

**Kromitin Karbotermal Redüksiyonunda Proses
Parametrelerinin Mekanik Aktivasyonla Geliştirilmesi**

Proje No: 108M111

Doç.Dr. Kenan YILDIZ
Yrd.Doç.Dr. Ahmet ATASOY
Fatih APAYDIN

TEMMUZ 2010
SAKARYA

ÖNSÖZ

Bu projede, Muğla Yöresi kromit konsantresinin grafit ve metalurjik kok gibi iki farklı redükleyici ile karbotermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır.

Bu projenin deneysel çalışmalarında, göstermiş olduğu ilgiden ve katkılardan dolayı başta bölüm başkanı Prof.Dr. Cuma BİNDAL olmak üzere Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, laboratuvarlarını ve teknik desteklerini kullanma imkanı sağlayan KÜMAŞ A.Ş' ye ve Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığına teşekkür ederiz.

Prof.Dr. Ali Osman AYDIN ve Prof.Dr. Ahmet ALP'e değerli fikir ve önerileriyle katkıda buldukları için ayrıca teşekkürlerimizi sunarız.

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

Temmuz 2010

Doç.Dr. Kenan YILDIZ

Yrd.Doç.Dr. Ahmet ATASOY

Fatih APAYDIN

ÖZET

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

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

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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

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

Keywords: chromite, ferrochromium, carbothermal reduction, mechanical activation

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Kromit.....	2
2.1.1. Kromit minerali.....	2
2.1.2. Dünya ve Türkiye’de kromit rezervleri.....	3
2.1.2.1. Dünya kromit rezervleri.....	3
2.1.2.2. Türkiye kromit rezervleri.....	4
2.1.3. Kromit mineralinin kullanım alanları.....	6
2.2. Ferrokrom ve Üretim Yöntemleri.....	7
2.2.1. Ferrokrom.....	7
2.2.2. Ferrokrom üretim yöntemleri.....	8
2.2.2.1. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi.....	9
2.2.2.2. Orta karbonlu ferrokrom üretimi.....	11
2.2.2.3. Ferrosilikokrom üretimi.....	11
2.2.2.4. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi.....	11
2.2.2.5. Karbonsuz (çok düşük karbonlu) ferrokrom üretimi.....	11
2.3. Karbotermal Redüksiyon.....	12
2.3.1. Kromitin karbotermal redüksiyonu.....	13
2.3.2. Kromitin karbotermal redüksiyonu ile ilgili araştırmalar.....	15
2.4. Katıların Mekanik Aktivasyonu.....	21
2.4.1. Mekanokimya kavramı.....	21
2.4.2. Mekanik aktivasyon.....	22
2.4.3. Öğütme ekipmanları.....	22
2.4.4. Katı hal reaksiyonlarında mekanik aktivasyona örnek çalışmalar.....	23
BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	25
3.1. Kromit Konsantresinin Temini.....	25
3.2. Karakterizasyon İşlemleri.....	25
3.3. Mekanik Aktivasyon İşlemleri.....	25

3.4. Karbotermal Redüksiyon İşlemleri.....	25
3.5. Redüksiyon Derecesinin Tespiti.....	26
3.6. Metalleşme Miktarının Hesaplanması.....	27
3.7. Amorflaşma Yüzdesinin Hesaplanması.....	28
BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Kromit Konsantresinin Karakterizasyonu.....	29
4.1.1. Kromit konsantresinin kimyasal analizi.....	29
4.1.2. Kromit konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi.....	29
4.1.3. Kromit konsantresinin taramalı elektron mikroskopisi analizi.....	30
4.2. Kromit konsantresinin mekanik aktivasyon sonrası karakterizasyonu.....	30
4.2.1. Taramalı elektron mikroskopisi analizi.....	30
4.2.2. X-ışınları difraksiyon analizi ve amorflaşma yüzdesi.....	30
4.2.3. Yüzey alanı analizi.....	33
4.3. Termal Analiz Çalışmaları.....	34
4.3.1. Redükleyicilerin termal analizi.....	34
4.3.2. Kromit – redükleyici harmanlarının termal analizi.....	34
4.4. Kromitin Grafit ile Karbotermal Redüksiyonu.....	37
4.4.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti.....	37
4.4.2. Grafitle karbotermal redüksiyon çalışmaları.....	37
4.4.3. Metalleşme miktarları.....	38
4.4.4. Redüksiyon ürünlerinin karakterizasyonu.....	40
4.5. Kromitin Metalurjik Kok ile Karbotermal Redüksiyonu.....	45
4.5.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti.....	45
4.5.2. Metalurjik kokla karbotermal redüksiyon çalışmaları.....	45
4.5.3. Metalleşme miktarları.....	47
4.5.4. Redüksiyon ürünlerinin karakterizasyonu.....	48
4.6. Kromitin Grafitle Karbotermal Redüksiyon Kinetiği.....	53
BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
5.1. Sonuçlar.....	59
5.2. Öneriler.....	60
KAYNAKLAR.....	61

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Dünya ülkelerinin sahip olduğu kromit rezerv ve kaynakları.....	4
Tablo 2.2. Türkiye krom cevheri rezervleri ve % Cr ₂ O ₃ tenör değerleri.....	5
Tablo 2.3. Cr ₂ O ₃ tenörüne göre krom cevherinin sınıflandırılması.....	6
Tablo 2.4. Kromitin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması.....	6
Tablo 1.5. Ferrokrom türleri.....	8
Tablo 2.6. Krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimleri.....	15
Tablo 4.1. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonuçları.....	38
Tablo 4.2. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonucu oluşmuş metalleşme miktarları.....	39
Tablo 4.4. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklık ve sürelerdeki redüksiyon dereceleri.....	46
Tablo 4.5. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde metalurjik kokla karbotermal redüksiyon sonucu oluşmuş metalleşme miktarları.....	47
Tablo 4.6. Aktive olmamış kromit için $[1/(1-X)^{1/3} - 1]^2 = k.t$ denklemine göre kinetik veriler.....	53
Tablo 6.7. Aktive olmuş kromitin (60 dak) grafitle redüksiyonu için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$ denklemine göre kinetik veriler.....	55
Tablo 6.8. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ denklemine göre kinetik veriler.....	55
Tablo 4.9. Aktive olmamış ve aktive olmuş kromitin redüksiyonunun aktivasyon enerjileri.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kromitin spinel kristal yapısı.....	2
Şekil 2.2. 2007 yılı dünya kromit üretimi.....	3
Şekil 2.3. Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları.....	4
Şekil 2.4. Türkiye krom yatakları.....	5
Şekil 2.5. Fe-Cr faz diyagramı.....	8
Şekil 2.6. Krom metali ve ferrokrom üretim akım şeması.....	10
Şekil 2.7. Ferrokrom üretiminde kullanılan elektrik ark fırını.....	10
Şekil 2.8. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için vakum fırını.....	12
Şekil 2.9. Oksit oluşum reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri.....	14
Şekil 2.10. -106+90 µm tane boyutuna sahip kromit spinelinin 1200 °C -1400 °C sıcaklık aralığında % redüksiyon- zaman değişimleri.....	17
Şekil 2.11. Magma-Plazma modeli.....	22
Şekil 2.12. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri.....	23
Şekil 2.13. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri.....	23
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.....	26
Şekil 3.2. Redüksiyon çalışmalarında kullanılan tüp fırın.....	26
Şekil 4.1. Kromit konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi.....	29
Şekil 4.2. Kromit numunesinin SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.3. Aktive olmamış ve çeşitli sürelerde aktive olmuş kromit numunelerinin SEM görüntüleri.....	31
Şekil 4.4. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş numunelerin X-ışınları difraksiyon paternleri.....	32
Şekil 4.5. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi.....	32
Şekil 4.6. Kromit konsantresinde aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen amorflaşma Miktarları.....	33
Şekil 4.7. Mekanik aktivasyon süresinin yüzey alanına etkisi.....	34
Şekil 4.8. Grafitin termal analizi (hava atmosferi, 10°C/dak ısıtma hızı).....	35
Şekil 4.9. Metalurjik kokun termal analizi (hava atmosferi, 10°C/dak ısıtma hızı).....	35
Şekil 4.10. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+grafit numunenin TG-DTA analizi.....	36
Şekil 4.11. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi.....	36
Şekil 4.12. Grafit/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.13. Aktive edilmemiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri.....	40

Şekil 4.14. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktif edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi.....	41
Şekil 4.15. 30 dakika aktive edilmiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.16. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 15 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.17. Orijinal kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri	44
Şekil 4.18. 30 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	44
Şekil 4.19. Metalurjik kok/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 4.20. Aktive edilmemiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.21. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktif edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi.....	49
Şekil 4.22. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.23. 1350°C'de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 30 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 2 farklı bölgedeki EDS analizi.....	51
Şekil 4.24. Orijinal kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	51
Şekil 4.25. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri.....	52
Şekil 4.26. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2$ ye karşı t (zaman) grafiği.....	54
Şekil 4.27. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).....	54
Şekil 4.28. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $1-2/3X-(1-X)^{2/3}=kt$ ye karşı t (zaman) grafiği.....	56
Şekil 4.29. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).....	56
Şekil 4.30. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ye karşı t (zaman) grafiği.....	57
Şekil 4.31. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi).....	57

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Periyodik tablonun 24. sırasında VI B grubunda yer alan krom, molibden ve tungsteninde yer aldığı bu grup içerisinde yeryüzünde en fazla bulunan elementtir. Krom özellikle metalurji, kimya, refrakter ve döküm kumu sektöründe yaygın olarak kullanılır. Demir, demir dışı alaşımların ve çeliklerin sertliklerini artırması, yüksek korozyon direnci sağlaması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilir. Sahip olmuş olduğu bu korozyon direnci ve yüksek sertlik özellikleri kromu özellikle paslanmaz çelik ve kaplamacılık alanında yeri doldurulamaz bir hammadde haline getirmiştir [SARIÇİMEN, 1975].

Dünyada bilinen 3.6 milyar ton'luk kromit rezervinin %96'sı Güney Afrika, Zimbabve ve Kazakistan'da bulunmaktadır. Sadece Güney Afrika dünya rezervinin %84'üne sahiptir. Ülkemiz tespit edilmiş bulunan rezerv miktarı açısından değilse bile, kalitesiyle dünyada önde gelen kromit üreticisi ülkelerden birisidir [TAHTAKIRAN, 2007]. Alpin tipi Türk kromitleri uluslar arası piyasalarda her zaman en üst seviye fiyatlarda talep gören nitelikli, metalurjik kalite cevherler arasındadır. Kullanıldığı alanlarda alternatifinin olmaması ve bu hammaddelerin en büyük müşterisi konumunda olan ABD, Avrupa ülkeleri ve Japonya gibi sanayileşmiş ülkelerin yeterli hammadde kaynaklarının olmaması Alpin tipi kromit ve ferrokromu stratejik hammadde yapmaktadır. Bu yüzyıl içerisinde ülkemizde yaklaşık 40 milyon ton satılabilir kalitede krom cevheri üretilmiştir. Türkiye'nin 160.000 ton/yıl ferrokrom üretim kapasitesi mevcuttur. Türkiye'de krom cevheri kullanan tesislerin tam kapasite ile çalışmaları durumunda, yıllık krom cevheri tüketimi 530.000 ton olacaktır. Krom cevherinin krom bileşikleri ve ferrokrom tesisleri dışında yurtiçi tüketimi, refrakter sanayinde 15.000 ton/yıl, döküm sanayinde ise 1000 ton/yıl düzeyindedir. Dünya krom cevheri üretimi ve ferrokrom üretimi ile bunların ihracat ve ithalat verileri incelendiğinde, krom cevheri üreten ülkelerin çoğunluğunun ürettikleri cevheri ferrokroma dönüştürerek ihraç ettikleri görülmektedir. Dolayısıyla, Türkiye'nin ham cevheri doğrudan ihraç etmek yerine katma değeri yüksek olan ferrokrom üreterek ihraç etmesiyle döviz girdisini 3-4 kat artırması mümkündür. Hatta paslanmaz çelik üretimine yönelmek suretiyle hammaddelerin katma değerini azami ölçüde artırmak ülke menfaatlerimiz açısından oldukça önemli olacaktır. Gelişmiş ülkelerde çelik sektörü entegre tesislere dayalı olup, katma değeri yüksek; paslanmaz çelik, vasıflı çelik, özel çelikler gibi ürünlere yönelmiştir. Gelişmekte olan ülkelerde çelik sektörü, yarı entegre tesislere dayalı olup, hurda gibi parçalı girdilerden nispeten ucuz ürünler üretmektedir. Demir Çelik sektörünün özelliğinden; tonu 200-250 \$'lık ürünler üretilbildiği gibi maliyetleri fazla artırmadan, paslanmaz çelik gibi, tonu 1.500-2.000 \$'lık ürünler de üretmek mümkündür [KAYIR, 2007].

Ülkemizde ferrokrom üretimine yönelik çalışmalar, 1958 yılında Antalya'da üretime başlayan ve halen varlığını sürdüren 10.000 ton/yıl düşük karbonlu ferrokrom kapasiteli tesisle atılmıştır. Daha sonra 1977 yılında 100.000 ton/yıl yüksek karbonlu ferrokrom üreten Elazığ Ferrokrom İşletmesi ve 1984 yılında devreye giren ve kimyasal kalite kromit cevheri işleyen özel sektöre ait Mersin Kromsan Krom Bileşikleri Fabrikası yatırımları gerçekleştirilmiştir [KESKİ, 2008].

Kromit üreticisi ülkelerin ferrokrom ve demir-çelik sektörüne yönelmesi, gelişmiş ülkelerde çevre bilinci ve yasal kısıtlamalarının artmasından ötürü hammaddelerini diğer ülkelerden temin yoluna gitmeleri, cevherin çıktığı yerlere yakın yerlerde tesis kurmanın ekonomikliğinden dolayı ülkemizde krom cevheri daha da önemli bir yere gelecektir. Ancak, üretimin önemli girdilerinden olan enerji fiyatları dünyada çalışmakta olan ferrokrom ve maden işletmelerindeki fiyatlar seviyesine indirilerek bu sektördeki rekabet gücü geliştirilmelidir. Aynı şekilde krom cevherinin daha ekonomik ve çevreci işleme olanakları araştırılmalıdır.

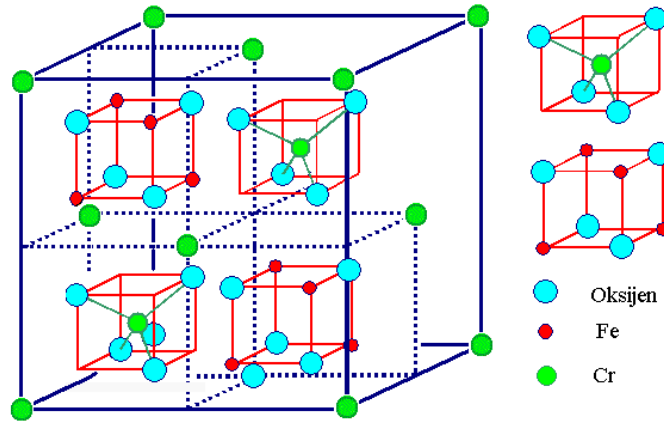
Sonuç olarak bu proje kapsamında, ülkemizde bulunan kromit rezervlerinden ferrokrom üretimi proses parametrelerinin mekanik aktivasyonla geliştirilmesi, daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek verimlerde ferrokrom üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla Muğla Yöresinden alınan kromit numuneleri farklı sürelerde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

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kromit

2.1.1. Kromit minerali

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 terimdir. Kromiti tanımlamak için genel geçer bir kural yoktur. Buna rağmen çoğu yerbilimci ve sanayici Cr_2O_3 içeriği %15'i geçen minerale kromit demektir, çünkü kromit bir katı çözüldür ve sabit bir bileşimi yoktur. Kromit bir spinel minerali olup $X^{+2}\text{O} Y_2^{+3}\text{O}_3$ genel formülü ile gösterilir. Buradaki X kationu Mg^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} dan biriyle temsil edilebilir. Y kationunu ise başta Cr^{+3} olmak üzere Al^{+3} , Fe^{+3} gibi iyonlar oluşturur (Şekil 2.1). Teorik formülü FeCr_2O_4 olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ şeklindedir [YILDIZ, 1996; YARKADAŞ, 2007; YARKADAŞ, 2009].



Şekil 2.1. Kromitin spinel kristal yapısı [WWW1]

Yeryüzünde çok sayıda krom yatakları ayrıntılı bir şekilde incelendiğinde, kromitin peridotitler içinde kristalleşmesinin başlangıç aşamasında, farklılaşma sonucu ayrılarak kristalleştiği saptanmıştır. Bilindiği gibi magma; birbiri içinde erimiş, eriyik yüksek basınç ve sıcaklıkta dengede, doğada bulunan bütün elementleri içeren fizikokimyasal bakımdan akışkan karakter taşıyan bir malzemedir. Fizikokimyasal koşulların değişmesi, örneğin sıcaklık ve basıncıdaki azalma (jeolojik olaylar sonucu) magmanın stabilizesini bozar ve söz konusu sıcaklık düşüşü önce refrakter minerallerin oluşumunu sağlar. Örneğin kromit, ilmenit, manyetit kristalleşir ve magma içinde yerçekiminin etkisiyle hareket ederek magma mineral yoğunluğunun dengede olabileceği kısımlarda belirli seviyeler oluştururlar (stratiform yataklar). Bu tür oluşan yataklara sıvı magmatojen diferansiyasyon yolu ile oluşan maden yatakları adı verilir. Eğer stratiform tabakalar magmanın katılaşmasını takiben tektonik olaylar sonucu kırılıp, parçalanırsa alpin tipi yatakları meydana getirirler (podiform yataklar) [PETERS, 1974; KIDIMAN, 2009].

Kromit yataklarının belirli bir yatak geometrisi yoktur. Başlıca saçılımlar, tabakamsı şekiller, podiform (yığın, kese, torba, bezelye şekilli) ve damarlar halinde bulunurlar. Podiform kromitler genellikle ard arda dizilmiş kütlelerle temsil edilirler ve dunitik bir kılıfla sarılmışlardır. Ayrıca fay zonlarına yerleşmiş kromit kütlelerine rastlanır. Kromit yan kayaçları, cevher geometrisi, oluşum şekilleri ve coğrafik dağılımları arasında önemli bir ilişki vardır. Bu ilişki esas alınarak kromitler stratiform kromitler ve Alpin tipi kromitler olmak üzere iki tipe ayrılır [TEMUR, 2001; GRAHAM, 1996]. Stratiform kromit yatakları; magmanın fraksiyonel kristalleşmesi sırasında dibe çöken kromitlerin dunitlerle ardalanarak oluşturdukları tabaka benzeri yataklardır. Tabakamsı yapıların kalınlıkları birkaç santimetre ile birkaç

metre arasında değişir. Bir kromit seviyesi aynı kalınlıkta geniş yayılımlar gösterebilir [ÜŞÜMEZSOY, 1986]. Dünya kromit yataklarının % 90'ı stratiform tiptedir. Fe konsantrasyonları çok yüksek, buna bağlı olacak tenörleri düşüktür. Cr/Fe oranları 3'den azdır. Bu tip cevherlerde Cr₂O₃ tenörleri genelde %40'ın altındadır [PETERS, 1974]. Alpin Tipi yataklara göre Mg bakımından daha fakir, Fe⁺³ bakımından daha zengindirler. TiO₂ oranları ise 0,3'den daha yüksektir. En tipik örnekleri Busveld (Güney Afrika Cumhuriyeti) masifinde bulunmaktadır [DPT, 2001; TEMUR, 2001].

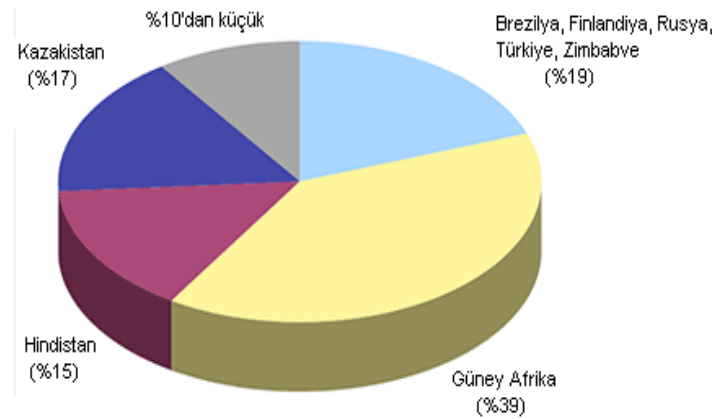
Alpin tipi kromit yatakları; genellikle Alpin kuşağı içinde yer aldıklarından Alpin tipi, mercek, yığın, torba, bezelye veya kese şeklinde bulduklarından podiform tipi kromit yatakları denir. Alpin tipi kromit cevherleşmeleri stratiform, yataklara göre Mg bakımından daha zengin, Fe⁺³ bakımından daha fakirdir. TiO₂ oranları ise 0,3'den daha düşüktür. Fe/Mg oranları çok az bir değişim gösterirken Cr/Al oranları çok geniş bir dağılım aralığına sahiptir [TEMUR, 2001; ÖZKOÇAK, 1972]. Alpin tipi cevherler, Cr/Fe oranının stratiform tip cevherlere göre daha yüksek olması nedeniyle 1970'li yıllara kadar metalurji sanayinde rakipsiz olarak kullanılmıştır. Bu yüzden ilk yüzyıl çeyreğinde kromit üretimi daha çok alpin tip yataklardan yapılmıştır. Cr₂O₃ içeriği ve Cr/Fe oranı düşük, FeO içeriği yüksek olan stratiform tip yataklardan üretilen cevher ise, 1970'li yıllara kadar genelde kimya sanayinde kullanılmıştır [PETERS, 1974; ENGİN, 1980]. Ancak Alpin tipi yataklarda rezerv belirleme güçlüğü ve uzun vadeli ticari bağlantıların yapılamaması gibi nedenler, stratiform tip yataklara ait krom cevherlerinin özellikle metalurji sanayinde kullanıma imkan sağlayan teknolojileri geliştirmeyi zorlamış elde edilen olumlu sonuçlara bağlı olarak da bu tip yataklardan yapılan krom cevheri üretimi giderek artma eğilimi göstermeye başlamıştır [DPT, 2001; PETERS, 1974].

2.1.2. Dünya ve Türkiye'de kromit rezervleri

2.1.2.1. Dünya kromit rezervleri

Dünyada krom rezervleri Güney Afrika, Kazakistan, Türkiye ve Hindistan'da yoğunlaşmıştır. Dünya rezervinin %80'i bu ülkelerdedir. Ayrıca Arnavutluk, Finlandiya, Zimbabve, Brezilya gibi ülkelerde de az miktarda krom bulunmaktadır. Dünya rezervinin %60'ı Güney Afrika'da, %20'si Kazakistan'da, %10'a yakını da ülkemizde bulunmaktadır [WWW2]. Tablo 2.1 ve Şekil 2.2'de dünyadaki ülkelerin rezerv ve kaynakları gösterilmiştir.

Dünya Krom üretimi, %47 Güney Afrika, %15 Kazakistan, %11 Türkiye, %10 Hindistan ve diğerleri şeklindedir. Dünya yıllık üretimi 15-17 milyon ton civarında gerçekleşmektedir. Yıllık tüketim ortalama %5 civarında artmaktadır. Başta Amerika olmak üzere, Almanya, Fransa, İngiltere, İtalya, Japonya, İspanya gibi gelişmiş ülkelerin hiç birinde krom üretimi yapılmamaktadır. Bunlardan ABD'de az miktarda krom rezervi bulunmakla beraber, bu rezerv işletilmemektedir. Ferrokrom ve çelik üretimi ise büyük oranda bu ülkelerde yapılmaktadır. Brezilya, Finlandiya, Güney Afrika, Rusya ve Türkiye hem kromit cevheri çıkararak hem de bu cevherden ferrokrom, alaşımlı çelik, krom kimyasalları ve refrakter malzemeler üreten ülkelerdir [WWW2, KOGEL, 2006].



Şekil 2.2. 2007 yılı dünya kromit üretimi [WWW3].

Tablo 2.1. Dünya ülkelerinin sahip olduğu kromit rezerv ve kaynakları [WWW2]

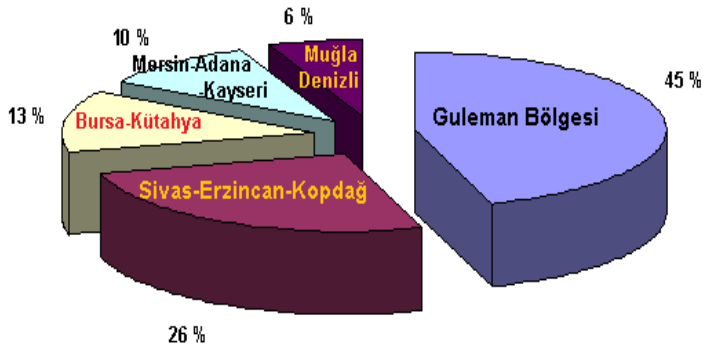
Ülkeler	Rezervler (milyon ton)	Kaynaklar (milyon ton)
Güney Afrika	3100	5500
Zimbabve	140	1000
Kazakistan	320	320
Hindistan	27	67
Türkiye	5	80
Finlandiya	41	120
Brezilya	14	17
Rusya	4	410
İran	2	2
Diğerleri	35	43

2.1.2.2. Türkiye kromit rezervleri

Türkiyede krom cevheri 1848 tarihinde Lawrance Smith tarafından Bursa'nın Harmancık mevkiinde çıkarılmıştır ve takriben on iki sene sonra Türkiye malı kromlar ihraç edilmiş ve bir müddet için de dünya piyasasına hakim olmuştur [ÖZCAN, 1986; UYANIK, 2005].

Türkiye'de krom yatakları belirgin bir dağılım düzeni göstermeksizin peridotitler içinde ülke geneline yayılmış durumdadır. Türkiye'de 1000 kadar tek veya grup halinde krom yatağı ve krom cevheri zuhuru bulunmaktadır. Coğrafik yönden krom yataklarının dağılımı 6 bölgede toplanabilir. Bu bölgelerdeki bilinen önemli zuhurlar %Cr₂O₃ tenör değerleri ile Tablo 2.2'de verilmiştir [DPT, 2001; ÖZKOÇAK, 1972, UYANIK, 2005].

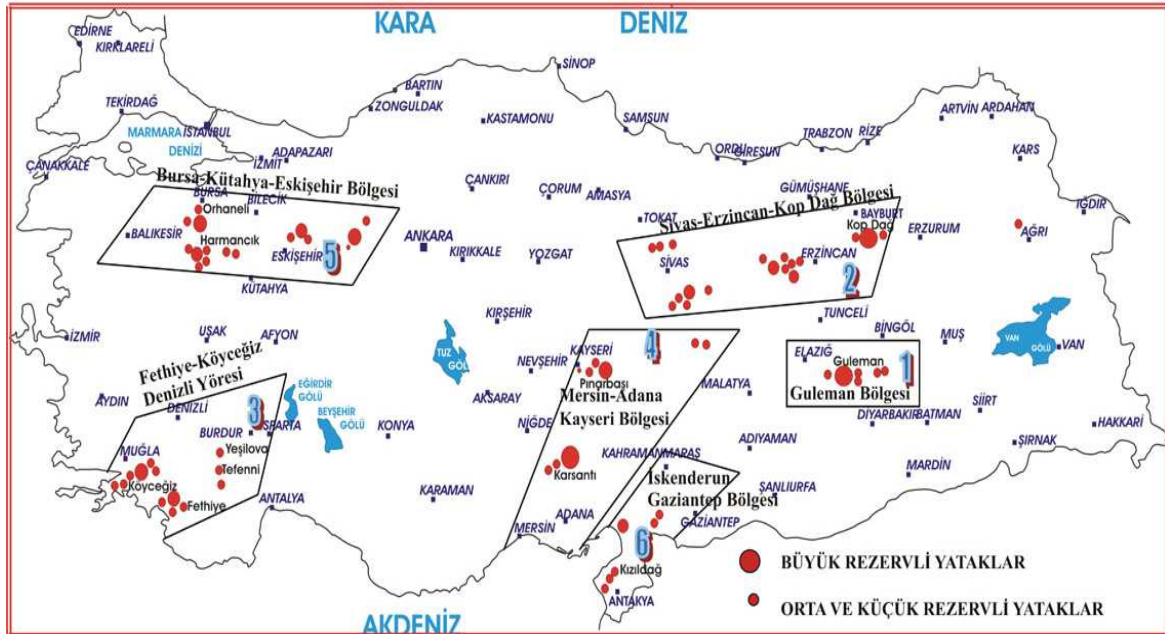
Potansiyel rezerv yönünden Türkiye 90 milyon tonla Dünya krom cevherlerinin %1,07'lik oranına sahiptir. Kromit üretiminde ise Dünya üretiminin %5,7 sini gerçekleştirerek ön sıralarda yer almaktadır [ÜŞÜMEZSOY, 1986]. Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları Şekil 2.3'de ve krom yatakları Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Türkiye krom rezervlerinin bölgelere göre dağılım oranları [ÖZKOÇAK, 1972]

Tablo 2.2. Türkiye krom cevheri rezervleri ve % Cr₂O₃ tenör değerleri [ÖZKOÇAK, 1972; CAN, 2008]

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



Şekil 2.4. Türkiye krom yatakları [WWW4]

2.1.3. Kromit Mineralinin Kullanım Alanları

Kromit, kullanım alanlarına göre, metalurjik, kimyasal, refrakter ve döküm kumu olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılır. 2005 yılında dünya kromit cevheri üretiminin %93,4'ü metalurji sanayiinde, %3,1'i kimyasal sanayisinde, %2,8'i döküm sanayisinde ve %0,7'si refrakter sanayisinde kullanılmıştır [KOGEL, 2006; YORUÇ, 1994]. Krom cevherinin kullanım alanlarını daha çok tenörlerindeki Cr_2O_3 ve demir oksit miktarları etkilemektedir. Ferrokrom üretiminde kullanılan cevherin Cr_2O_3/FeO oranı 2,5-3,0 olması arzu edilir. Al_2O_3 kapsamı yüksek (%15'in üzerinde) nispeten fakir cevher ateşe dayanıklı mamul endüstrisinde ve ayrıca kimya endüstrisinde kullanılır. Ateşe dayanıklı mamul üretiminde cevherde Cr/Fe oranı önemli değildir. Böyle kullanılacak cevherlerde Al_2O_3 tenörü yanında bazı fiziksel özellikler aranır. Örneğin tane büyüklüğü 2-3 mm altında olmamalı, cevher parçaları 5-30 cm boyutlarında ve sert olmalı, cevher kataklazma geçirmemiş olmalıdır. Kimyasal bileşiminde ise SiO_2 (en fazla %4-6), kükürt (en fazla %0,05) ve fosfor (en fazla %0,07) zararlı bileşenlerdir. Genel olarak %20-35 Cr tenörlü cevherler işletilebilmektedir. Krom cevheri Cr_2O_3 tenörüne göre üç sınıfa ayrılır. Tablo 2.3'de bu sınıflar gösterilmiştir Tablo 2.4'de ise kromitin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması verilmiştir [AYDIN, 2001].

