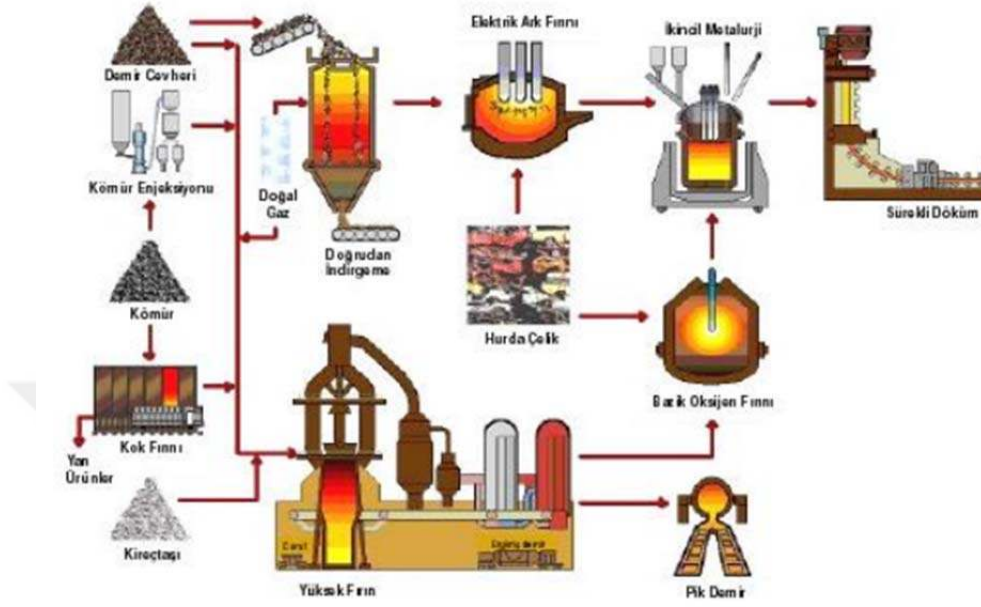
Tez çalışmasında, demir üretim aşamasından sıvı çelik üretim aşamalarına kadar olan tüm proseslerde cüruf içerisinde yer alan minör ve majör fazların (FeO ve MnO) analizinin doğru bir şekilde belirlenmesi üzerine incelemelerde bulunulacaktır.

## 1.2.Genel Olarak Çelik Üretim Prosesi

Türkiye’de demir-çelik üretim sektörünün gelişimi, 1930’lu yıllarda Kırıkkale’de askeri fabrikalara bağlı olarak başlamıştır. Ardından 1937 yılında Türkiye’nin ilk entegre demir-çelik tesisi Karabük demir ve çelik fabrikası ile faaliyete geçmiştir. Özel sektörde ise ilk ark ocaklı tesis olan Metaş, 1960 yılında üretime başlamıştır.

1965 yılında ise Ereğli demir-çelik fabrikaları yassı ürüne yönelik üretime geçmiştir, demir-çelik sektöründeki talebi karşılamak üzere 1975 yılında İskenderun’da, İskenderun Demir-Çelik Fabrikaları üretime başlamıştır. Ülkemizde 2012 yılında ham çelik üretiminde, dünyanın en büyük 8.üreticisi konumuna gelmiştir. Bugün Türkiye’de ham çelik üretimi yıllık 37,5 milyon seviyelerine ulaşmıştır. 15 özel sektöre, 2 tanesi kamuya ait olmak üzere, toplam 17 adet ark ocaklı tesis ile kapasiteleri 1 milyon ton ile 3 milyon ton arasında değişen 3 entegre tesis mevcuttur. (Göksu, 2004).

Çelik üretiminde, oksijen kullanımı ile demire bağlı olarak, üretimi olumsuz etkileyecek olası safsızlıkların giderilmesi majör bir önem taşımaktadır. Farklı kalitelerdeki sıvı ham çeliğin yapısına bağlı olarak, kullanılan hammadde ve yardımcı malzemelerdeki farklılığı da esas kılmaktadır. Çelik üretiminde; primer kaynak olarak yüksek fırında üretilen sıvı pik demir, hurda metal vb. kullanılabilir. Bazik Oksijen Fırın (BOF) yöntemiyle üretilen demir-çelik tesisine ait proses şeması Şekil 1.1’de görülmektedir. (Dündar, 2006).



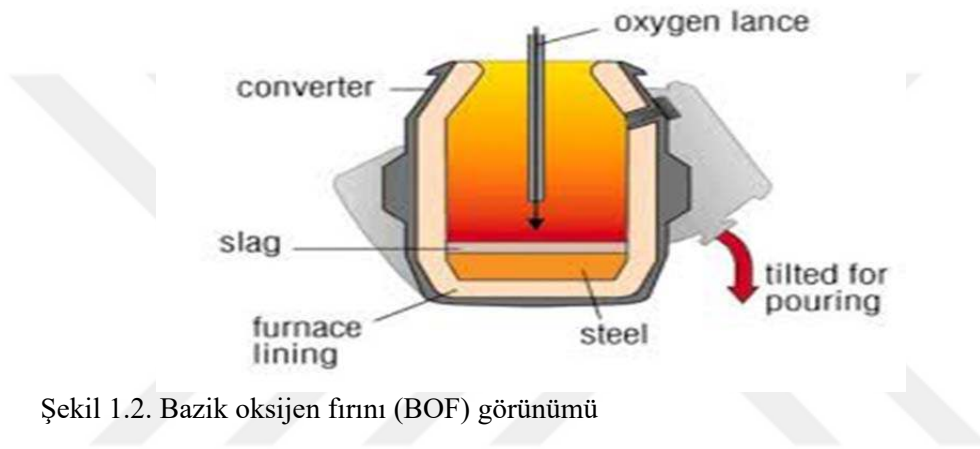
Şekil 1.1. Bazık Oksijen Fırın (BOF) yöntemiyle üretilen demir-çelik tesisine ait proses şeması (Dündar, 2006)

Şemaya göre elde edilen kok fırınından metalürjik kok, kireç ve demir cevheri yüksek fırına şarj edilir ve elde edilen ergimiş metal torpido arabaları ile yüksek fırın potalarına ve kükürt giderme işleminden sonra bazık oksijen fırınına taşınır. Burada safsızlıkları giderilen ve çelik halini alan metal, Çelikhane bölümüne torpidolar yardımıyla gönderilerek çelik potalarına aktarılırken, BOF aşamasında ortaya çıkan cüruf başka bir alanda değerlendirilmek üzere ayrılır. Çelikhane tesisinde hurda ilavesi ile sıcaklığı uygun hale getirilen belirli oranlarda hazırlanmış alaşımlarla stabil hale getirilen çelik sürekli dökümler tesisinde (SDM) kaplara aktarılarak katılaşmasına izin verilir. (Dündar, 2006)

Yüksek fırınlarda BOF yöntemiyle üretilen sıvı ham demir oksijen üflemeyle içerisinde yer alan istenmeyen safsızlıkların giderilmesi sağlanmaktadır. Böylece ortaya nihai sıvı ham demir ortaya çıkmış olur.

Bazik oksijen fırın yönteminde; sıvı pik demir ve hurda harman hale getirilir. Fırın sistemine yüksek basınçta saf O<sub>2</sub> gazı verilerek yaklaşık 1700°C’de sıcaklığa ulaşılır. Bu yüksek sıcaklık hurdanın ergimesi için önem arz etmektedir. Yanma sonrası ortaya çıkan safsızlıklar hem sisteme verilen oksijen hem de kireç ve dolomit gibi yardımcı malzemeler yardımıyla uzaklaştırılır. (Dündar, 2006)

Oksitlenen safsızlıklar aracılığıyla “cüruf” adlı yan ürün ortaya çıkar.



Şekil 1.2. Bazik oksijen fırını (BOF) görünümü

Oluşan cüruf içerisinde temel oksitler olarak CaO, SiO<sub>2</sub>, MnO, FeO ve MgO bulunur.

MgO ve CaO dışındaki bütün oksitler sıvı pik ve hurda kaynaklı olarak oluşur. CaO ’in kaynağı cüruf yapıcılar ve MgO’nun kaynağı ise ilave edilen cüruf yapıcılar ya da fırının magnezit karbon olan çalışma astarıdır. (Taşel ve ark., 2005).

### 1.3.İsdemir Hakkında Genel Bilgiler

İskenderun Demir ve Çelik A.Ş. (İsdemir), Ülkemizin kuruluş tarihi itibarıyla üçüncü, üretim kapasitesine göre ve uzun mamul üretimi açısından en büyük entegre demir-çelik fabrikasıdır. Hatay’ın Payas ilçesinde 17 km<sup>2</sup> alan üzerine kurulmuştur.

Uzun çelik üretmek üzere 1970 yılında kurulan İskenderun Demir ve Çelik A.Ş., 1 Şubat 2002 tarihinde Erdemir Grubu bünyesine katılmıştır. Ülkemizdeki uzun yassı ürün dengesizliğinin giderilmesine yönelik olarak Cumhuriyet tarihinin tek seferde gerçekleştirilen en yüksek meblağlı yatırımı olan Modernizasyon ve Dönüşüm Yatırımlarının hayata geçirilmesinin ardından İskenderun tesislerinde 2008 yılında devreye aldığı 3,5 Milyon ton / yıl kapasiteli sıcak haddehanesi ile Türkiye'nin yassı ve uzun ürün üreten tek entegre tesisidir.

Türkiye çelik sektörünün gelişimi açısından hayati önem taşıyan yassı mamul üretim kapasitesinin artırılmasında önemli bir rol oynayan İSDEMİR'de, kütük ve kangal uzun mamullerinin üretimi de sürdürülmektedir.

Hatay'ın Payas ilçesinde 6,8 milyon m<sup>2</sup> fabrika alanına kurulmuş olan İSDEMİR bugün yaklaşık 5,3 milyon ton sıvı çelik kapasitesine sahiptir. Ayrıca 3,5 milyon tonu yassı ürün, 2,5 milyon tonu kütük ve 0,6 milyon ton kangal ürün olmak üzere 6,6 milyon ton nihai mamul üretim kapasitesine ulaşmıştır. ([www.isdemir.com.tr](http://www.isdemir.com.tr)).

### 1.3.1. İsdemir Üretim Prosesi

#### 1.3.1.1.Sinter ve Hammadde Maniplasyon Tesisleri

Sinterleme bir aglomerasyon (boyut büyütme) işlemi olup, yüksek fırınlarda direkt olarak kullanılamayan toz demir cevherlerinin (0-10 mm.) kok tozu yardımıyla kısmi ergimeye (yarı indirgeme) uğrayarak boyutunun büyütülmesidir. (Sinter Müdürlüğü ÜES kitabı,2019)

#### 1.3.1.2. Kok fabrikası

Kok fabrikasına taşınan kömür hammaddesi, şarj edilerek yüksek sıcaklık ve oksijensiz ortamda kok'a dönüşür. Böylece yüksek fırınların ihtiyacı olan kok üretilir. (ÜES kitabı,2019)

**1.3.1.3.Yüksek fırınlar**

İsdemir, Yüksek Fırınlar Müdürlüğünde 4 adet yüksek fırın bulunmakta olup fırınlarının adları Cemile, Ayfer, Gönül ve büyük olanı Dilek'tir. 1. yüksek fırın ise şu an yıkılmış olup tekrar yenisi yapım aşamasındadır. Yüksek fırınlar sıvı ham demir üretir. Sıvı ham demir üretimi için demir cevheri, sinter, pelet ve kok girdi olarak kullanılır. Üretilen sıvı ham demir cüruftan arındırılarak torpidolara alınır. Yüksek fırınlarda sıvı ham demiri üretmek için sinter, pelet, parça cevher gibi yüksek demirli malzemeler kullanılmaktadır. Sinter %55-58, pelet %65-67 ve parça cevher %59-60 arası Fe (demir) içermektedir. Fırının alt tabakasında sıvı ham demir, sıvı ham demirin üstünde de sıvı cüruf birikmektedir. 1 günde ortalama 10-12 arası döküm deliği açılır ve sıvı ham demir ile cüruf ayrılarak torpidolara boşaltılır. (İsdemir Tanıtım Kataloğu, 2008).

