

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MUĞLA YÖRESİ KROMİTİN KARBOTERMAL
REDÜKSİYONUNA MEKANİK AKTİVASYONUN
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Met. ve Malz. Yük. Müh. Fatih APAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUĞLA YÖRESİ KROMİTİN KARBOTERMAL
REDÜKSİYONUNA MEKANİK AKTİVASYONUN
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Met. ve Malz. Yük. Müh. Fatih APAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.

Bu tez 06 / 07 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Sebahattin GÜRME
Üye



Doç. Dr.
Kenan YILDIZ
Üye



Doç. Dr.
M.Nezih SARİDEDE
Üye



Doç. Dr.
Uğur ŞEN
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Muğla Yöresi kromitin karbotermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan ve değerli fikirleriyle beni yönlendiren danışman hocam sayın Doç.Dr. Kenan YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bölümümüzün göstermiş olduğu ilgiden dolayı bölüm başkanımız Prof.Dr. Cuma BİNDAL başta olmak üzere Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, önerilerinden yararlandığım Teknik Eğitim Fakültesi Metal Bölümü öğretim üyesi Yrd.Doç.Dr.Ahmet ATASOY'a, doktora tez izleme komitesinde bulunan Prof.Dr. Ali Osman AYDIN ve Prof.Dr. Ahmet ALP'e değerli fikir ve önerileriyle katkıda buldukları için, laboratuvarlarda yaptığım deneysel çalışmalarda emeği geçen tüm araştırma görevlisi arkadaşlara ve teknikerlere teşekkür ederim.

Laboratuvarlarını ve teknik desteklerini kullanma imkanı sağlayan KÜMAŞ A.Ş' ye ve Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığına teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 108M111 nolu TÜBİTAK MAG proje kapsamında gerçekleştirildiğinden, sağlamış oldukları maddi destekler nedeniyle TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmem de emeği geçen bana manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme ve bu çalışmalar sırasında büyük bir sabır ve özveriyle hep yanımda olan eşime ve kızıma teşekkür ederim.

Temmuz 2010

Fatih APAYDIN

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖNSÖZ..... | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | viii |
| TABLolar LİSTESİ..... | xiv |
| ÖZET..... | xvi |
| SUMMARY..... | xvii |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ VE AMAÇ..... | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| KROMİT MİNERALİ VE FERROKROM ÜRETİMİ..... | 4 |
| 2.1. Kromit Minerali..... | 4 |
| 2.1.1. Kromit mineralinin yapısı ve özellikleri..... | 5 |
| 2.1.2. Kromitin doğada bulunuş biçimi..... | 7 |
| 2.1.3. Krom mineralleri..... | 10 |
| 2.2. Dünya ve Türkiye’de Kromit Rezervleri..... | 11 |
| 2.2.1. Dünya kromit rezervleri..... | 11 |
| 2.2.2. Türkiye kromit rezervleri..... | 13 |
| 2.3. Kromit Mineralinin Kullanım Alanları..... | 15 |
| 2.3.1. Kromit cevherinin metalurji sanayinde kullanımı..... | 16 |
| 2.3.2. Kromit cevherinin refrakter sanayinde kullanımı..... | 17 |
| 2.3.3. Kromit cevherinin kimya sanayinde kullanımı..... | 18 |
| 2.3.4. Kromit cevherinin döküm kumu olarak kullanımı..... | 18 |
| 2.4. Ferrokrom ve Üretim Yöntemleri..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.1.Ferrokrom..... | 18 |
| 2.4.2.Ferrokrom üretim yöntemleri..... | 20 |
| 2.4.2.1. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi..... | 23 |
| 2.4.2.2. Orta karbonlu ferrokrom üretimi..... | 24 |
| 2.4.2.3. Ferrosilikokrom üretimi..... | 24 |
| 2.4.2.4. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi..... | 25 |
| 2.4.2.5. Karbonsuz (çok düşük karbonlu) ferrokrom üretimi.... | 26 |
| 2.4.3.Ferrokrom üretimindeki son gelişmeler..... | 27 |
| | |
| BÖLÜM 3. | |
| KROMİTİN KARBOTERMAL REDÜKSİYONU..... | 29 |
| 3.1. Karbotermal Redüksiyon..... | 29 |
| 3.2. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu..... | 31 |
| 3.3. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu ile İlgili Çalışmalar..... | 34 |
| | |
| BÖLÜM 4. | |
| KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU..... | 45 |
| 4.1. Giriş..... | 45 |
| 4.2. Mekanokimyada Modeller ve Teoriler..... | 45 |
| 4.3. Mekanik Aktivasyon..... | 49 |
| 4.4. Öğütme Ekipmanları..... | 50 |
| 4.5. Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları..... | 52 |
| 4.6. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar..... | 54 |
| | |
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 57 |
| 5.1. Kromit Konsantresinin ve Redükleyicilerin Temini..... | 57 |
| 5.2. Karakterizasyon İşlemleri..... | 57 |
| 5.3. Mekanik Aktivasyon İşlemleri..... | 58 |
| 5.4. Karbotermal Redüksiyon İşlemleri..... | 59 |
| 5.5. Redüksiyon Oranlarının Tespiti..... | 59 |
| 5.6. Metalleşme Miktarının Hesaplanması..... | 61 |
| 5.6.1. Ürünlerin çözeltiye alınması..... | 61 |

| | |
|--|------------|
| 5.6.2. Çözeltide demir analizi..... | 62 |
| 5.6.3. Çözeltide krom analizi..... | 62 |
| 5.6.4. Metalleşme yüzdesinin tespiti..... | 63 |
| BÖLÜM 6. | |
| DENEYSEL SONUÇLAR..... | 64 |
| 6.1. Kromit Konsantresinin Karakterizasyonu..... | 64 |
| 6.1.1. Kromit konsantresinin kimyasal analizi..... | 64 |
| 6.1.2. Kromit konsantresinin faz analizi..... | 64 |
| 6.1.3. Kromit konsantresinin taramalı elektron mikroskopisi analizi. | 64 |
| 6.2.Kromit Konsantresinin Mekanik Aktivasyon Sonrası | |
| Karakterizasyonu..... | 66 |
| 6.2.1. SEM ve elementel haritalama analizi..... | 66 |
| 6.2.2. X-ışınları difraksiyon analizi ve amorflaşma miktarının | |
| tespiti..... | 66 |
| 6.2.3. Yüzey alanı analizi..... | 72 |
| 6.3. Termal Analiz Çalışmaları..... | 73 |
| 6.3.1. Redükleyicilerin termal analizi..... | 73 |
| 6.3.2. Kromit-redükleyici karışımlarının termal analizi..... | 75 |
| 6.4. Kromitin Grafit ile Karbotermal Redüksiyonu..... | 81 |
| 6.4.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti..... | 81 |
| 6.4.2. Karbotermal redüksiyon çalışmaları..... | 82 |
| 6.4.3. Metalleşme miktarları..... | 89 |
| 6.4.4. Redüksiyon ürünlerinin karakterizasyonu..... | 94 |
| 6.5. Kromitin Metalurjik Kok ile Karbotermal Redüksiyonu..... | 102 |
| 6.5.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti..... | 102 |
| 6.5.2. Karbotermal redüksiyon çalışmaları..... | 102 |
| 6.5.3. Metalleşme miktarları..... | 109 |
| 6.5.4. Redüksiyon ürünlerinin karakterizasyonu..... | 113 |
| 6.6. Kromitin Grafitle Karbotermal Redüksiyon Kinetiği..... | 119 |
| BÖLÜM 7. | |
| SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 127 |

| | |
|--------------------|-----|
| 7.1. Sonuçlar..... | 127 |
| 7.2. neriler..... | 129 |
| KAYNAKLAR..... | 130 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 140 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|-----------------------------|---|
| A | : Amorflaşma derecesi |
| BET | : Yüzey alanı ölçümü analizi |
| B ₀ | : Aktive edilmemiş kromitin difraksiyon pikinin background değeri |
| B _x | : Mekanik aktive edilmiş kromitin difraksiyon pikinin background değeri |
| CO _{meydana gelen} | : Kromitin redükten ile karışımından üretilen karbon monoksitin toplam ağırlığı |
| DC | : Doğru akım |
| DTA | : Diferansiyel Termal Analiz |
| EDS | : Enerji dağılımlı spektrometre |
| G0 | : Mekanik aktive edilmemiş grafit+kromit karışımı |
| G15 | : 15 dakika mekanik aktive edilmiş grafit+kromit karışımı |
| G30 | : 30 dakika mekanik aktive edilmiş grafit+kromit karışımı |
| G60 | : 60 dakika mekanik aktive edilmiş grafit+kromit karışımı |
| MeO | : Metal oksit |
| I ₀ | : Aktive edilmemiş kromitin difraksiyon pikinin alanı |
| I _x | : Mekanik aktive edilmiş kromitin difraksiyon pikinin alanı |
| K0 | : Mekanik aktive edilmemiş metalurjik kok+kromit karışımı |
| K15 | : 15 dakika mekanik aktive edilmiş metalurjik kok +kromit karışımı |
| K30 | : 30 dakika mekanik aktive edilmiş metalurjik kok +kromit karışımı |
| K60 | : 60 dakika mekanik aktive edilmiş metalurjik kok +kromit karışımı |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| TG | : Termogravimetrik Analiz |
| RO _{TOPLAM} | : Kromitteki redüklenir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarı |
| XRD | : X-ışını kırınımı (difraksiyonu) analizi |
| %R | : Redüksiyon miktarı |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Kromun atomik yapısı..... | 5 |
| Şekil 2.2. | Kromitin spinel kristal yapısı..... | 6 |
| Şekil 2.3. | Kromit minerali..... | 7 |
| Şekil 2.4. | Krom cevheri doku çeşitleri..... | 8 |
| Şekil 2.5. | Bushveld (Güney Afrika) Masifi sütun kesiti..... | 9 |
| Şekil 2.6. | 2008 yılı dünya kromit üretimi..... | 11 |
| Şekil 2.7. | Dünya haritasında kromit üreten ülkelerin yıllık üretim miktarları..... | 12 |
| Şekil 2.8. | Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları..... | 13 |
| Şekil 2.9. | Türkiye krom yatakları..... | 15 |
| Şekil 2.10. | Fe-Cr faz diyagramı..... | 19 |
| Şekil 2.11. | Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması..... | 22 |
| Şekil 2.12. | Ferrokrom üretiminde kullanılan elektrik ark fırını | 24 |
| Şekil 2.13. | Silisyumun ekzotermik redüksiyon prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretiminin akım şeması..... | 26 |
| Şekil 2.14. | Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için vakum fırını..... | 27 |
| Şekil 3.1. | Oksit oluşum reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri..... | 33 |
| Şekil 3.2. | -106+90µm tane boyutuna sahip kromit spinelinin 1200°C-1400°C sıcaklık aralığına % redüksiyon-zaman değişimleri..... | 37 |
| Şekil 3.3. | Kromit spinelinin genel redüksiyon aşamaları..... | 37 |
| Şekil 4.1. | Magma-Plazma modeli..... | 46 |
| Şekil 4.2. | Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri... | 47 |
| Şekil 4.3. | Mekanik hareketin tahrik karakteri..... | 49 |
| Şekil 4.4. | Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi..... | 50 |
| Şekil 4.5. | Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri..... | 51 |
| Şekil 4.6. | Yüksek enerjili öğütme değirmen tipleri..... | 51 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 4.7. | Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması..... | 52 |
| Şekil 4.8. | Activox prosesinin şematik görünümü..... | 53 |
| Şekil 5.1. | Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen..... | 59 |
| Şekil 5.2. | Redüksiyon çalışmalarında kullanılan tüp fırın..... | 60 |
| Şekil 6.1. | Kromit konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi..... | 65 |
| Şekil 6.2. | Kromit numunesinin SEM görüntüsü..... | 65 |
| Şekil 6.3. | Aktive olmamış ve çeşitli sürelerde aktive olmuş kromit numunlerinin SEM görüntüleri..... | 67 |
| Şekil 6.4. | Aktive olmamış kromit numunesinin haritalama (mapping) görüntüleri..... | 68 |
| Şekil 6.5. | Aktive edilmiş (120 dak) kromit numunesinin haritalama (mapping) görüntüleri..... | 69 |
| Şekil 6.6. | Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş numunelerin X-ışınları difraksiyon paternleri..... | 70 |
| Şekil 6.7. | X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi..... | 71 |
| Şekil 6.8. | Kromit konsantresinin aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen amorflaşma miktarları..... | 72 |
| Şekil 6.9. | Mekanik aktivasyon süresinin yüzey alanına etkisi..... | 73 |
| Şekil 6.10. | Grafitin termal analizi..... | 74 |
| Şekil 6.11. | Metalurjik kokun termal analizi..... | 74 |
| Şekil 6.12. | Aktive olmamış kromit+grafitin TG-DTA analizi..... | 75 |
| Şekil 6.13. | 15 dakika aktive olmuş kromit+grafitin TG-DTA analizi..... | 76 |
| Şekil 6.14. | 30 dakika aktive olmuş kromit+grafitin TG-DTA analizi..... | 76 |
| Şekil 6.15. | 60 dakika aktive olmuş kromit+grafitin TG-DTA analizi..... | 77 |
| Şekil 6.16. | Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+grafitin TG-DTA analizi... | 77 |
| Şekil 6.17. | Aktive olmamış kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi..... | 79 |
| Şekil 6.18. | 15 dakika mekanik aktive olmuş kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi..... | 79 |
| Şekil 6.19. | 30 dakika mekanik aktive olmuş kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi..... | 80 |
| Şekil 6.20. | 60 dakika mekanik aktive olmuş kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi..... | 80 |

| | |
|---|----|
| Şekil 6.21. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+metalurjik kokunTG-DTA analizi..... | 81 |
| Şekil 6.22. Grafit/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi..... | 82 |
| Şekil 6.23. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle 30 dakika redüksiyonu..... | 84 |
| Şekil 6.24. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle 60 dakika redüksiyonu..... | 85 |
| Şekil 6.25. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle 120 dakika redüksiyonu..... | 86 |
| Şekil 6.26. Aktive edilmemiş kromite redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri..... | 87 |
| Şekil 6.27. 15 dakika mekanik aktive edilmiş kromite redüksiyon süresi ve sıcaklığının etkileri..... | 87 |
| Şekil 6.28. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromite redüksiyon süresi ve sıcaklığının etkileri..... | 88 |
| Şekil 6.29. 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromite redüksiyon süresi ve sıcaklığının etkileri..... | 88 |
| Şekil 6.30. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları..... | 91 |
| Şekil 6.31. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları..... | 91 |
| Şekil 6.32. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları..... | 92 |
| Şekil 6.33. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları..... | 92 |
| Şekil 6.34. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları..... | 93 |
| Şekil 6.35. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları..... | 93 |
| Şekil 6.36. Aktive edilmemiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri..... | 95 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 6.37. 1250°C’de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktive edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi..... | 97 |
| Şekil 6.38. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri..... | 98 |
| Şekil 6.39. 1250°C’de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 15 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü..... | 99 |
| Şekil 6.40. Orijinal kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri..... | 101 |
| Şekil 6.41. 30 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri..... | 101 |
| Şekil 6.42. Metalurjik kok/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi..... | 102 |
| Şekil 6.43. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla 30 dakika redüksiyonu..... | 104 |
| Şekil 6.44. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla 60 dakika redüksiyonu..... | 105 |
| Şekil 6.45. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla 120 dakika redüksiyonu..... | 106 |
| Şekil 6.46. Aktive edilmemiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri..... | 107 |
| Şekil 6.47. 15 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri..... | 107 |
| Şekil 6.48. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri..... | 108 |
| Şekil 6.49. 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri..... | 108 |
| Şekil 6.50. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları..... | 110 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 6.51. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları..... | 111 |
| Şekil 6.52. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları..... | 111 |
| Şekil 6.53. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları..... | 112 |
| Şekil 6.54. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları..... | 112 |
| Şekil 6.55. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları..... | 113 |
| Şekil 6.56. Aktive edilmemiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri..... | 114 |
| Şekil 6.57. 1250°C’de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktive edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi..... | 115 |
| Şekil 6.58. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerinin SEM görüntüleri..... | 116 |
| Şekil 6.59. 1350°C’de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 30 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 2 farklı bölgedeki EDS analizi..... | 117 |
| Şekil 6.60. Orijinal kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri..... | 118 |
| Şekil 6.61. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri..... | 118 |
| Şekil 6.62. Aktive olmamış kromit için $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2$ ye karşı t(zaman) grafiği..... | 121 |
| Şekil 6.63. Aktive olmamış kromit için $\ln k-1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) | 122 |
| Şekil 6.64. Aktive olmuş (G60) grafitle redüksiyonu için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$ ye karşı t(zaman) grafiği..... | 123 |
| Şekil 6.65. Aktive olmuş kromit (G60) için $\ln k-1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) | 124 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 6.66. Aktive olmuş kromit (G60) için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ e karşı t(zaman) grafiği..... | 125 |
| Şekil 6.67. Aktive olmuş kromit (G60) için $\ln k-1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi) | 125 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|-----|
| Tablo 2.1. Kromun çeşitli özellikleri..... | 6 |
| Tablo 2.2. Başlıca krom cevheri mineralleri ve özellikleri..... | 10 |
| Tablo 2.3. Dünya ülkelerinin sahip olduğu kromit rezerv ve kaynakları..... | 12 |
| Tablo 2.4. Türkiye krom cevheri rezervleri ve %Cr ₂ O ₃ tenör değerleri..... | 14 |
| Tablo 2.5. Cr ₂ O ₃ tenörüne göre krom cevherinin sınıflandırılması..... | 16 |
| Tablo 2.6. Kromitin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması..... | 16 |
| Tablo 2.7. Ferrokrom türleri..... | 19 |
| Tablo 2.8. Ferrosilikokrom bileşenleri..... | 20 |
| Tablo 2.9. Yüksek azotlu ferrokrom bileşenleri..... | 20 |
| Tablo 3.1. Krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimleri..... | 34 |
| Tablo 6.1. Fethiye bölgesi kromit konsantrasyonunun kimyasal analizi..... | 64 |
| Tablo 6.2. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonuçları..... | 83 |
| Tablo 6.3. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyonu sonucu oluşmuş metalleşme miktarları..... | 90 |
| Tablo 6.4. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde karbotermal redüksiyon sonuçları..... | 103 |
| Tablo 6.5. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde metalurjik kokla karbotermal redüksiyonu sonucu oluşmuş metalleşme miktarları..... | 109 |
| Tablo 6.6. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $[1-(1-X)^{1/3}-1]^2=kt$ denklemine göre kinetik veriler..... | 121 |

| | |
|--|-----|
| Tablo 6.7. Aktive olmuş kromitin (60 dak) grafitle redüksiyonu için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$ denklemine göre kinetik veriler..... | 123 |
| Tablo 6.8. Aktive olmuş kromitin (60 dak) grafitle redüksiyonu için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ denklemine göre kinetik veriler..... | 124 |
| Tablo 6.9. Aktive olmamış ve aktive olmuş kromitin redüksiyonunun aktivasyon enerjileri..... | 126 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: kromit, ferrokrom, karbotermal redüksiyon, mekanik aktivasyon

Kromit, metalik krom ve krom bileşiklerinin tek mineralidir. Spinel grubu minerallerinden olup genel kompozisyonu $(Mg,Fe^{2+})O.(Cr,Al,Fe^{3+})_2O_3$ şeklinde gösterilir. Kromun en bilinen kullanım alanları özellikle paslanmaz çelik üretiminde olarak metalurjik uygulamalarda, krom kimyasalları olarak deri tabaklamada, pigmentlerde, boyalarda, baskı endüstrisinde, fotoğrafçılıkta ve metal kaplama alanları önde gelmektedir.

Ferrokrom, paslanmaz ve yüksek alaşımlı ferritik çeliklerin üretiminde en önemli alaşımlama malzemelerinden biridir. Yüksek karbonlu ferrokrom günümüzde daldırılmalı ark fırınlarında üretilmektedir. Bu prosesin dezavantajı, hem pahalı metalurjik kok hem de pahalı elektrik enerjisine bağımlı olması nedeniyle krom cevherlerinin kullanımını sınırlandırmıştır. Maliyet etkinliğini geliştirmek için katı hal karbotermal redüksiyon işleminin önemi artmaktadır.

Minerallerin mekanik aktivasyon işlemi, geleneksel öğütme işlemlerinden farklı, enerji yoğunluklu bir proses olup ekstraktif metalurjide proseslerin sürecine etki etmektedir. Mekanik aktivasyon sonrası partiküllerin küçülmesi ve dolayısıyla yüzey alanının artmasıyla beraber mineral yapısında da kusurları arttırmakta, reaksiyon oluşum sıcaklıkları ve verimlere etki etmektedir.

Bu tez kapsamında, mekanik aktive edilmiş kromitin hem grafitle hem de metalurjik kokla, argon atmosferi altında karbotermal redüksiyonu 1100 – 1400°C sıcaklıkları arasında araştırılmış ve kromit yapısı üzerine mekanik aktivasyonun etkileri X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskopisi ve spesifik yüzey alanı analizi ile incelenmiştir. Aktivasyon prosedürü kromitte amorflaşma ve yapısal düzensizlikler sağlamış olup, kromitin redüktant ile karışımında redüksiyon derecesini ve metalleşmeyi hızlandırmıştır.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE CARBOTHERMAL REDUCTION OF CHROMITE FROM MUGLA REGION

SUMMARY

Keywords: chromite, ferrochromium, carbothermal reduction, mechanical activation

Chromite is the only ore mineral of metallic chromium and chromium compounds and chemicals. Chromite comprises a range of the spinel group of mineral, described as $(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{O} \cdot (\text{Cr,Al,Fe}^{3+})_2\text{O}_3$. The most important uses of chromium are in metallurgical applications, like as stainless steel production, and in chemical applications, like as leather tanning, pigments, dyes, the printing and photography, metal plating.

Ferrochromium is one of the most important alloying materials for the production of stainless and high-alloy ferritic steels. High-carbon ferrochromium is currently produced in submerged-arc furnaces. Disadvantages of this process are the limited use of chrome ore fines and friable chrome ores as well as its dependence on both expensive metallurgical coke and electrical energy. To improve cost effectiveness, solid-state carbothermal prereduction has grown in importance.

Mechanical activation of minerals by intensive grinding is a non-traditional way of influencing the processes in extractive metallurgy. The resulting creation of fine particles, the increase in specific surface area and the formation of defective structures accelerate metallurgical processes. The reaction temperatures decrease and yield increase with mechanical activation.

In this thesis, the carbothermal reduction of mechanically activated chromite with graphite and metallurgical coke under an argon atmosphere was investigated at temperatures between 1100 and 1400°C and the effects of the mechanical activation on chromite structure were analyzed by x-ray diffraction, scanning electron microscopy and specific surface area analysis. The activation procedure led to amorphization and structural disordering in chromite and accelerated the degree of reduction and metalization in the mixture of chromite and reductant.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Periyodik tablonun 24. sırasında VI B grubunda yer alan krom, molibden ve volframında yer aldığı bu grup içerisindeki elementlerden yeryüzünde en fazla bulunanıdır. Krom özellikle metalurji, kimya, refrakter ve döküm sektöründe yaygın olarak kullanılır. Bu metal demir, demir dışı alaşımların ve çeliklerin sertliklerini artırması, yüksek korozyon direnci sağlaması gibi özellikleri nedeniyle de tercih edilir. Sahip olmuş olduğu bu korozyon direnci ve yüksek sertlik özellikleri kromu ve bileşiklerini özellikle paslanmaz çelik ve kaplamacılık alanında yeri doldurulamaz bir hammadde haline getirmiştir [1,2].

Dünyada bilinen 3.6 milyar ton'luk kromit rezervinin %96'sı Güney Afrika, Zimbabve ve Kazakistan'da bulunmaktadır. Sadece Güney Afrika dünya rezervinin %84'üne sahiptir. Ülkemiz tespit edilmiş bulunan rezerv miktarı açısından değilse bile, kalitesiyle dünyada önde gelen kromit üreticisi ülkelerden birisidir [3].

Alpin tipi Türk kromitleri uluslararası piyasalarda her zaman en üst seviye fiyatlarda talep gören nitelikli, metalurjik kalite cevherler arasındadır. Kullanıldığı alanlarda alternatifinin olmaması ve bu hammaddelerin en büyük müşterisi konumunda olan ABD, Avrupa ülkeleri ve Japonya gibi sanayileşmiş ülkelerin yeterli hammadde kaynaklarının olmaması Alpin tipi kromit ve ferrokromu stratejik hammadde yapmaktadır.

Bu yüzyıl içerisinde ülkemizde yaklaşık 40 milyon ton satılabilir kalitede krom cevheri üretilmiştir. Türkiye'nin 160.000 ton/yıl ferrokrom üretim kapasitesi mevcuttur. Türkiye'de krom cevheri kullanan tesislerin tam kapasite ile çalışmaları durumunda, yıllık krom cevheri tüketimi 530.000 ton olacaktır. Krom cevherinin krom bileşikleri ve ferrokrom tesisleri dışında yurtiçi tüketimi, refrakter sanayinde

15.000 ton/yıl, döküm sanayinde ise 1000 ton/yıl düzeyindedir. Dünya krom cevheri üretimi ve ferrokrom üretimi ile bunların ihracat ve ithalat verileri incelendiğinde, krom cevheri üreten ülkelerin çoğunluğunun ürettikleri cevheri ferrokroma dönüştürerek ihraç ettikleri görülmektedir. Dolayısıyla, Türkiye'nin ham cevheri doğrudan ihraç etmek yerine katma değeri yüksek olan ferrokrom üreterek ihraç etmesiyle döviz girdisini 3-4 kat arttırması mümkündür. Hatta paslanmaz çelik üretimine yönelmek suretiyle hammaddelerin katma değerini azami ölçüde arttırmak ülke menfaatlerimiz açısından oldukça önemli olacaktır. Gelişmiş ülkelerde çelik sektörü entegre tesislere dayalı olup, katma değeri yüksek; paslanmaz çelik, vasıflı çelik, özel çelikler gibi ürünlere yönelmiştir. Gelişmekte olan ülkelerde çelik sektörü, yarı entegre tesislere dayalı olup, hurda gibi parçalı girdilerden nispeten ucuz ürünler üretmektedir. Demir Çelik sektörünün özelliğinden; tonu 200-250 \$'lık ürünler üretilebildiği gibi maliyetleri fazla arttırmadan, paslanmaz çelik gibi, tonu 1.500-2.000 \$'lık ürünler de üretmek mümkündür [4].

Ülkemizde ferrokrom üretimine yönelik çalışmalar, 1958 yılında Antalya'da üretime başlayan ve halen varlığını sürdüren 10.000 ton/yıl düşük karbonlu ferrokrom kapasiteli tesisle atılmıştır. Daha sonra 1977 yılında 100.000 ton/yıl yüksek karbonlu ferrokrom üreten Elazığ Ferrokrom İşletmesi ve 1984 yılında devreye giren ve kimyasal kalite kromit cevheri işleyen özel sektöre ait Mersin Kromsan Krom Bileşikleri Fabrikası yatırımları gerçekleştirilmiştir [5].

Kromit üreticisi ülkelerin ferrokrom ve demir-çelik sektörüne yönelmesi, gelişmiş ülkelerde çevre bilinci ve yasal kısıtlamalarının artmasından ötürü hammaddelerini diğer ülkelerden temin yoluna gitmeleri, cevherin çıktığı yerlere yakın yerlerde tesis kurmanın ekonomikliğinden dolayı ülkemizde krom cevheri daha da önemli bir yere gelecektir.

Ancak, üretimin önemli girdilerinden olan enerji fiyatları dünyada çalışmakta olan ferrokrom ve maden işletmelerindeki fiyatlar seviyesine indirilerek bu sektördeki rekabet gücü geliştirilmelidir. Aynı şekilde krom cevherinin daha ekonomik ve çevreci işleme olanakları araştırılmalıdır.

Sonuç olarak bu tez kapsamında, ülkemizde bulunan kromit rezervlerinden ferrokrom üretimi proses parametrelerinin mekanik aktivasyonla geliştirilmesi, daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek verimlerde ferrokrom üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla Muğla Yöresinden alınan kromit numuneleri farklı sürelerde mekanik aktivasyona tabi tutularak bunların karbotermal redüksiyon parametreleri araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. KROMİT MİNERALİ VE FERROKROM ÜRETİMİ

2.1. Kromit Minerali

Krom, 1797 yılında Alman Martin H. Klaprath tarafından Sibirya’da kurşun cevheri içinde krokoit mineralinin ($PdCrO_4$) bulunmasıyla saptanmıştır. Aynı yıllarda Paris Politeknik profesörü Vaquelin, bu elementi analiz etmiş, bu yüzden keşif hakkı bu bilim adamının olmuştur. Renk konusundaki kuvvetinden ötürü Yunanca renk manasına gelen “chroma” adı verilmiştir [6-9].

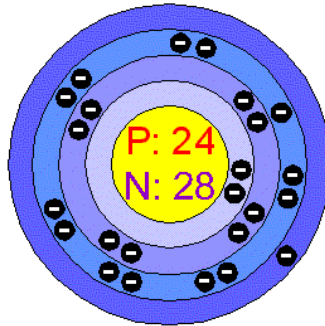
Kromun keşfinden sonra ticari kromat üretimi olan kromitin soda külüyle kavrulması yöntemi geliştirilmiştir. 19. yüzyılda ferrokrom ve krom üretimi için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bununla birlikte 1893’e kadar ticari bir üretim yöntemi geliştirilememiştir. 1893’te Mossian bir elektrik fırınında krom oksitle (Cr_2O_3) karbonu reaksiyona sokarak ferrokrom üretmiştir. 1898’de Goldschmidt Cr_2O_3 ’ün alümina termik redüksiyonu ile krom üretmiştir. Daha sonraları silikotermik uygulamalarla düşük karbonlu ferrokrom üretimi, sulu elektrolizle krom üretimi, düşük karbonlu ferrokrom üretimi ve rafine elektrolitik krom üretimi yüksek sıcaklıkta vakum işlemiyle gerçekleştirilmiştir [8, 10].

Dünya sanayi hayatına karışan krom cevheri ilk olarak 1799 yılında Rusya’da Urallar’da bulunmuştur. 1827 yılında Amerika’da, 1848’de Türkiye’de (Bursa-Harmancık) bulunmuş ve 1850 yılında işletilmeye başlanmıştır. 1874’de Yeni Kaledonyada, 1903’de Hindistan’da, 1906’da Rodezya’da keşfedilerek işletilmeye başlanmıştır [9, 11].

2.1.1. Kromit mineralinin yapısı ve özellikleri

Kromit, metalik kromun, krom bileşikleri ve kimyasallarının tek kaynak cevheri olması nedeniyle genel literatürde kromit ile krom cevheri eş anlamlı olarak kullanılır. Krom cevheri genelde ticari pazarda kullanılan terimidir. Kromiti tanımlamak için genel geçer bir kural yoktur. Buna rağmen çoğu yerbilimci ve sanayici Cr_2O_3 içeriği %15'i geçen minerale kromit demektedir, çünkü kromit bir katı çözüldür ve sabit bir bileşimi yoktur [12, 13].

Krom periyodik cetvelde molibden ve volframın bulunduğu VI B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Kromun elektronik yapısı Şekil 2.1'de gösterildiği üzere birinci ve ikinci enerji seviyeleri dolu olmakla beraber üçüncü yörüngesinde 13, dördüncü enerji seviyesinde 1 elektron bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Kromun atomik yapısı[14]

Kromun havayla temasında oksitlenmesi ve ince, sağlam bir krom oksit katmanı oluşturması nedeniyle oda sıcaklığında korozyon direnci yüksektir [15]. Krom hidroklorik asit, sülfürik asit gibi oksitleyici olmayan mineral asitlerinde çözünür fakat nitrik asitte çözünmez. Yüksek sıcaklıklarda halojenler, silisyum, bor, azot, oksijen ve karbonla tepkimeye girer [16, 17].

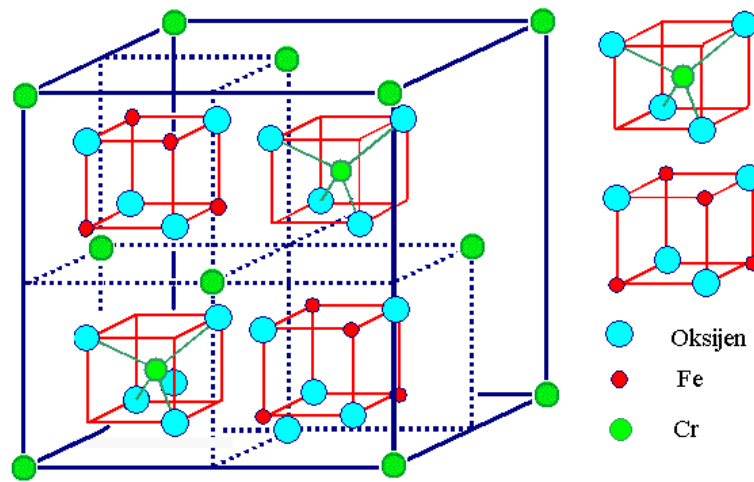
Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Kimyasal analizlerde SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 % miktarları ve Cr/Fe oranı çok belirleyici olmaktadır. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek Cr_2O_3 içeriği % 68'dir [18].

Krom ve kromca zengin alaşımlar oda sıcaklıklarında kırılındır ve bu yüzden kullanım alanları sınırlıdır [17]. Kromun çeşitli özellikleri aşağıda Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kromun çeşitli özellikleri [17]

| Özellik | Değer |
|------------------|----------------------------------|
| Atom ağırlığı | 51,9961 |
| Atom numarası | 24 |
| Ergime sıcaklığı | 1857 °C |
| Kaynama noktası | 2672 °C |
| Kristal yapısı | Hacim merkezli kübik |
| Özgül ağırlığı | 4,1-4,9 g/cm ³ |
| Sertlik | 5,5 |
| Manyetik özellik | Genelde manyetik özellik taşımaz |

Kromit bir spinel minerali olup $X^{2+}O Y_2^{3+}O_3$ genel formülü ile gösterilir. Buradaki X katyonu Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ve çok seyrek olarak da Zr^{2+} , Ni^{3+} 'den biriyle temsil edilebilir. Y katyonunu ise başta Cr^{3+} olmak üzere Al^{3+} , Fe^{3+} gibi iyonlar oluşturur (Şekil 2.2). Teorik formülü $FeCr_2O_4$ olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$ şeklindedir [18, 19]. Şekil 2.3'de doğal kromit minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kromitin spinel kristal yapısı [20]



Şekil 2.3. Kromit minerali [21]

2.1.2. Kromitin doğada bulunuş biçimi

Yeryüzünde çok sayıdaki krom yatakları ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, kromitin peridotitler içinde kristalleşmesinin başlangıç aşamasında, farklılaşma sonucu ayrılarak kristalleştiği saptanmıştır. Bilindiği gibi magma; birbiri içinde erimiş, eriyik yüksek basınç ve sıcaklıkta dengede, doğada bulunan bütün elementleri içeren fizikokimyasal bakımdan akışkan karakter taşıyan bir malzemedir. Fizikokimyasal koşulların değişmesi, örneğin sıcaklık ve basınçtaki azalma (jeolojik olaylar sonucu) magmanın stabilizesini bozar ve söz konusu sıcaklık düşüşü önce refrakter minerallerin oluşumunu sağlar. Örneğin kromit, ilmenit, manyetit kristalleşir ve magma içinde yerçekiminin etkisiyle hareket ederek magma mineral yoğunluğunun dengede olabileceği kısımlarda belirli seviyeler oluştururlar (stratiform yataklar). Bu tür oluşan yataklara sıvı magmatojen diferansiyon yolu ile oluşan maden yatakları adı verilir. Eğer stratiform tabakalar magmanın katılaşmasını takiben tektonik olaylar sonucu kırılıp, parçalanırsa alpin tipi yatakları meydana getirirler (podiform yataklar) [22, 23].

Kromit yataklarının parajenezleri oldukça basittir ve az sayıda mineralle temsil edilirler. Ana cevher minerali kromittir. Gang mineralleri olarak enstatit, bronzit, olivin her zaman, ojit, labrador ve bitovnit bazen, talk, aktinolit, magnezit, antigorit ve klorit genellikle bulunur. Kromit olivin dışındaki silikatlardan daha erken oluşumludur. Kromitlerde olivin kapanımlarına rastlanırken diğer silikatlar kromitleri keser veya ornatır durumda bulunurlar [24, 25].

Kromit yataklarının belirli bir yatak geometrisi yoktur. Başlıca saçılımlar, tabakamsı şekiller, podiform (yığın, kese, torba, bezelye şekilli) ve damarlar halinde bulunurlar. Podiform kromitler genellikle ard arda dizilmiş kütlelerle temsil edilirler ve dunitik bir kılıfla sarılmışlardır. Ayrıca fay zonlarına yerleşmiş kromit kütlelerine rastlanır.

Kromit yataklarında saçımlı, leopar tipi, nodüler, bantlı, yollu ve masif cevher yapıları gözlenir. Bu yapılar Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Saçımlı cevherler yan kayaç içine dağılmış kromit taneleri halindedir. Tenörleri çok düşüktür. Leopar tipi cevherlerde, boyutları birkaç santimetre olan kromit kümeleri birbirine temas etmeyen halkalar şeklinde bulunur. Nodüler cevherlerde ise halkaların içi doludur. Gerek halkalar, gerekse nodüler yan kayacın bantlaşması yönünde uzamışlardır. Bantlı veya dolu cevherlerde kromit bakımından zengin ve fakir zonların ardalanması şeklindedir. Bant kalınlıkları milimetre ile birkaç santimetre arasında değişir. Masif kromit cevherleri ise tamamen saf kromit kristal yığılmasından meydana gelirler.



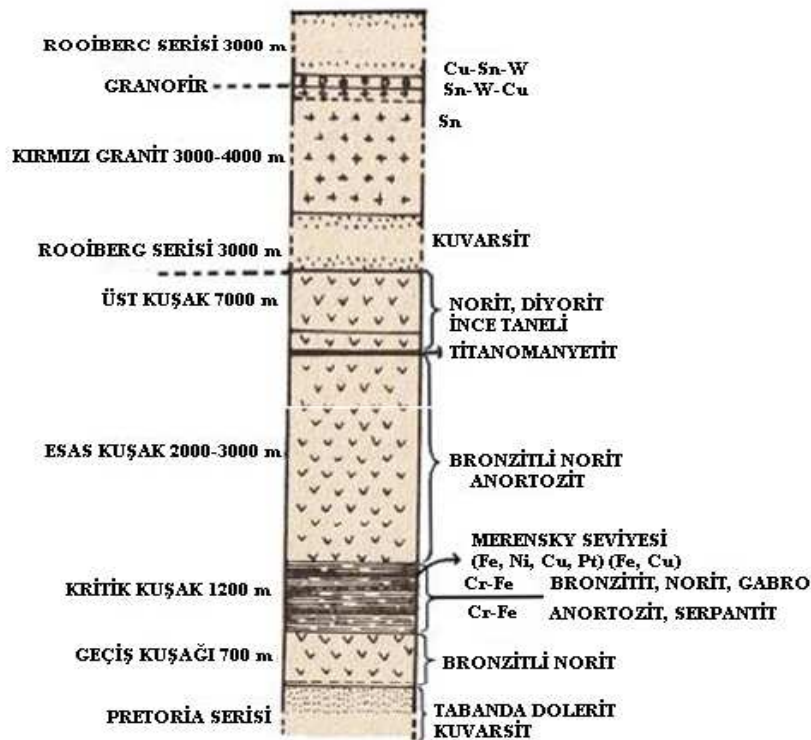
Şekil 2.4. Krom cevheri doku çeşitleri [24]

Kromit yan kayaçları, cevher geometrisi, oluşum şekilleri ve coğrafik dağılımları arasında önemli bir ilişki vardır. Bu ilişki esas alınarak kromitler stratiform kromitler ve Alpin tipi kromitler olmak üzere iki tipe ayrılır [24, 26].

Stratiform kromit yatakları; magmanın fraksiyonel kristalleşmesi sırasında dibe çöken kromitlerin dunitlerle ardalanarak oluşturdukları tabaka benzeri yataklardır. Tabakamsı yapıların kalınlıkları birkaç santimetre ile birkaç metre arasında değişir. Bir kromit seviyesi aynı kalınlıkta geniş yayılımlar gösterebilir [27, 28].

Dünya kromit yataklarının % 90'ı stratiform tiptedir. Fe konsantrasyonları çok yüksek, buna bağlı olacak tenörleri düşüktür. Cr/Fe oranları 3'den azdır. Bu tip cevherlerde Cr_2O_3 tenörleri genelde %40'ın altındadır [22]. Alpin Tipi yataklara göre Mg bakımından daha fakir, Fe^{3+} bakımından daha zengindirler (Şekil 2.5). TiO_2 oranları ise 0,3'den daha yüksektir. En tipik örnekleri Busveld (Güney Afrika Cumhuriyeti) masifinde bulunmaktadır [19, 24, 29].

Alpin tipi kromit yatakları; genellikle Alpin kuşağı içinde yer aldıklarından Alpin tipi, mercek, yığın, torba, bezelye veya kese şeklinde bulduklarından podiform tipi kromit yatakları denir. Alpin tipi kromit cevherleşmeleri stratiform, yataklara göre Mg bakımından daha zengin, Fe^{3+} bakımından daha fakirdir. TiO_2 oranları ise 0,3'den daha düşüktür. Fe/Mg oranları çok az bir değişim gösterirken Cr/Al oranları çok geniş bir dağılım aralığına sahiptir [24, 30].



Şekil 2.5. Bushveld (Güney Afrika) Masifi sütun kesiti [24].

Alpin tipi cevherler, Cr/Fe oranının stratiform tip cevherlere göre daha yüksek olması nedeniyle 1970'li yıllara kadar metalurji sanayinde rakipsiz olarak kullanılmıştır. Bu yüzden ilk yüzyıl çeyreğinde kromit üretimi daha çok alpin tip

yataklardan yapılmıştır. Cr_2O_3 içeriği ve Cr/Fe oranı düşük, FeO içeriği yüksek olan stratiform tip yataklardan üretilen cevher ise, 1970'li yıllara kadar genelde kimya sanayinde kullanılmıştır [22, 31].

Ancak Alpin tipi yataklarda rezerv belirleme güçlüğü ve uzun vadeli ticari bağlantıların yapılamaması gibi nedenler, stratiform tip yataklara ait krom cevherlerinin sanayinde kullanımına imkan sağlayan teknolojileri geliştirmeyi zorlamış elde edilen olumlu sonuçlara bağlı olarak da bu tip yataklardan yapılan krom cevheri üretimi giderek artma eğilimi göstermeye başlamıştır [19, 22, 32].

2.1.3. Krom mineralleri

Krom elementi ihtiva eden ancak ekonomik olarak önem taşıyan tek mineral kromittir. Tablo 2.2'de kromit ve diğer krom cevher minerallerine ait özellikler verilmiştir.

Tablo 2.2. Başlıca krom cevheri mineralleri ve özellikleri [22].

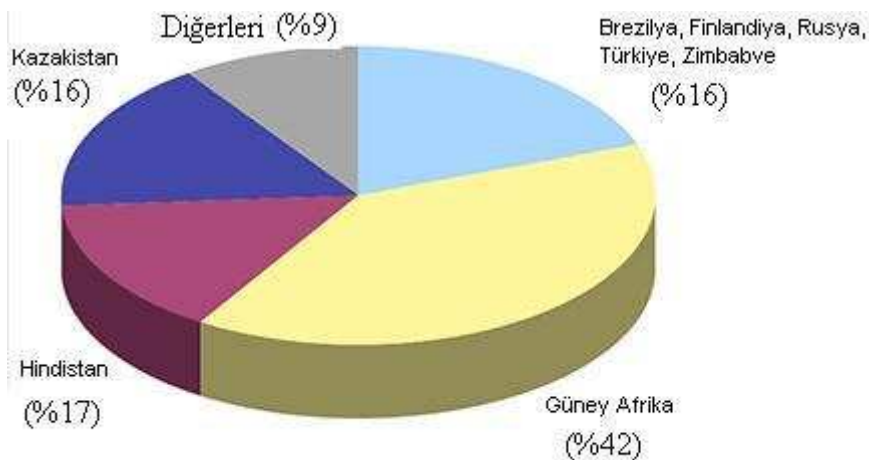
| Mineral adı | Cr_2O_3 (%) | Kristal Sistemi | Renk | Çizgi Rengi | Sertlik (Mohs) | Yoğunluk (g/cm^3) |
|------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------------|
| Kromit | 68 | Kübik | Gri-Kahve | Koyu kahve | 5,5 | 4,1-4,9 |
| Uvarovit | 30,6 | Kübik | Zümrüt yeşili | - | 7,5 | 3,4-3,5 |
| Crocoit | 30,1 | monoklinik | Sarı-kırmızı | Turuncu | 2,5-3 | 5,9-6,1 |
| Daubrejite | 53,1 | - | - | - | - | - |
| Dietzeite | 15,3 | Monoklinik | Altın sarısı | | 3-4 | 3,7 |
| Phoeni cochroite | 17,5 | ortorombik | Sarı-kırmızı | Tuğla kırmızısı | 3 | 5,7 |
| Belitle | 17,3 | Hexagonal | Sarı-turuncu | - | 2,5 | 5,5 |
| Kemererit | - | - | Kırmızı-pembe | - | - | - |

2.2. Dünya ve Türkiye’de Kromit Rezervleri

2.2.1. Dünya kromit rezervleri

Dünyada krom rezervleri Güney Afrika, Kazakistan, Türkiye ve Hindistan'da yoğunlaşmıştır. Dünya rezervinin %80'i bu ülkelerdedir. Ayrıca Arnavutluk, Finlandiya, Zimbabve, Brezilya gibi ülkelerde de az miktarda krom bulunmaktadır. Dünya rezervinin %60'ı Güney Afrika'da, %20'si Kazakistan'da, %10'a yakını da ülkemizde bulunmaktadır [33]. Tablo 2.3 ve Şekil 2.6’da dünyadaki ülkelerin rezerv ve kaynakları gösterilmiştir.

Dünya Krom üretimi, %42 Güney Afrika, %17 Hindistan, %16 Kazakistan, %3 Türkiye ve diğerleri %9 şeklindedir. Dünya yıllık üretimi 15-17 milyon ton civarında gerçekleşmektedir. Yıllık tüketim ortalama %5 civarında artmaktadır. Başta Amerika olmak üzere, Almanya, Fransa, İngiltere, İtalya, Japonya, İspanya gibi gelişmiş ülkelerin hiç birinde krom üretimi yapılmamaktadır. Bunlardan ABD’de az miktarda krom rezervi bulunmakla beraber, bu rezerv işletilmemektedir. Ferrokrom ve çelik üretimi ise büyük oranda bu ülkelerde yapılmaktadır. Brezilya, Finlandiya, Güney Afrika, Rusya ve Türkiye hem kromit cevheri çıkaran hem de bu cevherden ferrokrom, alaşımli çelik, krom kimyasalları ve refrakter malzemeler üreten ülkelerdir [33, 34].



Şekil 2.6. 2008 yılı dünya kromit üretimi [36]

Tablo 2.3. Dünya ülkelerinin sahip olduğu kromit rezerv ve kaynakları [33, 35]

| Ülkeler | İşletilebilir Rezervler (milyon ton) | Muhtemel Rezerv (milyon ton) |
|--------------|--------------------------------------|------------------------------|
| Güney Afrika | 3100 | 5500 |
| Zimbabve | 140 | 1000 |
| Kazakistan | 320 | 320 |
| Hindistan | 27 | 67 |
| Türkiye | 5 | 80 |
| Finlandiya | 41 | 120 |
| Brezilya | 14 | 17 |
| Rusya | 4 | 410 |
| İran | 2 | 2 |
| Diğerleri | 35 | 43 |



Açıklama: Jeolojik Depozit Tipi

| Stratiförm | | | Podiförm | | | Laterite | | |
|-------------|----------|---------------------------------|-------------|----------|---------------------------------|-------------|----------|---------------------------------|
| Sembol | | Kaynaklar (Mt-Cr ¹) | Sembol | | Kaynaklar (Mt-Cr ¹) | Sembol | | Kaynaklar (Mt-Cr ¹) |
| Üretilmeyen | Üretilen | | Üretilmeyen | Üretilen | | Üretilmeyen | Üretilen | |
| ○ | ● | > 70 | □ | ■ | △ | ▲ | > 70 | |
| ○ | ● | 30 - 70 | □ | ■ | △ | ▲ | 30 - 70 | |
| ○ | ● | < 30 | □ | ■ | △ | ▲ | < 30 | |

¹ Milyon ton Krom

Şekil 2.7. Dünya haritasında kromit üreten ülkelerin yıllık üretim miktarları [37]

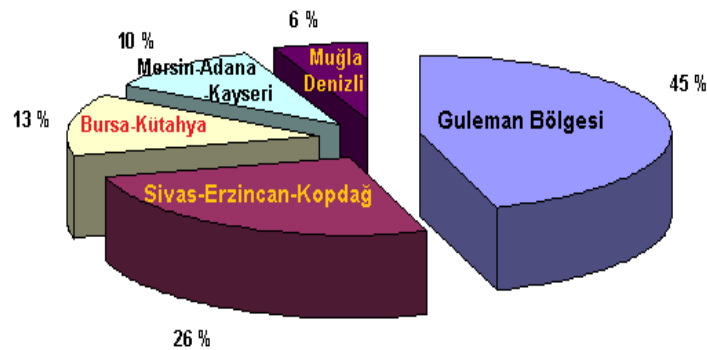
Şekil 2.7’de bir dünya haritası üzerinde coğrafik bölgelere göre kromit üreten ülkelerin yıllık ortalama miktarları belirtilmiştir. Bu haritadan Güney Afrika’nın kromit üreten ülkeler arasında lider olduğunu, Kazakistan ve Hindistan’ın bu ülkeyi takip ettiğini görürüz [37].

2.2.2. Türkiye kromit rezervleri

Türkiye’de ilk krom cevheri 1848 tarihinde Lawrance Smith tarafından Bursa’nın Harmancık mevkiinde çıkarılmıştır ve yaklaşık bu tarihten on sene sonra Türk malı kromlar dünyaya ihraç edilerek dünya piyasasına hakim olmuştur [38, 39].

Türkiye’de krom yatakları belirgin bir dağılım düzeni göstermeksizin peridotitler içinde ülke geneline yayılmış durumdadır. Türkiye’de 1000 kadar tek veya grup halinde krom yatağı ve krom cevheri zuhuru bulunmaktadır. Coğrafik yönden krom yataklarının dağılımı 6 bölgede toplanabilir. Bu bölgelerdeki bilinen önemli zuhurlar %Cr₂O₃ tenör değerleri ile Tablo 2.4’de verilmiştir [19, 30, 38].

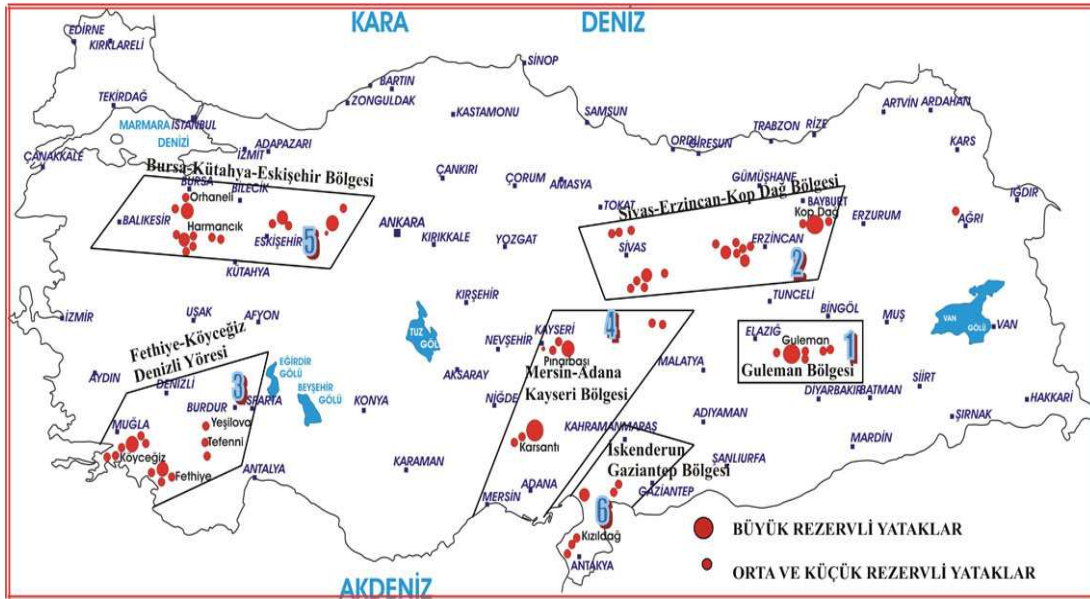
Potansiyel rezerv yönünden Türkiye 80 milyon tonla Dünya krom cevherlerinin %1,07’lik oranına sahiptir. Kromit üretiminde ise Dünya üretiminin %5,7 sini gerçekleştirerek ön sıralarda yer almaktadır. Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları Şekil 2.8’de ve krom yatakları Şekil 2.9’da verilmiştir [27].