Tablo 2.3. Cr_2O_3 tenörüne göre krom cevherinin sınıflandırılması [AYDIN, 2001]

Cevher Sınıfı	Jeolojik Yatak Türü	Kimyasal Yapı	Esas Kullanım Alanı
Yüksek -Krom	Podiform +Stratiform	%46-55 Cr_2O_3 Cr/Fe: 2/1	Metalurjik
Yüksek Demir	Stratiform	%40-46 Cr_2O_3	Metalurjik, Kimyasal
Yüksek Alüminyum	Podiform	%33-38 Al_2O_3	Refrakter

Tablo 2.4. Kromitin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması [ENGİN, 1980]

Metalurji	Cr_2O_3	= % 34-40	Cr/Fe > 2,5 (Parça)
	Cr_2O_3	> % 40	Cr/Fe > 2 (Parça)
	Cr_2O_3	= % 46-48	Cr/Fe > 2,6 (Konsantre)
	Cr_2O_3	> % 36	0-25 mm (Yıkanmış toz)
Kimya	Cr_2O_3	> % 40	Cr/Fe > 1,5 (Konsantre)
Refrakter	Cr_2O_3	> % 48	SiO_2 < % 4 (Parça)
	$Cr_2O_3 + Al_2O_3$	> % 60	SiO_2 < % 4 (Parça)
	Cr_2O_3	> % 46	SiO_2 < % 1 (Konsantre)
	Cr_2O_3	> % 50	SiO_2 < % 2 (Konsantre)
Döküm Kumu	Cr_2O_3	> % 44	SiO_2 < % 4
	Fe_2O_3	< % 26	CaO < % 0,5 (Konsantre)

Metalurji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom ise paslanmaz çelik metal ve silah sanayinin önemli bir maddesidir [DPT, 2001]. Metalurji endüstrisinde kullanılan krom, alaşım elementi olarak ilave edildiği malzemelere aşınma, sürünme ve korozyon dayanımını sağlar ve ayrıca sertlik ve tokluk kazandırır. Genellikle demir ve nikel alaşımlama da kullanılır [PAPP, 2007]. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Paslanmaz çeliğin dayanıklılığının yanı sıra, kullanıldığı yerlerde estetik bir görünüm kazandırması; bu malzemelerin son yıllarda otobüslerin ve tren vagonlarının, şehir içlerinde otobüs duraklarının, cadde ve sokak aydınlatma sistemlerinde, binalarda merdiven korkuluklarının yapımında giderek artan oranlarda kullanılmasını sağlamıştır. Kromun süper alaşımları ısıya dayanıklı, yüksek verimli türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır. Metalurji sanayinde krom, ferrokrom, ferrosilikokrom, krom bileşikleri,

ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalurji sanayinde kullanılan kromun % 95'i ferrokrom şeklinde tüketilmektedir [DPT, 2001].

Kromit refrakter endüstrisinde, refrakter tuğla ve harçların üretiminde kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda dahi birçok asit ve bazlara karşı çok dayanıklı olduğundan diğer genel refrakter malzemeler dışında tatbikat sahası bulmuştur. Bazık çelik fırınlarında, dolomit ve magnezit tuğlaların fırın sıcaklığındaki reaksiyonun önlenmesi, kromit ara tuğlalar ile sağlanır. Fırın taban tuğlalarında, silis bakımından zengin kromitler, silisli tuğlaların kullanıldığı yerlerde ekonomik olarak kullanılır [WWW3]. Ülkemizde krom-magnezit tuğlası üreten tek tesis Sümerbank'a ait Konya-Meram tesisi olup, yılda 10.000 ton krom cevheri tüketilmektedir. Refrakter kromit konsantrlerinde aranan özellikler; Cr_2O_3 min. %30, Al_2O_3 min %20, $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ min %60, FeO maks. %15, CaO maks.%2, SiO_2 maks. %5, Cr/Fe 3/1'den küçük olmalıdır [AYDIN, 2001].

Kimya endüstrisinde kromit, sodyum dikromat yapımında kullanılır. Kromit, boya endüstrisinin ara ham maddelerinden birisidir. Kromitin kimya dalında diğer bir kullanım alanı da metal yüzeylerinin işlemedir. Galvanize işleminden önce çelik yüzeylerin temizlenmesinde sodyum dikromat kullanılır. Ayrıca krom bileşikleri, deri işletmeciliğinde, pas önleyicilerde, ağaç malzemelerin çürümmesini önleyici madde imalinde, metal kromajlamasında, kibrit sanayinde, yangın söndürücülerde, fotoğrafçılıkta, emaye ve seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Kromik asit, bazık krom sülfat, renk verici bileşikler ve krom boyaları sodyum bikromattan elde edilir. Piyasada kullanılan krom bileşikleri; sodyum kromat, potasyum kromat, kromik asit, amonyum kromat, amonyum bikromat, baryum kromat, kurşun kromat, kadmiyum kromat, demir kromat, bazık krom sülfatlardır [ÖZCAN, 1986; YILDIZ, 1996; PAPP, 2007; CAN, 2008].

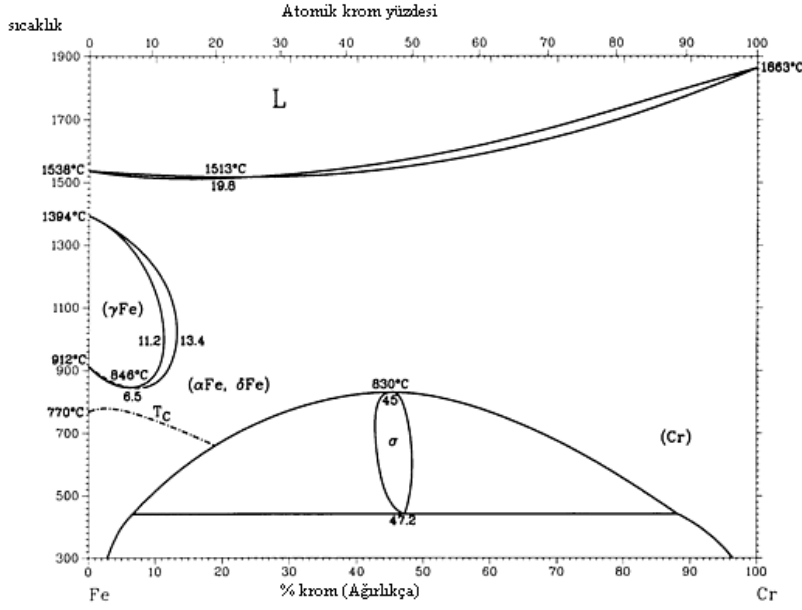
Döküm kumu amacıyla kullanılan kromit, Cr_2O_3 min %44, Fe_2O_3 maks. %26, SiO_2 maks.%4 ve CaO maks. %0,5 olmalıdır. Bunların dışında nem miktarı %0,2 maks. ve pH değeri 7 ile 9 arasında olmalı ve azot ortamında ateşte kayıp en fazla %0,5 olmalıdır [DPT, 2001; KAYIR, 2007].

2.2. Ferrokrom ve Üretim Yöntemleri

2.2.1. Ferrokrom

Demir-krom faz diyagramına göre (Şekil 2.5), Fe ve Cr belirli koşullarda katı eriyikler oluşturmaktadır. 820°C'nin altındaki sıcaklıklarda, Fe-Cr intermetalik bileşiği (σ -fazı) oluşmaktadır. Krom ve karbon, Cr_4C , Cr_7C_3 ve Cr_3C_2 benzeri karbürleri oluşturmaktadır. Endüstriyel yüksek karbonlu ferrokrom, çoğunlukla $(Cr,Fe)_7C_3$ içermektedir. Düşük karbonlu ferrokromda ise $(Cr,Fe)_4C$ oluşmaktadır. Krom ve oksijen, asit oksit (CrO_3), amfoter oksit (Cr_2O_3) ve bazık oksit (CrO) oluşturmaktadır. En kararlı oksit Cr_2O_3 olup yoğunluğu $5,21 \text{ g/cm}^3$ ve ergime noktası 2275°C dir [43].

Krom içeren alaşım türleri ve krom bileşimleri Tablo 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5. Fe-Cr faz diyagramı [ASM, 2004]

Tablo 1.5. Ferrokrom türleri [VACCARI, 2002].

% BİLEŞİM							
Ferrokrom türü	Derece	Krom	Karbon	Silisyum	Kükürt	Fosfor	Azot
Yüksek Karbonlu	A	52-58	6-8	6*	0,040	0,030	-
	B	55-64	4-6	8-14	0,040	0,030	-
	C	62-72	4-9,5	3*	0,060	0,030	-
Düşük Karbonlu	A	60-75	0,025*	1-8	0,025	0,030	-
	B	67-75	0,025*	1*	0,025	0,030	-
	C	67-75	0,050*	1*	0,025	0,030	-
	D	67-75	0,75*	1*	0,025	0,030	-
Vakum Düşük Karbonlu	E	67-72	0,020*	1*	0,030	0,030	-
	F	67-72	0,010*	2*	0,030	0,030	-
	G	63-68	0,050*	2*	0,030	0,030	5-6
Azot İçerikli		62-70	0,10*	1*	0,025	0,030	1-5

* En yüksek değer

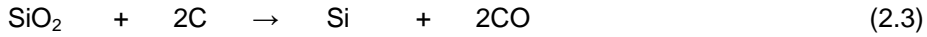
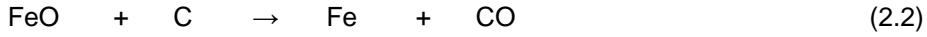
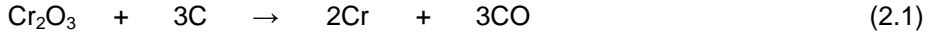
2.2.2. Ferrokrom üretim yöntemleri

Ferrokrom ilk defa 1820 yılında krom ve demir oksit karışımının bir pota içinde odun kömürü ile redüklenmesi sonucunda üretilmiştir. Elektrottermik işlemin kullanılması ferrokrom üretiminin gelişmesinde bir dönüm noktası olmuş ve 1893'te Moisson bir elektrik fırınında %60 Cr ve %6 C içeren ferrokrom elde edilmiştir. 1907 yılında F.M. Becket tarafından düşük karbonlu ferrokrom üretimi gerçekleştirilmiştir [PAPP, 2007].

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

gereksinimini karşılamak ve redüksiyon bölgesinde 1600°C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkmayı sağlamaktır. Başka bir deyişle ferrokrom üretimi pirometalurjik-elektrotermik bir üretim yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Nitekim hiç elektrik enerjisi kullanmadan söz konusu redüksiyon sıcaklıklarına ekonomik biçimde başka bir yolla ulaşmak mümkün olsa idi, o zaman elektrik enerjisinden yararlanmadan da aynı redüksiyon işleminin gerçekleştirilmesi mümkün olabilecekti [ÖZCAN, 1986].

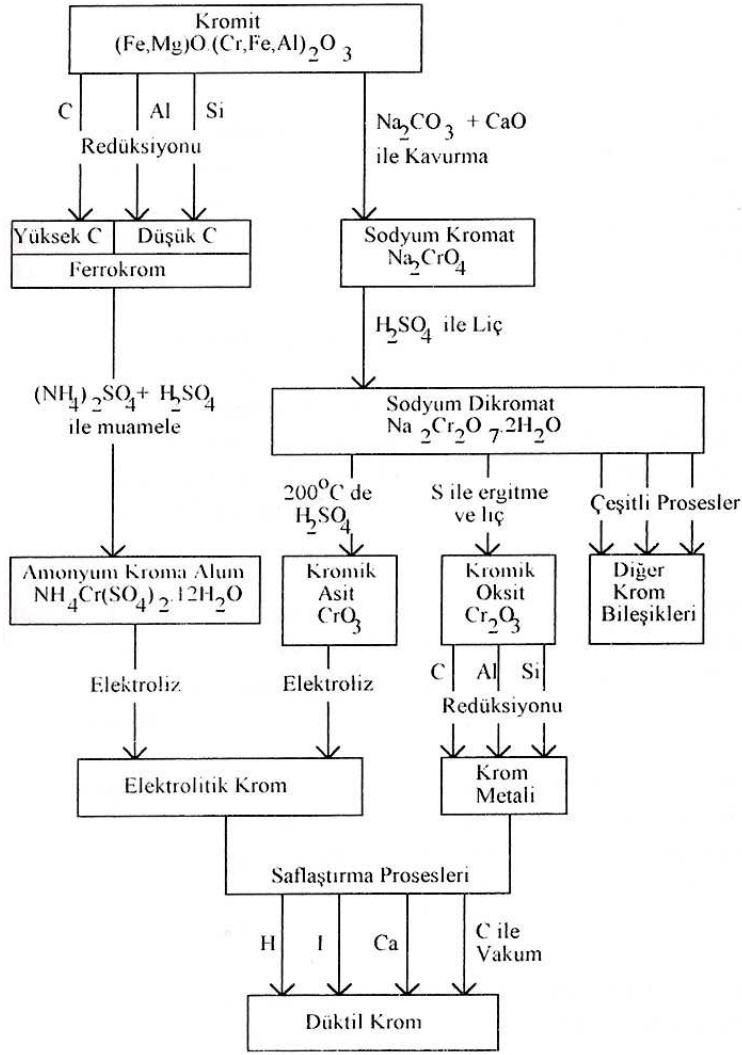
Ferrokrom, istenilen karbon içeriğine bağlı olarak çeşitli yöntemler ile üretilmektedir. Yüksek karbonlu ferrokrom ve döküm ferrokrom, krom cevherinin karbon ile redüklenip ergitilmesi ile elde edilmektedir. Düşük karbonlu ferrokrom, üç kademeli ergitme yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Birinci fırında döküm ferrokrom üretilmekte, ikincisinde kuvars, kok ve döküm ferrokrom şarj edilerek ferrosilikokrom alaşımı elde edilmekte ve üçüncü fırında ise krom cevheri, ferrosilikokrom alaşımındaki silisyum ile redüklenmektedir. Elde edilen ürün, son eriyiğe ilave edilen ferrosilikokroma bağlı olarak karbon içeriği belirlenmiş ferrokrom alaşımıdır. Çok düşük karbonlu ferrokrom (%0,01-%0,04 C) üretmek için sıvı ferrosilikokrom ile cevher ve kireç eriyiğinden demir ve krom redüklenmekte veya krom cevheri alüminyum ile redüklenmektedir. Krom metali ise krom cevherine aluminotermik redüksiyon veya elektroliz işlemleri uygulanarak elde edilmektedir. Ferrokrom üretiminde termik redüksiyon, sadece krom oksit ve demir oksidin redüksiyonundan ibaret kalmaz. Aynı zamanda fırına yapılan kuvarsit şarjı nedeni ile silisyum oksit de tamamen redüklenerek sıvı ferrokrom bünyesine geçer. Fırın içinde cereyan eden endotermik reaksiyonlara ait denklemler gerçekte daha karmaşık olmakla beraber büyük ölçüde aşağıdaki denklemlerle verilen stokiyometriye uyular [YORUÇ, 1994].



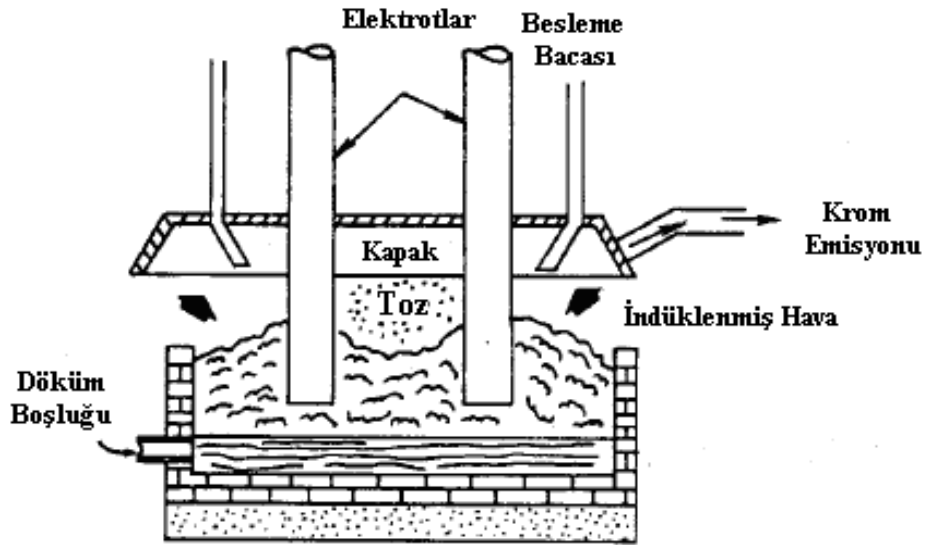
Krom metali ve ferrokrom alaşımının birlikte üretim akım şeması Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

2.2.2.1. Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi

Yüksek karbonlu ferrokrom üretimi için, kromit cevheri, karbon içeren redükleyici ve uygun bileşimdeki curuf yapıcıdan oluşan şarj malzemesi üç karbon elektrot içeren üç fazlı daldırmalı ark fırınlarında ergitilmektedir. Krom ve demir cevherleri; alümina, kömür veya kok gibi indirgeyicilerle, silika ve çakıl (kum, gravel) gibi curuf yapıcılarla elektrik ark fırınlarına sürekli ya da aralıklı şarj edilebilir. Üç karbon elektrotu dikey olarak yukarıdan merkeze doğru şarj malzemelerinin içine 1-1,5 metre daldırılır. Üç faz akım arkları elektrottan elektroda malzemelerin içinden geçer ve elektrik enerjisini ısıya dönüştürerek şarjı ergitir. Elektrotların çevresindeki şiddetli ısı sonucu (2204-2760°C) şarj içindeki krom ve demir oksitlerin karbon ile redüksiyonu sonucu ferrokrom oluşur. Dökme ferrokrom alt fırın duvarındaki döküm deliğinden kepçe içine periyodik olarak akıtılır. Dökme ferrokrom kalıplara dökülür, soğumaya ve katılaşmaya bırakılır. Daha sonra döküm kalıplardan çıkarılır, sınıflandırılır ve kırılır. Kırılan ferrokrom eziciden ve elemeden geçirilir. Ferrokrom ürünü daha sonra depolanır, paketlenir ve tüketiciye nakledilir. Curuf yüzdürme işlemine tabi tutulur, metal taneciklerini içeren krom altta kalırken curuf yüzer. Kazanılan metal fırına geri döner ve kalan curuf uzaklaştırılır. Genellikle fırın pota kenarının 1,8-2,4 metre üstüne bir baca yerleştirilir. Ergime prosesinden çıkan toz ve dumanlar dolaşan havanın geniş hacmiyle baca boyunca içine çekilir. Açık fırın işlem sırasında kömür besleme yeteneği ve fırın tasarımında değişiklik yapmadan birkaç çeşit ferroalaşım üretimine esneklik avantajları içerir. Açık fırın işlemleri, kapalı fırın işlemlerinden daha az kaza riski taşır ve çalışan güvenliği daha fazladır [YORUÇ, 1994]. Ferrokrom üretiminde kullanılan elektrik ark fırını Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Krom metali ve ferrokrom üretim akım şeması [YORUÇ, 1994; YILDIZ, 1996]



Şekil 2.7. Ferrokrom üretiminde kullanılan elektrik ark fırını [YORUÇ, 1994]

2.2.2.2. Orta karbonlu ferrokrom üretimi

Orta karbonlu ferrokrom üretimi için iki metot kullanılır. Bu metotlar açık ark tipi elektrik fırını ve bessemer konvertörüdür. %1,5-2 C içeriğine sahip ferrokrom üretmek için, açık ark tipi elektrik fırınına, erimiş yüksek karbonlu ferrokrom, kireç, silika, fluşpat (CaF₂) ve cevher homojen olarak karıştırılmış şekilde beslenir. Bessemer konvertöründe oksijen üfleme yoluyla yüksek karbonlu ferrokrom, ferrosilikokrom ve krom cevheri kullanılarak orta karbonlu ferrokrom üretilir [KIDIMAN, 2009].

2.2.2.3. Ferrosilikokrom üretimi

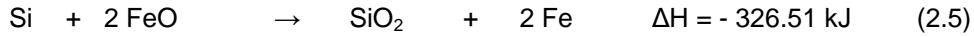
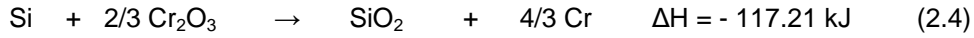
Ferrosilikokrom, endüstriyel çapta doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile üretilmektedir.

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

Ferrosilikokrom, bir krom-silisyum-demir alaşımıdır ve karbon içeriği silisyumun miktarına bağlıdır. Ferrosilikokrom orta ve düşük karbonlu ferrokrom yapımında kullanılmaktadır [YORUÇ, 1994].

2.2.2.4. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi

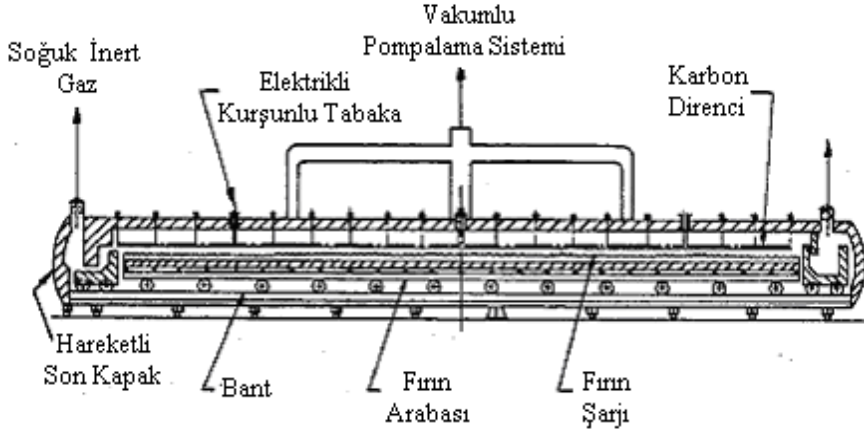
Düşük karbonlu ferrokrom üretiminde krom cevheri, ferrosilikokromdaki silisyum tarafından aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği şekilde redüklenmektedir.



Reaksiyonlar ekzotermik olduğundan daha düşük sıcaklıklarda daha uygun bir şekilde gelişecekler, buna karşın reaksiyon hızları oldukça azalacaktır, çünkü rafine ferrokrom yüksek sıcaklıkta ergimektedir. Önce krom cevheri ve kireç, bir krom cevheri/kireç eriyiği üretmek için bir fırında ergitilir. Bir reaksiyon kepçesine dökülür. Sonra miktarı daha önceden bilinen erimiş ferrosilikokrom başka bir reaksiyon kepçesinde üretilir. Kepçede, hızlı bir sıcaklık üretilmesiyle meydana gelen reaksiyon sonucunda, kromun oksit formundan kromun redüksiyonu düşük karbonlu ferrokrom ve bir kalsiyum silikat curufu oluşturur. Ferrokrom ürünü sonra soğutulur, işlem tamamlanır ve paketlenir. Birinci kepçedeki curuf hala kazanılabilir çünkü krom oksit içermektedir. Bu curuf daldırılmış ark fırınında ergimiş ferrosilikokrom, ikinci kepçede reaksiyona tabi tutulur. İkinci kepçedeki ekzotermik reaksiyon sonucu üretilen ferrosilikokrom, sonraki üretim çevrimi esnasında birinci kepçeye ilave edilir [YORUÇ, 1994].

2.2.2.5. Karbonsuz (çok düşük karbonlu) ferrokrom üretimi

Karbonsuz ferrokrom üretimi, manyezit astarlı elektrik şaft fırınında, krom cevheri, ferrosilikokrom ve kirecin (CaO) reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir. Şarj maddelerinin tamamen kurutulması gerekmektedir, çünkü şarjda bulunabilecek nem silisyumu oksitlemekte, krom verimini azaltmakta ve elektrik tüketimini artırmaktadır. Karbonsuz ferrokrom üretiminin diğer bir yöntemi, yüksek kromlu curuf oksitlerinin ferrosilikokromda bulunan silisyum tarafından redüklenmesidir. Bu durumda cevher ve kireç bir fırında ergitilirken ferrosilikokromda ayrı bir fırında ergitilmekte ve her iki ergiyik bir pota içinde karıştırılarak demir ve krom oksitler ferrosilikokromdaki silisyum ile redüklenmektedir. Çok düşük karbonlu ferrokrom üretiminde vakum fırınları kullanılır. Fırın Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Fırına yüksek karbonlu ferrokrom şarj edilir ve alaşımın erime noktasının yakınında bir sıcaklığına kadar ısıtılır. Dekarbürizasyon, yüksek karbonlu ferrokromun silika oksit tarafından oksitlendiği gibi gerçekleşir. Reaksiyon sonucu oluşan karbon monoksit gazı, yüksek bir vakumla fırından dışarı pompalanır ve ferrokromun dekarbürizasyonunu destekler [BEŞİKOĞLU, 1961; YORUÇ, 1994].



Şekil 2.8. Düşük karbonlu ferrokrom üretimi için vakum fırını [BEŞİKOĞLU, 1961]

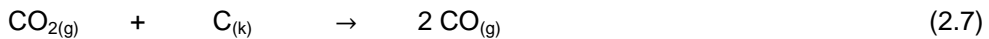
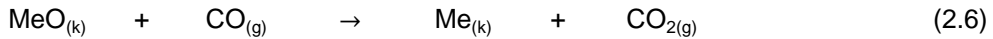
2.3. Karbotermal Redüksiyon

Metal oksitleri karbürler ve nitrürlere dönüştürmek amacıyla kullanılan karbotermal redüksiyon işlemi, genellikle bir karbon kaynağının metal oksitle birlikte fırında yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Diğer bir ifade ile karbotermal redüksiyon bir sistemde, metal oksitlerdeki oksijenin karbon ile yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılması sürecidir [SACKS, 2004].

Krom cevherinin indirgenme kinetiği, ferrokromun kalitesi ve üretim verimliliği açısından önemli bir rol oynar. Sıcaklık, cevherin kimyasal bileşimi, indirgeyici miktarı, cevher ve indirgeyicilerin tane boyutu ile indirgeyici çeşidi gibi birçok parametrenin redüksiyon oranına etkisi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Yine demir ve krom oksidin redüksiyonu Ellingham Diyagramı kullanılarak çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

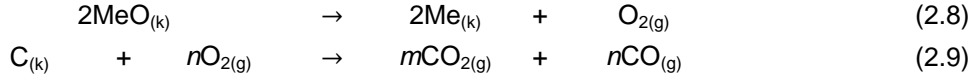
Metal oksitler karmaşık bir takım reaksiyonlar neticesinde redüklenmektedir. Metal oksitlerin karbotermal redüksiyon mekanizmaları farklı yollarla gerçekleşebilir. Bir oksidin redüksiyonu tek bir redüksiyon mekanizması ile açıklanamaz. Farklı redüksiyon mekanizmaları farklı koşullarda birbirinin yerini alabilir. Ancak aşağıda belirtilen 1. mekanizma, metal oksitlerin redüklenme mekanizmaları arasında en çok kabul gören ve tanınan mekanizma olmuştur [AYDIN, 2001; TAKONA, 2007; MUELLER, 2007; ATASOY, 2001; MURTI, 1982; NIAYESH, 1992; EICK, 2009; BORIS, 2000].

Mekanizma 1) Metal oksitlerin CO ile dolaylı redüksiyonu:



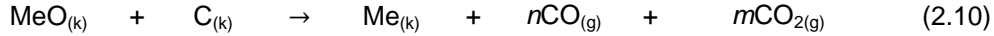
Bu tipteki redüklenme iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada (Reaksiyon 2.6) metal oksidin CO ile redüksiyonu gerçekleşirken sonrasında C ile CO₂'nin reaksiyonu (Reaksiyon 2.7) sonucunda tekrar CO üretimi gerçekleşir [TIEN, 1977; WOOLLACOTT, 1978; BARNES, 1980]. Reaksiyon hızı, karbonun oksitlenme hızına ve sistemde oluşan gazın kütle transfer hızına bağlı olmaktadır. Oluşan gaz, tane gözenekleri boyunca sistemin dışına yayılmaktadır. CO₂/CO oranı ise karışımdaki metal okside ve karbon türüne bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir [TIEN, 1977].

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



Mekanizma 3) Karbon ile metal oksidin doğrudan redüksiyonu:

Metal oksitlerin karbon ile redüksiyonu sırasında oksijen ve karbon arasında yer alan doğrudan reaksiyon aşağıda verilmiştir,

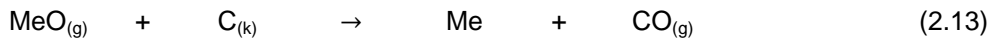
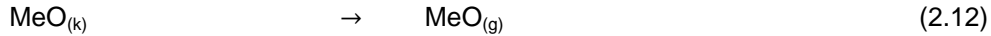


Doğrudan redüksiyon reaksiyonları, karbon atomlarının reaksiyon kabuğu boyunca reaksiyon ara yüzeyine yayılım olayını gerçekleştirilmesi ile oluşmaktadır. Metalik kısım, metal oksit ve karbon taneleri arasındaki temas noktalarında küresel tanecikler biçiminde görülmektedir. Doğrudan redüksiyon oluşabilmesi için CO ve CO₂ gazlarının tamamen sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde çok düşük basınçlar gerekmektedir. Reaksiyon kabuğu arasına karbon atomlarının yayılması, reaksiyon hızını sınırlamaktadır. Ayrıca, karbon ve metal arasında aşağıdaki reaksiyon gereğince karbür oluşmaktadır:



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

Mekanizma 4) Metal oksit buharlaşması sonucu oluşan gaz fazının karbon ile redüksiyonu [YORUÇ, 1994; KÜÇÜKKARAGÖZ, 1984a; KÜÇÜKKARAGÖZ, 1984b] :



2.3.1. Kromitin Karbotermal Redüksiyonu

Kromitin redüksiyonu, 1000°C ile 1500°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Kromit spinelinin redüksiyonunun birinci aşaması üç değerlikli demirin redüklenmesidir. Demir oksitlerin redüklenmesi Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe aşamalarını içeren çeşitli basamaklardan oluşur. Kromit spinelinin redüklenme mekanizması aşağıdaki aşamalardan oluşur.

