

YILDIRIM, M., M.; VAROL, A.: Metalurjik Katı Artıklardan Yararlanabilme Olanakları, Metalürji Dergisi, Sayı 49, Nisan 1987, S: 12-15

METALURJİK KATI ARTIKLARDAN YARARLANABİLME OLANAKLARI

M. Mustafa YILDIRIM

F.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Metalürji Eğt. Böl. Bşk Asaf

VAROL

F.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Makina Eğt. Böl. Bşk

ÖZET

Metalurjik katı artıklardan cürufların teknolojik kullanımları yıllarca metalürji ve çevre mühendislerini ilgilendiren konuların başında yer almıştır. Cürufları değerlendirebilen ve kullanabilen sanayi kuruluşları çimento ve gübre sanayi, tesisleri ile inşaat sektörüdür. CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve P₂O₅ içeriklerinin az veya çokluğuna göre cüruflar çimento klinker katkısı, gübre hammaddesi, inşaatlarda harç, tuğla katkısı, gübre hammaddesi, inşaatlarda harç, tuğla katkısı ve stabilize malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Bu bildiride hangi cüruflardan nasıl yararlanılabileceği ve cürufun nasıl yararlı bir artık durumuna getirilebileceği örneklerle gösterilmeye çalışılmıştır.

MÖGLICHKEITEN ZUR BEWERTUNG VON FESTEN METALLURGISCHEN ABFALLEN

ZUSAMMENFASSUNG

Die technologische Bewertung der Hüttenschlacken hat die Wissenschaftler im Gebiet Metallurgie und Umweltschutz seit Jahren beschäftigt. Unter den wichtigsten Abnehmer der Schlacken können die Zement—Düngemittel— und Baustoffindustrien gezählt werden. Dort werden die Schlacken je nach ihren Gehalten an CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und P_2O_5 als Zementklinkerzusatz, als Düngemittelvorprodukt oder als Baumaterial direkt verbraucht.

In diesem Bericht wurden mit Beispielen gezeigt, wie man verschiedene Schlackensorten gebrauchen kann und worin die Chance liegt, die Hüttenschlacken demnächst als nutzbares Produkt zu verwerten.

GİRİŞ

Metalurjik katı artıkların gelişigüzel çevreye atılmaları ya da belli bir yerde biriktirilmeleri her geçen gün artan oranda çevre kirliliğine neden olmaktadır (1, 2, 3). Bu artıklarda bulunan bazı toksit etkili ağır metaller ve bileşikler yağmur ve kar sularının da etkisiyle çevre sularına taşınmakta; bitki örtüsünü, insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (4,5,6).

Çevreye sorumsuzca atılan metalurjik katı artıklardan şüphesiz en önemlisi çeşitli silikatlardan oluşan karmaşık yapılı cürüflardır. Bir metalurjik üretim yönteminde elde edilen cürufun bileşimi hammadde karışım oranları, uygulanan yöntemin tekniği, çalışma sıcaklık aralığı ve fırın astarını oluşturan tuğla yapısının bir fonksiyonu olarak değişir ve belirlenir. Ancak özel durumlar dışında metalurjik işlem uygulanırken cürufun nasıl değerlendirileceği konusu ikinci planda kalır ve üretici tarafından fazla önemsenmez. Çünkü cüruf üretici gözü ile çevreye atılması gereken, atıldığında da pek sorun yaratmayan bir yan ürün olarak görülür ve bu nedenle de kolay ve ucuz bir stoklama alanı bulunduğu sürece onu çevreye atmakta mahzur olmadığı kabul edilir.

İşletmelerde cürufun problem olarak görülmeğe başlanması kuruluşu takip eden yıllarda çevre sağlığı ile ilgilenen kuruluşların ya da basının konuya el atması ile başlar (7), ya da artık işletme yeterli büyüklükte ve yakın bir yerde stoklama alanı bulamaz hale gelmiştir ve konuya istemeyerek de olsa eğilmek zorunda kalmıştır (8).

