

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

**KROMİTTEN SODYUM KROMAT ÜRETİMİNE
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Metalurji Yüksek Mühendisi Güven YARKADAŞ

**Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kenan YILDIZ**

Temmuz 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KROMİTTEN SODYUM KROMAT ÜRETİMİNE
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Metalurji Yüksek Mühendisi Güven YARKADAŞ

**Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği**


Bu tez 08 / 07 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Jüri Başkanı


Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Üye


Prof. Dr. Ömüralp YÜCEL

Üye


Prof. Dr. Ahmet ALP

Üye


Doç. Dr. Kenan YILDIZ

Üye

ÖNSÖZ

Bana doktora çalışmamda yol gösteren, danışmanım, hocam, sayın Doç. Dr. Kenan YILDIZ'a teşekkür ederim.

Tez izleme sınavları esnasında fikirlerinden yararlandığım hocalarım sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a ve Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkür ederim.

İstanbul Teknik Üniversitesinden sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Bora DERİN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca Sakarya Üniversitesi Rektörlüğü'ne de BAPK proje destekleri ile tez çalışmama maddi destek sağladığı için teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLOLAR LİSTESİ.....	XI
ÖZET.....	XII
SUMMARY.....	XIII

BÖLÜM 1

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

KROMİT CEVHERİ VE KROMAT ÜRETİMİ.....	3
2.1. Kromit Minerali.....	3
2.1.1. Kromit mineralinin yapısı ve özellikleri.....	4
2.1.2. Kromitin doğada bulunuş biçimi.....	5
2.2. Dünya ve Türkiye’de Kromit Rezervleri.....	7
2.2.1. Dünya kromit rezervleri.....	7
2.2.2. Türkiye kromit rezervleri.....	10
2.3. Kromit Cevherinin Kullanım alanları.....	13
2.3.1. Kromit cevherinin metalurji sanayinde kullanımı.....	15
2.3.2. Kromit cevherinin refrakter sanayinde kullanımı.....	17
2.3.3. Kromit cevherinin kimya sanayinde kullanımı.....	18
2.4. Kromat Üretimi.....	23
2.4.1. Geleneksel kromat üretim yöntemleri.....	24
2.4.1.1. Döner fırında kavurma işlemi.....	25

2.4.1.2. Liç işlemi.....	29
2.4.1.3. Çözelti temizleme ve kristalizasyon.....	29
2.4.2. Alkali füzyonla kromat üretimi.....	30
BÖLÜM 3.	
MEKANİK AKTİVASYON.....	33
3.1. Yüksek Enerjili Öğütme.....	33
3.2. Mekanokimya.....	34
3.3. Mekanik Aktivasyon.....	38
3.4. Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları.....	39
3.4.1. Lurgi Mitterberg Prosesi.....	40
3.4.2. Activox™ prosesi.....	40
3.4.3. Irigetmet prosesi.....	41
3.4.4. Sunshine prosesi.....	42
3.4.5. Metprotech prosesi.....	42
3.4.6. Melt prosesi.....	47
3.5. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar.....	44
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
4.1. Kromit Konsantresinin Temini.....	57
4.2. Kromit Cevherinin Karakterizasyonu.....	48
4.2.1. XRF Analizi.....	48
4.2.2. XRD Analizi.....	48
4.2.3. SEM Analizi.....	48
4.2.4. BET Analizi.....	48
4.2.5. Termal Analiz (TG/DTA).....	48
4.3. Kromit Konsantresinin Mekanik Aktivasyon Çalışmaları.....	49
4.3.1. Kromit konsantresinin mekanik aktivasyonu.....	49
4.3.2. Kromit+Soda karışımının birlikte mekanik aktivasyonu.....	50
4.4. Mekanik Aktive Edilmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	50
4.4.1. XRD Analizi.....	50
4.4.2. SEM Analizi.....	50

4.4.3. BET Analizi.....	50
4.4.4. Amorflaşma yüzdesinin tespiti.....	51
4.5. Kromitin Soda Kavurması Çalışmaları.....	51
4.6. Liç İşlemleri.....	52
4.7. Çözeltide Krom Analizi.....	52
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	
5.1. Cevherin Karakterizasyonu.....	53
5.1.1. XRF analizi.....	53
5.1.2. XRD analizi.....	53
5.1.3. SEM analizi.....	54
5.2. Mekanik Aktivasyonun Kromit yapısına etkileri.....	55
5.2.1. XRD Analizi.....	55
5.2.2. SEM/EDS analizi.....	58
5.2.3. BET Analizi.....	61
5.2.4. Amorflaşma yüzdesi tayini.....	62
5.2.5. Termal analiz.....	63
5.3. Soda Kavurması Çalışmaları.....	65
5.3.1. Kromit/Soda karışım oranının etkisi.....	65
5.3.2. Mekanik aktivasyonun kavurma sıcaklığına etkisi.....	67
5.3.3. Birlikte aktivasyonun kromat üretimine etkisi.....	68
5.3.4. Kavurma süresinin etkisi.....	69
5.3.5. Faz Stabilite Alanları.....	72
5.3.6. Kromitin kavurma reaksiyon kinetiği.....	73
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
6.1. Sonuçlar.....	82
6.2. Öneriler.....	84
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	93

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

kj	: Kilo joule
WC	: Tungsten karbür
K α	: Karakteristik ışımının dalga boyu
θ	: X-Işınlarının saçılma açısı
k	: Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyon hız sabiti
t	: Zaman
X	: Reaksiyon gerçekleşme oranı
T	: Sıcaklık (Kelvin)
XRD	:X-Işınları difraktometresi
XRF	:X-Işınları floresan
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
BET	:Yüzey alanı ölçüm analizi
I _o	:Orijinal numunenin X-Işınları paterninde pik alanı
I _x	:Aktivasyon sonrasında numunenin X-Işınları paterninde pik alanı
B _o	:Orijinal numunenin X-Işınları paterninde pik background değeri
B _x	:Aktivasyon sonrasında numunenin X-Işınları paterninde pik background değeri
A	:Amorflaşma
E	:Aktivasyon enerjisi
R	:Gaz sabiti
T	:Sıcaklık
t	:Süre
A0	:Orjinal numune
A15	:15 dakika süre ile aktive edilmiş numune
A30	:30 dakika süre ile aktive edilmiş numune

A60 :60 dakika sure ile aktive edilmiş numune
A120 :120 dakika sure ile aktive edilmiş numune
A240 :240 dakika sure ile aktive edilmiş numune

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kromitin spinel kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2.	a) Masif yapıda kromit cevheri b) Kayaç içerisinde saçılmış yapıda kromit kristalleri.....	6
Şekil 2.3.	Dünya kromit üretimi ve tüketildiği sektörler.....	7
Şekil 2.4.	Dünya kromit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....	8
Şekil 2.5.	Son on yılda dünya kromit tüketim grafiği.....	10
Şekil 2.6.	Türkiye kromit yataklarının dağılımı.....	11
Şekil 2.7.	Krom rezervlerinin bölgelere göre dağılımı oranları.....	12
Şekil 2.8.	Kromitin kullanım alanları.....	14
Şekil 2.9.	Çeşitli krom kimyasalları ve kullanım alanları.....	20
Şekil 2.10.	Kromitin kavurma işleminde kullanılan döner fırın.....	26
Şekil 3.1.	Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri.....	34
Şekil 3.2.	Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri.....	34
Şekil 3.3.	Magma-Plazma modeli.....	36
Şekil 3.4.	Küresel modellerle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri..	36
Şekil 3.5.	Mekanik hareketin tahrik karakteri.....	38
Şekil 3.6.	Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi.....	39
Şekil 3.7.	Lurgi-Mittenberg prosesinin akım şeması.....	40
Şekil 3.8.	Activox prosesinin şematik görünümü.....	41
Şekil 3.9.	Liç ünitesinin akım şeması.....	43
Şekil 3.10.	Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim.....	45
Şekil 4.1.	Şetat Madencilik cevher zenginleştirme sonrası konsantre stok sahası.....	47
Şekil 4.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.....	49

Şekil 5.1.	Orijinal kromitin X-ışını difraksiyon paterni.....	54
Şekil 5.2.	Orijinal kromit konsantresinin X500 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	55
Şekil 5.3.	Orijinalle birlikte farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit konsantresinin X-Işını Difraksiyon analizleri.....	56
Şekil 5.4.	X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....	57
Şekil 5.5.	(a) Orijinal (b) 30 dakika ve (c) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantresinin SEM görüntüleri.....	58
Şekil 5.6.	Orijinal Kromitin EDS-Mapping görüntü analizleri.....	59
Şekil 5.7.	30 dakika süre ile aktive edilmiş kromitin EDS-Mapping görüntü analizleri.....	60
Şekil 5.8.	120 dakika süre ile aktive edilmiş kromitin EDS-Mapping görüntü analizleri.....	61
Şekil 5.9.	Mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak kromit konsantresinin yüzey alanı değişimi.....	62
Şekil 5.10.	Mekanik aktivasyonla kromit yapısındaki % amorflaşma değerleri.....	63
Şekil 5.11.	(a-b) Orijinal kromit+soda, (c-d) 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+soda ve (e-f) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+soda numunelerin termal analizleri.....	64
Şekil 5.12.	800°C de kromit/soda karışım oranının kromat oluşumuna etkisi	66
Şekil 5.13.	Şekil 5.13. 1200°C de kromit/soda karışım oranının kromat oluşumuna etkisi.....	66
Şekil 5.14.	Mekanik aktivasyon ve kavurma sıcaklığının kromat oluşumuna etkisi.....	68
Şekil 5.15.	Kromit+soda karışımının birlikte aktivasyonunun kromat oluşumuna etkisi.....	69
Şekil 5.16.	Aktive edilmemiş kromitin kavurma süresinin kromat oluşumuna etkisi.....	70
Şekil 5.17.	30 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin kavurma süresinin kromat oluşumuna etkisi.....	71
Şekil 5.18.	120 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin kavurma süresinin kromat oluşumuna etkisi.....	72

Şekil 5.19.	Faz Stabilite Alanları	73
Şekil 5.20	Orijinal kromitin soda kavurması için $1-2/3X-(1-X)^{2/3} - t$ (zaman) grafiği (tüm kavurma süreleri için).....	74
Şekil 5.21.	Orijinal kromitin soda kavurmasına ait Arrhenius ($\ln k - 1/T$) grafiği.....	75
Şekil 5.22.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için $1-2/3X-(1-X)^{2/3} - zaman (t)$ grafiği.....	77
Şekil 5.23.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için Arrhenius eğrisi.....	78
Şekil 5.24.	120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için $1-2/3X-(1-X)^{2/3} - zaman (t)$ grafiği.....	80
Şekil 5.25.	120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için Arrhenius eğrisi.....	80

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kromitin kompozisyon, yatak türü ve kullanım alanı açısından sınıflandırılması.....	6
Tablo 2.2.	Ülkelerin kromit rezervleri ve üretim miktarları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.....	9
Tablo 2.3.	Kromitin Tüketim Alanları ve Özellikleri.....	15
Tablo 3.1.	Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu.....	43
Tablo 3.2.	Ozawa metoduna göre elde edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonuna ait aktivasyon enerjileri.....	45
Tablo 5.1.	Bursa bölgesi kromit konsantresinin XRF analizi.....	53
Tablo 5.2.	Orijinal kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurmasının reaksiyon gerçekleşme oranları.....	74
Tablo 5.3.	Orijinal kromitin farklı sıcaklıklardaki ortalama hız sabiti (k) değerleri.....	75
Tablo 5.4.	30 dak mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurmasının reaksiyon gerçekleşme oranları.....	76
Tablo 5.5.	30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklardaki ortalama hız sabiti (k) değerleri.....	77
Tablo 5.6.	120 dak mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurmasının reaksiyon gerçekleşme oranları.....	79
Tablo 5.7.	120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklardaki ortalama hız sabiti (k) değerleri.....	79
Tablo 5.8.	Farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin soda kavurması aktivasyon enerji değerleri.....	81

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kromit, Kromat, Soda Kavurması, Mekanik Aktivasyon

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

Genel olarak kromat üretimi kromitin 1100-1150°C aralığında soda kavurmasıyla gerçekleştirilmektedir. Kromit mineralindeki krom iyon (Cr^{+3}) suda çözünebilen kromat (Na_2CrO_4) oluşturmak üzere sodyum karbonatla (Na_2CO_3) reaksiyona girmektedir. Kromat, diğer krom kimyasalları eldesi için ana üründür.

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

Bu tez kapsamında kromit konsantrasi farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş, yapısal değişimler farklı analiz teknikleri ile incelenmiştir. Kromitin soda kavurması üzerine mekanik aktivasyonun etkisi de incelenmiştir. Sonuç olarak, 120 dakikalık aktive edilmiş kromitin 800°C deki soda kavurmasında ~%74 kromata dönüşüm elde edilmiş olup bu değer aktive edilmemiş kromit için ~%18 dir. Mekanik aktivasyon kromit yapısında amorflaşma ve yapısal düzensizliklere neden olarak daha düşük reaksiyon sıcaklıklarının kullanılmasını sağlamıştır.

INVESTIGATION OF EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON CHROMATE PRODUCTION FROM CHROMITE

SUMMARY

Key Words: Chromite, Chromate, Soda Roasting, Mechanical Activation

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

In conventionally, chromite concentrates are roasted with sodium carbonate at temperatures of 1100-1150°C. The chromium ion (Cr^{+3}) from the spinel of the chromite mineral reacts with sodium carbonate to form a water-soluble sodium chromate compound. It is a main material for chromium chemicals.

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

In this thesis, chromite was activated mechanically for different grinding times and structural disorderings were examined by different analysis techniques. The effects of mechanical activation on soda roasting of chromite were also investigated. As a result, the efficiency of conversion of chromite to chromate by soda roasting at 800°C was ~74% for chromite that had been activated for 120 minutes, compared to ~18% for non-activated chromite. Mechanical activation caused amorphization and structural disordering in the chromite structure allowing for the use of lower reaction temperatures.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tarihi çok eski olmayan krom ve bileşikleri yirminci yüzyılda, tekstil ve boya endüstrisinde pigment, paslanmaz çelikte ve demir-dışı alaşımlarda alaşım elementi, deri ve kereste endüstrisinde koruyucu kimyasal, kimyasal reaksiyonlarda katalizör elemanı, yüzey mühendisliğinde kaplama kimyasalı olarak kullanılmıştır.

Kromun keşfedilmesine ilişkin ilk kayıtlar 18. yüzyılın ortalarına rastlar. Johann Gottlob, Siberya Ural Dağlarında bulunan Beresof Madenleri'ni ziyaret ettiğinde turuncu-kırmızı renkli Siberya Kırmızı Kurşun'u adı verdiği mineral örneklerine rastlamıştır. St. Petersburg'a döndüğünde incelemeleri sonucunda mineralin kurşun ve demir içerdiğini görmüştür. Bugün bu mineralin kurşun-kromat (crocoite, $(PbCrO_4)$) olduğu bilinmektedir.

Elementel krom ilk olarak 1797 de Paris'te School of Mines da kimya profesörü olan Nicolas-Louis Vauguelin tarafından, crocoite mineralinden elde edilmiştir. Analizleri yeni bir metalik element ortaya çıkarmıştır. Elemente Yunancada renk anlamına gelen chroma kelimesinden türetilen krom (chromium) adı verilmiştir [1].

Kromun keşfinden kısa bir süre sonra kromat bileşiklerinin üretilmesi için ticari bir proses olan soda külü kavurması prosesi geliştirilmiştir. Geleneksel kromat üretim prosesinde kromit konsantresi 1100-1150°C de soda ve CaO ile kavurmaya tabi tutulmaktadır. Bunun yanı sıra 550-650°C sıcaklık aralığında NaOH ve hava ile birlikte kromit konsantresinin eritışı ile de kromat üretimi yapılmaktadır [2,3]. Mevcut kromat üretim yöntemleri Bölüm 2 de detaylı olarak açıklanmaktadır.

Minerallerin mekanik aktivasyonu, yapıda gerçekleşen kısmi amorflaşma ve artan düzensizlikler nedeniyle dekompozisyon sıcaklıklarının düşmesine, reaksiyona girme yeteneğinin artmasına sebep olmaktadır. Yapısal düzensizliklerin yanı sıra artan

yüzey alanı da reaksiyon hızlarının artmasına yardımcı olmaktadır [4]. Minerallere uygulanan mekanik aktivasyonla ilgili detaylı bilgi Bölüm 3 de verilmiştir.

Bu doktora tez çalışması kapsamında, kromit cevheri mekanik aktivasyon olarak bilinen bir ön işleme tabi tutulmuş ve CaO ilavesi olmadan soda kavurması işlemi gerçekleştirilerek, mekanik aktivasyon ön işleminin kavurma sıcaklığı ve kavurma süresi gibi proses parametrelerine etkileri ortaya konulması hedeflenmiştir. Bununla birlikte mekanik aktivasyonun kromitin soda kavurması kinetiğine etkileri de incelenmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM 2. KROMİT CEVHERİ VE KROMAT ÜRETİMİ

2.1. Kromit Minerali

Krom tarihi çok eski olmayan bir cevherdir. İlk olarak 1762'de J. G. Lehman'ın Rusya'da izine rastladığı bu cevheri ikinci kez 1797 de Paris Politeknigi profesörü Vaquelin tahlil etmeyi başarmış ve belirgin renklerinden dolayı Yunanca renk anlamına gelen 'Chrome' adını vermiştir [5]. Kromun keşfinden iki yıl sonra Urallar'da mineralojik anlamda ilk Kromit bulunmuştur. Böylece dünya sanayi hayatına karışan krom cevheri ilk olarak Rusya-Ural'da, 1827 tarihinde Amerika'da, 1848 de Türkiye'de, 1874 de Yeni Kaledonya'da, 1903 de Hindistan'da 1906 da Rodezya'da keşfedilerek işletilmeye başlanmıştır. Krom ilk zamanlarda boya ve porselen ve yüksek sıcaklığa dayanan tuğla üretiminde kullanılmıştır. Fakat 1880 tarihinden sonra kromun sanayideki kullanım alanı genişlemiş, özellikle çelik sanayinde önemli bir yer almıştır [6].

Periyodik sistemin VI-B grubunda bulunan, atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 olan krom, yer kabuğunun yaklaşık %0,037'sini oluşturur. % 4-5 kadar da gök taşlarında bulunduğu spektrumlarla tespit edilmiştir [7].

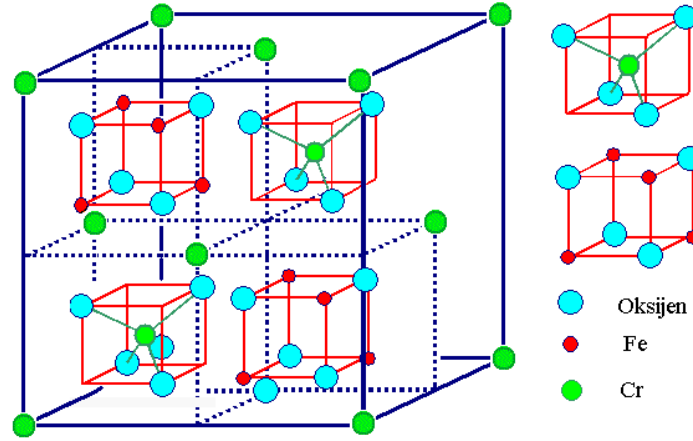
Kromit, metalik kromun, krom bileşikleri ve kimyasallarının tek kaynak cevheri olması nedeniyle genel literatürde kromit ile krom cevheri eş anlamlı olarak kullanılır. Krom cevheri genelde ticari pazarda kullanılan terimidir. Kromiti tanımlamak için genel geçer bir kural yoktur buna rağmen çoğu yerbilimci ve sanayici Cr_2O_3 içeriği %15 geçen minerale kromit demektedir, çünkü kromit bir katı çözüldür ve sabit bir bileşimi yoktur [8].

Krom hammaddesi olarak bilinen ve üretilen tek krom cevheri, kromun demirli cevherleri olan kromit mineralidir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir

mineral olup, küp sisteminde kristallenir. 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 [9].

2.1.1. Kromit mineralinin yapısı ve özellikleri

Kromit bir spinel minerali olup $\text{X}^{+2}\text{O Y}_2^{+3}\text{O}_3$ genel formülü ile gösterilir. Buradaki X kasyonu Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} ve çok seyrek olarak ta Zr^{+2} , Ni^{+3} 'den biriyle temsil edilebilir. Y kationunu ise başta Cr^{+3} olmak üzere Al^{+3} , Fe^{+3} gibi iyonlar oluşturur . Teorik formülü FeCr_2O_4 olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3$ olarak verilmektedir.



Şekil 2.1. Kromitin spinel kristal yapısı [10]

Kromit mineralinin bazı fiziksel özellikleri şöyledir:

- Özgül ağırlığı: 4,1- 4,9 g/cm^3
- Sertliği: 5,5 mohs
- Rengi: parlak siyah
- Çizgi rengi: kahverengi
- Genelde manyetik özellik taşımaz.

Krom bileşiklerinde farklı oksidasyon derecelerinde bulunabilir. En yaygın olanları Cr^{+3} en kararlı, Cr^{+6} ise oldukça toksiktir. Cr^{+3} bileşikleri suda kısmen çözünürler, Cr^{+6} ise suda kolayca çözünür. Farklı renk ve kimyasal özellikleri olan binlerce Cr^{+3}

bileşimi vardır. Cr^{+6} bileşikler, Cr^{+3} bileşiklerinin oksijenli ortamda ısıtılması sonucu elde edilir. Krom yer kabuğunda VIB grubu elementleri (krom, molibden, tungsten) arasında en bol bulunanıdır. Yerkabuğunda 185 ppm le bolluk açısından 13. sıradadır. Deniz suyunda ise 0,2 ppm le 26. sıradadır [1].

2.1.2. Kromitin doğada bulunuş biçimi

Bol miktarda krom elementi doğada iki mineralde bulunur. En yaygın olanı koyu renkte ve yoğun olan kromittir. Krokoit ise parlak turuncu renktedir ve çok nadir olarak rastlanır [1].

Kromit bazaltik ya da ultra bazik eriyiklerden ilk kristalize olan birkaç mineralden biridir. Doğal kromit geniş bir kompozisyon aralığında bulunabilir ve AB_2O_4 spineli olarak kristalize olur. Burada A tetrahedral tarafta olan iki bağlı metal iyonunu (Fe^{2+}, Mg^{2+}), B ise oktahedral tarafta olan üç bağlı iyonu ($Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$) ifade etmektedir [11].

Kromit minerali ve krom yatakları kökensel olarak ilişkili oldukları ultra bazik kayalar içinde bulunurlar. Ultra bazik kayacın (dunit, serpantinit) oluşturduğu yapıya (gang) gömülü kromit kristalleri krom cevherini oluşturmaktadır. Ultra bazik yapı içinde kromit kristallerinin ve/veya tanelerinin bulunuş yoğunluğu, sergiledikleri doku ve yapı özellikleri, saçılmış (dissemine), nodüllü, orbiküler, bantlı, masif bantlı ve dissemine olabilmektedir. Gang minerallerinden kaynaklanan silis de krom cevheri analizlerinin ayrılmaz bir parçasıdır.

Şekil 2.2'deki resimlerde kromitin doğada bulunuş biçimi tabakalı masif yapıda ve ultra bazik hamur içerisinde gömülü parçalı olarak görülmektedir.



Şekil 2.2.a) Masif yapıda kromit cevheri [12] b) Kayaç içerisinde saçılmış yapıda kromit kristalleri [13]

FeCr_2O_4 formülüne tekabül eden saf kromit %46,46 krom veya %67,90 Cr_2O_3 ihtiva eder. Fakat genel olarak kromit mineralinde Mg, Al, Si, O₂, bulunur. Bazı hallerde Mn, Ni, V, P, S, Pt, Co' a da rastlanabilir [14].

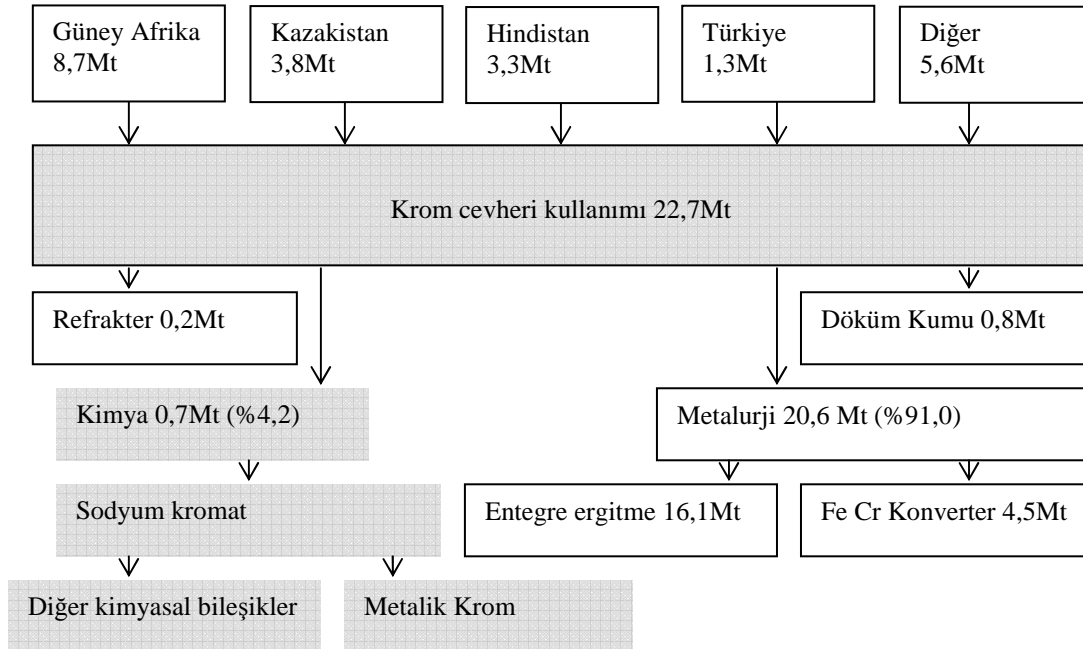
Farklı sahalardan elde edilen kromit cevherlerinin bileşimi birbirinden oldukça farklılıklar gösterebilmektedir. Bu farklılıklar kromitin kullanılabilceği sahayı belirlemektedir.

Tablo 2.1. Kromitin kompozisyon, yatak türü ve kullanım alanı açısından sınıflandırılması[15]

Cevher türü	Kompozisyon (%Ağ)	Yatak türü	Temel kullanım alanı
Yüksek-Cr	Cr_2O_3 %46-55 Cr/Fe>2:1	Padiform ve stradiform	Metalurji
Yüksek-Fe	Cr_2O_3 %42-46 Cr/Fe<2:1	Stradiform	Metalurji ve Kimya
Yüksek-Al	Cr_2O_3 %33-38 Al_2O_3 %22-34	Padiform	Refrakter

2.2. Dünya ve Türkiye’de Kromit Rezervleri

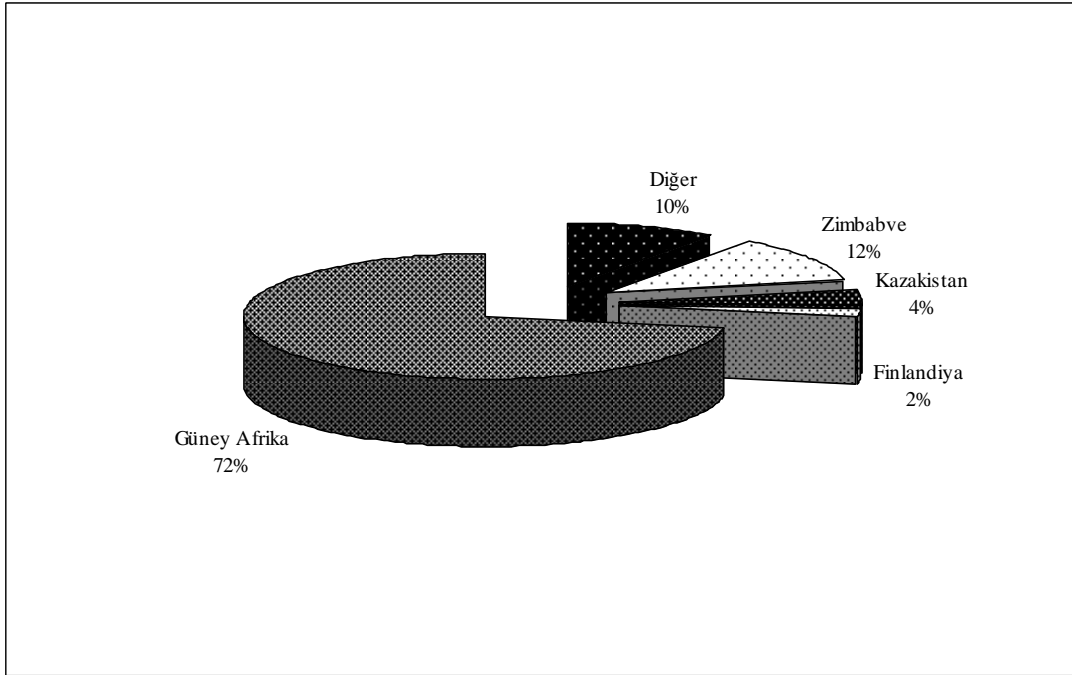
Güney Afrika dünyanın en büyük kromit rezervlerine sahiptir ve en büyük kromit cevheri üreticisidir. Dünya kromit üretiminin en büyük kısmını Çin tüketmektedir ve bu nedenden dolayı kromit cevheri piyasalarını Çin’in alımları etkilemektedir. 2007 rakamları ile dünya kromit üretimi ve tüketildiği sektörleri Şekil 2.3’de verilmiştir. 2007’de dünyada toplam 700 bin ton kromit, sodyum kromat üretiminde kullanılmıştır. Bu da toplam kromit üretiminin %4,2 sine tekabül etmektedir.



Şekil 2.3. Dünya kromit üretimi ve tüketildiği sektörler (Mt: Milyon ton) [16]

2.2.1. Dünya kromit rezervleri

Güney Afrika 5550 Mt ile dünya rezervlerinin %72 sini elinde tutmaktadır ve dünya kromit üretiminin %38,3 ünü gerçekleştirmektedir. İhracat oranının %15 gibi düşük olmasının nedeni ülkenin ürüne katma değer katarak ferrokrom gibi daha değerli mamuller satmasıdır. Şekil 2.4 de dünyadaki belli başlı krom üreticisi ülkeler ve payları gösterilmektedir [17].



