



**PİLOT ÖLÇEKLİ WAELZ-OXİDE PROSESİNDE
ARK OCAKLI TESİSLERİN BACA TOZUNDAN
ÇİNKO GERİ KAZANIMI**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Bilal DAĞLAR

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Engin ÇEVİK**

**PİLOT ÖLÇEKLİ WAEŁZ-OXİDE PROSESİNDE ARK OCAKLİ
TESİSLERİN BACA TOZUNDAN ÇİNKO GERİ KAZANIMI**

Bilal DAĞLAR

**Tez Danışmanı
Doç. Dr.Engin ÇEVİK**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Ocak 2024**

Bilal DAĞLAR tarafından hazırlanan “PİLOT ÖLÇEKLİ WAELZ-OXİDE PROSESİNDE ARK OCAKLI TESİSLERİN BACA TOZUNDAN ÇİNKO GERİ KAZANIMI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Engin ÇEVİK

Tez Danışmanı, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Çokluğu ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 19/01/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Engin ÇEVİK (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. M. Emre TURAN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Mehmet AKKAŞ (KÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Bilal DAĞLAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PILOT ÖLÇEKLİ WAEŁZ-OXİDE PROSESİNDE ARK OCAKLI TESİSLERİN BACA TOZUNDAN ÇİNKO GERİ KAZANIMI

Bilal DAĞLAR

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Engin ÇEVİK

Ocak 2024, 38sayfa

Çelik üretiminde birincil hammadde kaynağı demir cevheri iken, ikinci hammadde kaynağı ise çelik hurdalardır. Ülkemizde çelik üretiminin %80 ni Elektrikli Ark Ocağında (EAO) hammadde hurda kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Elektrikli ark fırınlarında gerçekleştirilen çelik üretim sırasında 1 ton çelik başına hurda bileşimine bağlı olarak %25-45 Zn içeren 10-15 kg baca tozu oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında kurulmuş olan pilot ölçekli tesiste küçük orandaki baca tozlarının içerisindeki Zn'yu hem doğaya olan zararından korumak, hem de ayrıştırıp kullanılabilir saf hammadde haline getirmek amaçlanmıştır. Bu çalışmada yapılan deneyler sonucunda saf olarak %63 ZnO geri kazanımı elde edilmiştir. Kavurma işlemi sonrası bu oran %84'e ulaşmıştır.

Anahtar Sözcükler: Çinko, Waelz Oksit, Pelet, Pilot Ölçekli Tesis.

Bilim Kodu : 91530

ABSTRACT

Master Thesis

ZINC RECOVERY FROM FLUE DUST OF ARC FURNACE PLANTS IN THE PILOT SCALE WAEŁZ-OXIDE PROCESS

Bilal DAĞLAR

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgy and Materials Engineering Education

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Engin ÇEVİK

January 2024, 38 pages

While the primary raw material source in steel production is iron ore, the secondary raw material source is steel scrap. In our country, 80% of steel production is carried out using raw material scrap in Electric Arc Furnaces (EAF). During steel production in electric arc furnaces, 10-15 kg of flue dust containing 25-45% Zn is produced per 1 ton of liquid steel, depending on the scrap composition. In the Pilot-scale facility established in this thesis study, it is aimed to protect the Zn in small amounts of flue dust from harming the nature and to separate it and turn it into a usable pure raw material. As a result of the experiments conducted in this study, 63% pure ZnO recovery was achieved. After the roasting process, this rate reached 84%.

Key Word: Zinc, Waelz Oxide, Pellet, Pilot Scale Plant.

Science Code : 91530

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasını bilimsel doğruları dikkate alarak Őekillenmesinde yardımcı olan sayın hocam Do. Dr. Engin ÇEVİK' e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu tez aŐamasında desteğini esirgemeyen, iş arkadaşım Gizem KELEŐOđLU hanıma sonsuz teŐekkürü bir borç bilirim. En büyük destekçim eŐim Münevver DAğLAR'a sonsuz teŐekkürlerimi sunuyor ve tezimi kendisine ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------|--------------|
| KABUL..... | i |
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | vi |
| TEŞEKKÜR..... | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xivv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xvv |
| | |
| BÖLÜM 1 | 1 |
| GİRİŞ | 1 |
| | |
| BÖLÜM 2 | 3 |
| TÜRKİYEDE DEMİR ÇELİK ÜRETİMİ ve ARK OCAĞI SİSTEMİ | 3 |
| | |
| BÖLÜM 3 | 6 |
| ELEKTRİKLİ ARK OCAKLARINDA BACA TOZU OLUŞUMU | 6 |
| 3.1. EAO BACA TOZLARININ GENEL NİTELİKLERİ..... | 6 |
| 3.2. EAO BACA TOZLARINDAN YARARLANMA TEKNİKLERİ..... | 8 |
| 3.2.1. Waelz Oksit Prosesi..... | 8 |
| 3.2.2. Alev Reaktörü..... | 10 |
| 3.2.3. Laclade çelik prosesi..... | 10 |
| 3.2.4. Ausmelt Prosesi | 10 |
| 3.2.5. Metwool Prosesi | 10 |
| 3.2.6. MRT Prosesi | 11 |
| 3.2.7. Ezinex Prosesi..... | 11 |
| 3.2.8. Cebedau Prosesi..... | 12 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------|--------------|
| BÖLÜM 4 | 13 |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 13 |
| 4.1. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR | 14 |
| 4.1.1. Pilot Ölçekli Döner Fırın | 14 |
| 4.1.2. Kurutma Fırını | 15 |
| 4.1.3. Laboratuvar Tipi Peletleme Makinası | 16 |
| 4.1.4. Hassas Terazı - Nem Makinası | 16 |
| 4.1.5. XRD Cihazı | 18 |
| 4.1.6. XRF Cihazı | 18 |
| 4.2. KULLANILAN MALZEMELER | 19 |
| 4.2.1. Baca Tozu | 19 |
| 4.2.2. Kok Kömürü | 19 |
| 4.2.3. Antrasit | 19 |
| 4.2.4. Kireç Taşı | 19 |
| 4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI | 20 |
| 4.3.1. Peletlerin Hazırlanması | 20 |
| 4.3.2. Döner Fırın Deneyleri | 21 |
| | |
| BÖLÜM 5 | 23 |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR | 23 |
| 5.1. XRD VE XRF İNCELEMELERİ | 23 |
| 5.1.1. Baca Tozu | 23 |
| 5.1.2. Kireçtaşı | 24 |
| 5.2. KÖMÜR ANALİZLERİ | 24 |
| 5.2.1. Kok Kömürü | 24 |
| 5.2.2. Antrasit Kömürü | 25 |
| 5.3. WAELZ OKSİT PROSESİ | 25 |
| 5.3.1. Birinci Waelz Oksit Deneyi | 25 |
| 5.3.2. İkinci Waelz Oksit Deneyi | 27 |

| | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------|---------------------|
| 5.3.3. Üçüncü Waelz Oksit Deneyi | 29 |
| 5.4. KAVURMA PROSESİ | 30 |
| 5.5. SEM İNCELEMELERİ..... | 31 |
| | |
| BÖLÜ 6..... | 34 |
| GENEL SONUÇLAR | 34 |
| KAYNAKLAR | 35 |
| ÖZGEÇMİŞ | 38 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Türkiye’de Çelik Üretimi | 3 |
| Şekil 2.2. Elektrikli ark ocağı genel görünümü | 4 |
| Şekil 2.3. EAO’larında işlem sırası. | 5 |
| Şekil 3.1. Waelz Oksit Fırını. | 8 |
| Şekil 4.1. Deney akış şeması..... | 13 |
| Şekil 4.2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi. | 14 |
| Şekil 4.3. Pilot Ölçekli Döner Fırın. | 15 |
| Şekil 4.4. Kurutma Fırını. | 15 |
| Şekil 4.5. Laboratuvar Tipi Peletleme Makinası..... | 16 |
| Şekil 4.6. (a) Hassas Terazî (b) Nem Makinası. | 17 |
| Şekil 4.7. XRD Cihazı..... | 18 |
| Şekil 4.8. XRF Cihazı. | 18 |
| Şekil 4.9. Üretilen peletlere ait görseller..... | 20 |
| Şekil 4.10. Deney esnasında ölçülen sıcaklık-zaman grafiğı. | 21 |
| Şekil 4.11. Deney esnasında ölçülen sıcaklık-zaman grafiğı. | 22 |
| Şekil 4.12. Deney esnasında ölçülen sıcaklık-zaman grafiğı. | 22 |
| Şekil 5.1. Baca tozuna ait XRD analizi..... | 23 |
| Şekil 5.2. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait makro fotoğraflar..... | 26 |
| Şekil 5.3. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait XRD analizi..... | 27 |
| Şekil 5.4. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr antrasit kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait makro fotoğraflar. | 27 |
| Şekil 5.5. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr antrasit kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait XRD analizi..... | 28 |
| Şekil 5.6. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 250 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait makro fotoğraflar..... | 29 |
| Şekil 5.7. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 250 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait XRD analizi. | 30 |
| Şekil 5.8. Kullanılan baca tozu ve deneyler sonrası oluşan waelz oksit ürünlerine ait SEM fotoğrafları | 31 |

Sayfa

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.9. 1.Deney sonrası oluşan waelz oksit ürününden alınan EDX analizi. | 32 |
| Şekil 5.10. Kullanılan baca tozuna ait elemental haritalama. | 32 |
| Şekil 5.11. En yüksek ZnO içeriğine sahip (1. Deney) waelz oksit ürününe ait elemental haritalama | 33 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1. Küresel Çelik Üretiminde Elektrik Ark Ocağı Çelik Üretimi | 1 |
| Çizelge 3.1. Elektrikli Ark Ocağı Baca Tozunun Bileşimi | 7 |
| Çizelge 4.1. Deneyleerde kullanılan malzemeler ... Hata! Yer işareti tanımlanmamış. | |
| Çizelge 5.1. Baca tozuna ait XRF analizi. | 23 |
| Çizelge 5.2. Kireçtaşı analizi | 24 |
| Çizelge 5.3. Kok kömürüne ait kömür analizi. | 24 |
| Çizelge 5.4. Kok kömürüne ait fiziksel testler | 25 |
| Çizelge 5.5. Antrasit kömürüne ait kömür analizi. | 25 |
| Çizelge 5.6. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr kok kömürü) sonrası XRF analizi. | 26 |
| Çizelge 5.7. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr antrasit kömürü) sonrası XRF ve C-S analizleri..... | 28 |
| Çizelge 5.8. Kavurma deneyi sonrası XRF analizleri. | 30 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

| | |
|----|-------------|
| Zn | : Çinko |
| Ca | : Kalsiyum |
| Fe | : Demir |
| Pb | : Kurşun |
| Mg | : Magnezyum |
| Na | : Sodyum |
| K | : Potasyum |
| Cl | : Klor |
| Ar | : argon |

KISALTMALAR

AISI : American Iron and Steel Institute (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü)

ASTM: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme
Topluluğu)

EAO : Elektrik Ark Ocağı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

2019 yılı dikkate alındığında dünya ham çelik üretim kapasitesi 2,4 milyar/ton' lara ulaşmıştır. Dünya geneline baktığımızda (Çizelge 1.1) üretimin yaklaşık dörtte üçlük kısmı entegre tesisler aracılığıyla yapılmaktadır. Ancak ülkemize baktığımızda durum bunun tam tersidir. Ülkemizde ark ocaklı tesislerin 2019 yılı içerisinde üretimdeki payı %69,2'dir. Ülkemizde ark ocaklı tesislerde üretim miktarı heryıl artarak devam etmiştir. 2020 yılı itibarı ile 35 milyon tonluk üretimin yaklaşık olarak 25 milyonu bu tesislerde gerçekleştirilmiştir [1]. Bu durumda ilk kurulum maliyetlerinin düşük olması oldukça önemli bir etkidir.