**1.3.1.4.Çelikhane**

Yüksek fırınlarda toz cevher sıvı ham demir kükürt giderme tesislerinde kükürdü giderildikten sonra üretime girmek üzere çelikhaneye torpidolar aracılığıyla nakledilir ve burada konverter şarj potalarına aktarılmaktadır.

Çelikhane tesisi sıvı ham demirin içerisindeki safsızlık oluşturabilecek elementlerin optimum düzeye çekildiği tesis olarak tanımlanır. İstenilen kaliteye göre farklılık gösteren çeşitli alaşım elementlerini kullanarak saf oksijen üfleme yöntemi ile sıvı ham demirdeki karbon oranı düşürülür, böylelikle sıvı ham demir, sıvı çeliğe dönüşür. (İsdemir Kataloğu, 2019).

Konverterde oluşan cüruf, cüruf potalarına alınarak çelikhane cüruf havuzuna soğutulmak üzere gönderilir. Çelikhane cüruf havuzunda soğutulan cüruf atık sahasına taşınır (İsdemir Tanıtım Kataloğu, 2008).

**1.3.1.5.BOF (Bazik Oksijen Fırını)**

Diğer adıyla LD konvertörü olarak adlandırılır. İsmini Avusturya'daki Linz ve Donawitz şehirlerinin baş harfinden almıştır. Bazik adını kulanılan refrakterin türünden almıştır. Konverter içerisindeki cürufun bazikliği ise 3-3,5 arasındadır.

Çelik üretimindeki ilk modern uygulamalar 1850 yıllarındaki Bessemer uygulamaları ile başlamıştır. Bu uygulamalarda konvertörlerin iç kısımlarında silika kaplı refrakter tuğlalar kullanılmıştır.

Yüksek fırında üretilen sıvı ham demirin çeliğe dönüştürülmesinde kullanılan fırınlardır. Sıvı ham demirin içeriğinde %93-95 Fe, %0,3-0,95 Si, %0,02-0,05 S, %0,50-0,70 Mn, %0,035-0,09 P, %0,02-0,06 Ti ve %4-4,4 C bulunur. Çeliğin kırılganlığını azaltmak amacıyla sıvı ham demir içerisindeki C oksijen üfleme yöntemiyle CO<sub>2</sub> olarak sistemden uzaklaştırılır.

Sistemde oluşan yüksek sıcaklığı düşürmek amacıyla üretilen sıvı ham demirin yaklaşık %15-20'si kadar hurda eklenir. (Anonim,2015)

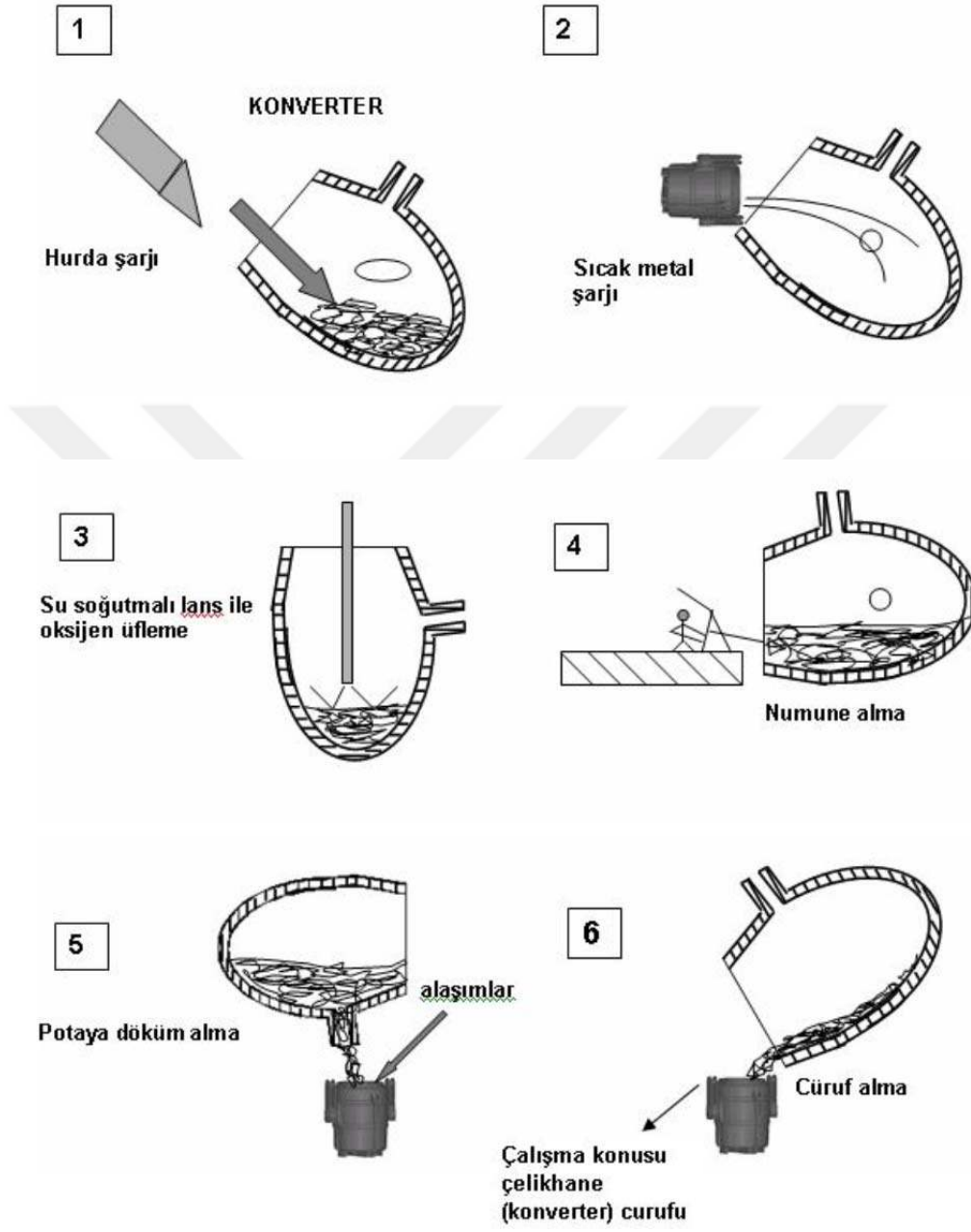
Konvertere hurda ve sıvı maden şarj edildikten sonra yaklaşık %99,5 saflıkta oksijen üflenmesi ve kalsine kireç eklenmesi ile proses başlar. Konverter içindeki reaksiyonlar sonucunda hedeflenen sıcaklık ve analizde sıvı ham çelik elde edilir.

Herhangi bir ilave ısının verilmediği konverterlerde oksijen üfleme süresi yaklaşık 20 dakika civarındadır. (Anonim,2017)

Konverterde oluşan cüruf, cüruf potalarına alınarak çelikhane cüruf havuzuna soğutulmak üzere gönderilir. Çelikhane cüruf havuzunda soğutulan cüruf atık sahasına taşınır (İsdemir Tanıtım Kataloğu, 2008).



Şekil 1.3. Bazik oksijen fırınları (BOF) ile sıvı ham demirden çelik üretimi



Şekil 1.4. Bazik Oksijen Fırın prosesinin aşamaları (Karagöl, 2004)

**1.3.1.6.Sürekli Dökümler**

Üretilen sıvı çelik sürekli döküm tesislerinde kalıplara kesintisiz olarak dökülüp, istenilen ebatlarda katılaştırılarak yarı mamuller olan slab veya kütük haline getirilir. Şekillendirilen çelik, slab ise sıcak haddehanelere; kütük ise kangal haddehanesine gönderilir. İskenderun demir ve çelik fabrikalarında her biri 2,5 Milyon tn/yıl kapasiteli 2 adet slab döküm makinası ve toplam 2,5 milyon ton/yıl kapasiteli 2 adet kütük döküm makinası bulunmaktadır. (İsdemir Tanıtım Kataloğu, 2008).



Şekil 1. 5. Sürekli döküm tesisi

**1.3.1.7.Kangal Haddehanesi**

Gelen kütükler ilk önce kaba hadde işleminden geçirilir. Ara gruptan geçerek serme kafaya ve oradan da şekillendirmeye düşer ve nihai kangal ürünü oluşarak sevkler hazırlanır. 2 yollu hat mevcuttur, yıllık 600-650 bin ton kapasitelidir. (Kangal haddehanesi ÜES kitabı,2019)

**1.3.1.8.Sıcak haddehane**

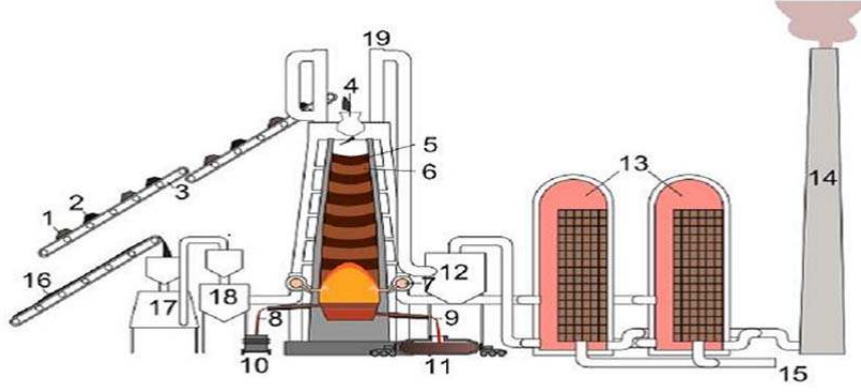
Sıcak haddehanede 2 adet fırın mevcuttur. Slablar sıcak haddehanede şarj edilir. Yaklaşık 1250 °C'ye kadar ısıtılır. Tufal atılarak haddelenir ve oradan şerit hadde 'ye girer, sac olarak üretilir. 3.500.000 ton/yıl sıcak rulo üretim kapasitesine sahip sıcak haddehane Ağustos 2008'de devreye alınmıştır. (Sıcak haddehane ÜES kitabı,2019)

**1.4.Demir-Çelik Üretim Proseslerinde Oluşan Yan Ürünler**

Üretim sırasında açığa çıkan ve çalışmalarda kullanılacak olan yan ürünler aşağıda belirtilmektedir;

- Yüksek Fırın Cürufu
- Çelikhane Cürufu
  - Kükürt Giderme Prosesi Cürufu
  - Konverter Cürufu
  - Pota Fırını (LF) Cürufu
  - Sürekli Dökümler (Tandış) Cürufu

Şekil 1.6.'da yüksek fırın prosesine ait bileşenler şematik olarak gösterilmektedir.



(1-sinter, 2-kok, 3-asansör, 4-besleme girişi, 5-kok tabakası, 6-cevher ve flaks sinter/pelet tabakası, 7-sıcak hava ( $\approx 1200^{\circ}\text{C}$ ), 8-curuf alımı, 9-pik demir alımı, 10-curuf arabası, 11-pik demir için torpido arabası, 12-toz tutucu (siklon), 13-sıcak hava fırınları, 14-baca, 15-fırınlara hava besleyici, 16-toz kömür, 17-kok fırını, 18-kok, 19-yüksek fırın baca gazı borusu)

Şekil 1.6. Yüksek Fırınlr ve Yardımcı Birimler

**1.4.1. Cüruf**

Demir Çelik endüstrisinde sıvı çelik üretim prosesinde üretim zincirine cevherden başlayarak nihai ürün oluşturulurken yan ürün olarak cüruf açığa çıkmaktadır. Cüruf demir ve çelik üretiminin ayrılmaz bir parçasıdır. Tüm çelik üretimi için genel hedef tesiste açığa çıkan tüm cürufların kullanımınıdır. Metalürjide cüruf, sıvı ham demirin oksijene tabii tutularak safsızlıklarının giderilmesi ile oluşmaktadır. Cürufun çoğunluğunu kireç oluşturmaktadır. Genel olarak tehlikesiz yan üründür.

Cüruf, çelik üretiminin metalik olmayan bir yan ürünüdür. İdeal şartlarda sıvı çelik üretiminde, çeliğin kalite parametrelerine doğrudan etki gösteren cürufun kimyasal bileşimi ve kristalografik yapısının kontrolü önemlidir.

Cürufların içinde %8 ila %12 oranında demir-çelik bulunmaktadır. Bu cüruf içindeki demir çeliğin minimum enerji harcayarak fiziksel metotla %80-85 oranında geri kazanılması mümkündür.

