

55575

**MUĞLA YÖRESİ KROMİTLERDEN
ALKALİ FÜZYON YÖNTEMİYLE
KROMAT ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Kenan YILDIZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Nisan 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Haziran 1996

**I.G. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKTORA TEZİ KURULU MÜHÜRÜ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İsmail DUMAN

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

Prof. Dr. Eşref AVCI

Doç. Dr. Cüneyt ARSLAN

10.07.1996
15.07.96
15.07.1996
10.07.1996
11.7.96

HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince her konuda bana destek sağlayan, çalışmalarına yön veren ve tezin tamamlanmasında büyük emeği geçen, doktora tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL 'e teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerin temininde yardımcı olan Etibank Üçköprü Maden İşletmesi personeline, deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için gerekli olan fırının yapımındaki katkılarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Hatem AKBULUT'a, Elk. Yük. Mühendisi Mehmet BAYRAK'a ve Tekniker Ersan DEMİR'e, bir kısım sarf malzemenin temininde göstermiş oldukları karşılıksız katkılarından dolayı Met. Mühendisi Mahmut İLDEŞ'in nezdinde İLDEŞ Kimya Sanayii A.Ş.'ne, kromit konsantresinin X-ışınları analizindeki katkılarından dolayı Esin VOLKAN'a, çözelti temizleme kademesindeki alüminyum analizindeki yardımlarından dolayı Prof.Dr. İsmail DUMAN'a ve bilgisayarla ilgili tüm problemlerime yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Ahmet ÖZEL'e ve Met.Yük.Müh. H.Özkan TOPLAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocalarım Doç.Dr. Ali Osman AYDIN ile Doç.Dr. Kelami ŞEŞEN'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 1996

Yük. Müh. Kenan YILDIZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 KROM CEVHERLERİ	4
2.1 Giriş	4
2.2 Kromit Mineralinin Tanımı ve Özellikleri	4
2.3 Dünya ve Türkiye Kromit Rezervleri	7
2.3.1 Dünya Kromit Rezervleri	7
2.3.2 Türkiye Kromit Rezervleri	11
2.4 Krom Cevherinin Kullanım Alanları	16
2.4.1 Krom Cevherinin Metalurji Sanayiinde Kullanımı	17
2.4.2 Krom Cevherinin Refrakter Sanayiinde Kullanımı	19
2.4.3 Krom Cevherinin Kimya Sanayiinde Kullanımı	21
BÖLÜM 3 KROMAT ÜRETİMİ	26
3.1 Giriş	26
3.2 Kromat Üretiminin Tarihsel Gelişimi	26
3.3 Geleneksel Kromat Üretim Yöntemi	29
3.3.1 Döner Fırında Kavurma İşlemi	30
3.3.2 Liç İşlemi	34
3.3.3 Çözelti Temizleme ve Kristalizasyon	35
3.4 RRL Prosesi	36
3.5 Alkali Füzyon Yöntemi ile Kromat Üretimi	36
3.5.1 Alkali Füzyon Kademesi	37
3.5.2 Metanol Liçi Kademesi	39
3.5.3 Su Liçi Kademesi	40
3.5.4 Çözelti Temizleme Kademesi	41
3.5.5 Kristalizasyon Kademesi	42

BÖLÜM 4 HETEROJEN REAKSİYONLARIN KİNETİĞİ	43
4.1 Giriş	43
4.2 Akışkan-Katı Partikül Reaksiyonları	43
4.2.1 Model Seçimi	44
4.2.2 Değişmeyen Boyuttaki Küresel Partiküller İçin Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli	46
4.2.2.1 Gaz Filmi İçindeki Taşınım Kontrollü	47
4.2.2.2 Kül Tabakası İçindeki Taşınım Kontrollü	51
4.2.2.3 Kimyasal Reaksiyon Kontrollü	54
4.2.3 Küçülen Küresel Partiküller İçin Reaksiyon Hızı	56
4.2.3.1 Kimyasal Reaksiyon Kontrollü	57
4.2.3.2 Gaz Filmi İçindeki Taşınım Kontrollü	57
4.2.4 Hız Kontrol Kademesinin İncelenmesi	57
4.2.4.1 Sıcaklık	57
4.2.4.2 Zaman	58
4.2.4.3 Partikül Boyutu	58
BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
5.1 Numunelerin Temini ve Hazırlanması	61
5.1.1 Kimyasal Analizler	61
5.1.1.1 SiO ₂ Tayini	62
5.1.1.2 Cr ₂ O ₃ Tayini	62
5.1.1.3 Fe ₂ O ₃ Tayini	62
5.1.1.4 Al ₂ O ₃ Tayini	62
5.1.1.5 MgO Tayini	63
5.1.1.6 CaO Tayini	63
5.1.1.7 Kızdırma Kaybı Tayini	63
5.1.2 Tane Boyut Analizi	63
5.1.3 Yoğunluk Tayini	64
5.1.4 Kromit Konsantresinin X-Işınları Analizi	65
5.1.5 Kromit Konsantresinin Termal Analizi	65
5.2 Alkali Füzyon Fırınının Yapımı	66
5.3 Alkali Füzyon Çalışmaları	66
5.3.1 NaOH/Cr ₂ O ₃ Karışım Oranının İncelenmesi	68
5.3.2 Alkali Füzyon Sıcaklığının İncelenmesi	68
5.3.3 Alkali Füzyon Süresinin İncelenmesi	68
5.3.4 Alkali Füzyon Kinetiğinin İncelenmesi	68
5.4 Liç Çalışmaları	69
5.4.1 Metanol Liç Çalışmaları	69
5.4.1.1 Metanol Liç Süresinin İncelenmesi	69
5.4.1.2 Metanol Liç Sıcaklığının İncelenmesi	69
5.4.1.3 Metanol Liçinde Katı/Sıvı Oranının İncelenmesi	70
5.4.1.4 Metanol Liç Kademesinde NaOH Analizi	70
5.4.2 Su Liç Çalışmaları	70
5.4.2.1 Su Liç Süresinin İncelenmesi	70
5.4.2.2 Su Liç Sıcaklığının İncelenmesi	70

5.4.2.3 Su Liçinde Katı/Sıvı Oranının İncelenmesi	71
5.5 Çözelti Temizleme Çalışmaları	71
5.5.1 Çözelti Temizlemede Ön Isıtma Süresinin İncelenmesi	71
5.5.2 Çözelti Temizlemede Kaynatma Süresinin İncelenmesi	71
BÖLÜM 6 DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	72
6.1 Kromit Konsantresinin Karakterizasyonu	72
6.1.1 Kromit Konsantresinin Kimyasal Analizi	72
6.1.2 Kromit Konsantresinin Mineralojik X-Işını Analizi	73
6.1.3 Kromit Konsantresinin Termal Analizi	75
6.2 Alkali Füzyon Çalışmaları	76
6.3 Alkali Füzyon Reaksiyonunun Kinetik İncelemesi	83
6.4 Liç Çalışmaları	87
6.4.1 Metanol Liçi Çalışmaları	88
6.4.2 Su Liçi Çalışmaları	92
6.5 Çözelti Temizleme Çalışmaları	95
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	111

SEMBOL LİSTESİ

C_{A^0}	: Akışkan maddenin konsantrasyonu
C_{As}	: Akışkan maddenin partikül yüzeyindeki konsantrasyonu
C_{Ac}	: Akışkan maddenin reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyi üzerindeki konsantrasyonu
C_A	: Akışkan maddenin kül (ürün) içindeki konsantrasyonu
C_{Rg}	: Ürünün akışkan madde içindeki konsantrasyonu
C_{Rs}	: Ürünün partikül yüzeyi üzerindeki konsantrasyonu
C_{Rc}	: Ürünün reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyi üzerindeki konsantrasyonu
A	: Reaksiyona giren akışkan madde
B	: Reaksiyona giren katı madde
R, S	: Reaksiyon ürünleri
S_{ex}	: Partikülün yüzey alanı
N_B	: Katı maddenin molar miktarı
N_A	: Akışkan maddenin molar miktarı
R	: Katı partikülün çapı
r_c	: Partikülün reaksiyona girmemiş çekirdeğinin çapı
t	: Reaksiyonun herhangi bir andaki zamanı
τ	: Reaksiyonun tamamlanma zamanı
k_g	: Reaksiyon hız sabiti
ρ_B	: B katı maddesinin yoğunluğu
V	: Partikülün hacmi

- X_B : Ürünün oluşum yüzde fraksiyonu
- Q_A : Herhangi bir r çaplı yüzeyden akışkan maddenin akışı
- Q_{As} : Partikülün dış yüzeyindeki akışkan maddenin akışı
- Q_{Ac} : Reaksiyon yüzeyinde akışkan maddenin akışı
- D_e : Ürün (kül) tabakasında akışkan maddenin efektif taşınım (difüzyon) katsayısı



ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1a	6 uç eleman halinde kromitin moleküler kompozisyonunu temsil eden prizma.	6
Şekil 2.1b	Şekil 2.1a'nın kesidi.	6
Şekil 2.1c	$(Mg, Fe^{+2}).(Cr, Al)_2O_4$ yüzünde kromit kompozisyonunun projeksiyonu	7
Şekil 2.2	Krom bileşikleri ile krom metalinin üretimine ait akım şeması	22
Şekil 3.1	Kromit ve kromat iyonlarının yapıları	26
Şekil 3.2	Döner tipte kavurma fırını	31
Şekil 3.3	RRL (Regional Research Laboratory) prosesinin akım şeması	36
Şekil 3.4	Alkali füzyon prosesinin basit akım şeması	38
Şekil 3.5	Hundley ve arkadaşlarının uyguladığı birleşik metanol ve su liçi kademeleri	41
Şekil 4.1	Reaksiyona girmiş partiküllerin farklı davranış türleri	44
Şekil 4.2	Katı partikülün ilerleyen dönüşüm modeli	45
Şekil 4.3	Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	45
Şekil 4.4	Değişmeyen boyuttaki partikülün olduğu $A(g)+bB(s) \rightarrow rR(g)+sS(s)$ reaksiyonu için reaktan ve ürünlerin konsantrasyonlarının temsili	47
Şekil 4.5	Gaz filmi içindeki difüzyonun kontrol direnci olduğu zaman reaksiyona giren bir partikülün temsili	49
Şekil 4.6	Kül tabakasının kontrol kademesi olduğu durumda reaksiyona giren partikülün temsili	51

Şekil 4.7	$A(g)+bB(s) \rightarrow$ Ürünler reaksiyonunda kimyasal reaksiyonun kontrol kademesi olduğu partikülün temsili	55
Şekil 4.8	Küçülen bir katı partikül ile gaz arasındaki $A(g)+bB(s) \rightarrow rR(g)$ reaksiyonu için reaktan ve ürünlerin konsantrasyon temsilleri	56
Şekil 4.9	Tüm reaksiyon için zaman terimiyle ölçülen, akışkanla çevrili küresel bir partikülün ilerleyen reaksiyonu	58
Şekil 4.10	Tüm dönüşüm için zaman terimiyle ölçülen, akışkanla çevrili küresel partikülün ilerleyen reaksiyonu	59
Şekil 4.11	Reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki	60
Şekil 5.1	200 mesh elek altı konsantresinin tane boyut dağılımı	64
Şekil 5.2	Alkali füzyon çalışmalarında kullanılan fırının kesidi	67
Şekil 6.1	Kromit konsantresinin mineralojik X-ışınları analizi	74
Şekil 6.2	Kromit konsantresinin termal analizi ile elde edilen TG_1 , TG_2 , DTG ve DTA eğrileri	75
Şekil 6.3	$NaOH/Cr_2O_3=4/1$ karışım oranında 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında %kromata dönüşüm-zaman eğrileri	78
Şekil 6.4	$NaOH/Cr_2O_3=5/1$ karışım oranında 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında %kromata dönüşüm-zaman eğrileri	80
Şekil 6.5	$NaOH/Cr_2O_3=6/1$ karışım oranında 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında %kromata dönüşüm-zaman eğrileri	81
Şekil 6.6	$NaOH/Cr_2O_3=7/1$ karışım oranında 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında %kromata dönüşüm-zaman eğrileri	82
Şekil 6.7	$1-(1-X)^{1/3}$ değerlerinin zamana(t) karşı değişimi	86
Şekil 6.8	Muğla yöresi kromit konsantresinin alkali füzyon reaksiyonuna ait arrhenius eğrisi	87

Şekil 6.9	25°C de gerçekleştirilen metanol liçi kademesindeki serbest haldeki NaOH'in geri kazanımı üzerine katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki	89
Şekil 6.10	35°C de gerçekleştirilen metanol liçi kademesindeki serbest haldeki NaOH'in geri kazanımı üzerine katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki	90
Şekil 6.11	50°C de gerçekleştirilen metanol liçi kademesindeki serbest haldeki NaOH'in geri kazanımı üzerine katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki	91
Şekil 6.12	Alkali füzyon ürününün 25°C de su ile liç edilmesinde katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki	93
Şekil 6.13	Alkali füzyon ürününün 50°C de su ile liç edilmesinde katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki	94
Şekil 6.14	30 dakika kaynatma işlemine tabi tutulan çözeltiden Al giderilmesinde ön ısıtma süresinin etkisi	96
Şekil 6.15	60 dakika kaynatma işlemine tabi tutulan çözeltiden Al giderilmesinde ön ısıtma süresinin etkisi	97
Şekil 6.16	NaOH/Cr ₂ O ₃ =4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 karışım oranlarında, 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında 20, 40, 60 ve 90 dk süreyle gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında %Kromata dönüşüm-Zaman eğrileri	98
Şekil 6.17	25, 35 ve 50°C sıcaklıklarında, 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 K/S oranlarında 15, 30, 45 ve 60 dk süreyle gerçekleştirilen metanol liçi kademesindeki %NaOH geri kazanımı-liç süresi eğrileri	99
Şekil 6.18	25 ve 50°C sıcaklıklarında, 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 K/S oranlarında 10, 20 ve 30 dk süreyle gerçekleştirilen su liçi kademesindeki %Kromatın çözünmesi-liç süresi eğrileri	100
Şekil 6.19	30 ve 60 dk süreyle kaynatma işlemine tabi tutulan çözeltilerde % Al ekstraksiyonu-Ön ısıtma süresi eğrileri	101

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Kromit cevherinin sınıflandırılması	5
Tablo 2.2 1983 yılı dünya kromit rezervleri ve rezerv potansiyeli	8
Tablo 2.3 Dünya kromit üretimi	9
Tablo 2.4 Dünya kromit tüketimi ve pazar payları	10
Tablo 2.5 Türkiye'nin önemli kromit yatakları ve mostraları	12
Tablo 2.6 Türkiye krom cevheri rezervleri	13
Tablo 2.7 Krom üreticisi özel sektör firmalarının üretim miktarı	14
Tablo 2.8 Kamu sektörü (Etibank) üretiminin müesseselere ve cevher tipine göre dağılımı	15
Tablo 2.9 Yurtiçi tüketim miktarları	15
Tablo 2.10 Kromitin tüketim alanları ve özellikleri	16
Tablo 6.1 Kromit konsantresinin kimyasal analizi	72
Tablo 6.2 Kromit konsantresinin X-ışınları piklerindeki 2 θ ve d değerlerine bağlı olarak tesbit edilen fazlar	73
Tablo 6.3 NaOH/Cr ₂ O ₃ =4/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri	77
Tablo 6.4 NaOH/Cr ₂ O ₃ =5/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri	79
Tablo 6.5 NaOH/Cr ₂ O ₃ =6/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri	80

Tablo 6.6	NaOH/Cr ₂ O ₃ =7/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri	82
Tablo 6.7	Alkali füzyon reaksiyonunda sıcaklığa ve sürelerle bağlı olarak hesaplanan reaksiyon hızları	85
Tablo 6.8	Alkali füzyon ürününün 25°C de metanol ile liç işlemi sonucu elde edilen % serbest NaOH geri kazanımı	88
Tablo 6.9	Alkali füzyon ürününün 35°C de metanol ile liç işlemi sonucu elde edilen % serbest NaOH geri kazanımı	90
Tablo 6.10	Alkali füzyon ürününün 50°C de metanol ile liç işlemi sonucu elde edilen % serbest NaOH geri kazanımı	91
Tablo 6.11	Alkali füzyon ürününün 25°C de su ile liç edilmesi sonucu kromatin suda çözünme yüzdeleri	93
Tablo 6.12	Alkali füzyon ürününün 50°C de su ile liç edilmesi sonucu kromatin suda çözünme yüzdeleri	94
Tablo 6.13	Kromat çözeltisinin cam suyu ilavesi ile alüminyumun ekstraksiyon yüzdeleri	96

ÖZET

Geleneksel kromat üretim prosesinde kromit konsantresi, Na_2CO_3 ve CaO ile birlikte bir döner fırında, $1100-1150^\circ\text{C}$ de oksitleyici kavurma işlemine tabi tutulmaktadır. Ancak kromit konsantresi, bu metotla işlenebilmesine imkan vermeyecek miktarda silisyum içerebilir. Bu bileşen, fırında olumsuz şartlar oluşturarak, örneğin Na_2CO_3 ile reaksiyona girip fırın duvarlarında yapışkan ürünler oluşturarak, prosesin işlemesine engel olabilmektedirler. Ayrıca kromit konsantresinde bulunacak yüksek miktardaki alüminyum içerikleri de Na_2CO_3 ın fazla harcanmasına yol açabilmektedir.

Son yıllarda geliştirilen ve alkali füzyon prosesi adı verilen yöntemde ise, kromit konsantresi, gereken miktardan daha fazla miktarda NaOH kullanımı ve ortama hava gönderilmesi şekliyle, $550-650^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında işleme tabi tutulmakta ve yüksek yüzdelerde kromata dönüşüm sağlanmaktadır. Bu prosesin bir diğer özelliği, prosesin kromit konsantresinin muhtevasından bağımsız olmasıdır. Diğer bir ifade ile, alüminyum ve silisyum içeriklerinden etkilenmemesidir.

Bu çalışmada, Muğla-Fethiye yöresinden alınan kromit konsantresinden alkali füzyon yöntemiyle kromat ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Alkali füzyon kademesinde 550 , 600 ve 650°C sıcaklıklarında, 4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 olarak alınan $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ karışım oranlarında sırasıyla 20, 40, 60 ve 90 dakika sürelerde çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonunda çalışma sıcaklığı olarak 650°C , $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ karışım oranı olarak 6/1 ve füzyon süresi olarak 60 dk, optimumlar olarak tesbit edilmiştir.

Alkali füzyon çalışmasının daha sonraki kademeleri olan ve füzyon ürünündeki serbest NaOH ın geri kazanılmasını sağlayan metanol liçi çalışması, ürünündeki kromatı çözeltiye almak amacıyla gerçekleştirilen su liçi çalışması ve nihai ana çözeltinin temizlenmesi amacıyla yapılan alüminyumun giderilmesi işlemleri de ilave çalışmalar olarak ortaya konmuştur. Metanol liçi kademesinde optimumlar 50°C çalışma sıcaklığı, K/S oranı 1/4 ve liç süresi 60 dk olarak belirlenirken su liçi kademesinde bu optimumlar, 25°C çalışma sıcaklığı, K/S oranı 1/5 ve liç süresi 20 dk olarak tesbit edilmiştir. Çözelti temizleme kademesinde ise 80°C de farklı sürelerde yapılan ön ısıtma sonrasındaki 30 ve 60 dk lık kaynatma işlemlerinde, çözeltide mevcut alüminyumun yaklaşık %70-80 'i giderilebilmiş ancak bir optimum seçme olanağı olmamıştır.

Çalışmada ayrıca alkali füzyon reaksiyonunun kinetik incelemesi de yapılmış ve reaksiyonun partikül yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon kontrollü olduğu tesbit edilmiştir. Deneysel datalardan yola çıkılarak yapılan hesaplamalar sonucu, alkali füzyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin $22,6 \text{ Kcal/mol}$ olduğu bulunmuştur.

CHROMATE PRODUCTION FROM CHROMITES IN MUGLA REGION BY ALKALI FUSION METHOD

SUMMARY

Chromite is the only ore mineral of metallic chromium and chromium compounds and chemicals. Because of this fact, chromite and chrome ore are used synonymously in trade literature. In commercial markets, chrome ore is the term commonly used. Chromite, because of properties imparted by its chromium content, is used in refractories and in special purpose molding sands for metal casting. There are many other minerals containing some amounts of chromium, but none are commercial sources of the element.

Chromium and chromite have many diverse uses that, directly and indirectly, critically affect vast segments of our modern system. Most important are probably the metallurgical applications wherein chromium is a component of heat-, abrasion-, corrosion- and oxidation-resistant and high-strength alloys of many types. Chromium chemicals are used in leather tanning, in pigment, dyes and mordants, printing, chemical process industries, photography, metal plating, pure chromium metal production and for many other purposes. Chromite is a necessary constituent in basic refractories indispensable for the production of steel, copper, cement and glass.

Chromite is a variety, or more properly stated, a composition range, of the spinel group of minerals. This range can be expressed as $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$. The composition also can be generalized as $\text{R}^{2+}\text{O} \cdot \text{R}^{3+}_2\text{O}_3$.

Chromite was first discovered in 1848 in the Harmancık, Bursa area of north-western Turkey. Since then Turkey has had an important part in the world chromite market. For some years Turkey's production led the world market and she always been among the first six countries.

Chromite deposits in Turkey are scattered throughout the ultrabasic rocks. There are 710 known chromite deposits and groups of occurrences. Their distribution does not show any recognisable pattern, but from geographical point of view they can be grouped in 6 major areas. The order of relative importance of these areas can be given as follows;

1. Guleman, Elazığ area, eastern Turkey
2. Fethiye-Köycegiz-Denizli area, south-western Turkey
3. Bursa-Eskisehir area, north-western Turkey
4. Kayseri-Adana-Mersin area, southern Turkey
5. Kopdag area, eastern Turkey

6. Iskenderun-Islahiye-Maraş area, southern Turkey.

Apart from these areas, some scattered chromite deposits are also known elsewhere. From the available data chromite reserves are estimated to be about 31 m. tonnes at 30-48% Cr₂O₃ grade. A low grade, large reserve chromite field in Kızılyürek-Yataardıç area, Karsanti, Adana has been under investigation. The data shows the reserve of the explored part is estimated to be about 72 m. tonnes at the 6% Cr₂O₃ grade. With the completion of exploration this figure may reach 200 m. tonnes.

In the world, the main suppliers in 1980 were the Republic of South Africa (43%), Russia and former States in Soviet Union (21%), the Philippines (12%), Albania (11%), Turkey (8%) and others (5%). The strategic nature of chromite is obvious. In Table 1, world chromium consumption and market shares are given.

Table 1 World chromium consumption and market shares

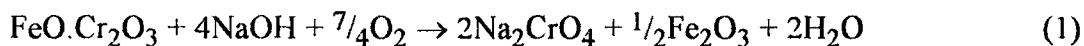
	1985		2010 ^e		Annual Growth Rate
	m. tonnes	%	m. tonnes	%	
Ferrochromium	1.9	76	9.3	93	6.6
(Chemicals, Refractories Foundries)	0.6	24	0.7	7	6
Total	2.5	100	10	100	5.7

^eEstimated

Commercial process presently used to chemically treat chromite concentrates include an oxidizing roast of the chromite with sodium carbonate and lime in a rotary kiln at a temperature of 1000 to 1150°C. The amount of reagents and a diluent is controlled so that the reaction mixture remains as a solid phase in the kiln. If concentrates that have been produced from chromite deposits contain too much silicon, it is difficult to process by this method. The silicon forms molten, sticky reaction products, which cause balls and rings of material to form in the kiln, hindering its operation. The aluminum content in resources is also high, resulting in an excess consumption of reagents.

A simplified flowsheet for the alkali fusion method to recover sodium chromate from chromite concentrates is shown in Figure 1. Briefly the procedure consists of reacting the chromite at 550 to 650°C with an excess of molten NaOH under oxidizing conditions.

The general equation for the chemical reaction involved is shown below.



All of the experiments were performed in a small stainless steel open-top reactor measuring 9 cm in diameter and 10 cm in deep. The reaction mixture was stirred with a mixer and air was sparged into the mixture through a stainless steel tube.

The reactor was placed in an electric furnace and contents were emptied by removing the reactor from furnace and pouring the contents into a tray.

The analytical procedure used to determine metal extractions is described below. The metal extractions are defined as the amount of the various metals in the chromite converted to a water-soluble form by the fusion reaction. The chromium extraction values represent the amount of chromium in the chromite converted to soluble sodium chromate.

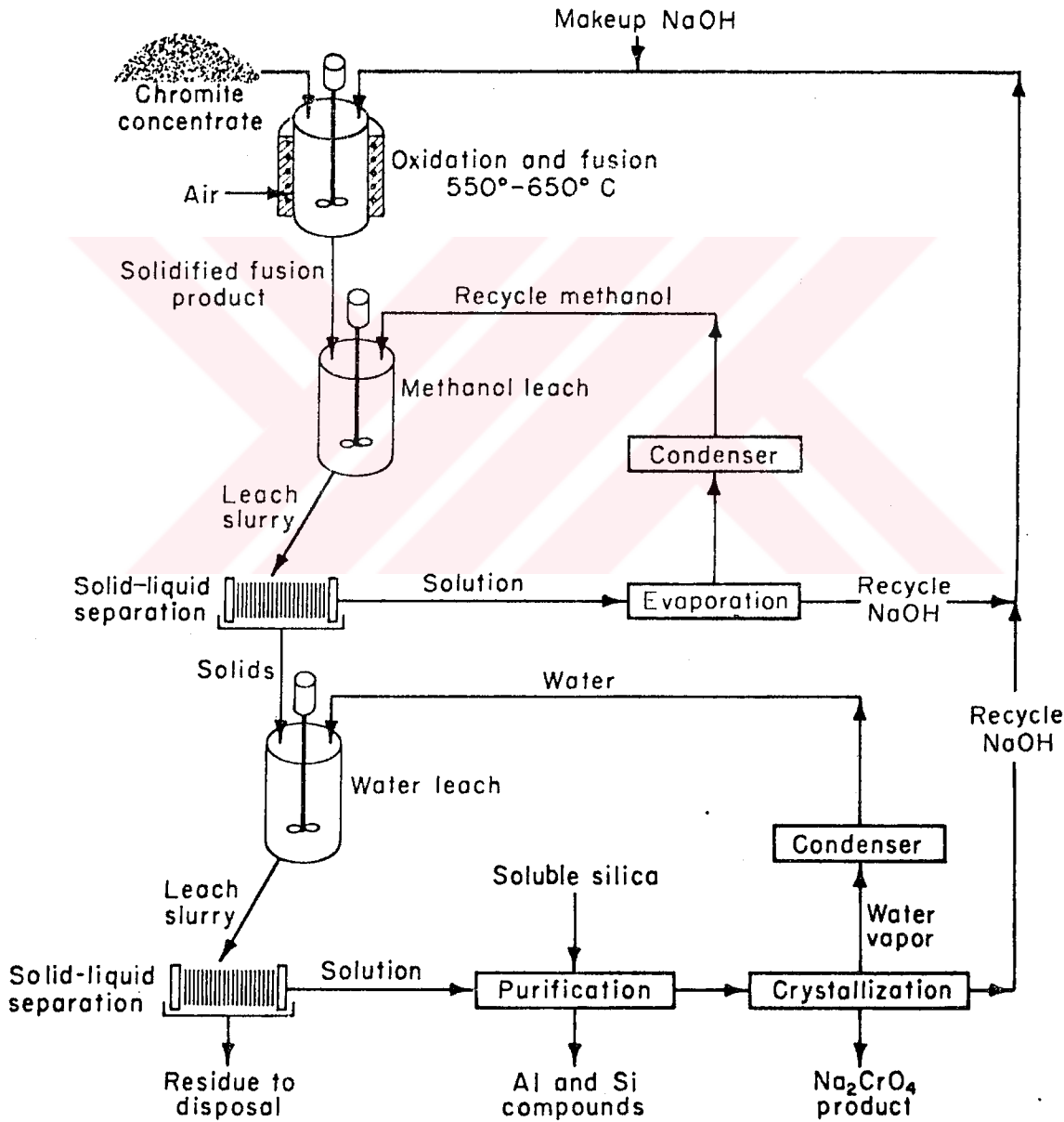


Figure 1 Flowsheet for chemical processing of chromite by alkali fusion method

The variables studied in this work were reaction time, temperature and sodium hydroxide to Cr_2O_3 ratio. The NaOH to Cr_2O_3 ratio was based on the Cr_2O_3 of concentrate. The mixing rate and airflow (1,65 l/min) were kept the same for all experiments. The concentrate was mines 200 mesh.

The chromite concentrate from Muğla-Fethiye was studied under a variety of conditions. Reaction times from 20 to 90 min were used at temperatures of 550°, 600° and 650°C, and the NaOH to Cr_2O_3 ratio was varied from 4:1 to 7:1. At ratios lower than 4:1, the reaction mixture became too viscous to stir. As indicated in Figure 2, the optimum conditions were obtained 96,5 pct at a 6:1 NaOH to Cr_2O_3 ratio and fusion time of 60 min at 650°C.

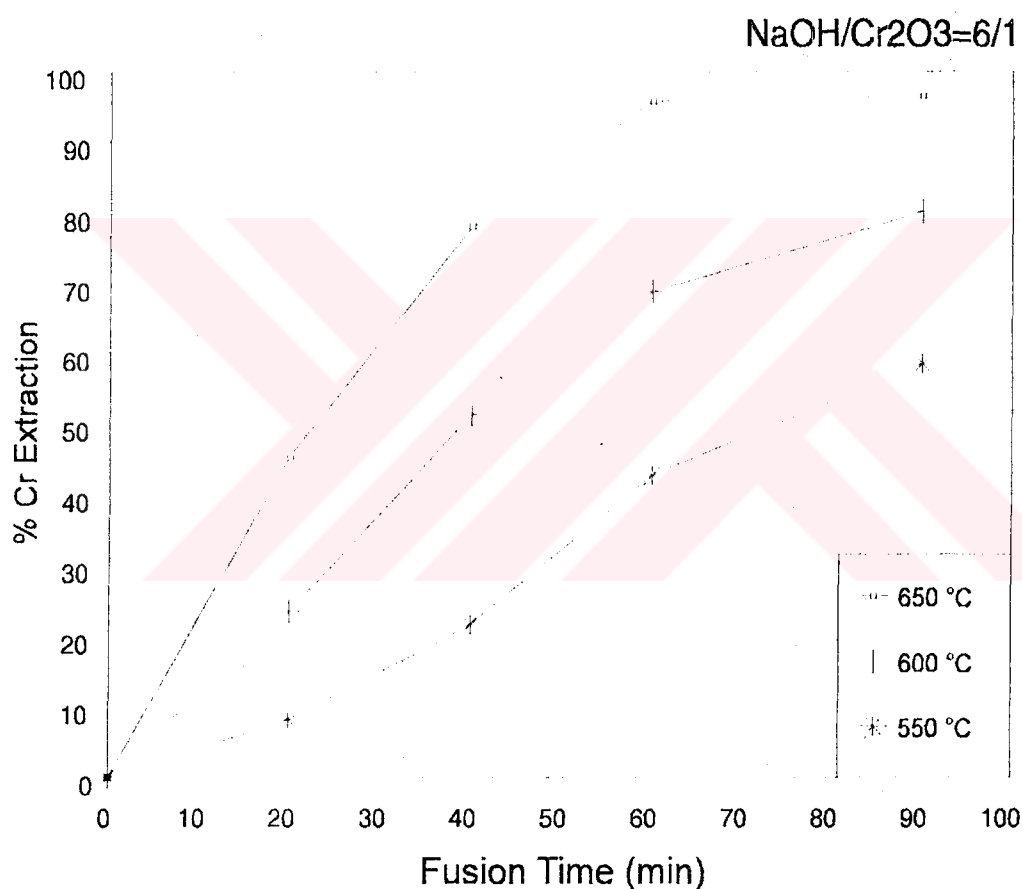


Figure 2 Cr extractions vs fusion time obtained with a 6:1 NaOH to Cr_2O_3 ratio

The solidified fusion product from alkali fusion reaction was crushed and ground to mines 3 mm. The product then was leached with methanol to remove the majority of the excess NaOH while only removing a trace of the Na_2CrO_4 . This separation can be accomplished because of the large difference in solubility of the compounds in methanol. The methanol solution then can be evaporated to recover the NaOH, which can be recycled to fusion reactor.

The solids from methanol leach were leached with water to recover the Na_2CrO_4 . The variables studied in methanol and water leach were leaching time, temperature and the ratio of the solids to liquid. The optimum experimental results obtained were 85,6% at a 1:5 solid to methanol ratio at 50°C in methanol leach (60 min) and 98.8% at a 1:5 solid to water ratio at 25°C (20 min).

The major impurities that were solubilized in the aqueous solution by the fusion reaction were silicon and aluminum. Magnesium was a major impurity in the chromite concentrates but did not become soluble to any extent.

The aluminum extraction tended to follow the same trend as chromium extraction. This would be expected because aluminum substitutes for chromium in the chromite lattice. As the chromium was reacted, the aluminum also would be exposed and react with NaOH.

In solution purification step, a soluble silica compound (waterglass, Na_2SiO_3) was added to the solution so that the ratio of silicon to aluminum was adjusted to form the compound NaAlSiO_4 , which then precipitated from solution. The solution was initially heated to 80°C for 30 min to 120 min after waterglass was added, then the solution was boiled for 30 min to 1 h. The variables studied in this step were the time at initial heating step and time at boiling temperature. Aluminum extraction ranged from 71,8 to 79,1 pct of the total amount in the aqueous solution.

The oxidation reaction kinetics of chromite with molten sodium hydroxide was also studied in the temperature range of 550-650°C. The grain size of chromite was kept constant throughout the reaction period and the kinetic curves were analysed in consideration of the core-model. The rate of reaction was well expressed by the following equation,

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

Where k is rate of reaction, t is time and X is fractional conversion. The kinetic energy for the alkali fusion reaction was calculated as 22,6 Kcal/mole.

As a result, alkali fusion process involves reacting the chromite with fused NaOH under oxidizing conditions to form sodium chromate. The sodium chromate is then recovered by methanol and water leach steps. Chromium extractions as high as 96,5 pct were obtained from Muğla-Fethiye chromite concentrate.

The Na_2CrO_4 product produced from this method is a basic industrial chemical and can be used to produce the other common chromium compounds in commercial use.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Krom, modern dünyanın ve endüstrinin vazgeçilmez bir elementidir. Paslanmaz çelikler, özel alaşımlı çelikler ve silah üretiminde büyük önemi olan krom, stratejik metaller arasında yer almaktadır. Her ne kadar krom, geçmişte ziynet taşları, demir ve kömür kadar insanlık yaşamında önemli ölçüde yer almamış ise de, tarihçesi daha çok uluslararası bir karakter taşır.

Güney Afrika dışında gelişmiş ülkelerde krom cevheri üretimi Finlandiya'da ve sınırlı olarak Japonya'da vardır. Bundan dolayı gelişmiş kuzey ülkeleri krom cevheri ile bir miktar ferro kromu Güney Afrika ile geliştirmekte olan ülkelere sağlamak zorundadırlar. Stratejik özelliği nedeniyle birçok batı bloku ülkesi krom cevheri ve krom ürünleri stokları tutmakta ise de bunlara ait bilgiler sınırlıdır. Bu ülkeler krom cevheri ithalatında siyasal veya ekonomik baskıyla karşılaştıklarında endüstriyel ve savaş güçlerini kaybedebilirler. Bu yüzden, ABD'de çok düşük kromit içeren lateritlerden krom konsantresi ve ürünleri üretme araştırmaları yapılmaktadır.

Türkiye'de zengin krom yatakları bulunması ülke için ekonomik ve stratejik bir avantajdır. Türkiye'nin 40'a yakın ilinde kromit yatakları ve mostraları bulunmuştur. Türkiye'nin 2000 yılına kadar ve özellikle daha sonra, dünyanın krom tüketiminde önemli payını koruyabilmesi için, kromit cevheri üretim ve tüketimini arttırması gerekmektedir. Türkiye'nin bu konudaki ana stratejisi, kromit cevheri yerine, ferrokrom ve diğer krom bileşiklerini üretecek tesisleri kurarak, gelişmiş ülkelere krom hammadde satan ülke olmaktan çıkmak olmalıdır. Bu amaca yönelik olarak, Türkiye'de gerek kimya sanayiindeki krom bileşikleri ve gerekse krom ara ürünleri ve paslanmaz çelik üretimine ağırlık verilerek, kroma dayalı ürünlerin ülkeye sağlayabileceği ekonomik yararı optimize etmek için büyük yatırım projeleri geliştirilmelidir.

Türkiye'de kromitin kimya sanayiinde kullanılmasına, özel bir şirket tarafından sodyum bikromat üretimi ile 1975 de başlanmıştır. Bu tesislerde 1978 yıllarında tahmini olarak 3400 ton üretim yapılmıştır. 1984 yılında ise Mersin'de özel bir şirket tarafından kurulan fabrikada yıllık kapasite 22000 ton sodyum bikromat olarak hedeflenmiştir. Ancak Türkiye'deki krom bileşikleri üretimi ihtiyacı karşılamamakta ve açık, ithalat yoluyla kapatılmaktadır.

Kromat üretiminde geleneksel proseste kromit konsantresi Na_2CO_3 ve CaO ile $1100-1150^\circ\text{C}$ de kavurmaya tabi tutulmaktadır. Bu yöntemde, cevherde bulunan krom dışındaki bileşenler Na_2CO_3 sarfiyatını arttırmaktadır. Üretim veriminin artırılması için, kavurma öncesinde tam bir karışım sağlanmalıdır. Hatta karışımın peletlenmesi zorunluluğu vardır. Bu da maliyeti artırır. Diğer taraftan cevherin fırında kavurma işlemi çok zordur. Çünkü silisyum, Na_2CO_3 ile reaksiyona girerek yapışkan ürünler oluşturmakta ve bu ürünler kavurma verimini düşürmektedir.

Kromat üretiminde daha yeni alternatif bir yöntem, alkali füzyon yöntemidir. Bu yöntemde üretim, $550-650^\circ\text{C}$ aralığında, NaOH ve hava ile birlikte kromit konsantresinin eritisi esasına dayanmaktadır. Dolayısıyla bu yöntemde, geleneksel yöntemle göre daha düşük sıcaklıkta çalışılmaktadır. Alkali füzyon yönteminde cevherin peletlenmesine ihtiyaç yoktur. Proses 1 saat gibi kısa sürede %97 verimle tamamlanmaktadır. Cevher içindeki silisyum ve diğer bileşenler, prosesin çalışmasına engel teşkil etmemektedirler. Bu yüzden, alkali füzyon yöntemi ile düşük tenörlü krom cevherlerinden, kromat üretimi mümkün olmaktadır. Bu özellik, alkali füzyon yönteminin en önemli üstünlüğüdür. Alkali füzyon yönteminin diğer bir avantajı da, reaksiyondan kalan NaOH 'in metanol liçi ile geri kazanılabilmesi ve böylece madde kaybının önüne geçilerek, üretim maliyetinin düşürülmesidir.

Türkiye'deki kromit cevherlerinin $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CaO}$ ile kavurma yöntemi üzerinde bir hayli çalışma yapılmıştır. Ancak, Türk kromitlerinin alkali füzyon yöntemi ile değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışma sayısı çok azdır. Alkali füzyon yönteminin yukarıda belirtilen üstünlükleri, bu konudaki çalışmalara ağırlık verilmesini gerektirmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, Muğla yöresi kromitlerinin alkali füzyon yöntemiyle değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak çalışmada, Muğla yöresi kromit cevheri $550-650^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında fazla miktarda NaOH ile ve ortama hava gönderilerek alkali füzyon işlemine tabi tutulmuştur. Birinci kademe çalışmaları olarak adlandırabileceğimiz

bu kademedede alkali füzyon sıcaklığı, alkali füzyon süresi ve NaOH/Cr₂O₃ karışım oranlarının optimum koşulları tesbit edilmeye çalışılmıştır. Çalışmalara ilave olarak, alkali füzyon reaksiyonunun kinetik incelemesi de yapılmıştır. İkinci kademedede, füzyon ürünü iki farklı liç işlemine tabi tutulmuştur. Metanol ile liç işleminde, reaksiyona girmemiş ve serbest halde bulunan NaOH'in geri kazanımı üzerine liç sıcaklığı, süresi ve katı/sıvı oranları incelenmiştir. Su ile liç işleminde ise, kromatın suda çözünme koşulları aynı şekilde incelenmiştir. Son kademe olan çözelti temizleme kademesinde ise, kromat çözeltisi farklı koşullarda cam suyu (Na₂SiO₃) ile işleme tabi tutulmuş, çözeltide bulunan alüminyumun çöktürülmesi sağlanmış ve temiz bir kromat çözeltisi elde edilmeye çalışılmıştır.



BÖLÜM 2

KROM CEVHERLERİ

2.1 GİRİŞ

Krom ilk defa Fransız kimyageri Vauguelin tarafından 1797 yılında krokoit filizinde keşfedilmiş ve bu mineralin bütün bileşikleri kuvvetli renklendirici oldukları için Yunanca'da renk manasına gelen 'Chrome' adı verilmiştir. Bu yeni elementin yapısı hakkındaki bilgiler çok kısa zamanda gelişmiştir. Krom bileşikleri kimyasının geliştirilmesi ve teknolojiye uygulanması alanındaki çalışmalar daha çok 1824-1926 yılları arasında yapılmıştır. Günümüzdeki kaplamacılığın temeli de bu yıllarda atılmıştır. Bu metal, element olarak periyodik sistemin VI-B grubunun 24. sırasında yer alır. Krom yerkabuğunun yaklaşık %0.037 sini oluşturur. %4-5 kadar da gök taşlarında bulunduğu spektrumlarla tespit edilmiştir[1,2].