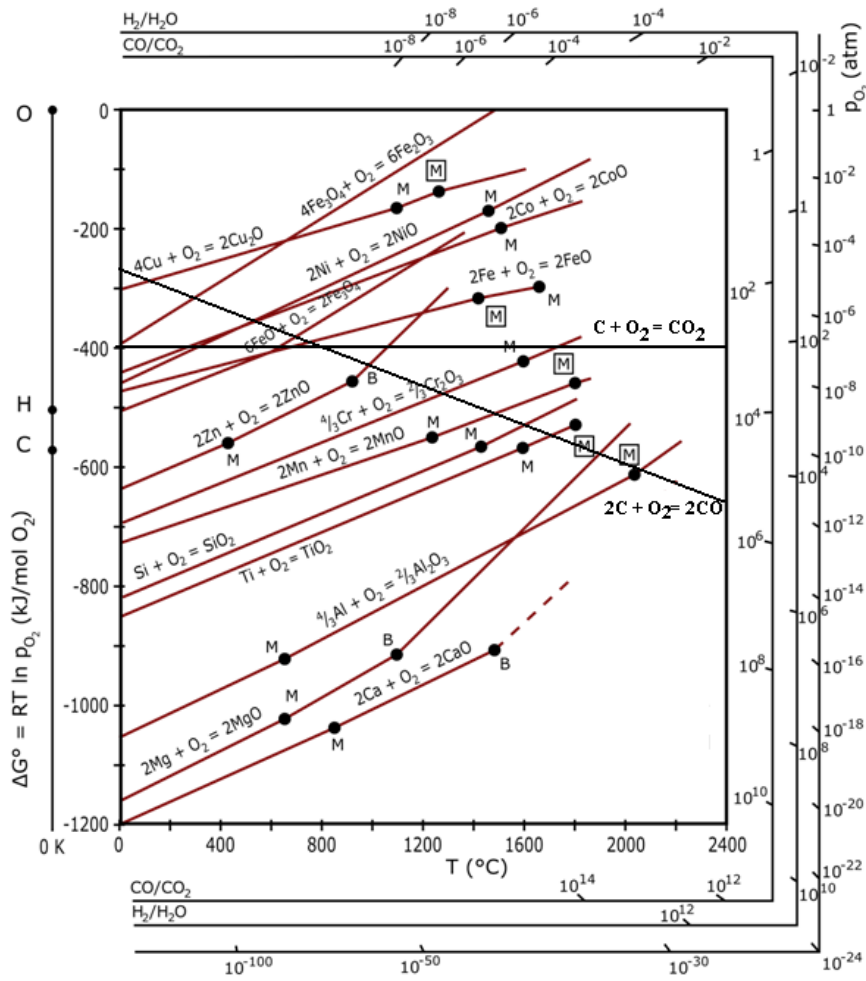
- Kromit ve karbon tanecikleri arasındaki temas noktasında katı-katı reaksiyonu
- Ara yüzeyde gaz-katı reaksiyonu
- Redükleyici gazın (CO) ve reaksiyon ürün gazının (CO₂) reaksiyon bölgesinden taşınımı
- Redükleyici gazların kromit tanelerindeki sınır tabakalarına taşınımı
- Fe⁺², Fe⁺³, Cr⁺³, O⁻² gibi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

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

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

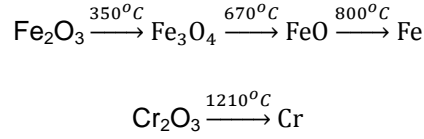
Reaksiyon mekanizmalarının kontrolünü sağlayan iki temel yöntem vardır. Bunlar kimyasal reaksiyon yöntemleri ve difüzyon modelleridir. Eğer reaksiyon ürünleri yeterince porozsa, redüklenmiş ve redüklenmemiş bölgelerin ara yüzündeki süreç kimyasal reaksiyon kontrollüdür. Demir oksitlerin redüksiyonu poroz bir ürün verir, buda kimyasal reaksiyon kontrol mekanizmasına örnektir. Difüzyon modelinde ise, indirgeyici gazla bir tanenin etrafında bir sınır tabakası oluşur. Hem redüklenen gaz hem de reaksiyon ürünleri sınır boyunca difüze olmalıdır. Bu difüzyon modelinde, reaksiyon hızı ürün tabakasının kalınlığı ile ters orantılıdır [ATASOY, 2001].

Krom spinellerinde FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MgO ve Al₂O₃ gibi oksitler bulunur. Şekil 2.9'daki Ellingham Diyagramı ferrokrom üretiminde karşılaşılabilecek oksit oluşum reaksiyonlarına ait serbest enerjilerin sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini göstermektedir. Tablo 2.6, krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimlerini göstermektedir. Ellingham diyagramında görüldüğü üzere Al₂O₃ kromit spineli içerisindeki en kararlı oksit, Fe₂O₃ ise en kararsız oksittir. Bu da Fe₂O₃ ün kolaylıkla, Al₂O₃'ün ise güçlükle redüklenebileceğini göstermektedir. Ayrıca bir element, oksijen ile birkaç oksit oluşturuyor ise, bu elementin redüklenme eğilimi en düşük dereceli oksidine bağlı olacaktır. Çünkü düşük oksitler yüksek oksitlerden daha zor redüklenmektedir. Teorik olarak, daha kararlı oksit oluşturan bir element, daha az kararlı bir oksidin redükleyicisi olarak kullanılabilir. Bütün bu faktörler göz önüne alındığında 1400 °C de oksitlerin kararlılığı Al₂O₃ > MgO > SiO₂ > Cr₂O₃ > FeO > Fe₃O₄ > Fe₂O₃ şeklinde sıralanır. Buna göre demir ve krom oksitlerin üretiminde kullanılabilen en uygun redükleyiciler karbon, silisyum ve alüminyumdur [YORUÇ, 1994; TIEN, 1977].



Şekil 2.9. Oksit oluşum reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri [YILDIZ, 2009].

Redükleyici olarak karbon kullanılması durumunda, oksitler aşağıdaki şekilde ve sıcaklıklarda redüklenebilir [YORUÇ, 1994].



Tablo 2.6. Krom spinellerinin karbon ile redüksiyonu sırasında oluşabilecek reaksiyonların serbest enerji değişimleri [YORUÇ, 1994].

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

2.3.2. Kromitin karbotermik redüksiyonu ile ilgili araştırmalar

Lisniak ve Evseev, kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonunu detaylı olarak incelemişlerdir. 1050°C ile 1350°C sıcaklık aralığında değişik süre ve sıcaklıklarda yaptıkları deneylerde, farklı redükleyicilerin (odun kömürü ve grafit) etkileri incelenmişlerdir. Redüklenmenin 1050°C'de başladığını, 1100°C ve 1150°C sıcaklıklarında odun kömürünü n grafitten daha yüksek redükleme hızı oluşturduğunu, 1350°C'de ise her iki redükleyici ile aynı redüksiyon hızları elde edildiğini belirtilmiştir. Ayrıca, redükleyicinin ve cevherin tane boyutundaki küçülmenin redüksiyon hızını artırdığı ifade edilmiştir [LISNIAK, 1961].

Seaton ve diğer araştırmacılar, sıcaklık artışının oksit/metal oranını azalttığını, bunun sonucu metal oluşumunun arttığını gözlemlemiştir. 1150 °C sıcaklıkta, demir oksitleri açısından en yüksek redüksiyon % 95 olurken metalleşme oranı % 80 olarak belirtilmiştir [SEATON, 1990].

1000°C ile 1400°C sıcaklıkları arasında kromit cevherinin redüksiyonunun incelendiği bir başka çalışmada, redüksiyon reaksiyonlarının parçalı cevherde tanelerin yüzey tabakasında oluştuğu belirtilmektedir [KADARMETOV, 1966].

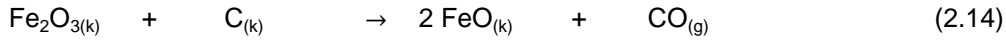
Barcza ve diğer araştırmacılar, CO'in kromit cevherleri için uygun bir redükleyici olmadığını fakat katı karbon varlığında nispeten hızlı redüksiyon hızları elde edildiğini belirtmektedirler. Bunun nedenini ise, redüksiyon ürününün kendisinin redükleyici olarak davranması ve karbonun redüksiyon ürünü ile taşınması şeklinde açıklamaktadırlar [BARCZA, 1971].

Kadanmetov, parça krom cevherlerindeki demir ve krom oksitlerin redüksiyonunun, başlangıçta yer alan çatlak ve gözeneklere bağlı olarak geliştiğini belirtmektedir [KADARMETOV, 1974].

Healy ise yaptığı çalışmada Bird River, Transvaal, Zimbabwe Dyke ve Türkiye kromit minerallerini karbon ile kısmen redüklemiş ve redüksiyon sırasının Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$ ve $MgCr_2O_4$ şeklinde gerçekleştiğini belirtmiştir [HEALY, 1988].

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

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



b) Üretilen 1 mol Fe için 1 mol CO açığa çıkarken FeO , Fe 'ye redüklenmektedir.

($M=R+k_1$):



c) Üretilen 1 mol Cr için 1,5 mol CO açığa çıkarken Cr_2O_3 , Cr 'a redüklenmektedir. ($M=2/3R+k_2$)

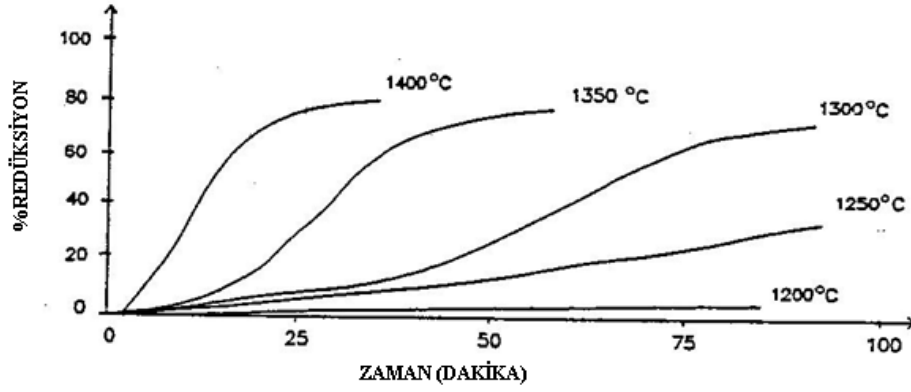


k_1 ve k_2 sabitlerinin sırası ile ferrik ve toplam demir miktarına bağlı olduğu, çünkü oksijenin tamamının uzaklaştırılmasının tam metalleşmeye karşılık geldiği belirtilmektedir [BARNES, 1983; PERRY, 1988].

Cr/Fe oranları farklı iki ayrı kromit cevherinin karbon ile argon atmosferi altında 1100 °C - 1500 °C sıcaklık aralığındaki redüksiyon davranışını incelemiş olan Nafziger ve diğer araştırmacılar, ilk 15 dakikada en yüksek redüksiyon hızlarının elde edildiğini belirtmişlerdir. Dört ayrı redükleyici maddenin (kok tozu, odun kömürü, metalurjik kok ve petrol koku) kullanılan deneylerde artan sıcaklıklarda metalleşme miktarının da arttığının gözlemlendiği ifade edilmektedir. Ayrıca redüksiyon mekanizması yayılım kontrollü ise düşük Cr / Fe oranına sahip cevherlerde öncelikli olarak demirin redüklendiği belirtilmektedir [NAFZIGER, 1979].

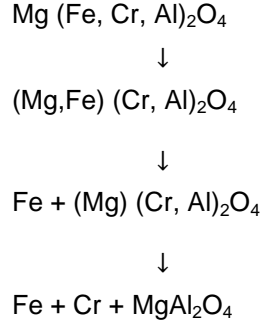
Van Vuuren ve diğer araştırmacılar, Ar ve CO atmosferleri altında aktifleştirilmiş karbon ile Fe_2CrO_4 'ün redüksiyonunu incelemişler ve CO atmosferinin redüksiyon hızını artırdığını gözlemlemişlerdir. Çünkü reaksiyon entalpilerinin argon ortamında 197 kJ / mol ve CO ortamında ise 158 kJ/mol olarak belirlendiği ifade edilmektedir. $FeCrO_4$ ve $(Fe_{0,4}, Mg_{0,6})(Fe_{0,4}, Mg_{0,6})_2O_4$ bileşimindeki sentetik kromitler ile yapılan redüksiyon deneylerinde, CO gazının redüksiyonu kolaylaştırdığını ve redüksiyon oranının karbon miktarına bağlı olduğunu belirtmektedirler [VAN VUUREN, 1992].

Algje ve Finn, sıcaklığın artması ile redüksiyon oranının arttığını deneysel olarak göstermiştir (Şekil 2.10). -106+90 µm boyutundaki taneleri kullanarak yapılan deneyler sonucunda kısmen redüklenmiş malzemenin kimyasal ve optik incelemelerini yapan araştırmacılar, redüksiyonun üç kademede gerçekleştiğini vurgulamışlardır. Bu kademelerde $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ dönüşümü sırasında hiç metalleşme olmadığı, $Fe^{+2} \rightarrow Fe$ dönüşümünün %4 - %5 redüksiyon oranlarında başladığı demirin yaklaşık %50'si redüklendiğinde ise kromun %60'ının redüklendiği belirtilmektedir. Ayrıca %70 redüksiyonda, ürünün $(Fe,Cr)_7C_3$ içerdiği ve karbonca doymuş olduğu ifade edilmiştir [ALGIE, 1984].



Şekil 2.10. -106+90 µm tane boyutuna sahip kromit spinelinin 1200 °C -1400 °C sıcaklık aralığında % redüksiyon- zaman değişimleri [ALGIE, 1984].

Bir kromit spineli için redüksiyon aşamaları genel olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir [YORUÇ, 1990; ATASOY, 2001];



Murti ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 1150-1300°C sıcaklık aralığında farklı miktarlarda karbon içeren sentetik kromit karışımları ile redüksiyon çalışmaları yapmıştır. Kısmen redüklenmiş ürünlerin XRD analizlerini yaptıklarında Fe, Cr₂O₃, redüklenmemiş kromit, Cr₃O₄ ve grafit fazlarını tespit etmişler, karbür oluşumuna ise rastlamamışlardır. Sentetik krom oksidin karbon tarafından redüklenmesini ise demirin redüklenmesinin gerçekleştiği ilk aşamada oksijenin yüzeye difüzyonu ile kontrol edildiği şeklinde açıklamışlardır [MURTI, 1982].

Soykan ve diğer çalışmacılar, redüksiyon mekanizması için, artan redüksiyon ile spinel fazın stokiometrisinin sabit kaldığı varsayımını temel almışlar ve dört kademe içeren bir mekanizma önermişlerdir [SOYKAN, 1991]:

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

Weber ve Eric, 1500°C'de yaptıkları çalışmada SiO₂'nin kromitin redüksiyonunu artırdığını ve oluşan curuf fazının spinel bileşenleri (özellikle Cr₂O₃) için bir çözücü gibi davrandığını belirtmektedirler. Redükleyici olarak kömür kullanıldığında da benzer sonuçları elde ettiklerini ve bunun nedenini ise, kül bileşiminin silikat - curuf fazı oluşturduğu şeklinde açıklamaktadırlar [WEBER, 1992].

Demir ve Eric, 1600°C'da argon atmosferi altında Fe-Cr-C-Si içinde LG - 6 kromit spinellerinin redüksiyon kinetiğini incelemişler ve en yüksek %20 redüksiyon elde etmişlerdir [DEMİR, 1992].

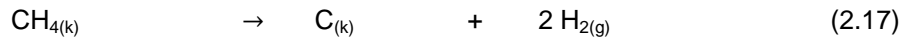
Niayesh ve arkadaşı çalışmalarında, kromitin karbon ile redüksiyonunun bir gaz redüksiyon ara kademesi ile oluşabildiği, fakat kromitin katı hal redüksiyonunun tek başına redükleyici bir gaz ile oluşmadığı ifade edilmiştir. İzotermal koşullarda, kromit peletlerinin üç kademe redüklendiği gözlenmiştir:

- Karbonun gazlaşması sonucu CO gazı oluşmakta ve bu gazın oluşum hızı, hız belirleyici kademe olarak yer almaktadır.
- CO'nin oluşum ve tüketim hızları dengeye ulaşmakta ve oksit tanelerinin etrafında yoğun metalik faz oluşmaktadır.
- Ürün tabakasındaki yayınımlar, hızı kontrol eden mekanizma olmaktadır [NIAYESH, 1992].

Neuschütz, 1200°C -1550°C sıcaklık aralığında TGA yöntemi ile redüksiyon hızlarını belirlemiş ve zamana bağlı olarak artan sıcaklık ile reaksiyon sırasının Fe-Cr-Si şeklinde oluştuğunu ifade etmiştir. Üç oksidin tam olarak metalleşmesi için 1550°C'da iki saatlik redüksiyon süresinin yeterli olduğu saptanmıştır. Ayrıca SiO₂ ilavesinin reaksiyon hızını artırdığı ve oluşan CrO için bir çözücü gibi davrandığı da belirtilmektedir. Böylece krom, CrO-SiO₂ eriyiklerinden kolayca metalik hale redüklenmektedir. Aynı çalışmada, reaksiyona girmemiş bölgelerin üzerinde kabuklar şeklinde katı ara ürünler oluştuğu ve böylece katı-hal yayınımlarının redüksiyon mekanizması üzerinde etkili olduğu açıklanmaktadır. Neuschütz, taşınım prosesinin tüm reaksiyon hızı üzerinde önemli bir etkisi olması durumunda, daha küçük tane boyutu ile çalışıldığında redüksiyon hızının artacağını ve taşınım proseslerinin hızlanacağını ifade etmektedir [NEUSCHÜTZ, 1992].

Durusoy yaptığı çalışmada şark kromları konsantresinin H₂ ve C ile redüksiyonu incelenmiştir. H₂ gazı ile kromit spinelinin redüksiyonunda düşük redüksiyon oranları elde edilmiş ve bunun nedeninin, yüksek MgO içeriğinin redüksiyonu zorlaştırdığı ifade edilmiştir. Spinelin redüklenebilirliğini artırmak için ilave edilen CaF₂'ün büyük oranda yarar sağlamadığı da gözlenmiştir. Petrol koku tozu ilave edilmiş peletlerde ise 1450°C ve 1500°C sıcaklıklarda %90 civarında Fe ve Cr metalleşmesi elde edilmiştir [DURUSOY, 1992].

Bazı araştırmacılar, kromit cevherlerinin karbon ile redüksiyonunda inert atmosfer (Ar) yerine redükleyici gaz atmosferi (H₂, CH₄ ve CO) kullanarak redükleyici gaz ve kromit arasında doğrudan veya katalitik reaksiyonlar oluşturmuşlardır. Örneğin metan, kromit ile doğrudan reaksiyona girmekte veya aşağıdaki reaksiyon sonucu karbon ve hidrojene parçalanmaktadır [READ, 1974].



Mori ve arkadaşları, krom oksidin karbotermik redüksiyonunu izotermal deneylerle incelemişlerdir. Redüksiyon oranı sıcaklığın artmasıyla birlikte artmıştır. 1200 °C ve 1400 °C sıcaklık aralığında Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ ve Cr dönüşümleri gerçekleşmiştir. Bu dönüşüm esnasında redüksiyonun direkt redüksiyonu, krom oksidin indirekt redüksiyonu, krom karbürün karbondioksit ile reaksiyonu gibi çeşitli tiplerde reaksiyonlarla gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Redüksiyonun başlangıç aşamasında, direkt redüksiyonun, redüksiyon oranında daha baskın olduğunu belirtmişlerdir. Daha sonra ki redüksiyon aşamasında ise, grafit taneciklerinin üzerinde krom karbür tabakaları oluştuğundan dolayı, redüksiyon oranının yavaşladığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 1400°C' de çeşitli sürelerde redüksiyon oranlarını incelemişler, 300 saniyeye kadar olan sürede redüksiyon oranında hızlı bir artış olduğunu (% 71'e kadar redüksiyon oranının çıktığını) bundan sonraki süre artışlarında redüksiyon oranında artış hızının diğeri kadar artmadığını belirtmişlerdir [MORI, 2007].

Kitada ve arkadaşları, vakum altında krom oksidin karbotermik redüksiyonunu incelemişlerdir. Vakum altında Cr₂O₃'ün reaksiyonunda ilk olarak 1100 °C nin altında krom oksit ve karbon arasında arayüzey reaksiyonu ile krom karbürlerin oluşumu gerçekleşmekte, daha sonra 1200-1300 °C sıcaklıkları

arasında krom karbür ve krom oksit arasındaki arayüzey reaksiyonu ile krom metali oluşmakta, 1300°C'nin üzerinde krom metali buharlaşmaktadır. Sonrasında, Cr₂O₃'ün Cr₇C₃ ya da Cr₂₃C₆'e dönüşme reaksiyonlarının mümkün olduğu ifade edilmiştir [KITADA, 1981].

Katayama ve arkadaşları krom oksitin argon gazı ortamındaki karbotermik redüklenmesini 1263-1443 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişler ve tepkime sürecini, çekirdeklenme, hızlanma ve yavaşlamadan oluşan üç bölüme ayırmışlardır. Çekirdeklenme bölümünde redüksiyon ürünlerinin çekirdeklenmesinin, hızlanma bölümünde Boudouard tepkimelerinin hızı kontrol eden adımlar olduğunu ve yavaşlama bölümünde tepkime hızının, CO ve CO₂ gazlarının göreceli olarak sıkışmış bir krom karbür tabakası arasında ters yönde yayılması ile denetlendiğini belirtmişlerdir [KATAYAMA, 1979].

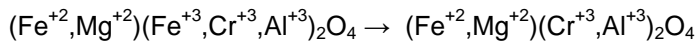
Shimoo ve arkadaşları da bir argon gazı ortamında karbotermik redüklenme tepkimesinin 1743 K den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve redüksiyon eritmeleri davranışları üzerine çalışmışlardır. Krom oksidin tanecik boyutunun grafit tanecik boyutundan küçük olduğunda, ürün katmanı arasına katı-hal difüzyonunun hızı denetleyen tepkime adımı olduğunu, grafit tanecik boyutunun krom oksit tanecik boyutundan küçük olduğunda ise krom oksit taneciklerinin gaz boşluklarındaki yayılımının hızı denetleyen tepkime adımı olduğunu belirtmişlerdir [SHIMOO, 1986].

Atasoy yaptığı çalışmada 1000-1500°C sıcaklıklarında farklı redükleyicilerin redüksiyon oranına etkilerini incelemiştir. Metalurjik kok, grafit ve petrol koku ile yaptığı çalışmada düşük sıcaklıklarda redükleyiciler arasında belirgin bir farkın olmadığını, 1300°C'ye kadar olan sıcaklıklarda metalurjik kokun grafitte göre daha iyi redüksiyon oranı verdiğini, 1300°C' den daha yüksek sıcaklıklarda ise grafitin daha yüksek redüksiyon oranları verdiğini belirtmiştir [ATASOY, 2002].

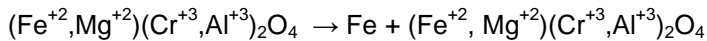
Chakraborty ve arkadaşları kromit cevherinin redüklenebilirliğine inert gaz akış hızlarının etkilerini incelemiştir. Yaptıkları araştırmada redüksiyon oranının belirli bir optimum akış hızına kadar arttığını, akış hızının bu optimum noktayı geçtikten sonra redüksiyon oranını azaltıcı bir etki yaptığını belirtmişlerdir [CHAKRABORTY, 2009a].

Yoruç yaptığı çalışmada 950-1350°C sıcaklıklarda argon gazı altında tüp fırında farklı sürelerde Fethiye bölgesi krom cevherlerini reaksiyona tabi tutarak redüklemiştir. Yaptığı çalışmalarda redüksiyon oluşumunun dört ayrı kademede gerçekleştiğini belirtmiştir [YORUÇ, 2007];

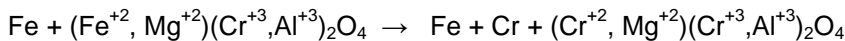
a) Fe⁺³ → Fe⁺² redüksiyonu (%0-3,54 redüksiyon aralığında)



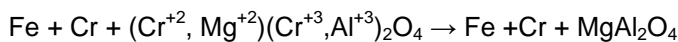
b) Metal çekirdeklerinin kritik bir büyüme oluşması (%3,54-5,75 redüksiyon aralığında)



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



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



Lin ve Chen, yapay kromit-demir cevherinin direkt redüksiyon kinetiğini izotermal ve izotermal olmayan yöntemlerle incelemiştir. Onlar krom-demir cevherinin direkt redüksiyon kinetiğinin üç aşamadan oluştuğunu belirtmişlerdir. İlk aşama reaksiyonun çekirdeklenme ve büyüme ile sınırlı olduğunu ve yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Yeni fazın oluşumundan sonra reaksiyonun bir faz reaksiyonu ile kontrol edildiğini bunların aktivasyon enerjilerinin en küçük ve reaksiyon hızının en yüksek olduğunu

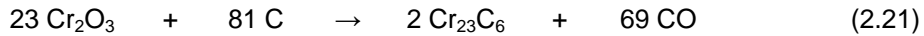
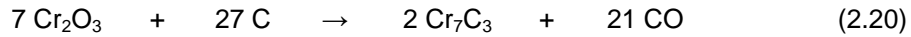
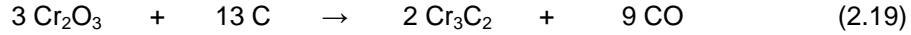
söylemişlerdir. Son aşamada ürün tabaka kalınlığı arttığını ve reaksiyon ürün tabakasındaki redükleyicilerin difüzyonu ile kontrol edildiğini ifade etmişlerdir. İzotermal ve izotermal olmayan metodların kinetik çalışmalarını karşılaştırdıklarında ana reaksiyon bölgesinde iki metodunda aynı olduğunu tespit etmişlerdir [LIN, 1999].

Reinke, kromit tanelerinin gerçekte düzensiz bir şekilde olduklarını, çatlaklar ya da tane sınırları içerdiklerini ve redükleyici olarak katı karbonun kullanılmasının kromit taneciklerinin redüksiyon mekanizmasını böyle geometrik ve termodinamik şartlar altında belirlenmesinin tam doğru olmayacağını belirtmiştir. Bu yüzden belirli bir yoğunlukta, homojen ve tek fazlı kromit tanelerinden diskler hazırlamıştır. Bu hazırladığı diskleri yüksek bir sıcaklıkta (1200-1400°C) bir gaz redükleyici ile ve argon, CO ve H₂-CO atmosferinde grafitle redüklemiştir. 1200°C ve 1400 °C de argon ortamında grafit ile redüksiyonun CO ortamındaki grafitle redüksiyonundan daha yavaş olduğunu belirtmiştir [REINKE, 2001].

Ataie ve arkadaşları, yüksek karbonlu ferrokrom-kromit kompozit peletlerinin katı faz redüksiyonunu 900-1350°C sıcaklıkları arasında incelemişler ve iki aşamalı bir redüksiyon mekanizması önermişlerdir. İlk aşamada aktivasyon enerjisinin 127,2 kJ/mol olduğunu ve kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilmesinin muhtemel olduğunu belirtmişlerdir. İkinci aşamada, reaksiyon ürün tabakasına karbonun katı hal difüzyonu ile hızın kontrol edildiğini ve bu aşamanın aktivasyon enerjisinin 93,1 kJ/mol olduğunu hesaplamışlardır. Redüksiyon işleminin yüksek sıcaklıkta olduğu gibi yüksek vakumda da daha iyi olduğu belirtilmiştir [ATAIE, 2008].

Chakraborty ve arkadaşları farklı iki krom cevherinin farklı redükleyicilerle 1173-1573 K'de redüklenebilme özelliklerini incelemişlerdir. Deneylerinde "Friable Lumpy" ve "Hard Lumpy" cevherlerini kullanmışlardır. Ham petrol koku, zenginleştirilmiş kok (DVC) ve grafiti redükleyici olarak kullanmışlardır. Yaptıkları deneylerde demirin oksidin redüksiyonunun difüzyonla, kromun oksidin redüksiyonunun ise ya kimyasal reaksiyonla ya da çekirdeklenme ile kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Ham petrol kokunun indirgeyiciler arasında en etkili olduğunu grafitin ise en düşük olduğunu belirtmişlerdir [CHAKRABORTY, 2009b].

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

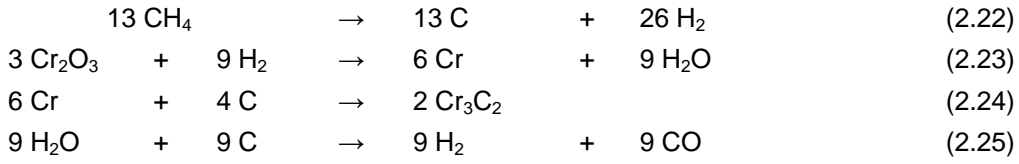


şeklinde karbürler oluştuğunu belirtmiştir [BERGER, 2001].

Dawson ve Edwards, çözücü eritici fazın çok az miktarda ilave edildiği bir reaksiyon metodu denemişlerdir. Yaptıkları denemede, bu şekilde bir flaks kullanılmasının demir ve kromun metalleşmesinde %20'den fazla bir artışın meydana geldiğini, 1300°C'de 2 saat redüksiyonla demir oksidin redüksiyon oranının %90'ı geçtiğini ve daha önceki çalışmalarda 1450°C'nin üzerinde gerçekleştirilen krom metalleşmesine yakın bir değer elde edildiğini belirtmişlerdir [DAWSON, 1986].

Anacleto ve arkadaşları, 900°C ile 1200°C sıcaklıkları arasında CH₄-H₂-Ar gaz karışımlarını kullanarak krom oksidin krom karbüre (Cr₃C₂) % 100 redüksiyon oranına yaklaşan bir değerle gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Redüksiyon miktarı sıcaklık ve redükleyici gazlardaki metan miktarının artmasıyla artmıştır. Redükleyici gazlara karbon monoksit ilavesi, Cr₂O₃'in redüksiyonunu güçlü bir şekilde yavaşlatmıştır. Hidrojen içeriğinin ise redüksiyon oranına hafif bir etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek miktarda metan içeren gazın redüksiyon oranı ve karbotermal redüksiyon karşılaştırılması redükleyici gazlarda yüksek karbon aktivitesinin grafitte göre daha etkin olduğunu göstermiştir [ANACLETO, 2004].

Read ve arkadaşları tarafından krom oksidin metan-hidrojen gaz karışımıyla redüklenme çalışması yapılmıştır. Redüklemenin aşağıdaki aşamalardan geçerek gerçekleştiğini belirtmişlerdir [READ, 1974].



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

2.4. Katıların Mekanik Aktivasyonu

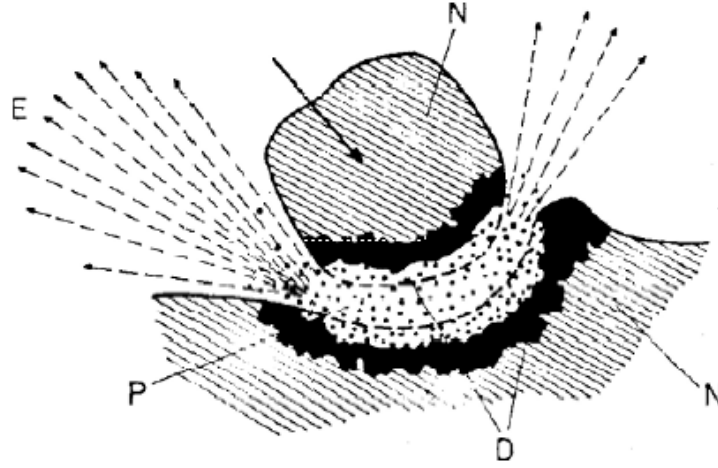
2.4.1. Mekanokimya kavramı

Ostwald adlı bilim insanı, kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle ilgili olarak ortaya aşağıdaki tanımlamayı yapmıştır; “*Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir.*” Alman bilim insanı Ostwald, mekanokimya terimini 1887 yılındaki çalışmalarında ilk defa kullanan kişidir. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur. 1920 den sonra mekanokimya konusunda daha fazla çalışma gözlenmektedir. 1928 yılında Pierce isimli bilim insanı, mekanokimyayı “*fiziksel kimyada özelliklerin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi*” olarak tarif etmiştir.