Şekil 2.8. Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları [30]

Tablo 2.4. Türkiye krom cevheri rezervleri ve % Cr₂O₃ tenör değerleri [30, 47]

| Bölge Adı | Mevkii | Tenör %(Cr ₂ O ₃) | Rezerv (1000 ton) |
|--------------------------|-----------------------------|---|----------------------|
| Guleman-Elazığ | Batı Kef | 33 | 6800 |
| | Doğu Kef | 40-45 | 500 |
| | Sori Ocakları | 42-48 | 2500 |
| | Kapın | 43-47 | 700 |
| Fethiye-Köyceğiz-Denizli | Karaismailler | 30-38 | 800 |
| | Üzümlü- Sazlı | 36 | 100 |
| | Biticealan | 44-48 | 102 |
| | Kazandere | 37,5 | 236 |
| | Kandak | 40-46 | 100 |
| Bursa-Kütahya-Eskişehir | Harmancık-Başalan | 20 | 163 |
| | Ömeraltı-Kınalıbatak | 23 | 100 |
| | Miran-Hudut-Koca Ocaklar | 43 | 120 |
| | Orhaneli-Karıncalı | 5-30 | 40 |
| | Büyükorhan-Kırocak | 10-18 | 277 |
| | Kömürlük | 15-40 | 53 |
| | Eskişehir-Karacaören | 15-45 | 35 |
| | Eskişehir-Karaburhan | 22-26 | 1800 |
| | Kavak Kromları | 30-45 | 1000 |
| Mersin-Adana-Kayseri | Adana- Aladağ | 5,60 | 1980 |
| | Kayseri-Pınarbaşı - Dedeman | 20-30 | 490 |
| | Sivas- Kangal- Karanlıkdere | 5-15 | 2300 |
| | Karadere | 43-44 | 55 |
| | Erzincan- Kopdağ | 38-54 | 3600 |
| İskenderun-Kahramanmaraş | Hatay- Kızıldağ | 34-44 | 117 |



Şekil 2.9. Türkiye krom yatakları [41]

2.3. Kromit Mineralinin Kullanım Alanları

Kromit, kullanım alanlarına göre, metalurjik, kimyasal, refrakter ve döküm kumu olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılır. 2005 yılında dünya kromit cevheri üretiminin %93,4'ü metalurji sanayiinde, %3,1'i kimyasal sanayisinde, %2,8'i döküm sanayisinde ve %0,7'si refrakter sanayisinde kullanılmıştır [34, 43].

Krom cevherinin kullanım alanlarını daha çok tenörlerindeki Cr_2O_3 ve FeO miktarı etkilemektedir. Ferrokrom üretiminde kullanılan cevherin Cr_2O_3/FeO oranının 2,5-3,0 arasında olması arzu edilir. Al_2O_3 kapsamı yüksek (%15'in üzerinde) nispeten fakir cevher refrakter endüstrisinde ve ayrıca kimya endüstrisinde kullanılır. Refrakter üretiminde cevherde Cr/Fe oranı önemli değildir. Böyle kullanılacak cevherlerde Al_2O_3 tenörü yanında bazı fiziksel özellikler aranır. Örneğin tane büyüklüğü 2-3 mm altında olmamalı, cevher parçaları 5-30 cm boyutlarında ve sert olmalı, cevher kataklazma geçirmemiş olmalıdır. Kimyasal bileşiminde ise SiO_2 (en fazla %4-6), kükürt (en fazla %0,05) ve fosfor (en fazla %0,07) zararlı bileşenlerdir. Genel olarak %20-35 Cr tenörlü cevherler işletilebilmektedir. Krom cevheri Cr_2O_3 tenörüne göre üç sınıfa ayrılır. Tablo 2.5'de bu sınıflar gösterilmiştir. Tablo 2.6'da ise kromitin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması verilmiştir [42].

Tablo 2.5. Cr₂O₃ tenörüne göre krom cevherinin sınıflandırılması [42]

| Cevher Sınıfı | Jeolojik Yatak Türü | Kimyasal Yapı | Kullanım Alanı |
|------------------|----------------------|---|-------------------------|
| Yüksek -Krom | Podiform +Stratiform | %46-55 Cr ₂ O ₃ Cr/Fe: 2/1 | Metalurjik |
| Yüksek Demir | Stratiform | %40-46 Cr ₂ O ₃ | Metalurjik, Kimyasal |
| Yüksek Alüminyum | Podiform | %33-38 Al ₂ O ₃ | Refrakter |

Tablo 2.6. Kromitin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması [17, 37]

| | | | |
|------------|---|-----------|------------------------------------|
| Metalurji | Cr ₂ O ₃ | = % 34-40 | Cr/Fe > 2,5 (Parça) |
| | Cr ₂ O ₃ | > % 40 | Cr/Fe > 2 (Parça) |
| | Cr ₂ O ₃ | = % 46-48 | Cr/Fe > 2,6 (Konsantre) |
| | Cr ₂ O ₃ | > % 36 | 0-25 mm (Yıkanmış toz) |
| Kimya | Cr ₂ O ₃ | > % 40 | Cr/Fe > 1,5 (Konsantre) |
| Refrakter | Cr ₂ O ₃ | > % 48 | SiO ₂ < % 4 (Parça) |
| | Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | > % 60 | SiO ₂ < % 4 (Parça) |
| | Cr ₂ O ₃ | > % 46 | SiO ₂ < % 1 (Konsantre) |
| | Cr ₂ O ₃ | > % 50 | SiO ₂ < % 2 (Konsantre) |
| Döküm Kumu | Cr ₂ O ₃ | > % 44 | SiO ₂ < % 4 |
| | Fe ₂ O ₃ | < % 26 | CaO < % 0,5 (Konsantre) |

2.3.1. Kromit cevherinin metalurji sanayinde kullanımı

Metalurji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom ise paslanmaz çelik, metal ve silah sanayinin önemli bir maddesidir [19].

Metalurji endüstrisinde kullanılan krom, alaşım elementi olarak ilave edildiği malzemelere aşınma, sürünme ve korozyon dayanımını sağlar ve ayrıca sertlik ve

tokluk kazandırır. Genellikle demir ve nikel alaşımlamada kullanılır [37]. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Paslanmaz çeliğin dayanıklılığının yanı sıra, kullanıldığı yerlerde estetik bir görünüm kazandırması; bu malzemelerin son yıllarda otobüslerin ve tren vagonlarının, şehir içlerinde otobüs duraklarının, cadde ve sokak aydınlatma sistemlerinde, binalarda merdiven korkuluklarının yapımında giderek artan oranlarda kullanılmasını sağlamıştır. Kromun süper alaşımları ısıya dayanıklı, yüksek verimli türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır. Metalurji sanayinde krom, ferrokrom, ferrosilikokrom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalurji sanayinde kullanılan kromun % 95'i ferrokrom şeklinde tüketilmektedir [19].

Ferrokrom üretimi ana hammaddesi olarak kullanılan krom cevheri için A.B.D ulusal stoklar idaresi cevher satın alma şartnamesinde krom oksit miktarının minimum %48 SiO_2 miktarının maksimum %8 ve Cr/Fe oranının 3/1 olması istenmektedir. Bu krom %70 Cr tenörlü ferrokrom üretiminde kullanılmaktadır. Al_2O_3 tenörünün %11-13 olması istenir [42].

2.3.2. Kromit cevherinin refrakter sanayinde kullanımı

Kromit refrakter endüstrisinde, refrakter tuğla ve harçların üretiminde kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda dahi birçok asit ve bazlara karşı çok dayanıklı olduğundan diğer genel refrakter malzemeler dışında tatbikat sahası bulmuştur. Bazik çelik fırınlarında, dolomit ve magnezit tuğlaların fırın sıcaklığındaki reaksiyonun önlenmesi, kromit ara tuğlalar ile sağlanır. Fırın taban tuğlalarında, silis bakımından zengin kromitler, silisli tuğlaların kullanıldığı yerlerde ekonomik olarak kullanılır [36]. Ülkemizde krom-magnezit tuğlası üreten tek tesis Sümerbank'a ait Konya-Meram tesisi olup, yılda 10.000 ton krom cevheri tüketilmektedir. Refrakter kromit konsantrelerinde aranan özellikler; Cr_2O_3 min. %30, Al_2O_3 min %20, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ min %60, FeO maks. %15, CaO maks.%2, SiO_2 maks. %5, Cr/Fe 3'den küçük olmalıdır [42].

2.3.3. Kromit cevherinin kimya sanayinde kullanımı

Kimya endüstrisinde kromit, sodyum dikromat yapımında kullanılır. Kromit, boya endüstrisinin ara ham maddelerinden birisidir. Kromitin kimya dalında diğer bir kullanım alanı da metal yüzeylerinin işlemindedir. Galvanize işleminden önce çelik yüzeylerin temizlenmesinde sodyum dikromat kullanılır. Ayrıca krom bileşikleri, deri işletmeciliğinde, pas önleyicilerde, ağaç malzemelerin çürümesini önleyici madde imalinde, metal kromağlamasında, kibrit sanayinde, yangın söndürücülerde, fotoğrafçılıkta, emaye ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Kromik asit, bazik krom sülfat, renk verici bileşikler ve krom boyaı sodyum bikromattan elde edilir. Piyasada kullanılan krom bileşikleri; sodyum kromat, potasyum kromat, kromik asit, amonyum kromat, amonyum bikromat, baryum kromat, kurşun kromat, kadmiyum kromat, demir kromat, bazik krom sülfatlarıdır [37, 39, 47].

2.3.4. Kromit cevherinin döküm kumu olarak kullanımı

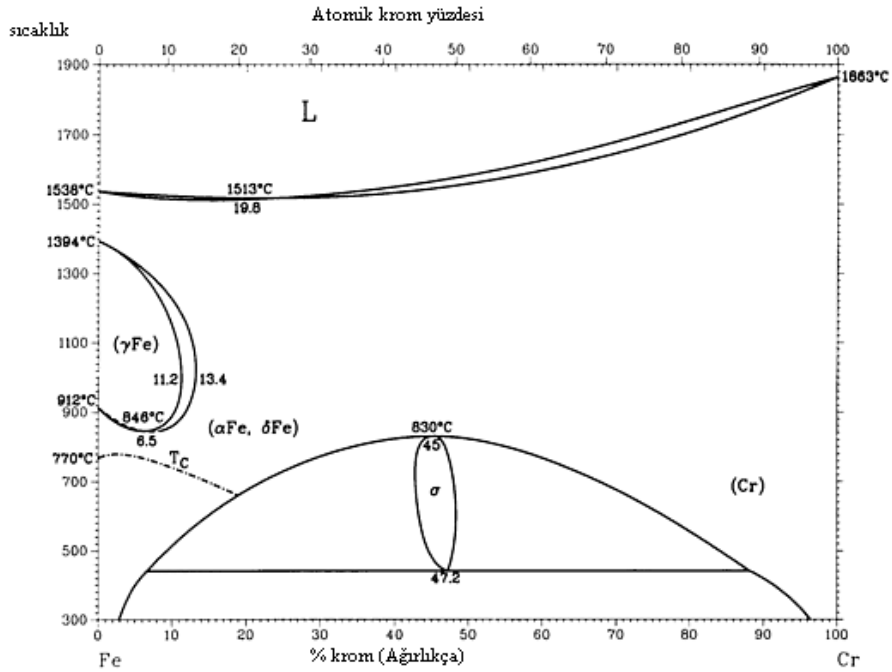
Döküm kumu amacıyla kullanılan kromit, Cr_2O_3 min %44, FeO maks. %26, SiO_2 maks.%4 ve CaO maks. %0,5 olmalıdır. Bunların dışında nem miktarı %0,2 maks. ve pH değeri 7 ile 9 arasında olmalı ve azot ortamında kızdırma kaybı en fazla %0,5 olmalıdır [15, 19].

2.4. Ferrokrom ve Üretim Yöntemleri

2.4.1. Ferrokrom

Demir-krom faz diyagramına göre (Şekil 2.10), Fe ve Cr belirli koşullarda katı eriyikler oluşturmaktadır. 830°C 'nin altındaki sıcaklıklarda, Fe-Cr intermetalik bileşiği (σ -fazı) oluşmaktadır. Krom ve karbon, Cr_4C , Cr_7C_3 ve Cr_3C_2 benzeri karbürleri oluşturmaktadır. Endüstriyel yüksek karbonlu ferrokrom, çoğunlukla $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ içermektedir. Düşük karbonlu ferrokromda ise $(\text{Cr,Fe})_4\text{C}$ oluşmaktadır. Krom, azot ile CrN ve Cr_2N nitrürlerini oluşturmaktadır. Krom ve oksijen, asit oksit (CrO_3), amfoter oksit (Cr_2O_3) ve bazik oksit (CrO) oluşturmaktadır. En kararlı oksit

Cr_2O_3 olup yoğunluğu $5,21 \text{ g/cm}^3$ ve ergime noktası 2275°C dir [43].



Şekil 2.10. Fe-Cr faz diyagramı [44]

Krom içeren alaşım türleri ve krom bileşimleri Tablo 2.7’de, ferrosilikokrom bileşimleri Tablo 2.8’de ve yüksek azotlu ferrokrom alaşımları için kimyasal bileşim sınırları Tablo 2.9’da verilmektedir [40].

Tablo 2.7. Ferrokrom türleri [40].

| % BİLEŞİM | | | | | | | |
|----------------------|--------|-------|--------|----------|--------|--------|------|
| Ferrokrom türü | Derece | Krom | Karbon | Silisyum | Kükürt | Fosfor | Azot |
| Yüksek Karbonlu | A | 52-58 | 6-8 | 6 maks. | 0,040 | 0,030 | - |
| | B | 55-64 | 4-6 | 8-14 | 0,040 | 0,030 | - |
| | C | 62-72 | 4-9,5 | 36 maks. | 0,060 | 0,030 | - |
| Düşük Karbonlu | A | 60-75 | 0,025* | 1-8 | 0,025 | 0,030 | - |
| | B | 67-75 | 0,025* | 16 maks. | 0,025 | 0,030 | - |
| | C | 67-75 | 0,050* | 16 maks. | 0,025 | 0,030 | - |
| | D | 67-75 | 0,75* | 16 maks. | 0,025 | 0,030 | - |
| Vakum Düşük Karbonlu | E | 67-72 | 0,020* | 16 maks. | 0,030 | 0,030 | - |
| | F | 67-72 | 0,010* | 26 maks. | 0,030 | 0,030 | - |
| | G | 63-68 | 0,050* | 26 maks. | 0,030 | 0,030 | 5-6 |
| Azot İçerikli | | 62-70 | 0,10* | 16 maks. | 0,025 | 0,030 | 1-5 |

Tablo 2.8. Ferrosilikokrom bileşimleri [40].

| % BİLEŞİM | | |
|------------------|----------|----------|
| ELEMENT | DERECE A | DERECE B |
| Krom (maks.) | 34-38 | 38-42 |
| Karbon (maks.) | 0,060 | 0,050 |
| Silisyum (maks.) | 38-42 | 41-45 |
| Kükürt (maks.) | 0,030 | 0,030 |
| Fosfor (maks.) | 0,030 | 0,030 |

Tablo 2.9. Yüksek azotlu ferrokrom bileşenleri [40].

| % BİLEŞİM | | | | | | | |
|-----------|--------|-------|--------|-------|------|-------|-------|
| Sınıf | Sembol | Cr | N | C | Si | P | S |
| No.1 | FCrN1 | 60–65 | 1,25** | 0,10* | 1,0* | 0,04* | 0,03* |
| No.2 | FCrN2 | 60–65 | 1,00** | 0,10* | 1,0* | 0,04* | 0,03* |
| No.3 | FCrN3 | 60–65 | 0,75** | 0,10* | 1,0* | 0,04* | 0,03* |

* en yüksek değer, ** en düşük değer

2.4.2. Ferrokrom üretim yöntemleri

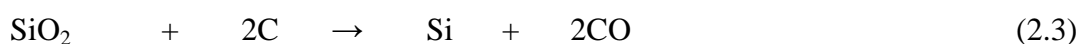
Ferrokrom ilk defa 1820 yılında krom ve demir oksit karışımının bir pota içinde odun kömürü ile redüklenmesi sonucunda üretilmiştir. Elektrotermik işlemin kullanılması ferrokrom üretiminin gelişmesinde bir dönüm noktası olmuş ve 1893'te Moisson bir elektrik fırınında %60 Cr ve %6 C içeren ferrokrom elde edilmiştir. 1907 yılında F.M. Becket tarafından düşük karbonlu ferrokrom üretimi gerçekleştirilmiştir [37].

Ferrokrom üretiminin ilk bakışta elektrometalurjik yöntemle gerçekleştirildiği sanılır. Aslında bu kanı tamamen yanlıştır. Ferrokrom üretiminde redüksiyonda kullanılan elektrik enerjisinin görevi doğrudan redüksiyona katılmak değil, kok kömürü ile yapılacak direkt redüksiyon işlemi için gerekli yüksek ısı gereksinimini karşılamak

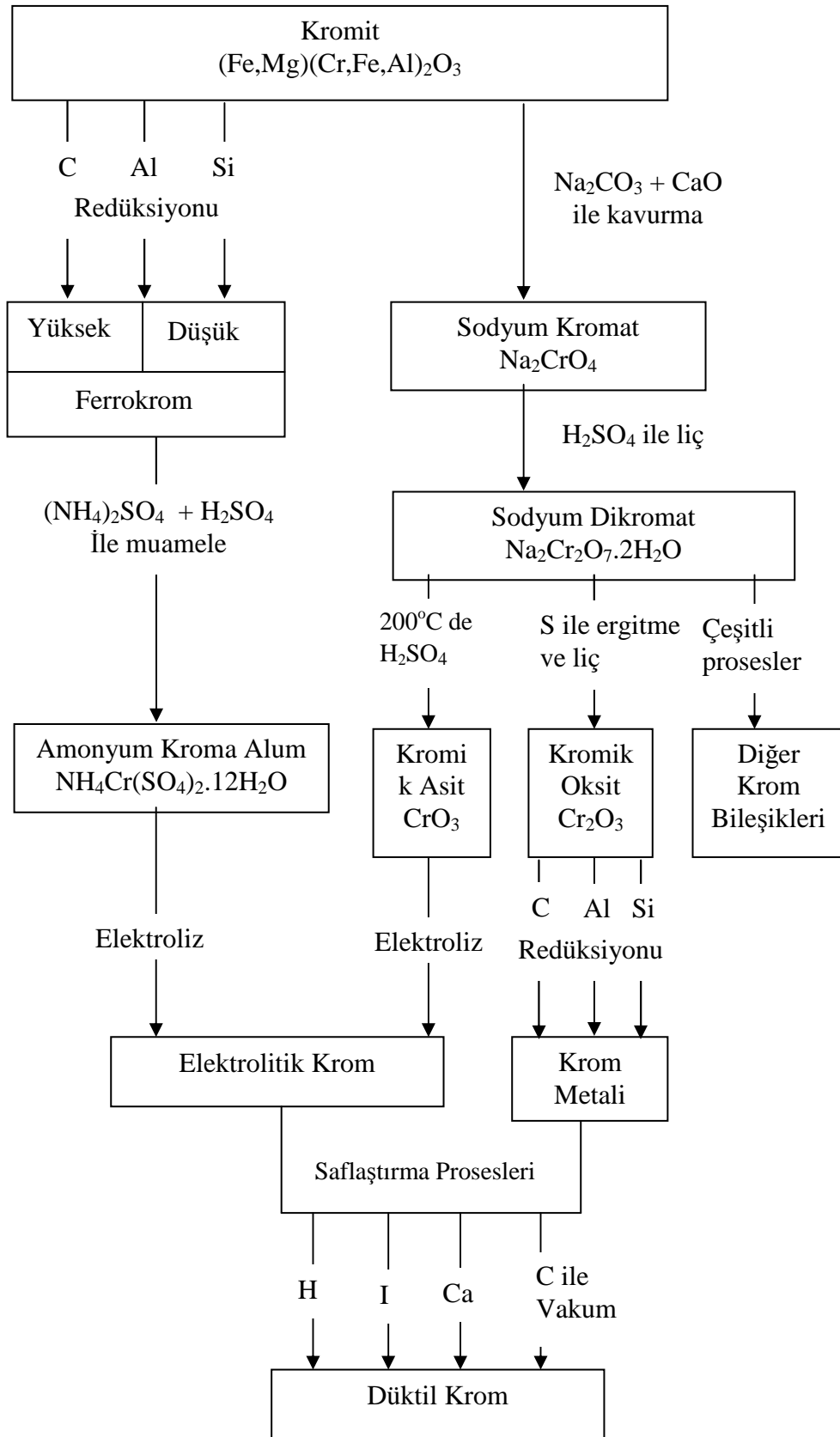
ve redüksiyon bölgesinde 1600°C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkmayı sağlamaktır. Başka bir deyişle ferrokrom üretimi pirometalurjik-elektrotermik bir üretim yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Nitekim hiç elektrik enerjisi kullanmadan söz konusu redüksiyon sıcaklıklarına ekonomik biçimde başka bir yolla ulaşmak mümkün olsa idi, o zaman elektrik enerjisinden yararlanmadan da aynı redüksiyon işleminin gerçekleştirilmesi mümkün olabilecekti [39].

Ferrokrom, istenilen karbon içeriğine bağlı olarak çeşitli yöntemler ile üretilmektedir. Yüksek karbonlu ferrokrom ve döküm ferrokrom, krom cevherinin karbon ile redüklenip ergitilmesi ile elde edilmektedir. Düşük karbonlu ferrokrom, üç kademeli ergitme yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Birinci fırında döküm ferrokrom üretilmekte, ikincisinde kuvars, kok ve döküm ferrokrom şarj edilerek ferrosilikokrom alaşımı elde edilmekte ve üçüncü fırında ise krom cevheri, ferrosilikokrom alaşımındaki silisyum ile redüklenmektedir. Elde edilen ürün, son eriyiğe ilave edilen ferrosilikokroma bağlı olarak karbon içeriği belirlenmiş ferrokrom alaşımıdır. Çok düşük karbonlu ferrokrom (%0,01-%0,04 C) üretmek için sıvı ferrosilikokrom ile cevher ve kireç eriyiğinden demir ve krom redüklenmekte veya krom cevheri alüminyum ile redüklenmektedir. Krom metali ise krom cevherine aluminotermik redüksiyon veya elektroliz işlemleri uygulanarak elde edilmektedir.

Ferrokrom üretiminde termik redüksiyon, sadece krom oksit ve demir oksidin redüksiyonundan ibaret kalmaz. Aynı zamanda fırına yapılan kuvarsit şarjıyla silisyum dioksit de tamamen redüklenerek sıvı ferrokrom bünyesine geçer. Fırın içinde gerçekleşen endotermik reaksiyonlara ait denklemler gerçekte daha karmaşık olmakla beraber aşağıdaki denklemlerle verilen stokiometriye uyarlar [43].



Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



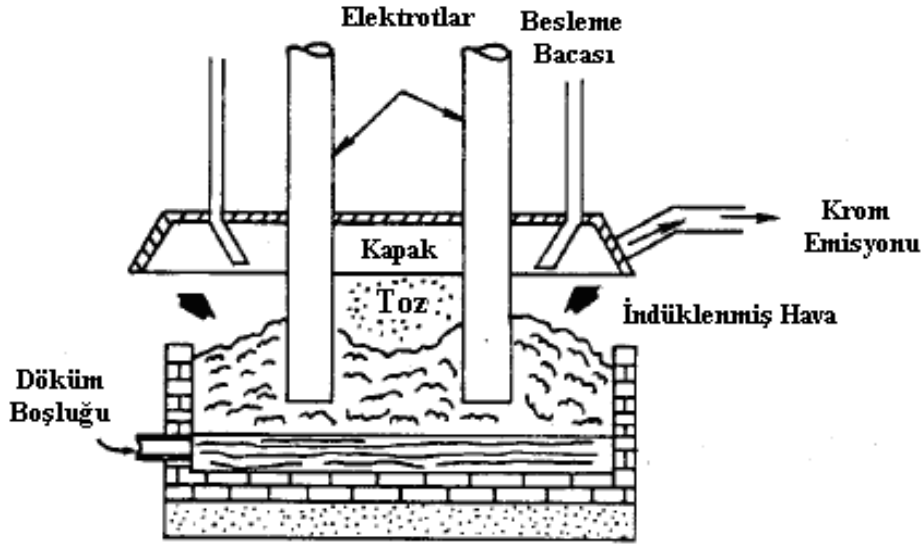
Şekil 2.11. Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması [43, 45]

2.4.2.1. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi

Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi için, kromit cevheri, karbon içeren redükleyici ve uygun bileşimdeki curuf yapıcıdan oluşan şarj malzemesi üç karbon elektrot içeren üç fazlı daldırılmalı ark fırınlarında ergitilmektedir. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi sırasında yer alan işlem kademeleri aşağıda gösterilmektedir:

- a) Fırını terk eden yanma gazları yardımı ile şarjın ısıtılması ve şarjdan su ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması,
- b) Krom ve demir karbürlerin aynı anda oluşumu ile demir ve kromun redüksiyonu,
- c) Ergimiş ferrokrom oluşumu ile redüklenmiş elementlerin ergitilmesi,
- d) Curuf oluşumu.

Krom ve demir cevherleri; alümina, kömür veya kok gibi indirgeyicilerle, silika ve çakıl (kum, gravel) gibi curuf yapıcılarla elektrik ark fırınlarına sürekli ya da aralıklı şarj edilebilir. Üç karbon elektrotu dikey olarak yukarıdan merkeze doğru şarj malzemelerinin içine 1-1,5 metre daldırılır. Üç faz akım arkları elektrottan elektroda malzemelerin içinden geçer ve elektrik enerjisini ısıya dönüştürerek şarjı ertirir. Elektrotların çevresindeki şiddetli ısı sonucu (2204-2760°C) şarj içindeki krom ve demir oksitlerin karbon ile redüksiyonu sonucu ferrokrom oluşur. Dökme ferrokrom alt fırın duvarındaki döküm deliğinden kepçe içine periyodik olarak akıtılır. Dökme ferrokrom kalıplara dökülür, soğumaya ve katılaşmaya bırakılır. Daha sonra döküm kalıplardan çıkarılır, sınıflandırılır ve kırılır. Kırılan ferrokrom eziciden ve elemenden geçirilir. Ferrokrom ürünü daha sonra depolanır, paketlenir ve tüketiciye nakledilir. Curuf, yüzdürme işlemine tabi tutulur, metal taneciklerini içeren krom altta kalırken curuf yüzer. Kazanılan metal fırına geri döner ve kalan curuf uzaklaştırılır. Genellikle fırın pota kenarının 1,8-2,4 metre üstüne bir baca yerleştirilir. Ergime prosesinden çıkan toz ve dumanlar dolaşan havanın geniş hacmiyle baca boyunca içine çekilir. Açık fırın işlem sırasında kömür besleme yeteneği ve fırın tasarımında değişiklik yapmadan birkaç çeşit ferroalaşım üretimine esneklik avantajları içerir. Açık fırın işlemleri, kapalı fırın işlemlerinden daha az kaza riski taşır ve çalışan güvenliği daha fazladır. Şekil 2.12'de yüksek karbonlu ferrokrom üretiminde kullanılan elektrik ark fırını verilmiştir [43].



Şekil 2.12. Ferrokrom üretiminde kullanılan elektrik ark fırını [43, 46]

2.4.2.2. Orta karbonlu ferrokrom üretimi

Orta karbonlu ferrokrom üretimi için iki metot kullanılır. Bu metotlar açık ark tipi elektrik fırını ve bessemer konvertörüdür. %1,5-2 C içeriğine sahip ferrokrom üretmek için, açık ark tipi elektrik fırınına, erimiş yüksek karbonlu ferrokrom, kireç, silika, fluşpat (CaF_2) ve cevher homojen olarak karıştırılmış şekilde beslenir. Bessemer konvertöründe oksijen üfleme yoluyla yüksek karbonlu ferrokrom, ferrosilikokrom ve krom cevheri kullanılarak orta karbonlu ferrokrom üretilir [23].

2.4.2.3. Ferrosilikokrom üretimi

Ferrosilikokrom, endüstriyel çapta doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile üretilmektedir.

- Doğrudan yöntemde, krom cevheri, kuvars ve redükleyici madde elektrik şaft fırınında reaksiyona sokularak doğrudan ferrosilikokrom elde edilmektedir.
- Dolaylı yöntemde ise önce ferrokrom üretilmekte, sonra kuvars ve döküm

ferrokrom ile birlikte elektrik şaft fırınında ergitilerek ferrosilikokrom elde edilmektedir.

Ferrosilikokrom, bir krom-silisyum-demir alaşımıdır ve karbon içeriği silisyumun miktarına bağlıdır. Ferrosilikokrom orta ve düşük karbonlu ferrokrom yapımında kullanılmaktadır [43].

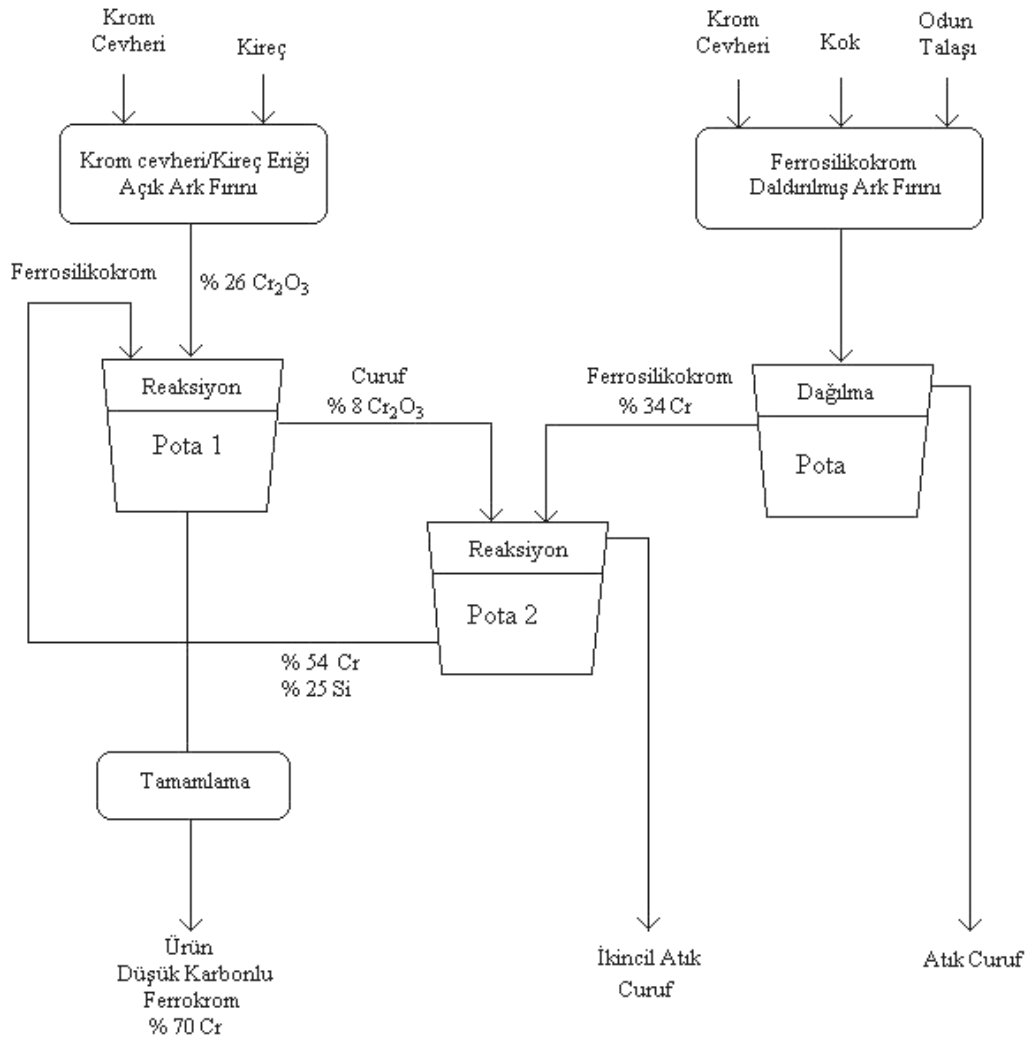
2.4.2.4. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi

Düşük karbonlu ferrokrom üretiminde krom cevheri, ferrosilikokromdaki silisyum tarafından aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği şekilde redüklenmektedir.



Reaksiyonlar ekzotermik olduğundan daha düşük sıcaklıklarda daha uygun bir şekilde gelişecekler, buna karşın reaksiyon hızları oldukça azalacaktır, çünkü rafine ferrokrom yüksek sıcaklıkta ergimektedir. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için kullanılan silisyum redüksiyonunu kapsayan ekzotermik proses Şekil 2.13'de gösterilmiştir.

Önce krom cevheri ve kireç, bir krom cevheri/kireç eriyiği üretmek için bir fırında ergitilir. Bir reaksiyon potasına dökülür. Sonra miktarı daha önceden bilinen erimiş ferrosilikokrom başka bir reaksiyon potasında üretilir. Potada, hızlı bir sıcaklık üretilmesiyle meydana gelen reaksiyon sonucunda, kromun oksit formundan kromun redüksiyonu düşük karbonlu ferrokrom ve bir kalsiyum silikat curufu oluşturur. Ferrokrom ürünü sonra soğutulur, işlem tamamlanır ve paketlenir. Birinci potadaki curuf hala kazanılabilir çünkü krom oksit içermektedir. Bu curuf daldırılmış ark fırınında ergimiş ferrosilikokrom, ikinci potada reaksiyona tabi tutulur. İkinci potadaki ekzotermik reaksiyon sonucu üretilen ferrosilikokrom, sonraki üretim çevrimi esnasında birinci potaya ilave edilir [43].

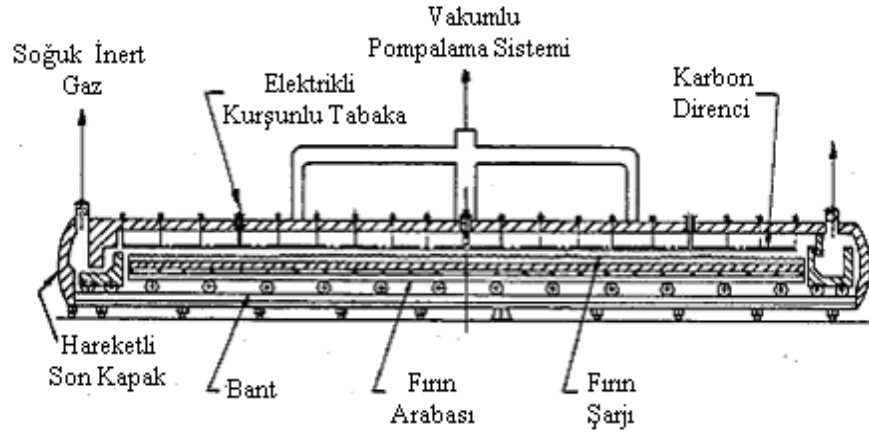


Şekil 2.13. Silisyumun ekzotermik redüksiyon prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretiminin akım şeması [43]

2.4.2.5. Karbonsuz (çok düşük karbonlu) ferrokrom üretimi

Karbonsuz ferrokrom üretimi, manyezit astarlı elektrik şaft fırınında, krom cevheri, ferrosilikokrom ve kirecin (CaO) reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Şarj maddelerinin tamamen kurutulması gerekmektedir, çünkü şarjda bulunabilecek nem silisyumu oksitlemekte, krom verimini azaltmakta ve elektrik tüketimini artırmaktadır. Karbonsuz ferrokrom üretiminin diğer bir yöntemi, yüksek kromlu curuf oksitlerinin ferrosilikokromda bulunan silisyum tarafından redüklenmesidir. Bu durumda cevher ve kireç bir fırında ergitilirken ferrosilikokromda ayrı bir fırında ergitilmekte ve her iki ergiyik bir pota içinde karıştırılarak demir ve krom oksitler ferrosilikokromdaki silisyum ile redüklenmektedir.

Çok düşük karbonlu ferrokrom üretiminde vakum fırınları kullanılır. Fırın Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Fırına yüksek karbonlu ferrokrom şarj edilir ve alaşımın erime noktasının yakınında bir sıcaklığına kadar ısıtılır.



Şekil 2.14. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için vakum fırını [46]

Dekarbürizasyon, yüksek karbonlu ferrokromun silika oksit tarafından oksitlendiği gibi gerçekleşir. Reaksiyon sonucu oluşan karbon monoksit gazı, yüksek bir vakumla fırından dışarı pompalanır ve ferrokromun dekarbürizasyonunu destekler [43].

2.4.3. Ferrokrom üretimindeki son gelişmeler

Artan enerji maliyetleri, çevre ile ilgili yasal zorunluluklar ve krom satış fiyatlarındaki düşüşler günümüz ferrokrom üretiminin sorunları arasında başı çeken faktörlerdir.

Ferrokrom sektöründe işlem maliyetlerini oluşturan unsurlar oranlarına göre; krom cevheri (%30), elektrik (%30), redükleyici (% 20), diğerleri unsurlar (% 20) dir. Bu rakamlar incelendiğinde üretim maliyetlerinin yaklaşık yarısının elektrik ve indirgeyicilerden geldiği görülür.

Gerçek bir üretim sürecinde her zaman ısı ve maddi kayıplar hangi donanım kullanılırsa kullanılsın olmaktadır. Ancak bu kayıplar fırın ve operasyon için gelişmiş tasarımlar kullanılarak en aza indirilebilir.

Bugün otomasyon sistemlerinin ve kontrol sistemlerinin çok gelişmiş olmasına rağmen geleneksel üretim yöntemleri ferroalaşımın üretiminde kullanılmaktadır. Ferronikel geleneksel elektrikli döner fırınlarda, ferrosilikon ve ferromangan daldırılmalı (submerged) ark fırınlarda, üretilmektedir [49].

1980'lerde plazma ergitme, ön-redükleme, direk redüksiyon gibi ferrokrom üretiminde yeni metotların geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar olmuştur. Hala tüm ferrokromlar (DC-fırınlara haricindeki) daldırılmalı (submerged) ark fırınlarında üretilmektedir.

1980'lerden günümüze yapılan çalışmaların çoğu aglomerasyon, ön hazırlık ve ön redükleme gibi ergitme işlemlerini daha ekonomik yapmak üzerine olmaktadır [50].

BÖLÜM 3. KROMİTİN KARBOTERMAL REDÜKSİYONU

3.1. Karbotermal Redüksiyon

Metal oksitleri karbürler ve nitrürlere dönüştürmek amacıyla kullanılan karbotermal redüksiyon işlemi, genellikle bir karbon kaynağının metal oksitle birlikte fırında yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Diğer bir ifade ile karbotermal redüksiyon bir sistemde, metal oksitlerdeki oksijenin karbon ile yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılması sürecidir [51].

Krom cevherinin indirgenme kinetiği, ferrokromun kalitesi ve üretim verimliliği açısından önemli bir rol oynar. Sıcaklık, cevherin kimyasal bileşimi, indirgeyici miktarı, cevher ve indirgeyicilerin tane boyutu ile indirgeyici çeşidi gibi birçok parametrenin redüksiyon oranına etki etmektedir. Metal oksitler karmaşık bir takım reaksiyonlar neticesinde redüklenmektedir. Metal oksitlerin karbotermal redüksiyon mekanizmaları farklı yollarla gerçekleşebilir. Bir oksidin redüksiyonu tek bir redüksiyon mekanizması ile açıklanamaz. Farklı redüksiyon mekanizmaları farklı koşullarda birbirinin yerini alabilir. Ancak aşağıda belirtilen 1. mekanizma, metal oksitlerin redüklenme mekanizmaları arasında en çok kabul gören ve tanınan mekanizma olmuştur [42, 52-59].

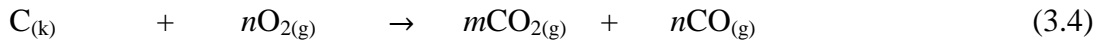
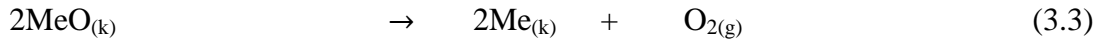
Mekanizma 1) Metal oksitlerin CO ile dolaylı redüksiyonu:



Bu tipteki redüklenme iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada (Reaksiyon 3.1) metal oksidin CO ile redüksiyonu gerçekleşirken sonrasında C ile CO₂'nin

reaksiyonu (Reaksiyon 3.2) sonucunda tekrar CO üretimi gerçekleşir [60-63]. Reaksiyon hızı, sistemde oluşan gazın kütle transfer hızına bağlıdır. Oluşan gaz, tane gözenekleri boyunca sistemin dışına yayılmaktadır. CO₂/CO oranı ise karışımdaki metal okside ve karbon türüne bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir [63].

Mekanizma 2) Metal oksidin oksijeninin ayrılması ve karbon tarafından oksijenin tutulması:



Mekanizma 3) Karbon ile metal oksidin doğrudan redüksiyonu:

Metal oksitlerin karbon ile redüksiyonu sırasında oksijen ve karbon arasında yer alan doğrudan reaksiyon aşağıda verilmiştir [43, 64, 65].



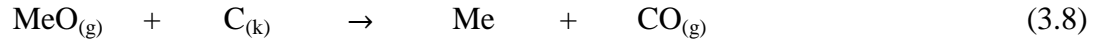
Doğrudan redüksiyon reaksiyonları, karbon atomlarının reaksiyon kabuğu boyunca reaksiyon ara yüzeyine yayılım olayını gerçekleştirilmesi ile oluşmaktadır. Metalik kısım, metal oksit ve karbon taneleri arasındaki temas noktalarında küresel tanecikler biçiminde görülmektedir [43, 64].

Doğrudan redüksiyon oluşabilmesi için CO ve CO₂ gazlarının tamamen sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde çok düşük basınçlar gerekmektedir. Reaksiyon kabuğu arasına karbon atomlarının yayılması, reaksiyon hızını sınırlamaktadır. Ayrıca, karbon ve metal arasında aşağıdaki reaksiyon gereğince karbür oluşmaktadır:



Bu reaksiyon sonucu oluşan karbür, reaksiyon ara yüzeyine bir karbon taşıyıcısı olarak davranmakta ve sonuçta, karbür ve metal oksit arasında gerçek bir redüksiyon reaksiyonu yer almaktadır [43, 64].

Mekanizma 4) Metal oksit buharlaşması sonucu oluşan gaz fazının karbon ile redüksiyonu:



3.2. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu

Kromitin redüksiyonu, 1000°C ile 1500°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Kromit spinelinin redüksiyonun birinci aşaması üç değerlikli demirin redüklenmesidir. Demir oksitlerin redüklenmesi $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ aşamalarını içeren çeşitli basamaklardan oluşur. Kromit spinelinin redüklenme mekanizması aşağıdaki aşamalardan oluşur.

- Kromit ve karbon tanecikleri arasındaki temas noktasında katı-katı reaksiyonu
- Ara yüzeyde gaz-katı reaksiyonu
- Redükleyici gazın (CO) ve reaksiyon ürün gazının (CO₂) reaksiyon bölgesinden taşınımı
- Redükleyici gazların kromit tanelerindeki sınır tabakalarına taşınımı
- Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , O^{2-} gibi iyonların taşınımı

Yukarıda bahsedilen aşamalardan herhangi biri redüksiyon hızını kontrol eden faktörlerden biri olabilir. Bu aşamalar daha basit olarak üç temel aşamaya yeniden gruplanabilir.

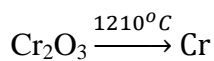
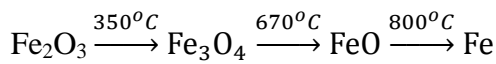
- tane sınırları boyunca kütle transferi
- reaksiyon bölgesi boyunca kütle transferi
- ara yüzeyde kimyasal reaksiyon

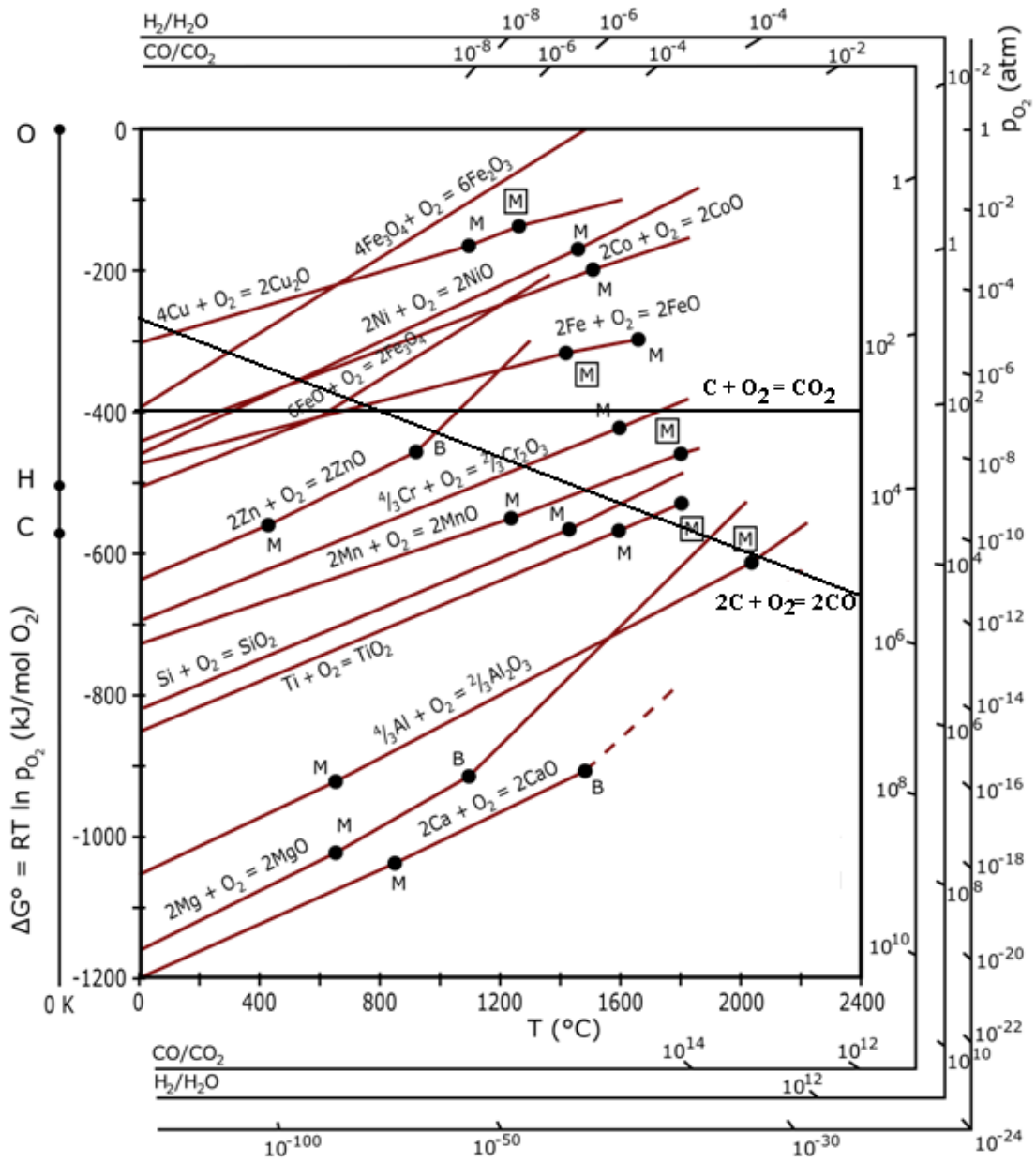
Reaksiyon mekanizmalarının kontrolünü sağlayan iki temel yöntem vardır. Bunlar kimyasal reaksiyon yöntemleri ve difüzyon modelleridir. Eğer reaksiyon ürünleri yeterince porozsa, redüklenmiş ve redüklenmemiş bölgelerin ara yüzeyindeki süreç

kimyasal reaksiyon kontrollüdür. Demir oksitlerin redüksiyonu poroz bir ürün verir, buda kimyasal reaksiyon kontrol mekanizmasına örnektir. Difüzyon modelinde ise, indirgeyici gazla bir tanenin etrafında bir sınır tabakası oluşur. Hem redüklenen gaz hem de reaksiyon ürünleri sınır boyunca difüze olmalıdır. Bu difüzyon modelinde, reaksiyon hızı ürün tabakasının kalınlığı ile ters orantılıdır [54].

Krom spinellerinde FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MgO ve Al₂O₃ gibi oksitler bulunur. Şekil 3.1'deki Ellingham Diyagramı ferrokrom üretiminde karşılaşılabilecek oksit oluşum reaksiyonlarına ait serbest enerjilerin sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini göstermektedir. Tablo 3.1 krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimlerini göstermektedir. Ellingham diyagramında görüldüğü üzere Al₂O₃ kromit spineli içerisindeki en kararlı oksit, Fe₂O₃ ise en kararsız oksittir. Bu da Fe₂O₃ ün kolaylıkla, Al₂O₃'ün ise güçlükle redüklenebileceğini göstermektedir. Ayrıca bir element, oksijen ile birkaç oksit oluşturuyor ise, bu elementin redüklenme eğilimi en düşük dereceli oksidine bağlı olacaktır. Çünkü düşük oksitler yüksek oksitlerden daha zor redüklenmektedir. Teorik olarak, daha kararlı oksit oluşturan bir element, daha az kararlı bir oksidin redükleyicisi olarak kullanılabilir. Bu faktörler göz önüne alındığında 1500 °C'nin üzerinde oksitlerin kararlılığı Al₂O₃ > MgO > SiO₂ > Cr₂O₃ > FeO > Fe₃O₄ > Fe₂O₃ şeklinde sıralanır. Buna göre demir ve krom oksitlerin üretiminde kullanılacak en uygun redükleyiciler karbon, silisyum ve alüminyumdur [43, 66-68].

Redükleyici olarak karbon kullanılması durumunda, oksitler aşağıdaki şekilde ve sıcaklıklarda redüklenebilir [43].





Şekil 3.1. Oksit oluşum reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri [43, 53].

Tablo 3.1. Krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimleri [43].

| | | | | | |
|------------------------------|---|--------------------|---------------|---------------------------------|-----------------------|
| $\text{FeO}_{(k)}$ | + | $\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $\text{Fe}_{(k)}$ | + $\text{CO}_{(g)}$ |
| ΔG°_T | = | 143930 | - | 147,86T (j) | (1227–1377 °C) |
| $\text{FeO}_{(k)}$ | + | $\text{CO}_{(g)}$ | \rightarrow | $\text{Fe}_{(k)}$ | + $\text{CO}_{(g)}$ |
| ΔG°_T | = | -16548 | + | 20,92T (j) | (1227–1377 °C) |
| $\text{Fe}_2\text{O}_{3(k)}$ | + | $3\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $2\text{Fe}_{(k)}$ | + $3\text{CO}_{(g)}$ |
| ΔG°_T | = | -446433 | - | 494,05T (j) | (1227–1392 °C) |
| $\text{Fe}_2\text{O}_{3(k)}$ | + | $3\text{CO}_{(k)}$ | \rightarrow | $2\text{Fe}_{(k)}$ | + $3\text{CO}_{2(g)}$ |
| ΔG°_T | = | -34999 | + | 12,3T (j) | (1227–1392 °C) |
| $\text{Cr}_2\text{O}_{3(k)}$ | + | $3\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $2\text{Cr}_{(k)}$ | + $3\text{CO}_{(g)}$ |
| ΔG°_T | = | 778015 | - | 509,74T (j) | (1227–1727 °C) |
| $\text{Cr}_2\text{O}_{3(k)}$ | + | $3\text{CO}_{(k)}$ | \rightarrow | $2\text{Cr}_{(k)}$ | + $3\text{CO}_{2(g)}$ |
| ΔG°_T | = | 296583 | - | 3,39T (j) | (1227–1727 °C) |
| $3\text{Fe}_{(k)}$ | + | $\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $\text{Fe}_3\text{C}_{(k)}$ | |
| ΔG°_T | = | 12134 | - | 11,42T (j) | (1227–1392 °C) |
| $3\text{Cr}_{(k)}$ | + | $\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $\text{Cr}_3\text{C}_{(k)}$ | |
| ΔG°_T | = | -89956 | - | 17,2T (j) | (1227–1727 °C) |
| $7\text{Cr}_{(k)}$ | + | $3\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $\text{Cr}_7\text{C}_{3(k)}$ | |
| ΔG°_T | = | -188698 | - | 18,54T (j) | (1227–1727 °C) |
| $23\text{Cr}_{(k)}$ | + | $6\text{C}_{(k)}$ | \rightarrow | $\text{Cr}_{23}\text{C}_{6(k)}$ | |
| ΔG°_T | = | -411287 | - | 38,54T (j) | (1227–1727 °C) |

3.3. Kromitin Karbotermik Redüksiyonu ile İlgili Çalışmalar

Seaton ve diğer araştırmacılar, sıcaklık artışının oksit/metal oranını azalttığını, bunun sonucu metal oluşumunun arttığını gözlemlemiştir. 1150 °C sıcaklıkta, demir oksitleri açısından en yüksek redüksiyon % 95 olurken metalleşme oranı % 80 olarak belirtilmiştir [69].