Şekil 2.4. Dünya kromit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [17]

Dünya krom rezervlerinin 2007 verileri ile 7,6 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [16]. Dünya krom cevheri rezervleri satılabilir derecede cevher olarak ise (%45 Cr_2O_3) 3,7 milyar ton olarak belirlenmiştir. Görünür rezervler ise 1060–1460 milyon ton olarak tahmin edilmektedir [18]. Dünya krom kaynaklarının büyük bir bölümü stratiform yataklara aittir. Ekonomik olarak işletilebilen krom cevheri yatakları dünyada başlıca; Güney Afrika Cumhuriyeti, Kazakistan, Zimbabve, Finlandiya, Hindistan, Türkiye, İran, Filipinler, Küba ve Brezilya’da bulunmaktadır. Tablo 2.2 de bazı ülkelerin kromit rezerv, üretim, tüketim miktarları ve yüzdeleri, sıralanmıştır. Bu rakamlarla dünya kromit rezervlerinin ihtiyacı 300 yıl karşılayacağı görülmektedir.

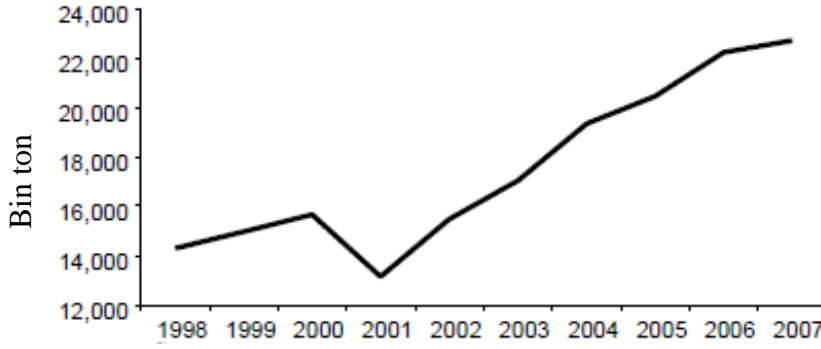
ABD ve Japonya, endüstrisinin talebini tamamen ithalata karşılamaktadır. Japonya’da çelik, ferrokrom, kimya ve refrakter endüstrisi çok gelişmiştir. Yerli üretim yetersiz ve Güney Afrika, Filipinler, Arnavutluk ve BDT başlıca ithalat yaptığı ülkelerdir. ABD ise 1984 yılında ithalatının %80’ni Güney Afrika’dan yapmıştır.

Tablo 2.2. Ülkelerin kromit rezervleri ve üretim miktarları karşılaştırmalı olarak verilmiştir [16]

Yer	Kromit rezervi			Kromit üretimi (2007)		
	Mt (Milyon Ton)	%	Sıra	Mt	%	Sıra
Güney Afrika	5500	72,4	1	8,7	40,0	1
Zimbabve	930	12,2	2	0,9	3,9	6
Kazakistan	320	4,2	3	3,8	17,7	2
Finlandiya	120	1,6	4	0,6	2,7	7
Hindistan	67	0,9	5	3,3	15,2	3
Türkiye	20	0,3	6	1,3	5,9	5
Brezilya	17	0,2	7	0,6	2,6	8
Diğerleri	626	8,2	8	2,6	12,2	4
Toplam	7600	100,0		21,8	100,0	

Avrupa Topluluğu, krom cevheri ve konsantresinde tamamen dışa bağımlıdır. Topluluk üyelerinden sadece Yunanistan cevher üretimi yapıyorsa da üretilen miktarı Yunanistan'ın ihtiyacını bile karşılayamamaktadır. Avrupa Topluluğu, krom cevheri ve konsantre ihtiyacını karşılamak üzere Türkiye'den önemli miktarlarda ithalat yapmaktadır. 1983 yılında ihtiyacının %9,5'ini, 1984 yılında %7,8'ini, 1985 yılında %8,5'ini ve 1986 yılında da %11'ini Türkiye'den karşılamıştır. Topluluk üyelerinden Almanya, İtalya ve İspanya Türkiye'den ithalat yapan ülkelerin başında gelmektedir.

1987'de metalurjik olmayan kromit talebine artış kaydedilmiştir. Pazarı etkileyen faktörlerin başında Batı bloğunun paslanmaz çelik üretiminin 1987 yılında bir önceki yıla göre yaklaşık 1 milyon tonluk artış kaydederek 9,12 milyon ton/yıl'a yükselmesi gelmektedir [19]. Şekil 2.5'de de görüldüğü gibi son on yılda dünya krom cevheri tüketimi 2001 de kısa süreli bir düşüş olmasına rağmen genel bir artış eğilimi göstererek 1,5 katına yükselmiştir.



Şekil 2.5. Son on yılda dünya kromit tüketim grafiği [16]

Memleketimizde bol miktarda bulunan kromit stratejik minerallerdendir [20]. Kromit ticareti açık olarak yapılmaz. Alışveriş belgeleri alıcı ve satıcılar arasında gizli belgeler olarak kalırlar. Ticaret rakamları alıcı ve satıcılarla yapılan görüşmelerden elde edilir ve dergilerde yayınlanır ya da istatistiklere geçer [21]. Bu nedenle krom ticareti ile ilgili fiyat, miktar, gibi rakamlar kaynaktan kaynağa değişkenlik gösterebilir. Bu da kromun stratejik bir metal olmasından ileri gelmektedir.

2.2.2. Türkiye kromit rezervleri

İlk krom yatakları Bursa Harmancık yöresinde 1848 yılında Lawrence Smith isimindeki bir Amerika'lı jeolog tarafından bulunmuştur. Bununla beraber Türkiye'de muntazam krom cevheri üretimi 1860 yılında, yatakların üretime başlaması ile olmuştur [22, 23].

Krom cevheri, bor mineralleri ile birlikte Türkiye'nin mineral zenginliğinde özel öneme sahip iki mineraldir. Osmanlı İmparatorluğu zamanında bu minerallerin 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 [24].

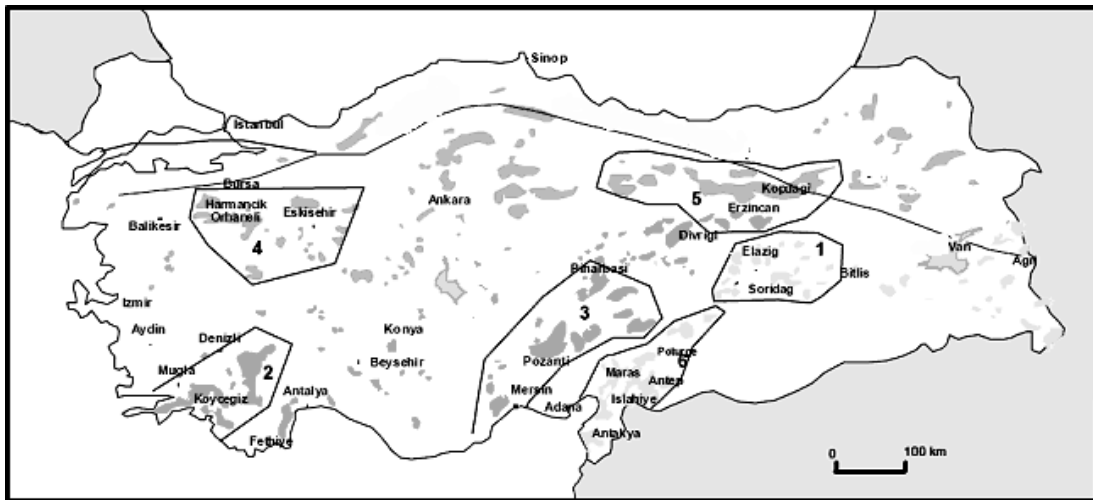
1927 yılında Fransız şirketinin Muğla bölgesinde üretime geçmesi ile Türkiye'nin Güney Batı kesimindeki potansiyelleri de aktif hale gelmiştir. 1936 yılında Elazığ'ın Maden ilçesi hudutlarındaki Guleman kromit sahasının keşfi, Türk kromculuğunda yeni bir dönem başlatmıştır. Bu tarihe kadar ya yabancı ya da özel girişimcilerce

yürütülen krom madenciliği, bu tarihten sonra bir kamu kuruluşu olan Etibank tarafından da yapılmaya başlanmıştır. Türkiye'nin 1938-1956 yılları arasındaki üretimi II. Dünya savaşı yıllarında dünya üretiminin %5,7-13 arasında seyrederken 1956'da %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 (I. Dünya Savaşı öncesi) sahip Türkiye'nin %8,45 dolaylarına düşmesi, 1956'daki dünya üretiminin 1976 da %87 artış göstermesi ile izah edilebilir. 1979 yılında Türkiye'deki maden endüstrisi ülke içindeki büyük değişikliklerden etkilenmiştir. Ekonomik ve politik iklim değişmiş, maden kanunlarında revizyon yapılmıştır [25].

Şekil 2.6 da Türkiye haritası üzerinde gri renkli bölgeler yatakların buldukları yerleri göstermektedir

Kromit rezervleri altı ana bölgede yoğunlaşmıştır. Bunlar;

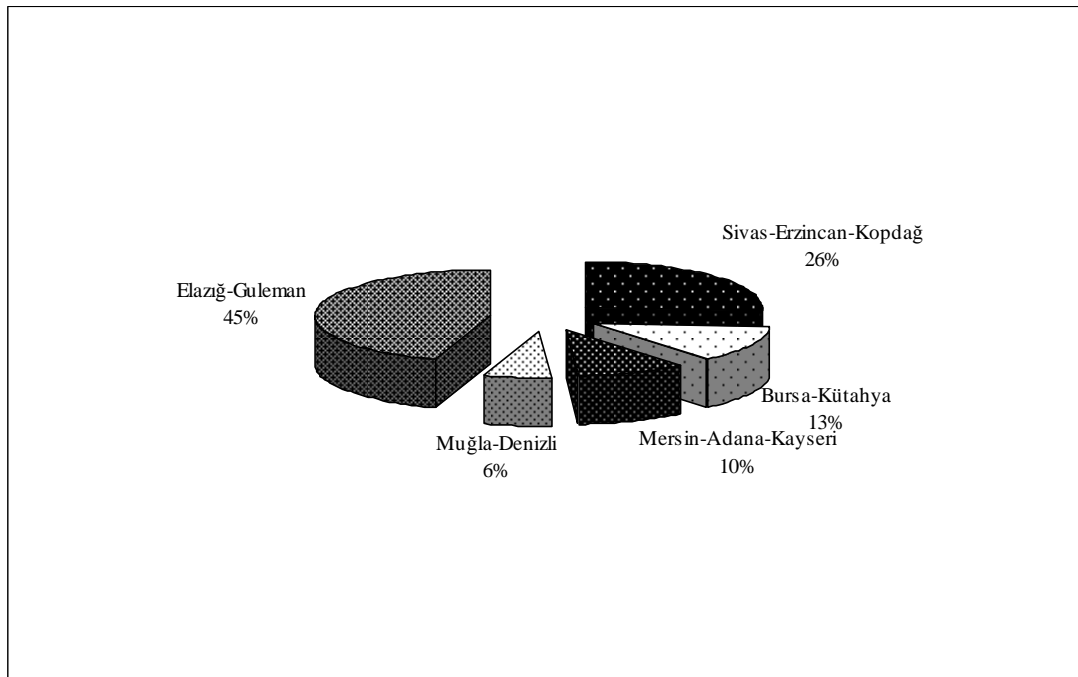
- 1) Guleman-Elazığ bölgesi
- 2) Fethiye-Köyceğiz bölgesi
- 3) Pozantı-Karsantı bölgesi
- 4) Bursa-Eskişehir bölgesi
- 5) Kopdağı bölgesi
- 6) Antakya-İslahiye-Maraş bölgesi [26]



Şekil 2.6. Türkiye kromit yataklarının dağılımı [26]

Ülkemizin krom üretimi açısından en önemli bölgesi Guleman (Elazığ) dır. Batı-Doğu Kef, Sori, Tepebaşı, Uzundamar, gibi önemli ocaklardan parça ve konsantre cevher elde edilmektedir. Üretim yönünden ikinci öncelikli bölge Kopdağ yöresidir. Büyük Ezan (Kopdağ) krom yatağından 1981-1993 yılları arasında ortalama 300 bin ton/yıl cevher üretilmiştir. Bununla birlikte, Eskişehir-Kavak Kromları (Çamaşırılık Ocakları) ile Bursa-Orhaneli ve Harmancık yörelerinden de önemli miktarlarda üretimler söz konusudur. Ayrıca bu altı bölgenin dışında da dağınık bazı krom yataklarının bulunduğu bilinmektedir [26].

Şekil 2.7’de Türkiye kromit rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranlarını gösterilmektedir. Elazığ-Guleman bölgesi %45 ile en yüksek rezervlere sahip bölgemizdir.



Şekil 2.7. Krom rezervlerinin bölgelere göre dağılımı oranları [27]

Türkiye’de krom cevheri, ağırlıklı olarak ferro-krom ve krom kimyasalları üretiminde kullanılmak üzere ihracata yönelik olarak yapılmaktadır. Bu nedenle krom madenciliği dış pazarlarda oluşan fiyat dalgalanmalarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Pazar koşullarının elverişli olmadığı yıllarda fiyat düşmekte, fiyatların uygun olduğu yıllarda ise üretim artmaktadır. Üretim 1995 yılında

2.080.043 tona kadar ulaşmış olmakla birlikte, Türkiye’de son 25 yılın ortalaması bir milyon ton kadar olmuştur [9].

Ana kromit üretici firmamız Bilfer Madencilik A.Ş. dir. Bilfer Madenciliğin ürettiği refrakter kalitesinde kromit Avrupa ve Japonyaya satılmaktadır [28].

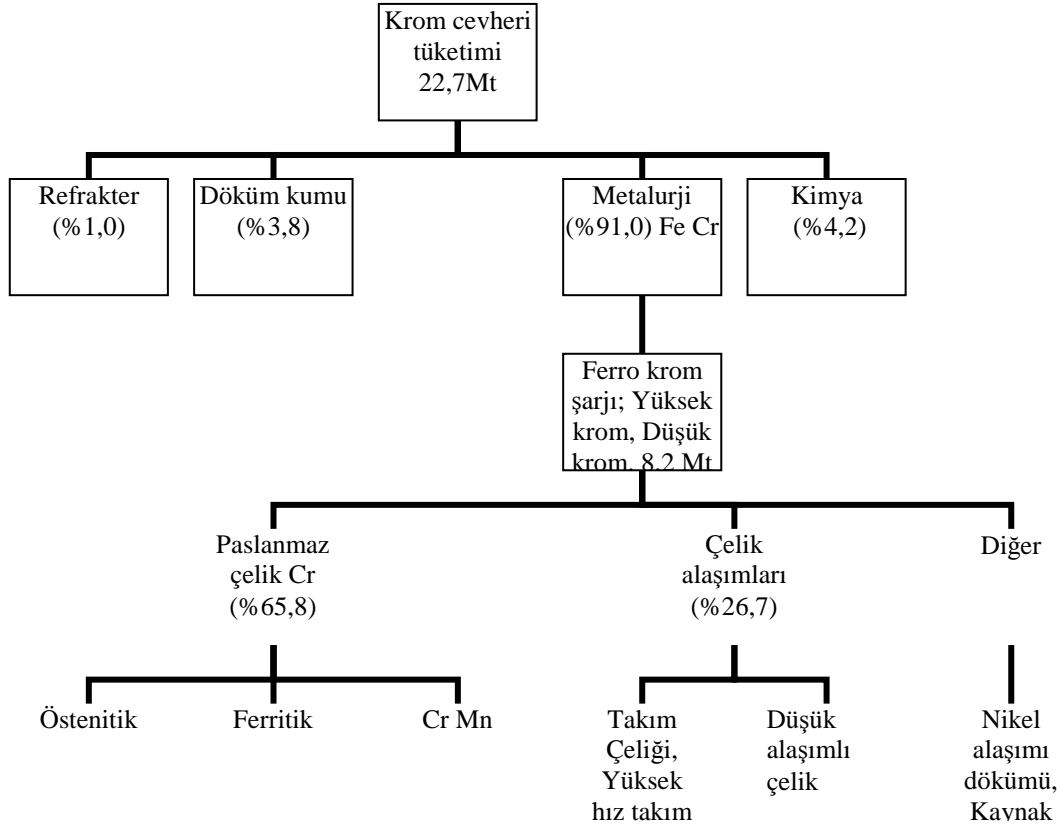
Türkiye krom yataklarına ait rezerv bilgileri çok sınırlı olmasına rağmen, Türkiye pazar koşullarının uygun olduğu durumlarda bugüne kadar talebi karşılamakta pek sıkıntı çekmemiştir [9]. Diğer yandan Tablo 2.2 deki rezerv ve üretim bilgileri gerçeği yansıtıyorsa bu rakamlarla Türkiye 20 yıl gibi bir süre içerisinde krom rezervlerini tüketmiş olacaktır buna rağmen bu tarz bir tespiti DPT ya da MTA raporlarında rastlanmamıştır.

2.3. Kromit Cevherinin Kullanım Alanları

Krom, pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Isı değiştiricilerde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, birçok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte, cam eşya temizliğinde, ahşap koruma kimyasallarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Krom(III) tuzları deri endüstrisinde tabaklama kimyasalı olarak kullanılır. Farklı krom(III) tuzlarının kullanımı ile değişik özelliklerde ve kaliteli deri üretmek mümkün olur [29].

Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türlerini genel olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar; metalürji endüstrisi, refrakter madde üretim endüstrisi ve kimya endüstrisidir [7]. Şekil 2.8 de kromit in sektörlerde kullanım oranları ayrıntılı olarak verilmiştir. Kimya sektörü toplam kromit üretiminin %4,2 sini kullanarak bunlardan krom kimyasalları üretmektedir.



Şekil 2.8. Kromitin kullanım alanları [16]

Her sektör için gerekli cevher özellikleri farklıdır. Kromun kullanım alanlarındaki tüketim oranları ve cevher özellikleri tablo 2.3' de görülmektedir [8].

Tablo 2.3. Kromitin Tüketim Alanları ve Özellikleri [8]

	Tüketim Oranı (%)	Kazandırdığı Özellikler	İstenen Cevher Sınır Şartları
Metalurji	76	Kırılmaya, darbeye aşınmaya, paslanmaya karşı çelik üretimi	$Cr_2O_3 = \%48$ min $Cr/Fe = 3/1$ Sert-parça cevher
Kimya	11	Sodyum kromat, sodyum bikromat, potasyum kromat ve kimyasal maddeler üretimi	$Cr_2O_3 = \%40-46$ $Cr/Fe = 1,5/1$ İnce-toz cevher
Refrakter	13	Refrakter tuğla ve refrakter sıva	$Cr_2O_3+Al_2O_3 > \%60$ $Al_2O_3 > \%20$ $SiO_2 < \%6$

2.3.1. Kromit cevherinin metalurji sanayinde kullanımı

Metalurji sanayinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferro-krom üretimidir. Paslanmaz çelikler, min. %12 krom ihtiva eden demir bazlı alaşımlardır ve bu değer, çeliğin pasif (inert) hale gelebilmesi için gereken miktardır [30]. Kromitin karbonla (karbon yerine silisyum ya da alüminyum da kullanılmaktadır) yüksek sıcaklık ark ocaklarında piro-metalurjik redüksiyonu ile elde edilen ferro-krom, kromun alaşımlara ilave edilmesinde kullanılan bir ara üründür. Ferro-krom önemli miktarda karbon ya da silisyum içerebilir. Ferro-krom; siliko-ferro-krom, yüksek karbonlu ferro-krom ve düşük karbonlu ferro-krom olmak üzere üç farklı tipte üretilmektedir. Etibank'ın Antalya tesislerinde 100 bin ton/yıl kapasite ile ferro-krom üretimi gerçekleştirilmektedir [31].

Düşük alaşımlı çeliklere krom ilavesi birçok farklı özelliğin geliştirilmesinde rol oynayabilmektedir. Sertlik ve tokluğu arttırmak için bir mühendislik çeliklerine ilave edilmektedir. Yatak çelikleri, takım, yüksek mukavemetli ve düşük alaşımlı çelikler, yüksek hız takım çelikleri krom ihtiva eden bazı çelik gruplarıdır. Alaşımlı dökme demirler krom içeren döküm ürünlerindedir. Krom ilave edilmiş dökme demirler pompalarda, valflerde, borularda, merdanelerde ve aşınmaya maruz kalan plakalarda sertlik ve tokluğu, boyutsal kararlılığı, korozyon direncini, aşınmayı ve abrazif aşınmayı, darbe direncini geliştirmektedir. Nikel alaşımları, kobalt alaşımları, elektrik rezistansları ve süper alaşımlar krom ilavesi yüksek sıcaklık performanslarını ve aşırı korozyon ortamlara dayanımını geliştirmektedir. Alüminyum bakır ve titanyum alaşımlarında da krom ilavesi yapılabilmektedir [1].

Krom paslanmaz çelikte korozyon ve oksidasyon direncini arttırmada vazgeçilmez bir alaşım elemanıdır.

Dünya kromit üretiminin yaklaşık %70'i ferrokrom üretiminde kullanılmaktadır. 1962'de Antalya'da düşük karbonlu ferro-krom üretimi ile başlayan ve 1975'de Elazığ'da yüksek karbonlu ferro-krom üretimi ile gelişen Türkiye'nin dünya ferro-krom üretimindeki payı %2,5 kadardır [32].

Elazığ Etibank Ferro-krom İşletmesinde 50,000 ton/yıl kapasiteli iki adet 17 MVA gücünde, açık ve sabit tip ark-direnç fırını, Eylül 1988'den itibaren hizmete girmiş olan 100,000 ton/yıl kapasiteli iki adet 30 MVA gücünde sabit tip ark-direnç fırını bulunmaktadır [31].

Ferro-krom, karbon içeriğine göre değişik tiplere ayrılır. Eskiden ferro-krom tüketiminin büyük kısmı düşük karbonlu ferro-krom şeklindeydi. Son yıllarda ise, paslanmaz çelik yapımında oksijen üfleme yönteminin ve vakum ergitme tekniğinin uygulanması ile, düşük karbonlu ferro-krom ikinci plana itilmiş ve bunun yerine yüksek karbonlu ferro-krom daha çok kullanılmaya başlanmıştır [33].

Ferrokrom üretimi için kullanılacak kromitteki Cr/Fe oranının en az 2.5/1, ortalama 2.8/1 olması istenir. Ferro-krom alanında kullanılabilen ancak refrakter olarak kullanılması olanaksız bir bileşim %45–50 Cr₂O₃, % 13–16 FeO, %20 MgO, %10 Al₂O₃ ve %5–10 SiO₂ şeklinde örneklenebilir [27].

Uygulamada cevherin Cr/Fe oranı ferro-krom üretimi için gereken 2,5/1 değerinden düşük olması durumunda daha yüksek oranlı cevherlerle karıştırılarak bu seviyelere çıkarılmaktadır [34].

Ferro krom yalnız ucuz elektrik enerjisinin temin edilebildiği durumlarda ekonomik olarak elde edilebilir. 1 ton yüksek karbonlu ferro-krom üretimi 4200 ila 6000 kWh enerjiye, 1 ton orta karbonlu ferro-krom üretimi 4400-10000 kWh enerjiye ve bir ton düşük karbonlu ferro-krom üretimi ise 9000-19000 kWh enerjiye ihtiyaç duymaktadır [33].

Ticari krom metali için temel pirometalurjik proses, Cr₂O₃'in alüminyumla redüksiyonudur.



Krom oksit, alüminyum tozuyla karıştırılır, refrakter astarlı bir kaba yerleştirilir baryum peroksit ve magnezyum tozuyla tutuşturulur. Reaksiyon ekzotermiktir. %97-99 saflıkta krom metali elde edilir. Temel empüriteler alüminyum, demir ve silistir.

Ticari krom metali ayrıca elektrik ark fırınında oksidin silisyum ile redüksiyonu ile üretilebilir.



Ürün, alüminotermik prosesle elde edilene benzerdir. Ancak alüminyum içeriği daha düşüktür ve silis %0,8 gibi yüksek olabilir.

İlave olarak krom oksit düşük basınçta karbonla redüklenebilir [35].



2.3.2. Kromit cevherinin refrakter sanayinde kullanımı

Kromitin ikinci önemli tüketim yeri refrakter sanayidir. Kromit, yüksek bir ergime noktasına sahip olup refrakter kompozisyonlarında fazla miktarda kullanım alanlarına sahiptir. Kromitin, ergime noktasının yüksek ve kimyasal bakımından da hemen hemen nötr bir mineral olmasından dolayı yüksek sıcaklığa asit ve bazların etkilerine dayanır. Harç halinde veya tuğla şeklinde izabe fırınlarının iç yüzlerinin örülmesinde kullanılmaktadır.

İlk kullanımları 1880'lere dayanmakla beraber magnezit ile beraber kullanımı 1930'larda geliştirilmiştir. Kromlu refrakterler, kimyasal olarak nötr olmaları nedeniyle asitlerden, yüksek sıcaklık ve gazlardan etkilenmezler. Ateş tuğlası, ateş çimentosu ve ateş toprağı kromitin önemli refrakter ürünleridir. Kromlu refrakterler başlıca çelik endüstrisi ile cam ve kâğıt endüstrilerinde kullanılır [33,36].

Toplam kromit tüketiminin %1 kadarının refrakter üretiminde olduğu tahmin edilmektedir [16]. Krom bazlı refrakterlerin en büyük tüketicisi ham çelik

endüstrisidir. Bu sebepten ham çelik üretimi ile krom-manyezit refrakter talebi paralel gelişmektedir. Ton çelik başına en çok kromit kullanılan Siemens Martin fırınının devreden çıkması da kromit refrakter talebini azaltmıştır. Diğer bir önemli kromit refrakter tüketicisi olan elektrik ark fırınında su soğutmalı ceketlere geçilmesi, duvar tuğla ihtiyacını %60–70 azaltmıştır. Su soğutmasız fırınlarda ise gittikçe artan miktarlarda magnezit-krom tuğla kullanılmaktadır [30].

Kromik oksit (Cr_2O_3) refrakterleri fiber-glas üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom-magnezit tuğlaları ($\text{MgO} < \%50$) cam endüstrisinde, magnezit-krom tuğlaları da ($\text{MgO} > \%55$) pota uygulamalarında kullanılmaktadır [37].

Krom-magnezit refrakterlerin analizi ise yaklaşık %26 Cr_2O_3 , %40 MgO , %14 Fe_2O_3 , %12 Al_2O_3 , %5 SiO_2 ve %2 CaO 'dir. Soğukta dayanımı 20–30 N/mm^2 , ısıya dayanıklılığı yaklaşık 2000°C ve maksimum kullanma sıcaklığı 1700°C dir. Sıcaklık değişimlerine oldukça dayanıklıdır. Bazik karakterlidir, oksitleyici ve redükleyici atmosfere dayanıklıdır. Daha çok ağır metallerin ergitilmesinde kullanılan fırınlarda tercih edilir [38].

2.3.3. Kromit cevherinin kimya sanayinde kullanımı

Çoğu krom kimyasalları, kimyasal kalitedeki krom cevherinden doğrudan elde edilen sodyum bikromattan üretilir. Sodyum bikromat, kromik anhidrit ve krom oksit kullanılan ülkelere göre değişmekle beraber dünyada kromit tüketiminin yaklaşık 1/6'sı kimyasal bileşiklerin yapımında kullanılmaktadır. Bugün endüstride kullanılan pek çok krom bileşiğinin önemi, bunlara birçok sanayi kollarında geniş kullanma imkanı bulunmasından ileri gelmektedir [19].

Sodyum kromat ve bikromat, direk kromitten elde edilen en önemli iki endüstriyel bileşiktir. Ticari olarak üretilen ikinci derecede önemli olan krom bileşikleri ise kurşun kromat, potasyum kromat ve bikromat, krom trioksit (kromik asit), amonyum bikromat ve bazik krom sülfattır. Geniş kullanım alanı olmayan bileşikler çinko kromat, krom sesquoksit ve hisroksit, krom oksit ve krom şapıdır [31].

Genel olarak krom bileşikleri deri tabaklanmasında, pigmentlerin üretiminde organik maddelerin oksidasyonunda, kükürtlü boyaların oksidasyonunda, korozyon kontrolünde, yağların, sabunların ve mumların ağartılmasında, metallerin kromajlanmasında, tekstil maddelerinin boyanmasında, kibrit endüstrisinde, fotoğrafçılıkta, emaye ve seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [22].