Mekanokimyadaki ortaya konan teoriler;

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

Mekanokimyadaki ilk model olan ve günümüzde en geçerli 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 2.11). 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 [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008; ALP, 2008].



Şekil 2.11. Magma-Plazma modeli (E – exo-elektronlar, N – deforme olmamış katı, P – plazma, D – yüksek deforme olmuş yüzey tabakası) [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008; ALP, 2008]

2.4.2. Mekanik Aktivasyon

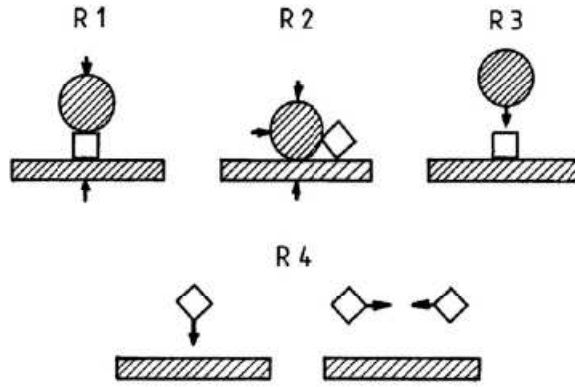
Mekanik aktivasyon terimi, kimyasal olarak değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır. Aktivasyon işlemi kompozisyon veya yapıda bir değişim sağlarsa bu bir mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon 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 [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008; ALP, 2008].

2.4.3. Öğütme Ekipmanları

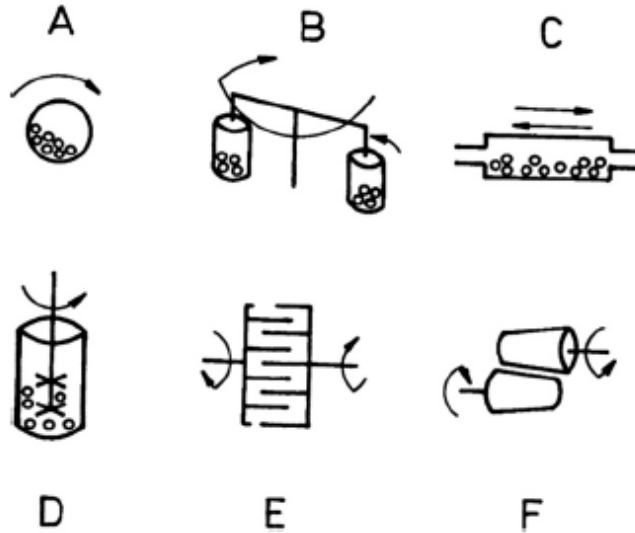
Partikül boyutunun küçültülmesi ya da parçacıklara ayırma işlemi birçok teknolojik operasyonda önemli bir kadedir. Prosesin kendisi, topraklanma olmaksızın katıların daha küçük partiküllere mekaniksel yolla getirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem, belirli boyut ve şekillerde partiküller oluşturmak, 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.

Enerji kıyaslamaları arasında özellikle yüksek enerjili öğütmede mekanik aktivasyonun bir formu olan plastik deformasyonla oluşturulan enerji önemlidir. Uygulanan temel gerilim tipleri Şekil 2.12'de gösterildiği gibi basma (sıkıştırma), yırtılma (aşındırma), darbe (çarpma) ve darbe (çarpışma) dir. Mekanik aktivasyonun çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip yüksek enerjili değirmenlerin kullanımını gerektirir. Yüksek enerjili öğütmede sıkça kullanılan değirmenler Şekil 2.13 de verilmiştir [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008; ALP, 2008].



Şekil 2.12. Değirmenlerdeki ana gerilim tipleri. R1 – basma (sıkıştırma), R2 – yırtılma (aşınma), R3 – darbe (çarpma) ve R4 – darbe (çarpışma). [Tarlalı alan değirmen duvarını, kare şarj malzeme kütesini ve küre öğütme ortamı kütesini sembolize etmektedir] [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008; ALP, 2008]



Şekil 2.13. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri. (A) Bilyalı değirmen, (B) Gezegenel değirmen, (C) Vibrasyonal değirmen, (D) Atritör – Karıştırımlı bilyalı değirmen, (E) Mil değirmen ve (F) Haddeli değirmen [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008; ALP, 2008]

2.4.4. Katı Hal Reaksiyonlarında Mekanik Aktivasyona Örnek Çalışmalar

Katı-katı reaksiyonları üzerine mekanik aktivasyonun etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Örnek olarak, Welham, mangan cevherinin karbotermik redüksiyonu üzerine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. Mekanik aktivasyonla daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek redüksiyon hızlarının sağlandığını ifade etmişlerdir [WELHAM, 2002].

Erdemoğlu da, 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 [ERDEMOĞLU, 2009].

Karbasi ve arkadaşları, 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 [KARBASI, 2009].

Malek ve Basu, yüksek enerjili öğütme ile endüstriyel ferrotitanyumun grafitle karbotermik redüksiyonu ile titanyum karbür üzerine çalışmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri mekanik aktivasyon sayesinde geleneksel karbotermik redüksiyonda kullanılan sıcaklıktan (1700-2000°C) daha düşük sıcaklıklarda (1000°C) titanyum karbür oluşumunu gerçekleştirmişlerdir [MALEK, 2010].

Xi ve arkadaşları, mekanik aktive edilmiş alüminayı kullanarak karbotermal redüksiyonla Alüminyum nitür (AlN) üretimi üzerine çalışmışlardır. Öğütülmemiş alümina kullandıklarında karbotermal redüksiyon reaksiyonunun tamamlanması için 1600°C'den daha yüksek bir sıcaklık gerektiği, buna karşılık 20 saatlik yüksek enerjili öğütme sonrası karbotermal redüksiyon reaksiyonunun 1100°C'nin altına düştüğü ifade edilmiştir [XI, 2008].

Xiang ve arkadaşları, başlangıç malzemesi olarak nano boyutta (>100 nm) anatase ve nano boyutta amorf karbon karası kullanmışlar, bu karışımı yüksek enerjili değirmende öğütmüşlerdir. Daha sonra CRN (karbotermal redüksiyon-Nitrüstasyon) reaksiyonu ile titanyum karbonitrür üretmeye çalışmışlardır. Çalışmaların sonucunda titanyum karbonitrür sıcaklığının 1300°C'den 1150°C'ye ve oluşum süresinin de 4 saatten 2 saate düştüğünü tespit etmişlerdir [XIANG, 2009].

Ren ve arkadaşları, anatase-TiO₂'in grafitle karbotermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkilerini incelemişlerdir. Mekanik aktivasyonun TiO₂'nin TiC'e redüklenmesini yaklaşık 500°C düşürdüğünü aynı zamanda redüksiyon süresinde 1-2 saat kısalttığını belirtmişlerdir [REN, 1998].

Nairheng ve arkadaşları, ticari Al ve Ti karışımlarının aktif karbon ile redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkilerini incelemişlerdir. Al, Ti ve karbon karışımlarının yüksek enerjili değirmenle öğüttükten sonra yaptıkları redüksiyon çalışmalarında öğütme süresinin artışına bağlı olarak aktivasyon enerjinin ve redüksiyon sıcaklığının düştüğünü belirtmişlerdir [NAIRHENG, 2001].

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 yapılmıştır [BALAZ, 2000; BALAZ, 2008].

BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kromit Konsantresinin Temini

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

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

3.2. Karakterizasyon İşlemleri

Kromit konsantresinin kimyasal analizi, Kümaş A.Ş de yaş analiz yöntemiyle yapılmıştır. Kromit numunelerinin ve karbotermal redüksiyon ürünlerinin X-ışını difraksiyon analizi (XRD) Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarındaki Rigaku Ultima X-ışını Difraktometresi ile Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin ve karbotermal redüksiyon ürünlerinin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve ürünlerin SEM-EDS analizleri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında, Jeol JSM – 6060LV marka cihazla alınmıştır. Numunelerin yüzey alanı analizi (BET) Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan Gemini 2360 Sorption (Micromeritics, USA) cihazında düşük sıcaklık azot adsorbsiyon metodu ile yapılmıştır.

Kromitin karbotermal redüksiyonunda kullanılacak redükleyicilerin grafitin ve metalurjik kokun termal davranışını incelemek amacıyla termal analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarındaki TA marka Q600 model simultane termal analiz cihazında, hava atmosferinde 1400°C ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında yapılmıştır. Kromit+redükleyicilerin (aktive olmamış kromit+grafit, 15 dakika aktive olmuş kromit+grafit, 30 dakika aktive olmuş kromit+grafit, 60 dakika aktive olmuş grafit+kromit, aktive olmamış kromit+metalurjik kok, 15 dakika aktive olmuş kromit+metalurjik kok, 30 dakika aktive olmuş kromit+metalurjik kok, 60 dakika aktive olmuş grafit+metalurjik kok) termal davranışları, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında bulunan, TA marka Q600 model simultane termal analiz cihazında, argon atmosferinde 1400°C'ye kadar 10°C/ dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.3. Mekanik Aktivasyon İşlemleri

Kromit konsantresi Şekil 3.1'de gösterilen gezegensel değirmende sırasıyla 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. 250 ml'lik tungsten karbür (WC) kabı içinde 40 adet 10 mm çaplı WC bilyeler kullanılmıştır. Bilya/Numune ağırlık oranı 20 olarak seçilmiştir. Öğütme hızı 600 devir/dakika'dır. Öğütme işlemleri kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.

3.4. Karbotermal Redüksiyon İşlemleri

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



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen



Şekil 3.2. Redüksiyon çalışmalarında kullanılan tüp fırın

3.5. Redüksiyon Oranlarının Tespiti

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

$$\%R = \frac{\text{Giderilen Oksijen Kütlesi}}{\text{Giderilebilecek Oksijen Kütlesi}} \times 100 \quad (3.1)$$

Boudouard reaksiyonu,



şeklinde olup CO₂, karbonla temas halinde olduğunda 750°C'nin üzerinde CO'ye dönüşmektedir. Bu nedenle aşağıdaki reaksiyonlar sayesinde redüksiyon olayı gerçekleşmektedir;



veya



Yine takip eden reaksiyon;



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

$$\%R = \frac{\frac{16}{28} \text{CO}_{\text{MEYDANA GELEN}}}{\text{RO}_{\text{TOPLAM}}} \times 100 \quad (3.6)$$

Bu denklemde %R redüksiyon derecesi, CO_{MEYDANAGELEN} ise kromitin redüktan ile karışımından üretilen karbon monoksitin toplam ağırlığı, yani sistemdeki ağırlık kaybıdır. RO_{TOPLAM} kromitteki redüklenir oksitlerden giderilebilir toplam oksijen miktarıdır [YORUÇ, 1994; CURR, 1998; ATASOY, 2001; KÜÇÜKKARAGÖZ, 1984a].

3.6. Metalleşme Miktarının Hesaplanması

Redüksiyon işlemi sonrasında oluşan ürünlerin metalleşme miktarlarını hesaplamak için numuneler 100 ml. %20'lik H₂SO₄ ile yarım saat kaynatılır. 5 ml HF (florik asit) kaynayan çözeltinin üzerine ilave edilir ve yarım saat daha kaynatılır (Çözelti hacminin sabit kalması için kaynama esnasında zaman zaman su ilavesi yapılır). Sonrasında hacim 150 ml.'ye su ile çıkartılır ve 20 ml %4'lük borik asit ilave edilir, kaynayanaya kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra filtre edilen çözeltilerin hacmi 250 ml.'ye tamamlanır [YORUÇ, 1984; ATASOY, 2001].

Bir erlene, demir analizi yapılacak çözeltiden 50 ml. alınarak üzerine 100 ml. su ilave edilir. Çözeltinin pH değeri 2-2,5 aralığına (pH değerini yükseltmek için NaOH çözeltisi, pH düşürmek için HCl kullanılır) getirilir. Çözeltiye %2'lik hazırlanmış (2 g madde +100 ml. su) 5-sülfosalisilik asit indikatörü ilave edilir. 0.02 M EDTA çözeltisi ile vişne rengi kaybolana kadar titre edilir. 1 mol EDTA 1 mol Fe' e eşittir. Dolayısıyla harcanan EDTA miktarı bize örnek aldığımız çözeltideki Fe miktarını verecektir. Buna göre Fe miktarı aşağıdaki formüle göre hesap edilir [YORUÇ, 1984; ATASOY, 2001].

$$\text{Fe miktarı (mg/mL)} = (V \times 0.56 \times 1000) \times m \quad (3.7)$$

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

Daha önceden 250 ml. hazırlanmış çözeltiden 10 ml. numune alınır saf su ile 350 ml. hacme seyreltilir. PH değeri H₂SO₄ ile (5-10 ml.) sifıra yakın bir değere getirilir. Üzerine 5 g/l olacak şekilde önceden

hazırlanmış 10 ml. AgNO₃ çözeltisi ilave edilir. Daha sonra 15 g/100 ml. olacak şekilde hazırlanmış 10 ml. (NH₄)₂S₂O₈ çözeltisi ilave edilir. Bu ilaveler yapıldıktan sonra çözelti kaynama noktasına getirilip burada 10 dakika bekletilir. Çözeltiye 5 ml. HCl (1 birim HCl ile 3 birim suyun karışımı) çözeltisi ilave edilir. Tekrar 10 dakika süreyle kaynatılır ve sonrasında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye 5 ml. % 85'lik H₃PO₄ çözeltisi ilave edilir. Çözeltiye 50 ml (NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O çözeltisi ilave edilir (çözelti önceden 0,1 N şeklinde hazırlanmalı). Son olarak 0,1 N KMnO₄ çözeltisiyle titrasyon yapılır ve sarf edilen miktar kaydedilir ve aşağıdaki formüle göre % Cr miktarı hesaplanır [YORUÇ, 1984; ATASOY, 2001].

$$\%Cr = \frac{17,3 \times (A-B) \cdot 0,1 \times 2}{T} \quad (3.8)$$

A: Sarf edilen (NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O (ferroamonyum sülfat) miktarı (deneylerde 25 ml alındı).

B: Sarf edilen KMnO₄ (potasyum permanganat) miktarı.

Karbotermal redüksiyon sonrası kromit spinelindeki demir ve kromun metalleşme miktarları yaş analizler sonrasında elde edilen veriler kullanılarak denklem (3.9) ve denklem (3.10) yardımıyla hesaplanmıştır [YORUÇ, 1984; ATASOY, 2001].

$$\%Cr_{\text{metalleşme}} = \frac{Cr_{\text{çözültideki}}}{Cr_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\%Fe_{\text{metalleşme}} = \frac{Fe_{\text{çözültideki}}}{Fe_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (3.10)$$

3.7. Amorflaşma Yüzdesinin Hesaplanması

Mekanik aktive edilmiş kromitteki amorflaşma derecesi (A) denklem 3.11) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = \left(1 - \frac{B_0 \cdot I_x}{B_x \cdot I_0} \right) \cdot 100 \quad (3.11)$$

Burada I_0 aktive edilmemiş kromit için difraksiyon pikinin alanı, B_0 aktive edilmemiş kromit için difraksiyon pikinin background değeridir. I_x ve B_x ise mekanik aktive edilmiş kromit için aynı değerlerdir [BALAZ, 2008; ALP, 2008].

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kromit Konsantresinin Karakterizasyonu

4.1.1. Kromit konsantresinin kimyasal analizi

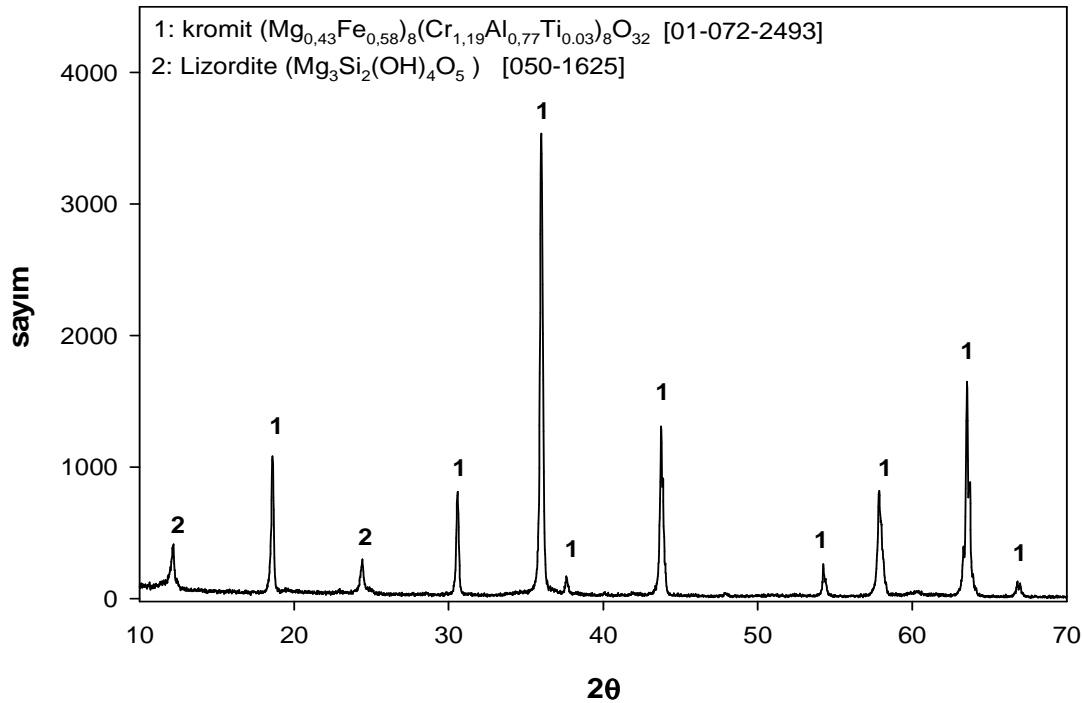
Kromit numunelerinin kimyasal yaş analizi Kümaş A.Ş. de yapılmıştır. Konsantrenin yaş analizi sonucunda elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Fethiye bölgesi kromit cevherinin kimyasal analizi

Oksitler	Redüklenebilir oksitler			Redüklenmeyen oksitler				Ateş Kaybı	Toplam
	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO		
% Ağırlık	46.72	13.33	1.82	15.20	15.30	5.57	0.21	1.87	100

4.1.2. Kromit konsantresinin X-ışınları difraksiyon analizi

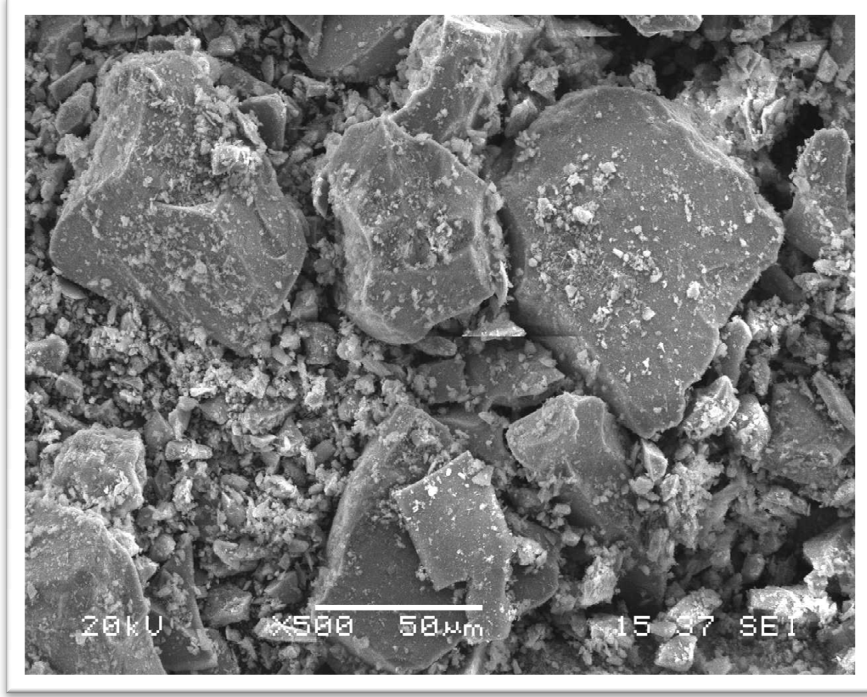
Şekil 4.1'de kromit konsantresinin 2θ=10-70° aralığında X-ışını difraksiyon analizi verilmiştir. X-ışını difraksiyon analizinde kromit ve bir miktar da Lizardite pikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Kromit konsantresinin X-ışını difraksiyon analizi

4.1.3. Kromit konsantresinin taramalı elektron mikroskopisi analizi

Kromitin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir. Konsantrenin partikül boyutlarının genelde 50 mikronun üstünde olduğu ve partiküllerin homojen bir şekilde dağılmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Kromit numunesinin SEM görüntüsü

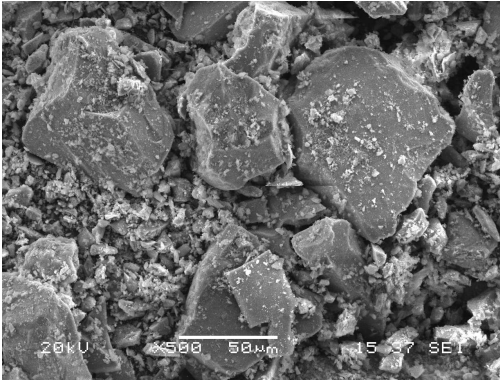
4.2. Kromit Konsantresinin Mekanik Aktivasyon Sonrası Karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı elektron mikroskopisi analizi

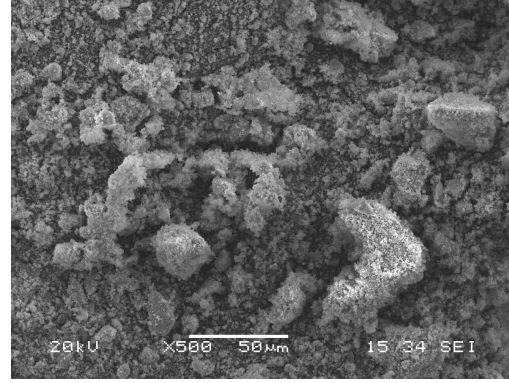
Orijinal ve çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Aktive edilmemiş kromitte partikül boyutlarının genelde 50 mikronun üstünde olduğu, 60 dakikalık aktivasyon sonrası partiküllerin 20 mikronun altına indiği, aktivasyon süresinin 120 dakika olması durumunda partiküllerin 10 mikron altına düştüğü gözlenmiştir.

4.2.2. X- ışınları difraksiyon analizi ve amorlaşma miktarının tespiti

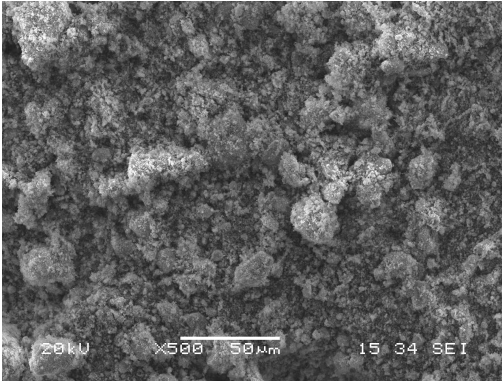
Şekil 4.4'de farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitin $2\theta=0-60^\circ$ aralığında X-ışını difraksiyon analizi verilmiştir. Aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş kromitin XRD pikleri karşılaştırıldığında mekanik aktivasyon sonrası kromite ait bütün difraksiyon piklerinin kısaldığı açıkça görülmektedir. Literatürde mekanik aktivasyonun mineral partiküllerinin amorlaşmasına neden olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca mekanik aktivasyonun dislokasyon miktarını ve bununla birlikte iç gerilimleri arttırdığını, bu durumun da uzun mesafeli latis periyodikliğini azalttığı ifade edilmiştir. Bu durum metastabil bir amorf faz oluşumu olarak değerlendirilmiş sonuçta öğütme sonrası XRD paternlerinde azalma ve kaybolmalarının gerçekleşeceği belirtilmiştir [TROMANS, 1999; TROMANS, 2001; KÜÇÜK, 2006; BALAZ, 2008].



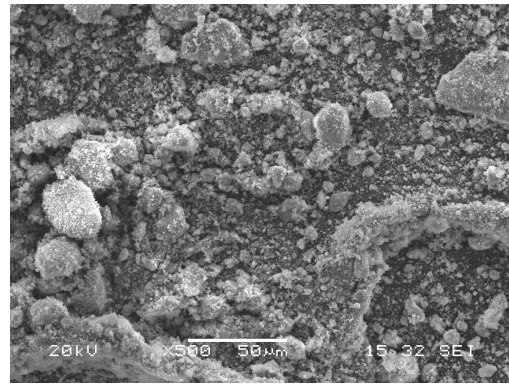
a) aktive olmamış



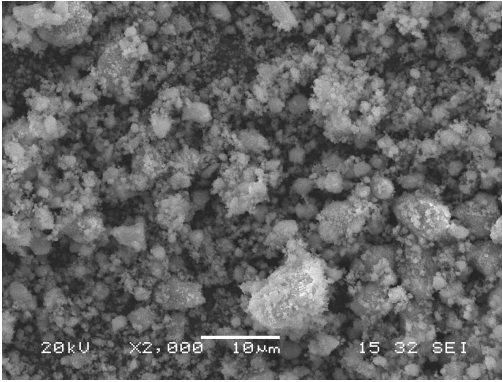
b) 15 dakika aktive edilmiş



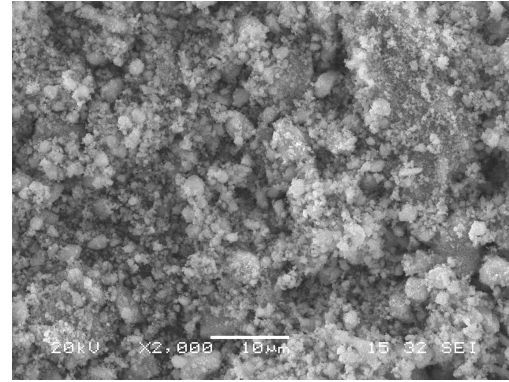
c) 30 dakika aktive edilmiş



d) 60 dakika aktive edilmiş

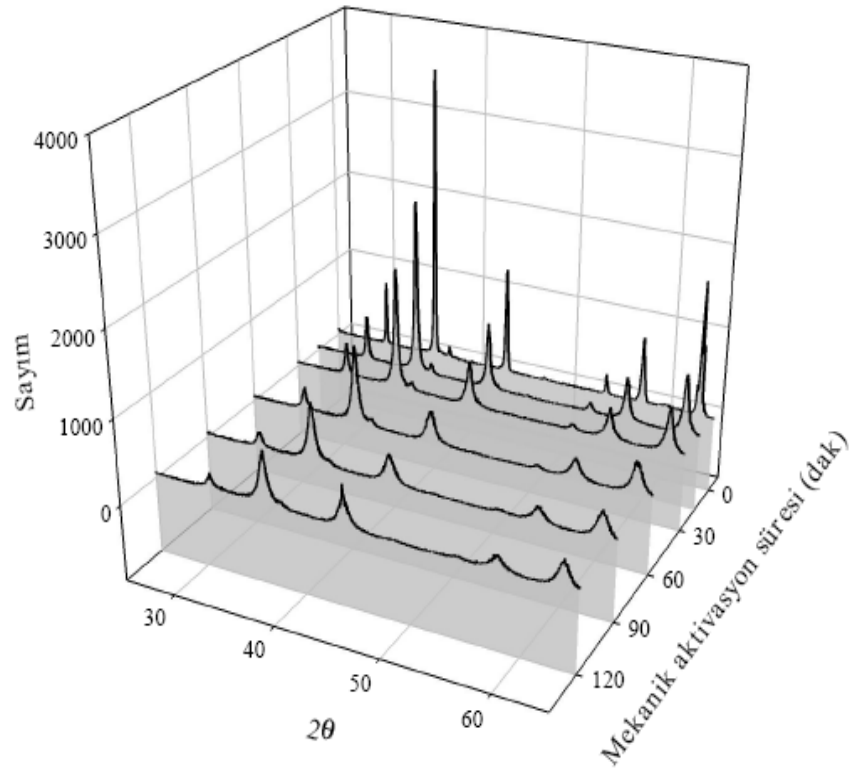


e) 90 dakika aktive edilmiş



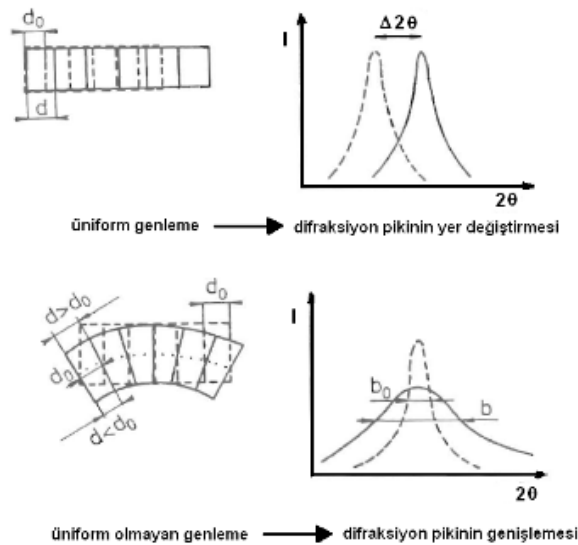
f) 120 dakika aktive edilmiş

Şekil 4.3. Aktive olmamış ve çeşitli sürelerde aktive olmuş kromit numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.4. Orijinal ve farklı sürelerde aktive edilmiş numunelerin X-Işınları difraksiyon paternleri

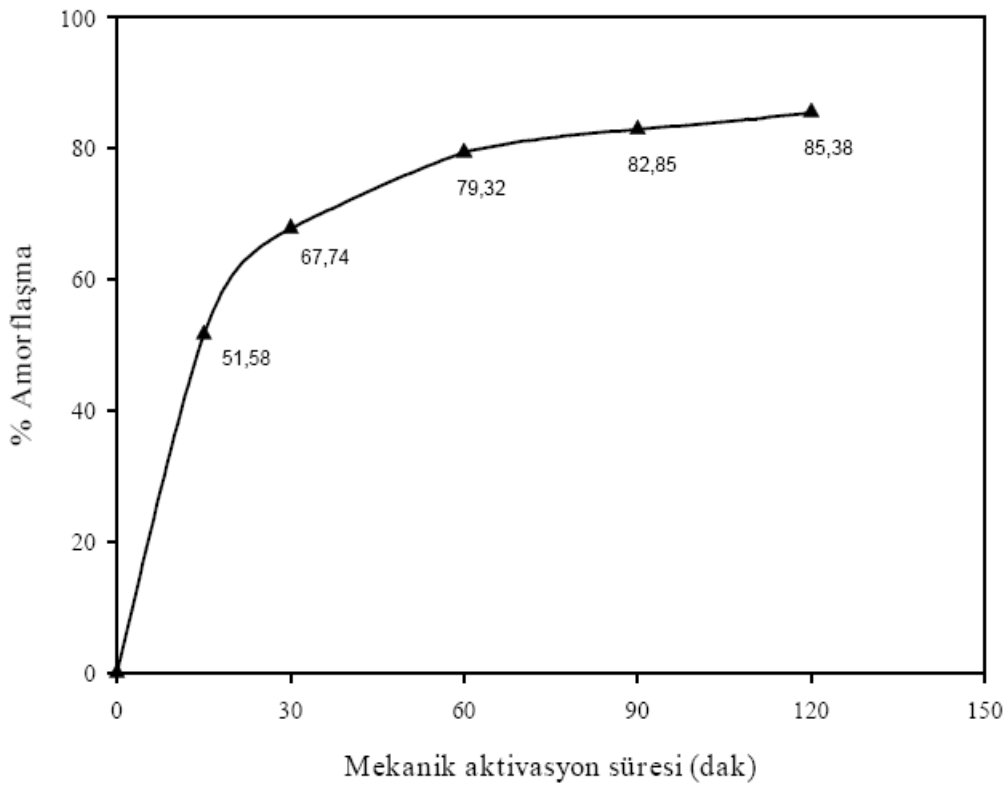
X-Işını difraksiyonu, kalitatif ve kantitatif faz analizlerini, birim hücre ve kristal yapı parametrelerinin hesaplanmasında, ayrıca kristal boyutu ve latis distorsiyonlarının tespit edilmesinde geniş şekilde kullanılmaktadır. Mekanik aktivasyonla katı yapılarda oluşturulan değişimlerin araştırılmasında da bu metottan yararlanılmaktadır. Bu değişimler, Şekil 4.5'de gösterildiği gibi difraksiyon piklerinin kayması ve/veya genişlemesi şeklinde kendini göstermektedir. Difraksiyon piklerindeki yer değişimi yapıda gerçekleşen uniform genlemenin (makro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşirken piklerdeki genişleme üniform olmayan genlemelerin (mikro genleme olarak da ifade edilir) sonucu olarak gerçekleşmektedir [BALAZ, 2008].