Lisniak ve Evseev, kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonunu detaylı olarak incelemişlerdir. 1050°C ile 1350°C sıcaklık aralığında değişik süre ve sıcaklıklarda yaptıkları deneylerde, farklı redükleyicilerin (odun kömürü ve grafit) etkileri incelenmişlerdir. Redüklenmenin 1050°C'de başladığını, 1100°C ve 1150°C sıcaklıklarında odun kömürünün grafitten daha yüksek redükleme hızı oluşturduğunu, 1350°C'de ise her iki redükleyici ile aynı redüksiyon hızları elde edildiğini belirtilmiştir. Ayrıca, redükleyicinin ve cevherin tane boyutundaki küçülmenin redüksiyon hızını artırdığını ifade etmişlerdir [70].

1000°C ile 1400°C sıcaklıkları arasında kromit cevherinin redüksiyonunun incelendiği bir başka çalışmada, redüksiyon reaksiyonlarının parçalı cevherde tanelerin yüzey tabakasında olduğu belirtilmektedir [71].

Barcza ve diğer araştırmacılar, CO'in kromit cevherleri için uygun bir redükleyici olmadığını fakat katı karbon varlığında nispeten hızlı redüksiyon hızları elde edildiğini belirtmektedirler. Bunun nedenini ise, redüksiyon ürününün kendisinin redükleyici olarak davranması ve karbonun redüksiyon ürünü ile taşınması şeklinde açıklamaktadırlar [72].

Kadanmetov, parça krom cevherlerindeki demir ve krom oksitlerin redüksiyonunun, başlangıçta yer alan çatlak ve gözeneklere bağlı olarak geliştiğini belirtmektedir [73].

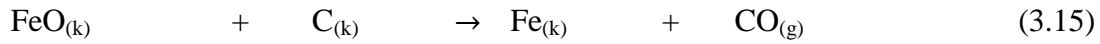
Healy ise yaptığı çalışmada Bird River, Transvaal, Zimbabwe Dyke ve Türkiye kromit minerallerini karbon ile kısmen redüklemiş ve redüksiyon sırasının Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$ ve $MgCr_2O_4$ şeklinde gerçekleştiğini belirtmiştir [74].

Barnes ve diğer araştırmacılar, metalleşme ve redüksiyon arasındaki bağıntının aşağıdaki faktörler nedeni ile lineer olmadığını belirtmektedirler:

a) Redüksiyonun ilk kademelerinde herhangi bir metalleşme olmaksızın Fe_2O_3 , FeO ' ya redüklenmektedir:



b) Üretilen 1 mol Fe için 1 mol CO açığa çıkarken FeO, Fe'ye redüklenmektedir.
(M=R+k₁):



c) Üretilen 1 mol Cr için 1,5 mol CO açığa çıkarken Cr₂O₃, Cr'a redüklenmektedir.
(M=2/3R +k₂)

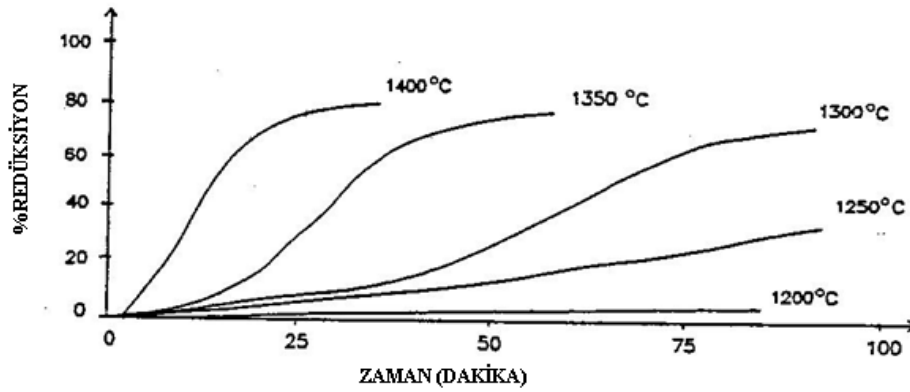


k₁ ve k₂ sabitlerinin sırası ile ferrik ve toplam demir miktarına bağlı olduğu, çünkü oksijenin tamamının uzaklaştırılmasının tam metalleşmeye karşılık geldiği belirtilmektedir [75, 76].

Cr / Fe oranları farklı iki ayrı kromit cevherinin karbon ile argon atmosferi altında 1100 °C - 1500 °C sıcaklık aralığındaki redüksiyon davranışını incelemiş olan Nafziger ve diğer araştırmacılar, ilk 15 dakikada en yüksek redüksiyon hızlarının elde edildiğini belirtmişlerdir. Dört ayrı redükleyici maddenin (kok tozu, odun kömürü, metalurjik kok ve petrol koku) kullanılan deneylerde artan sıcaklıklarda metalleşme miktarının da arttığının gözlemlendiği ifade edilmektedir. Ayrıca redüksiyon mekanizması yayılım kontrollü ise düşük Cr / Fe oranına sahip cevherlerde öncelikli olarak demirin redüklendiği belirtilmektedir [77].

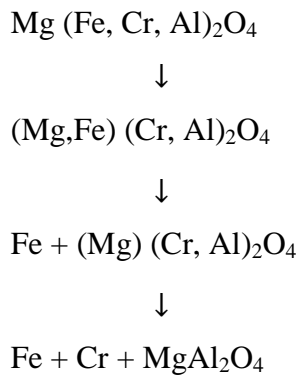
Vuuren ve diğer araştırmacılar, Ar ve CO atmosferleri altında aktifleştirilmiş karbon ile Fe₂CrO₄'ün redüksiyonunu incelemişler ve CO atmosferinin redüksiyon hızını artırdığını gözlemlemişlerdir. Çünkü reaksiyon entalpilerinin argon ortamında 197 kJ / mol ve CO ortamında ise 158 kJ / mol olarak belirlendiği ifade edilmektedir. FeCrO₄ ve (Fe_{0,4}, Mg_{0,6}) (Fe_{0,4}, Mg_{0,6})₂O₄ bileşimindeki sentetik kromitler ile yapılan redüksiyon deneylerinde, CO gazının redüksiyonu kolaylaştırdığını ve redüksiyon oranının karbon miktarına bağlı olduğunu belirtmektedirler [78].

Algie ve Finn, sıcaklığın artması ile redüksiyon oranının arttığını deneysel olarak göstermiştir (Şekil 3.2). -106+90 μm boyutundaki taneleri kullanarak yapılan deneyler sonucunda kısmen redüklenmiş malzemenin kimyasal ve optik incelemelerini yapan araştırmacılar, redüksiyonun üç kademede gerçekleştiğini vurgulamışlardır. Bu kademelerde $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ dönüşümü sırasında hiç metalleşme olmadığı, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$ dönüşümünün %4 - %5 redüksiyon oranlarında başladığı demirin yaklaşık %50'si redüklendiğinde ise kromun %60'ının redüklendiği belirtilmektedir. Ayrıca %70 redüksiyonda, ürünün $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ içerdiği ve karbonca doymuş olduğu ifade edilmiştir [79].



Şekil 3.2. -106+90 μm tane boyutuna sahip kromit spinelinin 1200 °C -1400 °C sıcaklık aralığında % redüksiyon- zaman değişimleri [79].

Bir kromit spineli için redüksiyon aşamaları genel olarak Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Kromit spinelinin genel redüksiyon aşamaları [54, 80, 81]

Murti ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 1150-1300°C sıcaklık aralığında farklı miktarlarda karbon içeren sentetik kromit karışımları ile redüksiyon çalışmaları yapmıştır. Kısmen redüklenmiş ürünlerin XRD analizlerini yaptıklarında Fe, Cr₂O₃, redüklenmemiş kromit, Cr₃O₄ ve grafit fazlarını tespit etmişler, karbür oluşumuna ise rastlamamışlardır. Sentetik krom oksidin karbon tarafından redüklenmesini ise demirin redüklenmesinin gerçekleştiği ilk aşamada oksijenin yüzeye difüzyonu ile kontrol edildiği şeklinde açıklamışlardır [55].

Soykan ve diğer çalışmacılar, redüksiyon mekanizması için, artan redüksiyon ile spinel fazın stokiometrisinin sabit kaldığı varsayımını temel almışlar ve dört kademe içeren bir mekanizma önermişlerdir [82]:

- a) İlk kademede kromitin yüzeyinde Fe³⁺ ve Fe²⁺ katyonlarının metalik demire ve hemen ardından Cr³⁺ katyonlarının Cr²⁺ ya redüksiyonu,
- b) Fe²⁺ ile Cr²⁺ katyonlarının bulunduğu yüzeyin altındaki kromit spinelinde Fe³⁺'nin redüksiyonu (tanenin merkezine doğru yayılım),
- c) Fe²⁺ katyonlarının yüzeye doğru yayılımını ve metalik hale redüklenmesi,
- d) Cr³⁺ katyonlarının redüksiyonu ve demirin tamamı redüklendikten sonra Cr²⁺ katyonlarının metalik hale dönüşümü, (MgAl₂O₄) spinelinin oluşumu.

Weber ve Eric, 1500°C'de yaptıkları çalışmada SiO₂'nin kromitin redüksiyonunu artırdığını ve oluşan curuf fazının spinel bileşenleri (özellikle Cr₂O₃) için bir çözücü gibi davrandığını belirtmektedirler. Redükleyici olarak kömür kullanıldığında da benzer sonuçları elde ettiklerini ve bunun nedenini ise, kül bileşiminin silikat - curuf fazı oluşturduğu şeklinde açıklamaktadırlar [83].

Demir ve Eric, 1600°C'da argon atmosferi altında Fe-Cr-C-Si içinde LG - 6 kromit spinellerinin redüksiyon kinetiğini incelemişler ve en yüksek %20 redüksiyon elde etmişlerdir [84].

Niayesh ve arkadaşı çalışmalarında, kromitin karbon ile redüksiyonunun bir gaz redüksiyon ara kademesi ile oluşabildiği, fakat kromitin katı hal redüksiyonunun tek

başına redükleyici bir gaz ile oluşamadığı ifade edilmiştir. İzotermal koşullarda, kromit peletlerinin üç kademedede redüklendiği gözlenmiştir:

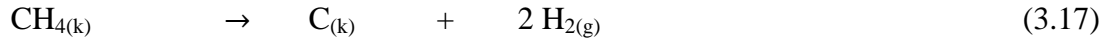
- a) Karbonun gazlaşması sonucu CO gazı oluşmakta ve bu gazın oluşum hızı, hız belirleyici kademe olarak yer almaktadır.
- b) CO'in oluşum ve tüketim hızları dengeye ulaşmakta ve oksit tanelerinin etrafında yoğun metalik faz oluşmaktadır.
- c) Ürün tabakasındaki yayınımlar, hızı kontrol eden mekanizma olmaktadır [56].

Neuschütz, 1200°C -1550°C sıcaklık aralığında TGA yöntemi ile redüksiyon hızlarını belirlemiş ve zamana bağlı olarak artan sıcaklık ile reaksiyon sırasının Fe-Cr-Si şeklinde oluştuğunu ifade etmiştir. Üç oksidin tam olarak metalleşmesi için 1550°C'da iki saatlik redüksiyon süresinin yeterli olduğu saptanmıştır. Ayrıca SiO₂ ilavesinin reaksiyon hızını artırdığı ve oluşan CrO için bir çözücü gibi davrandığı da belirtilmektedir. Böylece krom, CrO-SiO₂ eriyiklerinden kolayca metalik hale redüklenmektedir. Aynı çalışmada, reaksiyona girmemiş bölgelerin üzerinde kabuklar şeklinde katı ara ürünler oluştuğu ve böylece katı-hal yayınıminin redüksiyon mekanizması üzerinde etkili olduğu açıklanmaktadır. Neuschütz, taşınım prosesinin tüm reaksiyon hızı üzerinde önemli bir etkisi olması durumunda, daha küçük tane boyutu ile çalışıldığında redüksiyon hızının artacağını ve taşınım proseslerinin hızlanacağını ifade etmektedir [85].

Durusoy yaptığı çalışmada şark kromları konsantrasyonunun H₂ ve C ile redüksiyonu incelenmiştir. H₂ gazı ile kromit spinelinin redüksiyonunda düşük redüksiyon oranları elde edilmiş ve bunun nedeninin, yüksek MgO içeriğinin redüksiyonu zorlaştırdığı ifade edilmiştir. Spinelin redüklenebilirliğini artırmak için ilave edilen CaF₂'ün büyük oranda yarar sağlamadığı da gözlenmiştir. Petrol koku tozu ilave edilmiş peletlerde ise 1450°C ve 1500°C sıcaklıklarda %90 civarında Fe ve Cr metalleşmesi elde edilmiştir [86].

Bazı araştırmacılar, kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonunda inert atmosfer (Ar) yerine redükleyici gaz atmosferi (H₂, CH₄ ve CO) kullanarak redükleyici gaz ve

kromit arasında doğrudan veya katalitik reaksiyonlar oluşturmuşlardır. Örneğin metan, kromit ile doğrudan reaksiyona girmekte veya aşağıdaki reaksiyon sonucu karbon ve hidrojene parçalanmaktadır [87].



Tomoyuki Mori ve arkadaşları, krom oksidin karbotermik redüksiyonunu izotermal deneylerle incelemişlerdir. Redüksiyon oranı sıcaklığın artmasıyla birlikte artmıştır. 1200 °C ve 1400 °C sıcaklık aralığında Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ ve Cr dönüşümleri gerçekleşmiştir. Bu dönüşüm esnasında redüksiyonun direkt redüksiyonu, krom oksidin endirekt redüksiyonu, krom karbürün karbondioksit ile reaksiyonu gibi çeşitli tiplerde reaksiyonlarla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Redüksiyonun başlangıç aşamasında, direkt redüksiyonun, redüksiyon oranında daha baskın olduğunu belirtmişlerdir. Daha sonra ki redüksiyon aşamasında ise, grafit taneciklerinin üzerinde krom karbür tabakaları oluştuğundan dolayı, redüksiyon oranının yavaşladığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 1400°C' de çeşitli sürelerde redüksiyon oranlarını incelemişler, 300 saniyeye kadar olan sürede redüksiyon oranında hızlı bir artışın olduğunu (% 71'e kadar redüksiyon oranının çıktığını) bundan sonraki süre artışlarında redüksiyon oranında artış hızının diğeri kadar artmadığını belirtmişlerdir [88].

Kitada ve arkadaşları, vakum altında krom oksidin karbotermik redüksiyonunu incelemişlerdir. Vakum altında Cr₂O₃'in reaksiyonunda ilk olarak 1100 °C nin altında krom oksit ve karbon arasında arayüzey reaksiyonu ile krom karbürlerin oluşumu gerçekleşmekte, daha sonra 1200-1300 °C sıcaklıkları arasında krom karbür ve krom oksit arasındaki arayüzey reaksiyonu ile krom metali oluşmakta, 1300°C'nin üzerinde krom metali buharlaşmaktadır. Sonrasında, Cr₂O₃'ün Cr₇C₃ ya da Cr₂₃C₆'e dönüşme reaksiyonlarının mümkün olduğu ifade edilmiştir [89].

Katayama ve arkadaşları krom oksitin argon gazı ortamındaki karbotermik redüklenmesini 1263-1443 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişler ve tepkime sürecini, çekirdeklenme, hızlanma ve yavaşlamadan oluşan üç bölüme ayırmışlardır.

Çekirdeklenme bölümünde redüksiyon ürünlerinin çekirdeklenmesinin, hızlanma bölümünde Boudouard tepkimelerinin hızı kontrol eden adımlar olduğunu ve yavaşlama bölümünde tepkime hızının, CO ve CO₂ gazlarının göreceli olarak sıkışmış bir krom karbür tabakası arasında ters yönde yayılması ile denetlendiğini belirtmişlerdir [90].

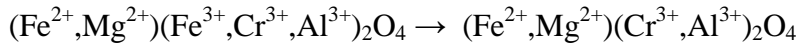
Shimoo ve arkadaşları da bir argon gazı ortamında karbotermik redüklenme tepkimesinin 1743 K den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve redüksiyon ergitmeleri davranışları üzerine çalışmışlardır. Krom oksidin tanecik boyutunun grafit tanecik boyutundan küçük olduğunda, ürün katmanı arasına katı-hal difüzyonunun hızı denetleyen tepkime adımı olduğunu, grafit tanecik boyutunun krom oksit tanecik boyutundan küçük olduğunda ise krom oksit taneciklerinin gaz boşluklarındaki yayılımın hızı denetleyen tepkime adımı olduğunu belirtmişlerdir[91].

Atasoy yaptığı çalışmada 1000-1500°C sıcaklıklarında farklı redükleyicilerin redüksiyon oranına etkilerini incelemiştir. Metalurjik kok, grafit ve petrol koku ile yaptığı çalışmada düşük sıcaklıklarda redükleyiciler arasında belirgin bir farkın olmadığını, 1300°C' ye kadar olan sıcaklıklarda metalurjik kokun grafitte göre daha iyi redüksiyon oranı verdiğini, 1300°C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise grafitin daha yüksek redüksiyon oranları verdiğini belirtmiştir [92].

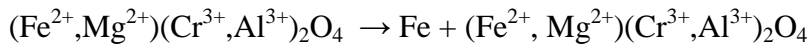
Chakraborty ve arkadaşları kromit cevherinin redüklenebilirliğine inert gaz akış hızlarının etkilerini incelemiştir. Yaptıkları araştırmada redüksiyon oranının belirli bir optimum akış hızına kadar arttığını, akış hızının bu optimum noktayı geçtikten sonra redüksiyon oranını azaltıcı bir etki yaptığını belirtmişlerdir [93].

Yoruç yaptığı çalışmada 950-1350°C sıcaklıklarda argon gazı altında tüp fırında farklı sürelerde Fethiye bölgesi krom cevherlerini reaksiyona tabi tutarak redüklemiştir. Yaptığı çalışmalarda redüksiyon oluşumunun dört ayrı kademe gerçekleştiğini belirtmiştir [94];

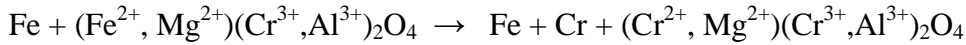
a) $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ redüksiyonu (%0-3,54 redüksiyon aralığında)



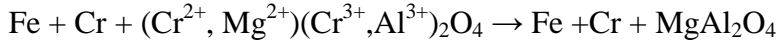
b) Metal çekirdeklerinin kritik bir büyüme oluşması (%3,54-5,75 redüksiyon aralığında)



c) Kritik büyüklükteki metal çekirdeklerinin metal kabuğu oluşuncaya kadar büyümesi (%5,75-20 redüksiyon aralığı)



d) Parça etrafında oluşan metal kabuğun kalınlığının artması ve metal fazının parçalanması (%20-100 redüksiyon aralığı)



Lin ve Chen, yapay kromit-demir cevherinin direkt redüksiyon kinetiğini izotermal ve izotermal olmayan yöntemlerle incelemişlerdir. Onlar krom-demir cevherinin direkt redüksiyon kinetiğinin üç aşamadan oluştuğunu belirtmişlerdir. İlk aşama reaksiyonun çekirdeklenme ve büyüme ile sınırlı olduğunu ve yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Yeni fazın oluşumundan sonra reaksiyonun bir faz reaksiyonu ile kontrol edildiğini bunların aktivasyon enerjilerinin en küçük ve reaksiyon hızının en yüksek olduğunu söylemişlerdir. Son aşamada ürün tabaka kalınlığı arttığını ve reaksiyon ürün tabakasındaki redükleyicilerin difüzyonu ile kontrol edildiğini ifade etmişlerdir. İzotermal ve izotermal olmayan metotların kinetik çalışmalarını karşılaştırdıklarında ana reaksiyon bölgesinde iki metotunda aynı olduğunu tespit etmişlerdir [95].

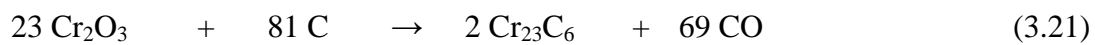
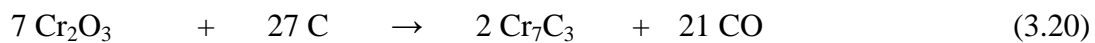
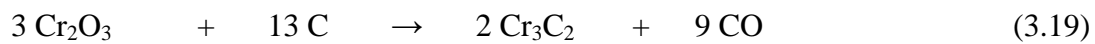
Reinke, kromit tanelerinin gerçekte düzensiz bir şekilde olduklarını, çatlaklar ya da tane sınırları içerdiklerini ve redükleyici olarak katı karbonun kullanılmasının kromit taneciklerinin redüksiyon mekanizmasını böyle geometrik ve termodinamik şartlar

altında belirlenmesinin tam doğru olmayacağını belirtmiştir. Bu yüzden belirli bir yoğunlukta, homojen ve tek fazlı kromit tanelerinden diskler hazırlamıştır. Bu hazırladığı diskleri yüksek bir sıcaklıkta (1200-1400°C) bir gaz redükleyici ile ve argon, CO ve H₂-CO atmosferinde grafitle redüklemiştir. 1200°C ve 1400 °C de argon ortamında grafit ile redüksiyonun CO ortamındaki grafitle redüksiyonundan daha yavaş olduğunu belirtmiştir [96].

Ataie ve arkadaşları, yüksek karbonlu ferrokrom-kromit kompozit peletlerinin katı faz redüksiyonunu 900-1350°C sıcaklıkları arasında incelemişler ve iki aşamalı bir redüksiyon mekanizması önermişlerdir. İlk aşamada aktivasyon enerjisinin 127,2 kJ/mol olduğunu ve kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilmesinin muhtemel olduğunu belirtmişlerdir. İkinci aşamada, reaksiyon ürün tabakasına karbonun katı hal difüzyonu ile hızın kontrol edildiğini ve bu aşamanın aktivasyon enerjisinin 93,1 kJ/mol olduğunu hesaplamışlardır. Redüksiyon işleminin yüksek sıcaklıkta olduğu gibi yüksek vakumda da daha iyi olduğu belirtilmiştir [97].

Chakraborty ve arkadaşları farklı iki krom cevherinin farklı redükleyicilerle 1173-1573 K'de redüklenebilme özelliklerini incelemişlerdir. Deneylelerinde "Friable Lumpy" ve "Hard Lumpy" cevherlerini kullanmışlardır. Ham petrol koku, zenginleştirilmiş kok (DVC) ve grafiti redükleyici olarak kullanmışlardır. Yaptıkları deneylerde demirin oksidin redüksiyonunun difüzyonla, kromun oksidin redüksiyonunun ise ya kimyasal reaksiyonla ya da çekirdeklenme ile kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Ham petrol kokunun indirgeyiciler arasında en etkili olduğunu grafitin ise en düşük olduğunu belirtmişlerdir [98].

Berger ve arkadaşları, Cr₂O₃'ün karbotermal redüksiyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada kromun sırasıyla;

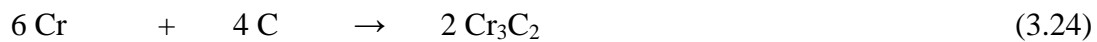


şeklinde karbürler oluştuğunu belirtmiştir [99].

Dawson ve Edwards, çözücü eritici fazın çok az miktarda ilave edildiği bir reaksiyon metodu denemişlerdir. Yaptıkları denemede, bu şekilde bir flaks kullanılmasının demir ve kromun metalleşmesinde %20'den fazla bir artışın meydana geldiğini, 1300°C'de 2 saat redüksiyonla demir oksidin redüksiyon oranının %90'ı geçtiğini ve daha önceki çalışmalarda 1450°C'nin üzerinde gerçekleştirilen krom metalleşmesine yakın bir değer elde edildiğini belirtmişlerdir [100].

Anacleto ve arkadaşları, 900°C ile 1200°C sıcaklıkları arasında CH₄-H₂-Ar gaz karışımlarını kullanarak krom oksidin krom karbürü (Cr₃C₂) % 100 redüksiyon oranına yaklaşan bir değerle gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Redüksiyon miktarı sıcaklık ve redükleyici gazlardaki metan miktarının artmasıyla artmıştır. Redükleyici gazlara karbon monoksit ilavesi, Cr₂O₃'ün redüksiyonunu güçlü bir şekilde yavaşlatmıştır. Hidrojen içeriğinin ise redüksiyon oranına hafif bir etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek miktarda metan içeren gazın redüksiyon oranı ve karbotermal redüksiyon karşılaştırılması redükleyici gazlarda yüksek karbon aktivitesinin grafitte göre daha etkin olduğunu göstermiştir [101].

Read ve arkadaşları tarafından krom oksidin metan-hidrojen gaz karışımıyla redüklenme çalışması yapılmıştır. Redüklemenin aşağıdaki aşamalardan geçerek gerçekleştiğini belirtmişlerdir [102].



Metal oksitlerin karbon ile redüksiyonu üzerinde yapılan çalışmalarda çoğunlukla, sıcaklığın artması, cevher ve karbon parça büyüklüklerinin azalması ile redüksiyon hızlarının ve metalleşme oranlarının arttığı belirtilmektedir.

BÖLÜM 4. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU

4.1. Giriş

Ostwald adlı bilim insanı, kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle ilgili olarak ortaya aşağıdaki tanımlamayı yapmıştır; “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir.” Alman bilim insanı Ostwald, mekanokimya terimini 1887 yılındaki çalışmalarında ilk defa kullanan kişidir. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur.

1920 den sonra mekanokimya konusunda daha fazla çalışma gözlenmektedir. 1928 yılında Pierce isimli bilim insanı, mekanokimyayı “fiziksel kimyada özelliklerin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi” olarak tarif etmiştir. Yazar, mekaniksel yollarla dağılım (dispersiyon) veya deflokulasyon oluştuğu, bu yüzden hemen hemen koloidal dağılım meydana geldiği için bu bilime mekanokimya terimini kullandığını ifade etmiştir. Bununla birlikte mekanik aktivasyonun kimyasal sonuçlara neden olabileceği henüz keşfedilmemiştir. İnsanlar tarafından sürtünme yoluyla ateşi elde etme benzeri birçok teşebbüs günümüze kadar yapılagelmiş, ancak kimyasal reaksiyonların mekaniksel yollarla başlatılabileceği konusundaki aydınlatıcı bilgiler Boldyrev isimli bilim insanı tarafından 1986 yılında da ortaya konmuştur [103].

4.2. Mekanokimyada Modeller ve Teoriler

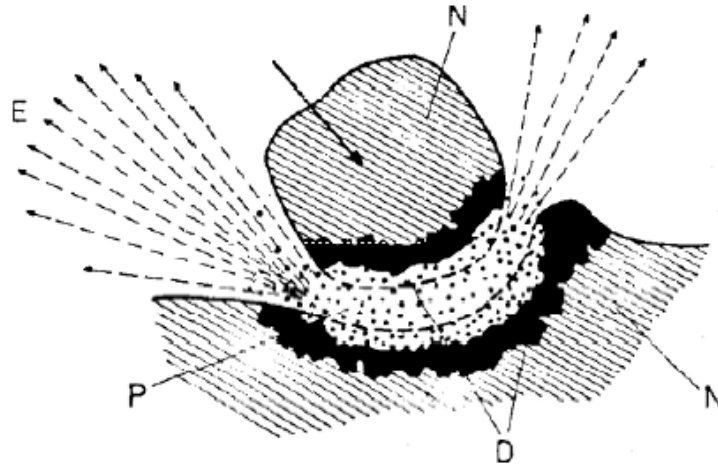
Mekanokimyadaki ortaya konan teoriler;

a) Sıcak nokta (Hot-Spot) teorisi

- b) Magma plazma modeli
- c) Küresel model
- d) Dislokasyon ve fonon teorisi
- e) Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi
- f) Kinetik model
- g) Impulse (tahrik) modeli
- h) Enerji denge teorisi
- i) Kıyaslama (analogy) teorisi

Sıcak nokta teorisinde, kimyasal reaksiyonların mekaniksel olarak başlamasının sebebinin, $10^{-4} - 10^{-3}$ sn'lik sürtünme prosesiyle yaklaşık $1 \mu\text{m}^2$ lik yüzeylerde 1000°C üzerinde sıcaklıklar oluşabildiğini, bunun da mekaniksel olarak tahrik edilmiş reaksiyonların nedeni olduğu ifade edilmiştir [103].

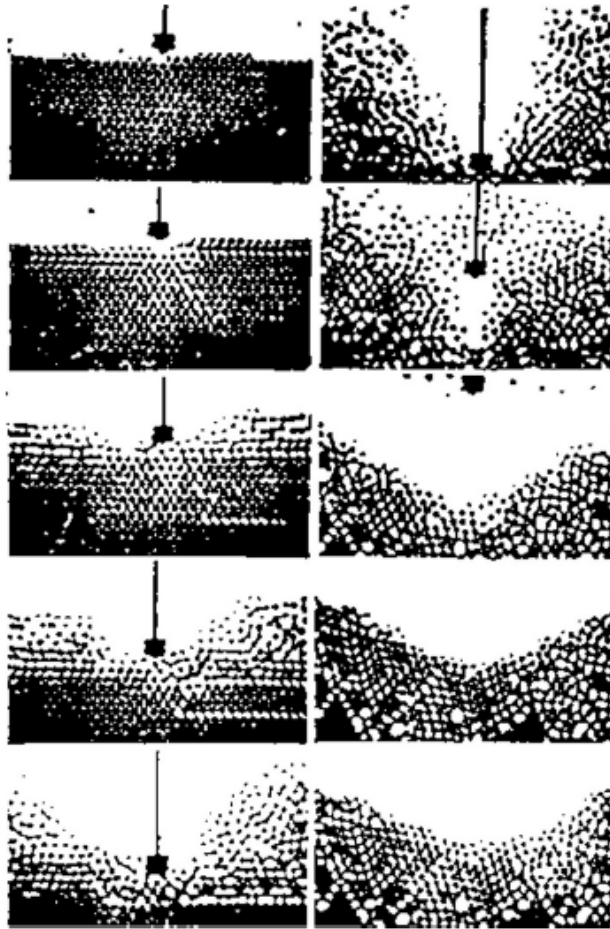
Mekanokimyadaki ilk model olan Magma – Plazma modeli Thiessen ve çalışma arkadaşları tarafından 1967 de ileri sürülmüştür. Bu modele göre çarpışan partiküllerin temas noktasında büyük miktarda enerji serbest kalmaktadır. Bu enerji, katı maddenin oldukça tahrik edilmiş parçacıkların (kısa zaman sürecinde elektron ve fotonlar) emisyonuyla (yayınımı) karakterize edilen özel bir plazmatik halin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Magma-Plazma modeli (E – exo-elektronlar, N – deforme olmamış katı, P – plazma, D – yüksek deforme olmuş yüzey tabakası) [5, 103, 104, 105]

Temas halindeki partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz olup lokal sıcaklıklar 10000 °C'nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, plazmada gerçekleşen reaksiyonları önemli şekilde tahrik edilmiş haldeki partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ayırt etmiştir. Bu düşünce, mekanik aktive edilmiş reaksiyonlarda, reaksiyonların tek bir mekanizmayla gerçekleşmediği sonucunu ortaya koymaktadır [5, 103-105].

Berlin'de 1983 yılında yapılan ilk mekanokimya konferansında Thiessen isimli bilim insanı, bir küresel modelle darbe geriliminin kademelerini göstermiştir (Şekil 4.2). Bu basitleştirilmiş modelle darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu hal, triboplazma olarak nitelendirilen çok küçük aralıklarla ve çok kısa sürelerle sınırlıdır. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açılarından geliştirilmiştir.



Şekil 4.2. Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri. (aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması) [103, 104]

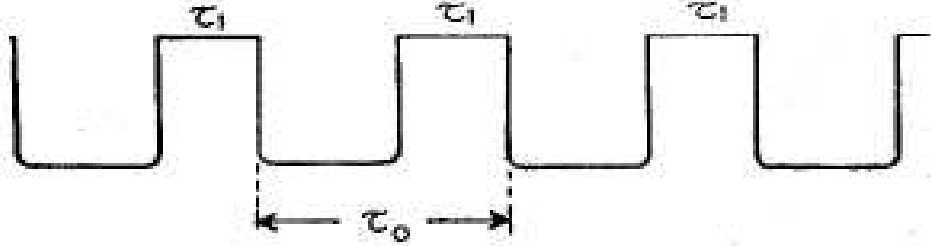
Dislokasyon terorisinde ortaya konan tez, katı maddelere uygulanan mekanik aktivasyonun dislokasyonları arttırdığı, bunların yüzeye doğru geldiği ve sonuçta kimyasal aktivitesi artmış yüzeyler oluştuğudur. Katı maddedeki dislokasyonların hareketi dislokasyonların diğer dislokasyonlarla, hatalarla, katkı maddeleriyle ve arayüzeylerle arasında gerçekleşen etkileşimler nedeniyle fononların oluşumuyla birlikte gerçekleşmektedir. Fonon teorisi katı maddelerin öğütmeyle düzensizleşmesinde fononların dağılımını, karşılıklı etkisini ve meydana gelmesini vurgulamaktadır.

Kısa ömürlü aktif merkezler teorisinde, mekanik işlem esnasında artan yeni yüzeyin $10^{-9} - 10^{-11}$ sn'lik termal tahrikte kararlı olmayacağı fikri yatmaktadır. Kararlılık için gerekli $10^{-4} - 10^{-7}$ sn'lik süreç esnasında kimyasal bağlar yeniden düzenlemeye eğilimlidirler. Kısa ömürlü merkezlerin bozulması aşırı enerjinin gevşemesiyle (hafifleme) ilişkilidir. Bu gevşeme, kimyasal bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyledir ancak kısa süreli merkezlerin etrafında bulunan moleküllerle etkileşimi, kimyasal olarak aktif ortamda gevşemenin sorumlusudur. Bu ekzotermik bir prosestir.

Kinetik modelde, katı maddenin dekompozisyon prosesi aktivasyona, deaktivasyona ve uygun kimyasal reaksiyona göre değerlendirilmektedir. İki sınır durumunu seçebilmektedir: bozunma ya gevşeme ve bağ yarıma prosesleriyle (örneğin termal dekompozisyon) ya da takibindeki kademelerle (örneğin ilk kademede ortaya çıkan ara ürünlerin transformasyonu) sınırlıdır. Mekanokimyasal etkilerin iki karakteristik özelliği saptanmaktadır: vuruş (pulse) hareketi ve hareketin lokal karakteri. Bu özellikler mekanik aktivasyonun kinetik modelinin temelini oluşturmaktadır.

Impulse (Tahrik) modelinin dayandığı temel fikir, katı maddeler üzerinde tahrik etkisine sahip olan değirmen bilyalarının katıyla temasta olduğu zamanla reaksiyon kinetiğinin tespit edilmesidir. Bu zaman toplam öğütme zamanından farklıdır ve tahrik esnasında sıcaklık artışıyla bağlantılıdır. Değirmenlerde gerilim alanlarının oluşumu ve gevşemesi, bir katının ardışık mekanik tahriklere maruz kalmasıyla düzenli aralıklarda meydana gelir. Bu tahriklerin şematik sunumu Şekil 4.3'de

verilmiştir. Her bir tahrik, işlem gören bölgede gerilim alanlarının varlığını ve çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal sonuçlara neden olan gevşemeleri karakterize etmektedir.



Şekil 4.3. Mekanik hareketin tahrik karakteri. (tahrikin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi) [103, 104].

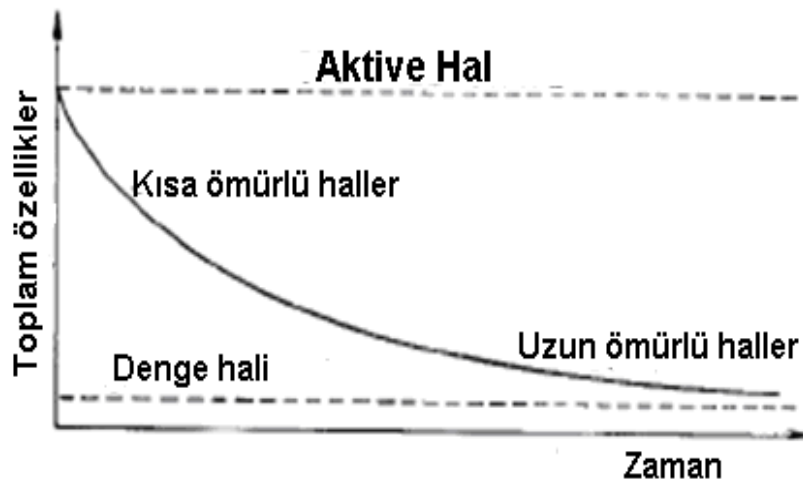
Enerji denge teorisinde farklı değirmen tipleri gibi değirmen parametrelerinin katıların kristal latislerinde karakteristik değişimlere neden olduğu ifade edilmiştir.

Kıyaslama (Analogy) modeli, değirmendeki enerji transferine dayanmaktadır. Kavram, birçok mineralde deneysel olarak kanıtlanmıştır ve katıların yapısal düzensizliğinin değişen enerjileri için mekanik hareketin bir tanımını kolaylaştırmıştır [103, 104].

4.3. Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon terimi, kimyasal olarak değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses olarak tariflenmiştir. Aktivasyon işlemi kompozisyon veya yapıda bir değişim sağlarsa bu bir mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu hızlandırır ancak bu reaksiyonun sürecine (gerçekleşme düzenine) etki etmemektedir. Butyagin adlı bilim insanı, mekanik enerjinin etkisine maruz kalan katının davranışını üç görüş açısından ele almıştır: yapısal düzensizlik, yapısal gevşeme ve yapısal değişkenlik. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktivitesine (reaksiyona girme kabiliyeti) aynı anda etki etmektedir. Mekanik aktivasyon, katı yapısındaki stabil değişimler nedeniyle reaksiyona girme yeteneğinde bir artış olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte yapısal gevşeme, mekanik aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Mekanik kuvvetlerin hareketine ara verildikten sonra yavaşça değişim gösteren haller

(yapısal hal) Lyachov (1993) tarafından tarif edilmiştir. Bu bilim insanı Şekil 4.4’de gösterildiği gibi, aktive olmuş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisini ortaya koymuştur. Bu grafikte eğrinin belirli bölümleri farklı karakteristik gevşeme sürelerindeki proseslerle ilişkilidir. Bu teoriyle gevşeme süresinin karakteristik reaksiyon süresinden daha küçük olduğu haller yoluyla aktive olmuş katıların reaktivitesine etki etme olasılığı bulunmamaktadır. Aksine bazı uzun ömürlü haller (örneğin yüzey alanı) reaksiyon süreci esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon çalışmalarının bir konusu olmalıdır.



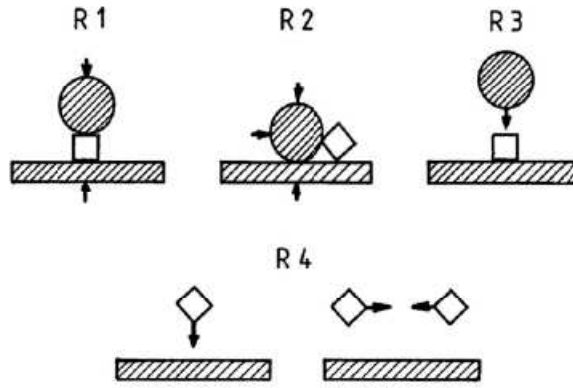
Şekil 4.4. Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi [103, 104].

Juhasz isimli bilim insanı, mekanik aktivasyon etkisi altındaki proseslerin primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılabilceğini ifade etmiştir. Primer proses (iç ve yüzey enerjisinin artışı, yüzey alanının artışı, katıların birbirleriyle yapışma enerjisindeki azalış) genellikle maddenin reaktivitesini arttırırken, sekonder prosesler (agregasyon, adsorbsiyon, yeniden kristallenme) aktive olmuş sistemlerde spontane olarak meydana gelir ve öğütme esnasında yada öğütme tamamlandıktan sonra görülebilir [103, 104].

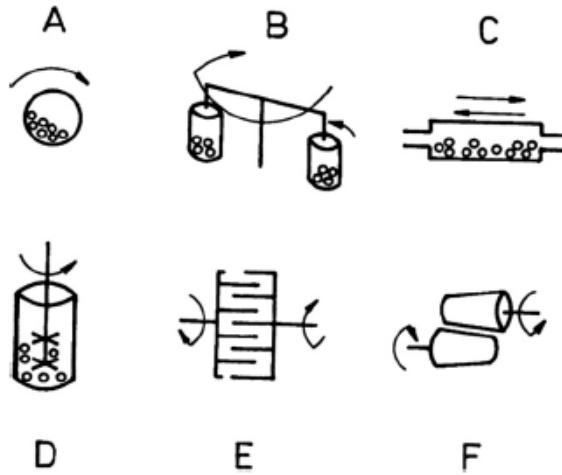
4.4. Öğütme Ekipmanları

Katıların boyut küçültülmesi enerji yoğunluklu ve oldukça verimsiz proseslerdir. Üretilen bütün elektriğin %5’i boyut küçültmede kullanılır. Geleneksel olarak ince

öğütme terimi (fine grinding) 100 μm boyut altı için kullanılmaktadır. 10 μm den daha küçük boyutlara öğütme işlemine de aşırı veya çok ince öğütme (ultra fine) terimi kullanılır. Mekanokimyadaki yüksek enerjili öğütme terimi ise daha çok uygulanan öğütme ekipmanının (değirmenin) karakteristiğini vurgulamak için kullanılmaktadır [103]. Enerji kıyaslamaları arasında özellikle yüksek enerjili öğütmede mekanik aktivasyonun bir formu olan plastik deformasyonla oluşturulan enerji önemlidir. Uygulanan temel gerilim tipleri Şekil 4.5’de gösterildiği gibi basma (sıkıştırma), yırtılma (aşındırma), darbe (çarpma) ve darbe (çarpışma) dir. Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip yüksek enerjili değirmenlerin kullanımını gerektirir. Yüksek enerjili öğütmede sıkça kullanılan değirmenler Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.5. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri. R1 – basma (sıkıştırma), R2 – yırtılma (aşınma), R3 – darbe (çarpma) ve R4 – darbe (çarpışma). [Taraflı alan değirmen duvarını, kare şarj malzeme kütlelerini ve küre öğütme ortamı kütlelerini sembolize etmektedir] [5, 103-106]

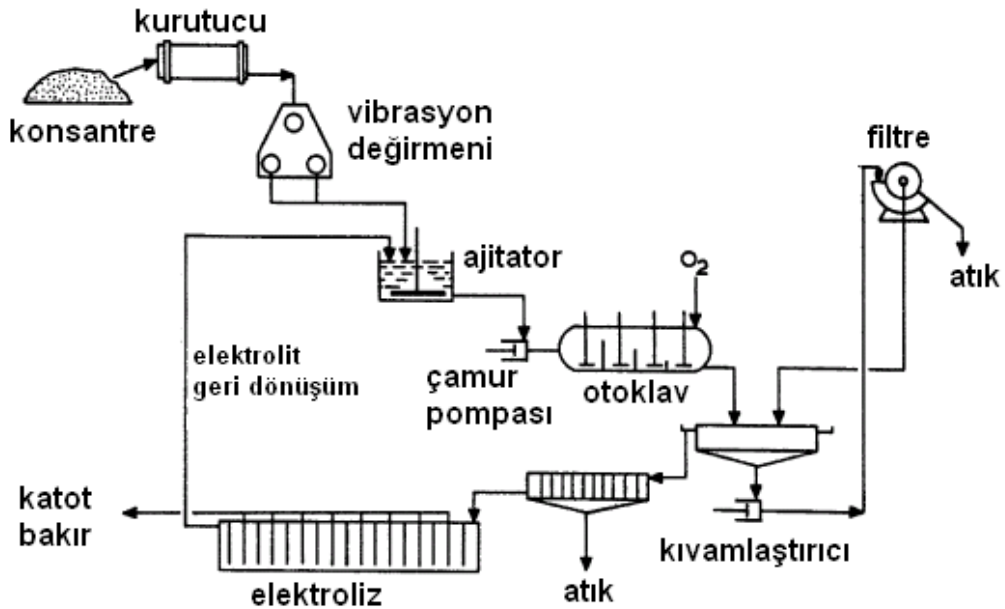


Şekil 4.6. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri. (A) Bilyalı değirmen, (B) Gezegenel değirmen, (C) Vibrasyonal değirmen, (D) Atritör – Karıştırmalı bilyalı değirmen, (E) Mil değirmen ve (F) Haddeli değirmen [5, 103-106]

4.5. Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları

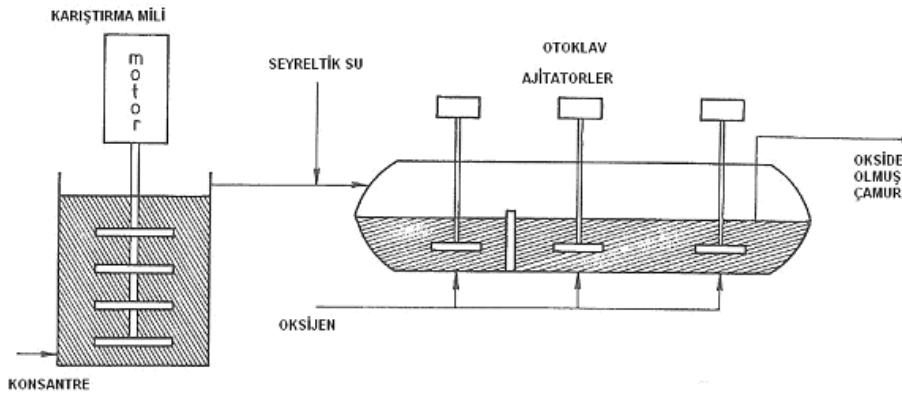
Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, suda çözünebilir maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 4.7). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakter özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20 ler seviyesindedir. Bu proste bakırın liç edilebilirliği, bir vibrasyon (titreşimli) değirmen vasıtasıyla mekanik aktive edilerek artırılmıştır. Kalkopirit konsantresinden bu yöntemle %96 civarında bakır kazanımı sağlanmıştır. 70 li yıllarda kullanımda olan bu prosteden yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir.



Şekil 4.7. Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması [5, 103-105,108].

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe gerçekleşir. İlk kademedan gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer. Activox prosesi, pentlandit konsantrinden nikelin liç edilebilirliğini arttırmada kullanılan bir metottur. Halen Batı Avustralya'da kullanılmaktadır. Proses ayrıca öğütülmüş sülfürlü minerallerde hapsolmuş altının serbest hale geçmesini sağlamada da kullanılmaktadır.



Şekil 4.8. Activox prosesinin şematik görünümü [5, 103, 104, 106]

Altın içeren bazı sülfürlü minerallerin siyanürleştirme liçi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine yoğun çalışmalar, eski Sovyetler Birliği'nde IRIGETMET prosesinde denenmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında siyanürleştirme süresinin azaldığı bulunmuştur. Öğütme işlemi önemlidir zira uzayan aktivasyon işlemiyle NaCN tüketimi de artmaktadır. Mekanik aktivasyon işlemi ile altın kazanımı %11 civarında artmış, siyanürleştirme prosesi kısalmıştır. İlginç olanı ise NaCN tüketiminde artma gözlenmemiştir.

1984 yılında Sunshine Mining & Refining Company isimli şirket, antimuan, bakır ve gümüş içeren sülfürlü kompleks cevherlerin hidrometalurjik işlemine yeni bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Bu çalışma, nitrik asit uygulamalı sülfürik asit oksijen basınç liçine dayanmaktadır. Bu işlem, tetrahidritin alkali liçinden sonra oluşan katı

atıktan gümüş ve bakır kazanımına izin vermektedir.

Yoğun bir laboratuvar ve pilot çalışmaları sonrasında madencilik ve metalurjik uygulamalar için uygun bir öğütme işlemi METPROTECH tarafından geliştirilmiştir. Çok sayıdaki altın yatakları, çok ince öğütme işlemine karşı dirençlidir. Bu proseste ise öğütme işlemi yapılacak besleme çamuruna siyanür ilavesi yapılmakta ve altının siyanürleştirilmesi değirmen içinde gerçekleştirilmektedir. Bu mekanokimyasal liç işlemi, altının bir kısmının doğrudan değirmende kazanılmasını sağlamaktadır. Bu faktör de siyanürle yapılan kimyasal liç işlemiyle altın kazanımı maliyetinde önemli avantaj sağlamaktadır. METPROTECH prosesinin ilk endüstriyel uygulaması 1988 yılında yapılmış, 1988-1998 yılları arasında Güney Afrika, Avustralya ve Yeni Zelanda da hizmete girmiştir.

1992 yılında Berlin Teknik Üniversitesi ile Slovakya Bilimler Akademisi ortaklaşa olarak yeni bir metodu test etmişlerdir. Bu yeni proses (MELT-Mechanochemical Leaching of Tetrahedrite) Slovakya'da yarı endüstriyel skaladaki atritörlerde denenmiştir. Bu proseste mekanokimyasal işlemler sonrasında konsantredeki antimuan miktarı %1'in oldukça altına indirilmiştir [5, 103, 104, 106, 108].

4.6. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar

Literatürde minerallerin ön işlem olarak mekanik aktivasyonu sonrası katı-sıvı reaksiyonlarına bol miktarda örnek bulunmaktadır. Balaz [109], bazı minerallerin mekanik aktivasyona tabi tutulduktan sonra gerçekleşen yapısal değişimleri ve hidrometalurjik işlemlere etkileri özetlemektedir.

Katı-katı reaksiyonları üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Örnek olarak, Welham [110] mangan cevherinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktivasyonla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek redüksiyon hızlarının sağlandığını ifade etmişlerdir.

Erdemoğlu da [111], selestit mineralinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktive edilmemiş Selestit–kok karışımının 700-1200°C sıcaklık aralığındaki kavurma sonrasında %40-50 aralığında bir ağırlık kaybı söz konusu olurken, mekanik aktivasyona tabi tutulması sonrasında 500°C’deki kavurma sonrasında aynı aralıkta ağırlık kaybı elde edilmiştir.

Karbasi ve diğerleri [112], mekanik aktive edilmiş hematit–karbon–bakır karışımının karbotermik redüksiyonunu çalışmıştır. 1000-1100°C aralığında gerçekleşen redüksiyonun, mekanik aktivasyon sonrasında redüksiyon sıcaklığının 200°C’den fazla düştüğünü ortaya koymuşlardır.

Ali ve Basu [113], yüksek enerjili öğütme ile endüstriyel ferrotitanyumun grafitle karbotermik redüksiyonu ile titanyum karbür üzerine çalışmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri mekanik aktivasyon sayesinde geleneksel karbotermik redüksiyonda kullanılan sıcaklıktan (1700-2000°C) daha düşük sıcaklıklarda (1000°C) titanyum karbür oluşumunu gerçekleştirmişlerdir.

Xi ve arkadaşları, mekanik aktive edilmiş alüminayı kullanarak karbotermal redüksiyonla Aluminyum nitrür (AlN) üretimi üzerine çalışmışlardır. Öğütülmemiş alümina kullandıklarında karbotermal redüksiyon reaksiyonunun tamamlanması için 1600°C’den daha yüksek bir sıcaklık gerektiği, buna karşılık 20 saatlik yüksek enerjili öğütme sonrası karbotermal redüksiyon reaksiyonunun 1100°C’nin altına düştüğü ifade edilmiştir [114].

Xiang ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak nano boyutta (>100 nm) anatase ve nano boyutta amorf karbon karası kullanmışlar, bu karışımı yüksek enerjili değirmende öğütmişlerdir. Daha sonra CRN (karbotermal redüksiyon-Nitrüdasyon) reaksiyonu ile titanyum karbonitrür üretmeye çalışmışlardır. Çalışmaların sonucunda titanyum karbonitrür sıcaklığının 1300°C’den 1150°C’ye ve oluşum süresinin de 4 saatten 2 saate düştüğünü tespit etmişlerdir [115].

Ren ve arkadaşları, anatase-TiO₂'in grafitle karbortermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkilerini incelemişlerdir. Mekanik aktivasyonun TiO₂'nin TiC'e redüklenmesini yaklaşık 500°C düşürdüğünü aynı zamanda redüksiyon süresinde 1-2 saat kısalttığını belirtmişlerdir [116].