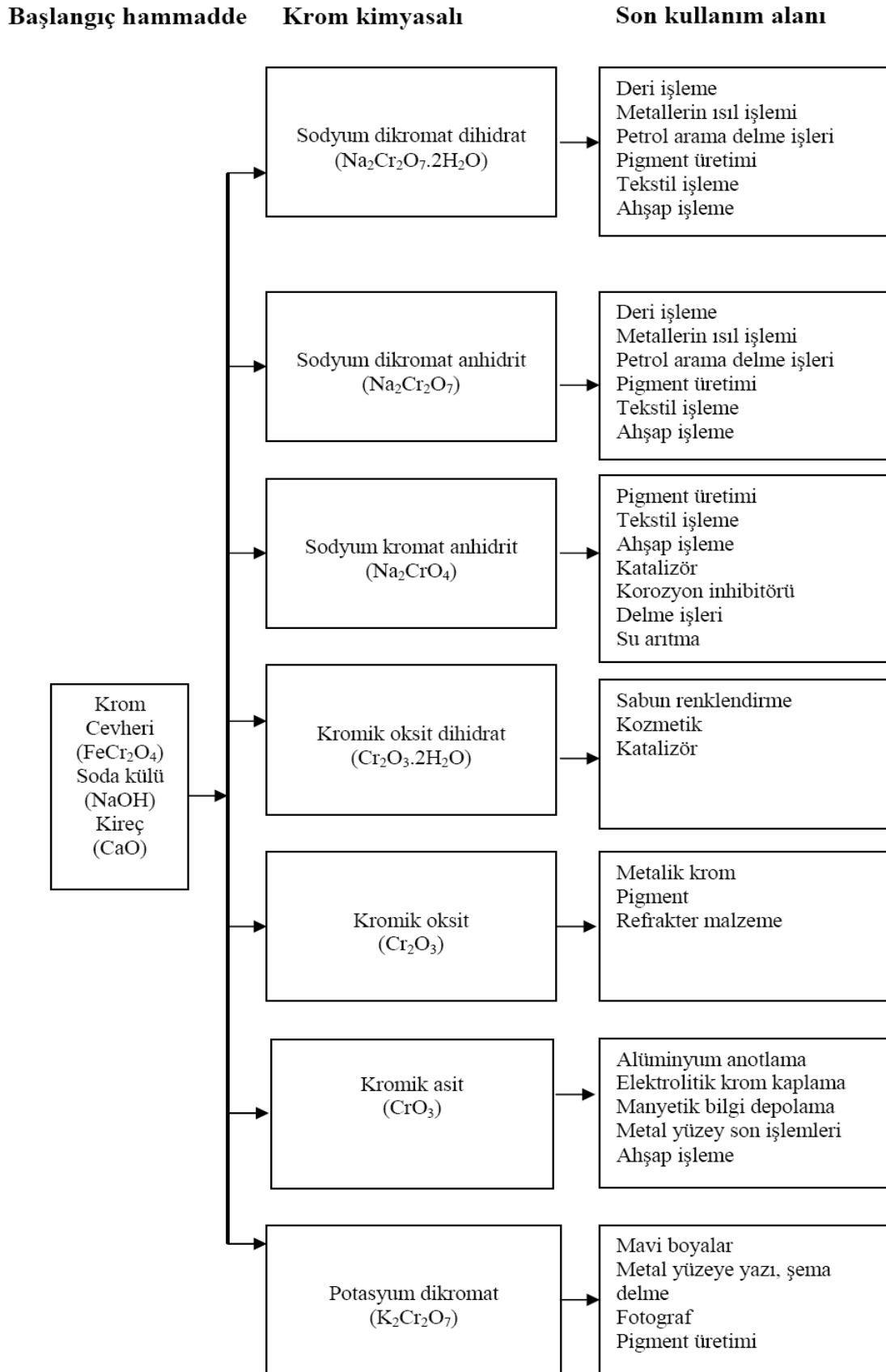
Kromatlar genelde Me_2CrO_4 , dikromatlar $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yapısındadır. Piyasada sodyum kromat (Na_2CrO_4) ve sodyum dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ile bu bileşiklerden üretilen çeşitli diğer bileşikler kullanılmaktadır. Sodyum kromat sarı renkli olup petrol endüstrisinde korozyonu önlemek, tekstil endüstrisinde ise boya yardımcı maddesi olarak kullanılır. Sodyum dikromat kırmızı renkli olup tekstil, deri endüstrisinde, petrol boru hatlarının koruyucu boyanmasında geniş kullanım alanına sahiptir.

Bunların dışında, boya olarak çeşitli diğer renklerdeki pigmentlerin yapımında, kromoksit önemli bir bileşen olarak bulunmaktadır. $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ tipindeki perokrodikromat mavi renkte, $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ yapısındaki perokromat bileşikler kırmızı renktedirler.

Krom portakalı adı ile bilinen bir diğer bileşik, $(\text{PbCrO}_4.\text{PbO})$ yapısındaki kurşun esaslı bir krom bileşiktir. Bu bileşik portakal renginde olup, bugün için teknikte fazla bir önemi kalmamıştır. $\text{XPbSO}_4.y\text{PbCrO}_4$ bileşiği krom sarısı denilen kromat pigmentlerinden olup, özellikle sentetik malzemelerin boyanmasında, baskı boyaalarında kullanılmaktadır.

Molibden kırmızısı ve portakalı adı altında tanınan pigment $\text{Pb}(\text{Cr},\text{Mo},\text{S})\text{O}_4$ genel yapısında olmakla birlikte piyasada en çok kullanılan şekli $7\text{PbCrO}_4.\text{PbSO}_4.\text{PbMoO}_4$ bileşiktir [27].

Sanayileşmiş ülkelerde krom kimyasalları tüketiminde artış olan başlıca alan ağaç malzemeleri çürümesini önleyici maddeler (wood preservatives) imalidir. ABD'de çevresel kısıtlamalar bu alanda geleneksel maddelerin kullanımını sınırlandırmaktadır [9].



Şekil 2.9. Çeşitli krom kimyasalları ve kullanım alanları [15]

Krom kimyasalları ile yapılan kaplama türleri aşağıda verilmiştir;

1. Elektro kaplama
2. Sert krom kaplama
3. Dekoratif krom kaplama
4. Elektro şekillendirme
5. Krom alaşımlarıyla kaplama
6. Kimyasal kaplama
7. Alüminyum kaplama
8. Çelik kaplama
9. Partikül kaplama
10. İyon kaplama
11. Alüminyum anotlama

Belli başlı sanayi kolları ve bu sanayilerde kullanılan krom bileşikleri ile kullanım amaçları aşağıda belirtilmektedir.

Kimya Sanayi: Krom VI bileşikleri, organik kimyada örneğin, benzokinon yapımı için anilin oksidasyonunda, antrakınon yapımı için antrasen oksidasyonunda, nitrobenzoik asit için nitrobenzoik oksidasyonunda ve kromik asit, amonyum bikromat, katalizör imali için krom III nitrat yapımında kullanılmaktadır.

Boya ve Vernik Sanayi: Boya ve vernik sanayinde, matbaa işlerinde, renkli basımda boya olarak çinko ve kurşun kromatları, krom oksihidratları ile krom oksit yeşili, inşaatta ise yapı ve yol işlerinde çimentonun boyanması, seramik sanayi boyaları için krom oksit yeşili kullanılmaktadır.

Film ve Fotoğraf Sanayi: Film ve fotoğraf kâğıt ve camlarında, ışığa karşı hassas tabakalar yapımında (ışıklı basım yöntemi) amonyum ve potasyum bikromat kullanılır.

Galvanometri ve Elektrik Sanayi: Metal kromlama (kimyasal etkilere karşı yüzey korunması), makina ve alet sanayinde sert kromlama, metallerin elektro kaplamalarında, ziynet eşyaları kromlamalarında kromik asit kullanılır.

Ağaç Sanayi: Kerestelerin mantar ve böceklerden korunması için krom içeren tuz karışımları kullanılmaktadır.

Deri Sanayi: Derilerin tek banyo yöntemi ile tabaklanmasında krom III tuzları, çift banyo krom tabaklanmasında ise az miktarda bikromatlar kullanılır.

Metal Sanayi: Metallerin yüzey temizliğinde kromatlar kullanılır.

Metalurji Sanayi: Metalik krom üretiminde ana madde olarak krom III tuzları kullanılır. Böylelikle elde edilen krom, yüksek değerli alaşımlara konulur. Elektrolitik yöntemle metalik krom üretiminde kromik asit ve krom III sülfat kullanılır.

Eczacılık Sanayi: Aramal ve anamal üretimi için oksidasyon maddesi olarak bikromat ve kromik asit kullanılmaktadır.

Polisaj Sanayi: Özel amaçlar için kromik asit kullanılır.

Tekstil Sanayi: Kumaşların boyanmasında, donatımında ve lif koruyucu maddesi olarak kumaş baskı işleminde boyama sıvası olarak krom III klorür kullanılır.

Kibrit ve Havai Fişekler Sanayi: Ateşleme karışımlarına katkı maddesi olarak bikromatlar kullanılmaktadır [8].

2002 rakamları ile büyük miktarlarda (100 bin ton/yıl sodyumdikromat) sodyumdikromat üreten ülkeler Kazakistan, Rusya, İngiltere, Amerika Birleşik Devletleri'dir. Çin, Japonya, Romanya, Güney Afrika ve Türkiye'de orta ölçekli işletmeler ve Çin ve Hindistan'da küçük ölçekli sodyumdikromat üreten işletmeler mevcuttur [21].

2.4. Kromat Üretimi

Krom bileşiklerinin önemi, bunların birçok endüstri kollarında geniş kullanma olanakları bulmasından ileri gelmektedir. Endüstrinin esas ürünü sodyum bikromattır. Bu daha sonra diğer krom kimyasalları haline dönüştürülür. Bütün krom bileşiklerinin hammaddesini krom cevheri oluşturmaktadır. Krom bileşiklerinin büyük bir kısmı oksidasyon ile kromat şeklinde üretilmektedir. Böyle bir işlemin yapılmasında esas amaç, krom cevherinde bulunan safsızlıkların ayrılması ve bileşiklerin yüksek derecede temiz üretilmesidir [39, 40].

Önceleri ticari olarak krom bileşikleri eldesi için kromit toz halindeki potasyum nitrat la karıştırılır ve bir potada ısıtılırdı. Oluşan potasyum kromat suda çözünür süzülerek katıdan ayrılırdı. İlk gelişme 1820 de potasyum nitrat yerine daha ucuz olan potasyum karbonat (K_2CO_3) konulması ve bir oksidasyon fırınında oksitleyici bir ortamda kavrulması ile gerçekleştirildi. 1845 de fırında eriyip yapışmaları engellemek için kireç ilavesi yapıldı. Karışım yüzeyi yeniden atmosfere maruz kalacak şekilde karıştırıcılarla hareket ettiriliyor, kavurmadan sonra kromat su ile çözüldürülerek ayrılıyor, çözelti asitlendirilerek bikromata dönüştürülüyor, sonra kristallendiriliyordu. 1880 den sonra Almanya'da potasyum karbonat yerine daha ucuz olan sodyum karbonat kullanıldı. Bunlar dışında değişik metotlar da denenmiştir [14].

Fuller “soda kireç yöntemi” olarak bilinen ve hala kullanılan yöntemi geliştirmiştir [41]. Rashid ve Khundkar kromit ve potasyum karbonat karışımını $900^{\circ}C$ de 3 saat kavurmak suretiyle %88 verimle kromat elde etmeyi başarmıştır [42]. Garbers ve Van Vuuren $Cr_2O_3-Na_2CO_3$ katı katı reaksiyonu üzerine çalışmalar yapmış, fakat $950^{\circ}C$ ye kadar Cr_2O_3 ün Na_2CrO_4 e dönüşüm reaksiyonu tamamen gerçekleştirilememiştir [43]. Hundley, alkali füzyon yöntemi ile kromitten, $600^{\circ}C$ de oksijenli ortamda NaOH ile, sodyum kromat üretmiştir [44,45,46]. Amer ve İbrahim, yüksek sıcaklık ve yüksek oksijen basıncında kromitin NaOH ile liç işlemi

çalışmalarını yapmıştır. Ayrıca Amer otoklavda direk sülfürik asit liçi çalışmaları da yapmıştır [47, 48]. Arslan ve Orhan kromit konsantresinden alkali füzyon ve suda liç yöntemi ile %93,5 verimle krom (VI) oksit üretimini başarmıştır [49,50]. Antony ve arkadaşları kromit ve sodyum karbonat karışımını 950-1200°C de kavurarak kromitten sodyum kromat elde ederek soda külü kavurması prosesini geliştirmiştir [51]. Tathavatkar ve arkadaşları kromitin soda külü kavurması reaksiyonunda sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, şarj kompozisyonu gibi parametrelerin etkilerini araştırmıştır [52]. Sungur NaClO₃-KOH ilavesinin etkilerini araştırmıştır [53]. Kanari ve arkadaşları CO, N₂ ve O₂ li ortamlarda klorinasyon çalışmaları ve kinetik incelemelerini yapmıştır [54-56]. Liu ve arkadaşları soda külü kavurmasının ardından sodyum bikarbonat ile liç işlemini gerçekleştirerek çevreci bir proses geliştirmiştir [57]. Krom kimyasalları ile ilgili en yeni gelişmelerden biri de H.B. Xu ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu potasyum hidroksitle gerçekleştirilen oksitleyici ortamda liç prosesidir [58-60]. Bunların yanında kromitin NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, CaCO₃ ile reaksiyonları ve dolomit ya da magnezit ilavesi gibi farklı çalışmalarda yapılmış olmasına rağmen bu çalışmalarla ilgili ayrıntılı bilgiler yayınlanmamıştır.

2.4.1. Geleneksel kromat üretim yöntemi

Kromit cevheri, krom kimyasallarının üretiminde kullanılan pratikteki tek krom kaynağıdır. Kromit cevheri "lumpy" olarak ya da ince toz halinde kullanılır. Cevherin ve dolayısıyla şarjın partikül boyutu cevherden krom kazanımı üzerinde büyük öneme sahiptir. Partikül boyutu azaldıkça oksidasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Ancak çok fazla boyut küçültme işleminin getireceği maliyet de göz önünde tutulmalıdır. -100 + 200 mesh aralığı, uygun partikül aralığı olarak verilmiş olup, bu tane boyutu aralığı aynı zamanda elde edilecek kromatın saflığının maksimum seviyelere ulaşmasına yardımcı olacaktır [38]. Endüstriyel uygulamada, orjinal cevher kaynağına bağlı olarak 200 mesh elek altı (74 mikron) toz cevher kullanımı % 90-98 arasında en yüksek kazanımı (kromata dönüşümü) vermektedir.

İkinci önemli hammadde, pulverize formunda kullanılan Na₂CO₃ yani soda külüdür. CaO de kullanılan üçüncü maddedir. Kavurma karışımında kullanılan bir başka madde de soda külü miktarına bağlı olarak ilave edilen inert bir seyrelticidir. Bu

amaçla, genelde, devir daim eden atık kullanıldığı gibi dolomit ya da boksit kullanımını da mümkündür. Tüm bu maddelerin kavurma öncesi tam olarak karıştırılması önemlidir, zira kavurma prosesi esnasındaki kromat dönüşümünün artışı, maddelerin homojen karışmasına bağlıdır [39].

Kromitin soda külü ile kavrulması, karışım olarak hazırlanan şarj malzemesinin fırına yüklenmeden önce peletlenmesi, krom kazanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Peletleme ile krom kazanımı, peletlenmemiş kavurma karışımına nazaran >%20 artmaktadır [61].

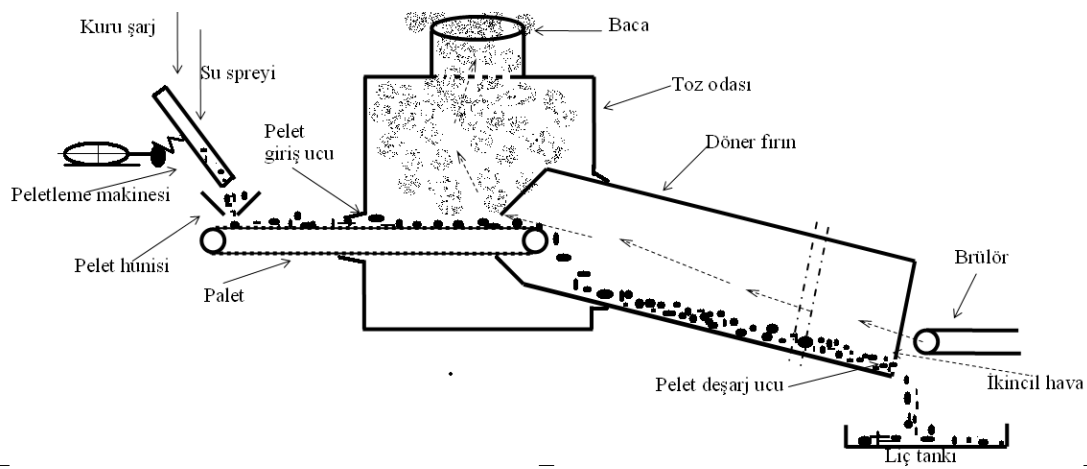
2.4.1.1. Döner fırında kavurma işlemi

Döner fırınlar, kavrulacak ürünün bir uçtan beslendiği, kavru lan ürünün diğer uçtan çıktığı, ısıtılan ve belirli eksen de dönen fırınlardır. Tipik olarak 2,1-3,3 m (veya daha fazla olabilir) çaplarında, 18-75 m uzunluklarındadır. 3-6°'lik bir eğime sahiptir ve dönme hızı 0,7-1,5 devir/dakika'dır. Fırına 2-15 ton karışım/saat şarj etme imkânı vardır. Bu fırınlar sıvı yakıtla, pulverize kömürle ve ikincil hava kullanılarak ısıtılır. Kavurma sıcaklığı bir radyasyon pirometresi kullanılarak kontrol edilir. Şarjın fırında kalış süresi 1-4 saat arasındadır. Şekil 2.10 bir döner fırını şematik olarak göstermektedir.

Döner fırının pelet giriş noktasından toz odalarına verilen sıcak gazlar konveyörden gelen peletleri ısıtır. Isıtılan peletler döner fırına boşalır ve fırının diğer uç noktasına kadar dönme hareketiyle ilerler. Bu esnada sıcak gaz-oksijen karışımı fırına verilir. Bu sıcak gazlar fırının pelet deşarj noktasındaki yakıcı tarafından uygun yakıtın yanması ile üretilir. Fırında arzu edilen oksijeni sağlamak ve yakıtın yanmasını desteklemek amacıyla ikincil bir hava, fırının deşarj noktasından verilir.

Döner fırından çıkan gazlar çok toz içerirler. Gazlardaki toz miktarı şarj miktarının % 15-20'si kadardır. 600–800°C'deki bu gazlar, toz toplama odasında tutulurlar ve temizlenen gazlar 150°C'de atmosfere verilirler. Fırından çıkan peletler bir veya daha fazla sayıdaki liç tanklarına boşaltılırlar.

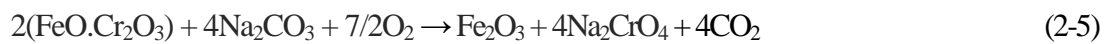
Geleneksel kavurma prosesinin yapıldığı bir diğer fırın tipi de "annular" denilen halka şeklindeki fırınlardır. Bu fırınlar zeminde sabit halde olup, fırın içinde geliştirilmiş ayrı bir düzenekle şarjın kavrulması sağlanmaktadır [62]. Geleneksel prosesin temel prensibi bizler için önemli olduğundan, burada sadece döner fırında yapılan kavurma işlemi daha geniş şekilde ele alınmıştır. Faith ve arkadaşları kavurma işlemi ile ilgili ayrıntılı bir rapor yayınlamışlardır [63].



Şekil 2.10. Kromitin kavurma işleminde kullanılan döner fırın [62].

Kavurma operasyonu oksitleyici bir atmosferde 1100–1150°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Soda külü, cevherdeki krom ile reaksiyona girer ve suda çözünen tuzlar oluşur [64].

Kromit ile soda külü arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle sunulabilir:



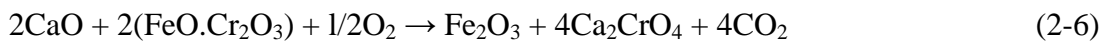
Yukarıdaki denklemlerden hesaplanan reaktanların oran değerleri ancak kullanılan bileşenler saf ise gerçektir. Kromit cevheri ilaveten demir oksit, alumina, silisyum dioksit ve magnezyum oksit de içermektedir. Gerçekte kromit cevherindeki empüriteler

birkaç farklı şekilde kavurma operasyonuna etki edebilirler. Empüriteler seyreltici olarak hareket etmelerine ilaveten, soda külünün harcanmasına, kalsininin ergitilebilmesine, oksidasyonun hızına ve kromatin ekstraksiyonuna etki ederler. Silisyum dioksit en çok göz önüne alınması gereken empüritedir, zira alkali tüketimini azaltır, karışımın füzyon sıcaklığını düşürür. Demir oksitler de füzyon sıcaklığını düşürür ve kavurma hızını yavaşlatır. Alumina bazen arzu edilen bir empürite olarak anılır ve karışıma boksit formunda ilavesi önerilmektedir. Magnezyum oksit, kimyasal olarak inerttir ve kavurma sıcaklığında ergimez ve bazen dolomit formunda ilave edilir.

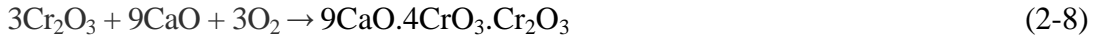
Kavurma reaksiyonu için gereken soda külü miktarının, teorik değerden farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca kromit cevheri ve soda külünün stokiometrik oranlarına göre hazırlanan bir şarj, daha yüksek bir sıcaklıkta ergimeye eğilimlidir. Bu durumu önlemek için birkaç uygulama önerilmiştir. Bunlardan biri, ilk kavurmada bir kısım soda külü kullanmak ve takibinde çözünen sodyum tuzlarını almak için yapılan liç işlemiyle oluşan atık kısmın, soda külü ile ikinci kavurmada kullanılması olayıdır. Hatta üçüncü bir kavurma kademesi de önerilmektedir. Ancak bu işlem, üretim maliyeti ve operasyon zorlukları açısından pek dikkate değer değildir [65].

Diğer bir çözüm, kromit cevheri ve soda külünü CaO ile karıştırmaktır. Karışım içinde CaO'in kullanımı iki rol oynar:

1) Kimyasal rol: CaO, kromitteki bütün asidik oksitlerle reaksiyona giren, bu oksitlerin nötralizasyonu ile soda kaybını önleyen aktif bir bazik oksittir. Kavurma prosesi esnasında oluşan suda çözünebilen kromsuz tuzların redüksiyonuna sebep olur. Diğer bir anlatımla, kireç taşının dönüşümü arttırıcı etkisi, SiO₂ ve Al₂O₃ gibi bileşenleri bağlayarak, Na₂O ile bu oksitlerin bileşik oluşturması sonucu, Na₂CrO₄ oluşumunda kullanılan aktif Na₂CO₃ miktarının azalmasının önlenmesi ve ayrıca aşağıdaki ara ürünleri vererek cevherin bozunmasını kolaylaştırması şeklindeki sebeplere dayanmaktadır.



Bu reaksiyonlara göre kromitteki demir-II önce kolaylıkla demir-III'e yükseltgenmekte, daha sonra kromun yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Ayrıca bu denklemlere göre oluşan CaCrO_4 yerine kromatokromitin ($9\text{CaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) oluşabileceği literatürde belirtilmektedir.



Yukarıdaki reaksiyonlara göre oluşan ürünler de Na_2CO_3 ile temas halinde Na_2CrO_4 'a dönüşmektedir. Ancak eşdeğer miktarlardan fazla kireç taşının kullanılması halinde dönüşümde meydana gelecek düşüşler, ana reaktif olan Na_2CO_3 'in seyrelmesine bağlanabilir [66].

2) Fiziksel rol: Kütlenin füzyonunu önleyerek karışımın gözenekli kalmasını sağlar ve oksijenin tane içlerine kadar ilerlemesine (difüzyonuna) yardımcı olur. Kısaca gözenekli yapı sağlar [64, 67].

CaO miktarı, cevherin alumina içeriğinin çözünmesinde önem kazanır ve aluminayı kalsiyum alüminat bileşikleri olarak bağlar. Ayrıca karışımda seyreltici olarak da kullanılır. Ancak, CaO'in fazla miktarlardaki kullanımı, kromla suda çözünmeyen kalsiyum kromatlar oluşmasına ve bu bileşiklerin çevre kirlenmesine sebep olmaktadır. Devirdaim olan liç atığı seyreltici olarak daha ekonomiktir. Kavurma kademesinde çalışılan CaO miktarını önemli miktarda azaltır, böylece fırındaki kavrulacak karışımın fiziksel karakteristiklerini geliştirerek ve soda külü kullanımını azaltarak malzeme maliyetini düşürür. Ayrıca, bu azalan CaO girdisi, filtrasyon kademesinde çözünmeyen kalsiyum kromat olarak, kromat kaybını azaltır.

Kavurmadaki teknik gelişmeler besleme (şarj) karışımının peletlenmesini ve kavrulacak cevherin ön oksidasyonunu içermektedir. Toz halindeki karışımların aksine, pelet formu, toz oluşum problemlerini azaltır. Ayrıca fırın duvarlarında halka şeklindeki yapışkan kütle oluşumlarını azaltır ve geniş "lump" oluşumunu önler. İlave olarak karışım içindeki ingredientlerin segregasyonunu azaltır ve

yüksek fırın şarjları ile daha iyi ısı transferini sağlar. Kromit cevherine ön oksidasyon uygulanarak, cevherde bulunan ferro demirin %40-60 ı ferrik hale okside edilebilir ve füzyon ya da sinterleme işlemi olmaksızın kavurma işlemine dayanan pelet elde edilir. Bu durumda oksidasyon hızı, artan fırın kapasitesi nedeni ile artar [65,66].

2.4.1.2. Liç işlemi

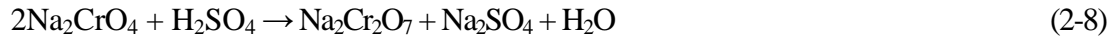
Döner fırından gelen kavrulmuş ürün, sıcak su ile liç işlemine tabi tutulur. Bu kademedен sodyum kromat çözeltisi ve eğer CaO de kullanılmış ise hidratlı kalsiyum bileşikleri elde edilir. Kalsiyum kromat mevcudiyeti de söz konusudur ve bu mevcudiyetler liç prosesini önemli şekilde geciktirirler. Liç kademesinin sonucu olarak, sodyum kromat, sodyum alüminat, sodyum vanadat ve diğer tuzlarla birlikte çözünmez atık da içeren bir ana sıvı (çözelti) elde edilmektedir. Çözünmeyen atık kısmı uzaklaştırılabilir ve kavurma prosesinde tekrar kullanılabilir. Kavurma prosesinden gelen katının suyla oluşan çözeltisinin pH değeri 11 ile 12,5 arasındadır [39].

Shaffer ve arkadaşları, döner fırından gelen kavrulmuş ürünü, çamurumsu bir yapı elde etmek ve çözünen tuzları çözmek için yaklaşık eşit hacimde su ile karıştırmış ve akabinde bir hidroklon ya da benzeri bir cihaz kullanarak iki parçaya ayırmışlardır. Bu iki parçanın ilk bölümünde yaklaşık 75 mikrondan daha küçük boyuta sahip partiküllerden oluşmuş bir karışım, ikinci bölümünde ise daha kaba taneler mevcuttur. Kaba taneli karışımın içinde, ince taneli karışımın içine oranla daha fazla reaksiyona girmemiş kromit cevheri olduğu tespit edilmiştir. Kaba taneli bir yapıya sahip bu karışım kavurma kademesine geri şarj edilerek değerlendirilebileceği ifade edilmiştir [68].

2.4.1.3. Çözelti temizleme ve kristalizasyon

Ana sıvı ilk başta alumina ve silika hidratlarını çöktürmek için CO₂ ya da H₂SO₄ ile işleme sokularak pH değeri 8,5–9 seviyesine getirilir. Bu oluşan hidratlar, filtrasyon yardımı ile nötralize sıvıdan ayrıştırılabilir. Filtrat kısmını "nötral sıvı" olarak

isimlendirilmektedir. Kavurma kademesinde etkin miktarda CaO kullanıldığı zaman liç kademesinden gelen çözeltide alüminat, vanadat ve silikatları içermez ve saflaştırma işlemi ihmal edilebilir. Nötral sıvı, kristalizasyon işlemine, kuruluğa kadar buharlaştırılır veya teknik mertebedeki sodyum kromatı ya da sodyum kromat tetrahidratı vermesi için kristalize edilir. Yüksek saflıktaki sodyum kromat, ancak saflaştırılmış yani empüritelerinden temizlenmiş sodyum dikromattan elde edilmelidir. Sodyum kromattan sodyum dikromat üretmek için çözelti ilk önce buharlaştırılarak konsantre edilir (%40–45 Na₂CrO₄) ve akabinde asitlendirilir. Dikromat üretimi ya sülfürik asit ilavesiyle ya da basınç altında CO₂ yardımıyla gerçekleştirilir.



Kromik asit (CrO₃) üretiminde, iki proses hali hazırda kullanımdadır. Geleneksel, diğer bir deyişle "kuru" proseste sodyum dikromat dihidrat, iki sıvı tabakası oluşturmak için sülfürik asit ile birlikte 197°C'ye ısıtılır. Bu iki tabakadan hafif olanı ergimiş bisülfat ve ağır tabaka, ergimiş kromik asittir [39].



"Yaş" proseste, sulu sodyum dikromat çözeltisi, yaklaşık 50–75°C civarlarında sülfürik asit ile reaksiyona sokulur. Bisülfat ve bir miktar sülfürik asit içeren kromik asit kristalleri, bu reaksiyon karışımından çöktürülür ve filtrasyon ile uzaklaştırılır. Daha sonra bu kristaller iki tabaka oluşturmak için (yukarıdaki tabaka bisülfat, aşağıdaki kromik asit) 190–200°C civarında ergitilmektedir [69].

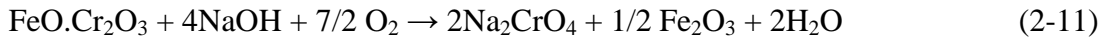
2.4.2. Alkali füzyonla kromat üretimi

Geleneksel proses, kromit konsantresinin döner bir fırında, 1100-1150°C de Na₂CO₃ ve CaO ile oksitleyici kavurmasını ihtiva etmektedir. Reaksiyon karışımı katı faz halinden olduğunda dolaylı reaktanlar kontrol edilebilmektedir. Kromit konsantreleri aşırı miktarda silis içerdiklerinde bu metotta bazı problemler ortaya çıkmaktadır.

SiO₂, fırın içerisinde Na₂CO₃ ile birlikte yapışkan ürünler oluşturmakta ve kromat üretim operasyonuna engel olmaktadır. Konsantrelerdeki yüksek alüminyum içerikleri de Na₂CO₃ ın fazla tüketilmesine sebep olmaktadır.

Kromit konsantrelerinden alkali füzyon yöntemi ile krom kimyasalları üretimi ile ilgili basitleştirilmiş prosedür kısaca kromit konsantresinin oksitleyici şartlar altında ve 550-650°C de ergimiş NaOH ile reaksiyonunu ihtiva etmektedir.

Kromitin NaOH ile 550-650°C de gerçekleştirdiği genel füzyon reaksiyonu;



şeklinde dir. Akışkan bir reaksiyon karışımı oluşturmak için gereken miktardan daha fazla NaOH kullanılmalıdır. Bunun temel sebepleri kromit konsantresindeki alüminyum, silisyum ve magnezyum bileşiklerinin de bu maddeyi tüketmesi, ayrıca reaksiyon karışımının viskozitesini azaltmak, bu sayede oksidasyon işlemi esnasındaki karıştırma işlemini kolaylaştırmak ve reaksiyon sonucu elde edilen ürünü reaktör dışarısına kolayca alınabilmesini sağlamak içindir.