Çizelge 1.1. Küresel Çelik Üretiminde Elektrik Ark Ocağı Çelik Üretimi Payı [1]

| YILLAR | DAĞILIM |
|--------|---------|
| 2010 | 33,9 |
| 2015 | 25,1 |
| 2016 | 25,5 |
| 2017 | 27,9 |
| 2018 | 27,7 |
| 2019 | 28,8 |
| 2020 | 26,3 |

Toplam çelik üretiminde EAO tarafından üretilen çeliğin artan yüzdesinin başlıca faktörleri; yatırım maliyetlerinin düşük olması, fırınların yapısı, sektördeki gelişmeler, alışımlı çeliklere olan talebin artması ve makinelerin iş gücünü hafifletmesi nedeniyle daha az işçilik gereksinimidir [2, 3].

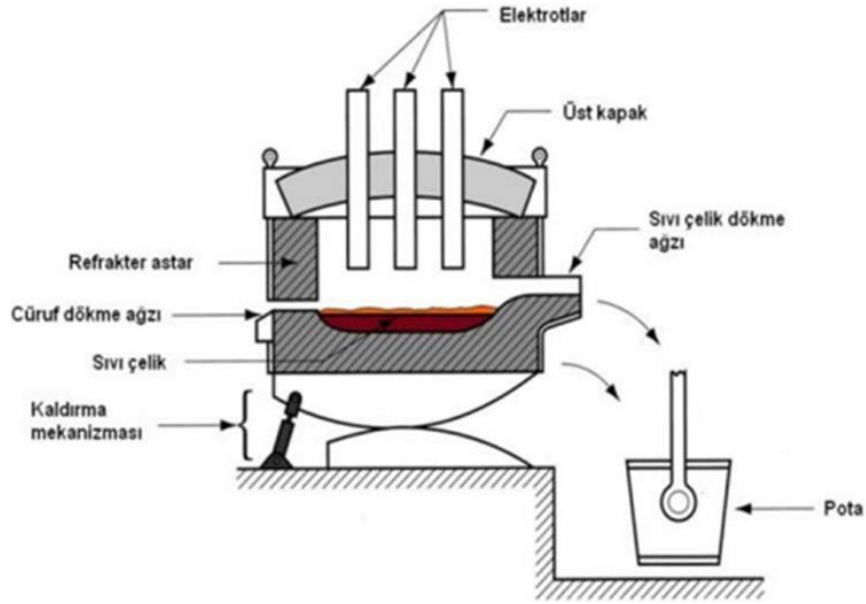
Elektrik ark ocaklarında yüksek miktarda (her ton ham çelik için 10-15 kg) baca tozu fırın filtrelerinde toplanır [2,4].

Üretim sırasında fırına yüklenen hurdanın kalitesi ve bileşimi genellikle EAO baca tozlarının kimyasal bileşimini etkilemektedir [2, 5, 6].

Önceki yıllarda baca tozları yığıldıkları alanda açık olarak depolanmaktaydı ancak oldukça küçük tane boyutuna sahip bu tozlar çevresel olarak birçok olumsuzluğu beraberinde getirmektedir. Ayrıca yapılarında bulunan ağır metaller suya karışabilmektedir. Bu durum sebebiyle bu atıklar uzun yıllardır dünyada tehlikeli atık olarak kabul edilmektedir. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı-EPA) 8 Ağustos 1991'de % 15 veya daha yüksek miktarda çinko içeren EAO tozlarının doğaya bırakılmadan önce, içindeki ağır metallerin yüksek sıcaklıkta işlenerek yok edilmesi gerekliliği getirdi. Hem çevresel hem de ekonomik sebeplerden baca tozlarının bileşiminde bulunan kıymetli metallerin değerlendirilmesi, zararlı elementlerin bertaraf edilmesi oldukça önemlidir.

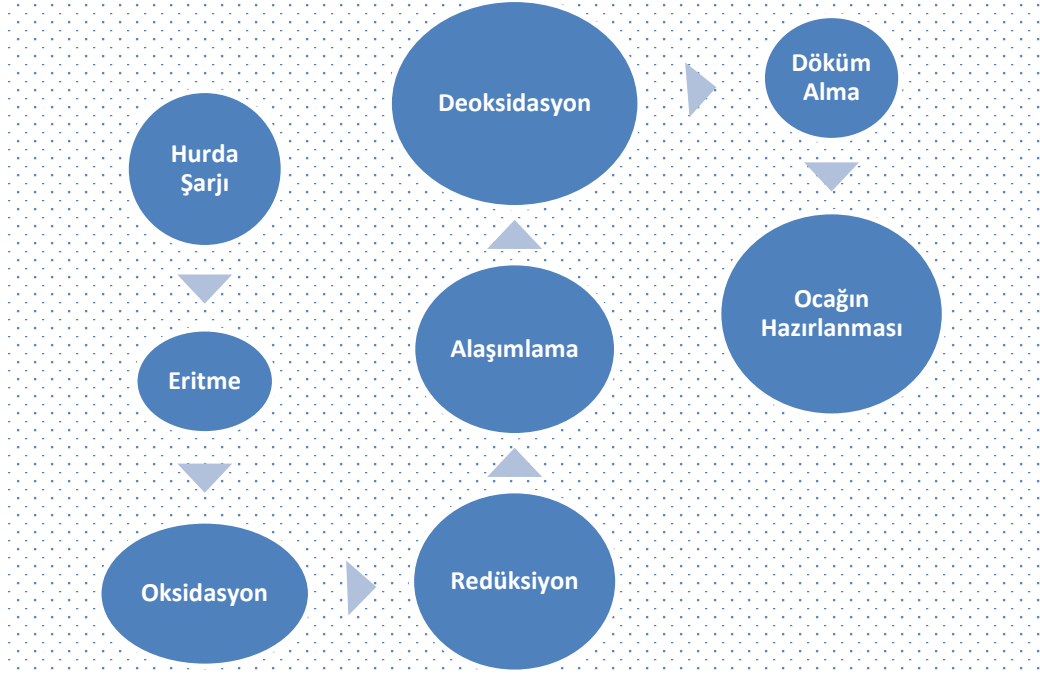
2020 yılına gelindiğinde Türkiye’de 37 adet sıvı çelik üretim tesisi yer almaktadır. Bunların 3 ü yukarıda bahsettiğimiz entegre tesislerdir. Diğer 26 tesis ise ark ocaklı tesislerdir. 8 adet te indüksiyon ocağı bulunmaktadır. Türkiye 2017 yılında 37,5 milyon ton çelik üretimine ulaşmıştır. 2020 yılına gelindiğinde ise pandemiye rağmen 35 milyon ton üretim gerçekleştirmiştir. [1].

Elektrik ark ocakları incelendiğinde birkaç ana parçadan oluşmaktadır. Bunlar; döküm deliğini içinde bulunduran EAO astarı, curuf kapısı, grafit elektrotlardır. Bunlara ilaveten hareketli kapak kısmı eğme mekanizması-piston grubu ana ekipmanlar olarak bilinmektedir. Pilot tesislerde dikkate alındığında üretim kapasiteleri birkaç kilogramdan 350 tona kadar ulaşabilir [1]. Şekil 2.2 ‘de bir EAO şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Elektrikli ark ocağı genel görünümü [8].

Alternatif ve doğru akım metodu olmak üzere iki farklı şekilde çalışan elektrikli ark ocaklarının çalışma prensipleri farklı olmakla birlikte işlem sırası aynı şekildedir. Alternatif akım metoduna göre çalışan ocaklarda 3 elektrot bulunurken akım bunlar arasında oluşturulur. Doğru akım metodunda ise tek elektrot vardır ve akım ocak tabanı ile elektrot arasında gerçekleşir. Her iki yöntemde de oluşan akımla çelik ergitilir. EAO’larında işlem sırası Şekil 2.3’ de verildiği şekildedir [8].



Şekil 2.3. EAO'larında işlem sırası

Elektrik ark ocakları çelikhane ve haddehane olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Çelikhane bölümünde hurdalar hazırlanma işleminden sonra ark ocaklarına yüklenir sonrasında ark oluşturularak ergitme işlemi gerçekleştirilir. Alaşım işlemi tamamlandıktan sonra döküm makinalarında istenilen boyutlarda ve alaşımda çelik katılaştırılır [8].

Haddehane ise ara ürün olarak üretilen ürün şekillendirilip nihai ürün öncesi faaliyetlerin yürütüldüğü birimdir. Haddehaneler EAO tesislerin bünyesinde de bulunabilir yada başka bir bölgede de bulunabilir. Türkiye' de üretimin büyük çoğunluğu bu tesislerde yapıldığından çelikhanelerin devamında ana imalat hattı olarak bulunmaktadır. Kullanılan hurdalar fabrika içi fireye çıkmış ürünlerden yada dışarıdan toplanılan ürünlerden oluşmaktadır. Türkiye' de çelik üretiminde kullanılan hurdaların çok büyük bölümü ithalatta karşılanmaktadır [8].

EAO' larında hurdadan pik demir ve curuf ayrımını sağlamak için curuf yapıcı flakslar, kok tozu ve oksijen ilavesi gerçekleştirilir [8].