Naiheng ve arkadaşları, ticari Al ve Ti karışımlarının aktif karbon ile redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkilerini incelemişlerdir. Al, Ti ve karbon karışımlarının yüksek enerjili değirmenle öğüttükten sonra yaptıkları redüksiyon çalışmalarında öğütme süresinin artışına bağlı olarak aktivasyon enerjisinin ve redüksiyon sıcaklığının düştüğünü belirtmişlerdir [117].

Welham, mangan cevherinin karbotermik redüksiyonuna aktivasyonun etkilerini incelemiştir. Normal koşullarda mangan cevherinin redüklenmesi 800°C'de 30 dakikada gerçekleşirken, 10 saatlik öğütme sonrasında 600°C'de 30 dakikada aynı redüksiyonun gerçekleştiğini belirtmiştir [118].

Sonuç olarak, mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal işlemler sadece ekstraktif metalurjide değil, ayrıca malzeme biliminde, seramik sistemlerinde, kömür endüstrisinde, inşaat sektöründe, ziraatta, kozmetikte ve atıkların işlenmesinde kullanılmaya başlanmış ve bu konularda araştırmalar yapılmaya gelmiştir [105].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kromit Konsantresinin ve Redükleyicilerin Temini

Muğla-Fethiye bölgesi içerisinde Sazlık, Kazandere, Ilıkdere, Karadoru ve Andızlık adı verilen ocaklardan çıkarılan kromit cevheri, kara nakil araçları ile Fethiye-Karagedik mevkiinde kurulu bulunan Etibank Üçköprü Maden İşletmesi Karagedik Konsantratörü'ne getirilmekte ve tane küçültme işlemleri ile birlikte zenginleştirme işlemlerine de tabi tutulmaktadır. İşletmede yapılan işlemler sonrasında elde edilen kromit konsantresi, konsantre toplama havzasına aktarılmakta ve buradan da deniz taşımacılığı ile Antalya Ferrokroma nakli yapılmaktadır.

Karbotermal redüksiyon işlemlerinde kullandığımız kromit konsantresi Etibank Üçköprü Maden İşletmesi Karagedik tesisinden alınmış, halkalı değirmende 200 mesh elek altına indirilmiştir.

Redükleme işlemlerinde kullanılan grafit, Kırıkkale Makine Kimya Endüstrisi (M.K.E) Ağır Silah ve Çelik Fabrikası'ndan temin edilmiş olup kullanılmış ve ıskartaya çıkmış ark fırını elektrodlarıdır. Diğer redükleyici malzeme olan metalurjik kok ise Ereğli Demir ve Çelik Fabrikalarından temin edilmiştir.

5.2. Karakterizasyon İşlemleri

Kromit konsantresinin kimyasal analizi Kümaş A.Ş de yaş analiz yöntemiyle yapılmıştır. Kromit numunelerinin ve karbotermal redüksiyon ürünlerinin X-Işını difraksiyon analizi (XRD) Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarındaki Rigaku Ultima X-Işını Difraktometresi ile Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

Numunelerin ve karbotermal redüksiyon ürünlerinin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve ürünlerin SEM-EDS analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır.

Numunelerin yüzey alanı analizi (BET) Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan Gemini 2360 Sorption (Micromeritics, USA) cihazında düşük sıcaklık azot adsorbsiyon metodu ile yapılmıştır.

Kromitin karbotermal redüksiyonunda kullanılacak redükleyicilerin grafitin ve metalurjik kokun termal davranışını incelemek amacıyla termal analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarındaki TA marka Q600 model simultane termal analiz cihazında, hava atmosferinde 1400°C ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında yapılmıştır.

Kromit+redükleyicilerin (aktive olmamış kromit+grafit,15 dakika aktive olmuş kromit+grafit, 30 dakika aktive olmuş kromit+grafit, 60 dakika aktive olmuş grafit+kromit, aktive olmamış kromit+metalurjik kok, 15 dakika aktive olmuş kromit+metalurjik kok, 30 dakika aktive olmuş kromit+metalurjik kok, 60 dakika aktive olmuş grafit+metalurjik kok) termal davranışları, yine aynı bölümdeki üstte adı geçen cihazda, argon atmosferinde 1400°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

5.3. Mekanik Aktivasyon İşlemleri

Kromit konsantresi Şekil 5.1'de gösterilen gezegensel değirmende sırasıyla 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. 250 ml'lik volfram karbür (WC) kabı içinde 40 adet 10 mm çaplı WC bilyeler kullanılmıştır. Bilya/Numune ağırlık oranı 20 olarak seçilmiştir. Öğütme hızı 600 devir/dakika'dır. Öğütme işlemleri kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen

5.4. Karbotermal Redüksiyon İşlemleri

Kromitin grafitle ve metalurjik kokla olan karbotermal redüksiyon çalışmaları 108M111 nolu Tübitak projesi kapsamında alınmış olan yatay tüp fırında (Şekil 5.2), argon atmosferi altında, farklı sıcaklıklarda (1100, 1200, 1300 ve 1400°C) ve farklı sürelerde (30, 60 ve 120 dakika) gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda alümina pota kullanılmıştır.

5.5. Redüksiyon Oranlarının Tespiti

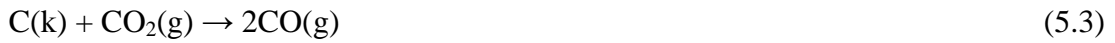
Kromitte bulunan redüklenebilir oksitler göz önüne alınarak kromitin potansiyel redüklenme derecesi tespit edilebilir. Kromitin redüklenme derecesi için kullanılan genel denklem,

$$\%R = \frac{\text{Giderilen Oksijen Kütlesi}}{\text{Giderilebilecek Oksijen Kütlesi}} \times 100 \quad (5.2)$$



Şekil 5.2. Redüksiyon çalışmalarında kullanılan tüp fırın (maksimum 1600°C)

Boudouard reaksiyonu,



şeklinde olup CO_2 , karbonla temas halinde olduğunda 750°C 'nin üzerinde CO 'e dönüşmektedir. Bu nedenle aşağıdaki reaksiyonlar sayesinde redüksiyon olayı gerçekleşmektedir;



veya



Yine takip eden reaksiyon;



Mevcut reaksiyonlardan anlaşılacağı üzere redüksiyon esnasında her 28 gramlık ağırlık kaybı, 1 mol karbon monoksit oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle redüksiyon esnasındaki kütle kaybı miktarı, redüksiyon esnasında ortaya çıkan karbon monoksit miktarını göstermektedir. Bu değer de redüklenecek oksitlerden uzaklaşan (giden) oksijen miktarıyla, dolayısıyla redüksiyon derecesi ile doğrudan orantılıdır. Toplam redüklenabilir oksitlerden giden oksijen miktarı, reaksiyon stokiometrisi göz önüne alınarak ortaya çıkan karbon monoksitten hesaplanabilmektedir. Buna göre toplam oksijen kaybı aşağıdaki denklem vasıtasıyla redüksiyon derecesine dönüştürülmektedir;

$$\%R = \frac{16}{28} \frac{CO_{MEYDANA GELEN}}{RO_{TOPLAM}} \times 100 \quad (5.7)$$

Bu denklemde %R redüksiyon derecesi, $CO_{MEYDANAGELEN}$ ise kromitin redüktan ile karışımından üretilen karbon monoksitin toplam ağırlığı, yani sistemdeki ağırlık kaybıdır. RO_{TOPLAM} kromitteki redüklenabilir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarıdır [5, 43, 49, 54, 64, 77].

5.6. Metalleşme Miktarının Hesaplanması

5.6.1. Ürünlerin çözeltiliye alınması

Redüksiyon işlemi sonrasında oluşan ürünlerin metalleşme miktarlarını hesaplamak için numuneler 100 ml. %20'lik H_2SO_4 ile yarım saat kaynatılır. 5 ml HF (florik asit) kaynayan çözeltilinin üzerine ilave edilir ve yarım saat daha kaynatılır (Çözelti hacminin sabit kalması için kaynama esnasında zaman zaman su ilavesi yapılır). Sonrasında hacim 150 ml.'ye su ile çıkartılır ve 20 ml %4'lük borik asit ilave edilir, kaynayanaya kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra filtre edilen çözeltilerin hacmi 250 ml.'ye tamamlanır [43, 54, 119, 120, 122].

5.6.2. Çözeltide demir analizi

Bir erlene, demir analizi yapılacak çözeltiden 50 ml. alınarak üzerine 100 ml. su ilave edilir. Çözeltinin pH değeri 2-2,5 aralığına (pH değerini yükseltmek için NaOH çözeltisi, pH düşürmek için HCl kullanılır) getirilir. Çözeltiye %2'lik hazırlanmış (2 g madde +100 ml. su) 5-sülfosalisilik asit indikatörü ilave edilir. 0.02 M EDTA çözeltisi ile vişne rengi kaybolana kadar titre edilir. 1 mol EDTA 1 mol Fe' e eşittir. Dolayısıyla harcanan EDTA miktarı bize örnek aldığımız çözeltideki Fe miktarını verecektir. Buna göre Fe miktarı aşağıdaki formüle göre hesap edilir [43, 54, 119-121].

$$\text{Fe miktarı (mg/mL)} = (V \times 0.56 \times 1000) \times m \quad (5.8)$$

V, Harcanan EDTA çözeltisinin hacmi, m ise alınan örnek miktarını belirtir.

5.6.3. Çözeltide krom analizi

Daha önceden 250 ml. hazırlanmış çözeltiden 10 ml. numune alınır saf su ile 350 ml. hacme seyreltilir. pH değeri H₂SO₄ ile (5-10 ml.) sıfıra yakın bir değere getirilir. Üzerine 5 g/l olacak şekilde önceden hazırlanmış 10 ml. AgNO₃ çözeltisi ilave edilir. Daha sonra 15 g/100 ml. olacak şekilde hazırlanmış 10 ml. (NH₄)₂S₂O₈ çözeltisi ilave edilir. Bu ilaveler yapıldıktan sonra çözelti kaynama noktasına getirilip burada 10 dakika bekletilir. Çözeltiye 5 ml. HCl (1 birim HCl ile 3 birim suyun karışımı) çözeltisi ilave edilir. Tekrar 10 dakika süreyle kaynatılır ve sonrasında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye 5 ml. % 85'lik H₃PO₄ çözeltisi ilave edilir. Çözeltiye 50 ml (NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O çözeltisi ilave edilir (çözelti önceden 0,1 N şeklinde hazırlanmalı). Son olarak 0,1 N KMnO₄ çözeltisiyle titrasyon yapılır ve sarf edilen miktar kaydedilir ve aşağıdaki formüle göre % Cr miktarı hesaplanır [43, 54, 119-121].

$$\%Cr = \frac{17,3x(A-B)0,1x2}{T} \quad (5.9)$$

A: Sarf edilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ferroamonyum sülfat) miktarı (deneylerde 25 ml alındı).

B: Sarf edilen KMnO_4 (potasyum permanganat) miktarı.

5.6.4. Metalleşme yüzdesinin tespiti

Karbotermal redüksiyon sonrası kromit spinelindeki demir ve kromun metalleşme miktarları yaş analizler sonrasında elde edilen veriler kullanılarak denklem (5.10) ve denklem (5.11) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{Cr}_{\text{metalleşme}} = \frac{\text{Cr}_{\text{çözültideki}}}{\text{Cr}_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (5.10)$$

$$\% \text{Fe}_{\text{metalleşme}} = \frac{\text{Fe}_{\text{çözültideki}}}{\text{Fe}_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (5.11)$$

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Kromit Konsantresinin Karakterizasyonu

6.1.1. Kromit konsantresinin kimyasal analizi

200 mesh altındaki kromit numunelerinin kimyasal yaş analizi Kümaş A.Ş. de yapılmıştır. Kromit konsantresinin yaş analizi sonucunda elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6. 1. Fethiye bölgesi kromit konsantresinin kimyasal analizi (200 mesh altı)

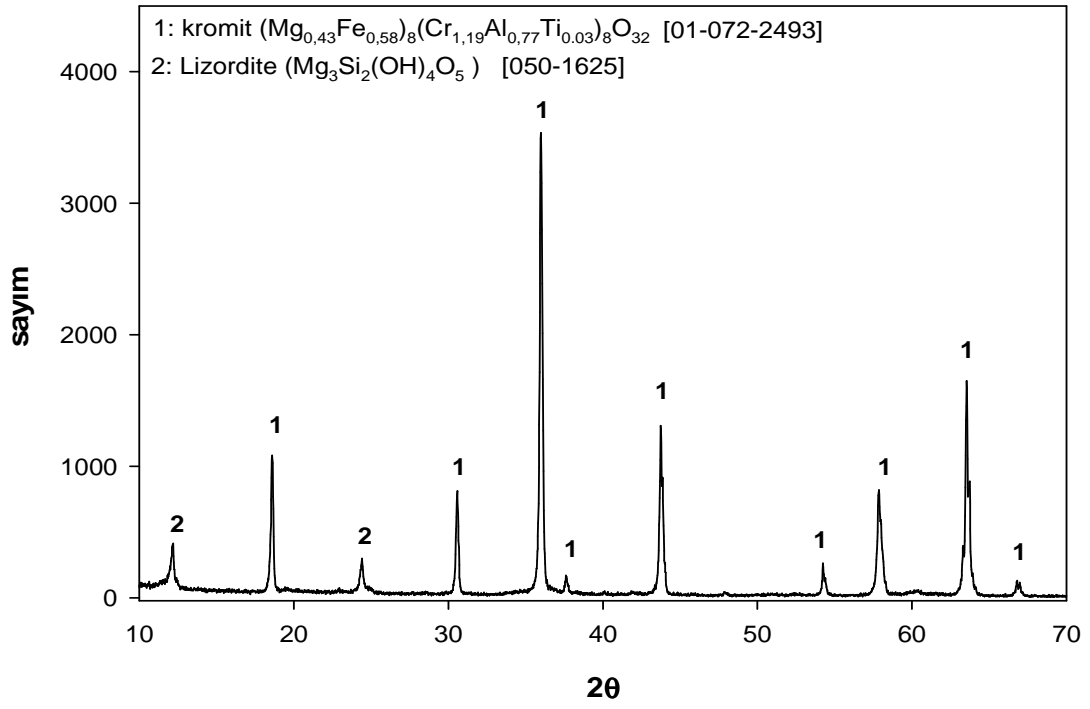
| Bileşen | Cr ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO | Ateş kaybı |
|-----------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|------|------------|
| % Ağırlık | 46,72 | 5,57 | 1,82 | 13,33 | 15,3 | 15,2 | 0,21 | 1,85 |

6.1.2. Kromit konsantresinin faz analizi

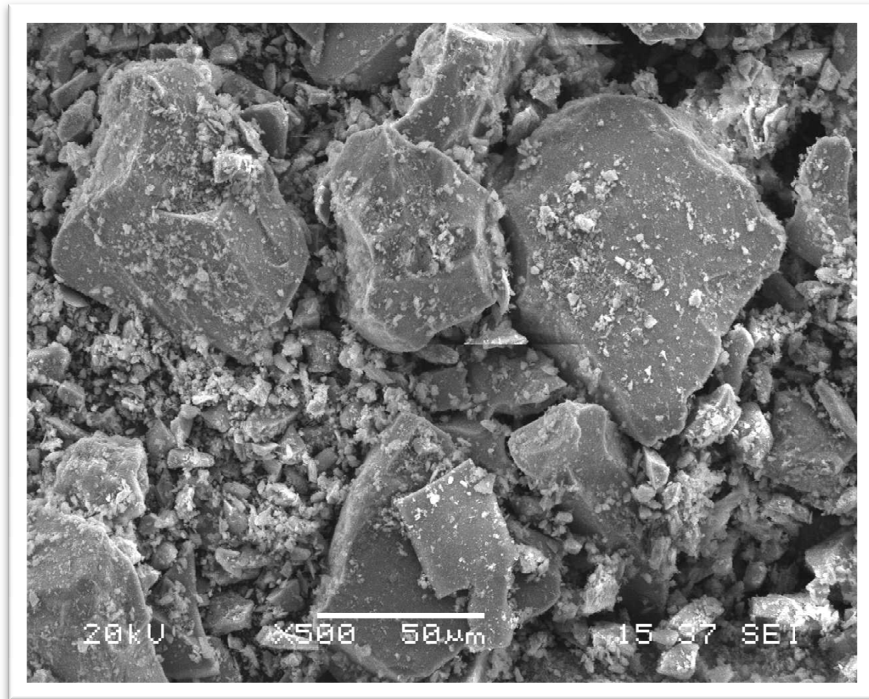
Şekil 6.1’de kromit konsantresinin 2θ=10-70° aralığında X-ışını difraksiyon analizi verilmiştir. X-ışını difraksiyon analizinde kromit ve bir miktar lizardite pikleri tespit edilmiştir.

6.1.3. Kromit konsantresinin taramalı elektron mikroskopisi analizi

200 mesh elek altındaki kromitin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüsü Şekil 6.2’de verilmiştir. Kromit konsantresinin partikül boyutlarının genelde 50 mikronun üstünde olduğu ve partiküllerin homojen bir şekilde dağılmadığı gözlenmiştir.



Şekil 6. 1. Kromit konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6. 2. Kromit numunesinin SEM görüntüsü

6.2. Kromit Konsantrasyonunun Mekanik Aktivasyon Sonrası Karakterizasyonu

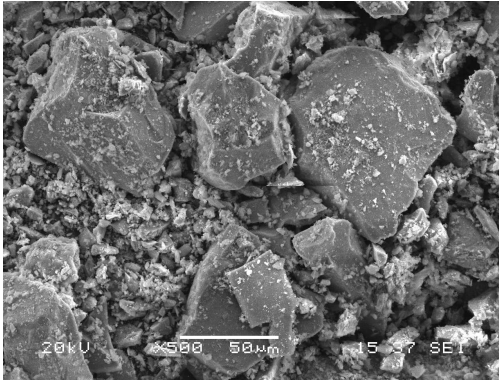
6.2.1. SEM ve elementel haritalama analizi

Orijinal ve çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitin tarama elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri Şekil 6.3’de verilmiştir. Aktive edilmemiş kromitte partikül boyutlarının genelde 50 mikronun üstünde olduğu, 60 dakikalık aktivasyon sonrası partiküllerin 20 mikronun altına indiği, aktivasyon süresinin 120 dakika olması durumunda partiküllerin 10 mikron altına düştüğü gözlenmiştir.

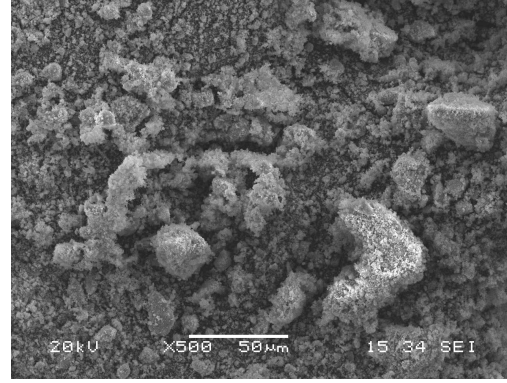
Orijinal kromitin elementel haritalama (mapping) analizi Şekil 6.4’de, mekanik aktive edilmiş kromitin elementel haritalama analizi Şekil 6.5’de verilmiştir. Bu iki şekilden gözlenebilen en önemli husus, kromit partikülleri içinde bulunan krom ve diğer elementlerin aktivasyon sonrası partikül boyutlarının çok küçük hale gelmesi nedeniyle daha homojen bir dağılım göstermesidir.

6.2.2. X- ışınları difraksiyon analizi ve amorlaşma miktarının tespiti

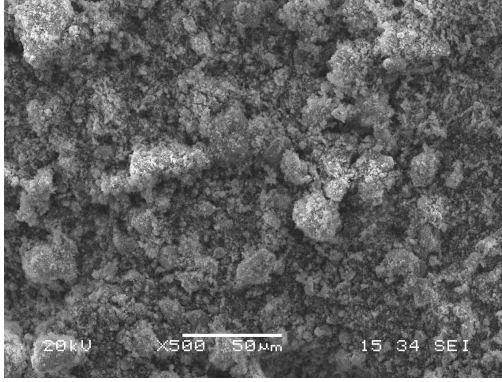
Şekil 6.6’da farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitin $2\theta=0-60^\circ$ aralığında X-ışını difraksiyon analizi verilmiştir. Aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş kromitin XRD pikleri karşılaştırıldığında mekanik aktivasyon sonrası kromite ait bütün difraksiyon piklerinin kısaldığı açıkça görülmektedir. Literatürde [104, 123, 124] mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinin amorlaşmasına neden olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyonun dislokasyon miktarını ve bununla birlikte iç gerilimleri arttırdığını, bu durumun da uzun mesafeli latis periyodikliğini azalttığı ifade edilmiştir. Bu durum metastabil bir amorf faz oluşumu olarak değerlendirilmiş sonuçta öğütme sonrası XRD paternlerinde azalma ve kaybolmalarının gerçekleşeceği belirtilmiştir [125, 126].



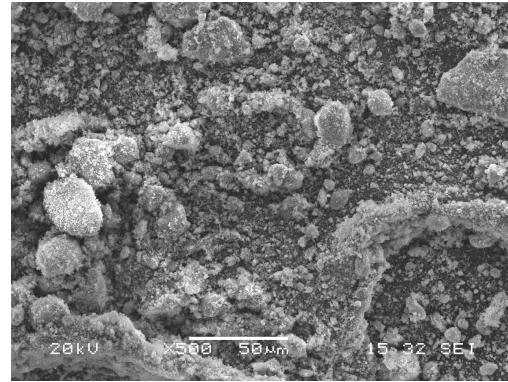
a) aktive olmamış



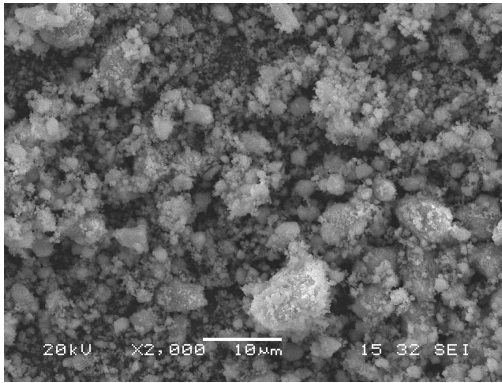
b) 15 dakika aktive edilmiş



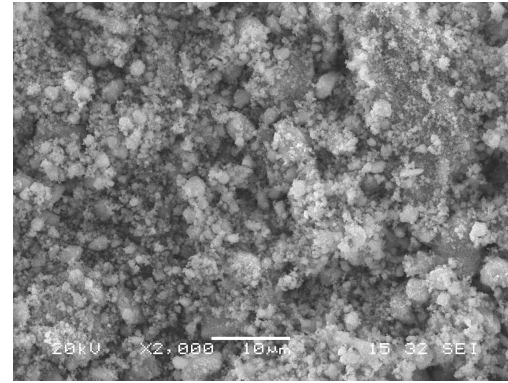
c) 30 dakika aktive edilmiş



d) 60 dakika aktive edilmiş

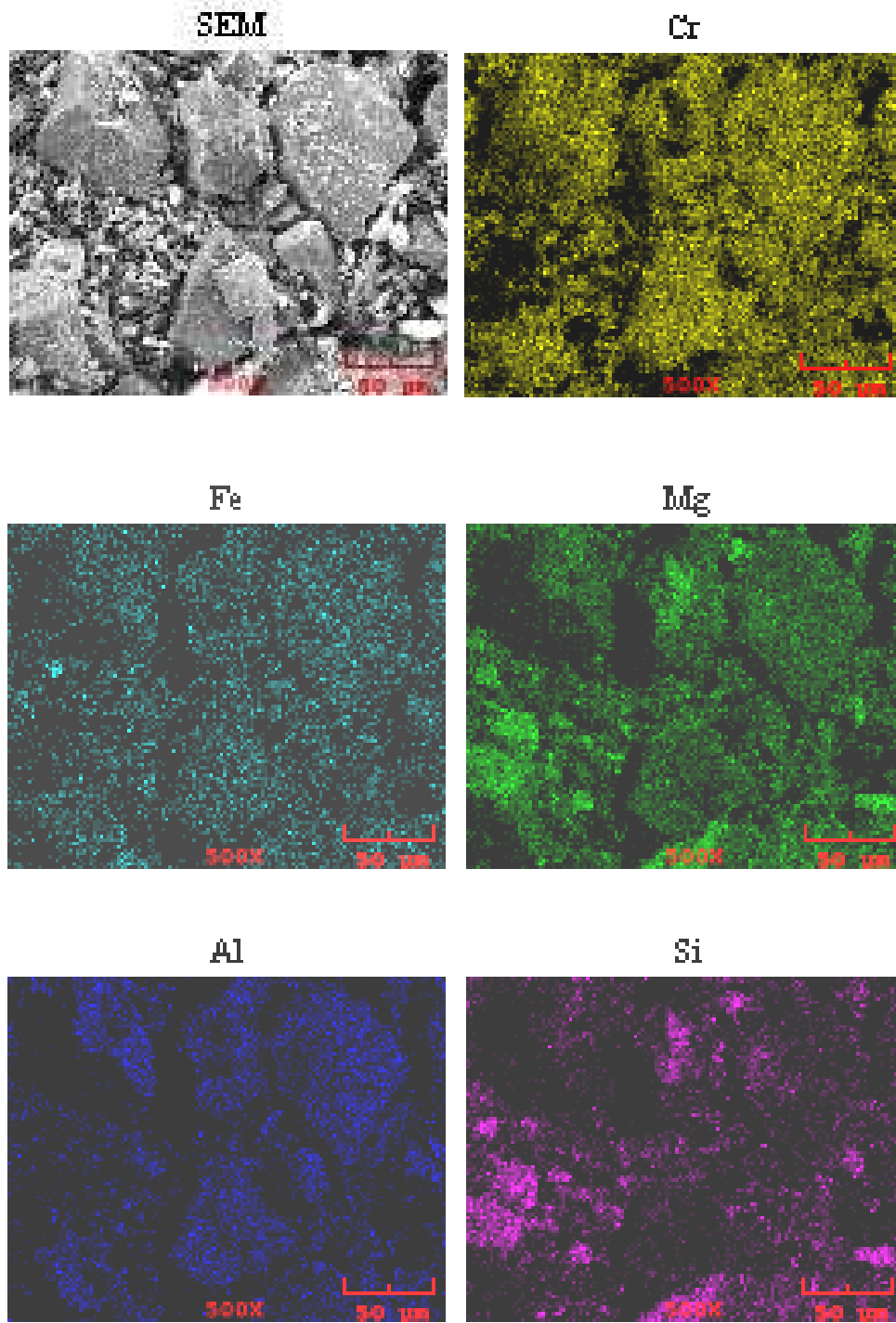


e) 90 dakika aktive edilmiş

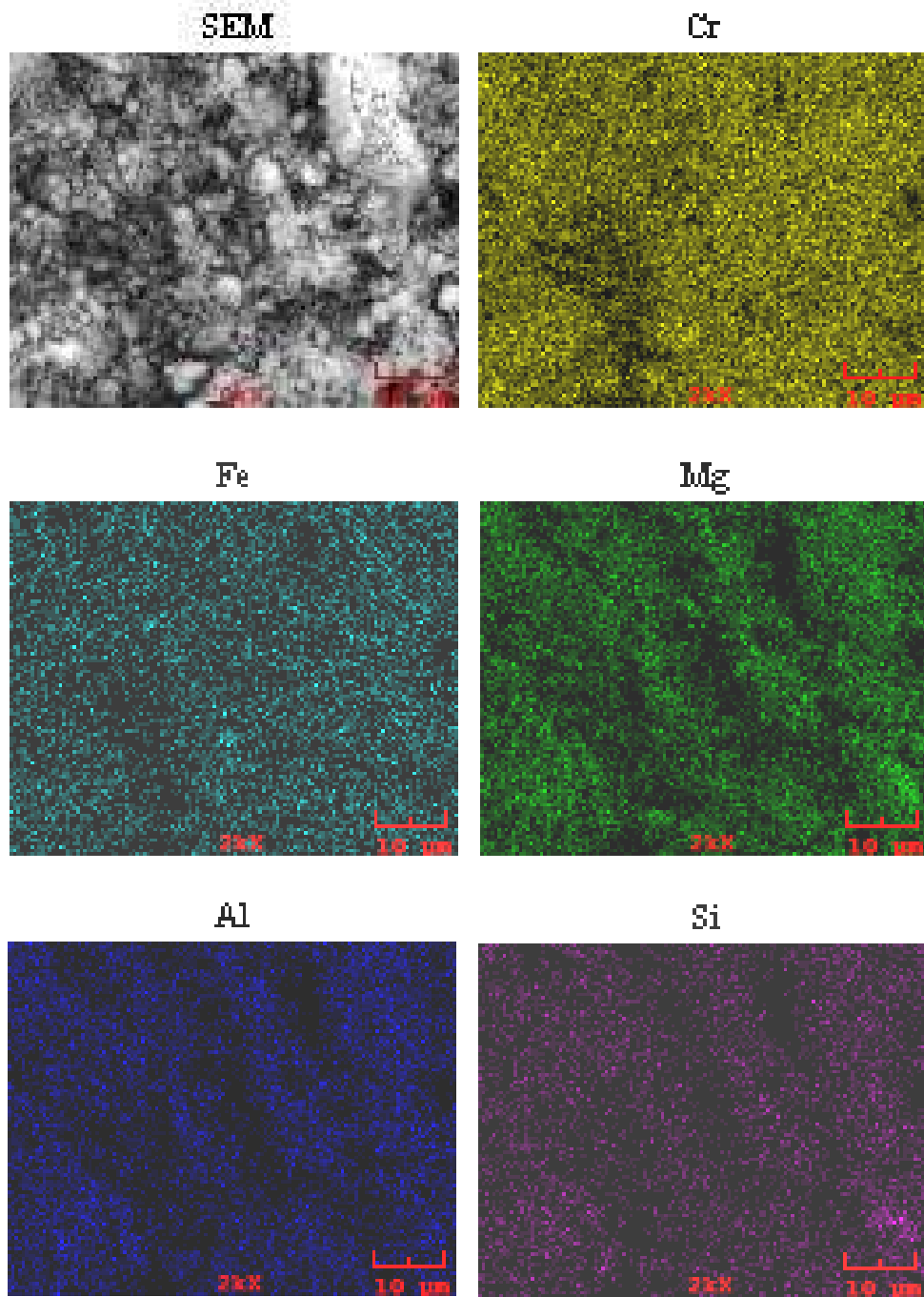


f) 120 dakika aktive edilmiş

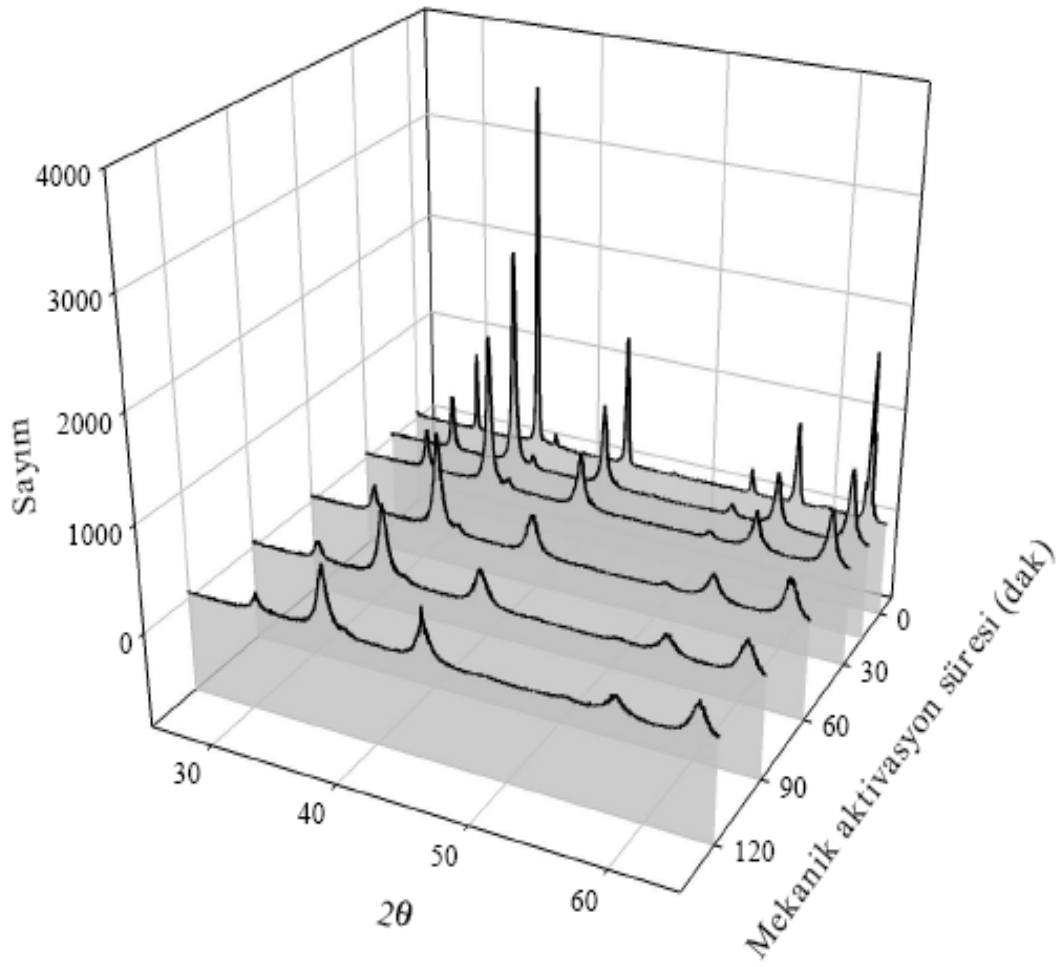
Şekil 6. 3. Aktive olmamış ve çeşitli sürelerde aktive olmuş kromit numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 6. 4. Aktive olmamış kromit numunesinin haritalama (mapping) görüntüleri

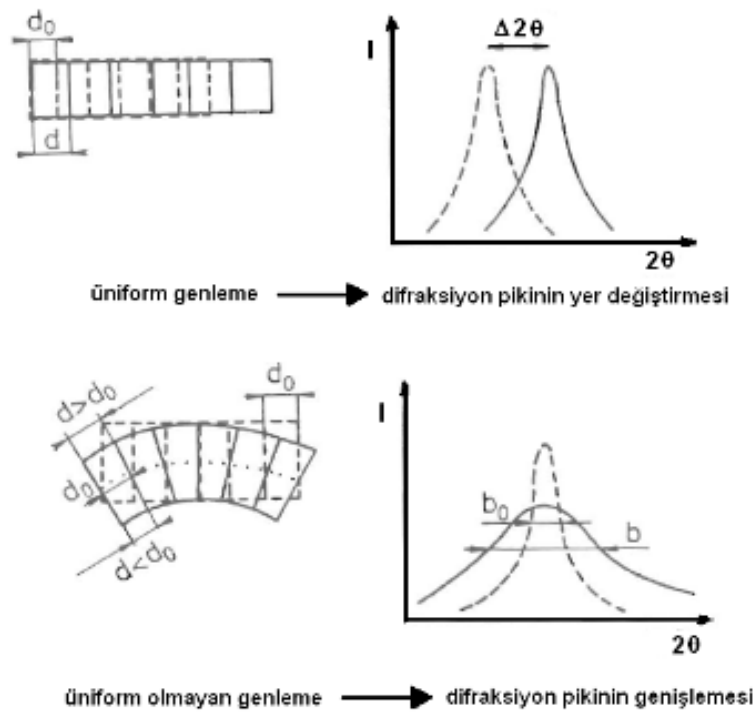


Şekil 6. 5. Aktive edilmiş (120 dak) kromit numunesinin haritalama (mapping) görüntüleri



Şekil 6. 6. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin X-Işınları difraksiyon paternleri

X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 6.7'de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir. Şekil 6.7'den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir [103].



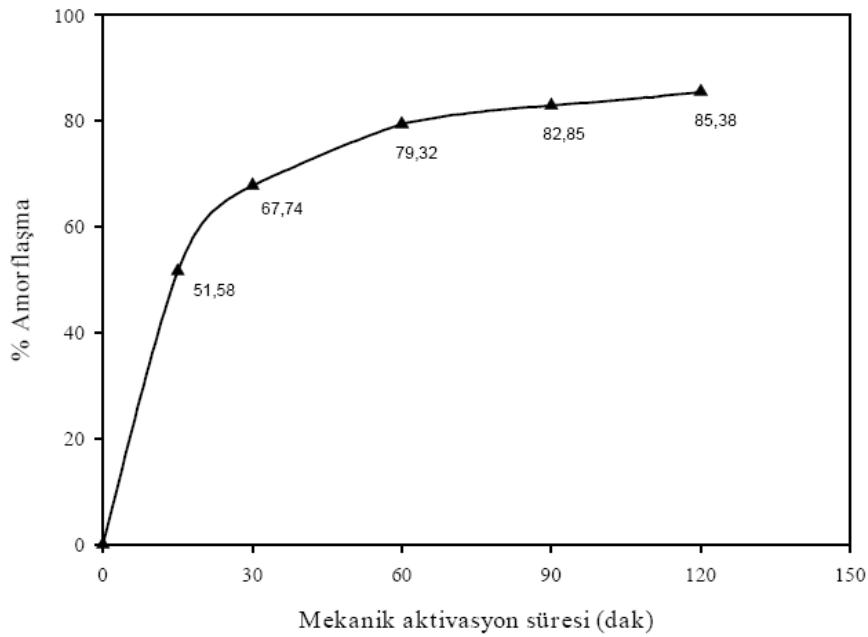
Şekil 6.7. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi [103]

Pourghahramani, benzer şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun oluştuğu, ayrıca latis hataları ve amorflaşmanın meydana geldiği, yapıda dislokasyon yoğunluğunun arttığı ifade etmiştir. Bu araştırmacı ideal bir pikin düz bir çizgiden ibaret olduğunu, ancak aletsel kaynaklardan, kristal hataları ve latis genişlemesi nedeni ile difraksiyonun pikinin boyunun kısalıp genişleme gösterdiğini ifade etmiştir [128, 129]

Mekanik aktive edilmiş kromitteki amorflaşma derecesi (A) denklem(6.1) kullanılarak hesaplanmıştır [104, 127]. Denklem(6.1) kullanılarak X-ışını difraksiyon analizi verilerinden hesaplanmış olan kromitteki mekanik aktivasyon süresine bağlı amorflaşma eğilimi Şekil 6.8'de verilmiştir. 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda kromit yapısında yaklaşık %51,6'lık amorflaşma eğilimi, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise yaklaşık %79,3'lük bir amorflaşma eğilimi tespit edilmiştir. 120 dakika sonunda ise bu değer yaklaşık olarak %85,4 olarak gerçekleşmiştir. Bu yapısal bozulmalar, kromitin reaksiyona girme eğilimini arttıracığını göstermektedir.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_X}{B_X \cdot I_0}\right) \cdot 100 \quad (6.1)$$

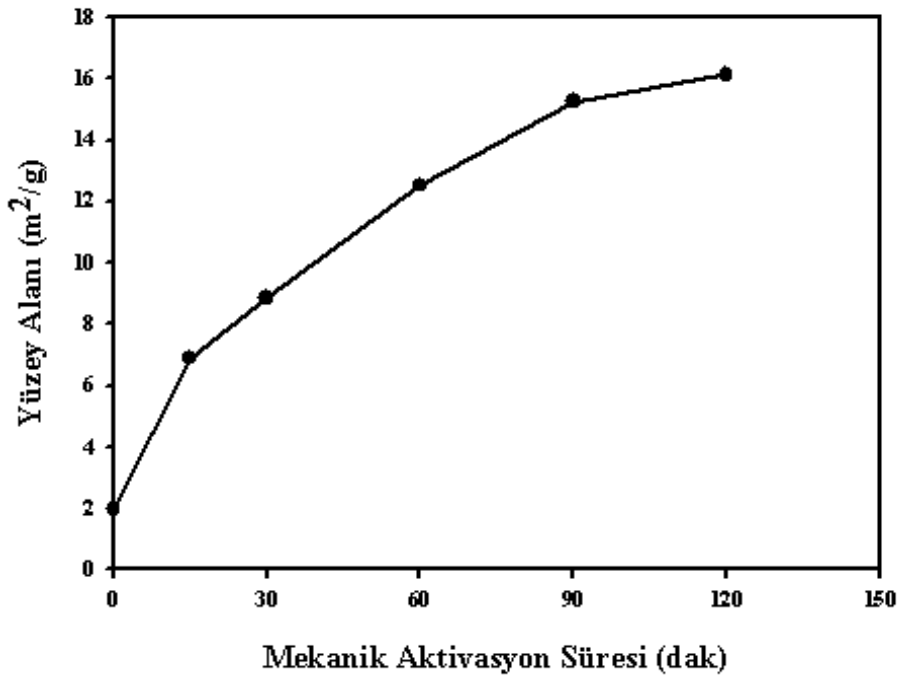
Burada I_0 aktive edilmemiş kromit için difraksiyon pikinin alanı, B_0 aktive edilmemiş kromit için difraksiyon pikinin background değeridir. I_X ve B_X ise mekanik aktive edilmiş kromit için aynı değerlerdir.



Şekil 6.8. Kromit konsantrisini aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen amorflaşma miktarları

6.2.3. Yüzey alanı analizi

Orijinal ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit numunelerinin yüzey analizi sonuçları Şekil 6.9'da gösterilmiştir. Aktive edilmemiş kromitin yüzey alanı $1.98 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinde iken bu rakam 15 dakika gibi kısa bir mekanik aktivasyon süresinde $6.89 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaşmaktadır. Yüzey alanı 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası $12.51 \text{ m}^2/\text{g}$, 120 dakika sonrası ise $16.12 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine çıkmaktadır. Yüzey alanındaki bu artış, kinetik açıdan reaksiyon hızının artışına sebep olacaktır.



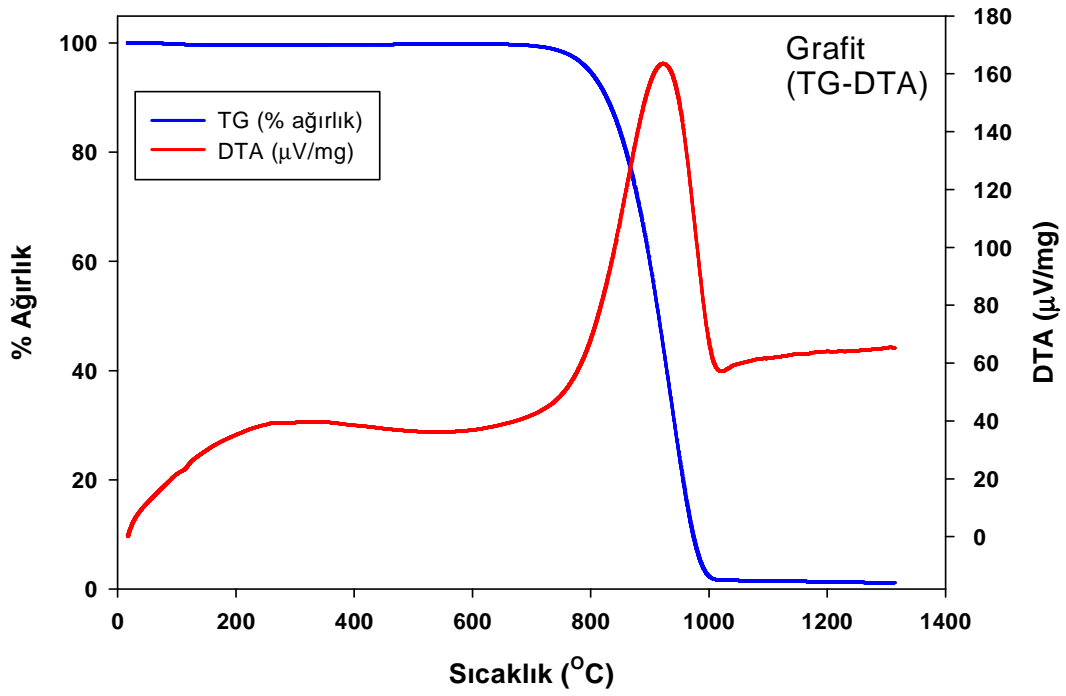
Şekil 6. 9. Mekanik aktivasyon süresinin yüzey alanına etkisi

6.3. Termal Analiz Çalışmaları

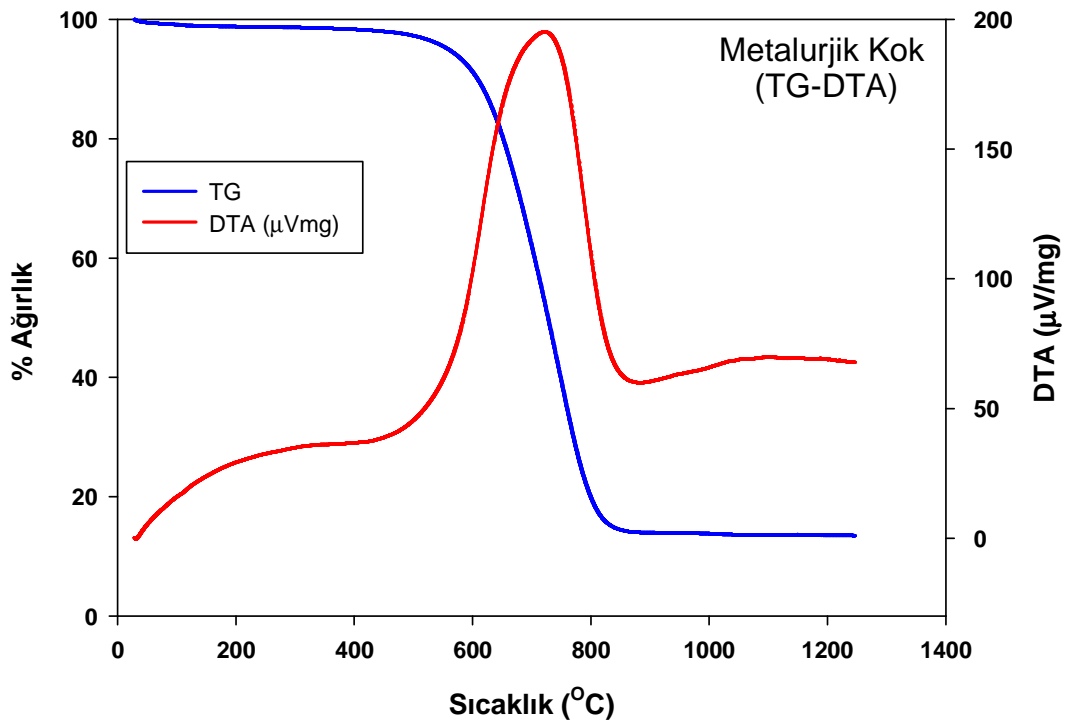
6.3.1. Redükleyicilerin termal analizi

Atmosferik koşullarda grafitin termal davranışı Şekil 6.10'da, metalurjik kokun termal davranışı Şekil 6.11'de verilmiştir. Şekil 6.10'dan görüldüğü üzere atmosferik koşullarda grafitin yanma reaksiyonu yaklaşık 700°C'de başlamakta ve 1000°C'de tamamlanmaktadır. TG grafiğinden 1000°C sonunda ağırlık kaybının %100 olması, yanma sonrası ortamda kül oluşmadığını göstermektedir. DTA analizinden de 700 – 1000°C aralığında ekzotermik bir reaksiyon piki, grafitin yanma reaksiyonunu temsil etmektedir.

Şekil 6.11'den görüldüğü üzere atmosferik koşullarda metalurjik kokun yanma reaksiyonu yaklaşık 500°C'de başlamakta ve 800°C'de tamamlanmaktadır. TG grafiğinden 1000°C yanma sonrasında ağırlık kaybının % 90 olması, yanma sonrası ortamda %10 kül kaldığını göstermektedir.



Şekil 6.10. Grafitin termal analizi (hava atmosferi, 10°C/dak ısıtma hızı)

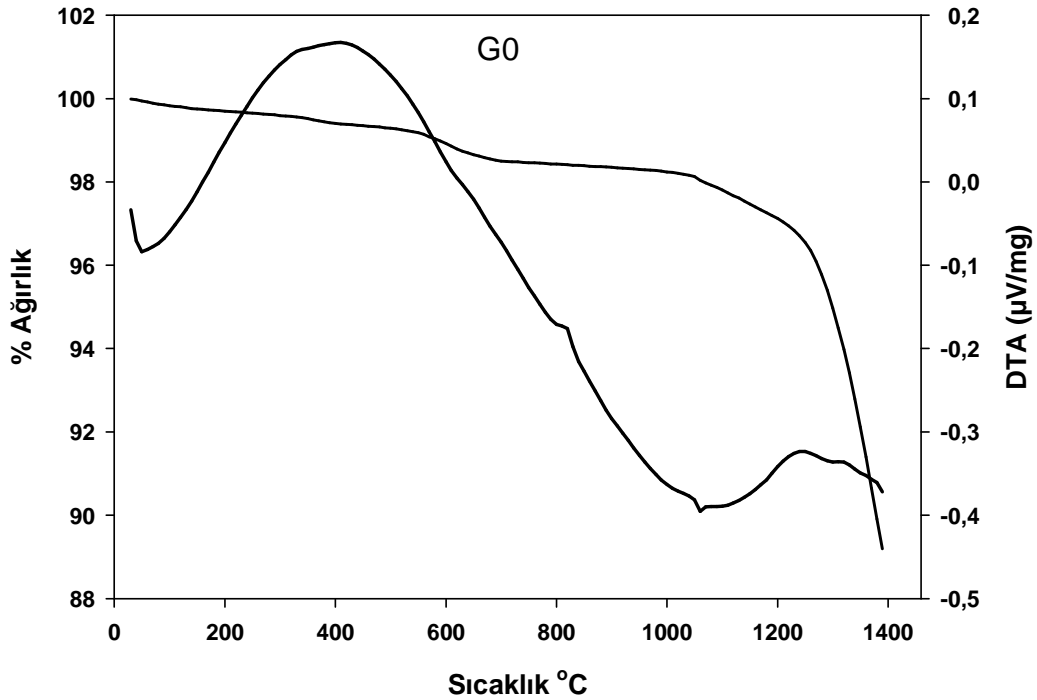


Şekil 6. 11. Metalurjik kokun termal analizi (hava atmosferi, 10°C/dak ısıtma hızı)

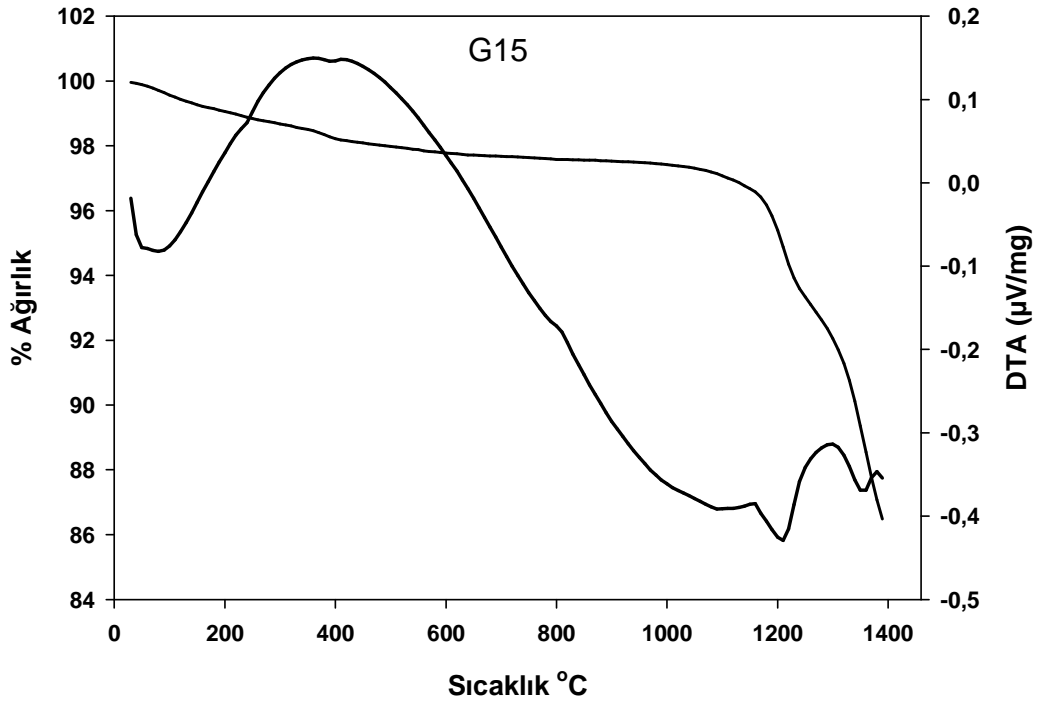
6.3.2. Kromit – redükleyici karışımlarının termal analizi

Aktive edilmemiş kromit + grafit karışımının argon atmosferindeki termal analizi Şekil 6.12’de verilmiştir. 15, 30 ve 60 dakika aktive olmuş kromit+grafit karışımlarının argon atmosferindeki termal analizleri sırasıyla Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de verilmiştir. İlave olarak aktive edilmemiş ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromit + grafit karışımlarının argon atmosferinde termal analizleri toplu olarak Şekil 6.16’da verilmiştir.