Cüruf içindeki demir çelik geri kazanılarak önemli miktarda demir çelik geri kazanılıp elektrik ark ocaklarında geri kazanım için önemli bir hammadde olarak kullanılabilir ve yeni demir çelik üretiminde kullanılabilir. Cürufun geri kazanılması ile atık depolama alanına duyulan ihtiyaç azalacaktır. (Öztürk,2010)



Şekil 1. 7. Cüruf Dağı Görüntüsü

#### 1.4.1.1. Çelikhane cürufu

Çelikhane cürufu tamamen saf olmayan metaller eritildiğinde, daha hafif metallerin oksitlenmesinin bir sonucu olarak, oksit ve silikatların oluşturduğu metalik olmayan bir yan üründür. Çelik üretiminde, Elektrik Ark Ocağı veya konvertörde metal eriyiğinin rafinasyonu ve oksitlenmesi sırasında, yoğunluğunun çelikten daha az olması sebebiyle, çeliğin üst kısmında oluşan ve çelikten ayrı olarak toplanan cüruf, 1300°C veya daha yüksek sıcaklıklarda ocaktan alınır.

Çelikhane cürufları bütün dünyada değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bu cürufların bazı kullanım alanları; Kaldırım yüzeyleri, yalıtım katı, çimento, Asfaltsız yollar, üst yollar, tren yolları ve geçitlerdir.

Çelikhane cüruf yapısında %60,3 CaO, %21,5 SiO<sub>2</sub>, %11,85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %5,6 MgO, %1,35 SO<sub>3</sub>, %1,25 MnO, %1,1 FeO, %0,25 TiO<sub>2</sub>, %0,05 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %0,05 K<sub>2</sub>O içerir.

Çelik cürufu yüksek oranda Magnezyum ve serbest kireç içermektedir. Bu iki bileşen diğer materyallerin silikat kısmı ile reaksiyona girmemektedir. Bu iki bileşen suyla karıştırıldıktan sonra veya nemli ortamlarda genleşebilir ve hidratlanabilir.

### 1.4.1.2. Yüksek fırın cürufu

Demir çelik endüstrisinde yüksek fırınlarda demir üretimi esnasında açığa çıkan bir yan üründür. (Özkan,2008)

Yüksek Fırın Cürufu (YFC) potansiyel hidrolik bağlayıcıdır. Genel olarak öğütüldüğünde portlant çimentosu katkısı olarak kullanılmaktadır. (Shi, C. ve Day,1999)

Yüksek Fırın cürufu demir üretim prosesinin silikatlar, alüminyum silikatlar ve Ca-Al-Silikatlardan oluşan metalik olmayan bir yan üründür. Demir cevherinin, kireçtaşının ve kok kömürünün içinde demir olmayan madde, sıcak metalden fırın içinde ayrıştırılmaktadır. (Yüksek Fırın cürufu organik olmayan kireç (CaO) ve silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) maddeleri içermektedir. YF Cürufunun tekrar kullanımı kolayca başarılabilir. Bunun sebebi tanecik formunda olması nedeniyle, çimento sanayisi için granüle edilerek rahatlıkla kullanılabilir. olmasından kaynaklanmaktadır. (Erdemir,2004)

Üretilen cüruflar soğuma oranına göre sınıflandırılmaktadırlar.

- 1- Havada soğutulmuş cüruf (yavaş soğuma oranı)
- 2- Granüle cüruf veya cüruf kumu olmak (hızlı soğuma oranı)

Yüksek fırın cürufu granüle alanına doğru akar, granüle tankından yüksek basınçta püskürtülen su ile cüruf granüle edilir ve granüle olmuş cüruf granüle cüruf tankına, bağlantı borularına, dağıtıcıya, filtrelerle susuzlaştırma için tambura girer. Granüle cüruf susuzlaştırıldıktan sonra tambur içerisindeki banda dökülür ve oradan da transfer bandına dökülür. Filtrasyondan sonra su sıcak su tankına

dökülür ve oradan da toplama tankına ve orda da soğutma amaçlı soğutma kulelerine pompalarla gönderilir. Granüle pompaları ile basınçlandırılan su granülde tekrar kullanılmak üzere granüle tankına beslenir. Cüruf granüle için tüketilen su endüstriyel su ile telafi edilir. Sistem ekipmanları bakımında ve diğer arıza durumlarında cüruf kuru cüruf sahasına alınır. Cüruf kuru cüruf sahasına alındıktan sonra duşlama yapılarak soğutulur ve soğutma işlemi bittikten sonra ekskavator ile kırılıp kamyonlara yüklenip saha boşaltılır. Geniş kullanım alanları yol inşaatının ana maddesi olarak yol yapımı ve demiryolu balastlarıdır. Granüle cüruf veya cüruf kumu ise hızlı bir şekilde sudaki söndürme işletmesinde soğutulur. Bu işlem cüruf üzerine yüksek basınçlı su püskürtme esasına dayanır. Genelde havada soğutulmuş cürufların kullanım alanlarının yanı sıra çimento, gübre üretiminde, cam hammadde olarak kullanılmaktadır (Baycık,2003)

Yüksek Fırın cüruf yapısında %40,5 SiO<sub>2</sub>, %34,5 CaO, %12,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %5,7 MgO, %1,6 MnO, %1,1 TiO<sub>2</sub>, %1 K<sub>2</sub>O, %0,78 FeO, %1,5 SO<sub>3</sub>, %0,32 Na<sub>2</sub>O, %0,023 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içerir.

#### 1.4.1.3. Cüruf Potalarının Boşaltılması

Çelikhane Konverter, Kükürt Giderme ve Sürekli Dökümler 'den gelen cüruf, cüruf tesisine alınır. Burada pota yüzeyinde oluşan katılaşmış tabakaların delme işlemi yapılır. Cüruflar firmanın belirlemiş olduğu alanlardaki uygun havuzlara cüruf potaları tumba edilerek boşaltılır. Her cüruf ayrı havuza boşaltılmalıdır, çünkü hurda geri kullanımında birbirine karışan cüruflardan çıkan skallar da birbirine karışmaktadır.

#### 1.5. Demir (II) Oksit

Cüruftaki yüksek FeO öncelikle cürufun MgO 'ya doygunluk noktasını çok yukarılara çeker. Eğer MgO doymuşluk oranının altında ise cüruf MgO 'ya doyana kadar refrakterden MgO çeker. FeO 'nun refrakterde diğer bir etkisi cürufun ergime noktasını düşürerek onu çok akışkan bir hale getirmesidir. Akışkan cüruf

refrakterin sıcak yüzeyindeki gözenekli yüzeyine nüfuz eder ve refrakter içerisindeki diğer elementler ile düşük ergime noktalı bileşikler oluşturarak refrakter ana yapısının çözülmesine sebep olur.

MgO aşınmasını önleyebilmek için cürufu MgO açısından doyurmak gerekir. Bunun için proses başında dışarıdan MgO ilave edilir. Bu olay ark ocaklı fırınlar da mümkün değildir. Potalarda ise alınacak döküm kalitesine bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir.

FeO cüruftaki bazıklık oranını düşürür. Refrakter ile ilişkisinde refrakter yapısındaki karbon ile reaksiyona girerek oksitler ve ana refrakter yapısını gözenekli hale getirir.

FeO 'in diğer bir özelliği de MgO tanelerinin difizyon yolu ile içine sızması ve onun bozulmasına sebep olmasıdır.

FeO kolayca indirgenebilen bir oksit olması nedeni ile hem refrakter hem de çelik için sürekli bir oksijen kaynağıdır. Pota cüruflarında %2'nin üzerindeki FeO oranları tehlikelidir. Özellikle çelik kalitesi üzerinde etkilidir ve kükürt düşüme hızını önemli ölçüde düşürür.

Cüruftaki FeO bileşeni çelik yapımı için önem arz etmektedir. Pota içerisinde yer alan sıvı ham demire oksijen üflenmesiyle demir (II) oksit elde edilir. Demir (II) oksit miktarının fazla olması Konvertör astarının aşınmasında rol oynar. Bazık Oksijen fırın sisteminin potaya olan mesafesi FeO miktarındaki değişikliğe neden olabilir. (Altan, 2001).

#### 1.5.1. Demir (II) Oksit ve Çelikte Kullanımı

Demir yumuşak, dayanıklı, gümüş beyazı, parlak bir madendir. Bir baz metal olan demir, asitle tepkimeye girerek hidrojen gazı ( $H_2$ ) açığa çıkarır. Atmosferdeki oksijenle de tepkimeye girerek hidratlı bir demir (II) oksit olan pasa dönüşür.

Atmosferdeki nem oranı %50'nin altındaysa demirde pek etkilenme olmaz. Bu oranın altında yüzeydeki ince oksit tabakası madeni korur. Ancak nem oranı yüksek bir ortamda su ve oksijenden etkilenmeye başlar ve suyu emen gözenekli bir hidroksit oluşur, buda paslanmayı hızlandırır.

### 1.6. Mangan Oksit

Sıvı pikteki Mn miktarı şarj malzemelerindeki S miktarına ve üretilecek çelik kalitesine bağlıdır. Mn 0,60-1,00 gibi belirtilen değerlerde olması gerekir. Sıvı pikteki Mn miktarının artmasına bağlı olarak artış cüruftaki MnO cürufun akışkanlığını arttırdığı gibi kirecinde kolayca ve çabuk çözünmesini sağlar. Bunun sonucu olarak da üfleminin hemen başında oluşan yüksek baziklikteki aktif cüruf desülfürizasyon verimini artırır. Kirecin kolayca çözünmesi için gerekli flax (Kolemanit, fluşpat) kullanımını azaltır. Ayrıca, konvertöre şarj ile giren Mn miktarı arttıkça potaya katkı malzemesi olarak verilen FeMn miktarında düşme sağlanır. Ancak Mn'ın belirtilen seviyenin üzerinde olması durumunda oluşan aşırı akışkan cüruf taşmaya ve metalik kayıplarının artmasının neden olur. Sıvı pikteki Mn miktarının belirtilen seviyenin altında olması durumunda ise, oluşacak cürufun akışkanlığı düşecek bu durumda da üfleme sırasında metal sıçramaları ile skullama, lansen ömrünü azalttığı gibi metalik kayıplar da artar. Ayrıca flax ve FeMn kullanımında ekonomik olmayan artışlar ortaya çıkar.

MnO, Al ve Ca tarafından indirgenebilir. Refrakter içinde düşük ergime noktalı bileşikler oluşturur. Bu nedenle istenmeyen bir oksittir. Kaynağı deoksidasyon proseslidir. Fazlalığı çelik veya cüruf içinde fazla oksijen olması ve yüksek oranlı bir yeniden oksitlenmenin işaretidir. Minimum miktarda olması istenir. Özellikle Al, Si ve Ca'nın kontrolünü zorlaştırır.

#### 1.6.1. Mangan Oksit ve Çelikte Kullanımı

Manganez, ilk olarak 1856 yılında İngiliz metalürji uzmanı Robert Forester Mushet tarafından sülfür sabitleme, deoksidasyon ve alaşımlama özellikleri

nedeniyle demir ve çelik üretimi için kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Manganezin erimiş metal ve cüruf arasında dağılımı çelik üretim koşulları altında büyük önem ve ilgi gören bir konudur.

Çelik üretimi, demir üretimi bileşeni de dahil olmak üzere, şu anda toplam talebin %85 ila %90'ı aralığında olan mangan talebinin çoğunu karşılamaktadır. Mangan, düşük maliyetli paslanmaz çeliğin önemli bir bileşenidir. Genellikle ferro mangan (genellikle yaklaşık % 80 mangan) modern süreçlerde ara maddedir.

Küçük miktarlarda mangan, yüksek erime noktalı bir sülfür oluşturarak ve tane sınırlarında sıvı demir sülfür oluşumunu önleyerek çeliğin yüksek sıcaklıklarda işlenebilirliğini artırır. Mangan içeriği %4'e ulaşırsa, çeliğin gevrekleşmesi baskın bir özellik haline gelir. Gevreklik, yüksek mangan konsantrasyonlarında azalır ve %8'de kabul edilebilir bir düzeye ulaşır. % 8 ila % 15 mangan içeren çelikler 863 MPa'ya kadar yüksek çekme dayanımına sahiptir ve mangan kullanımı çeliğin dayanıklılığını artırmaktadır. Manganın, çeliğin dayanımını artışı Ferit katı çözeltisinde sertleşme yaratarak olur. Mangan çeliğin dövülebilirliğini ve sertleşmebilirliğini olumlu yönde etkiler.