BÖLÜM 3

ELEKTRİKLİ ARK OCAKLARINDA BACA TOZU OLUŞUMU

EAO baca tozunun oluşumunu açıklayan iki mekanizma vardır. Birincisi, EAO baca tozunun heterojen yoğunlaşmasını açıklamaktadır. Yoğun erime sonucu bir elektrik ark ocağında metal oluşturulduğunda, gaz toplayıcısındaki küçük parçacıkların yüzeyinde heterojen buharlar yoğunlaşır. Yoğuşma tipik olarak yüzey alanı / hacim oranı büyük olduğunda meydana gelir. Ek olarak, üretilen parçacıkların toplanmalarının bir sonucu olarak mekanik özellikleri, daha büyük boyutta parçacıklar oluşturmalarına neden olur [2, 9]. İkinci teoride homojen çekirdeklenme ve parçacık büyümesi açıklanmıştır. Gaz fazındaki metal türlerinin mikron altı çekirdekleri, çarpma ve yapışma sonucu homojen bir şekilde birleşerek, yüzey alanı yoğuşma için yetersizse çekirdek oluşturur. Çekirdekler oluştuğunda çarpışma ve / veya parçacık yapışması meydana gelir. Ek olarak, mikron altı nükleoller önemli bir (yüzey alanı / hacim) oranına yaklaşırsa, heterojen olarak yoğunlaşırlar [2, 9].

3.1. EAO BACA TOZLARININ GENEL NİTELİKLERİ

EAO baca tozu birkaç karmaşık bileşik içerir. Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) içindeki en önemli karmaşık moleküldür [2, 10]. EAO baca tozları genellikle küre benzeri bir şekle sahiptir ve kolayca bir araya toplanabilir. Tozlar tipik olarak 0,1 ila 10 mm çaplara sahiptir, tozun küçük boyutu nedeniyle depolanması ve / veya atılması son derece zordur [2, 11].

EAO baca tozlarının kimyasal bileşimi, fırına yüklenen erimiş hurdanın türüne ve kalibresine bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Sonuç olarak, fırın büyüklüğü, fırın aktivitesi, toz depolama sistemleri vb. faktörler etkilemez. Çizelg 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Elektrikli Ark Ocağı Baca Tozunun Bileşimi [2, 12, 13].

| Element | % Ağırlıkça |
|------------------|-------------|
| Fe | 20-30 |
| Pb | 1-3 |
| Zn | 15-30 |
| SiO ₂ | 5-0.5 |
| Ca+Mg | 5-0.5 |
| Cl+F | 1-4 |
| Cd | 1-0.05 |
| Na+K | 0.5-3 |

EAO baca tozunun yüksek demir içeriği, bazı fraksiyonların manyetik özellikler sergileyeceğini göstermektedir. Malzemenin manyetik kısmı tipik olarak ağırlığının% 25'idir. Bununla birlikte, dağılım spektrumu% 6 ila% 60 arasında değişmektedir. Manyetik özelliklere sahip iki önemli madde, spinel yapısında bulunan çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) ve manyetittir (Fe_3O_4). Manyetik ve manyetik olmayan fazlardaki spineller arasında, bileşimde tipik olarak çok az değişiklik olur. Manyetik olmayan fraksiyon genellikle çinko oksidin (ZnO) elde edildiği yerdir. Ek olarak, tane boyutu azaldığında, tozdaki ZnO miktarı artar [2, 11].

Çinko gibi kurşun (Pb) de aynı şekilde bir araya toplanabilir veya büyük granüller halinde gelebilir. Kurşun oksit (PbO) ve kurşun karbonat ($PbCO_3$) her ikisi de dağılmış küçük parçacıklar halinde mevcuttur. Demir açısından zengin fraksiyonlar kurşunda bulunurken spinel içermez. Yapının içinde olması beklenmemektedir. Kurşun ve kadmiyum (Cd) benzerlikleri paylaşır. Kadmiyum ferrit ($CdFe_2O_4$) oksitlenmiş ve karbonatlı formlara da gelir, ancak yalnızca çok küçük miktarda olsa kadmiyum ferrit olabilmesi muhtemeldir. [2, 10, 11].

3.2 EAO BACA TOZLARINDAN YARARLANMA TEKNİKLERİ

Günümüzün hakim teknolojisini kullanarak, doğrudan çevreye atıldığında ve / veya belirli bölgelerde istiflendiğinde toprağa ve ekolojik yaşama zararlı ağır metaller geçebilmektedir.

Bunun yanında EAO baca tozunda yüksek miktarda bulunan çinko ve diğer metallerin geri dönüşümüne yönelik pilot ve ticari ölçekte pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler mevcuttur [12-17].

3.2.1 Waelz Oksit Prosesi

Şu anda, Waelz Fırın Prosesi, EAO baca tozundan Zn ekstraksiyonu için mevcut olan en verimli ticari prosestir. Dünyadaki EAO baca tozunun hemen hemen %75'i Waelz işlemiyle işlenir. Bu işlem, demir dışı metallerin uçarak, kalan EAO baca tozundan ayrıştırılması prensibi ile sağlanmaktadır. Waelz adı, Almanca 'walzen' fiilinden gelir, Anlamı, döner fırının hareketlerini tam olarak anlatan döner veya küçük bir tekerlektir [2, 18]. Şekil 3.1'de kendi imal ettiğimiz Pilot ölçekli waelz fırını gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Waelz Oksit Fırını

Waelz prosesinde baziklik oranı (CaO + MgO) / SiO₂) 1,35 olacak şekilde baca tozu topaklaştırma işlemine tabi tutulur. Baziklik derecesinin kontrolü fırın duvarlarına yapışan toz miktarının azaltılabilmesi açısından önem arz etmektedir [19-21]. Genellikle 2-3° eğime sahip döner fırına beslenen baca tozu eğimli bölgeye doğru hareket eder. [19].

Fırın içerisinde farklı reaksiyon bölgeleri olmakla birlikte fırın sıcaklığı ortalama 1200 °C dir. Fırın içinde gözlemlenen reaksiyon bölgeleri aşağıdaki şekildedir:

- Baca tozunun kuruması,
- Kireçtaşının parçalanması (eğer eklendiyse),
- Tuz bileşiklerin gaz fazına geçmesi,
- Demir oksit bileşiklerinin kısmi olarak redüklenmesi,
- Kurşun, çinko ve kadmiyumun redüksiyonu/buharlaşması ve reoksidasyonu.

Baca tozu ile birlikte ilave edilen kok kömürü aşağıda verilen Boudard reaksiyonu sonucu oksitlenir.



Karbonun tekenir ise metal buharları tekrardan oksitlenmeye başlar. Gaz fazına geçen metaller fırının üst redüksiyon bölgesinde buharlaşırlar, buharlaşan metaller oksit yüküdür. Bunlar toz toplama sistemine taşınırlar. Toplanan ürün “Waelz Oksit” olarak adlandırılır. Yaklaşık % 68.85 ZnO içerir diğer ürün ise curuf olarak adlandırılır. Curuf yüksek oranda demir içermektedir.

EAO baca tozunun değerlendirilmesi için ticari olarak kullanılan en verimli prosesin Waelz prosesi olduğu bilinmektedir. Ancak ekonomik yönden avantajlı olması için büyük kapasitelerde (yıllık 70.000-80.000 ton) çalıştırılması gerekmektedir.

Bu sebeple birkaç demir çelik tesisinin baca tozunun bir bölgede toplanıp Waelz prosesi tarafından değerlendirilmesi şirketler açısından ekonomik olacaktır [18- 19].

3.2.2 Alev Reaktörü

Baca tozu bu yöntemle yüksek sıcaklıklara maruz kalır ve ergimeye uğrar. Doğalgaz kullanılabilmesi için sonrasında modifiye edilen reaktör öncelikle katı karbonların yakılmasıyla alev oluşturma prensibine göre çalışır [22]. 1980' li yılların başında St. Joe. Minarels Corporation şirketi geliştirmiştir [2, 19].

3.2.3. Laclade Çelik Prosesi

Laclade prosesinde bir elektrikli fırına baca tozları ilave edilir. Oksitlerin redüklenmesiyle gaz fazına geçen çinko ve kurşun gaz tutucuda metalik olarak kazanılır. Elde edilen çinko galvanizlemede kullanılacak saflığa ulaşamaz. Curuf ise demirce zengin zararsız atık olarak elde edilir [23].

3.2.4. Ausmelt Prosesi

Bu proseste iki adet fırın yer almaktadır. Bunlar; ergitmeve redüksiyon fırınlarıdır. Baca tozu curuf yapıcı ve kömür ile birlikte ergitme fırınına yüklenir. Karışım içerisinde bulunan çinko, kurşun ve kadmiyum redüksiyon fırınında redüklenir. Gaz fazına geçen bu metaller oksitlendikten sonra torbalı filtreler yardımı ile toplanır. Ticari olarak kullanılmayan bu proses pilot ölçekte testlerde başarılı sonuçlar göstermiştir [23].

3.2.5. Metwool Prosesi

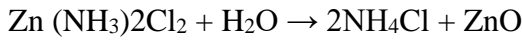
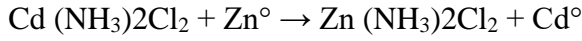
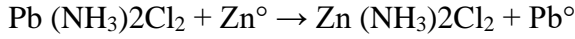
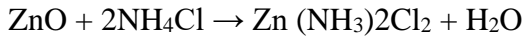
Metwool prosesinde baca tozları curuf yapıcı ilavelerle birlikte biriktelenir. Bu proseste düşey shaft fırını veya kupol fırını redükleyici olarak kullanılır. Pilot ölçekte başarılı sonuçlar alınan proseste üretilen pik demir satılabilir niteliktedir.

Gaz fazında olan Zn, Pb ve Cd oksitler gaz temizleme sistemleri tarafından tutulur ve Pb içeren ZnO olarak değerlendirilir [24].

3.2.6. MRT Prosesi

Bir hidrometalurjik yöntem olan MRT prosesinde baca tozları (NH₄Cl) çözeltisinde liç edilir. Böylelikle Zn, Pb ve Cd çözeltiye alınır. Sonrasında filtreleme işlemi yapılır. Çökeltme işlemi ise metalik çinko ile gerçekleştirilir. Çökeltme işlemi çözelti içerisindeki Pb ve Cd'un çöktürülmesini sağlar. Sonrasında kurşun ve kadmiyumdan arındırılmış çözelti kristalize edilir ve yüksek saflıkta ZnO elde edilir [24].

Bu prosesin kimyası şu şekildedir [24]:

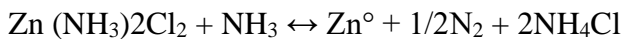


3.2.7. Ezinex Prosesi

Ezinex prosesi baca tozundan çinkonun elektroliz yolu ile kazanımına dayalı anodik reaksiyon içermektedir. Öncelikle baca tozu amonyum klorür çözeltisinde liç edilir ve ZnO, PbO ve CdO çözülür. Çözülemeyen demir oksitler ve ferritler filtrelenir ve ark ocağına tekrardan şarj edilebilir. MRT prosesinde olduğu gibi kurşun, kadmiyum v.b. metaller çinko tozu kullanılarak indirgenir [2, 14].

Sementasyon işleminden sonra çöken metal tortusunda %70 oranında kurşun bulunmaktadır. Diğer kısmını bakır, kadmiyum gibi ağır metaller oluşturmaktadır [2].