2.2 KROMİT MİNERALİNİN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Krom hammaddesi olarak bilinen ve üretilen tek krom cevheri, kromun demirli cevheri olan kromit mineralidir. Kromit teorik olarak $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ formülü ile gösterilmektedir[3]. Kromit koyu kahverengiden yağlı siyaha kadar çeşitli renklerde olabilir.

Tabiattaki ekonomik yataklardan kromit cevheri olarak üretilen bu kıymetli metalin bileşikleri XIX. Yüzyıl başlarında insanlığın hizmetine boya maddesi olarak girmiştir. Gelişen dünya teknolojisinin gereksinmelerine, kendi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin vazgeçilmezliği ölçüsünde, krom metali ve mineralleri cevap verme durumunda kalmıştır[4].

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. Metal dökümü için özel amaçlı döküm kumlarında ve refrakterlerde, krom içeriğinin göz önüne

alınması sebebiyle kromit terimi kullanılır[5]. Kromit cevherinin sınıflandırılması ve bunların kullanım alanları Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1 Kromit Cevherinin Sınıflandırılması[6]

Cevher Sınıfı	Kimyasal Yapı	Esas Kullanım Alanı
Yüksek Kromlu	%46-55 Cr_2O_3 $\text{Cr/Fe}=2/1$	Metalurjik
Yüksek Demirli	%40-46 Cr_2O_3 $\text{Cr/Fe}=1.5-2/1$	Metalurjik ve Kimyasal
Yüksek Alüminyumlu	%33-38 Cr_2O_3 %22-34 Al_2O_3 $\text{Cr/Fe}=2-2.5/1$	Refrakter

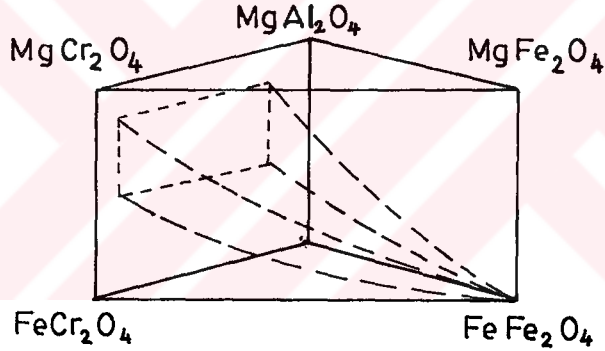
Her ne kadar minerallerden bir çoğu krom elementini içerir ise de, metal elde etmek için en ekonomik mineral kromittir. En basit şekliyle oktahedral kristalli kromit, spinel grubundan FeCr_2O_4 formülü ile bağlanmaktadır. Teorik olarak %68 Cr_2O_3 ve %32 FeO içermektedir. Fakat tabiatta bu oranlarda bulunmamaktadır. Demir yerine geçen biraz magnezyum, krom yerine geçen biraz alüminyum ve ferrik demir (+3 değerlikli) ihtiva etmesiyle genel formül şu şekilde gösterilebilir: $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3$ [3]. Bir başka ifadeyle kromit, spinel mineral grubunun bir çeşididir hatta bir kompozisyon dizisidir ve bu dizi $(\text{Mg,Fe}^{+2})\text{O} \cdot (\text{Cr,Al,Fe}^{+3})_2\text{O}_3$ şeklinde sunulabilir. Sertliği 5,5 ve özgül ağırlığı 4,6 gr/cm^3 dür [7].

Değişik taş minerallerinden krom spineli pikotit (demir ve kromlu spinel), kromlu garnet uvarovit ($3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), kurşun minerali olan krokoit (PbCrO_4) diğer önemli krom mineralleridir. Ancak bunların hiçbiri krom cevheri olarak kabul edilmez[3].

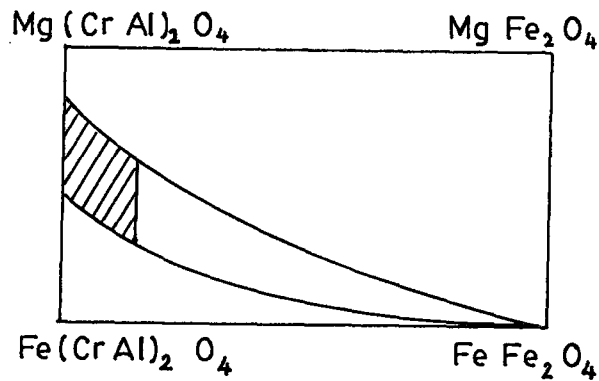
Krom cevheri olarak işletilen kromit minerali kristaline ek olarak matriksinde bir miktar silikat içerir. Kübik sistemde kristalleşen kromit cevheri spinellerinde $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ kimyasal kompozisyonunun RO bölümünü FeO ile MgO , R_2O_3 bölümünü de Cr_2O_3 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oluşturur. Kromitin başlıca yantaşıları şunlardır: Serpantin, $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Kloritler, $5(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Olivin, $2(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; Talk, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Diyopsit, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$; Enstatit, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; Bronzit, $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; Hipersten, $(\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ve Feldspar, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Kromitteki yantaşıların oranı %15-25 arasında değişir. Kromit cevherinin ısıya dayanıklılığı düşük olup (1650°C), bu özellik

cevherdeki yantaşların türüne ve miktarına bağlıdır. Saf kromit, oksidasyon ve redüksiyondan dolayı genellikle erimeden dekompoze olmaktadır[3].

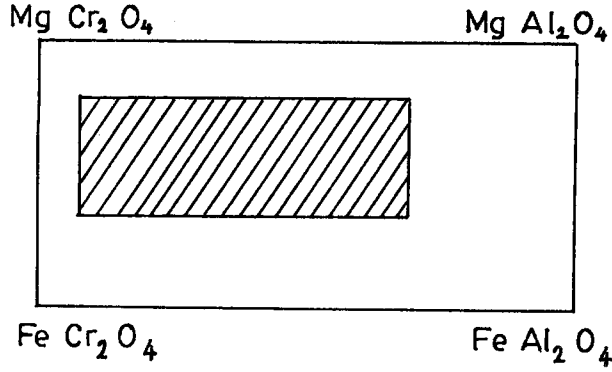
Kromit kompozisyonları Şekil 2.1a da gösterildiği gibi 6 teorik uç elemanlı bir prizma ile grafik olarak gösterilebilir. Prizma içindeki kesik çizgiyle gösterilen şeklin hacmi, doğal kromitin olduğu yerdir. Bu hacmin aşağıya FeFe_2O_4 köşesine çekilmesi, kromlu magnetitler için imkan tanıyabilir ancak krom cevherindeki kromitler, ortadaki düzlem projeksiyonunun taralı alanıyla gösterildiği gibi $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_2(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ tarafına yakın olur (Şekil 2.1b). Taralı alan nispeten düşük miktarda ferrik demir ihtiva eden ticari kromit içerir. Kompozisyon dizisinin daha ileri bir fikri, Şekil 2.1c nin projeksiyonundan kazanılabilir. Bütün diyagramlar moleküler oranlardadır. Bu diyagramlarla gösterilen bileşenler, birçok kromitte kompozisyonların %99 u içindir. Ancak titanyum, vanadyum, manganez ve nikel birçok kromitte %1 den daha az halde mevcuttur[7].



Şekil 2.1a 6 uç eleman halinde kromitin moleküler kompozisyonunu temsil eden prizma[7].



Şekil 2.1b Şekil 2.1a'nın kesiti[7].



Şekil 2 1c $(\text{Mg,Fe}^{+2})_2(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ yüzünde kromit kompozisyonunun projeksiyonu[7].

2.3 DÜNYA VE TÜRKİYE KROMİT REZERVLERİ

2.3.1 Dünya Kromit Rezervleri

Dünya kromit kaynaklarının 7.500 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu rakama ekonomik ve ekonomik olmayan rezerv ve kaynaklar dahildir. Görünür rezervler ise 1.060-1.460 milyon ton olarak tahmin edilmektedir ve mevcut üretim durumu dikkate alındığında bu rezervler dünya kromit talebini 100 yıl kadar karşılayacak yeterlidir. USBM'nin (The United State Bureau of Mines) ülkeler itibarıyla 1983 yılı dünya kromit rezerv ve potansiyel rezerv tahminleri Tablo 2.2 de verilmektedir. Görüleceği üzere, Güney Afrika dünya toplam kromit kaynaklarının %84 üne, toplam kromit rezervlerinin ise %78 ine sahiptir[3].

1991 yılı dünya kromit üretimi parça ve %40-45 tenörlü (konsantre) olarak yaklaşık 13 milyon ton/yıl dır. Sözkonusu üretimin %97 si sırasıyla Güney Afrika, SSCB (BDT), Arnavutluk, Finlandiya, Türkiye, Hindistan Zimbabve, Filipinler, Brezilya, Yeni Kaledonya, Yunanistan ve Madagaskar'dır. Yıllar itibarıyla dünya krom cevheri üretim miktarı Tablo 2.3 de görüldüğü şekilde gerçekleşmiştir[8-10].

Metalurjik kalitedeki krom cevheri dikkate alındığında Güney Afrika dünyanın en büyük krom üreticisidir. 1987 yılında 3,8 milyon ton üretimde bulunmuştur ve bu miktar kurulu kapasitenin altındadır. Üretilen kromitin büyük bir kısmı yüksek demir (%20-26) içerir. 1970 li yılların sonuna kadar dezavantaj olarak değerlendirilen yüksek demir içeriği paslanmaz çelik imalinde Argon-Oksijen-Dekarbürizasyon

Tablo 2.2 1983 Yılı Dünya Kromit Rezervleri ve Rezerv Potansiyeli.
(Taşınabilir milyon short ton cevher)[3].

Ülkeler	Rezervler	Rezerv Potansiyeli
Kuzey Amerika		
Kanada	-	4
ABD	-	-
Güney Amerika		
Brezilya	9	10
Küba	3	3
Avrupa		
Arnavutluk	7	22
Finlandiya	9	32
Yunanistan	1	1
BDT	142	142
Afrika		
Madagaskar	8	,8
Güney Afrika Cum.	913	6.300
Sudan	2	2
Zimbabve	19	830
Asya		
Kıbrıs	1	1
Hindistan	15	66
İran	2	2
Pakistan	1	1
Yeni Gine	1	1
Filipinler	15	32
Türkiye	5	80
Vietnam	1	1
Okyanusya		
Avustralya	-	2
Yeni Kaledonya	2	2
Dünya Toplamı	1.165	7.500

Not: Taşınabilir tenörlü cevher yüksek krom ve yüksek demir kromit için %45 e ve yüksek alümina kromit için %35 e normalleştirilmiş tenör ve miktardaki yataktır.

işleminin uygulanması sonucu değer kazanmış ve metalurjik uygulamada Güney Afrika cevherine olan talep artmıştır. Cevherin Cr/Fe oranı 1.5/1 arasındadır. 1987 yılında artan paslanmaz çelik üretimi ve talebi, bu ülkenin üretimine canlılık getirmiş ve üretimi durdurulmuş birçok ocak yeniden üretime geçmiştir. Güney Afrika, metalurjik, refrakter ve kimyasal kromit cevheri üretiminin 1/3 nü ihraç ederken geri kalan miktar ise ülke içinde ferrokroma dönüştürülmektedir[3,11].

Tablo 2.3 Dünya Kromit Üretimi (1000 Ton)[8,9]

Ülkeler	1985	1987	1989	1990	1991	Rezerv
G.Afrika	3.699	3.800	4.950	4.490	5.078	6.300.000
SSCB	2.940	3.000	3.800	3.800	3.800	142.000
Arnavutluk	825	850	1.101	957	586	22.000
Hindistan	560	650	1.002	959	958	66.000
Türkiye	600	630	1.414	850	850	80.000
Zimbabve	536	550	628	563	564	830.000
Finlandiya	450	680	574	461	458	32.000
Brezilya	275	300	225	257	337	10.000
Filipinler	272	220	380	235	173	32.000
Toplam	10.157	10.680	14.074	12.572	12.804	7.514.000
Diğer Ülkeler	394	367	526	328	296	28.000
Genel Toplam	10.551	11.047	14.600	12.900	13.100	7.542.000

Afrika'nın ikinci büyük üreticisi Zimbabve 'dir. 1987 yılında 550.000 ton üretimle dünya üretiminin %4.9 nu karşılamaktadır.

Doğu bloku ülkeleri içinde iki büyük üretici vardır. Bunlardan BDT, 3,2 milyon ton üretimle dünya üretiminin %26.9 unu karşılamaktadır. Üretimin %90'ı Batı Kazakistan'da yapılmaktadır. Cevher tenörü %53-54 Cr_2O_3 ve Cr/Fe oranı 3.8/1 dir. Cevher metalurjik kullanım için ideal olmakla beraber refrakter ve kimyasal tüketim alanları içinde uygundur.

Arnavutluk, 1970 li yıllardan beri üretimini muntazam arttırarak 1987 yılında 850,000 tona çıkarmıştır. Bazı kaynaklara göre üretim 1 milyon ton civarındadır. %42-44 Cr_2O_3 içeriğindedir ve Cr/Fe oranı 3/1 dir. Dünya kromit üretimi Tablo 2.3 de verilmiştir.

Asya'nın en önemli üreticisi Hindistan'dır. Dünya üretiminin %5,8 ni karşılamaktadır. Cevher kimyasal, refrakter ve çok yüksek tenörlü metalurjik kalitededir.

Filipinler'in dünya üretimindeki payı 1980 li yıllarda büyük düşme göstermiştir. Dünyanın en önemli refrakter kaliteli cevher üreticisi olan bu ülkenin üretimi, talepteki düşme sonucu azalmışsa da 1987 yılında talebin artması ve yeni kurulan ferrokrom tesislerinin artan talebi ile bir miktar artış göstermiştir.

Dünya üretimine genel olarak bakıldığında 1980 lerde düşmeye başlayan dünya çelik talebi, temel tüketici olan Batı dünyası paslanmaz çelik endüstrisi talebinin

artışı ile son yıllarda tekrar canlanmış ve bu durum, kromit üretiminin artmasına neden olmuştur. Nikelin hızla artan fiyatı karşısında paslanmaz çelik üreticilerine ve krom ürünlerine olan aşırı talep, daralan pazarı ve üretimi canlandırmıştır.

1987 de metalurjik olmayan kromit talebinde artış kaydedilmiştir. Pazarı etkileyen faktörlerin başında Batı blokunun paslanmaz çelik üretiminin 1987 yılında bir önceki yıla göre yaklaşık 1 milyon tonluk artış kaydederek 9,12 milyon ton/yıl'a yükselmesi gelmektedir[3].

Metalurjik olmayan kromitler, bilindiği gibi refrakter sanayi ve döküm kumu olarak geniş şekilde tüketilmektedir. Diğer yandan çelik teknolojisindeki gelişmeler manyezit-krom refrakter tüketimini gündeme getirmiştir. Bu arada döküm pazarının daha uzun seneler kromit tüketimindeki önemini koruyacağı tahmin edilmektedir.

ABD ve Japonya, endüstrisinin talebini tamamen ithalatla karşılama durumundadır. Japonya'da çelik, ferrokrom, kimya ve refrakter endüstrisi çok gelişmiştir. Yerli üretim yetersizdir ve Güney Afrika, Filipinler, Arnavutluk ve BDT başlıca ithalat yaptığı ülkelerdir. ABD ise 1984 yılında ithalatın %80 ni Güney Afrika'dan yapmıştır. Dünya'daki krom tüketimi ve pazar payları Tablo 2.4 de görülmektedir.

Tablo 2.4 Dünya Krom Tüketimi ve Pazar Payları[9].

	1985		2010*		Yıllık Büyüme Hızı
	milyon ton	%	milyon ton	%	
Ferrokrom	1.9	76	9.3	93	6.6
Kimyasal, Refrakter ve Döküm Kumu	0.6	24	0.7	7	6
Toplam	2.5	100	10	100	5.7

*Tahmini.

Avrupa Topluluğunun ticari faaliyetleri hem üye ülkelerin hem de AT dışı ülkelerin maden endüstrilerini üç şekilde etkilemektedir. Birinci husus, ortak gümrük tarifesi ve üçüncü ülkeler karşısında güdülen ortak ticaret politikasıdır. İkinci husus, iktisadi gücün piyasa kanalıyla kötüye kullanılmasına yol açan haksız rekabet ve kartelleşmeye karşı geliştirilen ortak rekabet politikasıdır. Üçüncü olarak da AT, arzda güvenliği ve sürekliliği sağlamak ve hammaddede kendi yeterliliğini

yükseltmek amacıyla ve teknik desteklerle gerek kendi içindeki gerekse kendi dışındaki madenciliğin geliştirilmesine çalışmaktadır.

AT, krom cevheri ve konsantresinde tamamen dışa bağımlıdır. Topluluk üyelerinden sadece Yunanistan cevher üretimi yapmaktaysa da üretilen miktar Yunanistan'ın ihtiyacını bile karşılayamamaktadır. AT, krom cevheri ve konsantre ihtiyacını karşılamak üzere Türkiye'den önemli miktarlarda ithalat yapmaktadır. 1983 yılında ihtiyacının %9,5 nu, 1984 yılında %7,8 ni, 1985 yılında %8,5 ni ve 1986 yılında da %11 ni Türkiye'den karşılamıştır. Topluluk üyelerinden Almanya, İtalya ve İspanya Türkiye'den ithalat yapan ülkelerin başında gelmektedir[3].

2.3.2 Türkiye Kromit Rezervleri

Bursa'nın Harmancık yöresinde 1848 yılında Lawrence Smith isimindeki bir Amerikalı jeolog tarafından ilk krom yatakları bulunmuştur. Bununla beraber Türkiye'de muntazam krom üretimi 1860 yılında, yatakların üretime başlaması ile olmuştur[3,4].

Krom cevheri, bor mineralleri ile birlikte Türkiye'nin mineral zenginliğinde özel öneme sahip iki mineraldir. Osmanlı İmparatorluğu zamanında bu minerallerin maden işletmesi yabancı kuruluşlara verilmiş ve bu mineraller zamanın süper güçlerinin ihtiyaçlarına göre işlenmiştir. Cumhuriyetin kurulmasından sonra Türkiye, bu minerallerin ana üreticisi olarak hak ettiği yeri almıştır[12].

1927 yılında bir Fransız şirketinin Muğla bölgesinde üretime geçmesi ile Türkiye'nin Güney Batı kesimindeki potansiyelleri de aktif hale gelmiştir. 1936 yılında Elazığ'ın Maden ilçesi hudutlarındaki Guleman kromit sahasının keşfi, Türk kromculuğunda yeni bir dönem başlatmıştır. Bu tarihe kadar ya yabancı ya da özel girişimcilerce yürütülen krom madenciliği, bu tarihten sonra bir kamu kuruluşu olan Etibank tarafından da yapılmaya başlanmıştır. Türkiye'nin 1938-1956 yılları arasındaki üretimi II.Dünya savaşı yıllarında dünya üretiminin %5,7-13 ü arasında seyrederken 1956 da %19 dolayında olmuştur. 1976 yılındaki dünya üretimi içindeki payı ise %8,45 dolaylarına düşmüştür. 1956 yılına nazaran 1976 yılı üretimi %25 daha fazla olmasına rağmen, bir zamanlar dünya üretiminin %60 lık payına (I.Dünya Savaşı öncesi) sahip Türkiye'nin %8,45 dolaylarına düşmesi, 1956 daki dünya üretiminin 1976 da %87 artış göstermesi ile izah edilebilir[4]. 1979 yılında Türkiye'deki maden endüstrisi ülke içindeki büyük değişikliklerle

etkilenmiştir. Ekonomik ve politik iklim değişmiş, maden kanunlarında revizyon yapılmıştır[13].

Potansiyel rezervler yönünden incelendiğinde, Türkiye 80 milyon tonluk rezervle dünyadaki krom cevheri potansiyel rezervlerine göre %1.07 lik bir orana ulaşmakta ve 4. sırada yer almaktadır. Kromit üretiminde ise dünya üretiminin %5.7 sini gerçekleştirerek dünya kromit üretiminin %97 sini gerçekleştiren ülkeler arasında 5. sırada yer almaktadır. Ayrıca Türkiye kromit cevherleri, uluslararası spesifikasyonlara uygun hatta daha iyi kalitede roş, konsantre ve refrakter türü kromit ürünleri üretimine elverişli niteliktedir.

Türkiye'nin birçok bölgesinde kromit yatakları ve mostraları bulunmaktadır. Bunların en önemlilerinin isimleri ile kromit yatakları ve mostralarının adedi Tablo 2.5 de verilmiştir[3].

Tablo 2.5 Türkiye'nin Önemli Kromit Yatakları ve Mostraları[3].

İller	Bölge	Kromit Yatakları ve Mostralarının Adedi
Elazığ	Guleman, Sofi, Kefdağ	45
Gaziantep	İslahiye	97
Adana-İçel	Pozantı, Karsantı	45
Antalya	Tekirova, Atbükü	20
Muğla	Fethiye, Datça, Köyceğiz	58
Denizli-Burdur	Mevlutlar, Yeşilova	25
Bursa-Balıkesir	Çatak, Topuk, Orhaneli	84
Kütahya	Dağardı, Bozbelen	45
Eskişehir	Kavak, Mihaliççık, Başören	125
Çankırı	Çankırı Merkez, Kalecik	1
Kastamonu	Taşköprü	20
Sivas-Kayseri	Kangal, Divriği, Pınarbaşı	20
Erzincan	Kopdağ, Tercan	20
Erzurum	Aşkale, Van	20

Doğada bulunan krom minerallerinden sadece kromit ekonomik yönden önem taşımaktadır ve Türkiye'de üretilen krom cevheri de kromittir. Ülkemizde kromit cevheri yatakları podiform olarak nitelendirilmektedir. Genelde geometrik boyut bakımından düzensiz ve karmaşık yapılar göstermektedir. Podiform türü oluşumlarda Cr_2O_3 tenörü stratiform türüne kıyasla daha geniş bir aralıkla değişmekte ve bu tenör cevherde %55 e kadar yükselmektedir. Bu tür cevherlerde FeO oranı önemli değişiklik göstermez (%10-15). Rezervi 1 milyon tonu aşan

podiform türü yataklarının varlığı genelde azdır ve bu tür yatlardan üretilen kromit genel olarak metalurji ve refrakter dallarında kullanılmaktadır. Türkiye krom cevheri rezervleri Tablo 2.6 da verilmiştir. Bilinen kromit rezervlerinden ayrı olarak düşük mertebeli geniş miktarda bir kromit alanı Adana-Karsanti'da Kızılyüksek-Yataardıç mevkiinde bulunmakta ve bu alan araştırma altındadır. 72 milyon ton olan rezervin tenörü yaklaşık %6 dır. Ancak mevcut rezervin 200 milyon tona ulaşabileceği de ifade edilmektedir[14].

Tablo 2.6 Türkiye Krom Cevheri Rezervleri[3].

İli-Mevkii	Tenör(%Cr ₂ O ₃)	Rezerv(1000 ton)
Elazığ-Guleman Bölgesi		
Batı Kef	38	5.750
Doğu Kef	37	500
Kapın	42	700
Rut-Orta Lasir-Yeni Lasir	44-48	1.000
Birek T.	20	1.500
Bursa-Balıkesir-Kütahya Böl.		
Bursa-Orhaneli (Top.)	35-45	1.000
Harmancık (Top.)	35-45	381
Kütahya-Tavşanlı (Top.)	35-40	515
Diğer		200
Eskişehir Bölgesi		
Gündüzler (Top.)	20	1.000
Sepetçi (Top.)	30-40	12
Kavak	35-40	500
Muğla-Denizli Bölgesi		
Muğla-Köyceğiz (Top.)	37-45	267
Dalaman (Toplam)	38-48	191
Fethiye (Toplam)	32-48	105
Denizli-Kale (Top.)	35-45	80
Acıpayam	30-40	370
Sivas-Erzincan-Kopdağ Böl.		
Sivas Hafik	40-48	800
Kangal (Toplam)	40	1.035
Divriği (Toplam)		60
Gümüşhane-Bayburt-Kopdağ	35-48	500
Mersin-Adana Bölgesi		
Mersin (Toplam)	15-45	1.320
Adana (Toplam)	20-40	860
Kayseri-Malatya Bölgesi		
Kayseri-Pınarbaşı	25-48	700
Malatya-Hekimhan	45-48	21
Türkiye Toplamı		20.179

Etibank, kromu, Üçköprü Maden İşletmeleri Müessesesi (Muğla) ve Şark Kromları İşletmesi Müessesesi'nde (Elazığ) üretmektedir. Her iki işletmede kromit cevheri ve konsantresi üretecek yatak ve konsantratör tesislerine sahiptir[15-17]. Türkiye'deki en önemli mineral üreticisi olan Etibank, geniş bir maden, metalurji ve kimyasal ürün pazarına sahiptir. Etibank'ın ve özel sektörün 1987 yılı itibarıyla kuzey ülkelerine olan ihracı 5,000 ton ferrokrom ve 1985 yılı itibarıyla 19,250 ton krom cevheri ve konsantresidir[18,19]. 1988 yılı itibarıyla kromit üreticisi özel sektöre ait kromit üretim miktarları Tablo 2.7 de verilmiştir.

Tablo 2.7 Krom Üreticisi Özel Sektör Firmalarının Üretim Miktarı(1988)[3].

Üretici Firma	Üretim Miktarı (ton/yıl)
Adana Madencilik Ltd. Şti.	15.000
Ahmet Eren (Kromat Maden.)	150.000
Akdeniz Maden. Tic. San. A.Ş.	10.000
Bayramlar Madencilik	20.000
Bayramoğlu Madencilik	15.000
Bilfer Madencilik A.Ş.	40.000
Çoban Şirketler Grubu	10.000
Egemetal Maden. A.Ş.	80.000
Fedai Maden. ve Tic. Ltd. Şti.	5.000
Güneydoğu Krom İşl. A.Ş.	15.000
Güven Etiman Maden.	8.000
Hayri Ögelman Mad. Ltd. Şti.	20.000
Kemal Aslan	5.000
Kemal Dedeman Mad. Şirketler Grubu	30.000
Köyceğiz Kromları İşl. Ltd. Şti.	17.000
Kurmeler Mad. ve San. Ltd. Şti.	5.000
Müfit Kepenk Mad.	10.000
Muratoğlu Mad. Ltd. Şti.	15.000
Madsaş Mad. San. ve Tic. A.Ş.	12.000
Montan Mad. Tic. A.Ş.	7.000
Krom Çeltekt Ltd. Şti.	3.000
Türk Maadin A.Ş.	120.000
Onimin Mad. San. ve Tic. A.Ş.	20.000
Volkan Mad. San. ve Tic. Ltd. Şti.	4.000
Yaşar Arı Krom İşl.	3.000

Kamu sektöründe yer alan Etibank'ın 1983-1987 yıllarına ait üretiminin müesseselere ve cevher tipine göre dağılımları Tablo 2.8 de verilmektedir[3].

Tablo 2.8 Kamu Sektörü (Etibank) Üretiminin Müesseselere ve Cevher Tipine Göre Dağılımı (ton)[3].

	1983	1984	1985	1986	1987
Tüvenan Ref. Üretimi					
Şark Kromları	6.740	500	1.200	5.001	12.300
Üçköprü	-	-	-	-	130
Toplam	6.740	500	1.200	5.001	12.430
Tüvenan Met. Cev. Ür.					
Şark Kromları	119.053	157.500	151.800	146.999	146.200
Orta Anadolu	-	2.550	2.900	3.550	4.108
Üçköprü	68.648	73.074	69.150	66.444	56.658
Harmancık	2.413	-	6.500	8.600	6.000
Toplam	190.114	233.124	220.350	225.593	212.966
Konsantre Üretimi					
Şark Kromları	54.113	41.270	28.710	25.522	24.700
Üçköprü	27.380	35.109	27.297	25.097	28.152
Toplam	81.493	76.379	56.007	50.619	52.852

Türkiye'de kromit üretimi uzun yıllar yalnız dış satım için yapılmıştır. Sanayide kullanılmasına ilk kez Antalya Ferrokrom fabrikasında ve daha sonra Konya Krom-Manyezit fabrikasında başlanmıştır. Türkiye'de krom, refrakter tuğla üretiminde Sümerbank Ateş Tuğlası fabrikasında ve daha sonra Konya Sümerbank Krom-Manyezit fabrikasında kullanılmıştır. Türkiye'nin en önemli krom ürünleri dış alımında sodyum bikromat, krom-manyezit tuğlaları, Cr_2O_3 ve potasyum bikromat sayılabilir[20].

Tablo 2.9 Yurtiçi Tüketim Miktarları (ton)[3].

	1986	1987	1988	1989
Elazığ Ferrokrom - Roş	92.378	84.164	126.000	200.000
- Konsantre	1.033	32.026	30.000	146.500
Antalya Ferro. - Roş	7.655	6.706	8.725	9.345
- Konsantre	20.349	19.847	24.405	21.210
Demir Çelik - Roş	2.030	2.000	1.000	2.000
Ergani Bakır İşl. - Roş	-	36	-	-
Sümerbank(Konya)- Roş	3.464	7.904	2.690	5.000
Bikromat (Mersin)	-	39.000	39.000	39.000
Sörmaş	1.356	1.623	1.783	1.900
Kütahya Manyezit T.	-	6.540	6.540	6.540

Yurt içinde tüketilen kromitin büyük bir kısmı metalurjik tip cevher olup ferrokrom tesislerinde kullanılmaktadır. Ayrıca sodyum bikromat tesislerinin devreye girmesi ile kimyasal tip cevherlere de talep oluşmuştur[3].

2.4 KROM CEVHERİNİN KULLANIM ALANLARI

Krom, metal olarak kullanıldığından çok daha geniş bir alanda alaşımları ve bileşikleri şeklinde kullanılan, hatta cevher olarak dahi doğrudan kullanım alanı bulunan bir elementtir[21].

Günümüzde kromit;

- Metalurji Sanayii,
- Refrakter sanayii,
- Kimya Sanayii

dallarında yaygın olarak kullanılmakta olup bu alanlardaki tüketim oranları ve cevher özellikleri Tablo 2.10 de görülmektedir[3].

Tablo 2.10 Kromitin Tüketim Alanları ve Özellikleri[3].

Kullanım Alanı	Tüketim Oranı (%)	Kazandırdığı Özellik	İstenen Cevher Sınır Şartları
Metalurji	76	Kırılmaya, darbeye aşınmaya, paslanmaya karşı çelik üretimi	$Cr_2O_3 = \%48$ min $Cr/Fe = 3/1$ Sert-parça cevher
Kimya	11	Sodyum kromat, sodyum bikromat, potasyum kromat ve kimyasal maddeler üretimi	$Cr_2O_3 = \%40-46$ $Cr/Fe = 1.5/1$ İnce-toz cevher
Refrakter	13	Refrakter Tuğla ve Refrakter Sıva	$Cr_2O_3 + Al_2O_3 > \%60$ $Al_2O_3 > \%20$ $SiO_2 < \%6$

Kromit, döküm kumu olarak da kullanılmaktadır. Özel yüzey etkilerinin arandığı hem demirli hem de demir dışı metal dökümlerinde döküm kumu olarak kullanılır. Özellikle konsantre edilir ve kimyasal mertebe sınıfına getirilir[5]. Döküm kalıplarının iç çeperlerine değen yüksek ısılı erimiş metal, kalıbı teşkil eden malzeme ile reaksiyona geçerek defolu döküm alınmasına neden olur. Bunun için bu iç çeperler zirkonlu boya ile kaplanır. Ancak çok pahalı ve kıt olan zirkon

yerine kromun ikame imkanları söz konusudur[4]. Çelik döküm endüstrisinde üretilen her ton çelik başına 75-100 kg arasında kromit, zirkon ya da olivin kumu (temelde manganlı çelik üretiminde) kullanılmaktadır. Mineral kumlarının silika kumlara göre ayrı avantajları vardır. Bunlara örnek; metal penetrasyonuna direnç, düşük genleşme katsayısı, daha büyük ısı iletkenliği ve azalan "silicosis" riski verilebilir[9]

Mostarzadeh ve Mirhabibi, yüksek Cr_2O_3 içerikli (>%50) İran kromitlerinden elde ettikleri sodyum kromatı, C ile 550-700°C de reaksiyona sokarak Cr_2O_3 pigmenti elde etmişler ve bu pigmenti seramik sanayinde karo sırları karışımlarında kullanmışlardır[22].

2.4.1 Krom Cevherinin Metalurji Sanayiinde Kullanımı

Kromitin temel kullanımının sebebi, paslanmaz çeliklerin ihtiyacı olan krom metalinin kaynağını oluşturmastandır. Paslanmaz çelikler, min. %12 krom ihtiva eden demir bazlı alaşımlardır ve bu değer, çeliğin pasif (inert) hale gelebilmesi için gereken miktardır[23].

Dünya kromit üretiminin yaklaşık %70 i ferrokrom üretiminde kullanılmaktadır. 1962 de Antalya'da düşük karbonlu ferrokrom üretimi ile başlayan ve 1975 de Elazığ'da yüksek karbonlu ferrokrom üretimi ile gelişen Türkiye'nin dünya ferrokrom üretimindeki payı %2.5 kadardır[24]. Elazığ Etibank Ferrokrom İşletmesinde 50,000 ton/yıl kapasiteli iki adet 17 MVA gücünde, açık ve sabit tip ark-direnç fırını, Eylül 1988 den itibaren hizmete girmiş olan 100,000 ton/yıl kapasiteli iki adet 30 MVA gücünde sabit tip ark-direnç fırını bulunmaktadır[25].

Ferrokrom üretimi için kullanılacak kromitteki Cr/Fe oranının en az 2.5/1, ortalama 2.8/1 olması istenir. Ferrokrom alanında kullanılabilen ancak refrakter olarak kullanılması olanaksız bir bileşim %45-50 Cr_2O_3 , %13-16 FeO, %20 MgO, %10 Al_2O_3 ve %5-10 SiO_2 şeklinde örneklenmektedir[21].

Ferrokrom, karbon içeriğine göre değişik tiplere ayrılır. Eskiden ferrokrom tüketiminin büyük kısmı düşük karbonlu ferrokrom şeklindeydi. Son yıllarda ise, paslanmaz çelik yapımında oksijen üfleme yönteminin ve vakum ergitme tekniğinin uygulanması ile, düşük karbonlu ferrokrom ikinci plana itilmiş ve bunun yerine yüksek karbonlu ferrokrom daha çok kullanılmaya başlanmıştır[26].

Metalurjik uygulamalar için krom cevheri ilk önce elektrik karbon ark fırınlarında çeşitli tipteki ferrokrom alaşımlarına redüklenir. Karbon oranı %0.01-10 arasında değişen yüksek, orta ve düşük karbonlu ferrokromlar vardır. Kromun kendisi de %50-73 arasında değişmektedir. Demir, kromla redüklendiği için cevherin Cr/Fe oranı, ferrokromun mertebesini ortaya koyacaktır, oysa C ve Si proses esnasında kontrol edilebilmektedir. MgO, CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ curufa gitmektedir. Krom oranı %66-73 olan yüksek mertebeli ferrokrom sadece yüksek krom içerikli cevherlerden değil ayrıca düşük demir içerikli yani yüksek Cr/Fe oranlı cevherlerden elde edilmektedir. Bu cevherler ticari olarak metalurjik mertebededir ve %45-56 Cr₂O₃ içerik ile Cr/Fe=3/1 oranına sahiptirler.

Krom cevherinin geniş olarak kullanımı, paslanmaz çelik yapımındaki Argon Oksijen Dekarbürizasyon (AOD) ve Vakum Oksijen Dekarbürizasyon (VOD) metotlarının gelişmesiyle mümkün olmuştur. Bu prosesler, özellikle AOD, bugün dünyada paslanmaz çelik yapımındaki en çok kullanılan proseslerdir[5].

Ferrokrom genelde üç fazlı elektrik ark fırınında kromitin kok ile redüksiyonuyla üretilir. Bu proses yüksek karbonlu ferrokroma sebep olmaktadır ki bunun kullanım alanı yüksek karbonlu çeliklerdir. Argon Oksijen Dekarbürizasyon (AOD) ve benzer proseslerin artan kullanımı ile bu sınırlama azalmıştır. Burada kükürdün düşük tutulmasına dikkat edilmektedir.

Düşük karbonlu ferrokromlar, tepeden oksijen üfleme olayı olmaksızın karbonlu redüksiyonla üretilemezler. Alüminyum ya da özellikle silis, sık sık redükleyici madde olarak kullanılmaktadır. Silis kullanıldığında pratik olarak karbonsuz yüksek silisli ferrokrom, ark fırınında ilk önce üretilir ve daha sonra Cr₂O₃ içeren sentetik curufllu açık ark tipi fırında işlem görür. Çok düşük karbon içerikli (%0.01) ferrokrom, karbonun karbon monoksit olarak çıktığı yüksek bir vakumda yüksek karbonlu ferrokromun okside olmuş ferrokromla ısıtılarak bir katı hal prosesi şeklinde üretilir (Simplex Prosesi).

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



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

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



Ürün, alüminotermik prosesle elde edilene benzerdir. Ancak alüminyum içeriği daha düşüktür ve silis %0.8 gibi yüksek olabilir.

İlave olarak krom oksit düşük basınçta karbonla redüklenebilir.



İnce haldeki karıştırılmış oksit ve karbonun olduğu briketler bir refrakter kaptan 1275-1400 °C'ye ısıtılır. 1400 °C'de redüksiyon için minimum basınç yaklaşık 40 Pa'dır (0.3 mmHg). Daha düşük basınçlar ya da daha yüksek sıcaklıklar kromun yoğun (aşırı) uçmasına sebep olmaktadır. Ürün yaklaşık %0.02 Si, max. %0.03 Fe, %0.015 C, %0.001 azot ve %0.04 oksijen içermektedir[27].

2.4.2 Krom Cevherinin Refrakter Sanayiinde Kullanımı

Kromitin ikinci önemli tüketim yeri refrakter sanayiidir. Kromit, yüksek bir ergime noktasına sahip olup refrakter kompozisyonlarında fazla miktarda kullanım alanlarına sahiptirler. İlk kullanımları 1880 lere dayanmakla beraber magnezit ile beraber kullanımı 1930 larda geliştirilmiştir. Kromlu refrakterler, kimyasal olarak nötr olmaları nedeniyle asitlerden, yüksek sıcaklık ve gazlardan etkilenmezler. Ateş tuğlası, ateş çimentosu ve ateş toprağı kromitin önemli refrakter ürünleridir. Kromlu refrakterler başlıca çelik endüstrisi ile cam ve kağıt endüstrilerinde kullanılır[26-28].

Aşağıdaki dört tip tuğla, temel tipteki ürünlerdir;

a-) Kromit ve magnezit tuğlaları

1. Krom-magnezit tuğla (%70 Cr)
 2. Magnezit-krom tuğla (%30-40 Cr)
- b-) Birlikte sinterlenmiş magnezit-krom klinker tuğla
- c-) Yüksek saflık ve düşük poroziteli hale getirilmiş magnezit-krom tuğlası,
- d-) Yüksek saflık ve düşük poroziteli magnezitin ince toz haline getirilip birlikte sinterlendiği magnezit-krom tuğlası[9].

Toplam kromit tüketiminin %15 kadarının refrakter üretiminde olduğu tahmin edilmektedir. Krom bazlı refrakterlerin en büyük tüketicisi ham çelik endüstrisidir. Bu sebepten ham çelik üretimi ile krom-manyezit refrakter talebi paralel gelişmektedir. Ton çelik başına en çok kromit kullanılan Siemens Martin fırınının devreden çıkması da kromit refrakter talebini azaltmaktadır. Diğer bir önemli kromit refrakter tüketicisi olan elektrik ark fırınında su soğutmalı ceketlere geçilmesi, duvar tuğla ihtiyacını %60-70 azaltmıştır. Su soğutmasız fırınlarda ise gittikçe artan miktarlarda manyezit-krom tuğla kullanılmaktadır[23].

Birçok metallerin üretiminde araç olan izabe fırınları ile çeşitli ocakların iç çeperlerini kaplayan yüksek ısıya dayanıklı, metallerin eritilmesi esnasında meydana gelen curufla reaksiyona geçmeyen, bir kaplamaya gereksinim vardır. Bu gereksinmeyi, ya asit karakterli malzemelerin oluşturduğu şamot tuğla veya bazik karakterli krom-manyezit ya da manyezit-krom tuğlaları karşılamaktadır[4].

Krom refrakterler, krom cevherinin refrakter özellikte olanlarından üretilirler. Bu tip refrakterlerin soğukta dayanımı 50 N/mm^2 , yumuşama sıcaklığı 1900°C ve maksimum kullanım sıcaklığı 1500°C kadardır. Bazik ve asit refrakter malzemeler arasında nötr tabaka olarak kullanılabilir. Her türlü curufa dayanıklıdır. Isıl genleşmesi ve hacim küçülmesi oldukça küçüktür. Sıcaklık değişimine karşı fazla dayanıklı değildir. Analizi yaklaşık %42 Cr_2O_3 , %15 Al_2O_3 , %19 FeO ve %16 MgO kadardır.