Yüksek yüzdelerde demir içeren ya da geniş miktarlarda silisyum-alüminyum içeren düşük kaliteli kromitler, daha büyük viskoziteye sahip reaksiyon ürünlerine sebep olmaktadır. Çok yüksek viskozitelere sahip reaksiyon koşulları, daha düşük krom ekstraksiyonlarına da sebep olmaktadır.

Füzyon reaksiyonu kademesinde kullanılacak kromit konsantresinin tane boyutu da oldukça önem arz etmektedir. Reaksiyon ürünleri kromit partiküllerinin yüzeyinde oluşmakta ve bu oluşan ürünler daha ileri reaksiyonu engellemektedirler [3].

Füzyon reaksiyonu kademesinden gelen ürün, katı hale getirildikten sonra parçalanıp öğütülür ve metanolla liç edilir. Metanol liçi kademesinin amacı, füzyon reaksiyonunda kullanılan fazla NaOH'i geri kazanmaktır. Bu ayırma işlemi, NaOH ile Na₂CrO₄ ın metanol içinde farklı çözünürlüklere sahip olmasından yararlanılarak gerçekleştirilmektedir.

Metanol liçi kademesinden alınan katı kısım daha sonra Na_2CrO_4 elde etmek için su ile liç edilmektedir. Bu kademeye gelen partiküller oldukça küçüktür zira metanolün NaOH i çözündürmesi esnasında partiküller bozunarak daha küçük hale gelirler. Silis ve alüminyumlu bileşikler de bu liç kademesi ile birlikte çözeltilmeye geçmektedir.

Çözelti kademesinden sonra nihai sıvı son olarak buharlaştırma-kristalizasyon kademesinden geçirilerek Na_2CrO_4 kristalleri elde edilmektedir. Bu ürün temel bir endüstriyel kimyasaldır ve ticari anlamdaki diğer krom bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır [3].

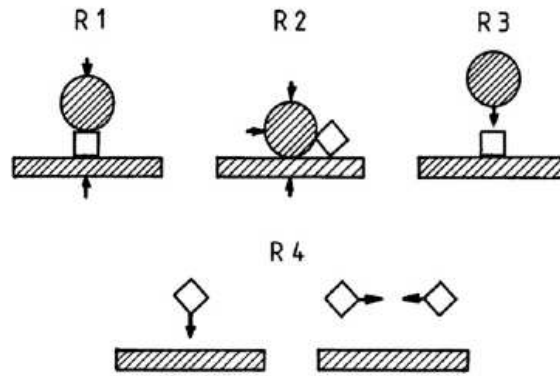
BÖLÜM 3. MEKANİK AKTİVASYON

3.1. Yüksek Enerjili Öğütme

Partikül boyutunun küçültülmesi ya da parçacıklara ayırma işlemi birçok teknolojik operasyonda önemli bir kademedir. Prosesin kendisi, topaklanma olmaksızın katıların daha küçük partiküllere mekaniksel yolla getirilmesi olarak tarif edilmektedir. Bu işlem, belirli boyut ve şekillerde partiküller oluşturmak, yüzey alanını arttırmak, kimyasal reaksiyon gibi daha sonra gerçekleşecek operasyonlar için gerekli olacak katılardaki hataların oluşumunu teşvik etmek amacıyla yapılmaktadır. Öğütme işlemi sadece katıların yüzey alanını arttırmaz, ayrıca yüzeyde yüksek aktifliğe sahip bölgelerin artmasını da sağlar. Bu artış gerçekten etkileyicidir. Bir kübik katı daha küçük kübik katılara parçalanırsa, orijinal kübün yan kısımlarının her biri $1/n$ olduğunda, spesifik yüzey alanı “n” kadar artarken, parçalanmış kütlede n^2 kadar orijinal kenar uzunluğunda artış ve n^3 kadar köşe sayısı artar.

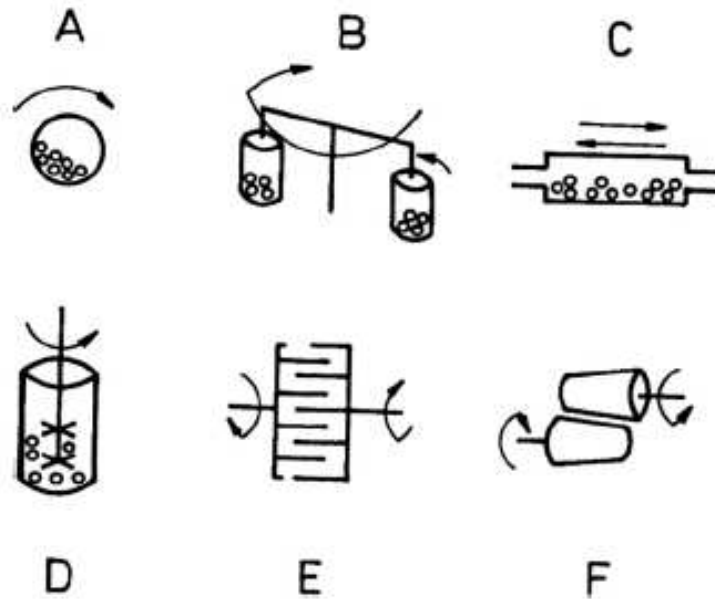
Katıların boyut küçültülmesi enerji yoğunluklu ve oldukça verimsiz proseslerdir. Üretilen bütün elektriğin %5'i boyut küçültmede kullanılır. Geleneksel olarak ince öğütme terimi (fine grinding) 100 μm boyut altı için kullanılmaktadır. 10 μm den daha küçük boyutlara öğütme işlemine de aşırı veya çok ince öğütme (ultra fine) terimi kullanılır. Mekanokimyadaki yüksek enerjili öğütme terimi ise daha çok uygulanan öğütme ekipmanının (değirmenin) karakteristiğini vurgulamak için kullanılmaktadır [70].

Enerji kıyaslamaları arasında özellikle yüksek enerjili öğütmede mekanik aktivasyonun bir formu olan plastik deformasyonla oluşturulan enerji önemlidir. Uygulanan temel gerilim tipleri Şekil 3.1 de gösterildiği gibi basma (sıkıştırma), yırtılma (aşındırma), darbe (çarpma) ve darbe (çarpışma) dir.



Şekil 3.1. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri. R1 – basma (sıkıştırma), R2 – yırtılma (aşınma), R3 – darbe (çarpma) ve R4 – darbe (çarpışma). [Taraflı alan değirmen duvarını, kare şarj malzeme kütesini ve küre öğütme ortamı kütesini sembolize etmektedir] [70-75]

Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip yüksek enerjili değirmenlerin kullanımını gerektirir. Yüksek enerjili öğütmede sıkça kullanılan değirmenler Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.2. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri. (A) Bilyalı değirmen, (B) Gezegensel değirmen, (C) Vibrasyonlu değirmen, (D) Atritör – Karıştırıcı bilyalı değirmen, (E) Mil değirmen ve (F) Haddeli değirmen [4, 70-74].

3.2. Mekanokimya

Ostwald adlı bilim insanı, kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle ilgili olarak ortaya aşağıdaki tanımlamayı yapmıştır. “Mekanokimya, mekanik enerjinin

etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir.” Alman bilim insanı Ostwald, mekanokimya terimini 1887 yılındaki çalışmalarında ilk defa kullanan kişidir. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur.

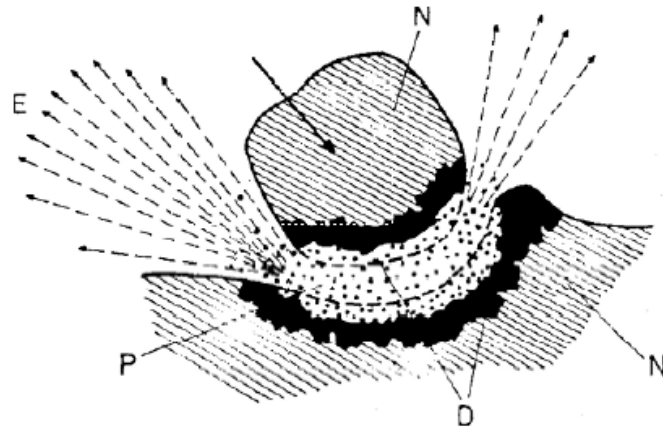
Mekanokimyadaki ortaya konan teoriler;

1. Sıcak nokta (Hot-Spot) teorisi
2. Magma plazma modeli
3. Küresel model
4. Dislokasyon ve fonon teorisi
5. Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi
6. Kinetik model
7. Impulse (tahrik) modeli
8. Enerji denge teorisi
9. Kıyaslama (analogy) teorisi

Sıcak nokta teorisinde, kimyasal reaksiyonların mekaniksel olarak başlamasının sebebinin, $10^{-4} - 10^{-3}$ sn’lik sürtünme prosesiyle yaklaşık $1 \mu\text{m}^2$ lik yüzeylerde 1000 K üzerinde sıcaklıklar oluşabildiğini, bunun da mekaniksel olarak tahrik edilmiş reaksiyonların nedeni olduğu ifade edilmiştir [70].

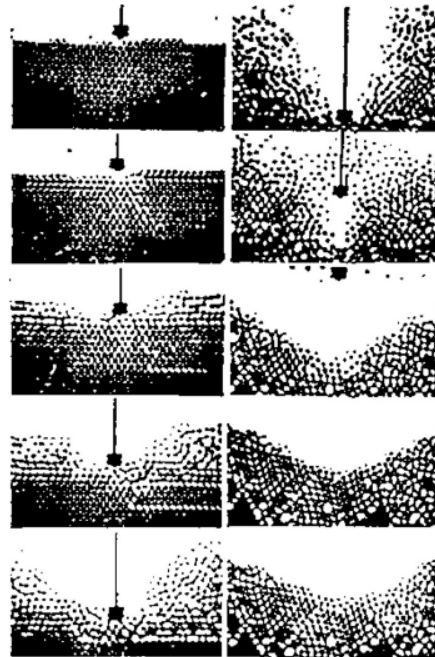
Mekanokimyadaki ilk model olan Magma – Plazma modeli Thiessen ve çalışma arkadaşları tarafından 1967 de ileri sürülmüştür. Bu modele göre çarpışan partiküllerin temas noktasında büyük miktarda enerji serbest kalmaktadır. Bu enerji, katı maddenin oldukça tahrik edilmiş parçacıkların (kısa zaman sürecinde elektron ve fotonlar) emisyonuyla (yayınımı) karakterize edilen özel bir plazmatik halin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 3.3).

Temas halindeki partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz olup lokal sıcaklıklar 10000 K nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, plazmada gerçekleşen reaksiyonları önemli şekilde tahrik edilmiş haldeki partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ayırt etmiştir. Bu düşünce, mekanik aktive edilmiş reaksiyonlarda, reaksiyonların tek bir mekanizmayla gerçekleşmediği gibi önemli bir sonucu ortaya koymaktadır [70-74].



Şekil 3.3. Magma-Plazma modeli (E – exo-elektronlar, N – deforme olmamış katı, P – plazma, D – yüksek deforme olmuş yüzey tabakası) [70-74]

Berlin’de 1983 yılında yapılan ilk mekanokimya konferansında Thiessen isimli bilim insanı, bir küresel modelle darbe geriliminin kademelerini göstermiştir (Şekil 3.4). Bu basitleştirilmiş modelle darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu hal, triboplazma olarak nitelendirilen çok küçük aralıklarla ve çok kısa sürelerle sınırlıdır. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açılarından geliştirilmiştir.



Şekil 3.4. Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri. (aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması) [70,71]

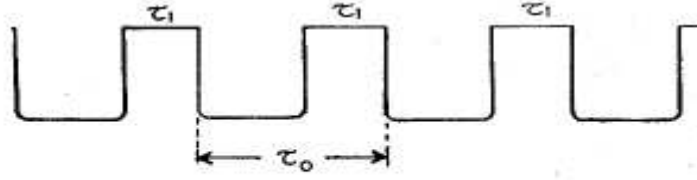
Dislokasyon terorisinde ortaya konan tez, katı maddelere uygulanan mekanik aktivasyonun dislokasyonları arttırdığı, bunların yüzeye doğru geldiği ve sonuçta kimyasal aktivitesi artmış yüzeyler oluştuğudur. Katı maddedeki dislokasyonların hareketi dislokasyonların diğer dislokasyonlarla, hatalarla, katkı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

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

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

Impulse (Tahrik) modelinin dayandığı temel fikir, katı maddeler üzerinde tahrik etkisine sahip olan değirmen bilyalarının katıyla temasta olduğu zamanla reaksiyon kinetiğinin tespit edilmesidir. Bu zaman toplam öğütme zamanından farklıdır ve tahrik esnasında sıcaklık artışıyla bağlantılıdır. Değirmenlerde gerilim alanlarının oluşumu ve gevşemesi, bir katının ardışık mekanik tahriklere maruz kalmasıyla düzenli aralıklarda meydana gelir. Bu tahriklerin şematik sunumu Şekil 3.5 de

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



Şekil 3.5. Mekanik hareketin tahrik karakteri. (tahrikin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi) [70-71]

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

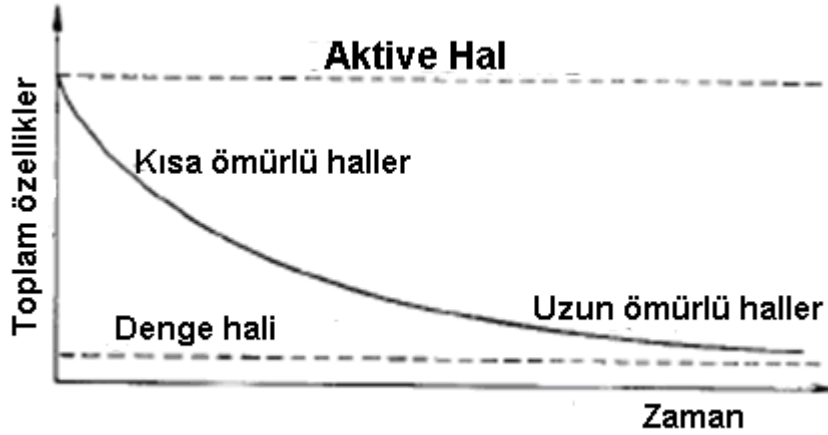
Kıyaslama (Analogy) modeli, değirmendeki enerji transferine dayanmaktadır. Kavram, birçok mineralde deneysel olarak kanıtlanmıştır ve katıların yapısal düzensizliğinin değişen enerjileri için mekanik hareketin bir tanımını kolaylaştırmıştır [70-71].

3.3. Mekanik Aktivasyon

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

Bununla birlikte yapısal gevşeme, mekanik aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Mekanik kuvvetlerin hareketine ara verildikten sonra yavaşça değişim gösteren haller (yapısal hal) Lyachov (1993) tarafından tarif edilmiştir. Bu bilim insanı Şekil 3.6 da

gösterildiği gibi, aktive olmuş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisini ortaya koymuştur. Bu grafikte eğrinin belirli bölümleri farklı karakteristik gevşeme sürelerindeki proseslerle ilişkilidir.



Şekil 3.6. Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi [70,71]

Bu teoriyle gevşeme süresinin karakteristik reaksiyon süresinden daha küçük olduğu haller yoluyla aktive olmuş katıların reaktivitesine etki etme olasılığı bulunmamaktadır. Aksine bazı uzun ömürlü haller (örneğin yüzey alanı) reaksiyon süreci esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon çalışmalarının bir konusu olmalıdır.

Juhasz isimli bilim insanı, mekanik aktivasyon etkisi altındaki proseslerin primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılabilirliğini ifade etmiştir. Primer proses (iç ve yüzey enerjisinin artışı, yüzey alanının artışı, katıların birbirleriyle yapışma enerjisindeki azalış) genellikle maddenin reaktivitesini artırırken, sekonder prosesler (agregasyon, adsorbsiyon, yeniden kristallenme) aktive olmuş sistemlerde spontane olarak meydana gelir ve öğütme esnasında ya da öğütme tamamlandıktan sonra görülebilir[70,71].

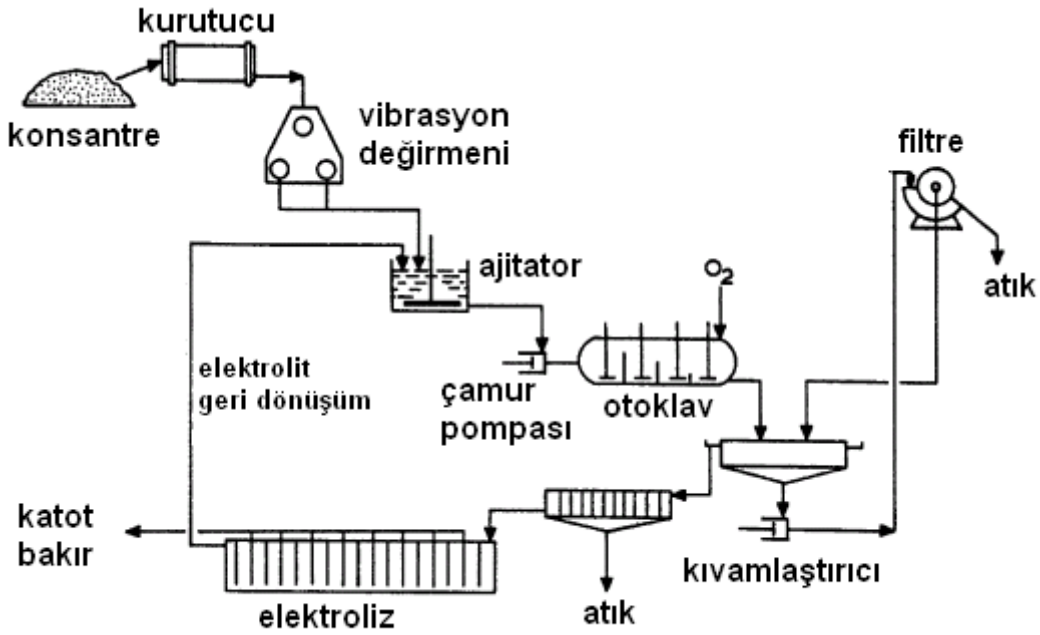
3.4. Mekanik Aktivasyonun Teknolojik Uygulamaları

Reaksiyon sıcaklıklarının düşürülmesi, çözünürlük miktarının ve hızının artırılması, suda çözünebilir maddelerin oluşturulması, daha basit ve daha ekonomik reaktör

gerekliliği ve daha kısa reaksiyon süreleri mekanik aktivasyonun avantajlarından bazılarıdır. Birçok avantaj sunan mekanik aktivasyonun endüstriyel bazdaki uygulamalarının bazıları aşağıda kısaca anlatılmaktadır.

3.4.1. Lurgi - Mitterberg prosesi

Kalkopirit (CuFeS_2) konsantresinin liç işlemi endüstriyel skalada LURGI-MITTERBERG prosesinde test edilmiştir (Şekil 3.7). Kalkopirit, liç edici maddelere karşı oldukça refraktör 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 prosten yüksek operasyon maliyetleri ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle vazgeçilmiştir [70-74].

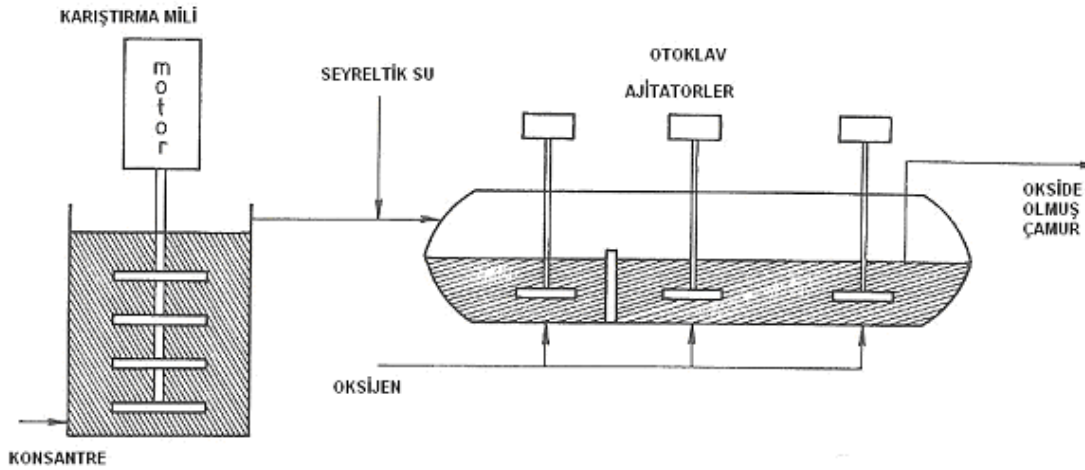


Şekil 3.7. Lurgi-Mitterberg prosesinin akım şeması [70-74, 76]

3.4.2. Activox™ prosesi

Activox prosesi, son yıllarda Avustralya'da sülfürlü cevher konsantrelerinin kavrulması ön işlemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Tipik bir Activox prosesinin

şematik görünümü Şekil 3.8 de verilmiştir. Bu proses, ultra-ince öğütme ve öğütme altında basınçlı oksidasyon olmak üzere iki operasyon ünitesi içermektedir. Mekanik aktivasyon genelde ilk kademe gerçekleşir. İlk kademedan gelen seyreltilmiş çamur, basınçlı oksidasyon işleminin gerçekleştiği otoklav kademesine geçer.



Şekil 3.8. Activox prosesinin şematik görünümü [70-74, 76]

Activox prosesi, pentlandit konsantresinden 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 [70-74].

3.4.3. 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 [70-74].

3.4.4. 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 [70-74].

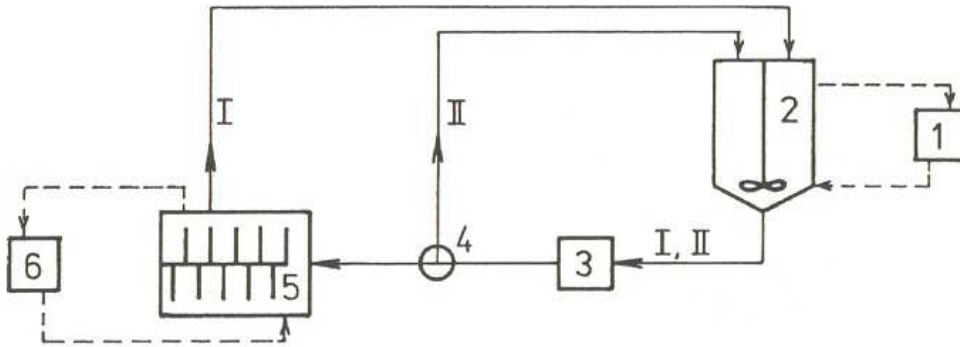
3.4.5. Metprotech prosesi

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 proste 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[70-74].

3.4.6. 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. Krompahy'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 Krompahy'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 çözünen bakır ve demir katı çökeltide kalmaktadır. Asidik oksitleyici liç işlemiyle de bakır ve demir çözeltiliye geçerken antimuan kısmen çözünme göstermiştir. Alkali liğinde 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 skaladaki atritörlerde denenmiştir. Bu proseste kullanılan mekanokimyasal işlemin şeması şekil 3.10 de verilmiştir. Gerçekleştirilen mekanokimyasal işlemler sonrasında tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu Tablo 3.1 de sunulmuştur. Tablodan açıkça görölmektedir ki mekanokimyasal işlem sonrasında konsantredeki antimuan miktarı %1’in oldukça altına inmektedir [70-74,76].



Şekil 3.9. Liç ünitesinin akım şeması. 1-ısıtma, 2-kimyasal reaktör, 3-pompa, 4-valf, 5-atritör, 6-soğutma. (Çalışma rejimleri: I:mekanokimyasal liç, II:kimyasal liç) [70-74,76].

Tablo 3.1. Tetrahedrit konsantresinin kimyasal kompozisyonu [70-74]

Element	% Metal	
	Ham konsantre	Mekanokimyasal işlem görmüş
Cu	27.36	26.00
Sb	15.93	0.25
Fe	14.48	16.46
Bi	0.33	0.33
As	1.02	0.27
Hg	0.74	0.11

3.5. Minerallerin Mekanik Aktivasyonuna Örnek Çalışmalar

Literatürde minerallerin ön işlem olarak mekanik aktivasyonu sonrası katı-sıvı reaksiyonlarına bol miktarda örnek bulunmaktadır. Balaz [77], bazı minerallerin mekanik aktivasyona tabi tutulduktan sonra gerçekleşen yapısal değişimleri ve hidrometalurjik işlemlere etkileri özetlemektedir.

Katı-sıvı reaksiyonlar üzerine mekanik aktivasyonun etkisine örnek olarak Li vd. [78,79], Panzihua ilmenitinin sülfürik asitteki çözünmesi üzerine mekanik aktivasyonun etkisini araştırmışlardır. İlmenit bir gezegensel değirmende, 500 rpm hızda, porselen kap ve 8 mm çaplı bilyeler kullanılarak, bilye/numune ağırlık oranı 1/20 olacak şekilde hem atmosferik hem de vakum altında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik aktivasyon sonrası 500 ml lik bir cam kaptaki 400 ml %50 lik sülfürik asit çözeltisi kullanılarak 4 gram numune liç edilmiştir. Deneysel çalışmalarının sonucunda mekanik aktivasyon işleminin ilmenitin sülfürik asit içindeki çözünürlüğü arttırdığı gözlenmiştir. 60 dakika mekanik aktive edilmiş ilmenitin 100°C de 2 saat liç işlemi sonrasında %82 lik bir çözünme elde edildiği belirtilmektedir.

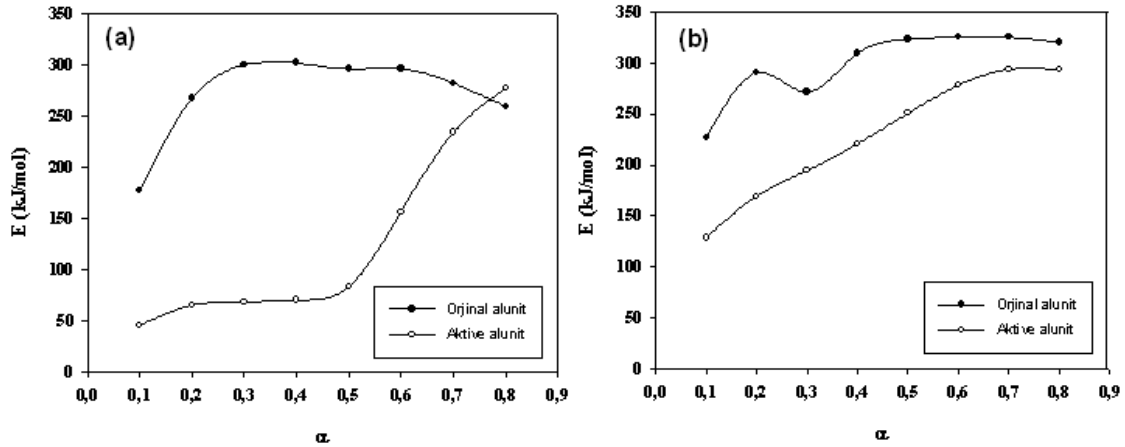
Li vd. [80] bir başka çalışmada da aynı Panzihua ilmeniti sülfürik asitle birlikte kombine öğütme-çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Çözündürme işlemi 1,2 L lik politetrafloroetilen ile yalıtılmış bir kaptaki 4 mm lik cam bilyeler kullanılarak gerçekleştirilmiş olup kaptaki bir ajitatör, kondenser, termokupl monte edilmiş, ısıtma işi yağ banyosu ile sağlanmıştır. Simültane yapılan öğütme işleminin ilmenitin çözünmesini arttırdığı, %50 lik sülfürik asitle 120°C de 2 saatlik işlem sonrasında yaklaşık %80 lik bir çözünme elde edildiği ifade edilmiştir.

Minerallerin dekompozisyonu üzerine örnek olarak, bir grup çalışmada [81-83], orijinal ve 15 dakika mekanik aktive edilmiş alunitin farklı ısıtma hızlarında alınan TG analizinden kinetik inceleme yapılmıştır. Ozawa yöntemine göre yapılan kinetik incelemede mekanik aktivasyon işleminin, alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjilerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 3.2. Ozawa metoduna göre elde edilen orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin termal dekompozisyonuna ait aktivasyon enerjileri [81-83]

α	Dehidratasyon		Desülfatasyon	
	Orijinal alunit	Mekanik aktive edilmiş alunit	Orijinal alunit	Mekanik aktive edilmiş alunit
	E (kJ/mol)		E (kJ/mol)	
0,1	177,3	45,67	226,3	128,89
0,2	267,4	65,36	290,7	169,32
0,3	300,1	68,11	271,3	194,72
0,4	302,0	70,44	309,8	220,80
0,5	296,1	83,12	323,4	250,94
0,6	296,1	156,63	325,6	278,32
0,7	281,9	233,95	325,3	293,85
0,8	259,4	277,24	320,3	293,90

Ozawa metodu gözönüne alınarak, orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin dehidratasyon ve desülfatasyon reaksiyonlarının reaksiyon gerçekleşme oranları ile aktivasyon enerjilerindeki değişimler karşılaştırmalı olarak Tablo 3.2 ve Şekil 3.10 (a ve b) de verilmiştir.



Şekil 3.10. Ozawa metoduna göre orijinal ve mekanik aktive edilmiş alunitin (a) dehidratasyonunun ve (b) desülfatasyonunun aktivasyon enerjisindeki değişim [81-83]

Şekilden görülmektedir ki mekanik aktivasyon işlemi aktivasyon enerjisindeki değerlerde oldukça etkili olmuştur. Alunit cevherinin kısmen de olsa amorflaşması, özellikle dehidratasyon kademesini gerekenden daha erken sıcaklıklarda başlatmakta, bu reaksiyon için gereken aktivasyon enerjisi ise düşmektedir. Amorflaşmanın %100

oranında olmaması, daha ileri derecedeki reaksiyon kademesinde aynı aktivasyon enerjisi değerlerini gösterdiği ifade edilmiştir [81-83].

Bir başka dekompozisyon çalışmasında, Ghasri-Khouzani vd. [84] aluminyum sülfatın yapısı ve dekompozisyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemişlerdir. Yüksek enerjili öğütme esnasında aluminyum sülfatın yapısında bir değişim gözlenmediği, buna karşılık aluminyum sülfatın dekompozisyona başlama sıcaklığının 1200°C den 5 saatlik yüksek enerjili öğütme sonrası 1030°C sıcaklığına kadar düştüğünü termal analiz çalışmaları sonucu ortaya koymuşlardır. Bunun nedeninin de mekanik aktivasyonla yapısal bozunmaların ve yüzey alanının artması olarak ifade etmişlerdir.

