

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KROMİTİN GRAFİTLE REDÜKSİYONUNA
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Gürkan KESKİ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Haziran 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KROMİTİN GRAFİTLE REDÜKSİYONUNA
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Gürkan KESKİ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 03 / 06 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd.Doç.Dr.Kenan YILDIZ
Jüri Başkanı


Doç.Dr.Ahmet ALP
Üye


Yrd.Doç.Dr.Ahmet ATASOY
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, kromitin grafitle redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Bu konuda bana çalışma olanağı sağlayan ve değerli fikirleriyle beni yönlendiren danışman hocam sayın Yrd.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, laboratuarlarda yaptığım deneysel çalışmalarda emeği geçen başta Arş.Gör. Güven YARKADAŞ'a, önerilerinden yararlandığım Yrd.Doç.Dr.Ahmet ATASOY'a ve diğer araştırma görevlileri ve teknikerlerine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda kullandığım gezegensel değirmen Tübitak MAG Projesi (106M121) kapsamında alınması dolayısıyla başta Tübitak olmak üzere proje yöneticisi Doç.Dr.Ahmet ALP'e teşekkür ederim.

BAPK 2007.50.01.10 nolu proje kapsamında sağlamış oldukları maddi destek nedeniyle Sakarya Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite ve öncesinde eğitim konusunda benden hiçbir desteklerini esirgemeyen hocalarıma, başta Nefise Kerra DURU ve Muhammet ÖZTÜRK olmak üzere isimlerini burada saymadığım her zaman yanımda olan arkadaşlarıma ve bu günlere gelmem de emeği geçen bana maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2008

Gürkan KESKİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
KROMİT.....	4
2.1. Kromitin Tarihçesi.....	4
2.2. Kromit Minerallerinin Yapısı ve Özellikleri.....	4
2.3. Kromit Cevheri Rezervleri.....	6
2.3.1. Dünya’da kromit cevheri rezervleri.....	6
2.3.2. Türkiye’de kromit cevheri rezervleri.....	7
2.4. Kromit Üretimi	9
2.4.1. Dünya’da kromit üretimi.....	9
2.4.2. Türkiye’de kromit üretimi.....	10
2.5. Kromitin Kullanım Alanları.....	13
BÖLÜM 3.	
FERROKROM.....	16
3.1. Ferrokromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	16

3.2. Ferrokrom Türleri.....	18
3.3. Ferrokrom Üretim Yöntemleri.....	19
3.3.1. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi.....	21
3.3.2. Orta karbonlu ferrokrom üretimi.....	22
3.3.3. Ferrosilikokrom ferrokrom üretimi.....	22
3.3.4. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi.....	23
3.3.5. Karbonsuz (çok düşük karbonlu) ferrokrom üretimi.....	25
3.4. Dünya’da ve Türkiye’de Ferrokrom Üretimi.....	26
3.5. Ferrokromun Kullanım Alanları.....	28
3.6. Kromit Cevherlerinin Karbon ile Redüksiyonu.....	28

BÖLÜM 4.

KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU.....	31
4.1. Giriş.....	31
4.2. Mekanokimyasal İşlemin Teorisi.....	31
4.3. Mekanik Aktivasyon.....	32
4.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı.....	34
4.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi.....	35
4.4.2. Activox™ Prosesi.....	35
4.4.3. Irigetmet prosesi.....	36
4.4.4. Sunshine prosesi.....	36
4.4.5. Metprotech prosesi.....	37
4.4.6. Melt prosesi.....	37

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
5.1. Numunelerin Hazırlanması.....	39
5.2. Mekanik Aktivasyon İşlemleri.....	39
5.3. Karakterizasyon İşlemleri.....	40
5.4. Termal Analiz İşlemleri.....	40
5.5. Karbotermal Redüksiyon İşlemleri.....	41

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	42
6.1. Mekanik Aktivasyon Sonrası Karakterizasyon İşlemleri.....	42
6.2. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu – Termal Analiz Çalışması....	46
6.3. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu – Fırın Çalışmaları.....	47
6.3.1. Redüksiyon derecesinin tespiti.....	47
6.3.2. Kromitin karbotermal redüksiyon deneyleri.....	48
6.4. Kromitin Karbotermal Redüksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu.	51

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
7.1. Sonuçlar.....	62
7.2. Öneriler.....	64
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
A0	: Orijinal kromit+grafit
A120	: 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı
A30	: 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı
A60	: 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı
ASTM	: Amerikan standart
CO _{meydanagelen}	: Kromitin redükten ile karışımından üretilen karbon monoksitin toplam ağırlığı
EDS	: Elementsel noktasal analiz
Etibank	: Eti Holding A.Ş.
M.T.A.	: Maden Tetkik ve Arama
Me	: Metal
RO _{TOPLAM}	: Kromitteki redüklenir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarı
S _A	: Alan/kütle oranı
SEM	: Tarama elektron mikroskopisi
TG	: Termogravimetri
XRF	: X-ışınları flouresans spektroskopisi
%R	: Redüklenme derecesi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kromitin spinel kristal yapısı.....	5
Şekil 2.2.	Kromit minerali.....	5
Şekil 2.3.	Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları.....	9
Şekil 2.4.	Yıllara göre Türkiye kromit üretimi.....	13
Şekil 3.1.	Cr-Fe faz diyagramı.....	16
Şekil 3.2.	Yüksek karbonlu ferrokrom ve düşük karbonlu ferrokrom.....	17
Şekil 3.3.	Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması.....	20
Şekil 3.4.	Açık elektrik ark fırını.....	22
Şekil 3.5.	Silisyumun ekzotermik redüksiyon prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretiminin akım şeması.....	24
Şekil 3.6.	Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için vakum fırını.....	25
Şekil 4.1.	Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli.....	32
Şekil 4.2.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri.....	33
Şekil 4.3.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri.....	34
Şekil 4.4.	Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması.....	35
Şekil 4.5.	Activox prosesinin şematik görünümü.....	36
Şekil 5.1.	DeneySEL çalışmalarında kullanılan gezegensel değirmen.....	40
Şekil 5.2.	Karbotermal redüksiyon işlemlerinde kullanılan yatay tüp fırın...	41
Şekil 6.1.	Orijinal ve 30 ile 120 dak mekanik aktive edilmiş kromitin X-ışını difraksiyon analizi.....	42
Şekil 6.2.	X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....	43
Şekil 6.3.	(a) Orijinal (b) 30 dakika ve (c) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantresinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 6.4.	Aktive edilmemiş ve 30 ile 120 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle 1:2 oranında harmanlanarak argon atmosferinde alınmış termogravimetri (TG) eğrileri.....	46

Şekil 6.5.	Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin karbotermal redüklenme derecesine redükleme sıcaklığının etkisi.....	49
Şekil 6.6.	Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin karbotermal redüklenme derecesine redükleme süresinin etkisi.....	50
Şekil 6.7.	Orijinal kromit + grafit karışımının 1300 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge).....	52
Şekil 6.8.	Orijinal kromit + grafit karışımının 1300 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge).....	53
Şekil 6.9.	Orijinal kromit + grafit karışımının 1400 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge).....	54
Şekil 6.10.	Orijinal kromit + grafit karışımının 1400 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge).....	55
Şekil 6.11.	Aktive edilmemiş kromitin grafitle 1 saatlik karbotermal redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi.....	56
Şekil 6.12.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1300 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge).....	57
Şekil 6.13.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1300 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge).....	58
Şekil 6.14.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1400 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge).....	59
Şekil 6.15.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1400 °C’de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge).....	60
Şekil 6.16.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1 saatlik karbotermal redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi...	61

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Dünya krom cevheri rezervler ve baz rezervler.....	7
Tablo 2.2.	Türkiye krom cevheri rezervleri ve % Cr ₂ O ₃ tenör değerleri.....	8
Tablo 2.3.	Dünya kromit üretimi.....	10
Tablo 2.4.	Türkiye’de krom endüstrisinde üretim yapan önemli kuruluşlar...	12
Tablo 2.5.	Yıllara göre Türkiye kromit üretimi.....	12
Tablo 2.6.	Krom cevherinin endüstrideki kullanım alanlarına göre sınıflandırılması.....	15
Tablo 3.1.	Yüksek ve düşük karbonlu ferrokromun özellikleri.....	17
Tablo 3.2.	Ferrokrom türleri.....	18
Tablo 3.3.	Türkiye ferrokrom üretimi.....	26
Tablo 3.4.	Dünya ferrokrom üretimi.....	27
Tablo 5.1.	Bursa bölgesi kromit konsantrasyonunun XRF analizi.....	39
Tablo 6.1.	Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda 1 saatlik karbotermal redüksiyon sonuçları	48
Tablo 6.2.	Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerdeki karbotermal redüksiyon sonuçları.....	50

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kromit, Ferrokrom, Mekanik Aktivasyon, Karbotermal Redüksiyon

Ferrokrom, çelik endüstrisinde önemli bir alaşımlama elementidir. Kromit cevherlerinin ergitilmesiyle üretilmektedir. Ergitme prosesi genelde cevher, redükleyici madde ve curuflaştırıcı ilavesiyle elektrik ark fırınında gerçekleşmektedir. Elektrik ark fırınındaki ergitme prosesi uygulamasına ilave olarak, kromit cevherinin karbonla redüksiyonu, günümüzde ferrokrom üretimi için önemli bir endüstriyel proses olmuştur.

Bu çalışmanın ilk kademesinde, Bursa bölgesinin kromit cevheri, bir ön işlem olarak bir gezegensel değirmende farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş ve kromit cevherinin yapısına mekanik aktivasyonun etkileri, X-ışını difraksiyon analizi ve tarama elektron mikroskopisi ile incelenmiştir.

İkinci kademe hem aktive edilmemiş kromit cevheri hem de aktive edilmiş kromit cevheri 1000°C – 1400°C arasındaki sıcaklıklarda argon atmosferi altında grafitle redüklenmiştir. Kromit/grafit ağırlık oranı ½ olarak seçilmiş ve numuneler, değişen redüksiyon derecelerini tespit etmek için redüksiyon deneylerine tabi tutulmuştur. Redüklenen kromit numuneleri EDAX içeren tarama elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiş ve redüksiyon esnasında oluşan fazlar X-ışını difraksiyon analizi ile tespit edilmiştir.

Deneysel sonuçlara göre aktive edilmemiş kromitin 1300°C ve 1400°C deki 1 saatlik redüksiyon dereceleri sırasıyla %30.4 ve %61.2' dir. Aktive edilmiş (60 dakika) kromitin aynı koşullardaki redüksiyon dereceleri ise sırasıyla %47.6 ve %81'dir. Sonuç olarak kromit cevherinin mekanik aktivasyonu ile redüksiyon derecesi artmıştır.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE REDUCTION OF CHROMITE WITH GRAPHITE

SUMMARY

Key Words: Chromite, Ferrochromium, Mechanical Activation, Carbothermal Reduction

Ferrochromium is an important alloying component in steel industry. It is produced by smelting of chromite ores. Smelting process is carried out generally by reacting the mixture of ore, reducing agent and fluxing addition in an arc furnace. Additional to the application of smelting process in arc furnace, the reduction of chromite ore with carbon has recently become an important industrial process to produce ferrochromium.

In the first step of this study, chromite ore from the Bursa region was activated mechanically in a planetary mill as a pre-treatment for different mechanical activation times and the effects of mechanical activation on the structure of chromite ore were examined with X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope.

In the second step, both non-activated chromite ore and activated chromite ore were reduced with graphite under argon atmosphere at temperatures between 1000°C – 1400°C. The weight ratio of chromite/graphite was selected as ½ and the samples were subjected to reduction experiments to have varying reduction degrees. The reduced chromite samples were examined with scanning electron microscope (SEM) attached with EDAX and the phases formed during reduction were detected by X-ray diffraction analysis.

According to the experimental results, the reduction degrees of non-activated chromite at 1300°C and 1400°C for 1 hour were 30.4% and 61.2%, respectively. The reduction degrees of the activated (60 minute) chromite at the same conditions were 47.6% and 81%, respectively. As the result, the reduction degree was increased with mechanical activation of chromite ore.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Krom cevheri dünya sanayinin vazgeçilemez bir üretim girdisidir. Atmosfer korozyonuna, kimyasal etkilere, aşınmaya karşı yüksek direnç göstermesi, çok sert olması nedeniyle çelik ve öteki metallerin korunmasında kaplama olarak yaygın bir biçimde kullanılır. Silah sanayinin ikamesi olmayan önemli bir girdisidir. Bugün kromit cevheri üreten ülkelerin hemen hemen tamamı kaynaklarını ferrokroma ve paslanmaz çelik üretimine yönlendirerek ülke kaynaklarından maksimum faydayı elde etmektedir. Dünyada, kromit ile ferrokrom üreticisi ve ihracatçısı olan ülkelerde genel strateji bu doğrultuda olmakla birlikte, üç kromit üreticisi ülke Türkiye, Arnavutluk ve Kazakistan bu genel stratejinin dışında plansız bir ticari eğilim içerisindedir. Bunun başlıca nedenlerinden biri de bu ülkelerin paslanmaz çelik sanayilerinden yoksun oluşlarıdır.

Türkiye dünyanın en büyük kromit ihraç eden ülkesidir. Ülkemizde bu yüzyıl içinde yaklaşık 40 milyon ton satılabilir kalitede krom cevherinin üretildiği belirtilmektedir. Uluslararası metal ve maden dergileri, Alpin tipi Türk kromitlerini dünya krom pazarlarında her zaman üst seviye fiyatlarda talep gören nitelikli, metalurjik kalite cevherler olarak tanımlanmaktadır. Kullanıldığı alanlarda alternatifi olmaması Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Avrupa ülkeleri ve Japonya gibi sanayileşmiş ülkelerin yeterli hammadde kaynağından mahrum olması nedenleriyle başta ABD olmak üzere birçok sanayileşmiş ülke, özellikle Alpin tipi kromit ve ferrokromu halen stratejik hammadde değerlendirmektedirler. Bu anlamda kromit üreticisi ülkeler uzun süreden beri ferrokrom üretimine, hatta daha ileri aşama olan paslanmaz çelik üretimine yönelmek suretiyle hammaddelerinin katma değerlerini azami ölçüde artırarak değerlendirme stratejilerini uygularken, ülkemizde ilk fiili adım, sadece ferrokrom üretimine yönelik olarak, 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.

M.T.A. ve Eti Holding kaynaklarına göre, halihazırda ortalama tenörü %39 dolaylarında ve metalurjik kalite ağırlıklı olan ülkemiz kromit rezervleri geçmişten bugüne, maalesef adeta yağmalanmıştır. Diğer kromit üreticisi ülkelerle kıyaslandığında, bir zamanlar oldukça yüksek olan rezervlerimiz, kalitesi nedeniyle varolan uluslararası piyasalardaki talep ve yüksek fiyatının cazibesine kapılarak, gerek kamu ve gerekse özel sektör tarafından ihraç edilmek suretiyle hızla tüketilmeye yüz tuturulmuş, gerçekte yurt dışına değerleri çok büyük meblağlara varan kaynaklar aktarılmıştır [1].

Dünyada üretilen krom cevherinin %90'ının metalurji sanayinde ferrokrom üretiminde, üretilen ferrokromun da yaklaşık %90'ının paslanmaz çelik sektöründe kullanıldığı bilinmektedir. Dolayısıyla, paslanmaz çelikteki arz-talep dengesi direkt olarak dünyadaki krom cevheri ve ferrokrom üretimini ve fiyatını etkilemektedir. Dünya ferrokrom endüstrisinde 1970 yılı başından itibaren, birincil olarak paslanmaz çelik endüstrisindeki faaliyetlere bağlı olarak önemli değişiklikler olmuştur. 1970'de batı dünyasında en büyük iki tüketici ülke olan ABD ve Japonya, aynı zamanda dünya ferrokrom üretiminin yaklaşık %45'ini gerçekleştirmekte iken, bugün üretimdeki payları %2'nin altına düşmüştür. Aynı dönemde, başta Güney Afrika Cumhuriyeti olmak üzere, gelişmekte olan ülkeler grubunda yer alan kromit üreticisi ülkelerin üretimi hızla artmıştır. Endüstri yapısındaki bu önemli değişikliğin ardında yatan temel nedenleri, aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür:

- Kromit üreticisi ülkeler, katma değeri yüksek ürünler ihraç etmek ve demir-çelik üretimlerini geliştirmek gayesiyle, ferrokrom üretimine yönelmişlerdir.
- Gelişmiş ülkelerdeki çevre duyarlılığı ve ilgili kısıtlamaların artması, yükselen enerji ve işçilik maliyetleri gibi nedenlerden dolayı, bu ülkelerde üretim miktarları düşmüştür.
- Düşük işgücü maliyetleri, cevherin çıktığı yerlere yakın tesisler kurulmasının, taşımacılık maliyetini düşürücü fonksiyonu ile üretimde maliyet avantajı sağlayarak,

gelişmekte olan ülkelerde, yatırım yapılmasını daha cazip kılmaktadır.

2002 yılında ferrokrom fiyatlarının tarihin en düşük seviyeye gelmesi ve üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeni ile dünya genelinde yüksek karbonlu ferrokrom üretimi geçici olarak durdurulmuştur. Dünya ferrokrom üretiminin %52'sini gerçekleştiren Güney Afrika'da 2001 yılında %70 oranında yapılan devalüasyon neticesinde, üretim maliyetleri çok düşmüş, diğer taraftan dünya paslanmaz çelik üretiminde öngörülen %5 büyüme yerine %3,2 oranında küçülme olmuş, aynı yılda ABD'de çok yüksek oranda hurda kullanımı yapılmış ve neticede daralan pazar nedeni ile ferrokrom fiyatları tarihin en düşük seviyesine inmiş ve krom ihracatı da olumsuz etkilenmiştir [2].

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 ham cevher ihraç etmek yerine katma değeri yüksek olan ferrokrom üreterek ihraç etmesi ve bu sayede, döviz girdisini 3-4 kat arttırması mümkündür. Ancak, üretimin önemli girdilerinden olan enerji fiyatları dünyada çalışmakta olan ferrokrom ve maden işletmelerindeki fiyatlar seviyesine indirilerek bu sektördeki rekabet gücü geliştirilmelidir. 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 [3].

Sonuç olarak bu yüksek lisans tez kapsamında, ülkemizde bulunan kromit rezervlerinden ferrokrom üretimi proses parametrelerinin mekanik aktivasyonla geliştirilmesi, yüksek kalitede ve randımanda ferrokrom üretimi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. KROMİT

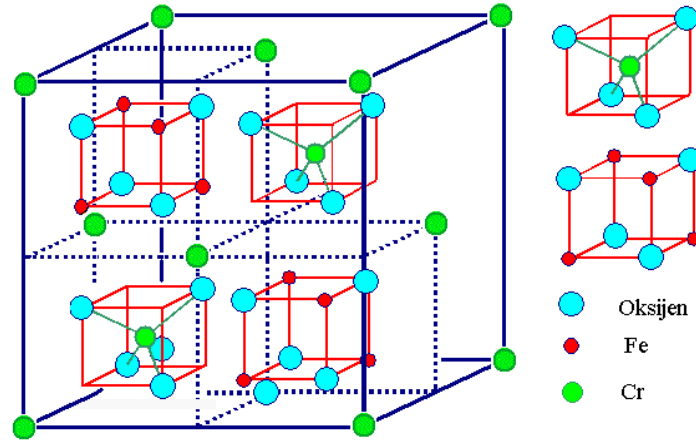
2.1. Kromitin Tarihçesi

Kromit minerali 1797 yılında, Alman Martin H. Klaprath tarafından Sibiry'a da kurşun cevheri içinde krokoit mineralinin (PdCrO_4) bulunmasıyla saptanmıştır. Bir yıl sonra Vauquelin kırmızı renkli CrO_3 'den, kömür ile yüksek sıcaklıkta redüksiyon sonucunda yeni bir metal elde ettiğini açıklamıştır. Aynı yıllarda Emerald'da bulunan yeşil renkli madenin yeni bulunan bu krom içeriğinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. İlk kromit örnekleri ise 1798 yılında Rusya'da J.T. Lowitz tarafından bulunmuştur [4,5].