Krom-manyezit refrakterlerin analizi ise yaklaşık %26 Cr_2O_3 , %40 MgO , %14 Fe_2O_3 , %12 Al_2O_3 , %5 SiO_2 ve %2 CaO 'dir. Soğukta dayanımı $20\text{-}30 \text{ N/mm}^2$, sıcağa dayanıklılığı yaklaşık 2000°C ve maksimum kullanma sıcaklığı 1700°C dir. Sıcaklık değişimlerine oldukça dayanıklıdır. Bazik karakterlidir, oksitleyici ve

1. Krom-magnezit tuğla (%70 Cr)
 2. Magnezit-krom tuğla (%30-40 Cr)
- b-) Birlikte sinterlenmiş magnezit-krom klinker tuğla
- c-) Yüksek saflık ve düşük poroziteli hale getirilmiş magnezit-krom tuğlası,
- d-) Yüksek saflık ve düşük poroziteli magnezitin ince toz haline getirilip birlikte sinterlendiği magnezit-krom tuğlası[9].

Toplam kromit tüketiminin %15 kadarının refrakter üretiminde olduğu tahmin edilmektedir. Krom bazlı refrakterlerin en büyük tüketicisi ham çelik endüstrisidir. Bu sebepten ham çelik üretimi ile krom-manyezit refrakter talebi paralel gelişmektedir. Ton çelik başına en çok kromit kullanılan Siemens Martin fırınının devreden çıkması da kromit refrakter talebini azaltmaktadır. Diğer bir önemli kromit refrakter tüketicisi olan elektrik ark fırınında su soğutmalı ceketlere geçilmesi, duvar tuğla ihtiyacını %60-70 azaltmıştır. Su soğutmasız fırınlarda ise gittikçe artan miktarlarda manyezit-krom tuğla kullanılmaktadır[23].

Birçok metallerin üretiminde araç olan izabe fırınları ile çeşitli ocakların iç çeperlerini kaplayan yüksek ısıya dayanıklı, metallerin eritilmesi esnasında meydana gelen curufla reaksiyona geçmeyen, bir kaplamaya gereksinim vardır. Bu gereksinmeyi, ya asit karakterli malzemelerin oluşturduğu şamot tuğla veya bazik karakterli krom-manyezit ya da manyezit-krom tuğlaları karşılamaktadır[4].

Krom refrakterler, krom cevherinin refrakter özellikte olanlarından üretilirler. Bu tip refrakterlerin soğukta dayanımı 50 N/mm^2 , yumuşama sıcaklığı 1900°C ve maksimum kullanım sıcaklığı 1500°C kadardır. Bazik ve asit refrakter malzemeler arasında nötr tabaka olarak kullanılabilir. Her türlü curufa dayanıklıdır. Isıl genleşmesi ve hacim küçülmesi oldukça küçüktür. Sıcaklık değişimine karşı fazla dayanıklı değildir. Analizi yaklaşık %42 Cr_2O_3 , %15 Al_2O_3 , %19 FeO ve %16 MgO kadardır.

Krom-manyezit refrakterlerin analizi ise yaklaşık %26 Cr_2O_3 , %40 MgO , %14 Fe_2O_3 , %12 Al_2O_3 , %5 SiO_2 ve %2 CaO 'dir. Soğukta dayanımı $20\text{-}30 \text{ N/mm}^2$, sıcağa dayanıklılığı yaklaşık 2000°C ve maksimum kullanma sıcaklığı 1700°C dir. Sıcaklık değişimlerine oldukça dayanıklıdır. Bazik karakterlidir, oksitleyici ve

redükleyici atmosfere dayanıklıdır. Daha çok ağır metallerin ergitilmesinde kullanılan fırınlarda tercih edilir[29].

Magnezit-krom refrakterleri Siemens-Martin ve elektrik ark fırınları için hala temel refrakterlerdir, ancak elektrik ark fırınlarında magnezit-karbon tuğlaların ve su soğutmalı duvar panellerin uygulamasının artması, magnezit-krom tuğlalarının kullanımını azaltmaktadır. Bazik refrakterlerin yaklaşık %80 i çelik yapımında tüketilmektedir. Geri kalan kısım ise çimento, demir dışı metal, cam, güç üretimi ve kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır[9].

2.4.3. Krom Cevherinin Kimya Sanayiinde Kullanımı

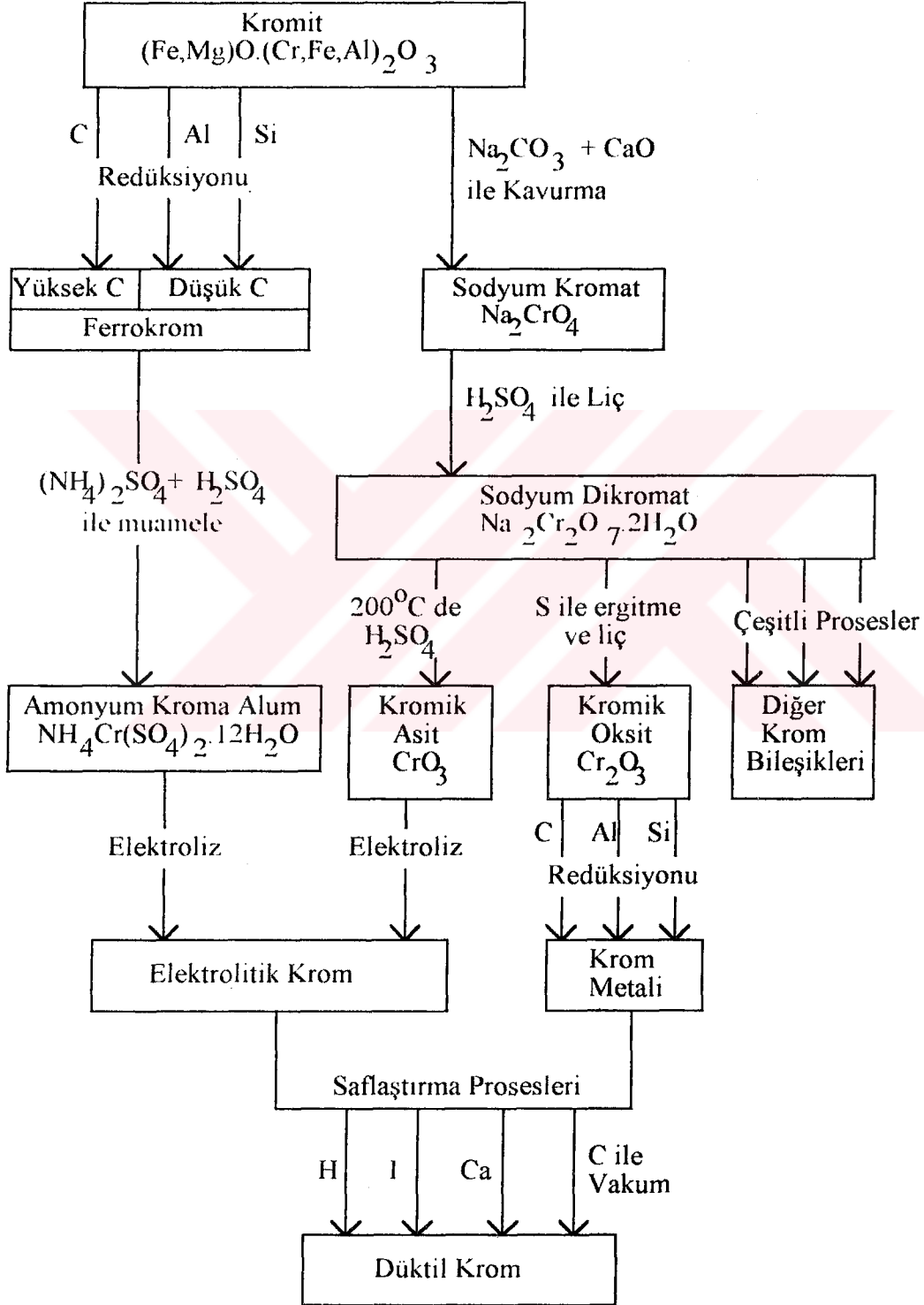
Krom kimyasallarının hammaddesini krom cevheri oluşturmaktadır. Ülkelere göre değişmekle beraber dünyada kromit tüketiminin yaklaşık 1/6 sı kimyasal bileşiklerin yapımında kullanılmaktadır. Bugün endüstride kullanılan pek çok krom bileşiğinin önemi, bunlara bir çok sanayii kollarında geniş kullanma imkanı bulunmasından ileri gelmektedir[3].

Krom bileşikleri ile krom metalinin üretimine ait bir akım şeması Şekil 2.2 de verilmiştir.

Türkiye'de krom kimyasalı üretimi 1984 de Mersin'de açılan bir işletmede yapılmaktadır. Kromsan Bileşikleri Sanayii ve Ticaret adındaki bu firma, Türkiye İş Bankası ve Cukromsan arasındaki bir katılımla gerçekleştirilmiş ve teknik donanım ile destek Sovyet Neftechimpromexport organizasyonu tarafından sağlanmıştır. Yıllık kapasitesi 22000 ton sodyum dikromat ve 9000 ton sodyum sülfatdır. Türkiye'nin krom kimyasalı ihtiyacı İtalya, Romanya ve Almanya'dan ithalat yoluyla karşılanmaktadır[9,30].

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

Kimya sanayinin 1993 yılı itibarıyla sodyum bikromat üretimi 29,000 ton olup toplam maddi değeri 46,5 milyar liradır. 1992 den 1993 e yıllık üretim artışı %0,8 azalırken fiyatlar %1,8 artmıştır[31,32].



Şekil 2.2 Krom bileşikleri ve krom metalinin üretimine ait akım şeması [27]

Krom kimyasallarının endüstride genel kullanım alanları, metal kaplama, ağaç emprenye ve kimya sanayiidir. Krom kullanımı ile metal yüzey kaplama işlemlerine elektrikle maden levha kaplama, yıldız yapma, çelik kaplama, muamele ile kimyasal değişim ve alüminyum anotlama işlemleri dahildir. Burada kromun temel fonksiyonu hava ve rutubetin korozyonuna karşı metale mukavemet kazandırmaktır.

Genel olarak krom bileşikleri deri tabaklanmasında, pigmentlerin üretiminde, organik maddelerin oksidasyonunda, kükürtlü boyaların oksidasyonunda, korozyon kontrolünde, yağların, sabunların ve mumların ağartılmasında, metallerin kromajlanmasında, tekstil maddelerinin boyanmasında, kibrit endüstrisinde, fotoğrafçılıkta, emaye ve seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır[4].

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

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

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

Molibden kırmızısı ve portakalı adı altında tanınan pigment $\text{Pb}(\text{Cr},\text{Mo},\text{S})\text{O}_4$ genel yapısında olup piyasada en çok kullanılan şekli $7\text{PbCrO}_4.\text{PbSO}_4.\text{PbMoO}_4$ bileşiğidir. Bu pigment özellikle uçaklarda boya olarak kullanılır[21].

Krom kimyasalları ile yapılan metal muamele işlemleri türleri aşağıda verilmiştir;

1. Elektro kaplama
2. Sert krom kaplama
3. Dekoratif krom kaplama
4. Elektro şekillendirme
5. Krom alaşımlarıyla kaplama
6. Kimyasal kaplama
7. Alüminyum kaplama
8. Çelik kaplama
9. Partikül kaplama
10. İyon kaplama
11. Alüminyum anotlama
12. Bulamaç (slurry) kaplama
13. Kromlama
14. Diğer metal işlemleri

Belli başlı sanayii kolları ve bu sanayiilerde kullanılan krom bileşikleri ile kullanım amaçları aşağıda belirtilmektedir.

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

Boya ve Vernik Sanayii : Boya ve vernik sanayiinde, matbaa işlerinde, renkli basımda boya olarak çinko ve kurşun kromatları, krom oksihidratları ile krom oksit yeşili... İnşaatı ise yapı ve yol işlerinde çimentonun boyanması, seramik sanayii boyaları için krom oksit yeşili kullanılmaktadır.

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

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

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

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

Metal Sanayii : Metallerin yüzey temizliğinde kromatlar kullanılır.

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

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

Polisaj Sanayii : Özel amaçlar için kromik asit kullanılır.

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

Kibrit ve Havai Fişekler Sanayii : Ateşleme karışımlarına katkı maddesi olarak bikromatlar kullanılmaktadır[3].

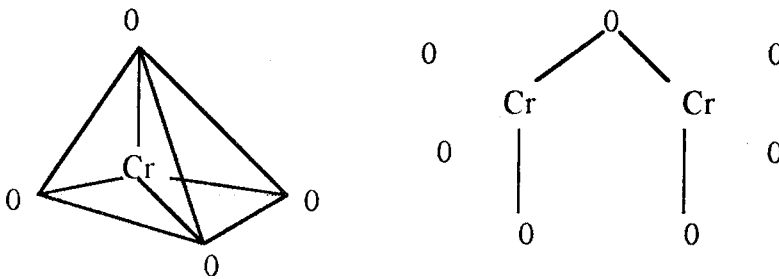
BÖLÜM 3

KROMAT ÜRETİMİ

3.1 GİRİŞ

Krom bileşiklerinin önemi, bunların birçok endüstri kollarında geniş kullanma olanakları bulmasından ileri gelmektedir. Endüstrinin esas ürünü sodyum bikromattır. Bu, daha sonra diğer krom kimyasalları haline dönüştürülür. Bütün krom bileşiklerinin hammaddesini krom cevheri oluşturmaktadır. Krom bileşiklerinin büyük bir kısmı oksidasyon ile kromat şeklinde üretilmektedir. Böyle bir işlemin yapılmasında esas amaç, krom cevherinde bulunan safsızlıkların ayrılması ve bileşiklerin yüksek derecede temiz üretilmesidir[20].

CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonlarının yapıları Şekil 3.1 de verilmiştir. Oksijen atomları köşelerde Cr atomu ise tetrahedranın merkezindedir. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de iki tetrahedr bir oksijen atomunu paylaşır. Cr-O-Cr hattındaki Cr-O mesafesi, diğer Cr-O mesafelerinden daha büyüktür[33].



Şekil 3.1 Kromit ve kromat iyonlarının yapıları[33].

3.2 KROMAT ÜRETİMİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Kromitten kromat hazırlamada kullanılan ilk metodun kaydı 1817 de görülmektedir. Bu ilk ticari proseste cevher, toz haline gelmesini kolaylaştırmak için ısıtılmış ve akabinde soğutulmuştur. Daha sonra da bir bilyalı değirmende

öğütülmüştür. Elekten geçirilen toz, ağırlığının $1/2$ ya da $3/4$ kadarı KNO_3 ile karıştırılmış, bir kapta ısıtılmıştır. KNO_3 , potasyum kromat oluşturmak üzere kromu okside etmiştir. Buradan alınan ürün, sıcak su ile liç edilmiş, sülfürik asit ilavesiyle dikromata dönüştürülmüş ve çözeltiden kristalize edilmiştir.

1820 yılında yapılan ilk gelişme, bir alkali kaynağı olarak potasyum karbonatın girişi ve kavurma operasyonu esnasında atmosferik oksijenle etkin olan oksidasyondur. Ancak bu karışımın ergimeye eğilimi, havayla olan etkin (verimli) teması ve ilaveten oksidasyonu önliyordu. Bu zorluk 1845 de Stromayer tarafından giderildi ve krom cevheri ile potas karışımına CaO ilave edildi. Potas yerine soda külü kullanımı müstesna, bu metot halen kullanılan yöntemin temelidir[34].

1827 de Isaac Tyson, Amerika'da kromit yatakları bulmuş ve 1861 e kadar bikromat endüstrisini ve tatbikatlarını geliştirmiştir. 1843 yılında A.C. Becquerel, krom sülfat veya klorür çözeltisinin elektrolizi ile krom eldesi üzerine çalışmalar yapmıştır[35].

Daha sonraları birçok metot geliştirildi. Örneğin A. Jacquelain, kromit cevherini CaO ile reverber fırınında parlak-kırmızı ısı adı verilen noktada 8-9 saat kavurdu. Böylece üretilen kalsiyum kromat suda çok az çözündüğü için, sülfürik asitle dekompoze ederek ürünü çözünen kalsiyum dikromata dönüştürdü. Aşırı asidi nötralize etmek ve ferrik tuzlarını çöktürmek için bir CaCO_3 emülsiyonu ilave etti. Çözeltinin, çözünmeyen atıktan ayrılmasından sonra, potasyum karbonat çözeltisi ilavesiyle, CaCO_3 çökeltisi filtreyle giderilip, dikromat çözeltisi kristalize edilerek potasyum dikromat elde edildi. Jacquelain ayrıca kalsiyum dikromat çözeltisine kurşun asetat ilavesiyle kurşun kromat ta çöktürmüştür.

Bu metotla dikromat üretmek için gerekli alkali karbonat miktarı minimuma indirildi, ya da herhangi bir alkali tuzu kullanmaksızın kurşun kromat elde edildi. Prosese yapılan temel itiraz, kromun oksidasyonunun alkali tuzlarının kullanıldığı zamanki kadar tam olmadığı ve kazanımların nispeten daha düşük olduğu gerçeğidir.

1847 de Richard Tilghman, alkali kaynağı olarak potasyum feldsparın (ortoklaz) ve potasyum sülfatın kullanımı üzerine patent almıştır. Tilghman, feldspar ya da alkali sülfatı cevher ve "quicklime" ile karıştırmış ve her zamanki gibi kavurmuştur.

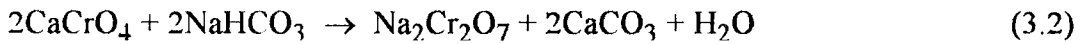
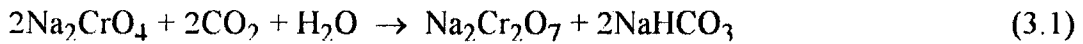
Ancak fırın sıcaklığı herhangi bir füzyona sebep olmaması için yeterli miktarda düşük tutulmuştur. Ayrıca potasyum sülfat ya da potasyum klorür kullanıldığı zaman kavurma atmosferine buhar ilave etmek gerektiği ortaya konmuştur.

Dört yıl sonra John Swindells, buhar mevcudiyetinde "beyaz ısıda" sodyum ya da kalsiyum klorürün kullanımını önermiştir. Bu koşullar altında demirin sesquichloride olarak destile olduğunu ve kromun sodyum kromat ya da kalsiyum kromata dönüştüğünü iddia etmiştir.

1852 de James Booths, kromit cevherinin kömürle ısıtılarak rafine edildiği, demirin metalik hale redüklendiği ve kalsineden seyreltik sülfürik asitle liç işleminin gerçekleştirildiği bir metod geliştirmiş ve patentini almıştır. Krom bazlı yatak, her zamanki gibi kromat elde etmek için CaO ve soda ile kavrulmuştur.

Charles S. Gorman, başlangıç olarak cevher ve kalsiyum oksidin yüksek sıcaklıkta ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) kavrulması ve takibinde soda, potas ya da potasyum sülfat ilavesi ve 600°C de ikinci bir kavurmanın sonuçlarını sunmuştur.

Jackob Pontius, yukarıdaki kalsinenin liç işleminde karbonik asidin kullanımının patentini almıştır. Kalsine, bir buhar ceketli otoklavda ısı ve basınç altında su ve CO_2 ile liç edilir, böylece nötral kromatlar aşağıdaki reaksiyonlara göre dikromatlara ve dikarbonatlara dönüşür;



Pontius, sıvı ürünün sadece dikromat içermesinden dolayı alkali tüketiminin bir mol ekivalent azaltıldığını, en azından bazı durumlarda kavurma esnasında genelde kullanılan alkali miktarının sadece yarısının kullanılmasının mümkün gözüktüğünü belirtmiştir.

İkinci bir metotta Pontius, kalsineyi NaHCO_3 içeren soğuk ana sıvıda CO_2 ile işleme tabi tuttu ve CaCrO_4 , Na_2CrO_4 e dönüştürüldü. Sıvı ürün atıktan filtre edildi, soğutuldu ve basınç altında CO_2 ile doyuruldu. Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e dönüştü. Bikarbonat çökeltisi filtrasyonla alındı.

Peter Römer, soda yerine bir mol ekivalent potas kullandı. Konsantre sıvıya sülfürik asit ilave ederek $K_2Cr_2O_7$ ı çöktürdü ve Na_2SO_4 çözeltide kaldı.

The National Electrolytic Co., şarjı akışkan muhafaza etmek için yeterli bir yüksek sıcaklıktaki döner fırındaki cevher ve alkali karbonat karışımını kavurarak CaO yada diğer ateşe dayanır (erimez) madde ilavesinden kaçınmıştır. Döner fırındaki eriyiğin tabakasının sürekli değişen yüzeyi, fırın gazlarıyla şarjın oksidasyonu için teması arttırmıştır.

Geoege P. Fuller, cevher-CaO ve soda karışımının füzyon noktasının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılan bir zondan ve daha sonra bu sıcaklığın altındaki bir zondan geçirildiği ve şarjın sürekli ajite edildiği (sallandığı) bir otomatik fırın tariflemiştir. Kalsine granül halde deşarj edilmiştir. Bu proseste daha düşük sıcaklıklarda artan bir dönüşüm olduğu iddia edilmiştir.

I. G. Farbenind, CaO yerine MgO tavsiye etmiştir. Cevher, soda, ferrik oksit ve MgO karışımı yaklaşık $1000^{\circ}C$ sıcaklıkta kavrulmuş, kalsine liç edilmiş, bir miktar atık madde, Fe_2O_3 , MgO ve bir miktar dönüşmemiş kromit ikinci bir kavurmada kullanılmıştır. Çifte kavurmada avantajlar olduğu iddia edilmiştir. Birinci kavurma yetersiz miktarda soda ile yapılır. İkinci kavurmada daha fazla CaO ve soda ile karıştırılan liç edilmiş kalsine kullanılır. Benzer bir çift kavurma F. F. Volf ve L. I. Popov tarafından tariflenmiştir ancak CaO yerine Fe_2O_3 kullanmışlardır. H. Specketer ve G. Henschel'e göre CaO yerine boksit kullanımı da iyi sonuçlar vermiştir. N. F. Yushkevich ve A. L. Urazov, CaO yerine dolomiti önermiştir. MgO mevcudiyetinin, kavurma esnasında oluşan ve idareli şekilde çözünen $CaCrO_4$ miktarını azalttığını iddia etmişlerdir[34].

3.3 GELENEKSEL KROMAT ÜRETİM YÖNTEMİ

Kromit cevheri, krom kimyasallarının üretiminde kullanılan pratikteki tek krom kaynağıdır. Kromit cevheri "lumpy" olarak ya da ince toz halinde kullanılır. Cevherin ve dolayısıyla şarjın partikül boyutu cevherden krom kazanımı üzerinde büyük öneme sahiptir. Partikül boyutu azaldıkça oksidasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Ancak çok fazla boyut küçültme işleminin getireceği maliyet de göz önünde tutulmalıdır. -100+200 mesh aralığı, uygun partikül aralığı olarak verilmiş olup, bu tane boyutu aralığı aynı zamanda elde edilecek kromatın saflığının maksimum seviyelere ulaşmasına yardımcı olacaktır[36]. Endüstriyel uygulamada,

orjinal cevher kaynağına bağlı olarak 200 mesh elek altı (74 µm) toz cevher kullanımı %90-98 arasında en yüksek kazanımı (kromata dönüşümü) vermektedir.

İkinci önemli hammadde, pulvarize formunda kullanılan Na_2CO_3 yani soda külüdür. CaO de kullanılan üçüncü maddedir. Kavurma karışımında kullanılan bir başka madde de soda külü miktarına bağlı olarak ilave edilen inert bir seyrelticidir. Bu amaçla, genelde, devirdaim eden atık kullanıldığı gibi dolomit ya da boksit kullanımı da mümkündür. Tüm bu maddelerin kavurma öncesi tam olarak karıştırılması önemlidir, zira kavurma prosesi esnasındaki kromat dönüşümünün artışı, maddelerin homojen karışmasına bağlıdır[34].

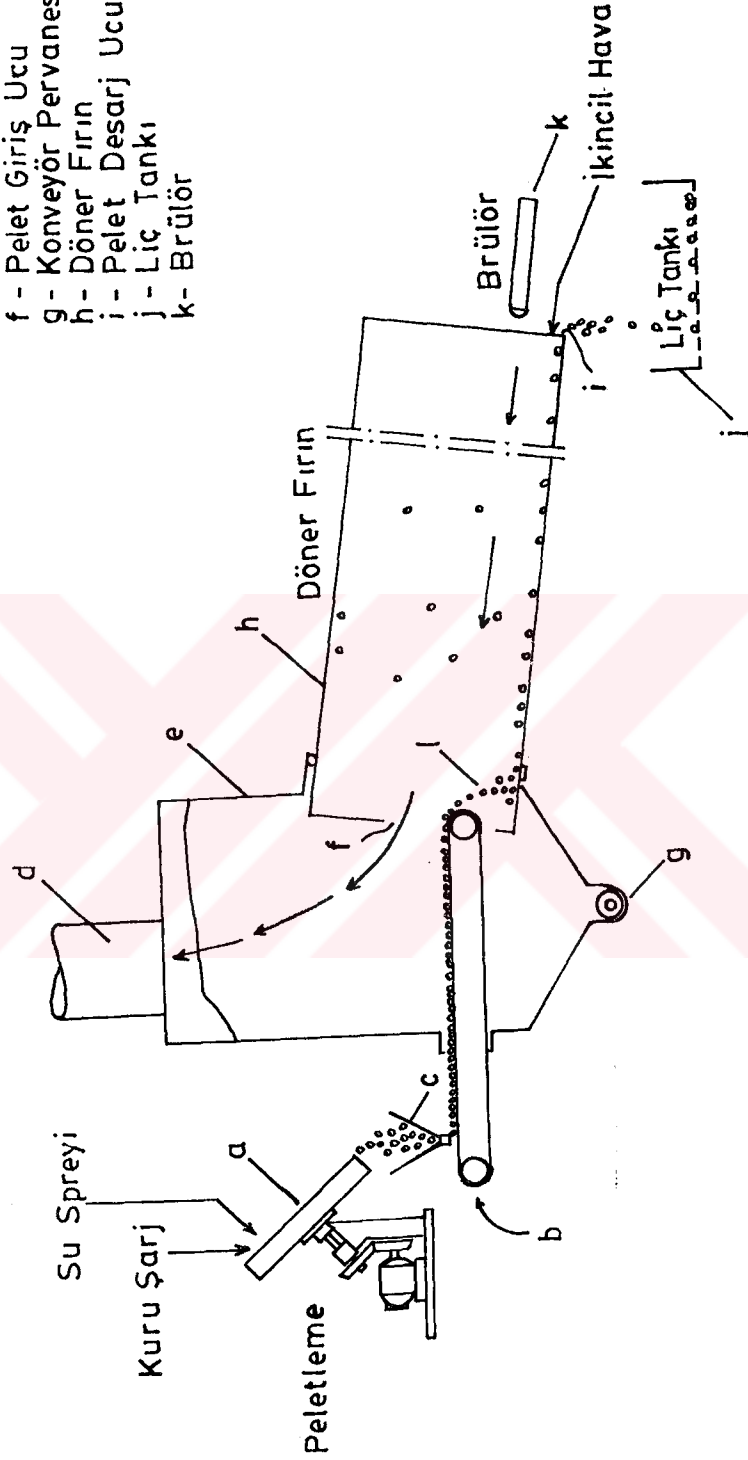
Kromitin soda külü ile kavrulması, karışım olarak hazırlanan şarj malzemesinin fırına yüklenmeden önce peletlenmesi, krom kazanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Peletleme ile krom kazanımı, peletlenmemiş kavurma karışımına nazaran, >%20 artmaktadır[37].

3.3.1 Döner Fırında Kavurma İşlemi

Döner fırınlar, kavrulacak ürünün bir uçtan beslendiği, kavrulan ürünün diğer uçtan çıktığı, ısıtılan ve belirli ekseninde dönen fırınlardır. Tipik olarak 2.1-3.3 m (veya daha fazla olabilir) çaplarında, 18-75 m uzunluklarındadır. 3-6° lik bir eğime sahiptir ve dönme hızı 0.7-1.5 devir/dakika dır. Fırına 2-15 ton karışım/saat şarj etme imkanı vardır. Bu fırınlar sıvı yakıtla, pulvarize kömürle ve ikincil hava kullanılarak ısıtılır. Kavurma sıcaklığı bir radyasyon pirometre kullanılarak kontrol edilir. Şarjın fırında kalış süresi 1-4 saat arasındadır. Şekil 3.2, bir döner fırını şematik olarak göstermektedir.

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

- a- Peletleme Makinası
 b- Konveyör
 c- Pelet Hunisi
 d- Baca
 e- Toz Odası
 f- Pelet Giriş Ucu
 g- Konveyör Pervanesi
 h- Döner Fırın
 i- Pelet Desarj Ucu
 j- Liç Tankı
 k- Brülör



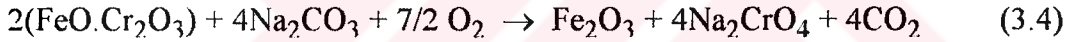
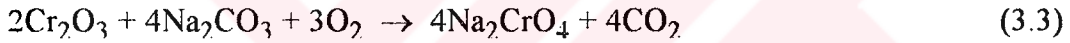
Şekil 3.2 Döner tipte kavurma fırını [38].

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

Geleneksel kavurma prosesinin yapıldığı bir diğer fırın tipi de "annular" denilen halka şeklindeki fırınlardır. Bu fırınlar zeminde sabit halde olup, fırın içinde geliştirilmiş ayrı bir düzeneikle şarjın kavrulması sağlanmaktadır[39]. Geleneksel prosesin temel prensibi bizler için önemli olduğundan, burada sadece döner fırında yapılan kavurma işlemi daha geniş şekilde ele alınmıştır.

Kavurma operasyonu oksitleyici bir atmosferde 1100-1150 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Soda külü, cevherdeki krom ile reaksiyona girer ve suda çözünen tuzlar oluşur[38].

Kromit ile soda külü arasındaki reaksiyon, aşağıdaki denklemlerle sunulabilir;



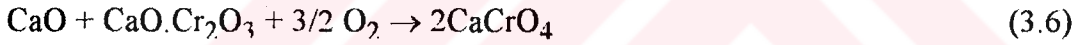
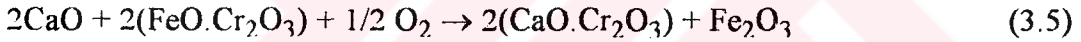
Yukarıdaki denklemlerden hesaplanan reaktanların oran değerleri ancak kullanılan komponentler saf ise gerçektir. Kromit cevheri ilaveten demir oksit, alümina, silisyum dioksit ve magnezyum oksit de içermektedir. Gerçekte kromit cevherindeki empüriteler birkaç farklı şekilde kavurma operasyonuna etki edebilirler. Empüriteler seyreltici olarak hareket etmelerine ilaveten, soda külünün harcanmasına, kalsinenin ergitilebilmesine, oksidasyonun hızına ve kromatin ekstraksiyonuna etki ederler. Silisyum dioksit en çok göz önüne alınması gereken empüritedir, zira alkali tüketimini azaltır, karışımın füzyon sıcaklığını düşürür. Demir oksitler de füzyon sıcaklığını düşürür ve kavurma hızını yavaşlatır. Alümina bazen arzu edilen bir empürite olarak anılır ve karışıma boksit formunda ilavesi önerilmektedir. Magnezyum oksit, kimyasal olarak inertsdir ve kavurma sıcaklığında ergimez ve bazen dolomit formunda ilave edilir.

Kavurma reaksiyonu için gereken soda külü miktarının, teorik değerden farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca kromit cevheri ve soda külünü stokiometrik oranlarına göre hazırlanan bir şarj, daha yüksek bir sıcaklıkta ergimeye eğilimlidir. Bu durumu önlemek için birkaç uygulama önerilmiştir. Bunlardan biri, ilk

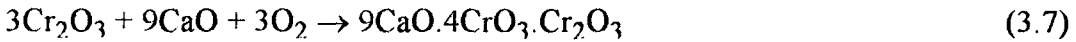
kavurmada bir kısım soda külü kullanmak ve takibinde çözünen sodyum tuzlarını almak için yapılan liç işlemiyle oluşan atık kısmın, soda külü ile ikinci kavurmada kullanılması olayıdır. Hatta üçüncü bir kavurma kademesi de önerilmektedir. Ancak bu işlem, üretim maliyeti ve operasyon zorlukları açısından pek dikkate değer değildir[34].

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

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



Bu reaksiyonlara göre kromitteki demir-II önce kolaylıkla demir-III'e yükseltgenmekte, daha sonra kromun yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Ayrıca bu denklemlere göre oluşan CaCrO₄ yerine kromatokromitin oluşabileceği literatürde belirtilmektedir.



Yukarıdaki reaksiyonlara göre oluşan ürünler de Na₂CO₃ ile temas halinde Na₂CrO₄ a dönüşmektedir. Ancak eşdeğer miktarlardan fazla kireç taşının kullanılması halinde dönüşümde meydana gelen düşüş, ana reaktif olan Na₂CO₃ ın seyrelmesine bağlanabilir[40].

2) Fiziksel rol: Kütlenin füzyonunu önleyerek karışımın gözenekli kalmasını sağlar ve oksijenin tane içlerine kadar ilerlemesine(difüzyonuna) yardımcı olur. Kısaca porozite yapısı sağlar[40-43].

CaO miktarı, cevherin alümina içeriğinin çözünmesinde önem kazanır ve aluminayı kalsiyum alüminat bileşikleri olarak bağlar. Ayrıca karışımda seyreltici olarak da kullanılır. Ancak, CaO in fazla miktarlardaki kullanımı, kromla suda çözünmeyen kalsiyum kromatlar oluşmasına ve bu bileşiklerin çevre kirlenmesine sebep olmaktadır.

Devirdaim olan liç atığı seyreltici olarak daha ekonomiktir. Kavurma kademesinde çalışılan CaO miktarını önemli miktarda azaltır, böylece fırındaki kavrulacak karışımın fiziksel karakteristiklerini geliştirerek ve soda külü kullanımını azaltarak malzeme maliyetini düşürür. Ayrıca, bu azalan CaO girdisi, filtrasyon kademesinde çözünmeyen kalsiyum kromat olarak, kromat kaybını azaltır.

Kavurmadaki teknik gelişmeler besleme(şarj) karışımının peletlenmesini ve kavrulacak cevherin ön oksidasyonunu içermektedir. Toz halindeki karışımların aksine, pelet formu, toz oluşum problemlerini azaltır. Ayrıca fırın duvarlarında halka şeklindeki yapışkan kütle oluşumlarını azaltır ve geniş "lump" oluşumunu önler. İlave olarak karışım içindeki ingredientlerin segregasyonunu azaltır ve daha yüksek fırın şarjları ile daha iyi ısı transferini sağlar. Kromit cevherine ön oksidasyon uygulanarak, cevherde bulunan ferro demirin %40-60 ı ferrik hale okside edilebilir ve füzyon ya da sinterleme işlemi olmaksızın kavurma işlemine dayanan pelet elde edilir. Bu durumda oksidasyon hızı, artan fırın kapasitesi nedeni ile artar[44,45].

3.3.2 Liç İşlemi

Döner fırından gelen kavrulmuş ürün, sıcak su ile liç işlemine tabi tutulur. Bu kademedен sodyum kromat çözeltisi ve eğer CaO de kullanılmış ise hidratlı kalsiyum bileşikleri elde edilir. Kalsiyum kromat mevcudiyeti de söz konusudur ve bu mevcudiyetler liç prosesini önemli şekilde geciktirirler.

Liç kademesinin sonucu olarak, sodyum kromat, sodyum alüminat, sodyum vanadat ve diğer tuzlarla birlikte çözünmez atık da içeren bir ana sıvı (çözelti) elde edilmektedir. Çözünmeyen atık kısmı uzaklaştırılabilir ve kavurma prosesinde tekrar kullanılabilir. Kavurma prosesinden gelen ana sıvının pH değeri 11 ile 12.5 arasındadır[34].

Shaffer ve arkadaşları, döner fırından gelen kavrulmuş ürünü, çamurumsu bir yapı elde etmek ve çözünen tuzları çözmek için yaklaşık eşit hacimde su ile karıştırmış ve akabinde bir hidroklon ya da benzeri bir cihaz kullanarak iki parçaya ayırmışlardır. Bu iki parçanın ilk bölümünde yaklaşık 75 µm den daha küçük boyuta sahip partiküllerden oluşmuş bir karışım, ikinci bölümünde ise daha kaba taneler mevcuttur. Kaba taneli karışımın içinde, ince taneli karışımın içine oranla daha fazla reaksiyona girmemiş kromit cevheri olduğu tespit edilmiştir. Kaba taneli bir yapıya sahip bu karışım kavurma kademesine geri şarj edilerek değerlendirilebileceği ifade edilmiştir[46].

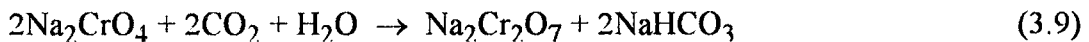
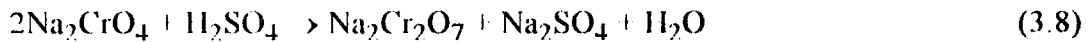
3.3.3 Çözelti Temizleme ve Kristalizasyon

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

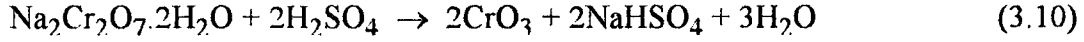
Kavurma kademesinde etkin miktarda CaO kullanıldığı zaman liç kademesinden gelen çözeltide aluminat, vanadat ve silikatlar içermez ve saflaştırma işlemi ihmal edilebilir.

Nötral sıvı, kristalizasyon işleminde, kuruluğa kadar buharlaştırılır veya teknik mertebedeki sodyum kromatı ya da sodyum kromat tetrahidratı vermesi için kristalize edilir. Yüksek saflıktaki sodyum kromat, ancak saflaştırılmış yani empüritelerinden temizlenmiş sodyum dikromattan elde edilmelidir.

Sodyum kromattan sodyum dikromat üretmek için çözelti ilk önce buharlaştırılarak konsantre edilir (%40-45 Na₂CrO₄) ve akabinde asitlendirilir. Dikromat üretimi ya sülfürik asit ilavesiyle ya da basınç altında CO₂ yardımıyla gerçekleştirilir.



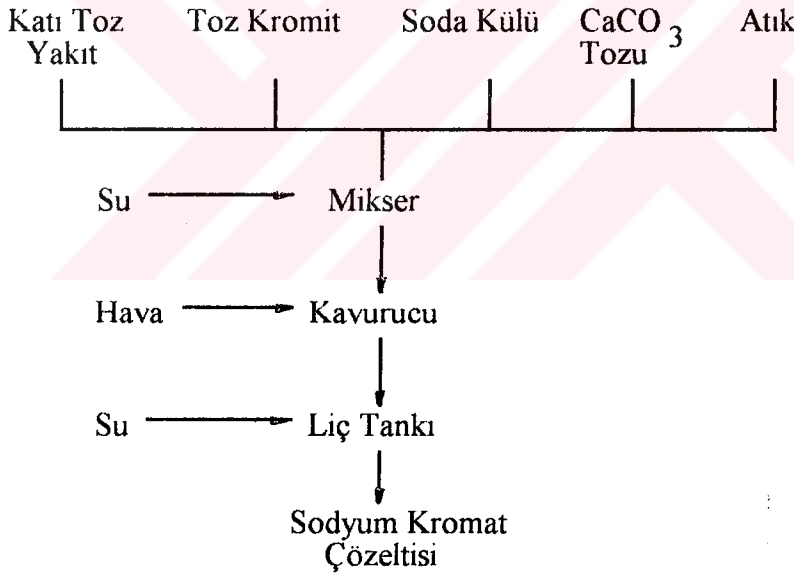
Kromik asit (CrO₃) üretiminde, iki proses hali hazırda kullanımdadır. Geleneksel, diğer bir deyişle "kuru" proseste sodyum dikromat dihidrat, iki sıvı tabakası oluşturmak için sülfürik asit ile birlikte 197°C ye ısıtılır. Bu iki tabakadan hafif olanı ergimiş bisülfat ve ağır tabaka, ergimiş kromik asittir[34].



"Yaş" proste, sulu sodyum dikromat çözeltisi, yaklaşık 50-75°C civarlarında sülfürik asit ile reaksiyona sokulur. Bisülfat ve bir miktar sülfürik asit içeren kromik asit kristalleri, bu reaksiyon karışımından çöktürülür ve filtrasyon ile uzaklaştırılır. Daha sonra bu kristaller iki tabaka oluşturmak için (yukarıdaki tabaka bisülfat, aşağıdaki kromik asit) 190-200°C civarında ergitilmektedir[47].

3.4 RRL (Regional Research Laboratory-India) PROSESİ

Ray ve arkadaşları, geleneksel olmayan bir başka yöntem kullanarak ekonomik bir sodyum dikromat üretim prosesi geliştirmişlerdir. RRL kavurma prosesi adını verdikleri bu işlemde, toz halindeki kromit, soda külü, CaCO_3 ve katı yakıt su ile karıştırılıp bir kazan tipi kavurucuda kavrulmaktadır.



Şekil 3.3 RRL (Regional Research Laboratory) prosesinin akım şeması[48].

Bir hava emici vasıtası ile havanın karışım içinden geçirilmesinden sonra kavurucudaki şarjın üst yüzeyi katı, gaz ya da sıvı yakıt yardımı ile tutuşturulmaktadır. Arzu edilen sıcaklık, karışımında bulunan katı yakıtın kendi kendine yanmasıyla temin edilir. Yanma zonu (bölgesi) aşağıya doğru hareket eder ve reaksiyon 15-20 dk da tamamlanmaktadır. Kavrulan kütle, kavurucudan alınıp

çözelti halinde sodyum kromat elde etmek için su ile liç edilmektedir. RRL kavurma prosesinin genel akım şeması Şekil 3.3 de verilmiştir[48,49].