### 1.7.Demir(II) Oksit ve Manganoksit'in Cüruf İçerisindeki Etkisi

Çelik üretim proseslerinde oluşan cürufun içerisindeki toplam FeO ve MnO oranının belirli bir seviyede kontrollü olarak takip edilmesi, sıvı çeliğin kalitesi açısından önem arz etmektedir. Tez çalışmasında toplam  $\%(\text{FeO}+\text{MnO})$  oranına odaklanılarak farklı tekniklerde analiz çalışmalarının gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. İdeal bir metalürjik cürufta Tablo1.1 'deki bileşim oranlarının oluşturulması hedeflenmektedir. (İsdemir,2019)

Tablo 1.1. Çelik Üretim Proses aşamalarına göre cüruf kompozisyonu değişimi

| PROSES AŞAMASI      | % FeO | %MnO | %CaO  | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %SiO <sub>2</sub> | %MgO | %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | %TiO <sub>2</sub> |
|---------------------|-------|------|-------|---------------------------------|-------------------|------|--------------------------------|-------------------|
| YÜKSEK FIRIN CÜRUFU | 0-1   | 0-2  | 30-40 | 10-15                           | 38-42             | 5-7  | 0-1                            | 0-2               |
| POTA FIRINI_İLK     | 4-10  | 1-5  | 45-50 | 12-18                           | 4-8               | 2-5  | 0-1                            | 0-1               |
| POTA FIRINI_SON     | 1-4   | 1-3  | 50-60 | 20-35                           | 2-6               | 2-6  | 0-1                            | 0-1               |

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sobandı ve arkadaşları (1998), sıvı çeliğin ön işlem ısısında manganezin yüksek MnO cürufundaki termodinamiği araştırmışlardır. Bu çalışmada elde ettikleri termodinamik verilerine göre, sıvı ham çelik arasındaki mangan dağılımları ve cüruf değerleri tahmin edilmiştir. Tesis verileriyle, termodinamiğin bu çalışmada ki elde edilen verileri karşılaştırıldığında MnO cürufunun proses uygulanabilirliğini öngörmüşlerdir.

Piva ve arkadaşları (2016), Pota şartlandırılması esnasında gelişen morfolojik değişimler, kompozisyonun içeriğini tahmin etme ve simüle etmek için kullanılan FactSage yöntemi sayesinde, çeliğe yedirilen Si-Mn içeriğinin pota fırınındaki cürufa etkisi araştırılmıştır.

J. Oiveria ve arkadaşları (2011), Bu çalışmada katı karbonla mangan oksit 'in indirgenmesini amaçlamışlardır. Karbon parçacıklarının boyutu, cüruf bazlığı ve MnO' in sıcaklık altında ki azalımı incelenmiştir. Manganezli cevher MnO kaynağı olarak kullanılmıştır. Elde edilen veriler potadaki Mn içeriğinin MnO 'yu azaltma oranı belirlenmiştir.

M.H. Joulazadeh ve arkadaşları (2010), Cüruf bazik oksijen fırını ve elektrikli ark ocaklarının üretim sürecinde açığa çıkan metalik olmayan bir yan ürün olduğu belirtilmiştir. Cürufur ilk kez kullanılmaya başladığından beri geniş ölçekte yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Ekonomik faydaların yanı sıra çevresel gereksinimler cürufun özelliklerine ilişkin daha fazla ürün geliştirme ve sürdürülebilirlik ilkesi için geliştirme çalışmalarını başlatmışlardır. Günümüzde sürdürülebilir çeliğin önemli göstergelerinden biri cüruf miktarı ve kullanımı olduğu belirtilmiştir. Bu makalede cürufun farklı alanlarda kullanımını tartışmışlardır. Çimento sanayisi, ısı ve ses izolasyonu, filtrasyon, tarım ve cam üretim sanayisi ile ilgili önemli araştırmalardan bazılarını açıklamışlardır.

Bilen (2010), Çelikhane cüruflarının asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ile liç işlemi sonrasında kalsiyumun selektif bir çözünme ile çözeltiye alınması ve elde edilen bu çözeltiye  $\text{CO}_2$  verilerek yüksek saflıkta katı kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ ) kazanım koşulları araştırılmıştır.

Sarıhan (2003), Döküm sahasındaki cürufun yapısı, çözünürlüğü ve cüruf döküm alanındaki denizsel ortama olabilecek etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak cürufun yağmur suyu ile çözünmesi ve içerdiği kirletici unsurların bu yolla denizsel ortama ulaşmasının çok zayıf bir olasılık olduğu ve İskenderun Körfezi fabrika bölgesindeki gözlenen metal kirliliğinin tek ve başlıca nedenin cüruf olmadığı saptanmıştır.

Günay ve Kara (2005), Çelikhane cürufunun; yol ve asfalt malzemelerine uygulanabilirlik koşullarını ve tren raylarındaki uygulama şartlarını incelemiştir.

Kargılı (2020), Çinkonun kuvvetli bazik ortamda çözünürlüğünden yararlanarak çelikhane çamurunda bulunan çinko %86 oranında uzaklaştırılmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda sıcaklık, tane büyüklüğü ve potasyum hidroksit konsantrasyonu gibi parametrelerin çinko uzaklaştırma işlemi üzerine etkileri incelenmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

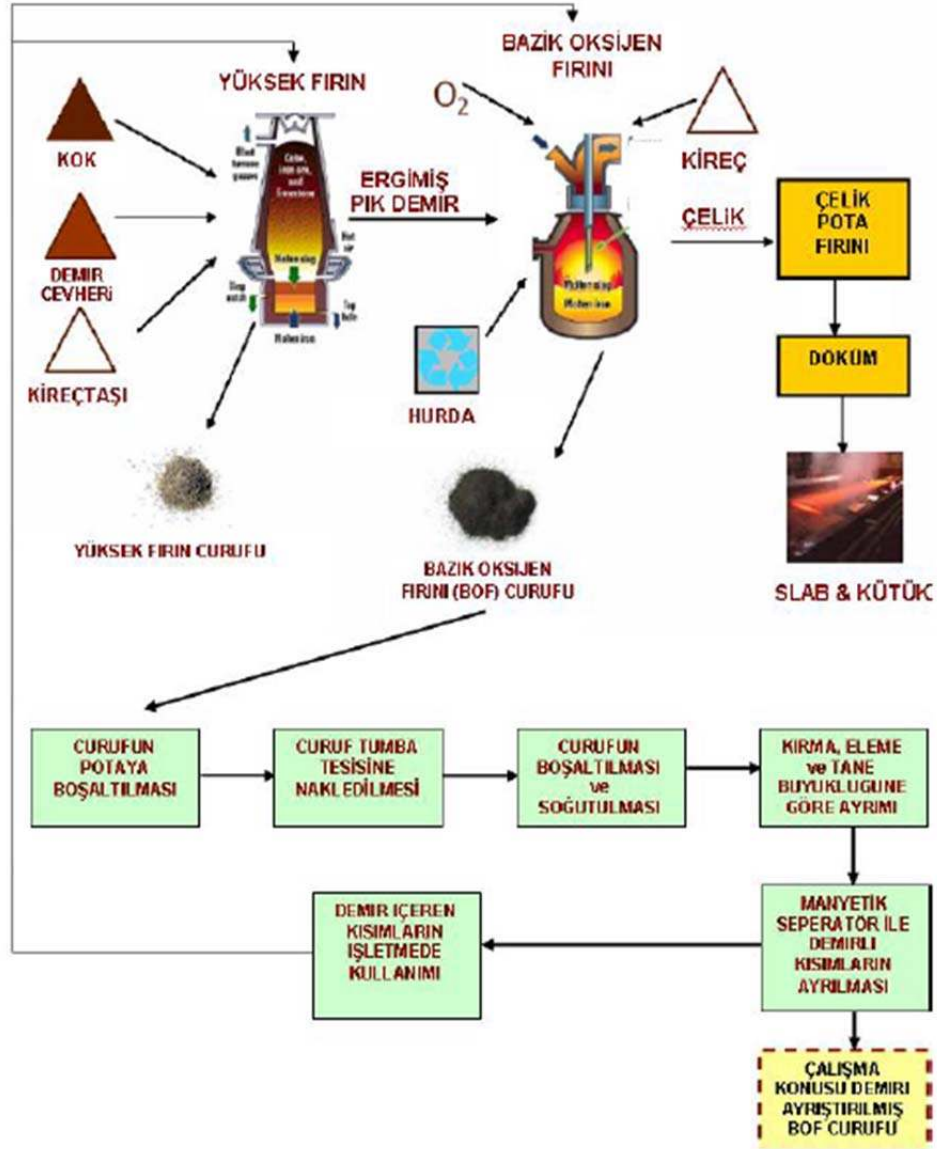
Bu çalışmada, yüksek fırın ve çelikhane tarafından üretim aşamasında açığa çıkan cüruf numunelerinin analizi yapılmıştır. Çelikhane ve yüksek fırınlar prosesinde konverterdeki sıvı çelik, döküm deliğinin açılması aracılığıyla sırasıyla önce çelik potasına alınır ve sonra konverter içerisinde kalan cüruf, cüruf potasına boşaltılarak işlem tamamlanmaktadır. Analiz için parça cüruflar alınarak laboratuvara gönderilmiştir. Cüruf potasındaki cüruflar fabrikanın belirlemiş olduğu cüruf döküm alanına gönderilir ve bu cüruflar soğuma işlemi için açık havaya maruz bırakılmaktadır.



Şekil 3.1. Sıvı çelikhane cürufu



Şekil 3.2. Cürufların torpidoya alınması



Şekil 3.3. Cürufun eldesi ve sonraki prosesler



Şekil 3.4. Cürüfların toplanması

Çalışmada kullanılacak cürüflar kimyasal analizleri için Laboratuvara gönderilmektedir. Çalışmaların analiz sürecinde Merck marka kimyasal kullanılmıştır. Bu kimyasallar için deneylerde herhangi bir saflaştırma işlemine gerek kalmamaktadır. Kullanılan kimyasallar;

- %37 Hidroklorik asit (HCL)
- Potasyum Karbonat ( $K_2CO_3$ )
- Sodyum Karbonat ( $Na_2CO_3$ )
- Disodyum tetra boraks ( $Na_2B_4O_7$ )
- Sodyum bikarbonat ( $NaHCO_3$ )
- Sodyum Florür (NaF)
- Potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Fosforik Asit ( $H_3PO_4$ )
- Sodyum difenilamin
- Ultra saf su

**3.1.2. Kullanılan Materyaller**

Analizlerin gerçekleştirilmesinde aşağıda yer alan cihazlar kullanılmıştır.

- Öğütme Cihazı
- Etüv
- Spatül
- Hassas terazi
- Platin Kroze
- Tartım kabı
- Erlen
- Saat Camı
- Cam baget
- Beher
- Isıtıcı plaka
- Balon joje
- Huni
- Kabinli kül fırını
- ICP-OES Cihazı
- XRF Cihazı
- Pres Makinesi
- Öğütme Cihazı
- Eritiş Cihazı

**3.1.2.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer)**

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisinde (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) hem taşıyıcı gaz hem de uyarıcı kaynağı oluşturmayı sağlayan Argon gazı indüksiyon bobininin oluşturduğu manyetik alan ile etkileşerek  $Ar^+$  iyonlarının yoğun olduğu bir plazma oluşmasını

sağlar. Analizi yapılacak olan numunede bulunan elementler oluşan ışık kaynağı ile temel enerji düzeylerinden bir üst enerji seviyesine geçerler. Her uyarılmış element temel enerji düzeyine dönme eğiliminde olduğu için bu aşamada emisyon yayar. Bu emisyon polikromatörler vasıtasıyla detektöre iletilerek şiddet / derişim grafiğı oluşturarak sayısal bir çıktı elde edilir. Bu çalışmada iki adet ICP-OES cihazları kullanılmıştır.