Çinko yüklü amino klorür çözeltisi Titanyum katot ve grafit anotların paralel şekilde bulunduğu elektrolitik hücreye beslenir. Metalik çinko katotta toplanırken anotta, ilave edilen amonyak ile klor iyonları amonyum klorür oluşturur. Gerçekleşen elektroliz reaksiyonu aşağıdaki şekildedir:



Ekonomik yönden oldukça avantajlı olan Ezinex yöntemi atmosferik kirlilik ve atık sıvı oluşturmaz [19].

3.2.8. Cebedau Prosesi

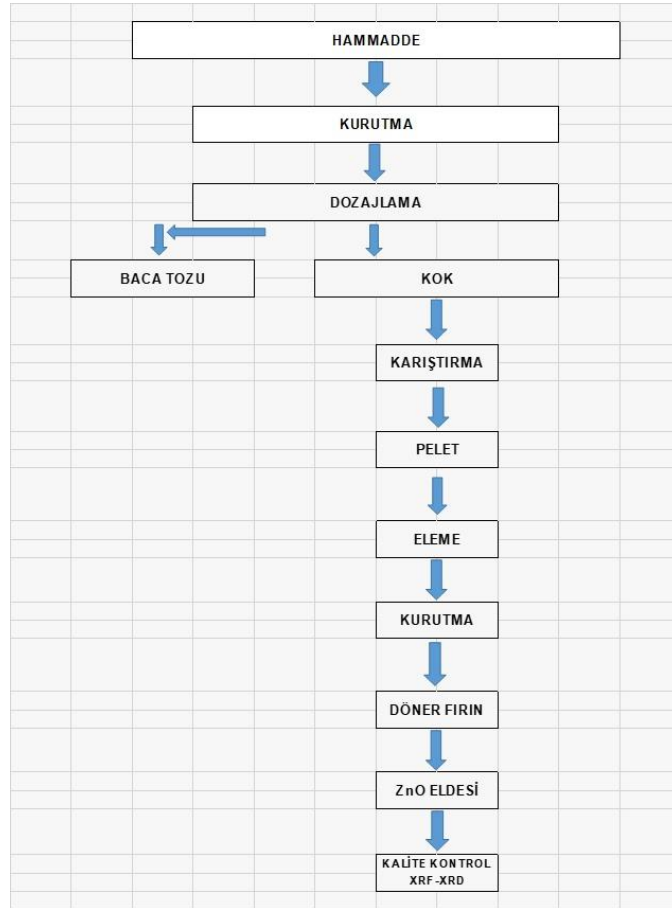
Ticari bir proses olarak Fransa'da geliştirilen yöntem şu anda kullanılmamaktadır [25]. Diğer liç yöntemlerinden farklı çözücü olarak konsantre sodyum hidroksit çözeltisinde (368 K / 95°C, 6-12M) liç işlemi gerçekleştirilir. Çinko ferrit dışındaki Zn, Pb ve Cd türü oksitler çözülür demir oksitler ise liç artığı olarak elde edilir.

Flokulant (topaklayıcı ve/veya çökeltici) yardımıyla çözelti ve çökelti birbirinden ayrılır. Daha sonra çözelti diğer hidrometalurjik yöntemlerde olduğu gibi metalik çinko kullanılarak semente edilir. Kurşunsuz, çözeltide bulunan çinkoyu saflaştırmak için 250- 375A/m² 'lik ve 3.2 V civarında bir potansiyel uygulanarak yüksek kalitede çinko üretilir [18].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

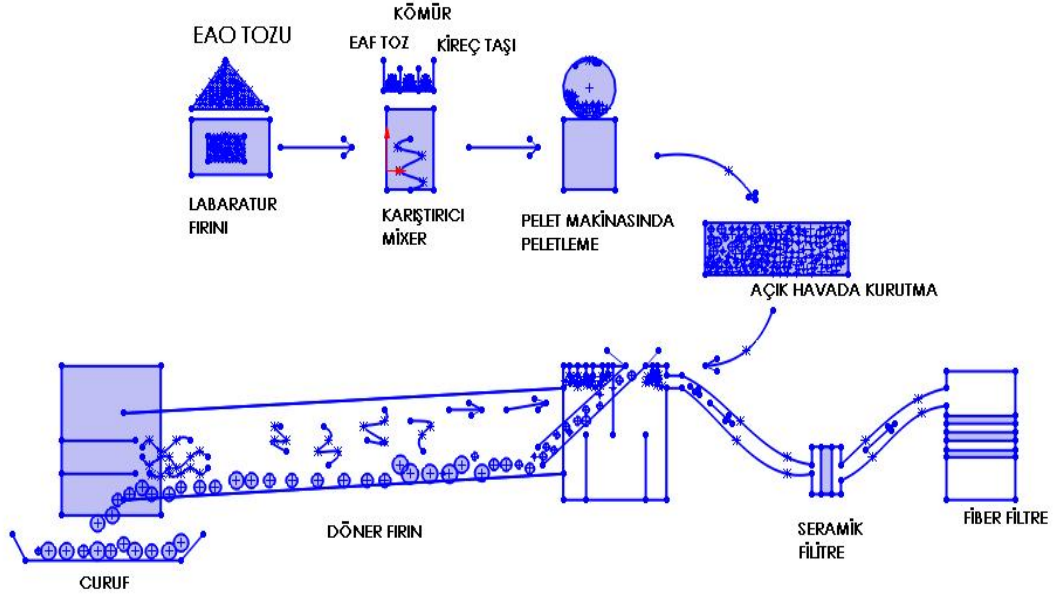
Bu tez çalışmasında EAO baca tozlarından Pilot ölçekli ZnO üretilebilirliği araştırılmış ve yapılan çalışmalar sırasıyla şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Deney akış şeması

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

Çalışma kapsamında Kardökmak A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarında imal ettiğimiz deney düzeneğine ait şematik gösterim Şekil 4.2. de yer almaktadır. Daha sonra kullanılan cihazlar ve özellikleri sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.

4.1.1. Pilot Ölçekli Döner Fırın

Pilot ölçekli döner fırına ait görsel Şekil 4.3 de yer almaktadır.

- Fırın 5 m boyunda iç çapı 41 cm dış çapı 61 cm dir.
- Yaklaşık %3 eğimli şekilde monte edilmiştir.
- Max Sıc: 1400⁰C dir.
- Ortalama çalışma süresi 72 dev/sa dir.
- Toplam hacim 288,549 m³ dür.
- Prosese bağlı olarak dakikada 2,5-3,5 devir dönmektedir.

Tasarımını ve üretimini kendi imkanlarımızla gerçekleştirdiğimiz Pilot ölçekli döner fırında prosese uygun olarak malzemeyi kurutma, redükleme ve kimyasal reaksiyon işlemleri yapılmaktadır.



Şekil 4.3 Pilot Ölçekli Döner Fırın

4.1.2 Kurutma Fırını

- Döküm tepsisi içine max 2 kg numune alabilen 1100⁰C ye çıkabilen rezistanslı kurutma fırınlarıdır.

Cihazda yapılan testler (Şekil 4.4), peletleme sonrası nem oranının yükselmesi sebebiyle döner fırına beslenmeden önce bu oranın %5-7 seviyelerine düşürülmesi işlemidir.



Şekil 4.4. Kurutma Fırını

4.1.3. Laboratuvar Tipi Peletleme Makinası

- Pellet disk çapı 50,5 cm, yükseklik 12 cm dir,
- 35-45⁰ açılarında kullanılabilir,dir,
- Kapasitesi tek seferde 2,5-3 kg dır,
- Dönme hızı max. 60 dev/dk olacak şekilde ayarlanabilmektedir.



Şekil 4.5. Laboratuvar Tipi Peletleme Makinası

4.1.4. Hassas Terazi - Nem Makinası

Şekil 4.6. da verilen peletleme öncesi ve sonrası kullanılan nem cihazının teknik özellikleri;

- Tartım kapasitesi: 120gr
- Tartım hassasiyeti: 0,001gr
- Nem hassasiyeti: %0,001
- Isıtma aralığı: 30 -175⁰ C
- Kefe çapı: Q95mm
- Isıtma ünitesi infrared halojen.

Şekil 4.6 da verilen peletleme öncesi ve sonrası kullanılan hassas terazi cihazının teknik özellikleri,

- Max tartım kapasitesi 20 kg
- Hassasiyeti 0,1 gr
- Doğrusallık $\pm 0,3$ gr
- Çalışma sıcaklığı $\pm 30^{\circ}\text{C}$ derecedir.



(a)

(b)

Şekil 4.6. (a) Hassas Terazi (b) Nem Makinası

4.1.5. XRD Cihazı

Waelz oksit prosesi öncesi ve sonrası baca tozunun faz analizlerinde Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan Rigaku Ultimate IV marka XRD cihazı kullanılmıştır. Cihaza ait görsel Şekil 4.7 de yer almaktadır.



Şekil 4.7 XRD Cihazı

4.1.6. XRF Cihazı

Deneysel öncesinde ve sonrasında elemental analiz için Şekil 4.8 de bulunan Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünde yer alan Rigaku Primus II - X-Ray marka XRF cihazı kullanılacaktır.



Şekil 4.8 XRF Cihazı

4.2. KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmada hammadde olarak EAO baca tozu, kok kömürü, antrasit ve kireçtaşı kullanılmıştır.

4.2.1. Baca Tozu

EAO' larında çelik üretimi sırasında 1 ton çelik başına hurda bileşimine bağlı olarak % 25-45 Zn içeren 14-20 kg baca tozu oluşmaktadır. Oluşan baca tozu önemli miktarda çinko, demir ve kurşun içerdiğinden tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Ülkemizde demir çelik üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntem ark ocaklı tesisler olduğu düşünüldüğünde baca tozlarının değerlendirilebilirliği önem arz etmektedir.

4.2.2. Kok Kömürü

Çalışmamızda gerçekleştirilen döner fırın testlerinde KARDEMİR A.Ş. den temin edilen kok kömürü kullanılmıştır. Kok kömürü yüksek ısıl değerine sahip bir redüktant olarak ön plana çıkmaktadır.

4.2.3. Antrasit

Sert ve kaya kömürü olarakta adlandırılmaktadır. Taş kömürü kadar ısıl değere sahip olmaamkla beraber yüksek oranda karbon içeriğine sahiptir. Antrasitin koklaşma özelliği yoktur ancak uçucu miktarı çok düşüktür [26-28].

4.2.4. Kireçtaşı

Deneylerde kullanılan kireçtaşı KARDEMİR A.Ş. kireç fabrikalarından temin edilmiştir.

4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

Tez çalışmasında öncelikle baca tozlarının peletlenmesi işlemi sonrasında farklı kömür türleri ve kireçtaşı ile harmanlanıp döner fırın deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında XRD ve XRF analizleri ile deney sonuçları incelenmiştir.