1799 yılında Urallar'da mineralojik anlamda ilk kromit bulunmuştur. 19. yüzyıl başlarında sadece refrakter hammadde olarak kullanılan kromit ancak aynı yüzyılın sonlarında, çelik üretimi ile başlayan, metalurjide kullanımı yaygınlaşmıştır. Kromit, Türkiye'de ilk kez 1848 yılında Jeolog Lawrence Smith tarafından Bursa Harmancıkta bulunmuş ve işletilmesine 1850'li yıllarda başlanmıştır [6,7].

2.2. Kromit Minerallerinin Yapısı ve Özellikleri

Kromit bir spinel minerali olup $X^{+2}O Y_2^{+3}O_3$ genel formülü ile gösterilir. Buradaki X kasyonu Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} ve çok seyrek olarak Zr^{+2} , Ni^{+3} 'den biriyle temsil edilebilir. Y kationunu ise başta Cr^{+3} olmak üzere Al^{+3} , Fe^{+3} gibi iyonlar oluşturur [8,9]. Teorik formülü FeCr_2O_4 olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ olarak verilmektedir [10].



Şekil 2.1. Kromitin spinel kristal yapısı [11]

Kromit mineralinin bazı fiziksel özellikleri şöyledir:

- Özgül ağırlığı: 4.1- 4.9 g/cm³
- Sertliği : 5.5
- Rengi : Parlak siyah
- Çizgi rengi: Kahverengi
- Genelde manyetik özellik taşımaz [12].



Şekil 2.2. Kromit minerali [13]

Krom mineralleri genellikle ultrabazik kayalarda, kurşun yataklarının oksidasyon zonlarında ve meteoritlerde bulunmaktadır. Krom yataklarının içinde bulunduğu ultrabazik-bazik kayac toplulukları köken, jeolojik konum, mineraloji, doku, vb. özellikleri yönüyle başlıca iki tipe ayrılırlar:

-Stratiform yataklar: Stratiform sokulumlara bağlı krom yatakları Bushveld (Güney Afrika), Stilwater (ABD) gibi duraylı kıtasal bölgelerde (kraton) bulunur. Büyük boyutlu, kilometrelerce devamlılık gösteren tabakalı yataklanmalardır. Yapısal olarak büyük bir karmaşıklık sergilemezler. Küçük tane boylu, düzgün kristal şekilli, Cr/Fe oranı düşük ve yüksek demirli cevher içerirler [10].

-Podiform yataklar: Daha çok Alp dağ oluşum kuşakları boyunca görülmeleri nedeniyle Alpin tip diye anılan ultrabazik-bazik kayaç topluluklarına (ofiyolit) bağlı krom yataklarıdır. Mercek veya düzensiz şekilli, genelde küçük boyutlu, karmaşık yapısal ilişkiler sergileyen yataklardır. İri tane boylu, düzensiz kristal şekilli, Cr/Fe oranı yüksek ve yüksek kromlu cevherlerdir [10,14].

Alpin tip cevherler, Cr/Fe oranlarının stratiform tip cevherlere göre daha yüksek olması nedeniyle 1970'li yıllara kadar metalurji sanayiinde rakipsiz olarak kullanılmıştır. Bu yüzden yüzyılın ilk üç çeyreğinde kromit üretimi daha çok alpin tip yataklardan yapılmıştır [10].

Cr₂O₃ içeriği ve Cr/Fe oranı düşük, FeO içeriği yüksek olan stratiform tip yataklardan üretilen cevher ise, 1970'li yıllara kadar kimya sanayiinde kullanılmıştır. Ancak alpin tip yataklarda rezerv belirleme güçlüğü ve uzun vadeli ticari bağlantılarının yapılamaması gibi nedenler, stratiform tip yataklara ait krom cevherinin özellikle metalurji sanayiinde 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 [10].

2.3. Kromit Cevheri Rezervleri

2.3.1. Dünya'da kromit cevheri rezervleri

1999 rakamlarıyla dünya krom cevheri rezervleri; satılabilir derecede cevher olarak (%45 Cr₂O₃) 3 700 000 000 ton, rezerv bazı olarak 7 600 000 000 ton olmak üzere toplam 11.3 milyar tondur. Bu rezervin ülkelere göre dağılımı Tablo 2.1'de

verilmiştir. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi, krom cevheri rezervlerinin dünya üzerindeki dağılımında büyük bir düzensizlik ve dengesizlik vardır [10,3].

Bilinen rezervlerin %75’i Güney Afrika Cumhuriyeti, %9’u Zimbabwe ve %7’si Kazakistan’da ve ancak %9’u diğer 27 dolayında ülkede bulunmaktadır. Dünya krom üreticisi ülkeler göz önüne alındığında, bu üç ülke dışında kalan ülkelerde bulunan rezervin nispeten küçük rezervler olduğu bilinmektedir. Bir genelleme yapmak gerekirse; büyük rezervler genelde stratiform tipteki yataklarda, küçük rezervler ise alpin tip yataklarda bulunmaktadır [10].

Tablo 2.1. Dünya krom cevheri rezervler ve baz rezervler (1000 ton) [10]

	Rezervler	Baz Rezervler
ABD	-	10.000
Arnavutluk	6.100	6.100
Brezilya	14.000	17.000
Finlandiya	41.000	120.000
Hindistan	27.000	67.000
İran	2.400	2.400
Kazakistan	410.000	410.000
Rusya	4.000	460.000
Güney Afrika	3.000.000	5.500.000
Türkiye	8.000	20.000
Zimbabwe	140.000	930.000
Diğer Ülkeler	35.000	43.000
Dünya Toplamı	3.687.500	7.585.500

2.3.2. Türkiye’de kromit cevheri rezervleri

Bursa Harmancık yöresinde 1848 yılında Lawrence Smith Amerikalı jeolog tarafından ilk krom yatakları bulunmuştur. Krom cevheri, bor mineralleri ile birlikte Türkiye’nin mineral zenginliğinde özel öneme sahip iki mineraldir. Osmanlı

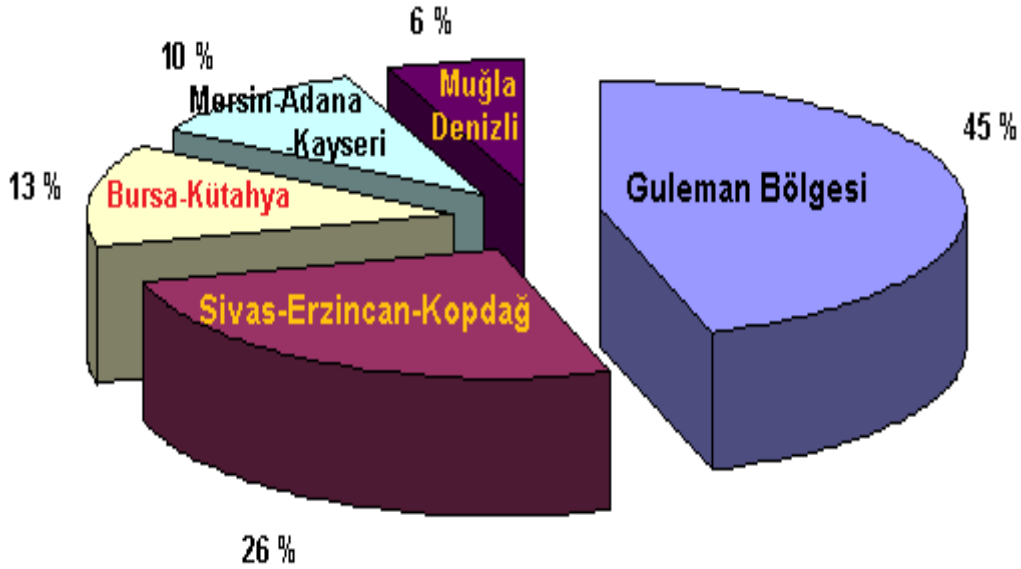
İmparatorluğu zamanında bu minerallerin maden işletmesi yabancı kuruluşlara verilmiş ve bu mineraller zamanın süper güçlerinin ihtiyaçlarına göre işlenmiştir. Cumhuriyetin kurulmasından sonra Türkiye bu minerallerin ana üreticisi olarak hak ettiği yeri almıştır [15].

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 2.2’de verilmiştir [10,3].

Tablo 2.2. Türkiye krom cevheri rezervleri ve % Cr₂O₃ tenör değerleri [3]

Bölge Adı	Mevkii	Tenör %(Cr₂O₃)	Rezerv (1000 ton)
Guleman-Elazığ	Batı Kef	33	6 800
	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	198000
	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

Potansiyel rezerv yönünden Türkiye 90 milyon tonla dünya krom cevherlerinin %1,07'lik oranına sahiptir. Kromit üretiminde ise dünya üretiminin %5,7'sini gerçekleştirerek ön sıralarda yer almaktadır [16].



Şekil 2.3. Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları [3]

2.4. Kromit Üretimi

2.4.1. Dünya'da kromit üretimi

2005 yılında dünya kromit cevheri üretimi yaklaşık 19.1 milyon tondur. Bu üretimin %93.4'ü metalurji sanayiinde, %3.1'i kimyasal sanayiinde, %2.8'i döküm sanayiinde ve %0.7'si refrakter sanayiinde kullanılmıştır. Dünya kromit üretimi değerleri Tablo 2.3'de verilmiştir [17].

Tablo 2.3. Dünya kromit üretimi (ton) [17]

Ülke	2001	2002	2003	2004	2005
Afganistan	5.682	6.136	6.364	6.591	--
Arnavutluk	129.700	72.600	98.000	54.430	66.270
Avustralya	11.800	132.665	138.826	265.987	241.865
Brezilya	409.049	283.991	404.477	593.476	676.643
Birmanya	307	318	341	--	--
Çin	182.000	180.000	200.000	200.000	200.000
Küba	49.500	20.400	33.300	40.300	40.000
Finlandiya	575.126	566.090	549.040	579.780	598.000
Hindistan	1.677.924	2.698.577	2.210.000	2.948.944	3.255.162
İran	145.170	512.640	97.238	138.775	223.563
Kazakistan	2.045.700	2.369.400	2.927.500	3.267.000	3.579.000
Madagaskar	23.637	11.000	45.040	77.386	140.847
Umman	30.150	27.444	13.000	18.585	18.386
Pakistan	64.000	62.005	98.235	129.500	148.432
Filipinler	26.932	23.703	12.967	70.001	60.424
Rusya	69.926	74.300	116.455	320.200	772.000
Güney Afrika	5.502.010	6.435.746	7.405.391	7.677.000	7.502.762
Sudan	20.500	14.000	37.000	26.000	21.654
Türkiye	389.759	313.637	229.294	506.421	858.729
Birleşik Arap Emirlikleri	10.000	--	--	7.089	--
Vietnam	70.300	80.000	120.000	150.000	85.000
Zimbabve	780.150	749.339	637.099	668.391	819.903
Toplam	12.200.000	14.600.000	15.400.000	17.700.000	19.300.000

-- : Üretim yok.

2.4.2. Türkiye’de kromit üretimi

1927 yılında bir Fransız şirketinin Muğla bölgesinde üretime geçmesi ile Türkiye’nin güney batı kesimindeki potansiyelleri de aktif hale gelmiştir. 1936 yılında Elazığ’ın Maden ilçesi hudutlarındaki Guleman kromit sahasının keşfi, Türk kromculuğunda yeni bir dönem başlatmıştır. Bu tarihe kadar ya yabancı ya da özel girişimcilerce yürütülen krom madenciliği, bu tarihten sonra bir kamu kuruluşu olan Eti Holding A.Ş. (Etibank) tarafından da yapılmaya başlanmıştır. Türkiye’nin 1938-1956 yılları arasındaki üretimi II. Dünya savaşı yıllarında dünya üretiminin %5,7-13’ü arasında seyrederken 1956 yılında %19 dolayında olmuştur. 1976 yılındaki dünya üretimi içindeki payı ise %8,45 dolaylarına düşmüştür. 1956 yılına nazaran 1976 yılı üretimi %25 daha fazla olmasına rağmen bir zamanlar dünya üretiminin %60’lık payına

sahip Türkiye'nin %8,45 dolaylarına düşmesi, 1956 yılındaki dünya üretiminin 1976 yılında %87 artış göstermesi ile izah edilebilir [15].

Türkiye'de krom madenciliği bir kamu kuruluşu olan Eti Holding A.Ş. (Etibank) ve özel sektör kuruluşları tarafından yapılmaktadır. Eti Holding A.Ş. bünyesindeki Eti Krom ve Eti Elektrometalurji A.Ş. Genel Müdürlükleri elde ettikleri kromit cevherlerinden tesislerinde ferrokrom üretimini gerçekleştirerek, ülkemize bir katma değer sağlamaktadır. Eti Elektrometalurji A.Ş. Güney bölgesinde bulunan kromit yataklarımızı değerlendirmek üzere 1958 yılında düşük karbonlu ferrokrom üretmek için kurulmuş olup, tesise daha sonra ferrosilis ve karpit üretim birimleri eklenmiştir [18].

Türkiye'de özel sektör tarafından yapılan krom madenciliği de çok değişik boyutlar sergilemektedir. Krom madenciliği yapan büyük kuruluşlar yanında, şirketleşmemiş bazı küçük üreticilerin de krom madenciliği yaptıkları bilinmektedir. Bu şahısların toplam krom üretimleri pazar koşullarının iyi olduğu dönemlerde 100.000 ton/yıl kadar olabilmektedir. Türkiye'de kurulu 17 krom cevheri zenginleştirme tesisinin kapasitesi 810.000 ton/yıl'dır. Özel sektörün krom cevheri üretimi Eti Holding'in üretiminden fazladır. 1992-1998 yılları arasındaki dönemde Eti Holding'in krom cevheri üretimi Türkiye toplam üretiminin %36 kadarını oluşturmuş, özel sektörün payı ise %64 olmuştur. Türkiye'nin krom cevheri üretimi, dünya pazarlarında oluşan fiyat durumuyla bağlantılı olarak artma veya azalma göstermektedir [18].

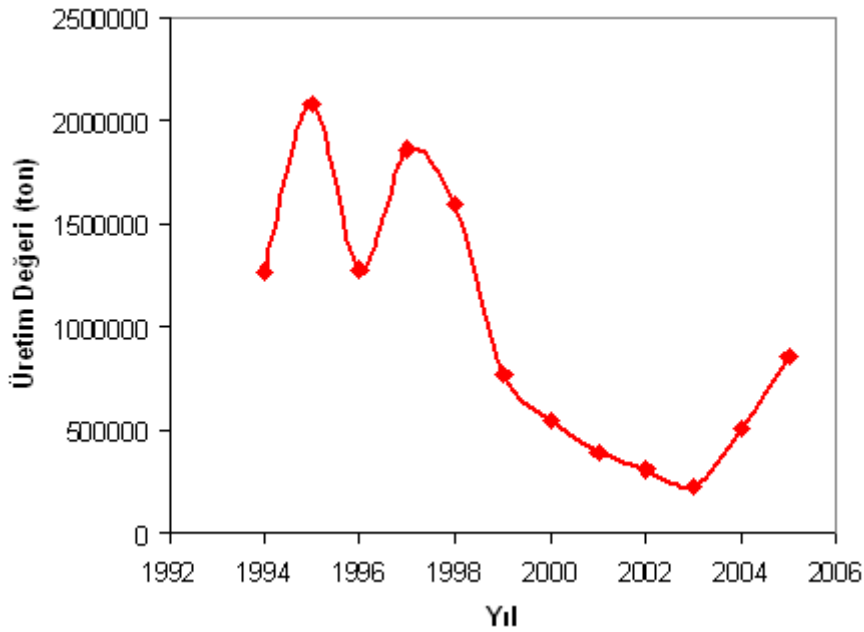
Tablo 2.4. Türkiye’de krom endüstrisinde üretim yapan önemli kuruluşlar [10]

Kamu Krom Üreticisi Kuruluşlar	Etibank Genel Müdürlüğü
	1. Şarkkromları Ferrokrom İşletmesi Müessesesi 2. Üçköprü Maden İşletmeleri Müessesesi
Özel Krom Üreticisi Kuruluşlar	1. Akpaş Maden Pazarlama A.Ş.
	2. Bilfer Madencilik A.Ş.
	3. Birlik Madencilik A.Ş.
	4. Bursa Toros Kromları A.Ş.
	5. Dedeman Madencilik ve Tic. A.Ş.
	6. Güney Doğu Krom İşletmeleri A.Ş.
	7. Hayri Ögelman Madencilik Ltd. Şti.
	8. Köyceğiz Kromları Ltd. Şti.
	9. Krom-Demir Maden Tic. Ltd. Şti.
	10. Krom Çeltek Ltd. Şti.
	11. Montan Madencilik Tic. A.Ş.
	12. Mikro Maden Sanayii A.Ş.
	13. Mustafa Surucuoğlu Madencilik
	14. Ögel Madencilik A.Ş.
	15. Onur Madencilik A.Ş.
	16. Pınar Maden ve Turizm A.Ş.
	17. Rasih ve İhsan Maden Ltd. Şti.
	18. Türk Maadin A.Ş.

Türkiye’deki 1994-2005 yılları arası kromit üretimi değerleri Tablo 2.5’de verilmiştir ve bu değerler Şekil 2.4’de ifade edilmiştir [17,19,20].

Tablo 2.5. Yıllara göre Türkiye kromit üretimi [17,19,20]

Yıl	Üretim (ton)
1994	1.207.431
1995	2.080.043
1996	1.279.032
1997	1.863.978
1998	1.600.000
1999	770.352
2000	545.725
2001	389.759
2002	313.637
2003	229.294
2004	506.421
2005	858.729



Şekil 2.4. Yıllara göre Türkiye kromit üretimi [17,19,20]

2.5. Kromitin 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 sanayiinde, %2.8'i döküm sanayiinde ve %0.7'si refrakter sanayiinde kullanılmıştır [17,21].

Metalurji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom ise paslanmaz çelik metal ve silah sanayiinin önemli bir maddesidir [10].

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 alaşımlama da kullanılır [22]. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Paslanmaz çeliğin dayanıklılığının yanısıra, 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 [10].

Metalurji sanayiinde krom, ferrokrom, ferrosilikokrom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalurji sanayiinde kullanılan kromun %95'i ferrokrom şeklinde tüketilmektedir [10].

Kromit refrakter endüstrisinde, refrakter tuğla ve harçların üretiminde kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda dahi bir çok 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 [23,24].

Ülkemizde krom-magnezit tuğlası üreten tek tesis Sümerbank'a ait Konya-Meram tesisi olup, yılda 10.000 ton krom cevheri tüketilmektedir [21].

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 kromajlamasında, kibrit sanayiinde, yangın söndürücülerde, fotoğrafçılıkta, emaye ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır [21-25].

Döküm kumu amacıyla kullanılan kromit ise, en az %44 Cr_2O_3 , en fazla %26 Fe_2O_3 , en fazla %4 SiO_2 ve en fazla %0.5 CaO içermelidir. Bunların dışında nem miktarı en fazla %0.2 ve ph değeri 7 ile 9 arasında olmalı ve azot ortamında ateşte kayıp en fazla %0.5 olmalıdır [8,10].