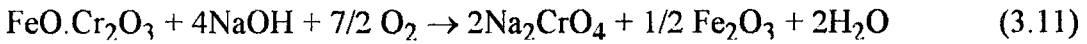
3.5 ALKALİ FÜZYON YÖNTEMİ İLE KROMAT ÜRETİMİ

Geleneksel proses, kromit konsantresinin döner bir fırında, 1100-1150°C de Na_2CO_3 ve CaO ile oksitleyici kavurmasını ihtiva etmektedir. Reaksiyon karışımı katı faz halinde bulunduğundan dolayı reaktanlar kontrol edilebilmektedir. Kromit konsantreleri aşırı miktarda silis içerdiklerinde bu metotta bazı problemler ortaya çıkmaktadır. SiO_2 , fırın içerisinde Na_2CO_3 ile birlikte yapışkan ürünler oluşturmakta ve kromat üretimi operasyonuna engel olmaktadır. Konsantrelerdeki yüksek alüminyum içerikleride Na_2CO_3 ın fazla tüketilmesine sebep olmaktadır.

Kromit konsantrelerinden alkali füzyon yöntemi ile krom kimyasalları (sodyum kromat) üretimi ile ilgili basitleştirilmiş akım şeması Şekil 3.4 de verilmiştir. Prosedür kısaca kromit konsantresinin oksitleyici şartlar altında ve 550-650°C de ergimiş NaOH ile reaksiyonunu ihtiva etmektedir[50-52].

3.5.1 Alkali Füzyon Kademesi

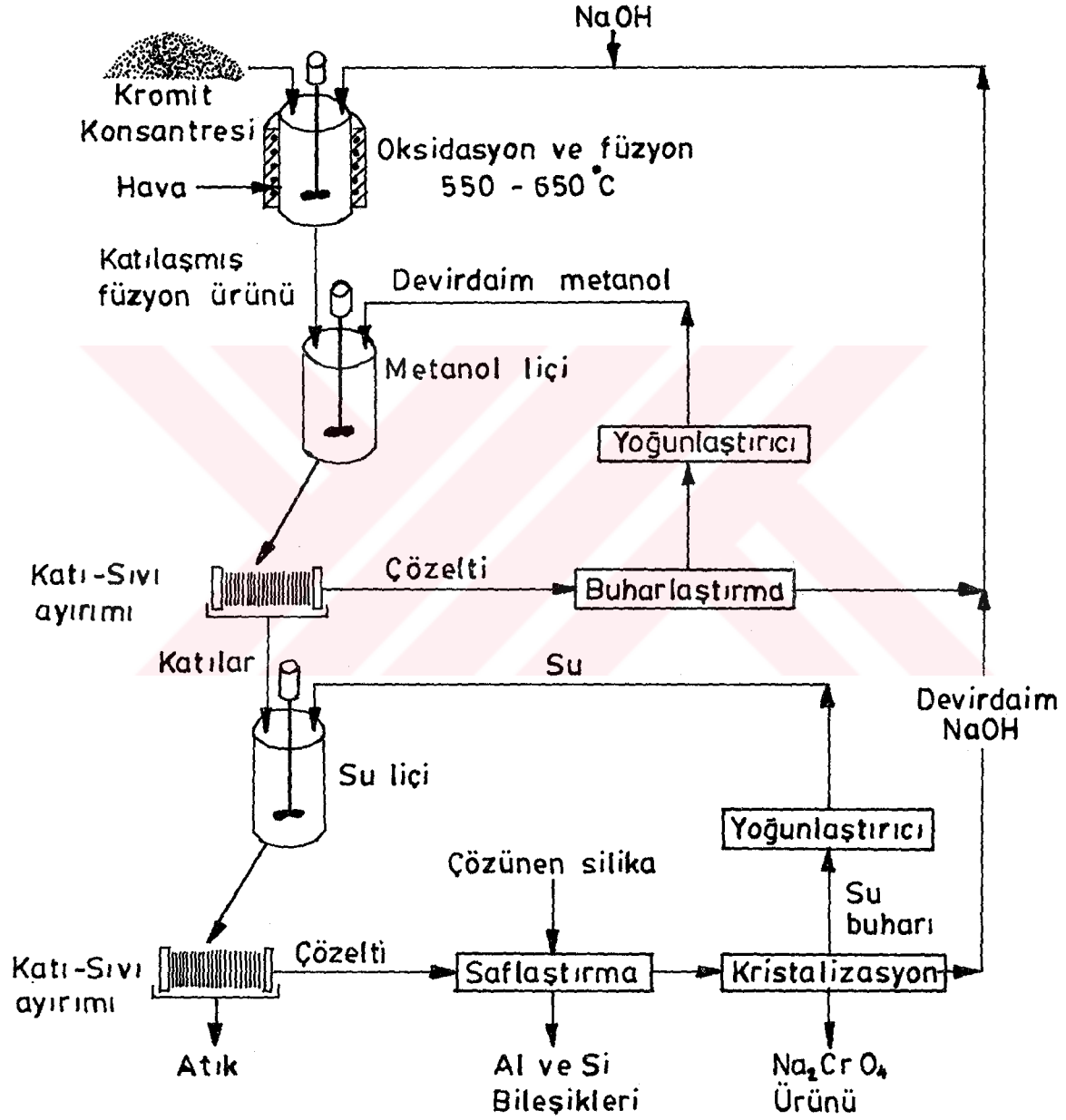
Kromitin NaOH ile 550-650°C de gerçekleştirdiği füzyon reaksiyonunun genel reaksiyonu;



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

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

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



Şekil 3.4 Alkali füzyon prosesinin basit akım şeması[51]

Hundley ve arkadaşları, -65 mesh tane boyutunda çalışmışlar ve füzyon reaksiyonu kademesini, atritör tipi karıştırıcının kullanıldığı reaktörlerde (potalarda) gerçekleştirmişlerdir. Atritör tipi karıştırıcı kullanımının temel amacı, reaksiyon esnasında kromit partikülünün yüzeyinde oluşan ürünün parçalanmasını sağlamak içindir[50]. Ancak -200 mesh tane boyutu (74 μm) kullanımında bu problem büyük ölçüde önemini kaybetmektedir.

Aguayo ve Ahumada, çalışmalarında 177 μm tane boyutunda (-80 mesh) %96.63, 105 μm tane boyutunda (-140 mesh) %96.85 ve 74 μm tane boyutunda da %96.63 kromata dönüşüm verimi elde etmişlerdir[53].

Aguayo ve Ahumada, füzyon reaksiyonu kademesinde hava kullanımının yanısıra direkt oksijen gönderilmesi çalışması da yapmışlar ve 45 dakikalık füzyon süresi sonunda %96.1 lik verim elde etmişlerdir[53].

Benzeri bir alkali füzyon çalışması Japonya'da yapılmış, ancak ortama hava gönderme yerine, oksitleyici ortam da sağlayan sodyum nitrat kullanılmıştır. Ancak krom oksidasyon derecesi üzerinde atmosferin etkisi de incelenmiştir. Hava gönderilmesi ile %93,5 luk oksidasyon sağlarlarken oksijen gönderiminde %93,7 lik bir oksidasyon derecesi sağlamışlardır. Bu verileri 1 saatlik çalışmalarda elde etmişlerdir[54,55].

Orhan ve arkadaşlarının Etibank Antalya Ferrokrom Tesisleri'nden temin ettikleri kromit konsantresiyle yaptıkları benzeri bir alkali füzyon çalışmasında, %99.3 verimle sodyum kromata dönüşüm sağlanmıştır. Çalışmalarında stokiometrik miktarın 4 katı NaOH kullandıkları, 650°C füzyon sıcaklığı ve 5 saatlik füzyon süresi optimum koşullar olarak ortaya konulmuştur. Ancak füzyon süresinin kısaltılabilmesi için, ortama verilen havanın karışım içinde iyice yayınarak gerçekleştirilmesi gerektiği de belirtilmiştir[56].

3.5.2 Metanol Liçi Kademesi

Füzyon reaksiyonu kademesinden gelen ürün, katı hale getirildikten sonra parçalanıp öğütülür, akabinde metanol ile liç edilir. Metanol liçi kademesinin amacı, füzyon reaksiyonunda kullanılan fazla miktardaki NaOH in serbest halde kalanını (reaksiyona girmemiş kısmını) geri kazanmaktır. Bu ayırma işlemi, NaOH ile Na_2CrO_4 in metanol içinde farklı çözünürlüklere sahip olmasından

yararlanılarak gerçekleştirilmektedir[50]. Örnek olarak Na_2CrO_4 ın %10 NaOH ihtiva eden metanol içindeki çözünürlüğü sadece %0.013 tür[57,58]. Daha sonra metanol çözeltisi buharlaştırılarak NaOH geri kazanılır ve füzyon kademesine ilave edilmektedir.

Aguayo ve Ahumada, metanol liçi kademesini %30 katı ile 50°C de ve 30 dakika süreyle gerçekleştirmiştir. Reaksiyona girmemiş NaOH'in (serbest NaOH olarak da ifade edilmektedir) geri kazanımı hakkında miktarsal bir ifade verilmemiştir[53].

Hundley ve arkadaşları, metanol liçi ve su liçi kademelerini Şekil 3.5 de verildiği düzende gerçekleştirmişlerdir. Burada da katı/sıvı oranı %30 katı olacak şekilde düzenlenmiş, metanol liçi 30 dakika ve su liçi 10 dakika süreyle yapılmıştır. Metanol liçi kademesinde kullanılan ve katılaşma sonrası öğütülen reaksiyon ürünü, -20+32 mesh tane boyutuna sahip haldedir.

Çalışmalarda kullanılan metanolün içerisinde maksimum %5 su mevcudiyetine izin verilebilir. Aksi takdirde Na_2CrO_4 kaybına sebebiyet verilir.

Hundley ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar göstermiştir ki, bu kademe esnasında reaksiyona girmemiş (serbest haldeki) NaOH in %84-94 ü geri kazanılabilir[51].

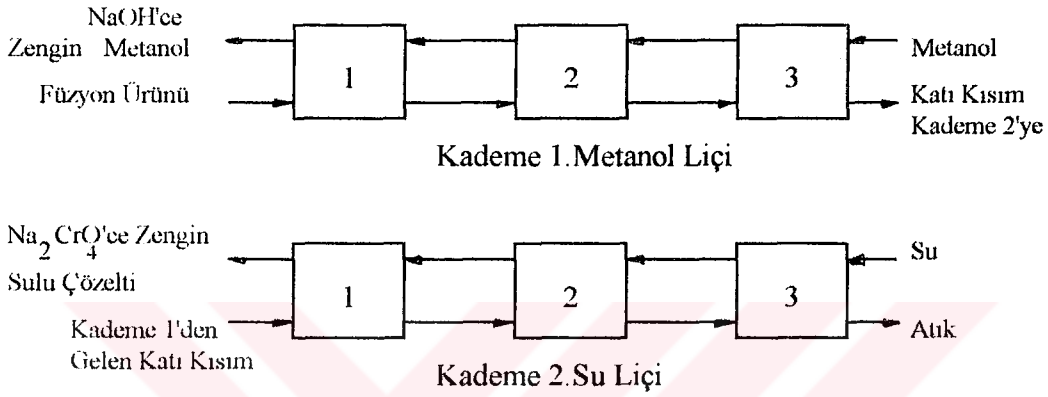
Kashiwase ve arkadaşları, yaptıkları metanol liçi çalışmasında, katı ürünün ağırlıkça 4 katı metanol kullanarak, 35°C de 1 saat süreli liç yapmışlar ve %88 e varan NaOH geri kazanımı elde etmişlerdir. 25°C deki çalışmalarında ise liç süresinin toplam süresi 1 saat olacak şekilde 3 kademeli tekrarlamışlar ve ilk kademedede %69.4, ikinci kademedede %14.9 ve son kademedede %0.02 NaOH kazanımı olmak üzere serbest haldeki NaOH'in toplam %84.3 nü geri kazanmışlardır. Metanolla ve su ile yaptıkları iki kademeli liç sonrasında, ilk kademedede serbest NaOH'in %89 u ve ikinci kademe olan su liçinde de geri kalan %11 i çözünür halde bulmuşlardır[57].

3.5.3 Su Liçi Kademesi

Metanol liçi kademesinden alınan katı kısım, daha sonra Na_2CrO_4 elde etmek için su ile liç edilmektedir. Bu kademeye gelen partiküller oldukça küçüktür zira metanolün NaOH i çözündürmesi esnasında partiküller bozunarak daha küçük hale

gelirler. Silis ve alüminyumlu bileşiklerde bu liç kademesi ile çözeltiye geçmektedirler[51].

Aguaya ve Ahumada, su liç kademesini %30 katı ile 90°C de 10 dk süre ile gerçekleştirmişler ancak sodyum kromatın suda çözünmesi ile ilgili herhangi bir miktarsal ifade sunmamışlardır[53].



Şekil 3.5 Hundley ve arkadaşlarının uyguladığı birleşik metanol ve su liç kademeleri[51].

3.5.4 Çözelti Temizleme Kademesi

Füzyon reaksiyonu sonrası yapılan iki kademeli liç işleminden elde edilen ana çözeltideki çözünmüş temel empüriteler, alüminyum ve silisyumdur. +2 değerlikli demir ise çözünür olmasına karşın hava ile teması sonucu okside olur ve çöker. Magnezyum da kromitteki temel empüritelerden biridir ancak herhangi bir çözünürlük göstermez. Alüminyum ekstraksiyonu da krom ekstraksiyonu gibi aynı yolu takip etmektedir. Bunun sebebinin, alüminyumun kromit latisinde kromun yerini aldığı ve aynı şekilde NaOH ile reaksiyona girdiği belirtilmektedir. Silisyum ekstraksiyonunun daha rastgele olduğu ifade edilmektedir. 550°C deki silisyum ekstraksiyonu, 650°C deki çalışmalardan daha yüksek ekstraksiyonlar vermekte olduğu ifade edilmiş ve bunun sebebinin daha uzun reaksiyon süreleri ve daha yüksek sıcaklıklardaki bu düşük ekstraksiyonların, yüksek moleküler ağırlığa sahip çözünmeyen metal silikatların oluşumuna bağlanmıştı. Ayrıca füzyon reaksiyonu kademesindeki artan NaOH/Kromit oranlarının genellikle daha yüksek silisyum ekstraksiyonlarına sebebiyet verdiği ifade edilmektedir.

Liç işlemleri sonrası ana çözeltide bulunan toplam Al içeriği, kromitteki miktarın %32-71 i arasında değişmektedir. Çözeltilerdeki toplam Si içeriği ise kromitteki Si içeriğinin %1,6-13 ü arasındadır.

Sodyum kromat içeren çözeltideki silis ve alüminyumlu bileşikler gidermek amacıyla çözünen silika bileşiği (özellikle cam suyu, Na_2SiO_3) çözeltiye katılarak Si-Al oranı ayarlanır ve NaAlSiO_4 oluşturularak çözeltiden çöktürülmektedir. Bu kademeye çözelti temizleme kademesi denilmektedir. Bu kademedeki işlem, çözelti içerisine CO_2 gazının gönderilmesi ile de yapılmaktadır. Bu sayede alüminyum ve silisyum bileşikler çöktürülmesi sağlanmaktadır.

Hundley ve arkadaşları, sulu çözeltiye silika bileşiği ilave ettikten sonra, çözeltiyi $70-90^\circ\text{C}$ de 30dk-2 saat süreyle ön ısıtmaya tabi tutmuşlar, akabinde çözeltiyi 30-60 dk süreyle kaynatmışlardır[50,51].

3.5.5 Kristalizasyon Kademesi

Nihai sıvı (ana çözelti de denilmektedir) son kademedeki buharlaştırma-kristalizasyon kademesinden geçirilerek Na_2CrO_4 kristalleri elde edilmektedir. Bu ürün, temel bir endüstriyel kimyasalıdır ve ticari kullanımdaki diğer krom bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır.

Hundley ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ana sıvı kristalizöre yüklenmiş ve operasyon, 90°C de kaynama sıcaklığı veren 27 mmHg lık bir vakum altında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında 11,6 litrelik toplam besleme çözeltisi kristalizörde işlenmiş ve 2,84 kg kristal üretilmiştir. Kristallerin ortalama boyutunun 42 mesh olduğu ifade edilmiştir[51].

BÖLÜM 4

HETEROJEN REAKSİYONLARIN KİNETİĞİ

4.1 GİRİŞ

Heterojen reaksiyonlar, reaktanların yani reaksiyona giren maddelerin farklı fazda (katı, sıvı ya da gaz) oldukları durumda meydana gelmektedir. Heterojen sistemlerde reaksiyon bir faz sınırında meydana gelir ve tüm proses en az üç temel kademeyi ihtiva etmektedir;

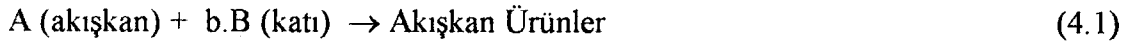
1. Reaktanların faz sınırına taşınması,
2. Faz sınırında reaksiyon,
3. Ürünlerin faz sınırından uzaklaşması[59-62].

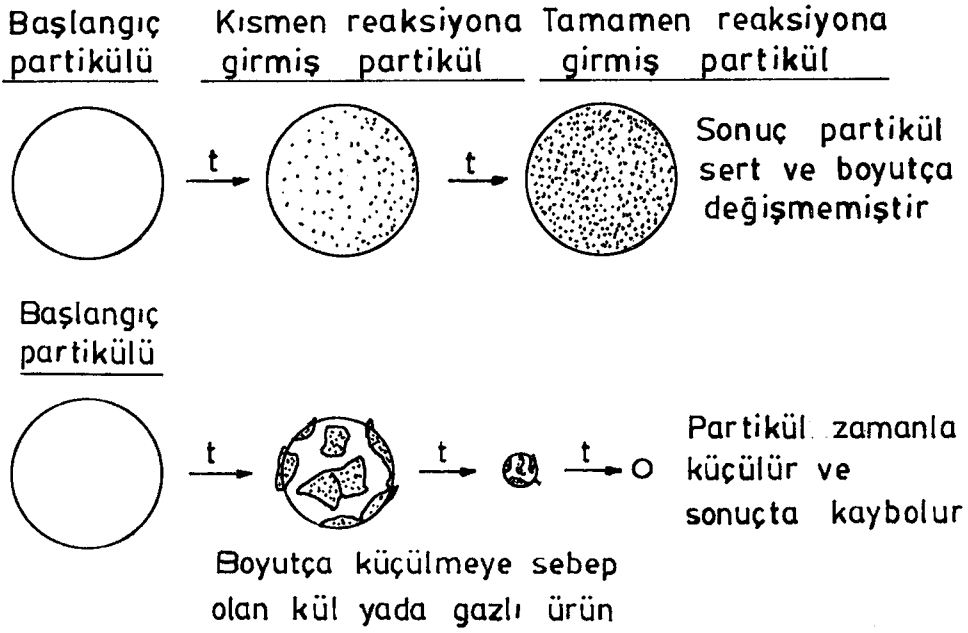
Bu kademelerin kinetik hızlarının diğer kademelerden daha hızlı ya da daha yavaş olmasına bağlı olarak heterojen reaksiyonlar iki genel sınıfa ayrılmaktadır;

1. Taşınım hız kontrollü
2. Faz sınırında reaksiyon hız kontrollü[63,64].

4.2 AKIŞKAN-KATI PARTİKÜL REAKSİYONLARI

Bir akışkanın (gaz ya da sıvı) katı ile reaksiyona girdiği heterojen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde verilebilir;





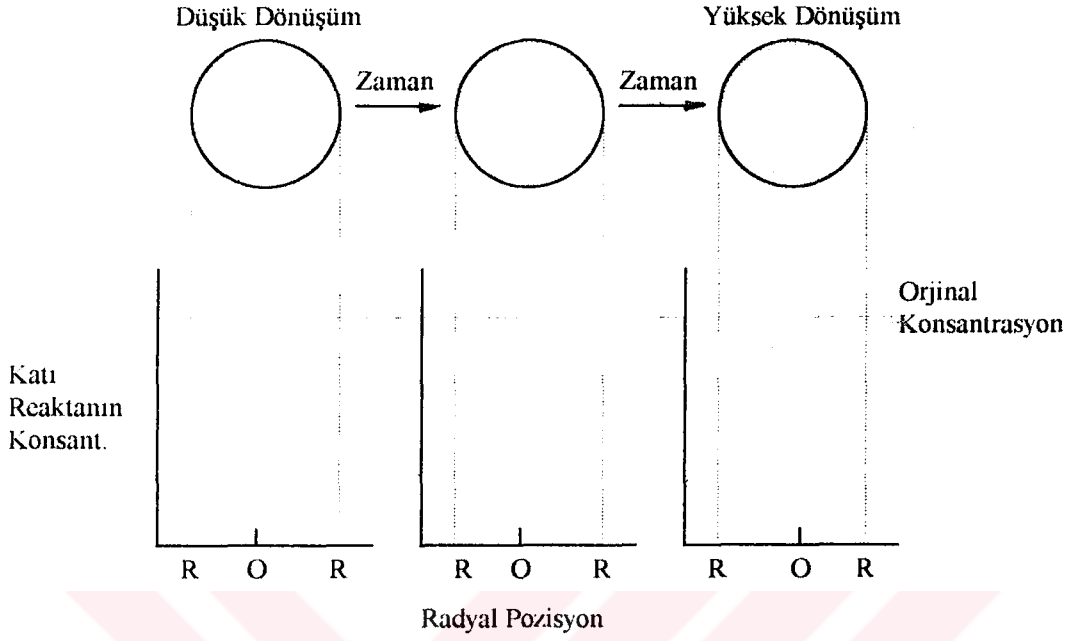
Şekil 4.1 Reaksiyona girmiş partiküllerin farklı davranış türleri[63].

4.2.1 Model Seçimi

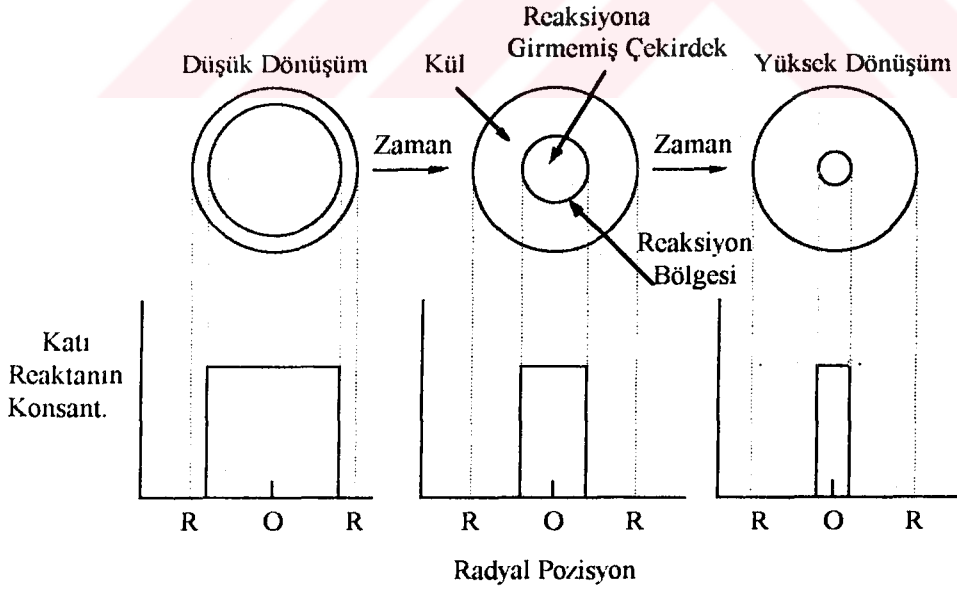
Bir akışkan madde ile çevrili partiküllerin katalitik olmayan reaksiyonu için iki basit idealize edilmiş model göz önüne alınır: İlerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modeli.

İlerleyen dönüşüm modelinde, reaktan gazın (ya da sıvının) partikül içerisindeki farklı bölgelerde farklı hızlarda reaksiyon verdiği tasavvur edilmektedir. Böylece katı reaktan Şekil 4.2 de gösterilen partiküldeki gibi sürekli bir dönüşüme uğrar.

Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde reaksiyon, başlangıçta partikülün dıştaki tabakasındadır. Daha sonra reaksiyon bölgesi katının iç kısmına hareket etmektedir ve arkasında tamamen dönüşmüş malzeme ile bir inert katı bırakmaktadır. Burada buna "kül" denilmektedir. Böylece herhangi bir zamanda Şekil 4.3 de gösterildiği gibi reaksiyon esnasında boyutça küçülen malzemenin reaksiyona girmemiş çekirdeği var olmaktadır.



Şekil 4.2 Katı partikülün ilerleyen dönüşüm modeli[63].



Şekil 4.3 Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli[63].

Kısmen reaksiyona girmiş partiküllerin kesidi incelendiğinde, genelde bir kül tabakası ile çevrili reaksiyona girmemiş katı malzeme bulunmaktadır. Bu reaksiyona girmemiş çekirdeğin sınırı daima modellerde tarif edildiği gibi keskin bir şekilde olmayabilir. Bununla beraber reaksiyona girmemiş çekirdek modeli, ilerleyen dönüşüm modelinden daha fazla gerçek partiküle yaklaşmaktadır.

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli, geniş miktardaki durum için gerçeği daha makul bir şekilde verdiğinden dolayı, burada bu modelin kinetik denklemleri sunulmaktadır. Bu işlem yapılırken kolaylık olması açısından akışkan maddeyi gaz olarak alınmıştır[63].

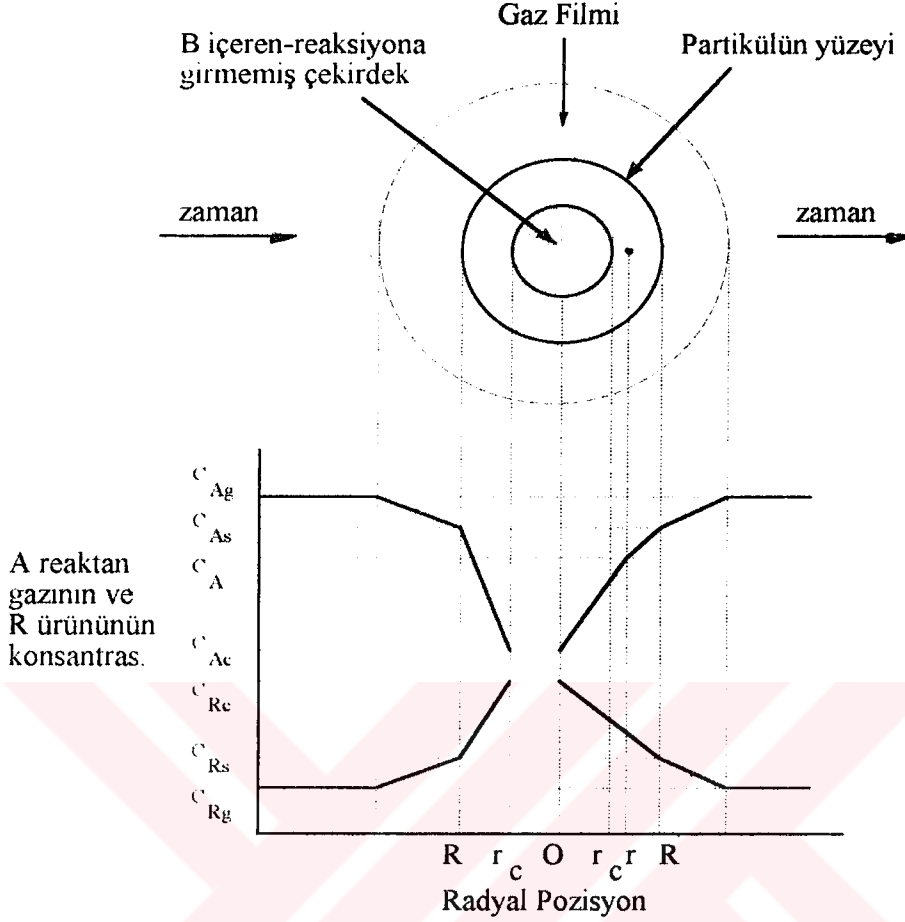
4.2.2. Değişmeyen Boyuttaki Küresel Partiküller İçin Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

Bu model, reaksiyon esnasında meydana gelen beş kademeyi varsayan Yagi ve Kunii tarafından ilk defa geliştirilmiştir (Şekil 4.4).

- Kademe 1. A gaz reaktanının partikülü çevreleyen film tabakasından katı yüzeyine taşınımı,
- Kademe 2. A'nın kül içerisinde reaksiyona girmemiş çekirdeğe taşınımı ve nüfuzu,
- Kademe 3. Reaksiyon yüzeyinde A gazının katı ile reaksiyonu,
- Kademe 4. Gazlı ürünlerin kül içerisinde katının dış yüzeyine geri taşınımı,
- Kademe 5. Gazlı ürünlerin gaz filmi içerisinde akışkanın ana kütesine geri taşınımı[59,62,63].

Bu kademelerin bir kısmı bazı durumlarda oluşmamaktadır. Örneğin hiç gazlı ürün oluşmazsa ya da reaksiyon dönüşümsüz (irreversible) ise kademe 4 ve 5, reaksiyonun direncine direkt olarak etki etmemektedir.

Burada Denklem 4.1, 4.2 ve 4.3 ile verilen (kademe 4 ve 5 uygulanmaz) basit dönüşümsüz reaksiyonlar için dönüşüm denklemleri geliştirilecektir. Kademe 1, 2 ve 3'ün hızı kontrol eden kademe olan küresel partiküllerle başlanacaktır[63].



Şekil 4.4 Değişmeyen boyuttaki partikülün olduğu $A(g)+bB(s) \rightarrow rR(g)+sS(s)$ reaksiyonu için reaktan ve ürünlerin konsantrasyonlarının temsili[63].

4.2.2.1 Gaz filmi içindeki taşınım kontrollü

Gaz filmi direnci kontrol ettiği zamanki A reaktan gazın konsantrasyon profili Şekil 4.5 de gösterildiği gibidir. Bu şekilden de görülmektedir ki yüzeyde hiçbir reaktan bulunmamaktadır. Bu durumda konsantrasyon itici gücü, $C_{Ag}-C_{As}$, partikülün reaksiyonu esnasında tüm zamanda sabittir. Mevcut yüzeye uyarlanan kinetik denklemlerini çıkarmak için uygun olduğundan, bir partikülün değişmemiş dış yüzeyi, S_{ex} , üzerine odaklanınız. $dN_B=b.dN_A$ olan Denklem 4.1, 4.2 ve 4.3 ün stokiometrisinden hareketle aşağıdaki denklem yazılır;

$$-\frac{1}{S_{ex}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = b \cdot k_g \cdot (C_{Ag} - C_{As}) \quad (4.4a)$$

$$= b \cdot k_g \cdot C_{Ag} = \text{sabit} \quad (4.4b)$$

Burada;

N_B : Katı B maddesinin miktarı

N_A : Akışkan A maddesinin miktarı

t : Zaman

R : Partikül çapı

k_g : Reaksiyon hızı

C_{Ag} : Akışkan maddenin konsantrasyonu

C_{As} : Akışkan maddenin partikül yüzeyindeki konsantrasyonu

b : Katı B maddesinin reaksiyondaki stokiometrik katsayısı

Bir partiküldeki mevcut B'nin miktarı,

$$N_B = \rho_B \cdot V = \left(\frac{\text{mol. B}}{\text{cm}^3 \cdot \text{katı}} \right) (\text{cm}^3 \cdot \text{katı}) \quad (4.5)$$

Burada;

V : Partikülün hacmi

ρ_B : Katı B maddesinin molar yoğunluğu

Katı reaktanın dN_B molünün ya da akışkan reaktanın bdN_A molünün tükenmesi ile beraber reaksiyona girmemiş çekirdeğin hacmindeki ya da çapındaki azalma aşağıdaki gibi verilebilir,

$$-dN_B = -b \cdot dN_A = -\rho_B \cdot dV = -\rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \cdot \rho_B \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (4.6)$$

Burada;

r_c : Partikülün reaksiyona girmemiş çekirdeğinin çapı

Denklem 4.6, denklem 4.4a ya yerleştirilirse, reaksiyona girmemiş çekirdeğin küçülen çapına bağlı reaksiyon hızı,

$$-\frac{1}{S_{ex}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B \cdot r_c^2}{R^2} \cdot \frac{dr_c}{dt} = b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \quad (4.7)$$

Burada;

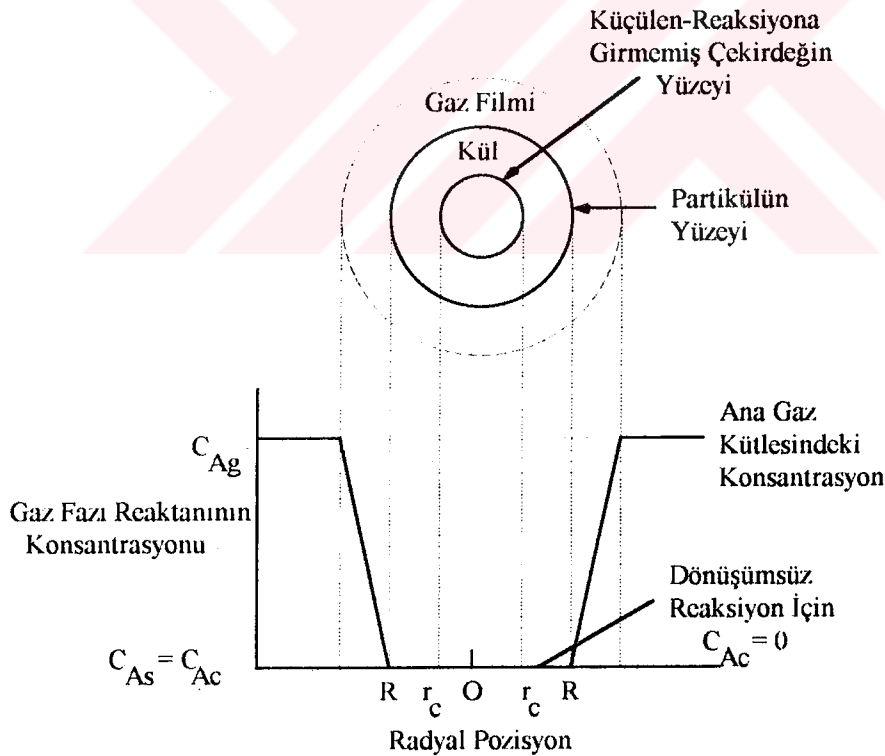
k_g : Akışkan ile partikül arasındaki kütle transfer katsayısıdır.

S_{ex} : Partikülün yüzey alanı

Yeniden düzenleyerek ve integre ederek reaksiyona girmemiş çekirdeğin zamanla nasıl küçüldüğünü bulabiliriz.

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \cdot \int_R^{r_c} r_c^2 \cdot dr_c = b \cdot k_g \cdot C_{Ag} \cdot \int_0^t dt \quad (4.8a)$$

$$t = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (4.8b)$$



Şekil 4.5 Gaz filmi içindeki difüzyonun kontrol direnci olduğu zaman reaksiyona giren bir partikülün temsili[63].

Daha sonra denklem 4.8b de $r_c=0$ kabul edilerek,

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \quad (4.9)$$

Burada;

τ : Bir partikülün tüm reaksiyonu için gereken zaman

bulunur. Tüm dönüşüm için fraksiyonel zaman olarak reaksiyona girmemiş çekirdeğin çapı denklem 4.8b ve 4.9 kombine edilerek bulunabilir,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (4.10)$$

Bu ifade fraksiyonel dönüşüm cinsinden yazılabilir,

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{reaksiyona girmemiş çekirdeğin hacmi}}{\text{partikülün toplam hacmi}} \right) \quad (4.11a)$$

$$1 - X_B = \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (4.11b)$$

Bu durumda,

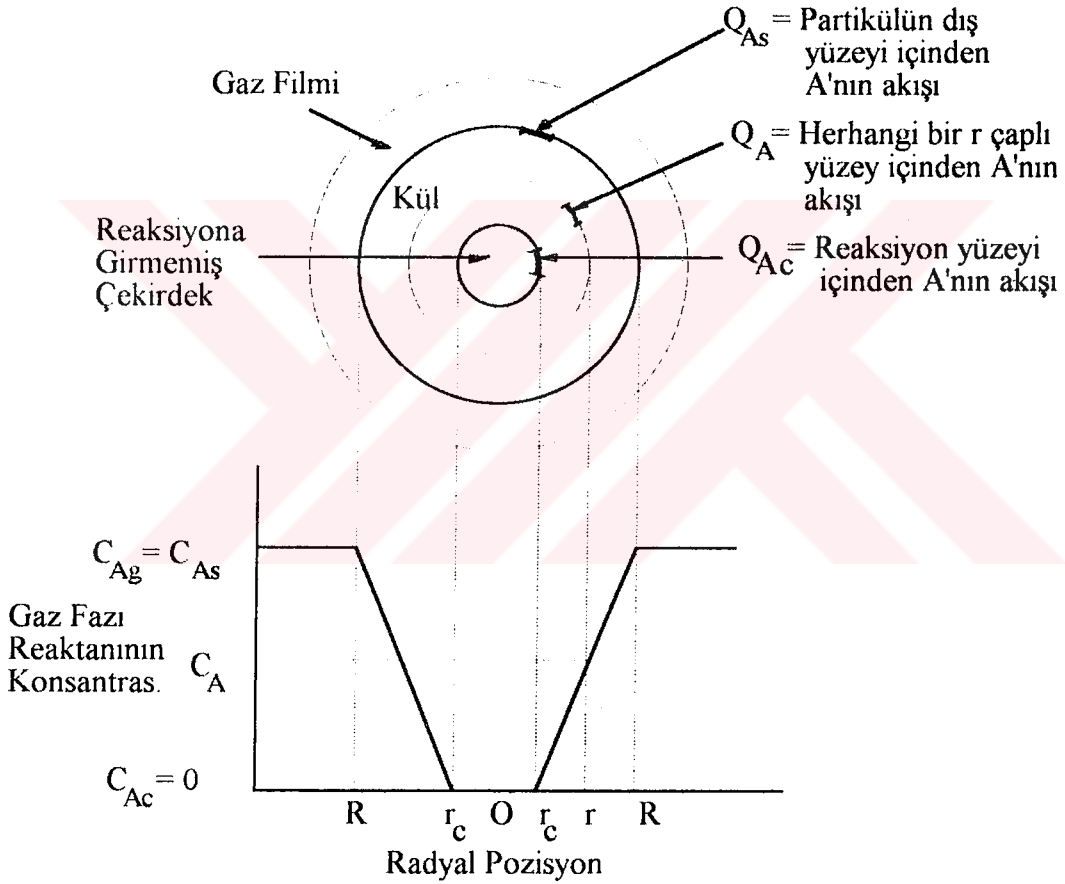
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B \quad (4.12)$$

Burada;

X_B : Katı B maddesinin fraksiyonel dönüşüm miktarı

4.2.2.2 Kül tabakası içindeki taşınım kontrollü

Şekil 4.6, kül içindeki taşınım karşı direncin reaksiyon hızını kontrol ettiği durumu simgelemektedir. Film direnci için denklem 4.8b deki gibi zaman ile çap arasında bir denklem geliştirmek üzere iki kademeli bir analize ihtiyaç vardır. İlk olarak bu durum için akış(akma) ilişkisini yazarak tipik olarak kısmen reaksiyona girmiş bir partikülü inceleyelim. Daha sonra bu ilişkiyi bütün r_c değerleri için uygulayız, yani r_c 'yi R ve 0 arasında integre ederiz.



Şekil 4.6 Kül tabakasının kontrol kademesi olduğu durumda reaksiyona giren partikülün temsili[63].

Şekil 4.6 daki gibi kısmen reaksiyona girmiş bir partikülü ele alalım. Hem reaktan A hem de reaksiyona girmemiş çekirdeğin sınırı, partikülün merkezine doğru hareket etmektedir. Ancak reaksiyona girmemiş çekirdeğin küçülmesi, reaksiyona girmemiş

çekirdeğe doğru A'nın akış hızından 1000 katı kadar bir faktörle daha yavaştır. Bu sebeple bizim için herhangi bir zamanda kül tabakasında A'nın konsantrasyon gradyenti göz önüne alınarak reaksiyona girmemiş çekirdeğin sabit olduğunu farzetmek akla uygundur. Bu varsayım, matematikte büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu kabulde, A'nın reaksiyon hızı, reaksiyon yüzeyine A'nın taşınım hızıyla verilir.

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \cdot Q_A = 4\pi \cdot R^2 \cdot Q_{As} = 4\pi \cdot r_c^2 \cdot Q_{Ac} = \text{sabit} \quad (4.13)$$

Burada;

Q_A : Herhangi bir r çaplı yüzey içinden A'nın akışı

Q_{As} : Partikülün dış yüzeyi içinden A'nın akışı

Q_{Ac} : Reaksiyon yüzeyi içinden A'nın akışı

Kolaylık için A'nın kül tabakasındaki akışını ekimolar ters taşınımı için Fick kanunuyla ifade edelim. Hem Q_A hem de dC_A/dr pozitif olduğu için,

$$Q_A = D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \quad (4.14)$$

Burada;

D_e : Kül tabakasında gazlı reaktanın efektif taşınım katsayısıdır.