Şekil 4.5. X-ışını difraksiyon piklerinin yer değişimi ve genişlemesi [BALAZ, 2008]

Pourghahramani, benzer şekilde mekanik aktive edilmiş malzemelerde plastik deformasyon ve kristal yapının düzensizleşmesi yani latis distorsiyonunun olduğu, 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 kısalmış genişleme gösterdiğini ifade etmiştir [POURGHARAMANI, 2006; POURGHARAMANI, 2007]

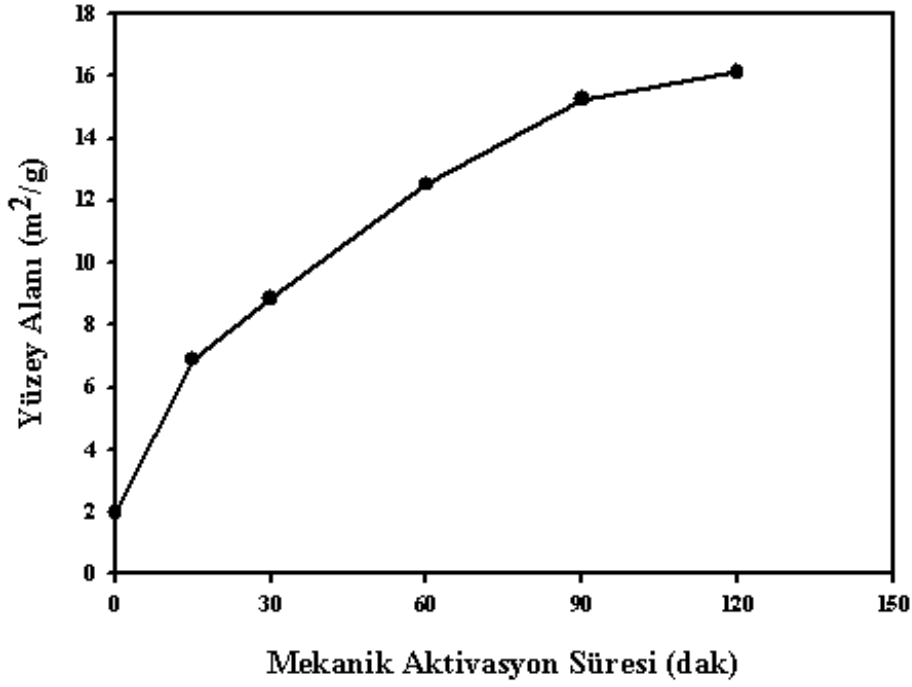
Denklem (3.11) kullanılarak X-ışını difraksiyon analizi verilerinden hesaplanmış olan kromitteki mekanik aktivasyon süresine bağlı amorflaşma eğilimi Şekil 4.6'da verilmiştir. 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda kromit yapısında yaklaşık %51,6'lık amorflaşma eğilimi, 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında ise yaklaşık %79,3'lük bir amorflaşma eğilimi tespit edilmiştir. 120 dakika sonunda ise bu değer yaklaşık olarak %85,4 olarak gerçekleşmiştir. Bu yapısal bozulmalar, kromitin reaksiyona girme eğilimini arttıracaklarını söyleyebilir.



Şekil 4.6. Kromit konsantrasyonunda aktivasyon süresine bağlı olarak gerçekleşen amorflaşma miktarları

4.2.3. Yüzey alanı analizi

Orijinal ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit numunelerinin yüzey analizi sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Aktive edilmemiş kromitin yüzey alanı $1.98 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinde iken bu rakam 15 dakika gibi kısa bir mekanik aktivasyon süresinde $6.89 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaşmaktadır. Yüzey alanı 60 dakikalık mekanik aktivasyon sonrası $12.51 \text{ m}^2/\text{g}$, 120 dakika sonrası ise $16.12 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine çıkmaktadır. Yüzey alanındaki bu artış, kinetik açıdan reaksiyon hızını arttıracaktır.



Şekil 4.7. Mekanik aktivasyon süresinin yüzey alanına etkisi

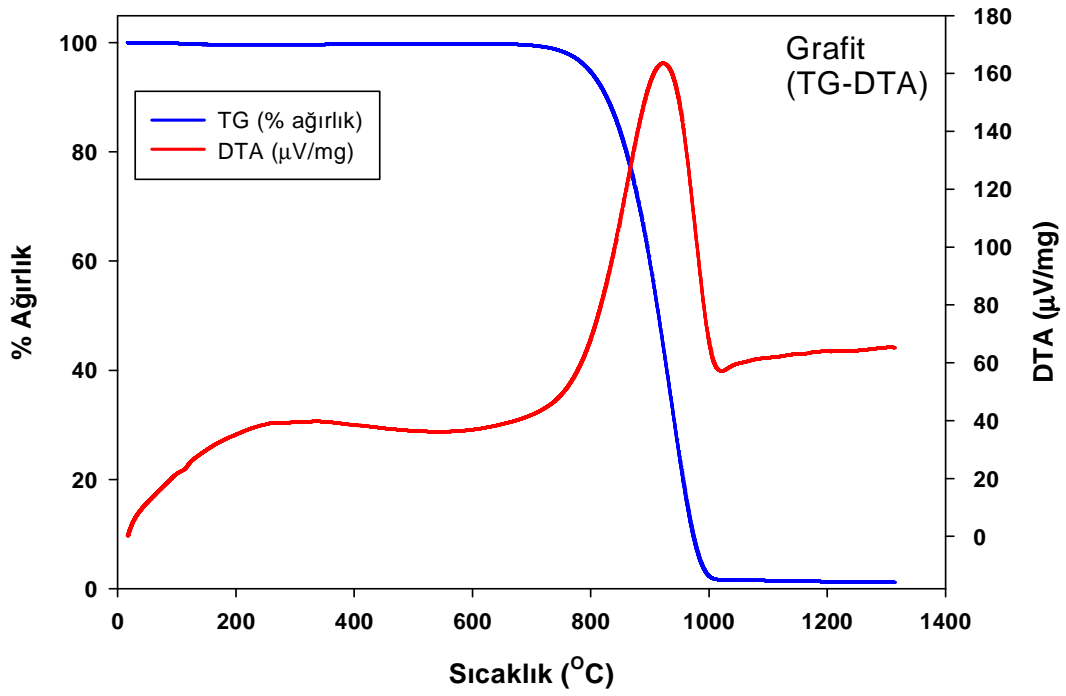
4.3. Termal Analiz Çalışmaları

4.3.1. Redükleyicilerin termal analizi

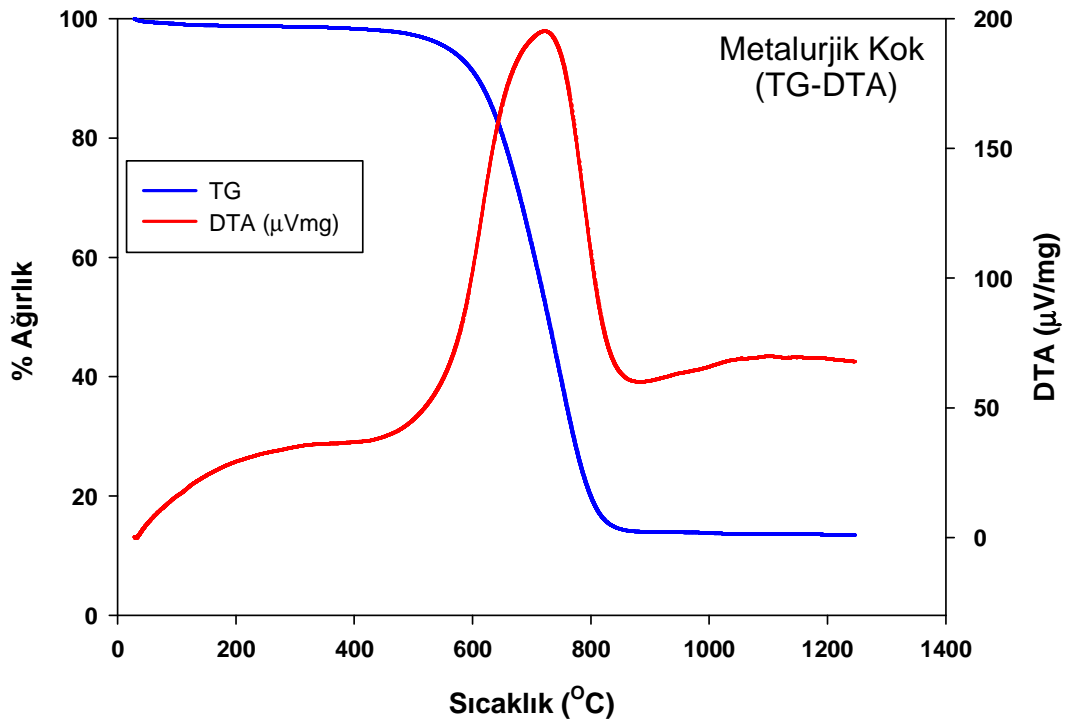
Atmosferik koşullarda grafitin termal davranışı Şekil 4.8'de, metalurjik kokun termal davranışı Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.8'den görüldüğü üzere atmosferik koşullarda grafitin yanma reaksiyonu yaklaşık 700°C'de başlamakta ve 1000°C'de tamamlanmaktadır. TG grafiğinden 1000°C sonunda ağırlık kaybının %100 olması, yanma sonrası ortamda kül oluşmadığını göstermektedir. DTA analizinden de 700 – 1000°C aralığında ekzotermik bir reaksiyon piki, grafitin yanma reaksiyonunu temsil etmektedir. Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere atmosferik koşullarda metalurjik kokun yanma reaksiyonu yaklaşık 500°C'de başlamakta ve 800°C'de tamamlanmaktadır. TG grafiğinden 1000°C yanma sonrasında ağırlık kaybının % 90 olması, yanma sonrası ortamda %10 kül kaldığını göstermektedir.

4.3.2. Kromit – redükleyici karışımlarının termal analizi

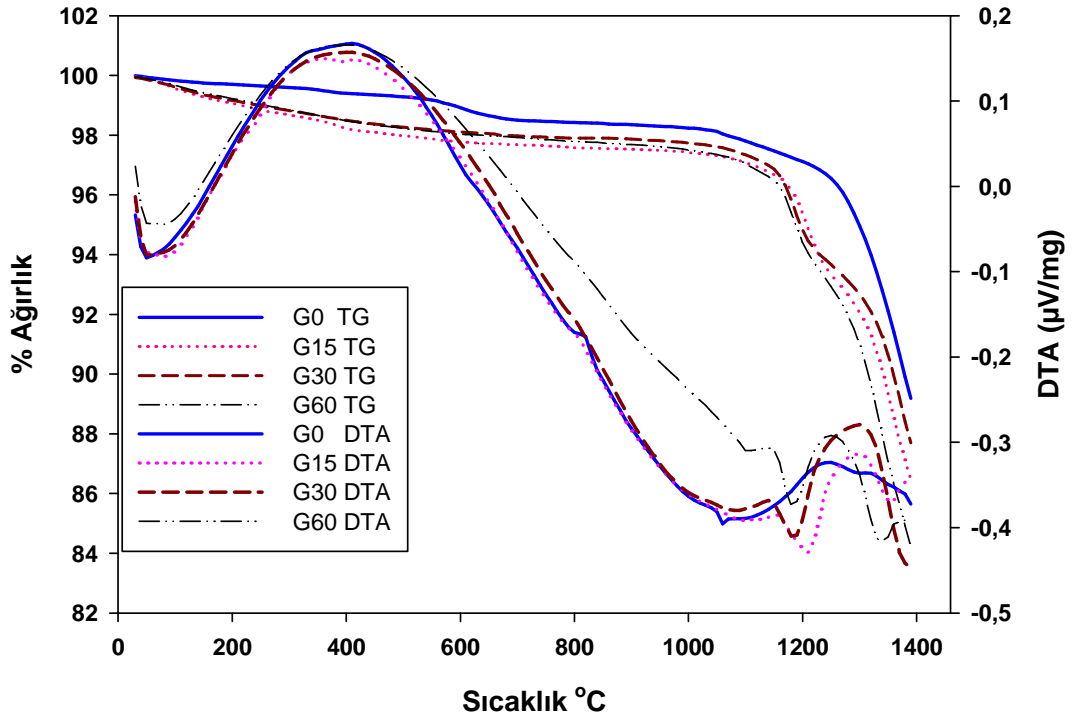
Aktive edilmemiş ve farklı sürelerde aktive edilmiş kromitin grafitle karışımının argon atmosferindeki termal analizleri Şekil 4.10'da, metalurjik kokla termal analizi ise Şekil 4.11'de verilmiştir. Aktive edilmemiş kromitteki demir oksidin yaklaşık 1050°C'den sonra başladığı 1300°C'den sonra ise krom oksitlerin hızlı bir şekilde redüksiyona uğradığı TG eğrisinden görülmektedir. DTA eğrisindeki yaklaşık 1050°C'deki endotermik pik demir oksitlerin redüksiyonunu gerçekleştirdiğini göstermektedir. Mekanik aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak redüksiyon sıcaklıkları da giderek düşüş göstermiştir. Aktive olmuş numunelerde demir oksidin redüksiyonu yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başlamasına karşın krom oksidin redüksiyonu yaklaşık 1200°C'den itibaren hızla gerçekleşmektedir.



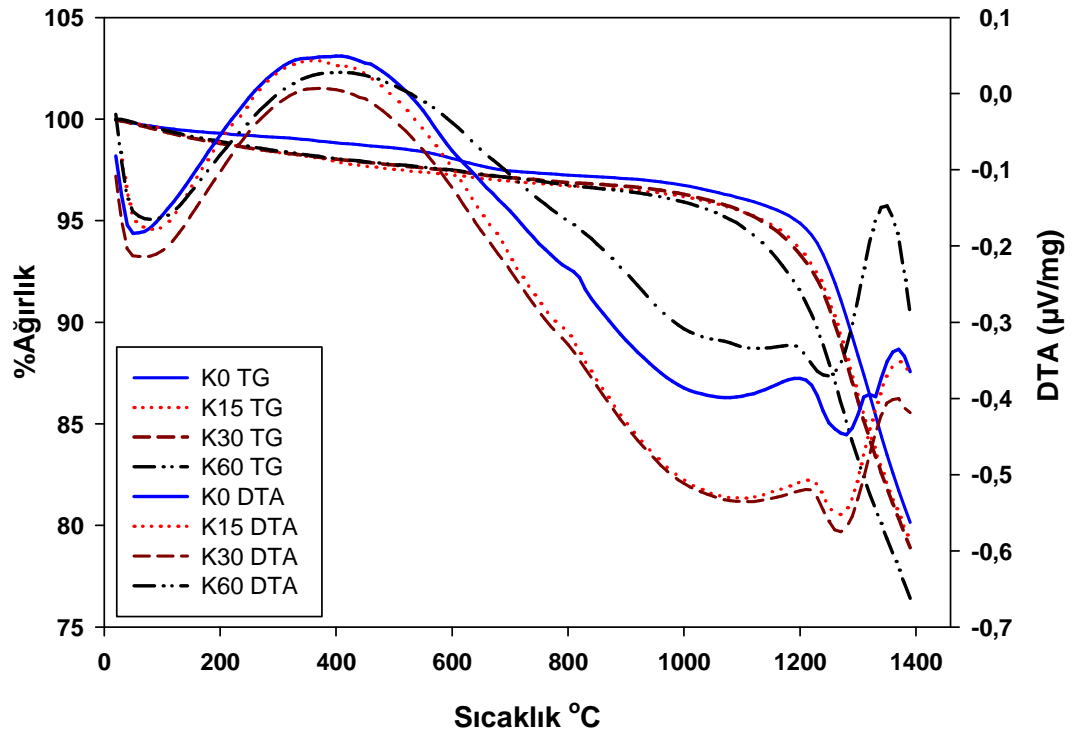
Şekil 4.8. Grafitin termal analizi (hava atmosferi, 10°C/dak ısıtma hızı)



Şekil 4.9. Metalurjik kokun termal analizi (hava atmosferi, 10°C/dak ısıtma hızı)



Şekil 4.10. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+grafit numunenin TG-DTA analizi



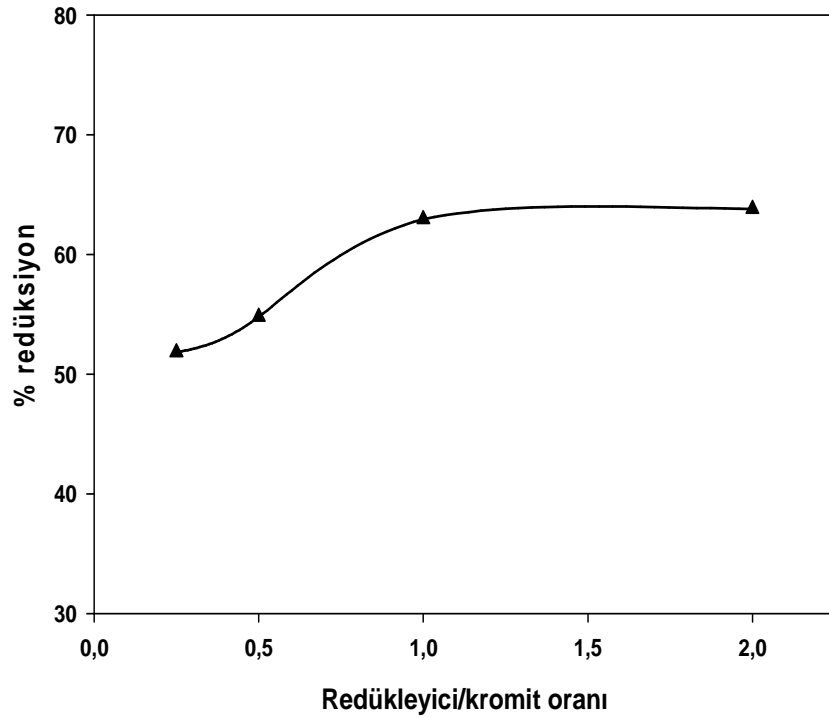
Şekil 4.11. Çeşitli sürelerde aktive edilmiş kromit+metalurjik kokun TG-DTA analizi

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'deki TG eğrilerinden görüleceği üzere aktive edilmiş kromitlerin karbotermal redüksiyonu daha hızlı gerçekleşmiştir. Aktive edilmiş kromitlerdeki daha fazla gerçekleşen ağırlık azalması, daha fazla redüksiyon gerçekleştiğini göstermektedir. DTA eğrilerindeki yaklaşık 1000°C'deki endotermik pik, ilk önce gerçekleşen demir oksitlerin redüksiyonunu göstermektedir. Mekanik aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak redüksiyon sıcaklıkları da giderek düşüş göstermiştir. Aktive olmuş numunelerde demir oksidin redüksiyonu yaklaşık olarak aynı sıcaklıklarda başlamasına karşın krom oksidin redüksiyonu yaklaşık 1200°C'den itibaren hızla gerçekleşmektedir.

4.4. Kromitin Grafit ile Karbotermal Redüksiyonu

4.4.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti

Şekil 4.12'de, kromitin karbotermal redüksiyonu üzerine grafit/kromit oranının etkisi verilmiştir. Deneysel çalışmalarda 2 g kromit numunesi temel alınmıştır. Buna bağlı olarak farklı miktarlarda grafit ilavesiyle elde edilen harmanlar 1300°C'de 1 saat süreyle argon atmosferi altında tutulmuş, ağırlık kayıplarından yola çıkılarak % redüksiyon değerleri tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere grafit/kromit oranı 1/1 den daha yüksek değerlerde redüksiyon derecesi artmamıştır. Dolayısıyla daha sonraki karbotermal redüksiyon çalışmalarında grafit/kromit oranı 1/1 oranı sabit alınarak karbotermal redüksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12. Grafit/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi

4.4.2. Karbotermal redüksiyon çalışmaları

Tablo 4.2'de mekanik aktive edilmemiş kromit ile birlikte farklı sürelerde (15, 30 ve 60 dakika) mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1/1 oranında harmanlanarak farklı sıcaklık (1100, 1200, 1300 ve 1400°C) ve sürelerde (30, 60 ve 120 dakika) süreyle bir tüp fırında ve argon atmosferinde gerçekleştirilen redüksiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.2 incelendiğinde 1100 °C' de redüksiyon oranının mekanik aktivasyon süresinin artışına bağlı olarak %10,93 ile %16,35 arasında gerçekleştiği görülmektedir. 1100 ve 1200°C'de redüksiyon oranları düşüktür. Buna karşılık 1200°C'de aktive olmamış numune ile 60 dakika aktive olmuş numunenin 30 dakikalık redüksiyon sonrasında redüksiyon oranları karşılaştırıldığında yaklaşık % 88'lik bir artış gerçekleşmektedir. 1300 °C ve 1400 °C' de redüksiyon miktarının arttığı, ayrıca 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyona uğramış numunelerde redüksiyon oranının mekanik aktive olmamış numuneye göre 1300°C'de yaklaşık %40 daha fazla gerçekleştiği gözlemlenmiştir. 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyona uğramış numunelerde redüksiyon oranları diğerlerine göre belirgin fark göstermiştir. 30 ve 60 dakika mekanik aktive olmuş numunelerin redüksiyonları arasında tüm sıcaklıklarda ortalama % 1-3 arasında bir fark oluşmuştur yani 30 ve 60 dakika aktive olmuş numunelerin redüksiyon oranları bir birine çok yakın miktarda gerçekleşmiştir.

Redüksiyon sıcaklığının redüksiyon süresinden daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Mekanik aktive edilmiş kromitin reaksiyona girme kabiliyetinin artması sayesinde, aktivasyon süresi arttıkça redüksiyon dereceleri de artmıştır.

Tablo 4.2. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonuçları (G0: Orijinal kromit+grafit; G15, G30 ve G60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı)

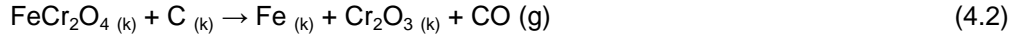
Redüksiyon Süresi (dakika)	Redüksiyon Sıcaklığı (°C)	% Redüksiyon			
		G0	G15	G30	G60
30	1100	10,93	12,62	14,01	16,35
	1200	16,29	23,14	28,41	30,66
	1300	46,83	60,05	65,37	66,61
	1400	73,25	84,32	88,60	91,17
60	1100	11,45	14,13	15,65	16,59
	1200	17,67	25,45	30,52	32,02
	1250	38,15	51,33	59,10	60,27
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

4.4.3. Metalleşme miktarları

Kromitin redüksiyonu kompleks olup sadece tek bir reaksiyon mekanizması yoktur. Bu nedenle redüksiyon ile metalleşme arasında lineer bir ilişki bulunmamaktadır. Kromitte bulunan redüklenebilir oksitler F_2O_3 , FeO ve Cr_2O_3 'tür. Bu durumda farklı kademelerde farklı miktarlarda oksijen uzaklaştırılması gerçekleşir. İlk kademede spinel yapının oktahedral sitelerinde bulunan Fe^{+3} Fe^{+2} 'ye dönüşür bu kademede metalleşme gerçekleşmez.



Bir sonraki kademede kromit spinelinde $FeCr_2O_4$ formunda bulunan +2 değerlikli Fe redüklenecek metalik Fe'e dönüşür.



Son kademedede krom oksit metalik kroma redüklenir [YORUÇ, 1994].



Tablo 4.3'de farklı sıcaklık ve sürelerde aktive olmamış ve mekanik aktive edilmiş kromit numunelerinde gerçekleşen metalleşme miktarları verilmiştir. Tablo incelendiğinde redüksiyon süresinin, redüksiyon sıcaklığının ve mekanik aktivasyon süresinin artması ile krom ve demirin metalleşme miktarının arttığı görülecektir. 30 dakikalık redüksiyonda 1100 ve 1200°C'de krom metalleşme miktarı %6-14 aralığında, demir metalleşme miktarı ise %18-45 aralığında gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 1200°C'ye çıkmasıyla birlikte kromun metalleşme miktarı hızla artmaya başlamış ve 1400°C sıcaklıkta %45-56 arası değerlere yükselmiştir. Demirdeki metalleşme miktarı 1400°C'de %75-94 aralığında gerçekleşmiştir. 1300°C'de aktive olmamış üründe krom metalleşmesi %26,52 olurken 60 dakika mekanik aktive edilmiş numunede bu değer %37,88'e çıkarak %42,83'lik bir artış sağlamıştır. 1400°C de mekanik aktive olmamış numune krom metalleşmesi %45,46 olurken 60 dakika mekanik aktive edilende bu değer %56,73'e çıkarak % 24,79'luk bir artış sağlamıştır.

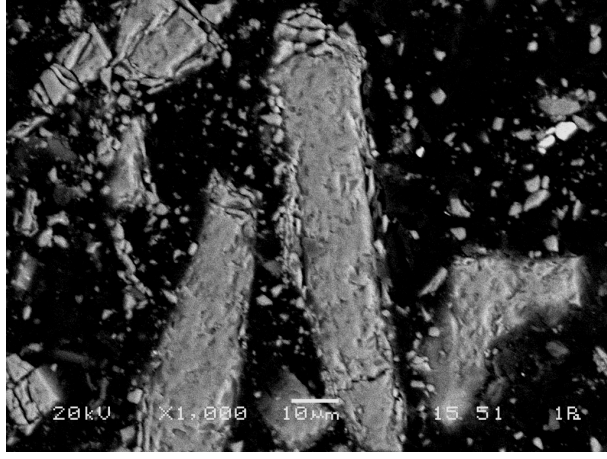
Tablo 4.3. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde grafitle karbotermal redüksiyon sonucu oluşmuş metalleşme miktarları (G0: Orijinal kromit+grafit; G15, G30 ve G60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+grafit karışımı)

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

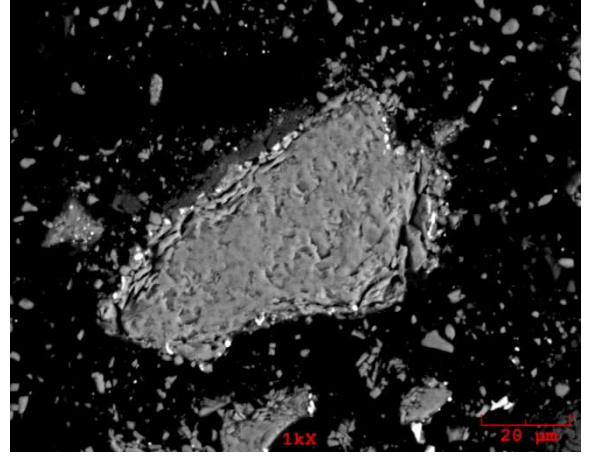
60 dakikalık redüksiyon süresinde 1100°C'de aktive olmamış kromitte krom metalleşmesi %7,20 ve demir metalleşmesi %21,15 olarak gerçekleşirken 60 dakika mekanik aktive olan kromitte krom metalleşmesi %16,44'e yükselerek %128'lik bir artış sağlamıştır. Demirdeki metalleşme miktarı ise %33,84'e çıkarak yaklaşık %63'lük bir artış gerçekleşmiştir. 1300°C'den itibaren hem kromda hemde demirde beklenildiği şekilde metalleşme miktarları artmıştır. 120 dakikalık redüksiyon işlemlerinde ise hem krom hemde demirdeki metalleşme miktarları sıcaklığın ve mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla artmıştır.