Aşağıda cürüfları zararlı, çevreyi kirleten birer artık olmaktan kurtarmanın ne ölçüde mümkün olduğu, bunun nasıl sağlanabileceği bazı üretim tesislerine ait cüruf örneklerinden ve çimento bileşimlerinden hareket edilerek gösterilmeye çalışılmıştır.

CÜRUF BİLEŞİMLERİ

Cürufları değişik amaçlarda kullanabilmek ancak onların kimyasal ve fiziksel özelliklerini tanımakla mümkün olabilir. Cürufu tüketen kuruluşların ısrarla üzerinde durdukları ve cüruflarda aradıkları iki önemli husus bulunmaktadır. Bunlardan ilki cüruf bileşimindeki CaO, SiO₂, Al₂O₃ veya P₂O₅ oranları, diğeri de cürufun soğutulmuş şeklidir. Cüruftan çimento yapılacaksa bu bileşiklerden ilk üçünün, gübre yapılacaksa sonuncusunun cüruf içerisindeki miktarı önem taşır. Öte yandan cürufun ani soğutulmuş olması, yani granüle veya köpük halinde bulunması, hangi amaçla olursa olsun kullanılabilir ve değerlendirilebilir. kolaylaştırır.

Yavaş soğutulmuş bir cüruf parçalı, sert ve kırılmandır. Hızla soğutma ile cürufun ince, tanecikli bir yapıya ulaşması ve silisyumun bünyede kompleks silikatlar oluşturması engellenir.

Aşağıdaki tablolarda bazı metalurjik üretim yöntemleri artığı olarak elde edilen cürufların yaklaşık bileşimleri verilmiştir.

Tablo 1:

Bakır İzabe Cürufu:

% 33-40 SiO₂
% 36-47 FeO, Fe₂O₃
% 3-8 CaO % 3-12 Al₂O₃ % 0,4-1 Cu
% 30-50 SiO₂

Tablo 2:

Yüksek Fırın Cürufu:

% 0,5-1 FeO, Fe₂O₃
% 35-45 CaO'
% 7-15 Al₂O₃+TiO₂
% 3-12 MgO

% 1-3 Zn	% 1-2 MnO
% 0,6-2 S	% 0-0,1 P ₂ O ₅
	% 2-5 CaS
	% 0,5-2,5 Alkali Bileşikler

Tablo 3: Dökümhane Cürufları:

1. Asidik Karakterli	2. Bazik Karakterli
% 45-50 SiO ₂	% 25-30 SiO ₂
% 25-35 CaO	% 45-55 CaO
% 2-8 FeO, Fe ₂ O ₃	% 0,5-2 FeO, Fe ₂ O ₃

YILDIRIM, M., M.; VAROL, A.: Metalurjik Katı Artıklardan Yararlanabilme Olanakları, Metalürji Dergisi, Sayı 49, Nisan 1987, S: 12-15

% 5-15	A1,0,	% , 5-15	Al_2O_3
% 1-2	MgO	% 1-2	MgO
% 2-4	MnO	% 1-2	MnO

Tablo 4:	Tablo5:
Çelikhane Cürufu:	Yüksek karbonlu Ferrokrom cürufu:
% 6-8 SiO_2	% 28-31 SiO_2
% 10-12 Fe	% 33-35 MgO
% 47-50 CaO	% 27-30 Al_2O_3
% 1-2 Al_2O_3	% 4-6 Cr_2O_3
% 2-3 MgO	% 1-2 FeO, Fe_2O_3
% 3-5 Mn	% 1-2 CaO-
% 16-19 P_2O_5 (sitrikasitte	% 0,1-0,2 S
% 0,2 S çözüdür)	% 0,1-0,2 P
% 18-23 P_2O_5 (Toplam)	

Tablo 6:

Ferromangan Cürufu:

% 21-23	SiO_2
% 42-48	CaO
% 1-3	MgO
% 15-20	Al_2O_3
% 4-10	MnO
% 1,4-1,5	S
% 0,5-1	FeO, Fe_2O_3