Denklem 4.13 ve 4.14 ü birleştirerek herhangi bir r için,

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} = \text{sabit} \quad (4.15)$$

elde ederiz. Kül tabakasını R 'den r_c 'ye entegre ettiğimizde,

$$-\frac{dN_A}{dt} \cdot \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \cdot D_e \cdot \int_{C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad (4.16a)$$

ya da,

$$-\frac{dN_A}{dt} \cdot \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi \cdot D_c \cdot C_{Ag} \quad (4.16b)$$

elde ederiz. Bu ifade herhangi bir zamanda reaksiyona girmiş bir partikülün koşullarını vermektedir.

İncelemenin ikinci bölümünde reaksiyona girmemiş çekirdeğin boyutunun zamanla değiştiğini ele alacağız. Reaksiyona girmemiş bir çekirdek boyutu için dN_A/dt sabittir. Ancak çekirdek küçülürken kül tabakası kalınlaşmaktadır. A'nın taşınım hızı yavaşlar ve sonuç olarak zaman ve diğer değişkenlerle ilgili denklem 4.16a'nın integrasyonu arzu edilen ilişkiyi vermelidir. Ancak bu denklem, 3 değişken (t , N_A ve r_c) içerdiğine dikkat edilmeli ve integrasyon yapılmadan önce değişkenler elimine edilmelidir. Film içindeki taşınımında olduğu gibi N_A 'yı r_c terimi haliyle kullanarak elimine edelim. Bu ilişki, denklem 4.6 da verilmiştir. Bunu denklem 4.16b'ye yerleştirerek, değişkenlere ayırarak,

$$-\rho_B \cdot \int_{r_c}^R \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) \cdot r_c^2 \cdot dr_c = b \cdot D_c \cdot C_{Ag} \cdot \int_0^t dt \quad (4.17)$$

ve integre ederek,

$$t = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6b \cdot D_c \cdot C_{Ag}} \cdot \left[1 - 3 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (4.18)$$

elde ederiz. Bir partikülün tam dönüşümü için $r_c=0$ dır ve gerekli zaman,

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6b \cdot D_c \cdot C_{Ag}} \quad (4.19)$$

şeklinde. Tüm dönüşüm için gerekli zaman formunda reaksiyonun ilerlemesi denklem 4.18'nin denklem 4.19 ile bölünerek bulunur[63].

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (4.20a)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B) \quad (4.20b)$$

4.2.2.3 Kimyasal reaksiyon kontrollü

Katı partikül ile akışkan arasındaki heterojen reaksiyonlar, ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla yüzey alanı arttıkça reaksiyon hızı da artmaktadır[64].

Şekil 4.7, kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunda bir partikülün içindeki konsantrasyon gradyentini göstermektedir. Reaksiyonun gelişimi herhangi bir kül tabakasının mevcudiyetiyle etkilenmediği için reaksiyona giren malzeme miktarı, reaksiyona girmemiş çekirdeğin mevcut yüzeyine orantılıdır. Böylece reaksiyona girmemiş çekirdeğin birim yüzeyine bağlı olarak denklem 4.1, 4.2 ve 4.3 ün stokiometrisi için reaksiyon hızı,

$$-\frac{1}{4\pi \cdot r_c^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi \cdot r_c^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = b \cdot k_s \cdot C_{Ag} \quad (4.21)$$

şeklinde dir.

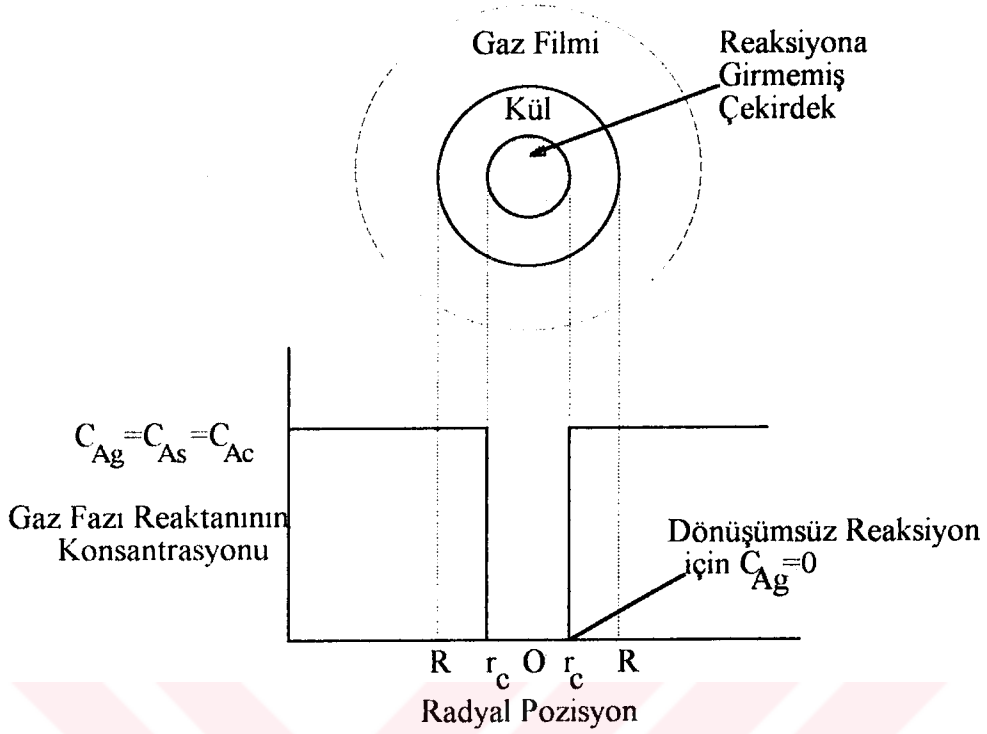
Burada;

k_s : Yüzey reaksiyonu için birinci dereceden hız sabitidir.

Denklem 4.6 da verildiği gibi N_B yi küçülen çap teriminde yazıldığında,

$$-\frac{1}{4\pi \cdot r_c^2} \cdot \rho_B \cdot 4\pi \cdot r_c^2 \cdot \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \cdot \frac{dr_c}{dt} = b \cdot k_s \cdot C_{Ag} \quad (4.22)$$

elde edilir.



Şekil 4.7 $A(g)+bB(s) \rightarrow \text{Ürünler}$ reaksiyonunda kimyasal reaksiyonun kontrol kademesi olduğu partikülün temsili[63].

İntegrasyon yapıldığında,

$$-\rho_B \cdot \int_R^{r_c} dr_c = b \cdot k_s \cdot C_{Ag} \cdot \int_0^t dt \quad (4.23a)$$

ya da,

$$t = \frac{\rho_B}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}} \cdot (R - r_c) \quad (4.23b)$$

elde edilir. Tüm dönüşüm için gerekli zaman τ , $r_c=0$ olduğu zaman,

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}} \quad (4.24)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (4.25)$$

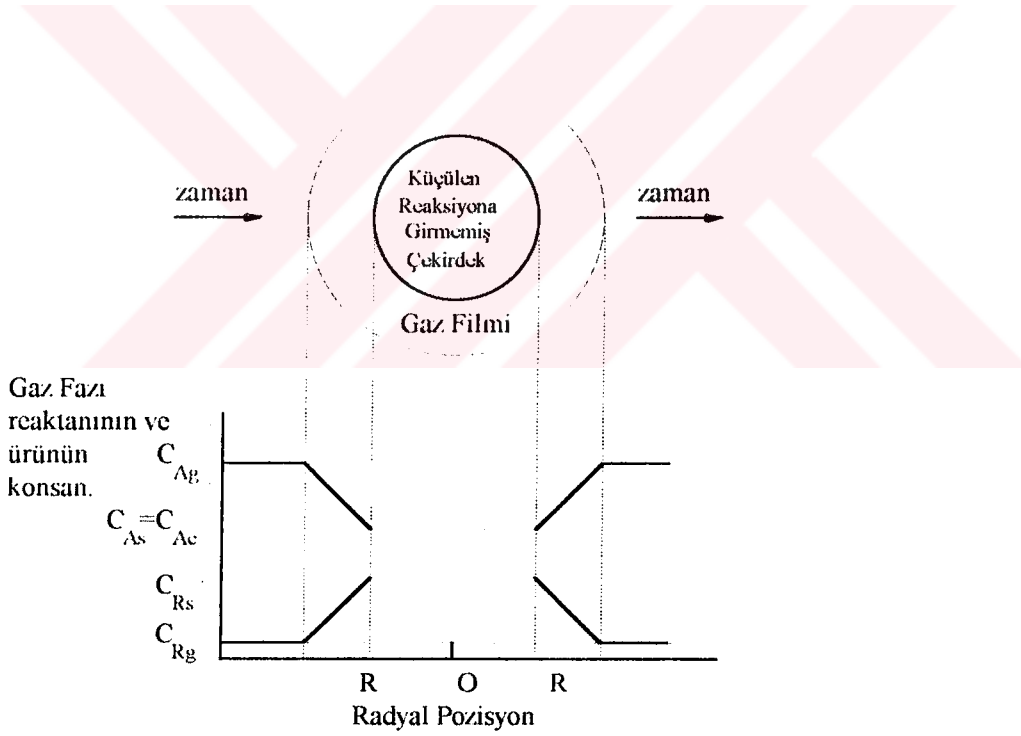
4.2.3 Küçülen Küresel Partiküller İçin Reaksiyon Hızı

Saf karbonun havada yanmasındaki gibi kül oluşmadığı durumlarda reaksiyona giren partiküller reaksiyon esnasında küçülür ve sonuçta kaybolurlar. Bu proses, Şekil 4.8 de verilmiştir. Bu tür bir reaksiyon için aşağıdaki üç kademe göz önüne alınmaktadır;

Kademe 1. A reaktanının gaz filmi içerisinde katı yüzeyine taşınması,

Kademe 2. Reaktan A ile katı arasındaki yüzeyde oluşan reaksiyon,

Kademe 3. Katının yüzeyindeki reaksiyon ürünlerinin gaz filmi içerisinde ana faz kütlelerine taşınımı. Burada kül tabakası yoktur ve herhangi bir dirence katkıda bulunmazlar[60,63].



Şekil 4.8 Küçülen bir katı partikül ile gaz arasındaki $A(g)+bB(s) \rightarrow rR(g)$ reaksiyonu için reaktan ve ürünlerin konsantrasyon temsilleri[63].

4.2.3.1 Kimyasal reaksiyon kontrollü

Kimyasal reaksiyon, hızı kontrol ettiği zaman meydana gelen davranış, değişmeyen boyuttaki partikülüne benzemektedir. Bu nedenle Şekil 4.7 ile denklem 4.23 ya da 4.25, hem küçülen hem de sabit boyutta kalan partikülün tüm dönüşüm davranışını vermektedir[63].

4.2.3.2 Gaz filmi içindeki taşınım kontrollü

Bir partikülün yüzeyindeki film direnci, partikül ile akışkan arasındaki bağıl hız, partikül boyutu ve akışkan özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar, akışkanın katı ile temasta olduğu (akışkan yataklar gibi) çeşitli metotlar için karşılıklı ilişki içerisindeyler[63].

4.2.4 Hız Kontrol Kademesinin İncelenmesi

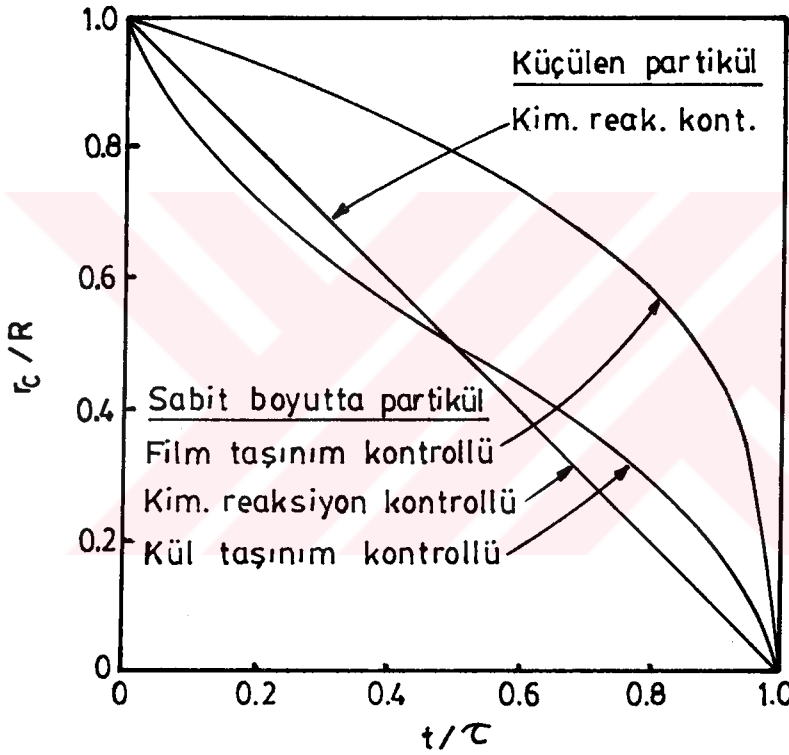
Bir akışkan-katı reaksiyonunun kinetiği ve hız kontrol kademeleri, partiküllerin ilerleyen dönüşümünün partikül boyutu ve operasyon sıcaklığı ile nasıl etkilendiği dikkate alınarak anlaşılmaktadır. Bu bilgi, eldeki mevcut malzemelere ve kullanılabilir imkanlara bağlı olarak çeşitli şekillerde elde edilebilmektedir. Aşağıdaki gözlemler, deneysel çalışmalara ve deneysel bilginin yorumuna rehberdir[63].

4.2.4.1 Sıcaklık

Kimyasal kademe, fiziksel kademelerden daha fazla sıcaklığa duyarlıdır. Bu nedenle farklı sıcaklıklardaki deneyler, kontrol kademesi olarak bir taraftan kül ya da film taşınımı, diğer taraftan kimyasal reaksiyonu arasında kolaylıkla ayırım yapılmasını sağlamalıdır. Farklı kademelerdeki hız sabitleri farklı sıcaklık katsayılarına sahiptirler. Bu nedenle kimyasal reaksiyon hızı, sıcaklıkla partikül yüzeyine olan difüzyonun (taşınımın) hızından daha hızlı artmaktadır. Diğer bir ifade ile, sıcaklığın artışı reaksiyon hızını daha etkin bir şekilde arttırmaktadır[63,66].

4.2.4.2 Zaman

Şekil 4.9 ve 4.10, kimyasal reaksiyon, film içindeki taşınım ve kül içindeki taşınım kontrollü olduğu zaman küresel katıların ilerleyen dönüşümünü göstermektedir. Kinetik çalışmanın sonuçları bu tahmini eğrilerle karşılaştırıldıklarında hız kontrol kademesini göstermelidir. Kontrol kademesi olarak kül içindeki taşınım ile kimyasal reaksiyon arasındaki fark büyük değildir ve deneysel datadaki saçılmalarla gizlenebilir[63].



Şekil 4.9 Tüm reaksiyon için zaman terimiyle ölçülen, akışkanla çevrili küresel bir partikülün ilerleyen reaksiyonu[63].

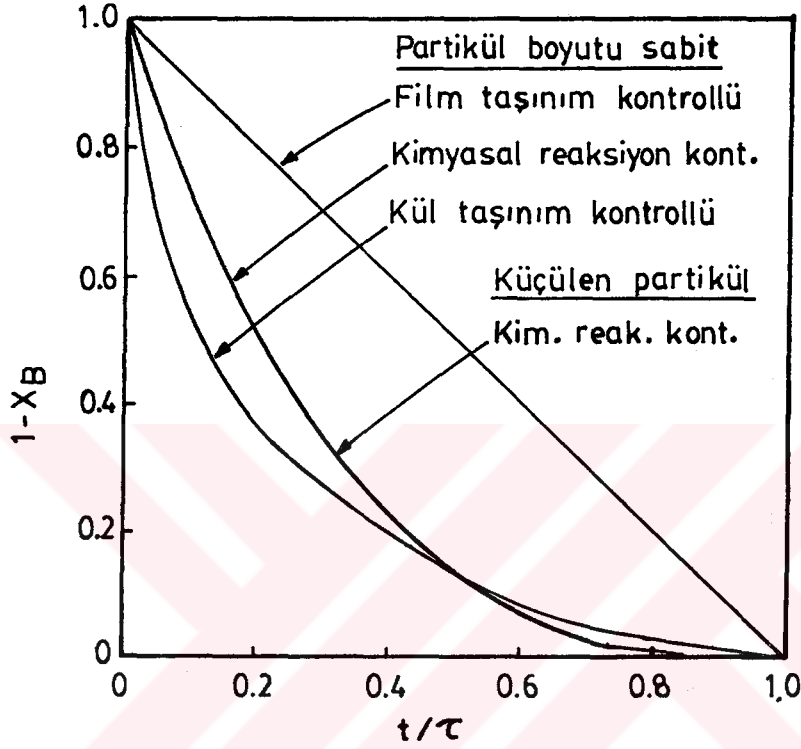
4.2.4.3 Partikül boyutu

Farklı ancak değişmeyen boyuttaki partiküllerde aynı fraksiyonel dönüşümü başarmak için gerekli zamanı denklem 4.8, 4.18 ve 4.23 göstermektedir.

$$t \propto R^{1.5-2} \quad : \text{Film içinde taşınım kontrollü} \quad (4.26)$$

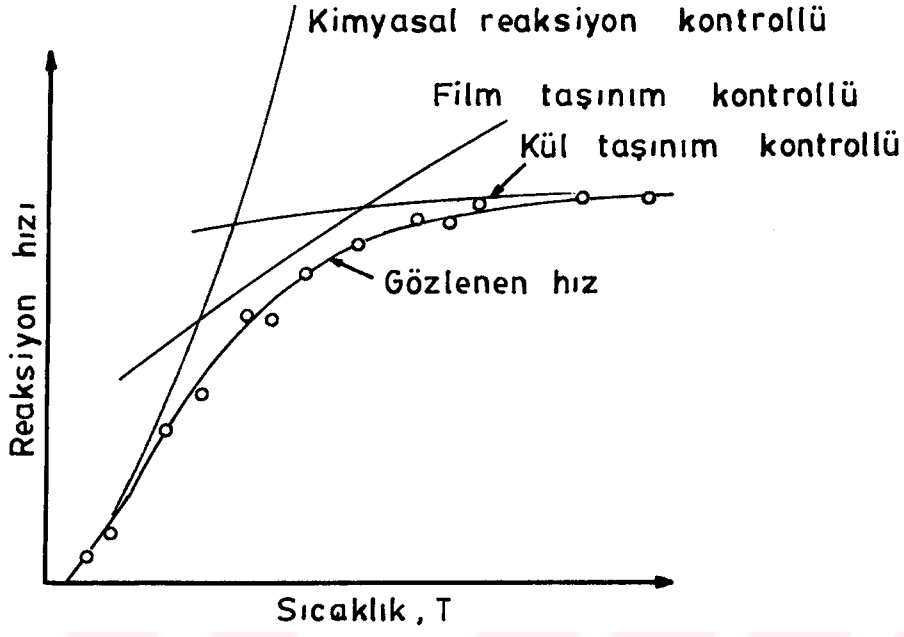
$$t \propto R^2 \quad : \text{Kül içinde taşınım kontrollü} \quad (4.27)$$

$$t \propto R \quad : \text{Kimyasal reaksiyon kontrollü} \quad (4.28)$$



Şekil 4.10 Tüm dönüşüm için zaman terimiyle ölçülen, akışkanla çevrili küresel partikülün ilerleyen reaksiyonu[63].

Tüm bunların yanında, reaksiyon esnasında sert bir katı kül oluştuğu zaman bu kül içerisinden gaz fazı reaktantının direnci, partikülü çevreleyen gaz filmindekinden daha büyüktür. Böylece katman yapmayan kül tabakası mevcudiyetinde film direncine önem verilmeyebilir. İlaveten kül direnci, gaz hızındaki değişikliklerle etkilenmez. Sıcaklığın fonksiyonu olarak hız sabitinin eğrisi, Şekil 4.11 de verilmiştir[63].



Şekil 4.11 Reaksiyona hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki[63].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 NUMUNELERİN TEMİNİ VE HAZIRLANMASI

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 sonrası elde edilen kromit konsantresi, konsantre toplanma havzasına aktarılmakta ve buradan da deniz taşımacılığı ile Antalya Ferrokroma nakli yapılmaktadır.

Alkali füzyon çalışmalarında kullandığımız kromit konsantresi bu havzadan alınmış olup yine aynı işletme içerisinde bulunan laboratuvar çapındaki bir bilyalı değirmende 200 mesh elek altına gelecek şekilde öğütülmüştür.

5.1.1 Kimyasal Analizler

200 mesh elek altında tane boyutuna sahip olan ve konsantre halindeki kromit cevheri 105°C de kurutulduktan sonra 1,0 gramlık numune alınmış, ağırlığının birkaç katı Na_2CO_3 , NaOH ve Na_2O_2 ile karıştırılmış ve akabinde platin kroze konulmuştur. Platin kroze 1100°C deki fırında 1 saat tutularak çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda karışım, su ve hidroklorik asit ile çözündürülmüştür. Eldeki çözelti mavi bant filtre kağıdıyla süzülüş ve filtrat kısmı ayrıştırılmıştır. Daha sonra filtrat, 50 ml 1:1 H_2SO_4 ilavesiyle asitlendirilmiş ve 400 ml saf su ile seyreltilmiştir. Peroksitlerin dekompoze olması için çözelti yaklaşık 90 dk kaynatılmış, akabinde saf su ile 1 litreye tamamlanarak analize hazır hale getirilmiştir. Kromit numunesinin bileşenleri kantitatif olarak aşağıda belirtilen yöntemlerle tesbit edilmiştir[67-69].

5.1.1.1 SiO₂ tayini

Kromit konsantresinin çözünürleştirme işlemi sonucunda ve filtrasyon işlemi akabinde filtre kağıdında kalan kalıntı, filtre kağıdı ile birlikte platin kroze içinde fırında yakılmıştır. Daha sonra kalıntı kısım, nitrat asidi (HNO₃) ile kaynatılarak çözündürülmüş, takibinde nitrat asidinin uçurulması için kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen numune, derişik HCl ve H₂O ilavesiyle tekrar muameleye tabi tutulmuş ve son olarak numune, filtre kağıdı vasıtasıyla süzölmüştür. Bu işlemler sonucunda halen ortamda bulunan katı madde SiO₂ dir. İkinci bir fırında yakma operasyonu ile konsantredeki SiO₂ miktarı tesbit edilmiştir.

5.1.1.2 Cr₂O₃ tayini

Çözünürleştirme sonrası elde edilen çözeltiden 25 ml numune alınmış ve üzerine 250 ml saf su ilave edilmiştir. Numuneye titrasyon öncesinde 50 ml 1:1 H₂SO₄, 10 ml H₃PO₄ ve 5-6 damla sodyum difenilamin sülfonat indikatörü ilave edilmiştir. Bu analizde kullanılan sodyum difenilamin sülfonat indikatörü, 1 g sodyum difenilamin sülfatın 100 ml H₂SO₄ içinde çözündürölmesiyle elde edilmiştir. Sonuç olarak çözelti, ferro amonyum sülfat, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O, çözeltisi ile renk mordan yeşile dönönceye kadar titre edilmiştir. Ferro amonyum sülfat çözeltisi, 39,316 g ferro amonyum sülfatın suda çözöndürölerek, 2 ml H₂SO₄ ilavesi ve 1 litreye seyreltilerek hazırlanmıştır. Renk dönüşümünün gerçekleştiği andaki sarfedilen ferro amonyum sülfat çözelti miktarından % Cr₂O₃ miktarı hesaplanmıştır.

5.1.1.3 Fe₂O₃ tayini

Ana çözeltiden alınan belirli hacimdeki numune ilk önce NaOH yardımıyla pH değeri 2,5 civarına getirilmiştir. Daha sonra sulfasalil asit katılan çözeltinin kırmızı rengi, ayarlı EDTA çözeltisi ile renk sarıya dönönceye kadar titre edilmiş ve EDTA sarfiyatından yola çıkılarak % Fe₂O₃ değeri hesaplanmıştır.

5.1.1.4 Al₂O₃ tayini

Çözünürleştirme sonrası elde edilen çözeltiden 25 ml numune alınmış ve seyreltik HCl ilavesiyle pH=2 civarında ayarlanmıştır. Numuneye yaklaşık 1 g NH₄Cl ilavesi yapılmış ve kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. Numunenin soğumasına

izin verilmeden 1M NH_3 çözeltisi, çözeltide hafif amonyak kokusu gelene kadar yavaş yavaş ilave edilmiş ve R_2O_3 in ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) çökmesi sağlanmıştır. Çözeltinin soğuması sonrasında katı R_2O_3 kısmı filtre kağıdı yardımıyla çözeltiden alınmıştır. Süzme işlemi sonrası katı kısım hafif amonyaklı suyla tekrar tekrar yıkanarak iyice temizlenmiş ve filtre kağıdı, sabit tartımdaki porselen krozeyle konularak 1000°C de 1 saat süre ile yakılmıştır. Sonuç olarak porselen kroze de kalan R_2O_3 miktarı tartılarak tesbit edilmiştir. Buradan elde edilen miktardan, daha önce titrasyonla tesbit edilen Fe_2O_3 miktarı çıkarılarak konsantredeki % Al_2O_3 bulunmuştur.

5.1.1.5 MgO tayini

Numunedeki R_2O_3 çöktürülmesi sonrası elde edilen süzöntü kısmında MgO tayini yapılmıştır. Numunenin pH na göre ortama tampon çözelti konmuştur (560 ml derişik amonyak içerisinde 67 g NH_4Cl ilave edilerek 1 litreye tamamlanır) ve ardından 5-6 damla indikatör (0,3 g Eriochrome Black-T, 1 g sodyum borat ve 50 ml metanol) damlatılarak çözeltinin rengi kırmızıdan maviye dönünceye kadar ayarlı EDTA ile titre edilmiştir. Sarfedilen miktara bağlı olarak % $\text{MgO} + \text{CaO}$ değeri tesbit edilmiştir[69]. Daha sonra yapılan CaO tayini ile elde edilen değer, toplam değerden çıkarılarak % MgO değeri bulunmuştur.

5.1.1.6 CaO tayini

Nunume içerisindeki $\text{CaO} + \text{MgO}$ toplam miktarı volumetrik yöntemle tayin edildikten sonra ilave olarak yalnız başına CaO tayini atomik absorpsiyon cihazıyla tesbit edilmiştir.

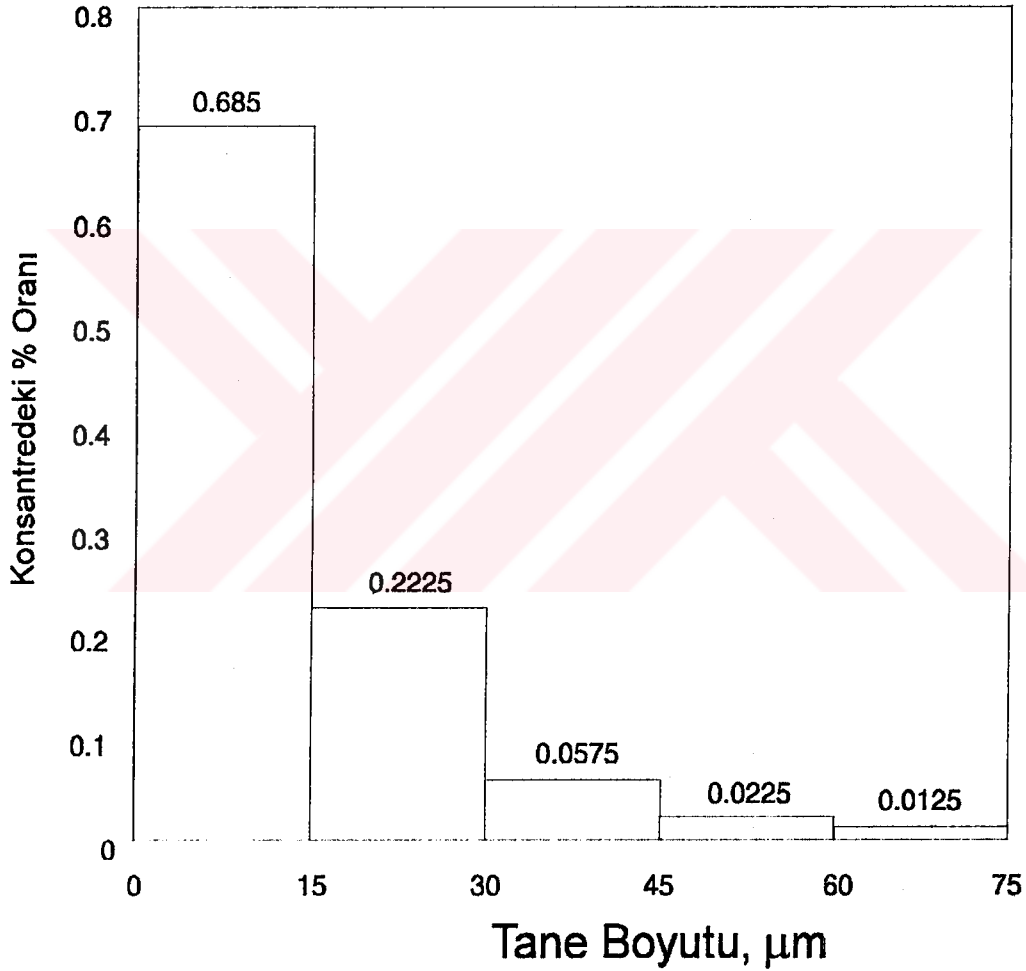
5.1.1.7 Kızdırma kaybı tayini

Yaklaşık 1 gram alınan kromit numunesi, sabit tartımdaki platin kroze ile 1100°C ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiştir. Isıtma sonucu meydana gelen kızdırma kaybı tesbit edilmiştir.

5.1.2 Tane Boyut Analizi

Muğla-Fethiye yöresinden alınan kromit cevheri bu bölgede kurulu konsantratörde zenginleştirme işlemine tabi tutulmakta, bu işlem öncesi çeşitli tane küçültme

işlemleri uygulanmaktadır. Konsantre toplanma havzasından alınan numuneler, buradaki işletmede bulunan bilyalı değirmenlerde öğütülmüş ve tamamı 200 mesh elek altına sahip olacak tane boyutuna getirilmişlerdir. Bu noktadan itibaren kromit konsantresinin tane boyutu analizi, mikroskopta tanelerin çaplarının değişik yönlerde μm cinsinden ölçümleri sonucu tesbit edilmiştir. Çapları ölçülen tanelerin % tane boyut dağılımının çıkarılabilmesi için 15 μm aralıkta olmak üzere tanelerin sayısının toplam taneler içindeki yüzdeleri tesbit edilmiş ve bir histogram halinde Şekil 5.1 de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 200 mesh elek altı konsantrenin tane boyut dağılımı.

5.1.3 Yoğunluk Tayini

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kromit konsantresi 105°C de sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Yoğunluk tayini için kullanılacak piknometre iyice temizlenip bir

etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır. Piknometre içine konulan numunenin önce ağırlığı, daha sonra destile su kullanarak hacmi bulunmuştur. Bulunan sayısal değerler aşağıdaki formül yardımıyla kromitin yoğunluğu tesbit edilmiştir.

$$D = \frac{W - P}{(W - P) - (W_2 - W_1)} \quad (5.1)$$

Burada;

D = Numunenin yoğunluğu (g/cm³)

P = Boş piknometrenin ağırlığı (g)

W = Toz numune bulunan piknometrenin ağırlığı (g)

W₁ = Saf su dolu piknometrenin ağırlığı (g)

W₂ = Toz numune ve destile su dolu piknometrenin ağırlığı (g)

olmaktadır[70].

5.1.4 Kromit Konsantresinin X-Işınları Analizi

Alkali füzyon çalışmalarında kullanılacak kromit konsantresinin kalitatif mineralojik analizi için X-ışını difraksiyonu çalışması yapılmıştır. Kromit konsantresinin X-ışını işlemi, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde Philips marka difraktometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizinde kullanılan radyasyon CoK α tüpü ile elde edilmiş olup dalga boyu 1,7902 Å° dür.

5.1.5 Kromit Konsantresinin Termal Analizi

Muğla-Fethiye yöresinden alınan kromit konsantresinin, sıcaklığa bağlı olarak göstereceği davranışı incelemek amacıyla, termal analiz çalışması yapılmıştır. Bununla beraber, kromit+NaOH karışımının da termal analizi programa konmuş ancak NaOH in, sıcaklığın artması sonucu taşma yapması ve cihaza zarar vereceği endişesi ile yapılamamıştır.

Termal analiz çalışması NETZSCH-STA-429 markalı bir simultane termal analiz cihazında yapılmıştır. Bu cihazda, 30 mg ağırlığında tartılan numune, normal atmosferde 10°C/dk ısıtma hızı ile 1200°C ye kadar ısıtılmıştır. Pt/Rh-Pt numune taşıyıcı sistemi, alüminyumun oksit kroze ve inert madde olarak pişmiş kaolin kullanılmıştır. Kağıt hızı 5 mm/saat olarak alınmıştır. Böylece TG, DTG ve DTA eğrileri elde edilmiştir.

5.2 ALKALİ FÜZYON FIRINININ YAPIMI

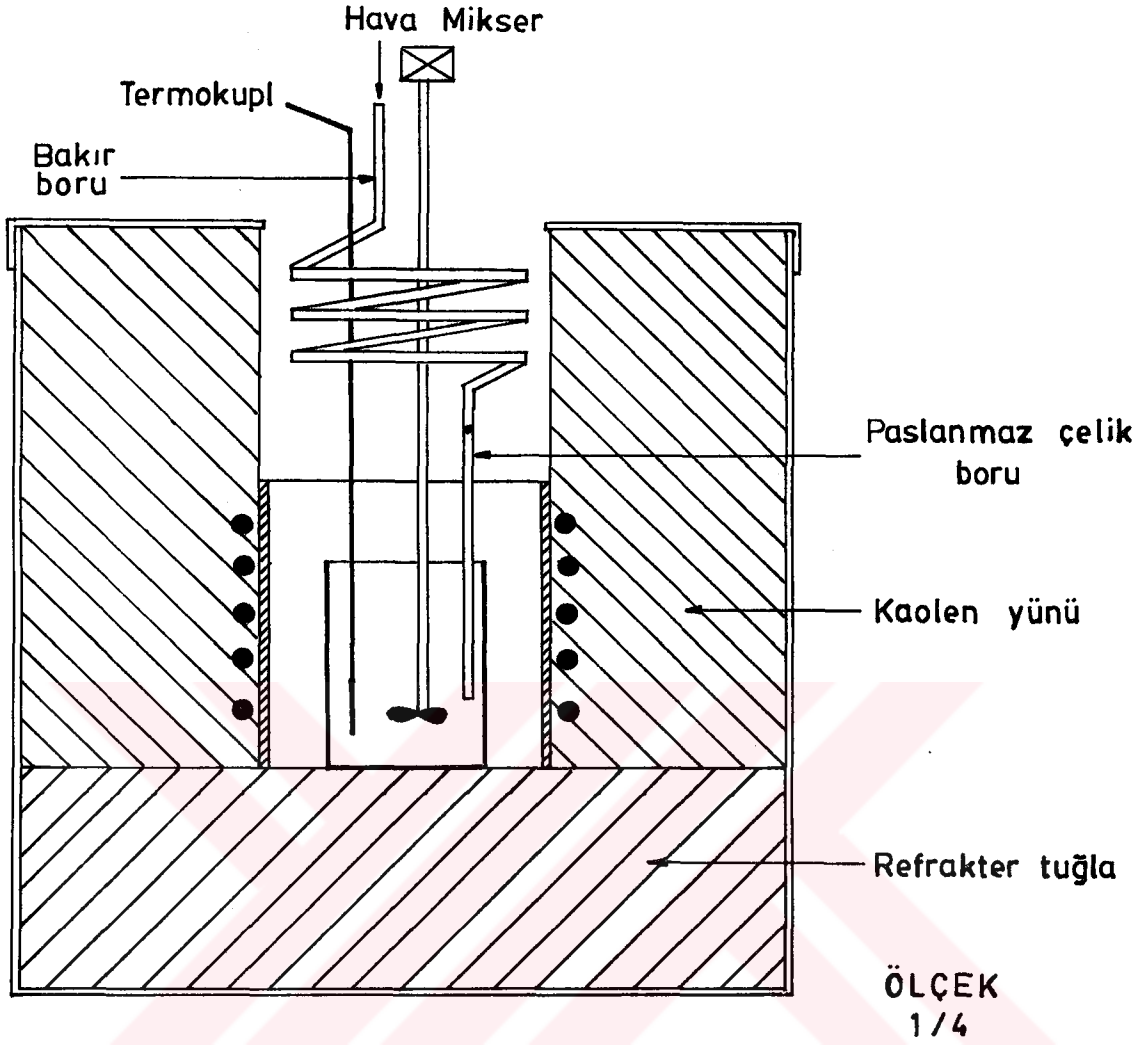
Alkali füzyon çalışmalarında kullanılabilmesi mümkün, üstten yüklemeli bir fırın bulunmadığından, bu amaca uygun bir fırın dizaynı yapılmıştır. Fırının yapımı tamamı ile tarafımızdan gerçekleştirilmiştir. İmal edilen füzyon fırınının basit kesidi, Şekil 5.2 de verilmiştir.

Füzyon fırınının dış cephesi 0,35 mm kalınlığındaki sactan imal edilmiştir. Eklem yerlerinde nokta kaynağı uygulanmıştır. Rezistanslarda veya iç kısımda oluşabilecek arızaların giderilmesinde kolaylık olması açısından fırının üst bölümündeki sac, demonte edilebilir halde yerleştirilmiştir. Fırının iç bölümünde, zemine hafif ağırlığa sahip tuğla yerleştirilmiş ve bu sayede kromit+NaOH karışımının şarj edildiği reaktörün düz bir zemin üzerinde tutulması sağlanmıştır. Fırını ısıtma amacıyla kullanılan rezistan teli 1,2 mm çapında, 1200°C sıcaklığını temin edebilecek şekilde seçilmiştir ve spiral hale getirildikten sonra ısıtma nüvesinin üzerine sarılmıştır. Nüve, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Fırının geri kalan tüm izolasyonu, 1200°C ye kadar dayanabilen kaolen yünü ile yapılmıştır.

Kromit+NaOH karışımının şarj edildiği reaktör, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Reaktörün çapı 9 cm, derinliği 10 cm dir. Reaktör içerisine hava gönderilmesinde kullanılan çubuklar da paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Ancak, bu çubuğun fırının üst kısmında kalan ve spiral haline getirilen bölümü ise bakırdır. Bu noktada hem bakır çubuk kullanmanın hem de spiral hale getirmenin amacı, reaktör içerisine gönderilen havanın, fırın ısısının kullanımı ile ön ısıtılmasını sağlamaktır.

5.3 ALKALİ FÜZYON ÇALIŞMALARI

Kromit konsantresinin NaOH ilavesi ve karışım içerisine hava gönderilmek suretiyle yapılan alkali füzyon çalışmaları Bölüm 5.2 de verildiği şekilde hazırlanan fırında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda karışım içerisine gönderilen hava miktarı 1,65 lt/dk olup tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur. Alkali füzyon çalışmalarında üç temel parametre ele alınmıştır ve bunlar sırasıyla karışımdaki NaOH/Cr₂O₃ oranı, alkali füzyon sıcaklığı ve süresidir. Kullanılan kromit konsantrelerinin tamamı 200 mesh elek altı olacak şekilde seçilmiştir. Hazırlanan kromit+NaOH karışımı, 9 cm çap ve 10 cm yüksekliğe sahip bir paslanmaz çelik potaya konmuştur. Karışım oda sıcaklığından itibaren çalışma sıcaklığına ısıtılmıştır.



Şekil 5.2 Alkali füzyon çalışmalarında kullanılan fırının kesidi.

Çalışma sıcaklığına ulaşım süresi 40-45 dk arasında değişmekte olup bu esnada karışımın katı olması nedeniyle herhangi bir karıştırma işlemi yapılmamış ve ortama hava gönderilmemiştir. Çalışma sıcaklığına ulaşıldığı noktadan itibaren sisteme hava gönderilmeye başlanmış ve yine bu noktadan itibaren karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Alkali füzyon işlem süreleri, bu noktadan geçerli olmak üzere ele alınmıştır. Füzyon işlemi sonrası ürün, paslanmaz çelikten imal edilmiş bir kaba boşaltılmış ve soğumaya terk edilmiştir. Daha sonra ürünü liç işlemlerine hazırlamak amacı ile bir havanda öğütülmesi gerçekleştirilmiş ve akabinde nem kapmaması için 200°C deki etüvde muhafaza edilmiştir.

5.3.1 NaOH/Cr₂O₃ Karışım Oranının İncelenmesi

Alkali füzyon çalışmalarında, fırına şarj edilecek NaOH+kromit konsantresi karışımındaki NaOH/Cr₂O₃ oranı sırasıyla 4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 olarak seçilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda yapıldığı haliyle, kromit konsantresindeki Cr₂O₃ yüzdesi göz önüne alınmıştır. Diğer bir ifadeyle, örnek olarak 1/4 karışım oranında, ağırlıkça 4 birim NaOH e karşılık 1 birim Cr₂O₃ ihtiva eden kromit konsantresi ilave edilmiştir. Çalışmalarda NaOH miktarı 200 g olarak sabit alınmıştır. Buna karşılık, örnek olması itibarı ile 1/4 oranı alınan çalışmada 50 g Cr₂O₃ ihtiva eden kromit konsantresi (yaklaşık 137 g) kullanılmıştır. Bu incelemedeki amaç, alkali füzyon işleminde kromata dönüşüm üzerinde NaOH/Cr₂O₃ karışım oranının etkisini tesbit etmek ve optimum karışım oranını ortaya koymaktır.