Katı-katı reaksiyonları üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Örnek olarak, Welham [85] mangan cevherinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktivasyonla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek redüksiyon hızlarının sağlandığını ifade etmişlerdir.

Erdemoğlu da [86], selestit mineralinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktive edilmemiş Selestit – kok karışımının 700-1200°C sıcaklık aralığındaki kavurma sonrasında %40-50 aralığında bir ağırlık kaybı söz konusu olurken, mekanik aktivasyona tabi tutulması sonrasında 500°C deki kavurma sonrasında aynı aralıkta ağırlık kaybı elde edilmiştir.

Karbasi vd [87], mekanik aktive edilmiş hematit – karbon – bakır karışımının karbotermik redüksiyonunu çalışmıştır. 1000-1100°C aralığında gerçekleşen redüksiyonun, mekanik aktivasyon sonrasında redüksiyon sıcaklığının 200°C den fazla düştüğünü ortaya koymuşlardır.

Sonuç olarak, mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal işlemler sadece ekstraktif metalurjide değil, ayrıca malzeme biliminde, seramik sistemlerinde, kömür endüstrisinde, inşaat sektöründe, ziraatta, kozmetikte ve atıkların işlenmesinde kullanılmaya başlanmış ve bu konularda araştırmalar yapıla gelmiştir [76].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kromit Konsantresinin Temini

Dünya Kromit üretiminde %5,9'luk payı olan Türkiye Kromitlerinin %13'ü Bursa yöresinden çıkarılmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak kromit konsantresi, Bursa-Orhaneli bölgesindeki Şetat Madencilik tarafından çıkarılıp cevher zenginleştirme işlemi sonrası elde edilen konsantredir. Numune Şetat Madenciliğın stok sahasından stoğu temsil edecek şekilde çeşitli bölgelerden alınarak homojen olacak şekilde karıştırılmıştır.



Şekil 4.1. Şetat Madenciliğın cevher zenginleştirme sonrası konsantre stok sahası

4.2. Kromit Konsantresinin Karakterizasyonu

4.2.1. XRF Analizi

Laboratuarda mevcut bulunan Bursa bölgesi kromit konsantresinin kimyasal analizi XRF yöntemi ile Kütahya Porselen’de yapılmıştır. Analiz Spectro XLab 2000 cihazında yapılmıştır.

4.2.2. XRD Analizi

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.

4.2.3. SEM Analizi

Numunelerin SEM görüntüleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır.

4.2.4. BET Analizi

Numunelerin yüzey alanı analizleri (BET Analizi) Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde Gemini 2360 Sorpsiyon Cihazı (Micromerits, USA) ile düşük sıcaklık azot adsorbsiyon metoduyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.5. Termal Analiz (TG/DTA)

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, 1300°C ye kadar argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

4.3. Kromit Konsantresinin Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

4.3.1. Kromit konsantresinin mekanik aktivasyonu

Kromit konsantresi Şekil 4.2’de gösterilen gezegensel değirmende sırasıyla 15, 30, 60, 120 ve 240 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. 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 4.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen

4.3.2. Kromit-Soda karışımının birlikte mekanik aktivasyonu

Kromitin soda ile kavruarak kromata dönüşüm verimine, kromitin soda ile birlikte mekanik aktivasyonun etkisini incelemek amaçlanmıştır. Bu kapsamda orijinal kromit konsantresi soda ile birlikte ½ oranında harmanlanarak 30, 60 ve 120 dakika süreyle bir gezegensel değirmende mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler Şekil 4.2 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.

4.4. Mekanik Aktive Edilmiş Numunelerin Karakterizasyonu

4.4.1. XRD Analizi

Mekanik aktive edilmiş 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.

4.4.2. SEM Analizi

Mekanik aktive edilmiş numunelerin SEM görüntüleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır.

4.4.3. BET Analizi

Mekanik aktive edilmiş numunelerin yüzey alanı analizleri (BET Analizi) Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Gemini 2360 Sorpsiyon Cihazı (Micromerits, USA) ile düşük sıcaklık azot adsorbsiyon metoduyla gerçekleştirilmiştir.

4.4.4. Amorflaşma yüzdesinin tespiti

XRD analizinden yola çıkılarak yapıdaki amorflaşma yüzdeleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Mekanik aktive edilmiş kromitin Amorflaşma Derecesi (%A), literatürde ifade edildiği şekilde [39] kromitin (burada donatit fazının) en yüksek 6 pikinin göz önüne alınmasıyla aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_X}{B_X \cdot I_0} \right) \cdot 100 \quad (4-1)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş mineralin integral şiddeti (pikin alanı), B_0 ise aktive edilmemiş pikin difraksiyon pikinin background değeridir. I_X ve B_X değerleri ise mekanik aktive edilmiş mineralin benzer değerleridir.

4.5. Kromitin Soda Kavurması Çalışmaları

Tek başına kromitin mekanik aktive edildiği, sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalarda; kromit/soda oranı 1:2 olarak alınmış, 6 gramlık karışım nikel kroze içerisinde muffel tipi fırında 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 °C sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kromit+soda karışımının birlikte mekanik aktive edildiği birlikte aktivasyonun etkisinin incelendiği çalışmalarda; kromit/soda oranı 1:2 olan karışımdan 6 gramlık numuneler nikel kroze içerisinde muffel tipi fırında 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 °C sıcaklıklarda iki saat süre ile kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kromit/soda oranı etkisinin incelendiği diğer çalışmalarda tek başına mekanik olarak aktive edilmiş kromit 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 kromit/soda oranlarında karıştırılmış, nikel kroze içerisinde, muffel tipi fırında çeşitli sıcaklıklarda 2 saat süre ile kavurma işlemine tabi tutulmuştur.

4.6. Liç İşlemleri

Kavurma işlemine tabi tutulmuş numuneler nikel krozedden çıkarıldıktan sonra 500 mL lik cam beherde 250 mL su ilave edilip manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak oda sıcaklığında yarım saat süre ile liç edilmişlerdir.

4.7. Çözeltide Krom Analizi

Liç işleminden elde edilen çözülden 10 mL Numune alınmış ve 200 mL su ile seyreltilmiştir. Numuneye titrasyon öncesinde 20 ml 1:1 oranında H_2SO_4 , 5 mL H_3PO_4 ve 2-3 damla sodyum difenilamin sülfonat indikatörü ilave edilmiştir. Bu analizde kullanılan sodyum difenilamin sülfonat indikatörü, 1 g sodyum difenilamin sülfatın 100 ml H_2SO_4 içerisinde çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Sonuç olarak çözelti, ferro amonyum sülfat, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, çözeltisi ile renk mordan yeşile dönünceye kadar titre edilmiştir. Ferro amonyum sülfat çözeltisi, 33,316 g ferro amonyum sülfatın suda çözündürülerek, 2 mL H_2SO_4 ilavesi ve bir litreye seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Renk dönüşümünün gerçekleştiği andaki sarfedilen ferro amonyum sülfat çözelti miktarından % Cr_2O_3 miktarı hesaplanmıştır [88].

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

5.1. Konsantrein Karakterizasyonu

5.1.1. XRF analizi

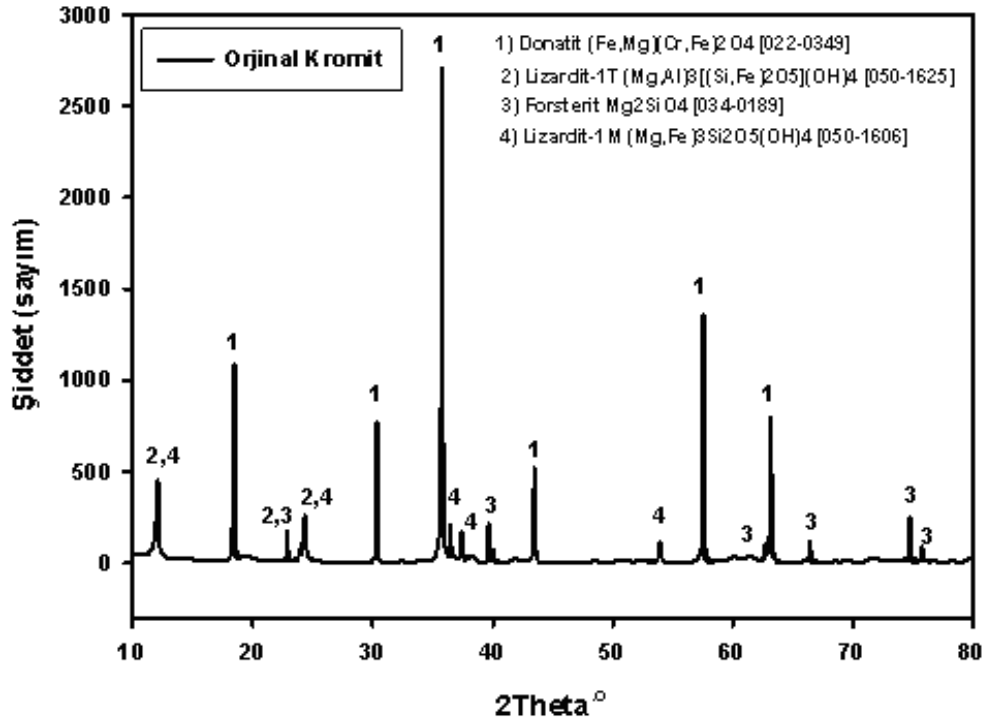
Bursa bölgesi kromit konsantresinin XRF ile tespit edilen kimyasal analizi Tablo 5.1 de verilmiştir. Cr/Fe oranının da 2,17 olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 5.1. Bursa bölgesi kromit konsantresinin XRF analizi

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

5.1.2. XRD analizi

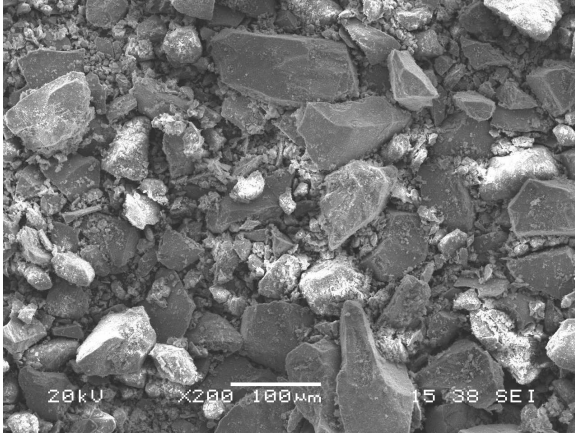
Şekil 5.1 den görüleceği üzere orijinal kromit konsantresinde ana yapı donatit'tir. Donatit, kromit ile manyetit birlikte bulunduğu yapıya verilen addır. Diğer faz yapılarının da az miktarlarda Lizardit ve Forsteritten oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Orijinal kromitin X-ışını difraksiyon paterni

5.1.3. SEM analizi

Orijinal kromit konsantresine ait X200 ve X500 büyütme SEM görüntüleri Şekil 5.2 de, verilmiştir. Şekil 5.2 de -100 µm toz boyutuna sahip orijinal kromit konsantresinin SEM görüntüleri verilmiştir. 10-100 µm boyutlarında keskin köşeli partiküllerin ağırlıkta olduğu görülmektedir.

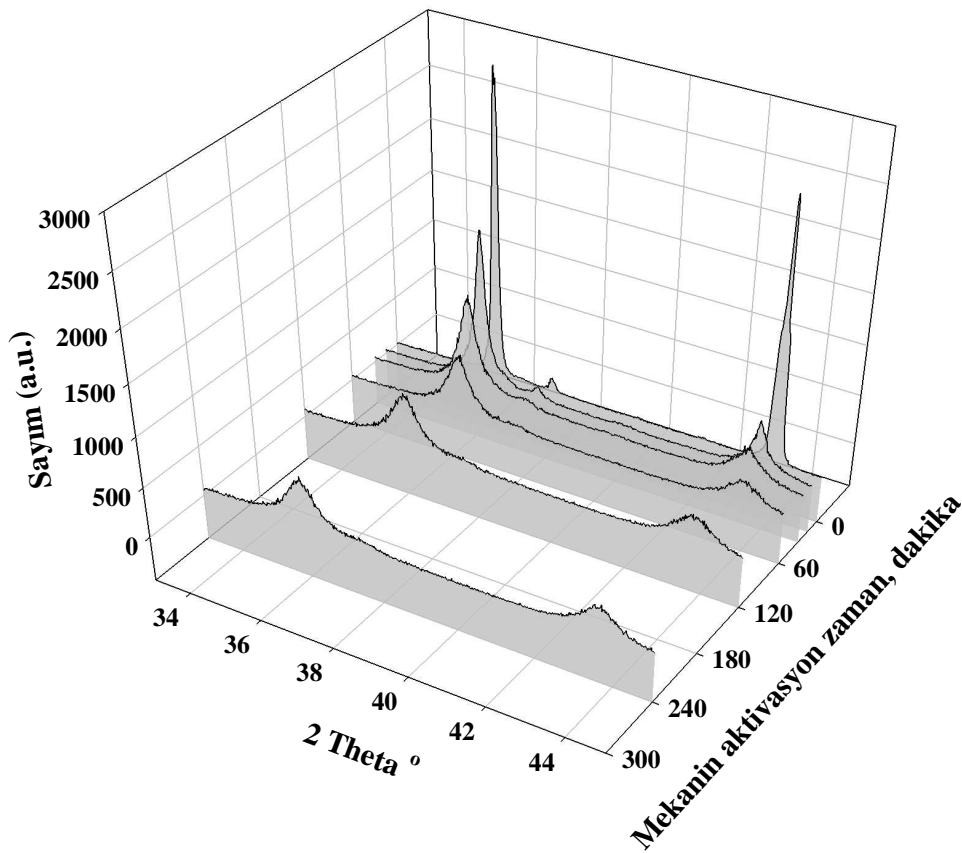


Şekil 5.2. Orijinal kromit konsantresinin X500 büyütmedeki SEM görüntüsü

5.2. Mekanik Aktivasyonun Kromit Yapısına Etkileri

5.2.1. XRD analizi

Orijinal kromitle birlikte 15, 30, 60, 120 ve 240 dakika sürelerle mekanik aktive edilmiş numunelerin X-Işınları difraksiyon analizi Şekil 5.3 de verilmiştir. Şekil 5.1 den görüleceği üzere orijinal kromit konsantresinde ana yapı donatit'tir. Donatit, kromit ile manyetitin birlikte bulunduğu yapıya verilen addır. Diğer faz yapılarının da az miktarlarda Lizardit ve Forsteritten oluştuğu tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında lizardit ve forsterit fazları kaybolurken donatitin pik boylarında ise azalma görülmüştür. Bu durum, yapıda mekanik aktivasyon süresi arttıkça amorflaşmanın arttığını göstermektedir. Şekil 5.3 deki pik şiddetlerinin değişimi; 15 dakikalık aktivasyon süresinde pik şiddetlerinin yaklaşık yarıya indiğini, 60 dakikalık aktivasyon süresinde ise amorflaşmanın hemen-hemen tamamlandığını ve 60 ile 240 dakika arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir.

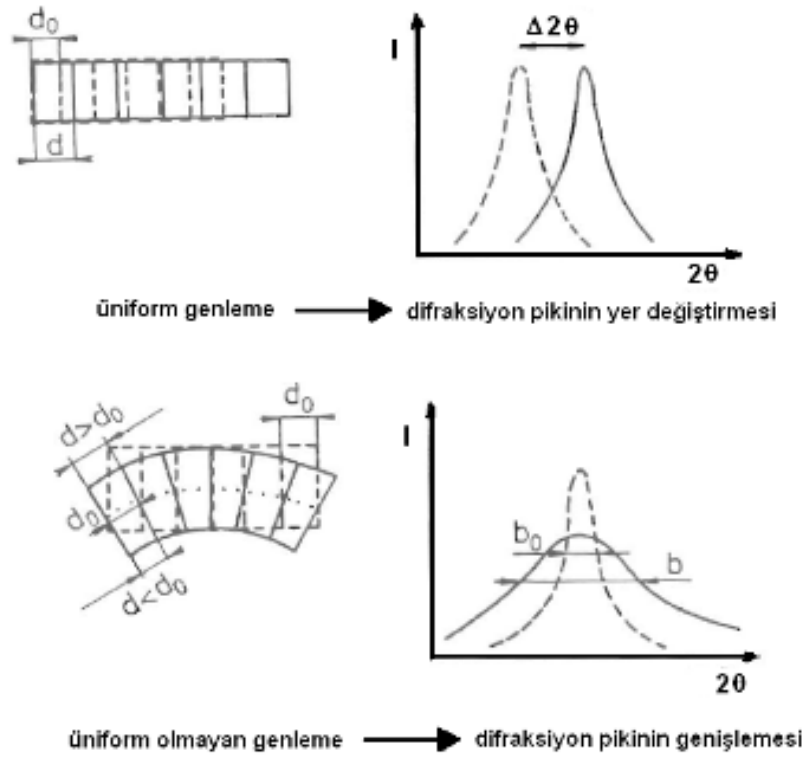


Şekil 5.3. Orjinale birlikte farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit konsantresinin X-Işını Difraksiyon analizleri.

Tromans ve Meech mekanik aktivasyon işleminin çok sayıda dislokasyon oluşumuna neden olduğunu ve 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 [88,89].

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 5.4'de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir.



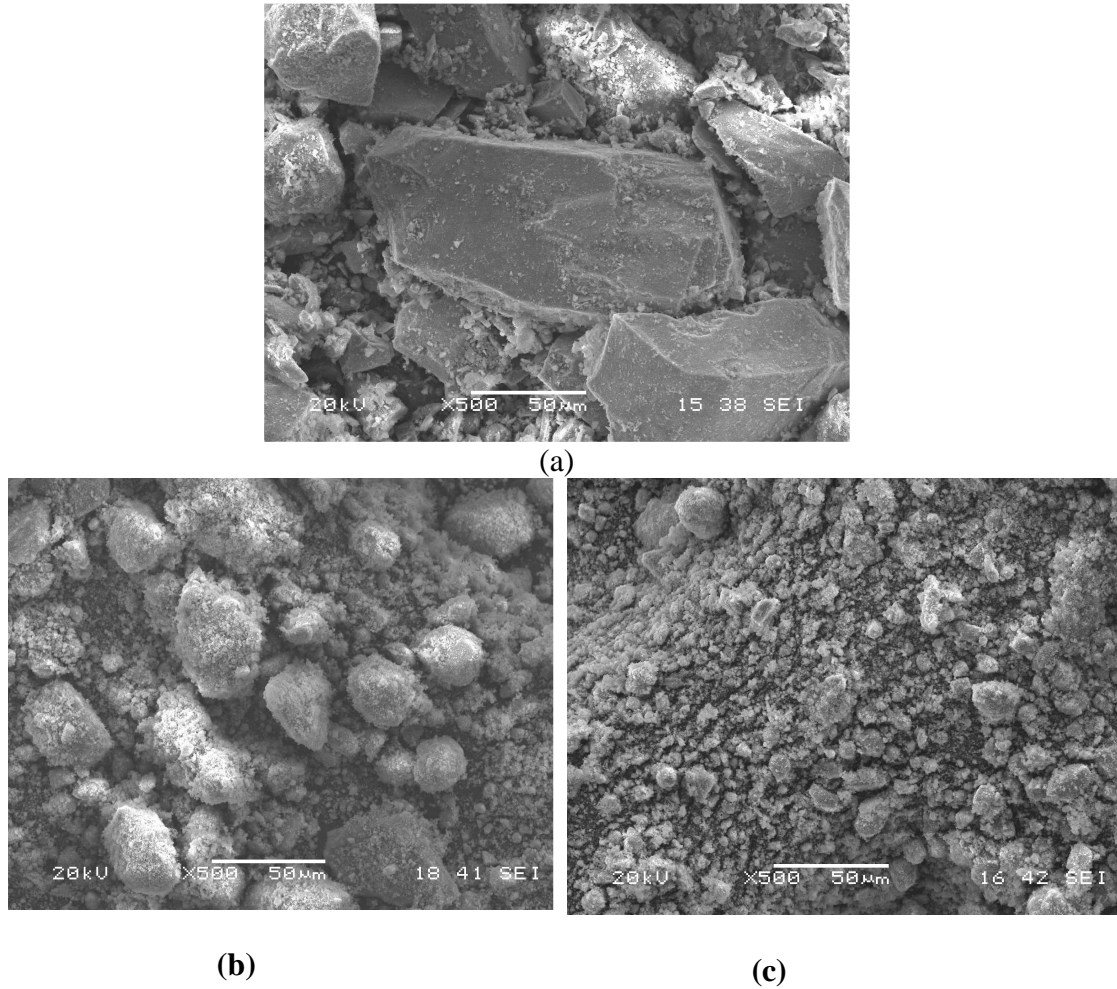
Şekil 5.4. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi [70]

Şekil 5.4'den görüleceği üzere, difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen ünlform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme ünlform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir.

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 [70].

5.2.2. SEM/EDS analizi

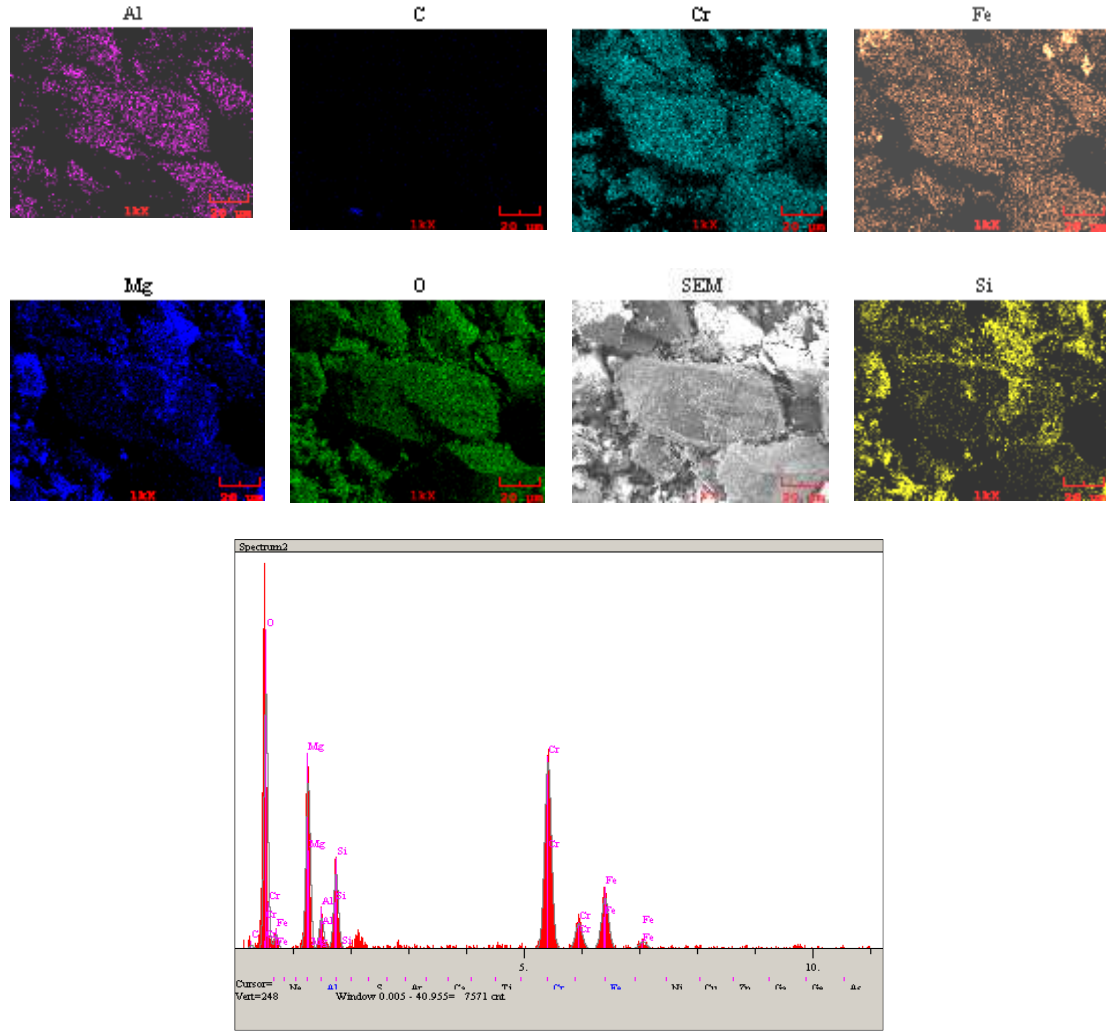
Orijinal 30 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantrelerinin X500 büyütmedeki SEM görüntüleri ise Şekil 5.5 de verilmiştir.



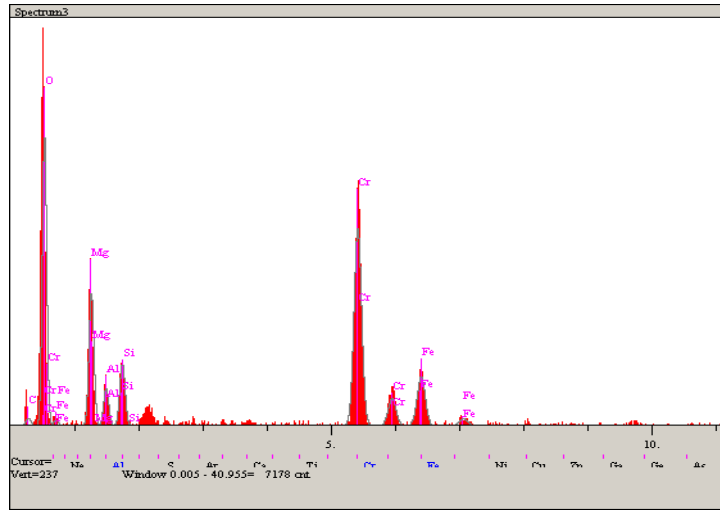
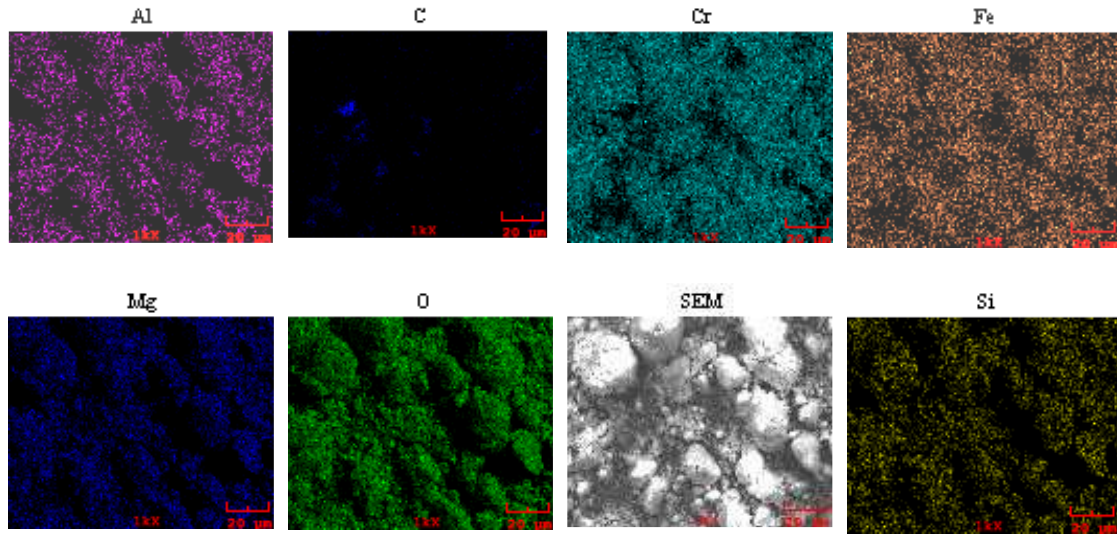
Şekil 5.5. (a) Orijinal (b) 30 dakika ve (c) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantresinin SEM görüntüleri

Şekil 5.5 de ise aktive edilmiş kromit konsantresinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.5(a) da orijinal 5.5(b) de 30 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş numunelerin SEM görüntülerinde toz boyutunun 50 mikronun altına düştüğü görülmektedir. Şekil 5.5(c) de ise 120 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş numunede en büyük partiküllerin 10 µm den küçük olduğu ve ağırlıklı olarak mikron-altı partiküllerin aglomere oldukları görülmektedir.