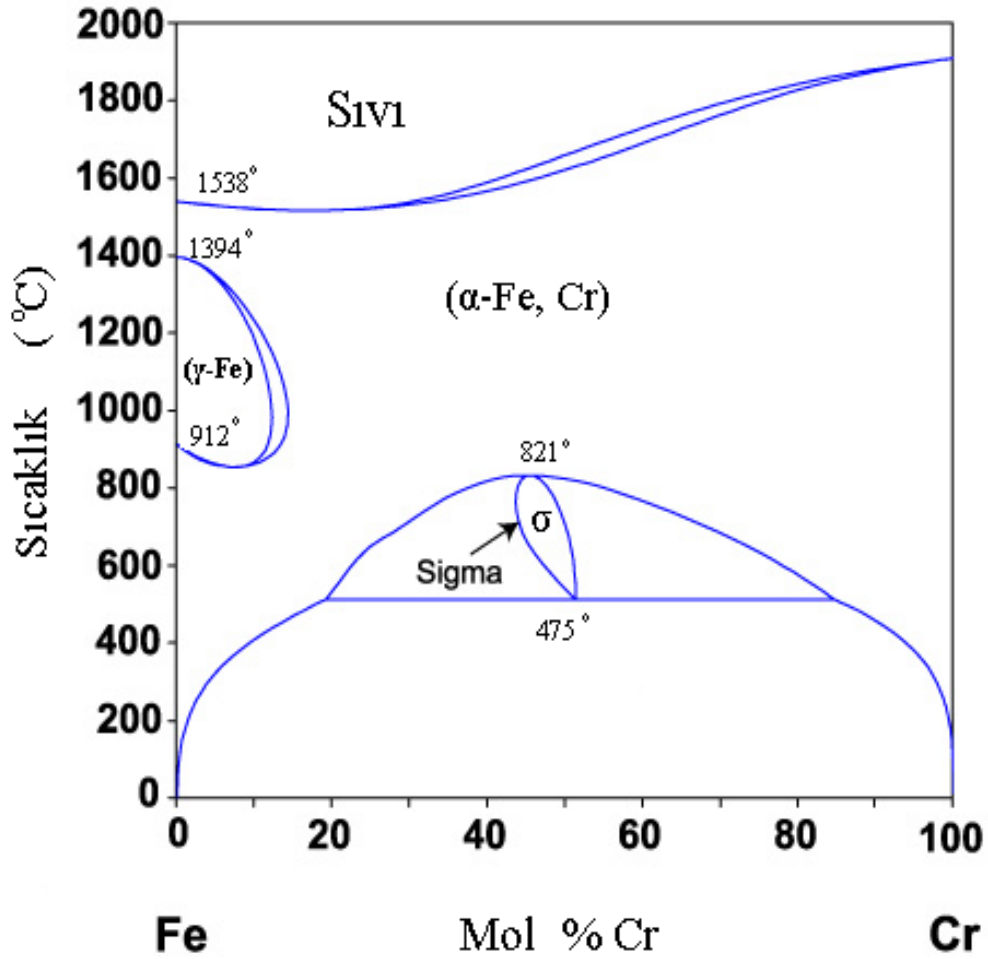
Tablo 2.6. Krom cevherinin endüstrideki kullanım alanlarına göre sınıflandırılması [10,22]

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)

BÖLÜM.3. FERROKROM

3.1. Ferrokromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Demir-Krom faz diyagramına göre Fe ve Cr belirli koşullarda katı eriyikler oluşturmaktadır. 820 °C'nin altındaki sıcaklıklarda, Fe-Cr intermetalik bileşiği oluşmaktadır [26].



Şekil 3.1. Cr-Fe faz diyagramı [26,27]

Krom ve karbon, Cr_4C , Cr_7C_3 ve Cr_3C_2 benzeri karbürleri oluşturmaktadır. Endüstriyel yüksek karbonlu ferrokrom, çoğunlukla $(Cr,Fe)_7C_3$ içermektedir. Düşük karbonlu ferrokromda ise $(Cr,Fe)_4C$ oluşmaktadır. Krom, azot ile CrN ve Cr_2N nitürlerini oluşturmaktadır. Krom ve oksijen, asit oksit (Cr_2O_3) ve bazik oksit (CrO) oluşturmaktadır. En kararlı oksit, yoğunluğu 5.21 g/cm^3 ve ergime noktası $2275 \text{ }^\circ\text{C}$ olan Cr_2O_3 'tür [26].



Şekil 3.2. (a) Yüksek karbonlu ferrokrom, (b) düşük karbonlu ferrokrom [28]

Tablo 3.1. Yüksek ve düşük karbonlu ferrokromun özellikleri [28]

Yüksek Karbonlu ferrokrom	Malzeme Tanıtımı	Metalik Krom ve Demir Alaşımı
	Kullanım Alanı	Ergitme ile krom alaşımlandırmada
	Kimyasal Özellikleri	Cr % 64, C % 8,27, Si % 2,96, S % 0,18, P % 0,24, 10-100 mm
	Yoğunluk	$7,2 \text{ gr/cm}^3$
	Ergime Sıcaklığı	$1400 \text{ }^\circ\text{C}$
Düşük Karbonlu ferrokrom	Malzeme Tanıtımı	Metalik Krom ve Demir Alaşımı
	Kullanım Alanı	Ergitme ile krom alaşımlandırmada
	Kimyasal Özellikleri	Cr % 68-70, C % 0,17, Si % 0,86, S % 0,004, P % 0,28, 10-50 mm
	Yoğunluk	$7,35 \text{ gr/cm}^3$
	Ergime Sıcaklığı	$1650 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2. Ferrokrom Türleri

Teknikte başlıca üç tip ferrokrom bilinmektedir. Bunlardan %4-6 C'lu yada daha yüksek karbonlu olanına yüksek karbonlu ferrokrom, %0,5-4 C'lu olanına orta karbonlu ferrokrom ve %0,02-0,5 C'lu olanına da düşük karbonlu ferrokrom adları verilmektedir. Her üç alaşım türünün de üretilmelerindeki temel amaç, paslanmaz ve kaliteli çelik üretimi için gerekli bir ön demir-krom alaşımı elde etmektir. Ancak kromun kolaylıkla karbonla birleşebilen, yani kolay karbür oluşturan, metal oluşu redüksiyon ortamının ve redüksiyon sıcaklıklarının karbonla birleşmeyi kolaylaştırıcı etkisi nedenleri ile üretilen ferrokrom bünyesine %10'a kadar varan oranlarda karbon kabul eder ki bu değer normal dökme demirinkinin yaklaşık iki katından fazladır [29]. ASTM standartlarına göre ferrokrom türleri Tablo 3.2'de verilmiştir [30].

Tablo 3.2. Ferrokrom türleri (ASTM A 101-80) [30]

Ferrokrom Türü	% BİLEŞİM						
	Derece	Krom	Karbon	Silisyum	Kükürt	Fosfor	Azot
Yüksek Karbonlu	A	52-58	6-8	6*	0,040	0,030	-
	B	55-64	4-6	8-14	0,040	0,030	-
	C	62-72	4-9,50	3*	0,060	0,030	-
Düşük Karbonlu	A	60-67	0.025*	1-8	0,025	0,030	-
	B	67-75	0.025*	1*	0,025	0,030	-
	C	67-75	0.050*	1*	0,025	0,030	-
	D	67-75	0.750*	1*	0,025	0,030	-
Vakum Düşük Karbonlu	E	67-72	0.020*	2*	0,030	0,030	-
	F	67-72	0.010*	2*	0,030	0,030	-
	G	63-68	0.050*	2*	0,030	0,030	5-6
Azot İçerikli		62-70	0.100*	1*	0,025	0,030	1-5

*En yüksek değer

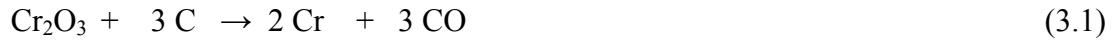
3.3. Ferrokrom Üretim Yöntemleri

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 [31].

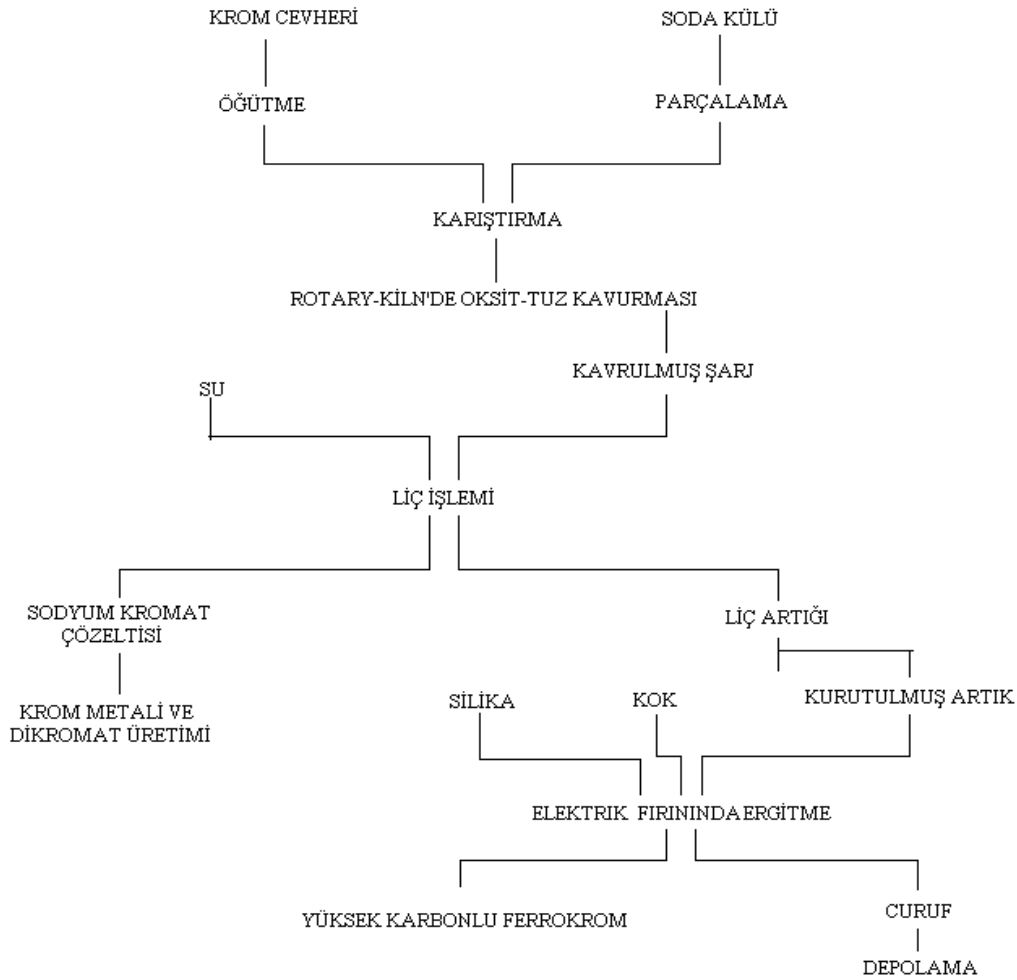
Ferrokrom üretiminin ilk bakışta elektrometalurjik yöntemle gerçekleştirildiği sanılır. Aslında bu kanı tamamen yanlıştır. Ferrokrom üretiminde redüksiyonda kullanılan elektrik enerjisinin görevi doğrudan redüksiyona katılmak değil, kok kömürü ile yapılacak direkt redüksiyon işlemi için gerekli yüksek 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 [29].

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 kuvarz, 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 [26].

Ferrokrom üretiminde termik redüksiyon, sadece krom oksit ve demir oksitin redüksiyonundan ibaret kalmaz. Aynı zamanda fırına yapılan kuvarsit şarjı nedeni ile silisyum oksit de tamamen redüklenerek sıvı ferrokrom bünyesine geçer. Fırın içinde cereyan eden endotermik reaksiyonlara ait denklemler gerçekte daha karmaşık olmakla beraber büyük ölçüde aşağıdaki denklemlerle verilen stokiyometriye uyarlar [29].



Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması [26]

3.3.1. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi

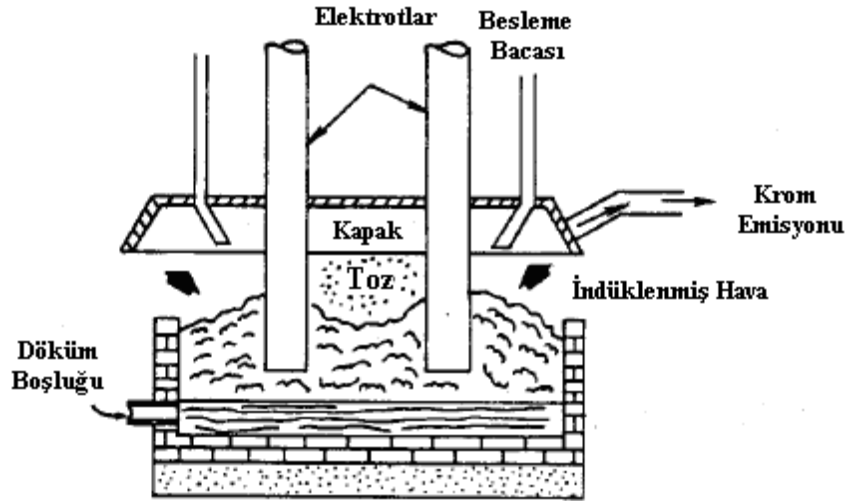
Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi için, kromit cevheri, karbon içeren redükleyici ve uygun bileşimdeki curuf yapıcıdan oluşan şarj malzemesi üç karbon elektrot içeren üç fazlı daldırılmalı ark fırınlarında ergitilmektedir. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi sırasında yer alan işlem kademeleri aşağıda gösterilmektedir [26]:

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

Krom ve demir cevherleri; alümina, kömür veya kok gibi indirgeyicilerle, silika ve çakıl (kum,gravel) gibi curuf yapıcılarla elektrik ark fırınlarına sürekli yada 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 eritir. Elektrotların çevresindeki şiddetli ısı sonucu (2204-2760 °C) şarj içindeki krom ve demir oksitlerin karbon ile redüksiyonu ferrokromu oluşturur [32].

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 elemeden geçirilir. Ferrokrom ürünü daha sonra depolanır, paketlenir ve tüketiciye nakledilir [32].

Cüruf yüzdürme işlemine tabi tutulur, metal partiküllerinin içerdiği krom altta kalırken cüruf yüzer. Kazanılan metal fırına geri döner ve kalan cüruf uzaklaştırılır [32].



Şekil 3.4. Açık elektrik ark fırını [32]

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 dizaynında 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 [32].

3.3.2. 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, fluspat (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 [31].

3.3.3. Ferrosilikokrom ferrokrom üretimi

Ferrosilikokrom, endüstriyel çapta doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile üretilmektedir [26].

- Doğrudan yöntemde, krom cevheri, kuvarz ve redükleyici madde elektrik şaft fırınında reaksiyona sokularak doğrudan ferrosilikokrom elde edilmektedir.
- Dolaylı yöntemde ise önce ferrokrom üretilmekte, sonra kuvarz 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 [26].

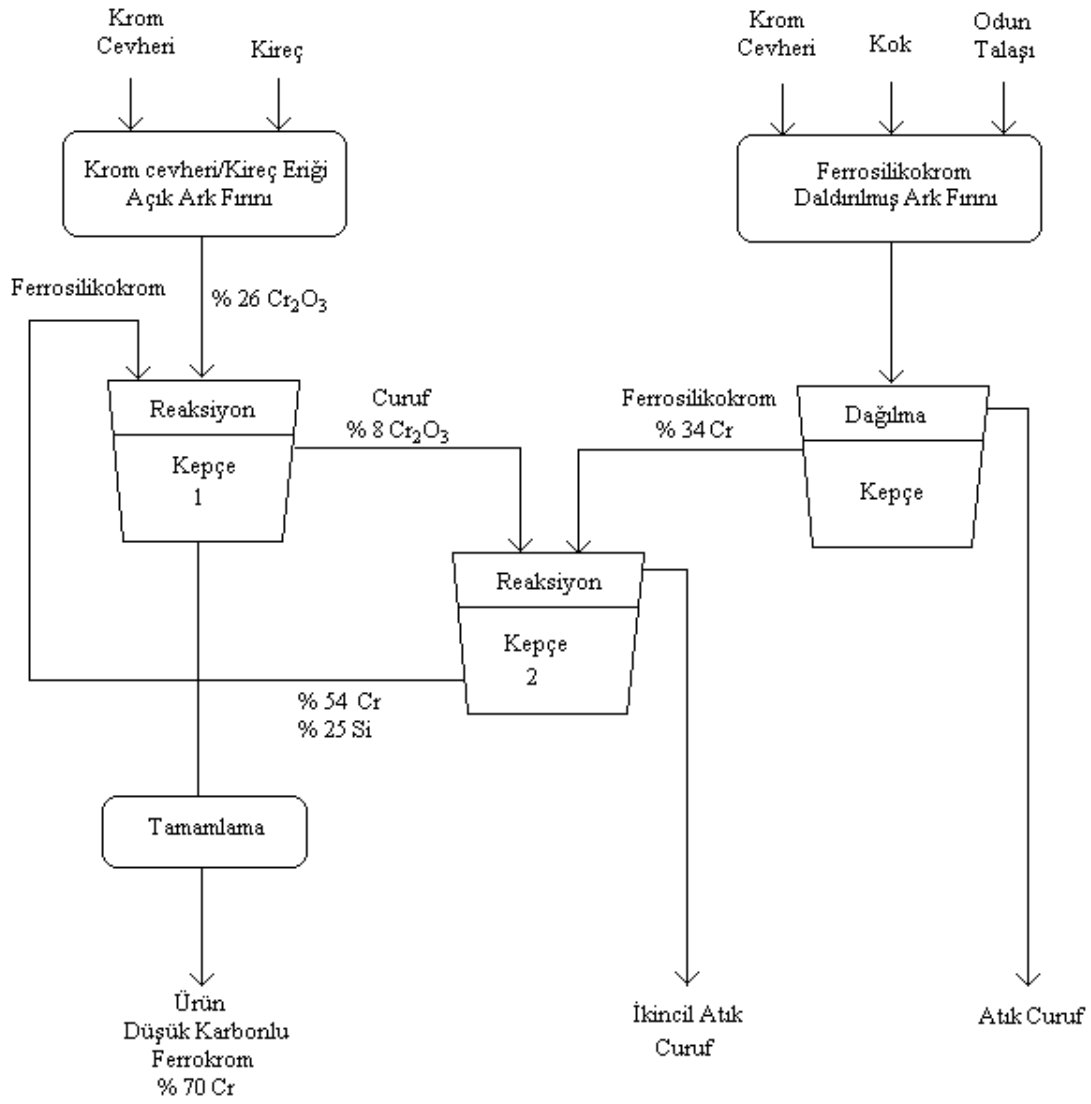
3.3.4. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi

Düşük karbonlu ferrokrom üretiminde krom cevheri, ferrosilikokromdaki silisyum tarafından aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği şekilde redüklenmektedir [26].



Reaksiyonlar ekzotermik olduğundan daha düşük sıcaklıklarda daha uygun bir şekilde gelişecekler buna karşın reaksiyon hızları oldukça azalacaktır, çünkü rafine ferrokrom yüksek sıcaklıkta ergimektedir [26].

Düşük karbonlu ferrokom üretimi için kullanılan silisyum redüksiyonunu kapsayan ekzotermik proses Şekil 3.5’de gösterilmiştir [32].