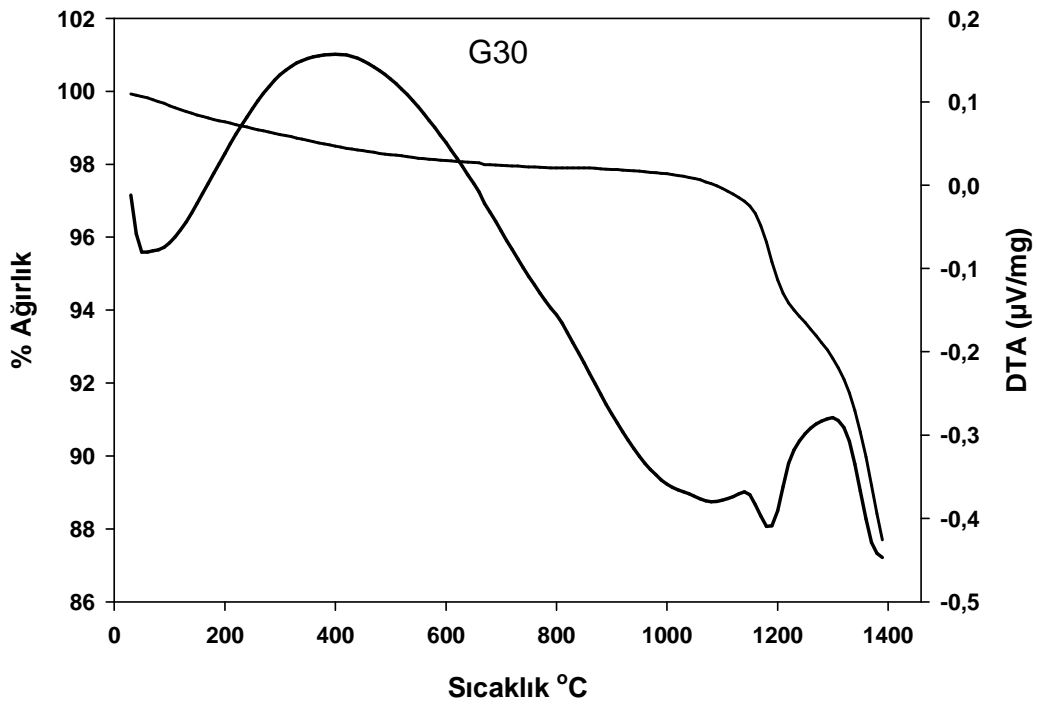
Şekil 6.12’de, aktive olmamış kromitteki demir oksidin yaklaşık 1050°C’den sonra başladığı 1300°C’den sonra ise krom oksitlerin hızlı bir şekilde redüksiyona uğradığı TG eğrisinden görülmektedir. DTA eğrisindeki yaklaşık 1050°C’deki endotermik pik demir oksitlerin redüksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Mekanik aktivasyon süresinin artmasına bağlı olarak redüksiyon sıcaklıkları da giderek düşüş göstermiştir. Aktive olmuş numunelerde demir oksidin redüksiyonu yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başlamasına karşın krom oksidin redüksiyonu yaklaşık 1200°C’den itibaren hızla gerçekleşmektedir.



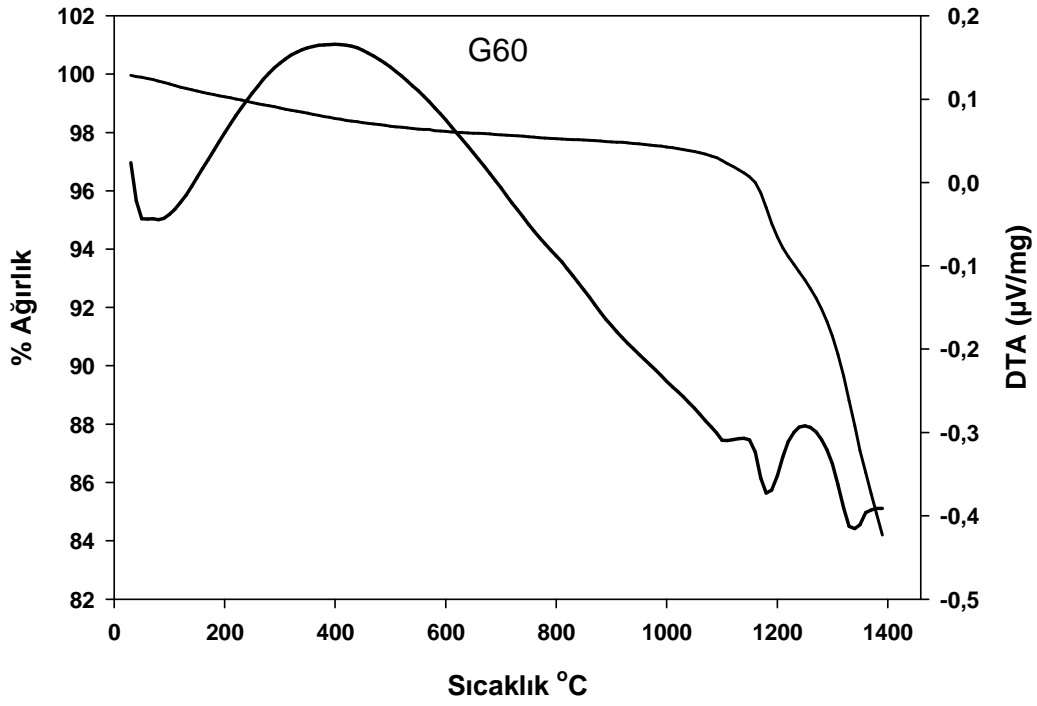
Şekil 6.12. Aktive olmamış kromit+grafitin TG-DTA analizi



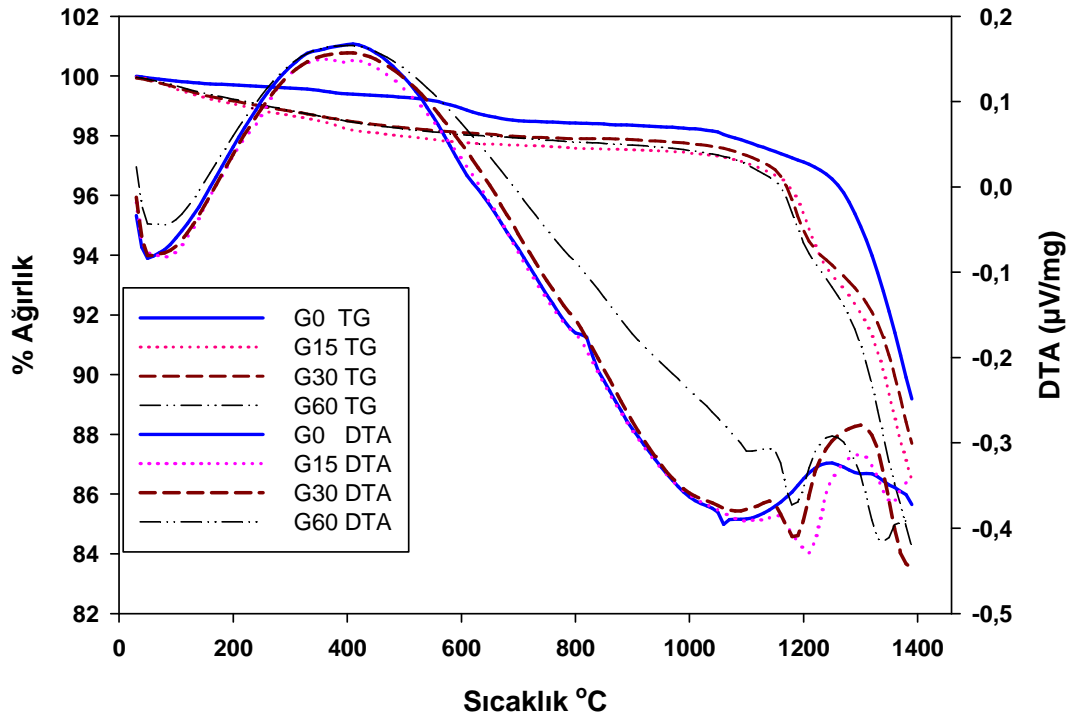
Şekil 6.13. 15 dakika aktive olmuş kromit+grafitin TG-DTA analizi



Şekil 6.14. 30 dakika aktive olmuş kromit+grafitin TG-DTA analizi



Şekil 6.15. 60 dakika aktive olmuş kromit+grafitin TG-DTA analizi



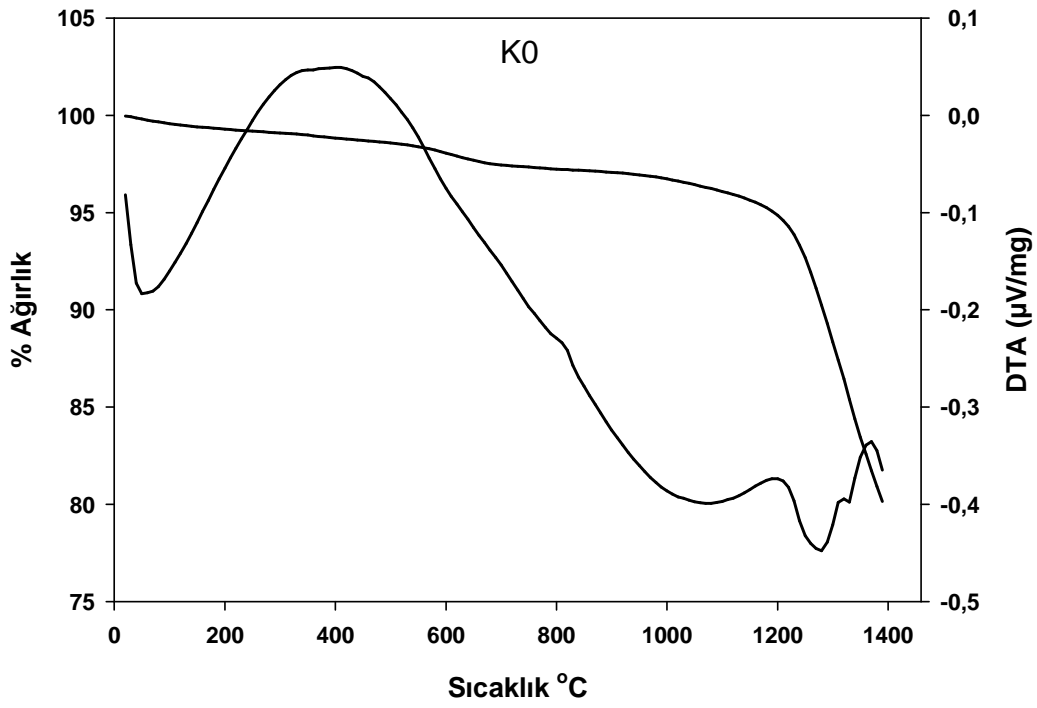
Şekil 6.16. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+grafit numunenin TG-DTA analizi

Şekil 6.16'daki TG eğrilerinden görüleceği üzere aktive edilmiş kromitlerin karbotermal redüksiyonu daha hızlı gerçekleşmiştir. Bunun nedeni aktive edilmiş kromitlerdeki daha fazla gerçekleşen ağırlık azalmasıdır.

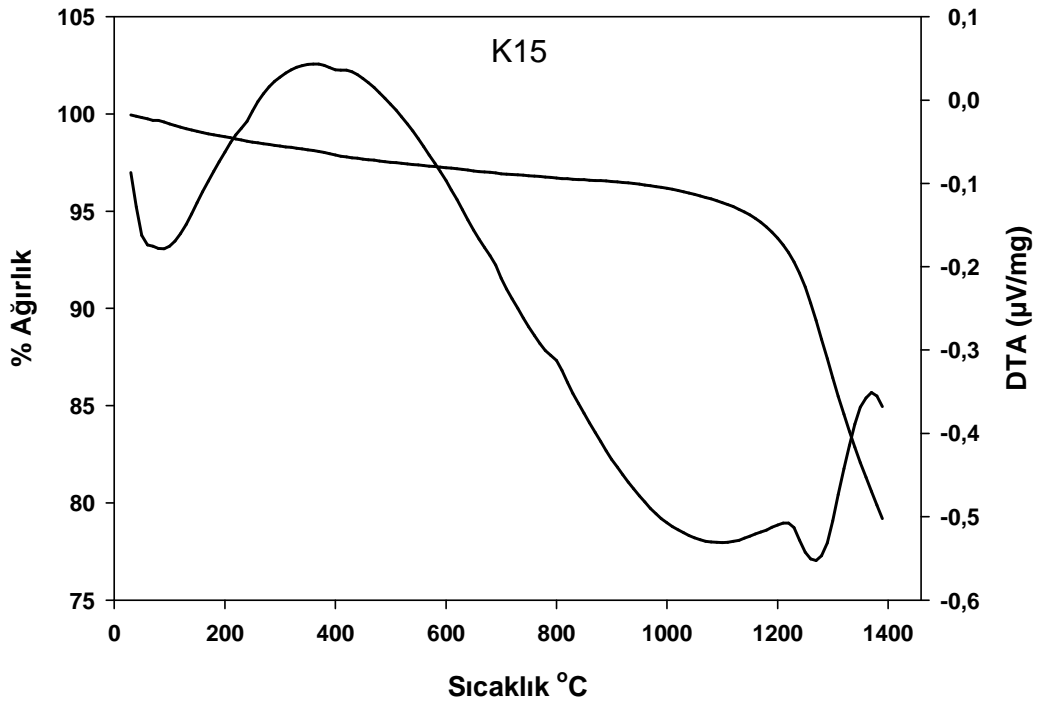
Aktive edilmemiş kromit + metalurjik kok karışımının argon atmosferindeki termal analizi Şekil 6.17'de verilmiştir. 15, 30 ve 60 dakika aktive olmuş kromit+ metalurjik kok karışımlarının argon atmosferindeki termal analizleri sırasıyla Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil 6.20'de verilmiştir. İlave olarak aktive edilmemiş ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin + metalurjik kok karışımlarının argon atmosferinde termal analizleri toplu olarak Şekil 6.21'de verilmiştir.

Şekil 6.17'de, aktive olmamış kromitteki demir oksidin yaklaşık 1000°C'den sonra başladığı 1200°C'den sonra ise krom oksitlerin hızlı bir şekilde redüksiyona uğradığı TG eğrisinden görülmektedir. DTA eğrisindeki yaklaşık 1000°C'deki endotermik pik demir oksitlerin redüksiyonunu gerçekleştirdiğini göstermektedir. Mekanik aktivasyon süresinin artmasına bağlı olarak redüksiyon sıcaklıkları da giderek düşüş göstermiştir. Aktive olmuş numunelerde demir oksidin redüksiyonu yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başlamasına karşın krom oksidin redüksiyonu yaklaşık 1200°C'den itibaren hızla gerçekleşmektedir.

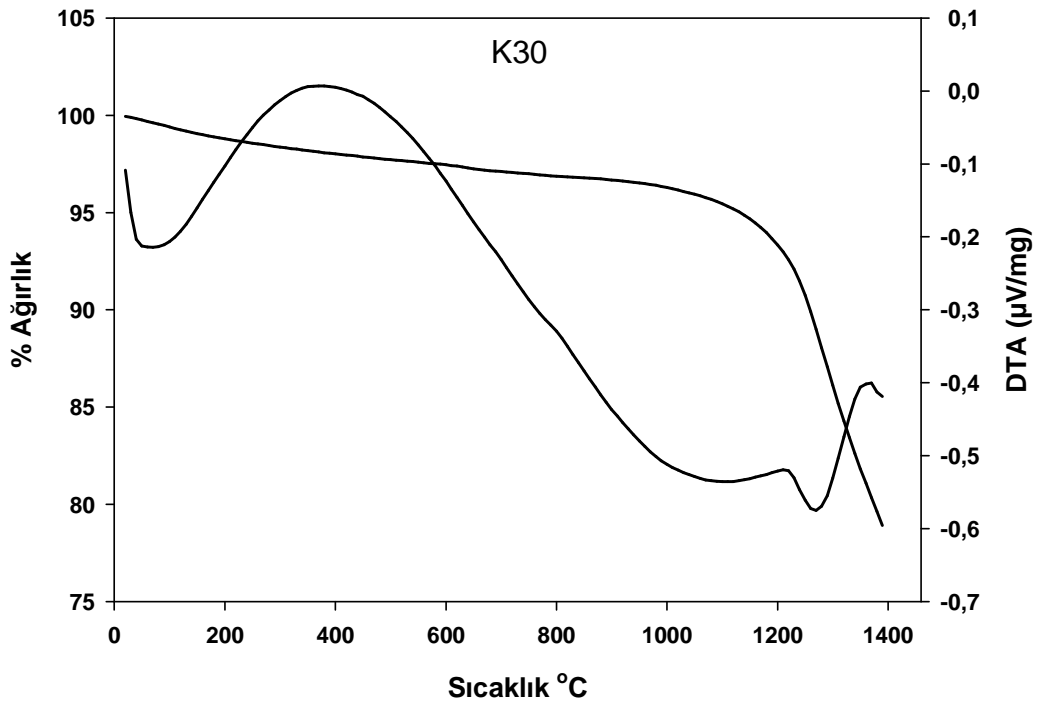
Şekil 6.21'deki TG eğrilerinden görüleceği üzere aktive edilmiş kromitlerin karbotermal redüksiyonu daha hızlı gerçekleşmiştir. Bunun nedeni aktive edilmiş kromitlerdeki daha fazla gerçekleşen ağırlık azalmasıdır. Şekil 6.16' ile Şekil 6.21'deki termal analiz eğrileri incelendiğinde metalurjik kok ile yapılan redüksiyon miktarlarının daha fazla olduğunu TG eğrilerindeki daha fazla gerçekleşen ağırlık kayıplarından anlaşılmaktadır.



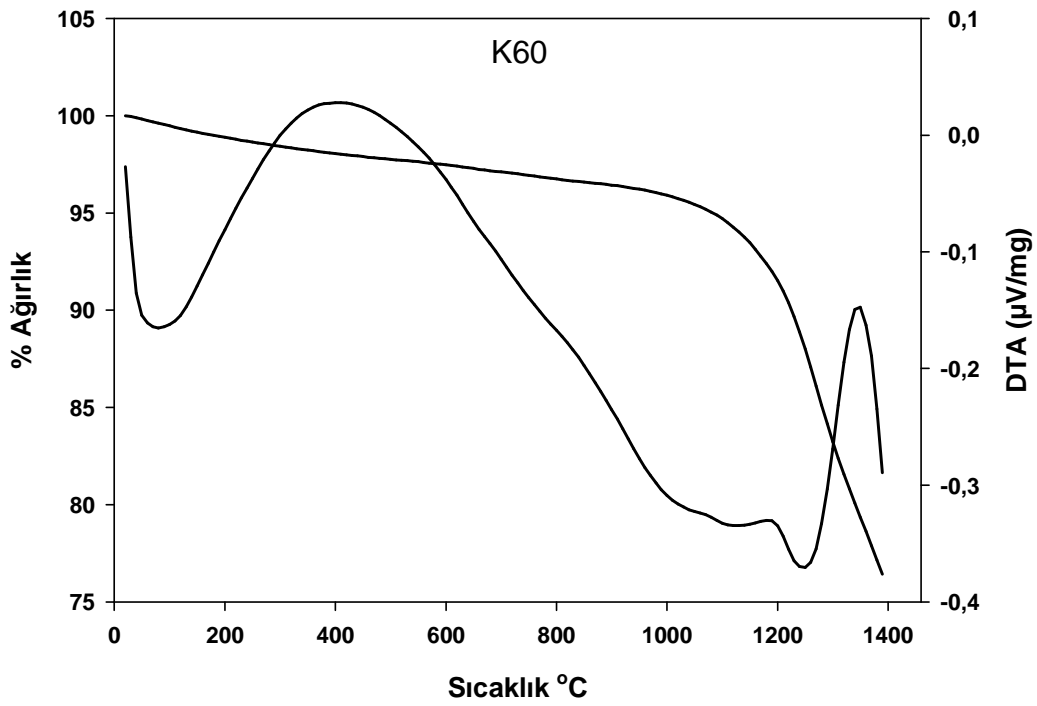
Şekil 6.17. Aktive olmamış kromit+metalurjik kokunTG-DTA analizi



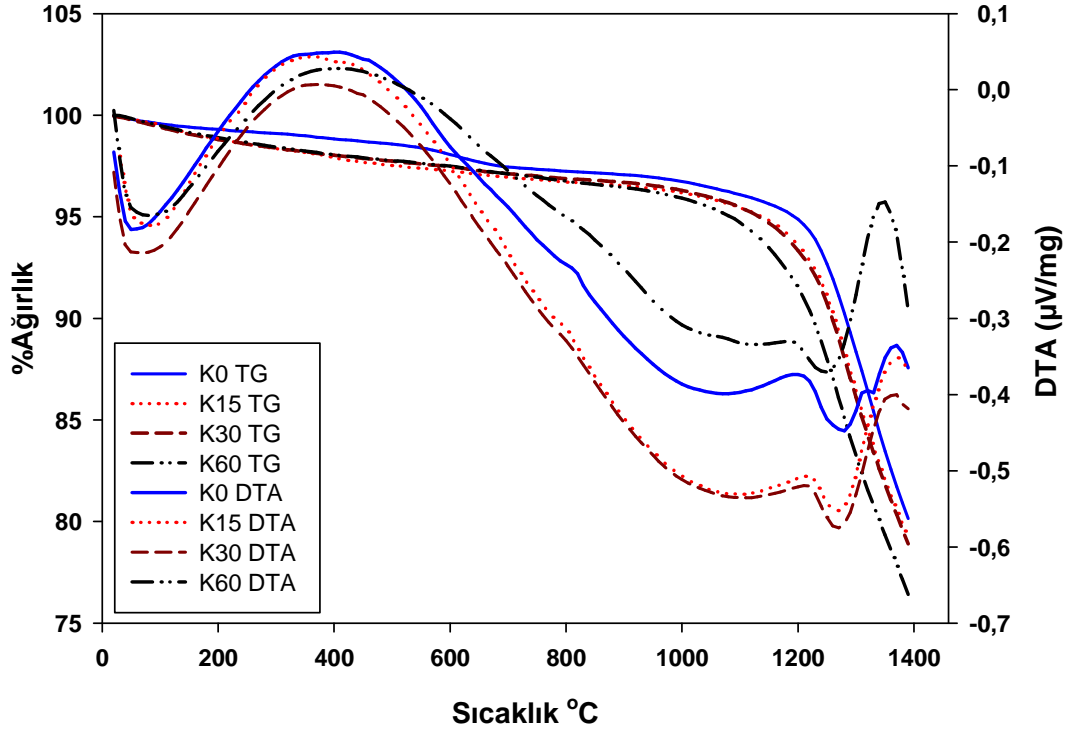
Şekil 6.18. 15 dakika mekanik aktive olmuş kromit+metalurjik kokunTG-DTA analizi



Şekil 6.19. 30 dakika mekanik aktive olmuş kromit+metalurjik kokunTG-DTA analizi



Şekil 6.20. 60 dakika mekanik aktive olmuş kromit+metalurjik kokunTG-DTA analizi

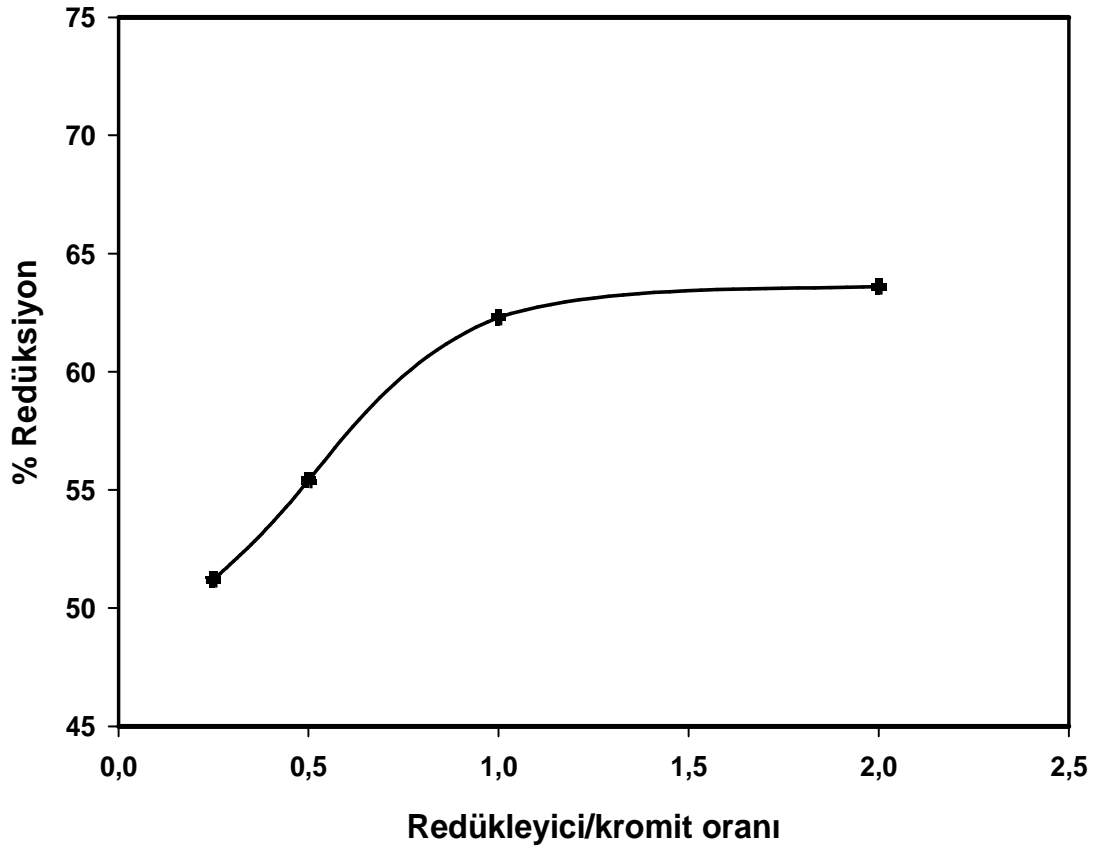


Şekil 6.21. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi

6.4. Kromitin Grafit ile Karbotermal Redüksiyonu

6.4.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti

Şekil 6.22’de, kromitin karbotermal redüksiyonu üzerine grafit/kromit oranının etkisi verilmiştir. Deneysel çalışmalarda 2 g kromit numunesi temel alınmıştır. Buna bağlı olarak farklı miktarlarda grafit ilavesiyle elde edilen harmanlar 1300°C’de 1 saat süreyle argon atmosferi altında tutulmuş, ağırlık kayıplarından yola çıkılarak % redüksiyon değerleri tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere grafit/kromit oranı 1/1 den daha yüksek değerlerde redüksiyon derecesi artmamıştır. Dolayısıyla daha sonraki karbotermal redüksiyon çalışmalarında grafit/kromit oranı 1/1 oranı sabit alınarak karbotermal redüksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 22. Grafit/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi

6.4.2. Karbotermal redüksiyon çalışmaları

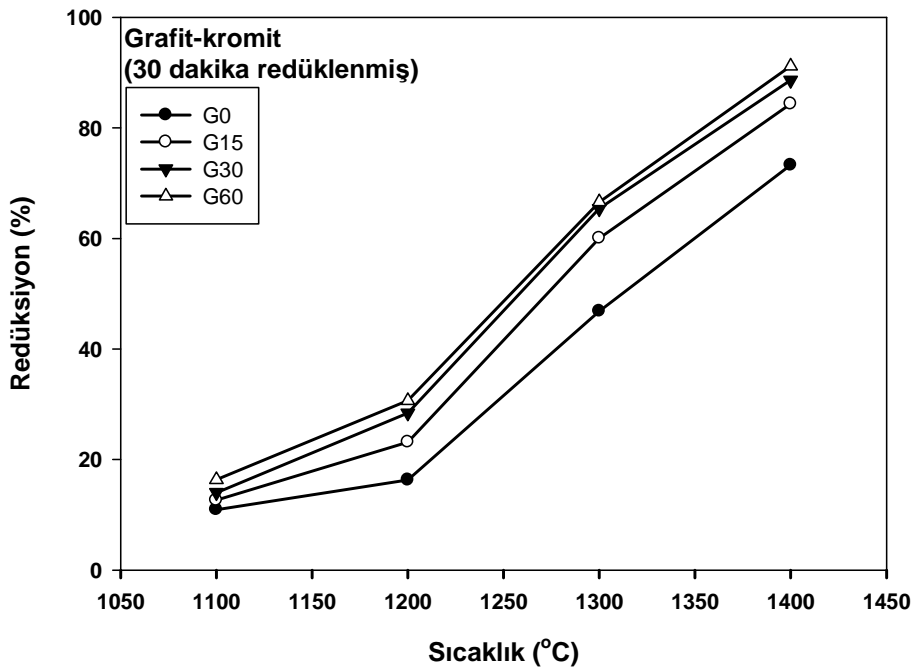
Şekil 6.23'de mekanik aktive edilmemiş kromit ile birlikte 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1/1 oranında harmanlanarak 1100, 1200, 1300 ve 1400°C'de 30 dakika süreyle bir tüp fırında ve argon atmosferinde gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. Tablo 6.2'de çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+grafit karışımının redüksiyon dereceleri gösterilmiştir.

Şekil 6.23. ve Tablo 6.2. incelendiğinde 1100 °C' de redüksiyon oranının mekanik aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak %10,93 ile %16,35 arasında gerçekleştiği görülmektedir. 1100 ve 1200°C'de redüksiyon oranları düşüktür. Buna karşılık 1200°C'de aktive olmamış numune ile 60 dakika aktive olmuş numunenin 30

dakikalık redüksiyon sonrasında redüksiyon oranları karşılaştırıldığında yaklaşık % 88'lik bir artış gerçekleşmektedir. 1300 °C ve 1400 °C' de redüksiyon miktarının arttığı, ayrıca 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyona uğramış numunelerde redüksiyon oranının mekanik aktive olmamış numuneye göre 1300°C'de yaklaşık %40 daha fazla gerçekleştiği gözlenmiştir. 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyona uğramış numunelerde redüksiyon oranları diğerlerine göre belirgin fark göstermiştir. 30 ve 60 dakika mekanik aktive olmuş numunelerin redüksiyonları arasında tüm sıcaklıklarda ortalama % 1-3 arasında bir fark oluşmuştur yani 30 ve 60 dakika aktive olmuş numunelerin redüksiyon oranları bir birine çok yakın miktarda gerçekleşmiştir.

Tablo 6.2. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonuçları (G0: Orijinal kromit+grafit; G15, G30 ve G60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı)

| Redüksiyon Süresi (dakika) | Redüksiyon Sıcaklığı (°C) | % Redüksiyon | | | |
|----------------------------|---------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | G0 | G15 | G30 | G60 |
| 30 | 1100 | 10,93 | 12,62 | 14,01 | 16,35 |
| | 1200 | 16,29 | 23,14 | 28,41 | 30,66 |
| | 1300 | 46,83 | 60,05 | 65,37 | 66,61 |
| | 1400 | 73,25 | 84,32 | 88,60 | 91,17 |
| 60 | 1100 | 11,45 | 14,13 | 15,65 | 16,59 |
| | 1200 | 17,67 | 25,45 | 30,52 | 32,02 |
| | 1250 | 38,15 | 51,33 | 59,10 | 60,27 |
| | 1300 | 52,19 | 62,80 | 69,07 | 70,49 |
| | 1350 | 66,69 | 78,54 | 81,13 | 84,94 |
| | 1400 | 76,49 | 89,96 | 93,17 | 94,79 |
| 120 | 1100 | 11,92 | 14,53 | 15,03 | 16,89 |
| | 1200 | 28,17 | 39,05 | 42,10 | 45,15 |
| | 1300 | 57,58 | 68,46 | 75,48 | 78,95 |
| | 1400 | 90,57 | 96,46 | 98,74 | 99,94 |

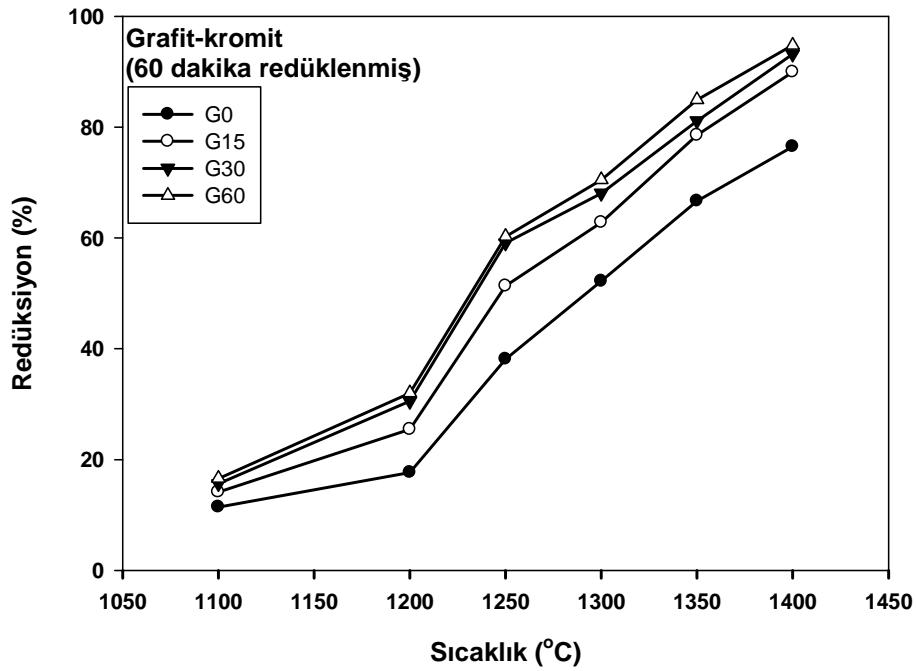


Şekil 6.23. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle 30 dakika redüksiyonu

Şekil 6.24’de mekanik aktive edilmemiş kromit ile birlikte 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1/1 oranında harmanlanarak 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400°C’de 60 dakika süreyle bir tüp fırında ve argon atmosferinde gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonuçlarını verilmiştir.

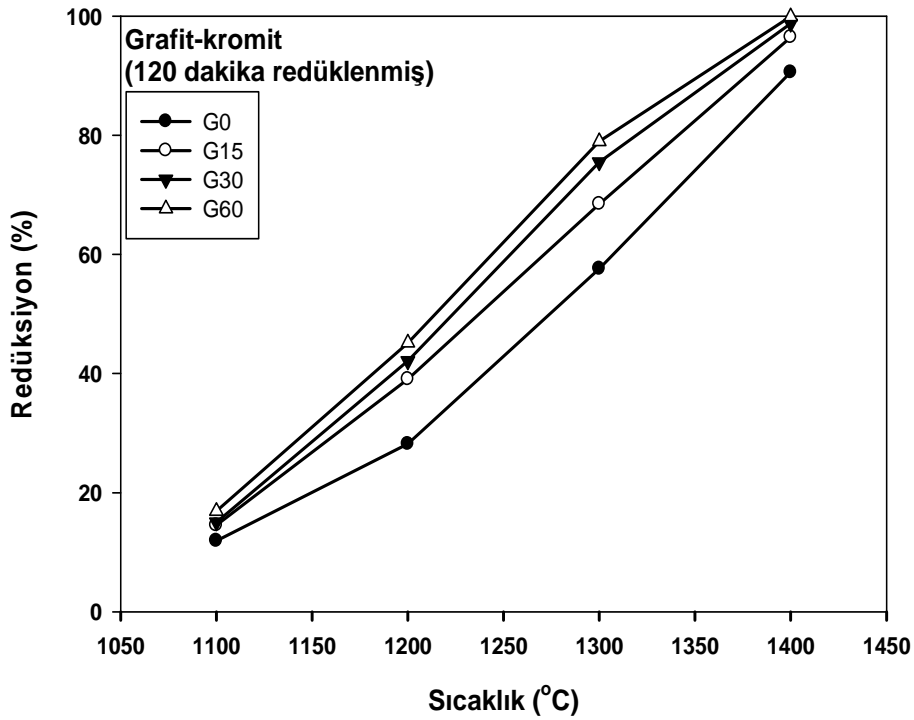
Şekil 6.24’den görüldüğü üzere, 1100°C redükleme sıcaklığındaki 60 dakikalık karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda, hem mekanik aktive edilmemiş hem de mekanik aktive edilmiş kromitten yaklaşık %10-20 aralığında bir redüksiyon verimi gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkların redüksiyon işlemlerine yeterli gelmediği ifade edilebilir. Buna karşılık 1200°C’den itibaren, aktive edilmemiş kromitte %17,67 lik bir redüksiyon gerçekleşirken, mekanik aktive edilmiş kromitin redüksiyon verimleri %25’in üzerine çıkmaktadır. 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitte redüksiyon derecesi yaklaşık %32,02 olup orijinal kromite göre redüksiyon derecesinde yaklaşık %80 lik bir artış olmaktadır. Ancak yine de 1100 ve 1200°C sıcaklıklarda kabul edilebilir bir redüksiyon derecesine ulaşılamamaktadır. 1300°C’de yapılan redüksiyon işlemlerinde karbotermal redüksiyonun derecesinin arttığı, mekanik aktive edilmiş kromitte bu değerlerin mekanik aktive edilmemiş kromite nazaran

daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 1300°C'deki redüksiyon çalışmalarında, orijinal kromitin yaklaşık %52,19 değerinde redüksiyonu gerçekleştirirken, bu rakam 60 dakikalık aktive edilmiş kromitte yaklaşık %67 olarak gerçekleşmiştir. 1400°C'de gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde ise aktive edilmemiş kromitte yaklaşık %76,49 lik redüksiyon gerçekleştirirken aktive edilmiş kromitlerde %95'e varan redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.



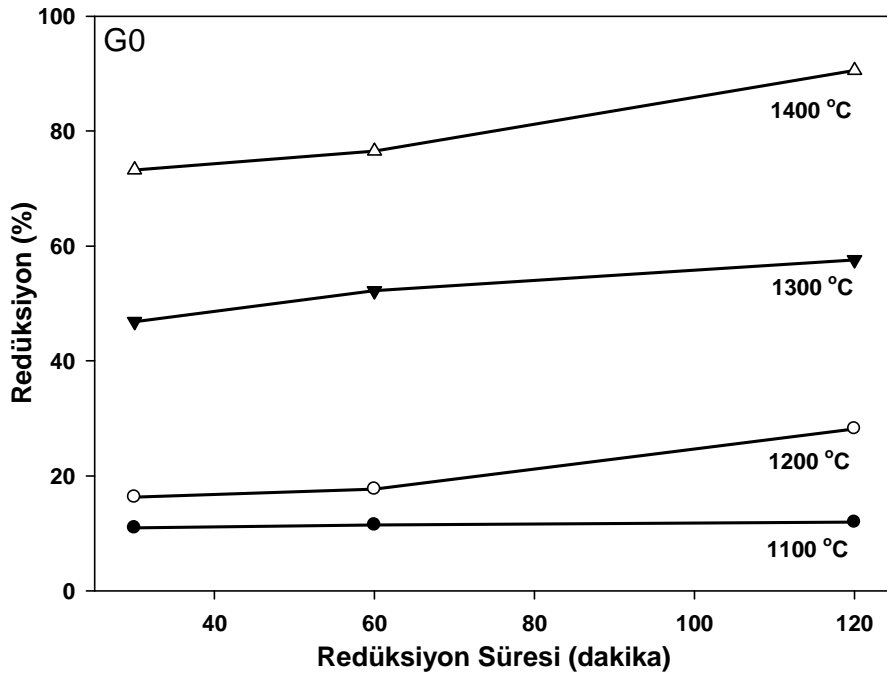
Şekil 6.24. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle 60 dakika redüksiyonu

Şekil 6.25'de mekanik aktive edilmemiş kromit ile birlikte 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1/1 oranında harmanlanarak 1100, 1200, 1300 ve 1400°C'de 120 dakika süreyle bir tüp fırında ve argon atmosferinde gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere 1100°C'de redüksiyon oranı yine yeterli gelmemektedir. 1200 ve 1300°C'de mekanik aktivasyonun etkileri net olarak gözükmemektedir. 1200°C'de aktive olmamış numunede redüksiyon % 57,58 olarak gerçekleşirken 60 dakika aktive olmuş numunede bu değer % 78,95'e çıkmıştır. Yine aynı şekilde 1300°C'de aktive olmamış ve 60 dakika aktive olmuş numunelerin redüksiyon oranlarında aynı artış gerçekleşmiştir. 1400°C'de 60 dakika aktive olmuş numunede redüksiyon oranı ise % 100 değerine yaklaşmıştır.

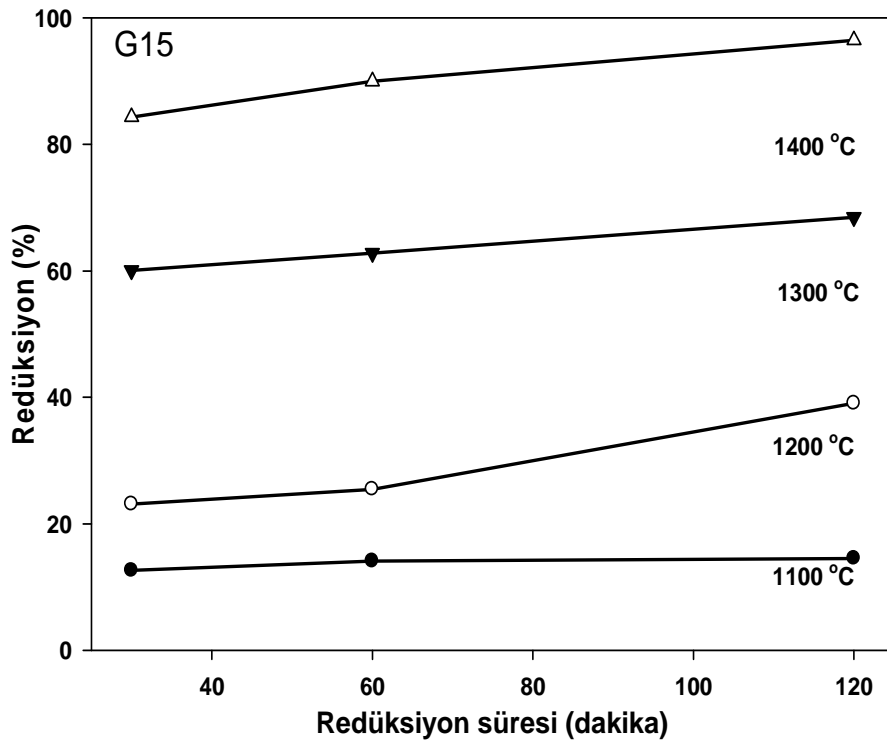


Şekil 6.25. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle 120 dakika redüksiyonu

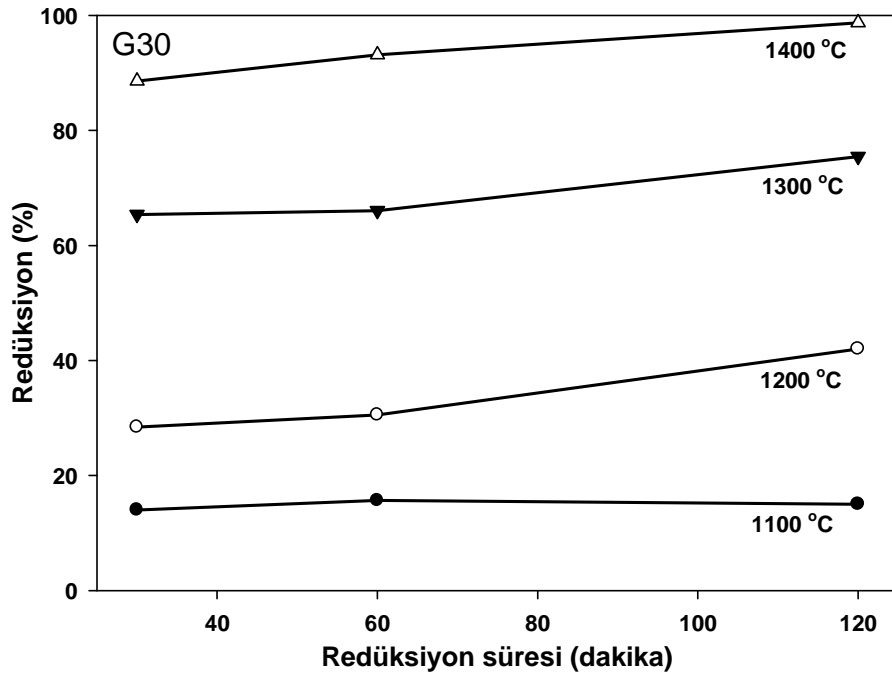
Şekil 6.26'da aktive olmamış kromitin 30, 60 ve 120 dakika süreyle 1100, 1200, 1300 ve 1400°C sıcaklarda redüksiyon süresinin redüksiyon derecesine etkisi gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere 1100°C sıcaklığı redüksiyonun gerçekleşmesi için yeterli bir sıcaklık olmamakla beraber redüksiyon süresinin bu sıcaklıkta artması redüksiyon miktarını etkilememektedir. 1200°C'de 30 dakika redüklenmiş numunede %16,29 olan redüklenme miktarı 120 dakika redüksiyon süresinde ise %28,17'ye yükselerek yaklaşık % 73'lük bir artış sağlamıştır. 1300°C'de 30 dakika redüklenmede %46,83 olan redüklenme miktarı redüklenme süresinin artışıyla beraber % 60'lara yaklaşmıştır. 1400°C'de redüksiyon süresinin artışıyla beraber aynı şekilde redüksiyon miktarında bir artış olmuş bu artış yaklaşık % 25 civarında gerçekleşmiştir.



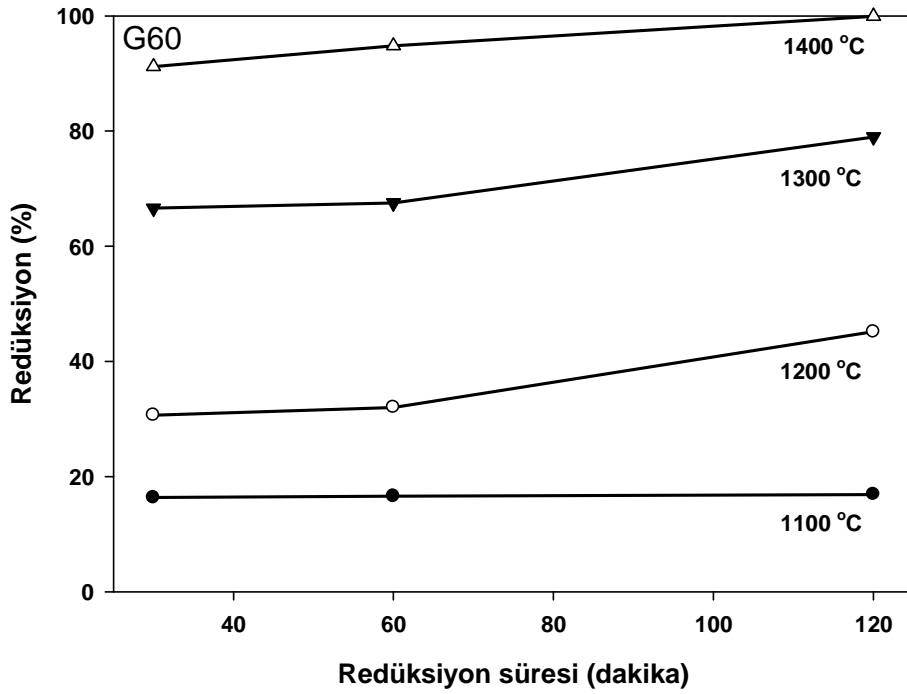
Şekil 6.26. Aktive edilmemiş kromite redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri



Şekil 6.27. 15 dakika mekanik aktive edilmiş kromite redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri



Şekil 6.28. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromite redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri

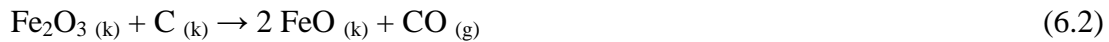


Şekil 6.29. 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromite redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri

15, 30 ve 60 dakika aktive olmuş kromitin farklı sıcaklıklarda redüksiyon derecesine redüksiyon süresinin etkileri sırasıyla Şekil 6.27, Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'da verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde 1100°C'de redüksiyon süresinin artması gerekli redüksiyon sıcaklığına erişilemediği için redüksiyon miktarını artırmamıştır. 1200, 1300 ve 1400°C redüksiyon sıcaklıklarında redüksiyon süresinin artması % redüksiyon oranının artmasında bir miktar etkili olmuştur.

6.4.3. Metalleşme miktarları

Kromitin redüksiyonu kompleks olup sadece tek bir reaksiyon mekanizması yoktur. Bu nedenle redüksiyon ile metalleşme arasında lineer bir ilişki bulunmamaktadır. Kromitte bulunan redüklenebilir oksitler Fe₂O₃, FeO ve Cr₂O₃'tür. Bu durumda farklı kademelerde farklı miktarlarda oksijen uzaklaştırılması gerçekleşir. İlk kademede spinel yapının oktahedral sitelerinde bulunan Fe³⁺ Fe²⁺,ye dönüşür bu kademede metalleşme gerçekleşmez.



Bir sonraki kademede kromit spinelinde FeCr₂O₄ formunda bulunan 2+ değerlikli Fe redüklenererek metalik Fe'e dönüşür.



Son kademede krom oksit metalik kroma redüklenir [43].

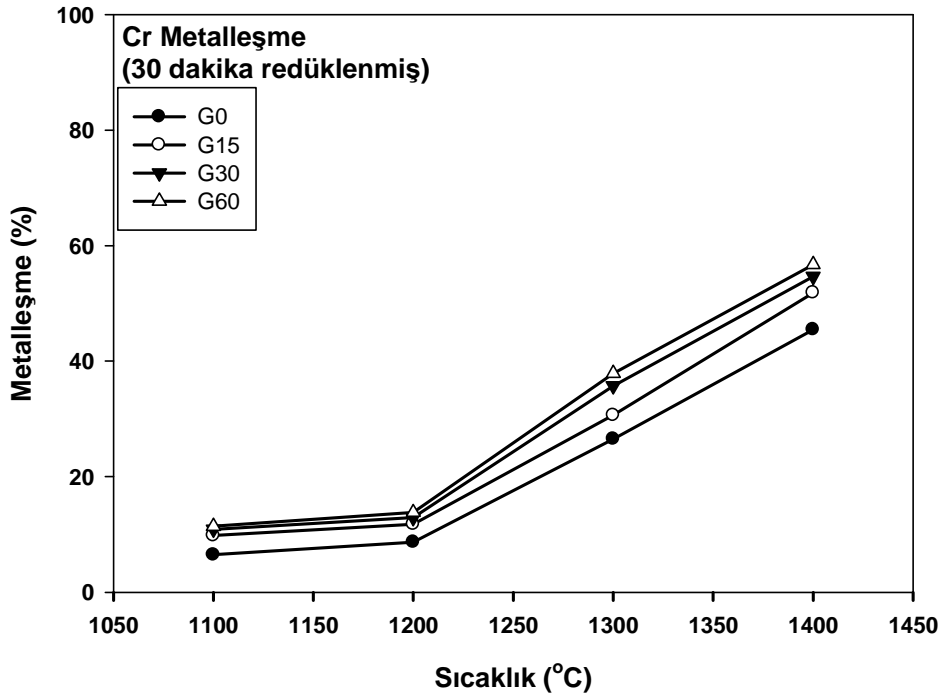


Tablo 6.3’de farklı sıcaklık ve sürelerde aktive olmamış ve mekanik aktive edilmiş kromit numunelerinde gerçekleşen metalleşme miktarları verilmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyona tabi tutulmuş orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromit numunelerindeki krom metalleşme verileri sırasıyla Şekil 6.30, Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’de, demir metalleşme miktarları ise sırasıyla Şekil 6.33, Şekil 6.34 ve Şekil 6.35’de verilmiştir.