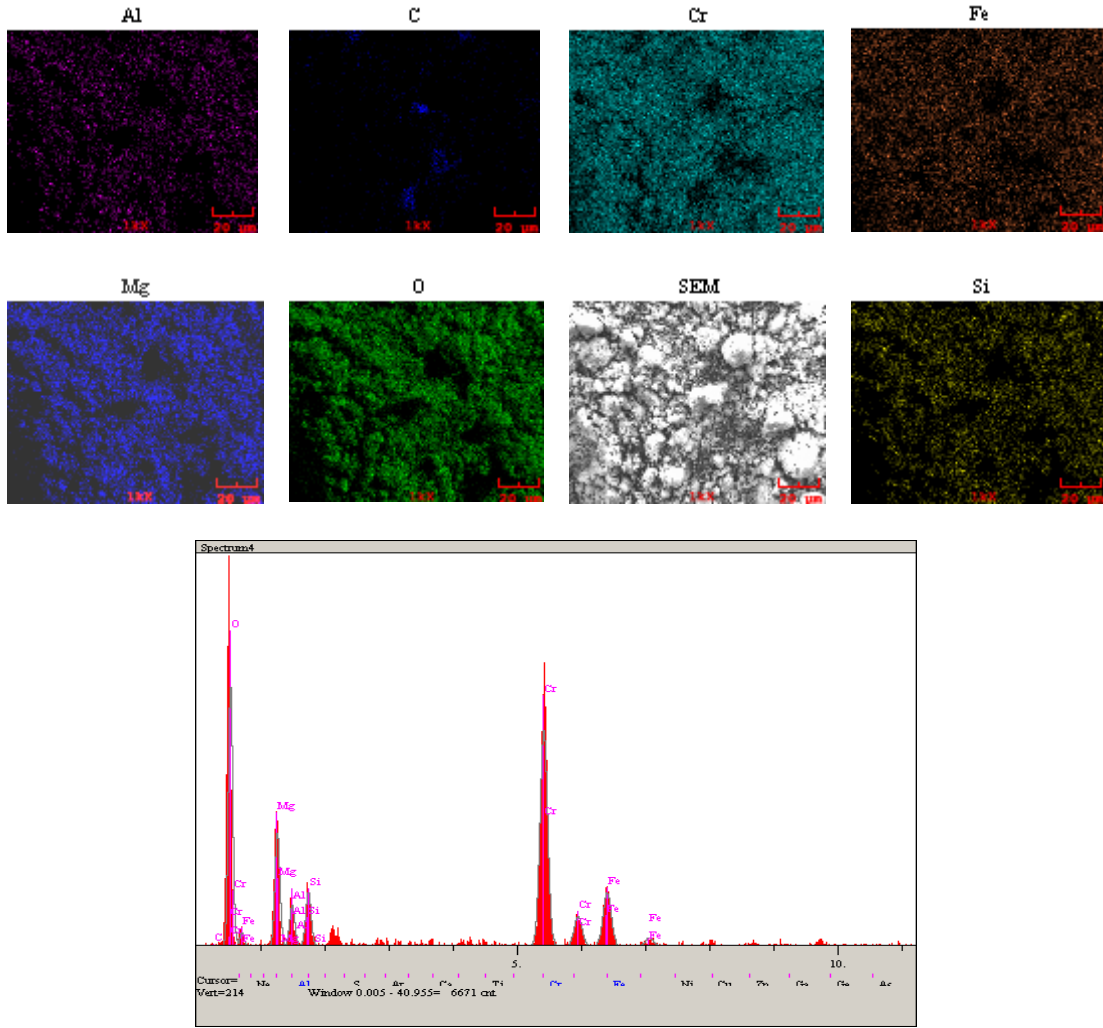
Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8 de sırasıyla orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromit konsantrelerinin EDS analizleri ve mapping (haritalama) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.6. Orijinal kromitin EDS-Mapping görüntü analizleri



Şekil 5.7. 30 dakika süre ile aktive edilmiş kromitin EDS-Mapping görüntü analizleri

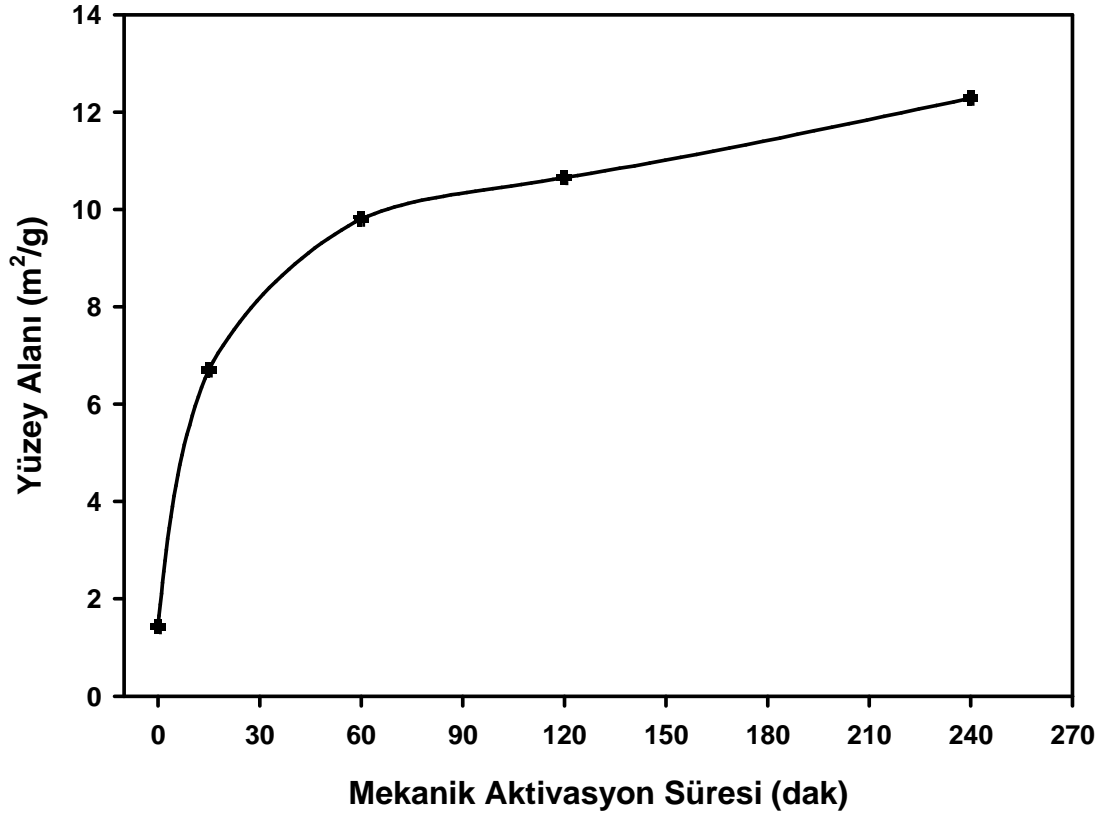


Şekil 5.8. 120 dakika süre ile aktive edilmiş kromitin EDS-Mapping görüntü analizleri.

5.2.3. BET analizi

Orjinal, 15, 60, 120 ve 240 dakika süreyle mekanik aktive edilmiş kromit numunelerin yüzey alanı analiz sonuçları Şekil 5.9 da verilmiştir.

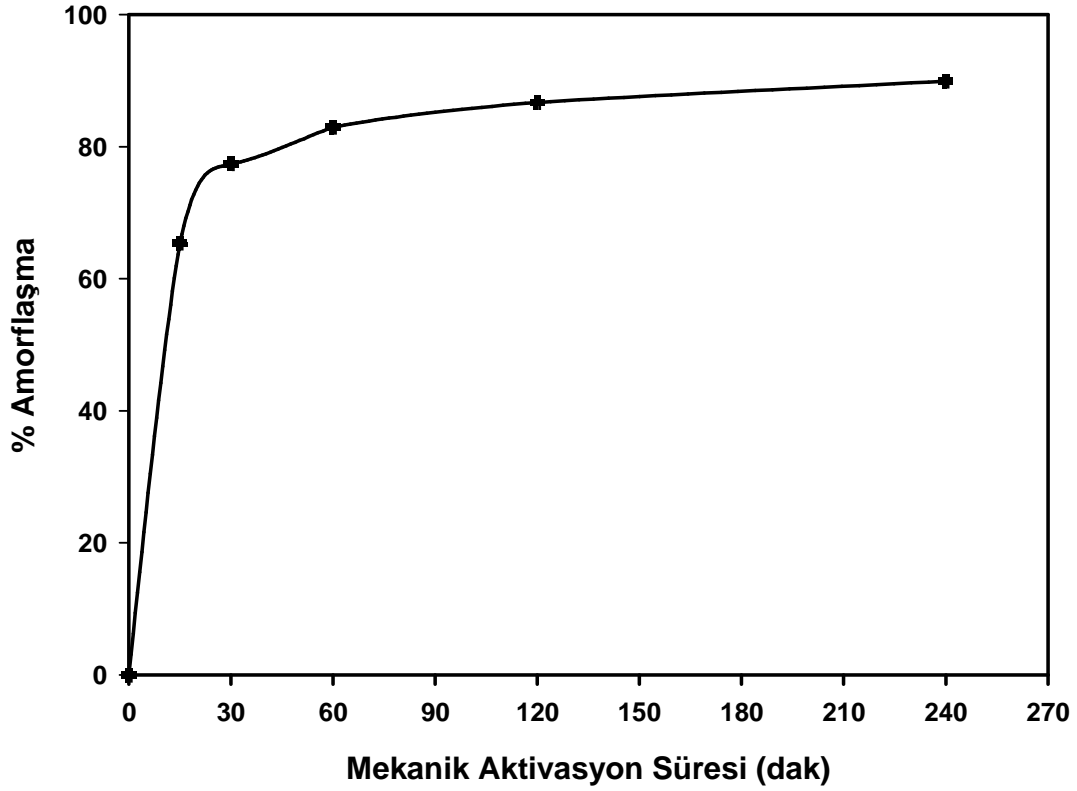
Orijinal kromit numunesinin yüzey alanı $1,42 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilirken bu değer 15 dakikalık mekanik aktivasyon işlemi sonunda $6,71 \text{ m}^2/\text{g}$, 60 dakika sonunda $9,81 \text{ m}^2/\text{g}$, 120 dakika sonunda $10,66 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 240 dakika sonunda da $12,29 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaşmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere mekanik aktivasyonla birlikte kromit konsantrasyonunun yüzey alanı artmaktadır. Bu durum kromitin reaksiyona girme kabiliyetini kinetik açıdan arttıracığı ortadadır.



Şekil 5.9. Mekanik aktivasyon süresine bağlı olarak kromit konsantresinin yüzey alanı değişimi

5.2.4. Amorflaşma yüzdesi tayini

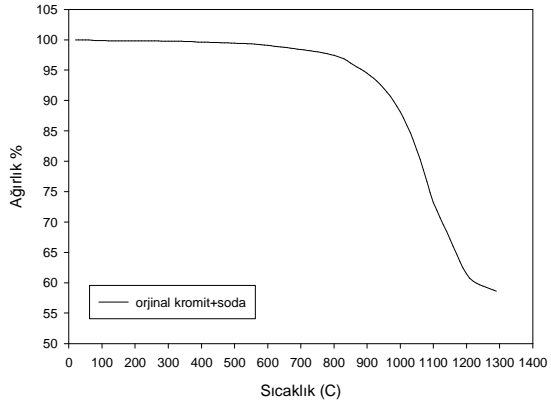
Orijinal, 15, 30, 60, 120, 240 dakika süre ile mekanik aktive edilmiş kromit numunelerinin amorflaşma değerleri Şekil 5.10 da verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, 15 dakika mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık %65, 30 dakika sonunda %77,4, 60 dakika sonunda yaklaşık %83, 120 dakika sonunda % 86,7 ve 240 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda yaklaşık %88 lik amorflaşma gerçekleştiği tespit edilmiştir.



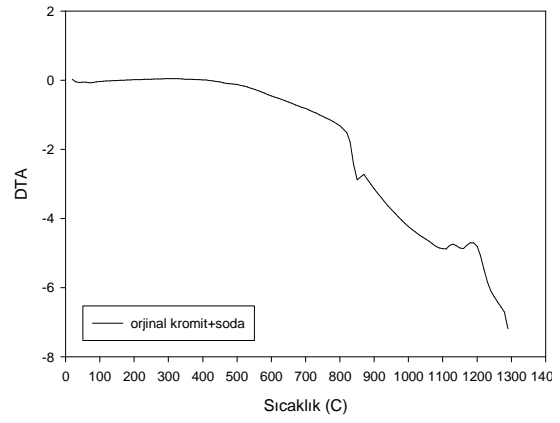
Şekil 5.10. Mekanik aktivasyonla kromit yapısındaki % amorflaşma değerleri

5.2.5. Termal analiz

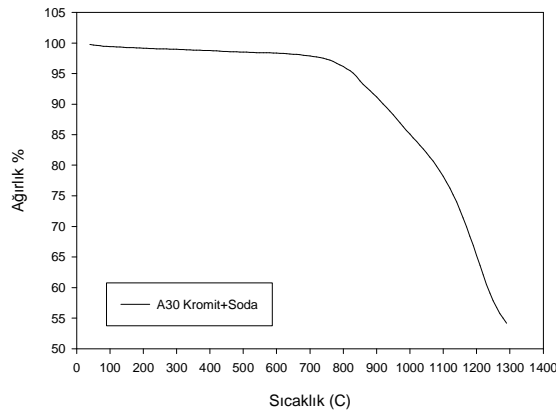
Şekil 5.11 (a ve b) de orijinal kromit ve soda karışımının 1300°C ye kadar 10°C/dak ısıtma hızıyla alınmış TG ve DTA analizi, Şekil 5.11 (c ve d) de 30 dakika ve Şekil 5.11 (e ve f) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda ile birlikte alınmış TG ve DTA analizleri görülmektedir. Şekil 5.11 de gözlenen yüksek orandaki ağırlık değişimleri, sodanın parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Şekildeki endotermik pikler bu olayı göstermektedir.



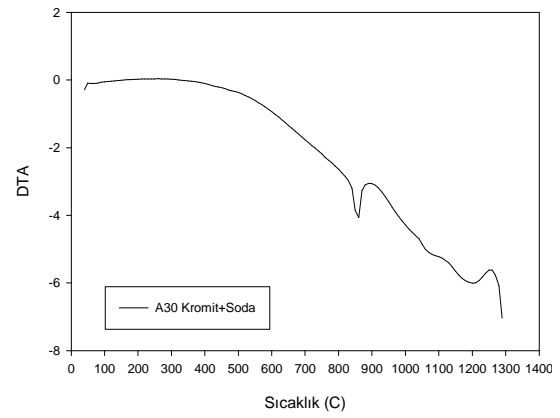
(a)



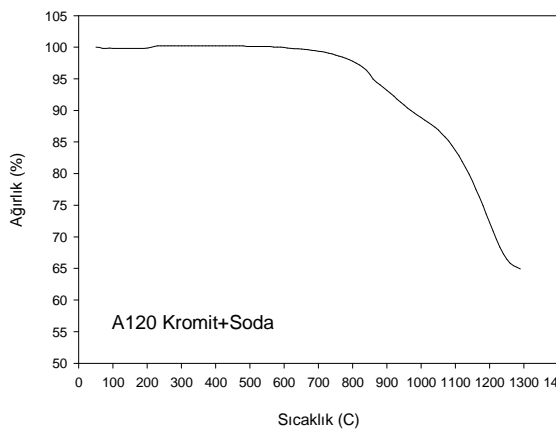
(b)



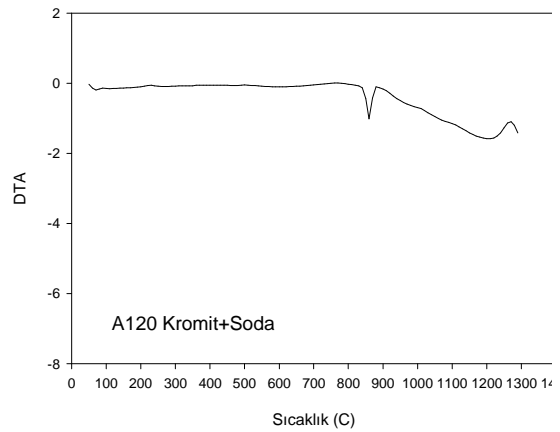
(c)



(d)



(e)



(f)

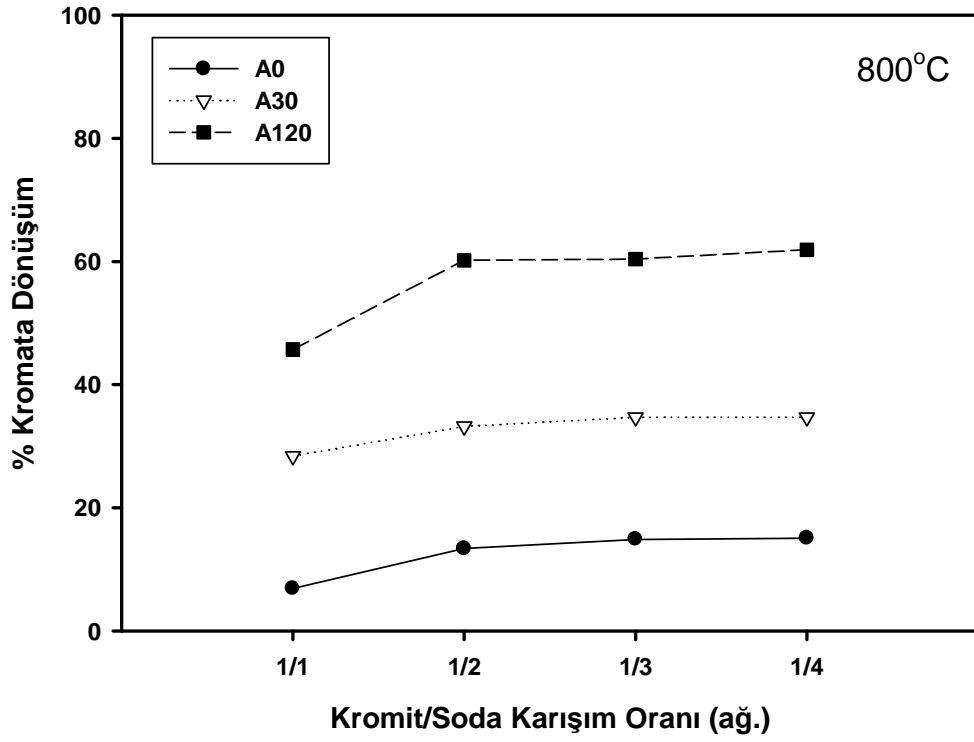
Şekil 5.11. (a-b) Orijinal kromit+soda, (c-d) 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+soda ve (e-f) 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+soda numunelerinin termal analizleri

5.3. Soda Kavurması Çalışmaları

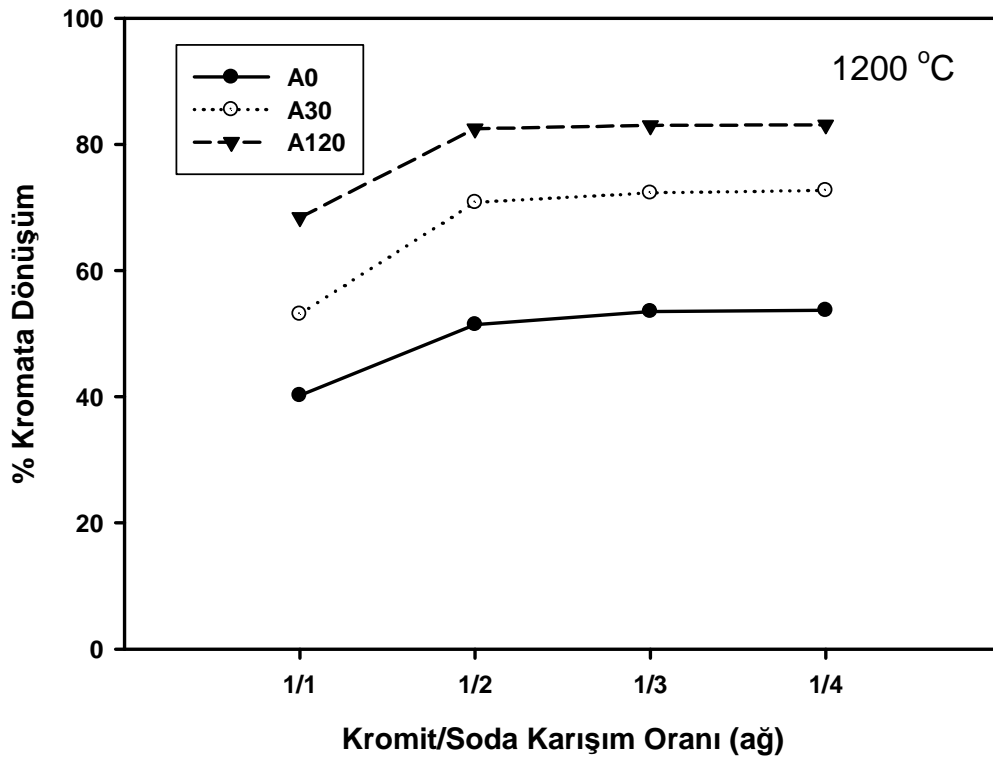
5.3.1. Kromit/Soda karışım oranının etkisi

Şekil 5.12 den görüleceği üzere aktive edilmemiş kromitin ağırlıkça 1/1 oranında soda ile karışımının 800°C deki kavurma işlemi sonrasında %6,9'lük bir kromata dönüşüm sağlanırken bu karışım oranını arttırmanın dönüşüm verimini en fazla %15,1'e çıkardığı görülmüştür. 30 ve 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromit konsantreleri için elde edilen kromata dönüşüm rakamları aktive edilmemiş olan karışıma göre dikkate değer artışlar ortaya koymuştur. Örnek olarak 1/2 kromit/soda karışımında 30 dakikalık aktivasyona uğramış numunede %33,2'lik kromata dönüşüm sağlanmış, 120 dakikalık aktivasyona uğratılmış numunede bu değer %60,2'lik rakama çıkmıştır. Kromit/soda karışım oranının 1/4 olduğu durumda da kromata dönüşüm rakamları 30 dakikalık aktivasyona uğramış numunede %34,7'ye, 120 dakika aktivasyona uğramış numunede de %61,9'a çıkmıştır. Bununla beraber 1/2, 1/3, 1/4 kromit/soda oranlarında yapılan deneylerde kromata dönüşüm yüzdeleri birbirine çok yakındır ve 1/1 oranında yapılan çalışmalara göre bir miktar yüksektir. Bu durum reaksiyon için 1/2 kromit/soda oranın yeterli olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.13 den görüleceği üzere mekanik aktive edilmemiş kromit için kromit/soda karışım oranı 1/1 iken yaklaşık %40 lık kromata dönüşüm sağlanırken, karışım oranı 1/2 olduğunda bu dönüşüm %53'e ulaşmakta, oran 1/4'e çıkarıldığında %58'e çıkmaktadır. 30 dakika ile 120 dakika mekanik aktivasyona uğramış kromitin soda ile 1200°C deki kavurmalarında birbirine yakın kromata dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Bu değerler 1/2 kromit/soda karışım oranlarında 30 dakika aktive edilen numunede %70, 120 dakika aktive edilen numunede ise %82 olarak gerçekleşmiştir. Kromit/soda karışım oranının 1/4'e arttırılması ile bu rakamlar sırasıyla %72 ile %83 değerlerine çıkmıştır.



Şekil 5.12. 800°C de kromit/soda karışım oranının kromat oluşumuna etkisi



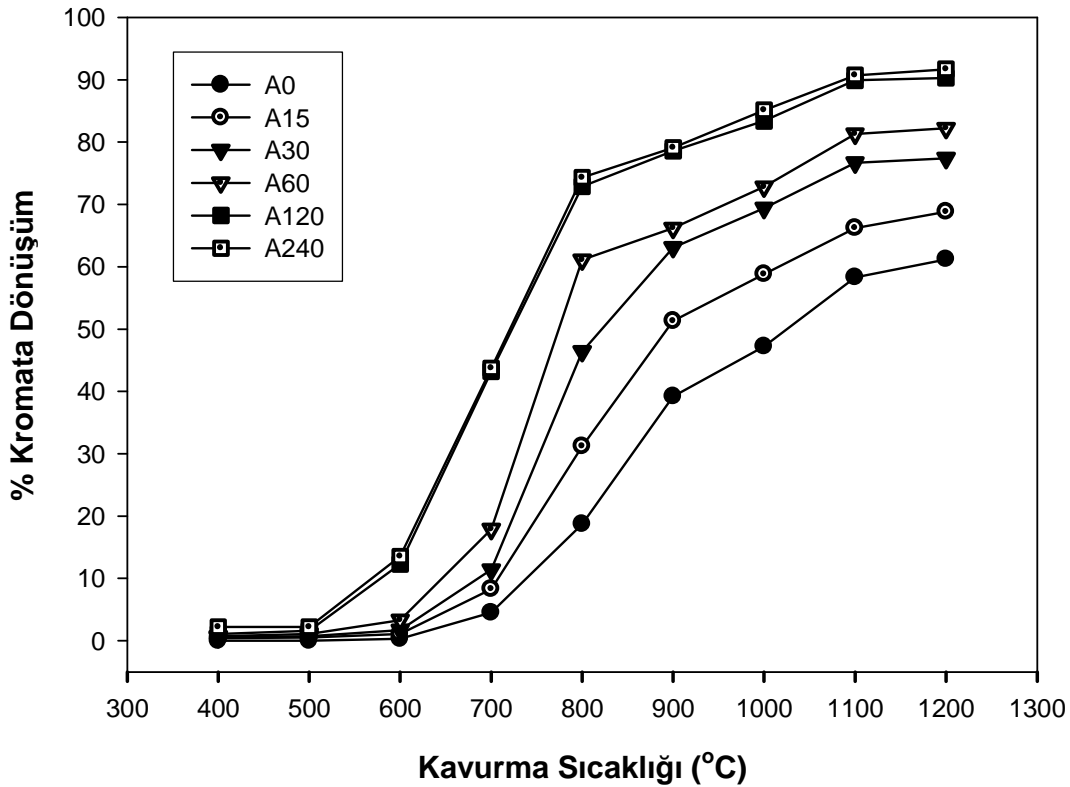
Şekil 5.13. 1200°C de kromit/soda karışım oranının kromat oluşumuna etkisi

Genel olarak kromit/soda oranını 1/2 de tutarak yeterli kromata dönüşüm miktarlarına ulaşılabilir. Ancak kavurma sıcaklığının da mekanik aktivasyon gibi çok etkili olduğu Şekil 5.12 ve Şekil 5.13 den açıkça görülmektedir.

5.3.2. Mekanik aktivasyonun kavurma sıcaklığına etkisi

Şekil 5.14 den gözleneceği üzere 400 ve 500°C de yapılan kavurma reaksiyonlarında kromata dönüşüm gerçekleşmemiş, 600°C deki kavurma reaksiyonu sonrasında da %5 ler seviyesinde kromata dönüşüm elde edilmiştir. 700°C den itibaren, özellikle mekanik aktive edilmiş kromitin soda ile kavurmasında kromata dönüşümler saptanmıştır. Bu sıcaklıkta mekanik aktivasyonun etkisi bariz bir şekilde gözlenmektedir. Örneğin mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmamış kromitten yaklaşık %2 lik bir kromata dönüşüm gerçekleşirken bu değer 60 dakikalık mekanik aktivasyon işlemine uğratılmış kromitten yaklaşık %12 lik kromata dönüşüm gerçekleşmekte, 240 dakikalık mekanik aktivasyona uğramış numunede ise yaklaşık %45 lik kromata dönüşüm tespit edilmiştir.

Kavurma sıcaklığı arttıkça kromata dönüşüm miktarları da artmıştır. Mekanik aktivasyona uğramamış kromitin 1100°C de soda ile kavurma sonrasında yaklaşık %57 lik bir kromata dönüşüm sağlanırken bu değer, örnek olarak 15 dakikalık mekanik aktivasyona uğramış numunede yaklaşık %65'e, 240 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra ise yaklaşık %90 değerine ulaşmaktadır.

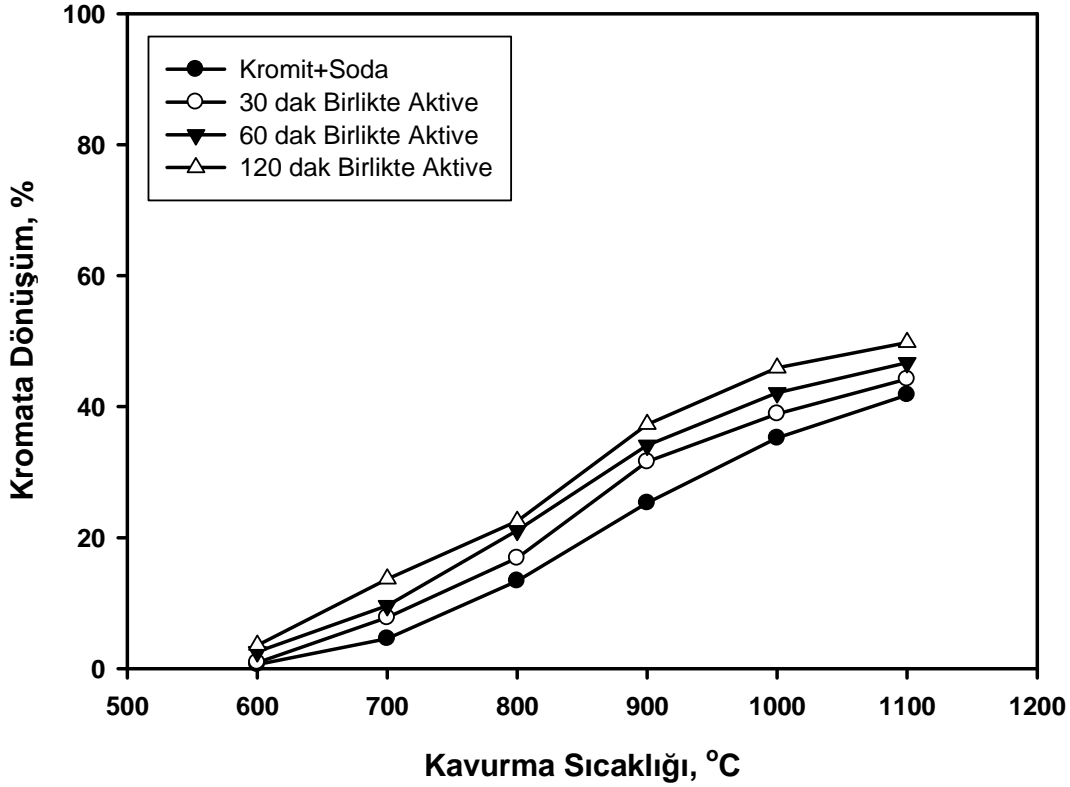


Şekil 5.14. Mekanik aktivasyon ve kavurma sıcaklığının kromat oluşumuna etkisi, $t_{kav}=2$ h

Sonuç olarak, kavurma sıcaklığının kromitin soda ile kavurması ile kromat oluşumuna etkili olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber mekanik aktivasyon işleminin de kromata dönüşüm sıcaklığını düşürdüğü, ilave olarak yüksek sıcaklıklarda (1100°C gibi) kromata dönüşüm miktarlarının ciddi oranda arttırdığı gözlenmiştir.