4.3.1. Peletlerin Hazırlanması

EAO baca tozu istenilen nem değerlerine göre 5-8 nem değerinde kurutulduktan sonra KARDÖKMAK A.Ő. laboratuvarında bulunan peletleme cihazı kullanılarak peletleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yaklaşık 15 dakika peletleme iŐleminin ardından oluşan peletler eleme makinesinden geçirilerek minimum 9, maksimum 16 mm boyutlarında olacak Şekilde pelletler elde edilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Üretilen peletlere ait görseller.

4.3.2. Döner Fırın Deneyleri

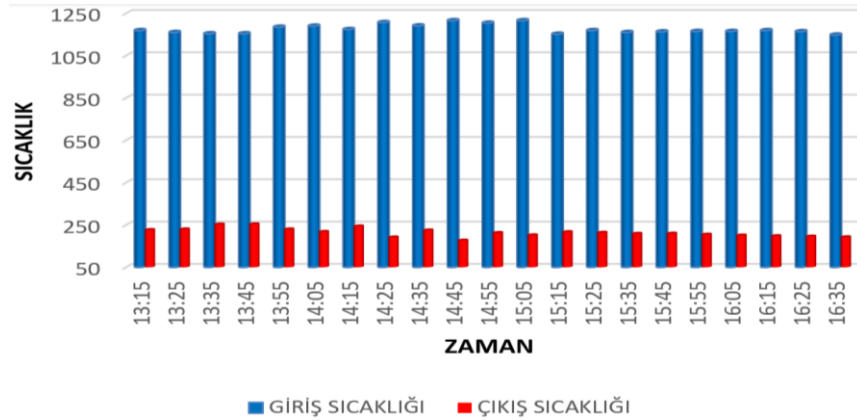
Pilot ölçekte imal ettiğimiz döner fırın testlerinde 3 adet Waelz oksit deneyi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde farklı türde ve oranlarda (Kok ve antrasit) kömürle birlikte kireçtaşı ilavesi ile çalışmalar tamamlanmıştır. Yapılan testlerde kullanılan malzemeler şematik olarak Çizelge 4.1 da verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

| TEST | PELET | KOMPOZİT PELET | ANTRASİT | KOK |
|---------------------|-------|----------------|----------|-----|
| Döner Fırın 1. Test | ✓ | — | — | ✓ |
| Döner Fırın 2. Test | ✓ | — | ✓ | — |
| Döner Fırın 3. Test | — | ✓ | — | ✓ |

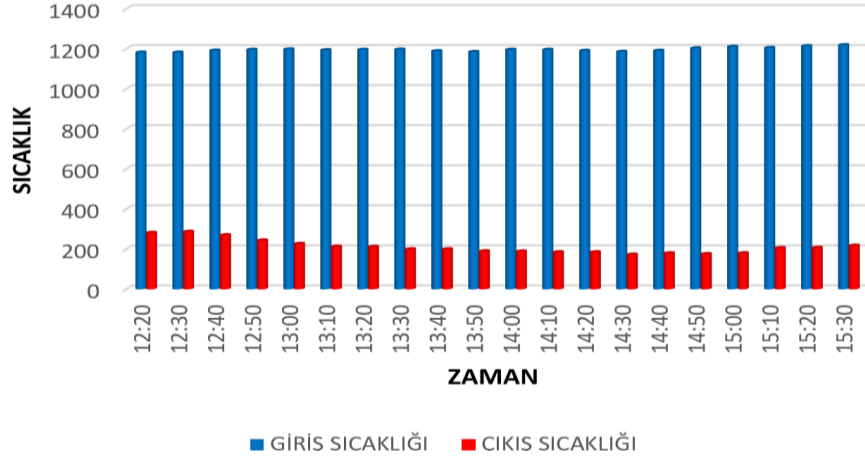
Deneyler esnasında 3 deneyde de üfleme fanı 50rpm, emiş fanı 50 rpm, döner fırın dönüş hızı 3 rpm ve fırın sıcaklığı 1200°C olacak şekilde bu parametreler sabit tutulmuştur. Deneylerin tamamında döner fırın emiş fanı ile kabin arasında kalan filtre 10 dakika arayla temizlenerek toz rengi incelenmiştir.

1.Deneyde; Döner fırına besleme sırasında 1000 gr sade pelet + 600 gr kok kömürü harmanlanmıştır. Hazırlanan harmanlar 10 dakika arayla beslenmiştir. Toplamda 10000 gr pelet ve 6000 gr kok kömürü kullanılmıştır. Deney esnasında ölçülen fırın giriş ve çıkış sıcaklığı Şekil 4.10 da verilmiştir.



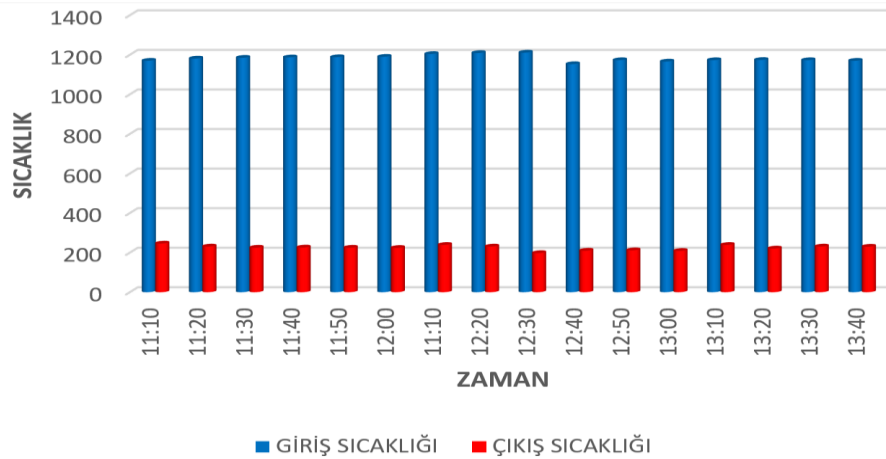
Şekil 4.10. Deney esnasında ölçülen sıcaklık-zaman grafiği.

2.Deneyde; Döner fırına besleme sırasında 1000 gr sade pelet + 600 gr antrasit kömürü harmanlanmıştır. Hazırlanan harmanlar 10 dakika arayla beslenmiştir. Toplamda 10000 gr pelet ve 6000 gr antrasit kömürü kullanılmıştır. Deney esnasında ölçülen fırın giriş ve çıkış sıcaklığı Şekil 4.11 de verilmiştir.



Şekil 4.11. Deney esnasında ölçülen sıcaklık-zaman grafiği.

3.Deneyde; Döner fırına besleme sırasında 1000 gr sade pelet + 250 gr kok kömürü harmanlanmıştır. Bu deneylerde harmana ilave olarak 100 gr sönmüş kireç ilave edilmiştir. Hazırlanan harmanlar 10 dakika arayla beslenmiştir. Toplamda 10000 gr pelet, 2500 gr kok kömürü ve 1000 gr sönmüş kireç kullanılmıştır. Deney esnasında ölçülen fırın giriş ve çıkış sıcaklığı Şekil 4.12 de verilmiştir.



Şekil 4.12. Deney esnasında ölçülen sıcaklık-zaman grafiği.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

5.1. XRD VE XRF İNCELEMELERİ

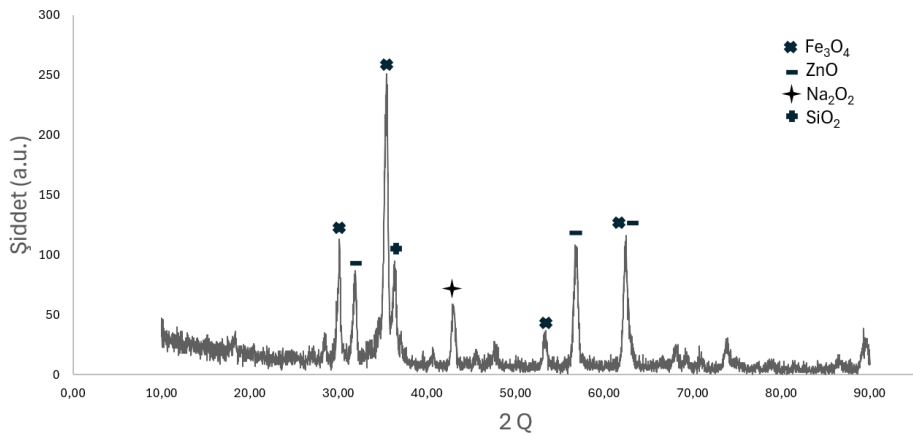
5.1.1. Baca Tozu

Elektrik Ark Ocağı baca tozuna XRF cihazı ile yapılan elementel analiz sonucu Çizelge 5.1’ de, XRD analizleri ise Şekil 5.1’ de verilmektedir. Yapılan XRF analizleri sonucunda kullanılan baca tozunun % 39,23 oranında demir oksit % 27,58 oranında da çinko oksit ihtiva ettiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. Baca tozuna ait XRF analizi.

| ZnO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | SO ₃ | Cl | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | PbO | Al ₂ O ₃ | Diğer |
|-------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|------------------|-------------------|------|------|--------------------------------|-------|
| 27,59 | 39,24 | 4,23 | 2,33 | 3,27 | 3,57 | 7,3 | 1,21 | 1,38 | 0,57 | 9,32 |

XRD analizine baktığımızda XRF analizi ile tespit edilen oksit formunda bulunan demirin magnetit yapısında olduğu ayrıca oksit formunda çinkonun bulunduğu görülmüştür. Bunlara ilave olarak Na₂O₂ ve SiO₂ minerallerinin bulunduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 5.1. Baca tozuna ait XRD analizi.

5.1.2. Kireçtaşı

Kireçtaşına ait XRF analizleri (Şekil 5.2) Karabük Demir Çelik Fabrikası laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. %55,63 oranında CaO içerirken kızdırma kaybı %43,27 olarak belirlenmiştir. Buna göre mevcut kireçtaşı %99 oranında CaCO₃ içermektedir. Empürite miktarı %1 civarındadır.