4.4.4. Redüksiyon ürünlerinin SEM\EDS ve XRD analizleri

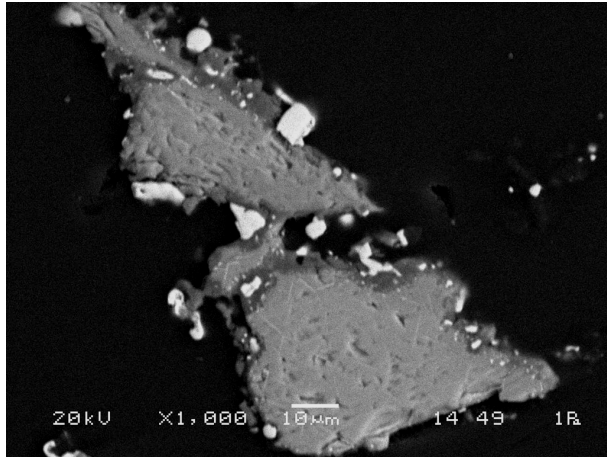
Orijinal (aktive edilmemiş) kromitin grafitle 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400°C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM görüntüleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



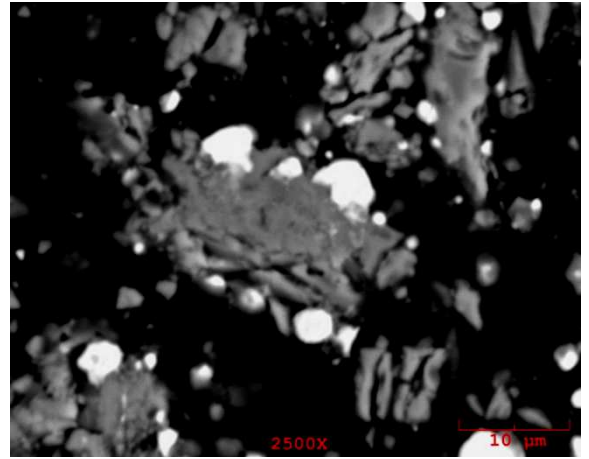
(a) G0 (1100 °C)



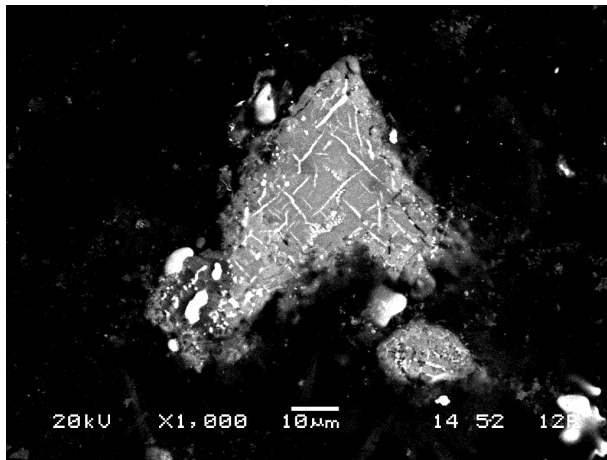
(b) G0 (1200 °C)



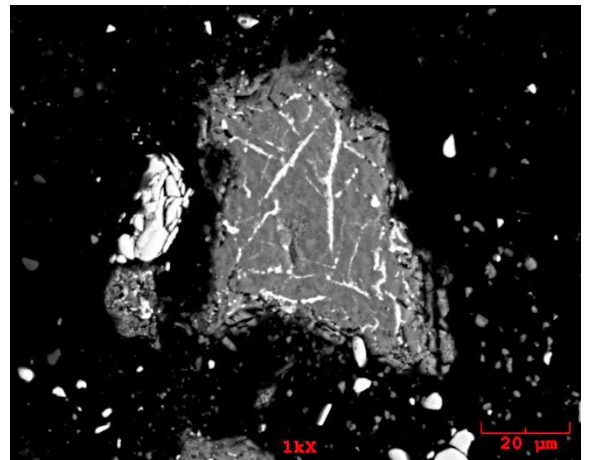
(c) G0 (1250 °C)



(d) G0 (1300 °C)



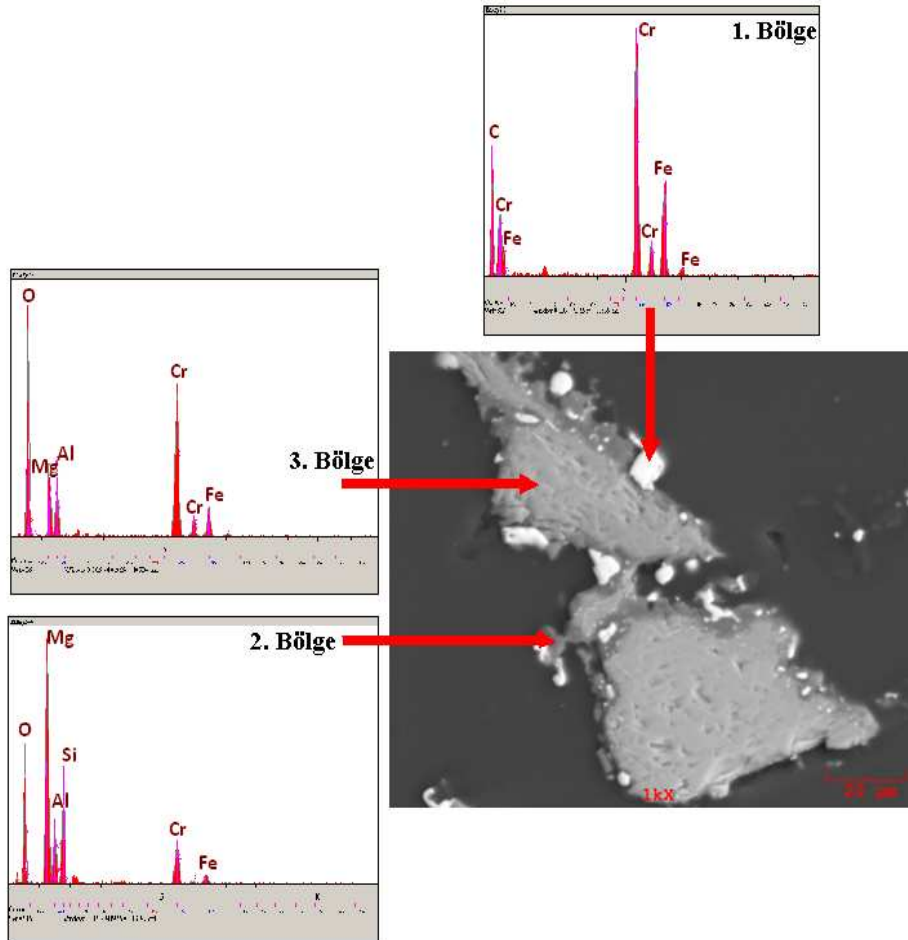
(e) G0 (1350 °C)



(f) G0 (1400 °C)

Şekil 4.13. Aktive edilmemiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri

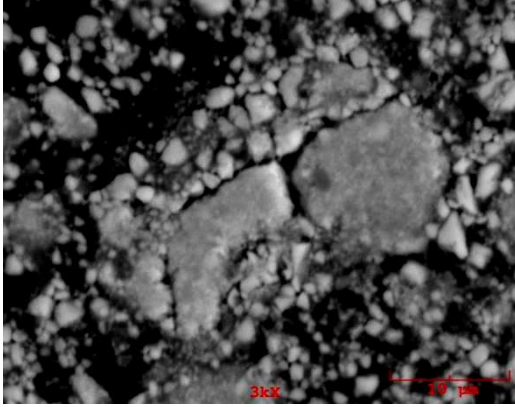
Şekilde 4.13'de verilen SEM resimlerinden görüldüğü üzere orijinal kromit taneciklerinde redüksiyonun gerçekleşmesiyle beraber üç farklı bölge oluşmuştur. SEM resimlerinde sıcaklığın artmasıyla belirgin şekilde görülen beyaz bölgeler, tamamen metalleşme sonucu oluşmuş metalik taneciklerin oluşturduğu alanlardır ve kromit tanesinin dış kabuğunda metalleşmenin uygun bir alanda toplandığı veya kromit tanesinin içerisinde gözenek veya çatlaklar etrafında yeterli derecede uygun hacim bulunduğu yerlerde görülmektedir. Bu bölgenin tane boyutu 0,5-15 mikron arasında değişmektedir. Kromit tanesinin etrafını oluşturan koyu renkteki bölge reaksiyondan etkilenmiş bölgedir. Bu bölgede deney şartlarında indirgenabilir oksitler olarak tanımlanan demir oksitler ve krom oksidin metalleşmemesi sonucu renk değişimine uğradığı ve bu oksitlerin indirgenmesine bağlı olarak geride orijinale göre daha gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu bölge spinel bölgesi olarak tanımlanabilir, çünkü kromit kimyasal olarak $(Fe,Mg)(Fe,Al,Cr)_2O_4$ şekilde ifade edilmekte ve bu sıcaklıkta kromit kristal yapısının kısmi parçalanması gerçekleşmektedir. Parçalanma sonucu indirgenebilir oksit olan Fe_2O_3 ve FeO da bulunan demir metalleşmekte, Cr_2O_3 ise kısmi metalleşmeye uğramaktadır. Parçalanmayla beraber demir-kromit ve picco-kromit yapıları görülebilmektedir. $FeCr_2O_4$ (demir-kromit), $MgCr_2O_4$ (picco-kromit)'e göre daha düşük sıcaklıklarda parçalanmaya uğramakta ve indirgenebilirliği daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [YORUÇ, 1994; ATASOY, 2001]. Daha çok taneciğin iç kısımlarında bulunan açık renkteki bölge kromit taneciğinin reaksiyona uğramamış ve indirgenme prosesinden etkilenmemiş bölgesidir. Kromit tanelerinde indirgenme reaksiyonu karbon taneleri ile temas ettikleri nokta olan dış yüzeyde başlayarak, tanenin iç merkezine doğru ilerlemektedir. Bununla beraber tanelerin iç kısımlarında görülebilen metalleşme, karbon monoksit gazının çatlak ve gözenekler yardımı ile iç kısımlara difüze olması sonucu buralarda da metalleşme görülebilmektedir. Yukarıda açıklanan durumu, 1250°C'de bir saat indirgenmiş numunedan alınan noktasal analizler doğrulamaktadır (Şekil 4.14).



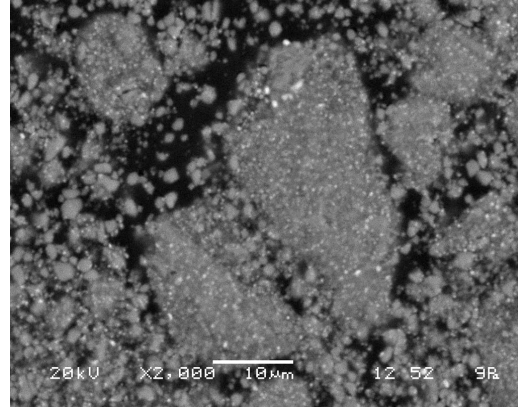
Şekil 4.14. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktif edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi

1. Bölge olarak tanımlanan beyaz renkli metalleşmiş bölgelerden alınan noktasal analizler incelendiğinde, bu bölgelerin demir, karbon ve kromdan oluştuğu görülmektedir. Bu verilere göre karbonun demir ve kromla oluşturduğu ferrokrom yapısında olabileceği ifade edilebilir. 2. Bölgenin kimyasal analizi incelendiğinde bu bölgelerin demir ve krom oranlarında düşme fakat Mg ve Al oranlarında artış görülmektedir. Buradaki yapının magnezyum alüminyum oksit ($MgAl_2O_4$) ve magnezyokromit ($MgCr_2O_4$) fazlarından oluştuğu ifade edilebilir. 3. Bölge ise kromit partikülünün redüksiyona uğramamış kısmıdır.

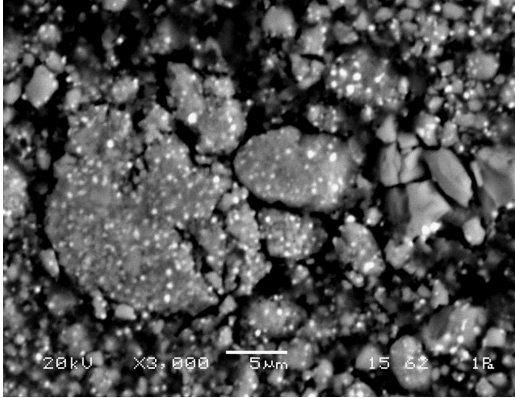
30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle 1100, 1200, 1250, 1300, 1350 ve 1400°C'de 1 saat karbotermal redüksiyonu sonucu oluşan ürünün SEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmiştir.



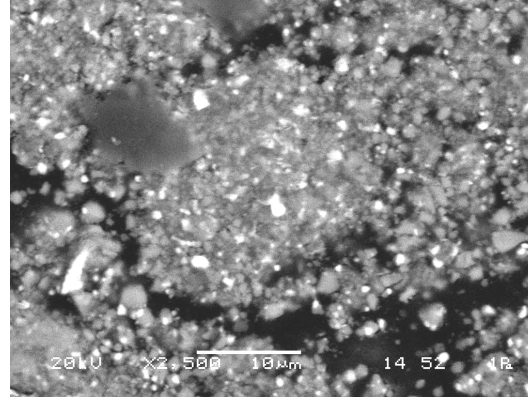
(a) G30 (1100 °C)



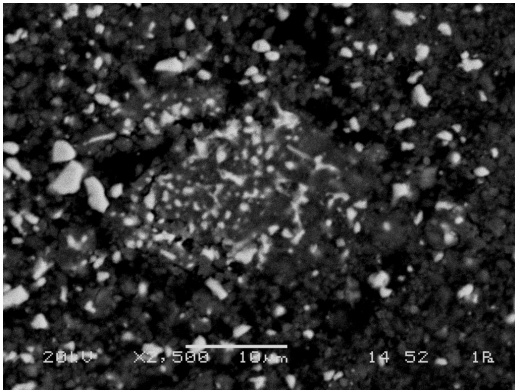
(b) G30 (1200 °C)



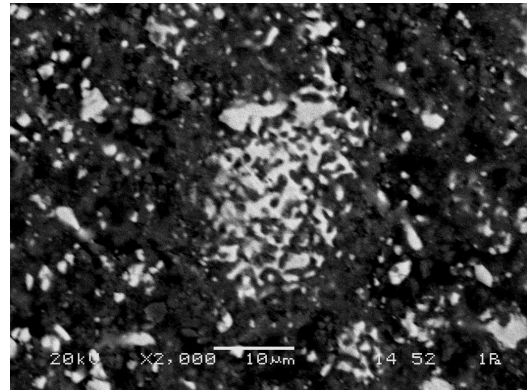
(c) G30 (1250 °C)



(d) G30 (1300 °C)



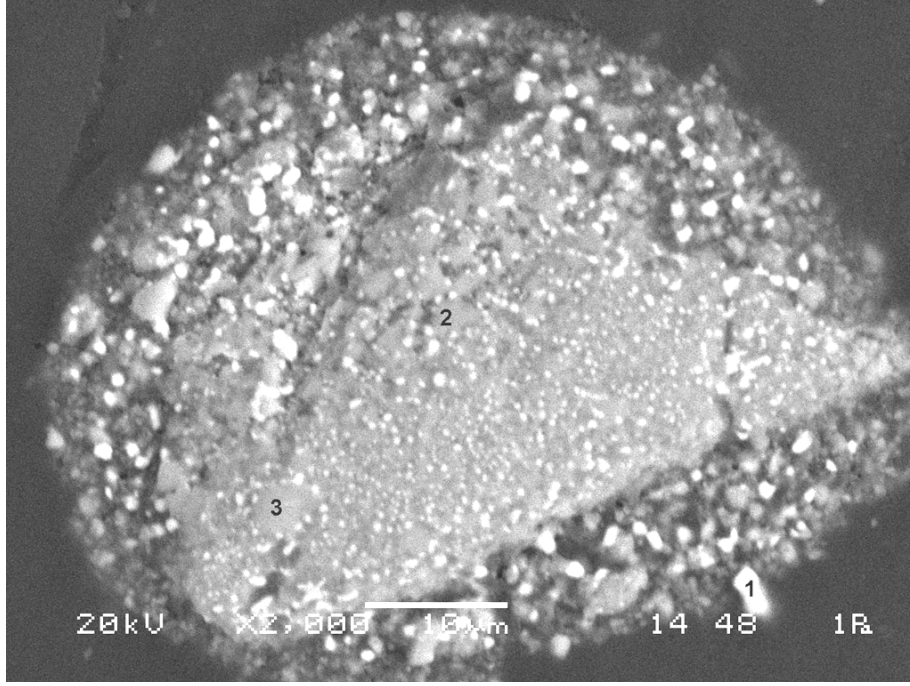
(e) G30 (1350 °C)



(f) G30 (1400 °C)

Şekil 4.15. 30 dakika aktive edilmiş kromit+grafit numunelerinin redüksiyon ürünlerinin SEM görüntüleri

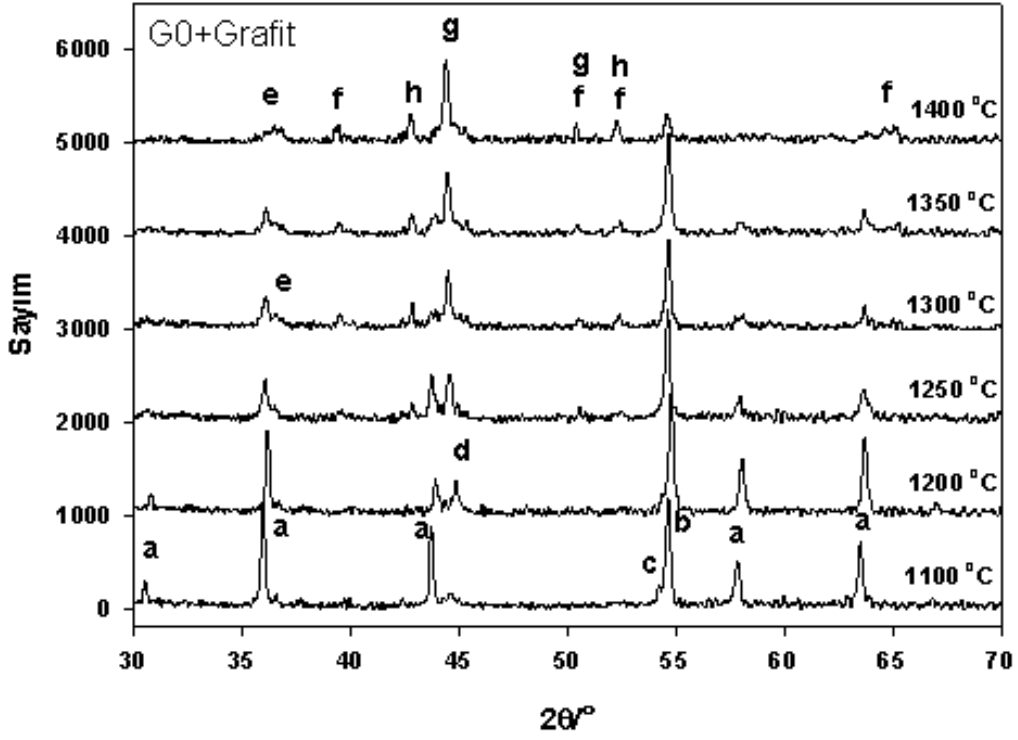
Mekanik aktive edilmiş kromit ve grafit karışımının 1250°C de bir saat indirgenmesi sonucu elde edilen ürüne ait SEM resminden (Şekil 4.16) görülebileceği gibi kromitin tane boyutu 10-40 mikron arasında değişmektedir ve kontrasta göre açık ve koyu olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. 1. Bölge, SEM fotoğrafının hemen hemen her tarafında ve her yönüne dağılmış olarak görülen beyaz alanlar (noktalar) indirgenme sonucu metalleşmiş taneciklerdir. Boyutları 0.5-5 mikron arasında değişmektedir. 2. Bölge ise metalleşmiş bölgelere göre daha koyu olan diğer alanlardır. 3. Bölge herhangi bir indirgenme reaksiyonuna uğramamış bölgedir. Bu bölgeler reaksiyon dış yüzeyden başlayarak içeri doğru ilerlediğinden dolayı çekirdek şeklinde tanenin merkezinde görülmektedir.



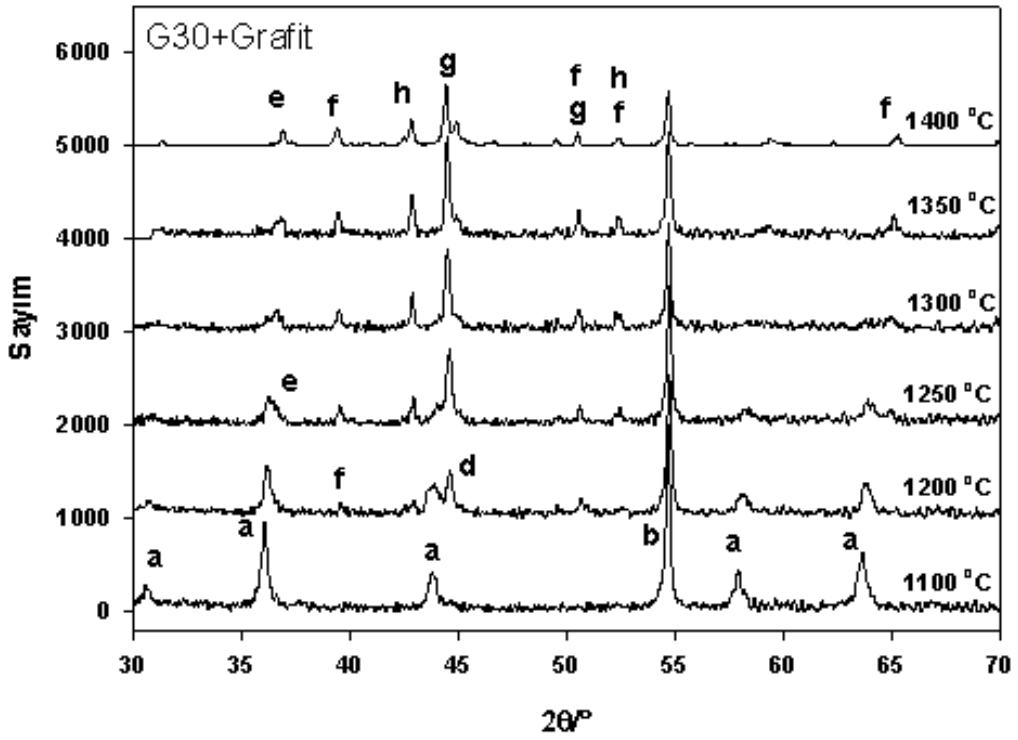
Şekil 4.16. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 15 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü

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

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



Şekil 4.17. Orijinal kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720], h- MgAl_2O_4 [33-0853])



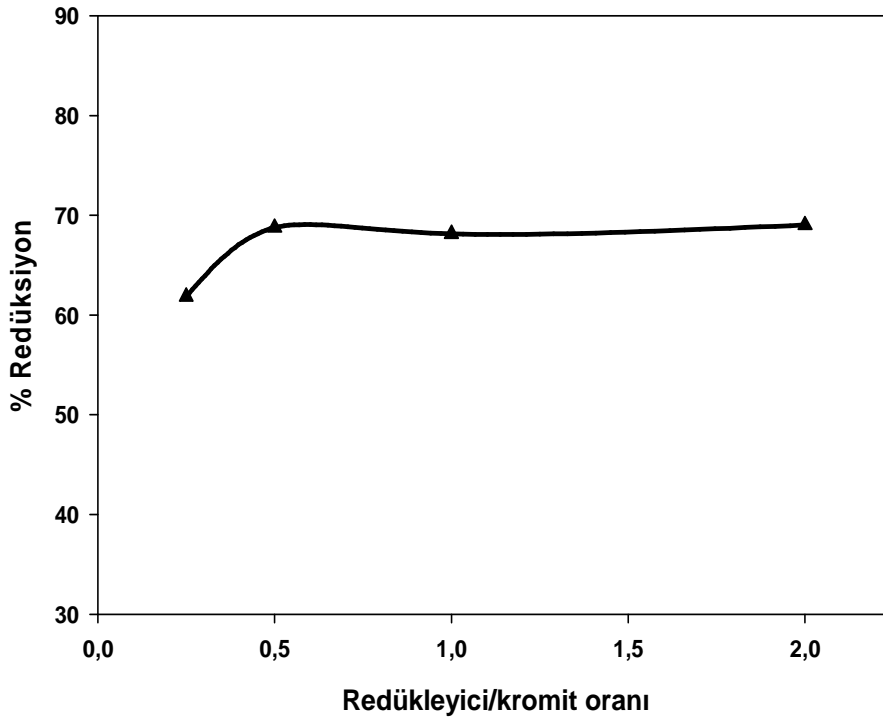
Şekil 4.18. 30 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720], h- MgAl_2O_4 [33-0853])

Şekil 4.17'de orijinal kromitin, Şekil 4.18'de ise 30 dakika aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda redüksiyonu sonrası elde edilen ürünlerin X-ışını analizleri verilmiştir. Şekil 4.17'den görüleceği üzere 1100°C'de kromit spineli ile birlikte demirin redüklenmeye başladığı ve küçük bir Fe₃C pikinin olduğu görülmüştür. İlave olarak demirin redüklenmesi sonucu magnezyum alüminyum kromat (MgAlCrO₄) piki görülmekte ve bu faz sıcaklığın artmasıyla krom oksidin redüksiyonu sonucu azalmıştır. 1200°C'den itibaren kromit piklerinin azaldığını Fe₇C₃ gibi ara karbür piklerinin oluştuğu, sıcaklık arttıkça kromit pikinin kaybolup Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ ve (Cr,Fe)₇C₃ gibi karbürlerin oluştuğu ve geride MgAl₂O₄ yapısının oluştuğu gözlenmiştir. 30 dakikalık mekanik aktivasyon sonrasında farklı sıcaklıklarda redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin X-ışını analizleri (Şekil 4.18) demirin ve kromun daha düşük sıcaklıklarda redüklediğini göstermektedir.

4.5. Kromitin Metalurjik Kok İle Karbotermal Redüksiyonu

4.5.1. Redükleyici/Kromit oranının tespiti

Şekil 4.19'da kromitin karbotermal redüksiyonu üzerine redükleyici/kromit oranının etkisi verilmiştir. Deneysel çalışmalarda 2 g kromit numunesi temel alınmıştır. Buna bağlı olarak farklı miktarlarda metalurjik kok ilavesiyle elde edilen harmanlar 1300°C'de 1 saat süreyle argon atmosferi altında tutulmuş, ağırlık kayıplarından yola çıkılarak % redüksiyon değerleri tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere metalurjik kok/kromit oranı 1/2 den daha yüksek değerlerde redüksiyon derecesi artmamıştır. Dolayısıyla daha sonraki karbotermal redüksiyon çalışmalarında metalurjik kok/kromit oranı 1/2 oranı sabit alınarak karbotermal redüksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.19. Metalurjik kok/kromit oranının karbotermal redüksiyon verimi üzerine etkisi

4.5.2. Karbotermal redüksiyon çalışmaları

Tablo 4.4'de farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklık (1100, 1200, 1300 ve 1400°C) ve sürelerde (30, 60 ve 120 dakika) karbotermal redüksiyon sonrası elde edilen reaksiyon dereceleri verilmiştir.

Tablo 4.4. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklık ve sürelerdeki redüksiyon dereceleri (K0: Orijinal kromit+metalurjik kok; K15, K30 ve K60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kok karışımı)

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

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

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

Metalurjik kokla kromitin redüksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, redüksiyon sıcaklığı redüksiyon derecelerinde oldukça etkin olmuştur. 1100°C'deki redüksiyonların çok az olduğu, sıcaklık arttıkça redüksiyon derecelerinin de arttığı gözlenmiştir. Kromitin mekanik aktivasyona tabi tutulması

ise redüksiyon derecelerinin aynı koşullarda orijinal kromitin redüksiyon derecelerine göre bir miktar arttırdığı ve krom oksitlerin biraz daha düşük sıcaklıklarda redüksiyona başladığı görülmüştür.

4.5.3. Metalleşme miktarları

Tablo 4.5'de çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kokun farklı süre ve sıcaklıklarda redüksiyonu sonucu gerçekleşen krom ve demir için metalleşme miktarları verilmiştir.

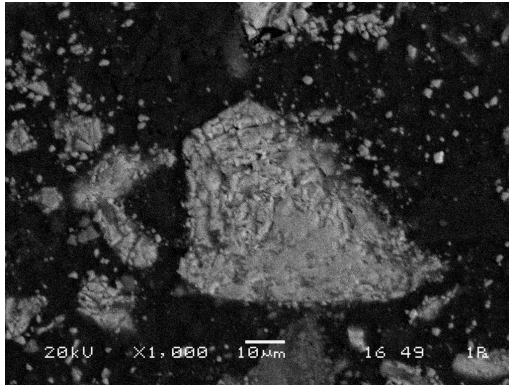
Tablo 4.5. Orijinal ve mekanik aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde metalurjik kokla karbotermal redüksiyon sonucu oluşmuş metalleşme miktarları (K0: Orijinal kromit+metalurjik kok; K15, K30 ve K60 sırasıyla 15, 30 ve 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kok)

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

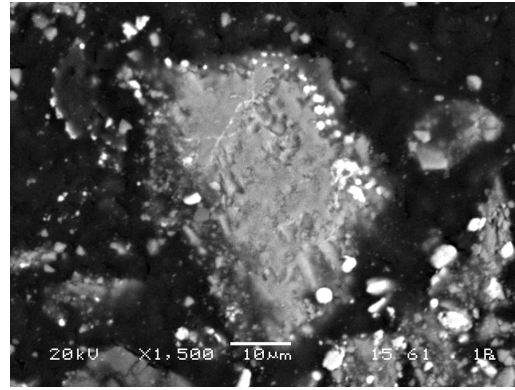
30 dakikalık redüksiyonda 1100 ve 1200°C'de krom metalleşme miktarı %7-12 aralığında, demir metalleşme miktarı ise %27-38 aralığında gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 1300°C'ye çıkmasıyla birlikte kromun metalleşme miktarı hızla artmaya başlamış ve 1400°C sıcaklıkta %52-62 arası değerlere yükselmiştir. Demirdeki metalleşme miktarı 1400°C'de %80-90 aralığında gerçekleşmiştir. Tablo 6.5'den de görüleceği üzere mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla krom ve demirdeki metalleşme miktarları da artmıştır. 1300°C'de aktive olmamış üründe krom metalleşmesi %28,38 olurken 60 dakika mekanik aktive edilmiş numunede bu değer %35,67'ye çıkmıştır. 1400°C'de mekanik aktive olmamış numune krom metalleşmesi %52,98 olurken 60 dakika mekanik aktive edilende bu değer %61,23 çıkarak %15,57'lik bir artış sağlamıştır. 60 dakikalık redüksiyon süresinde 1100°C'de aktive olmamış kromitte krom metalleşmesi %8,25 ve demir metalleşmesi %28,31 olarak gerçekleşirken 60 dakika mekanik aktive olan kromitte krom metalleşmesi %15,30'e yükselerek %85'lik bir artış sağlamıştır. Demirdeki metalleşme miktarı ise %46,30'a çıkarak yaklaşık %63'lük bir artış gerçekleşmiştir. 1300°C'den sonrada yine hem kromda hemde demirde metalleşme miktarları artış göstermiştir. 120 dakikalık redüksiyon işlemlerinde ise hem krom hemde demirdeki metalleşme miktarları sıcaklığın ve mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla artmıştır.