Şekil 3.5. Silisyumun ekzotermik redüksiyon prosesi ile düşük karbonlu ferrokrom üretiminin akım şeması [32]

Önce krom cevheri ve kireç, bir krom cevheri/kireç eriyiği üretmek için bir fırında ergitilir. Bir reaksiyon kepçesine dökülür. Sonra miktarı daha önceden bilinen erimiş ferrosilikokrom başka bir reaksiyon kepçesinde üretilir. Kepçede, hızlı bir sıcaklık üretilmesiyle meydana gelen reaksiyon sonucunda, kromun oksit formundan kromun redüksiyonu düşük karbonlu ferrokrom ve bir kalsiyum silikat cürufu oluşturur. Ferrokrom ürünü sonra soğutulur, işlem tamamlanır ve paketlenir [32].

Birinci kepçedeki cüruf hala kazanılabilir krom oksit içerir, bu cüruf batırılmış ark fırınında erimiş ferrosilikokrom ikinci kepçede reaksiyona tabi tutulur. İkinci

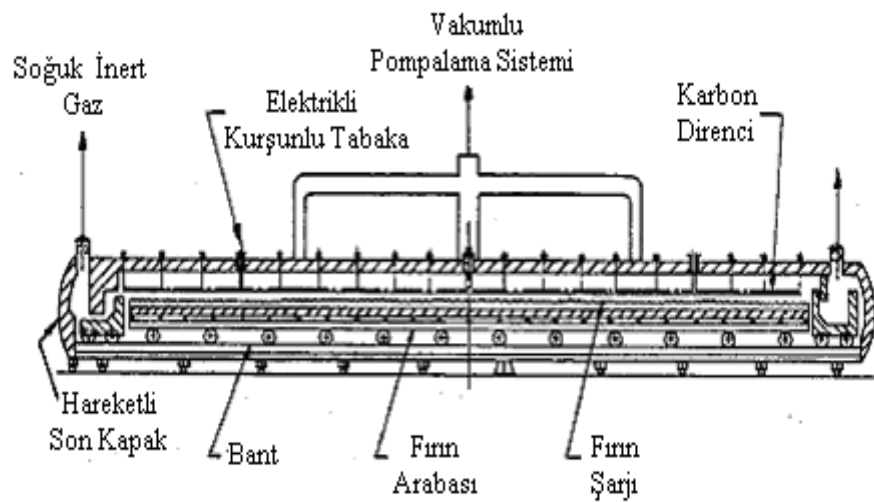
kepçedeki ekzotermik reaksiyon sonucu üretilen ferrosilikokrom, sonraki üretim çevrimi esnasında birinci kepçeye ilave edilir [32].

3.3.5. 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 cüruf oksitlerinin ferrosilikokromda bulunan silisyum tarafından redüklenmesidir. Bu durumda cevher ve kireç bir fırında ergitilirken ferrosilikokromda ayrı bir fırında ergitilmekte ve her iki eriyik bir pota içinde karıştırılarak demir ve krom oksitler ferrosilikokromdaki silisyum ile redüklenmektedir [26].

Çok düşük karbonlu ferrokrom üretiminde vakum fırınları kullanılır. Fırın Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Fırına yüksek karbonlu ferrokrom şarj edilir ve alaşımın erime noktasının yakınında bir sıcaklığına kadar ısıtılır [32].



Şekil 3.6. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için vakum fırını [32]

Dekarbürasyon, yüksek karbonlu ferrokromun silika oksit tarafından oksitlendiği gibi gerçekleşir. Reaksiyon sonucu oluşan karbonmonoksit gazı, yüksek bir vakumla fırından dışarı pompalanır ve ferrokromun dekarbürasyonunu destekler [32].

3.4. Dünya’da ve Türkiye’de Ferrokrom Üretimi

Türkiye’de düşük karbonlu ferrokrom ve bunun üretiminde kullanılan silikoferrokrom ETİBANK Antalya Elektrometalurji Sanayi İşletmesi Müessesinde, yüksek karbonlu ferrokrom ise Elazığ Ferrokrom İşletmesinde üretilmektedir [31].

Yurdumuzun 1970 yılları öncesi elektrik enerjisi üretimi Ferrokrom tesislerini çalıştırmak için yetersiz olduğundan; hidroelektrik santrallerin kurulması sonucu elektrik enerjisi üretiminin artması üzerine; düşük tenörlü krom cevheri yataklarını değerlendirmek ve döviz gelirini artırmak için, 1972 yılında Ferrokrom Tesisinin yapımına başlanmış ve 1977 yılında ferrokrom üretime geçilmiştir. Ferrokrom Tesisleri kuruluşundan 1982 yılına kadar Şantiye ve Tesis Müdürlüğü olarak faaliyetlerini sürdürmüş olup, 1982 yılında Etibank Genel Müdürlüğü Yönetim Kurulu Kararı ile Elazığ Ferrokrom İşletmesi adını almıştır [16].

Tablo 3.3. Türkiye ferrokrom üretimi [17,19,20]

Yıl	Üretim (ton)
1994	97.585
1995	94.251
1996	101.450
1997	108.726
1998	89.570
1999	99.105
2000	97.640
2001	50.735
2002	11.200
2003	35.393
2004	28.701
2005	26.043

Krom cevherinin üretilmesi, zenginleştirilmesi ve ferrokroma dönüştürülmesi birbirine bağlı işlemlerdir. Bu nedenle Etibank Genel Müdürlüğü Yönetim Kurulu kararı ile Şarkkromları İşletmesi Müessesesi ile Elazığ Ferrokrom İşletmesi 1984 yılından itibaren Etibank Şarkkromları-Ferrokrom İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü adı altında birleştirilmiş ve Kayseri ili Pınarbaşı ilçesindeki Orta Anadolu Krom İşletmesi Müesseseye bağlanmıştır [16].

Yıllara göre Dünya’da ferrokrom üretimi Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Dünya ferrokrom üretimi (ton) [17]

Ülke	2001	2002	2003	2004	2005
Arnavutluk	11.900	22.100	37.800	47.700 ^d	35.780
Brezilya ^a	110.468	164.140 ^d	204.339	216.277	185.533
Çin ^c	310.000	330.000	500.000	640.000 ^d	750.000
Hırvatistan	361	--	--	--	--
Finlandiya	236.710	248.181	250.490	264.492	234.881
Almanya	19.308	20.018	18.318	24.857	22.672
Hindistan ^b	267.395	311.927	468.677	527.100	611.373
İran	8.430	8.000 ^d	10.000 ^d	7.750 ^d	8.000
Japonya ^a	111.167	91.937	19.427	13.472 ^d	12.367
Kazakistan	761.900	835.800	993.000	1.080.993 ^d	1.156.168
Norveç	82.600	61.100	--	--	--
Rusya	210.600	210.000	357.000	454.000 ^c	578.000
Slovakya	5.968	5.695	1.924	1.784	867
Güney Afrika	2.141.000	2.351.122	2.813.000	2.965.000 ^d	2.581.578
İsveç	109.198	118.823	110.529	128.191	127.451
Türkiye	50.735	11.200	35.393	28.701 ^d	26.043
A. B. D.	W	W	W	W	W
Zimbabve	243.584	258.164	245.200	193.077	235.000 ^c
Toplam	4.680.000	5.050.000^d	6.070.000	6.590.000^d	6.570.000

W : Toplam içine dahil edilmemiştir. Şirket tescilli bilgisini söylemekten kaçınmaktadır.

-- : Üretim yok.

^a : Yüksek ve düşük karbonlu ferrokromu kapsamaktadır.

^b : Ferrokrom ve şarj kromu kapsamaktadır.

^c : Tahmini değerler.

^d : Gözden geçirilmiş değerler.

3.5. Ferrokromun Kullanım Alanları

Ferrokrom paslanmaz çelik üretim sanayi kolunun temel hammaddesi olup, içerdiği karbon ve silisyum miktarlarına göre, kalite çeliklerine katılmadan önce bir termik ön rafinasyondan geçirilir ve bu elementlerin alaşımının gerektirdiğinden fazla oranda üretilen çeliğin yapısına geçmemesi sağlanır [29].

Gri renkli, parlak ve sert bir metal olan krom ferrokrom alaşımı olarak ısınmaya, aşınmaya ve korozyona dayanıklı alaşımli çeliklerin ve alaşımli dökme demirlerin üretiminde, tuz bileşikleri olarak koruyucu kaplama uygulamalarında, saf krom metali olarak ise yüksek akım kontak malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Sertleşebilirlik, tokluk, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olma gibi özellikleri kromun metalurji endüstrisinde kullanımını artırmaktadır [26,29].

3.6. Kromit Cevherlerinin Karbon ile Redüksiyonu

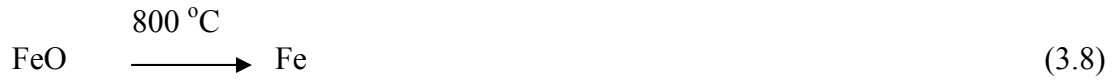
Ferrokrom, çelik endüstrisinde kullanılan önemli bir ferro alaşım olup kromit cevherlerinin redüksiyonu ile üretilmektedir. Kromit cevherinin redüksiyonunda amaç yüksek krom kazanımı elde etmektir. Bu nedenle, kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonunun termodinamiği, kinetiği ve mekanizması detaylı olarak incelenmelidir [26].

Kromit cevheri, oktahedral (sekiz yüzeyle) ve tetrahedral (dört yüzeyle) merkezlerin katyonlar tarafından işgal edilmiş bir spineldir. Oktahedral merkezler Cr^{3+} , Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi üç değerli iyonlarla işgal edilmiştir. Tetrahedral merkezler Fe^{2+} , Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi iki değerli iyonlarla işgal edilmiştir. Değişik katyonların göreceli ebatları ve demirin cevherdeki oksidasyon durumu kaynaktan kaynağa değişmektedir. Çeşitli cevherlerin redüklenebilirliğini anlamak için, gangın içeriği, demirin oksidasyon durumu ve (Cr / Fe) oranı birkaç ana faktörlerdir [33].

Teorik olarak, daha kararlı oksit oluşturan bir element daha az kararlı bir oksidin redükleyicisi olarak kullanılabilir. Ayrıca redükleme reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için redüklenecek element oksidinin oluşum serbest enerji değeri

arasında belirgin bir farkın olması gerekmektedir. Eğer bu fark çok küçük olursa redükleme reaksiyonları tam olarak gerçekleşmez ve son alaşımdaki redükleyici madde miktarı artar. Bu kriterler göz önüne alındığında, demir ve krom oksitlerin üretiminde kullanılacak en uygun redükleyiciler karbon, silisyum ve alüminyumdur [26].

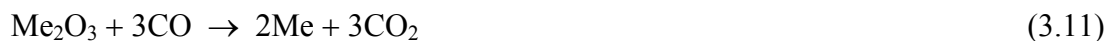
Redükleyici olarak C kullanılması durumunda, oksitler aşağıdaki şekilde ve sıcaklıklarda redüklenebilir [26].



Kromit cevherinin redüksiyonu genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir.



Bununla beraber, redüksiyon ya katı karbonun ve cevher taneciğinin direk etkileşimi vasıtası ile yada gaz/katı reaksiyon vasıtası ile meydana gelir. İkinci durumda, reaksiyonlar aşağıdaki gibi ifade edilir [33].



Karbürün, metalden ziyade redüksiyonun ürünü gibi oluşması mümkündür [33].

Farklı araştırmalar kromit cevherinin karbonla redüksiyonunun anlaşılmasını tamamlamıştır. Redüksiyon prosesi cevherin içeriğine ilave olarak partikül boyutu, sıcaklık gibi diğer deneysel koşullar tarafından kontrol edilir [33]. 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 [26]. Literatür incelemeler kromit cevherlerinin redüksiyonunun cevherin doğası, indirgeyicinin doğası, tanecik boyutu, cevher/kok oranı, sıcaklık gibi çeşitli faktörlerle kontrol edildiğini gösterir. Redüksiyon mekanizması ve hız kontrol adımı bu faktörlerle değişir [33].

Chakraborty, Ranganathan, Sinha, 1173-1573 K sıcaklıkları arasında iki kromit cevherlerinin karbonla redüksiyonunu çalışmışlardır. Petrol koku ve grafit redükleyici etmenler olarak kullanmışlardır. Cevherdeki demirin hemen hemen tümünün redüklenmesinden sonra cevherdeki kromun redüksiyonu başladığını, demirin ve kromun redüksiyonu farklı hız kontrol adımlarıyla kontrol edildiğini gözlemlemişlerdir. Demirin redüksiyonu difüzyon kontrollü iken kromun redüksiyonu ya kimyasal reaksiyon yada çekirdekleşme kontrollüdür. Kullanılan indirgeyiciler arasında en etkili redüksiyon etmeni ham petrol koku olduğu tespit edilmiştir [33].

Lisniak ve Evseev, kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonunu detaylı olarak incelemişlerdir. 1050 °C-1350 °C sıcaklık aralığında değişik süre ve sıcaklıklarda yapılan deneylerde, farklı redükleyicilerin (odun kömürü ve grafit) etkileri incelenmiş, redüklenmenin 1050 °C başladığı, 1100 °C ve 1150 °C sıcaklıklarda odun kömürünün grafitten daha yüksek redükleme hızı oluşturduğu, 1350 °C'de ise her iki redükleyici ile aynı redüksiyon hızları elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca, redükleyicinin ve cevherin tane boyutundaki azalmanın redüksiyon hızını artırdığı ifade edilmiştir [26].

BÖLÜM 4. KATILARIN MEKANİK AKTİVASYONU

4.1. Giriş

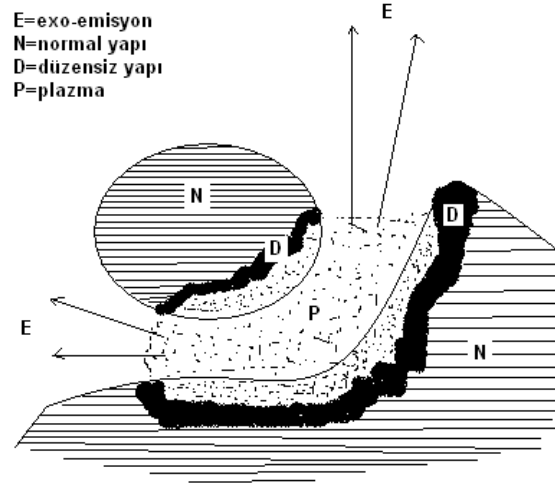
Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir.

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir. Bu kişi “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamaktadır [34-38].

4.2. Mekanokimyasal İşlemin Teorisi

Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli olarak ortaya konmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yayılmasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterlidir (Şekil 4.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C'nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya

uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur [34-37].



Şekil 4.1. Çarpışan taneler için Magma-Plazma modeli [34-37]

4.3. Mekanik Aktivasyon

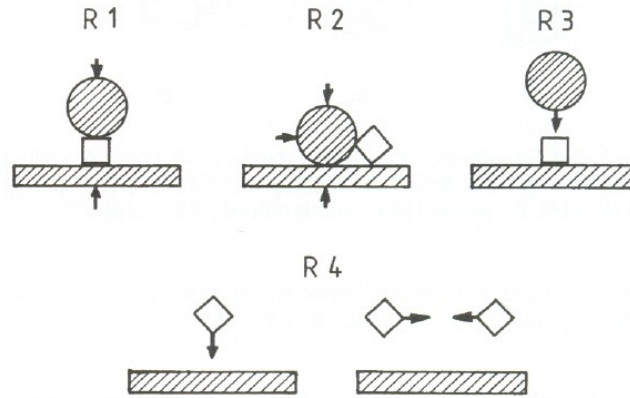
Mekanik aktivasyon terimi, Smekal adlı bir bilim adamı tarafından ortaya konmuş olup değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Yapıda yada kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosestir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simultane olarak (eş zamanlı) etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir.

Mekanik aktivasyonu çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç

duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrasyon-sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışma (Şekil 4.2).

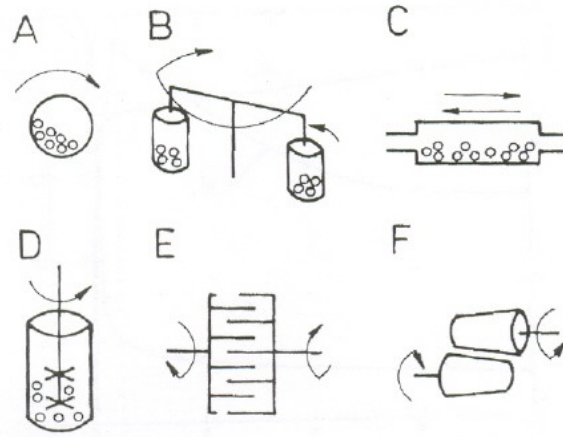
Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2-kesme, R3-çarpma, R4-çarpışma [34]

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- Değirmen tipi
- Öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd)
- Öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vd.)
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- Öğütme türü (kuru veya yaş)
- Bilya/aktive olacak malzeme boyut oranı
- Bilya/aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- Öğütme sıcaklığı
- Değirmen hızı
- Öğütme zamanı [34-37].



Şekil 4.3. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, C-Titreşimli değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E-Mil değirmeni ve F-Haddeli değirmen [34-37]

İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Buradaki aktivasyon terimi, artan spesifik yüzey alanına (S_A ; alan/kütle oranı) ilave olarak artırılmış etkiyi ifade etmektedir.

Mekaniksel yolla artan çözünmenin ortaya konan başlıca sebepleri olarak;

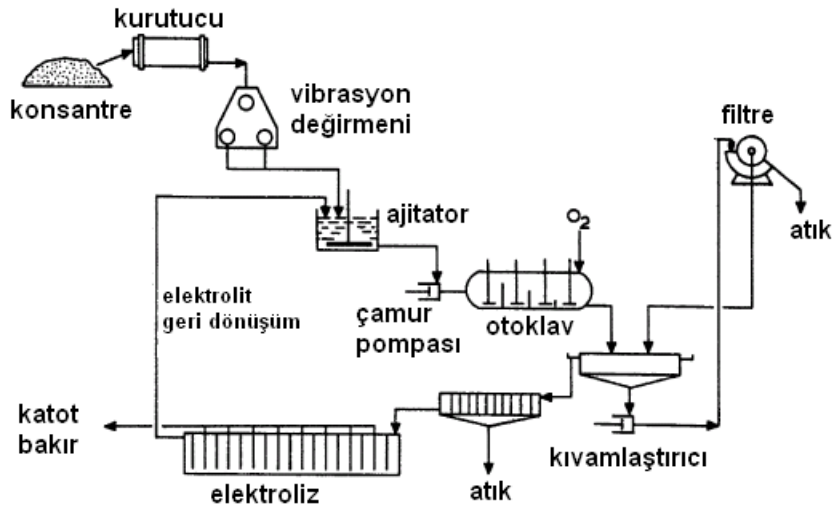
- Yapısal düzensizlik
 - Mineral partiküllerinin amorflaşması
 - Tercihli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması
 - Uzayan öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu
- gösterilmiştir [39,40].

4.4. Mekanik Aktivasyonun Metalurji Sektöründe Kullanımı

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.