Şekil 3.5. ICP-OES AGILENT 720 CİHAZI



Şekil 3.6. ICP-OES AGILENT 5800 CİHAZI

#### 3.1.2.2. XRF (X-ray fluorescence)

XRF çalışma prensibi; X ışını bir kaynak tarafından üretilir. Ve numunenin yüzeyine yönlendirilir. Yüksek enerjili x ışını bir atom ile çarpıştığında elektron düşük enerji seviyesinden atılır, bir atom boşluğu oluşur ve böylece kararsız hale gelir. Kararlı hale gelmesi için daha yüksek bir enerji seviyesinden elektron bu boşluğa sıçrar. Elektron bu iki seviye arasında hareket ederken salınan aşırı enerji ikincil bir x ışını şeklinde yayılır. Bu yayılan ışın elementin kendine özgü karakteristik özelliğidir ve bu yayılan ışında foton olarak adlandırılır. XRF yöntemi kantitatif bir yöntemdir. Ölçmek istenilen numunedeki atomlardan yayılan x ışınları dedektör tarafından toplanır. Bu dedektörde toplanan x ışınlarının yoğunluğu spektrumu oluşturur. Bu spektrumun pik alanı ve yoğunluğu

numunedeki elementin miktarını gösterir. XRF spektrometresinin üniteleri ve işlevleri;

X ışını tüpü: Birincil x ışınının elde edilmesi için kullanılır. Sadece ka dalga boyuna sahip x ışını ayrılır ve numunenin yüzeyine gönderilecek atomun uyarılmasıyla ikincil x ışınlarının yaymasına yardımcı olur.

Örneğin bulunduğu oda: X ışınına tutulacak olan örneğin yüksek vakum altında analizi yapıldığı ünite ve etrafı kurşunla kaplanmış kısım.

Dedektör: Numunenin uyarılması sonucunda atomların yaydığı fluorescence x ışınlarının dalga boyunun ölçüldüğü kısım.

Su soğutma ünitesi: X ışın tüpünü yüksek sıcaklığa maruz kalmasını engellemek için sürekli soğutulması gerekmektedir.

Bu nedenle saf su kullanılarak kapalı devre halinde soğutma elde edilmesini sağlayan ünite dir.



Şekil 3.7. XRF ARL9800XP CİHAZI



Şekil 3.8. XRF ZETIUM CİHAZI

**3.2. Metot**

Demir-Çelik endüstrisinde cüruf (yan ürün) her dökümde açığa çıkmaktadır. Günde yaklaşık olarak 90-100 arası döküm yapılmaktadır. Her döküm numunesinden cüruf almak zordur. Tez çalışmasında 6 ay süre ile rasgele dökümlerden numuneler alınarak yaklaşık olarak 110 numune FeO için, 400 numune MnO analizi için çalışmalar yapılmıştır. Cüruf içerisindeki FeO oranı ve MnO oranı %2 den fazla olmaması beklenmektedir. Eğer FeO %2'den fazla olursa cüruf içerisinde sıvı çelik kalmış olur bu da üretim kaybı demektir, bu yüzden bu oranın doğru bir şekilde belirlenmesi önemlidir. MnO oranının %2'den düşük olması MnO'yu belirli bir seviyede tutmak ve sıvı çeliğin kalitesi açısından önem arz etmektedir.



Şekil 3.9. Öğütülmemiş halde gelen cüruf numunesi

**3.2.1. Cüruf Numunelerinin Eritiş Metodu ile XRF Cihazında MnO Tayini**

Sıvı çelik üretim aşamasında potadan alındıktan sonra potada kalan cüruf, cüruf potasına boşaltılırken ara ara numuneler alınmaktadır. Alınan numuneler laboratuvara gönderildikten sonra Numune, öğütme kabına koyulur ve diskli öğütücüde 90 sn boyunca  $<150\ \mu\text{m}$  olacak şekilde öğütülür. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra hazneli mıknatıs ile manyetit ve metalik demir uzaklaştırılır. Numunenin nemi, etüvde  $105^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat boyunca aldırılır. Nemi alınan numune desikatörde soğumaya bırakılır. Pt/Au krozeye hassas terazide 0,9 g numune tartılır ve 9 g %67'lik flux malzemesi eklenerek karıştırılır. Pt/Au kroze eritiş cihazına yerleştirilir ve XRF cihazında uygun program ayarlanarak eritiş işlemi başlatılır ve sonuçlar gözlemlenir.



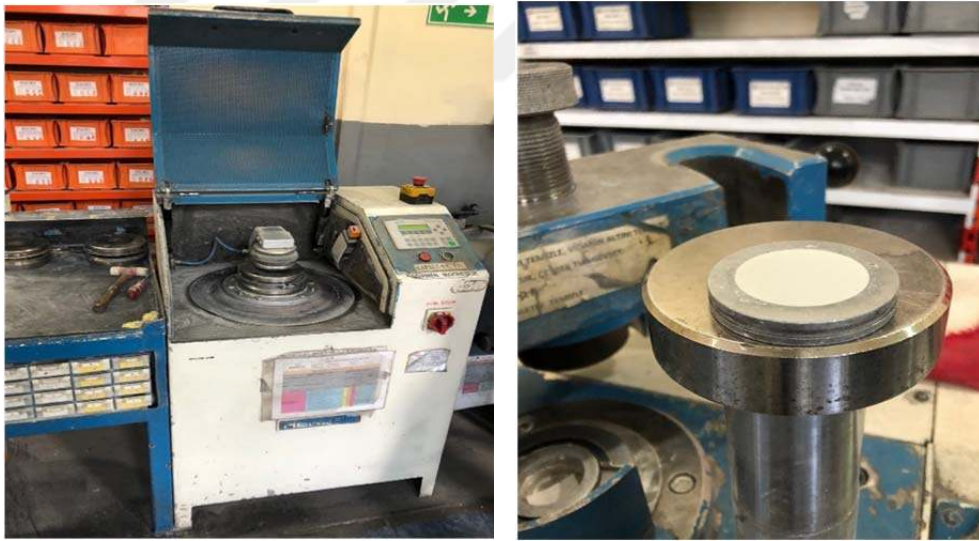
Şekil 3.10. Eritiş Cihazı



Şekil 3. 11. Eritiş Cihazı iç haznesi

### 3.2.2. Cüruf Numunelerinin Pres Yöntemi ile XRF Cihazında MnO ve FeO Tayini

Gelen numune ilk olarak değirmende öğütülür. Numune pres makinasında 10sn 150kN ile prese hazırlanır, pres işlemi başlatılarak sonuçlar gözlemlenir.



Şekil 3.12. Öğütme Cihazı ve preslemiş cüruf numunesi

**3.2.3. Cüruf Numunelerinin Eritiş Metodu ile ICP-OES Cihazında MnO Analizi**

Öğütülmüş cüruf numunelerinden 0,1 - 0,2 g tartılır ve Pt krozeye 6 gr  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  karışımı ve 1,5 gr  $Na_2B_4O_7$  koyulur. Platin kroze Platin tel ile karıştırılır. 1000 °C' kül fırında 2 saat eritiş işlemi uygulanır. Eritiş işlemine tabi tutulan numunenin bulunduğu Pt kroze kül fırından çıkarılarak desikatörde soğumaya bırakılır. Pt kroze, içerisinde 50 ml HCl ve 50 ml su bulunan 250 ml'lik behere koyulur, ısıtıcı plaka üzerinde çözünmesi sağlanır. 30 dk çözünme işlemine müteakip beher oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Numune 1000'lik balon jojeye huni yardımıyla aktarılır ve ultra saf su ile 1000 ml'ye tamamlanır. ICP-OES cihazında okuma işlemi başlatılır ve sonuçlar gözlemlenir.



Şekil 3.13. Eritişi yapılan cürufların asitte çözünmesi



Şekil 3.14. Hazırlanan cürufların ICP-OES’de okunması

**3.2.4. Cüruf numunelerinin Yaş Metot ile çözülmesi ve FeO Analizi**

Öğütülmüş cüruf numunesi 0,5 g tartılır ve erlene aktarılır. Erlen üzerine 0,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,5 g NaF ve 100 ml HCl eklenir. Erlenin ağzı saat camı ile kapatılarak ısıtıcı plaka üzerinde numunenin tamamen çözünmesi sağlanır. Çözünme işlemi sağlanınca erlen içindeki numuneye 100 ml saf su eklenir ve oda sıcaklığında soğutulur. Soğuduktan sonra üzerine 5 ml fosforik asit çözeltisi ve 5 damla sodyum difenilamin sülfonat indikatörü eklenir. Faktörü belirli K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile titre edilir ve renk dönüşümü koyu menekşe olunca titrasyon işlemi sonlandırılarak sarfiyat okunur ve hesaplama yapılır. (ASTM D 3872-86)

$$\text{HESAPLAMA \%FeO} = \frac{S * F * M * N * 100 * 1,29}{1000 * T}$$

S : Titrant Sarfiyatı

F : Titrant Faktörü

M : Molarite

N : Normalite

T : Tartım

1,29 : Stokiyometrik sabit



Şekil 3.15. FeO tayini için numunelerin HCl ile çözünmesi



Şekil 3. 16.  $K_2Cr_2O_7$  titrantı ile numunelerin titrasyon işlemi



Şekil 3.17. Titrasyon işlemi tamamlanan numuneler



**4. BULGULAR VE TARTIŞMA****4.1. Bulgular****4.1.1 Mangan Oksit Bulgularının Kıyaslanması**

Yapılan çalışmalarda çelikhane cürufu ve yüksek fırın cürufu içerisindeki minör faz olan MnO'in doğru bir şekilde analiz edilmesi hedeflenmiştir. Cüruf numuneleri eritiş metodu ile çözülerek ICP-OES ve XRF cihazları ile bulguların kıyaslanması planlanmıştır. Tez çalışmasında 6 ay süre ile rasgele numuneler alınarak 400 numune analizi yapılmış olup 3 tekrarlı ortalamalarının sonuçları alınmıştır.

Aşağıdaki tablolarda yapılan çalışmaların ICP-OES ve XRF cihazlarındaki elde ettiğimiz % MnO değerleri yer almaktadır.

Tablo 4.1. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| ÇC              | 0,40                        | 0,41                    | ÇC              | 0,32                        | 0,34                    |
| ÇC              | 0,84                        | 0,86                    | ÇC              | 0,68                        | 0,71                    |
| ÇC              | 0,65                        | 0,66                    | ÇC              | 0,26                        | 0,28                    |
| ÇC              | 0,86                        | 0,93                    | ÇC              | 0,26                        | 0,29                    |
| ÇC              | 0,20                        | 0,20                    | ÇC              | 1,35                        | 1,47                    |
| ÇC              | 0,72                        | 0,73                    | ÇC              | 0,77                        | 0,82                    |
| ÇC              | 0,35                        | 0,36                    | ÇC              | 0,60                        | 0,65                    |
| ÇC              | 0,41                        | 0,42                    | ÇC              | 0,20                        | 0,20                    |
| ÇC              | 0,29                        | 0,30                    | ÇC              | 2,30                        | 2,40                    |
| ÇC              | 0,72                        | 0,74                    | ÇC              | 1,26                        | 1,38                    |
| ÇC              | 0,42                        | 0,44                    | ÇC              | 1,14                        | 1,23                    |
| ÇC              | 0,26                        | 0,27                    | ÇC              | 2,21                        | 2,33                    |
| ÇC              | 0,40                        | 0,40                    | ÇC              | 0,37                        | 0,38                    |
| ÇC              | 0,19                        | 0,19                    | ÇC              | 1,72                        | 1,80                    |
| ÇC              | 0,15                        | 0,15                    | ÇC              | 0,92                        | 0,91                    |
| ÇC              | 0,54                        | 0,51                    | ÇC              | 0,94                        | 0,94                    |
| ÇC              | 0,27                        | 0,27                    | ÇC              | 1,41                        | 1,52                    |
| ÇC              | 0,43                        | 0,41                    | ÇC              | 0,46                        | 0,47                    |
| ÇC              | 0,12                        | 0,13                    | ÇC              | 0,08                        | 0,06                    |
| ÇC              | 0,17                        | 0,20                    | ÇC              | 3,23                        | 3,37                    |
| ÇC              | 0,19                        | 0,25                    | ÇC              | 0,16                        | 0,12                    |
| ÇC              | 0,32                        | 0,36                    | ÇC              | 0,09                        | 0,10                    |
| ÇC              | 0,08                        | 0,09                    | ÇC              | 4,37                        | 4,41                    |
| ÇC              | 0,49                        | 0,55                    | ÇC              | 4,34                        | 4,46                    |
| ÇC              | 0,45                        | 0,50                    | ÇC              | 2,92                        | 2,98                    |