4.5.4. Redüksiyon ürünlerinin SEM\EDS ve XRD analizleri

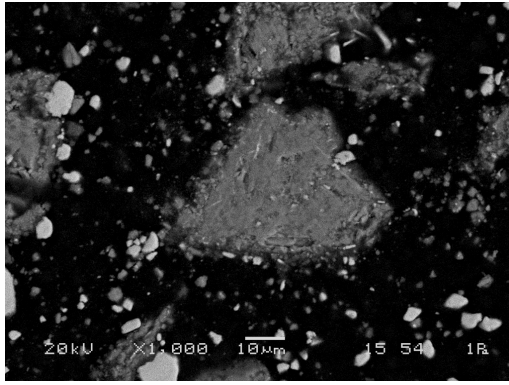
Şekil 4.20'de mekanik aktive edilmemiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakikalık redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



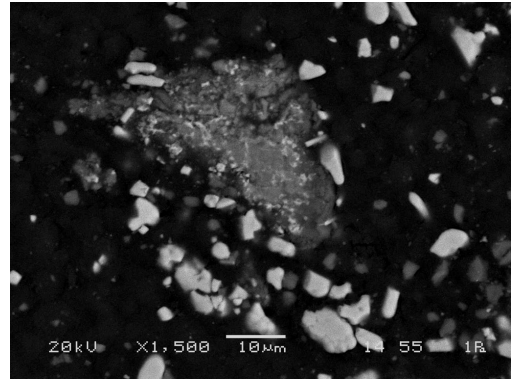
a) K0 (1100°C)



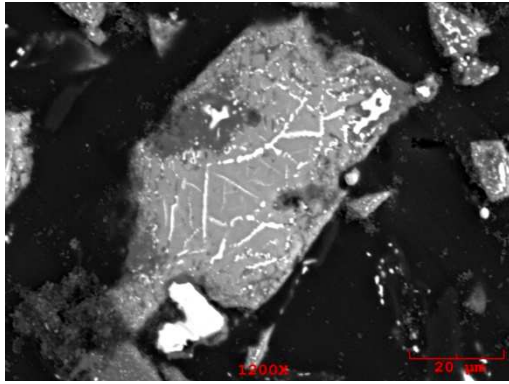
b) K0 (1200°C)



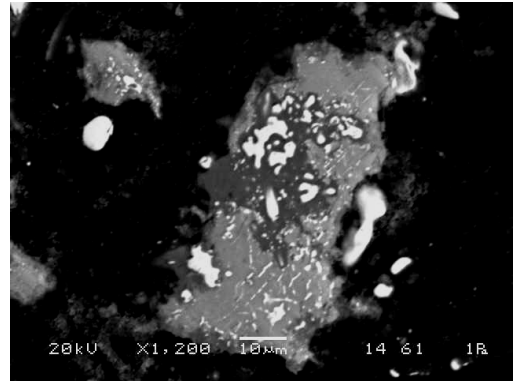
c) K0 (1250°C)



d) K0 (1300°C)



e) K0 (1350°C)

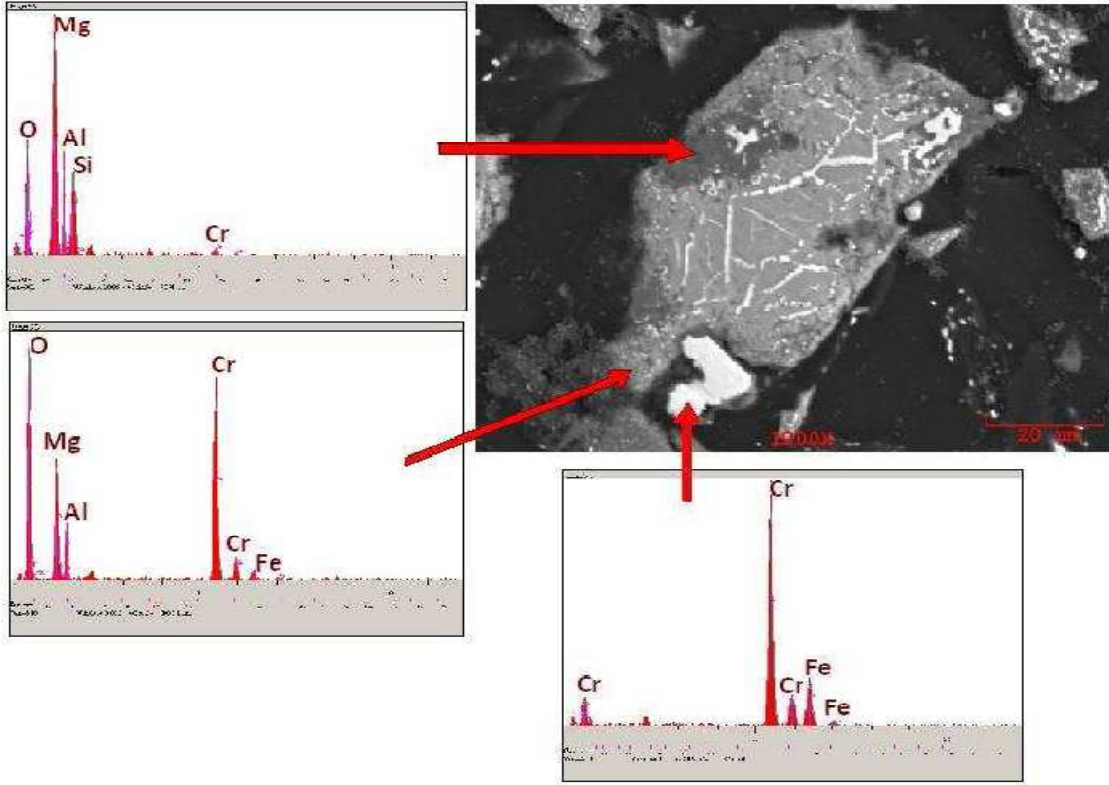


f) K0 (1400°C)

Şekil 4.20. Aktive edilmemiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri

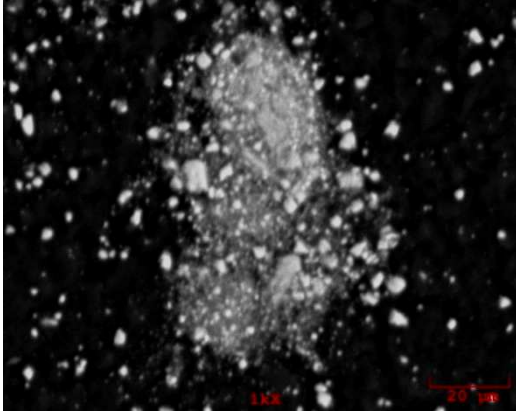
Şekil 4.20'de verilen SEM resimlerinden, aktive edilmemiş kromitin grafitle redüksiyonuna benzer davranış sergilendiği ve sıcaklığın artmasıyla belirginleşen beyaz bölgelerin, tamamen metalleşme sonucu oluşmuş metalik taneciklerin oluşturduğu alanlar olduğu ve kromit tanesinin dış kabuğunda metalleşmenin uygun bir alanda toplandığı veya kromit tanesinin içersinde gözenek veya çatlaklar etrafında yeterli derecede uygun hacim bulunduğu yerlerde görüldüğü tespit edilmiştir. Kromit tanesinin etrafını oluşturan koyu renkteki bölge ise reaksiyondan etkilenmiş bölgedir. Bu bölgede, indirgenabilir oksitler olarak tanımlanan demir oksitler ve krom oksidin metalleşmemesi sonucu renk değişimine uğradığı ve bu oksitlerin indirgenmesine bağlı olarak geride orijinale göre daha gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Daha çok taneciğin iç kısımlarında bulunan açık renkteki bölge kromit taneciğinin reaksiyona uğramamış ve indirgenme prosesinden etkilenmemiş bölgesidir. Kromit tanelerinde indirgenme reaksiyonu karbon taneleri ile temas ettikleri nokta olan dış yüzeyde

başlayarak, tanenin iç merkezine doğru ilerlemektedir. Bununla beraber tanelerin iç kısımlarında görülebilen metalleşme, kromitin grafitle olan redüksiyonunda olduğu gibi, karbon monoksit gazının çatlak ve gözenekler yardımı ile iç kısımlara difüze olması sonucu buralarda da metalleşme görülebilmektedir. Bu durum, 1250°C'de bir saat indirgenmiş numuneden alınan noktasal analizler doğrulamaktadır (Şekil 4.21). Farklı noktalardan alınan EDS analizleri, Şekil 4.15'de verilene benzer özellikler göstermiştir.

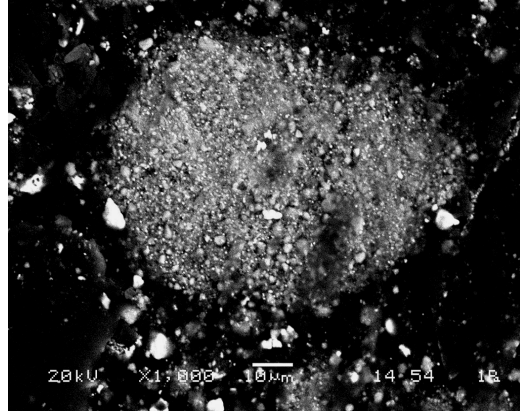


Şekil 4.21. 1250°C de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş aktif edilmemiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 3 farklı bölgedeki EDS analizi

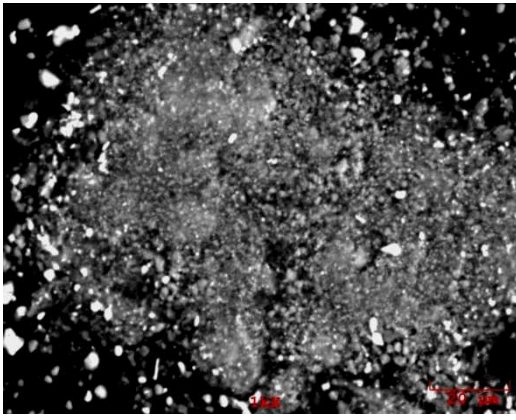
Şekil 4.22'de 30 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakikalık redüksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri, Şekil 4.23'da ise 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kok ile 1350°C'de aynı süre sonunda redüksiyonu sonrasında elde edilen ürünün SEM/EDS analizi verilmiştir. Mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonundaki SEM analizlerindeki benzer şekilde 3 farklı bölge net olarak gözlenememektedir. Mekanik aktive edilmiş kromitin tane büyüklüğünün çok küçük olması, bunun en önemli nedenidir. Yine burada da aktive edilmiş ve indirgenmiş kromit tanesi incelendiğinde her bölgede çok küçük tanecikler şeklinde beyaz metalleşmiş bölgeler görülmektedir. Tanenin iç kısımlarına doğru dahi metalleşmiş bölgeler görülebilmektedir.



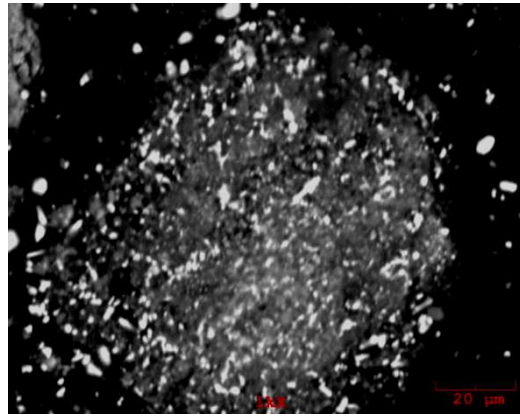
a) K30 (1100°C)



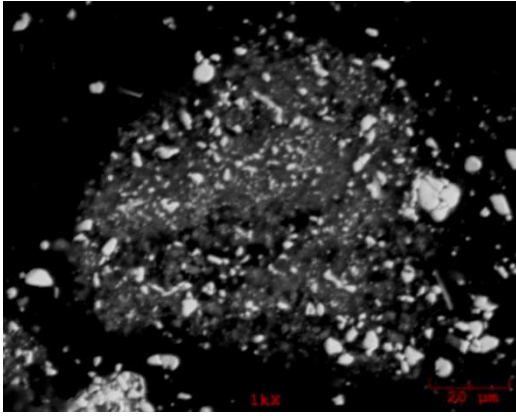
b) K30 (1200°C)



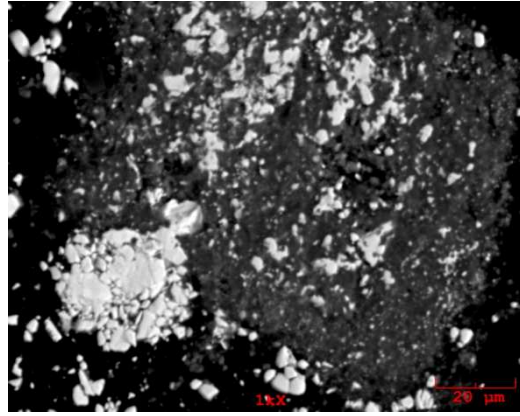
c) K30 (1250°C)



d) K30 (1300°C)

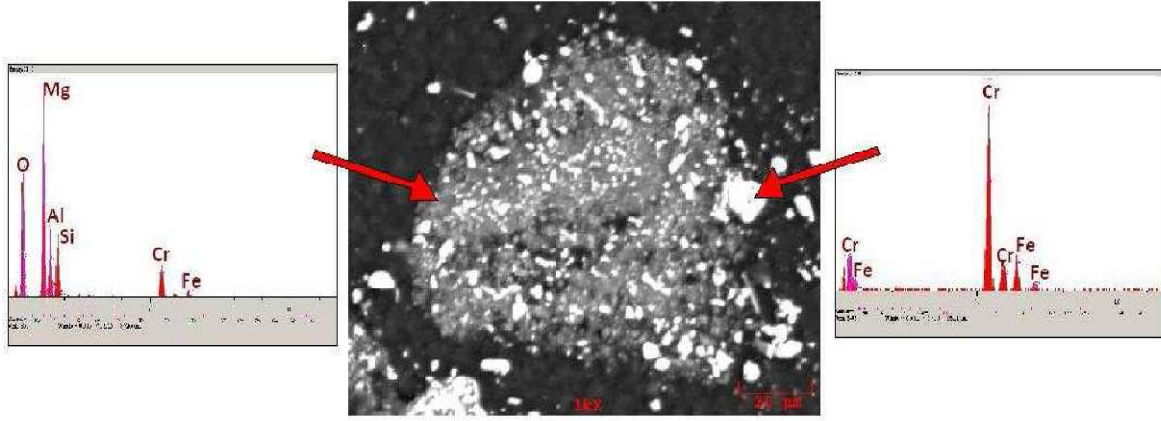


e) K30 (1350°C)



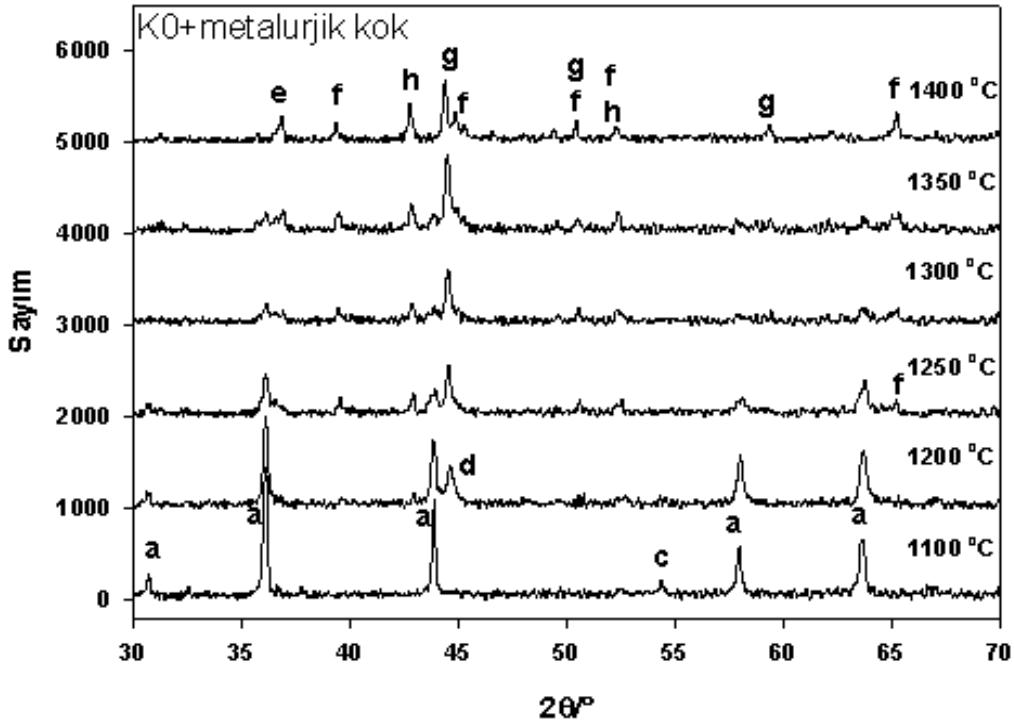
f) K30 (1400°C)

Şekil 4.22. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda 60 dakika redüksiyonu sonrası ürünlerin SEM görüntüleri

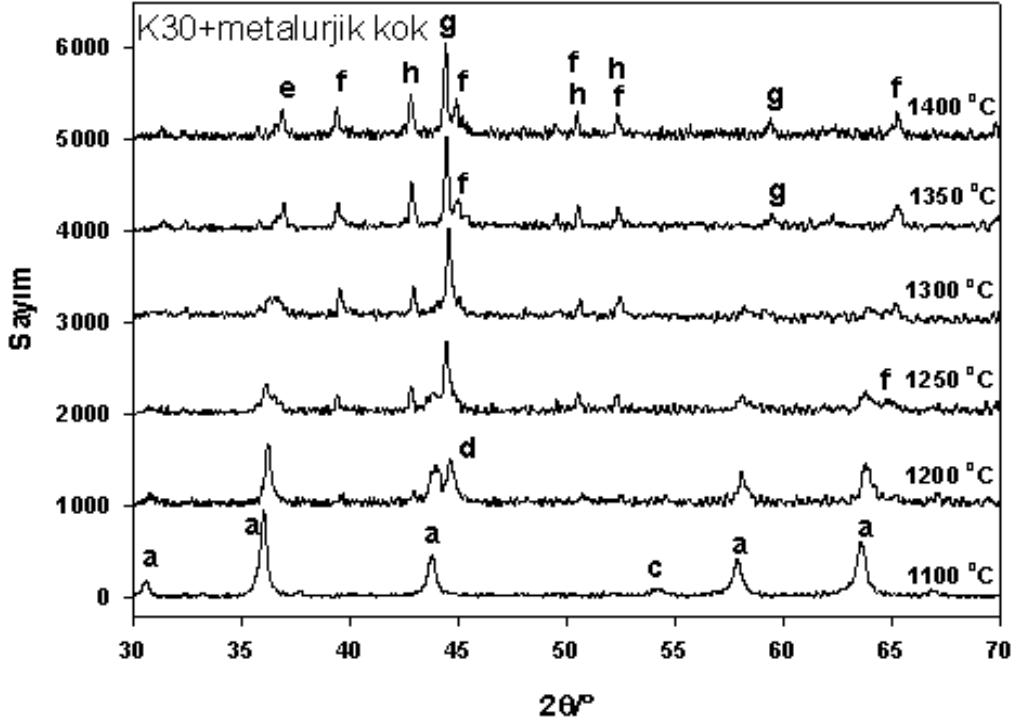


Şekil 4.23. 1350°C'de 1 saat redüksiyona tabi tutulmuş 30 dakika aktive edilmiş kromit tanesinin SEM görüntüsü ve 2 farklı bölgedeki EDS analizi

Şekil 4.24'de orijinal kromitin, Şekil 4.25'de ise 30 dakika aktive edilmiş kromitin farklı sıcaklıklarda metalurjik kokla redüksiyonu sonrası elde edilen ürünlerin X-ışını analizleri verilmiştir. Şekil 4.24'den görüleceği üzere 1100°C'de sadece demir oksidin redüklenip demir karbür oluştuğu 1200°C'den itibaren de kromit spinelindeki krom oksidin redüklenerek krom karbürlerin oluştuğu gözlenmiştir. 1400°C sonrası genel olarak yapının krom karbür, demir-krom karbür ve Magnezyum alüminyum oksitten oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 4.25'de de benzer faz dönüşümleri gözlenmiştir.



Şekil 4.24. Orijinal kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- (Fe,Mg)(Cr,Al)₂O₄ [09-0353], b- MgAlCrO₄ [23-1221], c- Fe₃C [03-0411], d- Fe₇C₃ [17-0333], e- Cr₂₃C₆ [35-0783], f- Cr₇C₃ [05-0550], g- (Cr,Fe)₇C₃ [05-0720], h) MgAl₂O₄ [33-0853])



Şekil 4.25. 30 dakika aktive edilmiş kromitin metalurjik kokla farklı sıcaklıklardaki redüksiyon ürünlerinin XRD analizleri (a- $(\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ [09-0353], b- MgAlCrO_4 [23-1221], c- Fe_3C [03-0411], d- Fe_7C_3 [17-0333], e- Cr_{23}C_6 [35-0783], f- Cr_7C_3 [05-0550], g- $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [05-0720, h) MgAl_2O_4 [33-0853])

4.6. Kromitin Grafitle Karbotermal Redüksiyon Kinetiği

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

- reaktanların ürün tabakası içinde difüzyonu
- faz sınırında reaksiyon
- çekirdeklerin büyümesi şeklinde ifade edilmektedir [MURTI, 1982; HABASHI, 1999].

Literatürde kromitin redüksiyon kinetiği ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Sundar Murti ve Seshadri [MURTI, 1982], sentetik kromitin karbonla redüksiyonunu incelemiş ve redüksiyonun başlangıç kademesinde oksijen difüzyonunun kontrol eden mekanizma olduğunu, katı hal difüzyon prosesi için gerekli aktivasyon enerjisinin yaklaşık 238,5 kJ/mol olduğunu ifade etmişlerdir. Buna karşılık Algie ve arkadaşları [ALGIE, 1984], bu çalışmayı kritize etmiş ve proseste ürün tabakasının oluşmadığını ve küçülen çekirdek modeline uymadığını belirtmişlerdir. İlave olarak oksijen difüzyonunun hızı kontrol eden kademe olmadığını ifade etmişlerdir.

Ataie ve arkadaşları [ATAIE, 2008], yüksek karbonlu ferrokrom – kromit kompozit peletlerinde kromitin katı hal redüksiyonunu incelemişler, redüksiyon prosesinin iki kademe gerçekleştiğini, ilk kademe katı hal redüksiyonunun kimyasal reaksiyonla gerçekleştiğini ve aktivasyon enerjisinin 127,2 kJ/mol olduğunu, ikinci kademenin ise karbon difüzyonuyla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 93,1 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir.

Ding ve Warner [DING, 1997], karbon – kromit kompozit peletlerinin CaO ilavesiyle redüksiyonunu incelemişlerdir. Kinetik açıdan üç kademeli redüksiyon mekanizmasını ortaya koymuşlardır. Birinci kademe demir oksidin redüksiyonunun gerçekleştiğini, bu kademenin çekirdeklenme ve/veya kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 139 – 161 kJ/mol aralığında olduğunu ifade etmişlerdir. İkinci kademenin ise spinelde geri kalan demirin redüksiyonu, üçüncü kademenin de kromun redüksiyonu olduğunu belirtmişlerdir. Kromun oksit fazında difüzyonunun üçüncü kademe kontrol eden kademe olduğu ve aktivasyon enerjisinin yaklaşık 410 kJ/mol olduğunu rapor etmişlerdir.

Çeşitli yıllarda farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen redüksiyon kinetiği çalışmaları bir raporda [MEEGODA, 2007] özetlenmiştir. Buna göre yapılan birçok çalışmada farklı mekanizma denklemleri göz önüne alınmış ve cevherin karakteristiğine bağlı olarak redüksiyon için aktivasyon enerjilerinin 114 ile 600 kJ/mol gibi geniş bir aralıkta değiştiği ifade edilmiştir. Bu rapora göre en güncel önerilen mekanizma ZLT (Zhuravlev – Lesokhin – Tempelman) denklemi olup bu model reaksiyon zonunun hem partikül dış çeperinde hem de bu zonun partikül iç kısımlarına penetre olarak iç kısımlarda da gerçekleştiği tezine dayanmaktadır. Mekanik aktive edilmemiş kromitin (GO) grafitle farklı sıcaklıklarda redüklenmesinden sonra elde edilen ürünlerden alınan SEM resimleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.13), ZLT modelinin önerdiğine benzer redüksiyon gerçekleştiği görülecektir. Bu nedenle aktive edilmemiş kromitin redüksiyonunun kinetiğinin incelenmesinde bu model uygulanmıştır.

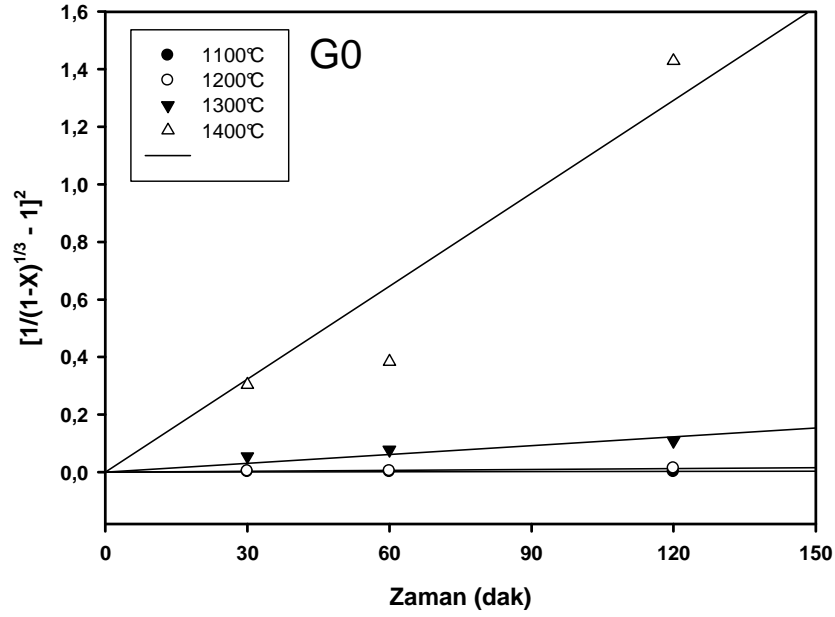
(4.6)

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

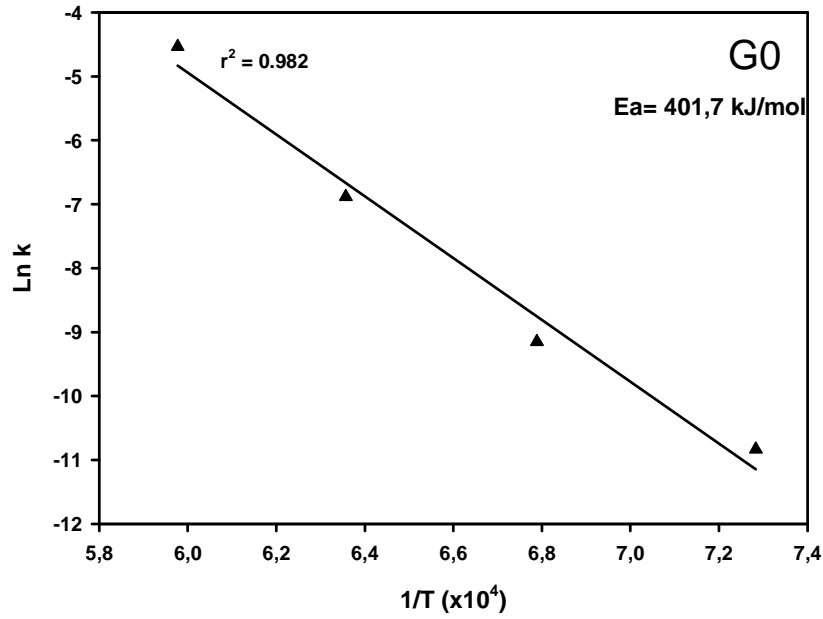
ZLT modeline göre aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonunda hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.26'da $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2$ ye karşı t (zaman) grafiği, Şekil 4.27'de ise ZLT denkleminde elde edilen verilere göre $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius grafiği) verilmiştir. Arrhenius grafiğinin eğimi $-(E_a/R)$ değerine eşit olup buradan aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

Tablo 4.6. Aktive olmamış kromit için $[1/(1-X)^{1/3} - 1]^2 = k.t$ denkleminde göre kinetik veriler

Sıcaklık	Zaman (dak)	k	$k_{eğim}$	Ln k	1/T (x10 ⁴)
1100°C	30	0,000051473	0,00001971	-10,83438	7,283321194
	60	0,000028462			
	120	0,000015532			
1200°C	30	0,000124031	0,00010625	-9,149715	6,788866259
	60	0,000074568			
	120	0,000113059			
1300°C	30	0,001826878	0,00102690	-6,881210	6,357279085
	60	0,001293238			
	120	0,000910321			
1400°C	30	0,010131764	0,01077160	-4,530842	5,977286312
	60	0,006395715			
	120	0,011905553			



Şekil 4.26. Aktive olmamış kromitin grafitle redüksiyonu için $[1/(1-X)^{1/3}-1]^2$ ye karşı t (zaman) grafiği



Şekil 4.27. Aktive olmamış kromit için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)

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

$$1 - \frac{2}{3}X - (1-X)^{2/3} = k.t \quad (4.7)$$

ve katı hal difüzyon denklemi,

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = k.t \quad (4.8)$$

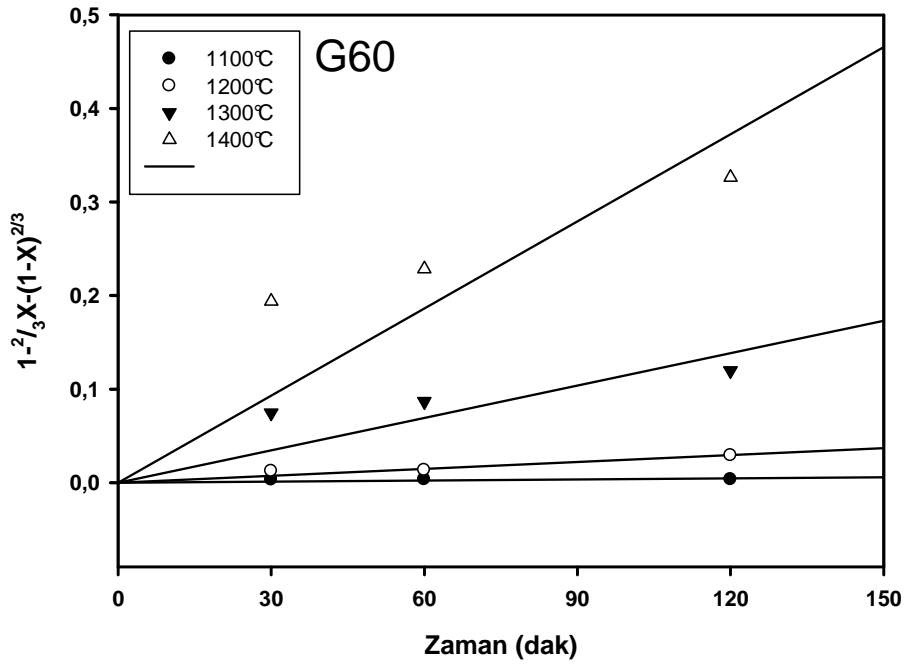
şeklindedir. Denklem (6.7) için kinetik veriler Tablo 4.7’de, Denklem (6.8) için kinetik veriler ise Tablo 4.8’de verilmiştir. Yine Denklem (4.7) için kinetik grafikleri Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da, Denklem (4.8) için kinetik grafikleri ise Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de gösterilmiştir. Arrhenius eğrilerinin eğimi $-(E_a/R)$ değerine eşittir.