Çizelge 5.2. Kireçtaşı analizi

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | MnO | CaO | S | P | K ₂ O | TiO ₂ | Kızdırma Kaybı | Nem |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|------------------|------------------|----------------|------|
| 0,35 | 0,17 | 0,2 | 0,32 | 0,002 | 55,63 | 0,019 | 0,0055 | 0,0196 | 0,0001 | 43,27 | 0,86 |

5.2. KÖMÜR ANALİZLERİ

5.2.1. Kok Kömürü

Mevcut kok kömürüne Kardemir cevher hazırlama laboratuvarında yapılan analizler sonucunda % 87 sabit karbon içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.3). Kok kömürünün kül miktarı ise % 12 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3. Kok kömürüne ait kömür analizi.

| Nem (%) | Kül (%) | Uçucu Madde (%) | Sabit Karbon (%) | Net Isıl Değer-kcal/kg | S (%) |
|---------|---------|-----------------|------------------|------------------------|-------|
| 5,58 | 12,08 | 0,66 | 87,26 | 6760 | 0,62 |

Ayrıca kullanılan kok kömürüne fiziksel testler (porozite, elek, reaktivite ve özgül ağırlık) yapılmıştır (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4. Kok kömürüne ait fiziksel testler.

| POROZİTE (%) | Özgül Ağırlık (g/cm ³) | | ELEK TESTİ (mm) | | | | REAKTİVİTE TESTİ | |
|--------------|------------------------------------|-------|-----------------|---------------|---------------|--------|------------------|---------|
| | Gerçek | Bağlı | +75 mm | -75 mm +50 mm | -50 mm +25 mm | -25 mm | CRI (%) | CSR (%) |
| 51,26 | 1,99 | 0,97 | 7,98 | 53,13 | 34,55 | 4,35 | 24,66 | 62,29 |

5.2.2. Antrasit Kömürü

Çizelge 5.5 de antrasit kömürüne ait kömür analizi yer almaktadır. Antrasit kömürünün ısıl değerleri kok kömüründen bir miktar daha fazladır. Ancak sabit karbon oranına baktığımızda kok kömürüne göre daha düşük seviyelerde kalmaktadır. Ayrıca daha fazla kül içermektedir.

Çizelge 5.5. Antrasit kömürüne ait kömür analizi.

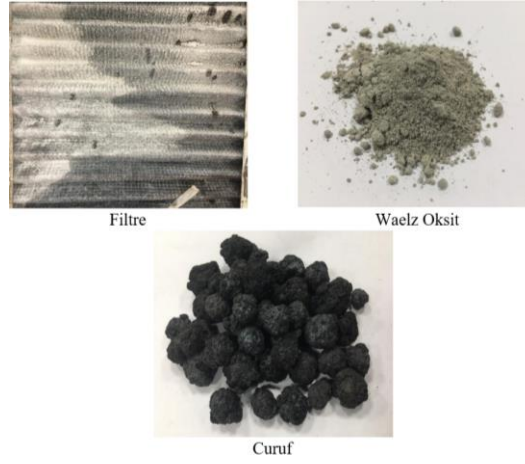
| Nem (%) | Kül (%) | Uçucu Madde (%) | Sabit Karbon (%) | S (%) | Üst Isıl Değer | Alt Isıl Değer |
|---------|---------|-----------------|------------------|-------|----------------|----------------|
| 15,09 | 14,33 | 7,4 | 78,27 | 1,15 | 7702 | 6878 |

5.3. WAELZ OKSİT PROSESİ

Kardökmak A.Ş. laboratuvarında imal ettiğimiz waelz oksit tesisinde üç farklı harman üzerinde denemeler gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. Birinci Waelz Oksit Deneyi

Toplamda 10000 gr baca tozu peleti ve 6000 gr kok kömürü kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonrasında seramik ve fiber filtrelerde curuf ve çinko oksit ayrımı başarı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2' de waelz prosesi sonrasında elde edilen ürünlere ait makro fotoğraflar yer almaktadır. Waelz ürününün diğer deneyler sonrası elde edilen ürünlere kıyasla daha açık renkli yapısı görülmektedir.

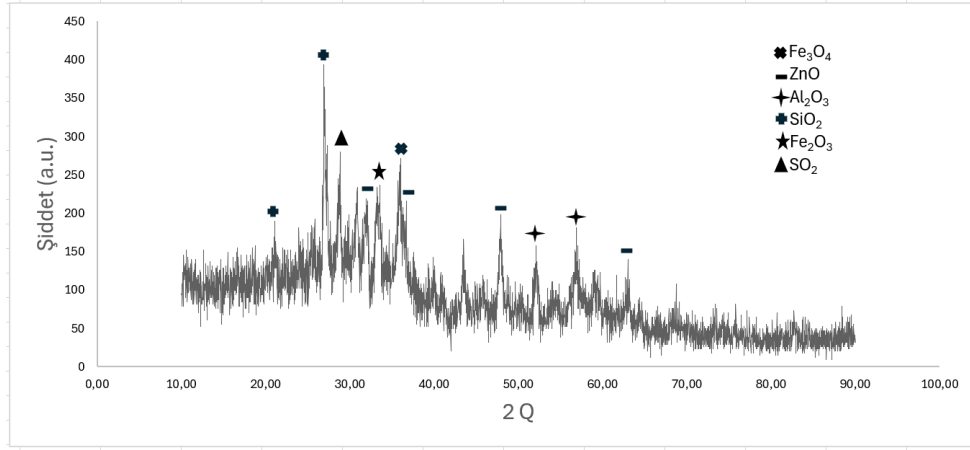


Şekil 5.2. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait makro fotoğraflar.

Çizelge 5.6 da verilen XRF analizi ve Şekil 5.3. de verilen XRD analizlerindeki görüleceği üzere pilot tesisimizde yapılan Waelz Oksit testlerinde ZnO ayrımı büyük ölçüde gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta %27,59 olan ZnO oranı test sonrasında %63,46' ya kadar yükseltilmiştir. Bununla beraber klor ve kükürt oranlarında artış gözlenmiştir.

Çizelge 5.6. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr kok kömürü) sonrası XRF analizi.

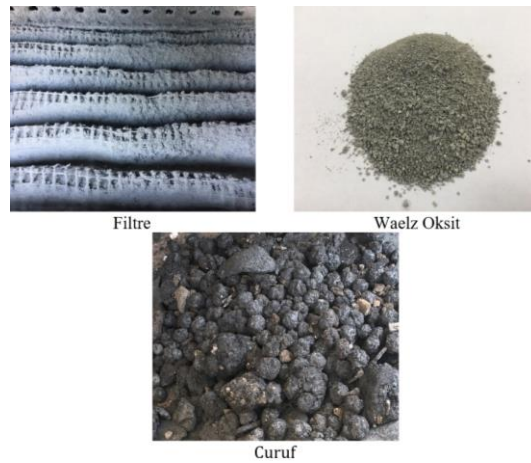
| Element | ZnO | PbO | Cl | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Other |
|---------------|--------------|-------------|-------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|
| EAO Baca Tozu | 27,59 | 1,38 | 3,27 | 3,57 | 7,3 | - | 1,21 | - | 0,57 | 4,23 | 39,24 | 9,32 |
| Waelz Oksit | 63,46 | 2,05 | 8,49 | 6,23 | 5,61 | - | - | 1,54 | 0,89 | 1,37 | 1,07 | 0,3 |
| Cüruf | 10,1 | 0,36 | 0,8 | 1,09 | - | - | 2,06 | 11,05 | 3,15 | 13,63 | 49,62 | 4,52 |
| C | | | | | | | - | | | | | |
| S | | | | | | | 2,16 | | | | | |



Şekil 5.3. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait XRD analizi.

5.3.2. İkinci Waelz Oksit Deneyi

Toplamda 10000 gr baca tozu peleti ve 6000 gr antrasit kömürü kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonrasında seramik ve fiber filtrelerde çinko oksit kazanımı gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4' de waelz prosesi sonrasında elde edilen waelz ürünü ve curufa ait makro fotoğraflar görülmektedir. Antrasit kömürü kullanılarak elde edilen waelz ürününün daha koyu renkli olduğu görülmektedir.

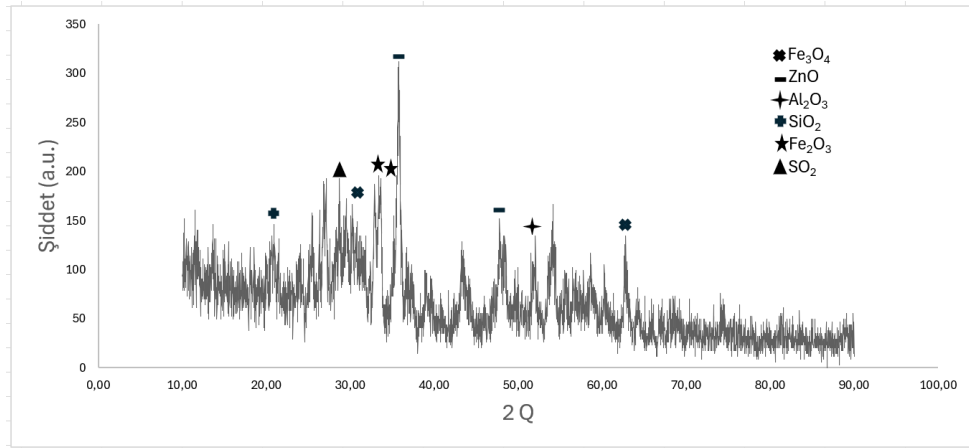


Şekil 5.4. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr antrasit kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait makro fotoğraflar.

Çizelge 5.7 ve Şekil 5.5 de yer alan XRD ve XRF analizleri de makro fotoğraflarda görülen waelz ürününü destekler niteliktedir. Kok kömürü ile kıyaslandığında antrasit kömürünün düşük karbon içeriği sebebiyle elde edilen waelz ürününün çinko oksit içeriği %49,41 le daha düşük kalmıştır. 1. Deney numunelerinde olduğu gibi ikinci deneyde de klor miktarında artış görülmüştür. Bu denemede antrasit kömürünün kok kömürü ile kıyaslandığında yüksek kükürt içermesi sebebiyle waelz ürününde de daha yüksek kükürt içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.7. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr antrasit kömürü) sonrası XRF ve C-S analizleri.

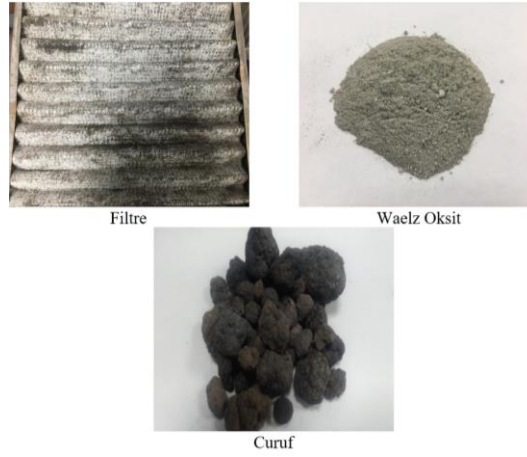
| Element | ZnO | PbO | Cl | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Other |
|---------------|--------------|-------------|-------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|
| EAO Baca Tozu | 27,59 | 1,38 | 3,27 | 3,57 | 7,3 | - | 1,21 | - | 0,57 | 4,23 | 39,24 | 9,32 |
| Waelz Oksit | 49,41 | 3,63 | 11,24 | 7,53 | 16,74 | - | 0,88 | 0,94 | 0,46 | 0,86 | 1,82 | 7,29 |
| Cüruf | 6,37 | 0,29 | 0,51 | 0,78 | 5,55 | - | 1,87 | 11,58 | 2,27 | 11,92 | 47,53 | 11,43 |
| C | 2,37 | | | | | | | | | | | |
| S | 4,15 | | | | | | | | | | | |



Şekil 5.5. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 600 gr antrasit kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait XRD analizi.