Metalurjik cüruflar kalsiyum oksit (CaO), silisyum dioksit (SiO_2), demir oksitleri (FeO, Fe_2O_3), magnezyum oksit (MgO), çinko oksit (ZnO), çinko sülfür (ZnS) ve pek çok diğer oksit ve sülfür bileşiklerinin karışımı şeklinde bulunurlar (9). Bu bileşikler ya gang minerallerinden gelir, ya üretici tarafından belli amaçlarla hammadde karışımına verilir, ya da reaktör içi

reaksiyonları sonucunda oluşarak sonradan cürufa geçerler.

Demir dışı metallerin cüruflarında, yukarıda verilen bakır izabe cürufu örneğinde de olduğu gibi; yüksek fırın, dökümhane, çelik ve ferro alaşımlarının cüruflarından farklı olarak % 50'ye varan oranda demir oksit bileşikleri bulunur. Ancak bu demir içeriğinin demir-çelik üretimi açısından bir değeri yoktur.

Cürufların oluşum ve ergime sıcaklıkları, ferro alaşımlarıninkiler dışında, 1000-1400°C'ler arasında bulunur. Saf oksitlerin ergime sıcaklıkları gerçekte bu sıcaklıkların çok üzerindedir, ancak oksitler birbirleriyle daha düşük sıcaklıklarda birleşmeye meylettiklerinden ergime sıcaklıkları da önemli ölçüde düşme söz konusu olur (10,11).

Cürufların karakterlerini belirleyen en önemli etken onun baziklik derecesidir. Başka bir deyişle baz anhidritleri olan CaO, MgO, FeO ve MnO'in asit anhidriti olan SiO₂ 'ye oranıdır. Oksit bileşiklerinden TiO₂, Al₂O₃ ve ZnO anfoter bir davranış gösterirler. Oranın l'den büyük çıkması halinde bazik ve l'den küçük çıkması halinde de asidik cüruflardan söz edilir. Bu oksitlerden ilke olarak anfoter özellikli olanların dışında kalanlar cürufta hiç bir zaman serbest halde bulunamazlar. Oluşan bağlar ya x.MeO, y.SiO₂ formülü ile ifade edilebilen silikatları, yada bir çok oksitten oluşan kompleks bağlı bileşikler meydana getirir. Silikat oluşumunda aside bağlı oksijenin baza bağlı oksijene olan oranına göre yedi değişik tip ve isimde silikat bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir (9, 12). Silikatlara örnek olarak 4 CaO. SiO₂ ve 2 FeO. SiO₂ bileşikler verilebilir.

Bazik cüruflar asidik cüruflara oranla daha az iç sürtünme ve buna bağlı olarak daha yüksek bir akışkanlık özelliği gösterirler. Asidik cürufların akışkanlıkları camları andırır. Aşırı hızlı soğutmalarda camsı bir özellikte katılaşırlar. Bunlar 700°C de yumuşar, ancak 1300°C gibi oldukça yüksek bir sıcaklık değerinde yeterli akışkanlık derecesine ulaşabilirler.

Cürufları çimentolarla karşılaştırabilmek amacı ile bilinen çeşitli çimentoların tür ve bileşim değerleri **Tablo 7** de verilmiştir. Bu tablonun daha önceki tablolarla yapılacak karşılaştırılmasından da anlaşılacağı gibi çimentoyu ve cürufu oluşturan bileşikler arasında pek fark yoktur, fark sadece bileşim oranları dağılımında ortaya çıkmaktadır (13).