4.4.1. Lurgi-Mitterberg prosesi

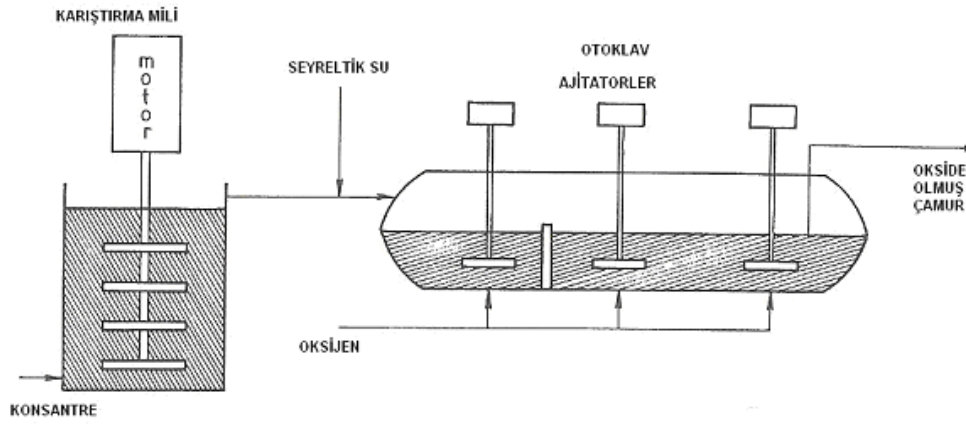
Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 4.4). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refrakterik özelliğe sahiptir. Yüksek basınç ve sıcaklıklar altında bile bakır kazanımı yaklaşık %20'ler seviyesindedir. Bu proste 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 [34-37].



Şekil 4.4. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [34-37]

4.4.2. Activox™ Prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin şematik görünümü Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademedeki gerçekleşir. İlk kademedeki gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer.



Şekil 4.5. Activox prosesinin şematik görünümü [34-37]

Activox prosesi, pentlandit konsantrasyonundan 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 [34-37].

4.4.3. Irigetmet prosesi

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 [34-37].

4.4.4. Sunshine prosesi

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 [34-37].

4.4.5. Metprotech prosesi

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 [34-37].

4.4.6. Melt prosesi

Tetrahedrit, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, en bilinen sülfürlü minerallerden biridir. Bu mineral bakır ve antimuan için önemli kaynak olup gümüş ve cıva içermeleri nedeniyle de özel bir öneme sahiptirler. Krompachy'de (Slovakya) bulunan endüstriyel bir komplekste bakır pirometalurjik yöntemle üretilmektedir. Bu proses için kalkopirit konsantreleri, atık bakır ve tetrahedrit konsantreleri kullanılmaktadır. Tetrahedrit konsantreleri flotasyon işleminden sonra yaklaşık %27 bakır, %16 antimuan ve 4000 g/t gümüş içermektedir. Bununla beraber Krompachy'deki tesiste işlenecek konsantrede antimuan miktarı %1'i aşmamalıdır. Bu amaçla uçucu kavurma, klorlayıcı kavurma gibi birkaç pirometalurjik işlem uygulanmış ancak antimuan miktarı bu sınırlara çekilememiştir. Bu tetrahedrit konsantresinden birçok değerli metali kazanmak için alternatif prosesler geliştirmek amacıyla hidrometalurjik prosesler de denenmiştir. Örneğin sodyum sülfür ortamında yapılan alkali liç işlemiyle seçici olarak çözünürken bakır ve demir katı çökeltide kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir çözeltiliye geçerken antimuan kısmen çözünme göstermiştir. Alkali liçinde arsenik ve cıva da kompleks anyonlar oluşturarak çözünmektedir.

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 boyuttaki atritörlerde denenmiştir. Gerçekleştirilen mekanokimyasal işlemler sonrasında tetrahedrit konsantrisinin konsantredeki antimuan miktarı %1'in oldukça altına inmektedir [34-37].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Numunelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda Bursa bölgesi kromit konsantresi kullanılmıştır. Cevherin kimyasal analizi daha önceki bir çalışmada XRF ile Kütahya Porselen’de Spectro XLab 2000 cihazında yapılmıştır. Bursa bölgesi kromit konsantresinin XRF ile tespit edilen kimyasal analizi Tablo 5.1’de verilmiştir. Cr/Fe oranının da 2,17 olduğu tespit edilmiştir [41].

Tablo 5.1. Bursa bölgesi kromit konsantresinin XRF analizi [41]

Bileşen	%
Cr ₂ O ₃	40,06
Fe ₂ O ₃	18,15
MgO	21,55
SiO ₂	15,11
Al ₂ O ₃	2,53
Diğer (CaO, MnO vd)	0,58
A.K.	2,02
	100,00

5.2. Mekanik Aktivasyon İşlemleri

Kromit konsantresi 30 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem Şekil 5.1’de gösterilen gezegensel değirmende gerçekleştirilmiş olup 250 ml’lik WC kabı içinde 40 adet 10 mm çaplı WC bilyalar 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

5.3. Karakterizasyon İşlemleri

Kromit numunelerinin X-Işını difraksiyon analizi Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarındaki Rigaku Ultima X-Işını Difraktometresi ile Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri ve ürünlerin SEM-EDS analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır.

5.4. Termal Analiz İşlemleri

Termal analiz (TG) çalışmaları Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarındaki TA marka Q600 model simultane termal

analiz cihazında, 10 °C/dak. ısıtma hızında, yaklaşık 50 mg numuneler kullanılarak, 1430 °C'ye kadar argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

5.5. Karbotermal Redüksiyon İşlemleri

Orijinal kromit konsantresi ve farklı sürelerde (30, 60 ve 120 dakika) mekanik aktive edilmiş kromit konsantresi grafit ile 1/2 oranında (1 g kromit/2 g grafit) karıştırılmış ve grafit potalara konulmuştur. Potalar Şekil 5.2'de gösterilen yatay tüp fırında, argon gazı atmosferinde, farklı sıcaklıklarda (1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C) 1 saat süreyle bekletilmiştir. Redüksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla benzer şekilde hazırlanan, mekanik aktive edilmemiş ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışım numuneleri farklı sıcaklıklarda (1200, 1300 ve 1400 °C) farklı sürelerde (15, 60, 120 ve 240 dakika) redüksiyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Redüksiyon işlemleri sonrasında ağırlık kayıplarından yola çıkılarak redüksiyon dereceleri tespit edilmiştir.



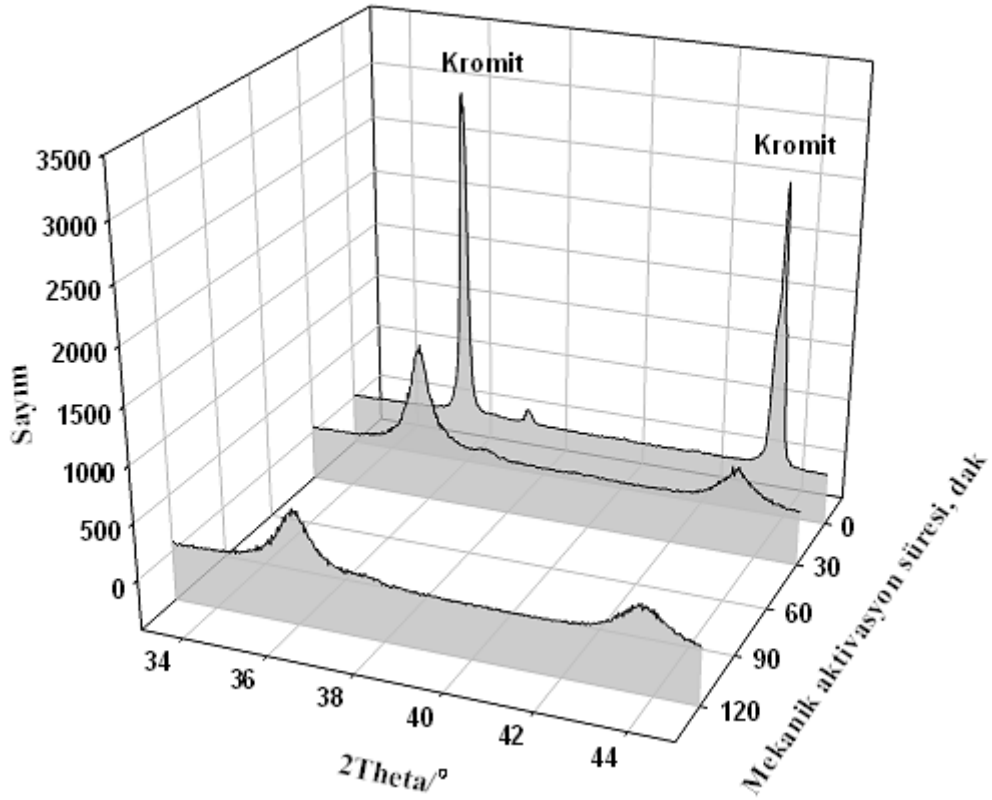
Şekil 5.2. Karbotermal redüksiyon işlemlerinde kullanılan yatay tüp fırın

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Mekanik Aktivasyon Sonrası Karakterizasyon İşlemleri

Şekil 6.1’de mekanik aktive edilmemiş kromitle birlikte 30 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin $2\theta = 33-45^\circ$ arasındaki X-ışını difraksiyon analizi verilmiştir.

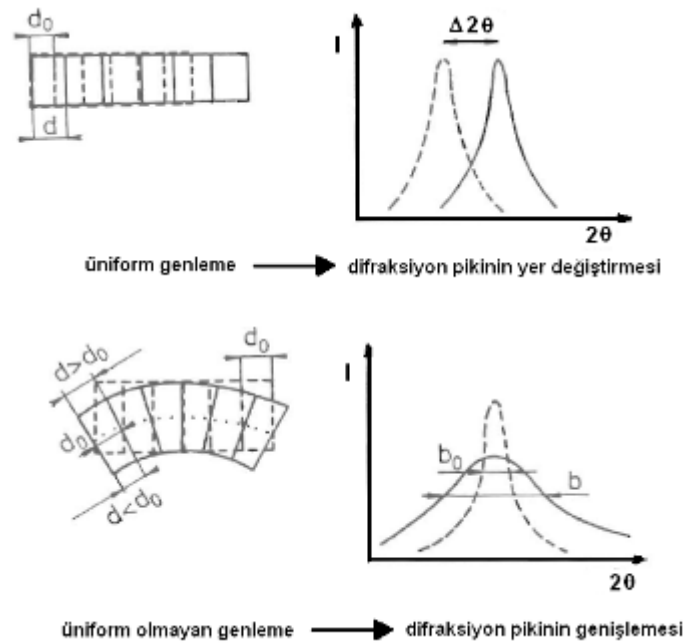
Şekil 6.1. Orijinal ve 30 ile 120 dak. mekanik aktive edilmiş kromitin X-ışını difraksiyon analizi



Grafikte kromite ait en büyük iki pikteki pik boylarının mekanik aktivasyon sonrası küçüldüğü görülmektedir. Mekanik aktivasyon işlemi ile kromit yapısında oluşan bozulmalar ve amorflaşma eğilimi, pik boylarında azalmaya neden olmaktadır. Bu durum literatürde verilen bazı çalışmalarda da gözlenmiştir [41-47].

Tromans ve Meech mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu, bunun da uzun mesafeli latis periyodikliğinde azalmaya ve ötelemelere önderlik ettiğini belirtmişlerdir. Uzayan öğütme işlemleri sonrasında X-ışını paternlerindeki difraksiyon piklerindeki azalma ve kaybolmaların meydana gelmesiyle bu durumun yarı-kararlı bir amorf fazın oluşumu olarak sunulabileceğini de ifade etmişlerdir [39,40].

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 6.2’de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.



Şekil 6.2. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi [48]

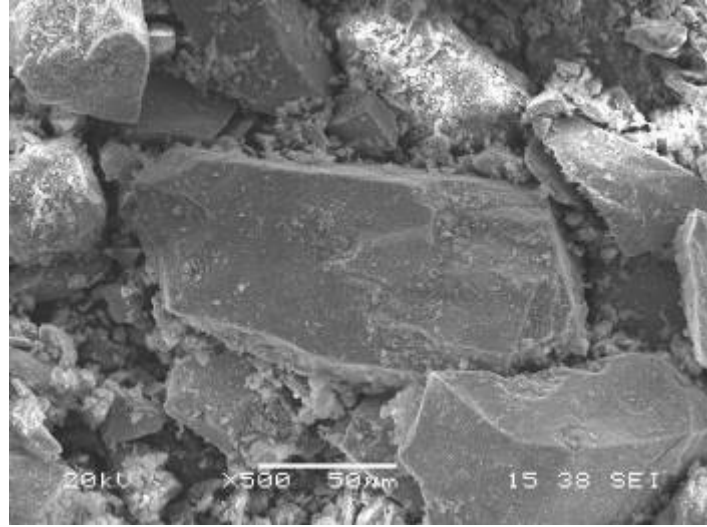
Şekil 6.2’den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir [48].

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 [48].

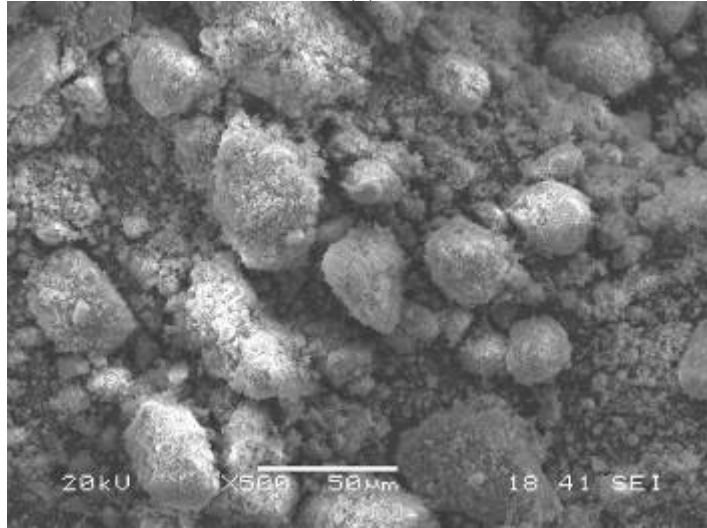
Pourghahramani ve Forssberg, hematit üzerine yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonla sağlanan kristal yapısındaki değişimlerin X-ışını difraksiyon pikleri üzerindeki etkilerini ortaya koymuşlardır. Burada da pik boylarında kısalma, piklerde genişleme ve bir miktar pik kaymaları gözlenmiştir [49].

Daha önce bu cevher üzerine yapılan çalışmada, 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası yaklaşık % 78'lik, 120 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise yaklaşık % 85'lik amorflaşma olduğu tespit edilmiştir [41,47].

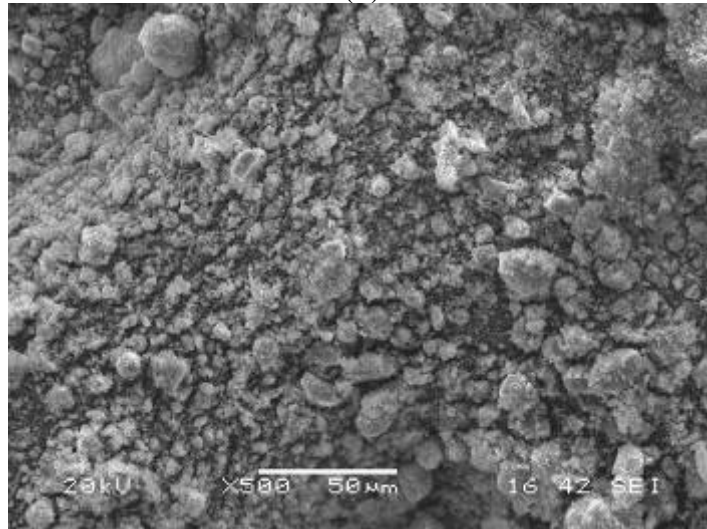
Şekil 6.3 (a)'da aktive edilmemiş kromit konsantresinin, Şekil 6.3 (b)'de 30 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş, Şekil 6.3 (c)'de ise 120 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş kromitin SEM görüntüleri verilmiştir. Orijinal kromitte ortalama partikül boyutu 100 mikron civarında iken 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası toz boyutunun 50 mikronun altına düştüğü görülmektedir. 120 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş numunede en büyük partiküllerin 10 µm den küçük olduğu ve ağırlıklı olarak mikron-altı partiküllerin aglomere olarak oluşturdukları partiküller görülmektedir.



(a)



(b)

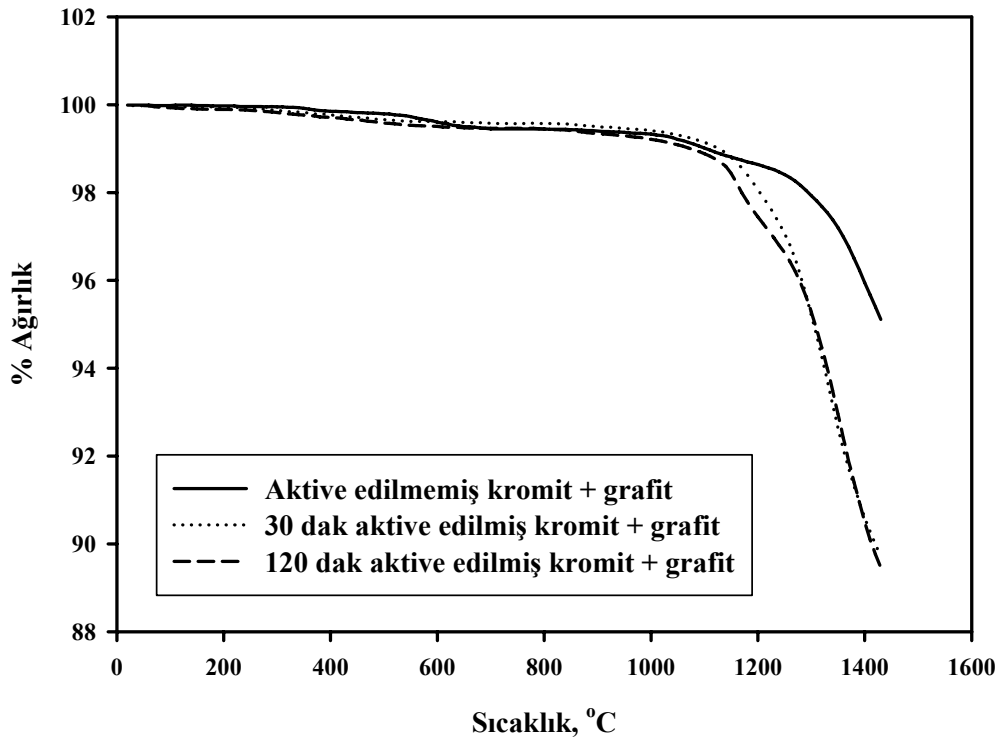


(c)

Şekil 6.3. (a) Orijinal (b) 30 dakika ve (c) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantresinin SEM görüntüleri

6.2. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu – Termal Analiz Çalışması

Hem mekanik aktive edilmemiş hem de 30 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantresi grafitle 1:2 oranında (1 g kromit + 2 g grafit) harmanlanmış, akabinde 10 °C/dak ısıtma hızında ve argon atmosferi altında 1430 °C'ye kadar termogravimetrik (TG) analizleri alınmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 6.4'de verilmiştir.



Şekil 6.4. Aktive edilmemiş ve 30 ile 120 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle 1:2 oranında harmanlanarak argon atmosferinde alınmış termogravimetri (TG) eğrileri

Şekil 6.4'den görüleceği üzere, her üç numunede de redüksiyon reaksiyonu yaklaşık olarak 1100 °C den sonra başlamaktadır. Mekanik aktive edilmemiş kromit ile grafit karışımının TG analizinde 1400 °C sonunda yaklaşık %4'lük bir azalma gözlenirken, hem 30 dakikalık hem de 120 dakikalık mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunda, 1400 °C sonunda yaklaşık %10'luk bir ağırlık azalması tespit edilmiştir. Bu durumda aktivasyon işleminin redüksiyon derecesi üzerinde olumlu bir etki yaptığı, diğer bir ifadeyle aynı sıcaklıkta daha fazla redüksiyon reaksiyonunun gerçekleştiği söylenebilir.