5.3.2 Alkali Füzyon Sıcaklığının İncelenmesi

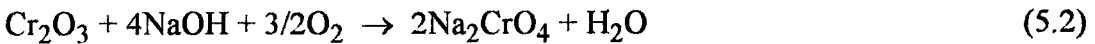
Kromit konsantresinin NaOH ilavesiyle ve hava gönderilerek yapılan alkali füzyon çalışmaları literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak[50-55] sırasıyla 550, 600 ve 650°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda yapılan çalışmalarla optimum füzyon sıcaklığı tesbit edilmeye çalışılmıştır.

5.3.3 Alkali Füzyon Süresinin İncelenmesi

Alkali füzyon çalışmaları, sırasıyla 20, 40, 60 ve 90 dakikalarda gerçekleştirilmiş ve alkali füzyon çalışmasında kromitten kromata yüksek yüzdede dönüşüm için gerekli füzyon süresi tesbit edilmeye çalışılmıştır.

5.3.4 Alkali Füzyon Kinetiğinin İncelenmesi

Kromit konsantresindeki Cr₂O₃ in ergimiş NaOH ile ve ortama hava gönderilerek gerçekleştirilen alkali füzyon reaksiyonunda kromata dönüşüm olayı,



reaksiyonuna bağlı olarak incelenmiş, hem deneysel dataların hem de literatürde belirtilen haliyle küçülen çekirdek modeline uygun olduğu ve hızı kontrol eden mekanizmanın, kromit tanelerinin yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon

kademesi olduğu ortaya konmuştur. Kinetik incelemelerde, alkali füzyon işleminde optimum NaOH/Cr₂O₃ karışım oranındaki veriler göz önüne alınmıştır.

5.4 LİÇ ÇALIŞMALARI

Alkali Füzyon kademesinden gelen katı ürün, iki kademeli liç işlemine tabi tutulmuştur. İlk çalışma metanol liçi olup bu kademede MERCK marka metanol kullanılmıştır. İkinci çalışma ise, katı ürünün su liçi işlemidir. Liç işlemlerinde kullanılan katı ürün, alkali füzyon kademesinden geldikten sonra bir havanda en büyük tane boyutu 3 mm olacak şekilde öğütülmüş ve nem kapmaması için 200°C sıcaklığındaki etüvde bekletilmiştir. Her bir liç kademesinde 6-10 g ağırlığına sahip katı ürünler kullanılmıştır. Liç işlemlerinin tümü manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.4.1 Metanol Liçi Çalışmaları

Kromit cevherinin alkali füzyon işlemi, gerekenden fazla miktarda NaOH kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Ortamda bulunan NaOH in bir kısmı reaksiyona girmemiş (serbest) halde bulunmaktadır. Serbest haldeki NaOH in geri kazanımı için yapılan metanol liçinde üç parametrenin (liç süresi, liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranı) optimum koşulları araştırılmıştır.

5.4.1.1 Metanol liç süresinin incelenmesi

Alkali füzyon kademesinden gelen ürün, farklı sıcaklıklarda 15, 30, 45 ve 60 dk süre ile metanol liç işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu sayede metanol liç sürelerinin serbest haldeki NaOH in geri kazanımına etkisi araştırılmıştır.

5.4.1.2 Metanol liç sıcaklığının incelenmesi

Alkali füzyon kademesinden gelen ürün, 15, 30, 45 ve 60 dakikada 20, 35 ve 50°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) sıcaklıklarında olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta metanol ile liç edilmiştir. Metanolün buharlaşma sıcaklığı 64,5°C olduğundan 50°C nin üzerindeki bir sıcaklıkta çalışılmamıştır. 35 ve 50°C deki metanol liçi çalışmaları, metanolün buharlaşmasını ve katı/sıvı oranını bozmasını engellemek amacıyla geri soğutucu altında yapılmıştır. Burada, metanol liç işleminde ortam sıcaklığının serbest haldeki NaOH in geri kazanımına etkisi tesbit edilmeye çalışılmıştır.

5.4.1.3 Metanol liçinde katı/sıvı oranının incelenmesi

Alkali füzyon kademesinden gelen ürün, 25, 35 ve 50°C ile 15, 30, 45 ve 60 dk'da katı/sıvı (ürün/metanol) oranı sırasıyla 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5 seçilmiş ve bu sayede metanol liç kademesindeki katı/sıvı oranının serbest halde bulunan NaOH in geri kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır.

5.4.1.4 Metanol liçi kademesinde NaOH analizi

Metanol liçi işlemleri sonrasında katı-sıvı ayırımı siyah bant filtre kağıdı ile yapılmış olup metanol içinde çözünmüş olan NaOH miktarı, çözelti içerisine fenolftalein indikatörü katılarak ve belirli molaritedeki HCl ile çözelti rengi menekşeden beyaza dönünceye kadar titre edilerek tesbit edilmiştir. Katı kısım ikinci kez su ile liç edilmiş ve buradaki NaOH miktarı zikredilen yöntemle tesbit edilmiştir. Elde edilen bu iki veri ile metanol liç kademesinde serbest haldeki NaOH in metanol içindeki çözünme yüzdesi tesbit edilmiştir.

5.4.2 Su Liçi Çalışmaları

Alkali füzyon kademesinden gelen ürün, metanol liçi kademesiyle ihtiva ettiği fazla NaOH in giderilmesinden sonra, mevcut kromatin çözeltiye alınması amacıyla su liçi işlemine tabi tutulmuştur. Bu kademedeki üç parametrenin (liç süresi, liç sıcaklığı ve katı/sıvı oranı) kromatin çözeltiye alınmasındaki optimum koşulları incelenmiştir.

5.4.2.1 Su liçi süresinin incelenmesi

Alkali füzyon kademesinden gelen ürün, su ile liç işleminde farklı sıcaklık ve katı/sıvı oranlarında olmak koşuluyla, 10, 20 ve 30 dakika sürelerle liç işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu çalışma ile, füzyon kademesinde elde edilen kromatin minimum sürede ve yüksek oranda suda çözünme oranları tesbit edilmeye çalışılmıştır.

5.4.2.2 Su liçi sıcaklığının incelenmesi

Füzyon ürününün su ile liç işlemi, 25 ve 50°C sıcaklıklarında 10, 20 ve 30 dk liç süresi ve 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 K/S oranlarında gerçekleştirilmiş olup optimum liç sıcaklığının tesbit edilmesi amaçlanmıştır.

5.4.2.3 Su liçinde katı/sıvı oranının incelenmesi

Alkali füzyon ürününün su liçi çalışmalarında alınan katı/sıvı (ürün/su) oranları sırasıyla 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5 şeklindedir. Bu çalışma ile alkali füzyon ürünündeki sodyum kromatın su liçi ile çözeltiye alınması yani suda çözündürülmesi üzerine, çalışmalarda kullanılan katı/sıvı oranının etkisi incelenmiştir.

5.5 ÇÖZELTİ TEMİZLEME ÇALIŞMALARI

Katı ürünün metanol ve su liçi kademelerinden elde edilen kromat içeren çözeltide, cevherden gelen aluminyumu uzaklaştırmak ve dolayısıyla temiz bir çözelti elde etmek için, çözelti temizleme çalışmaları yapılmıştır. Çözelti içinde NaAlO_2 halinde bulunan aluminyum, ortama cam suyu (Na_2SiO_3) ilavesi ile NaAlSiO_4 halinde çöktürülmesi sağlanmıştır. Çözelti temizleme kademesinden sonra, sisteme ilave edilen sodyum silikatın, Al_2O_3 in gravimetrik tayinini bozması nedeniyle, bu aşamada Al^{+3} tayinleri atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır.

5.5.1 Çözelti Temizlemede Ön Isıtma Süresinin İncelenmesi

Liç çalışmaları sonucunda elde edilen çözeltilerde bulunan kromat dışı diğer safsızlıkların temizlenmesinde, çözeltiye yapılan cam suyu ilavesi akabinde çözelti 70-90°C sıcaklıkları arasında ön ısıtma işlemlerine tabi tutulmaktadırlar[51]. Çalışmalarımızda bu sıcaklık, 80 (± 2) °C olarak seçilmiş ve tüm çalışmalarda sabit tutulmuştur. Ancak ön ısıtma sıcaklığında bekletme süreleri sırasıyla 30, 60, 90 ve 120 dakika olarak seçilmiştir. Bu incelemeler sayesinde, ön ısıtma süresinin NaAlSiO_4 oluşuma etkisi incelenmeye çalışılmıştır.

5.5.2 Çözelti Temizlemede Kaynatma Süresinin İncelenmesi

80°C de 30, 60, 90 ve 120 dakikalık ön ısıtma işlemine tabi tutulan çözeltiler, bu işlem sonrasında 30 ve 60 dakika süreyle kaynatılmışlardır. Bu sayede ön ısıtma süresinin yanısıra kaynatma süresinin de etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1 KROMİT KONSANTRESİNİN KARAKTERİZASYONU

Kromit konsantresinin karakterizasyonu sırasıyla kimyasal analizi, X-ışınları analizi ve termal analizi şeklinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar takip eden bölümlerde sunulmuştur.

6.1.1 Kromit Konsantresinin Kimyasal Analizi

Kromit konsantresinin kimyasal analizi, Bölüm 5.1.1. de belirtilen yaş analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1 Kromit konsantresinin kimyasal analizi

Bileşen	%
Cr_2O_3	36.23
$(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$	13.76
Al_2O_3	31.11
MgO	14.50
CaO	1.32
SiO_2	1.00
A.K.	2.08

Muğla-Fethiye yöresinde faaliyette bulunan Karagedik konsantretöründe daha önce belirtilen farklı bölgelerden gelen kromit cevherleri zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Buna bağlı olarak, işletmeden çıkan konsantre ürün, kimyasal bileşen yüzdeleri açısından değişebilmektedir. Ancak, alkali füzyon çalışmalarında, aynı kromit konsantre numunesi kullanıldığından, yaş analiz yöntemleriyle tesbit edilen % bileşen değerleri sabittir.

6.1.2 Kromit Konsantresinin Mineralojik X-Işını Analizi

Alkali füzyon çalışmalarında kullanılan kromit konsantresinin X-ışınları difraksiyon analizinden elde edilen X-ışınları difraksiyon paterni Şekil 6.1 de verilmiştir. Bu diyagramda mevcut piklerden, 2θ açılara bağlı olarak ve

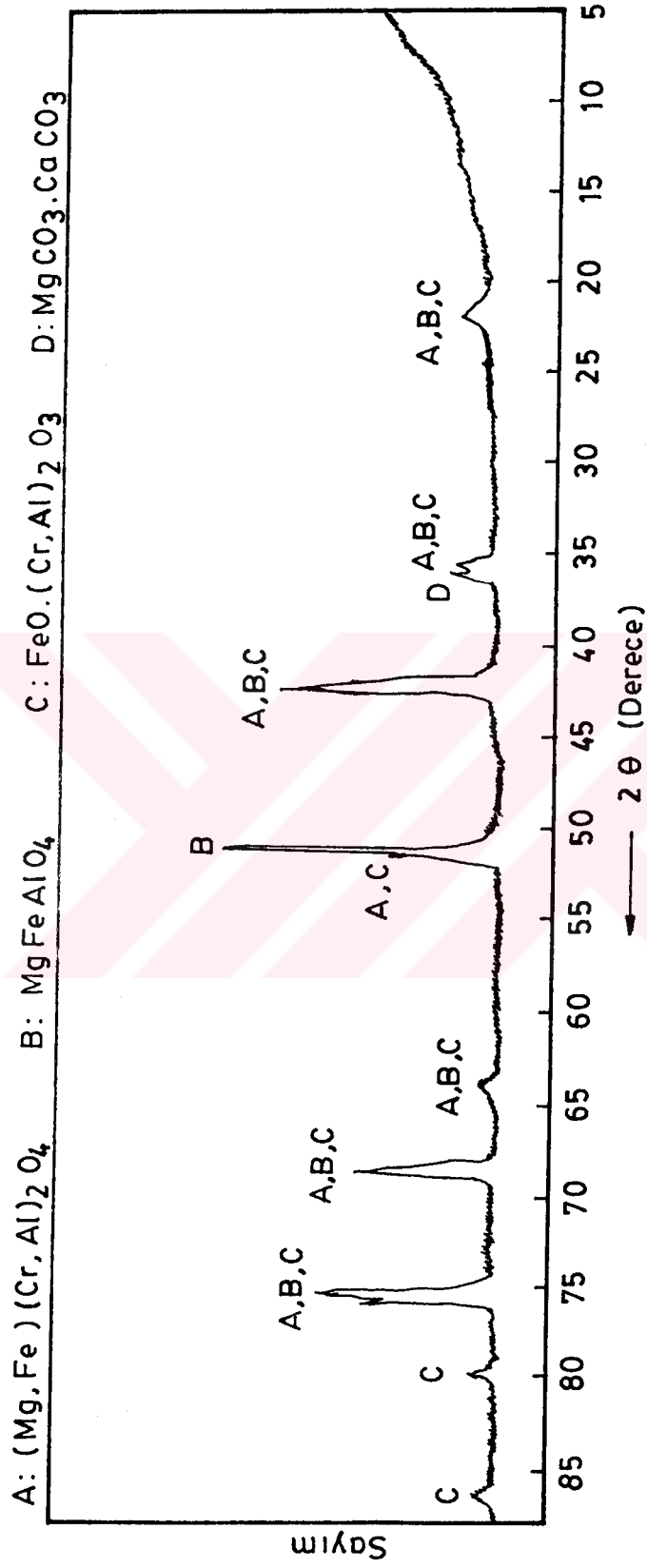
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \text{ (Bragg kanunu)} \quad (6.1)$$

eşitliği[71] ile hesaplanan d (düzlemler arası mesafe, $\text{\AA}$) değerleri ve fazların bulunduğu ASTM kart numaraları Tablo 6.2 de verilmiştir.

Tablo 6.2 Kromit konsantresinin X-ışınları piklerindeki 2θ ve d değerlerine bağlı olarak tesbit edilen fazlar

20	d ($\text{\AA}$)	(Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄ ASTM No:9-353	MgFeAlO ₄ ASTM No:11-9	FeO.(Cr,Al) ₂ O ₃ ASTM No:3-873	MgCO ₃ .CaCO ₃ ASTM No:11-78
21.75	4.744	4.76	4.80	4.82	2.89
35.40	2.944	2.92	2.94	2.95	
36.00	2.897				
42.10	2.492	2.49	2.51	2.52	
51.00	2.08		2.08		
51.25	2.07	2.07		2.07	
64.00	1.69	1.687	1.70	1.69	
68.50	1.59	1.59	1.60	1.60	
75.45	1.463	1.466	1.47	1.46	
79.80	1.395			1.40	
86.25	1.31			1.31	

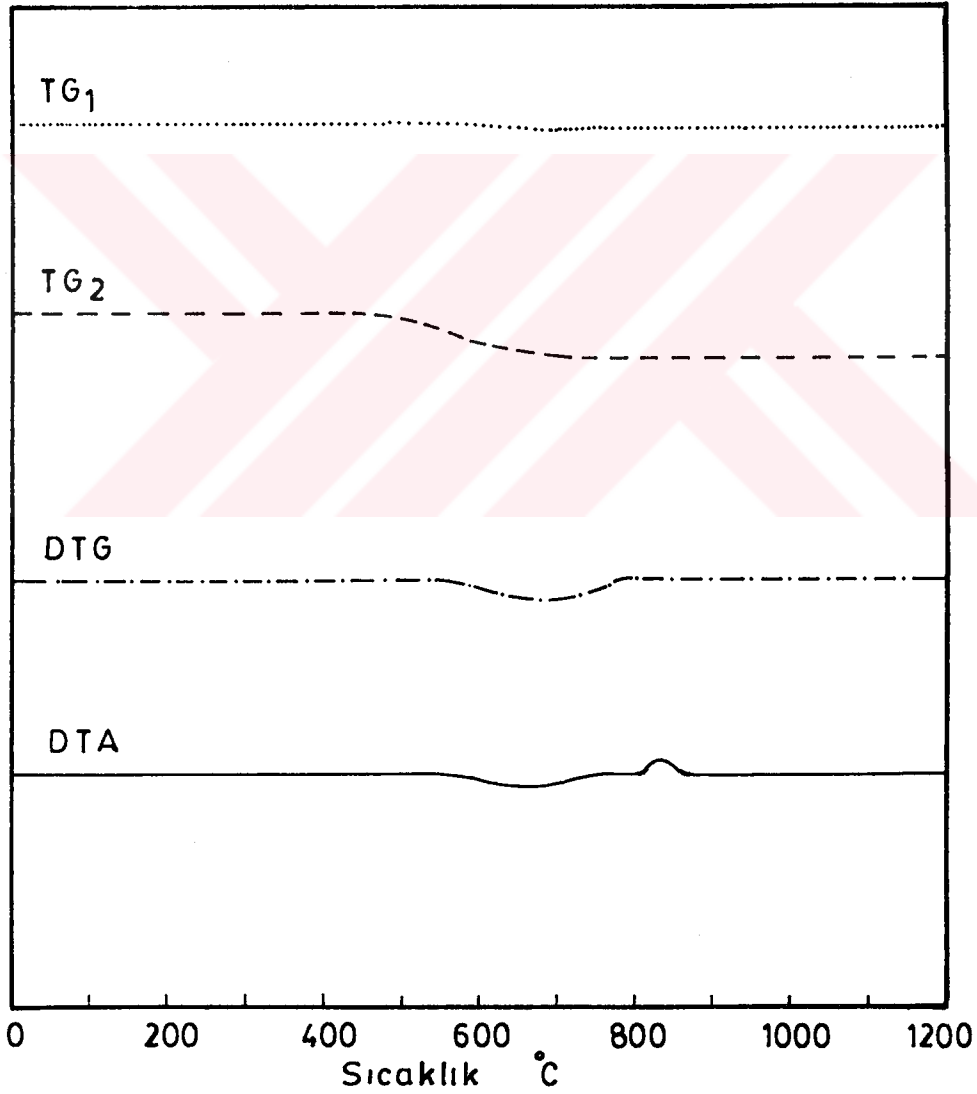
Şekil 6.1 ve Tablo 6.2 den de anlaşılacağı üzere, kromit konsantresinin X-ışınları analizinde ortaya çıkan sonuç, konsantre içinde (Mg,Fe)(Cr,Al)₂O₄, MgFeAlO₄, FeO.(Cr,Al)₂O₃ ve MgCO₃.CaCO₃ yapılarının bulunduğu şeklindedir. 2θ değerlerine bağlı olarak hesaplanan d değerleri, özellikle adı zikredilen ilk üç yapının d değerleriyle üst üste çakışmalar meydana getirmiştir. Bu nedenle Şekil 6.1 de görülen piklerden büyük çoğunluğu bu üç bileşene aittir. Pikler arasından 2θ nın 36° ye tekabül gelen ve d değeri ile ilk üç bileşene ait olmadığı görünen bu pik, dolomit bileşeninin sahip olduğu en büyük şiddet değerindeki d değerini vermektedir. Ancak bu bileşenin diğer d değerleri, X-ışınlarından elde edilen grafikteki gürültü tabir edilen sebepten dolayı tesbit edilememiştir.



Şekil 6.1 Kromit konsantresinin mineralojik X-ışınları analizi

6.1.3 Kromit Konsantresinin Termal Analizi

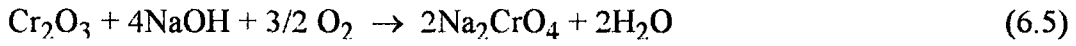
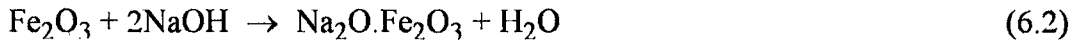
Kromit konsantresinin termal analizi sonucu elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 6.2 de verilmiştir. Bu şekildeki TG₁, TG₂ ve DTG eğrilerinden gözlemlendiği gibi, yaklaşık 550-720°C aralığında yaklaşık %2 lik bir ağırlık azalması olmaktadır. Bu azalmanın, dolomitin parçalanması sonucu CO₂ çıkışına ait olduğu söylenebilir. DTA eğrisindeki küçük bir endotermik pik, bu olayı doğrulamaktadır. Ancak yaklaşık 825°C civarındaki çok küçük bir egzotermik pikin mahiyeti tam olarak izah edilememiştir. Bunun, konsantrede amorf yapıda mevcut bulunabilecek SiO₂ nin kristal dönüşümü olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 6.2 Kromit konsantresinin termal analizi ile elde edilen TG₁, TG₂, DTG ve DTA eğrileri (Numune:30 mg)

6.2 ALKALİ FÜZYON ÇALIŞMALARI

Kromit konsantresinin NaOH ilavesi yapıldıktan ve çalışma sıcaklığına gelindikten sonra mikserle karıştırma işleminin yapılması ve karışım içerisine hava gönderilmesine dair bilgiler Bölüm 5.3 de verilmiştir. Açıklanan çalışma programına göre yapılan alkali füzyon deneyleri esnasında kromit konsantresi muhtevasında yer alan temel bileşimlerin reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde gerçekleştiği ifade edilebilir.



Kromit konsantresi içindeki Cr_2O_3 bileşeni, reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi durumunda kromata dönüşmektedir. Sistem içerisine hava gönderilmediği durumda da kromata dönüşüm gerçekleşebilir. Bu durumda karışım, kromata dönüşüm için gerekli olan oksijeni, atmosfer ile temas halinde iken havadan alabilmektedir. Özellikle mikserle karışım yapılması ile tüm kromit+NaOH karışımının ortamdaki hava ile temas alanı artırılabilir. Ancak bu koşullar geçerli olduğunda reaksiyonun çok yavaş ilerleyeceği ve kromata dönüşümün çok düşük yüzdelerde ve uzun sürelerde olacağı aşıkardır.

Hundley ve arkadaşları[50], elde ettikleri deneysel verilere bağlı olarak, 650°C de yaptıkları çalışmalarda 2 saatten daha uzun süreli füzyon reaksiyonunun krom ekstraksiyonunda büyük bir etkinlik göstermediği, buna karşılık bu olayın 550°C de daha etkin bir şekilde gözlemlendiğini ifade etmişlerdir.

Kromit konsantresindeki kromun yanı sıra alüminyum ve silis de aynı davranışı göstermektedir. Diğer bir ifade ile, alüminyum ve silisyum, NaOH ile reaksiyonu sonucu suda çözünebilir bileşikler oluşturma eğilimindedir. Ancak özellikle alüminyumun tamamı bu bileşikler oluşturmamakta ve bir kısmı liç işlemleri sonrasında tesbit edilebileceği gibi atık kısmında kalmaktadır. Çalışmalarda alüminyumun suda çözünebilir bileşik oluşturma koşulları incelenmemiş, ancak $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6/1$ karışım koşullarında, 650°C ve 20, 40, 60 ve 90 dk'da yapılan

analizlerde gözlenmiştir ki, alüminyumun yaklaşık %50 si çözeltiye geçmekte ve geri kalanı atıkta bulunmaktadır.

Cevherdeki demir miktarı arttıkça krom ekstraksiyonunun genel eğiliminin azaldığı yönündedir. Ayrıca demir içeriğinin artması durumunda iyi bir ekstraksiyon için daha yüksek bir NaOH/Cr₂O₃ karışım oranı gerekli olduğu belirtilmiştir[50].

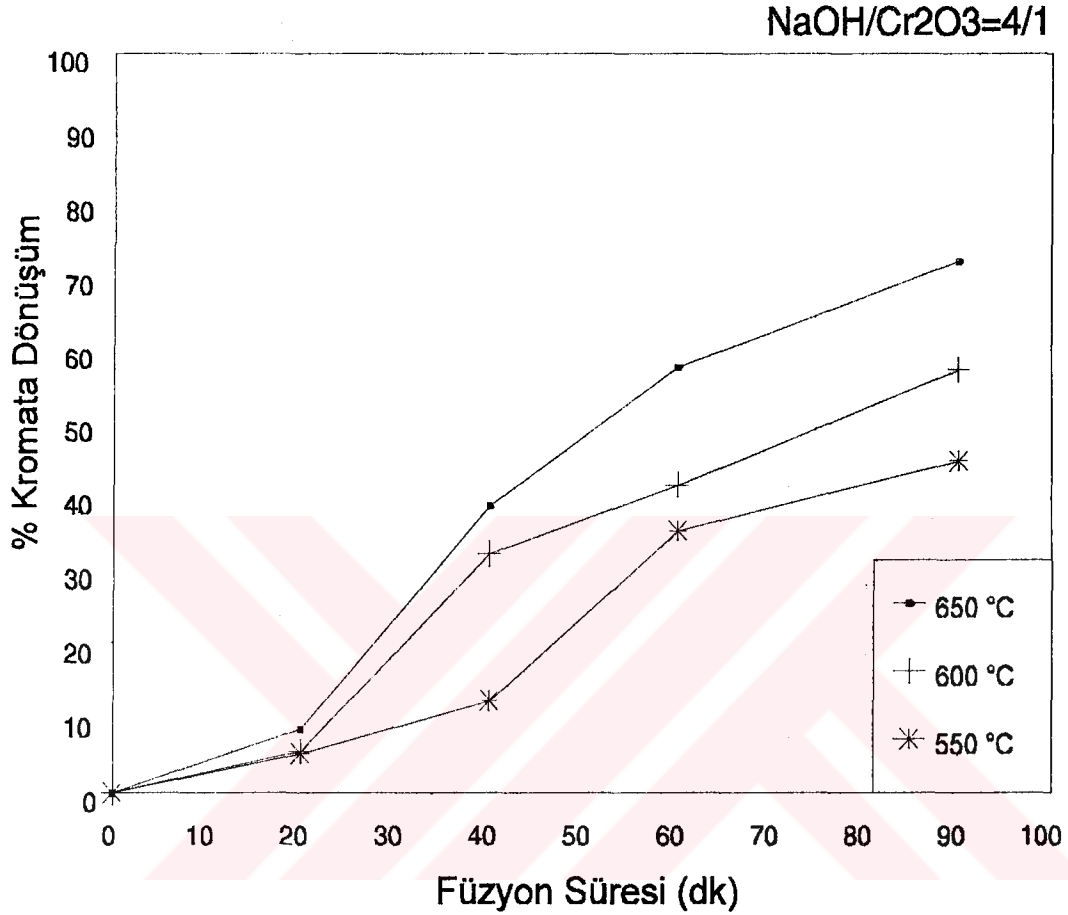
Kromit konsantresindeki demir ve magnezyum ise, hiçbir oranda çözeltiye geçecek bir bileşik oluşturmamaktadır. Bu bileşenler, füzyon reaksiyonları esnasında ortama gönderilen havanın neden olduğu oksitleyici ortam sebebi ile oksit bileşikleri oluşturmakta ve liç işlemleri sonrasında çözünmeyen Fe(OH)₃ ve Mg(OH)₂ olarak atık kısmında kalmaktadırlar.

Tablo 6.3 NaOH/Cr₂O₃=4/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri.

Füzyon Sıcaklığı, °C	Füzyon süresi, dk	% Dönüşüm
650	20	8,6
	40	38,7
	60	57,7
	90	72,1
600	20	5,6
	40	32,2
	60	41,5
	90	65,8
550	20	5,3
	40	12,4
	60	35,3
	90	44,8

Hundley ve arkadaşları[50], yaptıkları çalışmalarda en iyi ekstraksiyonu 4/1 den başlayan NaOH/Cr₂O₃ karışımlarda elde ettiklerini, 3/1 veya 2/1 karışım oranlarında ortamın viskoz olması nedeniyle iyi bir verim elde edilemediğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca viskoziteyi düşürmek amacıyla Na₂CO₃ ilavesinin etkisini de incelemişlerdir. Bu madde, NaOH den daha ucuzdur ve geleneksel proste de kullanılmaktadır. Ancak sodyum karbonat ilave etmek yerine viskoziteyi düşürmek amacıyla fazla NaOH ilavesi yapmanın, diğer bir ifade ile NaOH/Cr₂O₃ karışım oranını arttırmanın daha yararlı olacağını ifade etmişlerdir. Bunun sebebi de, fazladan kullanılan NaOH in (serbest halde, reaksiyona girmeden

kalan kısmı) metanol liç prosesi ile tekrar füzyon reaksiyonu kademesine geri gönderilebileceği tezidir.



Şekil 6.3 NaOH/Cr₂O₃=4/1 karışım oranında, 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmasında % Kromata dönüşüm-Zaman eğrileri.

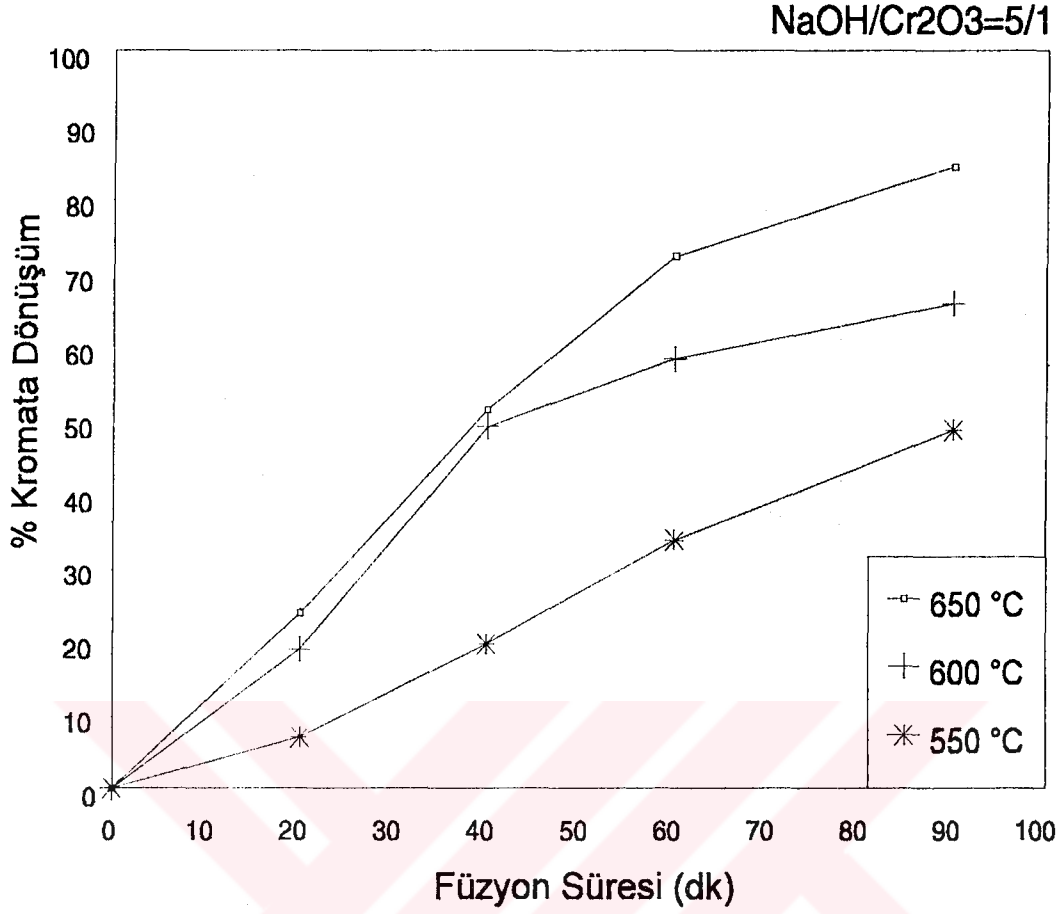
NaOH/Cr₂O₃=4/1 karışım oranı kullanılarak yapılan alkali füzyon çalışmalarında Tablo 6.3 ve Şekil 6.3 den de gözlenebileceği gibi kromitten kromata en yüksek yüzdede dönüşümü 650°C de %72,1 olarak gerçekleşmiştir. Ancak burada özellikle belirtmek gerekmektedir ki, karışımın viskozitesi daha iyi ekstraksiyonları sağlamayı engelleyecek ölçüde yüksektir. Füzyon reaksiyonu esnasında mikserle yapılan karıştırma işlemi gerçekleştirilebilmesine rağmen, tüm karışımın mikserle daha iyi karıştırma işlemine tabi tutularak ve sisteme gönderilen hava ile daha iyi temas sağlanarak kromata dönüşüm yüzdesi arttırılabileceği gözlenmiştir. Füzyon reaksiyonu sonrası ürün, potadan paslanmaz çelikten imal edilmiş kaba kolaylıkla boşaltılamamıştır. Bu sebeple, kromata dönüşüm yüzdesini tesbit edebilmek

amacıyla, su liçi işlemi potanın içerisinde gerçekleştirilmiştir. 600 ve 550°C lerde yapılan 90 dakika süreli alkali füzyon çalışmalarında ise sırasıyla %65,8 ve %44,8 lik verimlere ulaşılabilmektedir. Bu durumda gözlenmektedir ki, bu sıcaklıklar tam olarak kromata dönüşüm olayında etkin değildirler. Ancak çok daha uzun süreli çalışmalarda kabul edilebilir kromata dönüşüm yüzdelerine ulaşılabilmektedir.

Tablo 6.4 NaOH/Cr₂O₃=5/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri.

Füzyon Sıcaklığı, °C	Füzyon süresi, dk	% Dönüşüm
650	20	23,6
	40	51,4
	60	72,2
	90	84,2
600	20	18,7
	40	49,1
	60	58,3
	90	65,8
550	20	6,9
	40	19,5
	60	33,7
	90	48,6

Alkali füzyon çalışmalarının, NaOH/Cr₂O₃=5/1 karışım oranı kullanılarak yapılan bölümünde, karışımın viskozitesinin mikserle yapılan karıştırma esnasında 4/1 karışım oranına göre daha kolay olduğu gözlenmesine karşılık, füzyon işlemi sonrasında ürünün kaba kolayca boşaltılamaması ve gerçekleşen en yüksek dönüşümün 650°C de %84,2 olarak gerçekleşmesi, bu karışım oranının yeterli gelmediği ve oranın arttırılması gerektiği gözlenmiştir. Ancak, füzyon süresinin uzatılması, kabul edilebilir bir verime ulaşılabileceğini göstermektedir. Bu durum, karışım oranının arttırılması ile kolaylıkla sağlanabileceğinden, sözü edilen karışım oranında daha uzun süreli bir alkali füzyon çalışmasının gerekliliğini ortadan kaldırmaktadır.

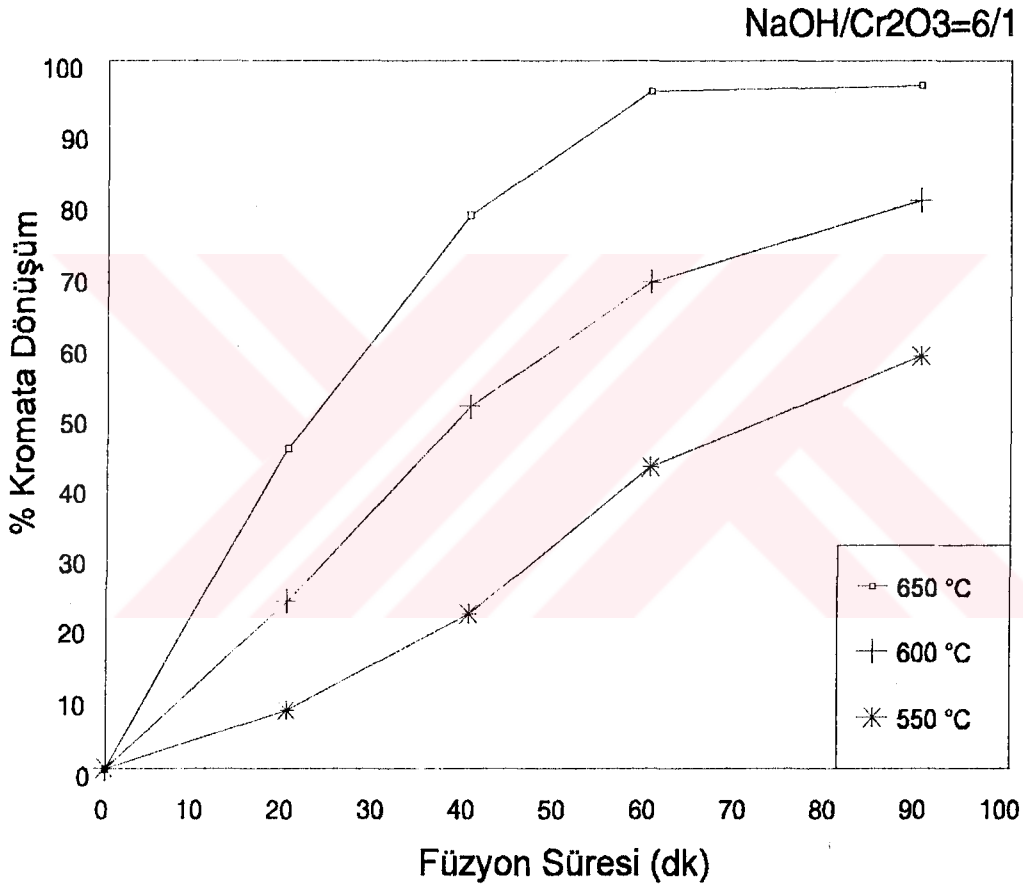


Şekil 6.4 NaOH/Cr₂O₃=5/1 karışım oranında, 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmasında % Kromata dönüşüm-Zaman eğrileri.

Tablo 6.5 NaOH/Cr₂O₃=6/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri.

Füzyon Sıcaklığı, °C	Füzyon süresi, dk	% Dönüşüm
650	20	45.3
	40	78.2
	60	95.7
	90	96.5
600	20	23.4
	40	51.3
	60	68.9
	90	80.3
550	20	8.2
	40	21.6
	60	42.7
	90	58.5

Tablo 6.5 ve Şekil 6.5 den görüleceği üzere, $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6/1$ karışım oranında yapılan alkali füzyon çalışmalarında, 650°C de 1 saatlik süre sonunda %95,7 gibi oldukça yüksek bir kromata dönüşüm sağlanmaktadır. 600°C de yapılan çalışmada ise verim 90 dakikalık füzyon süresi sonunda %80,3 olmaktadır ve daha yüksek bir kromata dönüşüm için, daha uzun süreli füzyon işlemine gerek duyulmaktadır. Bu karışım oranında, 650°C de 60 dakikalık alkali füzyon çalışması, mevcut kromit konsantresi için optimum koşulları ortaya koymaktadır.

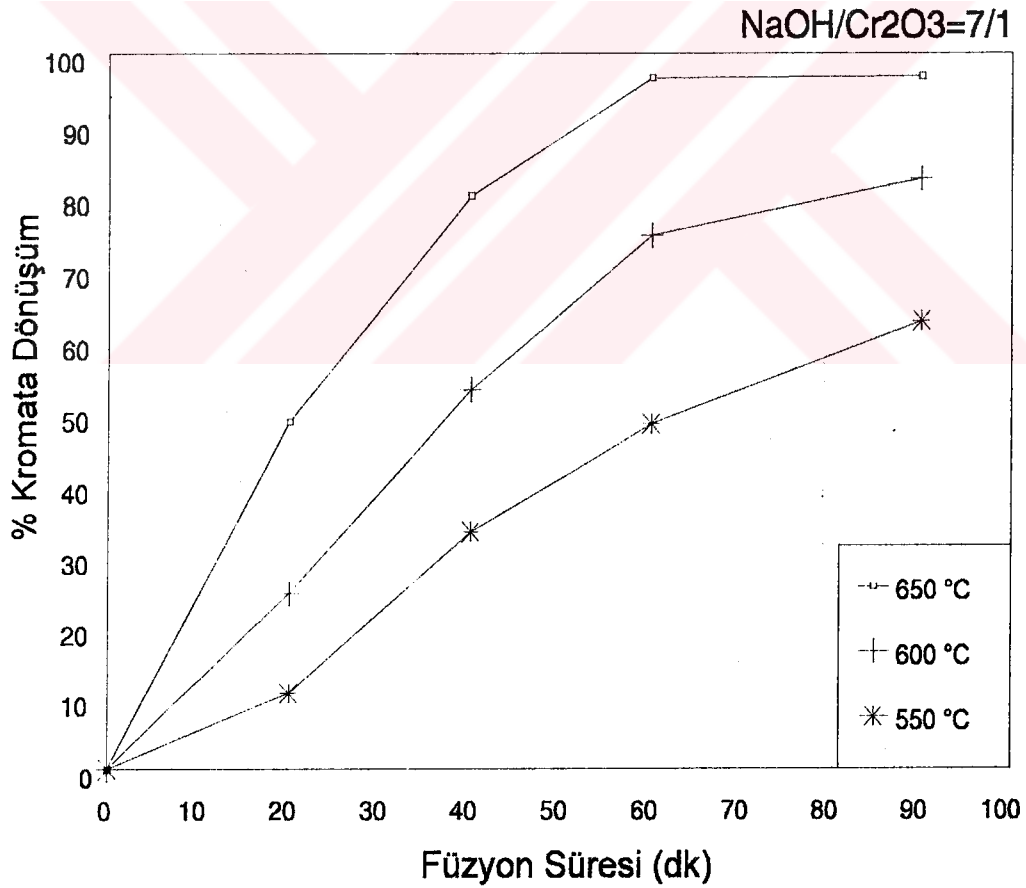


Şekil 6.5 $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6/1$ karışım oranında, 650 , 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmasında % Kromata dönüşüm-Zaman eğrileri.