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

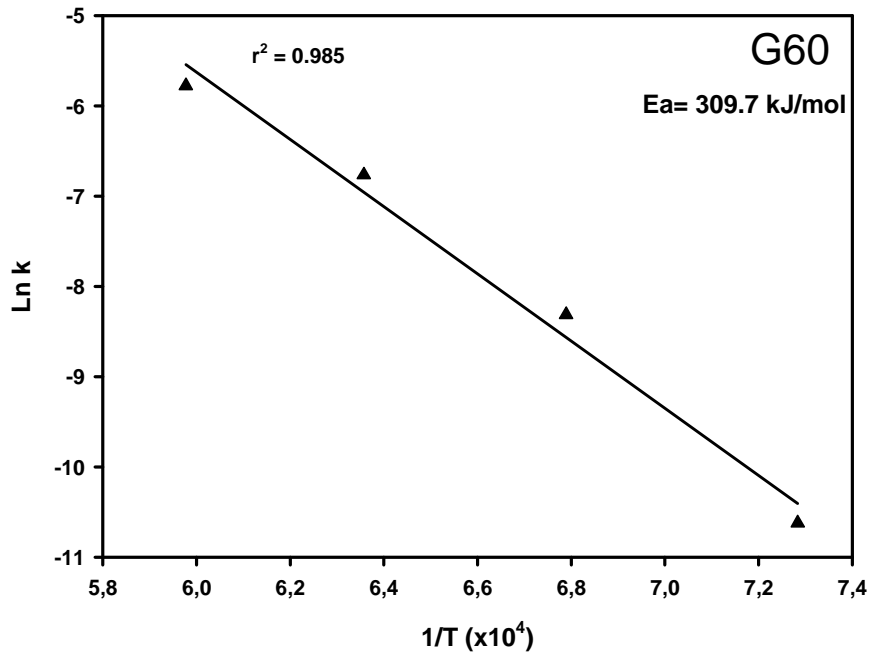
Sıcaklık	Zaman (dak)	k	$k_{eğim}$	Ln k	1/T (x10 ⁴)
1100°C	30	0,000106918	0,00000738	-10,62051767	7,283321194
	60	0,000055107			
	120	0,000028603			
1200°C	30	0,000406107	0,00024545	-8,31241729	6,788866259
	60	0,000223221			
	120	0,000240978			
1300°C	30	0,002486423	0,00115400	-6,76452111	6,357279085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

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

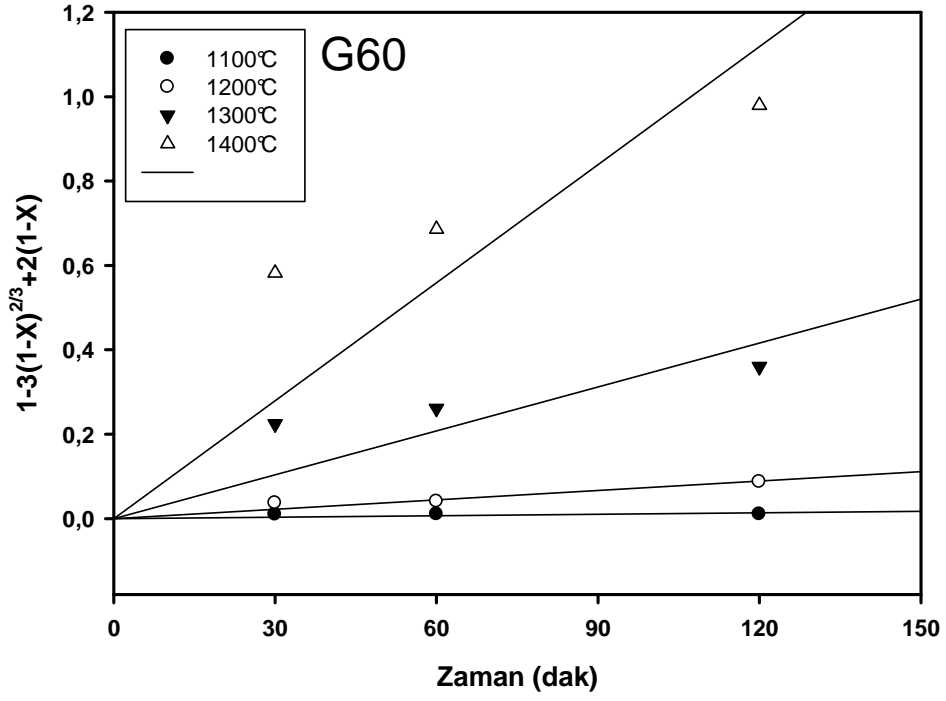
Sıcaklık	Zaman (dak)	k	$k_{eğim}$	Ln k	1/T (x10 ⁴)
1100°C	30	0,000326205	0,00001139	-9,0793998	7,283321194
	60	0,000168086			
	120	0,000087215			
1200°C	30	0,001228540	0,00074075	-7,2078527	6,788866259
	60	0,000674999			
	120	0,000726697			
1300°C	30	0,007481473	0,00347030	-5,6635140	6,357279085
	60	0,004349980			
	120	0,002999694			
1400°C	30	0,019406747	0,00932397	-4,6751667	5,977286312
	60	0,011435452			
	120	0,008165928			



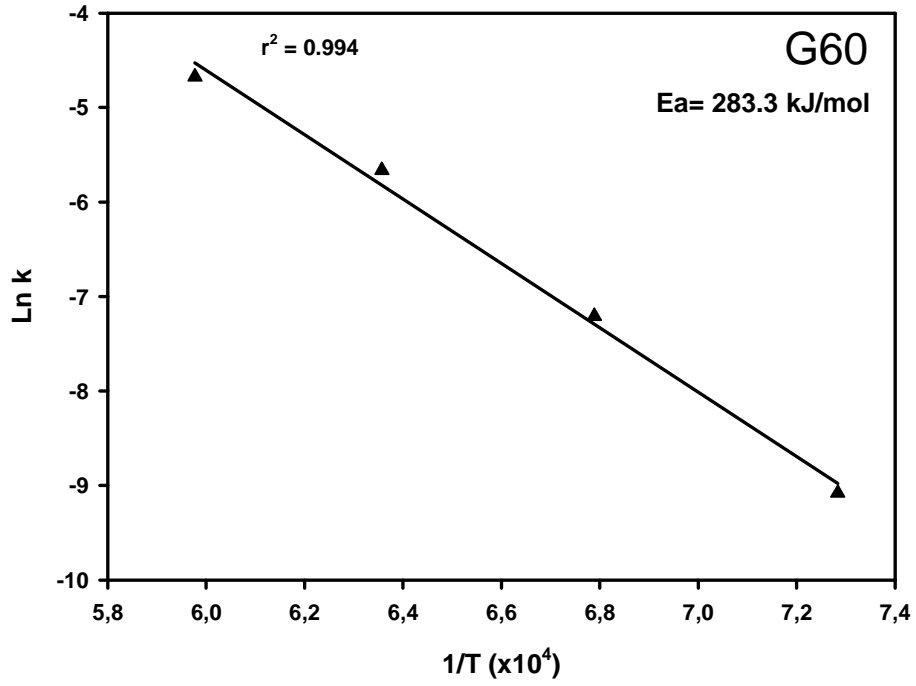
Şekil 4.28. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $1-\frac{2}{3}X-(1-X)^{\frac{2}{3}}=kt$ ye karşı t (zaman) grafiği



Şekil 4.29. Aktive olmuş kromitin (G60) grafitle redüksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)



Şekil 4.30. Aktive olmuş kromit (G60) için $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ ye karşı t (zaman) grafiği



Şekil 4.31. Aktive olmuş kromit (G60) için $\ln k - 1/T$ grafiği (Arrhenius eğrisi)

Tablo 4.9. Aktive olmamış ve aktive olmuş kromitin redüksiyonunun aktivasyon enerjileri

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

Kinetik hesaplamalar sonrası hem mekanik aktive edilmemiş hem de 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunun aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere mekanik aktive edilmemiş kromitin grafitle redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi 401.7 kJ/mol iken, bu değer 60 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle redüksiyonunda iki farklı model için 309.7 kJ/mol ve 283.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktive edilmiş kromitte aktivasyon enerjisi değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bununla birlikte kromitin mekanik aktive edilmesi, kromitin kristal yapısında düzensizliklerin artmasına neden olduğundan reaksiyona girmesi için gereken aktivasyon enerjisini de azaltmıştır.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

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

- a) Muğla yöresi kromitin yapılan yaş analiz sonucu yaklaşık %46,72 Cr_2O_3 , %13,33 FeO ve %1,82 Fe_2O_3 içerdiği, Cr/Fe oranının da 2,74 olduğu tespit edilmiştir.
- b) Cevherlerin mekanik aktivasyonu, yapıda düzensizlikleri arttırarak ve kısmi amorflaşma sağlayarak reaksiyona girme kabiliyetlerini arttırmaktadır. Farklı sürelerde gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleri sonrasında yapılan XRD analizlerinde, 15 dakikalık mekanik aktivasyon sonunda kromit yapısında yaklaşık %51 lik, 60 dakikalık aktivasyon sonrasında yaklaşık %79 luk ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında da yaklaşık %85 lik amorflaşma olduğu tespit edilmiştir.
- c) Yüzey alanı analizleri (BET) sonucu $1,98 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip kromitin 15 dakikalık aktivasyon sonrası $6,89 \text{ m}^2/\text{g}$, 60 dakikalık aktivasyon sonrası $12,51 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 120 dakikalık aktivasyon sonrasında da $16,12 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.
- d) Grafit/kromit ve metalurjik kok/kromit oranının redüksiyon derecesine etkisi incelenmiş ve bu oranın grafit/kromit için 1/1, metalurjik kok/kromit için 1/2 olduğu durum optimum karışım oranı olarak tespit edilmiştir.
- e) Grafitin ve metalurjik kokun hava atmosferindeki termal analizi (TG/DTG/DTA) alınmış ve grafitin 700°C 'den itibaren oksijenle reaksiyona girerek yanmaya başladığı ve bu reaksiyonun yaklaşık 1000°C 'de tamamlandığı gözlenmiştir. Metalurjik kokun ise 600°C 'den itibaren yanmaya başladığı ve bu reaksiyonunun yaklaşık 800°C 'de tamamlandığı gözlenmiştir. Bu süreç sonunda grafitteki ağırlık kaybının %100 olduğu, bu durumda grafitten yanma sonucu kül oluşumu olmadığı, metalurjik kok ta ise %10'luk bir kül oluştuğu anlaşılmıştır.
- f) Aktive edilmemiş kromit+grafit karışımının argon atmosferindeki termal analizi demir oksidin yaklaşık 1050°C 'den sonra redüklenmeye başladığını, 1300°C 'den sonra ise krom oksitlerin hızlı bir şekilde redüksiyona uğradığını göstermiştir. TG ve DTA analizleri, aktive olmuş kromit+grafit numunelerinde demir oksidin redüksiyon sıcaklığının düşmesinde pek etkili olmadığını krom oksidin redüksiyon sıcaklığını ise 1300°C 'den 1200°C 'ye düşürdüğünü göstermiştir. Aynı şekilde aktive edilmemiş ve çeşitli sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit+metalurjik kok karışımı numunelerin argon atmosferinde termal analizleri sonuçları demir oksit ve krom oksidin redüksiyon sıcaklıklarını önemli ölçüde değiştirmedini göstermiştir.
- g) Mekanik aktivasyon kromitte redüksiyon miktarını arttırmıştır. Örneğin aktive edilmemiş kromit+grafit 1100°C 'de 1 saatlik karbotermik redüksiyonunda %10,93'lik bir redüksiyon derecesi gerçekleşirken, 60 dakika mekanik aktive edilmiş kromitte bu değer %16,35 olarak gerçekleşmiştir. Redüksiyon sıcaklığı 1200°C 'ye çıkarıldığında aktive edilmemiş kromitte redüksiyon miktarı %16,29'a 60 dakika aktive edilmiş kromitte yaklaşık %30,66'ya çıkmıştır.
- h) Redüksiyon süresinin artması redüksiyon miktarını arttırmıştır. Orijinal ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kromit+grafitin 1300°C 30 dakika sonrası redüksiyon miktarları %46,83-66,61 arasında değişirken redüksiyon süresinin sırasıyla 60 ve 120 dakikaya çıkması durumunda bu değerler %52,19-70,49 ve %57,58-78,95 arasına çıkmıştır. Metalurjik kokun redükleyici olarak kullanılması durumunda da benzer sonuçlar çıkmıştır.
- i) Redüksiyon sıcaklığının artması redüksiyon miktarının artmasında oldukça etkili olmuştur. 1100°C 'de yaklaşık %15-21 arasında redükleme miktarı gerçekleşirken sıcaklığın 1200, 1300 ve 1400°C 'lere çıkmasıyla redüksiyon miktarı hızla %90-100 arasına çıkmıştır.
- j) Kromitin grafitle ve kromitin metalurjik kokla redüksiyonu sonrası yapılan SEM-EDS analizlerine göre mekanik aktive edilmemiş kromitte kromit partiküllerinin kenar kısımlarında metalleşmeler ve kromun azaldığı spinel yapılar gözlenirken iç kısımlarda redüksiyona uğramamış kromit tespit edilmiştir. Buna karşılık 15 dakika aktive edilmiş kromitte metalleşmenin tüm yapıda gerçekleştiği gözlenmiştir.
- k) Orijinal kromit ve 30 dakika aktive edilmiş kromitin grafitle ve metalurjik kokla farklı sıcaklıklarda redüksiyonu sonrası elde edilen ürünlerin XRD analizleri incelendiğinde 1100°C 'de krom spineli ile

birlikte demirin redüklenmeye başladığı Fe_3C ve $MgAlCrO_4$ fazlarının oluştuğu $1200^\circ C$ 'den itibaren kromit piklerinin azalarak Fe_7C_3 gibi ara karbür pikinin kaybolup Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ ve $(Cr,Fe)_7C_3$ gibi karbürlerin oluştuğu ve geride $MgAl_2O_4$ yapısının kaldığını göstermiştir.

- l) Yapılan kinetik hesaplamalar sonrasında mekanik aktive edilmemiş kromitin redüksiyonu için gereken aktivasyon enerjisi 401.7 kJ/mol olarak hesap edilirken aktive edilmiş kromitte iki farklı model için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 309.7 ve 283.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kromitin ön işlem olarak mekanik aktive edilmesi, grafitle olan redükleme reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmüştür.
- m) Redükleyici olarak grafit ve metalurjik kok kıyaslandığında metalurjik kokun genel anlamda daha iyi bir redükleyici olduğu görülmüştür.

5.2. Öneriler

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

KAYNAKLAR

- ALGIE, S.H., Finn, C.W.P., Reaction mechanisms in the reduction of Winterveld chrome spinel with graphite and carbon, *Mintek*, South Africa, 1-40, (1984).
- ALP, A., Yıldız, K., Taşkın, E., Cebeci, A., Diasporik boksitlerden alumina üretiminde mekanik aktivasyonun etkisinin araştırılması, Tübitak Projesi 106M121, (2008).
- ANACLETO, N., Ostrovski, O., Solid-State Reduction of Chromium Oxide by Methane- Containing Gas, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol:35B, (2004).
- ATAIE, A., Heshmati-Manesh, S., Sheibani, S., Khayati, R., Firozbakht, Y., Sargeini, J., Solid state reduction of chromite in high carbon ferrochromium-chromite composite pellets, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 5. No: 1, p.22-28, (2008).
- ATASOY.,A., *Mineral Processing and Reduction of Turkish Chromite Ore*, (Doktora Tezi) University of Manchester Faculty of Science and Engineering, (2001).
- ATASOY, A., Processing and Characterisation of chromite for Chemical/Metallurgical Applications, Proc. 11th Int. Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, 718-729, (2002).
- ASM, Metals Handbook, Vol.9, Metallography and Microstructures, Edt. G.V.Voort, ASM (2004).
- AYDIN, M.E, *Etibank Guleman Kef Konsantratör Tesisi Kromit Artıklarının Değerlendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2001).
- BALAZ, P., *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, (2000).
- BALAZ, P., *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer – Verlag Berlin, (2008).
- BARCZA, N.A, Jochens, P.R., Howat, D.D., The Mechanism and Kinetics of Reduction of Transvaal Chromite Ores, Electric Furnace Conference, New York USA, 88-93, (1971).
- BARNES, A.R., Finn, C.W.P., The prerduction of chromites from the UG-2 reff, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Report No. 2070:1-24, (1980).
- BARNES, A.R., Finn, C.W.P., Algje, S.H., The production and smelting of chromite concentrate of low chromium-to-iron ratio, *Journal of the South African Inst. of Min. And Metall.*, 49-54, (1983).
- BERGER, L.M., Stolle, S., Gruner, W., Wetzig, K., Investigation of the carbothermal reduction process of chromium oxide by micro- and lab.-scale methods, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol:19, 109-121, (2001).
- BEŞİKOĞLU,K. A, Türkiye’de Krom Madenciliği, *Madencilik Dergisi*, Sayı 2/5, (1961).
- BORIS V.L., Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides, *Thermochimica Acta* 360, 109-120, (2000).
- CAN, E.,*Aladağ (Adana-Kayseri Arası) Krom Yataklarının Yıllara Göre Üretim Envanterinin Çıkarılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2008).
- CHAKRABORTY, D., Ranganathan, S., Sinha, S.N., Carbothermic Reduction of Chromite Ore Under Different Flow Rates of Inert Gas, *Metallurgical and Materials Transactions B*, (2009a).

- CHAKRABORTY, D., Ranganathan, S., Sinha, S.N., Investigations on the Carbothermic Reduction of Chromite Ores, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 36B, 437-444, (2009b).
- CURR, T.R., Nelson, L.R., Mc Rae, L.B., The Selective Carbothermic Reduction of Chromite, The Proceedings of INFACON 8, 158-171, (1998).
- DAWSON, N.F., Edwards, R.I., Factor affecting the reduction of chromite, INFACON 86, Reio De Janeiro, Brazil, (1986).
- DEMİR, O., Eric, R.H., The reduction of chromite in Fe-Cr-C-Si alloys, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:99-105, (1992).
- DING, Y.L., Warner, N.A., Catalytic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime, *Termochimica Acta*, 292, 85-94, (1997).
- DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Kurulu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, Ankara (2001).
- DURUSOY, M., *Şark Kromları Kromit Konsantrasyonunun Katı Redüksiyon Davranışı*, (Yüksek Lisans Tezi), İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, (1992).
- EICK, B.M., Youngblood, J.P., Carbothermal reduction of metal-oxide powders by synthetic pitch to carbide and nitride ceramics, *Journal of Material Science*. 44: 1159-1171, (2009).
- ENGİN, T., Balcı, M., Sümer, Y., Özkan, Y.,Z., Güleman (Elazığ) Krom Yatakları ve Peridotit Biriminin Genel Jeoloji Konumu ve Yapısal Özellikleri, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, Sayı: 95-96, 77-101, (1980).
- ERDEMOĞLU, M., Carbothermic reduction of mechanically activated celestite, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.92(3-4), 144-152, (2009).
- GRAHAM, I.T., Franklin, B.J., Marshall, B., Chemistry and Mineralogy of Podiform Chromitite Deposits, Southern NSW, Australia: a Guide to Their Origin and Evolution, *Mineralogy and Petrology*,57, 129-150, (1996).
- HABASHI, F., *Kinetics of Metallurgical Processes*, Metalurgie Extractive Quebec, Quebec Canada, (1999).
- HEALY, G.W., Carbon reduction of chromites in Bird River and other ores and concentrates at 1200-1700 °C, *Canadian Metallurgy Quartely*, Vol.27 No. 4, 281-285, (1988)
- KADARMETOV, K.N., Reduction of chromium ore in smelting carbon ferrochromium, *Teoriia Praktika Metallurgy*, no: 8, (1966).
- KADARMETOV, K.N., The reduction of iron and chromium oxides through the depth of chromium lumps, Coll. of Scient and Technicall Paper, Chelyabins, 78-81, (1974).
- KARBASI, M., Saidi, A., Tahmasebi, M.H., Carbothermic reduction of mechanically activated hematite-graphite-copper mixture, *Ironmaking & Steelmaking*, Vol.36, No.2, 82-86, (2009).
- KATAYAMA, H.G., Tokuda, M., The reduction behavior of synthetic chromites of carbon, *The Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ)*, 331-340, (1979).
- KAYIR, Y.Z., Türkiye'de ve Dünyada Paslanmaz Çelik, *Metalurji Dergisi*, 146, (2007).

KESKİ, G., *Kromitin Grafitle Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2008).

KIDIMAN, F.B., *Düşük Tenorlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, (2009).

KITADA, K., Miyashita, F., Miyatani, G., Miyake, T., Kaneko, T., *Jpn. Inst. Met.*, 45, 1236, (1981).

KOGEL, J.E., *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.), Nikhil C. Trivedi, James M. Barker, Stanley T. Krukowski, Ed. 7, SME, (2006).

KÜÇÜK, F., Yıldız, K., The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 448, 107-110, (2006).

KÜÇÜKKARAGÖZ, C.S., The mechanism and kinetics of reduction of Winterveld Chromite Fines, (Doktora Tezi), University of Withwatersrand, South Africa, (1984a).

KÜÇÜKKARAGÖZ, C.S, Algie, S.H., Finn, C.W.P., The reduction of Winterveld chrome spinell at 1300°C under an argon atmosphere in the presence of carbon, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Report No: M154:1-24, (1984b).

LIN, Q., Liu, R., Chen, N., Kinetics of Direct Reduction of Chrome Iron Ore, *Journal of Termal Analysis and Calorimetry*, Vol. 58: 317-322, (1999).

LISNIAK, S.S., Evseev, N.F., Reduction of chromite with solid carbon, *Sb. Naunch. Tekhn.*, Cheliabinsk:3 12-20, (1961).

MALEK, A., Basu, P., Mechanochemical synthesis of nanostructured titaniumcarbide from industrial Fe-Ti, *Journal of Alloys and Compounds*, 491, 581-583, (2010).

MEEGODA, J.N., Hu, Z., Kamolpornwijit, W., Consersion of chrome ore processing residue to chrome steel, Final Report, New Jersey Institute of Techology, December, (2007).

MORI, T., Yang, J., Kuwabara, M., Mechanism of Carbothermic Reduction of Chromium Oxide, *ISIJ International*, Vol. 47, No. 10, pp. 1387-1393, (2007).

MUELLER, R.T., Conversion of Chromium Ore Processing Residue to Chrome Steel, Final Report, Dept. of Civil & Environmental Engineering New Jersey Institute of Technology Newark, NJ 07102, (2007).

MURTI SUNDAR, N.S, Seshadri, V., Kinetics of Reduction of Synthetic with Carbon, *Transactions ISIJ*, Vol. 22, (1982).

NAFZIGER, R.H., Tress, J.E., Paige, J.I., Carbothermic reduction of domestic chromites, *Metallurgical Transactions B*, vol. 10 B:5-12, (1979)

NAIRHENG, M.A., Lian, G., Fank, X., Su, J., Effect of Mechanical Activation on TiC Synthesis reaction in Al-Ti-C powder mixture, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol.11 No.5, (2001).

NEUSCHUTZ, D., Kinetic aspects of chromite ore reduction with coal at 1200 to 1550 °C, INFACON 6, Cape Town, Vol.1:65-70, (1992).

NIAYESH, M.J., Dipprnaar, R.J., The Solid-Stage Reduction of Chromite, INFACON 6, Cape Town, South Africa, Vol.1:51-63, (1992).

ÖZCAN, K., Krom Ekonomisi ve Teknolojisinde Türkiye'nin Yeri, 4. Ulusal Metalurji Kongre ve Sergisi, Ankara,(1986), Cilt II, 1108-1121.

ÖZKÖÇAK, O., Alpin Tipindeki Kromit Yataklarının Özellikleri ve Araştırılması, *Madencilik*, Cilt XI, Sayı 2 ,25-38, (1972).

PAPP, J.F., Chromium – A national mineral commodity perspective: Reston, VA, U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1167, (2007).

PERRY, K.P.D., Finn, C.W.P., King, R.P., An ionic diffusion mechanism of chromite reduction, *Metallurgical Transactions B*, Vol 19 B: 677-684, (1988).

PETERS, T.J., Kramers, J.D., Chromite Deposit in the Ophiolite Complex of Northern Oman, *Mineral Deposita*, 9, 253-259, (1974).

POURGHARAMANI, P., Forssberg, E., Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening, *International Journal of Mineral Processing*, 79, 106-119, (2006).

POURGHARAMANI, P., *Mechanical Activation of Hematite Using Different Grinding Methods with Special Focus on Structural Changes and Reactivity*, (Doktoral Thesis), Luleå University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Mineral Processing, (2007).

READ, P.J., Reeve, D.A., Walsh, J.H., Rehder, J.E., Reduction chromites in methane-hydrogen mixtures-chromium sesquioxide, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 13, No:4: 587-595, (1974).

REINKE, C., On the kinetics of chromite reduction, *Radiation Effects & Defects in Solids*, Vol. 156 pp. 301-304, (2001).

REN, R.M., Yang, Z.G., Shaw, L.L., Synthesis of Nanostructured TiC via Carbothermic Reduction Enhanced By Mechanical Activation, *Scripta Materialia*, Vol. 38(5), 735-741, (1998).

SACKS, M.D., Wang, C.A., Yang, Z., Jain, A., Carbothermal Reduction Synthesis of Nanocrystalline Zirconium Carbide and Hafnium Carbide Powders Using Solution-Derived Precursors, *Journal of Materials Science*, 39, 6057 – 6066, (2004).

SARIÇİMEN, H., Krom Cevherinin Sanayideki Yeri, *Madencilik Dergisi*, 14(1), 24-35, (1975).

SEATON, C.E., Spetch, M.I., Stellar, D., Contreas, G., Morales, A., Potential uses of iron ore pelettizing in the Venazeulan Stell Industry, *Transaction of the ISS*, 41-46, (1990).

SHIMOO, T., Isobe, T., Ando, S., Kimura, H., Reduction of chromium oxide in silicate slags by solid carbon, *Japan Inst. Metals*, vol. 50(9), 646-653, (1986).

SOYKAN, O., Eriç, R.H., King, R.P., Kinetics of the reduction Bushveld Complex Chromite ore at 1416 °C, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 22B: 801-810, (1991).

TAHTAKIRAN, E., Kromit, Ferrokrom ve Paslanmaz Çelik Sektörlerine Genel Bir Bakış, *Madencilik Bülteni*, 81, 44-47, (2007).

TAKONA, C., Zambrano, A.P, Chromites Reduction Reaction Mechanisms in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1773 K, *ISIJ International*, 47(11), 1585-1589, (2007).

TEMUR, S., *Metalik Maden Yatakları*, Nobel Yayınevi, Ankara, (2001) p.204-207

TIEN, R.H., Türkdoğan, E.T., Mathematical analysis of reactions in metal oxide/carbon mixtures, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 8B:305-313, (1977)

TROMANS, D., Meech, J.A., Enhanced dissolution of minerals: microtopography and mechanical activation, *Minerals Engineering*, 12(6), 609-625, (1999).

TROMANS, D., Meech, J.A., Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation, *Minerals Engineering*, 14 (11), 1359-1377, (2001).

UYANIK, T., *Madenler ve Mineraller*, Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüt Raporu, (2005).

ÜŞÜMEZSOY, Ş., Kefdağ ve Soridağ (Güleman) Kütlelerinin Oluşumu Üzerine Yeni Bir Yaklaşım, *Jeoloji Mühendisliği*, 29, 47-60, (1986).

VACCARI, J.A., *Materials Handbook* (2nd Edition) New York, NY, USA: McGraw-Hill, (2002).

VAN VUUREN, C.P.J., Bodenstein, J.J., Sciarone, M., Kestens, P., The reduction of synthetic iron chromite in the presence of various metal oxides- A thermo-analytical study, *INFACON 6*, Cape Town, Vol.1:51-55, (1992).

WEBER, P., Eriç, R.H., Solid-state fluxed reduction of LG-6 chromite from the Bushveld complex, *INFACON 6*, Cape Town, Vol.1:71-77, (1992)

WELHAM, N.J., Activation of the carbothermic reduction of manganese ore, *International Journal of Mineral Processing*, 67, 187– 198, (2002).

WOOLLACOTT, N.L., See, J.B., Factors affecting the carbon contents of alloys formed during the production of chromite ores, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Report No:1950:1-24, (1978).

XI, S., Liu, X., Li, P., Zhou, J., AlN ceramics synthesized by carbothermal reduction of mechanical activated Al₂O₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 457, 452–456, (2008).

XIANG, D.P., Liu, Y., Tu, M.J., Li, Y.Y., Chen, W.P., Synthesis of nano Ti(C,N) powder by mechanical activation and subsequent carbothermal reduction–nitridation reaction, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 27, 111–114, (2009).

WWW1, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html

WWW2, http://www.habermaden.com/index.php?option=com_content&task=view&id=482&Itemid=154

WWW3, <http://www.icdachromium.com/chromium-mining.php>

WWW4, http://www.mta.gov.tr/v1.0/images/turkiye_maden/maden_yataklari/b_h/krom.jpg

YARKADAŞ, G., Apaydın, F., Yıldız, K., Mekanik Aktivasyonun Kromit Yapısına Etkileri, 18.Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Eskişehir, (2007).

YARKADAŞ, G., Yıldız, K., The Effects of Mechanical Activation on the Soda Roasting of Chromite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 48(1), 69-72, (2009).

YILDIZ, K., Muğla Yöresi Kromitlerden Alkali Füzyon Yöntemiyle Kromat Üretimi, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, (1996).

YILDIZ, K., Malzeme Termodinamiđi, Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, (2009).

YORUÇ, A.B., KÜÇÜKKARAGÖZ, C.S., Fethiye Kromit Cevherlerinin Karbon ile Redüksiyonun İncelenmesi, 6. Metalurji Kongresi, Ankara, Cilt 1: 43-52, (1990).

YORUÇ, A.B., *Fethiye Bölgesi Kromit Cevherinin Karbon ile Redüksiyonunun Mekanizması ve Kinetiği*,(Doktora Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,(1994).

YORUÇ, A.B., Reduction mechanism of chromite spinel with carbon, *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol.24, No:2, (2007).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 108M111
Proje Başlığı: Kromitin Karbotermal Redüksiyonunda Proses Parametrelerinin Mekanik Aktivasyonla Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Doç.Dr.Kenan YILDIZ Yrd.Doç.Dr.Ahmet ATASOY Fatih APAYDIN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 54187, Kampüs, SAKARYA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: --
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/07/2008 – 15/07/2010
Öz (en çok 70 kelime) Ferrokrom, paslanmaz ve yüksek alaşımlı ferritik çeliklerin üretiminde en önemli alaşımlama malzemelerinden biridir. Bu proje kapsamında, mekanik aktive edilmiş kromitin hem grafitle hem de metalurjik kokla, argon atmosferi altında karbotermal redüksiyonu 1100 – 1400°C sıcaklıkları arasında araştırılmış ve kromit yapısı üzerine mekanik aktivasyonun etkileri X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskopisi ve spesifik yüzey alanı analizi ile incelenmiştir. Aktivasyon prosedürü kromitte amorflaşma ve yapısal düzensizlikler sağlamış olup, kromitin redükleyici ile karışımında redüksiyon derecesini ve metalleşmeyi hızlandırmıştır.
Anahtar Kelimeler: Kromit, ferrokrom, karbotermal redüksiyon, mekanik aktivasyon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Fatih APAYDIN, Muğla Yöresi Kromitin Karbotermal Redüksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması, <i>Doktora Tezi</i>, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Temmuz 2010. F.Apaydın, A.Atasoy, K.Yıldız, Effects of Mechanical Activation on the carbothermal reduction of chromite with graphite, Canadian Met.Quarterly, (inceleme aşamasında), 2010. F.Apaydın, A.Atasoy, K.Yıldız, Kromitin karbotermal redüksiyonuna mekanik aktivasyonun etkisi, 15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, (kabul edildi), 11-13 Kasım 2010.