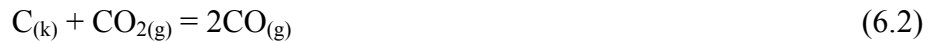
6.3. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu – Fırın Çalışmaları

6.3.1. Redüksiyon derecesinin tespiti

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

$$\%R = \frac{\text{Giderilen Oksijen Kütlesi}}{\text{Giderilebilecek Oksijen Kütlesi}} \times 100 \quad (6.1)$$

Boudouard reaksiyonu,



şeklinde olup CO_2 , karbonla temas halinde olduğunda $750\text{ }^\circ\text{C}$ '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 redüklenir 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;

$$\%R = \frac{16}{28} \frac{CO_{MEYDANA GELEN}}{RO_{TOPLAM}} \times 100 \quad (6.6)$$

Bu denklemde %R redüksiyon derecesi, $CO_{MEYDANAGELEN}$ ise kromitin redüktan ile karışımından üretilen karbon monoksitin toplam ağırlığı, yani sistemdeki ağırlık kaybıdır. RO_{TOPLAM} kromitteki redüklenir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarıdır[50].

6.3.2. Kromitin karbotermal redüksiyon deneyleri

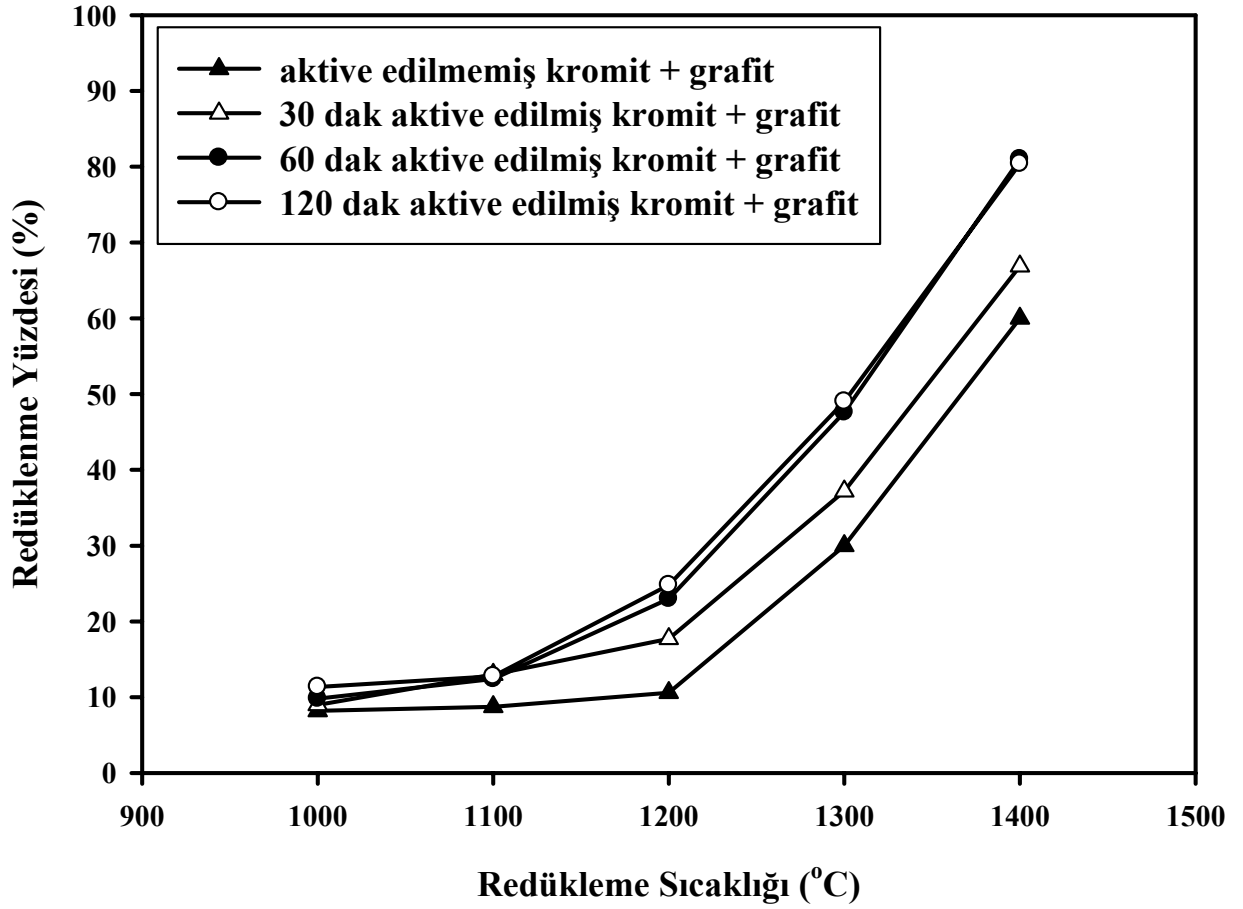
Kromit konsantrasyonunun grafitle karıştırılarak farklı sıcaklıklarda (1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C) 1 saat süreyle, yatay tüp fırında argon gazı atmosferi altında elde edilen deneysel veriler Şekil 6.5’de verilmiştir. Bu grafik için deneysel veriler Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda 1 saatlik karbotermal redüksiyon sonuçları (A0: Orijinal kromit+grafit; A30-A60 ve A120 sırasıyla 30, 60 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı)

Redüksiyon Sıcaklığı (°C)	Redüksiyon Derecesi (%)			
	A0	A30	A60	A120
1000	8.2	9.2	9.8	11.4
1100	8.7	13.0	12.4	12.8
1200	10.6	17.7	23.1	24.8
1300	30,4	37.2	47.6	49.1
1400	61.2	66.9	81.0	80.4

Şekil 6.5’den görüldüğü üzere, 1000 ve 1100 °C redükleme sıcaklığındaki 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda, hem mekanik aktive edilmemiş hem de farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitten yaklaşık %8-13 aralığında bir

redüksiyon verimi gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıkların redüksiyon işlemleri yeterli gelmediği ifade edilebilir. Buna karşılık 1200 °C'den itibaren, özellikle mekanik aktive edilmiş kromitin redüksiyon verimleri yaklaşık %24 değerlerine ulaşmıştır. Bu değer in aktive edilmemiş kromit için %10 mertebesinde olduğu düşünülürse, yaklaşık 2.5 kat daha fazla redüksiyon işlemi gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 6.5. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin karbotermal redüklenme derecesine redükleme sıcaklığının etkisi

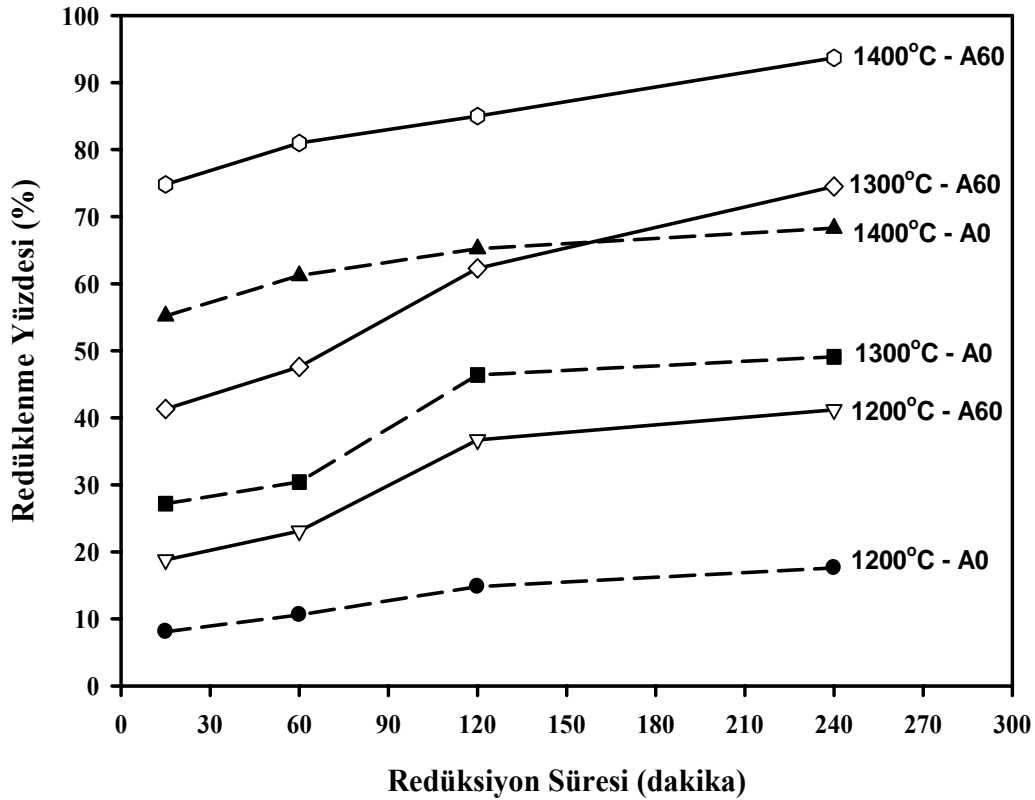
1300 °C ve 1400 °C'de yapılan redüksiyon işlemlerinde karbotermal redüksiyonun derecesinin arttığı, mekanik aktive edilmiş kromitte bu değerlerin mekanik aktive edilmemiş kromite nazaran daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Örneğin 1400 °C'deki redüksiyon çalışmalarında, orijinal kromitin yaklaşık %61 değerinde redüksiyonu gerçekleşirken, bu rakam 30 dakikalık aktive edilmiş kromitte yaklaşık %67, 60 ve 120 dakika aktive edilmiş kromitte yaklaşık %81 olarak gerçekleşmiştir. Şekilden mekanik aktivasyon süresi arttıkça redüksiyon derecesinin arttığı, bununla birlikte 60

ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin karbotermal redüksiyonunda benzer sonuçlar elde edildiği bulunmuştur. Bu durum, 60 dakikadan daha uzun süreli mekanik aktivasyonun gerekli olmadığı sonucunu ortaya koymuştur.

1200, 1300 ve 1400 °C redükleme sıcaklıklarında, redükleme süresinin (15, 60, 120 ve 240 dakika) etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar ise Şekil 6.6'da sunulmuştur. Bu grafiğe ait deneysel veriler ise Tablo 6.2' de verilmiştir.

Tablo 6.2. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerdeki karbotermal redüksiyon sonuçları (A0: Orijinal kromit+grafit karışımı, A60: 60 dakika aktive edilmiş kromit+grafit karışımı)

Redüksiyon Süresi (dakika)	Redüksiyon Derecesi (%)					
	A0			A60		
	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
15	8.1	27.2	55.2	18.8	41.3	74.8
60	10.6	30.4	61.2	23.1	47.6	81.0
120	14.8	46.4	65.4	36.7	62.3	85.2
240	17.6	49.1	68.3	41.2	74.5	93.7



Şekil 6.6. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin karbotermal redüklenme derecesine redükleme süresinin etkisi

Şekil 6.6'dan görüleceği üzere, redükleme süresinin artması, redükleme yüzdelerini bir miktar arttırmıştır. 1200 °C redükleme sıcaklıklarında mekanik aktive edilmemiş kromitin redüklenme yüzdesi, 15 dakikalık redükleme işlemi sonrasında %8.1 olarak, 240 dakikalık redükleme sonrasında ise %17.6 olarak gerçekleşmiştir. Bu durum mekanik aktive edilmemiş kromitin redüklenmesi için 1200 °C sıcaklığın yeterli olmadığını göstermektedir. Aynı sıcaklıkta 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin 240 dakika sonunda redüklenme derecesi %41 olarak gerçekleşmiştir.

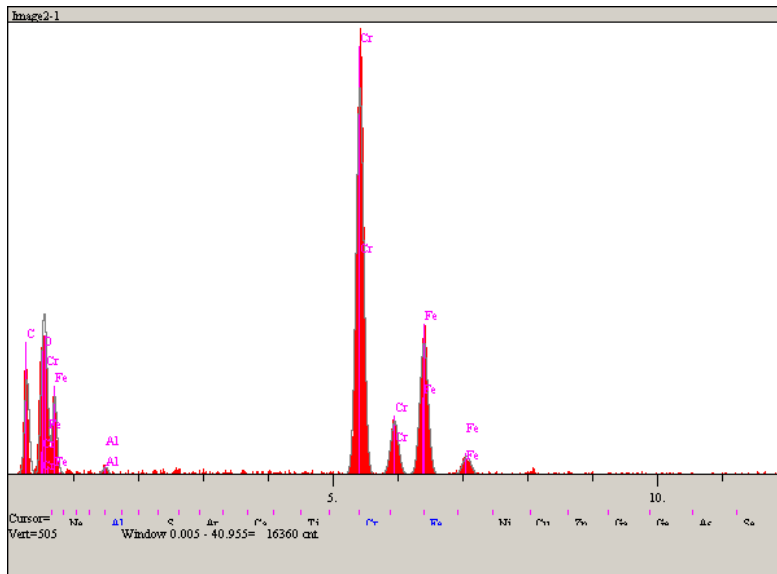
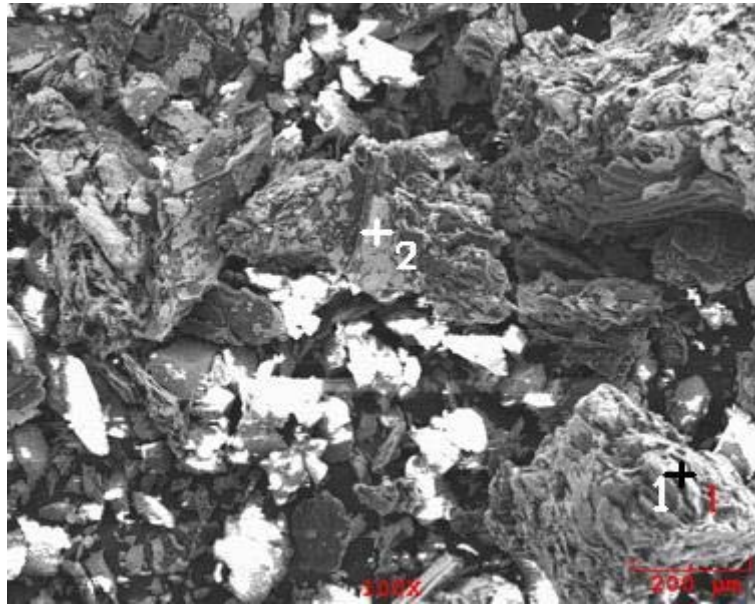
Buna karşılık dikkate değer sonuç, 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin 240 dakika süreyle redüklenmesinde elde edilen verim (%74.5), mekanik aktive edilmemiş kromitin aynı sürede ancak 1400 °C'de elde edilen redüklenme veriminden (%68.3) yüksek çıkmış olmasıdır.

Sonuç itibarıyla kromit konsantresinin bir ön mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulması, kromitin grafitle redüksiyonunda önemli verim artışları sağladığı tespit edilmiştir.

6.4. Kromitin Karbotermal Redüksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu

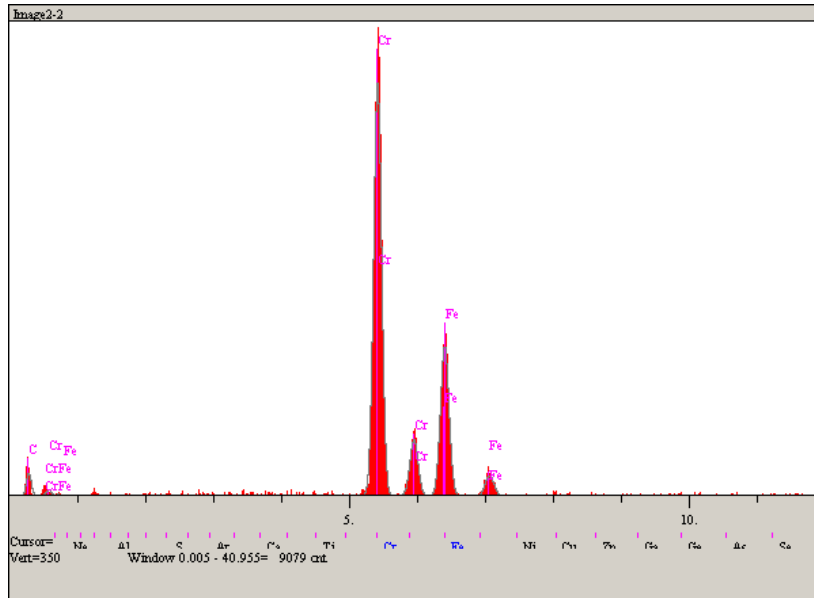
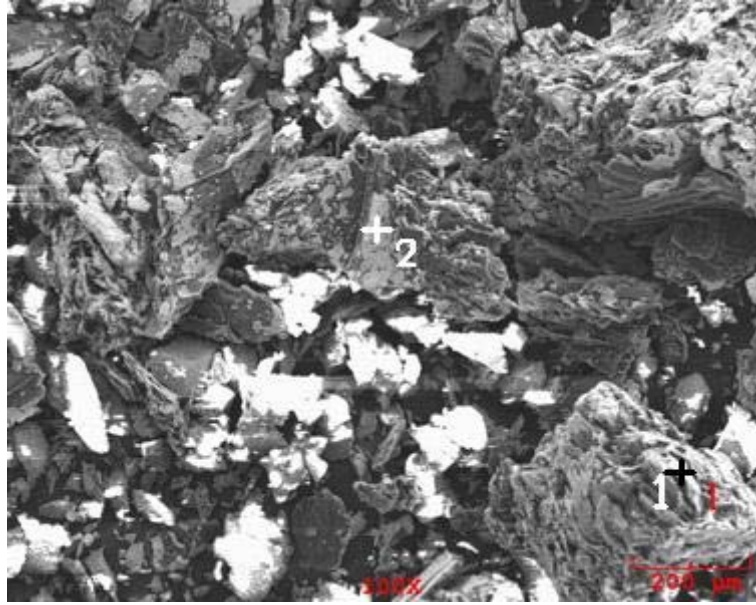
Orijinal (aktive edilmemiş) kromitin grafitle 1300 °C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM-EDS analizi Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de, 1400 °C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM-EDS analizi ise Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir. Bu ürünlerin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 6.11'de sunulmuştur.

30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin 1300 °C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM-EDS analizi Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de, 1400 °C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM-EDS analizi ise Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'de verilmiştir. Bu ürünlerin X-ışını difraksiyon analizi Şekil 6.16'da sunulmuştur.