5.3.3. Birlikte aktivasyonun kromat üretimine etkisi

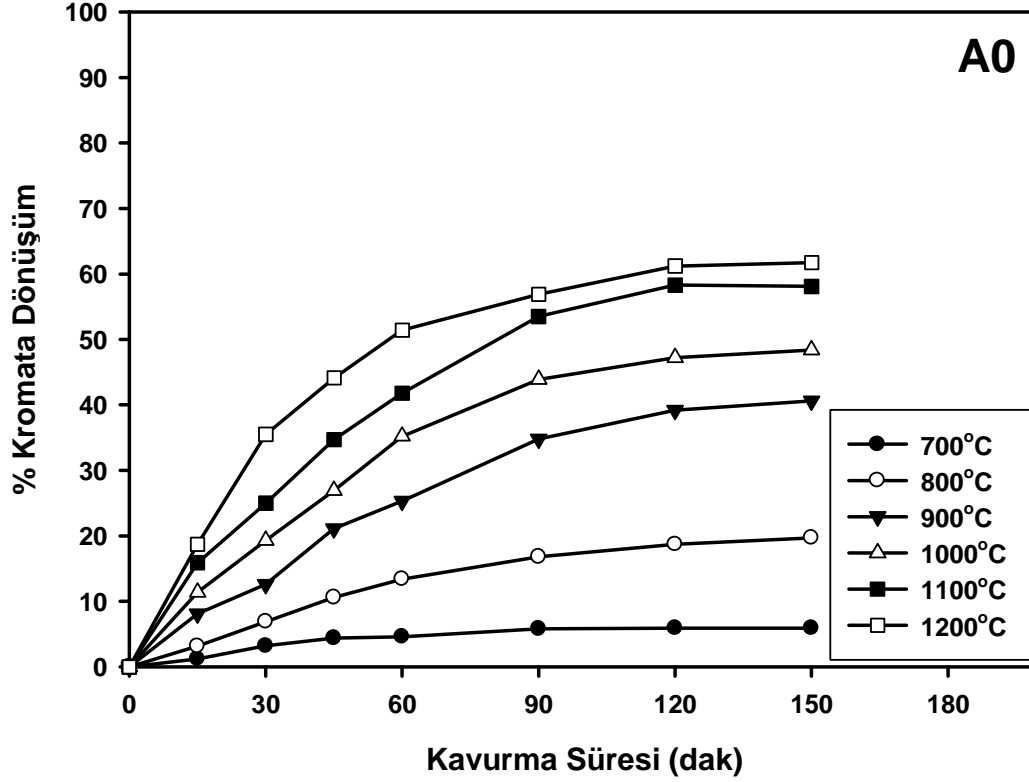
Birlikte mekanik aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuş kromit+soda karışımlarının farklı kavurma sıcaklıklarındaki işlemten sonra elde edilen kromata dönüşüm verimleri incelendiğinde, aktivasyona uğramamış karışımdan elde edilen verimlere nazaran bir miktar fazla olduğu, 600 ve 700°C de yapılan kavurma reaksiyonlarında kromata dönüşümün bu sıcaklıkta hemen hemen gerçekleşmediği, 800°C den itibaren kromata dönüşümün görüldüğü tespit edilmiştir. Kavurma sıcaklığı arttıkça kromata dönüşüm yüzdesinin de arttığı Şekil 5.15 den açıkça görülmektedir.



Şekil 5.15. Kromit+soda karışımının birlikte aktivasyonunun kromat oluşumuna etkisi

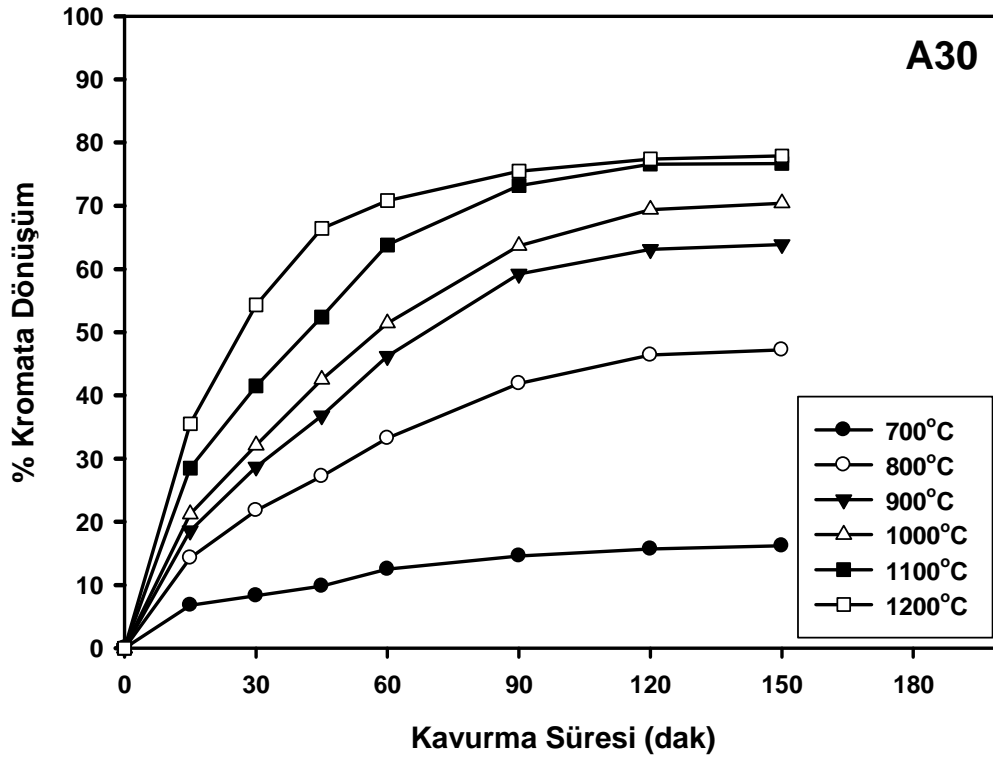
5.3.4. Kavurma süresinin etkisi

Kromitin soda kavurmasıyla kromat oluşumuna kavurma süresinin etkisini incelemek amacıyla orijinal, 30 dakika ve 120 dakika süre ile aktive edilmiş kromit, 1:2 oranında soda ile karıştırılarak 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150 dakika gibi farklı sürelerde ve 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C sıcaklıklarda kavurulmuştur. Elde edilen ürün su ile 30 dakika süreyle liç edilmiş ve kromata dönüşüm yüzdeleri yaş analize tespit edilmiştir. Sonuçlar orijinal kromit için (A0) Şekil 5.16 da, 30 dakika aktive edilmiş kromit (A30) için Şekil 5.17 de, 120 dakika aktive edilmiş kromit (A120) için de Şekil 5.18 de verilmiştir.



Şekil 5.16. Aktive edilmemiş kromitin kavurma süresinin kromat oluşumuna etkisi

Şekil 5.16 incelendiğinde, 700 ve 800°C de gerçekleştirilen kavurma işlemlerinde çok düşük yüzdelerde kromata dönüşüm gerçekleşmiştir. Buna karşılık 900°C sıcaklıktan itibaren kromat dönüşüm yüzdelerinin arttığı tespit edilmiştir. Bununla beraber reaksiyonun hızlı bir şekilde ilk 90 dakikada gerçekleştiği, daha uzun süreli kavurma işlemlerinde ise kromata dönüşüm yüzdelerinin çok fazla artmadığı tespit edilmiştir.

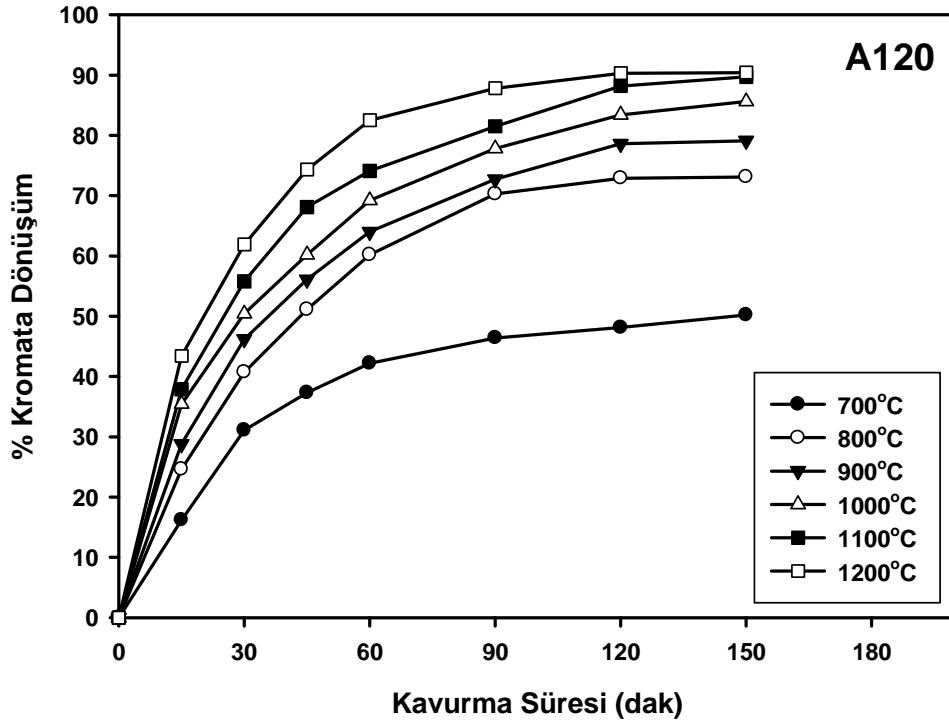


Şekil 5.17. 30 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin kavurma süresinin kromat oluşumuna etkisi

Şekil 5.17 de verilen 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiş soda kavurması reaksiyonları sonrasında 700°C sıcaklıkta %14 e varan kromata dönüşüm gerçekleşirken, kavurma sıcaklığı arttıkça dönüşüm yüzdeleri de artmıştır. Kavurma süresi incelendiğinde, aktive edilmemiş kromitte gözlemlendiği gibi reaksiyonların ilk 90 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiği, daha uzun süreli kavurma işlemlerinde kromata dönüşüm yüzdesinin çok fazla artmadığı tespit edilmiştir. Ancak mekanik aktive edilmemişse göre aktive edilmiş numunelerde kromata dönüşüm yüzdelерinin artan sıcaklıkla çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun da nedeni aktive numunelerde oluşan bozunmalar, yapısal düzensizliklerin artması ve amorflaşmadır.

Kavurma süresinin etkisi benzer şekilde 120 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin soda kavurması çalışmalarında da (Şekil 5.18) gözlenmiş, ilk 90 dakikada reaksiyonun hızlı şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Genel olarak reaksiyonun o şartlarda oluşabilecek kısmının gerçekleşmesi 90 dakika gibi bir sürede

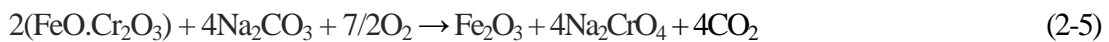
gerçekleşmekte 90 dakikadan sonra reaksiyon gerçekleşme yüzdeleri 150 dakikalara kadar fazla bir artış kaydetmemektedir. Bunun nedeni soda ile reaksiyona giren kromit partiküllerinin etrafında reaksiyon sonucu oluşan kromat tabakasının geçirimsiz bir tabaka olması ve reaksiyonun ilerlemesini güçleştirmesidir [3].



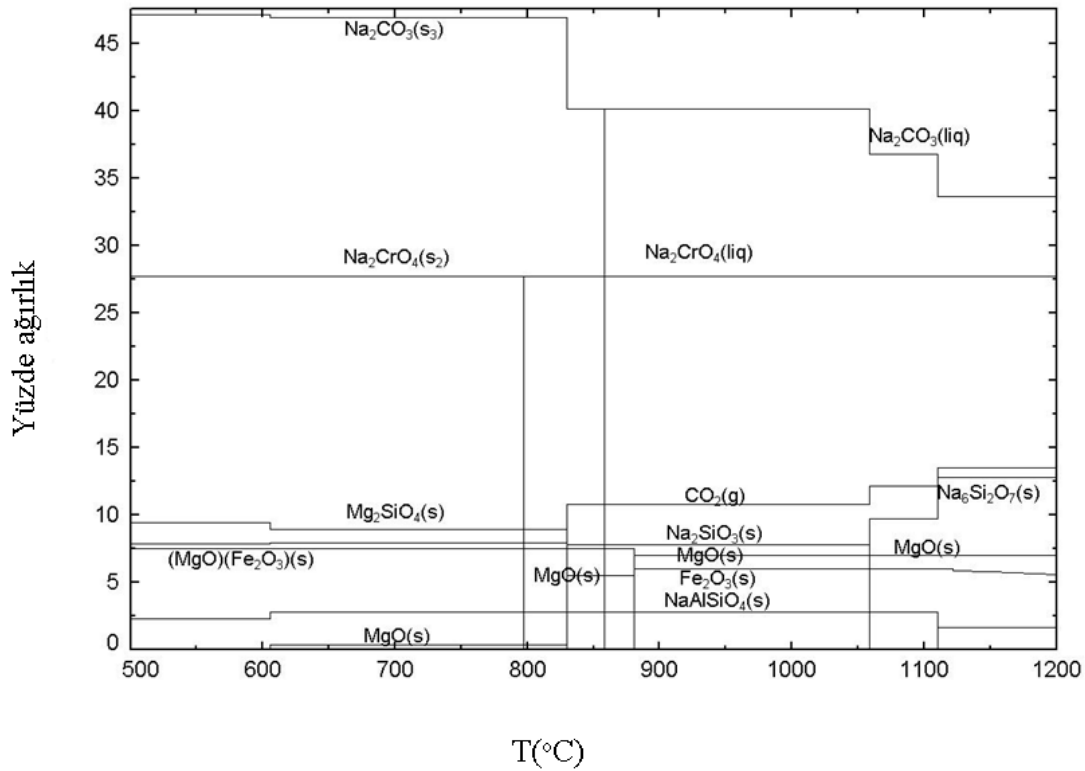
Şekil 5.18. 120 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin kavurma süresinin kromat oluşumuna etkisi

5.3.5. Faz stabilite Alanları

Kromitin soda külü ile kavurma reaksiyonu aşağıdaki denklemlerle sunulabilir.



Bu reaksiyonda faz stabilite alanları şekil 5.19' da verilmiştir. Bu faz çizelgeleri Factsage 6.1 termodinamik yazılımı kullanılarak oluşturulmuştur. Hesaplamalarda deney koşullarımızdaki bileşimler esas alınmıştır. Kromit/soda karışım oranı kütlece 1/2 dir. Kromitin bileşimi Tablo 5.1 de verilmiştir.



Şekil 5.19 Sıcaklığa bağlı olarak termodinamik hesaplamalarla elde edilen fazlar.

Reaksiyonların gerçekleştirildiği tüm sıcaklıklarda Na_2CO_3 ve Na_2CrO_4 fazları yüksek miktarda görünmektedir. Na_2CrO_4 800°C den sonra katı fazdan sıvı faza geçmektedir. Na_2CO_3 stokiometrik orandan fazla bulunduğu için sistemde hep bulunmaktadır. 850°C den sonra bir kısmı silikat oluşumu için harcanmaktadır.

5.3.6. Kromitin kavurma reaksiyon kinetiği

Katı hal reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmaları için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modellerden Ginsling & Braunshtein (G-B) modeli, ürün tabakasının büyüdüğü ve arayüzey alanının azaldığı, ürün tabakası içerisinde difüzyon yoluyla kontrol edilen reaksiyonlara uygulanan bir denklem ortaya koymaktadır. Bu denklem,

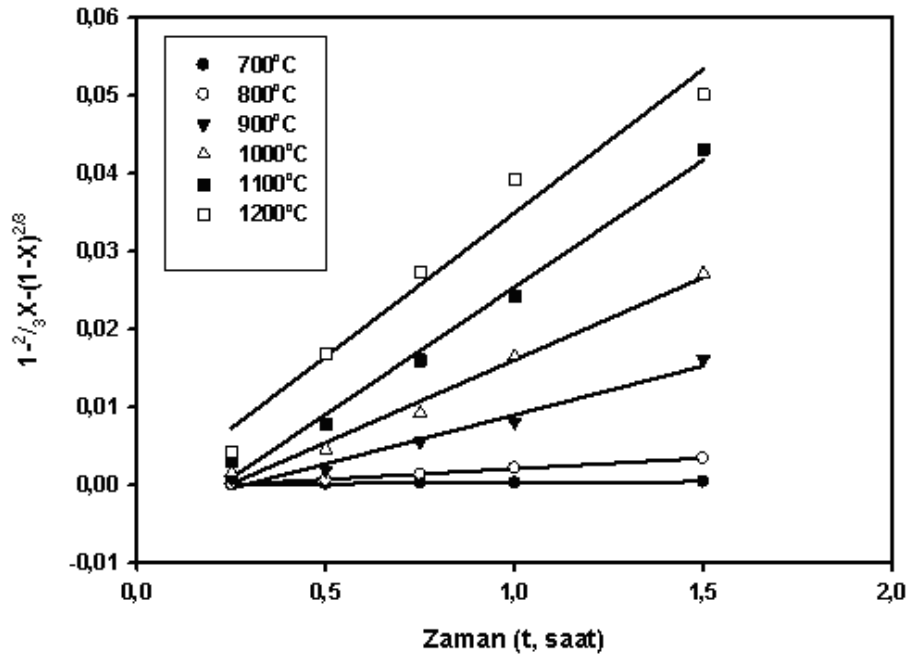
$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = k \cdot t \quad (5-1)$$

şeklinde olup burada X reaksiyon gerçekleşme yüzdesini, k hız sabitini ve t zamanı sembolize etmektedir. Daha önce kromit üzerine yapılan kavurma türü reaksiyonlarda G-B kinetik modelinin uygun olduğu ifade edilmiştir [90,51]

Tablo 5.2 de orijinal kromit konsantrasyonunun farklı kavurma sıcaklık ve sürelerindeki reaksiyon gerçekleşme yüzdesi(X), G-B denkleminin (5-1) göre hesaplanan reaksiyon hız sabitleri sunulmaktadır.

Tablo 5.2. Orijinal kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurmasının reaksiyon gerçekleşme yüzdesi(X) ve reaksiyon hız sabitleri (k)

Reaksiyon Süresi (dak)	Kavurma Sıcaklığı (°C)					
	700	800	900	1000	1100	1200
	Reaksiyon hız sabiti (k, 1/saat)					
15	0,000064311	0,000449928	0,003024678	0,006087	0,012106	0,016986
30	0,000230737	0,001091259	0,003739504	0,009075	0,015695	0,033614
45	0,000292424	0,001747337	0,007299175	0,012241	0,021308	0,036525
60	0,000239929	0,002123041	0,008049986	0,016494	0,024241	0,039165
90	0,000255705	0,002262841	0,010721715	0,018073	0,028733	0,03337
120	0,000198541	0,002123227	0,010483484	0,016025	0,026572	0,029997
150	0,000158833	0,001894885	0,009076992	0,013594	0,021078	0,024496

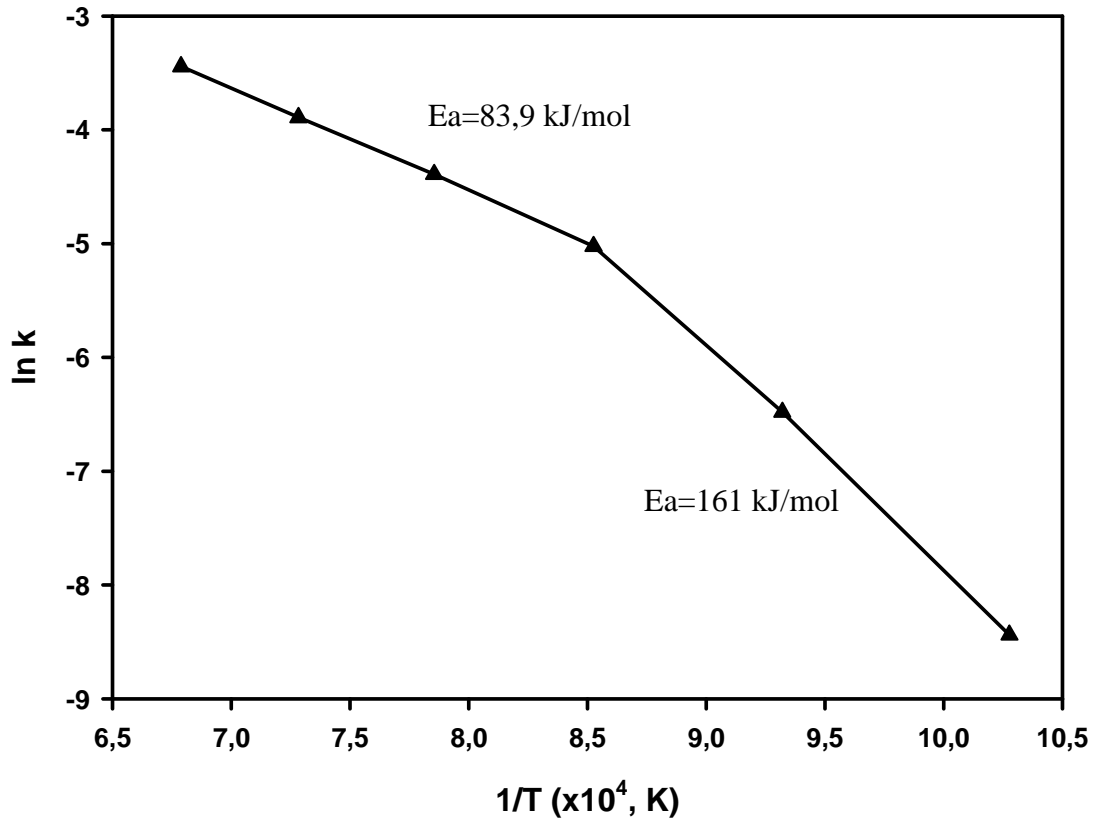


Şekil 5.20. Orijinal kromitin soda kavurması için $1-\frac{2}{3}X-(1-X)^{\frac{2}{3}} - t$ (zaman) grafiği

Şekil 5.20 de $1-\frac{2}{3}X-(1-X)^{2/3} - t$ (zaman) grafikleri verilmiştir. Şekil 5.16 incelendiğinde, ilk 90 dakikalık (1.5 saat) süreçte kromata dönüşüm miktarının kavurma süresi ile arttığı, daha uzun sürelerde ise reaksiyonun yavaşlamış olmasıdır. Bu süreçte reaksiyon hızı azalma göstermiş olacağından ilk 5 süreyi göz önüne almak, kinetik inceleme açısından daha gerçekçi olacaktır. Bu durumda Şekil 5.20 göz önüne alınmış ve farklı sıcaklıklardaki ortalama reaksiyon hız sabitleri Tablo 5.3 de sunulmuştur. Tablo 5.3 deki veriler kullanılarak çizilen Arrhenius eğrisi ($\ln k - 1/T$) Şekil 5.21 de verilmiştir.

Tablo 5.3. Orijinal kromitin farklı sıcaklıklardaki ortalama hız sabiti (k) değerleri

k (1/saat)	0,000216621	0,001534881	0,006567011	0,012394	0,020416	0,031932
Ln k	-8,43736	-6,47930	-5,02569	-4,39054	-3,89141	-3,44415
T (K)	973	1073	1173	1273	1373	1473
1/T ($\times 10^4$)	10,277	9,320	8,525	7,855	7,283	6,789



Şekil 5.21. Orijinal kromitin soda kavurmasına ait Arrhenius ($\ln k - 1/T$) grafiği

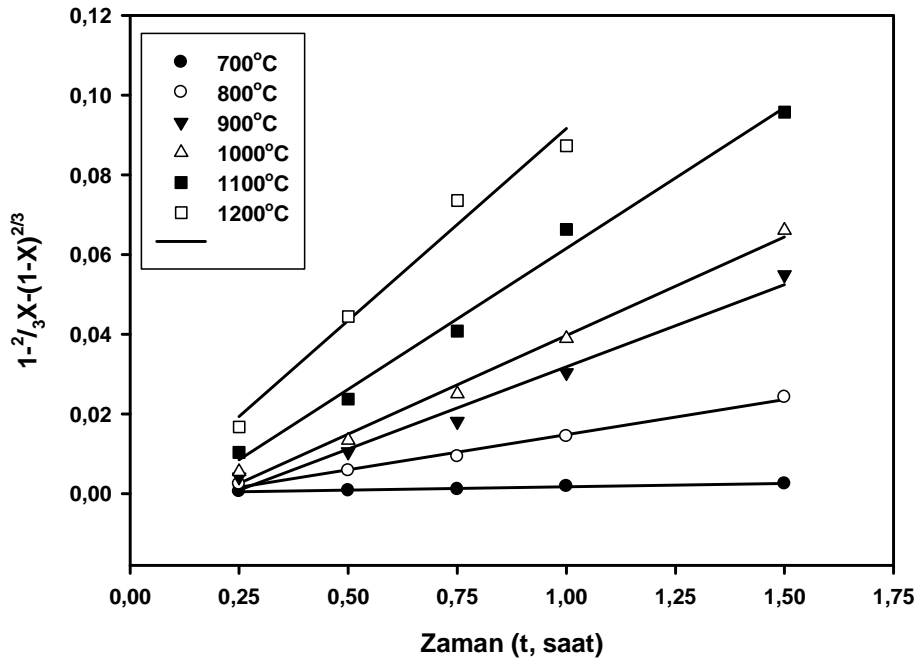
Şekil 5.21 deki Arrhenius grafiği ($\ln k - 1/T$) incelendiğinde 900°C nin altında ve üstünde olmak üzere iki farklı mekanizma bölgesi gözlenmektedir. Bu durum literatürdeki bir çalışma [52] ile benzerlik göstermektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde, $700-900^{\circ}\text{C}$ aralığında spinel fazındaki krom iyonlarının katı hal difüzyonunun hız belirleyici kademe olduğu ifade edilmiştir. 900°C nin üzerindeki sıcaklıklarda ise kromoksit ve/veya sodyum kromit oksitlerin sodyum kromata dönüşümünün gerçekleştiği ve bu sıcaklık aralığında kimyasal reaksiyon kontrollü bir proses olduğu ifade edilmiştir.

$\ln k - 1/T$ grafiğinin eğimi bize $-E/R$ değerini vermektedir. $700-900^{\circ}\text{C}$ aralığında tespit edilen aktivasyon enerjisi yaklaşık 161 kJ/mol , $1000-1200^{\circ}\text{C}$ aralığında ise $73,9 \text{ kJ/mol}$ dür. Literatürde tespit edilen aktivasyon enerjisi değerleri ise düşük sıcaklık bölgesi için $205-220 \text{ kJ/mol}$, yüksek sıcaklık bölgesi için $45-48 \text{ kJ/mol}$ aralığındadır. Konsantre tipinin ve kullanılan kromitin partikül boyutlarının, elde edilen aktivasyon enerji değerlerinde farklılık gösterdiği düşünülmektedir.

Şekil 5.17 de verilen 30 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin soda kavurması verileri kullanılarak orijinal kromitin soda kavurması kinetiğindeki gibi G-B modeli göz önüne alınmış, hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri Tablo 5.4 de verilmiştir.

Tablo 5.4. 30 dak mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurmasının reaksiyon gerçekleşme yüzdeleri(X) ve reaksiyon hız sabitleri (k)

	Kavurma Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)					
	700	800	900	1000	1100	1200
Reaksiyon Süresi (dak)	Reaksiyon Hız Sabiti (k, 1/saat)					
15	0,002109	0,009669	0,016716	0,022011	0,04139	0,066893
30	0,001582	0,011674	0,02101	0,0268	0,047453	0,088865
45	0,001481	0,012476	0,024151	0,033395	0,054386	0,098085
60	0,001831	0,014427	0,030338	0,038959	0,066325	0,087305
90	0,001682	0,016166	0,036602	0,044039	0,063802	0,069627
120	0,001467	0,015322	0,032239	0,041356	0,054441	0,056114
150	0,001253	0,012754	0,026637	0,034388	0,043718	0,045748

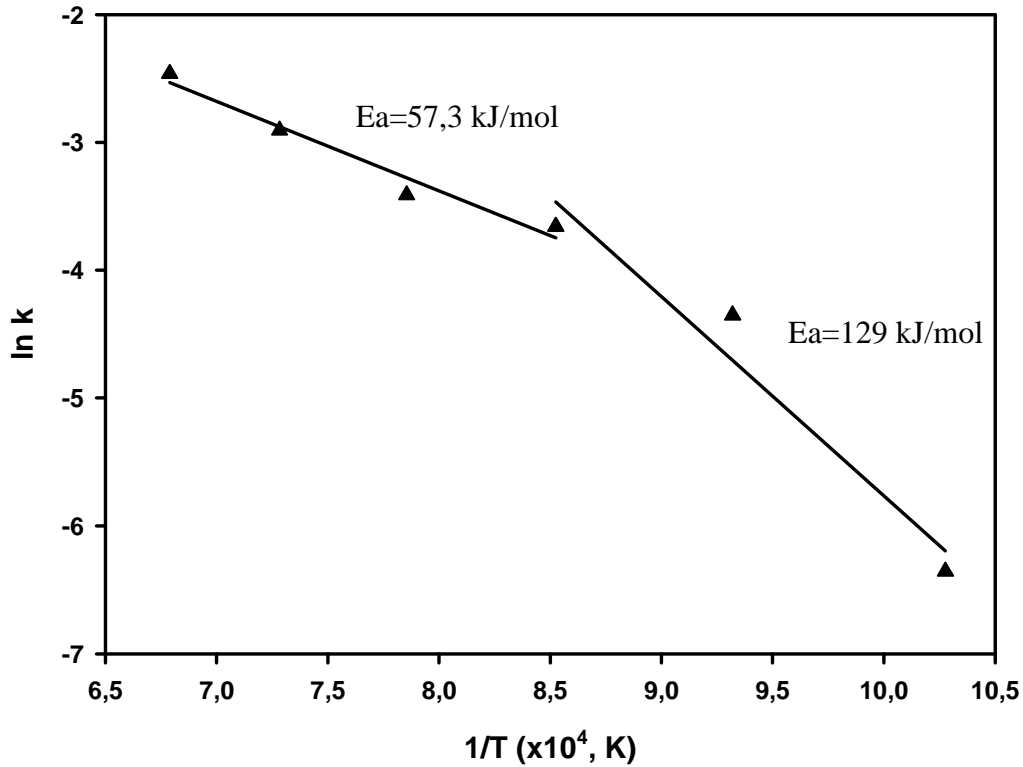


Şekil 5.22. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ – zaman (t) grafiği

Tablo 5.4 deki veriler kullanılarak Şekil 5.22 de 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ – zaman (t) grafiği verilmiştir. Denklem (5-1) kullanılarak elde edilen ortalama reaksiyon hız sabiti (k) değerleri Tablo 5.5 de verilmiştir. Bu tablodaki veriler kullanılarak çizilen Arrhenius eğrisi Şekil 5.23 de verilmiştir.

Tablo 5.5. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklardaki ortalama hız sabiti (k) değerleri

k	0,001737	0,012882	0,025763	0,033041	0,054671	0,085287
Ln k	-6,35561	-4,3519	-3,6588	-3,41001	-2,90642	-2,46174
T (K)	973	1073	1173	1273	1373	1473
1/T ($\times 10^4$)	10,277	9,320	8,525	7,855	7,283	6,789



Şekil 5.23. 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için Arrhenius eğrisi.