Tablo 7: Çimento Bileşimleri

Bileşik	Portland Çimentosu	Özel Portland Çimentosu	Cüruf Çimentosu	Boksit Çimentosu
SiO ₂	19...24	21... 27	24 ... 30	6 ..9
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	4 ... 9	6 ... 10	7 ... 16	46 .. 50
FeO + Fe ₂ O ₃	1.6 ... 6	1 ...4	1 ... 3	0,5 ..1
MnO + Mn ₂ O ₃	0 ... 0,5	0,3 ... 1,5	0,5 ... 1,5	0 ..0,3
CaO	60 ... 67	54 ... 60	43 ... 55	37. . 42
MgO	0,6 ... 3	1 ...4	2 ... 6	1:5 .. 2

YILDIRIM, M., M.; VAROL, A.: Metalurjik Katı Artıklardan Yararlanabilme Olanakları, Metalürji Dergisi, Sayı 49, Nisan 1987, S: 12-15

so ₃	1 ... 3	1 ... 3	1 ...4	0 ..0,4
S	0	0 ... 1	0,5 ... 1,5	0 .. 1

CÜRUF LARIN KULLANILABİLİRLİĞİ

Bir cüruftan çimento klinker katkısı olarak yararlanabilmek onun yapısında yüksek oranlarda (% 50—70) CaO ve yüksek oranda (%20—30) SiO₂ ya da boksit çimentosunda olduğu gibi silisyum dioksit yerine yine yüksek oranda (% 45—50) Al₂O₃ bulunmalıdır. Normal (açık havada) ve yavaş soğutulmuş cüruflar bu özellikleri taşısalar bile klinker katkısı olarak kullanılmaları mümkün değildir. Mutlaka hızla soğutulmuş olmaları gerekir.

Yüksek oranda fosfor bileşikleri içeren hammaddelerden üretilen ham demirin Thomas ve LDAC oksijenli konverterlerde yapılan rafinasyon ve çeliğe dönüştürme işlemlerinde elde edilen yüksek fosfor pentaoksit içerikli cüruflardan fosfat gübresi üretiminde yararlanılmaktadır. Ancak cürufun bu amaçla değerlendirilebilmesi için fosfor pentaoksit içeriğinin sitrik asitte (limon asidinde) çözünebilir karakterli olması gerekir. Sitrik asitte çözünebilir karakterli fosfor penta oksit cürufta 3 CaO. P₂O₅. 2 CaO. SiO₂ formülü ile verilen siliko karnotit bileşiği şeklinde bulunur. Dolayısı ile cüruf bileşimindeki silisyum dioksit oranı arttıkça sitrik asitte çözünebilir özellikle fosfor penta oksit oranı da artacaktır. Silisyum dioksitin cürufta % 8,5 oranında bulunması halinde bileşimde bulunan fosfor pentaoksitin % 90'ı sitrik asitte çözünür karakterli olarak yapıya bağlanmaktadır. Ancak çelikhanelerde üretilen cüruflarda ortalama % 6,5 SiO₂ bulunabildiğinden eksik bölüm cüruf potalara alınırken kum ilavesiyle tamamlanır.

Bileşimleri ne olursa olsun, yeterli mukavemet derecesinde cürufları yol stabilize malzemesi, beton briket katkısı, asfalt yol dolgu malzemesi olarak kullanmak kolaylıkla mümkündür. Ayrıca granüle cüruf kış aylarında kaygan yollara serpilerek mucur olarak değerlendirilebilmektedir.

SONUÇ

Yukarıdaki örnek ve açıklamaların ışığında cürufların sadece belli koşullar altında çimento ve gübre sanayi kollarında, bunun dışında da yine sadece inşaat sektöründe taş, çakıl veya mucur yerine dolgu ve stabilize malzemesi olarak kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Sanayi cürufları içerisinde bu nedenle geniş kullanılma alanı bulabilmiş olan cüruflar sadece ultrabazik yüksek fırın cürufları ile yüksek fosfor pentaoksit içerikli çelik cüruflarıdır. Dolayısı ile demir-çelik sektörü cüruf problemini bir ölçüde halletmiş sayılır. Cürufların bileşimleri metalurjik operasyonlarda keyfi değiştirilemeyeceğinden diğer üretim yöntemlerinde ortaya çıkan cürufların tek kullanıma ve yok edilebilme şansı inşaat sektörü ile yol yapım, bakım ve onarım işlerinde bulunmaktadır.