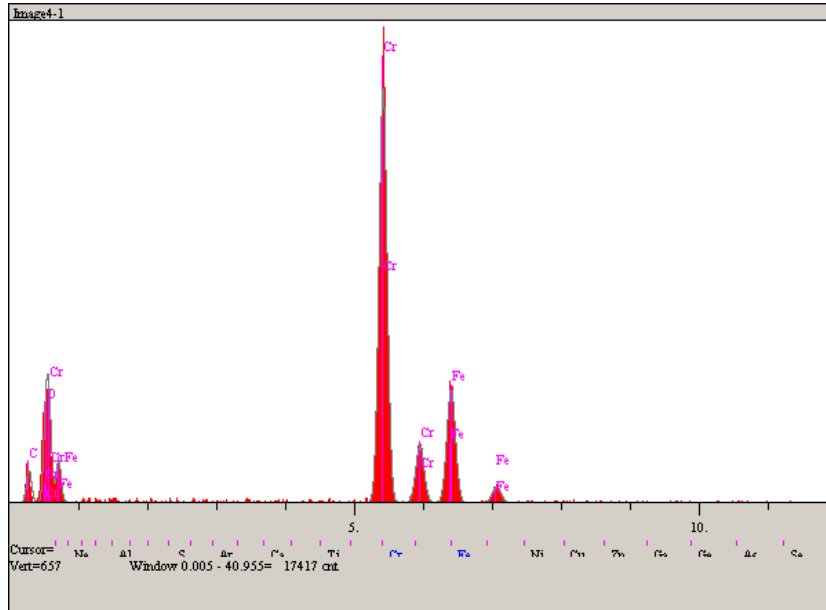
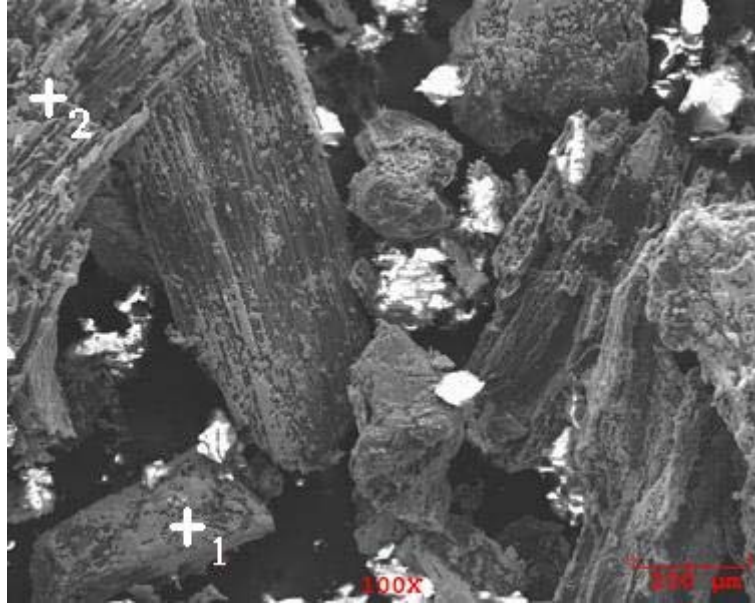
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	99.67	6.313	37.820	wt. %	
O	Ka	95.86	6.192	18.234	wt. %	
Al	Ka	8.56	1.850	0.287	wt. %	
Cr	Ka	634.56	15.930	28.439	wt. %	
Fe	Ka	232.40	9.640	15.220	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Şekil 6.7. Orijinal kromit + grafit karışımının 1300 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge)



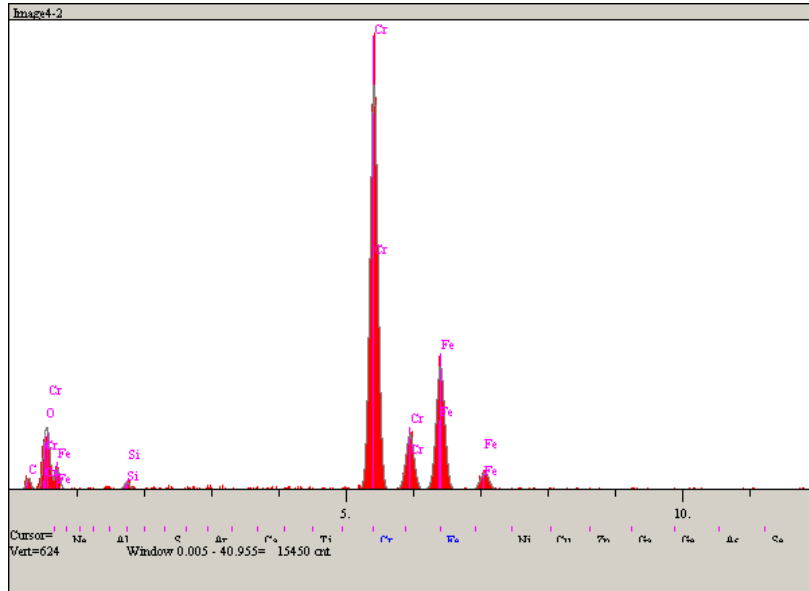
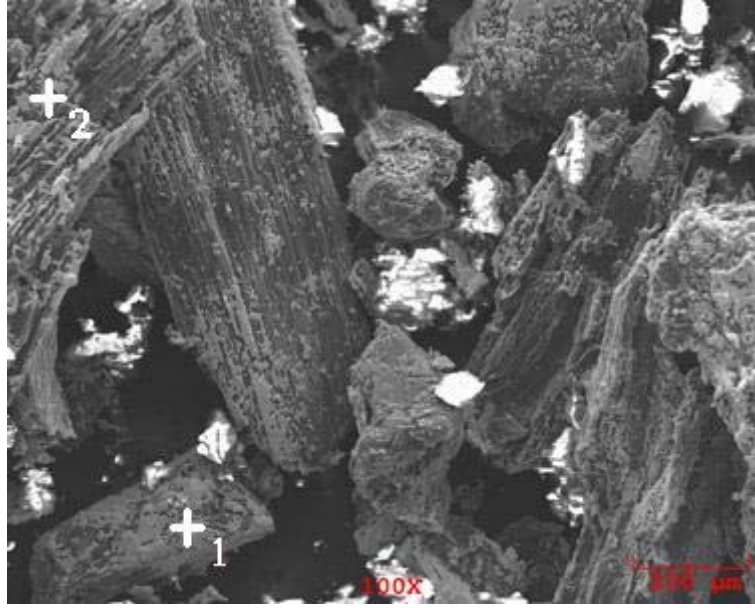
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	15.38	2.480	20.264	wt.%	
Cr	Ka	446.21	13.354	50.063	wt.%	
Fe	Ka	173.43	8.325	29.673	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.8. Orijinal kromit + grafit karışımının 1300 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	41.27	4.063	21.943	wt.%	
O	Ka	95.31	6.174	15.680	wt.%	
Cr	Ka	827.85	18.197	43.359	wt.%	
Fe	Ka	243.56	9.870	19.018	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

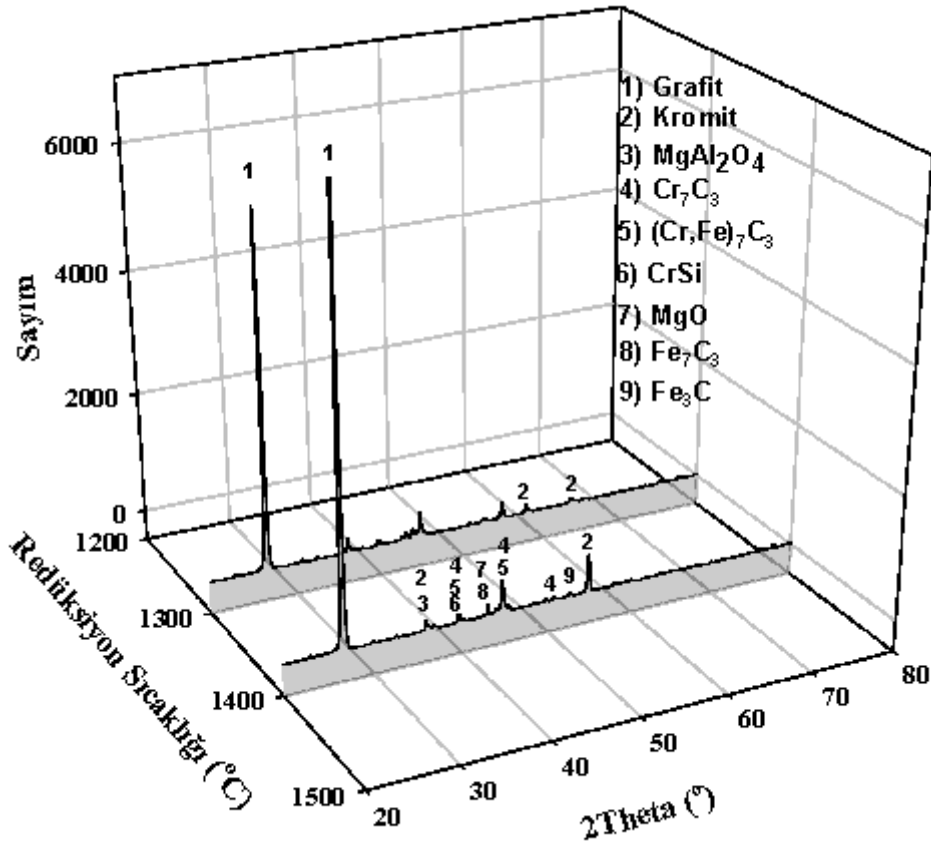
Şekil 6.9. Orijinal kromit + grafit karışımının 1400 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge)



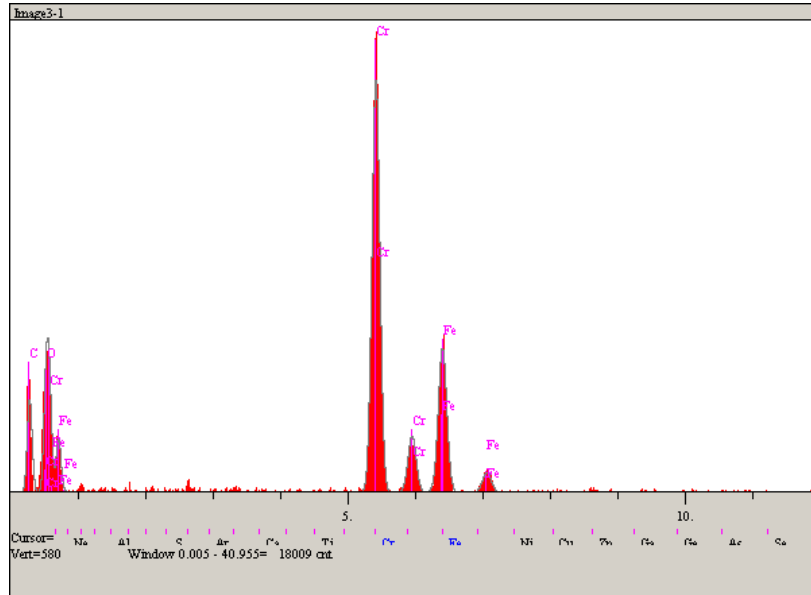
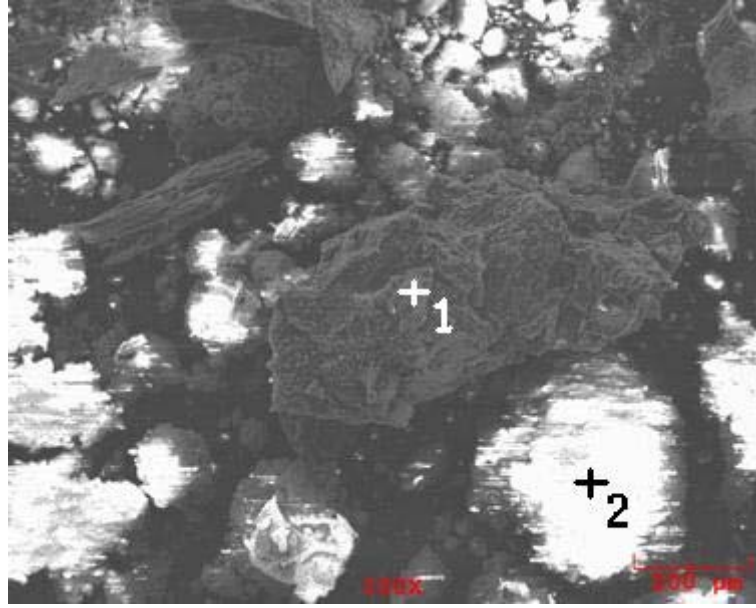
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	13.89	2.357	11.427	wt.%	
O	Ka	43.32	4.162	7.850	wt.%	
Si	Ka	10.68	2.067	0.525	wt.%	
Cr	Ka	789.27	17.767	53.572	wt.%	
Fe	Ka	257.79	10.154	26.627	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.10. Orijinal kromit + grafit karışımının 1400 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge)

Mekanik aktive edilmemiş kromitin 1300 °C’de 1 saatlik (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8) ve 1400 °C’de 1 saatlik (Şekil 6.9 ve Şekil 6.10) karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM-EDS analizlerinde, krom karbür (Cr_7C_3), demir karbür (Fe_3C , Fe_7C_3) ve krom-demir karbürlerin ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$) oluştuğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra reaksiyona girmemiş kromitte yapıda mevcuttur. Şekil 6.11’de bu iki ürünün X-ışını difraksiyon analizleri verilmiştir. Bu analiz sonucunda redüksiyon sonrasında oluşan muhtemel ürünler krom karbür (Cr_7C_3), krom-demir karbür ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$), demir karbürler (Fe_3C ve Fe_7C_3), magnezyum dialuminyum oksit (MgAl_2O_4) ve krom-silis bileşikleridir. Bunların yanı sıra reaksiyona girmemiş kromit ve grafit de ortamda bulunmaktadır.

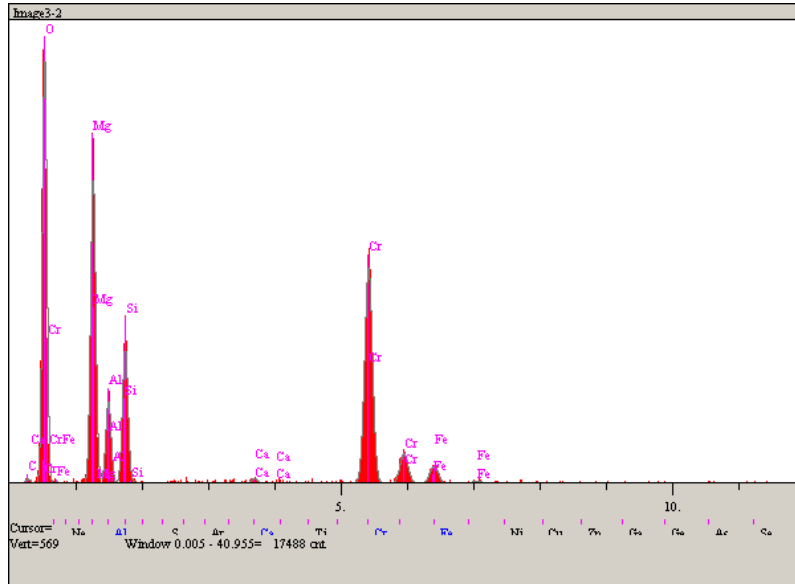
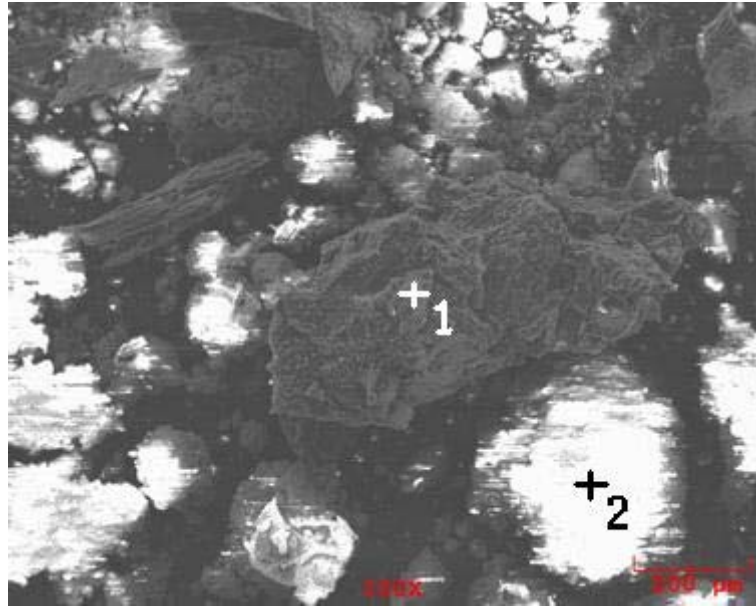


Şekil 6.11. Aktive edilmemiş kromitin grafitle 1 saatlik karbotermal redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi



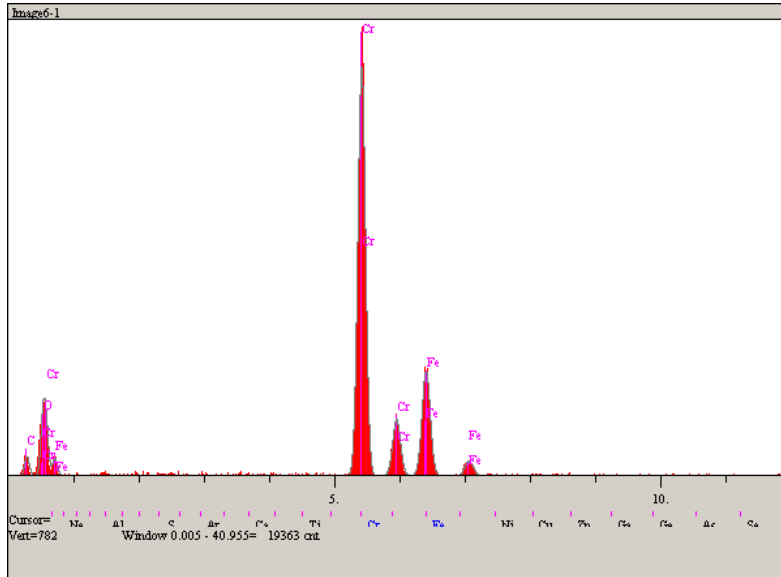
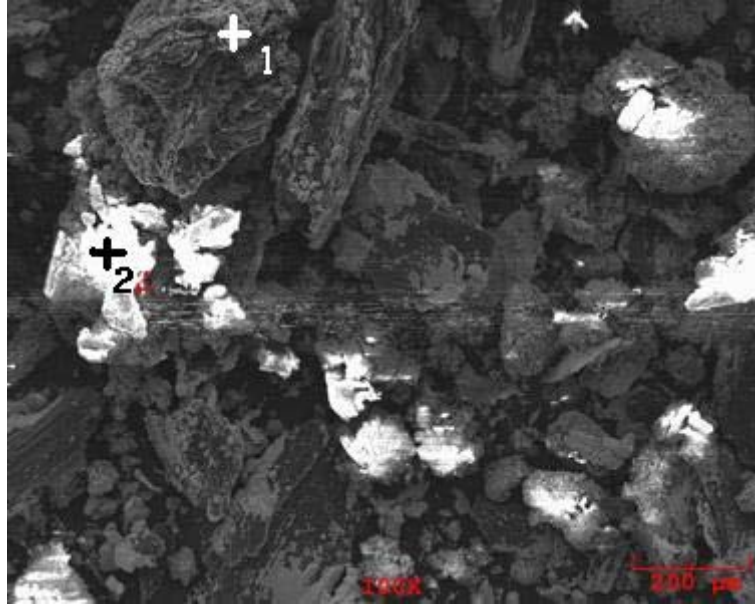
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	105.91	6.506	36.421	wt.%	
O	Ka	106.79	6.533	17.628	wt.%	
Cr	Ka	742.83	17.231	29.627	wt.%	
Fe	Ka	279.11	10.562	16.325	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.12. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1300 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge)