Alkali füzyon çalışmalarında $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6/1$ karışım oranı 650°C füzyon sıcaklığı ve 60 dakikalık füzyon süresi optimum değerler olarak kabul edildikten sonra, bu karışım oranı $7/1$ durumuna getirilerek kromata dönüşüm yüzdesinin artırılıp artırılamayacağı ve bununla birlikte füzyon süresinin daha da kısaltılıp kısaltılamayacağı sorusuna açıklık getirilmeye çalışılmıştır.

Tablo 6.6 NaOH/Cr₂O₃=7/1 karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında elde edilen kromitten kromata dönüşüm yüzdeleri.

Füzyon Sıcaklığı, °C	Füzyon süresi, dk	% Dönüşüm
650	20	48.7
	40	80.1
	60	96.6
	90	96.8
600	20	24.7
	40	53.2
	60	74.6
	90	82.4
550	20	10.6
	40	33.4
	60	48.4
	90	62.7



Şekil 6.6 NaOH/Cr₂O₃=7/1 karışım oranında, 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmasında % Kromata dönüşüm-Zaman eğrileri.

Tablo 6.6 ve Şekil 6.6 den de gözlenebileceği gibi, 7/1 karışım oranında elde edilen sonuçlar, 6/1 karışım oranında elde edilen sonuçlara oldukça yakın olmuştur. Bu karışım oranı, kromit+NaOH karışımının sadece biraz daha akışkan olmasını sağlamış ve buna karşılık kromata dönüşüm yüzdelerinde çok az bir artış olmuştur. Bu durumda, 650°C alkali füzyon sıcaklığında ve NaOH/Cr₂O₃=6/1 karışım oranında yapılacak 60 dakikalık alkali füzyon işlemi, bu kademedeki optimumlar olarak teyit edilmiştir.

Tüm bu alkali füzyon çalışmaları sonunda söylenmesi gereken en önemli nokta, kromitten kromata dönüşüm olayında prosesin etkin bir şekilde gerçekleşmesine en çok etki eden hususlar, kullanılan kromit konsantresinin tane boyutu ve füzyon işlemi esnasında ortama gönderilen havanın en iyi şekilde kromit partikülleri ile temas edebilmesidir. Çalışmalarımızda kullandığımız kromit konsantresinin tamamı 200 mesh elek altı olmasına rağmen, partiküllerin ortalama boyutu 14 µm civarındadır. Kromit tanelerinin yaklaşık %68'i ise 15µm'nin altındadır. Kromit tane boyutunun azaltılması ile veya diğer bir yaklaşımla, tanelerin yüzey alanlarının artırılması ile partiküllerin akışkanla (NaOH+hava) çok daha etkin bir şekilde teması sağlanmış ve bu sayede yüksek yüzdelerde kromata dönüşüm, 60 dakika gibi kısa sayılabilecek bir sürede gerçekleşmektedir. Bununla beraber, kromit+NaOH karışımı içine gönderilen havanın da (1,65 lt/dk) prosese etkisi söz konusudur.

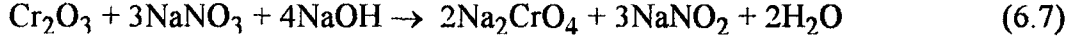
6.3 ALKALİ FÜZYON REAKSİYONUNUN KİNETİK İNCELEMESİ

Kromit konsantresinin ergimiş haldeki NaOH ile ve hava gönderilerek yapılan oksidasyon reaksiyonu çalışmaları, 550-650°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon periyodu esnasında kromit konsantresinin ortalama tane büyüklüğü sabit tutulmuş ve çekirdek modeli göz önüne alınarak kinetik analizler yapılmıştır.

Kashiwase ve arkadaşları[72], reaksiyon hızının, aşağıdaki formülle uygun şekilde temsil edileceğini ifade etmişlerdir;

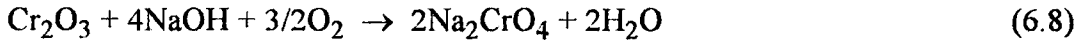
$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t \quad (6.6)$$

Burada X , Cr₂O₃ in oksidasyon derecesi, k , reaksiyon hız sabiti ve t , reaksiyon süresidir. Kashiwase ve arkadaşları,



reaksiyonuna bağılı olarak yaptıkları çalışmalarda kromitin; NaOH tarafından kuşatılmasıyla yüzeyde aktif Cr_2O_3 bileşiğinin oluştuğunu ve NaNO_3 tarafından oksidasyona uğrayarak kromata dönüştüğünü belirtmişlerdir. Proseste, reaksiyon ürünü tabaka ile reaksiyona girmemiş çekirdek ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyonun, hızı kontrol edici kademe olduğunu ifade etmişlerdir.

Muğla-Fethiye yöresinden alınan kromit konsantresinin NaOH ilavesiyle ve hava gönderilerek gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında ise,



reaksiyonuna göre 550, 600 ve 650°C sıcaklıklarda işlemler gerçekleştirilmiştir. Kinetik incelemeler optimum çalışma şartları olarak kabul edilen $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6/1$ karışım oranındaki kromata dönüşüm verileri ele alınmıştır. İlgili veriler Şekil 6.5 de sunulmuştur.

Kimyasal dönüşüm kontrollü bir proseste, zamanın dönüşüme bağılı olarak değişimini veren Denklem 4.25,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

şeklinde idi. Tüm dönüşüm için gerekli olan zaman ise Denklem 4.24 de verilmişti.

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}}$$

Denklem 4.24 ve 4.25 birleştirildiğinde,

$$t = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3} \right] \quad (6.9a)$$

halini alır. Bir diğer ifadeyle bu denklem

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_s \cdot \frac{b \cdot C_{Ag}}{\rho_B \cdot R} \cdot t \quad (6.9b)$$

şeklinde yazılabilir. Sisteme gerekli olandan çok daha fazla miktarda NaOH kullanılması itibarıyla ve yine sisteme sürekli bir şekilde hava gönderilerek akışkan faz içinde gerekli oksijenin çözündürülmesi sayesinde, akışkan konsantrasyonunun sistem için bir değişken olmaktan çıkıp bir sabite dönüştüğü kabulü edilebilir. Ayrıca katı maddenin ortalama 0.0014 cm boyutlarında toz olması nedeniyle,

$$k_0 = \frac{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}}{\rho_B \cdot R} \quad (6.10)$$

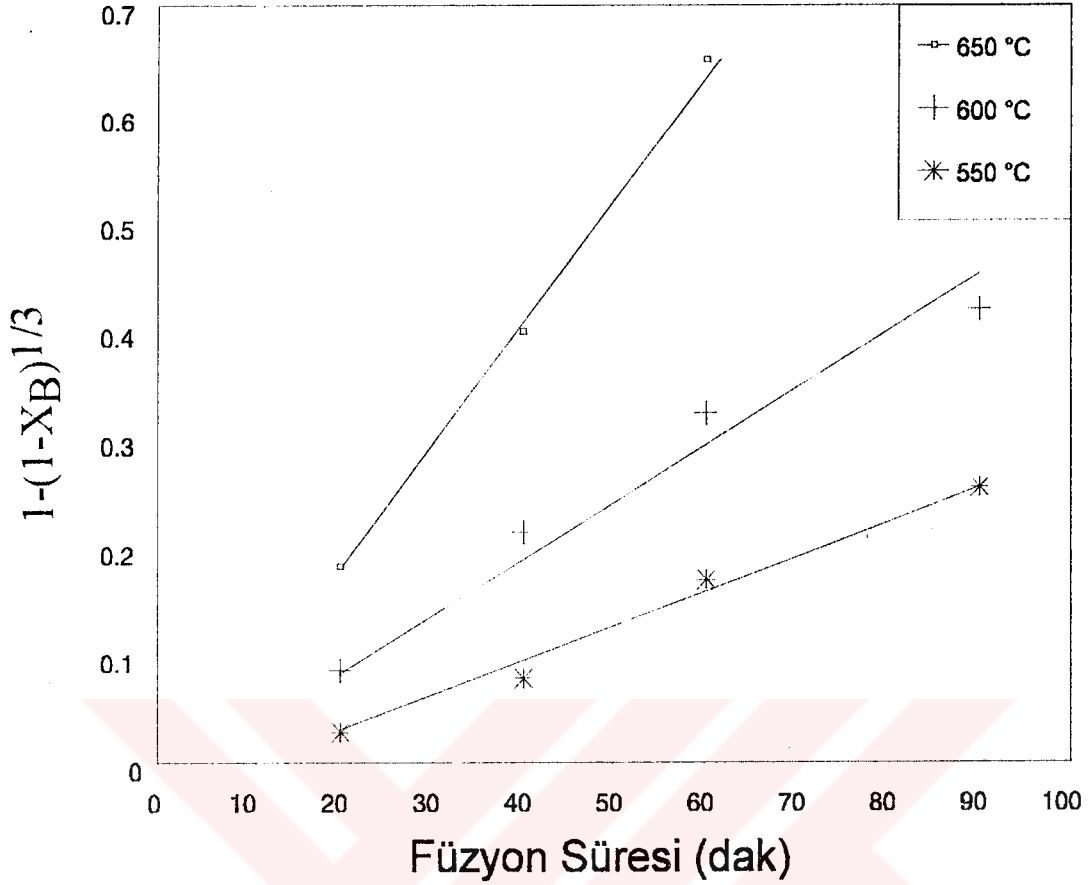
kabulü yapılarak ifadeyi,

$$1 - (1 - X_B)^{1/3} = k_0 \cdot t \quad (6.11)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Şekil 6.7 da zamana bağlı olarak $1 - (1 - X)^{1/3}$ değerlerinin değişimi verilmiştir. Denklem 6.11 yardımıyla k_0 değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.7 de verilmiştir.

Tablo 6.7 Alkali füzyon reaksiyonunun sıcaklığa ve sürelerle bağlı olarak hesaplanan reaksiyon hız sabitleri.

Sıcaklık, °C	Zaman, dk	X	$1 - (1 - X)^{1/3}$	$k_0 \times 10^3$
650	20	0.453	0.182	9.1
	40	0.782	0.398	9.95
	60	0.965	0.673	11.21
600	20	0.234	0.085	4.25
	40	0.513	0.213	5.32
	60	0.689	0.323	5.38
	90	0.803	0.418	4.65
550	20	0.082	0.028	1.4
	40	0.216	0.078	1.95
	60	0.427	0.169	2.81
	90	0.585	0.254	2.82

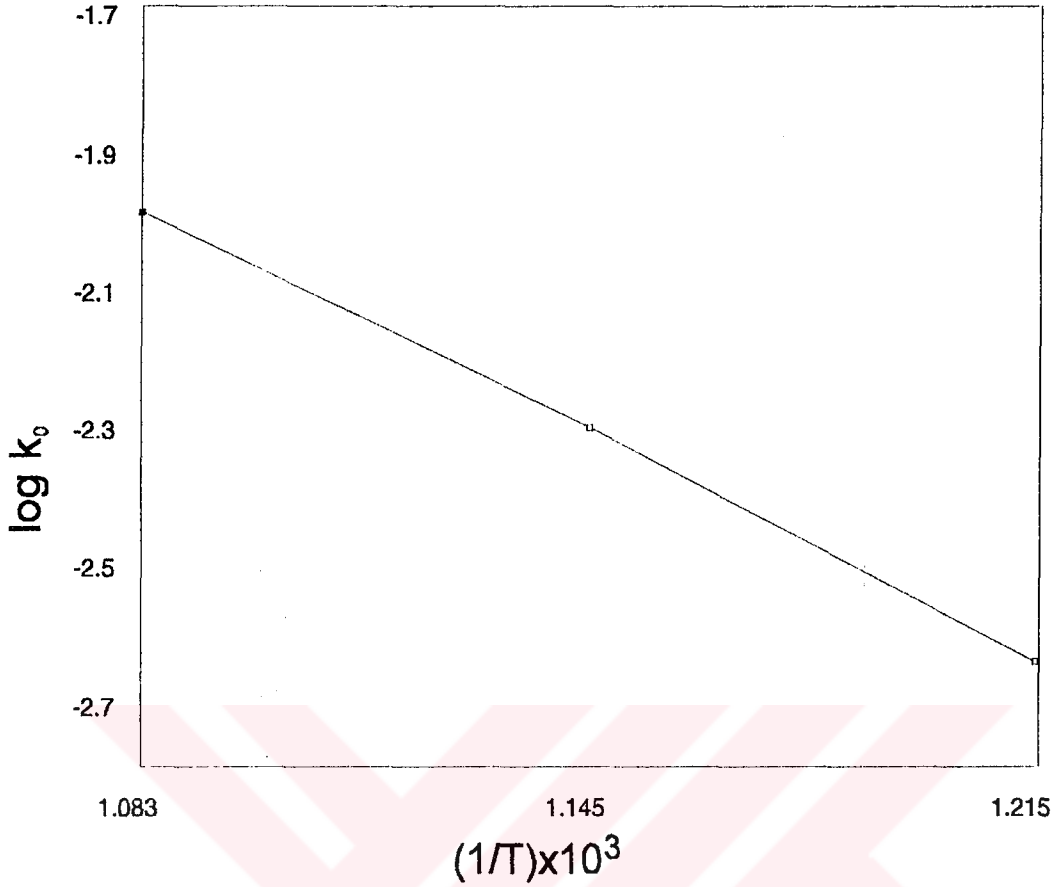


Şekil 6.7 $1-(1-X_B)^{1/3}$ değerlerinin zamana(t) karşı değişimi.

Tablo 6.7 daki deneysel sonuçlardan yararlanılarak hesaplanan 650°C için ortalama k_0 değeri 10.09×10^{-3} , 600°C için ortalama k_0 değeri 4.9×10^{-3} ve 550°C için ortalama k_0 değeri de 2.245×10^{-3} olarak alınmıştır. Sonuç olarak tüm elde edilen değerler,

$$k_0 = A \cdot \exp(-E_A / R \cdot T) \quad (6.12)$$

denklemini kullanılarak ve $\log k_0 - (1/T)$ Arrhenius eğrisi çizilerek (Şekil 6.8), aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisi yaklaşık 22,6 Kcal/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.8 Muğla bölgesi kromit konsantresinin alkali füzyon reaksiyonuna ait Arrhenius eğrisi

6.4 LİÇ ÇALIŞMALARI

Alkali füzyon kademesinden gelen katı haldeki füzyon ürünü, muhtevasında serbest halde bulunan NaOH in sebebiyet vereceği nem kapma olayını önlemek için 200°C lik etüvde muhafaza edildiği daha önce belirtilmişti. Nem kapma durumunda boyut küçültme işleminin çok zor olacağı aşıkardır. Etüvden alındıktan ve çok fazla soğumasına izin verilmeden bir havanda öğütülerek belirli bir tane boyutuna getirilen ürün, sırasıyla metanol liçi ve akabinde su liçi kademelerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar ve irdelemeleri, takip eden bölümlerde verilmiştir.

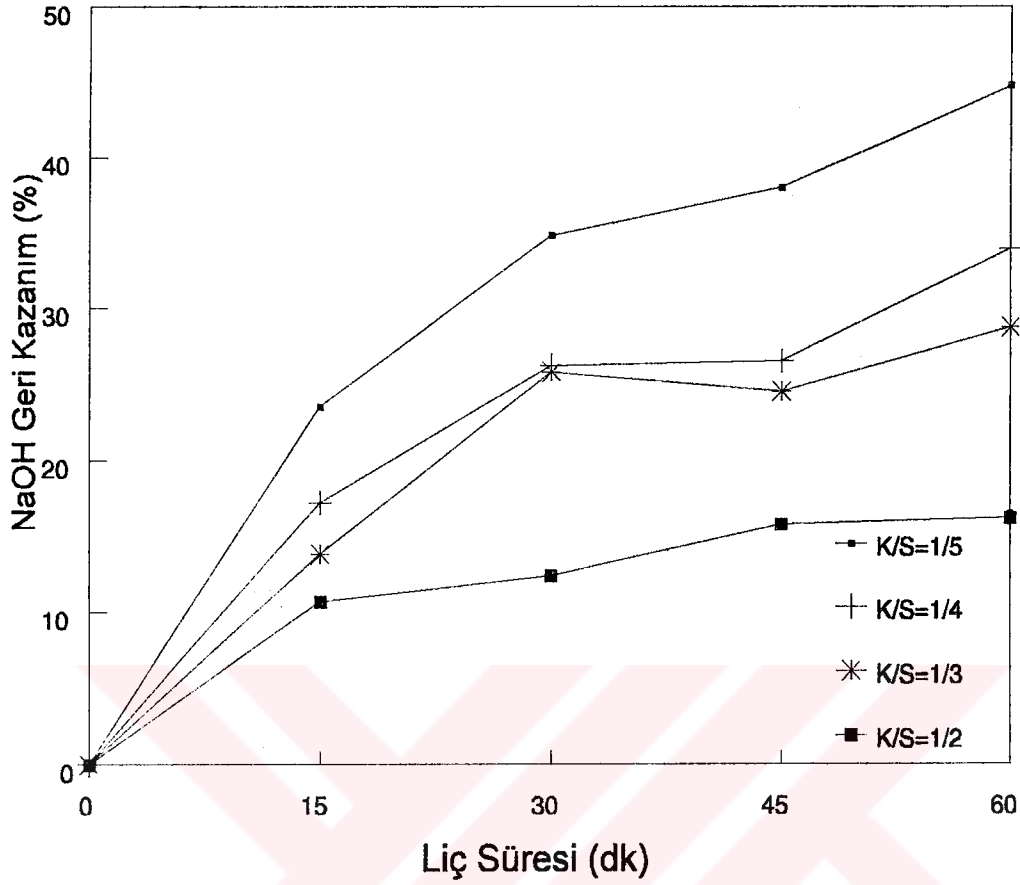
6.4.1 Metanol Liçi Çalışmaları

Kromit cevherinin, NaOH ilavesi ve ortama hava gönderilmesi ile gerçekleştirilen alkali füzyon kademesinde, tüm reaksiyon için gerekli NaOH miktarından çok daha fazla miktarda kullanıldığı ve bunun sebebinin de hem etkin bir kromata dönüşümü sağlamak hem de karışımın akışkanlığını arttırmak için olduğu daha önceki bölümlerde ifade edilmişti. Fazla miktarda kullanılan NaOH in reaksiyona girmeden kalan ve serbest NaOH olarak adlandırılan kısmı ilave bir liç kademesiyle ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Metanol liçi kademesi olarak adlandırılan bu çalışmalarda ortamdaki serbest NaOH, saf metanol içerisinde çözündürülmektedir. Bu sayede hem serbest NaOH geri kazandırılmakta hem de daha sonraki kademelerde aşırı bazik çözeltinin getirebileceği problemlerden kaçınılmaktadır.

Tablo 6.8 ve Şekil 6.8 de 25°C de sırasıyla 15, 30, 45 ve 60 dakika sürelerde gerçekleştirilen metanol liç çalışmalarının sonuçları sunulmuştur. 25°C deki yapılan metanol liçi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, bizlere bu sıcaklıkta en fazla %44,8 lik bir NaOH geri kazanımı olduğunu göstermiştir. Serbest haldeki NaOH in önemli bir bölümü halen katı füzyon ürününde kalmaktadır. Sonuç olarak katı haldeki füzyon ürününün metanol liç işlemi ile 25°C lik liç sıcaklığının uygun olmadığı söylenebilir. Bu sıcaklıkta serbest haldeki NaOH in metanol içerisinde çözünmesini sağlamak için 1 saatten çok daha uzun bir zaman gerektirecektir ki, bu da işletme açısından uygun bir liç süresi olarak ortaya konamaz.

Tablo 6.8 Alkali füzyon ürününün 25°C de metanol ile liç edilmesi sonucu elde edilen % serbest NaOH geri kazanımı.

Katı/Sıvı	Serbest NaOH Geri Kazanımı (%)			
	Liç Süresi (dk)			
	15	30	45	60
1/5	23,5	34,8	38,0	44,8
1/4	17,2	26,2	26,5	33,9
1/3	13,8	25,8	24,5	28,7
1/2	10,7	12,4	15,8	16,2

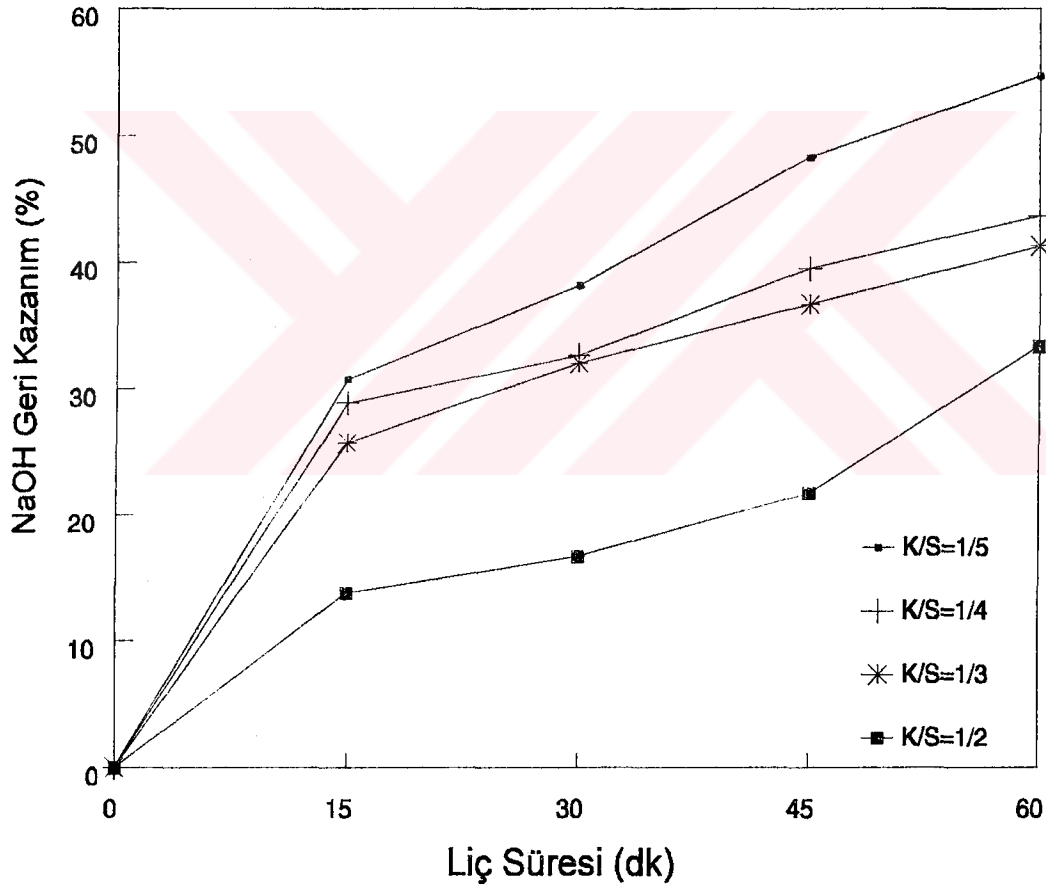


Şekil 6.8 25°C de gerçekleştirilen Metanol Liçi kademesindeki serbest haldeki NaOH'in geri kazanımı üzerine katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki.

Alkali füzyon ürünü, metanol liçi işleminde ikinci olarak 35°C de işleme tabi tutulmuştur. Farklı katı/sıvı oranları kullanımında, katı/sıvı oranı metanol lehine arttıkça NaOH in metanol içerisinde çözünme olayında da bir artış gözlenmiştir. Katı/sıvı oranlarındaki değişimin çözünme üzerine etkisi, yapılan tüm metanol liçi sıcaklıklarında tesbit edilmiştir. 35°C deki metanol liçi çalışmalarında, en fazla %54,7 lik bir NaOH geri kazanımının 1/5 katı/sıvı oranı kullanılarak ve 1 saatlik liç işleminde gerçekleştiği ve bu sıcaklığın da metanol liçi işlemi için yeterli olmadığı saptanmıştır.

Tablo 6.9 Alkali füzyon ürününün 35°C de metanol ile liç işlemi sonucu elde edilen % serbest NaOH geri kazanımı.

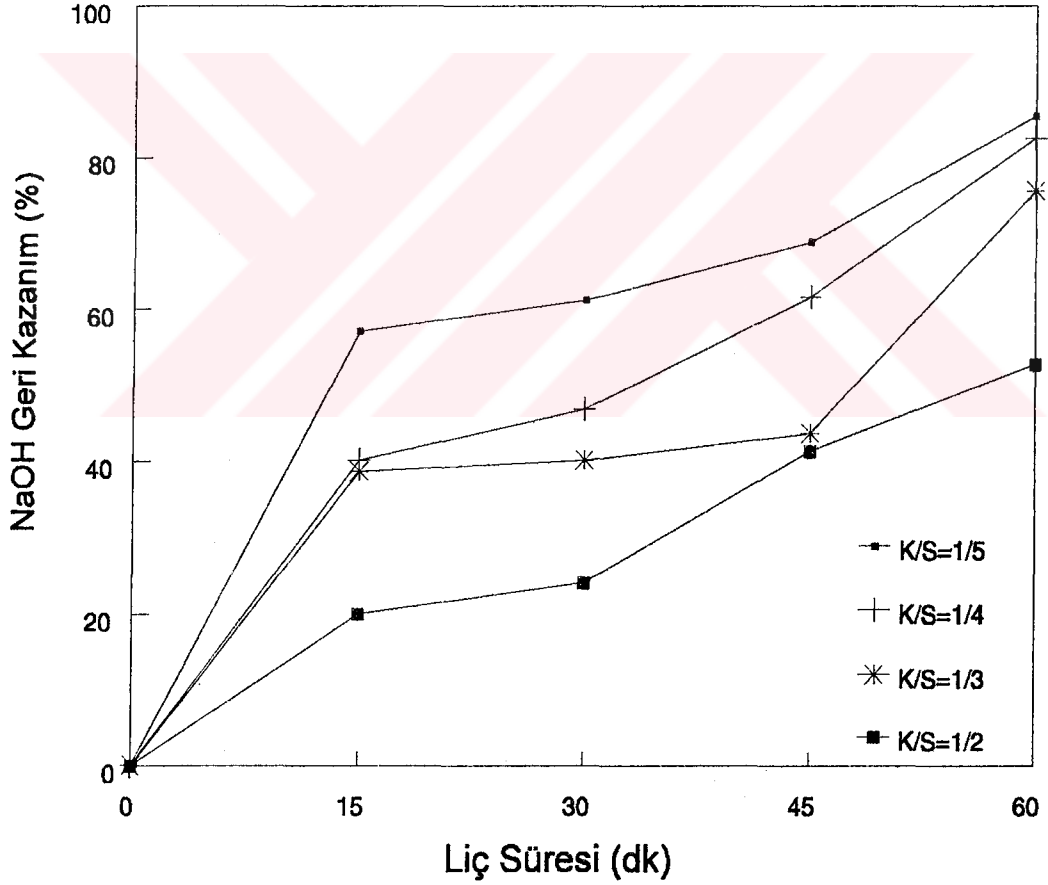
Katı/Sıvı	Serbest NaOH Geri Kazanımı (%)			
	Liç Süresi (dk)			
	15	30	45	60
1/5	30,8	38,2	48,3	54,7
1/4	28,9	32,7	39,5	43,7
1/3	25,8	32,1	36,7	41,3
1/2	13,8	16,7	21,8	33,4



Şekil 6.9 35°C de gerçekleştirilen Metanol Liçi kademesindeki serbest haldeki NaOH'in geri kazanımı üzerine katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki.

Tablo 6.10 Alkali füzyon ürününün 50°C de metanol ile liç işlemi sonucu elde edilen % serbest NaOH geri kazanımı.

Kati/Sıvı	Serbest NaOH Geri Kazanımı (%)			
	Liç Süresi (dk)			
	15	30	45	60
1/5	57,2	61,3	68,9	85,6
1/4	40,2	46,9	61,7	82,6
1/3	38,7	40,2	43,7	75,6
1/2	20,1	24,2	41,4	52,8



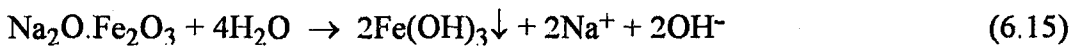
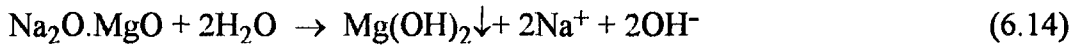
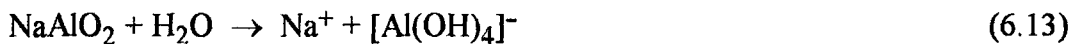
Şekil 6.10 50°C de gerçekleştirilen Metanol Liç kademesinde serbest haldeki NaOH'in geri kazanımı üzerine katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki.

Metanolün buharlaşma sıcaklığı 64,5°C dir[73]. Metanol liçi işleminde üçüncü olarak 50°C de gerçekleştirilmiş olup metanolün zamanla buharlaşmasını önlemek amacıyla çalışmalar geri soğutucu altında yapılmıştır. Çalışmalarda (Tablo 6.10 ve Şekil 6.10) 15 dakikalık liç işlemlerinde dahi %50 nin üzerinde NaOH geri kazanımları sağlandığı gözlenmiştir. Ancak füzyon ürününde serbest halde bulunan NaOH in etkin ve yüksek yüzdede geri kazanımını sağlamak amacıyla 1/5 ve 1/4 katı/sıvı oranlarında 1 saat sürelik liç çalışmasının %82 den fazla geri kazanım sağlaması nedeniyle optimum liç koşulları olarak kabul edilebilir.

Sonuç olarak, alkali füzyon ürününün ihtiva ettiği serbest haldeki NaOH in geri kazanımını sağlamak amacıyla yapılan metanol liçi işlemi için optimum liç sıcaklığı 50°C, liç süresi 60 dakika ve katı/sıvı (Füzyon ürünü/metanol) oranı da 1/4 olduğu ifade edilebilir.

6.4.2 Su Liçi Çalışmaları

Alkali füzyon kademesinden gelen katı haldeki ürünün, içerdiği fazla miktarda ve serbest halde bulunan NaOH in metanol liçi kademesiyle geri kazanılmasından sonra, içerdiği sodyum kromatin çözünmesi yani çözeltiye alınması amacıyla su liçi işlemi yapılmıştır. Bu kademe sırasında füzyon ürünü içinde bulunan bileşenlerin kimyasal reaksiyonları aşağıda sunulmaktadır.



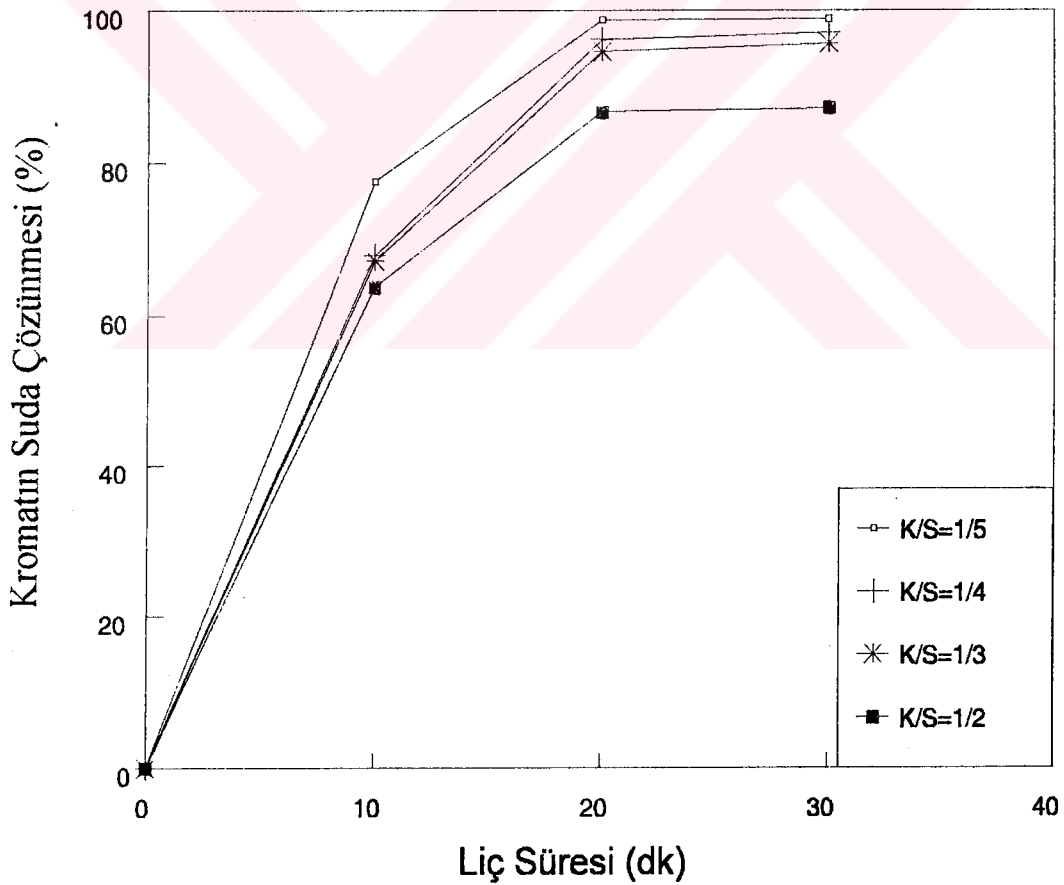
Reaksiyon (6.14) ve (6.15) den de görüleceği üzere, MgO ve Fe₂O₃, su liçi esnasında çökmektedirler. Çözeltiye hiçbir oranda geçmemektedir. Buna karşılık Cr, Al ve cevherde çok miktarda bulunması durumunda Si da çözeltiye suda çözünebilen bileşenler halinde geçmektedirler.

Hundley ve arkadaşları[51], herhangi bir çalışma sıcaklığı belirtmedikleri çalışmalarında %30 katı (%70 su) kullanımında, 10 dakikalık liç çalışmasının yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Buna karşılık Aguayo ve Ahumada[53], liç sıcaklığını 90°C olarak belirtmişler ve yine bu sıcaklıkta %30 katı ile 10 dakikalık liç

çalışmasının yeterli olduğunu belirtmişlerdir. 25°C de yapılan su liçi çalışmalarına ait sonuçlar Tablo 6.10 ve Şekil 6.11 de verilmiştir.

Tablo 6.11 Alkali füzyon ürününün 25°C de su ile liç edilmesi sonucu kromatin suda çözünme yüzdeleri.

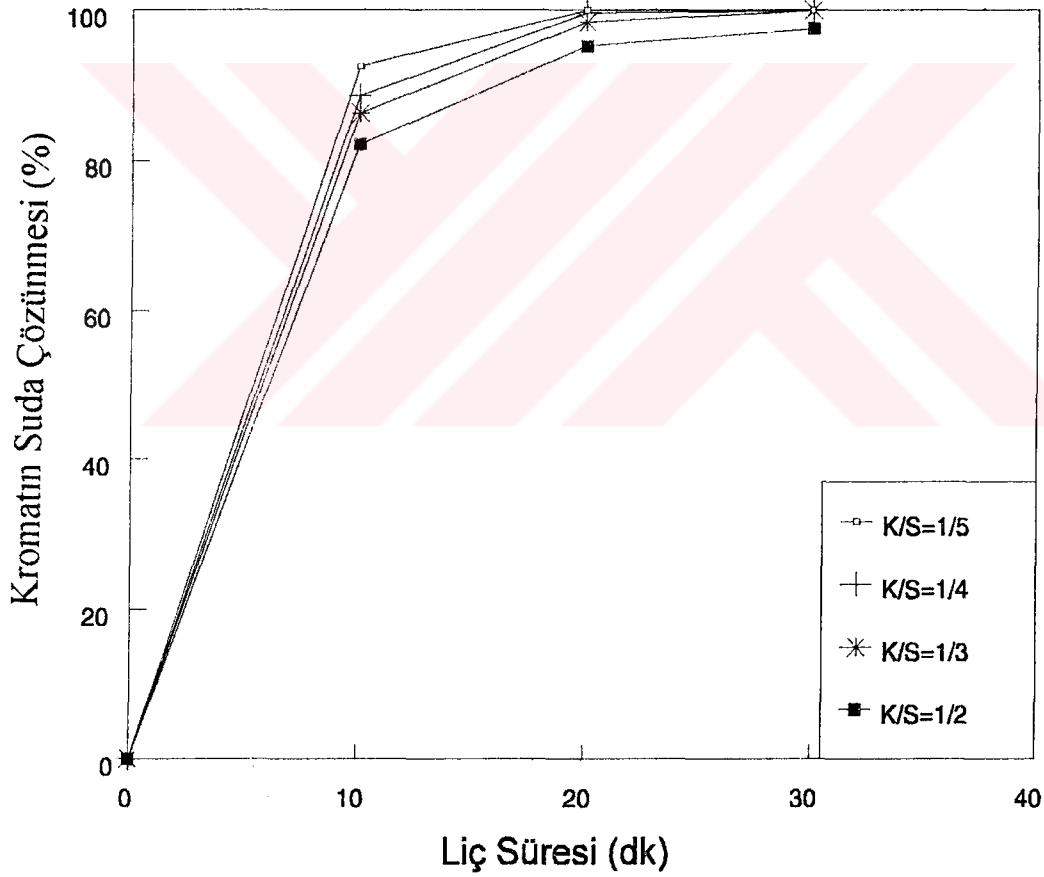
Katı/Sıvı	Kromatin Suda Çözünmesi (%)		
	Liç Süresi (dk)		
	10	20	30
1/5	77.6	98.8	98.9
1/4	67.9	96.2	97.1
1/3	67.2	94.6	95.7
1/2	63.8	86.7	87.2



Şekil 6.11 Alkali füzyon ürününün 25°C de su ile liç edilmesinde katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki.

Tablo 6.12 Alkali füzyon ürününün 50°C de su ile liç edilmesi sonucu kromatinin suda çözünme yüzdeleri.

Katı/Sıvı	Kromatinin Suda Çözünmesi (%)		
	Liç Süresi (dk)		
	10	20	30
1/5	92.6	100	100
1/4	88.7	99.7	100
1/3	86.3	98.4	100
1/2	82.2	95.3	97.6



Şekil 6.12 Alkali füzyon ürününün 50°C de su ile liç edilmesinde katı/sıvı oranı ile liç süresi arasındaki ilişki

Kromatin 0°C sıcaklığa sahip sudaki çözünürlüğü %32 civarında olup sıcaklık arttıkça çözünme hızı hızla artmaktadır[73]. Sıcaklığın daha da artması ile kromat, suda çok çözünür hale gelmektedir.

Şekil 6.11 den açıkça görülmektedir ki, alkali füzyon kademesinden gelen katı ürün su ile liç işlemine tabi tutularak, kromatin çözeltiye alınmasında 25°C de katı/sıvı=5/1 oranı ile yapılan 20 dakika gibi kısa süreli çalışmada, %98.8 gibi bir verim söz konusudur. Bu durumda katı/sıvı oranlarına bağlı olarak çok kısa sürelerde yüksek verim elde edilmektedir.

Su liçi kademesinde 25°C de K/S=1/5 oranında 20 dakikalık liç çalışması, kromatin suda çözünmesi açısından yeterli görülmekle birlikte, aynı çalışmalar liç süresinin daha kısa olabileceği düşüncesiyle 50°C de de tekrarlanmıştır. 50°C için elde edilen sonuçlar Tablo 6.11 ve Şekil 6.12 de görülmektedir. Tablo ve Şekil incelenecek olursa, 50°C de optimum sonuç, yine K/S=1/5 ve 20 dakika için elde edilmektedir. 25°C deki sonuçtan fark, burada kromatin %100 lük bir geri kazanımı söz konusudur. 25°C deki %98.8 lik sonuç 100 e oldukça yakın olduğundan ve oda sıcaklığında çalışmanın endüstriyel açıdan son derece ekonomik olacağı düşüncesiyle, su liçinin optimumları olarak; K/S=1/5, liç süresi 20 dakika ve 25°C sıcaklık değerlerini kabul etmek gerekecektir.

6.5 ÇÖZELTİ TEMİZLEME ÇALIŞMALARI

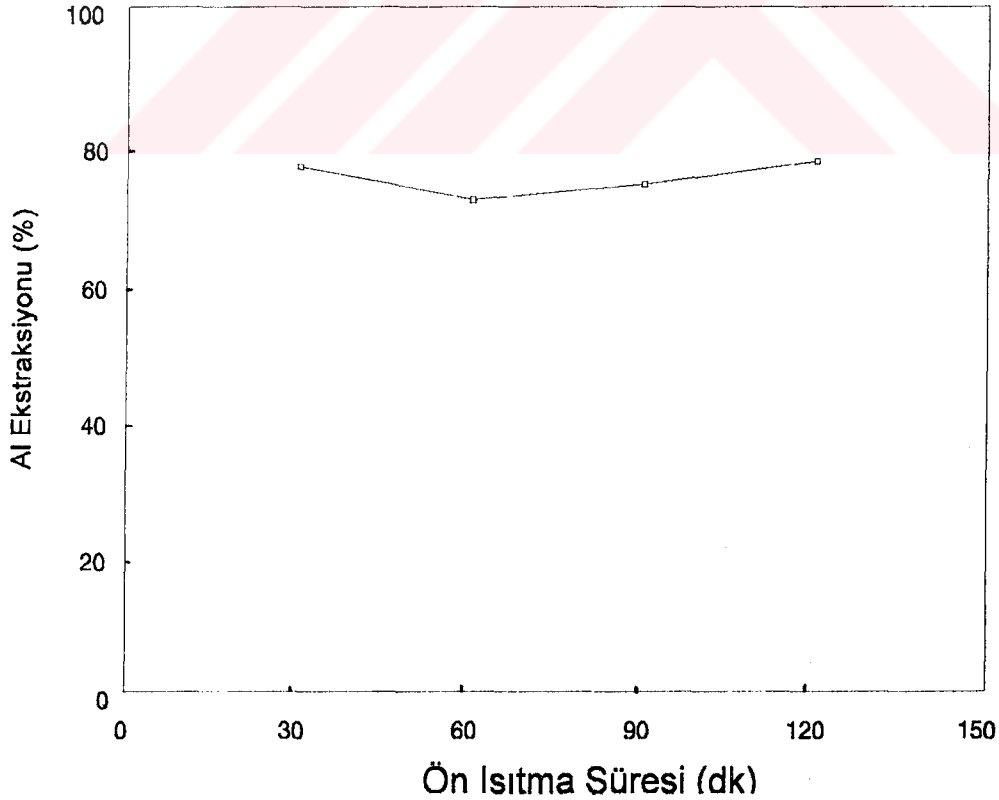
Alkali füzyon ürününün metanol ve su liçi kademelerinden sonra kromatin %100 e yakın bir bölümü çözeltiye alınmış ve bu esnada alüminyum da (cevherden gelebilecek silisyum da) suda çözünebilen bileşenler halinde çözünmüşlerdir. Çözeltideki Al ve Si bileşiklerinin çözeltiden temizlenmesi, temiz bir çözelti elde edilmesi açısından önemlidir. Bu amaçla yapılan çözelti temizleme kademesinde ana kromat çözeltisinden alınan aynı miktarlardaki numuneler, 80°C olarak tesbit edilen bir ön ısıtma sıcaklığına[52] getirildikten sonra bu noktada farklı sürelerde yapılan ön ısıtma sürelerinin ve akabinde yapılan iki farklı kaynatma süresinin çözelti temizleme işlemine etkileri Tablo 6.13 ve Şekil 6.13 ile Şekil 6.14 de verilmişlerdir.