Orijinal kromitin soda kavurması reaksiyonunun kinetiğine benzer şekilde iki ayrı bölge gözlenmektedir. 700-900°C aralığında aktivasyon enerjisi 129 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Bu değer orijinal kromit için 161 kJ/mol olduğuna göre reaksiyonun aktivasyon enerjisinde bir azalma gözlenmiştir. Yine aynı şekilde 30 dakika aktive edilmiş kromitin 900-1200°C aralığındaki soda kavurmasında aktivasyon enerjisi 57,3 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Orijinal kromitin bu sıcaklık aralığında ki soda kavurmasının aktivasyon enerjisi olan 73,9 kJ/mol ile karşılaştırıldığında gerekli aktivasyon enerjisinin düştüğü tespit edilmiştir. Mekanik aktivasyonun kromit yapısında sağladığı dislokasyon yoğunluğunun (buna depolanmış enerji de denmektedir) artması reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltacağı literatürde de [51, 90] ifade edilmiştir.

700-900°C sıcaklık aralığında reaksiyonun difüzyon kontrollü olarak, 900-1200°C sıcaklık aralığında ise kimyasal kontrollüye dönen reaksiyon da mekanik aktivasyonla kromite yüklenmiş dislokasyon enerjisi reaksiyonun gerçekleşmesi için

gerekli dışarıdan verilecek enerji miktarında azalmaya neden olmuş yani aktivasyon enerjisini düşürmüştür.

Şekil 5.18 de verilen 120 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin soda kavurması verileri kullanılarak orijinal kromitin soda kavurması kinetiğindeki gibi G-B modeli (5-1) göz önüne alınmış, hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri Tablo 5.6 da verilmiştir.

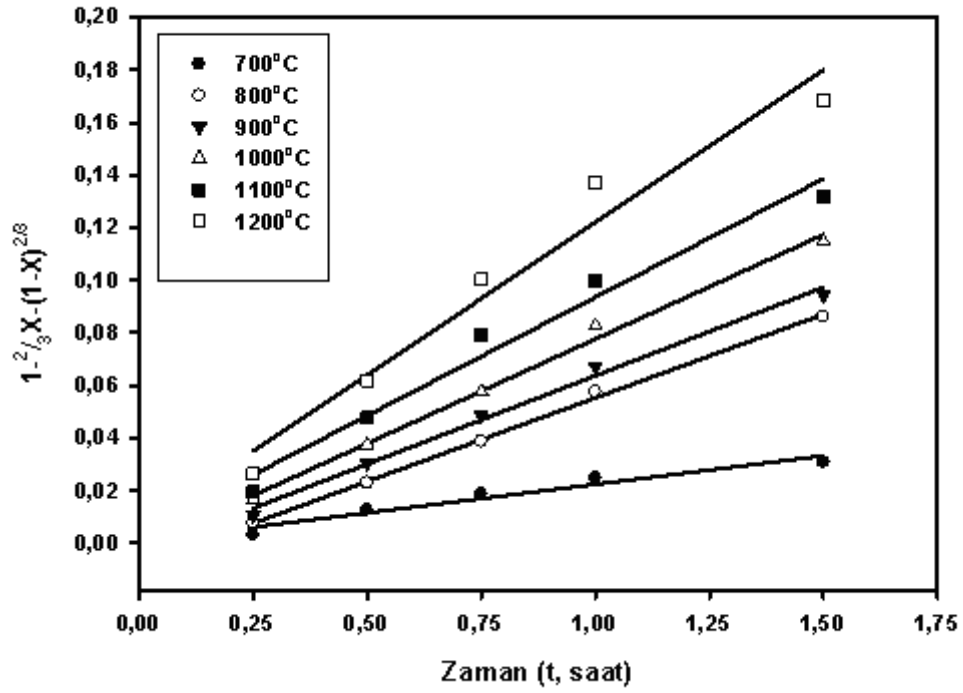
Tablo 5.6. 120 dak mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklık ve sürelerde soda kavurmasının reaksiyon gerçekleşme yüzdeleri(X) ve reaksiyon hız sabitleri (k)

	Kavurma Sıcaklığı (°C)					
	700	800	900	1000	1100	1200
Reaksiyon Süresi (dak)	Reaksiyon Hız Sabiti (k, 1/saat)					
15	0,012586	0,030327	0,042545	0,066809	0,077762	0,105631
30	0,025135	0,045638	0,060991	0,074764	0,095445	0,123486
45	0,025130	0,051499	0,064467	0,076746	0,105444	0,133837
60	0,024771	0,057560	0,067233	0,082543	0,099618	0,137040
90	0,020535	0,057421	0,062961	0,076414	0,087936	0,112375
120	0,016747	0,047583	0,059074	0,070929	0,085650	0,093375
150	0,014813	0,038358	0,048163	0,061798	0,072855	0,075015

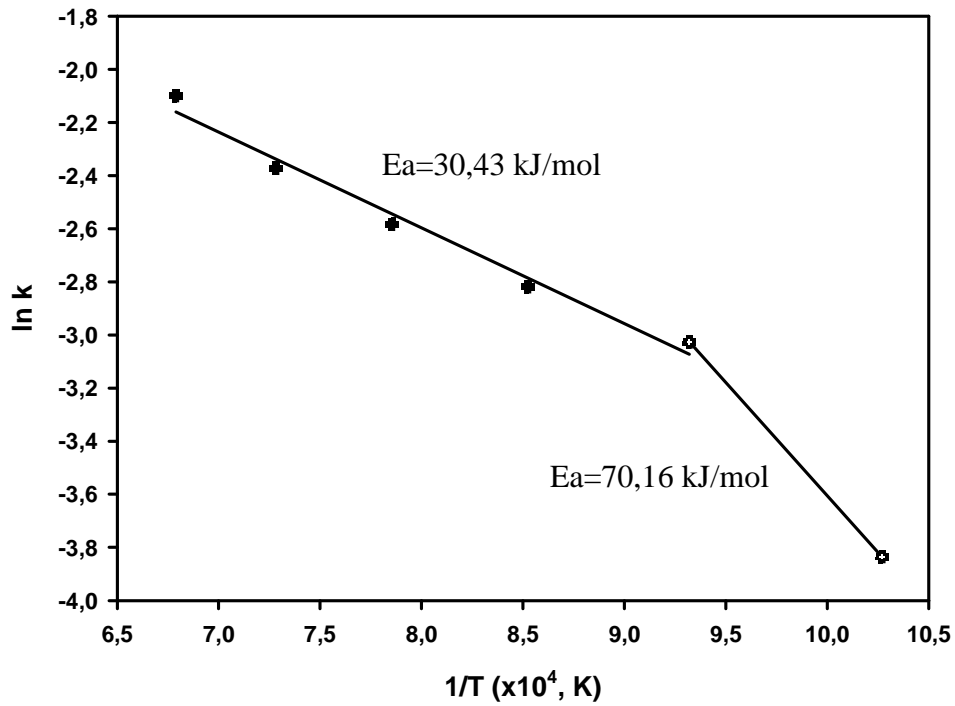
Tablo 5.6 daki veriler kullanılarak Şekil 5.24 de 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$ – zaman (t) grafiği verilmiştir. Denklem (5-1) kullanılarak elde edilen ortalama reaksiyon hız sabiti (k) değerleri Tablo 5.7 de verilmiştir. Bu tablodaki veriler kullanılarak çizilen Arrhenius eğrisi Şekil 5.25 de verilmiştir.

Tablo 5.7. 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklardaki ortalama hız sabiti (k) değerleri

k	0,021608	0,048489	0,059639	0,075455	0,093241	0,122474
Ln k	-3,83469	-3,02642	-2,81944	-2,58421	-2,37257	-2,09986
T (K)	973	1073	1173	1273	1373	1473
1/T (x10 ⁴)	10,277	9,320	8,525	7,855	7,283	6,789



Şekil 5.24. 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için $1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3}$ – zaman (t) grafiği



Şekil 5.25. 120 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin soda kavurması için Arrhenius eğrisi.

120 dakika süreyle aktive edilmiş kromitin 700-800°C aralığında soda kavurmasında aktivasyon enerjisi 70,16 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Bu değer orijinal kromit için 161 kJ/mol olup reaksiyonun aktivasyon enerjisi azalmıştır. 800-1200°C aralığındaki soda kavurmasında aktivasyon enerjisi ise 30,43 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Orijinal kromitin bu sıcaklık aralığında ki soda kavurmasının aktivasyon enerjisi olan 73,9 kJ/mol ile karşılaştırıldığında gerekli aktivasyon enerjisinin düştüğü tespit edilmiştir. Farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin soda kavurmasındaki farklı sıcaklık aralıklarındaki aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 5.8 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5.8.Farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin soda kavurması aktivasyon enerji değerleri

Numune	Sıcaklık aralığı	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
A0	700-900	161
A0	900-1200	73,9
A30	700-900	129
A30	900-1200	57,3
A120	700-800	70,16
A120	800-1200	30,43

Tablo 5.8 incelendiğinde, aktive edilmemiş kromit konsantresinin 700-900°C soda kavurma sıcaklığı aralığında reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi, mekanik aktivasyon süresinin 120 dakikaya kadar çıkması ile oldukça azalmış, ilave olarak gerçekleşen ilk kademe sıcaklık aralığı 800°C nin altına inmiştir. Genel olarak mekanik aktivasyon işlemi sayesinde daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek kromata dönüşüm değerleri elde ederken, bu proses için gerekli aktivasyon enerjisi değerleri de azalmıştır. Mekanik aktivasyonun kromit yapısında sağladığı yapısal bozunmalar, hem verim artışlarında hem de aktivasyon enerjilerinin düşmesinde önemli rol oynamıştır.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1) Yapılan XRF analizi sonucunda konsantride %40,06 Cr_2O_3 olduğu, Cr/Fe oranının da 2,17 olduğu tespit edilmiştir.
- 2) Mekanik aktivasyon işlemi sayesinde kromit yapısında amorflaşma sağlanmıştır. 15 dakika mekanik aktivasyon sonrasında yaklaşık %65, 30 dakika sonunda %77,4, 60 dakika sonunda yaklaşık %83, 120 dakika sonunda %86,7 ve 240 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda yaklaşık %88'lik amorflaşma gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- 3) Orijinal kromitin BET analizi ile ölçülen yüzey alanı $1,42 \text{ m}^2/\text{g}$ iken bu değer 120 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında $10,66 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.
- 4) 800°C deki kromit/soda karışım oranları incelendiğinde en yüksek kromata dönüşüm değerinin 120 dakikalık mekanik aktive edilmiş kromitte %63 olarak gözlenmiştir.
- 5) Kromit/soda karışım oranına bağlı olarak kromata dönüşüm oranlarında 1/1 ile 1/2 arasında belirgin bir fark olduğu 1/1 oranında ki soda miktarının yetmediğini, 1/2 den sonra bir artış olmaması da 1/2 oranının yeterli olduğunu göstermiştir.
- 6) Kromit/soda karışımının 1/2 olarak alındığı ve kavurma sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmalarda 400 , 500 ve 600°C de yapılan kavurma

reaksiyonlarında kromata dönüşüm arzu edilen verimlerde gerçekleşmemiş, 700°C den itibaren özellikle mekanik aktive edilmiş kromitin soda ile kavurmasında kromata dönüşümler saptanmıştır.

- 7) Kavurma sıcaklığı arttıkça kromata dönüşüm miktarları da artmıştır. Mekanik aktivasyona uğramamış kromitin 1100°C de soda ile kavurma sonrasında yaklaşık %58 lik bir kromata dönüşüm sağlanırken bu değer, örnek olarak 15 dakikalık mekanik aktivasyona uğramış numunede yaklaşık %66'ya, 240 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra ise yaklaşık %90 değerine ulaşmıştır.
- 8) Farklı sürelerde birlikte aktive edilmiş numunelerin kavurma reaksiyonları sonrasında kromata dönüşüm oranlarının tek başına aktive edilen kromite göre oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.
- 9) Kromitin tek başına mekanik aktivasyonunun kromata dönüşüm üzerinde daha etkili olduğu, bunun nedeninin de karışımdaki sodanın kromitin aktivasyonunu engellediği düşünülmektedir.
- 10) 90 dakikalık kavurma süresi reaksiyonun tamamlanması için neredeyse yeterli görülmüş ve 90 dakikadan sonra kromata dönüşüm oranlarında önemli bir artış gözlenmemiştir.
- 11) Reaksiyon kinetik olarak incelendiğinde 700-900°C de difüzyon kontrollü iken 900-1200°C de kimyasal reaksiyon kontrollü olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bununla beraber 120 dakika gibi uzun süreli mekanik aktivasyonun ilk kademenin 700-800°C sıcaklık aralığında gerçekleşmesine neden olduğu gözlenmiştir.
- 12) Mekanik aktive edilmemiş kromitin soda kavurmasında ilk kademenin aktivasyon enerjisi 161 kJ/mol iken bu değer 30 dakika mekanik aktive edilmiş numunede 129 kJ/mol'e, 120 dakika aktive edilmiş numunede ise 70,16 kJ/mol'e düşmüştür.

- 13) Mekanik aktive edilmemiş kromitin soda kavurmasında kimyasal reaksiyon kontrollü gerçekleşen ikinci kademenin aktivasyon enerjisi 73,9 kJ/mol iken bu değer 30 dakika aktive edilmiş numunede 57,3 kJ/mol'e, 120 dakika aktive edilen numunede ise 30,43 kJ/mol'e düşmüştür.
- 14) Kinetik irdelemenin sonucu olarak mekanik aktivasyon işleminin kromitin reaksiyona girme kabiliyetini arttırmış, reaksiyon için gereken aktivasyon enerjilerini ciddi oranda düşürmüştür.

6.2. Öneriler

Bu tez çalışmasının sonucunda yapılabilecek öneriler aşağıda verilmiştir.

- 1) Mekanik aktivasyon işlemi esnasında değirmen hızları değiştirilip etkisi incelenebilir.
- 2) Kromitten kromat üretiminde soda kavurması yönteminin alternatifi olan alkali füzyon yöntemi denenebilir.
- 3) Bu tez kapsamında incelenmemiş olan, 30 ve 120 dakika mekanik aktivasyon işleminin dışında kalan diğer aktivasyon sürelerindeki numunelerde de kinetik incelemesi yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ALLEN, D., Material Flows and Waste Stream: Chromium, ESM – 282, Industrial Ecology, The Bran School at UCSB, 14p., 2003.
- [2] HUNDLEY, G.L., NILSEN, D.N., SIEMENS, R.E., Extraction of Chromium From Domestic Chromites by Alkali Fusion, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 8977, 14p., 1985.
- [3] YILDIZ, K., Muğla Yöresi Kromitlerden Alkali Füzyon Yöntemiyle Kromat Üretimi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, Haziran 1996.
- [4] YILDIZ, K., ALP, A., Metalurjik Proseslerde Mekanik Aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı 146, s.119-121, Temmuz 2005.
- [5] HABASHI, F., Handbook of Extractive Metallurgy, Vol.4, p.1761, Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1997
- [6] MTA 1997 Krom ve Türkiye MTA yayını, http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/3_4.pdf
- [7] TOR, T., Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, 2003
- [8] MIKAMI, M.H. Chromite, Industrial Minerals and Rocks, 5th Edition, vol.1, Chapter 31-Commodities, p.567-584, Newyork, 1983
- [9] DPT 2001 Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu, DPT.2626-ÖİK.637,Ankara, 2001
- [10] ALLEN, D.C. WHITE, High Pressure Study of Spinel chromite, Thesis, Master of Science, Texas Tech University, May, 2005
- [11] JAGANNADHA, R., RAY, L., Frost, Spectroscopic Characterization of Chromite from the Mao-Baracoa Masif, Cuba, Spectrochimica Acta Part A Vol:61, p.1721-1728, 2004
- [12] BORG, G., Spezielle Lagerstättenkunde - Magmatische Lagerstätten - Ultramafic Layered Intrusions, Prenstation,

- http://www.petrology.de/joom2/images/skripts2/spez_ls/kap9_layered_intrusions.pdf
- [13] <http://www.mindat.org/min-1036.html>
- [14] AKSELİ, A., Kromit Cevherimizin Bazı Katma Maddelerinin Muvacehesinde Oksitlenmesinin Termik ve Kimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Kimya Fakültesi, Ocak 1969
- [15] PAPP, J.P., Chromium- A National Mineral Commodity Perspective, U.S. Geological Survey, Open File Report 2007-1167, Virginia, 2007
- [16] PARİSER, H., An Introduction Ferrochrome, Eurasian Natural Resources Corporation, London UK, 2008
- [17] The Impact of Chrome Ore Exports On The Ferrochrome Industry 2007, Report R60/2007, Department Minerals and Energy, Republic of South Africa, 2007
- [18] Demir Dışı Metal Madenleri, DTP Yayın No:2121 Demir Dışı Metal Madenleri, DTP Yayın No.2121, ÖİK.326, 123-189, Mart 1988
- [19] Kimyasal Madde Araştırması-Krom Kimyasalları, Kimyasal Madde Araştırması-Krom Kimyasalları, DPT Yayını, R-6136, Kasım 1990
- [20] ZENGİN, Y., MTA Raporu, Sayı.48, Sayfa.176-179, 1956
- [21] PAPP, J.F., Chromium, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2002
- [22] GÖKTAN, A.,Türkiye Krom Madenciliği ve Metalurjisinde Etibank'ın Yeri ve Hedefleri, VI. Bilim Kongresi, Müh. Araş. Grubu Tebliğleri, 1-15, İzmir, 24-28 Ekim, 1977
- [23] ENGİN, T., General Geological Setting and Mineral Resources of Turkey, Industrial Minerals Supplement, p.5-12, March 1988
- [24] ESMER, N., Turkey's Industrials Minerals Exports, Industrial Minerals and Supplement, p.47-48, March 1988
- [25] DICKSON, T., Turkey's Minerals: Potential Still There, Industrial Minerals, London, No.227, p. 18-33, 1986
- [26] http://www.nicholas.duke.edu/people/faculty/boudreau/9thPtSymposium/Billor_Abstract.pdf
- [27] BOR, F.Y., Ekonomik Metalurji, İTÜ Kütüphanesi, Sayı 1376, 82-89, İstanbul, 1988

- [28] GRIFFITHS, J., Chromite Markets Crumble, Industrial Minerals, January 1993
- [29] WIONCZYK, B., APOSTOLUK, W., Witold A. Charewicz, Solvent Extraction of Chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336, Hydrometallurgy, Wol:82, p.83-92, 2006
- [30] ÖZCAN, K., Krom Ekonomisi ve Teknolojisinde Türkiye'nin Yeri, 4. Ulusal Metalurji Kongre ve Sergisi, Ankara, 22-25 Ekim 1986
- [31] VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu, Soda-Sodyum Tuzları ve Klor, DPT Yayın No: 2277, ÖİK:394, Ankara, Ekim, 1991
- [32] Chromite and Ferrochrome, Anon., Mining Magazine 1989, V.160, No.4, EI Monthly No.EI8909084028, 1989
- [33] MTA IV Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli Ticareti Beklenen Gelişmeleri-IV Krom, MTA Yayınları, No.160, Ankara, 1976
- [34] UDY, M.J., Chromium Volume II, İTÜ Maden Fakültesi Kitaplığı, 1956
- [35] OTMER, K., Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright by John Wiley & Sons, Inc., 2001
- [36] HAYHURST, A., Chromite in Modern Refractories, Chromium Review, No.9, EI Monthly No.EI8909084029, p. 13-19, Dec. 1988
- [37] MC MICHAEL, B., Chromite-Ladles Refine Demand, Industrial Minerals, No.257, p.25-45, February 1989
- [38] TOPBAŞ, M.A., Endüstri Fırınları, Kurtiş Matbaası, 165-166, Yıldız, İstanbul 1991
- [39] SOYKAN, Ö., Production of Sodium Chromate, Sodium Dichromate, and Chromium Oxide from Turkish Chromite Ores, Yüksel Lisans Tezi, ODTÜ, February 1983
- [40] Türkiye'de Kimya Sanayi, TÜBİTAK MAM, Kimya Müh. Araştırma Bölümü. Yayın No.100 Nisan 1983
- [41] FULLER, G.P., U.S. Patent Application No.1531088, 1925
- [42] RASHID, M.Z., KHUNDKAR, M.H., Pakistan Journal of Scientific Research, Vol.9, No.3, p85-89, 1957
- [43] GARBERS, A.M., VAN VUUREN, C.P., A thermoanalytical study

- of the solid state reactions in the $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-O}_2$ system, *Thermochimica Acta*, Vol.120, 9-17, 1987
- [44] HUNDLEY, G.L., MUSSLER, R.E., HOLMES, R.A., OLSEN, B.S., Na_2CrO_4 from Domestic Chromite Concentrates by an Alkali-Fusion Method, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 9167, 12pp, 1988
- [45] YILDIZ, K., ŞENGİL, İ.A., Muğla Kromitlerinden Alkali Füzyon Yöntemi ile Kromat Üretimi, 9. Uluslar arası Metalurji ve malzeme Kongresi, İstanbul, 1997
- [46] YILDIZ, K., ŞENGİL, A., Investigation of Efficient Conditions for Chromate Production From Chromite Concentrate by Alkali Fusion, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, p.251-256, 2004
- [47] AMER, A.M., IBRAHİM, İ.A., Leaching of a Low Grade Egyptian Chromite Ore Hydrometallurgy, Vol.43, No.1-3, p307-316, 1996
- [48] AMER, A.M., Processing of Ras-Shait Chromite Deposits, *Hydrometallurgy*, Vol.28, p29-43, 1991
- [49] ARSLAN, C., ORHAN, G., Investigation of Chrome (VI) Oxide Production From Chromite Concentrate by Alkali Fusion, *Mineral Processing*, Vol: 50, p.87-96, 1997
- [50] ORHAN, G., ARSLAN, C., AÇMA, E., ADDEMİR, O., Alkali Füzyon Yöntemi ile Yerli Kromit Konsantrelerinden Krom (VI) Oksit Üretim Olanaklarının Araştırılması, 8. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 1995
- [51] ANTONY, M. P., CALVERT, C.C., TATHAVADKAR, V., JHA, A., The Soda-Ash Roasting of Chromite Ore Processing Residue for the Reclamation of Chromium, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 32B, p.987, 2001
- [52] TATHAVADKAR, V.D., ANTONY, M.P., JHA, A., The Soda Ash Roasting of Chromite Minerals: Kinetic Considerations, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol.32B, p.593-602, 2001
- [53] ŞANA, S., BABAOĞLU, S., Investigation of the Effects of some Parameters in the Production of Chromate from Chromite Ores in Iskenderun Region, *Process Metallurgy-Non-Ferrous Metals*, *Steel Research int.* No.7, 2006
- [54] KANARI, N., GABALLAH, I., ALLAIN, E., Kinetics of Oxychrolination of Chromite, Part I. Effect of temperature, *Thermochimica Acta*, Vol.371, p.143-154, 2001

- [55] KANARI, N., GABALLAH, I., ALLAIN, E., Kinetics of Oxychlorination of Chromite, Part II. Effect of Reactive gases, *Thermochimica Acta*, Vol.371, p.75-86, 2001
- [56] KANARI, N., GABALLAH, I., ALLAIN, E., Use of Chlorination for Chromite Upgrading, *Thermochimica Acta*, Vol.351, p.109-117, 2000
- [57] LIU, C., ZHANG, Y., BAO, X., The Cleaner Process of Chromates Production by Roasting Calcium Oxide With Chromite, Faculty of Chemical Engineering, University of Petroleum, Changping, Beijing 102200, China,
- [58] XU, H.B., ZHENG, S.L., ZHANG, Y., LI, Z.H., WANG, Z.K., Oxidative Leaching of a Vietnamese Chromite Ore in Highly concentrated Potassium Hydroxide Aqueous Solution at 300°C and atmospheric pressure, *Minerals Engineering*, Vol.18, p.527-535, 2005
- [59] ZHENG, S., ZHANG, Y., LI, Z., QI, T., LI, H., XU, H., Green Metallurgical Processing of Chromite, *Hydrometallurgy*, Vol.82, p.157-163, 2006
- [60] XU, H.B., ZHANG, Y., LI, Z.H., ZHENG, S.L., WANG, Z.K., QI, T., LI, H.Q., Development of a Cleaner Production Process for Producing Chromic Oxide From Chromite Ore, *Journal of Cleaner Production*, Vol.14 p.211-219, 2006
- [61] EL-TAVIL, S.Z., MORSE, I.M., SHALABI, M.E.H., MOHAMED, O.A., Soda Ash Roasting of Chromite Concentrate Pellets, *Neue Huette*, 36(4), 140-5, *Chem.Abs.*, CA115(8):75816x, 1991
- [62] HULTMAN, S.J., RICH, G.L., DAILEY, D.B., TUNISON, D.E., Roasting Chromite Ore to Produce Soluble Sodium Chromate, U.S. Patent No. 3,336,102, Aug 15, 1967
- [63] FAITH, W.L., KEYES, D.B., CLARCK, R.L., *Industrial Chemicals*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952
- [64] LAUDER, W.B., HARTFORD, W.H., Production of Sodium Chromate from Chromite Ores, U.S. Patent No. 3,095,266, June 25, 1963
- [65] BRUEN, C.P., SMALLEY, E.W., LOW, W.W., Method for Recovering Chromium Values from Chromite Ores, U.S. Patent No. 3,816,095, June 11, 1974
- [66] GÜLABOĞLU, M.Ş., KÜNKÜL, A., BAYRAKÇEKEN, S., Kromit

- Cevherlerinden Kromat Eldesinde Bazı Değişkenlerin Etkilerinin İncelenmesi, Doğa-J. Eng. Env. Sci., Vol.14, p.70-78, 1990
- [67] SAFDAR, M., CHAUDRI, A.R., Chrome Chemicals from Low-Grading Chromite, Pakistan J. Sci. Res., Vol.19, No.2-3, p.90-96, 1967
- [68] SHAFFER, K.F., ARNOLD, I.G., Alkali Metal Chromate Production, U.S. Patent No.3,819,800, June25, 1974
- [69] BANNER, R.G., BRANDSTAETTER, J.O., Continuous Chromic Acid Process and Apparatus, U.S. Patent No:3,607,026, Sep. 21, 1971
- [70] BALAZ, A., Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer – Verlag Berlin, 2008.
- [71] BALAZ, P., Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 2000.
- [72] ALP, A., YILDIZ, K., TAŞKIN, E., CEBECİ, A., Diasporik Boksitlerden Alumina Üretiminde Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması, Tübitak Projesi 106M121, Temmuz 2006 - Temmuz 2008
- [73] TAŞKIN, E., “Boksitten Alumina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [74] KESKİ, G., Kromitin Grafitle Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması, SAU Fen Bilimleri Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2008.
- [75] TKACOVA, K., Mechanical Activation of Minerals, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
- [76] BALAZ, P., DUTKOVA, E., Fine Milling in Applied Mechanochemistry, Minerals Engineering, Vol.22, p.681-694, 2009.
- [77] BALAZ, P., Mechanical Activation in Hydrometallurgy, Int. J. Miner. Process., Vol.72, Issue 1-4, p.341-354, 2003.
- [78] Li, C., Liang, B., Guo, L., Wu, Z., Effect of Mechanical Activation on the Dissolution of Panzhihua İlmenite, Minerals Engineering, 19, 1430-1438, 2006.
- [79] SASIKUMAR, C., RAO, D.S., SRIKANTH, S., RAVIKUMAR, B., MUKHOPADHYAY, N.K., MEHROTRA, S.P., Effect of Mechanical Activation on the Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of

- Beach Sand Ilmenite from Orrisa, India, Hydrometallurgy, Vol.74, p.189-204, 2004
- [80] LI, C., LIANG, B., CHEN S., Combined Milling-dissolution of Panzhihua Ilmenite in Sulfuric Acid, Hydrometallurgy, 82, 93-99, 2006.
- [81] KÜÇÜK, F., Mekanik Aktive Edilmiş Alunitin Termal Dekompozisyon Kinetiğinin Termogravimetrik Yöntemle İncelenmesi, Sakarya Ün. Fen Bil. Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2006.
- [82] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., The Decomposition Kinetics of Mechanically Activated Alunite Ore in Air Atmosphere by Thermogravimetry, Thermochemica Acta, 448, 107-110, 2006.
- [83] KÜÇÜK, F., YILDIZ, K., Non-isothermal Kinetic Study on the Tehydration of Mechanically Activated Alunite, SAÜ Fen Bil.Ens. Dergisi, Cilt 10, Sayı 1, 37-42, 2006.
- [84] GHASRI-KHOUZANI, M., MERATIAN, M., PANJEPOUR, M., Effect of Mechanical Activation on Structure and Thermal Decomposition of Aluminum Sulfate, Journal of Alloys and Compounds, Vol.472, Issue 1-2, p.535-539, 2009.
- [85] WELHAM, N.J., Activation of the Carbothermic Reduction of Manganese Ore, Int. J. Miner. Proces., Vol.67, p.187-198, 2002
- [86] ERDEMOĞLU, M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, Inter. J. Miner. Process, Vol.92, Issue 3-4, p.144-152, 2009.
- [87] KARBASI, M., SAIDI, A., TAHMASEBI, M.H., Carbothermic Reduction of Mechanically Activated Hematite-graphite-copper mixture, Ironmaking & Steelmaking, Vol.36, No.2, p.82-86, 2009.
- [88] GÜLENSOY. T., Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, İ.Ü. Yayınları No:2352, Kimya Fak. No:32, Fatih Yayın Mabaası, İstanbul, 1977
- [89] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, Minerals Engineering, Vol.12, No.6, 609-625, 1999
- [90] TROMANS, D., MEECH, J.A., Enhanced dissolution of minerals: Stored energy, amorphism and mechanical activation, Minerals Engineering, Vol.14, No.11, 1359-1377, 2001
- [91] ANTONY, M. P., JHA, A., TATHAVADKAR, V., Alkali Roasting

of Chromite Ores: Thermodynamic and Kinetic consideration,
Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol:115, p.71-79,
2006

ÖZGEÇMİŞ

Güven YARKADAŞ, 21.03.1974 de Gaziantep' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. Adapazarı Atatürk Lisesi'nden 1992 yılında mezun oldu. 1994 yılında başladığı İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümün'ü 2000 yılında bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansını tamamladı. 2001-2009 yılları arasında Sakarya Üniversitesinde Araştırma görevlisi olarak çalıştı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Doktora çalışmalarını yapmaktadır.