Tablo 4.2. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| ÇC              | 0,50                        | 0,53                    | ÇC              | 3,72                        | 3,66                    |
| ÇC              | 0,10                        | 0,11                    | ÇC              | 3,89                        | 3,87                    |
| ÇC              | 0,31                        | 0,36                    | ÇC              | 3,96                        | 3,93                    |
| ÇC              | 0,54                        | 0,59                    | ÇC              | 4,51                        | 4,66                    |
| ÇC              | 0,62                        | 0,74                    | ÇC              | 4,29                        | 4,23                    |
| ÇC              | 1,13                        | 1,29                    | ÇC              | 4,27                        | 4,20                    |
| ÇC              | 0,44                        | 0,47                    | ÇC              | 3,57                        | 3,66                    |
| ÇC              | 0,26                        | 0,26                    | ÇC              | 3,14                        | 3,22                    |
| ÇC              | 0,43                        | 0,40                    | ÇC              | 4,29                        | 4,45                    |
| ÇC              | 0,13                        | 0,12                    | ÇC              | 4,01                        | 4,08                    |
| ÇC              | 0,37                        | 0,36                    | ÇC              | 3,65                        | 3,67                    |
| ÇC              | 0,44                        | 0,46                    | ÇC              | 2,62                        | 2,72                    |
| ÇC              | 0,18                        | 0,20                    | ÇC              | 1,34                        | 1,47                    |
| ÇC              | 0,32                        | 0,34                    | ÇC              | 0,52                        | 0,56                    |
| ÇC              | 0,68                        | 0,71                    | ÇC              | 0,44                        | 0,48                    |
| ÇC              | 0,26                        | 0,28                    | ÇC              | 0,21                        | 0,23                    |
| ÇC              | 0,26                        | 0,29                    | ÇC              | 0,18                        | 0,18                    |
| ÇC              | 1,35                        | 1,47                    | ÇC              | 0,43                        | 0,43                    |
| ÇC              | 0,77                        | 0,82                    | ÇC              | 0,54                        | 0,56                    |
| ÇC              | 0,60                        | 0,65                    | ÇC              | 0,21                        | 0,22                    |
| ÇC              | 0,20                        | 0,20                    | ÇC              | 0,57                        | 0,55                    |
| ÇC              | 2,30                        | 2,40                    | ÇC              | 0,19                        | 0,19                    |
| ÇC              | 1,26                        | 1,38                    | ÇC              | 0,20                        | 0,21                    |
| ÇC              | 1,14                        | 1,23                    | ÇC              | 0,60                        | 0,59                    |
| ÇC              | 1,41                        | 1,52                    | ÇC              | 0,20                        | 0,21                    |

Tablo 4.3. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| ÇC              | 0,46                        | 0,47                    | ÇC              | 0,55                        | 0,58                    |
| ÇC              | 0,08                        | 0,06                    | ÇC              | 0,19                        | 0,20                    |
| ÇC              | 3,23                        | 3,37                    | ÇC              | 0,17                        | 0,17                    |
| ÇC              | 0,16                        | 0,12                    | ÇC              | 0,57                        | 0,56                    |
| ÇC              | 0,09                        | 0,10                    | ÇC              | 0,20                        | 0,20                    |
| ÇC              | 4,37                        | 4,41                    | ÇC              | 0,21                        | 0,22                    |
| ÇC              | 4,34                        | 4,46                    | ÇC              | 0,12                        | 0,13                    |
| ÇC              | 4,25                        | 4,34                    | ÇC              | 0,57                        | 0,58                    |
| ÇC              | 3,91                        | 3,87                    | ÇC              | 0,18                        | 0,21                    |
| ÇC              | 4,63                        | 4,82                    | ÇC              | 0,20                        | 0,23                    |
| ÇC              | 2,84                        | 2,98                    | ÇC              | 0,53                        | 0,55                    |
| ÇC              | 2,89                        | 2,92                    | ÇC              | 0,13                        | 0,13                    |
| ÇC              | 2,92                        | 2,98                    | ÇC              | 0,57                        | 0,55                    |
| ÇC              | 4,51                        | 4,66                    | ÇC              | 0,25                        | 0,23                    |
| ÇC              | 3,72                        | 3,66                    | ÇC              | 0,57                        | 0,55                    |
| ÇC              | 3,89                        | 3,87                    | ÇC              | 0,63                        | 0,61                    |
| ÇC              | 3,96                        | 3,93                    | ÇC              | 0,64                        | 0,62                    |
| ÇC              | 4,29                        | 4,23                    | ÇC              | 0,22                        | 0,21                    |
| ÇC              | 4,27                        | 4,20                    | ÇC              | 0,51                        | 0,49                    |
| ÇC              | 3,57                        | 3,66                    | ÇC              | 0,23                        | 0,21                    |
| ÇC              | 3,14                        | 3,22                    | ÇC              | 0,50                        | 0,48                    |
| ÇC              | 4,29                        | 4,45                    | ÇC              | 0,21                        | 0,20                    |
| ÇC              | 4,01                        | 4,08                    | ÇC              | 0,45                        | 0,44                    |
| ÇC              | 3,65                        | 3,67                    | ÇC              | 0,57                        | 0,56                    |
| ÇC              | 3,49                        | 3,66                    | ÇC              | 0,23                        | 0,22                    |

Tablo 4.4. Çelikhane cüruflarının eritiş işlemi sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| ÇC              | 0,20                        | 0,22                    | ÇC              | 3,91                        | 3,87                    |
| ÇC              | 0,21                        | 0,22                    | ÇC              | 4,63                        | 4,82                    |
| ÇC              | 0,18                        | 0,18                    | ÇC              | 2,84                        | 2,98                    |
| ÇC              | 0,20                        | 0,23                    | ÇC              | 2,89                        | 2,92                    |
| ÇC              | 0,37                        | 0,38                    | ÇC              | 0,65                        | 0,64                    |
| ÇC              | 1,72                        | 1,80                    | ÇC              | 0,20                        | 0,21                    |
| ÇC              | 0,92                        | 0,91                    | ÇC              | 0,51                        | 0,53                    |
| ÇC              | 0,94                        | 0,94                    | ÇC              | 0,51                        | 0,54                    |
| ÇC              | 1,44                        | 1,47                    | ÇC              | 0,19                        | 0,20                    |
| ÇC              | 0,80                        | 0,82                    | ÇC              | 0,18                        | 0,17                    |
| ÇC              | 1,78                        | 1,80                    | ÇC              | 0,51                        | 0,52                    |
| ÇC              | 0,91                        | 0,91                    | ÇC              | 0,50                        | 0,51                    |
| ÇC              | 3,81                        | 3,87                    | ÇC              | 0,18                        | 0,20                    |
| ÇC              | 0,81                        | 0,86                    | ÇC              | 0,51                        | 0,53                    |
| ÇC              | 0,24                        | 0,27                    | ÇC              | 0,17                        | 0,19                    |
| ÇC              | 0,28                        | 0,25                    | ÇC              | 0,17                        | 0,16                    |
| ÇC              | 0,38                        | 0,36                    | ÇC              | 0,51                        | 0,50                    |
| ÇC              | 0,10                        | 0,09                    | ÇC              | 0,23                        | 0,25                    |
| ÇC              | 0,18                        | 0,15                    | ÇC              | 0,56                        | 0,57                    |
| ÇC              | 0,40                        | 0,41                    | ÇC              | 0,22                        | 0,23                    |
| ÇC              | 0,35                        | 0,38                    | ÇC              | 4,25                        | 4,34                    |
| ÇC              | 2,21                        | 2,33                    | ÇC              | 0,13                        | 0,14                    |
| ÇC              | 2,62                        | 2,72                    | ÇC              | 0,49                        | 0,48                    |
| ÇC              | 0,46                        | 0,47                    | ÇC              | 0,57                        | 0,56                    |
| ÇC              | 0,04                        | 0,06                    | ÇC              | 0,18                        | 0,16                    |

Tablo 4.5. Yüksek fırınlara ait cürufklarının eritiş işleminin sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| YFC             | 0,93                        | 0,95                    | YFC             | 1,26                        | 1,28                    |
| YFC             | 0,92                        | 0,92                    | YFC             | 1,31                        | 1,32                    |
| YFC             | 0,88                        | 0,90                    | YFC             | 1,50                        | 1,53                    |
| YFC             | 0,99                        | 1,00                    | YFC             | 1,69                        | 1,62                    |
| YFC             | 1,93                        | 1,97                    | YFC             | 0,73                        | 0,73                    |
| YFC             | 1,28                        | 1,24                    | YFC             | 1,14                        | 1,17                    |
| YFC             | 1,69                        | 1,64                    | YFC             | 1,21                        | 1,31                    |
| YFC             | 1,51                        | 1,55                    | YFC             | 1,70                        | 1,79                    |
| YFC             | 1,82                        | 1,78                    | YFC             | 1,14                        | 1,20                    |
| YFC             | 1,05                        | 1,06                    | YFC             | 1,04                        | 1,08                    |
| YFC             | 1,25                        | 1,25                    | YFC             | 1,00                        | 1,08                    |
| YFC             | 1,52                        | 1,54                    | YFC             | 0,79                        | 0,79                    |
| YFC             | 1,32                        | 1,32                    | YFC             | 1,10                        | 1,19                    |
| YFC             | 1,34                        | 1,39                    | YFC             | 0,95                        | 0,95                    |
| YFC             | 1,30                        | 1,30                    | YFC             | 0,67                        | 0,67                    |
| YFC             | 1,32                        | 1,36                    | YFC             | 1,13                        | 1,17                    |
| YFC             | 1,31                        | 1,42                    | YFC             | 0,94                        | 0,96                    |
| YFC             | 1,71                        | 1,69                    | YFC             | 1,32                        | 1,39                    |
| YFC             | 1,29                        | 1,25                    | YFC             | 1,20                        | 1,24                    |
| YFC             | 1,46                        | 1,43                    | YFC             | 1,46                        | 1,50                    |
| YFC             | 1,49                        | 1,56                    | YFC             | 1,62                        | 1,55                    |
| YFC             | 1,52                        | 1,65                    | YFC             | 1,41                        | 1,55                    |
| YFC             | 1,21                        | 1,30                    | YFC             | 0,81                        | 0,79                    |
| YFC             | 1,00                        | 1,03                    | YFC             | 0,70                        | 0,69                    |
| YFC             | 0,92                        | 1,00                    | YFC             | 0,74                        | 0,75                    |

Tablo 4.6. Yüksek fırınlara ait cürufklarının eritiş işleminin sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| YFC             | 1,54                        | 1,45                    | YFC             | 1,44                        | 1,47                    |
| YFC             | 1,40                        | 1,42                    | YFC             | 0,94                        | 0,94                    |
| YFC             | 1,70                        | 1,83                    | YFC             | 1,62                        | 1,63                    |
| YFC             | 1,43                        | 1,48                    | YFC             | 0,94                        | 0,97                    |
| YFC             | 1,40                        | 1,49                    | YFC             | 1,50                        | 1,55                    |
| YFC             | 1,40                        | 1,51                    | YFC             | 0,86                        | 0,86                    |
| YFC             | 1,21                        | 1,29                    | YFC             | 1,50                        | 1,42                    |
| YFC             | 1,32                        | 1,33                    | YFC             | 0,95                        | 0,98                    |
| YFC             | 1,06                        | 1,08                    | YFC             | 1,33                        | 1,39                    |
| YFC             | 1,13                        | 1,10                    | YFC             | 1,05                        | 1,06                    |
| YFC             | 1,45                        | 1,42                    | YFC             | 1,22                        | 1,24                    |
| YFC             | 1,52                        | 1,49                    | YFC             | 0,85                        | 0,87                    |
| YFC             | 1,54                        | 1,51                    | YFC             | 1,40                        | 1,39                    |
| YFC             | 1,52                        | 1,50                    | YFC             | 0,99                        | 0,99                    |
| YFC             | 1,54                        | 1,57                    | YFC             | 1,15                        | 1,20                    |
| YFC             | 1,50                        | 1,57                    | YFC             | 1,32                        | 1,40                    |
| YFC             | 1,41                        | 1,44                    | YFC             | 1,09                        | 1,11                    |
| YFC             | 1,26                        | 1,32                    | YFC             | 1,50                        | 1,52                    |
| YFC             | 1,34                        | 1,47                    | YFC             | 1,26                        | 1,31                    |
| YFC             | 1,39                        | 1,44                    | YFC             | 1,42                        | 1,51                    |
| YFC             | 1,36                        | 1,44                    | YFC             | 1,11                        | 1,15                    |
| YFC             | 1,21                        | 1,18                    | YFC             | 1,33                        | 1,39                    |
| YFC             | 1,50                        | 1,55                    | YFC             | 1,62                        | 1,64                    |
| YFC             | 1,38                        | 1,40                    | YFC             | 1,74                        | 1,87                    |
| YFC             | 1,10                        | 1,16                    | YFC             | 1,49                        | 1,47                    |