Tablo 6.13 Kromat çözeltisine cam suyu ilavesi ile Al ekstraksiyon çalışmaları

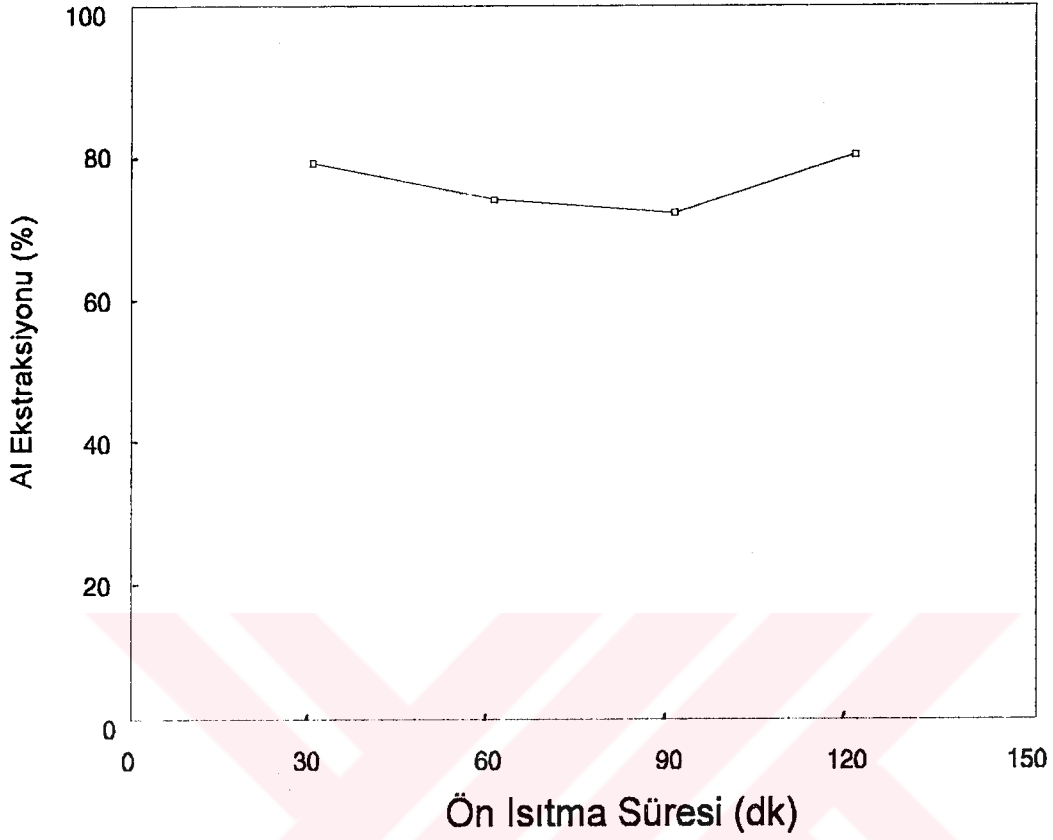
Çözünen Silika Tipi	Ön Isıtma Sıcaklığı, °C	Ön Isıtma Süresi, dk	Kaynatma Süresi, dk	Çözeltideki Al^{+3} miktarı, mg/l	Aluminyum Ekstrak., %
Cam Suyu (Na_2SiO_3)	80	30	30	920	76.6
		60		1110	71.8
		90		1020	74.0
		120		890	77.4
		30	60	870	77.9
		60		1070	72.8
		90		1140	71.0
		120		820	79.1

Not: Çalışmada kullanılan ana çözeltide 3930 mg/l Al^{+3} mevcuttur.

Kromat çözeltisine ilave edilen Na_2SiO_3 , ön ısıtma sıcaklığı olan 80°C de çözeltideki aluminyum ile jelimsi bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapının $NaAlSiO_4$ olduğu literatürde belirtilmektedir. Bu oluşan maddenin ana çözeltinin filtrasyon yoluyla alınması zordur ve bu jelimsi yapının bozulması için kaynatma işlemi uygulanmaktadır.

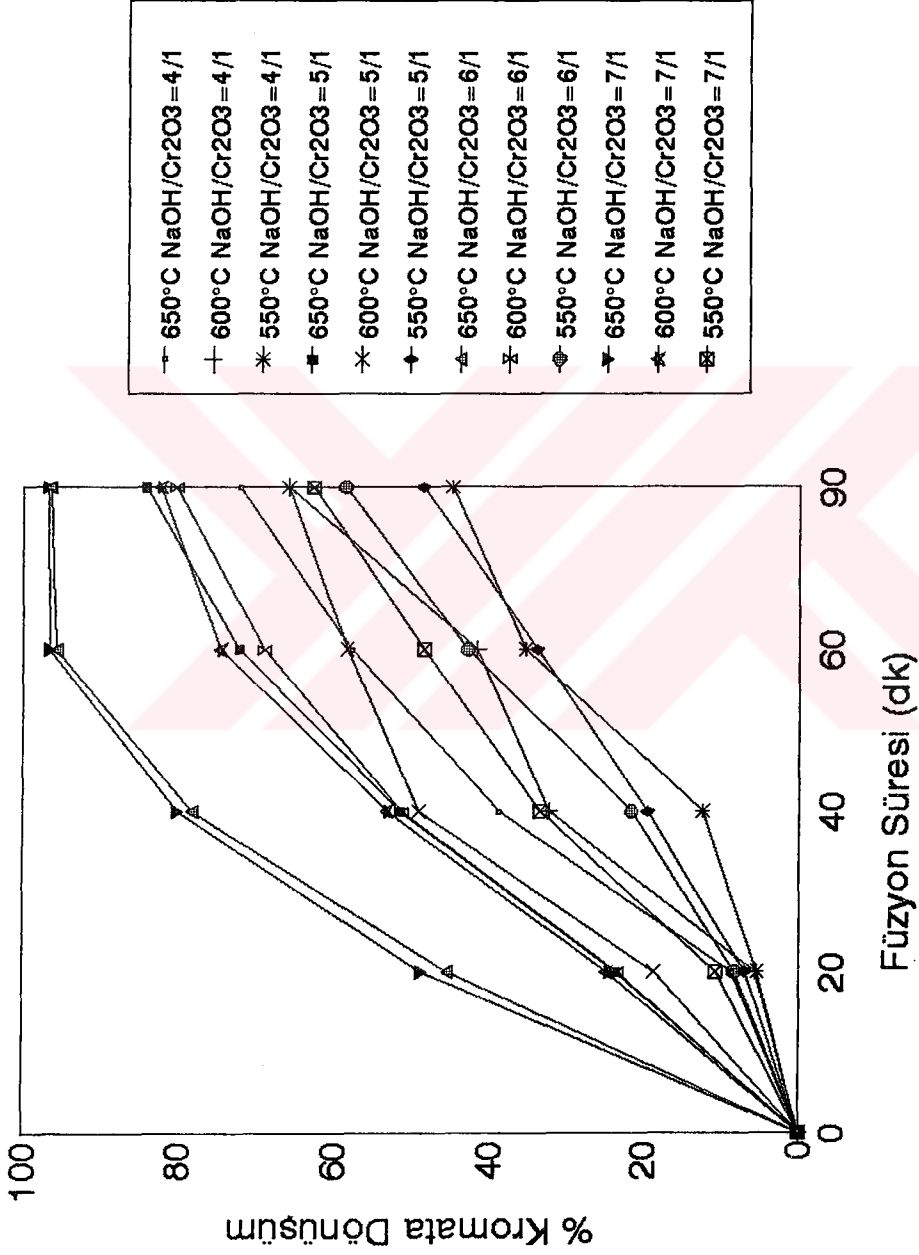


Şekil 6.14 30 dakikalık kaynatma işlemine tabi tutulan çözeltiden Al giderilmesinde ön ısıtma süresinin etkisi

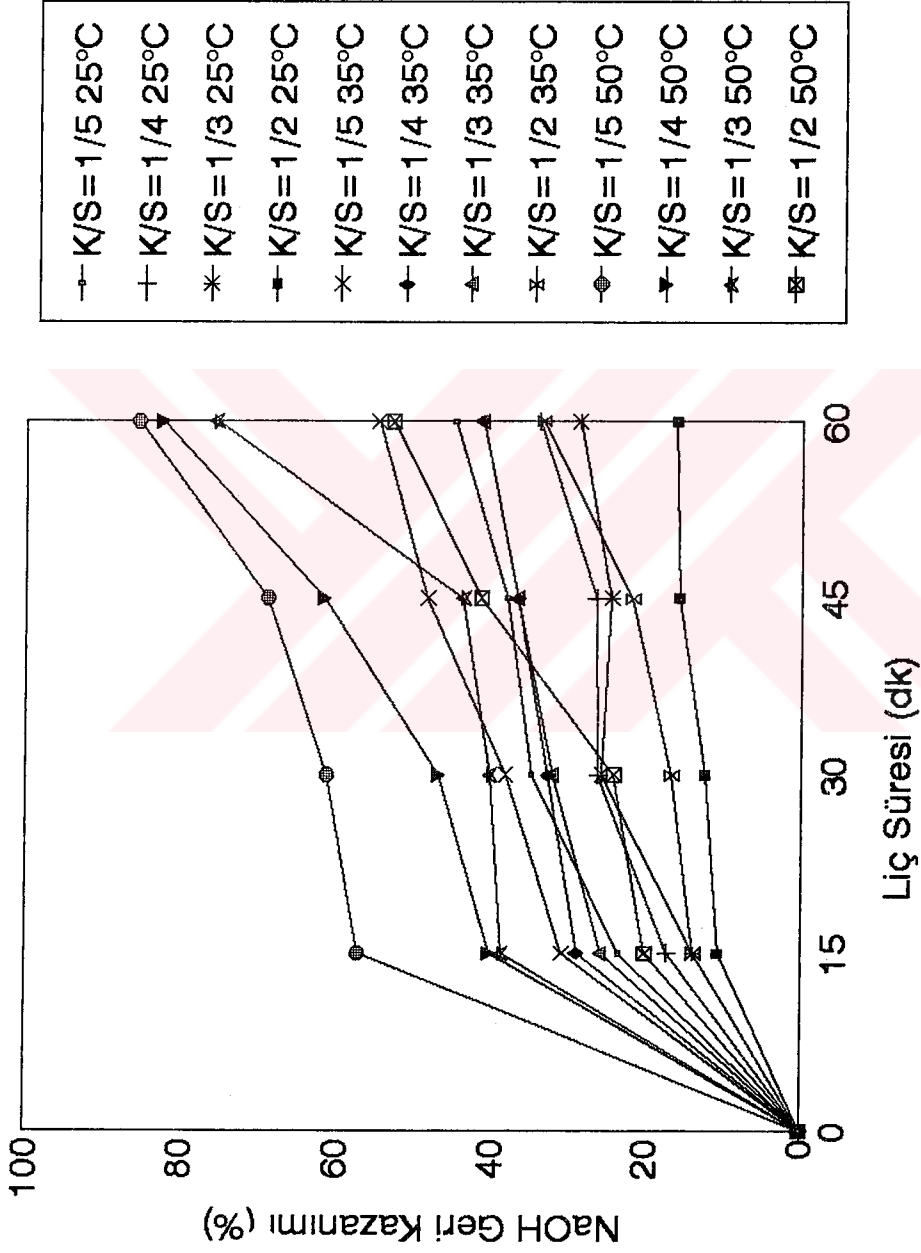


Şekil 6.15 60 dakikalık kaynatma işlemine tabi tutulan çözeltiden Al giderilmesinde ön ısıtma süresinin etkisi

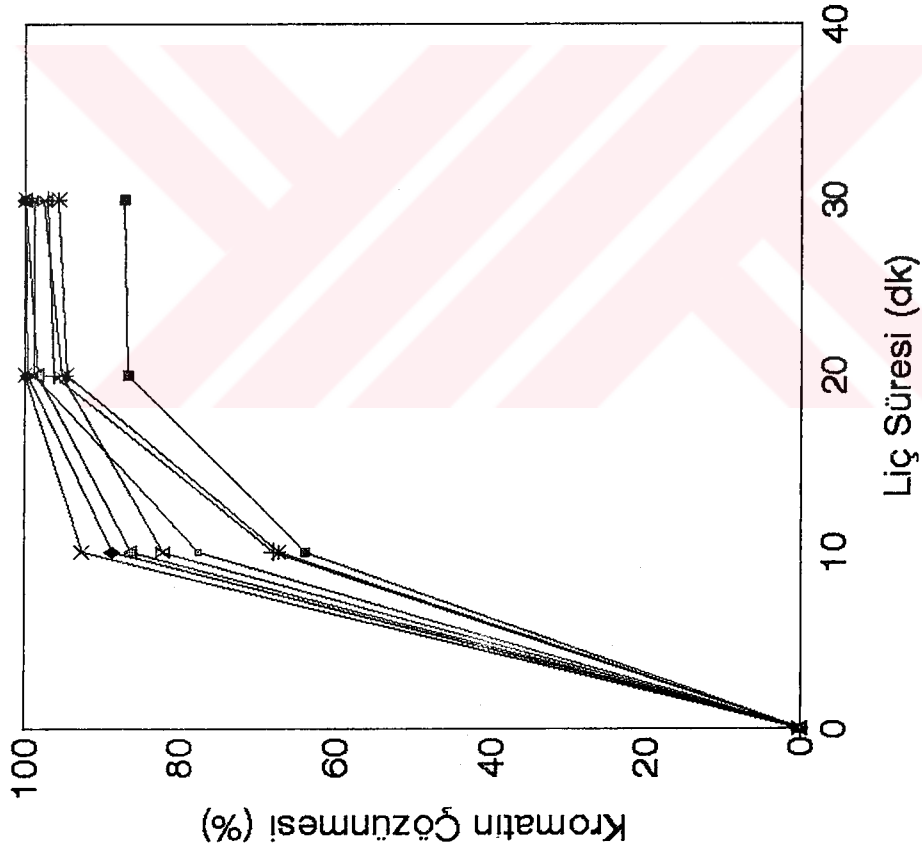
Tablo 6.13 ile Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 incelendiğinde 30, 60, 90 ve 120 dakikalık ön ısıtma süreleri ve 30 ile 60 dakikalık kaynatma sürelerinde gerçekleştirilen Al ekstraksiyon çalışmalarında önemli sayılabilecek bir değişiklik gözlenmemiştir. Kromat içeren ana çözeltinin ihtiva ettiği alüminyumun %70-80 arasında giderildiği tesbit edilmiştir.



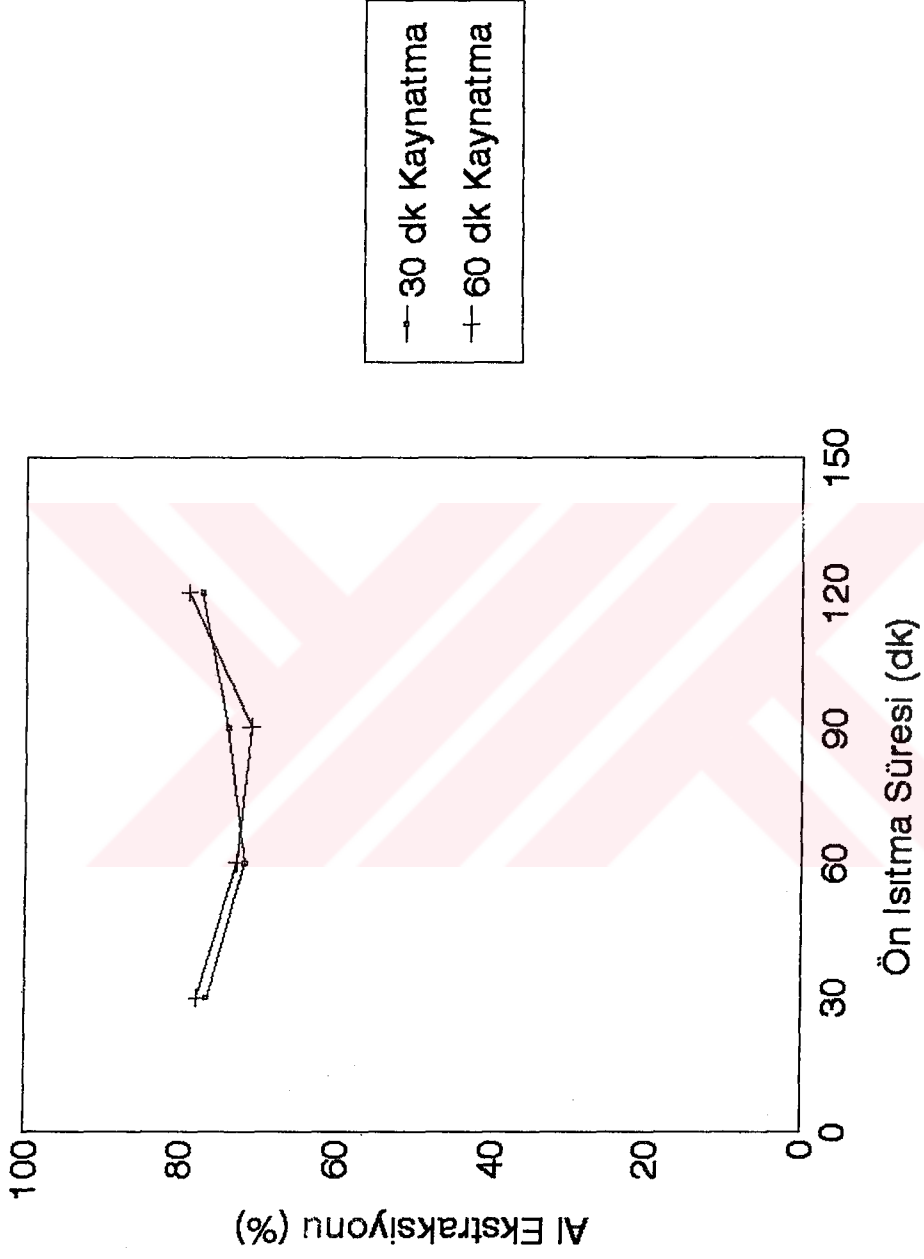
Şekil 6.16 NaOH/Cr₂O₃=4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 karışım oranlarında, 650, 600 ve 550°C sıcaklıklarında 20, 40, 60 ve 90 dk süreyle gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında %Kromata dönüşüm-Zaman eğrileri



Şekil 6.17 25, 35 ve 50°C sıcaklıklarında, 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 K/S oranlarında 15, 30, 45 ve 60 dk süreyle gerçekleştirilen metanol liçi kademesindeki %NaOH geri kazanımı-liç süresi eğrileri



Şekil 6.18 25 ve 50°C sıcaklıklarında, 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 K/S oranlarında 10, 20 ve 30 dk süreyle gerçekleştirilen su liçi kademesindeki %Kromatin çözünmesi- liç süresi eğrileri



Şekil 6.19 30 ve 60 dk süreyle kaynatma işlemine tabi tutulan çözeltilerde % Al ekstraksiyonu-Ön ısıtma süresi eğrileri

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Muğla-Fethiye bölgesinde Karagedik Mevkiinde kurulu bulunan Etibank Üçköprü Maden İşletmesinin Karagedik konsantretöründen temin edilen kromit konsantresi üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

I. Kromit konsantresinde yapılan yaş analiz yöntemleri sonucu konsantrede %36.23 Cr_2O_3 bulunduğu, Cr/Fe oranının 2.58/1 olduğu, X-ışınları analizi sonucu yapıda MgFeAlO_4 , $\text{FeO} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ ve $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ fazlarının bulunduğu tesbit edilmiştir.

II. 200 mesh elek altı olacak şekilde öğütülmüş olan konsantrenin tane boyut dağılımı tesbit edilmiş olup toplam tanelerin %68.5 nin 15 μm 'nin altında olduğu ve ortalama tane boyutunun 14.2 μm , konsantrenin yoğunluğunun ise 4.12 g/cm^3 olduğu bulunmuştur.

III. Kromit konsantresinin $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=4/1$ karışım oranında gerçekleştirilen alkali füzyon çalışmalarında maksimum kromata dönüşüm yüzdesinin 650°C de 90 dakika sonunda %72.1 olduğu ve NaOH +kromit karışımının hem akışkanlığının hem de verim olayının artırılabilmesi için sisteme daha fazla NaOH ilavesi yapılması gerekliliği tesbit edilmiştir.

IV. $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=5/1$ karışım oranında yapılan çalışmalarda en yüksek kromata dönüşüm %84.2 olarak 650°C de 90 dakikalık füzyon işleminde elde edilmiştir. Ancak verim yeterli görülmemiş ve karışımın akışkanlığının daha da artırılması için NaOH ilavesinin gerekli olduğu görülmüştür.

V. $\text{NaOH}/\text{Cr}_2\text{O}_3=6/1$ karışım oranında yapılan alkali füzyon çalışmalarında 650°C de 60 dakika sonunda %95.7 lik verime ulaşıldığı, sürenin artırılması ile verimde fazla bir değişiklik olmadığı tesbit edilmiştir. Karışımın akışkanlığı ise gözle görülebilir şekilde artmıştır.

VI. NaOH/Cr₂O₃=7/1 karışım oranında yapılan çalışmalarda 650°C de 60 dakika sonunda %96.6 ve 90 dakika sonunda %96.8 gibi yüksek verimlere ulaşılmıştır. Ancak bu değerlerin 6/1 karışım oranından çok farklılık göstermediği aşıkardır. Bu durumda alkali füzyon çalışmasında optimum NaOH/Cr₂O₃ karışım oranının 6/1 olduğu tesbit edilmiştir.

VII. Alkali füzyon çalışmaları literatüre bağılı olarak 550, 600 ve 650°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş ve tüm deneyler sonunda 550 ve 600°C füzyon sıcaklıklarının yüksek verimlere ulaşmada yeterli olmadığı anlaşılmıştır.

VIII. Alkali füzyon kademesinden gelen üründe, karışımın akışkanlığının arttırmak amacıyla gerekenden daha fazla miktarda katılan ve füzyon işlemi sonrası reaksiyona girmeden serbest halde kalan NaOH mevcuttur. Bunun daha sonraki işlemlerde prosese zarar vermemesi ve prosesin ekonomikliğini arttırmak için metanol liçi ile geri kazanılması gerekliliğı ortaya çıkmıştır.

IX. 25°C de yapılan metanol liçi çalışmalarında K/S=1/5 oranında 60 dakikalık liç sonunda en fazla %44.8 lik serbest NaOH in geri kazanımı sağlanmıştır. Bu verimin yeterli olmadığı ve çözünürlük olayının artması için çalışma sıcaklığının artırılması gerektiğı tesbit edilmiştir.

X. 35°C deki metanol liçi çalışmalarında en fazla %54.7 lik NaOH geri kazanımı K/S=1/5 oranı kullanılarak ve 60 dakikalık liç işleminde gerçekleştirildiğı gözlenmiş olup bu sıcaklığın da metanol liçi işlemi için yeterli olmadığı saptanmıştır.

XI. 50°C de gerçekleştirilen 60 dakikalık metanol liçi çalışmasında K/S=1/4 oranında %82.6 ve K/S=1/5 oranında da %85.6 lik bir NaOH geri kazanımı olmuştur. DeneySEL verilere bağılı olarak metanol liçi kademesinde 50°C liç sıcaklığı, K/S=1/4 ve liç süresi olarak 60 dakika, optimum değerler olarak tesbit edilmiştir.

XII. Füzyon ürünündeki kromatın çözeltiye alınması amacıyla gerçekleştirilen su liçi çalışmalarında 25°C de 20 dakikalık liç işlemi sonrası K/S=1/5 oranında %98.8 lik bir verime ulaşılmıştır. 50°C de yapılan çalışmalarda ise K/S=1/5 oranında 20 dakikalık çalışmada %100, K/S=1/4 oranında %99.7 gibi yüksek verimlere ulaşılmıştır. Endüstriyel açıdan ekonomik olacağı düşüncesiyle 25°C de, K/S=1/5 oranında 20 dakikalık liç işleminin, optimum değerler olduğu tesbit edilmiştir.

XIII. Kromit konsantresinin alkali füzyon işlemi esnasında krom ile birlikte alüminyumun da yaklaşık %50 oranında çözeltiye geçtiği tesbit edilmiştir. Çözeltideki alüminyumun giderilmesi amacıyla gerçekleştirilen çözelti temizleme işleminde 0.5-2 saat arasında uygulanan ön ısıtma süresinin ve 0.5-1 saat uygulanan kaynatma süresinin, Al ekstraksiyonuna dikkate değer şekilde etki etmediği gözlenmiş ve Al ekstraksiyonunun %70-80 arasında olduğu tesbit edilmiştir.

XIV. Kromit konsantresinin alkali füzyon işleminin kinetik incelemesinde, reaksiyonun kromit partiküllerinin yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 22,6 Kcal/mol olduğu ortaya konmuştur.

Mevcut çalışmalar sonrasında yapılabilecek öneriler aşağıda maddeler halinde sunulmuştur;

I. Bu prosesin en önemli özelliklerinden biri, yüksek oranda silisyum içeren cevherlerde uygulanabilmesidir. Bu amaçla mevcut bulunan yüksek silisyum içerikli cevherlerin alkali füzyon çalışmalarının yapılması, metodun ortaya koyacağı avantajların daha iyi anlaşılabilmesi açısından önem arz etmektedir.

II. Türkiye'nin Adana-Karsantı bölgesinde bulunan ve %6 gibi çok düşük Cr_2O_3 içeren cevherlerin bu metodla işlenebilmesi çalışmalarının yapılması, bu yöredeki cevherin değerlendirilmesi açısından önemlidir.

III. Kromit konsantresinin alkali füzyon işleminden elde edilen ürünün liç işlemleri sonrasında, konsantredeki mevcut magnezyum atık kısımda bulunmaktadır. Bu değerli bileşenin atıktan geri kazanımı için ilave prosesler geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **BASMACIYAN, S.G.K.**, Krom Kimyası ve Teknolojisi, 1-26, İstanbul,(1964)
- [2] **ULMANN**, Encyclopadie der Technischen Chemie, 5.Band, (1954)
- [3] Kimyasal Madde Araştırması-Krom Kimyasalları, DPT Yayını, R-6136, Kasım, (1990)
- [4] **GÖKTAN, A.**, Türkiye Krom Madenciliği ve Metalurjisinde Etibank'ın Yeri ve Hedefleri, VI.Bilim Kongresi, Müh. Araş. Grubu Tebliğleri, 1-15, İzmir, 24-28 Ekim, (1977)
- [5] **MIKAMI, H.M.**, Industrials Minerals and Rocks, 5th Ed., Vol.1, S.J.Lefond, AIME, p.567-584, New York, (1983)
- [6] Demir Dışı Metal Madenleri, DPT Yayın No:2121, ÖİK:326, 123-189, Mart, (1988)
- [7] **KENNEDY, B.A.**, Surface Mining, 2nd Ed., Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p.126-130, Maryland, USA, (1990)
- [8] **GRIFFITH, J.**, Chromite Markets Crumble, Industrial Minerals, No.304, p.48-53, January (1993)
- [9] **MC MICHAEL, B.**, Chromite-Ladles Refine Demand, Industrial Minerals, No.257, p.25-45, February (1989)
- [10] **BOYLE, E.H., THOMAS, P.R.**, Chromite Resources-Market Economy Countries, Chromium-Chromite:Bureau of Mines Ass. & Res., Proceedings of Bureau of Mines Briefing, OR, USA, EI Monthly No:EIM8708-053820, June 4-5, (1985)
- [11] **ROBINSON, I.C.**, Benefication of Chrome Ore in South Africa, Materials and Society, V.13, No.4, p.371-379, EI Monthly No:EI9102012422, (1989)
- [12] **ESMER, N.**, Turkey's Industrials Minerals Exports, Industrial Minerals Supplement, p.47-48, March, (1988)

- [13] **DICKSON, T.**, Turkey's Minerals: Potential Still There, Industrial Minerals, London, No.227, p.18-33, (1986)
- [14] **ENGİN, T.**, General Geological Setting and Mineral Resources of Turkey, Industrial Minerals Supplement, p.5-12, March (1988)
- [15] Etibank ve Faaliyetleri, Etibank Genel Müd. Yayınları, Ankara, (1978)
- [16] Etibank-Krom Ferrokrom, Etibank Genel Müd. Yayınları, Ankara, (1978)
- [17] **ULUTAN, B.**, Etibank 1935-1985, Etibank Matbaası, 77-79, Ankara, (1987)
- [18] **ANAÇ, S.**, Etibank's Place in the Production of Industrial Minerals in Turkey, Industrial Minerals Supplement, p.25-26, March, (1988)
- [19] **ERAY, N.**, Experiences of a Joint Venture Trading Company, Industrial Minerals Supplement, p.49-50, March, (1988)
- [20] Türkiye'de Kimya Sanayii, Tübitak-Marmara Araştırma Enstitüsü, Kimya Müh. Araş. Böl., Yayın No:100, 49-51, Nisan, (1983)
- [21] **BOR, F.Y.**, Ekonomik Metalurji, İTÜ Kütüphanesi, Sayı:1376, 82-89, İstanbul, (1988)
- [22] **MOSTARZADEH, F., MIRHABIBI, A.**, A Study of Iranian Chromite in Order to Synthesize Ceramic Colors, Ceram.Eng.Sci.Proc., 11(34), p.288-306, Chem.Abs. 113(16):137095f, (1990)
- [23] **ÖZCAN, K.**, Krom Ekonomisi ve Teknolojisinde Türkiye'nin Yeri, 4. Ulusal Metalurji Kongre ve Sergisi, Ankara, 22-25 Ekim, (1986)
- [24] Chromite and Ferrochrome, Anon., Mining Magazine, V.160, No.4, EI Monthly No:EI8909084028, (1989)
- [25] VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir-Çelik Özel İhtisas Komisyonu, Ferro Alaşımlar Alt Komisyon Raporu, 293-317, Ankara, Ekim, (1991)
- [26] Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli Ticareti Beklenen Gelişmeleri-IV Krom, MTA Yayınları, No.160, Ankara, (1976)
- [27] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol.6
- [28] **HAYHURST, A.**, Chromite in Modern Refractories, Chromium Review, No.9, EI Monthly No:EI8909084029, p.13-19, Dec., (1988)

- [29] **TOPBAŞ, M.A.**, Endüstri Fırınları, Kurtiş Matbaası, 165-166, Yıldız, İstanbul, (1991)
- [30] **KARAYAZICI, F.**, Industry Structure: Past, Present and Future, Industrial Minerals Supplement, p.13-21, March, (1988)
- [31] VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı (1990-1994), DPT Program Destek Çalışmaları, 58-60, (1993)
- [32] VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu, Soda-Sodyum Tuzları ve Klor, DPT Yayın No:2277, ÖİK:394, Ankara, Ekim, (1991)
- [33] **PETRUCCI, R.H.**, General Chemistry-Principles and Modern Applications, 5th Ed., Mc Millan, 879-883, New York, (1989)
- [34] **SOYKAN, Ö.**, Production of Sodium Chromate, Sodium Dichromate and Chromium Oxide from Turkish Chromite Ores, Y.L.Tezi, ODTÜ, February, (1983)
- [35] **AKSELİ, A.**, Kromit Cevherlerimizin Bazı Katma Maddelerinin Muvacehesinde Oksitlenmesinde Termik ve Kimyasal İnceleme, Doktora Tezi, İTÜ Kimya Fak., İstanbul, (1969)
- [36] **ABDUL, H.S., SHABBIR, A.Q.**, Studies on Indigenous Chromite Ore. Part I. Laboratory Studies on the Manufacturing of Sodium Chromate from Low-Grade Indigenous Chromite Ore, Pakistan J.Sci.Ind.Res., Vol.20, No.2, p.115-119, April, (1977)
- [37] **EL-TAWIL, S.Z., MORSI, I.M., SHALABI, M.E.H., MOHAMED, O.A.** Soda Ash Roasting of Chromite Concentrate Pellets, Neue Huette, 36(4), 140-5, Chem.Abs., CA115(8):75816x, (1991)
- [38] **LAUDER, W.B., HARTFORD, W.H.**, Production of Sodium Chromate from Chromite Ores, U.S. Patent No:3,095,266, June 25, (1963)
- [39] **HULTMAN, S.J., RICH, G.L., DAILEY, D.B., TUNISON, D.E.**, Roasting Chromite Ore to Produce Soluble Sodium Chromate, U.S. Patent No:3,336,102, Aug 15, (1967)
- [40] **GÜLABOĞLU, M.Ş., KÜNKÜL, A., BAYRAKÇEKEN, S.**, Kromit Cevherinden Kromat Eldesinde Bazı Değişkenlerin Etkilerinin İncelenmesi, Doğa-J. Eng.Env.Sci., 14, 70-78, (1990)
- [41] **SHREVE, R.N.**, Chemical Process Industries, 3rd Ed., Mc Graw-Hill Co., p.360-361, New York, (1967)

- [42] FAITH, W.L., KEYES, D.B., CLARCK, R.L., Industrial Chemicals, John Wiley & Sons Inc., p.551-556, New York, (1952)
- [43] SAFDAR, M., CHAUDRI, A.R., Chrome Chemicals from Low-Grading Chromite, Pakistan J.Sci.Res., Vol.19, No.2-3, p.90-96, (1967)
- [44] BRUEN, C.P., SMALLEY, E.W., LOW, W.W., Method for Recovering Chromium Values from Chromite Ores, U.S. Patent No:3,816,095 June 11, (1974)
- [45] BRUEN, C.P., SMALLEY, E.W., LOW, W.W., Process for the Production of Sodium Chromate from Chromite Ore, U.S. Patent No:3.852,059 December 3, (1974)
- [46] SHAFFER, K.F., ARNOLD, I.G., Alkali Metal Chromate Production, U.S. Patent No:3,819,800, June 25, (1974)
- [47] BANNER, R.G., BRANDSTAETTER, J.O., Continuous Chromic Acid Process and Apparatus, U.S. Patent No:3,607,026, Sep. 21, (1971)
- [48] RAY, S., BANARJEE, G.N., JENA, P.K., DEY, D.N., Economic Process for Production of Sodium Chromite Using a Non-Conventional System, Chemical Engineering World, Vol.23, No.3, p.49-52, March, (1988)
- [49] RAY, C.S., DEY, D.N., UDUPA, A.R., JENA, P.K., Sodium Dichromate from Roasting a Mixture, Indian Patent No: IN 163686, Aug. 4, (1984)
- [50] HUNDLEY, G.L., NILSEN, D.N., SIEMENS, R.E., Extraction of Chromium from Domestic Chromites by Alkali Fusion, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 8977, 14pp., (1985)
- [51] HUNDLEY, G.L., MUSSLER, R.E., HOLMES, R.A., OLSEN, R.S., Na_2CrO_4 from Domestic Chromite Concentrates by an Alkali-Fusion Method, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 9167, 12pp., (1988)
- [52] HUNDLEY, G.L., OLSEN, R.S., Chemical Method for Recovering Chromium from Domestic Chromites, Chromium-Chromite: Bureau of Mines Ass. & Res., Proceedings of Bureau of Mines Briefing, EI Monthly No:EIM8708-053826, June 4-5, (1985)
- [53] AGUAYO, S., AHUMADA, J.C., Estudio de la Fusion Alkalina de un Mineral de Cromita Mexicano, Revista de Metallurgia (Madrid), Vol.27 No.6, p.403-407, Nov.-Dec., (1991)

- [54] **OKABE, T., KASHIWASE, K.,** Process for Production of Alkali Metal Chromates, U.S. Patent No:3,859,412, January 7, (1975)
- [55] **KASHIWASE, K., SATO, G., ATUMI, T., OKABE, T.,** Appropriate Oxidizing Conditions of Chromite with Molten Sodium Salts, Nippon Kagaku Kaishi, No.3, p.469-473, (1974)
- [56] **ORHAN, G., ARSLAN, C., AÇMA, E., ADDEMİR, O.,** Alkali Füzyon Yöntemi ile Yerli Kromit Konsantrelerinden Krom(VI) Oksit Üretim Olanaklarının Araştırılması, 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 977-986, 6-9 Haziran, İstanbul, (1995)
- [57] **KASHIWASE, K., MITA, M., KON, T., OKABE, T.,** Methanol Leaching of Reaction Product of Chromite with Molten Sodium Salts, Nippon Kagaku Kaishi, V.9, p.1491-1495, (1975)
- [58] **KASHIWASE, K., SATO, G., NARITA, E., OKABE, T.,** Solubility of Sodium Chromate in Sodium Hydroxide Solution and in Methanol Solution, Nippon Kagaku Kaishi, V.7, p.1224-1229, (1974)
- [59] **UPADHYAYA, G.S.,** Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics, Int. Series in Mater. Sci. & Tech., Vol:25, Pergamon Press, Oxford, p.221, (1988)
- [60] **KINGERY, W.D.,** edited by, Kinetics of High Temperature Process, John Wiley & Sons, New York, Chapman & Hall, Ltd., London, p.1- 6 ,(1959)
- [61] **SMITH, J.M.,** Chemical Engineering Kinetics, 3rd Ed., Mc Graw Hill Book Company, p.630-660, (1981)
- [62] **UTİNE, T.,** Hidrometalurjik Süreçlerin Kimyası, TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, Birinci Baskı, s.43-45, Şubat, (1988)
- [63] **LEVANSPIEL, O.,** Chemical Reaction Engineering, 2nd Ed., John Wiley & Sons, p.349-377, printed in USA, (1972)
- [64] **COUDURIER, L., HOPKINS, D.W., WILKOMIRSKY, I.,** Fundamentals of Metallurgical Processes, 2nd Ed., Int. Series in Mater. Sci. & Tech., Vol:27, Pergamon Press, Oxford, pp.83-86, (1985)
- [65] **TOON, E.R., ELLIS, G.L.,** Foundations of Chemistry, Part II, Holt, Reinhard and Winston, Inc., New York, p.343-344, (1973)
- [66] **ROSENQVIST, T.,** Principles of Extractive Metallurgy, 2nd Ed., Mc Graw Hill Book Company, 118, 161, (1983)

- [67] **GÜNDÜZ, T.**, Kantitatif Analiz Laboratuvarı Kitabı, 5.Baskı, Bilge Yayın., s.175-176, Ankara, (1993)
- [68] **GÜLENSOY, H.**, Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, İ.Ü. Yayınları No:2352, Kimya Fak. No:32, Fatih Yayın. Matbaası, İstanbul, (1977)
- [69] **ERDEM, B., BAYKUT, F.**, Analitik Kimya, İ.Ü. Yayınları No:1554, Kimya Fak. No:4, 3.Baskı, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, (1970)
- [70] **ÖZKAN, O.T., KINIKOĞLU, S., TAŞAR, M.S.**, Seramik Hammaddelere Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları, TÜBİTAK Marmara Bil. ve End. Arş. Ün., Proje No:03-1601-7801, (1979)
- [71] **CULLITY, B.D.**, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., p.86-87, (1977)
- [72] **KASHIWASE, K., SATO, G., NARITA, E., OKABE, T.**, The Kinetics of Oxidation Reaction of Chromite by NaOH-NaNO₃ Molten Salts, Nippon Kagaku Kaishi, V.1, p.54-59, (1974)
- [73] **DEAN, J.A.**, Edited by, LANGE's Handbook of Chemistry, 11th Ed., Mc Graw-Hill Book Company, p.270-271, (1970)

ÖZGEÇMİŞ

Kenan YILDIZ, 1964 yılında Adapazarı'nda doğdu. 1981 yılında Adapazarı End. Meslek Lisesini bitirdi. 1982 yılında girdiği İ.T.Ü. Sakarya Müh. Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümünden 1986 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu. 1987-1990 yılları arasında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi programında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 1990 yılında aynı birimde doktora programına kaydoldu. 1988 yılından bu yana Sakarya Üniversitesi Müh. Fakültesi Metalurji Mühendisliği bölümü Üretim Metalurjisi Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Yük. Müh. Kenan YILDIZ, evli ve iki çocuk babasıdır.