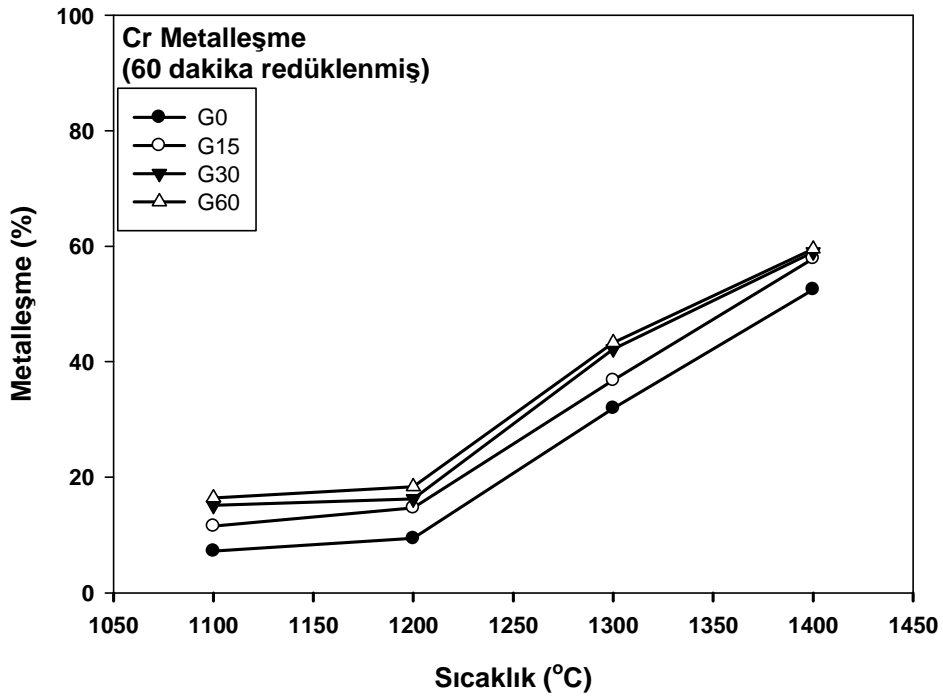
Tablo 6.3 incelendiğinde redüksiyon süresinin, redüksiyon sıcaklığının ve mekanik aktivasyon süresinin artması krom ve demirin metalleşme miktarını artırmaktadır.

Tablo 6. 3. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonucu oluşmuş metalleşme miktarları (G0: Orijinal kromit+grafit; G15, G30 ve G60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı)

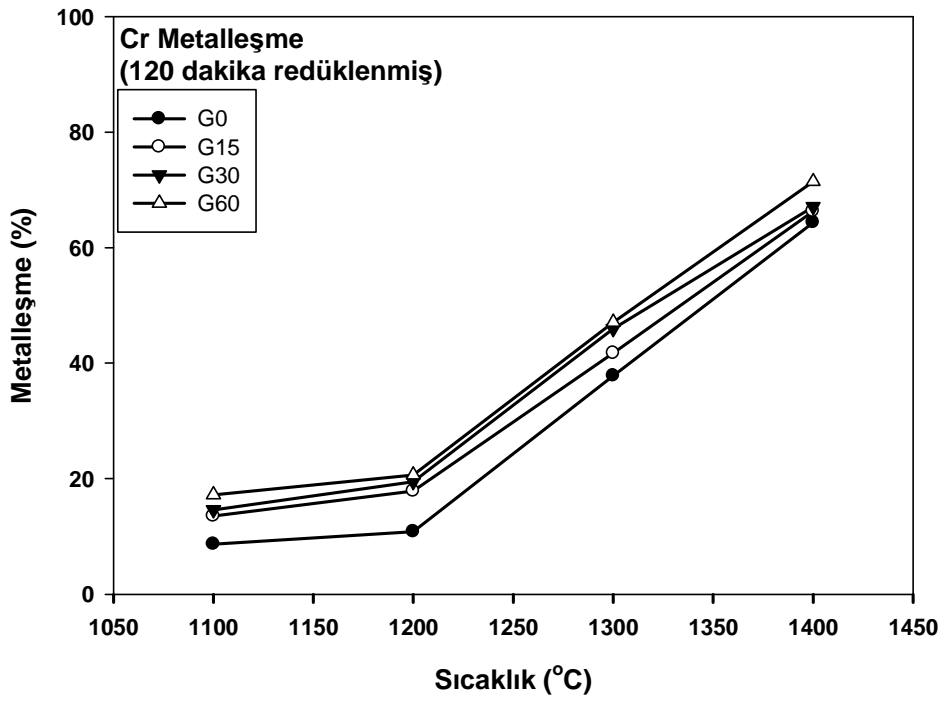
| Redüksiyon Süresi (dakika) | Redüksiyon Sıcaklığı (°C) | Cr Metalleşme (%) | | | | Fe Metalleşme (%) | | | |
|----------------------------|---------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|
| | | G0 | G15 | G30 | G60 | G0 | G15 | G30 | G60 |
| 30 | 1100 | 6,49 | 9,82 | 10,87 | 11,41 | 18,46 | 26,46 | 31,92 | 33,46 |
| | 1200 | 8,66 | 11,76 | 12,91 | 13,82 | 23,07 | 29,84 | 43,45 | 45,38 |
| | 1300 | 26,52 | 30,64 | 35,72 | 37,88 | 71,15 | 76,06 | 80,76 | 85,80 |
| | 1400 | 45,46 | 51,83 | 54,66 | 56,73 | 74,99 | 81,52 | 85,76 | 93,46 |
| 60 | 1100 | 7,20 | 11,54 | 15,15 | 16,44 | 21,15 | 29,23 | 32,78 | 33,84 |
| | 1200 | 9,41 | 14,70 | 16,24 | 18,4 | 29,77 | 33,92 | 45,18 | 46,92 |
| | 1300 | 31,93 | 36,80 | 42,21 | 43,30 | 76,76 | 82,68 | 86,91 | 93,22 |
| | 1400 | 52,50 | 57,91 | 58,99 | 59,53 | 85,76 | 89,22 | 89,99 | 96,52 |
| 120 | 1100 | 8,66 | 13,53 | 14,61 | 17,21 | 26,31 | 32,84 | 35,38 | 43,43 |
| | 1200 | 10,82 | 17,86 | 19,48 | 20,66 | 41,38 | 45,47 | 54,99 | 66,29 |
| | 1300 | 37,81 | 41,72 | 45,97 | 47,09 | 83,37 | 84,45 | 87,60 | 95,70 |
| | 1400 | 64,36 | 66,30 | 67,08 | 71,44 | 92,29 | 93,75 | 96,14 | 98,12 |



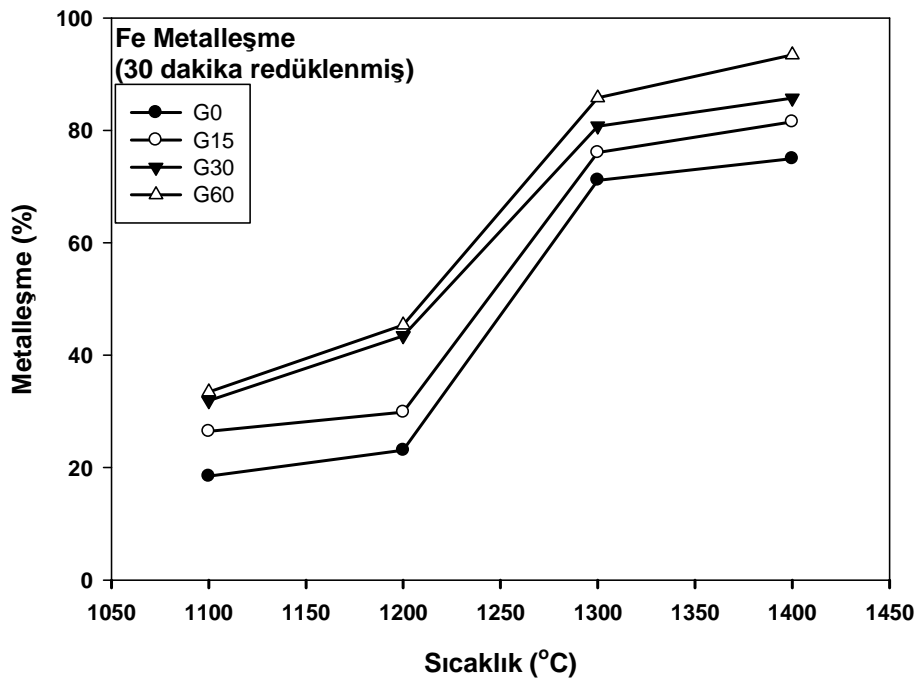
Şekil 6.30. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları



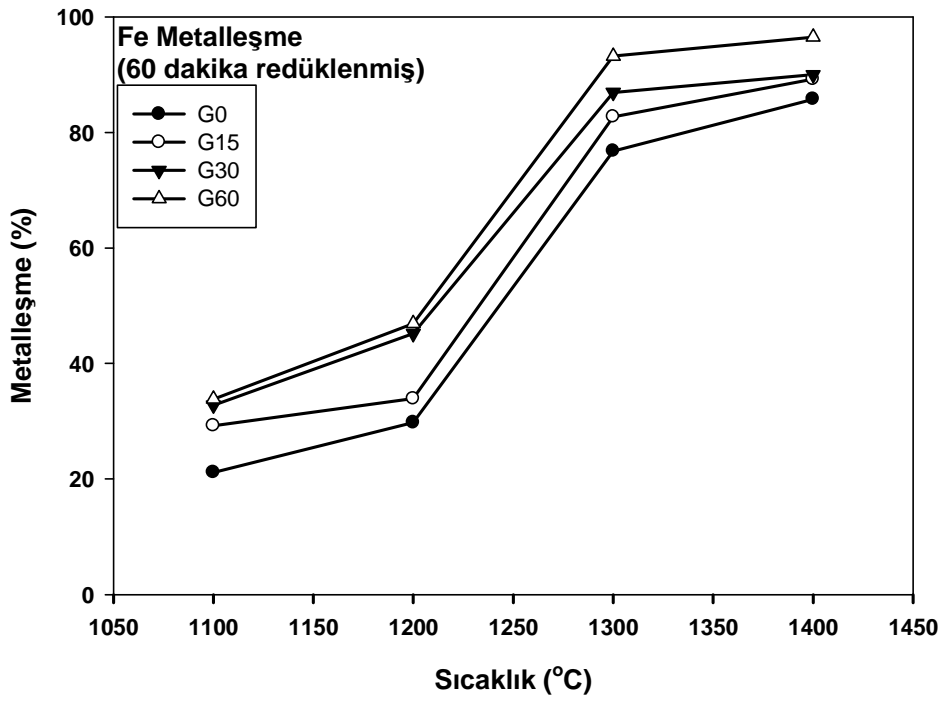
Şekil 6.31. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları



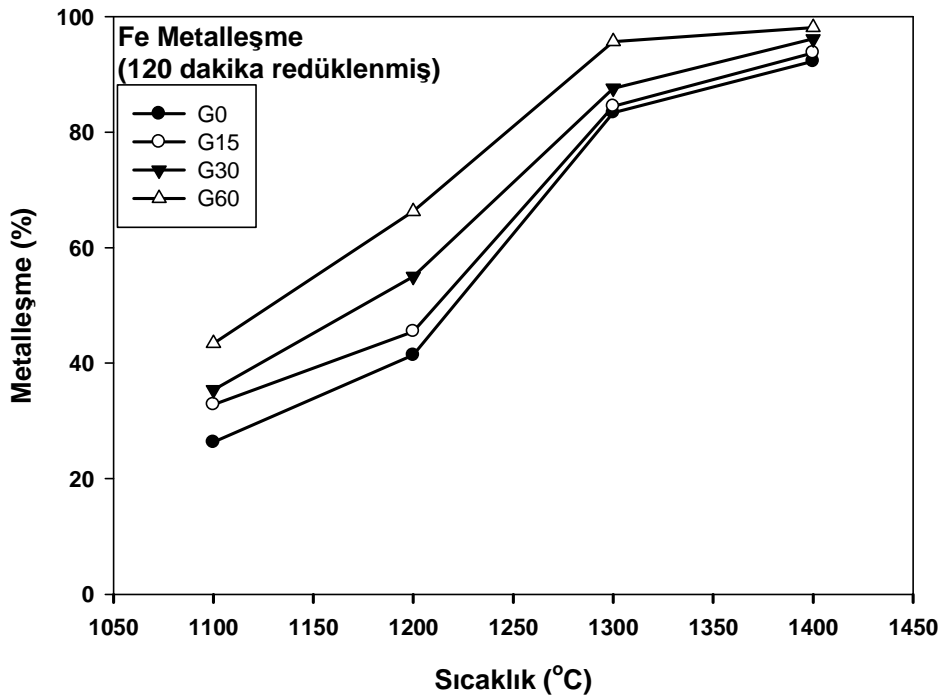
Şekil 6.32. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları



Şekil 6.33. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları



Şekil 6.34. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları



Şekil 6.35. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları

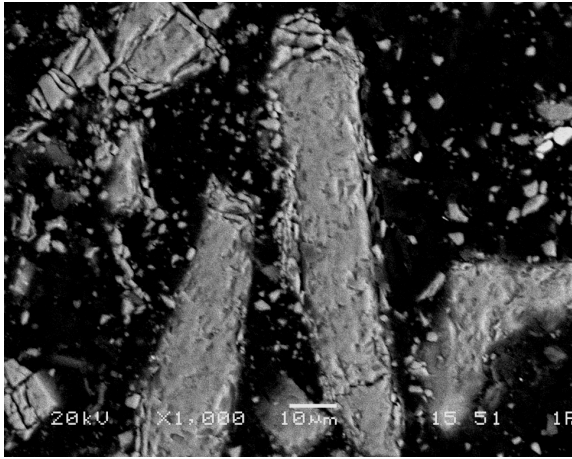
30 dakikalık redüksiyonda (Şekil 6.30 ve Şekil 6.33) 1100 ve 1200°C’de krom metalleşme miktarı %6-14 aralığında, demir metalleşme miktarı ise %18-45 aralığında gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 1200°C’ye çıkmasıyla birlikte kromun metalleşme miktarı hızla artmaya başlamış ve 1400°C sıcaklıkta %45-56 arası değerlere yükselmiştir. Demirdeki metalleşme miktarı 1400°C’de %75-94 aralığında gerçekleşmiştir. Tablo 6.3’den de görüleceği üzere mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla krom ve demirdeki metalleşme miktarları da artmıştır. 1300°C’de aktive olmamış üründe krom metalleşmesi %26,52 olurken 60 dakika mekanik aktive edilmiş numunede bu değer %37,88’e çıkarak %42.83’lik bir artış sağlamıştır. 1400°C de mekanik aktive olmamış numune krom metalleşmesi %45,46 olurken 60 dakika mekanik aktive edilende bu değer %56,73’e çıkarak % 24,79’luk bir artış sağlamıştır.

60 dakikalık redüksiyon süresinde (Şekil 6.31 ve Şekil 6.34) 1100°C’de aktive olmamış kromitte krom metalleşmesi %7,20 ve demir metalleşmesi %21,15 olarak gerçekleşirken 60 dakika mekanik aktive olan kromitte krom metalleşmesi %16,44’e yükselerek %128’lik bir artış sağlamıştır. Demirdeki metalleşme miktarı ise %33,84’e çıkarak yaklaşık %63’lük bir artış gerçekleşmiştir. 1300°C’den itibaren hem kromda hemde demirde beklenildiği şekilde metalleşme miktarları artmıştır.

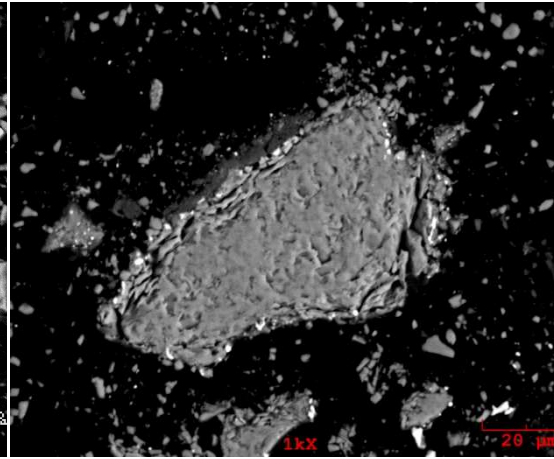
120 dakikalık redüksiyon işlemlerinde (Şekil 6.32 ve Şekil 6.35) ise hem krom hemde demirdeki metalleşme miktarları sıcaklığın ve mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla artmıştır.

6.4.4. Redüksiyon ürünlerinin karakterizasyonu

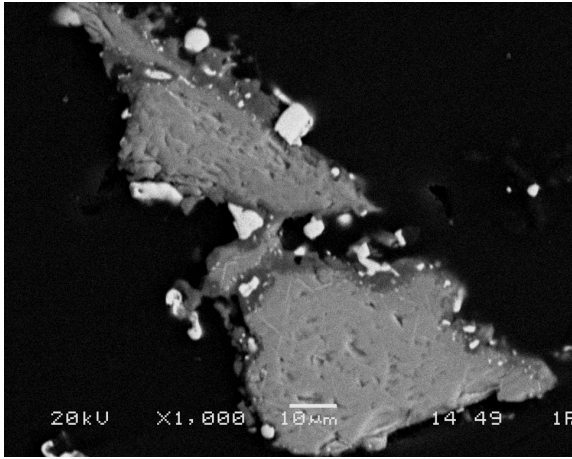
Orijinal (aktive edilmemiş) kromitin grafitle 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400°C’de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.36’da verilmiştir. Şekilde verilen SEM resimlerinden görüldüğü üzere orijinal kromit taneciklerinde redüksiyonun gerçekleşmesiyle beraber üç farklı bölge oluşmuştur.



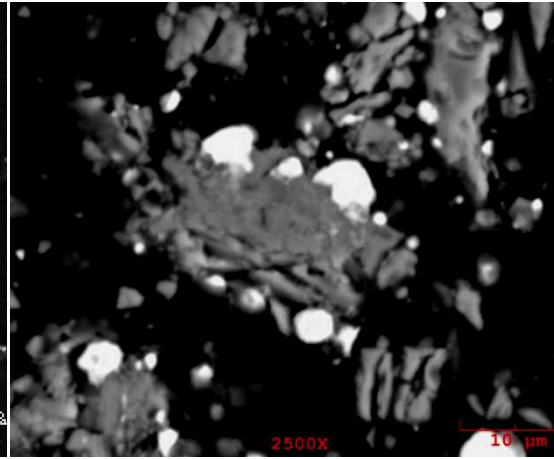
(a) G0 (1100 °C)



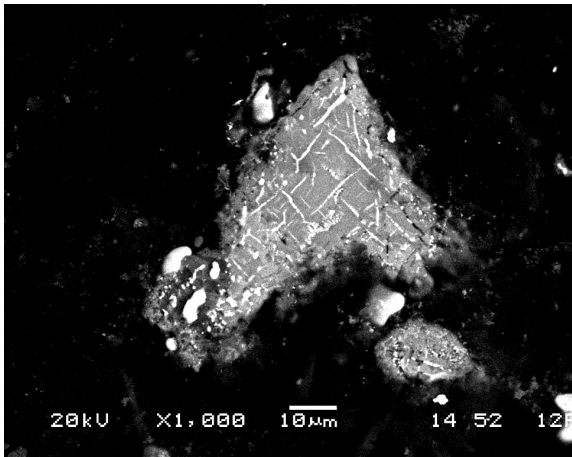
(b) G0 (1200 °C)



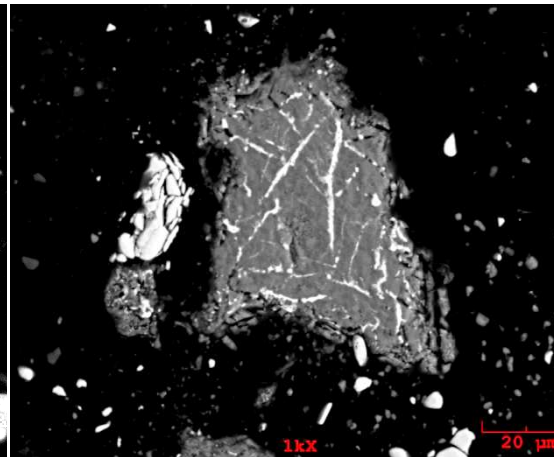
(c) G0 (1250 °C)



(d) G0 (1300 °C)



(e) G0 (1350 °C)



(f) G0 (1400 °C)

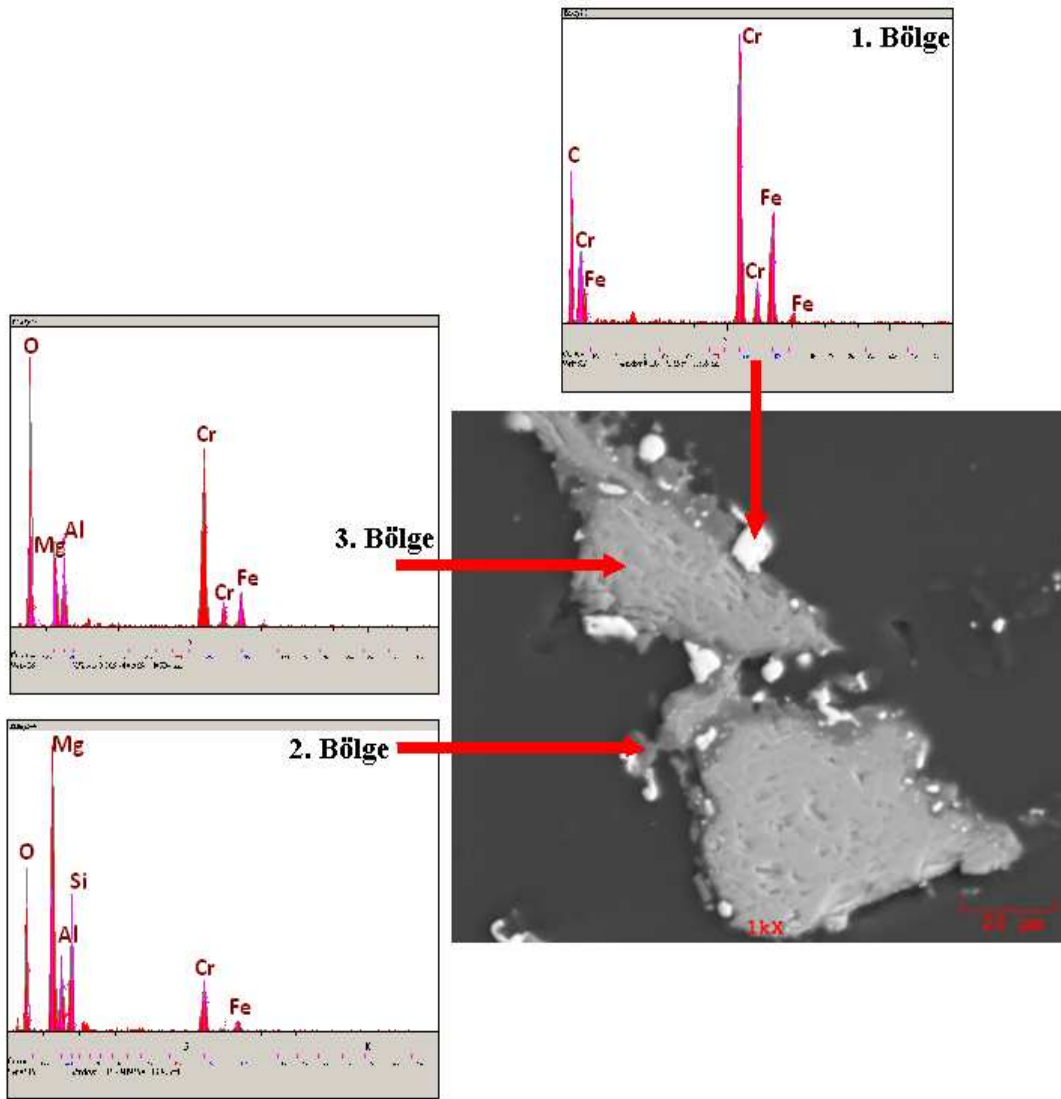
Şekil 6.36. Aktive edilmemiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri

SEM resimlerinde sıcaklığın artmasıyla belirgin şekilde görülen beyaz bölgeler, tamamen metalleşme sonucu oluşmuş metalik taneciklerin oluşturduğu alanlardır ve kromit tanesinin dış kabuğunda metalleşmenin uygun bir alanda toplandığı veya kromit tanesinin içersinde gözenek veya çatlaklar etrafında yeterli derecede uygun hacim bulunduğu yerlerde görülmektedir. Bu bölgenin tane boyutu 0,5-15 mikron arasında değişmektedir.

Kromit tanesinin etrafını oluşturan koyu renkteki bölge reaksiyondan etkilenmiş bölgedir. Bu bölgede deney şartlarında indirgenebilir oksitler olarak tanımlanan demir oksitler ve krom oksidin metalleşmemesi sonucu renk değişimine uğradığı ve bu oksitlerin indirgenmesine bağlı olarak geride orijinale göre daha gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu bölge spinel bölgesi olarak da tanımlanabilir. Çünkü kromit kimyasal olarak $(Fe,Mg)(Fe,Al,Cr)_2O_4$ şeklinde ifade edilmekte ve bu sıcaklıkta kromit kristal yapısının kısmi parçalanması gerçekleşmektedir. Parçalanma sonucu indirgenebilir oksit olan Fe_2O_3 ve FeO da bulunan demir metalleşmekte, Cr_2O_3 ise kısmi metalleşmeye uğramaktadır. Parçalanmayla beraber demir-kromit ve picco-kromit yapıları görülebilmektedir. $FeCr_2O_4$ (demir-kromit), $MgCr_2O_4$ (picco-kromit)'e göre daha düşük sıcaklıklarda parçalanmaya uğramakta ve indirgenebilirliği daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [43,54].

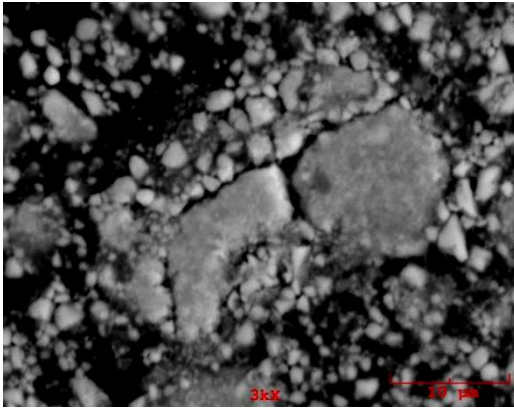
Daha çok taneciğin iç kısımlarında bulunan açık renkteki bölge kromit taneciğinin reaksiyona uğramamış ve indirgenme prosesinden etkilenmemiş bölgesidir. Kromit tanelerinde indirgenme reaksiyonu karbon taneleri ile temas ettikleri nokta olan dış yüzeyde başlayarak, tanenin iç merkezine doğru ilerlemektedir. Bununla beraber tanelerin iç kısımlarında görülebilen metalleşme, karbon monoksit gazının çatlak ve gözenekler yardımı ile iç kısımlara difüze olması sonucu buralarda da metalleşme görülebilmektedir. Yukarıda açıklanan durumu, $1250^{\circ}C$ 'de bir saat indirgenmiş numuneden alınan noktasal analizler doğrulamaktadır (Şekil 6.37). 1. Bölge olarak tanımlanan beyaz renkli metalleşmiş bölgelerden alınan noktasal analizler incelendiğinde, bu bölgelerin demir, karbon ve kromdan oluştuğu görülmektedir. Bu verilere göre karbonun demir ve kromla oluşturduğu ferrokrom yapısında olabileceği ifade edilebilir. 2. Bölgenin kimyasal analizi incelendiğinde bu bölgelerin demir ve krom oranlarında düşme fakat Mg ve Al oranlarında artış görülmektedir. Buradaki

yapının magnezyum alüminyum oksit ($MgAl_2O_4$) ve magnezyokromit ($MgCr_2O_4$) fazlarından oluştuğu ifade edilebilir. 3. Bölge ise kromit partikülünün redüksiyona uğramamış kısmıdır.

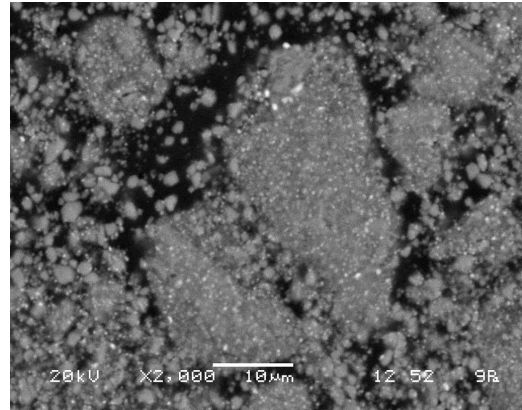


Şekil 6.37. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktive edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi

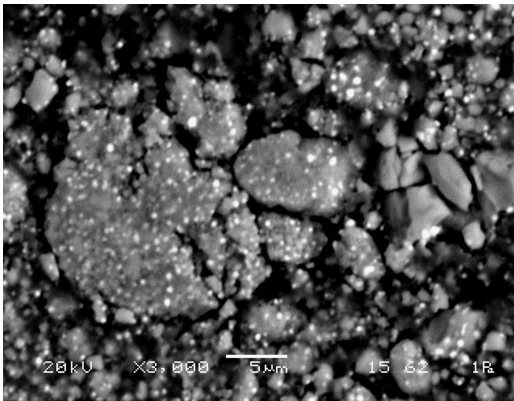
30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400°C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM görüntüleri Şekil 6.38'de verilmiştir.



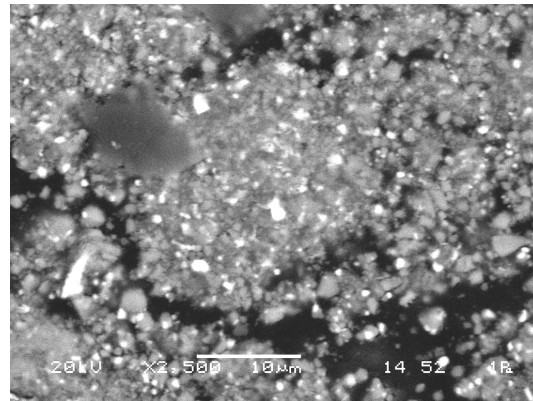
(a) G30 (1100°C)



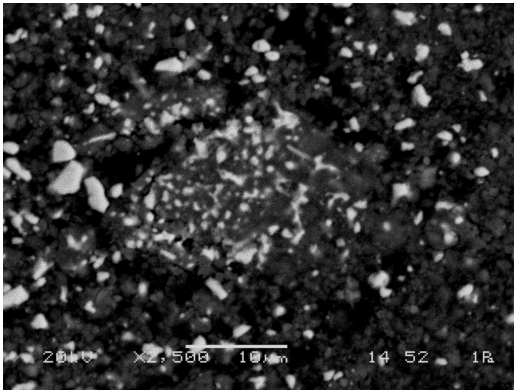
(b) G30 (1200°C)



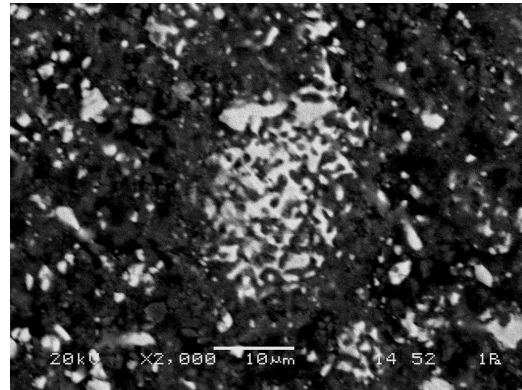
(c) G30 (1250°C)



(d) G30 (1300°C)



(e) G30 (1350°C)

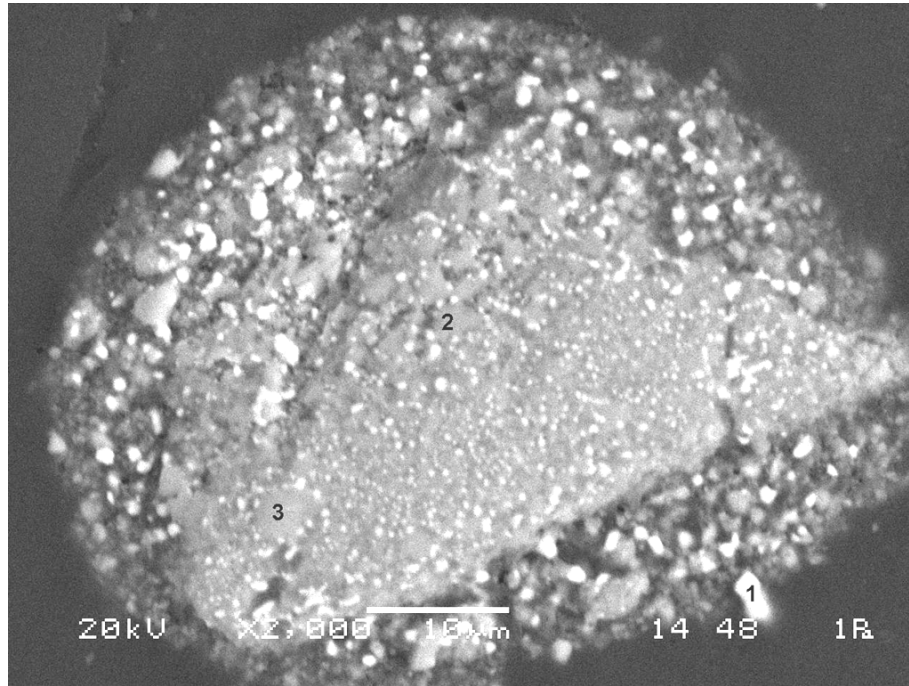


(f) G30 (1400°C)

Şekil 6.38. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri

Mekanik aktive edilmiş kromit ve grafit karışımının 1250°C de bir saat indirgenmesi sonucu elde edilen ürüne ait SEM resminden (Şekil 6.39) görülebileceği gibi kromitin tane boyutu 10-40 mikron arasında değişmektedir ve kontrasta göre açık ve koyu olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. 1. Bölge, SEM fotoğrafının hemen hemen

her tarafında ve her yönüne dağılmış olarak görülen beyaz alanlar (noktalar) indirgenme sonucu metalleşmiş taneciklerdir. Boyutları 0.5-5 mikron arasında değişmektedir. 2.Bölge ise metalleşmiş bölgelere göre daha koyu olan diğer alanlardır. 3. Bölge herhangi bir indirgenme reaksiyonuna uğramamış bölgedir. Bu bölgeler reaksiyon dış yüzeyden başlayarak içeri doğru ilerlediğinden dolayı çekirdek şeklinde tanenin merkezinde görülmektedir.

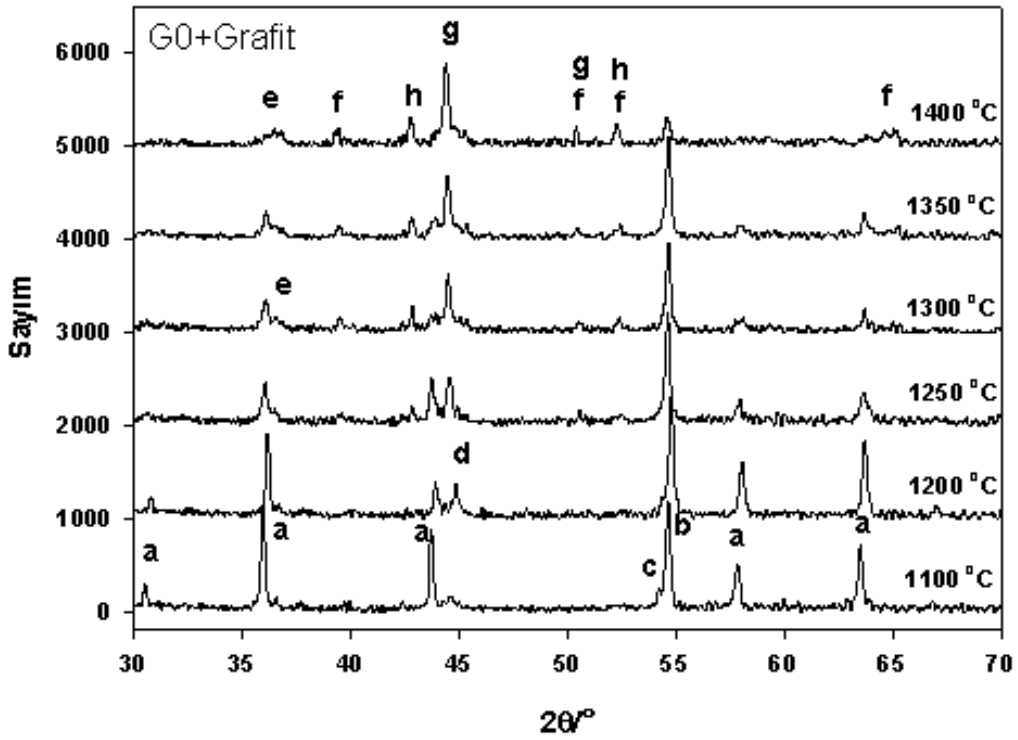


Şekil 6.39. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 15 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü

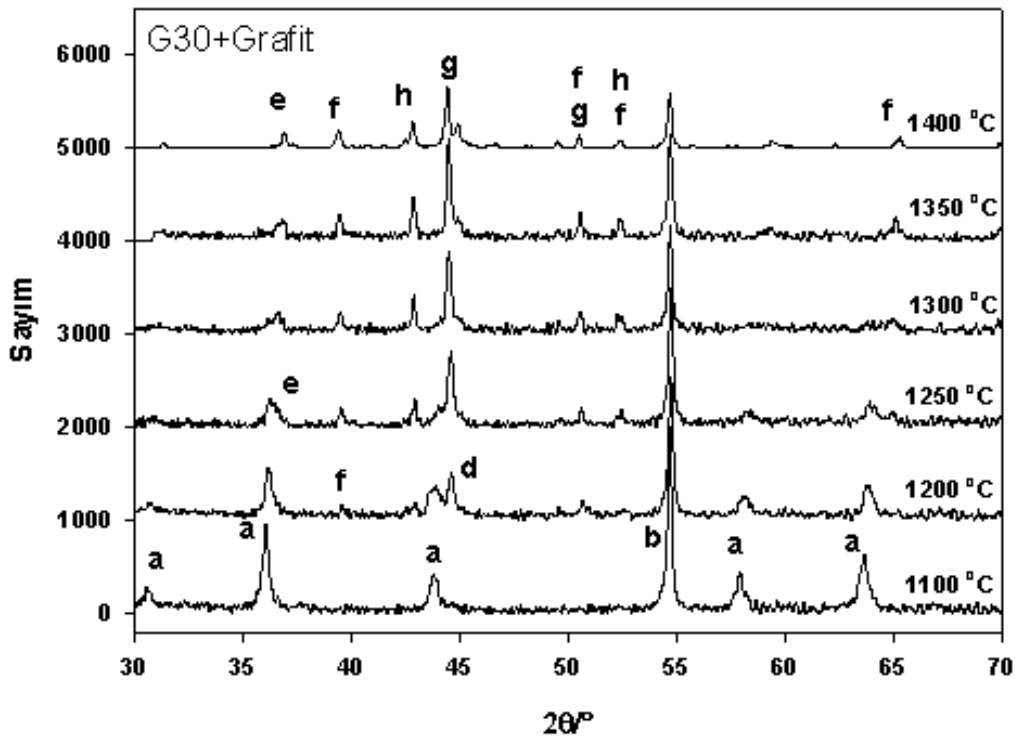
Mekanik aktive edilmemiş kromite ait verilen değerlendirmelerde 3 bölgeli bir değerlendirme yapılmasına rağmen, aktive edilmiş resimlerde 2 bölgeli bir değerlendirme yapılması da mümkün görülmektedir. Çünkü aktive edilmiş numunelerde 3. Bölge olarak ifade edilen, reaksiyona uğramamış alan çok az görülmektedir. Bu durum başlangıç numunelerinin tane boyutu ile ilişkilendirilmektedir. Mekanik olarak aktive edilmemiş numunelerin tane boyutu 40-100 mikron arasında değişirken, aktive edilmiş kromit tanelerinin boyutu 10-40 mikron arasında değişmektedir.

Aktive edilmemiş tanelerde metalleşmiş tanelerin boyutu 0,5-12 mikron arasında değişmektedir. Reaksiyona uğramış alanın derinliği de 8-15 mikron arasında olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısı ile yaklaşık 30 mikron çapındaki bir tane ele alınırsa, 1250°C bir saat için bu tanenin tamamının reaksiyona uğrayabileceği ifade edilebilir. Bu nedenle aktive edilmiş tanelerde 3. Bölge olan reaksiyona uğramamış alan görülmektedir. Aktive edilmiş ve indirgenmiş kromit tanesi incelendiğinde her bölgede çok küçük tanecikler şeklinde beyaz metalleşmiş bölgeler görülmektedir. Tanenin iç kısımlarına doğru dahi metalleşmiş bölgeler görülebilmektedir. Bu durum reaksiyonda esnasında ortamdaki karbon ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan indirgeyici karbon monoksit gazının, tanenin iç kısımlarına doğru difüze olması için alması gereken yolun kısa veya küçük olması dolayısı ile tanenin her tarafında yoğunlaşması ile ifade edilebilir. Diğer yandan, ilk reaksiyon karbon ile kromit taneciklerimin temas noktalarında başladığı düşünüldüğünde, aktive edilmiş tanelerin boyutlarının küçülmüş olduğundan temas noktalarının artmış olması nedeniyle bu durum oluşacak indirgeyici gaz oluşumunu artırmakta ve sonuç olarak metalleşmeyi önemli ölçüde tetikleyerek artırdığı düşünülmektedir.

Şekil 6.40'da orijinal kromitin Şekil 6.41'de ise 30 dakika aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda redüksiyonu sonrası elde edilen ürünlerin X-ışını analizleri verilmiştir. Şekil 6.40'dan görüleceği üzere 1100°C'de kromit spineli ile birlikte demirin redüklenmeye başladığı ve küçük bir Fe₃C pikinin olduğu görülmüştür. İlave olarak demirin redüklenmesi sonucu magnezyum aluminyum kromat (MgAlCrO₄) piki görülmekte ve bu faz sıcaklığın artmasıyla krom oksidin redüksiyonu sonucu azalmıştır. 1200°C'den itibaren kromit piklerinin azaldığını Fe₇C₃ gibi ara karbür piklerinin oluştuğu, sıcaklık arttıkça kromit pikinin kaybolup Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ ve (Cr,Fe)₇C₃ gibi karbürlerin oluştuğu ve geride MgAl₂O₄ yapısının oluştuğu gözlenmiştir. 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında farklı sıcaklıklarda redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin X-ışını analizleri (Şekil 6.41) demirin ve kromun daha düşük sıcaklıklarda redüklendiğini göstermektedir.



Şekil 6.40. Orijinal kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720, h) MgAl_2O_4 [33-0853])

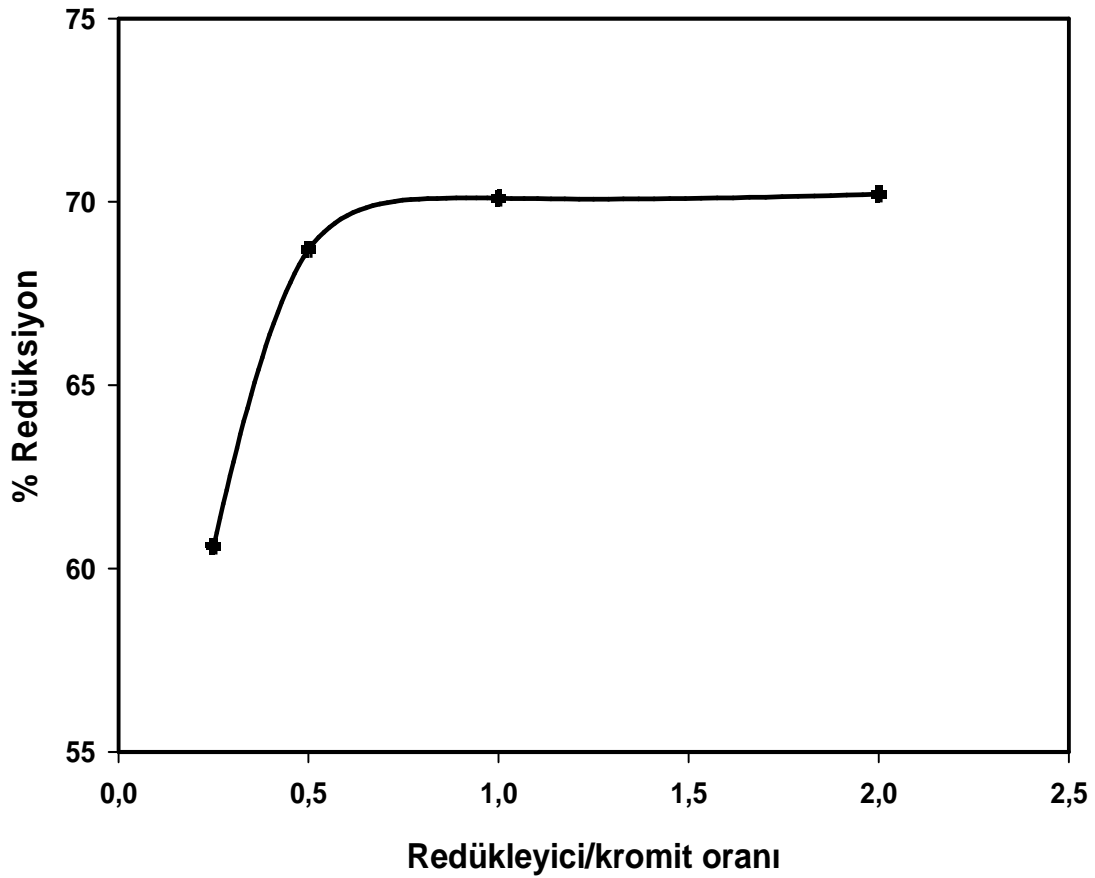


Şekil 6.41. 30 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720, h) MgAl_2O_4 [33-0853])

6.5. Kromitin Metalurjik Kok İle Karbotermal Redüksiyonu

6.5.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti

Şekil 6.42’de kromitin karbotermal redüksiyonu üzerine redükleyici/kromit oranının etkisi verilmiştir. Deneysel çalışmalarda 2 g kromit numunesi temel alınmıştır. Buna bağlı olarak farklı miktarlarda metalurjik kok ilavesiyle elde edilen harmanlar 1300°C’de 1 saat süreyle argon atmosferi altında tutulmuş, ağırlık kayıplarından yola çıkılarak % redüksiyon değerleri tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere metalurjik kok/kromit oranı 1/2 den daha yüksek değerlerde redüksiyon derecesi artmamıştır. Dolayısıyla daha sonraki karbotermal redüksiyon çalışmalarında metalurjik kok/kromit oranı 1/2 oranı sabit alınarak karbotermal redüksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.42. Metalurjik kok/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi

6.5.2. Karbotermal redüksiyon çalışmaları

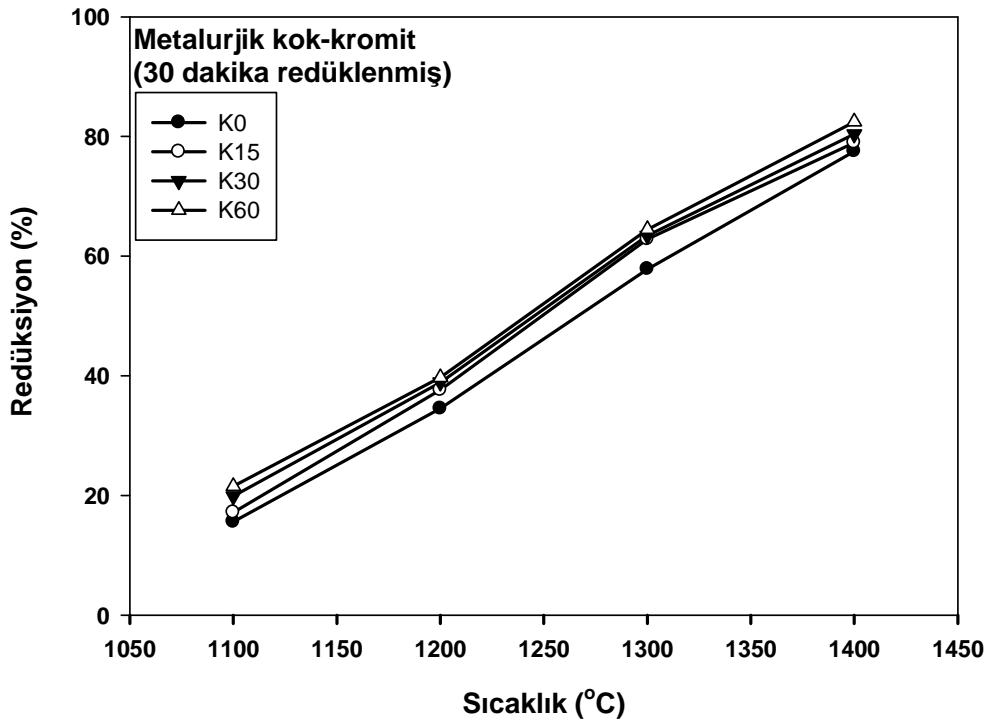
Tablo 6.4’de farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklık (1100, 1200, 1300 ve 1400°C) ve sürelerde (30, 60 ve 120 dakika) karbotermal redüksiyon sonrası elde edilen reaksiyon dereceleri verilmiştir.

Tablo 6.4. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklık ve sürelerdeki redüksiyon dereceleri (K0: Orijinal kromit+metalurjik kok; K15, K30 ve K60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kok karışımı)

| Redüksiyon Süresi (dakika) | Redüksiyon Sıcaklığı (°C) | % Redüksiyon | | | |
|----------------------------|---------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| | | K0 | K15 | K30 | K60 |
| 30 | 1100 | 15,59 | 17,15 | 19,85 | 21,51 |
| | 1200 | 34,50 | 37,62 | 38,88 | 39,70 |
| | 1300 | 57,83 | 62,81 | 63,40 | 64,46 |
| | 1400 | 77,49 | 78,97 | 80,38 | 82,44 |
| 60 | 1100 | 16,57 | 19,57 | 20,63 | 23,83 |
| | 1200 | 43,89 | 46,95 | 49,68 | 52,57 |
| | 1300 | 62,86 | 69,02 | 71,40 | 73,49 |
| | 1400 | 79,42 | 81,49 | 82,71 | 85,62 |
| 120 | 1100 | 17,82 | 22,54 | 23,95 | 26,16 |
| | 1200 | 51,51 | 56,75 | 58,84 | 60,61 |
| | 1300 | 71,04 | 73,22 | 74,13 | 76,66 |
| | 1400 | 92,25 | 95,63 | 95,91 | 96,62 |

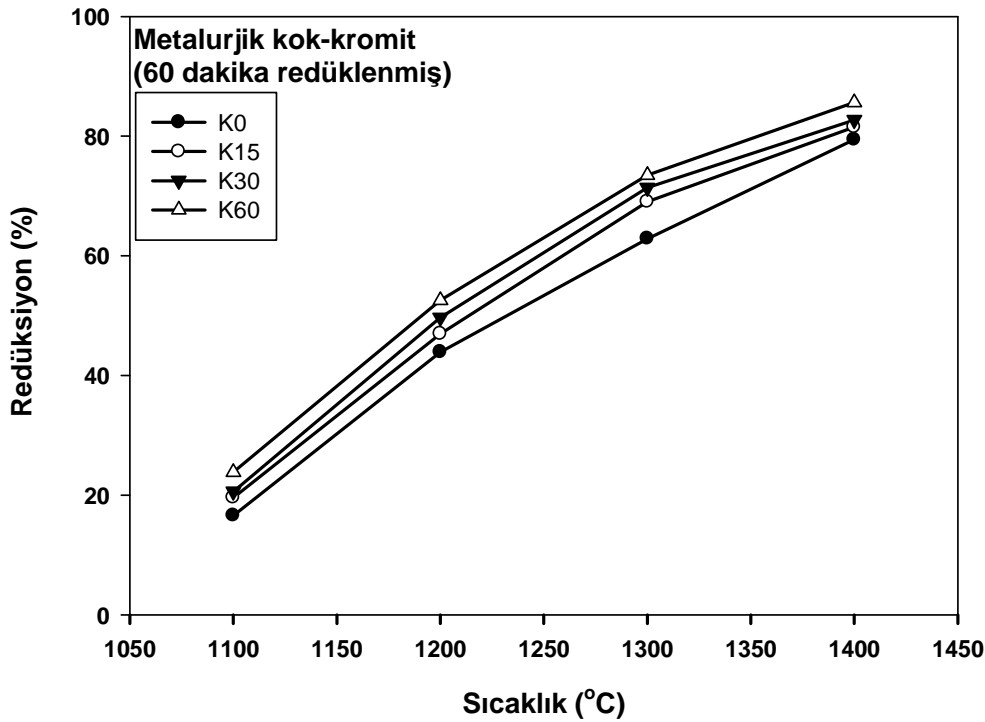
Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile 30 dakikalık redüksiyon sonucu elde edilen redüksiyon dereceleri Şekil 6.43’de, 60 dakika redüksiyon süresi için Şekil 6.44’de ve 120 dakika redüksiyon süresi için Şekil 6.45’te verilmiştir. Redüksiyon süresinin etkileri ise aktive edilmemiş kromit için Şekil 6.46’da, 15, 30 ve 60 dakika aktive edilmiş kromit için sırasıyla Şekil 6.47, Şekil 6.48 ve Şekil 6.49’da verilmiştir.