Tablo 4.7. Yüksek fırınlara ait cürufklarının eritiş işleminin sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| YFC             | 1,19                        | 1,37                    | YFC             | 1,10                        | 1,18                    |
| YFC             | 1,14                        | 1,27                    | YFC             | 1,34                        | 1,44                    |
| YFC             | 1,32                        | 1,45                    | YFC             | 1,07                        | 1,18                    |
| YFC             | 1,34                        | 1,42                    | YFC             | 1,41                        | 1,32                    |
| YFC             | 1,29                        | 1,38                    | YFC             | 1,19                        | 1,11                    |
| YFC             | 1,18                        | 1,18                    | YFC             | 1,22                        | 1,24                    |
| YFC             | 0,95                        | 0,96                    | YFC             | 1,00                        | 1,01                    |
| YFC             | 1,10                        | 1,10                    | YFC             | 1,14                        | 1,21                    |
| YFC             | 1,17                        | 1,18                    | YFC             | 0,72                        | 0,77                    |
| YFC             | 1,39                        | 1,38                    | YFC             | 1,04                        | 1,07                    |
| YFC             | 1,41                        | 1,31                    | YFC             | 0,91                        | 0,99                    |
| YFC             | 1,06                        | 1,03                    | YFC             | 1,23                        | 1,22                    |
| YFC             | 0,86                        | 0,86                    | YFC             | 0,90                        | 0,91                    |
| YFC             | 0,88                        | 0,88                    | YFC             | 1,29                        | 1,29                    |
| YFC             | 0,91                        | 0,93                    | YFC             | 0,96                        | 0,97                    |
| YFC             | 1,03                        | 1,05                    | YFC             | 1,24                        | 1,23                    |
| YFC             | 0,79                        | 0,82                    | YFC             | 0,95                        | 0,93                    |
| YFC             | 0,81                        | 0,83                    | YFC             | 1,14                        | 1,16                    |
| YFC             | 1,32                        | 1,44                    | YFC             | 1,10                        | 1,17                    |
| YFC             | 1,29                        | 1,36                    | YFC             | 1,91                        | 1,94                    |
| YFC             | 1,53                        | 1,59                    | YFC             | 2,00                        | 1,93                    |
| YFC             | 1,41                        | 1,35                    | YFC             | 2,00                        | 2,07                    |
| YFC             | 1,42                        | 1,43                    | YFC             | 1,26                        | 1,39                    |
| YFC             | 0,84                        | 0,86                    | YFC             | 1,02                        | 1,04                    |
| YFC             | 1,04                        | 1,03                    | YFC             | 1,46                        | 1,47                    |

Tablo 4.8. Yüksek fırınlara ait cürufklarının eritiş işleminin sonrası ICP-OES ve XRF cihazlarına ait %MnO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | ICP-OES<br>ERİTİŞ<br>METODU | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|
|                 | % MnO                       | % MnO                   |                 | % MnO                       | % MnO                   |
| YFC             | 1,27                        | 1,29                    | YFC             | 1,00                        | 1,01                    |
| YFC             | 0,96                        | 0,97                    | YFC             | 1,03                        | 1,04                    |
| YFC             | 1,20                        | 1,23                    | YFC             | 1,00                        | 1,01                    |
| YFC             | 0,90                        | 0,93                    | YFC             | 0,81                        | 0,82                    |
| YFC             | 1,17                        | 1,16                    | YFC             | 1,05                        | 1,06                    |
| YFC             | 1,04                        | 1,04                    | YFC             | 0,80                        | 0,81                    |
| YFC             | 1,48                        | 1,47                    | YFC             | 0,93                        | 0,94                    |
| YFC             | 1,17                        | 1,16                    | YFC             | 0,95                        | 0,96                    |
| YFC             | 0,97                        | 0,97                    | YFC             | 1,05                        | 1,06                    |
| YFC             | 0,98                        | 0,97                    | YFC             | 1,14                        | 1,15                    |
| YFC             | 1,59                        | 1,65                    | YFC             | 1,33                        | 1,40                    |
| YFC             | 1,48                        | 1,56                    | YFC             | 1,39                        | 1,41                    |
| YFC             | 1,41                        | 1,38                    | YFC             | 1,20                        | 1,26                    |
| YFC             | 1,49                        | 1,49                    | YFC             | 1,39                        | 1,46                    |
| YFC             | 1,51                        | 1,52                    | YFC             | 1,10                        | 1,16                    |
| YFC             | 1,52                        | 1,54                    | YFC             | 1,49                        | 1,50                    |
| YFC             | 1,18                        | 1,19                    | YFC             | 1,53                        | 1,55                    |
| YFC             | 1,36                        | 1,35                    | YFC             | 1,54                        | 1,55                    |
| YFC             | 1,26                        | 1,24                    | YFC             | 1,41                        | 1,40                    |
| YFC             | 1,35                        | 1,35                    | YFC             | 0,80                        | 0,79                    |
| YFC             | 1,00                        | 1,00                    | YFC             | 0,69                        | 0,69                    |
| YFC             | 1,45                        | 1,44                    | YFC             | 0,75                        | 0,75                    |
| YFC             | 1,82                        | 1,83                    | YFC             | 1,16                        | 1,17                    |
| YFC             | 1,29                        | 1,29                    | YFC             | 1,98                        | 1,94                    |
| YFC             | 1,52                        | 1,53                    | YFC             | 1,96                        | 1,93                    |

**4.1.2. Demir (II) Oksit Bulgularının Kıyaslanması**

Yapılan çalışmalarda çelikhane cürufu ve yüksek fırın cürufu içerisindeki minör faz olan FeO 'in doğru bir şekilde analiz edilmesi hedeflenmiştir. Cüruf numuneleri ASTM D 3872-86 metodu ile analizi yapılarak titrimetrik metot sonuçları ve eritiş metoduyla çözülerek XRF cihazlarındaki bulguların kıyaslanması planlanmıştır. 6 ay süre ile rasgele dökümlerden numuneler alınarak FeO için 110 numunenin analizi 3 tekrarlı yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır.

Aşağıdaki tablolarda yapılan çalışmaların titrimetrik metot ve XRF cihazlarındaki elde ettiğimiz % FeO değerleri yer almaktadır.

Tablo 4.9. Çelikhane cüruflarının titrimetrik metot bulgusuyla ve eritiş metoduyla çözünen cürufların XRF cihazına ait %FeO sonuçları

| NUMUNE<br>CİNSİ | TİTRİMET<br>RİK<br>METOT | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUNE<br>CİNSİ | TİTRİMET<br>RİK<br>METOT | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|
|                 | % FeO                    | % FeO                   |                 | % FeO                    | % FeO                   |
| ÇC              | 1,17                     | 1,43                    | ÇC              | 1,46                     | 1,51                    |
| ÇC              | 2,14                     | 2,66                    | ÇC              | 1,43                     | 1,71                    |
| ÇC              | 1,65                     | 1,43                    | ÇC              | 0,96                     | 1,03                    |
| ÇC              | 2,05                     | 2,11                    | ÇC              | 1,29                     | 1,46                    |
| ÇC              | 1,45                     | 1,29                    | ÇC              | 1,46                     | 1,32                    |
| ÇC              | 1,64                     | 2,00                    | ÇC              | 1,76                     | 1,49                    |
| ÇC              | 1,22                     | 1,33                    | ÇC              | 1,38                     | 1,10                    |
| ÇC              | 1,15                     | 1,99                    | ÇC              | 0,45                     | 0,74                    |
| ÇC              | 0,53                     | 1,06                    | ÇC              | 0,65                     | 0,91                    |
| ÇC              | 1,40                     | 2,03                    | ÇC              | 0,49                     | 0,45                    |
| ÇC              | 1,12                     | 1,59                    | ÇC              | 0,90                     | 0,94                    |
| ÇC              | 1,00                     | 1,17                    | ÇC              | 1,14                     | 1,13                    |
| ÇC              | 1,00                     | 1,15                    | ÇC              | 1,95                     | 2,01                    |
| ÇC              | 1,29                     | 1,32                    | ÇC              | 1,23                     | 1,32                    |
| ÇC              | 0,50                     | 0,59                    | ÇC              | 1,33                     | 1,29                    |
| ÇC              | 0,56                     | 0,71                    | ÇC              | 1,84                     | 1,64                    |
| ÇC              | 0,67                     | 0,88                    | ÇC              | 1,09                     | 1,19                    |

Tablo 4.10. Çelikhane cüruflarının titrimetrik metot bulgusuyla ve eritiş metoduyla çözünen cürufların XRF cihazına ait %FeO sonuçları

| NUMUN<br>E<br>CİNSİ | TİTRİMETRİK<br>METOT | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU | NUMUN<br>E<br>CİNSİ | TİTRİMETRİK<br>METOT | XRF<br>ERİTİŞ<br>METODU |
|---------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
|                     | % FeO                | % FeO                   |                     | % FeO                | % FeO                   |
| ÇC                  | 0,88                 | 1,29                    | ÇC                  | 2,09                 | 4,02                    |
| ÇC                  | 0,71                 | 1,43                    | ÇC                  | 2,91                 | 3,04                    |
| ÇC                  | 1,04                 | 1,73                    | ÇC                  | 1,92                 | 1,83                    |
| ÇC                  | 0,43                 | 1,33                    | ÇC                  | 0,84                 | 0,68                    |
| ÇC                  | 0,56                 | 1,39                    | ÇC                  | 1,46                 | 1,62                    |
| ÇC                  | 1,06                 | 1,19                    | ÇC                  | 0,99                 | 0,82                    |
| ÇC                  | 0,61                 | 1,63                    | ÇC                  | 1,03                 | 1,06                    |
| ÇC                  | 0,50                 | 1,45                    | ÇC                  | 1,24                 | 1,43                    |
| ÇC                  | 0,39                 | 1,33                    | ÇC                  | 0,62                 | 0,73                    |
| ÇC                  | 0,34                 | 0,98                    | ÇC                  | 1,06                 | 0,89                    |
| ÇC                  | 0,51                 | 1,34                    | ÇC                  | 0,98                 | 1,20                    |
| ÇC                  | 0,44                 | 1,19                    | ÇC                  | 0,95                 | 1,14                    |
| ÇC                  | 1,45                 | 1,36                    | ÇC                  | 2,89                 | 2,73                    |
| ÇC                  | 0,94                 | 0,86                    | ÇC                  | 0,40                 | 0,37                    |
| ÇC                  | 0,49                 | 0,36                    | ÇC                  | 0,44                 | 0,21                    |
| ÇC                  | 1,22                 | 1,02                    | ÇC                  | 0,78                 | 0,68                    |