Yapılan gözlem ve araştırmalar cürufların yıllarca bileşimlerinde fazla kimyasal değişme olmadan kalabileceklerini ortaya koymuştur.

Cüruflar en etkin çözücülerle bile kolay kolay çözüldürülemezdir. Bunların belli bir yerde biriktirilmeleri çevre sağlığı açısından fazla bir sorun getirmeyecektir. Gerçekte cüruflarla ilgili en önemli sorun onun elde olmayan nedenlerle her gün tonlarca üretilme zorunluluğudur. Bu da stoklama problemini artırmakta ve cürufların bileşimi ne olursa olsun tüketilmesinin gerektiğini göstermektedir.

Cüruf, günümüzde ve gelecekte en iyi biçimde inşaat sektöründe değerlendirilebilecektir. Dolayısı ile cüruf üreticilerinin inşaat sektörüyle iyi bir işbirliği yapmaları cürufları çevreye atılan zararlı artık olmaktan kurtaracaktır.

Yüksek demir oranlı demir dışı metallere ait cüruflardan da yine demir-çelik üretim hammaddesi olarak yararlanabilmenin yolları araştırılmalıdır. Bu cüruflarda demirden başka bir çok değerli metallere ait bileşikler de demir gibi cürufla birlikte çevreye atılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Gül R., Solmaz B., Boybay M., "Elazığ Ferrokrom Fabrikası Cürufunun Çevre Kirliliğine Etkisi" Doğa Bilim Dergisi, B, 10, 1, 73—76, 1986.
2. Krenkel P.A., "Sources and Classification of Water Pollutants, Industrial Pollution", VKR (Van Nostrand Reinhold Comp. New York), 9, 197—219, 1974.
3. Salihoglu L., "Su Kirlenmesi, Kirlilik Parametreleri ve Kaynakları", "Su Kirlenmesi ve Denetimi", DSİ, 864, 15, 1978.
4. Yılmaz K., "Etibank Bakır İşletmesi Artıkları ile Bulaşık Maden—Dicle Çayı Sularının Koyunların Karaciğer Fonksiyonları ve Kan Tablosuna Etkilerine ilişkin Klinik Araştırmalar", Doktora Projesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1977.
5. Sağlam M.T., Karakaplan S. Kınmhan S., "Erzurum'da Kentsel Artık Suları ile Sulanan Tarım Topraklarında Kimyasal Kirlenme", Sempozyum—6, Atatürk Üniversitesi, Erzurum 1984.
6. Varol A., Yıldırım M.M., "Baca Filtreleri", 5. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, İstanbul, 1985.
7. Yıldırım M. M., "Çevre Sorunları İle İlgili Etüt-Proje Servis Raporu", Çevre Sorunları Bilgi Formu Anketi, 1-6, Elazığ, 1979.
8. Karaküçük K, Yıldırım M.M., "Yüksek Karbonlu Ferrokrom Cürufunun Granule Etüdü", Rapor, 1-25, Elazığ, 1978.
9. Yıldırım M.M., "Malzeme Bilgisi II", Üretim Teknolojisi, F.Ü. Müh. Fak. Basımevi, F.Ü. Yayınları, No: 64, 42-47, 1981.
10. Grothe H., Burmeister H. Lueger Lexikon der Hüttentechnik

Deutsche Verlagsanstalt, 5, 548-553, 1963.

11.Yıldırım M.M., "Yüksek Karbonlu Ferrokrom ve Teknolojik Üretimi" , Metalürji, 32,5, 17-21, 1984.

12. Grothe H., Metallhüttenkunde, Carl Winter Universitaetsverlag, 1, 69-76, Heidelberg, 1949.

13. Keil F., "Hüttenschlacken, besonders Hochofenschlacken", Hütte, Taschenbuch der Eisenhüttenieute, Varlag Wilhelm Ernst und Solln, 1, Berlin, 577-590, 1961.