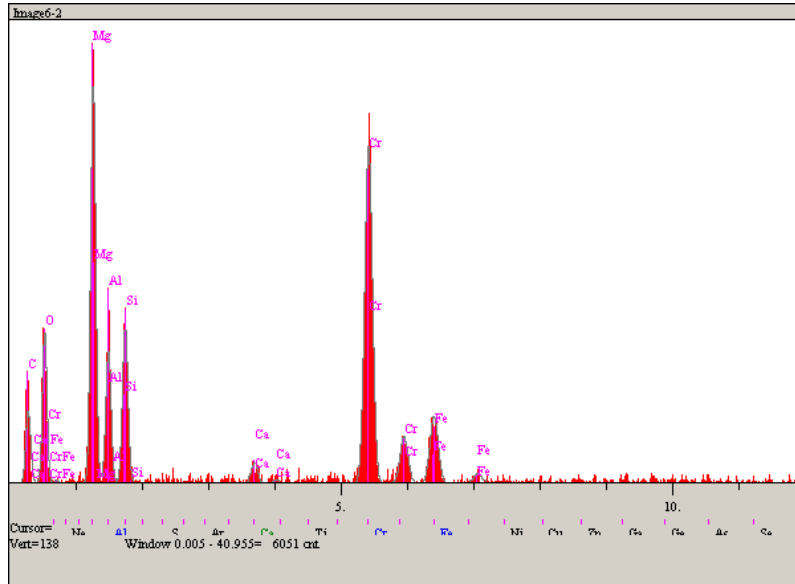
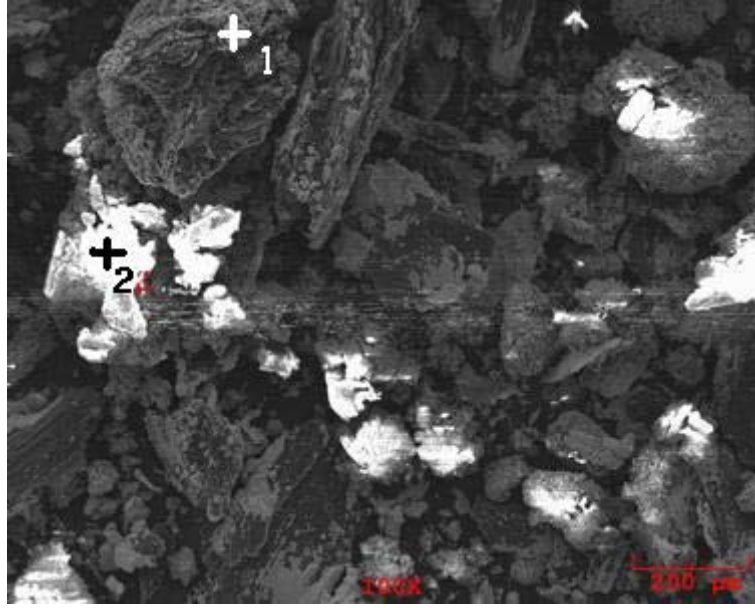
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	4.46	1.335	3.595	wt.%	
O	Ka	445.65	13.349	49.458	wt.%	
Mg	Ka	364.86	12.079	14.723	wt.%	
Al	Ka	100.38	6.336	3.969	wt.%	
Si	Ka	172.37	8.302	5.789	wt.%	
Ca	Ka	6.75	1.643	0.214	wt.%	
Cr	Ka	387.29	12.445	19.865	wt.%	
Fe	Ka	33.73	3.672	2.387	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.13. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1300 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge)



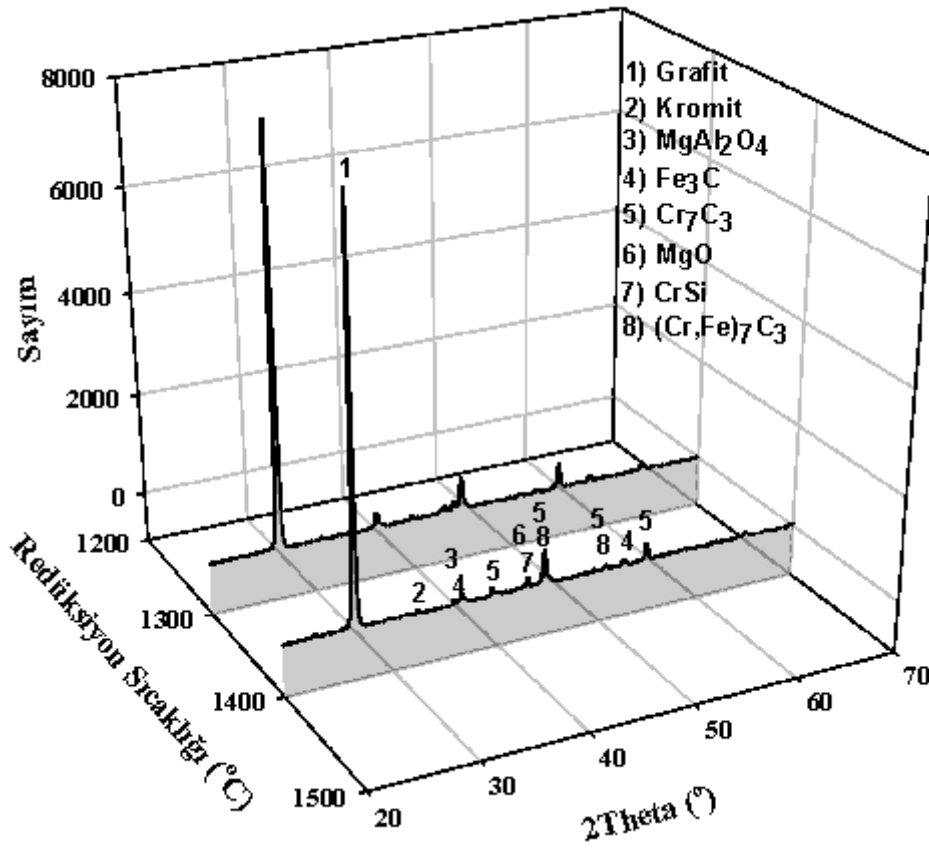
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	30.34	3.483	16.655	wt.%	
O	Ka	74.80	5.469	10.734	wt.%	
Cr	Ka	1,028.01	20.277	51.316	wt.%	
Fe	Ka	282.82	10.635	21.294	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.14. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1400 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (1 nolu bölge)



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	19.85	2.817	33.284	wt.%	
O	Ka	38.72	3.934	22.057	wt.%	
Mg	Ka	116.36	6.820	11.453	wt.%	
Al	Ka	39.43	3.970	3.721	wt.%	
Si	Ka	48.21	4.390	3.952	wt.%	
Ca	Ka	7.47	1.728	0.602	wt.%	
Cr	Ka	146.94	7.664	19.290	wt.%	
Fe	Ka	30.78	3.508	5.641	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Şekil 6.15. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit + grafit karışımının 1400 °C'de 1 saat karbotermik redüksiyon ürününün SEM-EDS analizi (2 nolu bölge)



Şekil 6.16. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1 saatlik karbotermal redüksiyon ürününün X-ışını difraksiyon analizi

30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin 1300 °C’de 1 saatlik (Şekil 6.12 ve Şekil 6.13) ve 1400 °C’de 1 saatlik (Şekil 6.14 ve Şekil 6.15) karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ürünün SEM-EDS analizlerinde, orijinal kromitin redüksiyonuna benzer şekilde krom karbür (Cr_7C_3), demir karbür (Fe_3C , Fe_7C_3) ve krom-demir karbürlerin ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$) oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 6.16’da verilen bu iki ürünün X-ışını difraksiyon analizleri incelendiğinde, redüksiyon sonrasında oluşan muhtemel ürünler krom karbür (Cr_7C_3), krom-demir karbür ($(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$), demir karbürler (Fe_3C ve Fe_7C_3), magnezyum dialüminyum oksit (MgAl_2O_4) ve krom-silis bileşikleridir. Bunların yanı sıra reaksiyona girmemiş kromit ve grafit de ortamda bulunmaktadır.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bursa bölgesi kromitin grafitle redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi konusunda yapılan tez çalışması kapsamında aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

- a) Bursa bölgesi kromitinde yapılan XRF analizi sonucu yaklaşık %40 Cr_2O_3 ve %18.15 Fe_2O_3 içerdiği, Cr/Fe oranının da 2.17 olduğu tespit edilmiştir.
- b) Cevherin mekanik aktivasyonu sonrasında yapısal bozuklukların olduğu ve amorflaşma gösterdiği XRD analizi ile tespit edilmiştir.
- c) Orijinal cevherde ortalama partikül boyutu 100 mikron civarında iken 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası toz boyutunun 50 mikronun altına düştüğü, 120 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş numunede ise en büyük partiküllerin 10 μm den küçük olduğu SEM analizi ile tespit edilmiştir.
- d) Mekanik aktive edilmemiş kromit ile grafit karışımının TG analizinde 1400°C sonunda yaklaşık %4'lük bir azalma gözlenirken, hem 30 dakikalık hem de 120 dakikalık mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunda, 1400 °C sonunda yaklaşık %10'luk bir ağırlık azalması tespit edilmiştir. Bu durumda aktivasyon işleminin redüksiyon derecesi üzerinde olumlu bir etki yaptığı, diğer bir ifadeyle aynı sıcaklıkta daha fazla redüksiyon reaksiyonunun gerçekleştiği gözlenmiştir.
- e) 1000 ve 1100 °C redükleme sıcaklığındaki 1 saatlik karbotermal redüksiyon işlemleri sonucunda, hem mekanik aktive edilmemiş hem de farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitten yaklaşık %8-13 aralığında bir redüksiyon verimi gerçekleşmiştir. Bu sıcaklıklar redüksiyon işlemleri yeterli gelmemiştir. Buna karşılık 1200 °C'den itibaren, özellikle mekanik aktive edilmiş kromitin redüksiyon verimleri yaklaşık %24 değerlerine ulaşmıştır.

Bu deęerin aktive edilmemiř kromit için %10 mertebesinde olduęu dūřunulurse, yaklaşık 2.5 kat daha fazla redüksiyon iřlemi gerçekleřmiřtir.

- f) 1400 °C'deki redüksiyon çalışmalarında, orijinal kromitin yaklaşık %61 değerinde redüksiyonu gerçekleşirken, bu rakam 30 dakikalık aktive edilmiş kromitte yaklaşık %67, 60 ve 120 dakika aktive edilmiş kromitte yaklaşık %81 olarak gerçekleşmiştir.
- g) Mekanik aktivasyon sūresi arttıķa redüksiyon derecesinin arttıęı, bununla birlikte 60 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiř kromitin karbotermal redüksiyonunda benzer sonuçlar elde edildięi bulunmuřtur. Bu durum, 60 dakikadan daha uzun sūreli mekanik aktivasyonun gerekli olmadıęı sonucunu ortaya koymuřtur.
- h) Redūkleme sūresinin artması, redūkleme yūzdelerini bir miktar arttırmıřtır. 1200°C redūkleme sıcaklıklarında mekanik aktive edilmemiř kromitin redūklenme yūzdesi, 15 dakikalık redūkleme iřlemi sonrasında %8.1 olarak, 240 dakikalık redūkleme sonrasında ise %17.6 olarak gerçekleřmiřtir. Bu durum mekanik aktive edilmemiř kromitin redūklenmesi için 1200°C sıcaklıęın yeterli olmadıęını gōstermektedir. Aynı sıcaklıkta 60 dakika mekanik aktive edilmiř kromitin 240 dakika sonunda redūklenme derecesi %41 olarak gerçekleřmiřtir.
- i) Dikkate deęer sonuç, 60 dakika mekanik aktive edilmiř kromitin 240 dakika sūreyle redūklenmesinde elde edilen verim (%74.5), mekanik aktive edilmemiř kromitin aynı sūrede ancak 1400°C'de elde edilen redūklenme veriminden (%68.3) yūksek çıkmıř olmasıdır.
- j) Hem aktive edilmemiř hem de aktive edilmiř kromitin karbotermal redüksiyonu sonucu elde edilen ūrūnlerde yapılan SEM-EDS analizlerinde, ūrūn bazında karbūrlerin oluřtuęu tespit edilmiřtir. Bu gōzlem XRD analizleri ile de desteklenmiřtir.
- k) Mekanik aktivasyon iřleminin kromitin karbotermal redüksiyon derecesini arttırdıęı, daha dūřuk redūkleme sıcaklıklarında daha yūksek redūklenme derecelerinin elde edildięi bulunmuřtur.

7.2. Öneriler

Kromitin karbotermal redüksiyonu üzerine daha sonra yapılacak çalışmalar için verilebilecek öneriler aşağıda sunulmuştur;

- a) Farklı karbon kaynaklarının (metalurjik kok vb.) redüksiyon üzerine etkisi incelenebilir.
- b) Mekanik aktivasyonun kromitin redüklenme kinetiği üzerine etkisinin incelenmesi detaylı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi128/d128_3237.pdf, Ocak 2008.
- [2] http://www.immib.org.tr/duyurular/rapor_krom_ferrokrom.pdf, Ocak 2008.
- [3] http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/7ffcbd95363387c_ek.doc, Ocak 2008.
- [4] ÖNAL, G., ÖZPEKER, İ., DOĞAN, Z., ATAK, S., GÜRKAN, V., Kromitin oluşumu, zenginleştirilmesi ve kullanım alanları , İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 1986.
- [5] OTHMER, K., Encyclopedia of chemical technology, Second edition, Volume 5, p 451.
- [6] KOPTAGEL, O., Türkiye'deki bazı kromitlerin ana bileşen kimyası özellikleri, C.Ü., Jeoloji Müh. Böl., Jeoloji Mühendisliği, Sayı 48, Mayıs, 1996
- [7] AKSELİ, A., Kromit cevherlerimizin bazı katma maddelerinin muvacehesinde oksitlenmesinin termik ve kimyasal incelenmesi, İ.T.Ü., Kimya Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul, 1969
- [8] KARSLI, S., G., Düşük tenörlü kromit konsantresinin karbonla katı halde redüksiyon davranışı, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Şubat 1994.
- [9] GÜNEY, A., Etibank Üçköprü krom zenginleştirme tesisi artıklarından küçük boyutlu kromitin zenginleştirilmesi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kasım 1990.
- [10] Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Kurulu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, Ankara 2001.
- [11] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html, Mayıs 2007.
- [12] <http://harutyunagopyan.com/mineral/k/kromit.htm>, Mayıs 2007.
- [13] hu.wikipedia.org/wiki/Spinellesoport, Mayıs 2007.

- [14] ÖZKÖÇAK, O., Alpin tipindeki kromit yataklarının özellikleri ve araştırılması, Madencilik Cilt XI, Sayı 2 , s 25-38.
- [15] YILDIZ, K., Muğla yöresi kromitlerden alkali füzyon yöntemi ile kromat üretimi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Haziran 1996.
- [16] <http://www.oib.gov.tr/portfoy/etikrom.htm>, Mayıs 2007.
- [17] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/chrommyb05.pdf>, Mayıs 2007.
- [18] http://www.maden.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=116, Mart 2007.
- [19] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/180498.pdf>, Mayıs 2007.
- [20] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/chrommyb05.pdf>, Mayıs 2007.
- [21] DURUSOY, M., Şark kromları kromit konsantresinin katı redüksiyon davranışı, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, Şubat 1992.
- [22] USTAOĞLU, E., Optimization of conditions in sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrates, a thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University, Haziran 2006.
- [23] ANKARA, A., Kromun yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme imkanlarının araştırılması, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No: MAG-340.
- [24] ZENGİN, Y., Türkiye ve krom, M.T.A. Dergisi, sayı 48, sayfa 176-179, 1956.
- [25] ALLEN, D., Material flows and waste streams, Chromium, The Bren School at UCSB, ESM 282 – Industrial Ecology, 2003.
- [26] YORUÇ, A. B., Fethiye bölgesi kromit cevherinin karbon ile redüksiyonunun mekanizması ve kinetiği, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ekim, 1994.
- [27] <http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/cr-elem/crfe/crfe.htm>, Mayıs 2007.
- [28] <http://www.teknikmetalltd.com.tr/>, Nisan 2007.
- [29] YILDIRIM, M. M., Yüksek karbonlu ferrokrom ve teknolojik üretimi, Metalurji Dergisi, Sayı 32, 17-21, Mayıs, 1984

- [30] ASTM A 101-80, 1991, Standart specification for ferrochromium.
- [31] ÜNVER G., Ferrokrom üretimi, Sakarya Üni., Mühendislik Fakültesi, Lisans Programı, Güz Yarıyılı, Tasarım Ödevi, Aralık, 2006.
- [32] U.S., Environmental protection agency, Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Chromium, EPA-450/4-84-007G, July, 1984.
- [33] CHAKRABORTY, D., RANGANATHAN, S., SİNHA, S.N., Investigations on the carbotermic reduction of cromite ores, Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 36B, 437-444, August, 2005.
- [34] BALAZ, P., Extractive metallurgy of activated minerals, Elsevier Science B.V., 2000.
- [35] BALAZ, P., Mechanical activation in hydrometallurgy, Int. J. Of Min. Process., 72, 341-354, 2003.
- [36] YILDIZ, K., ALP, A., Metalurjik proseslerde mekanik aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı:146, s.119-121, Temmuz 2005.
- [37] TAŞKIN, E., Boksitten alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ün. Fen Bil. Ens., Eylül 2005.
- [38] TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Mekanik aktive edilmiş alkali katkılı boksit cevherinin karakterizasyonu, 4.Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, 18-22 Mayıs 2005, Sakarya.
- [39] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, Minerals Engineering, Vol.12, No.6, 609-625, 1999.
- [40] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced dissolution of Minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation, Minerals Engineering, Vol.14, No.11, 1359-1377, 2001.
- [41] YARKADAŞ, G., 2.Doktora Tez İzleme Raporu, Sakarya Ün., Fen Bil.Ens., Mayıs 2007.
- [42] KÜÇÜK, F., Mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyon kinetiğinin termogravimetri ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2006.
- [43] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., Non-isothermal kinetic study on the dehydration of mechanically activated alunite, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 10, Sayı 1, 37-42, 2006.

- [44] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 448, 107-110, 2006
- [45] CEBECİ, A., TAŞKIN, E., YILDIZ, K., ALP, A., Diasporitik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, TÜBİTAK Proje No: 106M121, 2.Gelişme Raporu, Eylül 2007.
- [46] A.CEBECİ, E.TAŞKIN, K.YILDIZ, A.ALP, Muğla diasporitik boksitlerinden alumina ekstraksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, III.Aluminyum Sempozyumu, Gebze-Kocaeli, 16-17 Kasım 2007.
- [47] G.YARKADAŞ, F.APAYDIN, K.YILDIZ, Mekanik aktivasyonun kromit yapısına etkileri, 18.Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 26-29 Ağustos 2007, Eskişehir.
- [48] P. POURGHAMRAMANI, Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profile analysis, Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Dept. Of Chemical Eng. And Geosciences, Division of Mineral Processing, İsveç, 2006.
- [49] P. POURGHAMRAMANI, E. FORSSBERG, Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, *Int. J. Mineral Processing*, 79(2),106–119, 2006.
- [50] A.ATASOY, Mineral Processing and Reduction of Turkish Chromite Ore, Doktora Tezi, University of Manchester, 2001.

ÖZGEÇMİŞ

Gürkan KESKİ, 15.07.1978'de Zonguldak'ın Ereğli ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Zonguldak Ereğli'de tamamladı. 1996 yılında Sakarya Üniversitesi'nde başladığı Metalurji Mühendisliği bölümünden 2000 yılında mezun oldu ve Metalurji Mühendisi ünvanı aldı. 2001 Aralık ve 2002 Temmuz ayları arasında askerliğini kısa dönem er olarak Kayseri'de yaptı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalına kayıt yaptırdı. 2000 yılının ekim ayından itibaren Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş. (ERDEMİR) Laboratuvarlar Müdürlüğünde Laborant ünvanı ile çalışmaktadır.