5.3.3. Üçüncü Waelz Oksit Deneyi

Toplamda 10000 gr baca tozu peleti ve 2500 gr kok kömürü kullanılarak gerçekleştirilen denemeler sonrasında seramik ve fiber filtrelerde çinko oksit kazanımı gerçekleştirilmiştir. Curuf ayrımı tam anlamıyla gerçekleşmiş ve fırın çıkış ağzından alınmıştır. Şekil 5.6' da waelz prosesi sonrasında elde edilen waelz ürünü, filtreler ve curufa ait makro fotoğraflar görülmektedir. Antrasit kömürü kullanılarak elde edilen waelz ürünü ile kıyaslandığında daha açık renkli ancak daha yüksek kok miktarı kullanılarak üretilen waelz ürününe göre daha koyu renklidir.

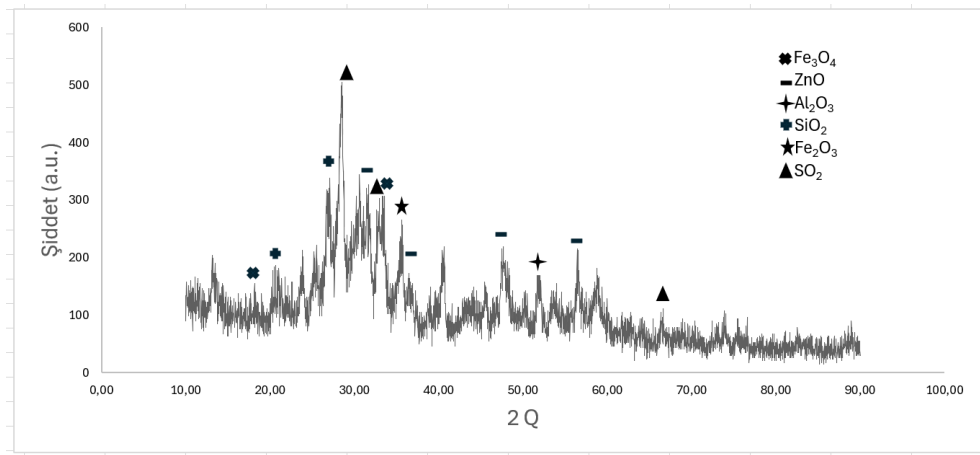


Şekil 5.6. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 250 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait makro fotoğraflar.

Çizelge 5.8 ve Şekil 5.7 de yer alan XRD ve XRF analizlerine bakıldığında kok miktarı düştüğünde çinko oksit miktarı %56,45 olarak ölçülmüştür. ZnO piklerinin şiddetleri de buna paralel olarak daha düşük belirlenmiştir. Demir ayrımı ise neredeyse tam olarak gerçekleştirilmiş ve curufta toplanmıştır. Diğer deney numunelerinde olduğu gibi ikinci deneyde de klor miktarında artış görülmüştür. Bu denemede de kok kömürü ile kaynaklı olarak waelz ürününde yüksek kükürt içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.8. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 250 gr kok kömürü) sonrası XRF ve C-S analizleri.

| Element | ZnO | PbO | Cl | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Other |
|---------------|-------|------|------|------------------|-------------------|-----------------|------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|
| EAO Baca Tozu | 27,59 | 1,38 | 3,27 | 3,57 | 7,3 | - | 1,21 | - | 0,57 | 4,23 | 39,24 | 9,32 |
| Waelz Oksit | 56,45 | 2,34 | 7,8 | 9,35 | 15,56 | - | 0,36 | 1,1 | 0,3 | 0,68 | 1,39 | 4,65 |
| Cüruf | 0,97 | - | - | 0,63 | - | - | 1,89 | 13,61 | 4,12 | 12,61 | 58,93 | 4,88 |
| C | 0,33 | | | | | | | | | | | |
| S | 2,36 | | | | | | | | | | | |



Şekil 5.7. Waelz oksit deneyi (1000 gr baca tozu peleti + 250 gr kok kömürü) sonrası oluşan ürünlere ait XRD analizi.

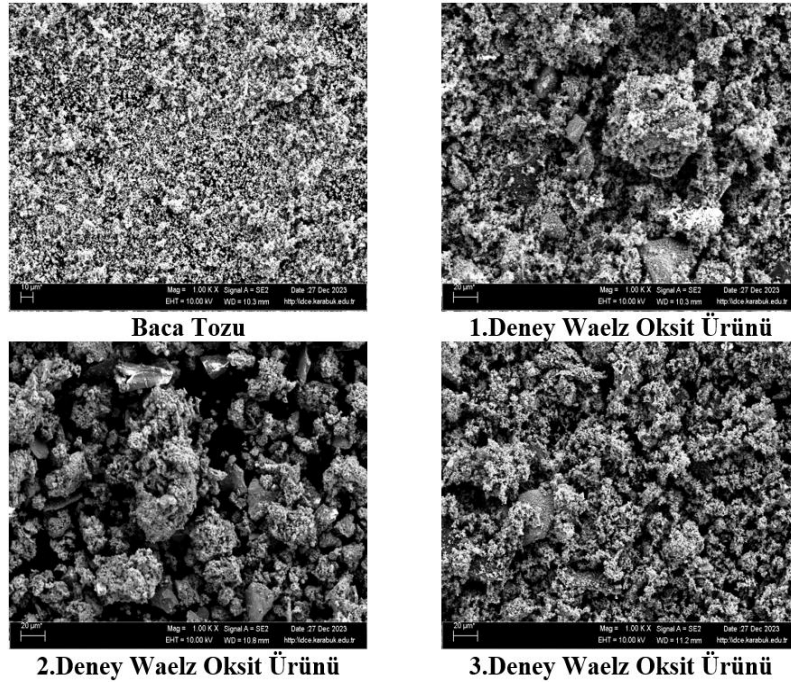
5.4. KAVURMA PROSESİ

Waelz oksit deneyleri sonucu Cl ve kükürt değerlerinde artış görülmesi sebebiyle bütün numuneler kavurma testine tabi tutulmuştur. Kavurma testleri 1100⁰C de iki saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.8 de kavurma sonrası yapılan XRF analizleri görülmektedir. Kavurma testleri sonrasında bütün numuneler kükürt ve klor içeriğinden arındırılmıştır [29, 30]. ZnO yüzdesi ise 1. Numunede % 84,45' e, 2. Numunede %83,34'e, 3. Numunede ise % 85,75 yükselmiştir.

Çizelge 5.8. Kavurma deneyleri sonrası XRF analizleri

| Element | ZnO | PbO | Cl | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Other |
|---------------|--------------|-------------|-------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|
| EAO Baca Tozu | 27,59 | 1,38 | 3,27 | 3,57 | 7,3 | - | 1,21 | - | 0,57 | 4,23 | 39,24 | 9,32 |
| 1. Deney | 84,45 | - | 0,02 | 2,8 | - | - | 0,35 | 1,4 | 0,98 | 1,68 | 1,72 | 6,6 |
| 2. Deney | 83,34 | - | - | 3,43 | - | - | - | 0,95 | 0,97 | 2,36 | 2,69 | 6,25 |
| 3. Deney | 85,75 | - | - | 3,51 | - | - | - | 0,97 | 0,99 | 2,41 | 2,76 | 1,25 |

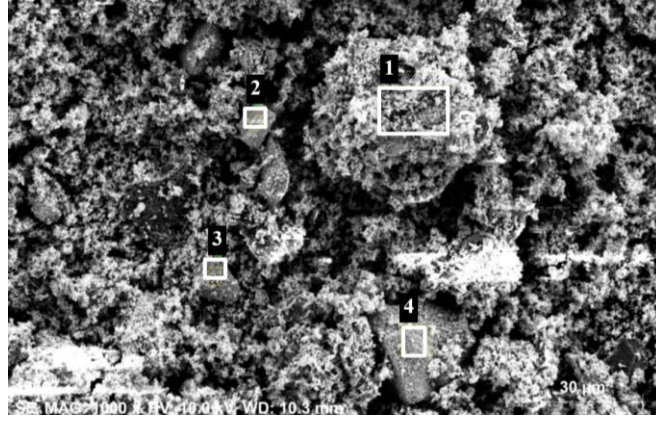
5.5. SEM İNCELEMELERİ



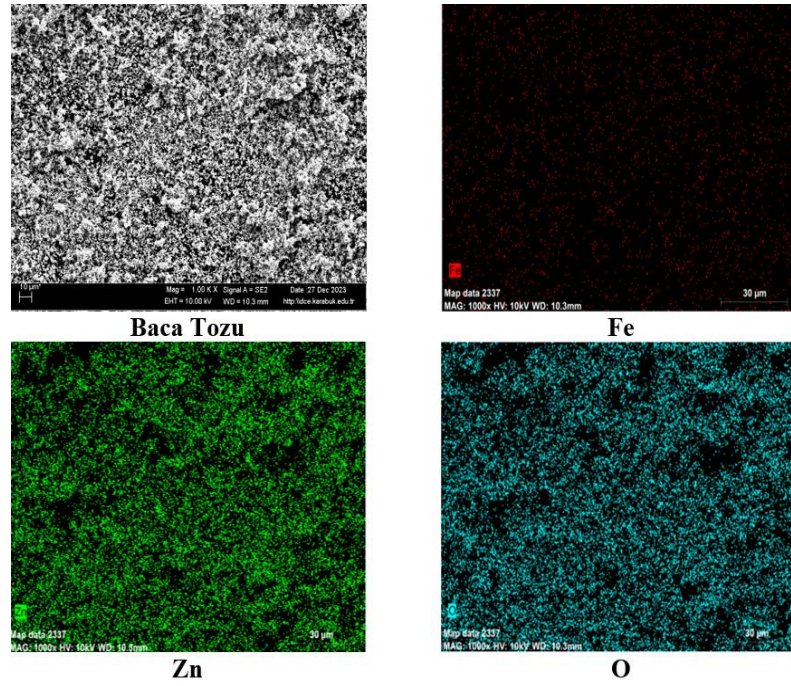
Şekil 5.8. Kullanılan baca tozu ve deneyler sonrası oluşan waelz oksit ürünlerine ait SEM fotoğrafları

Şekil 5.8’de baca tozundan ve deneyler sonrası oluşan waelz oksit ürünlerinden alınan SEM fotoğrafları yer almaktadır. Baca tozuna uygulanan waelz oksit prosesi sonrasında yapıda çok az miktarda farklı oluşumlar gözlemlenmiştir. Bunlar şekil 5.9 da yer alan EDX analizi kullanılarak incelenmiştir. Bu alanlarda sırasıyla %19,62 Fe, %46,75 Fe, %32,17 Fe, %41,23 Fe içeriği tespit edilmiştir. Çinko içeriği ise yine sırasıyla %34,65 Zn, %7,80 Zn, %22,59 Zn, %11,80 Zn olarak gözlemlenmiştir. 2 ve

4 nolu bölgelerden alınan EDX analizleri burada gözlenen farklı oluşumların demir oksit olabileceğini göstermektedir.