Tablo 4.11. Yüksek fırın cüruflarının titrimetrik metot bulgusuyla ve eritiş metoduyla çözünen cürufların XRF cihazına ait %FeO sonuçları

| NUMUN<br>E<br>CİNSİ | TİTRİMETRİK<br>METOT | XRF<br>ERİTİŞ<br>METOD<br>U | NUMUN<br>E<br>CİNSİ | TİTRİMETRİK<br>METOT | XRF<br>ERİTİŞ<br>METOD<br>U |
|---------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|
|                     | % FeO                | % FeO                       |                     | % FeO                | % FeO                       |
| YFC                 | 0,56                 | 0,04                        | YFC                 | 0,63                 | 0,32                        |
| YFC                 | 0,61                 | 0,05                        | YFC                 | 0,99                 | 0,40                        |
| YFC                 | 0,83                 | 0,10                        | YFC                 | 0,86                 | 0,86                        |
| YFC                 | 0,86                 | 0,13                        | YFC                 | 1,47                 | 1,09                        |
| YFC                 | 0,53                 | 0,08                        | YFC                 | 0,89                 | 0,63                        |
| YFC                 | 0,99                 | 0,12                        | YFC                 | 1,25                 | 0,96                        |
| YFC                 | 0,43                 | 0,09                        | YFC                 | 1,07                 | 0,76                        |
| YFC                 | 0,46                 | 0,08                        | YFC                 | 1,10                 | 0,69                        |
| YFC                 | 1,13                 | 0,11                        | YFC                 | 1,57                 | 0,94                        |
| YFC                 | 0,43                 | 0,03                        | YFC                 | 0,17                 | 0,20                        |
| YFC                 | 0,66                 | 0,05                        | YFC                 | 0,52                 | 0,27                        |
| YFC                 | 0,51                 | 0,04                        | YFC                 | 0,43                 | 0,54                        |
| YFC                 | 0,53                 | 0,06                        | YFC                 | 2,74                 | 0,38                        |
| YFC                 | 0,60                 | 0,06                        | YFC                 | 0,62                 | 0,33                        |
| YFC                 | 0,53                 | 0,04                        | YFC                 | 0,63                 | 0,53                        |
| YFC                 | 0,55                 | 0,10                        | YFC                 | 1,04                 | 0,47                        |
| YFC                 | 0,53                 | 0,09                        | YFC                 | 0,57                 | 0,34                        |
| YFC                 | 0,70                 | 0,07                        | YFC                 | 1,02                 | 0,83                        |
| YFC                 | 0,72                 | 0,03                        | YFC                 | 1,26                 | 0,70                        |
| YFC                 | 1,52                 | 1,61                        | YFC                 | 0,73                 | 0,57                        |
| YFC                 | 1,38                 | 0,57                        | YFC                 | 0,75                 | 0,28                        |
| YFC                 | 0,74                 | 0,90                        | YFC                 | 0,84                 | 0,16                        |

#### 4.2. Tartışma

Çalışmaların temel amacı %FeO ve %MnO değerlerinin net bir şekilde belirlenmesi ve çelik temizliği, sıvı çelik oksijen aktivitesi, çelik-cüruf etkileşim reaksiyonları, cüruf-refrakter reaksiyonları hakkında metalürjik bilgi birikiminin artırılmasıdır. Çelik temizliği sıvı çelik üretim prosesinde literatürde derinlemesine araştırma alanı olan, ileri metalürjik karakterizasyon yöntemleri ile tespit edilen kavramsal bir kalite faktörüdür.

Tüm analizlerde MnO oranı %5'den küçük tespit edilmiştir. %5'den büyük analizler Ar-Ge, laboratuvar ve işletme ekipleri ile değerlendirilmiş konvertere kaçan cüruf üzerine incelemelerde bulunulmuştur. %FeO ve %MnO değerlerinin düşürülmesi amacı ile redüksiyon ajanı olarak cüruf üzerine granül alüminyum veya piramit alüminyum atılmıştır. Buradaki amaç alüminyum cürufta oksitli minör fazları redükleyerek çelik bünyesine alaşım elementlerini geçirmesidir.

Cürufta inklüzyonların tutma kapasitesini FeO ve MnO değerleri ile doğrudan ilişkili olduğu tespit edilmiştir. % Toplam FeO ve MnO değerlerinin %2'den düşük olması durumunda çelik temizliği açısından (ASTM E-45) uygun sonuçlar elde edilmiştir.

%MnO değerinin doğrudan cüruf oksijen aktivitesi ile bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. Alaşım elementleri ile cüruf yapıcı malzemelerin cüruf oksijen aktivitesine ve sıcaklığına göre değerlendirilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

%FeO ve %MnO değeri ne kadar düşük olursa çelik temizliği değerinin o derece yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüzde oran hesabında, ICP-OES ve titrimetrik metottan elde edilen analiz sonuçları, XRF sonuçları ile karşılaştırılmış FeO için doğru korelasyon kat sayısı belirlenmiş, MnO için kat sayısı doğrulanmıştır.

Çalışmalarda termodinamik incelemelerin yanında kinetik faktörlerde ayrı olarak değerlendirilmiş ve çelik üretim cürufları hakkında derinlemesine bilgi sahibi olunmuştur.

XRF analiz sonuçlarından elde edilen oksitli bileşim kompozisyonlarının endüstriyel denemelerde metalürjik olarak ideal seviyede olduğu tespit edilmiş; verilerin doğru değerleri yansıtması dolayısıyla tüm proseslerde etkin şekilde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Tez çalışmasından elde edilen bulgularda cüruf sülfid kapasitesi, oksijen aktivitesi ile FeO ve MnO sonuçları arasında bütünsel bir değerlendirme yapılması gerektiği değerlendirilmiştir. Bu kapsamda termodinamik olarak cüruf bazik oksit dengesi ile asidik oksitlerin oranının farklı sıcaklıklarda incelenmesi gerektiği düşünülmüştür.

Operasyonel olarak kimyasal analizlerin yanında cüruf viskozitesi, cürufun fiziksel formu, rengi ve diğer fiziki bileşenlerinin de değerlendirilmesi gerektiği ilgililerle paylaşılarak çalışmalar tamamlanmıştır.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Demir-Çelik üretim proseslerinde açığa çıkan cüruflarda XRF, titrimetrik metot ve ICP-OES yöntemleri ile çok yönlü korelasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda FeO fazlarının cüruf içerisinde bileşimi titrimetrik analiz metodu ile değerlendirilmiş ve XRF ile karşılaştırılmıştır, MnO fazlarının cüruf içerisinde bileşimi uygun eritiş metotları ile hazırlanarak ICP-OES ve XRF cihazlarında ki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Çelik içerisinde metalik olmayan oksitli ve/veya sülfürlü kompleks fazların belirli ölçekte tutulması hedeflenmektedir. Bu kapsamda cüruf analizinin çelik temizliğine etkisi ileri boyutta değerlendirilmelidir.

Termodinamik incelemeler ile beraber reaksiyon denge koşullarında pota fırını (LF) çıkışında ideal bir cüruf kompozisyonunda 1600°C sıcaklıkta toplam Fe'nin cüruf içerisinde daha çok FeO fazında, ihmal edilebilir şekilde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazında yer aldığı tespit edilmiştir.

Proses verileri ile kimyasal analizler incelendiğinde toplam FeO ve MnO değerini en çok etkileyen bileşimin cürufun kendi kimyasal bileşimi (bazıklığı CaO MgO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>) olduğu tespit edilmiştir.

Bununla birlikte doğrulama çalışmalarına ek olarak yaş analiz çıktıları mineralojik faz yapısında kullanılmıştır. Devamında elde edilen sonuçlar XRF cihazında yeni katsayılarının doğrulaması amacıyla test edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde titrimetrik analiz çıktıları XRF cihazının daha doğru katsayılar ile minör fazların tespiti için değerlendirilmiştir. Ayrıca dendogram (benzer özellikleri benzere dağıtma) diyagramlarıyla cüruf aileleri oluşturulmuş benzer cüruflar XRD'de PLSR (partial least square regression) yöntemi ile test edilmiştir.

XRD çalışmaları, temel olarak tarama, rietveld ve PLSR yöntemlerinden oluşmaktadır. Çalışmalarda doğrulama amaçlı mineralojik faz yapısının MnO fazının hangi kompleks bileşimlerde yer aldığı tespit edilmiştir.

Çelik-Cüruf etkileşimi ve dolaylı oluşan ara faz yapıları incelenmiş, bütünsel yaklaşımla cüruf analizleri FeO ve MnO açısından değerlendirilmiştir.

### 5.2 Öneriler

Proses takibinde XRF analiz sonuçlarının kullanılması önerilmekte olup, belirlenen periyodik dönemlerde titrimetrik metot, ICP-OES ve XRF analiz sonuçlarının karşılaştırılması tavsiye edilmektedir.

Çalışmalarda MnO için, XRF analiz sonuçlarının ICP-OES metodu ile benzer periyodik dönemlerde karşılaştırılması önerilmektedir. Analiz sonuçlarında belirgin bir fark gözlenmesi durumunda cihaz bakım prosedürü gözden geçirilmelidir.

Çalışmalarda titrimetrik metot ile elde edilen FeO analiz değerleri belirli bir katsayı ile çarpılmaktadır. Yüzde oran hesabında titrimetrik metottan elde edilen analiz sonuçları XRF sonuçları ile benzer periyodik dönemlerde karşılaştırılmalıdır. FeO için belirlenmiş olan doğru korelasyon katsayısının kontrolü yapılmalıdır. Analiz sonuçlarında belirgin bir fark gözlenmesi durumunda korelasyon katsayıları kontrol edilmeli veya cihaz bakım prosedürü gözden geçirilmelidir. Çalışmalardaki FeO sonuçlarının her iki analiz yönteminde bazı ölçümlerde farklılık göstermekle beraber metalurjik açıdan operasyonel süreçlerde kullanımı uygundur.

Proses kontrolü açısından cürufta yer alan FeO ve MnO analiz değerlerinin her döküm ve vardiyada incelenmesi gerektiği önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Altan, E., 2001, Çelikhane Curufu İçerisindeki Hurdaların Değerlendirilmesi, I. Ulusal Demir-Çelik Sempozyumu ve Sergisi, Zonguldak
- Baycık, S., 2003, Granüle YF Cüruflarının Karo Sektöründe Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Brady, G.S.; Clauser, H.R.; Vaccari, J.A., 2002, Materials Handbook, McGraw-Hill, New York, 1136s.
- Corathers, L. A., 2009, Mineral Commodity Summaries Manganese, United States Geological Survey, Retrieved.
- Dastur, Y. N.; Leslie, W. C., 1981, "Mechanism of work hardening in Hadfield manganese steel". Metallurgical Transactions
- Dündar, H., 2006, Farklı Sogutma Hızlarında Sogutulan Çelikhane Cüruflarının Öğütme Parametrelerinin İcelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
- Erdemir, 2004, YF ve ÇH Cüruflarının Firit, Grit ve Çimento Üretimi ile Yol Stabilizasyonunda Değerlendirilme koşullarının Belirlenmesi
- Erdemir, 2020, Erdemir Ar-Ge, İsdemir Laboratuvarlar Müdürlüğü Raporu.
- Göksu, Ö., 2004, Sıvı Demir Eldesinde Yüksek Fırınlarda Kullanılan Refrakter Malzemelerden Döküm Deliği Çamurunun Fiziksel Ve Kimyasal Analizi Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş
- Günay, E. ve Kara M., 2005, Erdemir Çelikhane Curuflarının Ekonomik ve Ekolojik Değerlendirilmesi, 3.Demir Çelik Kongresi, Zonguldak
- Karagöl, R., 2004, Entegre Demir Çelik Fabrikaları Üretim Tesisleri Tanıtım Kitapçığı, (Yayınlanmamış Rapor)
- Ziemkiewicz, P., 1998, National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University
- Stansbie, J. H., 2007, Iron And Steel. Read Books, California, 375s.

- Stephan, H., Brunhuber, E., 2001, Giesserei Lexikon, Schiele-Schön, Berlin, 1510s.
- Suk, M., Jo, S., Kim S., Lee, K., Park, J., 2006, X-Ray Observation of Phosphorus Vaporization from Steelmaking Slag and Suppression Method of phosphorus Reversion in Liquid Iron, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 37B, No. 1, pp. 99-107
- Taşel, M., Çelik, D., Eren, A., Nurlu, M., 2005, Erdemir’de Konvertör Astar Ömürlerinin Arttırılması, 3.Demir Çelik Kongresi, Zonguldak
- Verhoeven, J. D., 2007, Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist, ASM International, Ohio, 220s.
- Zhang, W.; Cheng, C. Y., 2007, "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide,

## ÖZGEÇMİŞ

Barış SAĞLAR, İlk ve orta okul Adana Özel Başkent Kolejinde tamamladı. Lise öğrenimini Adana Özel Başkent Koleji Anadolu Lisesi'nde burslu olarak tamamladı. Lisans öğrenimine 2009 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde başlayıp 2015 yılında mezun oldu. Ağustos 2014'de Al-De Kimya Sanayisinde stajyer olarak görev aldı. 2017 Eylül ayı itibariyle İskenderun Demir-Çelik Fabrikasında Genel Kimya Laboratuvarında göreve başlayarak halen devam etmekte. 2019 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümünde yüksek lisansa başladı ve 2022 yılında tamamladı.