Şekil 6.43 ve Tablo 6.4 incelendiğinde 1100°C’de redüksiyon oranının mekanik aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak %15,59 ile %21,51 arasında gerçekleştiği görülmektedir. 1100 ve 1200°C’de redüksiyon oranları düşüktür. Buna karşılık 1200°C’de aktive olmamış kromit ile 60 dakika aktive olmuş kromitin 30 dakikalık redüksiyon sonrasında redüksiyon oranları karşılaştırıldığında yaklaşık % 15’lik bir artış gerçekleşmektedir. 1300°C ve 1400°C’de redüksiyon miktarının arttığı, ayrıca 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyona uğramış kromitte redüksiyon oranının mekanik aktive olmamış kromite göre 1300°C’de yaklaşık %11 daha fazla redüksiyon gerçekleştiği gözlenmiştir. 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive olmuş numunelerin redüksiyonları arasında tüm sıcaklıklarda ortalama % 2-4 arasında bir fark oluşmuştur, diğer bir ifade ile 15, 30 ve 60 dakika aktive olmuş kromit numunelerindeki redüksiyon oranları birbirine çok yakın miktarda gerçekleşmiştir. 1400°C’de 60 dakika mekanik aktivasyona uğramış numunelerde redüksiyon oranının mekanik aktive olmamış numuneye göre redüksiyon oranı yaklaşık %6 artış göstermiştir. Buna göre redüksiyon sıcaklığının artışıyla beraber mekanik aktivasyonun redüksiyon oranına etkisi azalmaktadır.



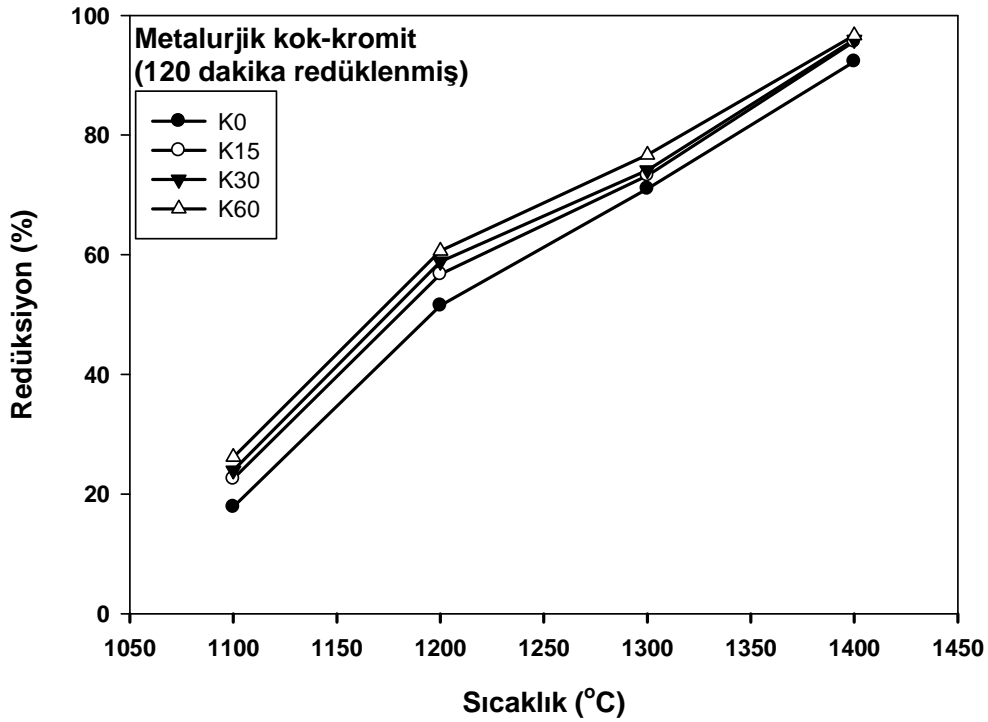
Şekil 6.43. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metallurjik kokla 30 dakika redüksiyonu

Şekil 6.44'den görüldüğü üzere, 1100°C redükleme sıcaklığındaki 60 dakikalık karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda, hem mekanik aktive edilmemiş hem de mekanik aktive edilmiş kromitte yaklaşık %15-25 aralığında redüksiyon oranları gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkların redüksiyon işlemlerine yeterli gelmediği ifade edilebilir. Buna karşılık 1200°C'den itibaren, aktive edilmemiş kromitte %34,50'lik bir redüksiyon gerçekleşirken, mekanik aktive edilmiş kromitin redüksiyon oranları %40'a yaklaşmaktadır. 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitte redüksiyon derecesi %52,57 olup orijinal kromite göre redüksiyon derecesinde yaklaşık %20'lik bir artış olmaktadır. 1300°C'de yapılan redüksiyon işlemlerinde karbotermal redüksiyonun derecesinin arttığı, mekanik aktive edilmiş kromitte bu değerlerin mekanik aktive edilmemiş kromite nazaran daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 1300°C'deki redüksiyon çalışmalarında, orijinal kromitin yaklaşık %62,86 değerinde redüksiyonu gerçekleşirken, bu rakam 60 dakikalık aktive edilmiş kromitte yaklaşık %73,49 olarak gerçekleşmiştir. 1400°C'de gerçekleştirilen redüksiyon işlemlerinde ise aktive edilmemiş kromitte yaklaşık %79,42'lik redüksiyon gerçekleşirken aktive edilmiş kromitlerde %85'e varan redüksiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.



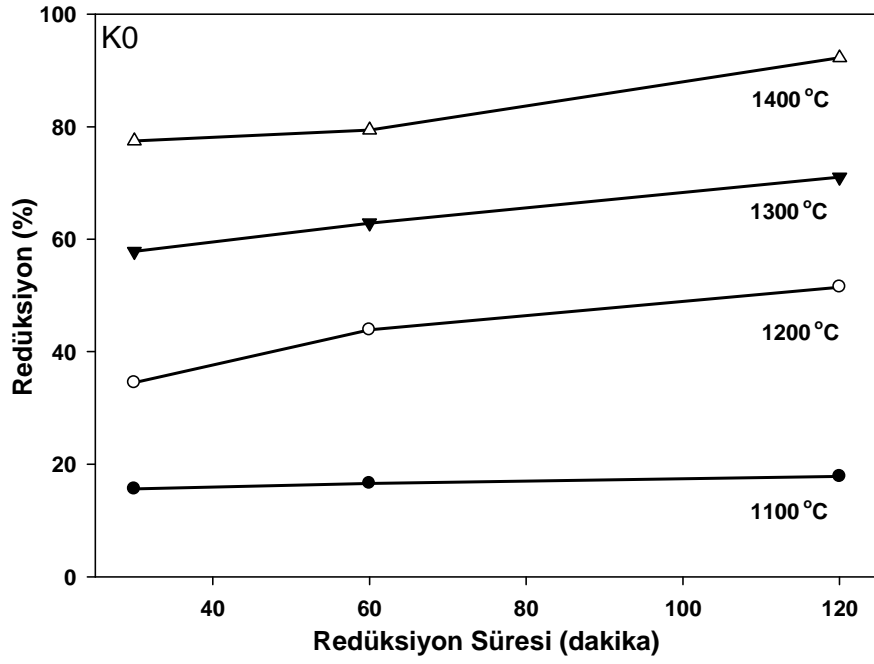
Şekil 6.44. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metallurjik kokla 60 dakika redüksiyonu

Şekil 6.45'den görüldüğü üzere 1100°C'de redüksiyon oranı yine yeterli gelmemektedir. 1200°C'de aktive olmamış numunede redüksiyon % 51,51 olarak gerçekleşirken 60 dakika aktive olmuş numunede bu değer % 60,61'e çıkmıştır. Redüksiyon sıcaklığının artışına bağlı olarak redüksiyon miktarları artış göstermiş ve 1400°C'de 60 dakika mekanik aktive olmuş numunenin redüksiyon miktarı %96,62'ye çıkmıştır.

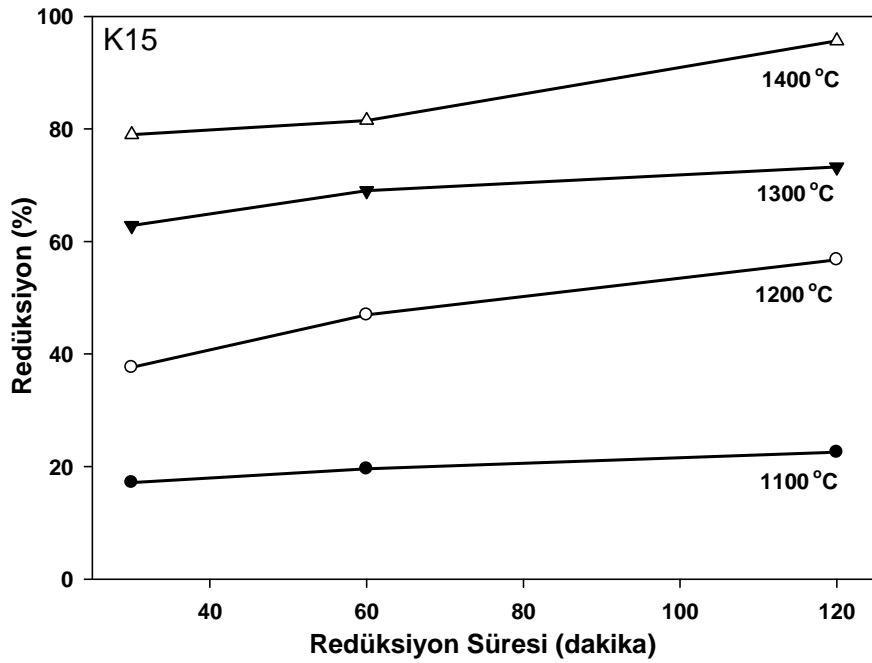


Şekil 6.45. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla 120 dakika redüksiyonu

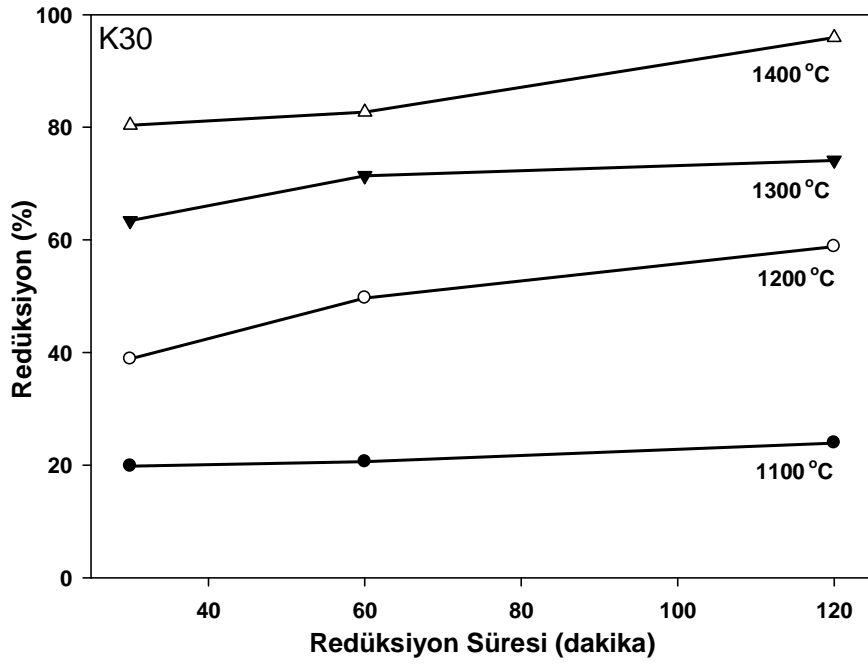
Şekil 6.46'dan görüldüğü üzere 1100°C sıcaklığı redüksiyonun gerçekleşmesi için yeterli bir sıcaklık olmamakla beraber redüksiyon süresinin bu sıcaklıkta artması redüksiyon miktarını etkilememektedir. 1200°C'de 30 dakika redüklenmiş numunede %34,50 olan redüklenme miktarı 120 dakika redüksiyon süresinde ise %51,51'ye yükselerek yaklaşık % 49'luk bir artış sağlamıştır. 1300°C'de 30 dakika redüklenmede %57,83 olan redüklenme miktarı redüklenme süresinin artışıyla beraber %71'lere çıkmıştır. 1400°C'de redüksiyon süresinin artışıyla beraber aynı şekilde redüksiyon miktarında bir artış olmuş bu artış yaklaşık % 20 civarında gerçekleşmiştir.



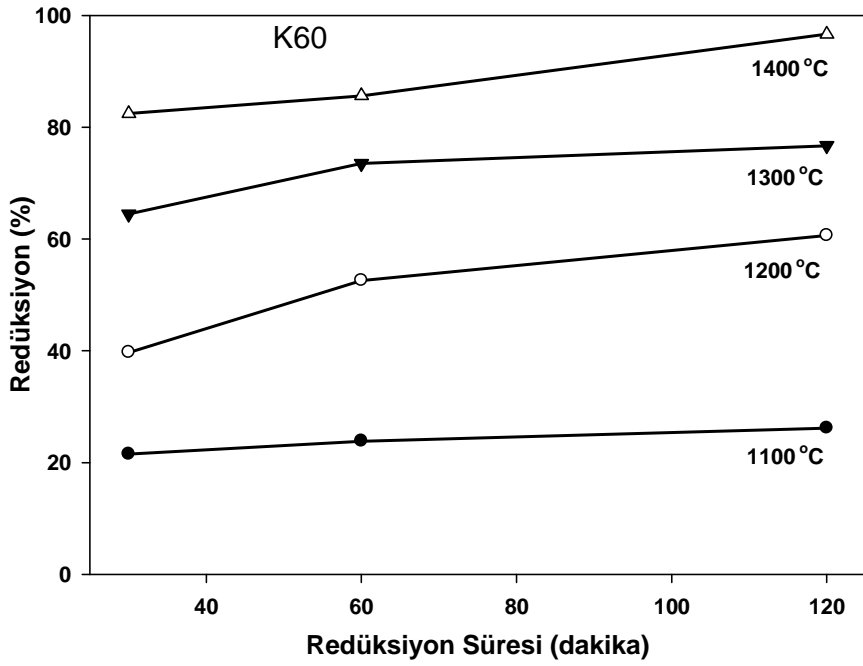
Şekil 6.46. Aktive edilmemiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri



Şekil 6.47. 15 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri



Şekil 6.48. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri



Şekil 6.49. 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile redüksiyonuna, redüksiyon süresi ve redüksiyon sıcaklığının etkileri

Şekil 6.47, Şekil 6.48 ve Şekil 6.49 incelendiğinde 1100°C’de redüksiyon süresinin artması, gerekli redüksiyon sıcaklığına erişilemediği için redüksiyon miktarını artırmamıştır. 1200, 1300 ve 1400°C’lik redüksiyon sıcaklıklarında redüksiyon süresinin artması % redüksiyon oranının artmasında bir miktar etkili olmuştur.

Metalurjik koka kromitin redüksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, redüksiyon sıcaklığı redüksiyon derecelerinde oldukça etkin olmuştur. 1100°C’deki redüksiyonların çok az olduğu, sıcaklık arttıkça redüksiyon derecelerinin de arttığı gözlenmiştir. Kromitin mekanik aktivasyona tabi tutulması ise redüksiyon derecelerinin aynı koşullarda orijinal kromitin redüksiyon derecelerine göre bir miktar arttırdığı ve krom oksitlerin biraz daha düşük sıcaklıklarda redüksiyona başladığı görülmüştür.

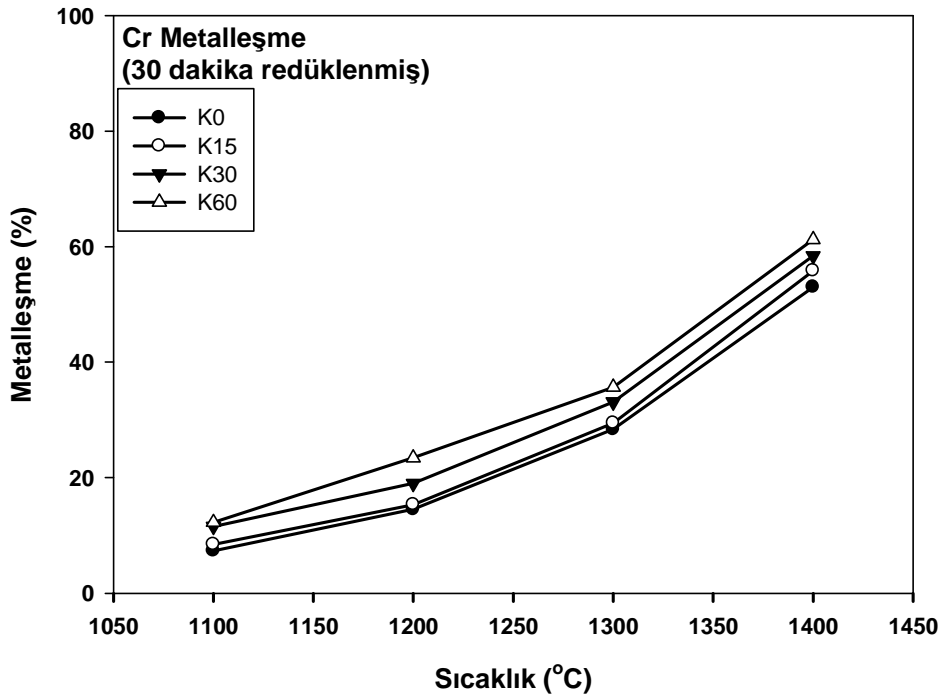
6.5.3. Metalleşme miktarları

Tablo 6.5’de çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kokun farklı süre ve sıcaklıklarda redüksiyonu sonucu gerçekleşen krom ve demir için metalleşme miktarları verilmiştir.

Tablo 6.5. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde metalurjik koka karbotermal redüksiyon sonucu oluşmuş metalleşme miktarları (K0: Orijinal kromit+metalurjik kok; K15, K30 ve K60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kok)

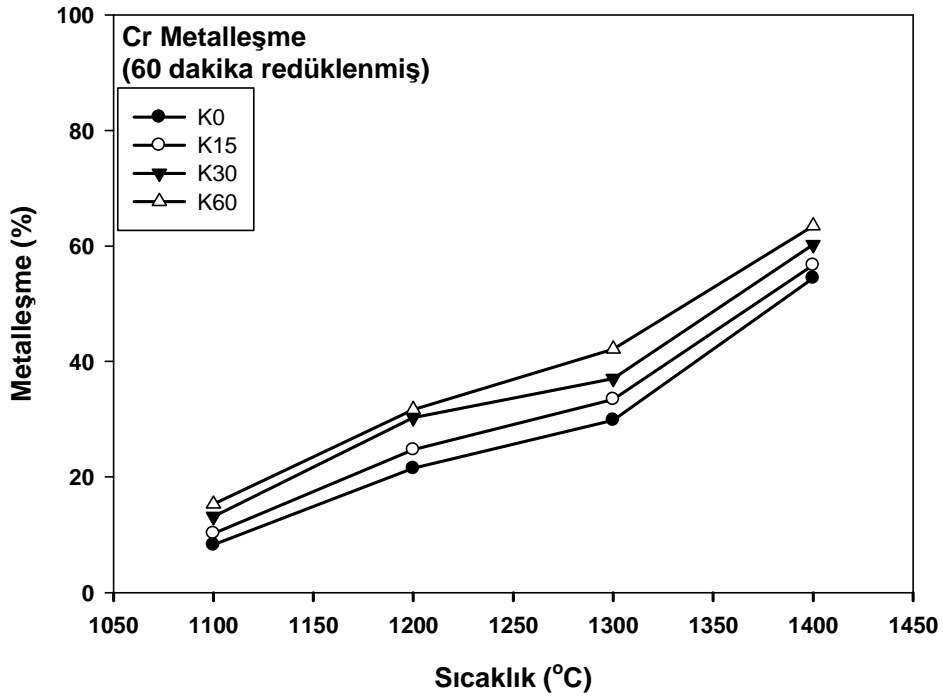
| Redüksiyon Süresi (dakika) | Redüksiyon Sıcaklığı (°C) | Cr Metalleşme (%) | | | | Fe Metalleşme (%) | | | |
|----------------------------|---------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|
| | | K0 | K15 | K30 | K60 | K0 | K15 | K30 | K60 |
| 30 | 1100 | 7,32 | 8,45 | 11,57 | 12,27 | 27,56 | 28,88 | 36,75 | 38,83 |
| | 1200 | 14,52 | 15,34 | 19,02 | 23,44 | 61,95 | 67,47 | 69,83 | 71,67 |
| | 1300 | 28,38 | 29,46 | 33,08 | 35,67 | 74,92 | 76,87 | 82,13 | 85,95 |
| | 1400 | 52,98 | 55,85 | 58,42 | 61,23 | 80,78 | 85,99 | 88,60 | 89,25 |
| 60 | 1100 | 8,25 | 10,22 | 13,14 | 15,30 | 28,31 | 32,29 | 45,15 | 46,30 |
| | 1200 | 21,48 | 24,72 | 30,28 | 31,67 | 63,55 | 69,77 | 73,46 | 75,83 |
| | 1300 | 29,85 | 33,44 | 37,05 | 42,14 | 77,17 | 82,56 | 85,17 | 89,42 |
| | 1400 | 54,43 | 56,70 | 60,24 | 63,49 | 89,10 | 94,85 | 95,71 | 97,72 |
| 120 | 1100 | 9,14 | 15,32 | 16,20 | 16,80 | 35,26 | 38,42 | 47,29 | 51,80 |
| | 1200 | 25,83 | 29,18 | 31,12 | 34,77 | 67,14 | 72,13 | 75,30 | 79,55 |
| | 1300 | 35,86 | 37,18 | 41,32 | 44,62 | 82,15 | 86,75 | 89,82 | 91,46 |
| | 1400 | 60,83 | 62,14 | 68,36 | 70,32 | 93,72 | 97,33 | 100 | 100 |

Farklı sıcaklık ve sürelerde redüksiyona tabi tutulmuş orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromit numunelerindeki krom metalleşme miktarları sırasıyla Şekil 6.50, Şekil 6.51 ve Şekil 6.52’de, demir metalleşme miktarları ise sırasıyla Şekil 6.53, Şekil 6.54 ve Şekil 6.55’de verilmiştir. Tablo 6.5 incelendiğinde redüksiyon süresinin, redüksiyon sıcaklığının ve mekanik aktivasyon süresinin artması krom ve demirin metalleşme miktarını artırmaktadır.

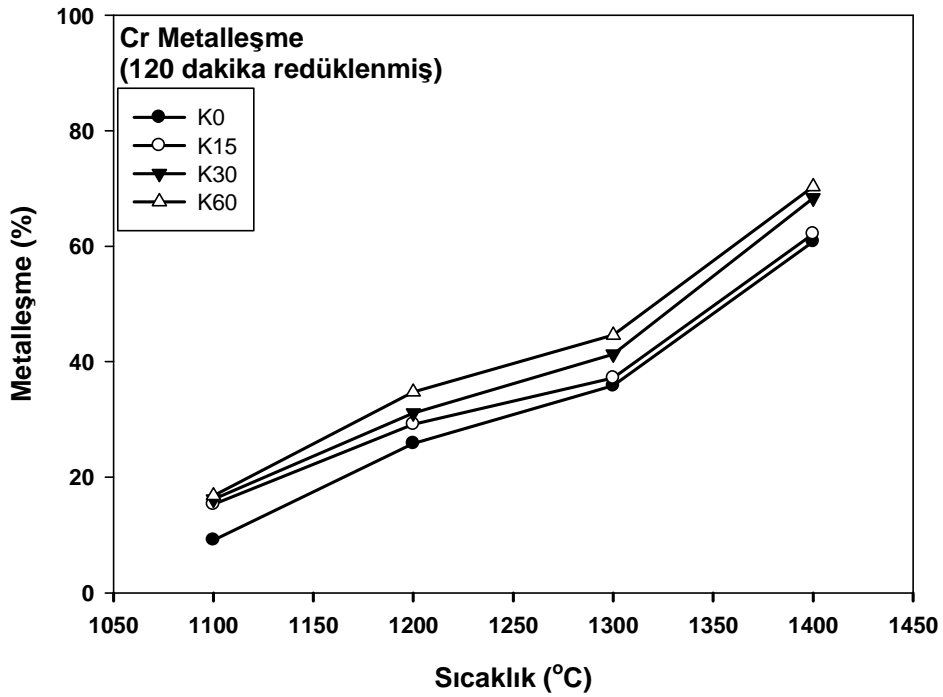


Şekil 6.50. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları

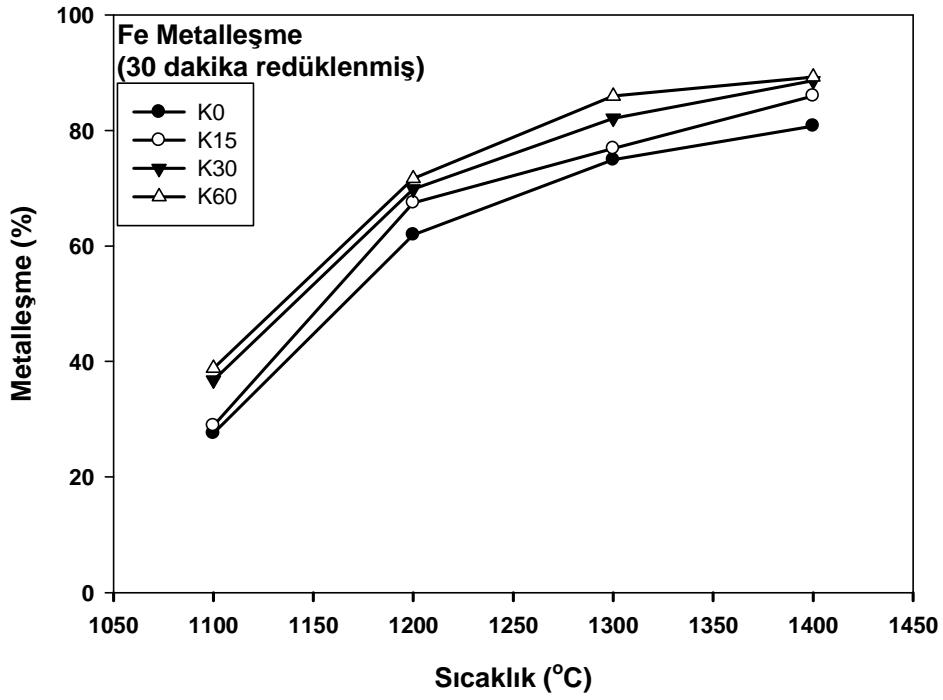
30 dakikalık redüksiyonda (Şekil 6.50 ve Şekil 6.53) 1100 ve 1200°C’de krom metalleşme miktarı %7-12 aralığında, demir metalleşme miktarı ise %27-38 aralığında gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 1300°C’ye çıkmasıyla birlikte kromun metalleşme miktarı hızla artmaya başlamış ve 1400°C sıcaklıkta %52-62 arası değerlere yükselmiştir. Demirdeki metalleşme miktarı 1400°C’de %80-90 aralığında gerçekleşmiştir. Tablo 6.5’den de görüleceği üzere mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla krom ve demirdeki metalleşme miktarları da artmıştır. 1300°C’de aktive olmamış üründe krom metalleşmesi %28,38 olurken 60 dakika mekanik aktive edilmiş numunede bu değer %35,67’ye çıkmıştır. 1400°C’de mekanik aktive olmamış numune krom metalleşmesi %52,98 olurken 60 dakika mekanik aktive edilende bu değer %61,23 çıkarak %15,57’lik bir artış sağlamıştır.



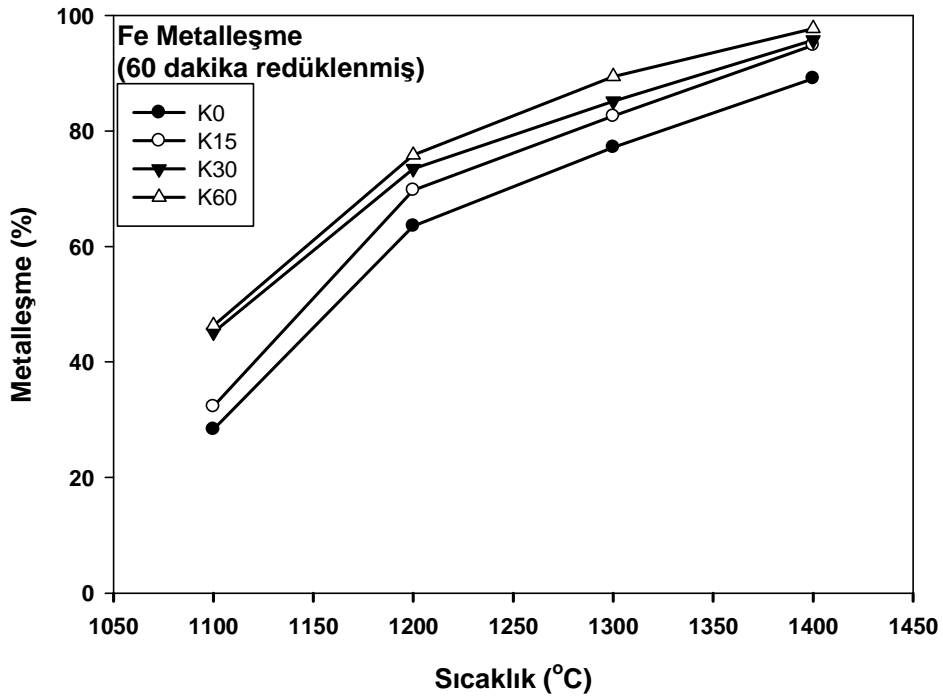
Şekil 6.51. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları



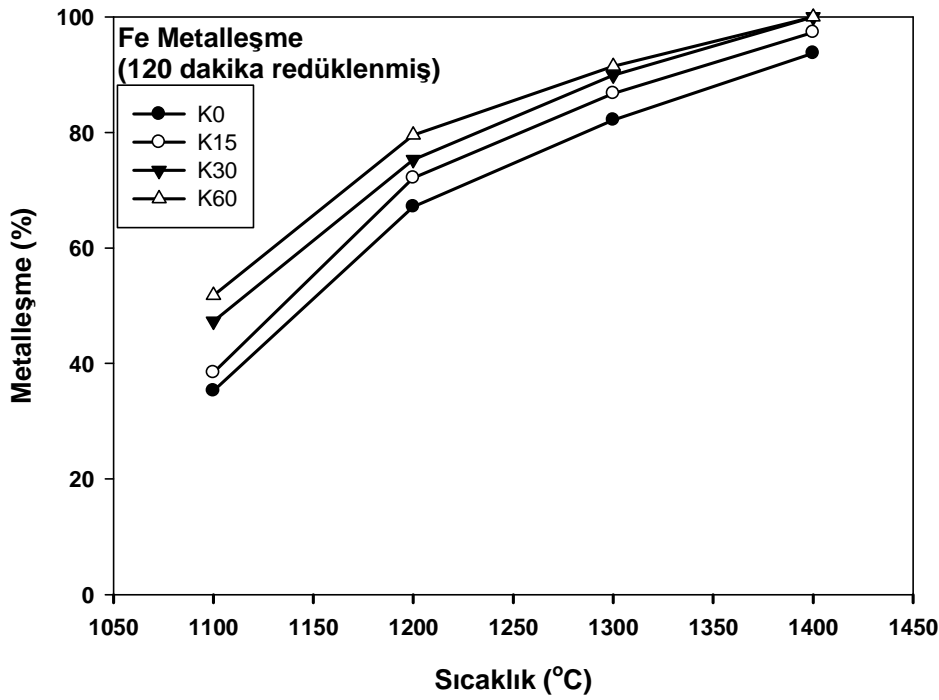
Şekil 6.52. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde krom metalleşme miktarları



Şekil 6.53. Farklı sıcaklıklarda 30 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları



Şekil 6.54. Farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları

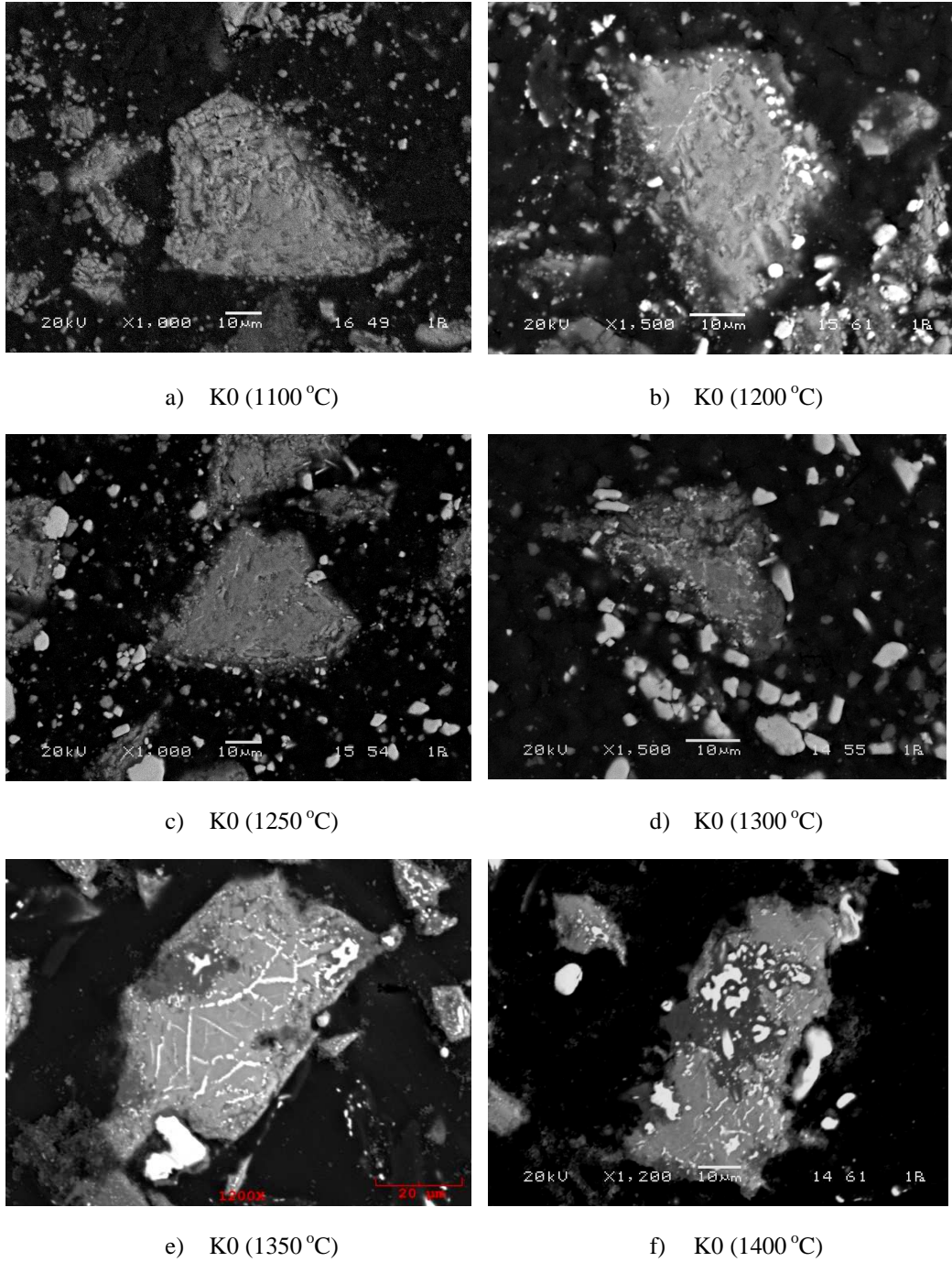


Şekil 6.55. Farklı sıcaklıklarda 120 dakika redüklenmiş numunelerde demir metalleşme miktarları

60 dakikalık redüksiyon süresinde (Şekil 6.51 ve Şekil 6.54) 1100°C'de aktive olmamış kromitte krom metalleşmesi %8,25 ve demir metalleşmesi %28,31 olarak gerçekleşirken 60 dakika mekanik aktive olan kromitte krom metalleşmesi %15,30'e yükselerek %85'lik bir artış sağlamıştır. Demirdeki metalleşme miktarı ise %46,30'a çıkarak yaklaşık %63'lük bir artış gerçekleştirmiştir. 1300°C'den sonrada yine hem kromda hemde demirde metalleşme miktarları artış göstermiştir. 120 dakikalık redüksiyon işlemlerinde (Şekil 6.52 ve Şekil 6.55) ise hem krom hemde demirdeki metalleşme miktarları sıcaklığın ve mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla artmıştır.

6.5.4. Redüksiyon ürünlerinin karakterizasyonu

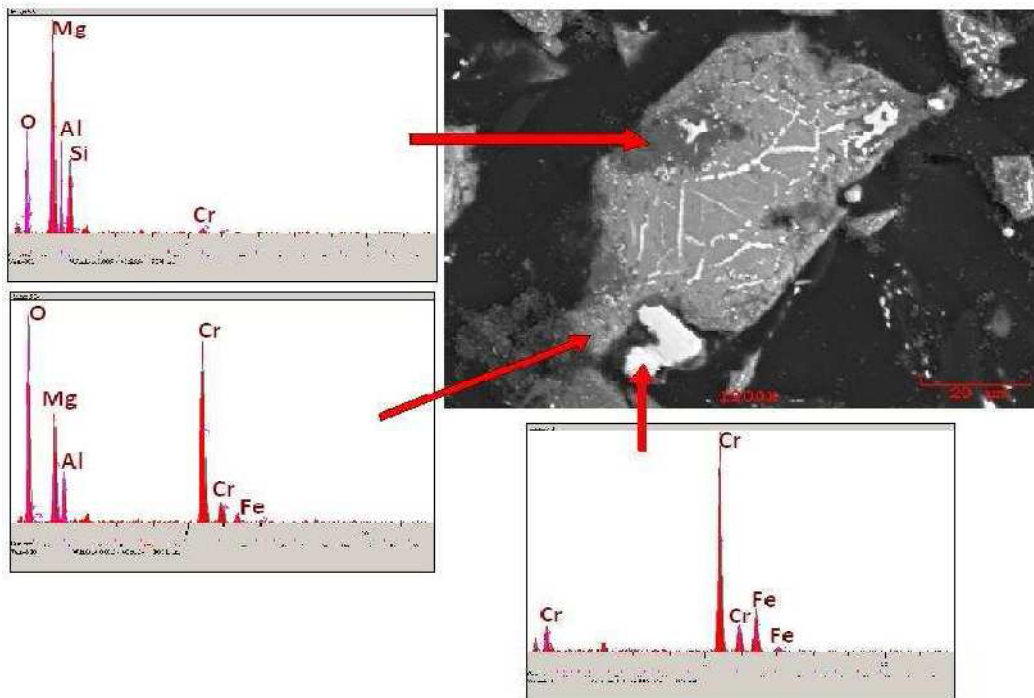
Şekil 6.56'da mekanik aktive edilmemiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakikalık redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



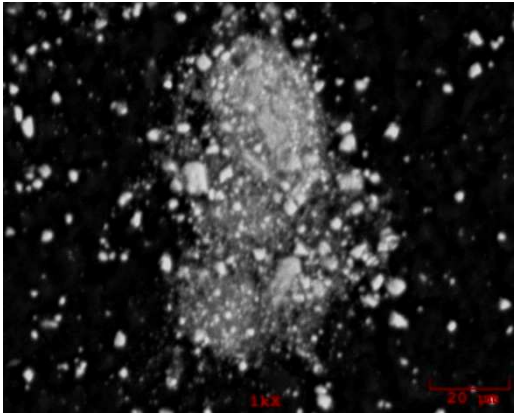
Şekil 6.56. Aktive edilmemiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri

Şekil 6.56'da verilen SEM resimlerinden, aktive edilmemiş kromitin grafitle redüksiyonuna benzer davranış sergilendiği belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla belirginleşen beyaz bölgelerin, tamamen metalleşme sonucu oluşmuş metalik taneciklerin oluşturduğu alanlar olduğu ve kromit tanesinin dış kabuğunda metalleşmenin uygun bir alanda toplandığı veya kromit tanesinin içerisinde gözenek

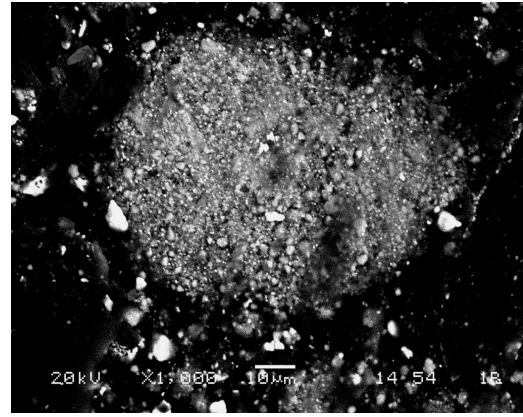
veya çatlaklar etrafında yeterli derecede uygun hacim bulunduğu yerlerde görüldüğü tespit edilmiştir. Kromit tanesinin etrafını oluşturan koyu renkteki bölge ise reaksiyondan etkilenmiş bölgedir. Bu bölgede, indirgenabilir oksitler olarak tanımlanan demir oksitler ve krom oksidin metalleşmemesi sonucu renk değişimine uğradığı ve bu oksitlerin indirgenmesine bağlı olarak geride orijinale göre daha gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Daha çok taneciğin iç kısımlarında bulunan açık renkteki bölge kromit taneciğinin reaksiyona uğramamış ve indirgenme prosesinden etkilenmemiş bölgesidir. Kromit tanelerinde indirgenme reaksiyonu karbon taneleri ile temas ettikleri nokta olan dış yüzeyde başlayarak, tanenin iç merkezine doğru ilerlemektedir. Bununla beraber tanelerin iç kısımlarında görülebilen metalleşme, kromitin grafitle olan redüksiyonunda olduğu gibi, karbon monoksit gazının çatlak ve gözenekler yardımı ile iç kısımlara difüze olması sonucu buralarda da metalleşme görülebilmektedir. Bu durum, 1250°C’de bir saat indirgenmiş numunedan alınan noktasal analizler doğrulamaktadır (Şekil 6.57). Farklı noktalardan alınan EDS analizleri, Şekil 6.37’de verilene benzer özellikler göstermiştir.



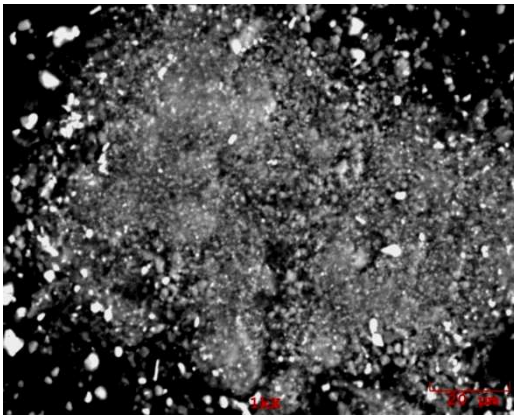
Şekil 6.57. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktive edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi



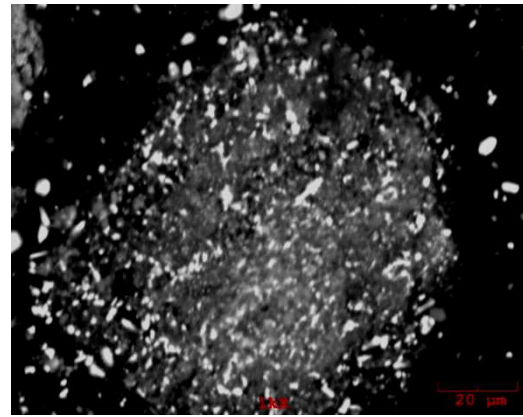
a) K30 (1100°C)



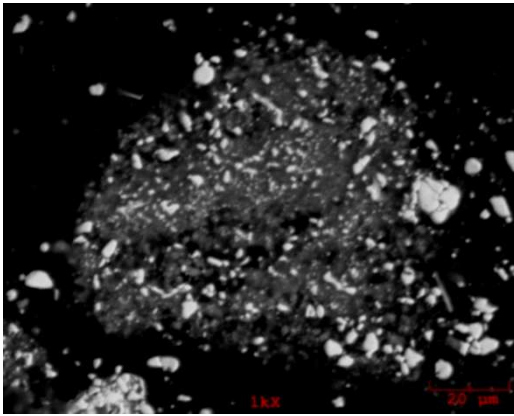
b) K30 (1200°C)



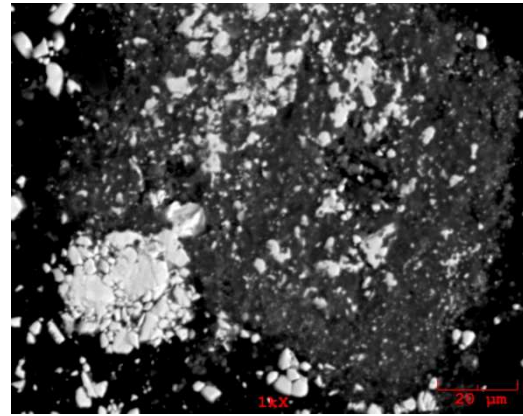
c) K30 (1250°C)



d) K30 (1300°C)



e) K30 (1350°C)

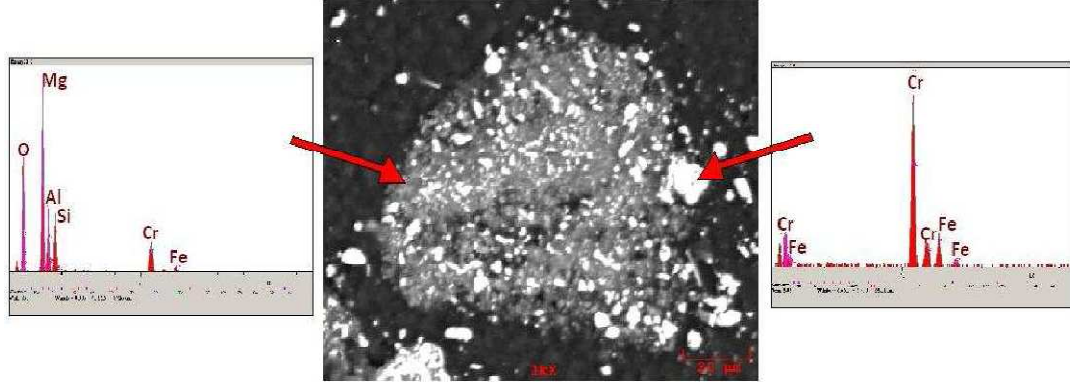


f) K30 (1400°C)

Şekil 6.58. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri

Şekil 6.58’de 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakikalık redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri, Şekil 6.59’da ise 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile

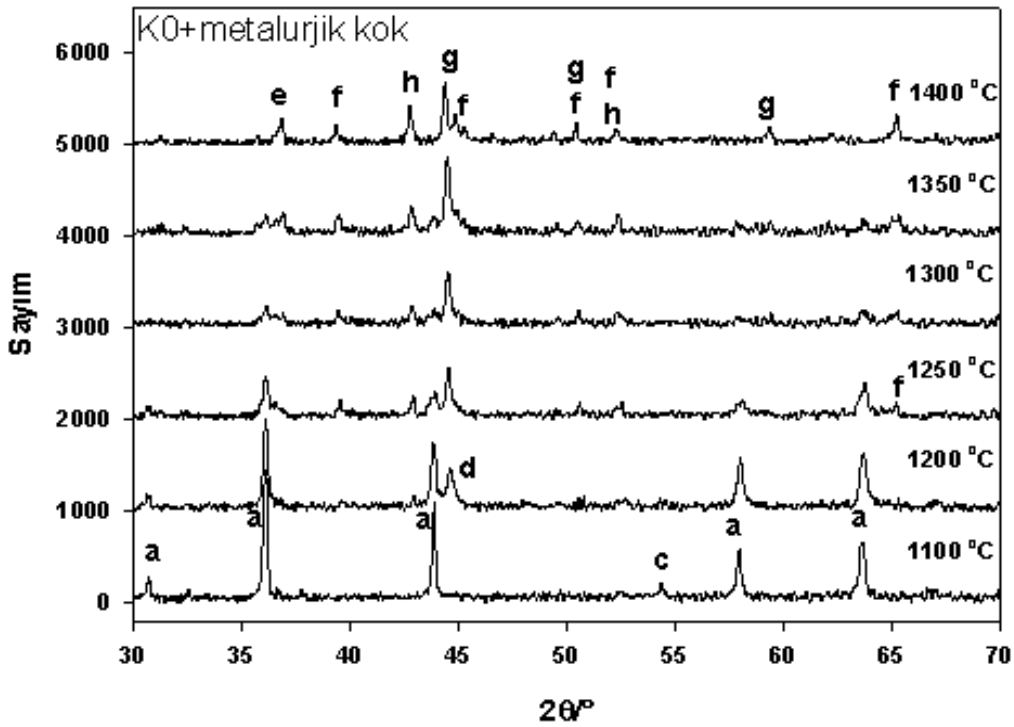
1350°C'de aynı süre sonunda redüksiyonu sonrasında elde edilen ürünün SEM/EDS analizi verilmiştir.



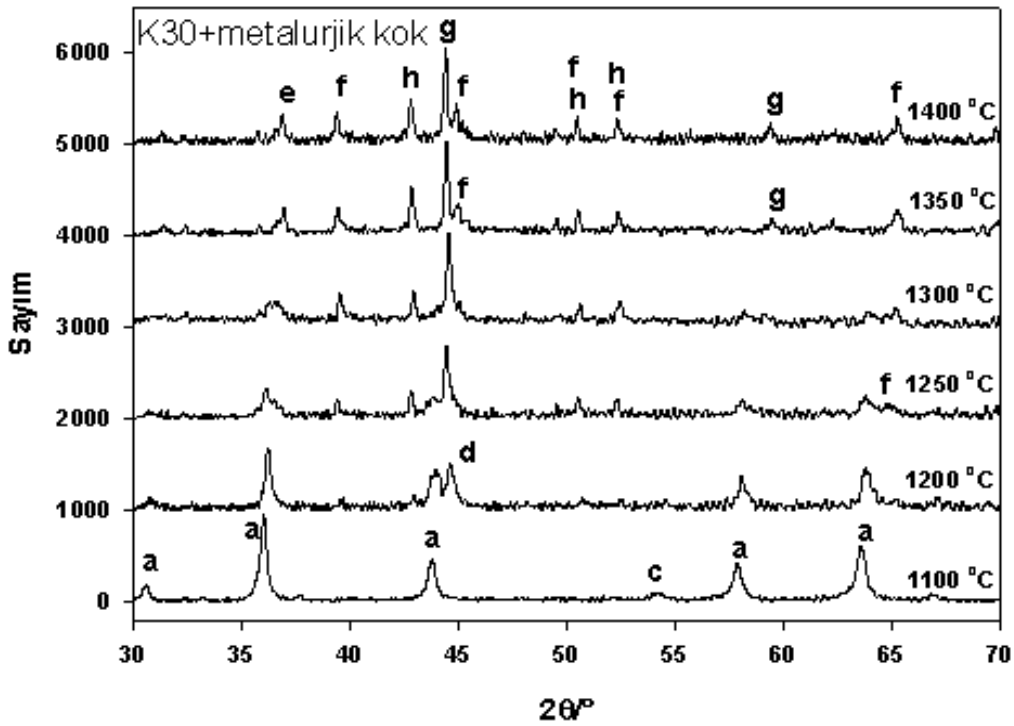
Şekil 6.59. 1350°C'de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 30 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 2 farklı bölgedeki EDS analizi

Mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonundaki SEM analizlerindeki benzer şekilde 3 farklı bölge net olarak gözlenmemektedir. Mekanik aktive edilmiş kromitin tane büyüklüğünün çok küçük olması, bunun en önemli nedenidir. Yine burada da aktive edilmiş ve indirgenmiş kromit tanesi incelendiğinde her bölgede çok küçük tanecikler şeklinde beyaz metalleşmiş bölgeler görülmektedir. Tanenin iç kısımlarına doğru dahi metalleşmiş bölgeler görülebilmektedir.

Şekil 6.60'da orijinal kromitin, Şekil 6.61'de ise 30 dakika aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda metalurjik kokla redüksiyonu sonrası elde edilen ürünlerin X-ışını analizleri verilmiştir. Şekil 6.60'dan görüleceği üzere 1100°C'de sadece demir oksidin redüklenip demir karbür oluştuğu 1200°C'den itibaren de kromit spinelindeki krom oksidin redüklenerek krom karbürlerin oluştuğu gözlenmiştir. 1400°C sonrası genel olarak yapınının krom karbür, demir-krom karbür ve Magnezyum alüminyum oksitten oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 6.61'de de benzer faz dönüşümleri gözlenmiştir.