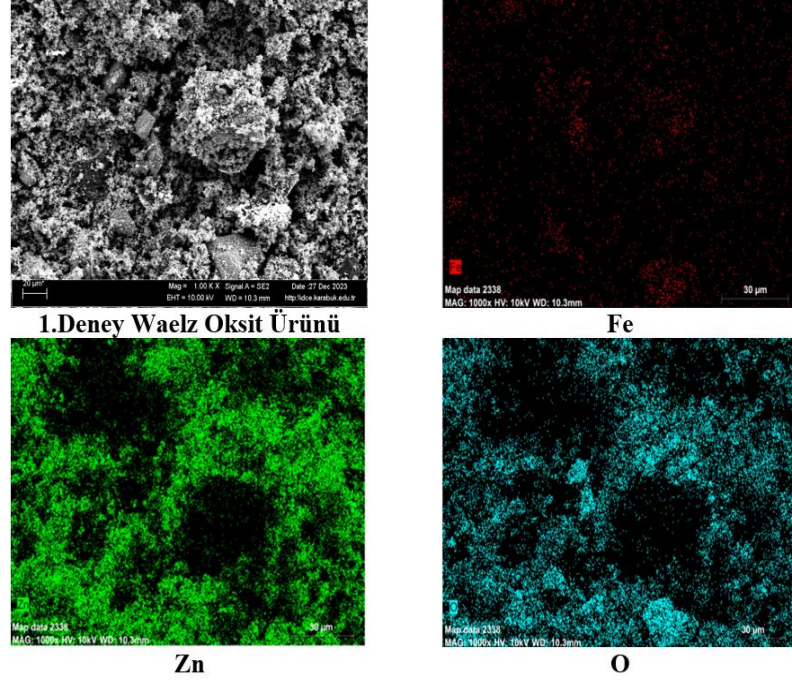
Şekil 5.9. 1.Deney sonrası oluşan waelz oksit ürününden alınan EDX analizi.



Şekil 5.10. Kullanılan baca tozuna ait elemental haritalama.

Şekil 5.10 ve Şekil5.11’de yer alan elementel haritalama analizleri de çalışmamızda yapılan XRF, XRD ve EDX analizlerini destekler niteliktedir. Baca tozunda yer alan çinko oksit formunun waelz oksit deneyi ile arttığı görülmektedir. Demir oksit

formunun ise ters orantılı olarak düştüğü gözlemlenmektedir. EDX analizlerinden de tespit edildiği gibi proses sonrası demir oksit formu sadece bölgesel olarak kalmıştır.



Şekil 5.11. En yüksek ZnO içeriğine sahip (1. Deney) waelz oksit ürününe ait elemental haritalama.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR

- Bu çalışma pilot ölçekli döner fırında waelz oksit (çinko ayırımı) işlemi ve sonrasında elektrikli fırında kavurma işlemi yapılarak oluşturulmuştur. Sonrasında XRF, XRD ve SEM analizleri ile çalışmaların değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. %27 oranda ZnO içeren baca tozundan 6000 gr kok kullanılan proses sonucu en yüksek %63 ZnO eldesi elde edilmiştir.
- En düşük oran ise antrasit kömürü ile elde edilmiş ve % 49 olarak kaydedilmiştir.
- 2500 gr kok kullanıldığında ise %56 ZnO yüzdesine ulaşılmıştır. Sonuçlar kok kömürünün antrasit kömürüne göre çok daha reaktif olduğunu göstermiştir.
- Kullanılan kömürler ve çöktürme işlemi esnasında yapıda oluşan kükürt ve klor içeriği kavurma işlemi ile elimine edilmiştir. Kavurma işlemi sonrasında ZnO içeriği % 85'lere kadar ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

Akın, S., “Bir Elektrikli Ark Ocağında Yanmanın Hesaplamalı Akışkan Dinamiği İle Modellenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 6-7 (2021).

Antunano, N., Cambra, J. F. And Arias, P. L., “Hydrometallurgical Process for Waelz Oxide Valorisation – An overview” *Process Safety and Environmental Protection*, 129: 308-320 (2019).

Arısoy, C.F., “EAF Baca Tozlarının Pirometalurjik Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4-10 (1997).

Benzeşik, K., “Molibden Konsantrelerinin Değerlendirilmesi” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 25-35 (2016).

Best, T.E., “The Reduction of Electric Arc Furnace Dust in Carbon Monoxide”, Msc. Thesis, *Queen’s University*, Canada, (1998).

Borulu, N., “Pirit Küllerinden Yüksek Firina Malzeme Hazırlanması” Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 22-85 (2009).

Bounds, C. O. And Pusateri, J. F. “EAF Dust Processing in the Gas-Fired Flame Reactor Process”, *World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, California, 511- 528 (1990).

Bray, J. L., “Ferrous Process Metallurgy”, *John Wiley and Sons Inc.*, USA, (1954).

Chen, T. T., Dutrizac, J. E., Poirier, G., “Water and Sodium Carbonate Leaching of EAF Dust and Waelz Oxide”, *International Symposium on Lead and Zinc Processing*, Kyoto, 961-975 (2005).

Doğan, Z.M. And Karayazici, F. “CINKUR's Waelz Plant in Turkey: Operational Results and Problems”, *Mining Magazine*, August: 98-103 (1984).

Eacott, J.G., Robinson, M.C., Busse, E. And Burgener, P.E., “Techno-economic Feasibility of Zinc and Lead Recovery from Electric Arc Furnace Baghouse Dust” *CIM bulletin*, 75-81 (1984).

Geutskens, R., Mackey, T.S. And Prengman, R.D., “Pressure Leaching of Zinc Bearing Blast Furnace Dust”, *World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, California, 529 (1990)

Gülsuna, G., “Linyit Kömürü Ara Ürününün Flotasyon İle Zenginleştirilmesinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 1-7 (2007).

Hekim, M., “Demir Çelik Sektöründe Taguchi Destekli Yapay Sinir Ağı Modeli İle Sivi Ham Demir Kükürt İçeriği Tahmini”, Yüksek Lisans Tezi, **Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**, Karabük, 9-33 (2022).

İnternet: Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği, “Türkiye Demir ve Demir Dışı Metaller Meclis Raporu 2020”, <https://www.tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2021/demir21.pdf> (2020).

Kalpakkı, A. O., Ayaz, Ş., İlhan, S. And Zorağa, M., “Tehlikeli Atık Sınıfında Olan Elektrik Ark Fırını Baca Tozlarından Hidrometalurjik Yöntemler Kullanılarak Çinkonun Geri Kazanılması: Güncel Değerlendirmeler” **Anadolu Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi**, 5 (3): 274-282 (2020).

Linak, W. P. And Wendt, J.O.L., “Toxic Metal Emissions from Incineration Mechanisms and Control”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 19 (2): 145-185 (1993).

Maczek, H. And Kola, R., “Recovery of Zinc and Lead from Electric-Furnace Steelmaking Dust at Berzelius”, *Journal of Metals*, 32 (1): 53- 58 (1980).

Morcalı, M. H., “Endüstriyel Baca Tozlarından Metalik Değerlerin Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, **Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 1-35 (2007).

Morcalı, M. H., Yucel, O., Aydın, A. And Derin, B., “Carbothermic Reduction of Electric Arc Furnace Dust And Calcination of Waelz Oxide By Semi-Pilot Scale Rotary Furnace” *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 48 (2): 173 – 184 (2012).

Nyirenda, R. L., “The processing of steelmaking flue-dust: A review”, *Minerals Engineering*, 4 (7–11), 1003-1025 (1991).

Palimaka, P., Pietrzyk, S., Stepien, M., Cieccko, K., And Nejman, I., “Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Hydrometallurgical Methods” *Metals*, 547 (8): 1-13 (2018).

Saraçoğlu, O., “Türkiye’de Kömürü Üretiminde ve Tüketiminde Son Yıllarda Meydana Gelen Değişimler” Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü**, 13-20 İstanbul, (1995).

Soykan, H.Ş. “Elektrik ark ocaklı tesislerde açığa çıkan baca tozlarının katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi”, *IV. Demir Çelik Kongresi*, Zonguldak, 141-148 (2007).

Utkanlar, N., “Elektrik Ark Ocaklarından Çıkan Baca Tozlarının Değerlendirilmesi”, *Segem Yayın*, Ankara, (1984).

Wang, J., Zhang, Y., Cui, K., Fu, T., Gao, J., Hussain, S. And Algarni, T. S., “Pyrometallurgical Recovery of Zinc and Valuable Metals From Electric Arc Furnace Dust- A Review”, *Journal of Cleaner Production*, 298: 1-23 (2021).

Xia, D.K., “Recovery of Zinc from Zinc Ferrite and Electric Arc Furnace Dust”, PhD Thesis, *Queen’s University*, Canada, (1997).

Yalçın Erik, N., “Kömür Özelliklerinin Temiz Kömür Teknolojilerine (Gazlaştırma, Sivilaştırma, Karbon Elyaf Ve Kok Üretimi) Etkisi: Derleme” *UMÜFED Uluslararası Batı Karadeniz Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2): 22-56 (2022).

Yang, J., Huang, R., He, X., Lv, X., Zhu, R., Jin, H. And Deng, X., “Research For The Recovery of Zn and Pb From Electric Arc Furnace Dust Through vacuum Carbothermal Reduction”, *Process Safety and Environmental Protection*, 170: 960-970 (2023).

Zunkel, D., “What to do with you EAF dust”, *Steel Times International*, 46-50 (1996).

ÖZGEÇMİŞ

Bilal DAĞLAR ilk öğretim ve liseyi Safranbolu'da tamamlamıştır. 2005-2009 tarihleri arasında köklü çelik konstrüksiyon fabrikalarında kaynakçı olarak görev yapmıştır.2009-2010 tarihlerinde askerlik görevimi yerine getirdikten sonra 2010 yılından itibaren KARDEMİR A.Ş ve yan kuruluşlarında çalışmaktadır. 2018 yılında Karabük Üniversitesi TOOB Meslek Yüksekokulu, 2021 yılında Karabük Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümünü bitirmiştir. 2022 yılında başladığı Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji Malzeme Mühendisliği anabilim dalındaki yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.