Şekil 6.60. Orijinal kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720, h) MgAl_2O_4 [33-0853])



Şekil 6.61. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720, h) MgAl_2O_4 [33-0853])

6.6. Kromitin Grafitle Karbotermal Redüksiyon Kinetiği

Tozların karıştırılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyon mekanizması, bir ya da birden fazla kademenin kontrolüyle gerçekleşen ürün oluşumu şeklindedir. Bu kademeler;

- a) reaktanların ürün tabakası içinde difüzyonu
- b) faz sınırında reaksiyon
- c) çekirdeklerin büyümesi şeklinde ifade edilmektedir [55,130].

Literatürde kromitin redüksiyon kinetiği ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Sundar Murti ve Seshadri [55], sentetik kromitin karbonla redüksiyonunu incelemiş ve redüksiyonun başlangıç kademesinde oksijen difüzyonunun kontrol eden mekanizma olduğunu, katı hal difüzyon prosesi için gerekli aktivasyon enerjisinin yaklaşık 238,5 kJ/mol olduğunu ifade etmişlerdir. Buna karşılık Algie ve arkadaşları [131], bu çalışmayı kritize etmiş ve proseste ürün tabakasının oluşmadığını ve küçülen çekirdek modeline uymadığını belirtmişlerdir. İlave olarak oksijen difüzyonunun hızı kontrol eden kademe olmadığını ifade etmişlerdir.

Ataie ve arkadaşları [97], yüksek karbonlu ferrokrom – kromit kompozit peletlerinde kromitin katı hal redüksiyonunu incelemişler, redüksiyon prosesinin iki kademe gerçekleştiğini, ilk kademe katı hal redüksiyonunun kimyasal reaksiyonla gerçekleştiğini ve aktivasyon enerjisinin 127,2 kJ/mol olduğunu, ikinci kademenin ise karbon difüzyonuyla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 93,1 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir.

Ding ve Warner [132], karbon – kromit kompozit peletlerinin CaO ilavesiyle redüksiyonunu incelemişlerdir. Kinetik açıdan üç kademeli redüksiyon mekanizmasını ortaya koymuşlardır. Birinci kademe demir oksidin redüksiyonunun gerçekleştiğini, bu kademenin çekirdeklenme ve/veya kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 139 – 161 kJ/mol aralığında olduğunu ifade etmişlerdir. İkinci kademenin ise spinelde geri kalan demirin redüksiyonu, üçüncü kademenin de kromun redüksiyonu olduğunu belirtmişlerdir.

Kromun oksit fazında difüzyonunun üçüncü kademedeki kontrol eden kademe olduğu ve aktivasyon enerjisinin yaklaşık 410 kJ/mol olduğunu rapor etmişlerdir.

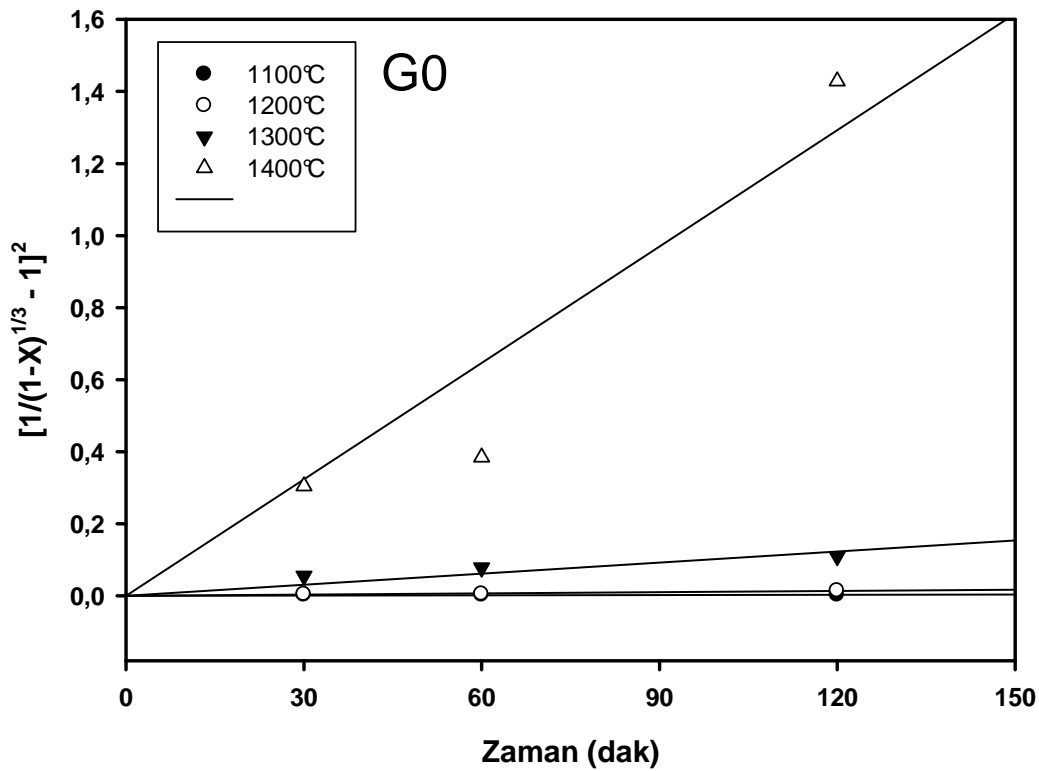
Çeşitli yıllarda farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen redüksiyon kinetiği çalışmaları bir raporda [133] özetlenmiştir. Buna göre yapılan birçok çalışmada farklı mekanizma denklemleri göz önüne alınmış ve cevherin karakteristiğine bağlı olarak redüksiyon için aktivasyon enerjilerinin 114 ile 600 kJ/mol gibi geniş bir aralıkta değiştiği ifade edilmiştir. Bu rapora göre en güncel önerilen mekanizma ZLT (Zhuravlev – Lesokhin – Tempelman) denklemi olup bu model reaksiyon zonunun hem partikül dış çeperinde hem de bu zonun partikül iç kısımlarına penetre olarak iç kısımlarda da gerçekleştiği tezine dayanmaktadır. Mekanik aktive edilmemiş kromitin (G0) grafitle farklı sıcaklıklarda redüklenmesinden sonra elde edilen ürünlerden alınan SEM resimleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 6.36), ZLT modelinin önerdiğine benzer redüksiyon gerçekleştiği görülecektir. Bu nedenle aktive edilmemiş kromitin redüksiyonunun kinetiğinin incelenmesinde bu model uygulanmıştır.

$$[1 / (1-X)^{1/3} - 1]^2 = k.t \quad (6.6)$$

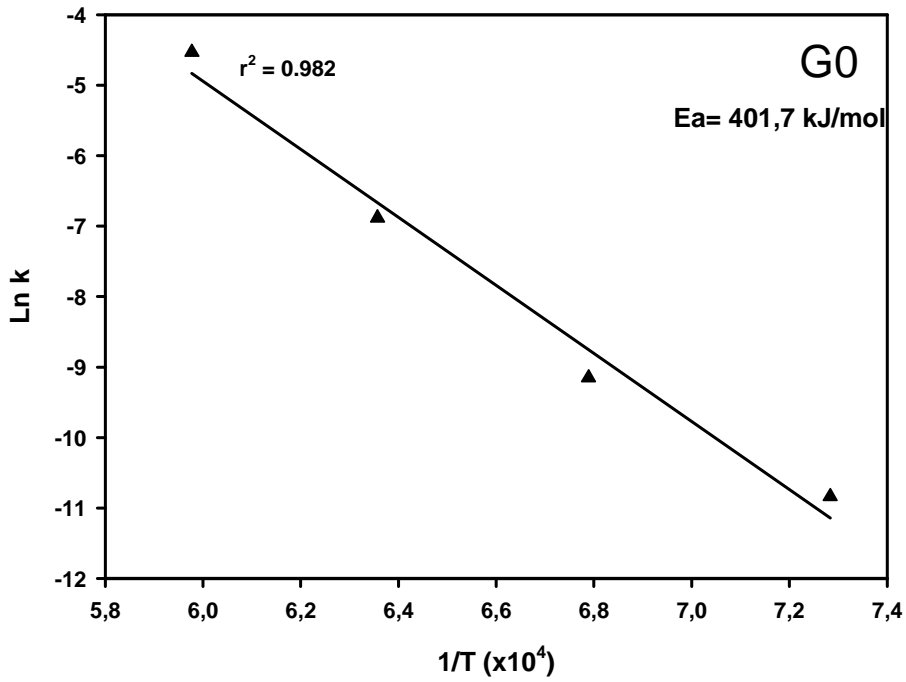
ZLT modeline göre aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonunda hesaplanan kinetik veriler Tablo 6.6'da verilmiştir. Şekil 6.62'de $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2$ ye karşı t (zaman) grafiği, Şekil 6.63'de ise ZLT denklemine göre elde edilen verilere göre $\ln k-1/T$ grafiği (Arrhenius grafiği) verilmiştir. Arrhenius grafiğinin eğimi $-(E_a/R)$ değerine eşit olup buradan aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Tablo 6.6. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $[1/(1-X)^{1/3} - 1]^2 = k.t$ denklemine göre kinetik veriler

| Sıcaklık | Zaman (dak) | k | $k_{\text{eğim}}$ | Ln k | 1/T ($\times 10^4$) |
|----------|-------------|-------------|-------------------|-----------|-----------------------|
| 1100°C | 30 | 0,000051473 | 0,00001971 | -10,83438 | 7,283321194 |
| | 60 | 0,000028462 | | | |
| | 120 | 0,000015532 | | | |
| 1200°C | 30 | 0,000124031 | 0,00010625 | -9,149715 | 6,788866259 |
| | 60 | 0,000074568 | | | |
| | 120 | 0,000113059 | | | |
| 1300°C | 30 | 0,001826878 | 0,00102690 | -6,881210 | 6,357279085 |
| | 60 | 0,001293238 | | | |
| | 120 | 0,000910321 | | | |
| 1400°C | 30 | 0,010131764 | 0,01077160 | -4,530842 | 5,977286312 |
| | 60 | 0,006395715 | | | |
| | 120 | 0,011905553 | | | |



Şekil 6.62. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $[1/(1-X)^{1/3} - 1]^2$ ye karşı t (zaman) grafiği



Şekil 6.63. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)

Aktive olmuş kromitin grafitle redüksiyonunda ise ZLT denklemini kullanma imkanı yoktur. Bunun nedeni, redüksiyonun partikülün iç kısımlarına porlar vasıtasıyla yayılmamasıdır. Şekil 6.38 de verildiği gibi çok küçük partiküllerin bulunması nedeniyle redüksiyon reaksiyonları birçok noktada aynı anda başlamaktadır. Bu nedenle aktive olmuş kromitin redüksiyon kinetiği incelenirken iki farklı difüzyon denklemi göz önüne alınmıştır. Bunlardan ilki, küresel partiküller bulunması durumunda arayüzeyde difüzyon denklemdir.

$$1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3} = k.t \quad (6.7)$$

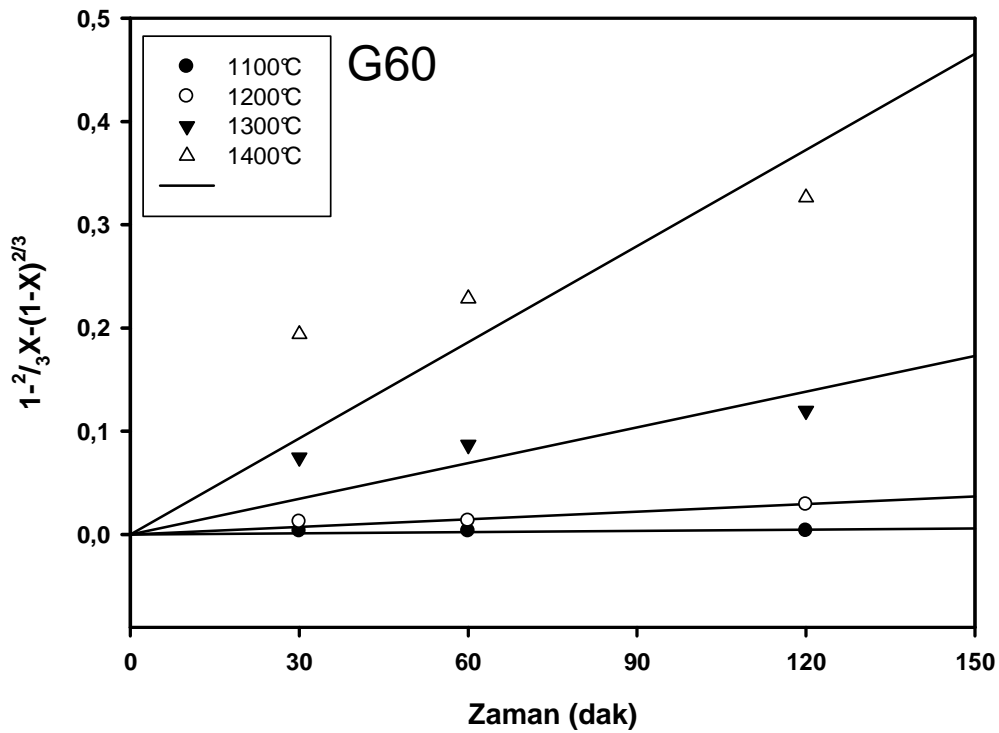
Diğeri ise katı hal difüzyon denklemi olup,

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = k.t \quad (6.8)$$

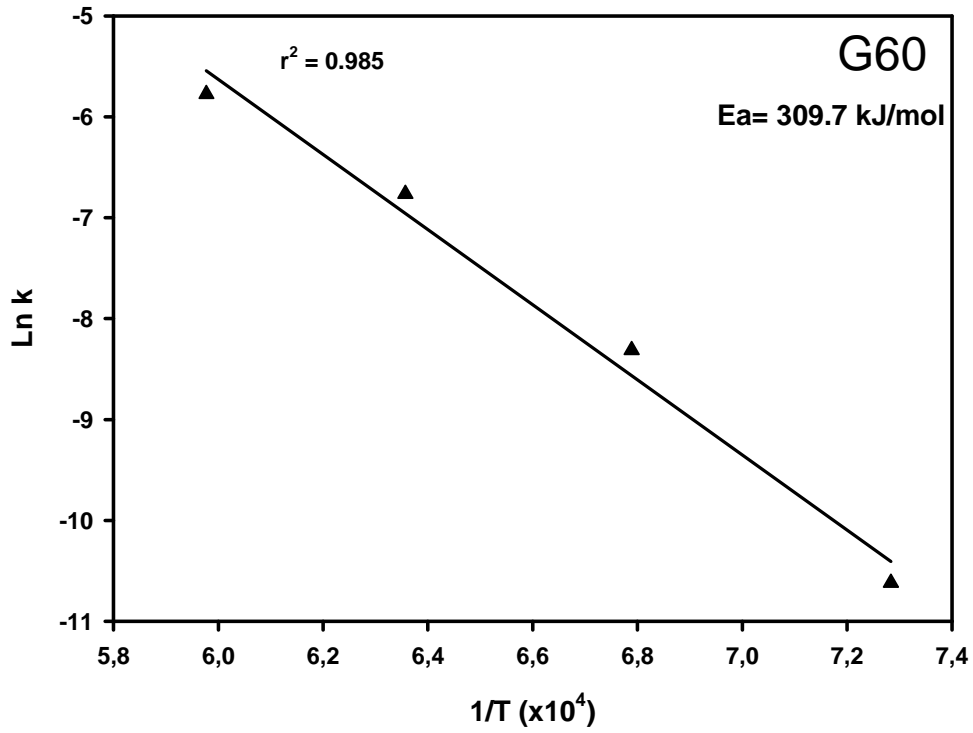
şeklindedir. Denklem (6.7) için kinetik veriler Tablo 6.7’de, Denklem (6.8) için kinetik veriler ise Tablo 6.8’de verilmiştir. Yine Denklem (6.7) için kinetik grafikleri Şekil 6.64 ve Şekil 6.65’de ve Denklem (6.8) için kinetik grafikleri Şekil 6.66 ve Şekil 6.67’de gösterilmiştir. Arrhenius eğrilerinin eğimi $-(E_a/R)$ değerine eşittir.

Tablo 6.7. Aktive olmuş kromitin (60 dak) grafitle redüksiyonu için $1-\frac{2}{3}X-(1-X)^{2/3}=kt$ denklemine göre kinetik veriler

| Sıcaklık | Zaman (dak) | k | $k_{\text{eğim}}$ | Ln k | 1/T (x10 ⁴) |
|----------|-------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------------|
| 1100°C | 30 | 0,000106918 | 0,00000738 | -10,62051767 | 7,283321194 |
| | 60 | 0,000055107 | | | |
| | 120 | 0,000028603 | | | |
| 1200°C | 30 | 0,000406107 | 0,00024545 | -8,31241729 | 6,788866259 |
| | 60 | 0,000223221 | | | |
| | 120 | 0,000240978 | | | |
| 1300°C | 30 | 0,002486423 | 0,00115400 | -6,76452111 | 6,357279085 |
| | 60 | 0,001446077 | | | |
| | 120 | 0,000997705 | | | |
| 1400°C | 30 | 0,006458786 | 0,00310440 | -5,774934819 | 5,977286312 |
| | 60 | 0,003806551 | | | |
| | 120 | 0,002719200 | | | |



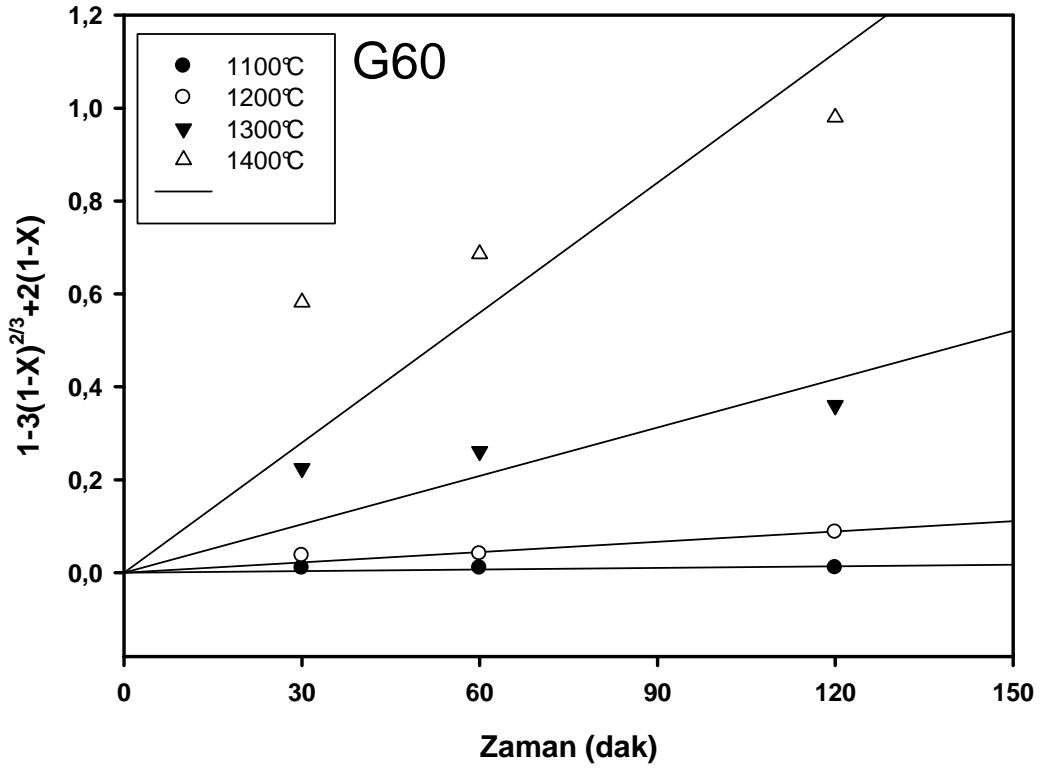
Şekil 6.64. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $1-\frac{2}{3}X-(1-X)^{2/3}=kt$ ye karşı t (zaman) grafiği



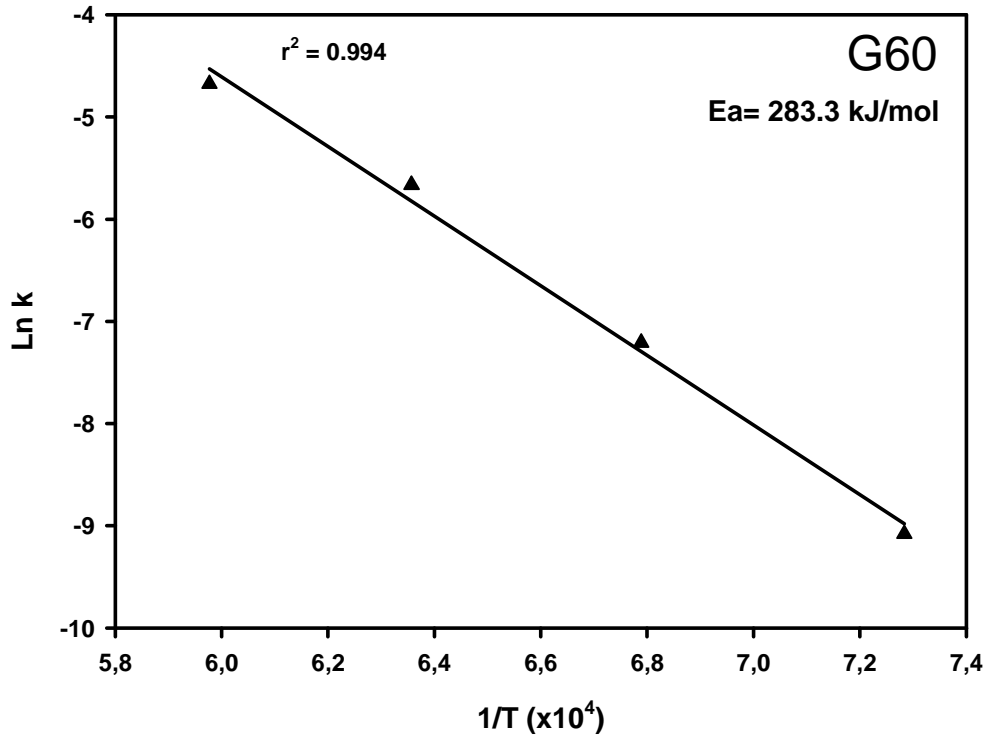
Şekil 6.65. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)

Tablo 6.8. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ denklemine göre kinetik veriler

| Sıcaklık | Zaman (dak) | k | $k_{\text{eğim}}$ | $\ln k$ | $1/T$ ($\times 10^4$) |
|----------|-------------|-------------|-------------------|------------|-------------------------|
| 1100°C | 30 | 0,000326205 | 0,00001139 | -9,0793998 | 7,283321194 |
| | 60 | 0,000168086 | | | |
| | 120 | 0,000087215 | | | |
| 1200°C | 30 | 0,001228540 | 0,00074075 | -7,2078527 | 6,788866259 |
| | 60 | 0,000674999 | | | |
| | 120 | 0,000726697 | | | |
| 1300°C | 30 | 0,007481473 | 0,00347030 | -5,6635140 | 6,357279085 |
| | 60 | 0,004349980 | | | |
| | 120 | 0,002999694 | | | |
| 1400°C | 30 | 0,019406747 | 0,00932397 | -4,6751667 | 5,977286312 |
| | 60 | 0,011435452 | | | |
| | 120 | 0,008165928 | | | |



Şekil 6.66. Aktive olmuş kromit (G60) için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ye karşı t (zaman) grafiği



Şekil 6.67. Aktive olmuş kromit (G60) için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)

Tablo 6.9. Aktive olmamış ve aktive olmuş kromitin redüksiyonunun aktivasyon enerjileri

| | Model | Aktivasyon enerjisi (Ea, kJ/mol) |
|--|----------------------------|-------------------------------------|
| Aktive olmamış kromit (G0) + grafit | $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2=kt$ | 401,7 |
| Aktive olmuş kromit (G60) + grafit | $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ | 309,7 |
| Aktive olmuş kromit (G60) + grafit | $1-^{2/3}X-(1-X)^{2/3}=kt$ | 283,3 |

Kinetik hesaplamalar sonrası hem mekanik aktive edilmemiş hem de 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonun aktivasyon enerji değerleri Tablo 6.9'da verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere mekanik aktive edilmemiş kromitin grafitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi 401.7 kJ/mol iken, bu değer 60 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunda iki farklı model için 309.7 kJ/mol ve 283.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktive edilmiş kromitte aktivasyon enerjisi değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bununla birlikte kromitin mekanik aktive edilmesi, kromitin kristal yapısında düzensizliklerin artmasına neden olduğundan reaksiyona girmesi için gereken aktivasyon enerjisini de azaltmıştır.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Muğla yöresi kromitin karbotermik redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi konusunda yapılan tez çalışması kapsamında aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

a) Muğla yöresi kromitin yapılan yaş analiz sonucu yaklaşık %46,72 Cr_2O_3 , %13,33 FeO ve %1,82 Fe_2O_3 içerdiği, Cr/Fe oranının da 2,74 olduğu tespit edilmiştir.

b) Cevherlerin mekanik aktivasyonu, yapıda düzensizlikleri arttırarak ve kısmi amorflaşma sağlayarak reaksiyona girme kabiliyetlerini arttırmaktadır. Farklı sürelerde gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında yapılan XRD analizlerinde, 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda kromit yapısında yaklaşık %51 lik, 60 dakikalık aktivasyon sonrasında yaklaşık %79 luk ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında da yaklaşık %85 lik amorflaşma olduğu tespit edilmiştir.

c) Yüzey alanı analizleri (BET) sonucu 1,98 m^2/g yüzey alanına sahip kromitin 15 dakikalık aktivasyon sonrası 6,89 m^2/g , 60 dakikalık aktivasyon sonrası 12,51 m^2/g ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında da 16,12 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.

d) Grafit/kromit ve metalurjik kok/kromit oranının redüksiyon derecesine etkisi incelenmiş ve bu oranın grafit/kromit için 1/1, metalurjik kok/kromit için 1/2 olduğu durum optimum karışım oranı olarak tespit edilmiştir.

e) Grafitin ve metalurjik kokun hava atmosferindeki termal analizi (TG/DTG/DTA) alınmış ve grafitin 700°C'den itibaren oksijenle reaksiyona girerek yanmaya

başladığı ve bu reaksiyonun yaklaşık 1000°C'de tamamlandığı gözlenmiştir. Metalurjik kokun ise 600°C'den itibaren yanmaya başladığı ve bu reaksiyonunun yaklaşık 800°C'de tamamlandığı gözlenmiştir. Bu süreç sonunda grafitteki ağırlık kaybının %100 olduğu, bu durumda grafitten yanma sonucu kül oluşumu olmadığı, metalurjik kok ta ise %10'luk bir kül oluştuğu anlaşılmıştır.

f) Aktive edilmemiş kromit+grafit karışımının argon atmosferindeki termal analizi demir oksidin yaklaşık 1050°C'den sonra redüklenmeye başladığını, 1300°C'den sonra ise krom oksitlerin hızlı bir şekilde redüksiyona uğradığını göstermiştir. TG ve DTA analizleri, aktive olmuş kromit+grafit numunelerinde demir oksidin redüksiyon sıcaklığının düşmesinde pek etkili olmadığını krom oksidin redüksiyon sıcaklığını ise 1300°C'den 1200°C'ye düşürdüğünü göstermiştir. Aynı şekilde aktive edilmemiş ve çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kok karışımı numunelerin argon atmosferinde termal analizleri sonuçları demir oksit ve krom oksidin redüksiyon sıcaklıklarını önemli ölçüde değiştirmediklerini göstermiştir.

g) Mekanik aktivasyon kromitte redüksiyon miktarını artırmıştır. Örneğin aktive edilmemiş kromit+grafit 1100°C'de 1 saatlik karbotermik redüksiyonunda %10,93'lik bir redüksiyon derecesi gerçekleşirken, 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitte bu değer %16,35 olarak gerçekleşmiştir. Redüksiyon sıcaklığı 1200°C'ye çıkarıldığında aktive edilmemiş kromitte redüksiyon miktarı %16,29'a 60 dakika aktive edilmiş kromitte yaklaşık %30,66'ya çıkmıştır.

h) Redüksiyon süresinin artması redüksiyon miktarını artırmıştır. Orijinal ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit+grafitin 1300°C 30 dakika sonrası redüksiyon miktarları %46,83-66,61 arasında değişirken redüksiyon süresinin sırasıyla 60 ve 120 dakikaya çıkması durumunda bu değerler %52,19-70,49 ve %57,58-78,95 arasına çıkmıştır. Metalurjik kokun redükleyici olarak kullanılması durumunda da benzer sonuçlar çıkmıştır.

i) Redüksiyon sıcaklığının artması redüksiyon miktarının artmasında oldukça etkili olmuştur. 1100°C'de yaklaşık %15-21 arasında redükleme miktarı gerçekleşirken

sıcaklığın 1200, 1300 ve 1400°C'lere çıkmasıyla redüksiyon miktarı hızla %90-100 arasına çıkmıştır.

j) Kromitin grafitle ve kromitin metalurjik kokla redüksiyonu sonrası yapılan SEM-EDS analizlerine göre mekanik aktive edilmemiş kromitte kromit partiküllerinin kenar kısımlarında metalleşmeler ve kromun azaldığı spinel yapılar gözlenirken iç kısımlarda redüksiyona uğramamış kromit tespit edilmiştir. Buna karşılık 15 dakika aktive edilmiş kromitte metalleşmenin tüm yapıda gerçekleştiği gözlenmiştir.

k) Orijinal kromit ve 30 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle ve metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda redüksiyonu sonrası elde edilen ürünlerin XRD analizleri incelendiğinde 1100°C'de krom spineli ile birlikte demirin redüklenmeye başladığı Fe_3C ve $MgAlCrO_4$ fazlarının oluştuğu 1200°C'den itibaren kromit piklerinin azalarak Fe_7C_3 gibi ara karbür pikinin kaybolup Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ ve $(Cr,Fe)_7C_3$ gibi karbürlerin oluştuğu ve geride $MgAl_2O_4$ yapısının kaldığını göstermiştir.

l) Yapılan kinetik hesaplamalar sonrasında mekanik aktive edilmemiş kromitin redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi 401,7 kJ/mol olarak hesap edilirken aktive edilmiş kromitte iki farklı model için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 309,7 ve 283,3 kJ/mol olarak bulunmuştur.

m) Redükleyici olarak grafit ve metalurjik kok kıyaslandığında metalurjik kokun genel anlamda daha iyi bir redükleyici olduğu görülmüştür.

7.2. Öneriler

a) Muğla yöresi kromit spinelinin H_2 , CO, metan vb. redükleyici maddeler ile redüklenme koşullarına mekanik aktivasyonun etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] SARIÇİMEN, H., Krom Cevherinin Sanayideki Yeri, Madencilik Dergisi Cilt 14, sayı 1, 1975.
- [2] http://www.immib.org.tr/duyurular/rapor_krom_ferrokrom.pdf, 2009.
- [3] TAHTAKIRAN,E., Kromit, Ferrokrom ve Paslanmaz Çelik Sektörlerine Genel Bir Bakış, Madencilik Bülteni, 44-46, Nisan 2007.
- [4] KAYIR,Y.Z. , Türkiye paslanmaz çelik üretebilir mi?, Metalurji dergisi, sayı 146, 2007.
- [5] KESKİ, G., Kromitin grafitle redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Y. Lisans Tezi, 2008.
- [6] ÖNAL, G., ÖZPEKER, İ., DOĞAN, Z., ATAK, S., GÜRKAN, V., Kromitin oluşumu, zenginleştirilmesi ve kullanım alanları , İ.T.Ü. maden fakültesi, 1986.
- [7] OTHMER,K., Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition Volume 5 p 451, 2006.
- [8] HABASHI, F., Handbook of Extractive Metallurgy, WILEY-VCH, volume 4, 1997.
- [9] ANONİM, Türkiye ve Krom, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, sayı 3, sayfa 17-23, 1936.
- [10] DORAIRAJA, R., HSIN, H., Origin properties and disposal problems of chromium ore residue, International Journal of Environmental Studies, Volume 34, Issue 3, pages 227 – 235, August 1989.
- [11] KOPTAGEL, O., Türkiye'deki bazı kromitlerin ana bileşen kimyası özellikleri, C.Ü., Jeoloji Müh. Böl., Jeoloji Mühendisliği, Sayı 48, Mayıs, 1996.
- [12] ZHENG, S., ZHANG, Y., LI, Z., QI, T., LI, H., XU, H., Green metallurgical processing of chromite, Hydrometallurgy, 82 157–163, 2006.

- [13] XU, H.B., ZHENG, S.L., ZHANG, Y., LI, Z.H., WANG, Z.K., Oxidative leaching of a Vietnamese chromite ore in highly concentrated potassium hydroxide aqueous solution at 300°C and atmospheric pressure, *Minerals Engineering* 18 527–535, 2005.
- [14] <http://www.chemicalelements.com/elements/cr.html>, 2009
- [15] KAYIR, Y.Z., Dünyada ve Türkiye de Paslanmaz Çelik, *Metalurji Dergisi*, Sayı 146, 2007.
- [16] KARSLI, S.G., Düşük tenörlü kromit konsantresinin karbonla katı halde redüksiyon davranışı, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Y. Lisans Tezi Şubat 1994.
- [17] POTESSE, M., An Overview of Chromium In The Metallurgy, Department of Metallurgy/Nonferrous Metallurgy, University of Leoben, A-8700 Leoben, Austria.
- [18] EDWIN, H. B., Some Aspects of The Chromite With Regard To Possible Uses of North Carolina Material, Mineral Research Laboratory, January Progress Report Lab. Nos. 3460, 3461, 3464, 3468- book 250, 1970.
- [19] Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Kurulu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, Ankara 2001.
- [20] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
- [21] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Spinellsoport>
- [22] PETERS, T.J., KRAMERS J.D., “Chromite Deposite in the Ophiolite Complex of Northern Oman”, *Mineral Deposita (Berl)* 9, 253-259, 1974
- [23] KIDIMAN, F. B., Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2009.
- [24] TEMUR, S., Metalik Maden Yatakları, Nobel Yayınevi, sf. 204-207, Ankara, 2001
- [25] ASLANER, G., Türkiye kromitlerinden bazılarında izlenen karışım kristal yapısının çeşitli etkenlerle meydana gelen sekonder oluşların maden mikroskopik incelenmesi, *Maden Tektik ve Arama Dergisi* Sayı 74, Sayfa 30-35, 1970.
- [26] GRAHAM, I.T., FRANKLIN, B.J., MARSHALL, B., Chemistry and mineralogy of podiform chromitite deposits, southern NSW, Australia: a guide to their origin and evolution, *Mineralogy and Petrology* 57:129-150, 1996.

- [27] ÜŞÜMEZSOY, Ş., Kefdağ ve Soridağ (Güleman) Kütlelerinin Oluşumu Üzerine Yeni Bir Yaklaşım, Jeoloji Mühendisliği, Sayı 29, sayfa 47-60, 1986.
- [28] KOÇ.,Ş., Maden Yatakları Ders Notu, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fak. Jeoloji Mühendisliği, 2007.
- [29] BILGRAMI, S.A., Geology and Chemical Mineralogy of The Zhom Valley Chromite Deposits, West Pakistan, The American Mineralogist, Vol. 54, 1969.
- [30] ÖZKÖÇAK, O., Alpin Tipindeki Kromit Yataklarının Özellikleri ve Araştırılması, Madencilik Cilt XI, Sayı 2 , s 25-38, 1972.
- [31] ENGİN, T., BALCI, M., SÜMER, Y., ÖZKAN, Y.,Z., Güleman (Elazığ) Krom Yatakları ve Peridotit Biriminin Genel Jeoloji Konumu ve Yapısal Özellikleri, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, Sayı: 95,96 sayfa 77-101, 1980
- [32] ZENGİN, Y., Türkiye ve Krom, Maden Tetkik Arama Dergisi, Sayı 48 sayfa 176-179, 1956.
- [33] http://www.habermaden.com/index.php?option=com_content&task=view&id=482&Itemid=154
- [34] KOGEL, J. E., 'Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses' Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.), Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowski Edition: 7, illustrated Yayınlayan: SME, ISBN 0873352335, 9780873352338, 2006.
- [35] PAPP, J. F., USBM, Chromium (Advance Release), Mineral Yearbook, USGS , June, 2010.
- [36] PAPP, J. F., USBM, Minerals Yearbook, 97-99, 2008.
- [37] PAPP, J. F., , Chromium – A national mineral commodity perspective: Reston, VA, U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1167, 49 p. 2007.
- [38] UYANIK, T., Madenler ve Mineraller, Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüt Raporu, 2005.
- [39] ÖZCAN, K., "Krom ekonomisi ve teknolojisinde Türkiye'nin yeri", 4. Ulusal Metalurji Kongre ve Sergisi, Ankara, Cilt II: 1108-1121, 1986.
- [40] VACCARI, J.A., Materials Handbook (2nd Edition) New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2002.
- [41] http://www.mta.gov.tr/v1.0/images/turkiye_maden/maden_yataklari/b_h/krom.jpg, 2009.

- [42] AYDIN, M.E, “Etibank Guleman Kef Konsantratör Tesisi Kromit Artıklarının Değerlendirilmesi” Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü Maden mühendisliği ana bilim dalı Diyarbakır, 2001.
- [43] YORUÇ, A. B., Fethiye Bölgesi Kromit Cevherinin Karbon ile Redüksiyonunun Mekanizması ve Kinetiği, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ekim, 1994.
- [44] Metals Handbook, Metallography, structures and phase diagrams, Vol. 8: 291, 1994.
- [45] Chromite and Ferrochrome, Anon., Mining Magazine, V. 160, No.4, El Monthly No:EI8909084028, 1989.
- [46] BEŞİKOĞLU, K. A, Türkiye’de Krom Madenciliği, Madencilik Dergisi, Sayı 2/5, 1961.
- [47] CAN, E., Aladağ (Adana-Kayseri Arası) Krom Yataklarının Yıllara Göre Üretim Envanterinin Çıkarılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tez, 2008.
- [48] CHRISTIE, T., BRATHWAITE B., and JOHNSTON, M., “Mineral Commodity Report 3 Chromium” Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd
- [49] CURR, T.R., NELSON, L.R., and MCRAE, L.B., The Selective Carbothermic Reduction of Chromite, The Proceedings of INFACON 8, 158-171, 1998.
- [50] DAAVITILA, J., HONKANIEMI, M., and JOKINEN, P., The transformation of ferrochromium smelting technologies during the last decades, The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004
- [51] SACKS, M.D., WANG, C.A., YANG, Z., JAIN, A., Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors, Journal of Materials Science 39 6057 – 6066, 2004.
- [52] TAKONA, C., ZAMBRANO, A.P, Chromites Reduction Reaction Mechanisms in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1773 K, ISIJ International, Vol. 47, No.11, pp. 1585-1589, 2007.
- [53] MUELLER, R.T., Conversion of Chromium Ore Processing Residue to Chrome Steel, Final Report, Dept. of Civil & Environmental Engineering New Jersey Institute of Technology Newark, NJ 07102, 2007.
- [54] ATASOY, A., Mineral Processing and Reduction of Turkish Chromite Ore, Phd Tezis, Faculty of Science and Engineering, University of Manchester, 2001.

- [55] MURTI SUNDAR, N.S, SESHADRI, V., Kinetics of Reduction of Synthetic with Carbon, Transactions ISIJ, Vol. 22, (929),1982.
- [56] NIAYESH, M.J., DIPPENAAR, R.J., The Solid-Stage Reduction of Chromite, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:51-63, 1992.
- [57] EICK, B.M., YOUNGBLOOD, J.P, Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics, J Matter Sci. 44:1159-1171 DOI 10.1007/s10853-009-3249-6, 2009.
- [58] BORIS V. L., Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides”, Thermochimica Acta 360 109-120, 2000.
- [59] ALCOOK, C.B., “Plasma Processing of Oxide System in The Temperature Range 1000-1300 K”, Pure&Appl.Chem., Vol.52. pp.1817-1827, 1980.
- [60] EVANS, J.W., and KOO, C.H., The reduction of metal oxides, Pyrometallurgical Processes, Section 4.2: 285-303
- [61] BARNES, A.R., and FINN, C.W.P., The prereduction of chromites from the UG-2 reff, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Report No. 2070:1-24,1980.
- [62] WOOLLACOTT, N.L. and SEE, J.B., Factors affecting the carbon contents of alloys formed during the production of chromite ores, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Report No:1950:1-24, 1978.
- [63] TIEN, R.H., and TÜRKDOĞAN, E.T., Mathematical analysis of reactions in metal oxide/carbon mixtures, Metallurgical Transactions B, Vol. 8B:305-313, 1977.
- [64] KÜÇÜKKARAGÖZ, C.S., The mechanism and kinetics of reduction of Winterveld Chromite fines, University of Withwatersrand, South Africa, PhD Thesis, 1984.
- [65] KÜÇÜKKARAGÖZ, C.S, ALGIE, S.H., and FINN, C.W.P., The reduction of Winterveld chrome spinell at 1300°C under an argon atmosphere in the presence of carbon, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Report No: M154:1-24, 1984.
- [66] YILDIZ, K., Metalurji Termodinamiği ders notu, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2004.
- [67] CURR, T.R., BARCZA, N.A., Process for the production of ferrochromium, International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT), C22B 4/00, WO 83/01461, 1982
- [68] http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf, 2010.

- [69] SEATON, C.E., SPECTH, M.I., STELLAR, D., CONTREAS, G., and MORALES, A., Potential uses of iron ore pelettizing in the Venazeulan Stell Industry, Transaction of the ISS:41-46, 1990.
- [70] LISNIAK, S.S., and EVSEEV, N.F., Reduction of chromite with solid carbon, Sb. Naunch. Tekhn.tr., Cheliabinsk:3 12-20, 1961.
- [71] KADARMETOV, Kh. N., Reduction of chromium ore in smelting carbon ferrochromium, Teoriia i praktika metallurgy no: 8, 1966.
- [72] BARCZA, N.A, JOCHENS, P.R., and HOWAT. D.D., The mechanism and kinetics of reduction of Transvaal chromite ores, New York, 88-93, 1972.
- [73] KADARMETOV, Kh. N., The reduction of iron and chromium oxides through the depth of chromium lumps, Coll. of Scient and Technicall Paper, Chelyabins, 78-81, 1974
- [74] HEALY, G.W., Carbon reduction of chromites in Bird River and other ores and concentrates at 1200-1700 °C, Canadian Metallurgy Quartely, Vol.27 No. 4:281-285, 1988
- [75] BARNES, A.R., FINN, C.W.P., and ALGIE, S.H., The preduction and smelting of chromite concentrate of low chromium-to-iron ratio, Journal of the South African Inst. of Min. And Metall., 49-54, 1983
- [76] PERRY, K.P.D., FINN, C.W.P., and KING, R.P., An ionic diffusion mechanism of chromite reduction, Metallurgical Transactions B, Vol 19 B: 677-684, 1988.
- [77] NAFZIGER, R.H., TRESS, J.E., and PAIGE, J.I., Carbothermic reduction of domestic chromites, Metallurgical Transactions B, vol. 10 B:5-12, 1979
- [78] VAN VUUREN, C.P.J., BODENSTEIN, J.J., SCIARONE, M., and KESTENS, P., The reduction of synthetic iron chromite in the presence of various metal oxides- A thermo-analytical study, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:51-55, 1992.
- [79] ALGIE, S.H., and FINN, C.W.P., Reaction mechanisms in the reduction of Winterveld chrome spinel with graphite and carbon, Mintek, South Africa, 1-40, 1984
- [80] MOROZOV, A.N., LISNIAK, S.S., and ESEEV, N.F., Investigation of the reductibility of chrome ores., Sb. Nauch. Tehn.tr., Cheliabinsk, Pt 2: 173-177, 1960.
- [81] YORUÇ, A.B., ve KÜÇÜKKARAGÖZ, C.S., Fethiye Kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonun incelenmesi, 6. Metalurji Kongresi, Ankara, Cilt 1: 43-52, 1990.

- [82] SOYKAN, O., ERIC., and KING, R.P., Kinetics of the reduction Bushveld Complex Chromite ore at 1416 °C, Metallurgical Transactions B, Vol. 22B: 801-810, 1991.
- [83] WEBER, P., and ERIC, R.H., Solid-state fluxed reduction of LG-6 chromite from the Bushveld complex, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:71-77, 1992
- [84] DEMİR, O., and ERIC, R.H., The reduction of chromite in Fe-Cr-C-Si alloys, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:99-105, 1992.
- [85] NEUSCHUTZ, D., Kinetic aspects of chromite ore reduction with coal at 1200 to 1550 °C, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:65-70, 1992.
- [86] DURUSOY, M., Şark kromları kromit konsantresinin katı redüksiyon davranışı, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1992.
- [87] KHOSHANDAM, B., KUMAR, R.V., JAMSHIDI, E., Producing Chromium Carbide Using Reduction of Chromium Oxide with Methane, American Institute of Chemical Engineers, (AIChE Journal), vol.52. No.3, March 2006.
- [88] MORI, T., YANG, J., and KUWABARA, M., Mechanism of Carbothermic Reduction of Chromium Oxide, ISIJ International, Vol. 47, No. 10, pp. 1387–1393, 2007.
- [89] KITADA, K., MIYASHITA, F., MIYATANI G., MIYAKE, T., and KANEKO, T., Jpn. Inst. Met., 45 (1981), 1236.
- [90] KATAYAMA, H.G., TOKUDA, M., The reduction behavior of synthetic chromites of carbon, The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ), pp. 331-340, 1979.
- [91] SHIMOO, T., ISOBE, T., ANDO, S. and KIMURA, H., Reduction of chromium oxide in silicate slags by solid carbon, Japan Inst. Metals, , vol. 50(9), pp. 646-653, 811-817, 1986.
- [92] ATASOY, A., Processing and Characterisation of chromite for Chemical/Metallurgical Applications, Proc. 11th Int. Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, 718-729, 2002.
- [93] CHAKRABORTY, D., RANGANATHAN, S., and SINHA, S.N., Carbothermic Reduction of Chromite Ore Under Different Flow Rates of Inert Gas, Metallurgical and Materials Transactions B, 2009.
- [94] YORUÇ, A.B., Reduction mechanism of chromite spinel with carbon, Minerals & Metallurgical Processing, Vol.24, No:2, 2007.
- [95] LIN, Q., LIU, R. and CHEN, N., Kinetics of Direct Reduction of Chrome Iron Ore, Journal of Thermal Analysis and Colorimetry, Vol. 58: 317-322, 1999.

- [96] REINKE, C., On the kinetics of chromite reduction, *Radiation Effects & Defects in Solids*, Vol. 156 pp. 301-304, 2001.
- [97] ATAIE, A., HESHMATI-MANESH, S., SHEIBANI, S., KHAYATI, R., FIROZBAKHT, Y., and SARGEINI, J., Solid state reduction of chromite in high carbon ferrochromium-chromite composite pellets, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 5. No: 1, p.22-28, 2008.
- [98] CHAKRABORTY, D., RANGANATHAN, S., and SINHA, S.N., Investigations on the Carbothermic Reduction of Chromite Ores, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 36B, 437-444, 2009.
- [99] BERGER, L.M., STOLLE, S., GRUNER, W., WETZIG, K., Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro- and lab.-scale methods, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol:19, 109-121, 2001.
- [100] DAWSON, N.F, and EDWARDS, R.I., Factor affecting the reduction of chromite, *INFACON 86*, Reio De Janeiro, Brazil, 1986.
- [101] ANACLETO, N., and OSTROVSKI, O., Solid-State Reduction of Chromium Oxide by Methane- Containing Gas, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol:35B, August, 2004.
- [102] READ, P. J., REEVE, D. A., WALSH, J. H., and REHDER, J. E., Reduction of chromites in methane-hydrogen mixtures - chromium sesquioxide. *Canad. Metall. Q.*, vol 13,no. 4. pp. 587 – 595, 1974.
- [103] BALAZ,P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer – Verlag Berlin, 2008.
- [104] BALAZ,P., *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 2000.
- [105] A.ALP, K.YILDIZ, E.TAŞKIN, A.CEBECİ, Diasporik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, *Tübitak Projesi 106M121*, Temmuz 2006 - Temmuz 2008
- [106] TAŞKIN, E., *Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [107] TKACOVA, K., *Mechanical activation of minerals*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
- [108] BALAZ, P., DUTKOVA, E., *Fine milling in applied mechanochemistry*, *Minerals Engineering*, Vol.22, p.681-694, 2009.

- [109] BALAZ, P., Mechanical activation in hydrometallurgy, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.72, Issue 1-4, p.341-354, 2003.
- [110] WELHAM, N.J., Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, *Int. J. Miner. Process.* 67 187– 198, 2002.
- [111] ERDEMOĞLU, M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.92, Issue 3-4, p.144-152, 2009.
- [112] KARBASI, M., SAIDI, A., TAHMASEBI, M.H., Carbothermic reduction of mechanically activated hematite-graphite-copper mixture, *Ironmaking & Steelmaking*, Vol.36, No.2, p.82-86, 2009.
- [113] MALEK, A., BASU, P., Mechanochemical synthesis of nanostructured titaniumcarbide from industrial Fe–Ti, *Journal of Alloys and Compounds* 491, 581–583, 2010.
- [114] Xi, S., LIU, X., LI, P., ZHOU, J., AlN ceramics synthesized by carbothermal reduction of mechanical activated Al₂O₃, *Journal of Alloys and Compounds* 457, 452–456, 2008.
- [115] XIANG, D.P., LIU, Y., TU, M.J., LI, Y.Y., CHEN, W.P., Synthesis of nano Ti(C,N) powder by mechanical activation and subsequent carbothermal reduction–nitridation reaction, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27, 111–114, 2009.
- [116] REN, R.M., YANG, Z.G., and SHAW, L.L., Synthesis of Nanostructured TiC via Carbothermic Reduction Enhanced By Mechanical Activation, *Scripta Materialia*, Vol. 38 No.5 pp 735-741, 1998.
- [117] NAIRHENG, M.A., LIAN, G., FANK, X., SU, J., Effect of Mechanical Activation on TiC Synthesis reaction in Al-Ti-C powder mixture, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol.11 No.5, 2001.
- [118] SURYANARAYANA, C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46 1-184, 2001.
- [119] KÜMAŞ A.Ş, kimyasal analiz talimatları
- [120] LUCAS, R.P., and RUPRECHT, B.C., Analysis of Chrome Ores and Chrome-Magnesite Refractory Samples by Atomic Absorbtion Spectrometry, *Analyti'Al Chemistry*, Vo.43, No.8, 1971.
- [121] RICHARDS, C.S., and BOYMAN, E.C., Rapid Chemical Analysis of Refractory Chrome Ores and Chrome-Bearing Refractories, *Analytical Chemistry*, Vol.36, No.9, 1964.

- [122] HARDFORD, W.H., An Industry Standart Sample of Metallurgical Chrome Ore, Analytical Chemistry, Vol.25. No.2, 1953.
- [123] BALAZ, P., BOLDIZAROVA, E., ACHIMICICOVA, M., KAMMEL, R., Hydrometallurgy 57(1) 85-96, 2000.
- [124] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, Thermochemica Acta, 448, 107-110, 2006.
- [125] TROMANS, D., MEECH, J.A., Minerals Engineering 14 (11) 6028-6032, 2002.
- [126] YILDIZ, K., Muğla yöresi kromitlerden alkali füzyon yöntemiyle kromat üretimi, Doktora Tezi, Fen Bil.Ens., İTÜ, 1996.
- [127] OHLBERG, S.M., STRICKLER, D.W., Journal of American Ceramic Society, 45, 170-171, 1962.
- [128] POURGHAHRAMANI, P., Mechanical Activation of Hematite Using Different Grinding Methods with Special Focus on Structural Changes and Reactivity, Doktoral Thesis, Luleå University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Mineral Processing, 2007.
- [129] POURGHAHRAMANI, P., FORSSBERG, E., Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, International Journal of Mineral Processing, 79, 106-119, 2006.
- [130] HABASHI, F., Kinetics of Metallurgical Processes, Metalurgie Extractive Quebec, Quebec Canada, 1999.
- [131] ALGIE, S.H., RANKIN, W.J., FIN, C.W., Some aspects of the kinetics of reduction of chromite with carbon, Transactions of the Iron and steel Institue of Japan, Vol.24, p.141-142, 1984.
- [132] DING, Y.L., WARNER, N.A., Catalytic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime, Termochimicia Acta, 292, 85-94, 1997.
- [133] MEEGODA, J.N., HU, Z., KAMOLPORNWIJIT, W., Consersion of chrome ore processing residue to chrome steel, Final Report, New Jersey Institute of Techology, December 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Fatih APAYDIN, 05.05.1978'de Kırıkkale'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kırıkkale'de tamamladı. 1995 yılında Kırıkkale Lisesinden mezun oldu. 1996 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2001 yılında bitirdi. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini 2004 yılında bitirdi. 2001-2003 yılları arasında Kırmaksan A.Ş. de ısıl işlem ve kalite kontrol mühendisi olarak görev yaptı. 2003 yılından beri Dumlupınar Üniversitesi Kütahya Meslek Yüksekokulunda görev yapmaktadır. Evli ve bir kız çocuğu vardır.